

석탄의 고온열분해시 황화합물의 거동 연구

정 봉 진

수원대학교 환경공학과

Behavior of Sulfur-containing Compounds in High Temperature Pyrolysis of Coals

Bongjin Jung

Department of Environmental Engineering, The University of Suwon

요 약

철광석 용융환원 공정에서 석탄의 고온열분해시 석탄중에 함유된 황화합물의 거동을 파악하기 위한 기초 실험을 수행하였다. 사용된 시료는 역청탄인 호주산 Hunter 및 Mt. Thorley와 남아프리카의 Ensham 석탄이며, 반응온도 800~1100°C 사이에서 황화합물의 종류와 발생량을 분석하였다. 황 함유 가스화합물은 주로 H₂S의 형태로 배출되며, COS 및 CS₂가 미량 배출되었다. 또한 석탄중의 황화합물이 가스 및 타르의 휘발성물질과 석탄좌로 약 50% : 50% 정도로 분배되었다.

Abstract — Experimental studies are carried out to find the behavior of sulfur compounds which are evolved during high temperature pyrolysis of coals at the smelting reduction process for iron ore. Three kinds of bituminous coals, such as Hunter & Mt. Thorley (Australia), and Ensham (South Africa) are used. And forms of sulfur compound and their amounts are analyzed at the temperature ranges of 800~1100°C. Then H₂S is the major gas, but CS₂ and COS are minor gases. Sulfur compounds in three coals are distributed into the volatiles (gas & tar) and coal char as the ratio of approximately 50% : 50%, respectively.

1. 서 론

최근 차세대 제철법으로 용융환원(smelting reduction) 공정이 급부상하고 있으며, 코렉스공정은 용융환원 공정 중에서 유일하게 상업화에 성공하였다. 이 공정(용선 60만톤/년)에서는 예비환원로부터 약 90% 정도 환원된 철광석을 최종환원 및 용해시키고 CO 및 H₂ 등의 환원가스 발생을 위해서 용융환원로에 입도 8~50 mm인 일탄(non-coking coal)을 투입하고 있다. 초기에 건조기를 거친 일탄은 용융환원로에 투입된 후에 용융환원로 상부에서 1000~1100°C 정도의 고온에서 급격히 열분해가 진행되어 휘발분이 대부분 용융환원로 상부에서 방출되고, 나머지는 탄소 및 무기물질로 구성된 석탄좌로 남게 된다¹⁾.

용융환원로에 투입된 석탄은 용융로 상부의 고온에 의해서 급속한 열분해가 일어나면서 석탄중에 함유된 무기질 및 유기질 황성분은 500°C 이상에서 분해를 시작

하여 CO 및 H₂ 가스로 이루어진 환원성 분위기에서 H₂S, COS 및 CS₂ 등으로 변환된 후 용융환원로의 상승관으로 배출되어 사이클론을 거친후 예비환원로로 공급된다.

예비환원로에서는 상부에서 투입된 철광석과 슬래그 염기도 조정용 부원료인 석회석 및 백운석 등이 용융환원로에서 공급되는 고온의 환원가스에 의해서, 철광석은 예열 및 환원이 되고 석회석 및 백운석 등은 예열 및 소성과정을 거친후 예비환원로에서 용융환원로로 공급된다²⁾. 이 과정에서 예비환원된 철광석은 Fe 표면에 황 함유 가스가 흡착되어 FeS를 형성하면서 철광석의 환원반응에 영향을 미치게 되며, 소성된 석회석 및 백운석 등은 황 함유 가스와 반응하여 각각 표면에 CaS 및 MgS 등의 화합물을 형성하게 된다. 이와같이 형성된 FeS, CaS 및 MgS 등의 화합물은 예비환원된 철광석과 소성된 석회석 및 백운석 등과 함께 용융환원로로 투입되어 용융되면서 용선 및 슬래그중에 일부 황성분이 존재하게 된다. 또한 용융환원로의 상승관에서는 황 함유 가스가 미립의

철과 반응하여 용점이 낮은 FeS 화합물을 형성하면서 분진들과 응집되어 침적물을 형성하게 되며, 장시간 조업을 하는 동안에 침적물이 성장하면서 사이클론 전단부의 가스흐름을 방해하여 용융환원로 및 예비환원로의 조업 불안정을 야기시킬 수가 있다. 이와같이 고온의 환원가스에 함유된 황 함유 가스는 용융환원로와 예비환원로에서 예비환원철 및 생석회 등의 고체물질과 반응하여 순환되고, 일부는 예비환원로의 상부로 배출되어 수처리 설비 및 가스 청정계에 부하를 주게 된다.

본 연구에서는 용융환원 공정에 사용중인 석탄의 고온열분해시 황화합물에 대한 반응특성 연구를 통하여 용융환원 공정에서 황의 분포과정을 정량적으로 파악할 수 있는 기초자료를 제공하므로써 용융환원 공정의 조업안정 및 생산성 향상을 도모하고자 한다.

2. 석탄내 황성분의 특성

석탄에 함유된 황성분은 일반적으로 discrete particles 또는 lumps 형태로 존재하는 무기질 황(pyritic sulfur), 석탄구조에 내재되어 있는 유기질 황(organic sulfur) 및 Ca 또는 Fe salts 형태로 존재하는 sulfates의 세가지 형태로 분류할 수가 있다. 무기질 황성분은 대부분 pyrite 형태, 유기질 황성분은 크게 thiols, sulfides, disulfides, thiopenes의 혼합형태, sulfate salts는 gypsum(CaSO₄)과 iron sulfate(FeSO₄) 형태로 존재하며 무기질 황과 유기질 황에 비해서 그 양은 매우 적으나, 석탄이 외부 환경에 의해서 산화가 많이 진행될 경우에는 그 양이 상당히 증가할 수 있다. 이와 같이 다양한 화합물의 혼합형태로 석탄에 함유된 황성분은 석탄전환 과정에서 분해 및 화학반응을 거치게 된다. 석탄중에 존재하는 무기질 황의 주요한 소스인 iron sulfide(FeS₂)는 결정상이 cubic 형태인 pyrite와 orthorhombic 형태의 marcasite로 구성되어 있으나, 주로 pyrite 형태로 존재한다^[2].

일반적으로 석탄중에 존재하는 유기질 황의 약 40~70%는 thiophene 구조와 그 유도체로 구성되어 있으며, 나머지 약 30~60%는 thiols(R-SH), sulfides(R-S-R), disulfides(R-S-S-R) 등으로 구성되어 있다. Thiophene는 aromatic ring 구조의 한 부분에 황이 결합되어 있는 heteroatomic 화합물이다. Aromatic sulfide 구조에서 황은 aromatic ring에 결합되어 있는 반면에, cyclic sulfide 구조에서 황은 nonaromatic ring에 결합되어 있다. 보통 sulfides는 aromatic sulfide, cyclic sulfide 및 aliphatic sulfide 구조에 각각 3:2:1로 분포되어 있는 것으로 알려져 있다^[2]. 또한 유기질 황중 thiols의 함량은 저휘발성 역청탄보다 고휘발성 역청탄과 갈탄 등에 많이 존재하나, thiophenic의 함량은 저등급(low-rank) 석탄보다 고

등급(high-rank) 석탄에 더 많이 존재하는 것으로 알려져 있다^{[2][4]}. 석탄의 탄화가 진행되는 동안에 석탄에 존재하는 유기질 황의 형태는 -SH 구조로부터 R-S-R 구조를 거쳐 thiophene 구조로 변환된다. 즉 석탄구조에 결합되어 있는 유기질 황의 결합력은 석탄 등급과 밀접한 관계를 가지고 있으며, 저등급 석탄보다 고등급 석탄에 결합되어 있는 유기질 황들이 전환공정에 있어서 화학적으로 더 안정하게 결합되어 있다^{[5][6]}.

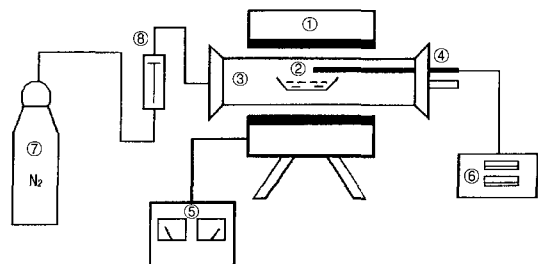
석탄의 열분해시 황화합물에서 일어나는 열적 거동은 반응온도 변화에 따라서 여러가지 반응들이 복합적으로 진행되고 있다^{[4][7][8]}. 석탄중에 존재하는 pyrite는 불활성 분위기하에 450~500°C에서 FeS(ferrous sulfide)와 S로 분해가 시작하여 850°C에서 완료된다. 이때 생성된 S는 석탄중에 함유된 수소와 반응하여 H₂S가 생성된다. 또한 1000°C 이상의 고온에서 pyrite는 탄소에 의해서 환원반응이 일어나며, H₂, CH₄ 또는 CaSO₄ 등과 반응하여 H₂S, CS₂, SO₂ 등의 황 함유가스를 생성한다. 대부분의 경우 이때 생성된 SO₂의 양은 매우 적거나 없을 수도 있다.

석탄의 열분해가 진행되는 동안에 소량의 COS(carbonyl sulfide)가 생성된다. 이것은 열분해에서 생성된 CO와 S가 반응하여 COS를 형성하거나, H₂S가 CO 또는 CO₂와 반응하여 생성되는 것으로 생각된다. 대부분의 지방족(aliphatic) 황화합물은 약 500°C 부근에서 상당부분 분해가 진행되는 반면에, 방향족(aromatic) 황화합물은 상대적으로 약 800°C 이상의 온도에서 H₂S 및 CS₂ 등의 화합물로 분해가 진행된다.

3. 실험

3-1. 실험장치

석탄의 고온열분해시 황화합물의 거동 실험을 위해서 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 전기로는 최고 1500°C까지 승온이 가능하며 발열체는 SiC



① Electric furnace ② Crucible ③ Alumina tube ④ Thermocouple
⑤ Furnace controller ⑥ Recorder ⑦ N₂ gas ⑧ Flowmeter

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

로 구성되어 있고 PID 조절기에 의해서 설정온도의 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내로 조절이 가능하다. 반응관 내부의 반응온도는 기록계에 연결된 R-type 열전대를 사용하여 측정하였다. 실험시 시료의 취급 부주의 및 반응관의 파손으로 인한 발열체 손상을 방지하기 위해서 발열체 보호용으로 전기로 내부에 알루미늄 반응관(I.D.: 60 mm, O.D.: 70 mm)을 삽입하였다. 알루미늄 반응관내에 시료 투입시 산소의 영향을 배제하기 위해서 상온상태에서 전기로의 가열영역 밖에 존재하는 반응관 입구에 시료를 넣고 반응관을 마개로 밀폐시킨 후 질소를 정량 공급하면서 실험온도까지 반응관을 가열하였다. 반응온도가 실험온도에 도달한 후에 가열영역 밖에 존재하는 반응관 입구의 시료는 반응관이 밀폐된 상태에서 반응관 마개에 부착된 긴 스테인레스봉을 이용하여 시료를 반응관 내부로 이동하여 실험을 실시하였다. 또 열분해시 발생될 수 있는 검댕이를 제거하기 위하여 알루미늄 반응관 출구에 사이클론을 설치하였으며, 사이클론에서 제거되지 않은 미세한 검댕이와 증기상의 타르, 수증기 등은 사이클론 출구에 필터를 설치하여 제거하였다.

3-2. 시료의 특성 및 실험방법

본 연구에 사용된 석탄의 기본적인 물성치를 파악하기 위해서, ASTM 표준시험방법¹⁹⁾에 따라 공업분석, 원소분석 및 발열량 분석을 각각의 시료에 대해서 3회 분

Table 1. Basic properties of coal samples.

Proximate Analysis (dry basis, wt.%)			
	Hunter	Mt. Thorley	Ensham
Rank	Bituminous	Bituminous	Bituminous
V.M.	33.63	33.43	27.06
F.C.	56.78	54.95	62.66
Ash	9.59	11.62	10.28
Ultimate Analysis (dry basis, wt.%)			
	Hunter	Mt. Thorley	Ensham
C	74.2	74.49	71.96
H	5.06	5.22	4.45
N	1.52	1.55	1.62
S	0.53	0.46	0.67
(organic sulfur)	(0.21)	(0.20)	(0.32)
(pyritic sulfur)	(0.32)	(0.26)	(0.35)
O (by diff.)	9.37	6.98	11.55
Ash	9.59	11.62	10.28
Calorific Value (dry basis)			
	Hunter	Mt. Thorley	Ensham
Calorific Value (HHV, cal/g)	7540.8	7482.7	7399.0

Table 2. Analytical conditions of sulfur compounds.

Gas Chromatography		HP 6890 Series
Column		Chromosil 310, 6ft. \times 1/8"OD Teflon (FEP)
Detector		FPD
Integrator		Chemstation
Injection Port		120°C
Temperature	Oven	50°C
	Detector	250°C
Carrier Gas		He 30 ml/min
Sample Amount		1 ml

석을 수행하여 그 평균값을 취하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 건조된 석탄이 고온의 용융환원로 공정에 직접 투입되는 과정을 모사하기 위해서, 접시형 도가니에 담긴 200 메쉬 이하의 석탄시료 약 1g을 각각 800, 900, 1000, 1100°C로 미리 예열된 전기로에 넣고 일정 반응시간이 경과된 후에 열분해 생성가스를 채취하여 황화합물 등의 성분 및 변화량을 GC(HP 6890)로 분석하였으며, 분석조건을 Table 2에 나타내었다. 예비 실험 결과를 토대로 wet gas meter를 이용하여 석탄의 열분해가 약 90% 이상 진행된 시점을 기준으로 열분해 실험시간을 7분으로 고정하였다. 이때 반응기 내부를 불활성 분위기를 유지하기 위해서 질소를 0.5 l/min씩 정량 공급하였다.

열분해시 발생된 가스 중의 황함유량은 wet gas meter를 이용하여 측정된 가스량과 GC에 의해서 분석된 황화합물의 농도로부터 mass balance에 의해서 계산하였다. 원탄중의 황, 원탄중의 무기황 및 석탄최중의 황 함량은 황분석기(Leco Co., S-144)를 이용하여 측정하였으며, 유기황은 원탄중의 황과 무기황의 차이에 의해서 구하였다. 고온열분해시 소량 발생된 타르는 회수하는데 어려움이 있어 타르중에 포함된 황함유량은 원탄에 포함된 총황유량과 가스 및 석탄최에 포함된 황함유량과의 차이를 계산에 의해서 구하였다.

석탄 각각에 포함된 총 황함유량이 각각의 반응온도에서 열분해시 방출된 가스 중의 황함유량, 액체인 타르중에 포함된 황함유량 및 고체인 석탄최에 존재하는 황함유량 등으로 분포된 황분배율을 다음과 같이 나타내었다.

$$X_i(\%) = \frac{S_i}{S_t} \times 100 \tag{1}$$

이때 식 (1)에서 X_i 는 각 성분(가스, 타르 및 석탄최)의 황분배율(%), S_i 는 각 성분의 황함유량, S_t 는 석탄 원시료의 황함유량을 나타내고 있다.

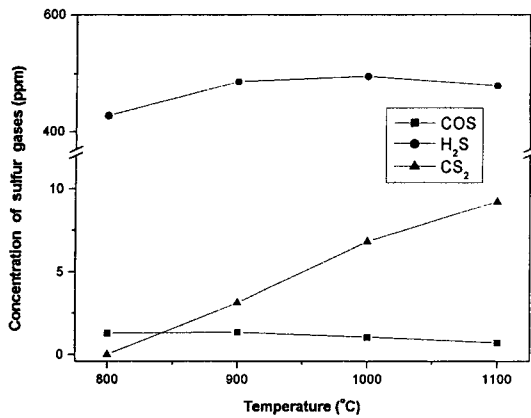


Fig. 2. Distribution of sulfur gases in pyrolysis of Hunter coal.

4. 결과 및 고찰

4-1. 석탄의 열분해시 황 함유 가스화합물의 거동

Hunter 석탄의 열분해 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 석탄의 열분해시 발생된 주요한 황 함유 가스는 H_2S , COS , CS_2 등이며, 휘발되어진 황과 수소가 반응하여 생성된 H_2S 는 약 425~500 ppm 정도로 다량 발생하였으나 나머지 황 함유가스인 COS 및 CS_2 는 10 ppm 미만으로 소량 존재함을 알 수가 있다. 또한 H_2S 의 발생농도는 800°C의 427 ppm에서 1000°C의 495 ppm으로 반응온도의 증가에 따라 완만하게 증가하다가, 1100°C에서 478 ppm으로 소폭 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 COS 의 농도는 800°C의 1.3 ppm에서 900°C의 1.35 ppm으로 소폭 증가한 후 1000°C 이후에 0.7 ppm으로 소폭 감소하고 있다. 반면에 일반적으로 850°C 이상에서 발생량이 증가하는 것으로 알려진 CS_2 의 농도는 800~1100°C까지 반응온도 증가에 따라서 9.2 ppm까지 완만하게 증가하고 있다. 이와같이 1000°C 이후에 H_2S 와 COS 의 농도가 소폭 감소하는 반면에 CS_2 의 농도는 완만하게 상승하였으며, 이와 같은 현상은 주로 식 (2)의 반응에 의한 것으로 생각된다.



4-2. 석탄의 열분해시 황화합물 분포 특성

불활성 분위기에서 석탄이 열분해되는 동안에 석탄에 존재하는 휘발성분들은 가스나 타르로 방출되며, 나머지 고체성분들은 고정탄소 및 무기물질은 석탄취를 형성하게 된다. 이때 석탄에 존재하는 황 함유량은 열분해시 반응온도 변화에 따라서 가스, 타르 및 석탄취에 상이한

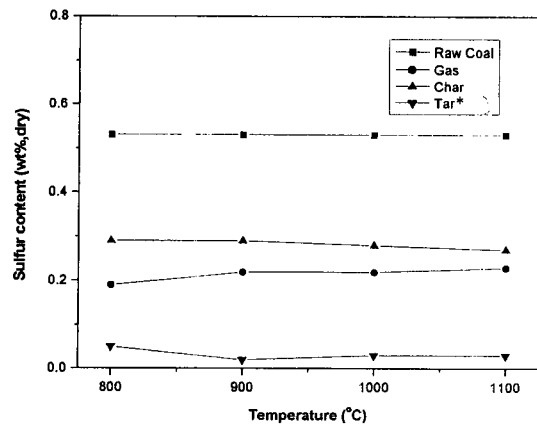


Fig. 3. Sulfur distributions in pyrolysis of Hunter coal. (*Tar : calculated value).

Table 3. Sulfur distributions in pyrolysis of hunter coal.

Sulfur content (wt.%, dry)	Temperature (°C)			
	800	900	1000	1100
Total S in Raw Coal	0.53	0.53	0.53	0.53
S in Gas	0.19	0.22	0.22	0.23
S in Char	0.29	0.29	0.28	0.27
S in Tar*	0.05	0.02	0.03	0.03

*S in Tar (calculated value) = S in Raw Coal - (S in Gas + S in Char).

비율로 분포된다. 건조된 Hunter 석탄을 사용하여 반응온도를 각각 800, 900, 1000, 1100°C로 변화시키면서 시료의 열분해가 90% 이상 진행되었을 때의 가스, 타르 및 석탄취에 분포되어 있는 황 함유량을 Fig. 3 및 Table 3에 나타내었다. 여기서 Hunter 석탄에 함유되어 있는 총 황 함유량은 0.53 wt%이고, 반응온도를 800~1100°C로 변화시켰을 때 고온의 석탄 열분해에서 발생된 가스 중의 황 함유량은 반응온도가 증가함에 따라서 0.19 wt%에서 0.23 wt%까지 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나 800°C 이상의 고온에서 가스 중의 황 함유량은 거의 일정하게 유지됨을 알 수가 있다.

이와 같은 현상은 열분해가 진행되면서 석탄 중에 함유되어 있는 유기황 및 무기황 중 결합구조가 약한 지방족 황화합물들이 약 450~500°C에서부터 분해가 시작되어 약 850°C 부근에서 대부분의 지방족 황화합물에 포함되어 있는 황이 가스상으로 휘발이 되고, 방향족 황화합물은 안정한 상태로 존재하기 때문에 800°C 이상의 고온에서 온도가 증가하여도 가스 중의 황 함유량은 거의 일정한 양으로 방출이 되기 때문이다.

위의 조건에서 열분해가 완료된 Hunter 석탄취에 대

해서 황분석을 실시한 결과 반응온도를 800~1100°C로 변화시켰을 때 석탄최중의 황함유량은 0.27~0.29 wt%까지 거의 일정하게 유지됨을 알 수가 있다. 이와 같은 현상은 900°C 이상의 온도에서 서서히 분해가 시작되는 방향족 황화합물들이 석탄최중에 화학적으로 안정하게 결합되어 있는 것으로 사료된다. 석탄의 열분해가 진행되는 동안에 방출된 타르는 800°C 이상의 고온으로 인하여 대부분 기체로 분해되고 일부분이 타르로 존재하였으나 회수하는데 어려움이 있어, 타르중에 포함된 황함유량은 원탄에 포함된 총황유량과 가스 및 석탄최에 포함된 황함유량과의 차이를 계산에 의해서 구하였다. 타르중에 포함된 황함유량은 800~1100°C의 반응온도에서 0.02~0.05 wt% 정도로 가스 및 석탄최중의 황함유량에 비해서 적게 분포되어 있음을 알 수가 있다. Mt. Thorley 및 Ensham 석탄의 경우도 Hunter 석탄의 경우와 동일한 방법으로 실험을 수행하였다.

Hunter 석탄을 사용하여 반응온도를 각각 800, 900, 1000, 1100°C로 변화시켰을 때 가스중의 황, 타르중의 황 및 석탄최중의 황으로 분포된 황분배율의 특성을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Hunter 석탄의 열분해시 반응온도 변화에 따라서 가스중의 황분배율은 35.9~43.4%, 타르중의 황분배율은 3.8~9.4% 범위에 있으며, 석탄최중의 황분배율은 50.9~54.7% 범위로서 반응온도 변화에 대해서 대체로 일정하게 유지됨을 알 수가 있다. 즉 800~1100°C의 반응온도에서 석탄의 고온열분해에 의한 황의 열적 특성은 평균적으로 가스 및 타르의 휘발성물질과 석탄최에 각각 약 47% 및 53% 정도로 분배되어 있음을 알 수가 있다. 또한 가스중의 황분배율이 타르중의 황분배율보다 높은 것으로 미루어보아 Hunter 석탄의 휘발성물질에 함유된 황화합물

이 주로 저분자량의 탄화수소와 결합되어 있는 것으로 사료된다. 석탄최중의 황분배율이 반응온도 변화에 대해서 대체로 일정하게 유지되는 현상은 결합구조가 약한 지방족 황화합물들이 대부분 가스상으로 휘발되고, 850~900°C 이상의 온도에서 서서히 분해가 시작되는 방향족 황화합물들이 석탄최중에 화학적으로 안정하게 결합되어 있는 것으로 사료된다.

Mt. Thorley 및 Ensham 석탄의 열분해시 반응온도를 800~1100°C까지 변화시켰을 때 각각 가스, 타르 및 석탄최에 분포되어 있는 황분배율의 특성을 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 Mt. Thorley 및 Ensham 석탄의 열분해시 반응온도 변화에 따라서 가스중의 황분배율은 각각 37.0~43.5% 및 25.4~31.3%, 타르중의 황분배율은 각각 8.7~15.2% 및 20.9~34.3%, 석탄최중의 황분배율은 각각 47.8~52.2% 및 40.3~

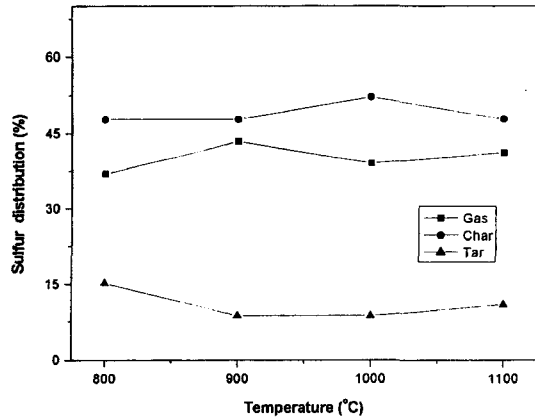


Fig. 5. Sulfur distributions in pyrolysis of Mt. Thorley coal.

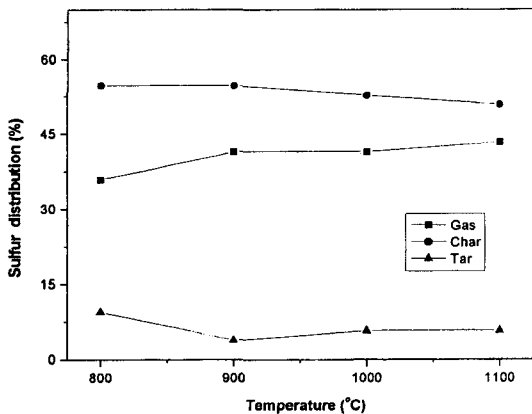


Fig. 4. Sulfur distributions in pyrolysis of Hunter coal.

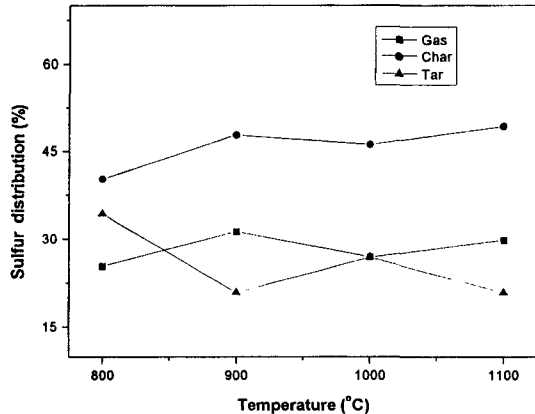


Fig. 6. Sulfur distributions in pyrolysis of Ensham coal.

49.3% 범위에 있다. 즉 800~1100°C의 반응온도에서 Mt. Thorley 석탄의 고온열분해에 의한 황의 열적 특성은 평균적으로 가스 및 타르의 휘발성물질과 석탄좌에 각각 약 51% 및 49% 정도로 분배되어 있음을 알 수가 있다. Ensham 석탄의 경우 고온열분해에 의한 황의 열적 특성은 평균적으로 가스 및 타르의 휘발성물질과 석탄좌에 각각 약 54% 및 46% 정도로 분배되어 있음을 알 수가 있다.

Mt. Thorley 석탄은 Ensham 석탄에 비해서 Table 1의 공업분석 결과에서 알 수 있듯이 휘발성물질 함유량이 높으며, Hunter 석탄의 휘발성물질 함유량과 유사하다. Mt. Thorley 석탄은 Hunter 석탄의 경우와 유사하게 Ensham 석탄에 비해서 가스중의 황분배율이 타르중의 황분배율보다 높게 나타났다. 이와 같은 현상은 Mt. Thorley 석탄의 휘발성물질에 함유된 황화합물이 주로 저분자량의 탄화수소와 결합되어 있는 반면에, Ensham 석탄의 경우 황화합물이 저분자량의 탄화수소 뿐만아니라 고분자량의 탄화수소와도 많이 결합되어 것으로 사료된다. 이와같이 석탄의 열분해시 가스중의 황, 타르중의 황 및 석탄좌중의 황 등으로 분포된 황분배율의 특성이 석탄마다 약간씩 상이하게 나타나는 현상은 석탄의 열분해반응이 비균일계(heterogeneous system)에서 진행되고, 또한 각 석탄에 함유되어 있는 유기황 및 무기황의 비율이 상이하여 열분해후에 생성된 시료에 함유되어 있는 유기황 및 무기황의 비율도 상이하게 나타나기 때문으로 사료된다.

이상과 같이 용융환원로에서 사용중인 Hunter, Mt. Thorley 및 Ensham 석탄 3종류에 대해서 800~1100°C의 반응온도에서 고온열분해에 의해 석탄중의 황화합물이 가스 및 타르의 휘발성물질과 석탄좌로 분배되는 특성을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 나타낸바와 같이

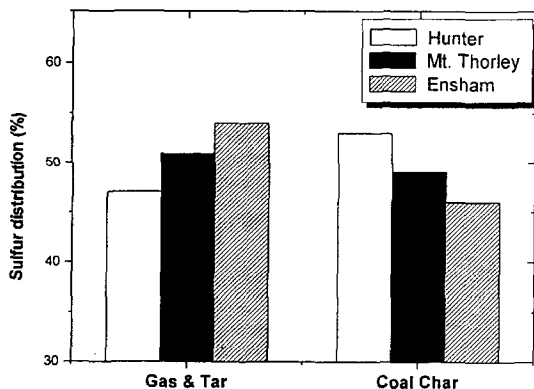


Fig. 7. Comparison of sulfur distribution in pyrolysis of various coals.

3종류 석탄중의 황화합물은 가스 및 타르의 휘발성물질과 석탄좌로 약 50% : 50% 정도로 분배되는 특성을 알 수가 있다. 이때 가스 및 타르의 휘발성물질에 함유된 황화합물은 석탄이 용융환원로에 투입되어 약 1000°C 이상의 고온에서 급격한 열분해가 진행되어 용융환원로 상부로 배출되고 후공정인 예비환원로와 배가스 처리 공정에 부하를 주게된다. 반면에 석탄좌에 함유된 황화합물은 용융환원로 하부로 하강하면서 석탄좌의 연소 및 가스화반응에 영향을 미치고, 일부는 생석회 등의 부원료와 반응하여 슬래그내로 안정화되어 배출된다.

5. 결 론

석탄의 고온열분해시 황화합물의 거동 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 석탄의 고온열분해시 발생하는 황 함유 가스화합물은 주로 H_2S 의 형태로 배출되며, COS 및 CS_2 가 미량 배출되고 있음을 알 수가 있다. 또한 반응온도가 800~1000°C까지 증가함에 따라서 H_2S , CS_2 , 및 COS 의 농도는 증가하는 경향을 보이다가 1000°C 이후에 H_2S 와 COS 의 농도가 소폭 감소하는 반면에 CS_2 의 농도가 완만하게 상승하였다.

(2) Hunter 석탄의 경우 가스중의 황분배율은 35.9~43.4%, 타르중의 황분배율은 3.8~9.43%, 석탄좌중의 황분배율은 50.9~54.7%를 나타내었다.

(3) Mt. Thorley 석탄의 경우 가스중의 황분배율은 37.0~43.5%, 타르중의 황분배율은 8.7~15.2%, 석탄좌중의 황분배율은 47.8~52.2%를 나타내었다.

(4) Ensham 석탄의 경우 가스중의 황분배율은 25.4~31.3%, 타르중의 황분배율은 20.9~34.3%, 석탄좌중의 황분배율은 40.3~49.3%를 나타내었다.

(5) Hunter, Mt. Thorley 및 Ensham 석탄 3종류에 대해서 800~1100°C의 반응온도에서 고온열분해에 의해 석탄중의 황화합물이 가스 및 타르의 휘발성물질과 석탄좌로 약 50% : 50% 정도로 분배되었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 관계자들에게 감사드립니다.

참고문헌

1. Delpont, H.M.W. and Holaschke, P.J.: "COREX Symposium", The South African Institute of Mining and Metallurgy, Special Publications Series SP4

- (1990).
2. IEA Coal Research: "Reviews in Coal Science: The Problems of Sulfur", Butterworths (1989).
 3. Schinzel, W.: "Chemistry of Coal Utilization", edited by Elliott, M. A., John Wiley, New York (1981).
 4. Wheelock, T.D.: "Overview of Coal Cleaning Technology", USDOE, PETC, BNL 51427, 82-101 (1981).
 5. Attar, A. and Dupuis, F.: "Data on the distribution of organic sulfur functional groups in coal", ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints, 24(1), 166-177 (1979).
 6. Meyers, R.A.: "Coal desulfurization", Marcel Dekker, New York, 254 (1977).
 7. Khan, M.R.: "Influence of coal type and pyrolysis temperature on sulfur distribution in products during devolatilization", ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints, Toronto, 33(1), 253-264 (1988).
 8. Burnham, A.K. *et al.*: "Evolution of Sulfur Gases during Coal Pyrolysis", 195th ACS Preprints, Toronto, Canada, June 5-10, 33(1) (1988).
 9. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05. 05 (1990).