

저온 열분해에 의한 저유황 석탄의 탈황 특성

박계성 · 윤채경* · 남영우

승실대학교 공과대학 환경화학공학과, (주) 덕성*

Desulfurization characteristics of low sulfur coal by mild pyrolysis

KyeSung Park · YoungWoo Nam · ChaeKyung Yun*

Dep. of Chemical & Environmental Engineering, Soongsil University

* Duksung Co., Ltd.

요 약

유연탄 2종과 무연탄 2종을 대상으로 mild pyrolysis 조건 하에서 탈황특성과 무게감량 및 발열량 손실에 대하여 열분해 온도는 350~550℃, 열분해 시간은 5~20분, 입자크기는 0~3.35mm인 실험조건에서 수행하였다. 연구 결과 유연탄과 무연탄이 550℃에서 10분 동안 열분해 시 탈황율은 각각 38%와 28%였으며, 열분해 조건은 10~15분, 450~550℃ 정도가 적절한 것으로 나타났다. 열분해 온도가 올라감에 따라 유기황과 무기황 모두 감소하는 것으로 보아 열분해법이 유기황의 탈황에도 효과가 있음을 알 수 있다. 열분해 후 char의 발열량은 원탄에 비해 5% 정도 높거나 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다. 입자 크기가 탈황에 미치는 영향은 거의 나타나지 않았다.

ABSTRACT : Mild pyrolysis of four different coals (two bituminous coals and two Korean anthracite) was investigated. Desulfurization characteristics, weight loss and variation of heating values were studied. As operating variables of experiment, pyrolysis temperature(350℃~550℃), pyrolysis time(5~20 min.) and particle size(0~3.35mm) were examined. The maximum sulfur removal rate of bituminous coal and anthracite were 38% and 28%, respectively. The optimum mild pyrolysis conditions were 10~15 min for pyrolysis time and 450℃~550℃ for pyrolysis temperature. The mild pyrolysis was effective to reduce organic sulfur content. Heating values of char per mass after pyrolysis increased about 5% compared to raw coal. The effect of coal particle size on the desulfurization was not observed.

1. 서 론

석탄은 제철용 원료뿐만 아니라 산업 및 발전용 연료로 사용되어 석유의 대체 잠재력이 높은 에너지 자원이다. 국내에서 사용되는 석탄은 석유 다음으로 중요한 에너지원으로 부각되었으며, 1999년 7월 현재 총 에너지 수요에서 석탄이 차지하는 비중이 21.1%로 전략적 에너지원으로서의 가치를 지니고 있다.¹⁾ 하지만 석탄의 연소과정에서 발생하는 SO₂는 대기오염과 산성비로 인한 토양오염, 식물의 성장장애, 건물의 부식 등 그 피해의 심각성이 날로 더해가고 있다.^{2~6)} 이전부터 선진국에서는 SO₂의 배출에 대한 규제를 강화하여 청정석탄이용기술(CCT, Clean Coal Technology)과 같은 환경 친화적인 기술에 투자하고 있다. 국내의 경우도 SO₂ 배출허용기준을 1995년 540ppm에서 1999년 270ppm으로 강화하여 SO₂ 배출억제에 노력하고 있다.⁷⁾

배출허용기준을 충족시키기 위하여 석탄의 연소 전 및 연소 후 탈황공정이 필수적이다.^{8,9)} 연소 후 황을 제거하는 공정 중에서 대표적인 배연탈황공정(FGD: Flue Gas Desulfurization)은 화력발전소등 연소 배기가스 또는 공정 배기가스 중 SO₂ 농도가 배출허용기준을 초과하는 시설에서 많이 사용된다. 연소 전 탈황기술로 처리된 석탄을 사용하면 기존 화력발전소에서 사용하고 있는 FGD 설비에 대한 부담을 경감시키며, 앞으로 설치하는 곳에는 기존의 FGD 보다 작은 FGD를 사용할 수 있어 비용을 절감시킬 수 있다. 석탄의 연소 전 탈황공정에 많이 사용되는 기술은 물리적·생물학적·화학적 처리방법이 있다.^{5,6,9~13)}

물리적 처리방법으로 많이 사용되는 비중차를 이용한 방법은 무기황의 비중이 5이고 mineral 1.9~2.2, coal minerals 1.2~1.7인 점을 이용한다. 무기황과 mineral을 제거하기 위해서 석탄을 미세하게 분쇄한 후 물에 넣어 비중에 따라 분리한다. 이 방법은 석탄을 미세하게 분쇄해야 하고, 물에서 일부 석탄 입자가 회수되지 않아 에너지 손실이 발생한다.^{8,9,11)} 생물학적 처리방법은 무기황인 pyritic sulfur를 거의 모두 제거할 수 있다.¹⁴⁾ 그러나 무기황을 90% 제거하는데 3~36일 걸릴 정도로 반응 속도가 느리다. 이

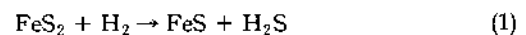
러한 낮은 제거 속도로 인해 처리용량이 큰 반응기가 필요하며, 연속적인 작업이 어려워 대용량 처리가 어렵다. 화학적 처리방법은 특정한 온도, 압력 하에서 석탄 내의 황 성분과 반응하는 물질과 반응시켜 제거하는 방법과 열분해법이 사용된다.^{6,8,12~15)} 반응성 물질을 이용하는 방법 중 Meyers process는 반응성 물질로 인한 장치부식이 심하고 고압(100~800 psi)에서 작업이 이루어지므로 장비가 고가이며 장비 운영 시 정교한 기술을 필요로 한다.⁹⁾

열분해 법 중 mild pyrolysis는 낮은 온도와 압력에서 처리되기 때문에 휘발성 성분의 손실이 작으므로 발열량의 손실이 작다.¹⁸⁾ 또한 탈황속도가 빠르기 때문에 반응기의 부피가 작아도 되며 수요변화에 따른 대처능력이 뛰어나다. 연속적인 작업이 가능하며 대량의 석탄을 빠른 시간 내에 처리할 수 있는 장점이 있다.

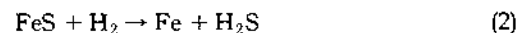
본 연구에서는 화력발전소용으로 사용하는 수입 탄 2종(남아공탄, 호주탄)과 국내탄 2종(도계탄과 장성탄)을 대상으로 mild pyrolysis 조건 하에서 탈황 특성과 무게감량 및 발열량 손실에 대한 실험을 수행하였다.

2. 이 론

석탄 내에 무기황은 230℃ 이상의 온도에서 수소와 반응하여 H₂S의 형태로 방출된다.^{17~19)}



또한, FeS의 경우



대부분의 무기황은 ①번 반응에 의하여 황화수소로 전환된다. ②번 반응의 경우 평형상수 값이 723℃와 994℃에서 각각 0.0008, 0.003으로 무기황에 대한 완벽한 제거 반응에 도달하기 위해서는 H₂S의 분압이 매우 낮아야 한다.¹⁵⁾

유기황의 경우 열분해과정에서의 방출 기구는 대부분 알 수 없으며 일반적으로 유기황은 600℃이

하의 온도에서 H₂S와 COS로 방출되는 것으로 알려져 있다. 유기황은 석탄 matrix에 결합되어 있으나 C-S결합(결합에너지: 272 KJ/mol)이 C-C결합(결합에너지: 342 KJ/mol)보다 작기 때문에 C-S결합이 쉽게 깨져 방출된다. 특정 유연탄에 대한 유기황 방출기구-열분해온도관계를 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Organic sulfur release mechanism at different temperature.

Temperature(°C)	Decomposition
160 - 180	Aliphatic Thiols R-C-S-H
200 - 220	Disulfides R-S-S-R
220 - 250	Aromatic Thiols -S-H
240 - 280	Aliphatic Sulfides R-S-R
290 - 330	Alicyclic Sulfides
450 - 470	Aryl Sulfides
500 - 550	Thiophenic Sulfur
> 500	Other Sulfur Form

3. 실험 방법

3.1 실험재료

본 연구에서는 화력발전소용으로 사용하고 있는 유연탄 2종과 국내에서 생산되는 무연탄 2종을 대상으로 실험을 하였으며 분석치를 Table 2와 Table 3에 수록하였다. 석탄에 함유되어 있는 황의 화학적 분석치는 Table 4에 나타내었다. 유기황의 경우 직접적인 측정방법이 아닌 간접적인 방법을 사용하여 함량을 결정하였다. 총 황함량, 무기황 함량, sulfate sulfur의 함량을 각각 측정하여 그 차로 유기황 함량을 결정하였다.

Table 2. The proximate analysis of coal samples.

Coal	Fixed carbon	Volatile matter	Ash	Moisture	
Bituminous coal	Australia	0.54	0.32	0.06	0.08
	South Africa	0.57	0.24	0.05	0.13
Anthracitel	Dogei	0.61	0.07	0.24	0.08
	Jangsung	0.59	0.06	0.28	0.08

Table 3. The elemental analysis of coal samples.

*dry basis

Element		C	H	N	S	O
Coal	Australia	69.54	3.85	1.61	0.52	7.50
	South Africa	74.52	4.15	1.68	0.55	8.12
Bituminous coal	Dogei	67.84	1.27	0.30	1.03	3.52
	Jangsung	63.62	1.80	0.63	0.50	3.36

Table 4. The chemical analysis of coal samples.

unit : wt%

sulfur	coal	Australia	South Africa	Dogei	Jangsung
Total sulfur		0.52	0.55	1.03	0.50
Pyritic sulfur		0.16	0.12	0.32	0.29
Sulfate sulfur		0.02	0.04	0.03	0.05
Organic sulfur		0.34	0.39	0.68	0.16

3.2 열분해실험

본 실험에 사용된 열분해 장치의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 질소가스는 열분해 시 발생하는 가스를 배출시키기 위하여 0.2L/min의 유속으로 예열부를 지나서 반응기 부분을 통과하도록 하였다. 반응기는 stainless steel 316이며 외경 1.27cm, 내경 1.18cm, 길이 7.3cm로 하여 총 부피가 8.0cm³이 되도록 제작하였다. 예열부와 반응기는 Fluidized sandbath (SBL-2, Techne)에 설치하였고 자동 온도 조절기(TC-8D, controller/C, Techne)를 사용하여 온도를 조절하였다. 실제 열분해 온도는 설정온도에서 ±3°C이내의 범위에서 조절하였으며 반응부의 온도를 측정하기 위하여 k-type thermocouple을 설치하였다. 열분해 온도를 조절하기 위하여 미리 반응기를 fluidized sandbath에 위치하여 예열 하였다.

열분해 탈황실험에 사용된 모든 석탄은 사용 전에 105°C에서 6시간동안 건조하였고, 입자크기를 0.212mm 이하로 분쇄하여 실험하였다. 석탄 2.5g을 350~550°C의 온도범위에서 50°C씩 증가시키면서 상압에서 실험을 수행하였으며 발생하는 가스는 황 화합물을 제거하는데 가장 일반적으로 쓰이는 흡수제인 CaO를 사용하여 정제한 후 배출하였다.

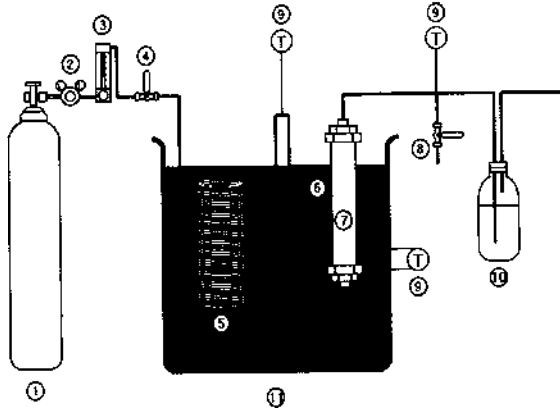


Fig. 1. Experimental setup for mild pyrolysis system.

- ① N₂ gas ② Pressure gauge ③ Flow meter,
- ④ Check valve ⑤ Pre-heater ⑥ Alumina
- ⑦ Reactor ⑧ Gas sampling port
- ⑨ Thermocouple ⑩ CaO
- ⑪ Fluidized sandbath

열분해 시 char속에 남아있는 황의 총량을 측정하기 위하여 원소분석기(EA1112, Thermo-quest)를 이용하여 측정을 하였다. Sulfate sulfur, pyritic sulfur는 IS 1350(Indian Standard 1350)방법을 사용하여 측정을 하였다.²⁰⁾ Sulfate sulfur는 dilute hydrochloric acid로 추출된 iron을 측정하여 계산하였다. Pyritic sulfur는 dilute hydrochloric acid로 sulfate sulfur를 제거한 후 dilute nitric acid에 pyritic 상태에서 결합되어있는 iron을 추출하여 계산하였다.

석탄의 열분해 전과 후의 발열량을 비교하기 위하여 열량계(bomb calorimeter 1261, Parr)를 사용하여 발열량을 측정하였다.

4. 결과

4.1 무게 감량

기존의 열분해에 관련된 연구들은 고온에서 열분해 하여 생성되는 gas를 화학제품의 원료 또는 에너지원으로 사용하기 위한 목적이 대부분 이었다. 그러나 본 연구에서는 열분해 후 남은 char를 에너지원으로 사용해야 하기 때문에 발열량 저하를 가져오는 필요 이상의 무게 감량은 피해야 한다.

Fig. 2의 결과에서 보면 유연탄과 무연탄 모두 열분해 온도가 증가할수록 무게 감량이 증가되었다.

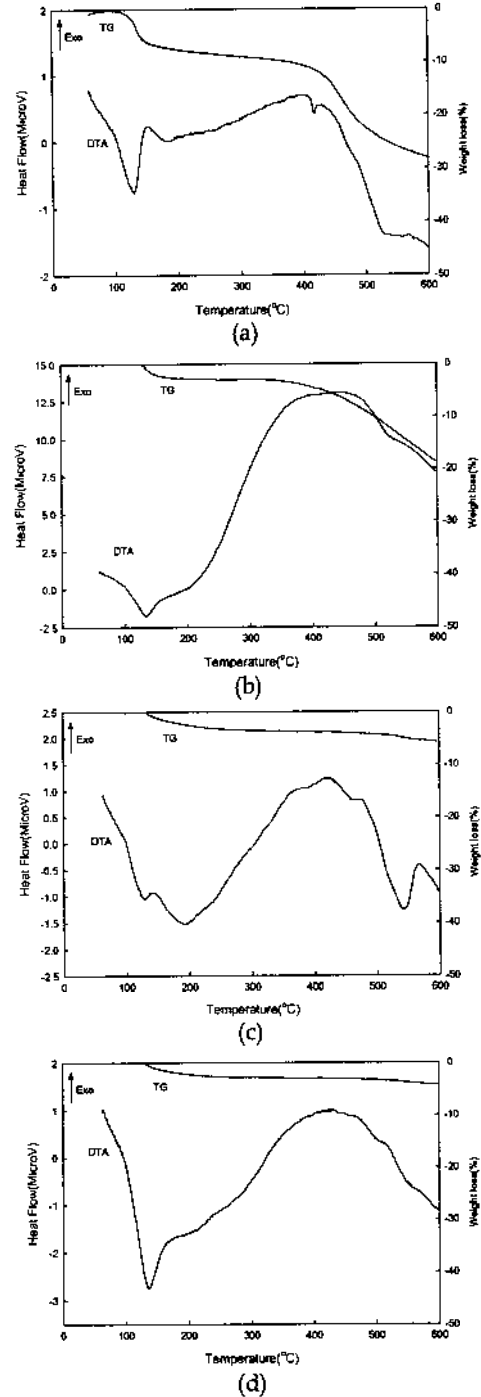


Fig. 2. Thermal analysis curve of coal.

- (a) Australia (b) South Africa
- (c) Dogei (d) Jangsung

공통적으로 100~150°C의 범위에서 무게감량이 관찰되며 주로 matrix에 결합되어 있는 수분감량에 의한 것이다. 유연탄의 경우 무연탄과 비교하여 400°C

이상의 온도에서 매우 큰 무게감량을 보였다. 유연탄은 무연탄에 비해 탄화가 덜 진행된 상태로 다양한 functional group들이 matrix에 결합되어 있다. 이러한 functional group들은 열분해 시 matrix에서 먼저 분해되어 무게 감량의 주요 원인이 된다.²¹⁾ 무연탄의 경우 무게감량이 작은 것은 유연탄에 비해 functional group들이 적기 때문이며 무연탄의 matrix가 600℃이하의 온도에서는 분해가 잘 안됨을 의미한다.

4.2 열분해 시간의 영향

석탄의 황 함량이 높을수록 무기황의 함량이 높은 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 무기황을 주 처리 대상으로 하는 방법들은 높은 탈황율을 가지나 matrix내에 존재하는 유기황은 거의 처리가 불가능하여 char의 황함량이 1% 이하로 떨어지기는 어렵다. Line등은 유연탄 (Ohio#8, S: 3.64wt%)을 475℃에서 6분 동안 열분해하여 33.2%의 탈황율을 얻었다.¹⁸⁾ Chen등은 유연탄(Yanzhou탄, S: 2.93wt%)과 무연탄(Hongmiao탄, S: 2.40wt%)을 대상으로 압력 3MPa, 열분해온도 350~650℃(10℃/min)으로 열분해하여 탈황율을 각각 50.9%와 36.3%를 얻었다.¹⁹⁾

Fig. 3과 Fig. 4는 유연탄과 무연탄에 대하여 500℃에서 열분해 후 탈황율을 반응시간에 대하여 나타낸 결과이다. 석탄의 열분해 시 탈황율은 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$\text{sulfur removal \%} = \frac{(W_{so} - W_s)}{W_{so}} \times 100$$

where,

W_{so} = weight of sulfur in the original coal

W_s = weight of sulfur in the char

유연탄이 무연탄에 비해 탈황율이 높은 것은 유연탄의 휘발성분 중 S를 함유한 functional group이 무연탄에 비해 많기 때문인 것으로 생각된다. 열분해 시간 10분 이상에서는 탈황율의 변화가 크지 않아 탈황반응은 10분 정도이면 거의 끝나는 것으로 추정되며 연속공정으로 조업할 경우 반응기내 석탄 체류

시간은 10~15분 정도가 적당할 것으로 생각된다.

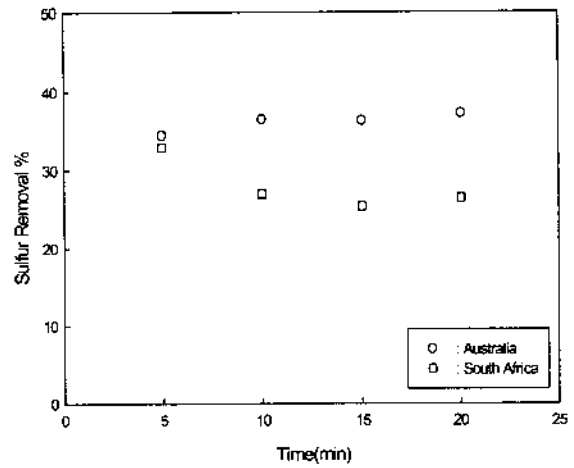


Fig. 3. Effect of pyrolysis time on the sulfur removal of bituminous coal at 500℃.

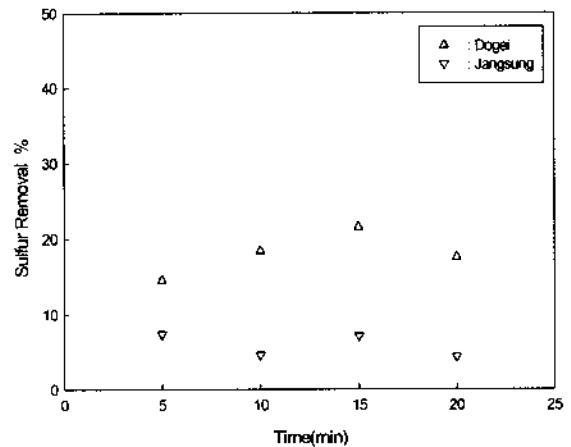


Fig. 4. Effect of pyrolysis time on the sulfur removal of anthracite at 500℃.

4.3 열분해 온도의 영향

일반적으로 반응온도와 열분해 시간의 증가는 탈황율이 높아지는 결과를 보인다. 그러나 열분해 온도가 높아질수록 석탄입자는 swelling현상을 일으켜 일차휘발분과 semi-coke를 생성하는 준 안정 플라스틱 중간체인 metaplast를 생성한다. 이러한 swelling 현상은 matrix의 물리적 재배열을 가져오며 600℃보다 높은 온도에서 coal pore구조가 붕괴되어 gas 성분이 matrix내에서 밖으로 방출되지 못하는 것으로 보고되었다.¹⁸⁾

Fig. 5와 6은 반응온도에 따라서 10분 동안 열분해 후 char에 대한 탈황율을 나타낸 결과이다. 유연탄의 경우 열분해 온도가 올라감에 따라 탈황율도 증가하는 경향을 보이거나 400~500℃ 온도 범위에서 탈황율이 5% 정도 낮아지는 현상이 나타난다. 이러한 현상은 호주탄과 남아공탄에서 모두 나타나며 이것은 온도 상승으로 인한 탈황율에 비해 휘발성 성분의 무게 감량이 더 커서 char 1g당 황 함유량이 증가하였기 때문이다. 무연탄의 경우 유연탄에 비해 탈황율이 온도에 따라 증가하는 것을 알 수 있으며 장성탄의 경우 450℃ 이상의 온도에서는 비슷한 탈황율을 얻었다. 열분해 온도는 탈황율의 변화를 고려해 볼 때 450~550℃가 적절한 것으로 판단된다.

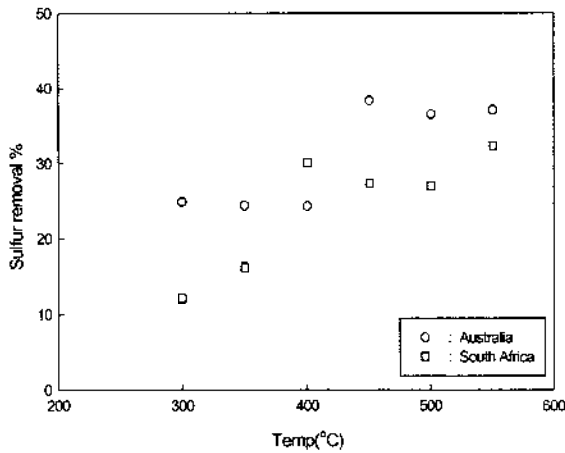


Fig. 5. Result of various pyrolysis temperature of bituminous coal. (pyrolysis time : 10min)

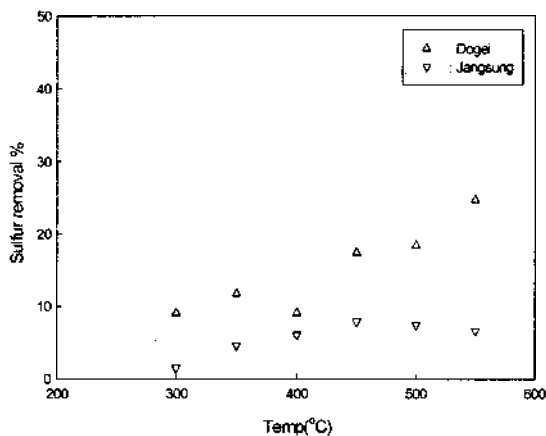


Fig. 6. Result of various pyrolysis temperature of anthracite. (pyrolysis time : 10min)

4.4 무기황과 유기황

Fig 7. 과 Fig 8은 열분해 온도 변화에 따른 char 내 유기황과 무기황의 함량 분포를 나타낸 것이다. 호주탄의 경우 300℃이하에서 유기황이 300℃ 이상에서 무기황의 탈황율이 높으며 남아공탄의 경우 유기황 보다는 무기황의 탈황율이 높았다. 장성탄의 경우 온도가 올라감에 따라 무기황은 감소하였으나 유기황은 거의 변화가 없었다. 도계탄의 경우 전체적인 황 함유량은 일정하나 450℃ 이상의 온도에서 무기황의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 유기황은 온도가 올라감에 따라 제거되나 무기황은 거의 제거되지 않아 무기황의 함량이 증가한 것이다. 전반적으로 유기황과 무기황 모두 감소하는 것으로 보아 열분해법이 유기황의 탈황에도 효과가 있음을 알 수 있다.

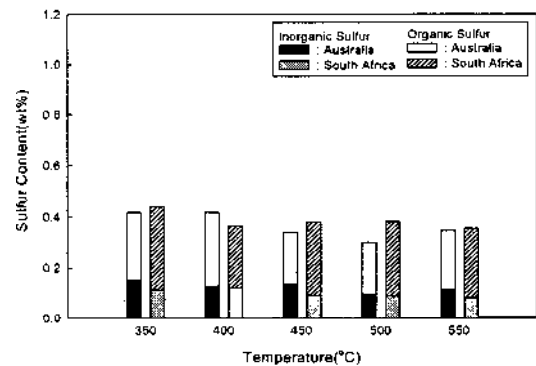


Fig. 7. Result of inorganic and organic sulfur of bituminous coal at of various pyrolysis temperature. (pyrolysis time : 10min)

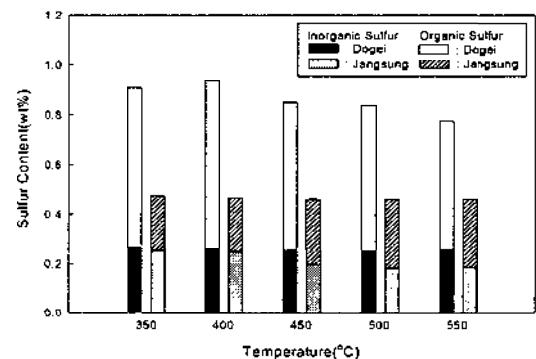


Fig. 8. Result of inorganic and organic sulfur of anthracite at of various pyrolysis temperature. (pyrolysis time : 10min)

4.5 크기의 영향 및 발열량

열분해에 의한 석탄의 탈황은 석탄의 표면과 내부에서 일어나는 일련의 화학반응과 관련이 있기 때문에 석탄의 입자크기는 탈황에 중요한 인자 중의 하나이다. 석탄입자의 크기가 증가할수록 석탄의 분쇄공정에 대한 비용부담이 적어져 경제적인 면에서 볼 때 유리하다.

열분해반응은 300℃까지의 수분증발 현상과 300℃부터 휘발성 성분의 열분해 현상으로 분류된다. 석탄 입자에서 발생하는 휘발 성분은 비 반응성 성분과 반응성 성분으로 나누어지며 비 반응성 성분은 열분해 시 석탄 입자에서 모두 휘발되나, 반응성 성분은 2차반응에 의하여 석탄 입자에 침적된다. 이 침적반응은 온도와 침적시간에 영향을 받아 시료의 입경이 커질수록 침적반응도 증가하여 열분해 반응속도가 감소하게 된다고 알려져 있다.²¹⁾ 그러나 Line등은 유연탄(Ohio#8)에 대한 열분해 탈황실험에서 각기 다른 입자크기에 대하여 생성된 char, tar, gas의 무게 분율이 입자크기의 영향을 받지 않았다고 보고하였다.¹⁸⁾ 이상의 연구결과들을 정리하면 석탄의 입자 크기가 일정한 크기 이상이면 탈황반응속도에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 9와 Fig. 10는 유연탄과 무연탄에 대하여 입자크기가 열분해 시 탈황에 미치는 영향에 대한 실험 결과이다. 유연탄의 경우 입자 크기가 2mm 이상에서는 탈황율의 변화가 보이는데 이것은 석탄 입자 내에 존재하는 S의 비 균질성에서 오는 오차로 판단된다. 석탄은 고체로 액체나 기체에 비해 석탄 성분이 석탄 내에 균일하게 분포되어 있지 않다. 따라서 2mm이하의 크기로 분쇄하여 혼합한 경우 비슷한 탈황율을 보였지만 그 이상의 경우 다소 증가하거나 감소하는 경향을 보였다. 무연탄의 경우 무연탄에 비해 그러한 경향이 더 작음을 알 수 있다. 본 실험 결과 내에서는 입자크기 영향이 작음을 알 수 있다.

열분해 과정은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 호주탄의 경우 600℃에서 28%의 무게 감량을 가져온다. 이러한 무게감량은 주로 휘발성 성분이 방출된 결과로 원탄의 발열량 손실을 초래한다. 그러나 char의 발열량은 Fig. 11에서 보는 바와 같이 열분해 후 원

탄에 비해 최대 5% 정도 높거나 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다. 즉 저온 열분해 영역에서는 수분 감량으로 인한 발열량 상승요인과 휘발성 성분으로 인한 발열량 감소 요인이 복합적으로 작용한 것으로 판단된다. 특히 석탄의 휘발성 성분은 대부분 발열량이 낮은 저 비점 화합물로 알려져 이로부터 인한 발열량 손실은 작은 것으로 판단된다.¹⁹⁾

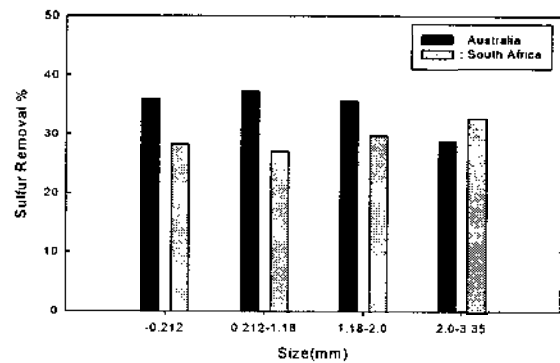


Fig. 9. Size effect of bituminous coal at 500°C. (pyrolysis time : 10min)

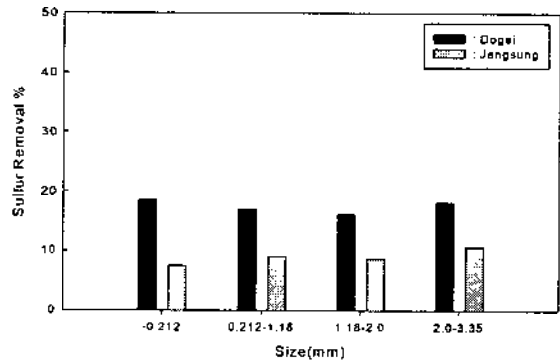


Fig. 10. Size effect of anthracite at 500°C. (pyrolysis time : 10min)

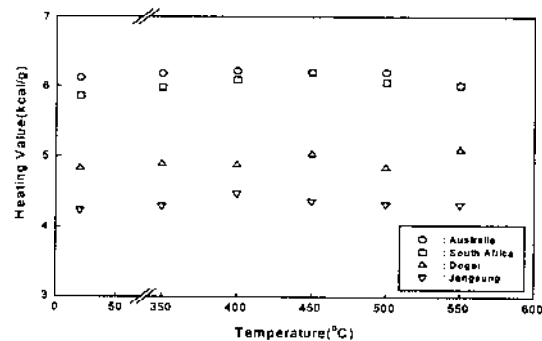


Fig. 11. Variation of heating value of coal after pyrolysis. (pyrolysis time : 10min)

5. 결 론

1. 유연탄과 무연탄이 550℃에서 10분 동안 열분해 시 최대 탈황율은 각각 38%와 28% 였으며 열분해 시간은 10~15분 정도가 적당하였다.

2. 유연탄과 무연탄은 열분해 온도가 올라감에 따라 탈황율도 증가하는 경향을 보이며 열분해 온도는 탈황율의 변화를 고려해 볼 때 450~550℃가 적절한 것으로 판단된다.

3. 열분해 온도가 올라감에 따라 유기황과 무기황 모두 감소하는 것으로 보아 열분해법이 유기황의 탈황에도 효과가 있음을 알 수 있다. 저온 열분해 영역에서는 휘발성 성분으로 인한 발열량 감소 요인이 복합적으로 작용하여 char의 발열량은 원탄에 비해 최대 5% 정도 높거나 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다.

4. 석탄은 고체로 액체나 기체에 비해 석탄 성분이 석탄 내에 균일하게 분포되어 있지 않다. 따라서 석탄 입자 내에 존재하는 S의 비 균질성으로 2mm이상의 경우 탈황율이 다소 증가하거나 감소하는 경향을 보였다. 본 실험 결과 내에서는 입자 크기에 대한 영향이 거의 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

1. 산업자원통계, 산업자원부, 1999(8).
2. C. Y. Wen and E. Stanley. Lee, "Coal conversion technology", Addison-Wesley Publishing company, 57~170, 1979.
3. 정일특, "대기분야 자료집", 건국대학교 대기오염 연구실, 6~11, 1998.
4. 대기보전정책과, "대기오염물질 종류와 인체에 미치는 영향", 환경부, 1999.
5. A. Moran, A. Aller, J. Cara, O. Martinez, J. P. Encinas and E. Gomez, "Microbiological desulfurization of column-packed coal", J. Fuel processing technology, vol. 52. 155~164(1997).
6. Anna Juszczak, Florian Dornka and Mieczyslaw Kozłowski, Helena Wachowska, "Microbial desulfurization of coal with Thiobacillus ferrooxidans bacteria", Fuel, vol. 74(5), 725~728(1995).
7. 유승도, "환경자료집(대기분야)", 국립환경연구원, 1997.
8. Sidney Friedman and R. P. Warzinski, "Chemical cleaning of coal" J. Engineering for power, 361-364(1977)
9. 류희욱, "석탄의 미생물 탈황 및 고성능 기포탑 반응기의 개발", 한국과학기술원, 박사학위논문, 1993.
10. Ya. Yo E. Sydorovych, V. I. Gaivanovych and E. V. Martynets, " Desulfurization of Donetsk Basin coals by air-stream mixture", Fuel, vol. 75(1), 78~80(1996).
11. Stephen R. Palmer, Edwin J. Hippo and Xavier A. Dorai, "Selective oxidation pretreatments for the enhanced desulfurization of coal", Fuel, vol. 74(2), 193~200(1995).
12. Abdul Ali, Sunil K. Srivastava and Rezaul Haque, "Chemical desulfurization of high sulphur coals", Fuel, vol. 71, 835~839(1992).
13. Hurriyet Ersahan, Recep Boncukcuoglu and M Muhtar Kocakerim, "Elemental sulfur formation in the Meyers coal desulfurization process", Fuel, vol. 74(11), 1682~1686(1995).
14. Jan Gasiorek, "Waste pyritic coal as a raw material for energetic industry", J. Fuel processing technology, vol. 52. 175~182(1997).
15. Robert C. Eliot, "Coal desulfurization prior to combustion", Noyes data corporation, 52~83(1978).
16. P. R. Solomon, T. H. Fletcher, R. J. Pugmire, "Process in coal pyrolysis", Fuel, vol. 72, 587~597(1993).
17. Jose V. Ibarra, Ana J. Bonet and Rafael Moliner, "Release of volatile sulfur compounds during low temperature pyrolysis of coal", Fuel, vol. 73, 933~939(1994).
18. L. Lin, S. J. Khang and T. C. Keener, "Coal

- desulfurization by mild pyrolysis in a dual-auger coal feeder", *J. Fuel processing technology*, vol. 53, 15~29(1997).
19. Hao-kan Chen, Bao-qing Li, Ji-li Yang and Bi-jiang Zhang, "Transformation of sulfur during pyrolysis and hydrolyrolysis of coal", *Fuel*, vol. 77, 487~493(1998).
20. Clarence Karr, Jr., "Analytical methods for coal and coal products", *ACADEMIC PRESS*, 301~306(1978).
21. G. Matuschek and A. A. Kettrup, "Thermal analysis/mass spectrometry as a tool for studying environmental pollution by coal gasification", *J. Anal. Appl. Pyro*, vol. 51, 223~237(1999)
22. 박영철, 손재익, "비등온법에 의한 석탄의 열분해 및 $\text{C}-\text{CO}_2$ 가스화 반응 특성", *HWAHAK KONGHAK*, vol. 25, 546~554(1987)