

KIER-952105

# 탄화수소 및 유도체의 전환 특성 연구

A Study on the Conversion of Hydrocarbon  
and its Derivative

연구기관  
한국에너지기술연구소

과학기술처

<b>서 지 정 보 양 식</b>		1. 보고서번호 KIER-952105
2. 서명 : 부서명 탄화수소 및 유도체의 전환 특성 연구		
3. 보고서 종류 최종보고서	4. 수행 부서명 에너지전환연구부	
5. 연구수행자(연구책임자 맨 앞에 기재) 박태준; 김재호; 손응권; 한상도; 윤왕래; 이재구; 박철우; 김종원; 정헌		
6. 보고서 발행일 1995. 12. 31.	7. 페이지(서문, 본문) xxix, 174	8. 참고사항 도표(43)개/그림(63)개/참고문헌(122)개
9. 위탁기관 과학기술처	10. 공개여부 공개 ( O ) 비공개 (        ) 까지)	
11. 초록 (250단어 내외) “탄화수소 및 유도체의 전환 특성 연구” 는 다음의 4개의 연구분야로 - Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구. - 용융염 연소에 의한 폐할로겐 유기용제의 처리 - 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구 - 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구 나누어져 있으며, 연구 결과는 다음과 같다.  - <b>Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구</b> 본 연구결과를 통하여 최적 가스화 조건을 선정하기 위해서는 석탄의 경우에는 대상탄의 용융온도 범위에서 최대 수율을 보이는 산소량을 결정해야 하며, 석탄과 오리멸전의 반응성에 따라 최대 효율을 위한 체류시간을 부여 하기 위하여 반응물에 따라 반응기를 적절하게 설계하여야 하는 것으로 나타났다. - <b>용융염 연소에 의한 폐할로겐 유기용제의 처리</b> 1. TCA, TCE, PCE등의 대표적 염소계 유기용제 특성을 조사하였다. 2. 할로겐 폐유기용제의 규제 기준 및 발생 현황을 조사 하였다. 3. 할로겐 폐유기용제의 처리공정을 고찰하였다. 4. 실험실 규모의 용융염 반응장치를 설계 및 제작하였다. 5. 염소계 유기용제의 MSD 탈염소 기초실험을 수행하였다. 6. 유해폐기물의 용융염 공정 확립을 위하여 계속적 연구가 필요하다. - <b>석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구</b> 메틸포메이트를 중간체로 하는 저온액상공정은 석탄가스를 이용하여 메탄올을 생산하는데 가능성이 크며 이산화탄소와 물에 대한 피독현상을 극복하면 상업화가 가능하다고 본다. - <b>펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구</b> 흑액(black liquor)은 펄프제조 공정에서 발생되는데, 석탄 액화에 유용한 첨가제로 쓰이는 NaOH, 리그닌 등의 함유량이 많아 석탄액화시 첨가제로 사용될 수 있을 것으로 사료된다. 흑액의 국내 발생량 조사 및 관련연구의 분석, 소형의 고온 고압 반응장치에서 흑액, 리그닌, NaOH, 물, 나무 등을 첨가제로 사용하여 375°C 근처에서의 액체생성물의 수율과 비점분포를 분석하였다.		
12. 주제코드 010402; 010405; 100800		
13. 키워드(10개 내외) Coal gasification; Organic waste; Synthesis of Methanol; Liquefaction		

<b>BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET</b>		1. REPORT NO. KIER-952105	
2. TITLE : SUBTITLE <b>A study on the conversion of hydrocarbon and its derivative</b>			
3. TYPE OF REPORT Final Report		4. PERFORMING LAB. Energy conversion Research Dept.	
5. RESEARCHER T. J. Park; J. H. Kim; W. K. Shon; S. D. Han; W. L. Yoon; J. G. Lee; C. W. Park; J. W. Kim; H. Jung.			
6. REPORT DATE 1995. 12. 31.	7. TOTAL PAGES xxix, 174	8. REFERENCE Tabs. (43) / Figs. (63) / Refs. (122)	
9. SPONSORING ORGANIZATION Ministry of Science & Technology		10. CLASSIFIED OPEN ( <input checked="" type="radio"/> ) NOT OPEN ( <input type="radio"/> )	
11. ABSTRACT (About 250 words) <p><b>"A study on the conversion of hydrocarbon and its derivative" is consist of as follows:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Experimental Study on the Gasification of Coal and Orimulsion in Drop Tube Reactor</li> <li>- Destruction of Halogen-containing Organic Wastes by Using Molten Salt</li> <li>- Synthesis of Methanol from Coal Gas</li> <li>- Liquefaction and Characterization of Black Liquor from Pulp Industry</li> </ul> <p><b><u>Experimental Study on the Gasification of Coal and Orimulsion in Drop Tube Reactor</u></b>  Experimental results shows that optimum oxygen/coal ratio should be determined at the rage of ash fusion temperature with different coals. And the reactor should be designed adequately to maintain the residence time with the reactivity of coal or orimulsion.</p> <p><b><u>Destruction of Halogen-containing Organic Wastes by Using Molten Salt</u></b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Investigate for characteristics of TCA, TCE and PCE which are typically chlorinated solvent</li> <li>2. Literature survey on the treatment process of halogen-containing organic wastes</li> <li>3. Design and manufacture of laboratory-scale molten salt destructor</li> <li>4. Fundamental experiments on the destruction of halogenated organic wastes by molten salt process</li> <li>5. Further studies are needed to establish molten salt process of mixed hazardous waste treatment</li> </ol> <p><b><u>Synthesis of Methanol from Coal Gas</u></b>  The liquid-phase process via methyl formate intermediate can be developed to a commercial scale methanol synthesis from coal gas once it overcomes the catalyst poisoning by water and carbon dioxide.</p> <p><b><u>Liquefaction and Characterization of Black Liquor from Pulp Industry</u></b>  Black liquor from the Kraft pulping process after dissolving the lignin in wood to produce cellulose pulp contains lignin, sodium hydroxide and sulfur compound such as sulfate and sulfide. So, from the previous results, the addition of black liquor is expected to give positive effects on coal liquefaction, but no work has so far been done on the depolymerization of coals using addition of black liquor.</p>			
12. SUBJECT CATEGORY 010402; 010405; 100800			
13. KEYWORD Coal gasification; Organic waste; Synthesis of Methanol; Liquefaction			

# 제 출 문

과학기술처장관 귀하

본보고서를 “탄화수소 및 유도체의 전환 특성 연구”에 관한 1995년도 기본연구  
사업의 최종보고서로 제출합니다.

1995년 12월 31일

주관연구기관명	한국에너지기술연구소		
총괄연구책임자	박 태 준		
연 구 원	김 이 이	재 효 재	호 진 구
	홍 김 손	재 용 응	창 구 권
	박 현 심	철 주 규	우 수 성
	한 박 김	상 주 종	도 석 원
	윤 정 이	왕 호	래 현 태

# 여 백

# 요 약 문

## I. 제 목

“탄화수소 및 유도체의 전환 특성 연구”

- Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구.
- 용융염 연소에 의한 폐할로겐 유기용제의 처리
- 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구
- 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

### Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구

Drop Tube 반응기를 활용한 가스화 실험을 통하여,

- (1) 반응물 비와 온도에 따른 가스화 반응의 최적 조건 파악
- (2) Ash의 조성과 첨가제 투입에 따른 가스화 반응 특성 실험

### 용융염 연소에 의한 폐할로겐 유기용제의 처리

- (1) 할로겐 폐유기용제의 적정처리
- (2) Molten Salt Combustion 기초 기술 확립
- (3) Lab. Scale 용융염 반응장치 개발

### 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구

석탄 가스화로 생성된 합성가스를 효과적으로 메탄올로 전환시킬 수 있는 공정선택과 기초 타당성 실험조사를 목표로 한다. 특히 석탄 가스화 복합 발전의 에너지 저장을 주 공정 목표로 한다.

### 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구

Black Liquor의 성상 분석 및 직접액화에 의한 특성 분석 연구

### III. 연구개발의 내용 및 범위

#### Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구

1. Drop tube 반응기를 가스화 반응조건을 유지할 수 있도록 개조  
(온도유지, 체류시간,공급방식, 냉각및 미반응물 회수 장치)
2. 반응기 내부에서의 효과적인 혼합 방법을 Cold unit에서 실험
3. 석탄 및 오리멸전의 가스화 실험
4. 실험결과를 제시된 모델과 비교한다.

#### 용융염 연소에 의한 폐할로젠 유기용제의 처리

1. 할로젠 폐유기용제의 적정처리에 관한 국·내외 연구동향 조사
2. 용융염을 이용한 할로젠 폐유기용제의 처리사례 조사분석
3. 염소계 폐유기용제의 안전처리공정을 위한 장치 제작 및 실험
4. 용융염을 이용한 폐기물 처리 기초 기술확립

#### 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구

1. 석탄가스를 이용하는 관점으로 메탄올 제조공정을 검토
2. 이 조건을 최대로 충족시키는 메탄올 공정 선별
3. 석탄가스와 비슷한 조성의 기체를 이용하여 공정 실증

#### 펄프 폐액의 액화 및 특성 분석 연구

1. 관련업체의 협조에 의한 시료채취 및 분석
2. 수출입 통계로 본 리그닌 수입 이용 실태
3. 소형 고압반응조에서의 액화실험
4. 액화생성물 분석기법 조사 및 생성물 분석

#### IV. 연구개발 결과 및 건의

##### Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구.

Drop Tube Reactor를 변형하여 분류층 반응기에서의 석탄과 오리멸전의 가스화 특성을 파악하고자 가스화 반응 온도, 산소/수증기비와 체류시간에 따른 영향을 파악하고자 하였다. 반응기는 직경5cm, 길이 1m 알루미나 tube를 사용하였고, 온도는 1000-1500°C 범위에서 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 반응온도에 따른 가스화 특성은 char-CO<sub>2</sub> 반응이 흡열 반응으로 진행되어 온도 증가에 따라 수소와 CO의 생성량이 증가하고, CO<sub>2</sub>의량은 감소하였으며, H<sub>2</sub>/CO비는 감소하는 성향을 보여주는데, 이는 열역학적으로 1200°C 이상의 온도에서 char-CO<sub>2</sub> 반응은 char-H<sub>2</sub>O 반응보다 우세하게 일어나며, CO의 전환 반응은 온도가 낮을수록 H<sub>2</sub>를 생성에 유리한 결과로 나타났다. 반응온도가 상승할수록 CO+H<sub>2</sub>의 생성량은 증가하여 회용점 부근에서 최대의 수율을 보이며, 용융점 이상에서는 약간 감소하는 성향을 보이는데 이는 회의 용융에 의하여 기공표면적이 감소하여 반응성을 저해하는 요인으로 작용하는 것으로 보여진다.
2. 산소량 증가에 따라 연소 반응이 진행에 의하여, 전환율과 CO<sub>2</sub> 생성량은 지속적으로 증가하고 CH<sub>4</sub>량은 감소한다. 그러나, CO와 H<sub>2</sub>의 생성량은 증가후 감소하여, 본 연구에서 최적 산소비는 0.6-0.9의 범위에서 최대 수율을 보여주고 있다. 실험 결과 DTR에서 생성된 가스의 조성은 회분의 용융점 이하에서는 평형 모델과 비교적 잘 일치하는 성향을 보였다.



3. 수증기량은 전환율에 미치는 영향은 적으나, 수성가스 반응에 의해 CO가 감소되고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 증가하여 생성가스의 조성 변화에 영향을 주고 있다. 특히, 회분중 철분함량이 많은 경우 수성가스 반응을 촉진하여 H<sub>2</sub>의 량이 현저하게 증가하는 결과를 보여주고 있다.
4. 체류시간에 따라 반응기 위치별 생성가스 조성은 char-O<sub>2</sub>, char-CO<sub>2</sub> 반응성에 따라 다른 형태로 진행하는데, 체류시간의 증가에 따라 전환율은 증가하고, 기공 표면적은 초기에 증가한후, 전환율이 더욱 증가함에 따라 감소하였다.
5. 오리멀전은 보관 및 취급에 있어서, 30~80℃의 범위가 요구되며, 80℃ 이상 온도에서는 오리멀전의 에멀전 상태가 파괴되어 기름과 물이 분리현상을 일으키게되고, 낮은 온도에서는 Viscosity가 매우 높아 수송상에 어려움이 있으므로 공급 온도를 60℃로 유지하였다. 오리멀전은 물과 혼합된 에멀전 연료이므로, 산소량 변화에 따른 생성가스 조성 변화를 파악하였다.

본 연구결과를 통하여 최적 가스화 조건을 선정하기 위해서는 석탄의 경우에는 대상탄의 용융온도 범위에서 최대 수율을 보이는 산소량을 결정해야 하며, 석탄과 오리멀전의 반응성에 따라 최대 효율을 위한 체류시간을 부여하기 위하여 반응물에 따라 반응기를 적절하게 설계하여야 하는 것으로 나타났다.

#### 용융염 연소에 의한 폐할로젠 유기용제의 처리

1. TCA, TCE, PCE등의 대표적 염소계 유기용제 특성을 조사하였다.
2. 할로젠 폐유기용제의 규제 기준 및 발생 현황을 조사 하였다.
3. 할로젠 폐유기용제의 처리공정을 고찰하였다.

4. 실험실 규모의 용융염 반응장치를 설계 및 제작하였다.
5. 염소계 유기용제의 MSD 탈염소 기초실험을 수행하였다.
6. 유해폐기물의 용융염 공정 확립을 위하여 계속적 연구가 필요하다.

### 석탄가스를 활용한 메탄올 제조연구

석탄가스의 조성을 조사한 결과 대부분 수소/일산화탄소( $H_2/CO$ )의 비가 1 이하로 메탄올 합성에 적절한  $H_2/CO=2$  보다 낮았다. 현재 연구되고 있는 새로운 메탄올 합성 공정 중에서 합성가스의 일회 전환율이 높은 것들을 조사, 검토하였다. 그 결과 Chem Systems와 Air Products사가 공동 개발한 촉매를 용매에 슬러리화하여 반응열의 분산이 용이하도록 한 공정과 피츠버그대학에서 개발된 메틸포메이트를 중간체로 하는 액상공정이 유망 공정으로 채택되었다.

그 중에서 효율이 뛰어난 메틸포메이트를 중간체로 하는 저온액상공정을 석탄가스를 이용하여 실험적으로 검토한 후 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- $H_2/CO$ 비가 3.8에서 1로 변할 때 반응속도는 12% 증가하였다. 그러나  $H_2/CO$ 비가 0.5 에서는 반응속도가 약간 감소하였다.
- 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하다가  $165^\circ C$  이상에서는 반응속도가 감소하여 최적반응온도는 약  $165^\circ C$ 임을 알 수 있었다.
- 반응압력이 증가하면 반응속도가 증가하는데 압력이 76% 증가에 반응속도가 30% 증가에 그쳤다.

결론적으로 메틸포메이트를 중간체로 하는 저온액상공정은 석탄가스를 이용하여 메탄올을 생산하는데 가능성이 크며 이산화탄소와 물에 대한 피독현상을 극복하면 상업화가 가능하다고 본다.

## 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구

흑액(black liquor)은 펄프제조 공정에서 발생되는데, 석탄 액화에 유용한 첨가제로 쓰이는 NaOH, 리그닌 등의 함유량이 많아 석탄액화시 첨가제로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

흑액의 국내 발생량 조사 및 관련연구의 분석, 소형의 고온 고압 반응장치에서 흑액, 리그닌, NaOH, 물, 나무 등을 첨가제로 사용하여 375°C 근처에서의 액체생성물의 수율과 비점분포를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 우리 나라에서의 흑액 발생량은 연간 18만 톤에 이르며, 전량이 국내 유일의 화학펄프공장인 동해화학에서 부산물로 발생되고 있다. 분산제, 또는 결합제로서 국내 산업의 여러 분야에서 사용되고 있는 흑액과 펄프공정 부산물은 대부분 수입에 의존하며, 매년 3.8만톤, 금액으로는 1천만달러에 이르는 물량이다.
- 2) 흑액을 석탄액화과정중에 첨가하게 되면 석탄액화율이 38.6% 정도 증가한다. 그러나, 액화율 상승효과의 대부분은 NaOH 때문인 것으로 판단되며, 흑액 첨가가 액화생성물의 품질에 미치는 효과는 연구된 바 없으나, 석탄 액화중의 리그닌 성분의 첨가는 고체잔류물중의 pyridine 용해성분을 증가시키며, 석탄액화수율도 커진다는 실험 결과로 미루어 볼 때, 흑액을 석탄액화시 첨가제로 사용할 수 있음을 보여준다. 그러나, 흑액 중에 포함된 황화합물은 액화과정에서 수소와 결합함으로써 수소의 소모량이 커질 뿐만 아니라 휘발성의 자극성 악취를 발생시키기 때문에 불리한 요인이 된다.
- 3) 리그닌의 모델화합물로 사용한 vanillin, o-cresol, 4-hydroxy-3-methoxycyanamic acid, phenol, guaiacol, resorcinol 및 eugenol 중에서 페놀만이

석탄액화수율 향상 효과를 가져 왔으며, 액화후 고체 잔류물중 pyridine 용해성분도 폐놀을 첨가제로 사용한 경우 제일 많았다.

- 4) 액화공정에 물이 존재하면 액화수율에는 변화가 없었으나 액화생성물의 품질과 생성가스의 조성에 변화를 가져다주었다. 액화생성물 중에는 저비점 성분이 증가되며, 가스중에는 CO가 줄고, CO<sub>2</sub> 성분이 증가되었다.
- 5) 흑액의 석탄 액화 첨가제로서의 사용, 리그닌화에 대한 평가를 위해서는 생성물의 정밀한 분석이 이루어져야 하며, 현재의 용도인 에너지 및 펄프제조 공정중 투입한 약품의 회수와 비교하여 경제성 분석을 위한 공정에 관한 기본 자료의 도출이 필요하다. 국내 펄프부산물의 수요를 감안할 때, 수입대체 가능성도 검토해 보아야 할 것이다.

# 여 백

# SUMMARY

## I . Title

### **A study on the conversion of hydrocarbon and its derivative**

- Experimental Study on the Gasification of Coal and Orimulsion in Drop Tube Reactor
- Destruction of Halogen-containing Organic Wastes by Using Molten Salt
- Synthesis of Methanol from Coal Gas
- Liquefaction and Characterization of Black Liquor from Pulp Industry

## II. Objective and Importance

### Experimental Study on the Gasification of Coal and Orimulsion in Drop Tube Reactor

DTR has been utilized to obtain the following results in entrained flow gasifier :

- 1) the optimum condition with different coal such as reactant ratios, temperature, and residence time.
- 2) the characteristics of orimulsion and the effect of oxygen on the gas production.

### Destruction of Halogen-containing Organic Wastes by Using Molten Salt

The objective of this study is to develop processes for safe treatment of halogen-containing organic wastes and to establish a molten salt process for

destruction of hazardous waste.

Halogenated solvents are less expensive than petolic solvents and they have good solubility, strong detergency and nonflamablility. They are used as solvents for fats, waxes, resins, oils, rubber, paints and they are used in semiconductor, automobile and petrochemical industries. They are also used in solvent extraction of chemical industries. However halogenated solvents have accumulative and carcinogenic properties in organisms and they also cause global warming and ozone depletion. Thus, their use is restrained or prohibited internationally, and the range and trade restriction to the products using these materials are to be expanded.

The organic solvents were commonly treated by several technologies such as high temperature incineration and recycling by distillation and evaporation process. Halogenated solvent wastes were usually destructed by the incineration. There are some problems in the destruction of halogenated organic materials in high temperature incineration system. The incineration of such halogenated organic materials usually results in the release of the halogen atoms in the form of noxious products. In the case of chlorinated organics, HCl or Cl<sub>2</sub> may be given off, which must be neutralized before ultimate disposal.

The objective of this study is to develope a more economical and safe process for the destruction of halogen-containing organic solvent wastes.

### Synthesis of Methanol from Coal Gas

The objectives of this study are to select processes that can convert coal gas to methanol efficiently through literatures and to prove their efficiency by basic

experiments. The ultimate goal of the selected process is to control the power output of the Integrated Coal Gasification Combined Cycle (IGCC).

### **Liquefaction and Characterization of Black Liquor from Pulp Industry**

The objective is to analyze the feasibility of black liquor as additive in coal liquefaction through the investigation of boiling range distribution of liquid product and coal conversion %, according to black liquor addition.

## **III. Contents and Scopes**

### **Experimental Study on the Gasification of Coal and Orimulsion in Drop Tube Reactor**

1. The modification of reactor in the system of gas cooling and char collection
2. Experiments of coal gasification with reaction parameters
3. Measurement of the properties of orimulsion
4. Orimulsion gasifications with the oxygen to coal ratio

### **Destruction of Halogen-containing Organic Wastes by Using Molten Salt**

1. Collection and analysis of domestic and foreign data through literature survey on technologies of halogen-containing organic waste treatment.
2. Literature survey on destruction of halogenated organic wastes using molten salt
3. Reactor design and experiment for the safe process of the treatment of



chlorinated organic wastes

4. Establish process of destruction of halogen-containing organic waste by molten salt

#### **Synthesis of Methanol from Coal Gas**

1. Survey all the developed and the currently being developed methanol synthesis processes through literatures
2. Select two most efficient synthesis processes that can be used in converting coal gas to methanol.
3. Verify the selected process with simulated coal gas

#### **Liquefaction and Characterization of Black Liquor from Pulp Industry**

1. Analysis of black liquor
2. The current status of lignic resources (domestic & imported)
3. Liquefaction of Coal/black liquor mixture at a lab-scale apparatus.
4. Analysis of liquid product and coal conversion.

### **IV. Results and Recommendations**

#### **Experimental Study on the Gasification of Coal and Orimulsion in Drop Tube Reactor**

DTR has been utilized to characterize coal and orimulsion gasification in entrained flow reactor with reaction temperature, ratio of oxygen : steam : coal, and residence time. The reactor was modified in the system of gas

cooling and char collection, it consists of 5cm I.D. and 1 m long alumina tube and the experiment has been proceeded at 1000~1500°C.

1. In the present study, as the temperature increases, H<sub>2</sub> and CO formation has increased due to the endothermic reactions in char-CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O but the ratio of H<sub>2</sub>/CO has decreasing because char-CO<sub>2</sub> reaction is a little more dominated process than that of char-H<sub>2</sub>O. The formation of CO+H<sub>2</sub> shows the maximum around ash fusion temperature, as higher temperature its production rate becomes down. It may have resulted from reducing the characteristics of the reactivity due to restriction by fusion ash.

2. For the influence of oxygen feed rate, CO<sub>2</sub> has gradually increased but CH<sub>4</sub> has reducing. However, CO and H<sub>2</sub> has initially increased and then decreased. For the comparison of equilibrium model with the experimental data, it shows a good agreement below ash fusion temperature. The optimum ratio of O<sub>2</sub>/coal appears to be found in the range of 0.6-0.9 in the present experiment.

3. Steam has turned out to be not influenced to the carbon conversion, but affected to gas compositions. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> has been increased as steam increased, and CO shows the reversed effect on it. Furthermore, H<sub>2</sub> appears to be significantly increased under the condition of existing iron content in ash, known as catalysis.

4. For the influence to the axial distance of the reactor, CO<sub>2</sub> has initially increased, and then going down as char has been converted to CO content afterwhile. Due to the reactivity difference of char-O<sub>2</sub> and char-CO<sub>2</sub> for different coals, oxygen consuming rate or carbon conversion appears to be varied with respect to coals.

5. Because the breakage of emulsion in orimulsion results in the separation of oil with water above 80°C and the high viscosity in low temperature makes the transportation very difficult. Orimulsion was required the temperature ranging from 30 to 80°C for storage and 60°C for transportation. Experiment of orimulsion with oxygen was carried out without the addition of steam.

Experimental results shows that optimum oxygen/coal ratio should be determined at the rage of ash fusion temperature with different coals. And the reactor should be designed adequately to maintain the residence time with the reactivity of coal or orimulsion.

### Destruction of Halogen-containing Organic Wastes by Using Molten Salt

1. Investigate for characteristics of TCA, TCE and PCE which are typically chlorinated solvent
2. Literature survey on the treatment process of halogen-containing organic wastes
3. Design and manufacture of laboratory-scale molten salt destructor
4. Fundamental experiments on the destruction of halogenated organic

wastes by molten salt process

5. Further studies are needed to establish molten salt process of mixed hazardous waste treatment

### Synthesis of Methanol from Coal Gas

The composition of coal gas was much different from that of synthesis gas via steam reforming of natural gas. The ratio of  $H_2/CO$  was less than 1 for coal gas which is not suitable for the synthesis of methanol (stoichiometrically  $H_2/CO = 2$ ). The conversion of feed gas per pass needs to be high for the process that converts this coal gas to methanol efficiently. All the available methanol synthesis technologies were evaluated with this standard and two processes were chosen; a slurry process developed by Chem Systems and Air Products Co. and a liquid-phase process via methyl formate intermediate developed by a team at the University of Pittsburgh.

The liquid-phase process via methyl formate intermediate was further investigated experimentally with the simulated coal gas to find out its applicability of using coal gas and the following results were obtained.

The rate of reaction was increased by 12% when the ratio of inlet  $H_2/CO$  was decreased from 3.8 to 1. However, the further decrease in the ratio of  $H_2/CO$  to 0.5 resulted in the slight decrease in the reaction rate.

The reaction rate increased with the temperature up to 165°C. When the temperature was higher than 165°C, the decrease in the reaction rate was observed, indicating the optimum reaction temperature was 165°C.

The 76% increase in the pressure resulted only the 30% increase in the rate of

reaction, suggesting the pressure increase is not economical way of the process improvement.

In summary, the liquid-phase process via methyl formate intermediate can be developed to a commercial scale methanol synthesis from coal gas once it overcomes the catalyst poisoning by water and carbon dioxide.

### Liquefaction and Characterization of Black Liquor from Pulp Industry

Black liquor from the Kraft pulping process after dissolving the lignin in wood to produce cellulose pulp contains lignin, sodium hydroxide and sulfur compound such as sulfate and sulfide. So, from the previous results, the addition of black liquor is expected to give positive effects on coal liquefaction, but no work has so far been done on the depolymerization of coals using addition of black liquor.

The amount of imported materials related to black liquor was investigated, and the feasibility of using black liquor for enhancement of coal depolymerization through investigation of coal conversion % at various conditions was explored in this work.

- 1) About 380 thousands tons ( above 10 million dollars) of byproduct from pulp industries were imported from USA, Norway, and China, and used in various fields of chemical industry as dispersing agent, emulsion stabilizer or binder.
- 2) The addition of black liquor enhances the coal conversion yield about 38.6%, but the extent of the enhancement is lower than expected values from NaOH/coal and lignin/coal experiments. The NaOH in black liquor seemed to be mostly effective to enhance the conversion of coal. Also,

an addition of the lignin in coal liquefaction process increased the yields of the pyridine extractable in a solid residue after the liquefaction and the conversion of coal. This result showed that the possibility of using black liquor as the low-cost catalysts during coal liquefaction.

- 3) In the experiments with the model compounds of lignin, only phenol gave positive effects on a coal liquefaction yield, despite that each of them is a kind of monophenols. The pyridine solubility of the solid residue from coal liquefaction with phenol was higher than that from experiments with other additives.
- 4) The enhancement of the conversion of coal by the addition of water was not observed in this work. However the gas produced from water addition in coal liquefaction contained higher CO<sub>2</sub>, and the liquid product involved low boiling range components.

# 여 백

# 목 차

요 약 문 .....	iii
SUMMARY .....	xi
목차 .....	xxi
표목차 .....	xxv
그림목차 .....	xxvii
제 1 장 서 론 .....	1
제 1 절 연구 개요 .....	1
1. 개요 .....	1
2. Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구 .....	1
3. 용융염 연소에 의한 폐할로젠 유기용제의 처리 .....	3
4. 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구 .....	5
5. 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구 .....	6
제 2 절 연구개발 목표 .....	8
1. Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구 .....	8
2. 용융염 연소에 의한 폐할로젠 유기용제의 처리 .....	9
3. 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구 .....	9
4. 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구 .....	9
제 3 절 추진전략 및 방법 .....	9
1. Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구 .....	9
2. 용융염 연소에 의한 폐할로젠 유기용제의 처리 .....	9
3. 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구 .....	10



4. 펄프 폐액의 액화 및 특성 분석 연구 .....	10
제 2 장 Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구 .....	11
제 1 절 서론 .....	11
제 2 절 이론적 고찰 .....	13
1. 석탄가스화 반응 .....	13
2. 오리멸전의 특성 .....	19
제 3 절 실험 .....	25
1. 석탄가스화 .....	25
2. 오리멸전 특성 및 가스화 실험 .....	47
제 4 절 결론 .....	51
제 3 장 용융염 연소에 의한 폐할로젠 유기용제의 처리에 관한 연구 .....	53
제 1 절 서론 .....	53
제 2 절 할로젠 폐유기용제의 발생 .....	54
1. 염소계 유기용제의 특성 .....	54
2. 할로젠 폐유기용제의 발생현황 .....	58
제 3 절 할로젠 유기폐기물 처리기술 .....	60
1. 처리기술 개요 .....	60
2. 회수 및 재이용 기술 .....	62
3. 파괴(destruction) 및 소각 기술 .....	66
4. 물리·화학·생물학적 처리기술 .....	75
5. 그밖의 처리기술 .....	79
제 4 절 할로젠 폐유기용제의 MSD 실험 .....	82

1. 개 요 .....	82
2. 실험장치 및 방법 .....	83
3. 결과 및 고찰 .....	86
제 5 절 결 론 .....	89
제 4 장 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구 .....	91
제 1 절 서 론 .....	91
제 2 절 메탄올 제조공정 .....	93
1. 기존의 메탄올 공정 .....	93
2. 현재 진행되는 메탄올 제조 연구 .....	95
3. 석탄 가스화 .....	98
4. 메탄올 제조공정의 평가 .....	100
제 3 절 실험 .....	102
제 4 절 결과 및 고찰 .....	103
1. 온도의 영향 .....	103
2. 압력의 영향 .....	105
3. 합성가스의 조성(H <sub>2</sub> /CO 비율 및 질소의 농도)의 영향 .....	106
4. 액상에서 물의 영향 .....	108
5. 이 공정의 응용 .....	109
제 5 절 결 론 .....	111
제 5 장 펄프 폐액의 액화 및 특성분석 연구 .....	113
제 1 절 서 론 .....	113
제 2 절 바이오매스 자원과 리그닌 .....	115
제 3 절 펄프폐액(흑액) 및 리그닌의 연구 현황 .....	121

1. 연구현황 .....	121
2. 리그닌의 용도 및 펄프폐액 발생량 .....	129
제 4 절 실험 장치 및 방법 .....	134
1. 시료 .....	134
2. 반응 장치 .....	135
3. 실험 방법 .....	136
제 5 절 결과 및 고찰 .....	138
1. 액화 생성물의 분석 .....	138
2. 석탄액화시 흑액 첨가가 액화수율에 미치는 영향 .....	143
3. NaOH를 첨가한 석탄 액화 .....	144
4. 물의 첨가 효과 .....	147
5. 리그닌의 모델화합물의 첨가 효과 .....	149
6. 기타 .....	153
제 6 절 결 론 .....	157
제 7 절 차후의 연구방향 및 제언 .....	158
제 6 장 결 론 .....	161
참고문헌 .....	165

# 표 목 차

<표 2-1> 가열 특성에 따른 반응기별 비교 .....	17
<표 2-2> DTR을 이용한 석탄 열분해 및 가스화 반응(14~24) .....	18
<표 2-3> Orimulsion 성분 표준 분석치 및 표준규격 .....	21
<표 2-4> Orimulsion과 타연료와의 주요성분 비료 .....	22
<표 2-5> Orimulsion 연소시 공해배출 가스 함량 및 선진국 환경 규제치 .....	22
<표 2-6> Analysis of Coals .....	26
<표 2-7> Analysis of ash composition and fusion temperature .....	26
<표 2-8> Analysis of FSI and HGI .....	27
<표 2-9> Drop Tube Reactor에서의 가스화 실험조건 .....	30
<표 2-10> GC의 분석 조건 .....	32
<표 2-11> TCD Factor 값 .....	33
<표 2-12> Carbon conversion and surface area (N <sub>2</sub> -BET) with the reactor length. ....	44
<표 2-13> Orimulsion의 화학적인 특성 .....	47
<표 2-14> Orimulsion의 물리적 특성 및 발열량 .....	48
<표 2-15> 오리멀전 실험의 가스 조성 분석 결과 .....	49
<표 3-1> 주요 염소계 유기용제의 물성 .....	56
<표 3-2> 국가별 TCE 및 PCE에 의한 지하수 오염 현황 .....	57
<표 3-3> 일본에서의 유기용제 의한 수질오염 현황 .....	57
<표 3-4> 유기염소계 화합물에 대한 각종 환경기준 .....	58
<표 3-5> 폐유기용제에 함유된 할로젠족 화합물질 .....	58
<표 3-6> 특정폐기물 발생량 현황 .....	59

<표 3-7> 할로젠 유기폐기물 처리기술 분류 .....	60
<표 3-8> 물리적 성상에 따른 처리기술의 적용성 .....	61
<표 4-1> 현재 상업화된 메탄올 제조 공정의 특성 .....	94
<표 4-2> 현재 개발 중인 액상 메탄올 제조 방법. ....	95
<표 4-3> 현재 상업적으로 조업 중인 가스화장치의 석탄가스의 대표적인 조성파 압력 .....	99
<표 4-4> 합성가스에 포함된 질소의 영향 (150°C, H <sub>2</sub> /CO=2). ....	108
<표 5-1> 대표적인 바이오매스 자원종의 리그닌 함량 .....	116
<표 5-2> 리그닌 제조 방법 .....	117
<표 5-3> 리그닌 용도 .....	129
<표 5-4> 리그닌 수입 현황(통관 기준) .....	130
<표 5-5> 리그닌 수입업체 .....	130
<표 5-6> 시료의 분석결과 .....	134
<표 5-7> 동해펄프의 흑액 분석 결과 .....	135
<표 5-8> 체류시간과 비점과의 관계 .....	141
<표 5-9> 석탄액화에 미치는 흑액 첨가의 영향 .....	143
<표 5-10> 액화시 생성가스의 조성(375oC) .....	144
<표 5-11> 석탄액화시 NaOH 첨가의 영향 .....	146
<표 5-12> 석탄액화시 물 또는 리그닌 첨가의 영향 .....	148
<표 5-13> 물의 첨가가 가스 생성물 조성에 미치는 영향 .....	149
<표 5-14> 모델화합물을 첨가한 석탄 액화 실험 결과 .....	150
<표 5-15> 시료 및 고체잔류물의 pyridine 용해도 .....	150
<표 5-16> 나무의 첨가가 생성가스 조성에 미치는 영향 .....	155

# 그림목차

[그림 2-1] Orimulsion 생산공정도 .....	19
[그림 2-2] 천연 Bitumen과 Orimulsion 점성 비교 .....	20
[그림 2-3] 오리멀전 열량 및 CO <sub>2</sub> 배출량 비교 .....	23
[그림 2-4] 오리멀전과 타 연료의 발전단가 비교 .....	24
[그림 2-5] DTR 가스화 실험 장치 .....	28
[그림 2-6] Gas chromatography의 column 부착도 .....	31
[그림 2-7] 분석을 위한 표준 가스의 전형적인 gas chromatogram .....	32
[그림 2-8] 반응기 위치별 온도분포 .....	34
[그림 2-9] 반응온도에 따른 생성 가스의 조성 변화 .....	36
[그림 2-10] 반응온도에 따른 생성 가스의 H <sub>2</sub> /CO mol ratio .....	37
[그림 2-11] 반응온도에 따른 반응기 출구에서의 미반응 char의 표면적 (N <sub>2</sub> -BET)변화 .....	37
[그림 2-12] 1500°C에서 산소비에 따른 실험에 의한 생성가스 조성치와 평형 모델의 비교 .....	40
[그림 2-13] 1500°C에서 산소비에 따른 생성가스 수율과 가스화 전환율 .....	41
[그림 2-14] 1500°C에서 수증기량 변화에 따른 탄종별 생성가스 조성 .....	42
[그림 2-15] 반응기 길이에 따른 가스 생성량의 변화 .....	45
[그림 3-1] 박막(Thin-film) 증발기 공정 .....	63
[그림 3-2] 다단식 증류 공정 .....	64
[그림 3-3] 수증기 탈기(Steam Stripping) 공정 .....	65
[그림 3-4] MSD의 기본 공정도 .....	67
[그림 3-5] 사용염의 재활용 및 처리 공정 .....	69
[그림 3-6] Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 재순환공정 .....	70

[그림 3-7] Plasma Arc 처리 공정 .....	72
[그림 3-8] 수직형 액주입식 소각로 .....	74
[그림 3-9] APEG 탈염소화 공정 .....	76
[그림 3-10] 해양 소각선 .....	80
[그림 3-11] Plasma Arc 처리 공정 .....	82
[그림 3-12] MSD실험 장치 개략도 .....	84
[그림 3-13] 실험실 규모의 MSD 실험 장치 .....	85
[그림 3-14] Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 용융염 온도에 따른 Cl <sub>2</sub> 발생량 .....	87
[그림 3-15] 용융염 종류별 Cl <sub>2</sub> 발생율 .....	88
[그림 4-1] 반응온도가 반응속도에 미치는 영향 (반응압력 60기압, H <sub>2</sub> /CO=2). .....	104
[그림 4-2] 반응압력의 영향 (반응온도 150oC, H <sub>2</sub> /CO=2). .....	105
[그림 4-3] 합성가스 조성(H <sub>2</sub> /CO)의 영향 (반응온도 150°C, 반응압력 60기압). .....	107
[그림 4-4] 액상에서 물의 영향 (반응온도 150°C, H <sub>2</sub> /CO=2, 반응압력 60기압). .....	110
[그림 5-1] Freudenberg가 제안한 리그닌의 구조 .....	119
[그림 5-2] 하나(A), 둘(B), 또는 세 개(C)의 chemical bonds를 갖는, 리그닌 단위들 간의 결합 .	120
[그림 5-3] 리그닌의 단위 구조인 phenyl propane 간의 가장 일반적인 결합들. ....	120
[그림 5-4] Crosslinking 전(A),후(B)의 primary chains. ....	121
[그림 5-5] 리그닌 분자의 depolymerization의 기구 .....	122
[그림 5-6] 결합에너지를 보여주는 리그닌에서 일어나는 guaiacyl moiety (단위: kcal.mol) .....	125
[그림 5-7] 리그닌 분자의 thermal hydrocracking으로 형성되는 phenoxyl radicals. ....	126
[그림 5-8] 석탄분자와 phenoxyl radicals 와의 반응 .....	126
[그림 5-9] 동해화학의 생산 과정 .....	131
[그림 5-10] 동해펄프의 물질수지 .....	132
[그림 5-11] Kraft cooking chemical의 회수 및 전환 .....	133

[그림 5-12] 반응 장치 .....	136
[그림 5-13] 반응기내 온도 및 압력의 시간에 따른 변화 (석탄 4g, 흑액 41g,테트라린 76g, 반응온도 375°C, 초기압력 200psig) .....	137
[그림 5-14] n-alkanes의 비점과 분자량과의 상관 관계 .....	139
[그림 5-15] n-alkanes의 가스크로마토그래피의 칼럼 체류시간과 비점과의 관계 .....	139
[그림 5-16] n-alkanes의 탄소수와 비점과의 상관 관계 .....	140
[그림 5-17] Aromatic, aromatic-aliphatic 화합물의 분자량과 비점 분포 .....	140
[그림 5-18] Aromatic, aromatic-aliphatic 화합물의 GC 칼럼 체류시간과 비점 분포 .....	142
[그림 5-19] 흑액 첨가시 액화생성물의 비점 분포 .....	145
[그림 5-20] NaOH의 첨가가 액화생성물 비점 분포에 미치는 영향 .....	146
[그림 5-21] 액화생성물의 비점분포에 미치는 물의 첨가 효과 .....	147
[그림 5-22] 액화생성물의 비점 분포에 미치는 모델화합물의 영향 .....	151
[그림 5-23] 석탄액화시 첨가제 사용에 따른 전환을 비교. ....	152
[그림 5-24] 나무를 첨가제로 사용하였을 때의 액화생성물 비점분포 .....	153
[그림 5-25] 석탄액화시 온도에 따른 생성물 분포 .....	154
[그림 5-26] 석탄액화시 반응 온도에 따른 가스 조성 변화 .....	154
[그림 5-27] 석탄/나무 혼합물 액화시 온도에 따른 생성물 분포 .....	156
[그림 5-28] 석탄/나무 혼합물의 액화시 온도에 따른 생성가스 조성 변화 .....	156
[그림 5-29] 개선된 반응 시스템 .....	159



# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구 개요

### 1. 개요

본 사업인 “탄화수소 및 유도체의 전환 특성 연구”는

- Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구.
- 용융염 연소에 의한 폐할로젠 유기용제의 처리
- 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구
- 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구

등 4개의 세부 연구 분야를 갖고 있다. 이들에 대한 각각의 연구사업의 필요성을 각각 나타내면 다음과 같다.

### 2. Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구

석탄/오리멸전 가스화는 연료를 산소(공기)와 수증기와 반응하여 가스를 생성하고 유해가스 성분과 고형물을 제거한후 연료 및 화학물질의 원료로 활용할 수 있는 방법으로써, 원유 및 천연가스를 대체할 수 있는 기술이다. 특히 향후에는 가스화를 통한 복합 발전 시스템에의 적용과 합성 천연가스의 제조 및 연료 전지에서 활용이 기대되고 있다. 석탄가스화를 통한 복합발전 시스템(Integrated Coal Gasification Combined Cycle:IGCC)의 전력 생산 방식은 기존의 미분탄 화력 발전에 비하여 발전 효율이 높고 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> 등에 의한 환경 영향을 줄일수 있다.

가스화 공정은 처리 기술에 따라 다양한데, 분류층 석탄가스화란 연료를 반응성 가스와 동일 흐름(cocurrent flow)으로 이송하여 회분의 용융점 이상의 온도(약 1400℃)에서 가스화 반응을 하는 방법이다. 석탄입자 크기를 200mesh이하의 미세 분말이나 액상의 오리멀전을 수증기, 산소와 함께 반응기에 공급하면 반응기 내에서 석탄과 기체가 현탁 상태로 존재하게 된다. 짧은 체류시간(0.4 ~ 1sec)이내에 가스화 반응이 이루어지므로 전환율을 높이기 위해서는 연료와 반응물간의 균일한 혼합이 이루어져야 하고, 다른 반응기보다 높은 온도를 유지하는 것이 필수적이다. 분류층 가스화 방법은 고온에서 반응해야 하는 어려운 점에도 불구하고 다양한 탄종에 적용이 가능하며, 고온에서 형성된 slag는 dry ash보다 용출 성분(leachable component)이 적은 안정성을 지니고 있다. 빠른 가스화 반응으로 이루어지기 때문에 분류층가스화 방법을 발전 시스템에 이용하는 경우 downstream의 부하 변동에 민감하게 대처할 수 있다. 상업적인 규모의 분류층 가스화 장치의 대표적인 것은 PLENFLO, Shell과 Texaco 공정이 있다.

현재까지의 연구방향은 반응물질의 반응기의 형태와, 공급방식에 따른 혼합 특성을 개선하고 온도에 따른 석탄이 생성가스와 slag로의 변화특성을 파악하여 가스화 전환율을 증대하며, 반응기의 신뢰성을 증가시키기 위한 연구가 활발히 진행중이다. 신뢰성 있는 석탄가스화 기술의 개발과 최적 조건의 선정을 위하여 지금까지의 연구는 탄종별 공급량, 반응물비, 온도, 체류 시간에 따른 전환율 및 가스 조성의 특성과 고온에서의 slag 처리 및 첨가제 투입에 의한 slag 처리 온도를 낮추는 연구가 이루어지고 있다.

한편 오리멀전은 석탄과 석유의 중간 물질에 해당되는 Bitumen에 물과 유화제등의 안정제를 첨가하여 수송이 가능한 에멀전 형태의 새로운 연료 제품이다. 동부 베네쥬엘라의 bitumen 총 매장량은 1,860억톤으로 추산되며, 현재의

기술로 채굴 가능한 가채 매장량을 25%로 볼때, 410억톤에 달한다. 이 가채 매장량은 현재 Saudi Arabia에 확인된 석유 매장량 보다 많은 것으로 평가되고 있다.

정제된 bitumen은 물과 유화제등의 안정화 첨가제를 섞어 오리멀전을 생산하게 된다. 오리멀전은 국제 시장에서 석유와 같이 OPEC의 쿼터에 제한을 받지 않아 수요만 있으면 생산에 제약을 받지 않으므로 수송 저장등에 있어서 석탄과 비교할 때, 가격 및 운송이 용이하다. 따라서 향후 석탄 및 석유, 천연가스의 대체 연료로 각광을 받을 것으로 기대되고 있다.

DTR의 특성은 소량의 시료로 외부 가열방식에 의한 가스화 단위 반응 실험 및 석탄과 가스화 반응물의 투입에 의한 온도 및 반응물비의 영향을 정확하게 조절함이 가능하고 반응기 전체에 걸쳐서 고른 온도 분포를 형성할 수 있다. DTR을 활용하여 석탄가스화 반응에 영향을 주는 요소인 공급방식(건식, 습식), 온도, 반응물 비, 체류시간과 융점강하를 위한 첨가제 투입에 따른 결과를 실험을 통하여 파악한다. 실험결과는 생성가스의 농도 분포, 가스화 반응전환율과 슬래그의 형성 특성이 주된 관심사로 보여지며, 이러한 실험을 통하여 석탄가스화 반응의 특성과 적합한 가스화 반응 영역을 제시하고, 반응물과 온도에 의한 가스화 특성을 파악하고 탄종에 따른 석탄가스화 반응의 최적조건을 선정하고자 한다.

### **3. 용융염 연소에 의한 폐할로겐 유기용제의 처리**

최근 폐기물의 관리법이 특정폐기물과 일반폐기물로 분류 함에따라 과거에는 폐유로 관리하여 오던 폐유기용제가 폐유와는 별도로 규제 관리토록 하였다. 뿐만아니라 부적정처리시 인체와 환경에 유해하다고 판단되는 폐유기용제류를 할로겐족과 비할로겐족으로 구분하여 할로겐족의 경우 Dichloromethane등 15종

으로 세분하여 관리토록 하고 있다.

할로젠 유기용제중 특히 수요가 많고 환경오염 측면에서 중요한 할로젠 유기용제로는 TCA(1,1,1 trichloroethane), TCE(Trichloroethylene), PCE(Perchloroethylene)을 들 수 있다. 이들은 다른 유기용제에 비하여 가격이 저렴하고, 용해력 및 세정력이 우수하고 인화성이 없기 때문에 석유계 용제를 대체하여 반도체 공업, 자동차 공업 및 섬유공업의 세정제로 부터 잉크, 도료, 접착제등의 일반용제나 화학공업의 추출용제등 이용 범위가 넓다.

그러나 이와 같은 염소계 유기용제는 발암성이나 생물변이원성 대상물질로 논란이 대두되고 있어, 국내 및 선진 외국에서는 염소계 화합물에 대한 수질 기준, 대기질 기준, 폐기물처리기준등을 설정하여 배출 규제를 강화 하고 있는 실정이다.

따라서 할로젠족 용제 규제강화에 따른 파급 효과를 최소화하기 위하여는 대체물질의 개발 및 폐유기용제들의 적정처리 기술개발은 필수적이라 할수 있다.

현재 사용되고 있는 폐유기용제의 처리 방법으로는 고온소각공정 및 증류,증발 공정에 의한 재활용이 대부분이며, 할로젠 폐유기용제의 경우 대부분 고온소각공정에 의존하고 있는 실정이다. 그러나 할로젠 유기용제의 고온소각처리 방법은 할로젠 물질의 화염 억제 효과, 연소를 위한 다량의 산화제 사용불가능, 소각과정에서 Phosgene 이나 Cl과 같은 유독가스가 발생에 따른 대기오염 방지시설에 많은 투자에 따른 처리비용의 고가라는 문제점이 있다.

반면, 용융염 연소방법은 증가추세에 있는 유기폐기물의 소각을 위하여 최근에 개발된 신 기술로서, 연소공정에 용융염을 사용함으로써 연소과정에서 발생되어지는 유독성 원소들과 용융염이 반응하여 안정한 무기염 형태로 잔류하게 됨으로 연소와 동시에 유독가스를 처리하게 되어 오염제어설비가 필요 없게 된다. 이러한 용융염 소각 방법의 장점으로는 대상물질의 완전연소, 대기오

염 방지설비의 불필요, 일반적인 소각 방법 보다 낮은 온도에서의 운전등을 들수 있다. 현재 용융염 연소 관련 연구에 대하여 보고 되어진 국내 실적은 없으며, 미국의 Lawrence Livermore National Lab.에서 활발한 연구가 수행중에 있다.

#### 4. 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구

열효율이 뛰어나고 공해처리가 거의 완벽한 석탄가스화 복합발전 기술(IGCC)에서 부하 변동에 대처하기 위해 석탄 가스화로부터 생성된 합성가스(일산화탄소와 수소의 혼합물)를 유기 화합물로 변화시켜서 저장하고, 과부하시 이들을 다시 합성가스로 전환시켜 가스터빈에서 증가된 전력을 생산하는 방법이 Texaco등에서 연구되고 있다.

이 유기화합물은 합성가스로의 재전환이 용이해야하며 연료나 기초 화학 물질로 부가가치가 높은 것이 바람직하다. 현재 상업적으로 합성가스로부터 탄화수소 등을 제조하는 방법은 크게 Fischer-Tropsch 반응으로 메탄부터 wax까지 여러 종류의 분자량이 다른 탄화수소를 제조하는 것과 메탄올을 직접 제조하는 방법이 있다. Fischer-Tropsch 반응으로 생성된 탄화수소는 수증기 개질이나 부분 산화 등을 이용하여 합성 가스로 재전환할 수 있으나 이 반응이 고온에서 일어나고 많은 에너지가 필요한 단점이 있다. 이에 비해 메탄올은 직접 분해나 수증기 개질을 통해 비교적 낮은 온도에서 합성 가스로의 전환이 용이하고 연료로 직접 사용할 수 있으며, 초산, MTBE등의 기초 물질로 그 이용도가 큰 장점이 있다.

현재 상용화된 메탄올 제조공정은 ICI사와 Lurgi사에서 개발된 구리-주석 계의 촉매를 이용한 기상반응 방식이다. 이들 공정에서는 메탄올 제조반응( $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ )이 발열반응이어서 구리촉매의 소결로 인한 촉매활성 저하를

방지하기 위해 합성가스의 일회 전환율을 10~12%로 제한하고 전환되지 않은 합성가스를 재순환 시키므로 많은 에너지가 소비된다.

메탄올 제조반응이 IGCC에 사용되려면 합성가스의 일회 전환율을 높고 공정이 간단한 방법이 절대적으로 유리하다. 합성가스의 일회 전환율을 높이기 위해 현재 연구되고 있는 메탄올 제조공정으로는 (1)Chem Systems와 Air Products사의 용매를 이용하여 반응열의 분산이 용이하도록 한 슬러리공정, (2)Topsoe사의 trickle bed 반응기 공정, (3)피츠버그 대학에서 개발된 메틸포메이트 중간체를 이용한 액상공정, (4)Brookhaven 국립연구소에서 개발된 균질촉매 액상공정 등이 있다. 이 공정들은 합성가스의 일회 전환율이 26%-100%로 알려져 있다.

이 공정들의 각 특성을 비교하여 각 공정이 석탄가스화 발전 기술에 어느 정도 적용가능한가를 조사할 수 있다. 예를 들어, 여러 가지의 석탄 가스화 공정에 따라 다른 조성의 합성가스 ( $H_2/CO$  등)의 사용가능성이나, 이산화탄소나 질소 등의 불순물에 대한 반응성의 저하 등을 고려하여야 한다.

본 연구에서는 여러 종류의 석탄가스화 공정으로부터 생산된 합성가스의 온도, 압력 및 조성 등에 따라 위에 열거한 4 가지의 공정의 적용가능성을 문헌을 통해 검토하여 1-2개의 공정을 선별할 것이다. 이 선별된 공정은 모사된 합성가스를 이용하여 기초 실험을 하여 현재 실험실 상태의 공정(스케일업이 어려운 슬러리 반응기 등)을 발전시설에 이용가능한 공정(trickle bed 반응기 등)으로 변환 가능성을 검토한다.

## 5. 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구

펄프폐액인 black liquor중에는 석탄액화에 좋은 영향을 주는 리그닌, NaOH, Sulfur 성분이 포함되어 있다.

석탄의 액화란 수소함량이 적은 석탄(수소/탄소 <1)에 수소를 첨가시켜 원유

와 비슷한 상태(수소/탄소>1.5)로 만들어 준다는 것을 의미하며, 고온(400~460 °C)과 고압(100~280기압)이 필요하다는 것이 일반적인 연구 결과이다. 수소 공급을 위해서는 기체상 수소 또는 테트라린과 같은 수소공여용매를 사용하는 데, 이때 수소전달속도의 촉진 또는 석탄결합의 분해를 촉진하기 위하여 triflic acid 또는 iodine과 같은 촉매를 사용하기도 한다. 최근에는 phenolation에 의한 석탄액화에 관한 review가 발표되었는데, 석탄은 425°C 정도의 고온에서 페놀에 의해 분해(depolymerization)될 수 있으며, BF<sub>3</sub>와 같은 촉매를 쓰면 100°C에서도 페놀에 의해 분해되는 등, 페놀이 수소의 효율적 이용을 촉진하고 다른 hydrogenation 및 hydro-cracking 반응에 도움을 주는 것으로 발표되고 있다. 이러한 페놀과 같은 방향족 화합물의 값싼 공급원이 될 것으로 여겨지는 것이 바로 리그닌인데, 풍부하면서도 재생가능한 바이오매스 자원의 15-25%를 차지하고 있으며, 구조상 방향족과 산소분자가 복잡하게 결합되어 있는 열가소성 물질이기 때문에 물리화학적으로 처리하면 저분자량 페놀류 화합물로의 전환이 용이한 것으로 알려져 있다. 따라서 리그닌을 석탄 액화 과정에 투입하면 액화의 수율이 미 첨가의 경우보다 20%보다 증가하며, 품질 개선에 도움을 준다고하는 연구결과가 최근 발표되고 있음은 그리 놀라운 일이 아니다.

리그닌은 주로 셀룰로오스를 이용하고자 하는 펄프 및 제지공업에 있어 부산물의 형태로 생산되고 있는데, 바이오매스자원의 종류에 따라서 적게는 3%, 많게는 33% 정도까지 함유되어 있어 목재성분중 셀룰로오스 다음으로 풍부한 물질이다. 리그닌은 제조 방법과 원료에 따라 다른 조성과 특성을 갖는데, 제조방법은 대략 4가지가 있는데, 현재 상용되고 있는 리그닌의 주공급원은 펄프공업으로서 미국의 경우 연간 약 2천만톤의 Kraft 리그닌이 생산되고 있으나, 대부분 펄프공업 자체의 보일러 연료로 소비되고 있다. 이는 리그닌의 약 6,300 kcal/kg에 달하는 높은 열량때문인데, 리그닌의 활용가치에 따라 연료이

외로의 사용은 늘어날 것이다.

리그닌 첨가에 의한 석탄 액화수율 및 품질 향상 연구는 아직 기초 연구단계에 불과하고, 리그닌이 펄프 폐액인 black liquor를 분리농축하여 생산되기 때문에 생산 단가가 높아 석탄액화 첨가제로 사용하기에는 경제적인 문제가 있다. Black liquor 자체를 직접 액화하여 oil을 얻고자 하는 연구가 수행된 바 있는데, CO, H<sub>2</sub> 등 환원가스는 oil-like product의 수율을 높여주며, 유기상의 대부분은 black liquor중의 lignin성분에서 연유된 것이다. 석탄 액화는 환원성 분위기에서 행해지는 만큼, 그리고 black liquor에는 석탄 액화 수율을 높여줄 수 있는 성분인 NaOH 등도 다량 함유되어 있다는 점을 감안한다면, 석탄액화 시 black liquor를 첨가한다면 액화수율 향상에 도움을 줄 수 있다. 그러나, black liquor 첨가시 실제 액화반응상에 나타나는 문제 특히 액화 생성물중에 함유된 유황성분에 대한 검토가 필요하다.

현재의 연구 결과를 보면 elemental sulfur는 NaOH에의 coal 용해를 돕는다는 보고도 있으나, 액화생성물중에 유황성분이 포함되어 있으면 악취의 원인이 될 수 있음도 간과할 수 없다. 본 연구에서는 black liquor의 석탄액화 첨가제로서의 가능성 뿐만 아니라 여러가지 화학원료로서의 이용가능성을 체계적으로 연구 조사하고자 하였다.

## 제 2 절 연구개발 목표

### 1. Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멀전 가스화 연구

Drop Tube 반응기를 활용한 가스화 실험을 통하여,

- (1) 반응물 비와 온도에 따른 가스화 반응의 최적 조건 파악
- (2) Ash의 조성과 첨가제 투입에 따른 가스화 반응 특성 실험



## 2. 용융염 연소에 의한 폐할로겐 유기용제의 처리

- (1) 할로겐 폐유기용제의 적정처리
- (2) Molten Salt Combustion 기초 기술 확립
- (3) Lab. Scale 용융염 반응장치 개발

## 3. 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구

석탄 가스화로 생성된 합성가스를 효과적으로 메탄올로 전환시킬 수 있는 공정선택과 기초 타당성 실험조사를 목표로 한다. 특히 석탄 가스화 복합 발전의 에너지 저장을 주 공정 목표로 한다.

## 4. 펄프폐액의 액화 및 특성분석 연구

Black Liquor의 성상 분석 및 직접액화에 의한 특성 분석 연구

# 제 3 절 추진전략 및 방법

## 1. Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멀전 가스화 연구

1. Drop tube 반응기를 가스화 반응조건을 유지할 수 있도록 개조 (온도유지, 체류시간,공급방식, 냉각및 미반응물 회수 장치)
2. 반응기 내부에서의 효과적인 혼합 방법을 Cold unit에서 실험
3. 석탄 및 오리멀전의 가스화 실험
4. 실험결과를 제시된 모델과 비교한다.

## 2. 용융염 연소에 의한 폐할로겐 유기용제의 처리

1. 미국의 Lawrence Livermore National Lab. 및 Rockwell International Corp. 등과의 정보교환을 통한 현재 진행중인 신기술을 파악하고 현

- 지 연구책임자와 협력을 통해 연구기반을 조성한다.
2. 국내의 염소계 유기용제의 사용실태를 파악한다.
  3. 각종 할로젠 유기용제와 반응하는 염을 조사하여 적정 반응염을 도출한다.
  4. 반응염의 분석을 통하여 MSC를 design한다.
  5. 연소조건 별 반응기구를 해석한다.
  6. 실험data 및 분석 data를 해석하여 MSC 기초기술을 확립한다.

### **3. 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구**

1. 석탄가스를 이용하는 관점으로 메탄올 제조공정을 검토
2. 이 조건을 최대로 충족시키는 메탄올 공정 선별
3. 석탄가스와 비슷한 조성의 기체를 이용하여 공정 실증

### **4. 펄프 폐액의 액화 및 특성 분석 연구**

1. 관련업체의 협조에 의한 시료채취 및 분석
2. 수출입 통계로 본 리그닌 수입 이용 실태
3. 소형 고압반응조에서의 액화실험
4. 액화생성물 분석기법 조사 및 생성물 분석

## 제 2 장 Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리털전 가스화 연구

### 제 1 절 서 론

석탄 가스화를 이용한 저열량 가스( $\text{CO}+\text{H}_2$ )를 생성하여 이를 발전용으로 사용하는 새로운 방식의 발전 개념이 제시된 후, 지구 온난화 방지와 환경 보전을 위하여 석탄가스화 복합 발전(IGCC: Integrated coal Gasification of Combined Cycle)에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 발전 방식에서의 석탄 가스화 방법은 미분탄( $74\mu\text{m}$ 이하)을 반응성 가스와 동일한 흐름(cocurrent flow)으로 이송하여 회분의 용융점( $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ ) 이상의 온도에서 가스화 반응을 하는 분류층(entrained flow) 반응기로써 고온에서 반응조건을 조성하기 위하여 종전의 낮은 온도에서 반응하는 dry ash 방법보다 수증기량( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ )을 낮게 유지하는 특성을 지니고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 반응에 의한 생성가스는 미반응  $\text{H}_2\text{O}$ 량이 작아지며, CO shift 반응 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )이 억제되어  $\text{CO}_2$ 의 생성량이 적어진다. 결과적으로 이러한 반응기에서의 특징은  $\text{H}_2$ , CO의 생성량이 많게 되고,  $\text{CH}_4$ 를 주성분으로 하는 가스화 방법보다 낮은 열량을 지니는 석탄 가스를 생성하게 된다. 전력 생산에서는 이를 가스터빈에서 연소하여 발전효율을 향상시키며,  $\text{H}_2$ 와 CO는 합성하여 메탄올 등으로 이용될 수 있다.<sup>2)</sup>

석탄가스화에는 여러 가지의 단위반응이 관여하고 있고 이와 같은 단위반응에 대한 연구는 오랫동안 계속되고 있지만 석탄가스화 반응은 석탄의 성상 및 석탄의 생성 과정에 따른 여러 가지 요인에 의해 영향을 받으므로 기존에 제안된 반응 특성을 모든 종류의 석탄에 일반적으로 적용시키기는 어렵다. 최근

Brown등<sup>3)</sup>은 소규모 실험으로 상업화 규모에서의 성능을 예측할 수 있는 가능성을 보여주고 있는데, 실험실적인 규모로의 분류층 석탄가스화의 실험은 주로 H<sub>2</sub>와 CO를 생성할 목적으로 탄종에 대한 반응조건의 영향을 평가하기 위하여 여러 연구가 이루어지고 있다.<sup>4)-10)</sup>

오리멀전(Orimulsion)은 영국의 BP사가 개발하고 베네주엘라의 Bitumens orinoco S.A.(Bitor)사의 특허에 의해 생산된 제품으로서 Bitumen과 물의 에멀존 상태의 새로운 연료제품이다. 동부 베네주엘라의 Bitumen 총 매장량은 1,860억톤으로 추산되며, 현재 기술로 채굴 가능한 가채 매장량을 약 22%로 볼 때, 410억톤에 달한다. 이 가채 매장량은 현재 Saudi Arabia에 확인된 석유 매장량보다 많은 것으로 평가되고 있다. 정제된 Bitumen은 물과 유화제 등의 안정화 첨가제를 섞어 오리멀전(Orimulsion)을 생산하게 된다.<sup>11)</sup> 오리멀전(Orimulsion)은 국제 시장에서 석유와 같이 OPEC의 쿼터에 제한을 받지 않아 수요만 있으면 생산에 제약을 받지 않으므로 수송 저장 등에 있어서, 석탄과 비교할 때, 가격 및 운송 등의 용이하다. 따라서 향후 석탄 및 석유, 천연가스의 대체연료로 각광을 받을 것으로 기대되고 있다.

본 연구에서는 DTR(Drop Tube Reactor)를 이용하여 반응 조건에 따른 가스화 특성을 파악하고자 하였는데, DTR은 Badzihoch등<sup>12)</sup>이 처음으로 개발한 이래, 석탄의 반응성을 측정하기 위한 일반적인 장치로 사용되고 있다.<sup>13)</sup> 이러한 장치의 특성은 짧은 체류시간 및 고온에서의 일정한 반응 조건 유지가 가능하다고 알려져 있으나<sup>12)</sup>, 반응후 생성되는 가스와 미반응 탄소 또는 ash를 회수 및 냉각을 위한 collection probe 사용시 slag등이 용착되는 점이 고온에서 적용하기 어려운 문제를 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여, DTR의 가스 및 char의 냉각 시스템을 변형한 Entrained Flow Reactor를 이용하여, 온도 및 반응물 비와 체류시간에 따른 석탄가스화 반응 특성을 파악하고자 하였다.

## 제 2 절 이론적 고찰

### 1. 석탄가스화 반응

석탄 가스화에 대한 이해를 위해서는 가스화 반응에 대한 정확한 반응 메커니즘 및 반응 속도 식이 필요하고 석탄 또는 char 단일 입자의 기-고 반응 해석이 이루어져야 하며, 가스화 반응기에 맞는 모델이 설정되고 해석되어야 한다. 석탄 가스화 반응은 열분해 후 휘발분의 탈착 현상으로 복잡한 기공구조를 갖는 char가 형성되고, 이러한 고체 반응물과 외부 가스 상으로부터 반응성 가스가 확산, 기공 내부로 침투한 후 화학적인 반응이 진행되는 복잡한 형태의 기-고 반응이다. 따라서 석탄 가스화 반응 시에는 석탄의 건조, 열분해에 의한 휘발성 가스 배출 및 char생성, 연소 및 char의 가스화 전환 반응등 복합적인 반응이 일어난다. 이 과정에서 열분해와 연소 반응은 매우 급속하게 일어나는 반면 char의 전환 반응은 가장 느리게 일어난다. 따라서 char의 반응이 주로 전체 가스화 반응속도를 결정하게 되고, 석탄 가스화 장치의 크기와 석탄 처리 및 가스 발생량을 결정하는 주요한 인자가 된다. char의 반응성은 석탄의 물리 화학적인 요인으로써, 표면에서의 화학적인 특성과 char의 내부 표면적, 평균 기공 크기, 기공 크기 분포 등에 따라 달라진다. 특히 char 입자내의 기공 표면적과 평균 기공 크기는 밀접한 관계를 가지고 있으며, 입자 내부로 이어지는 기공의 크기가 충분히 커서 잘 발달된 char인 경우에는 기공 깊이까지 반응물이 확산될 수 있으므로 입자내의 기공 크기와 면적에 따라 가스화 반응 속도가 좌우된다.

## 가. 가스화 반응과 열역학적 개념

### (1) 가스화 반응

석탄 가스화시, 관여하는 반응으로서는 열분해(건류), 부분산화, 수성 가스화, 발생로 가스화등의 여러 반응이 있으며, 이 반응을 통하여 석탄은 CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, COS, H<sub>2</sub>S, 미반응 탄소등이 생성되며, 이는 연료용 가스나 합성용 가스로 전환되어 사용된다. 이에 관여하는 가스화 반응식을 열거하면 다음과 같다.

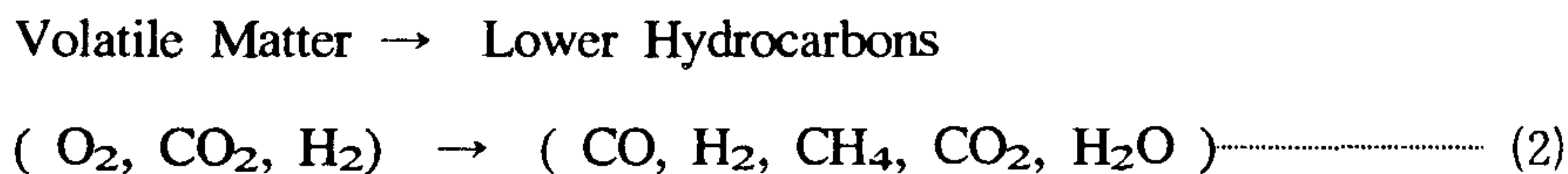
가스화 반응기 내부에서는 이러한 반응들이 다음과 같은 형태로 연속적이거나, 함께 일어나 석탄의 대부분이 가스화되고 일부는 소량의 타르나 미반응 탄소 혹은 회분의 형태로 반응기 밖으로 배출 된다.

#### ① 석탄의 열분해/탈휘발화 반응



가열에 의해 생성되는 휘발분은 탄화수소로 구성되는 가스와 Tar등(H<sub>2</sub>, C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>등)의 복합적인 물질로 구성되며 Char는 주로 고정탄소, 회분과 미발생된 휘발분으로 구성되어진다.

#### ② 가스상에서 휘발분의 분해 및 반응



#### ③ 탄소와 휘발분중 수소의 산화반응





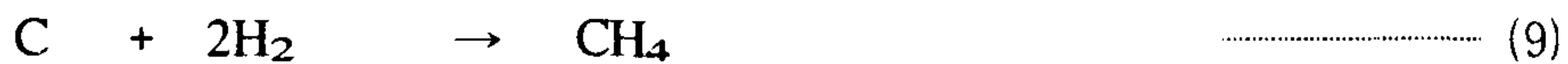
④ CO, H<sub>2</sub>O와 탄소의 가스화 반응



⑤ CO 전환 반응



⑥ 압력,온도에 따라 휘발분의 수소화 및 탄소의 메탄화 반응



(2) 가스화 반응의 열역학

탈휘발화 반응 (1)은 일반적으로 석탄입자가 가스화기 내에서 가열되는 속도에 따라 매우 빠르게 일어나는 반응으로 350℃ 이상의 온도에서 일어난다.

(3), (4)의 연소 반응도 매우 빠르게 일어나는데, 이것은 Char의 가스화 반응에 필요한 열을 공급하게 된다.

Char와 수증기, CO<sub>2</sub>와의 반응은 고온, 저압에서 유리하게 이루어지는 흡열반응이며, 수소화 가스 반응은 고온, 고압에서 잘 이루어진다.

(6)은 가스화에서 가장 중요한 수성가스 반응으로 화학평형상 고온, 저압에서 활발히 일어나므로 Char의 가스화는 수증기 존재하에서 고온에서 반응 시키지 않으면 안된다.

(5)는 고온의 가스화 반응기 내에서 CO<sub>2</sub>의 환원 반응, 즉 발생로 가스 반응인데 수성 가스화 반응과 같이 고온,저압의 조건에서 유리하며 900℃ 이하에서는 거의 일어나지 않는다.

(9)식은 Char의 수소에 의한 메탄화 반응이며,am 연료용 가스 제조시 CH<sub>4</sub>를 다량 생산할 수 있으며 저온, 고압에서 수소분압이 높은 조건을 필요로 하며, 고온가스화의 경우에는 이 반응 속도가 감소된다.

(7)은 균일계 CO의 전환 반응으로 H<sub>2</sub>를 생성하며, (8)반응은 가스화 반응기 내에서보다 생성가스의 고에너지화를 위한 2차 처리 반응에서 중요한 역할을 한다.

(3)은 (1), (2), (5), (6)의 흡열반응에 필요한 열을 공급하기 위한 주 발열(연소)반응이다. 반응성이 다른 석탄에 대해 동일 반응 조건하에서 온도 분포가 달라지면 화학평형에 따른 전환율이 달라질수 있게 되므로 이러한 요인은 반응기 설계와 운전시 파악되어야 할 변수이다.

#### 나. 반응기 형태에 따른 가스화 반응

Char의 물리 화학적인 특성은 열분해 과정시 가열속도, 온도, 시간과 반응성 가스에 영향을 받으며, 석탄의 고유 물성인 등급과 형태에 따라 달라진다. 이러한 반응 조건은 열분해 생성물의 수율과 char의 특성에 영향을 주며, 결과적으로 가스화 반응의 최종 생성물의 조성 및 양에 영향을 주게 된다.

석탄 입자가 가열되어 623~673K 정도의 온도에 이르면 수소성분이 많은 휘발분이 방출되기 시작하여 1200K의 높은 온도에 장시간 노출되면 전량의 휘발분이 방출되고 흑연에 가까운 탄소성분과 회분에 해당하는 물질만 남게 된다. 분류층 반응기에서의 석탄가스화는 1,200℃ 이상의 온도에서 짧은 체류시간인 0.4초 이내에 전체 반응이 완료되므로, 초기 단계의 char와 휘발분의 현상을 이해하기 위해서는 석탄을 저속으로 가열시키는 것보다 많은 비율의 휘발분이 생



성될 수 있다는 특징을 지닌 고온, 급속 열분해 반응이 많이 활용되고 있다. 석탄의 특성을 분석하기 위하여 사용하는 휘발분 조성을 구하는 고정층 방법 (ASTM 방법 등)은 저속 가열에 해당하므로 실제의 가스화 공정에 비하여 상당히 느리다. 일반적으로 사용되는 있는 가열방법은 <표 2-1>과 같다.

<표 2-1> 가열 특성에 따른 반응기별 비교

Reactor	Residence time(s)	Heating rate(K/s)	Max.temp (K)	Pressure (atm)	Remarks
ASTM proximate analysis	420	15~20	950	1	FC,VM analysis, coal classification
Heated grid	1~	1~5,000	1,800	Vac~69	max.temp is variable with wire material, captive sample
TGA	10~	~5	1,800	Vac~2	slow heating
Drop tube	0.1~4	104~105	1,973	1~60	pulverized coal
Laser heating	0.5~1	104~106	2,273	1	pulverized coal
Curie point heating	0.5~5	1~5,000	1,300	1	ferromagnetic material

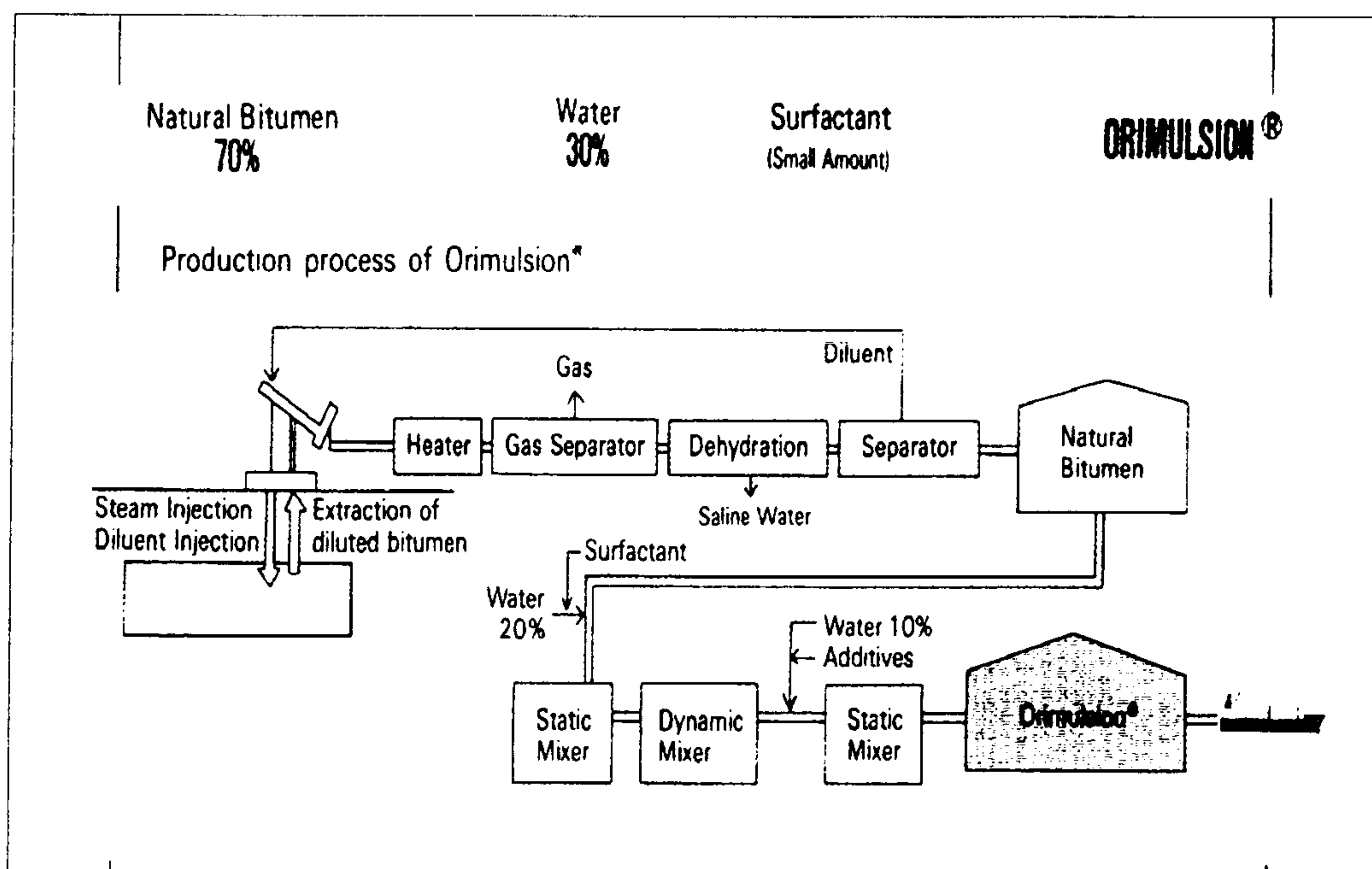
가열 방식에 따른 특성을 고려할 때 분류층 가스화시 열분해의 특성을 적용하기 위하여, 급속 가열, 고온, 짧은 체류 시간, 석탄 입자의 불균일성을 비교적 극복할 수 있는 충분한 시료량을 만족시키는 반응기는 Drop tube reactor로 파악되어 이를 활용하기로 하였으며, 또한 실제 규모의 가스화 반응기에 관련된 data를 도출하는데 효과적으로 사용할 수 있을 것이다. DTR을 이용한 석탄가스화 반응 현황은 <표 2-2>와 같다.

<표 2-2> DTR을 이용한 석탄 열분해 및 가스화 반응<sup>(14~24)</sup>

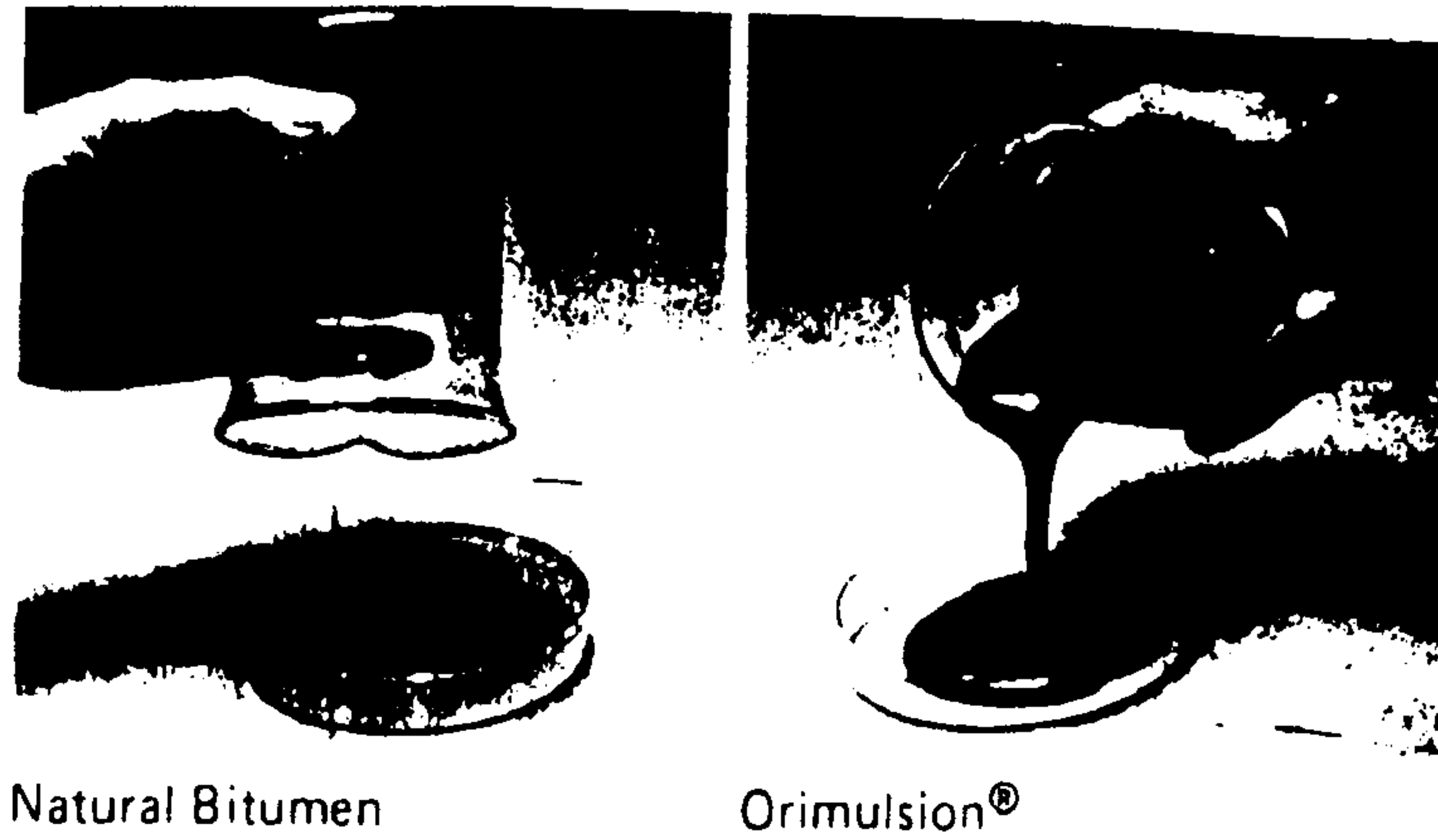
Authors	Coal	Feed Rate (g/min)	residence time (sec)	Temp. (°C)	Heating Rate (°C/s)	Gas	Particle Size (μm)	Remarks
Badzioch and Hawksley(1970)	Bituminous ~ Semianthracite	0.25 ~ 0.5	0.03 ~ 0.11	400 ~ 1000	25,000 ~ 50,000	N <sub>2</sub>	11 ~ 73	Reactor: φ <sub>i</sub> =50, L=950 V <sub>p</sub> = 1~2 s.l./min V <sub>s</sub> = 40 s.l./min V <sub>suction</sub> =14 s.l./min U=160~290 cm/sec
Nsakala et al (1977)	Lignite	0.5	0.03 ~ 0.3	810	8000	N <sub>2</sub>	5 ~ 180	Reactor: φ <sub>i</sub> =51, L=580 V <sub>p</sub> =2 s.l./min, V <sub>s</sub> =30 s.l./min V <sub>suction</sub> =14 s.l./min U=102cm/sec, Re=440
Scaroni et al (1981)	Lignite	1.0	0.05 ~ 0.4	700 ~ 1000	10000	N <sub>2</sub>	41 ~ 201	V <sub>s</sub> /V <sub>p</sub> =16.7~12.5 Coal load(wt.%)=2.2~2.9 U=112cm/sec
Solomon et al (1982)	Bituminous, Subbituminous Lignite	2 ~ 3	0 ~ 0.7	1650	-	N <sub>2</sub> , He	11 ~ 73	Reactor: L=740 V <sub>p</sub> =1 s.l./min V <sub>s</sub> =25~40 s.l./min U=100 cm/sec FT-IR gas detection
Nsakala et al (1982)	Bituminous	0.055 ~ 0.095	-	982 ~ 1537	-	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	11 ~ 73	Reactor: φ <sub>i</sub> =51 P <sub>CO2</sub> =0.15, 0.3, 0.6 atm P <sub>O2</sub> =0.03 atm Syringe pump feeder Ash tracer and CO methods
Guo Shu-cai and K.Hedden (1982)	Lignite	1.0 ~ 2.0	0.7	1,500	-	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub>	100	Reactor: φ <sub>i</sub> =50, L=700 Overall gasification
Maloney and Jenkins(1984)	Bituminous	0.5	0.025 ~ 0.25	800 ~ 1000	1000 ~ 30000	N <sub>2</sub>	62	V <sub>p</sub> =1.26 s.l./min(3mol%) V <sub>s</sub> =40.8 s.l./min
Morgan and Jenkins(1986)	Lignite	0.5	0.025 ~ 0.253	700 ~ 900	1000 ~ 30000	N <sub>2</sub>	38 ~ 180	U <sub>p</sub> =121~146 cm/s U <sub>s</sub> =79~101cm/s Re=670~621
Syuntaro Koyama et al (1986)	Bituminous	3 ~ 5	-	1400 ~ 1600	-	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub>	74	Effect of oxygen and temp. O <sub>2</sub> /Coal = 0 ~ 1.4(wt.%)
Abi Ei-Samed et al(1990)	Bituminous Subbituminous Anthracite	1.0	-	850 ~ 1300	variable with combustion	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	55 ~ 80	Reactor: φ <sub>i</sub> =40, L=1800 P <sub>O2</sub> = 0.01~0.09 atm Fluidization feeder Intrinsic activation energy
Ming-ShingShen et al(1991)	Oil shale	0.066	-	700 ~ 852	-	N <sub>2</sub>	4.2, 70, 79	Reactor: φ <sub>i</sub> =50, L=550 V <sub>p</sub> =0.4 s.l./min, V <sub>s</sub> =13.01 s.l./min

## 2. 오리멀전의 특성

오리멀전 생산은 천연 Bitumen에 증기와 회석제 등을 첨가하여 Bitumen Well에 넣어 석유시추와 유사한 과정을 거쳐 지상으로 끌어올린 후 정유공장에서 탈수, 탈염 및 가스성분의 제거 공정을 거치면서 천연 Bitumen 70%, 물 30% 비율로 혼합한 후 에멀전 상태를 위해 Surfactant 및 Boiler의 Fouling을 방지하기 위해 Magnesium Salt를 첨가 후 Static 및 dynamic혼합기를 거쳐 에멀전 상태의 Orimulsion을 생산하게 된다.<sup>(33)</sup> [그림 2-1]에 개략적인 생산 공정을 나타내주고 있는데, 천연 Bitumen과 Orimulsion의 점성을 비교하여 [그림 2-2]에 나타내었다.<sup>34)</sup>



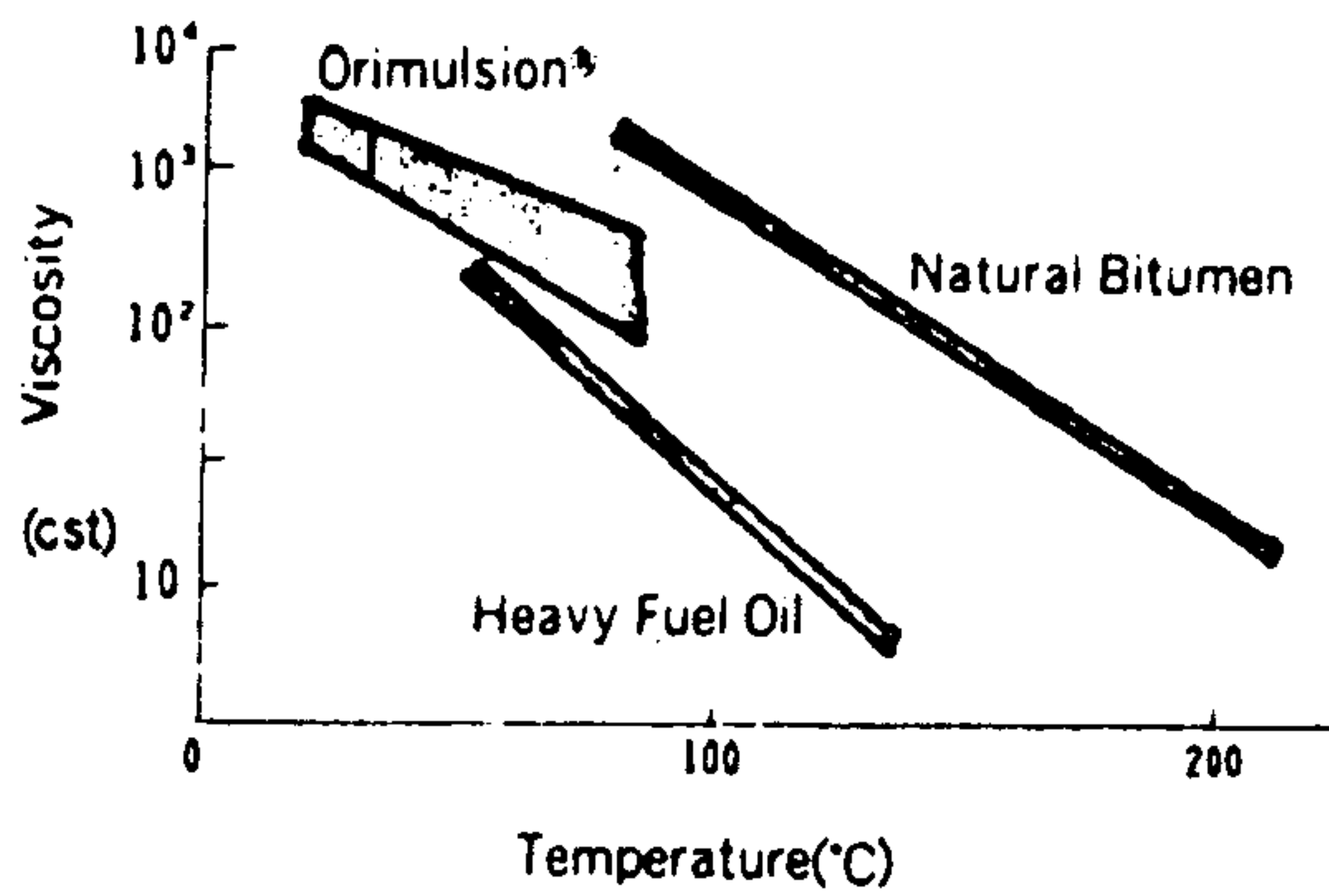
[그림 2-1] Orimulsion 생산공정도



Natural Bitumen

Orimulsion®

Viscosity Characteristics



[그림 2-2] 천연 Bitumen과 Orimulsion 점성 비교

[그림 2-2]에서 보여주는 바와 같이 천연 Bitumen은 상온에서 고체상태이며, 70°C 이상부터 유동상태이며, 석유와 다른 점성을 나타내고 있다.

<표 2-3>에서 보여주는 바와 같이 오리멀전 연료는 유황성분이 2.4-3.9%로 매우 높고 또한 중금속인 바나듐(Va) 함량이 280~360ppm로 높아 탈황 및 중금속 폐기물 처리 시설에 투자를 해야한다. 열량은 석탄보다 높으며, 회분(ash)이 0.04~0.25%로 매우 낮다.

가. 오리멀전 취급상(Handling) 주의사항

오리멀전은 기존의 저장 탱크에 저장하거나 Tanker로 수송이 가능하나 수송,

<표 2-3> Orimulsion 성분 표준 분석치 및 표준규격

ITEMS	UNIT	ANALYSIS
<b>Elemental Analysis</b>		
Carbon	%	55.0-61.9
Hydrogen	%	10.1-11.3
Oxygen	%	25.1-29.1
Nitrogen	%	0.42-0.50
Sulphur	%	2.40-2.80
<b>Metals</b>		
Vanadium	ppm	280-360
Nickel	ppm	66-86
Iron	ppm	7-8
Sodium	ppm	Less than 80
Magnesium	ppm	0-500
Asphaltenes	wt%	6.40-9.50
Ash	wt%	0.04-0.26
Carbon Conradson	wt%	8.40-11.16

ORIMULSION® STANDARD SPECIFICATION		
ITEMS	UNIT	SPEC.
Water Content	%	27-31
Density	GR/CC 15°C	1.012-1.0025
Pour Point	°C	2-5
Viscosity	CPS, 100SEC, 30°C	below 900
Median Particle Size	µm	below 30
Gross Heating Value	Btu/lb	12690
Net Heating Value	Btu/lb	11700
Particle Size over 150µm	wt%	3max

저장 가열 시에 매우 주의를 요하며, 취급온도가 영하로 내려가거나 또는 높은 온도에서는 에멀전 상태가 파괴되므로 매우 주의하여 취급하여야 한다.

오리멀전의 취급온도는 5°C ~ 75°C 이내로 하며 이 온도 범위를 벗어나면 오리멀전의 에멀전 상태가 파괴되어 수송할 수 없게 되거나 연료로서 사용이 곤란하다. 특히 저장 Tank의 Heater를 증기로 가열할 경우 국부 가열 현상을 방지하여야 하며 가열 매체 온도가 75°C 이하로 균일하게 유지해야 한다.

또한 오리멀전 연료는 다른 연료와 혼합해서는 안되며 타 연료의 혼합 또는 오염 농도가 3% 이상을 넘을 경우엔 에멀전 상태가 파괴된다. 과도한 응력 (Shear)을 받으면 에멀전 상태가 파괴되므로, pump 또는 수송 pipe line 설 계 시에 높은 응력을 피하도록 설계하여야 한다.

나. Orimulsion 과 타연료와의 비교

화석에너지 연료에 따른 CO<sub>2</sub> 생산량 증가는 지구 온난화의 큰 문제점으로 대두되고 있다. <표 2-3>, <표 2-4> 및 [그림 2-3]에서 보여주는 바와 같이 오리

<표 2-4> Orimulsion과 타연료와의 주요성분 비료

Specifications - wt%

	Sulphur	Nitrogen	Ash	Vanadium (ppm)
ORIMULSION <sup>s</sup>	2.4 - 2.9	0.4 - 0.5	0.04 - 0.25	280 - 360
COAL	0.5 - 4.0	1.0 - 2.0	10.0 - 17.0	-
FUEL OIL	0.2 - 3.0	0.2	0.02	2 - 40
CWM	0.3 - 0.6	0.3 - 0.6	2.0 - 10.0	-

<표 2-5> Orimulsion 연소시 공해배출 가스 함량 및 선진국 환경 규제치

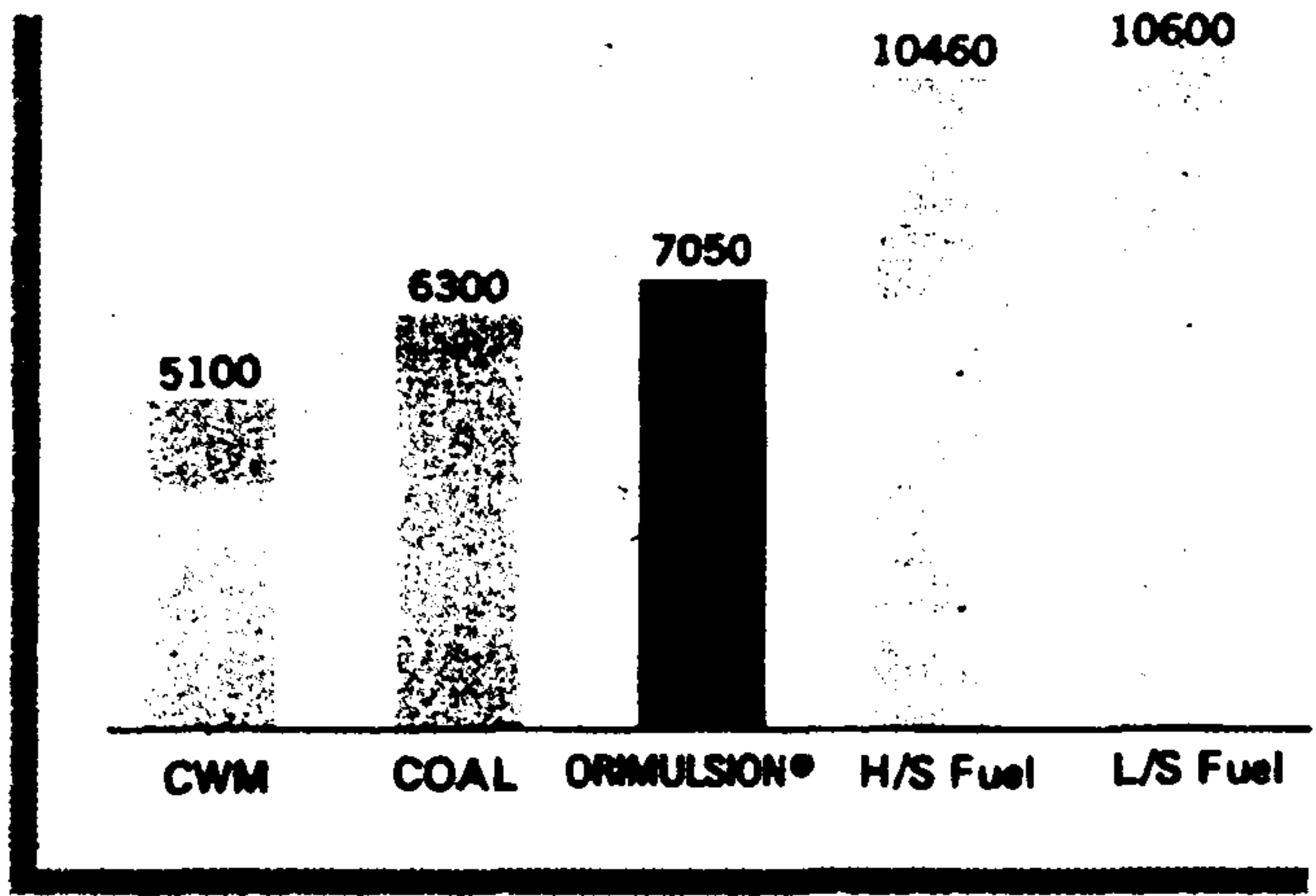
	CONTROL	LEVEL OF EMISSIONS WITH ORIMULSION	LEGAL LIMITS (1)			
			USA (2)	CANADA	EEC	JAPAN
PARTICULATES	→ ELECTROSTATIC PRECIPITATORS	15-25 mg/Nm <sup>3</sup>	35 mg/Nm <sup>3</sup> 0.03 lb/MMBTU	110 mg/Nm <sup>3</sup>	50 mg/Nm <sup>3</sup>	30 mg/Nm <sup>3</sup>
SULPHUR OXIDES (SO <sub>x</sub> )	→ FLUE GAS DESULPHURIZATION	50-100 ppm 140-260 mg/Nm <sup>3</sup>	930 mg/Nm <sup>3</sup> 0.8 lb/MMBTU <sup>(1)</sup>	700 mg/Nm <sup>3</sup>	450 mg/Nm <sup>3</sup>	200 ppm <sup>(3)</sup>
NITROGEN OXIDES (NO <sub>x</sub> )	→ LOWER FLAME TEMPERATURE	150-170 ppm 300-350 mg/Nm <sup>3</sup>	350 mg/Nm <sup>3</sup> 0.3 lb/MMBTU	350 mg/Nm <sup>3</sup>	450 mg/Nm <sup>3</sup>	180 ppm

(1) For plants > 500 MW  
 (2) State of Florida (Plants built after 1978)  
 (3) Average indicative value for Tokyo and Osaka

ORIMULSION PRODUCES 20% LOWER CO<sub>2</sub> EMISSIONS THAN COAL

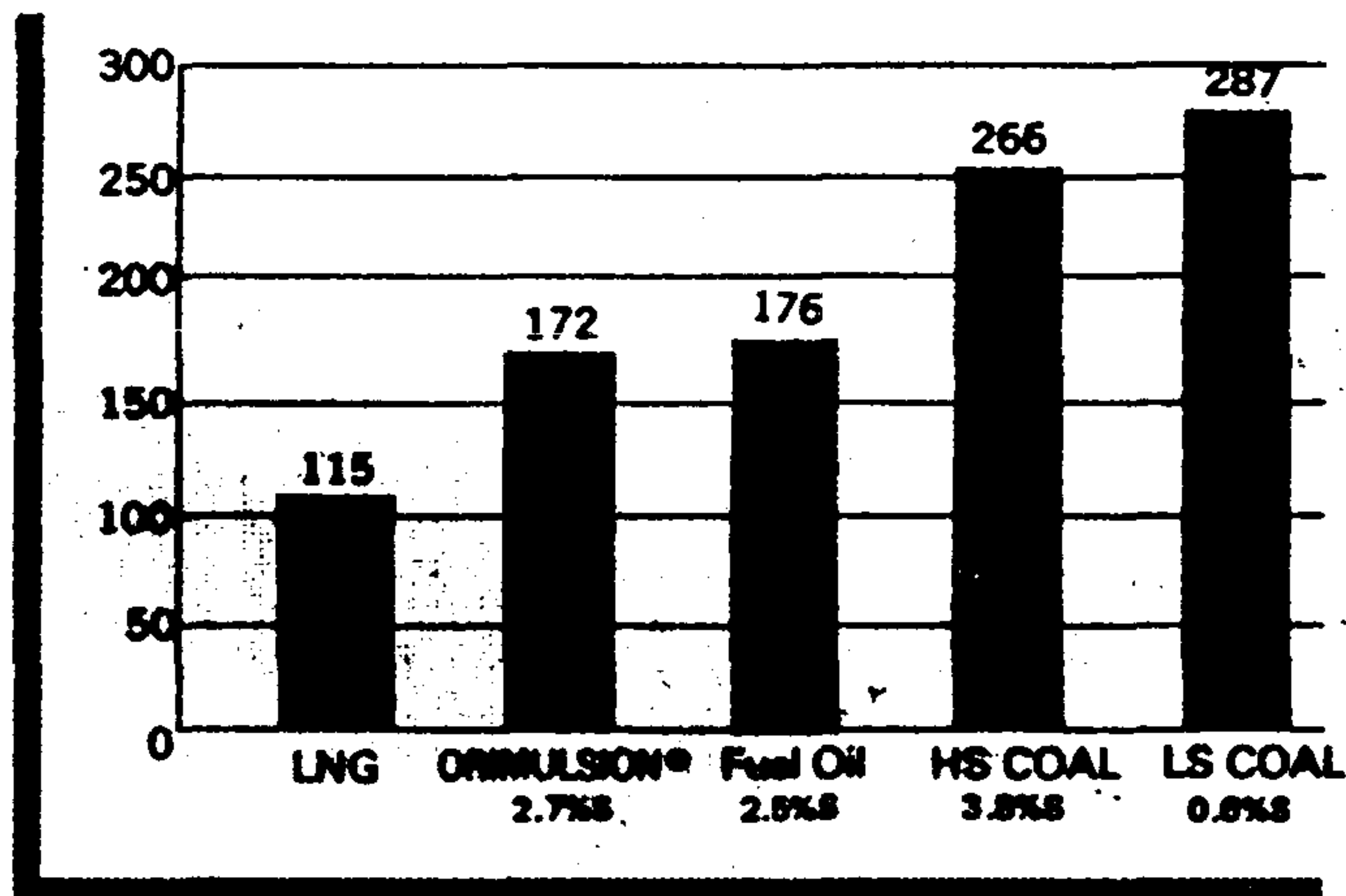
**CALORIFIC VALUE COMPARISON**

UNIT: GHV kcal/kg



**CO<sub>2</sub> EMISSION COMPARISON**

UNIT: Pounds/MMBTU



DATA FROM PDVSA

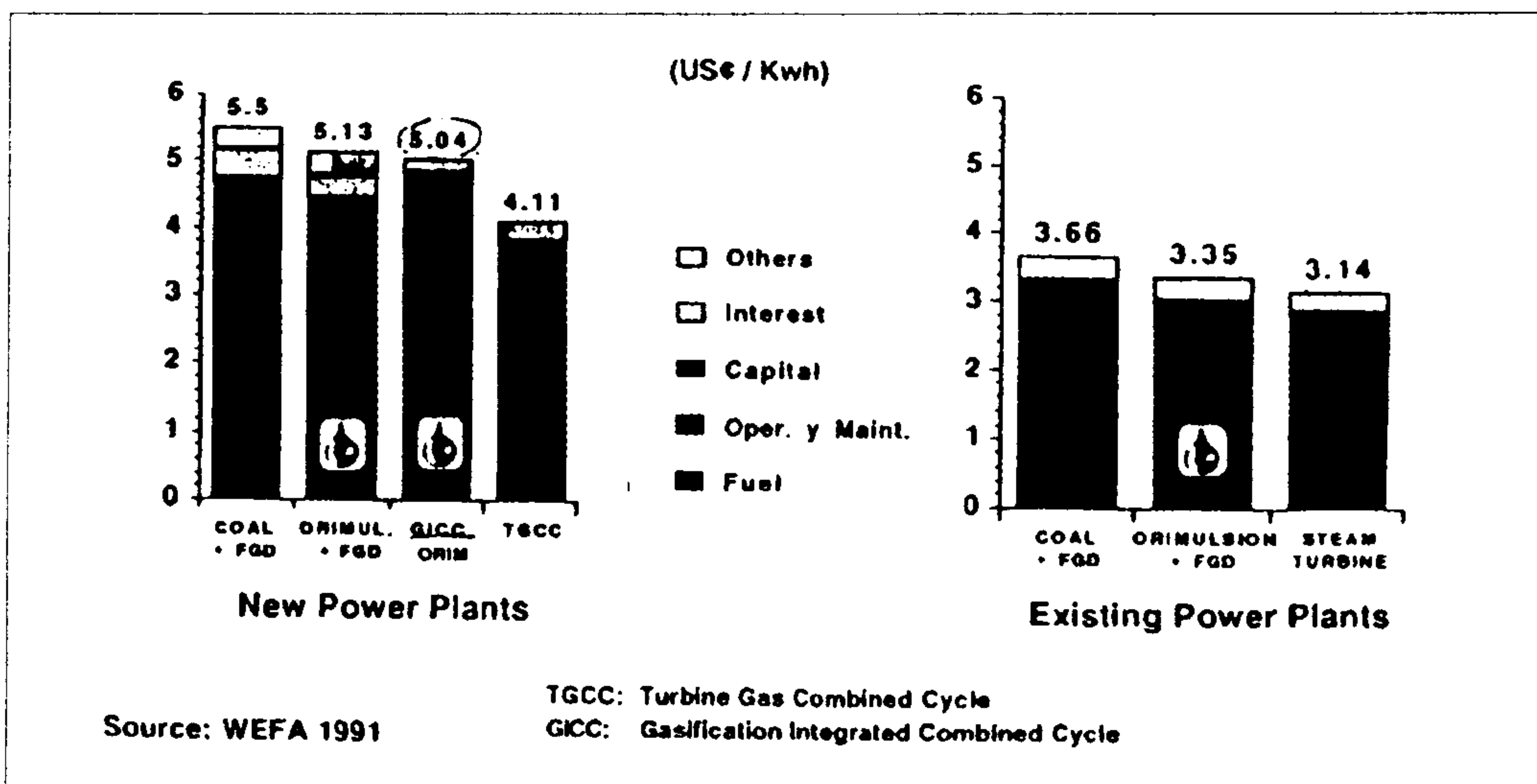
[그림 2-3] 오리멀전 열량 및 CO<sub>2</sub> 배출량 비교

멀전 연소시에 발생하는 CO<sub>2</sub> 발생량은 기존 미분탄 화력 발전소보다 20% 적은 양을 배출하며, 오리멀전은 석탄보다 회분량이 매우 적다. 또한 발전소 건설시에 석탄발전소보다 부지가 매우 적게 소요되며, 석탄에 비해 열량이 높고 오리멀전은 연소시 NO<sub>x</sub> 함량이 매우 낮다.

#### 다. Orimulsion의 기존 연소시스템 적용상의 이점

오리멀전의 기존 연소시스템의 적용상의 이점은 다음과 같으며, 타 연료와의 발전 단가의 비교는 [그림 2-4]에 나타내었다.

- 오리멀전은 취급이 간단하며 발전소 연료로 사용가능하다.
- 오리멀전은 기존의 유류 연소 시스템에 약간만 설계 변경으로 사용가능하다.
- 오리멀전은 가스화 공정에 매우 유리한 연료로 평가된다.
- 연소가스의 NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>x</sub> 조절은 기존 기술과 시설로서 가능하다.



[그림 2-4] 오리멀전과 타 연료의 발전단가 비교



## 제 3 절 실험

### 1. 석탄가스화

#### 가. 시 료

실험에 사용된 탄종은 국내 발전소에서 사용되고 있는 연소용 미분탄으로, 현재 국내 유연탄 발전소는 삼천포화력, 보령화력 및 호남화력으로 이들 발전소에서 사용되는 석탄 중 수입 유연탄으로 알래스카탄, 중국(Datong)탄 및 호주(Drayton)탄 등이다. 따라서 실험에 사용된 탄종은 위의 4개탄으로 하였으며, 또한 수입이 예상되는 인도네시아탄(Roto탄)을 추가 시료로 선정하였다. 이들의 공업 분석치는 석탄의 분석치는 <표 2-6>에 나타냈는데, ASTM방법으로 분류하면 갈탄, 아역청탄 및 역청탄의 범위에 해당되는 것으로 비교적 휘발분 함량이 높으며, <표 2-7>에 나타낸 바와 같이 점결성이 비교적 낮은 특성을 지니고 있다.

석탄 가스화 장치의 반응온도를 결정하기 위해서 Ash 성분과 용융 온도를 분석하였으며, 그 결과는 <표 2-8>과 같다. 석탄 가스화 장치의 조작에서 가장 중요한 것은 Ash의 용융점( $T_f$  : Fluid Temperature)으로서, 선정된 탄의 경우  $1291^{\circ}\text{C} \sim 1649^{\circ}\text{C}$  온도범위를 나타내고 있다. 슬래그의 용융상태의 유체 특성은 Ash 성분, 조성에 따라 영향을 받는다. Gas-Solid 반응시 확산 저항 등의 영향을 배제하기 위하여, 시료의 입자 크기가 반응성에 미치는 영향의 분석이 필요하며, 본 연구에서는 1차적으로 Hammer crusher를 사용하여 분쇄한 후 Ball mill을 거쳐 U.S Standard sieve를 사용하여 선별된 시료를 사용하였다. 조제된 입도 크기 분포는 Marvin Instrument's particle analyzer를 사용하여 분석하였다. 평균 입경  $D_{(4.3)}$ 은  $11 \sim 20\mu\text{m}$  이었다.

<表 2-6> Analysis of Coals

Coal Rank <sup>+</sup> Mine	Alaska lig A USA	Drayton hvCb Australia	Datong hvBb China	Roto Sub A Indonesia
Proximate Analysis (dry basis, wt%)				
Ash	9.59	17.00	15.12	1.69
VM	48.81	32.91	28.76	48.80
FC	41.60	50.37	56.12	49.52
Ultimate Analysis (daf, wt%)				
C	54.26	81.50	71.55	67.13
H	4.17	4.77	4.03	5.80
N	0.27	0.66	0.94	1.32
S	0.49	1.04	0.79	0.27
O*	40.82	12.03	22.69	25.47

\* : by difference

\* : by ASTM classification

<表 2-7> Analysis of ash composition and fusion temperature

Coal	Alaska	Drayton	Datong	Roto
Ash Composition (wt%)				
K <sub>2</sub> O	1.57	0.45	2.50	0.87
Na <sub>2</sub> O	1.05	0.21	0.24	0.24
SiO <sub>2</sub>	44.30	54.02	41.40	32.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.05	34.04	17.79	27.49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.63	4.26	28.21	21.23
CaO	17.63	4.35	6.36	4.11
MgO	3.77	0.32	2.90	1.85
SO <sub>2</sub>	2.24	1.99	1.62	2.30
Ash Fusion Temperature (°C)				
T <sub>i</sub>	1,192	1,480	1,223	1,484
T <sub>s</sub>	1,227	1,649	1,257	1,504
T <sub>h</sub>	1,274	1,649	1,313	1,508
T <sub>f</sub>	1,291	1,649	1,328	1,511

T<sub>i</sub> : Initial Deformation Temperature

T<sub>h</sub> : Hemispherical Temperature

T<sub>s</sub> : Softening Temperature

T<sub>f</sub> : Fluid Temperature

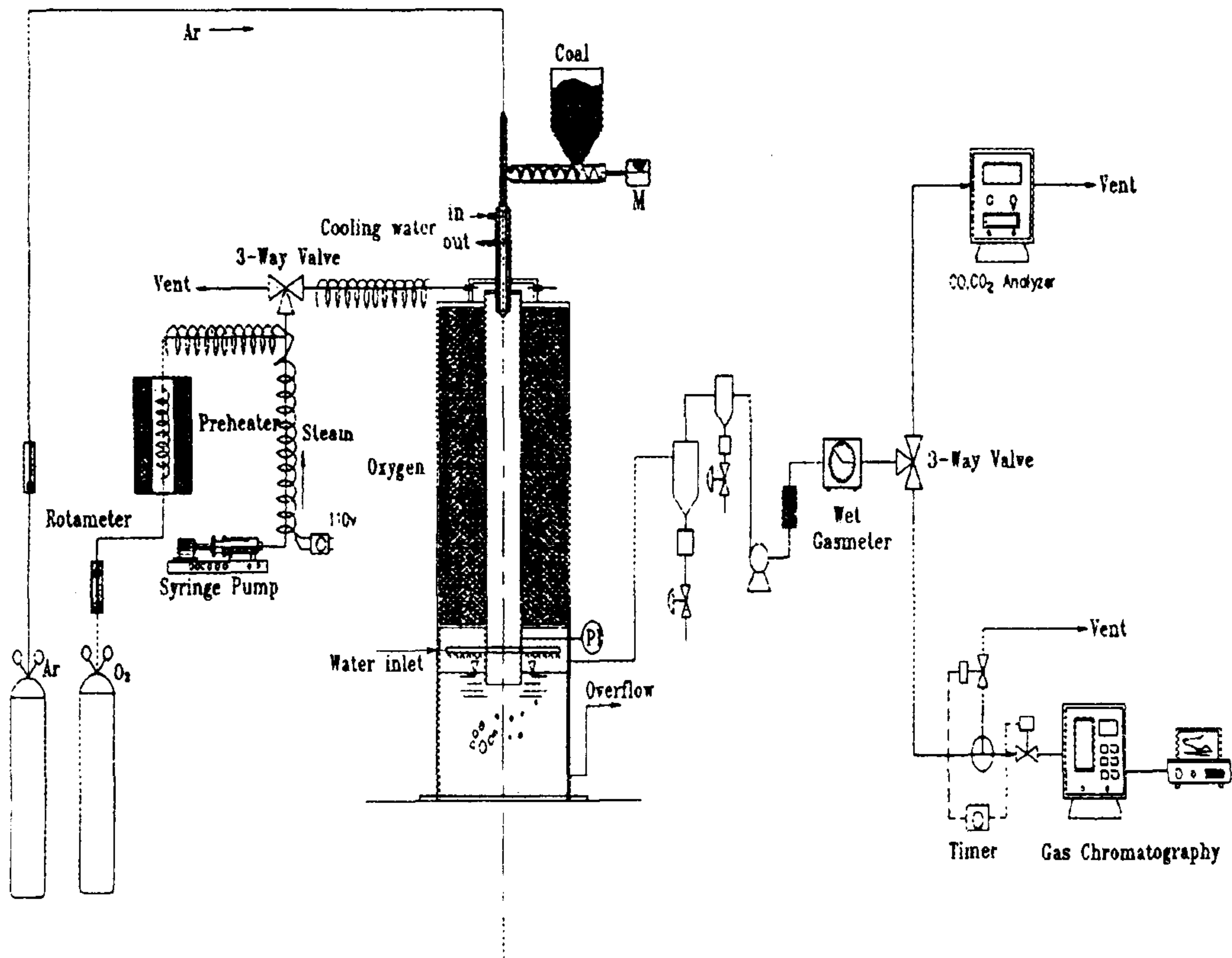
<표 2-8> Analysis of FSI and HGI

Coal	Alaska	Drayton	Datong	Roto
Free Swelling Index	-	2.5	2.5	-
Hard Grove Index	28.87	47.41	46.25	37.20

#### 나. 실험장치

Drop Tube Reactor는 Badzihoch등이 처음으로 개발한 이래, 여러 연구자들에 의해 석탄의 반응성을 측정하기 위한 일반적인 장치로 사용되고 있다. 본 연구에서 사용된 반응기는 직경 50mm, 길이 80cm의 alumina tube로 이루어졌으며, 석탄과 산소 및 수증기 등이 반응될 수 있도록 설계된 3상형 상압 반응기이다. 석탄의 주입은 screw feeder(ACRISON, model: BDF-1-E/2) type 이며, 주입 범위는 0.3-1g/min로 carrier gas(Ar)와 함께 주입된다. 한편 반응에 참여하는 수증기와 산소는 우선 일정량의 물이 Syringe pump에 의해 Vaporizer로 주입되며, 여기서 생성된 수증기는 mixer에서 반응용 산소와 혼합되고 250℃까지 예열된 후 반응기에 주입된다. 반응기는 간접 가열 방식으로 SiC 발열체에 의해 최고 1,550℃까지 가열될 수 있으며, 반응기 내부의 온도를 균일하게 유지하기 위하여 4개의 section으로 나누어 온도 제어를 할 수 있도록 제작되었다. 또한 생성된 가스 및 미반응 탄소와 slag는 물속(또는 collector probe)에서 냉각되어진다. 이는 고온에서 형성된 미반응 탄소 및 slag가 collector probe를 사용하는 경우 probe내에서 deposit되어 반응기내의 유동현상에 영향을 미치는 것을 방지하고 반응기 내부의 압력을 상압 조건으로 유지하기 위한 방법으로 사용되었다. 반응기내부의 압력은 water level의 조절에 의해 이루어지며, collector probe는 반응기 위치별 생성가스의 조성 분포를 측정하기 위하여 사용되었다.

생성가스는 sampling조건 및 분석 조건은 isokinetic condition에서 이루어졌으며, 생성가스속에 포함된 회수되지 않은 비산 분진과 수분은 cyclone 및 filter와 condensor에서 제거되며 NDIR gas analyzer(Non Dispersed Infra Red Industries, model:702D)와 G/C (HP, medel: 5890II)에 의해 분석된다. 본 실험에 사용한 전체 장치의 개략도는 [그림 2-5]와 같다.



[그림 2-5] DTR 가스화 실험 장치

#### 다. 실험 조건

탄종 및 공정 변수에 따른 석탄 가스화 특성 시험을 위하여 O<sub>2</sub>/Coal, H<sub>2</sub>O/Coal의 반응물 비(질량비:wt./wt.) 및 온도 및 체류시간에 가스화 특성 실험이 이루어졌는데, 반응기 내부 및 시료 석탄 속에 남아 있던 산소를 제거하기 위해, Ar 가스를 20cc/min의 유속으로 하루정도 screw feeder에 있는 석탄 시료와 반응기 내부로 통과시킨 후 배출한다. 이와 같은 pretreat 한 후 반응기 내부 온도를 실험하고자하는 온도까지 상승 유지시킨 후 vent 상태로 산소와 수증기의 흐름이 정상 상태에 도달하도록 하고, 석탄과 예열된 산소와 수증기를 동시에 3-way valve를 통하여 반응기로 주입한다. 반응기 입구에서의 turbulence를 방지하기 위하여 반응기내에서의 흐름은 laminar flow 조건을 유지한다. 반응기에 투입된 석탄의 입자는 층류 범위에서 분산되지 않도록 유동 조건을 맞추어 주어야 한다. Flaxman과 Hallet는<sup>35)</sup> 이러한 조건을 만족시키기 위한 기준 설정을 cold unit를 사용하여 Reynold No. 2000까지  $U_p/U_s = 1 \sim 8$ 까지 걸쳐 실험하였는데, Reynold No.가 600이하에서는  $U_p/U_s$ 의 값이 8이하의 범위에서는 안정적이라 제시하였다. 여기서 사용되는  $U_p$ ,  $U_s$ , Reynold No.의 계산은 다음과 같다.

$$\text{Primary gas velocity : } U_p = \frac{\dot{m}_p}{\rho_p \pi R_i^2} \quad (10)$$

$$\text{Secondary gas velocity : } U_s = \frac{\dot{m}_s}{\rho_p \pi (R_o^2 - R_s^2)} \quad (11)$$

$$\text{Secondary gas Reynold No. : } Re_s = \frac{2\rho_s U_s (R_o - R_s)}{\mu} \quad (12)$$

여기서,  $R_i$ =injector inner diameter

$R_o$ =reactor inner diameter

$R_s$ =injector outer diameter

Wen등에 의하면 분류층 가스화 반응기에서의 체류시간은 5초 범위의 수준으로 제시되었는바,<sup>36)</sup> 본 실험에서는  $U_p/U_s = 4.2 - 20$ , 내부에서 mean velocity를 0.12m/sec로 선정하였다. DTR에서의 실험 조건은 <표 2-9>에 나타내었다. 실험 결과 분석은 Brown등이 사용한 회수된 char의 ash함량을 측정한 ash tracer method와 carrier gas로 사용한 Ar gas를 tie element로 사용하여 분석하였다.

<표 2-9> Drop Tube Reactor에서의 가스화 실험조건

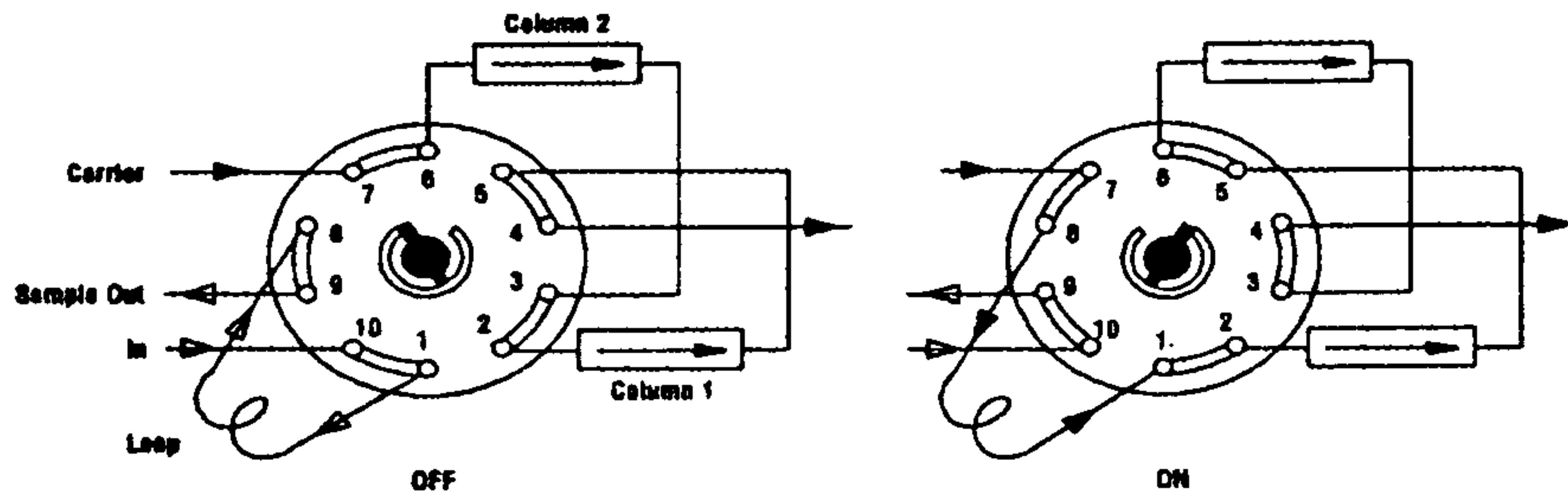
Parameter	반응조건
Coal feed rate(g/min)	0.3~1
Carrier gas flow(s./min)	1-2
Oxygen flow(s./min)	0~1.5
Steam flow(cc/min)	0~0.6
Reynolds No.	< 21

## 라. 생성가스의 분석방법

### (1) 분석 시스템

가스 조성 분석은 Gas Chromatograph와 NDIR 방식의 CO, CO<sub>2</sub> Analyzer를 이용하여 분석하였다. G/C의 경우, 사용된 분석 기기는 HP 5890 series II로서 2-column(Porapak N & Molecular 13X), 10 port valve switching system을 사용하였는데, 이는 대부분의 혼합 가스는 적당한 시간 내에 1개의 Column으로 모든 가스를 분석할 수 없기 때문이다. 시료가스가 Column을 통과하는 동안 분리가 되어야하는데, 분리가 이루어지면 tailing현상이 발생되기 때문에 분석 시간도 오래 걸릴 뿐만 아니라, 분석 값의 정확도가 매우 낮게 되기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 [그림 2-6]과 같은 2-column system 및 10 port valve를 사용하는

switching valve system을 적용하였다. 사용 Column은 6ft Porapak-N과 2ft molecular sieve 13X가 사용되었으며, 수소 성분의 원활한 분석을 위하여 Ar을 Carrier gas로 사용하였다.

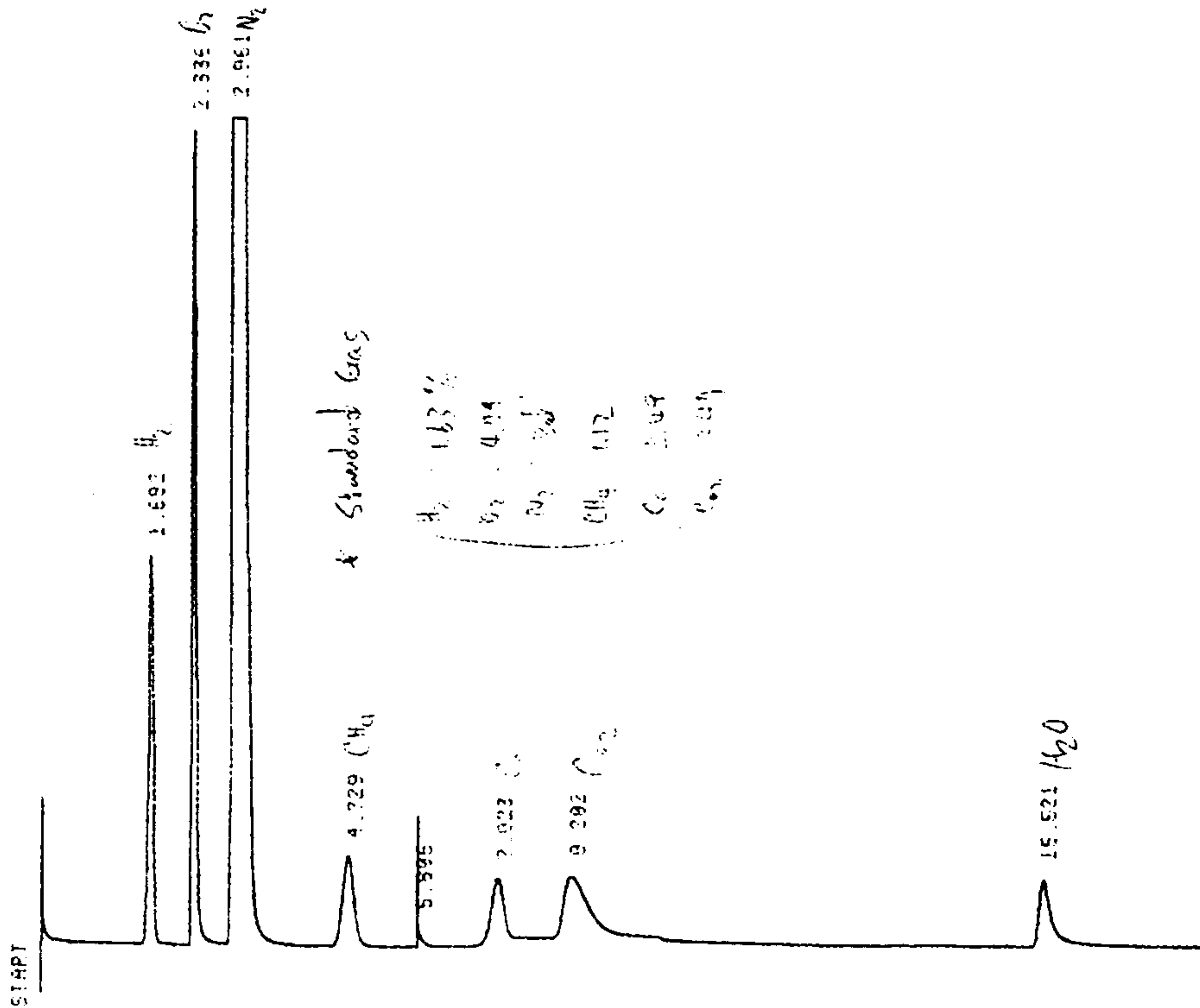


[그림 2-6] Gas chromatography의 column 부착도

가스화 생성물은 크게, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>등으로 이들의 생성물이 겹치지 않는 반응 조건하에서 분석이 이루어져야 한다. 이러한 반응물이 겹치지 않는 Column과 GC의 반응 조건은 <표 2-10>과 같으며, 이것에 대한 Sequence를 알아보면, GC내에 sample가스가 주입되면 [그림 2-8]의 10 port valve의 on 위치로 전환되어 sample loop의 일정량의 시료가 column 1 및 column 2를 통과하게 되는데, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>등은 분리가 이루어지지만 CO, CO<sub>2</sub>는 분리가 안된다. 따라서 CO, CO<sub>2</sub>의 혼합가스가 10 port valve의 3번 위치에 도달하기 전에 [그림 2-6]의 off로 전환시켜 CO, CO<sub>2</sub>의 혼합가스만 다시 column 1을 통과하게 하면 CO, CO<sub>2</sub>는 분리가 된다. 따라서 반응생성물의 column통과를 알아보면 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>등은 column 1 및 column 2를 통과하여 Detector로 가지만 CO, CO<sub>2</sub>등은 column 1 및 column 2를 통과한 후 다시 column 1을 통과한 뒤 Detector로 가게 된다. 이러한 방법으로 표준가스로 검정한 GC의 Chromatogram은 [그림 2-7]과 같다.

<표 2-10> GC의 분석 조건

사용 Column	Porapak N : 6ft Molecular 13X : 2ft 10 Port Valve Connection
Oven Heating	Initial : 70°C duration : 6분 Heating rate : 15°C/분 Final : 170°C
Carrier gas	종류 : Ar Flow Rate : 40cc/min
10 Port Valve 작동시간	5분



[그림 2-7] 분석을 위한 표준 가스의 전형적인 gas chromatogram



## (2) 표준가스에 의한 TCD factor 산출

Gas의 TCD에 대한 감도가 모든 물질에 대해 일정하지 않으므로, 이것을 평가하기 위해서 상대적인 감도를 측정해야 한다. 이것의 측정은 표준가스에 의해 구할 수 있다. 앞의 gas chromatogram을 이용해서 TCD Factor를 구하면 <표 11>과 같다.

<표 2-11> TCD Factor 값

반응물	TCD 감도
N <sub>2</sub>	1
CO	0.69
CO <sub>2</sub>	1.30
CH <sub>4</sub>	2.67
H <sub>2</sub>	3.01
O <sub>2</sub>	1.756

이 표는 N<sub>2</sub>를 기준으로 측정한 것으로 N<sub>2</sub> 1 mol이 나타내는 면적이 1이라면, 상대적인 가스의 면적은 <표 2-11>의 오른쪽과 같다. 예를 들어 CO가 나타내는 면적은 0.69가 된다. 따라서 실제 가스의 조성은 GC chromatogram의 면적 비로부터 각 조성의 TCD factor의 값으로 나누어준 것으로 mol %를 구할 수 있다. 이것을 식으로 나타내면 다음 식과 같다.

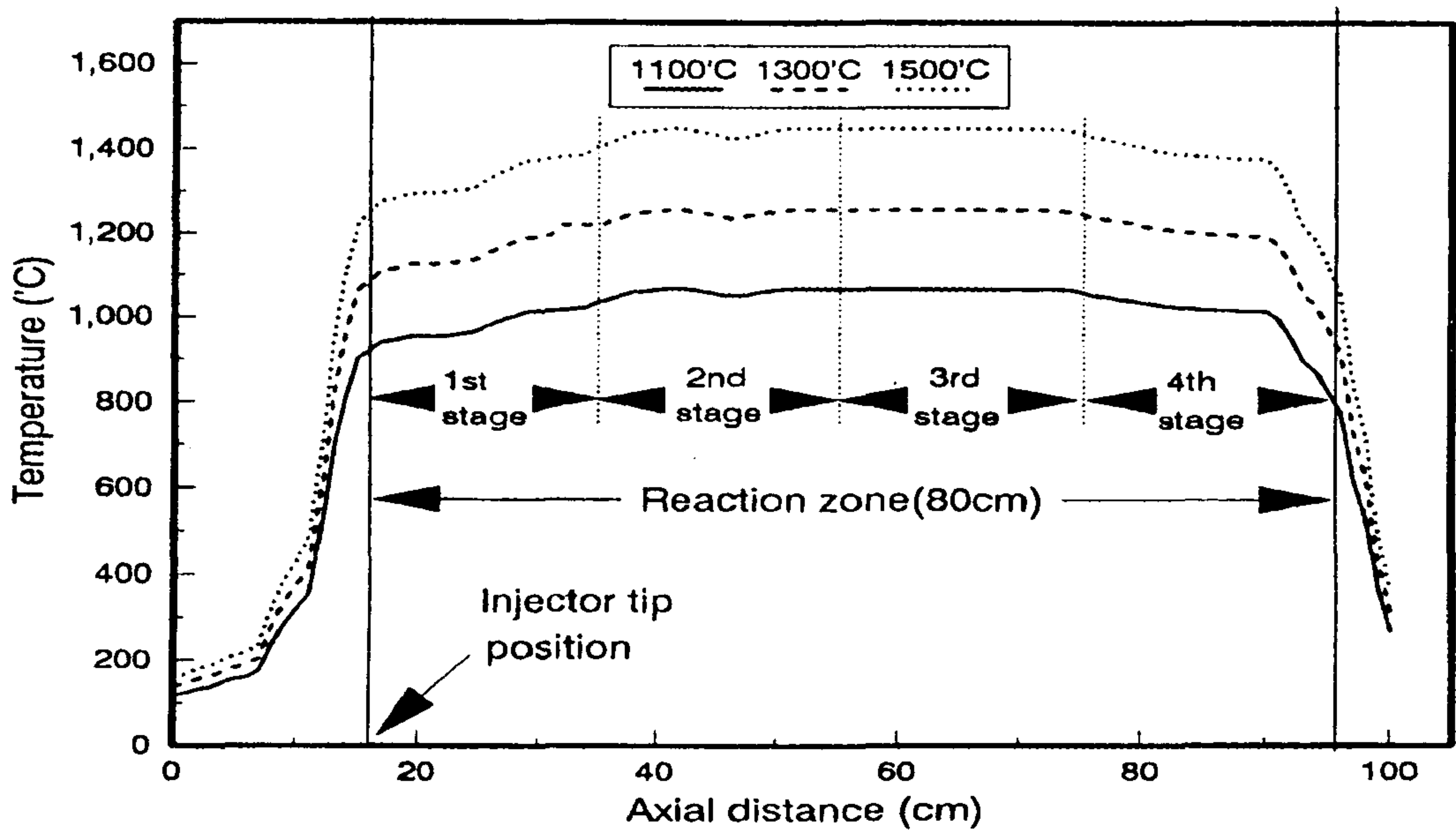
$$X_i = \frac{\frac{A_i}{T_i}}{\sum_{i=0}^n \frac{A_i}{T_i}}$$

여기서 A<sub>i</sub> 는 성분 i 의 면적 %이고, T<sub>i</sub>는 성분 i의 <표 2-11>에 나타낸 TCD Factor이다. CO<sub>2</sub> 와 CO의 조성은 TCD factor의 적용이 농도 범위에 따라 다른 값을 보여 이를 보정하여 적용하였다.

마. 실험 결과 및 고찰

(1) 반응기내의 온도 분포

반응기의 온도는 tube 외부의 4지점에서 측정하였으나, 반응기 내부의 온도는 튜브의 전열 저항에 의해 낮은 온도를 보이게 된다. 가스의 흐름 상태에서 radiation에 의한 영향을 받지 않도록 suction pyrometer를 사용하여 보정하였다. 반응기 내부의 온도는 열 전달 특성과 가스 및 냉각수량에 따라 반응기 위치별로 온도 분포가 달라진다. 반응기 상부의 온도는 석탄과 반응물이 공급되는 부위는 다소 낮은 온도 값을 보이고 있는데, 반응기 위치별 온도 분포는 [그림 2-8]과 같다.



[그림 2-8] 반응기 위치별 온도분포

## (2) 온도에 따른 가스화 반응

반응온도에 따른 생성 가스 조성 변화를 [그림 2-9]에 보여주고 있는데, 일정 온도 범위까지에서 온도 증가에 따라 H<sub>2</sub>와 CO의 조성이 증가하고, CO<sub>2</sub>의량은 감소한다. 이는 석탄이 산소와 반응후 형성된 CO<sub>2</sub>와 char의 후차적인 반응으로 CO가 형성되는 조건이 반응식 (13)과 같이 온도의 증가에 따라 흡열 반응으로 진행되는 결과이다. 열역학적으로 char-CO<sub>2</sub> 및 char-H<sub>2</sub>O 반응(14)는 흡열반응으로 서로 배타적인 온도 범위에서 이루어지며, 온도가 상승할수록 char-CO<sub>2</sub> 반응은 char-H<sub>2</sub>O 반응보다 우세하게 진행된다.

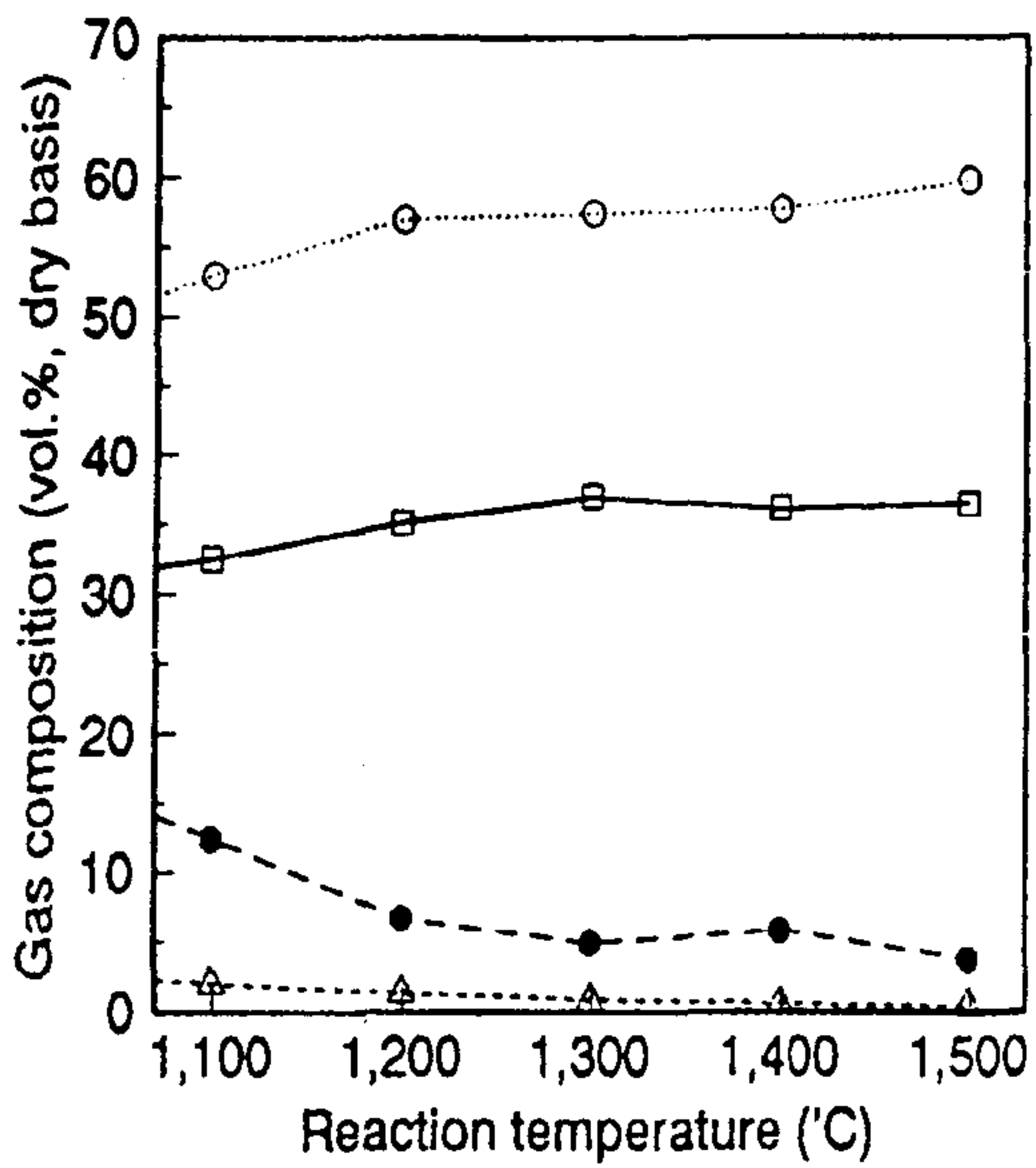


본 실험에서의 생성가스의 수율은 1000-1500°C의 온도 범위에서 생성가스(CO+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>)가 최대 수율에 도달하는 온도는 회의 용융온도와 관련이 있는 것으로 나타나는데, 회의 용융온도 부근에서 최대 수율의 결과를 보여주고 있다. 이는 회용융 온도 이상에서는 char의 기공 특성이 용융에 의해 감소되어 반응성이 감소되는 원인으로 보여진다. 따라서 효과적인 가스화를 위하여 용융한계점 이상으로 반응온도를 유지하는 것은 바람직하지 않은 것으로 보여진다.

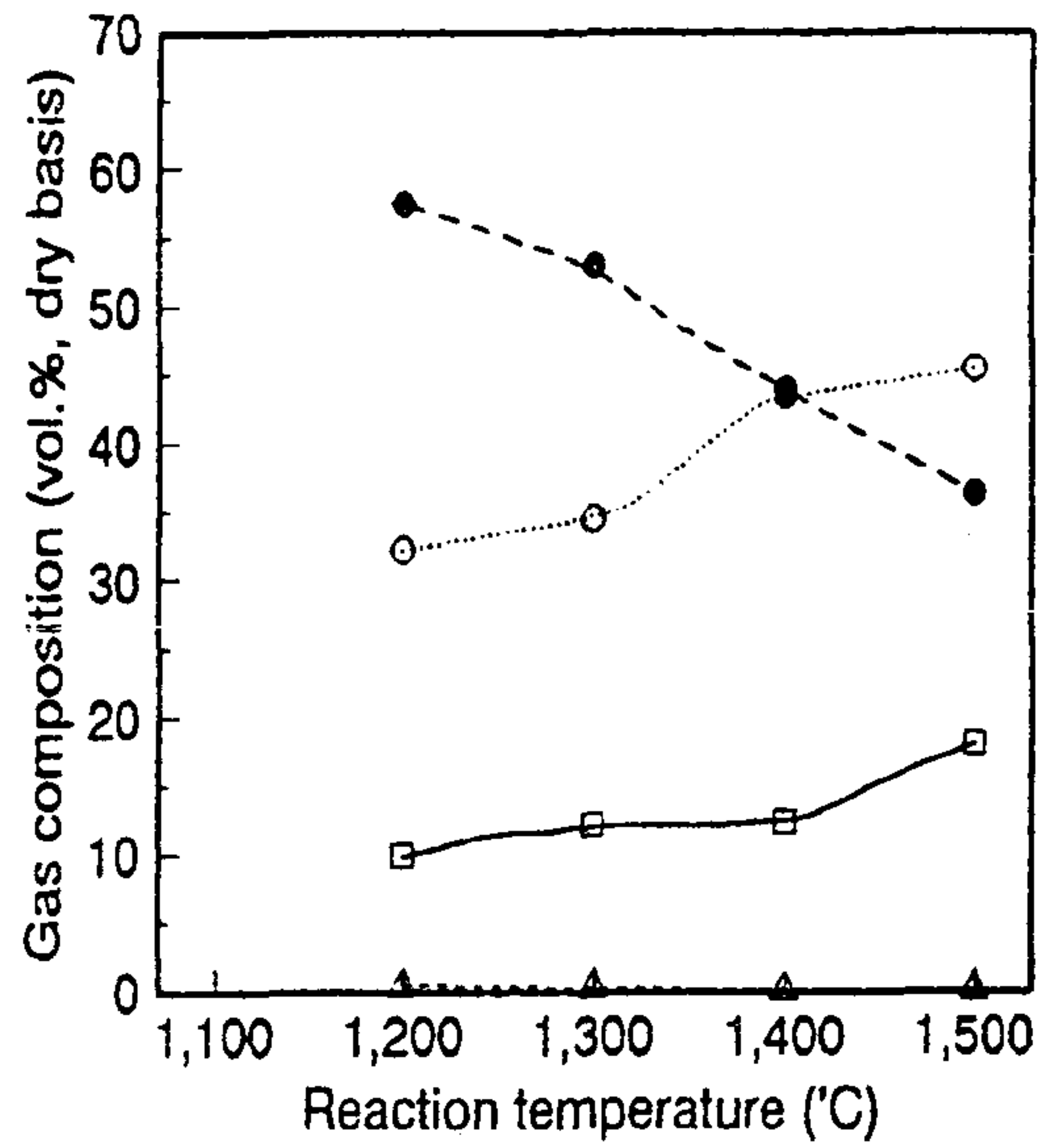
H<sub>2</sub>/CO mol 비는 [그림 2-10]에서와 같이 온도가 상승할수록 작아짐을 보여주고 있는데, (1),(2)의 반응과 균일계 CO의 전환 반응(15)도 온도가 낮을수록 H<sub>2</sub>의 생성에 유리한 결과이다.



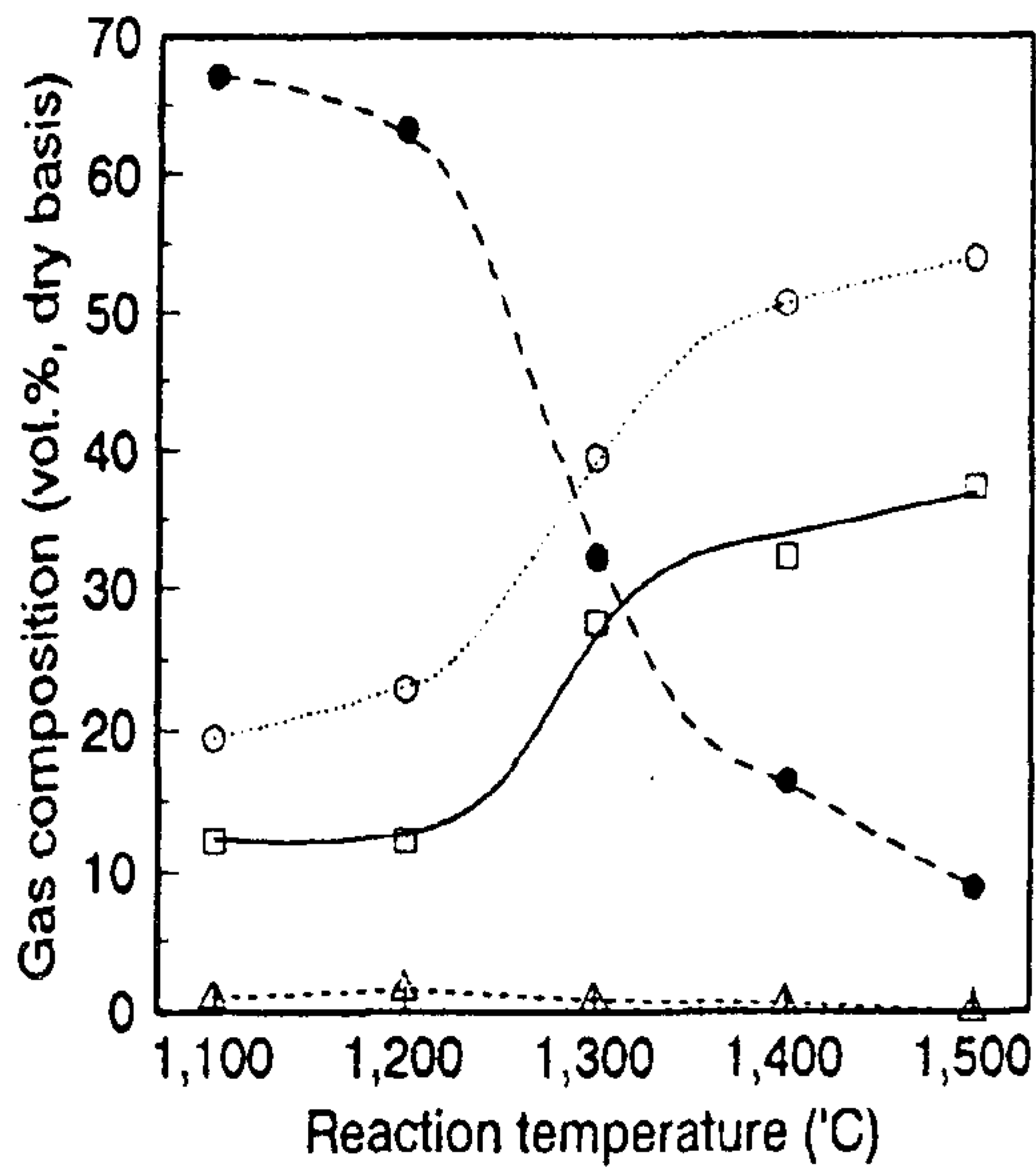
[그림 2-11]에 반응온도에 따른 Roto 탄의 N<sub>2</sub>-BET 표면적 측정 결과를 나타내었다. CO와 H<sub>2</sub>의 생성량은 온도에 따라 증가 후 한계치에 도달하는데, Koyama<sup>(37)</sup>는 가스의 생성수율 및 전환율은 기공도 및 표면적의 변화와 관련이 있는 것으로 보았으며, 전환율이 증가 할수록 반경이 큰 기공의 체적은 증가하나 기공 표면적은 미세기공에 의해 좌우된다고 하였다.



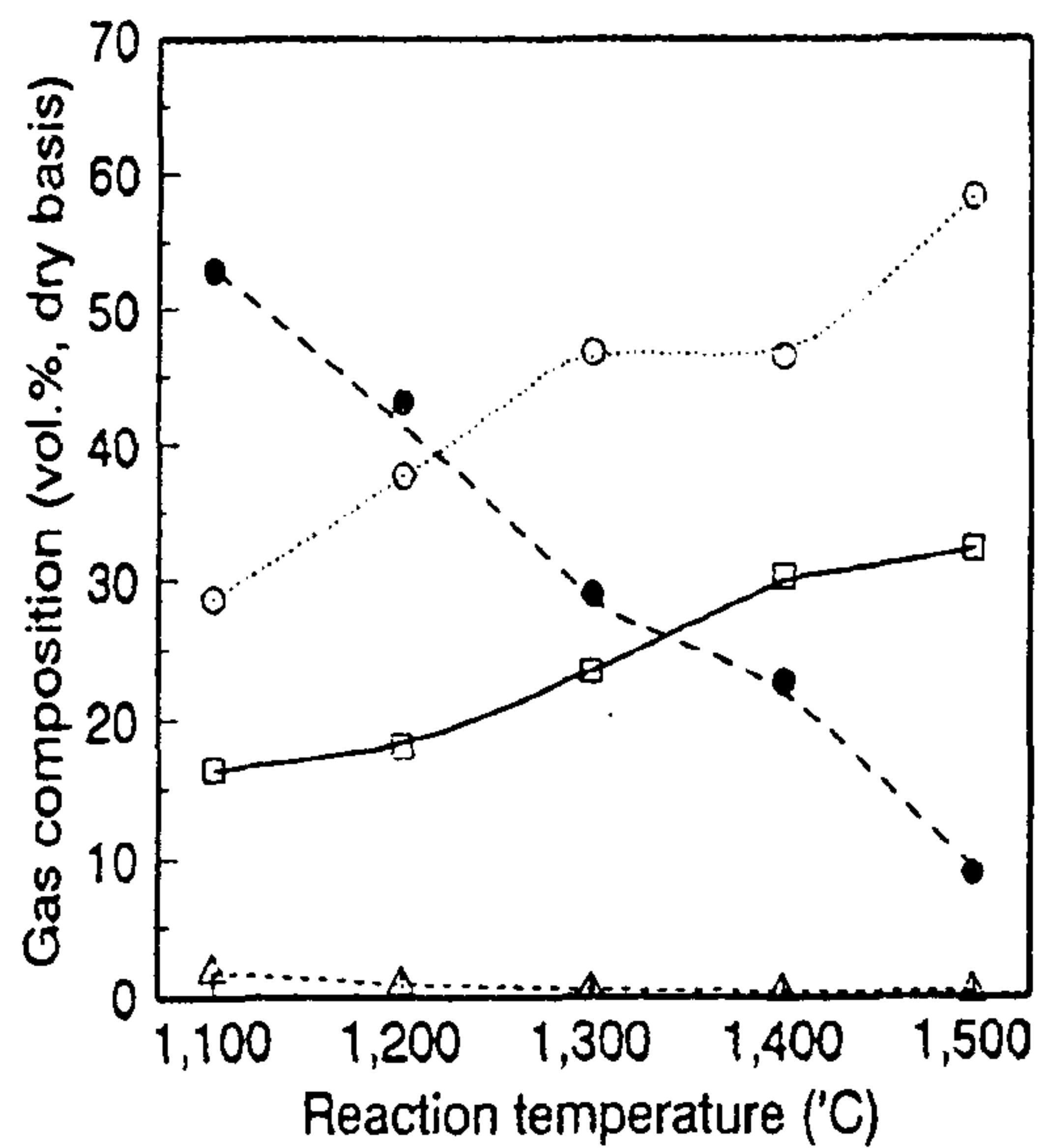
(a) Alaska



(b) Roto



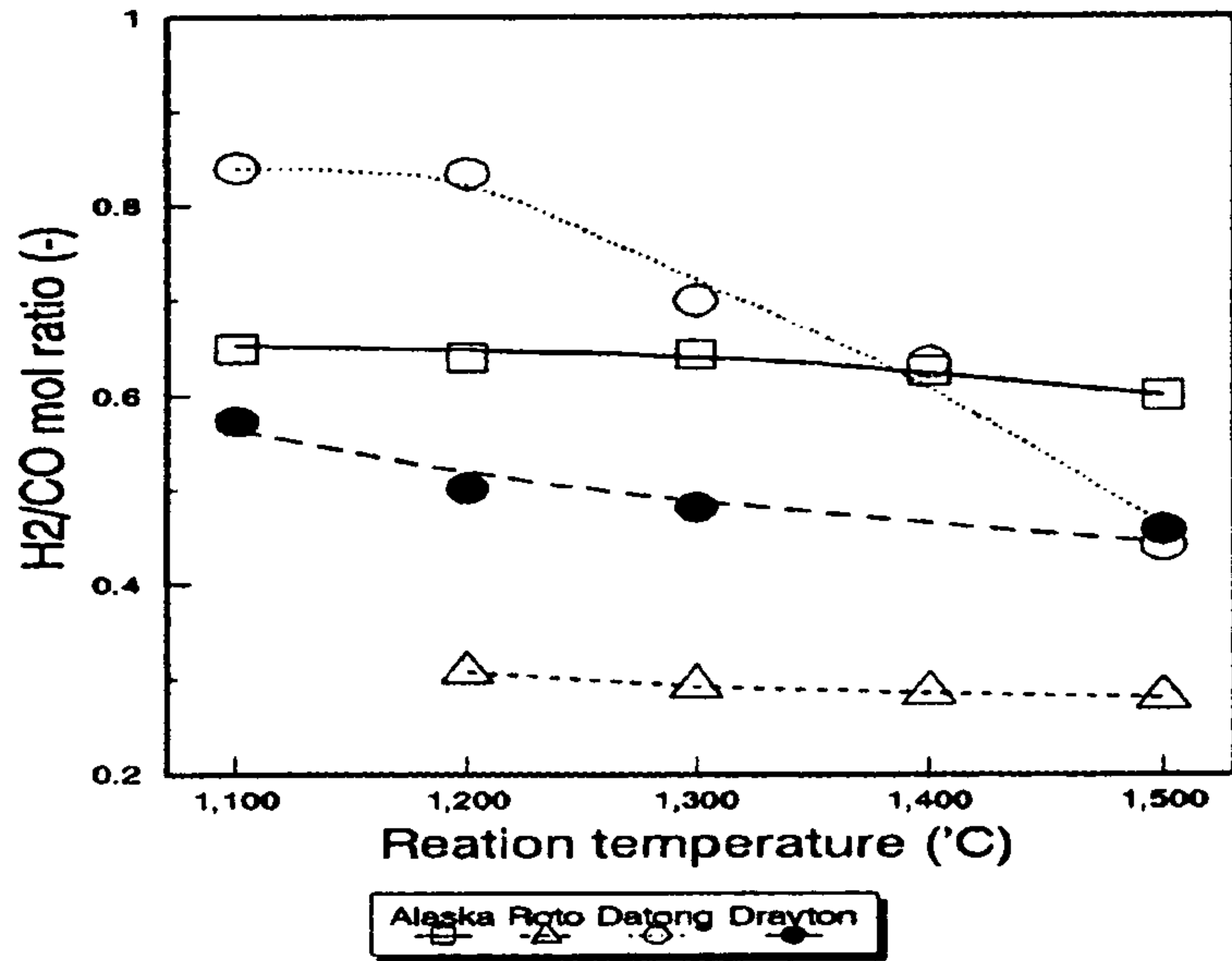
(c) Datong



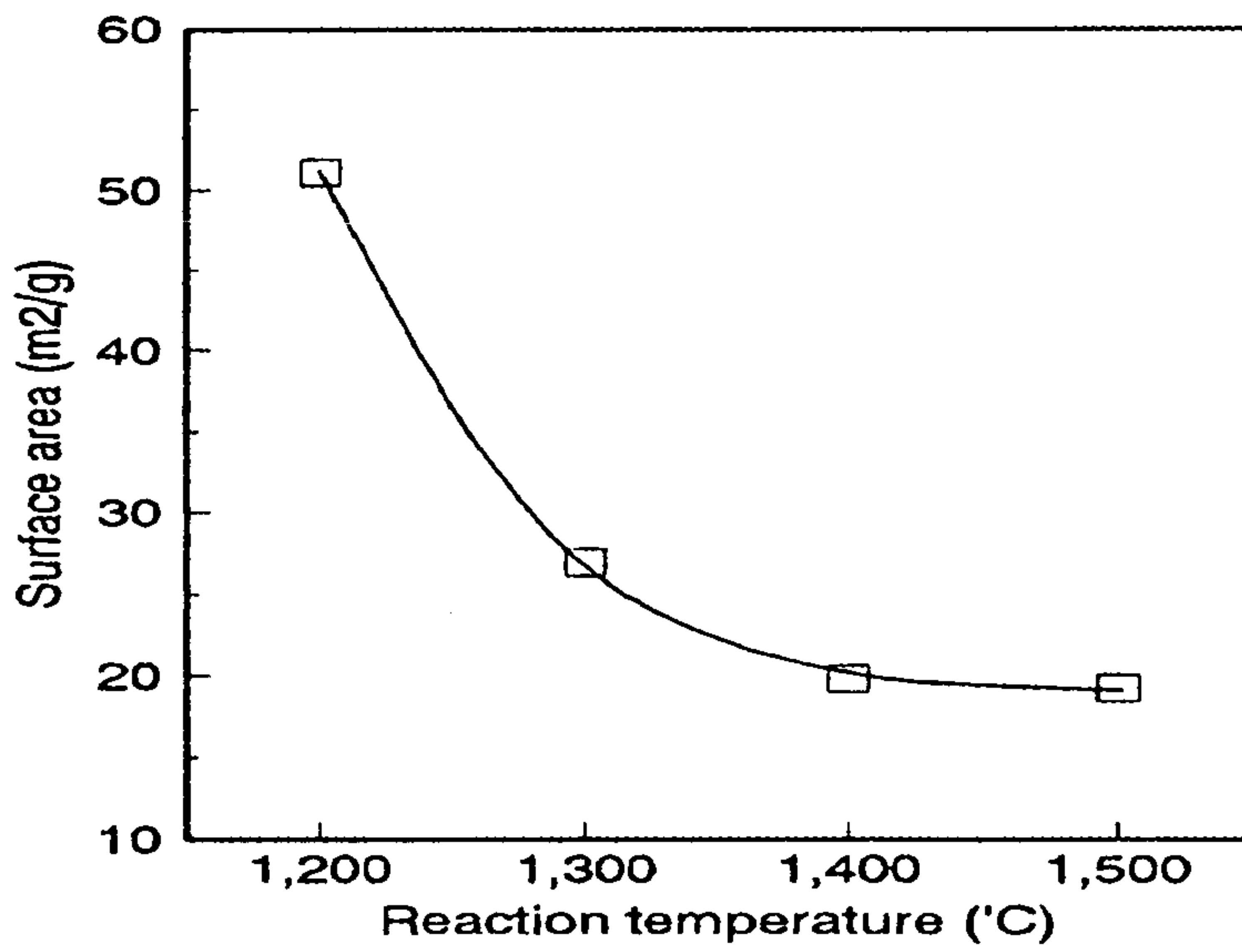
(d) Drayton

H<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> CO CO<sub>2</sub>  
 □ △ ○ ◆

[그림 2-9] 반응온도에 따른 생성 가스의 조성 변화



[그림 2-10] 반응온도에 따른 생성 가스의 H<sub>2</sub>/CO mol ratio



[그림 2-11] 반응온도에 따른 반응기 출구에서의 미반응 char의 표면적 (N<sub>2</sub>-BET)변화

### (3) 산소의 영향

산소량 변화에 따라 1500°C의 동일한 조건에서 실험치와 평형 모델에 의해 계산한 data를 비교한 결과는 [그림 2-12]와 같다. 산소량이 적은 범위에서는 평형 모델과 실험치의 결과가 잘 맞지 않지만 산소량이 증가 할수록 1500°C에서 용융되지 않는 Roto탄과 Drayton탄이 용융범위에 해당되는 Alaska탄과 Datong탄보다 평형 모델과 비교적 잘 일치하는 결과를 보여주고 있다. 그러나, Datong 탄과 Darayton탄의 실험 결과는 실험에 의한 CO의 생성 특성은 평형 모델의 결과보다 못미치는 값을 보여주고 있는데 이는 석탄의 반응성에 따른 영향으로 반응기 길이 80cm의 범위에서 충분한 체류 시간을 지니지 못한 원인으로 파악되어진다.

CO<sub>2</sub>의 생성 특성은 O<sub>2</sub>/coal비가 0.4이상의 범위에서 발생하기 시작하는데, 상압 가스화시 가스화 전환율은 [그림 2-13]에서와 같이 산소량 증가에 따라 증가하며, 생성 가스량도 증가하게 되나 생성가스의 수율은 증가후 감소하게 된다. 산소량이 적은 경우에는 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 생성량이 많지만, 산소량의 증가에 따라 이의 연소 반응이 이루어져 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 형성하기 때문이다. 또한 탄소 전환율이 산소 증가에 따라 증가하여, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O와 반응할 수 있는 양이 감소되는 것으로 파악된다. 이러한 요인으로 열분해에 의한 CH<sub>4</sub>와 char는 연소에 의해 생성가스 중 CO<sub>2</sub>는 지속적으로 증가하게 되고 CO와 H<sub>2</sub>의 생성량은 증가후 일정 범위에서 다시 감소하게 된다.

가스화 전환율은 석탄 중 ash의 성분이 변화하지 않는다고 하면, 이를 tie element로 하여 ash tracer method를 사용하면 식(16)~(17)과 같이 구하여지는데, 석탄 중 반응탄소가 얼마나 가스 상으로 전환되었는가를 나타내준다.

$$\text{탄소전환율}(X_c) = \frac{\text{생성가스중 탄소의 생성속도}(g/min)}{\text{석탄중 탄소의 공급량}(g/min)} \times 100(\%)$$

$$\text{따라서, } X_c = \frac{(W_{CO} + W_{CO_2} + W_{CH_4}) \times 12/22.4}{W_C} \times 100(\%) \quad (16)$$

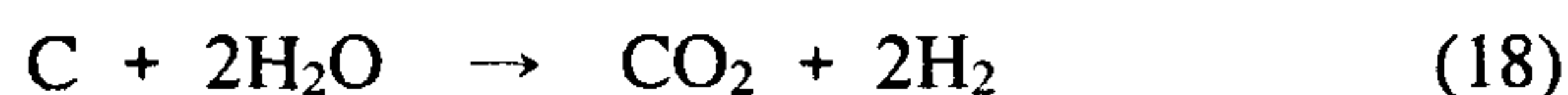
$$X_c = \left[ 1 - \frac{W_{Ash}^{Coal} W_C^{Char}}{W_{Ash}^{Char} W_C^{Coal}} \right] \times 100(\%) \quad (17)$$

여러 연구자들<sup>(38,39,40)</sup>의 결과에 의하면 최적 반응물 비는 온도 및 압력에 따라 달라지나, 본 실험의 경우 1500°C, 상압에서 가스화의 최적 O<sub>2</sub>/Coal비는 0.6-0.8의 범위에서 이루어짐을 알 수 있다.

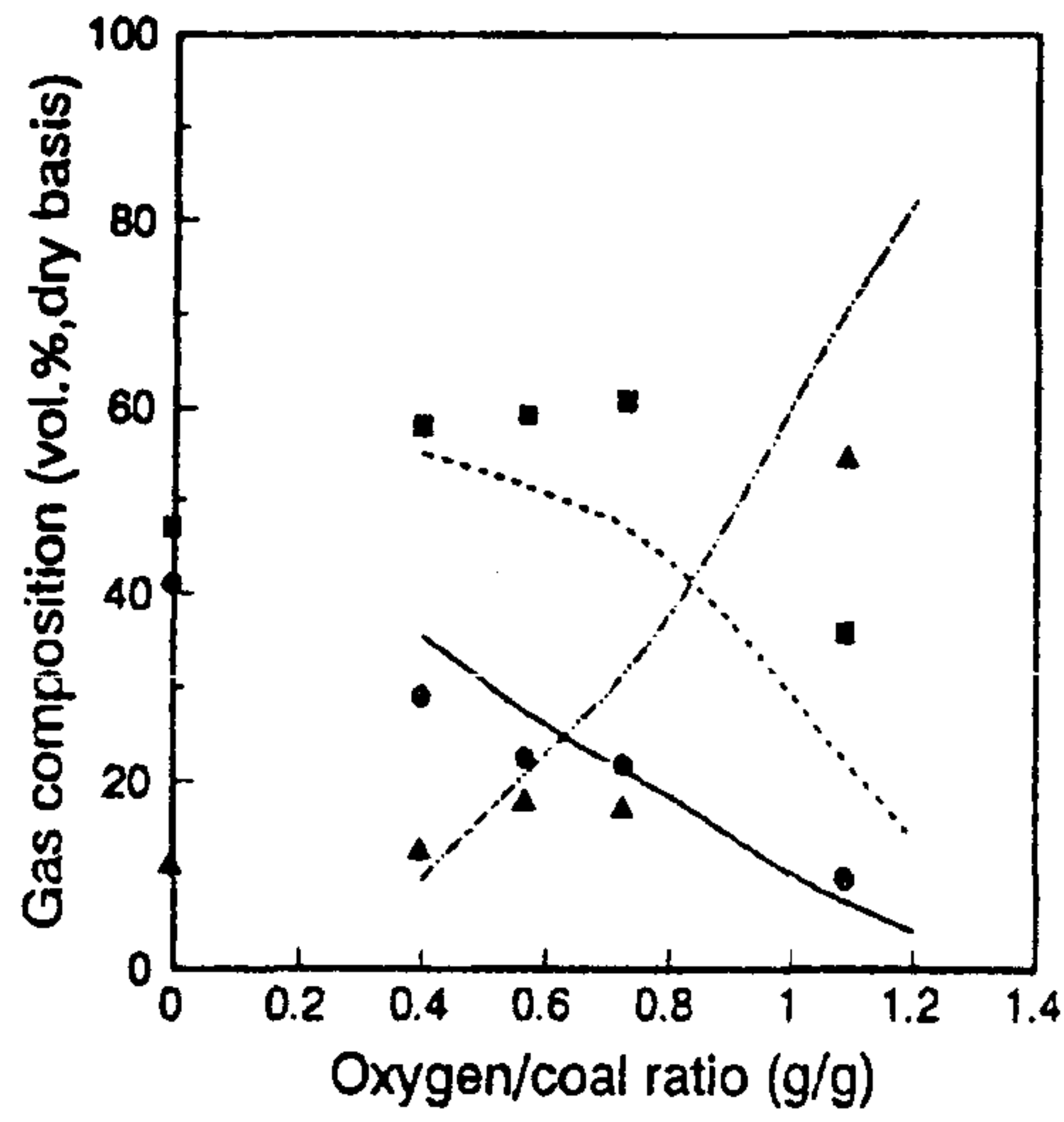
#### (4) 수증기의 영향

수증기/석탄 비를 0-0.6의 범위에서 1500°C에서 탄종별 가스화 실험을 한 결과 생성가스의 조성은 [그림 2-14]와 같다. 분류층 가스화 반응기에서는 반응물로 사용되는 수증기량은 저온에서의 dry ash 방법보다 적은 양을 사용하고 있는데, 전환율에는 많은 영향이 없으나 생성가스 조성 변화에는 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>41)</sup>

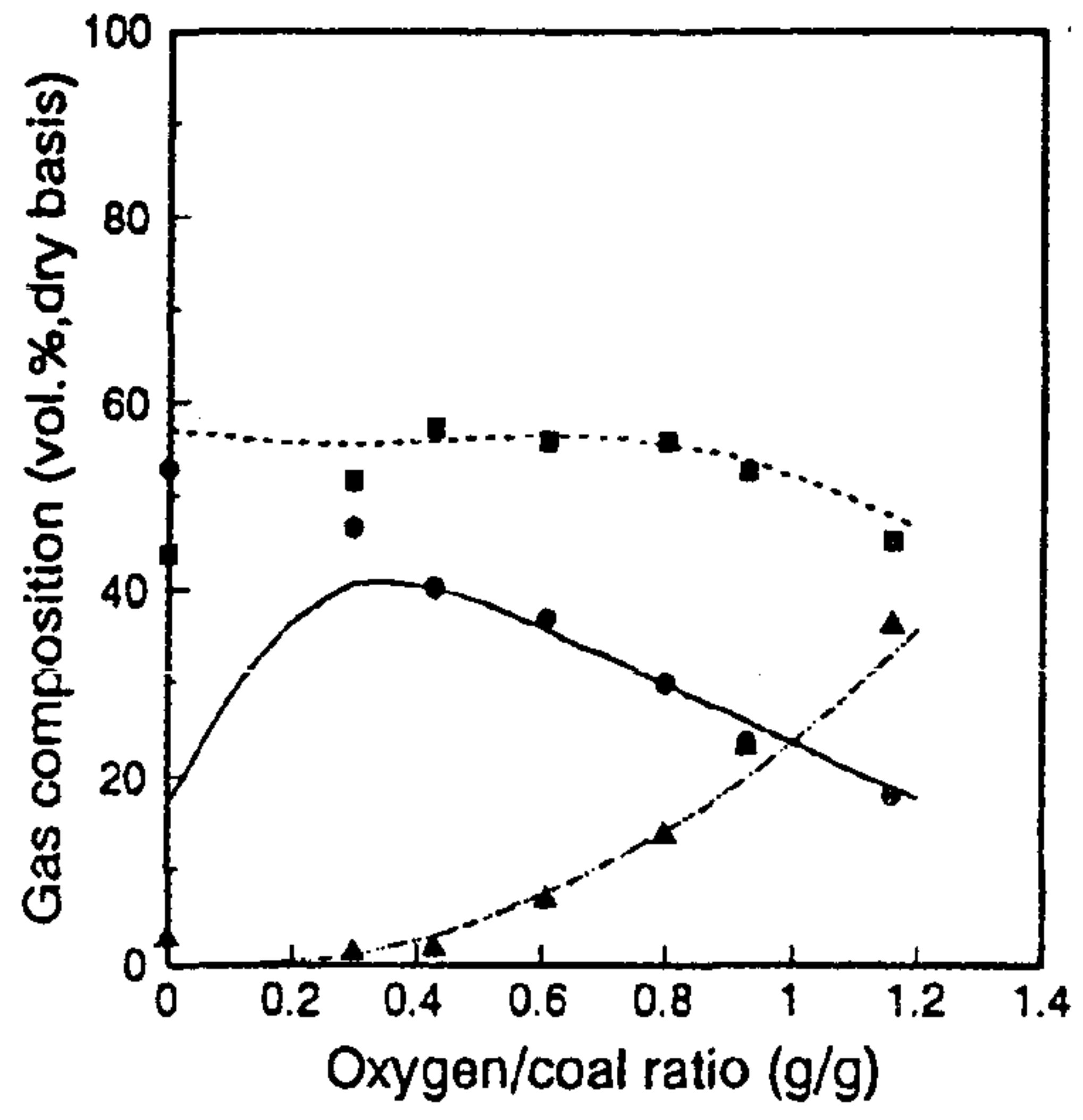
본 실험에서도 H<sub>2</sub> 와 CO<sub>2</sub>의 농도는 수증기량의 증가에 따라 증가하지만 CO의 농도는 감소하는 것으로 나타나는데, char-H<sub>2</sub>O 반응은 식(14)와 식(15)의 총괄 반응으로 다음과 같이 진행된다.



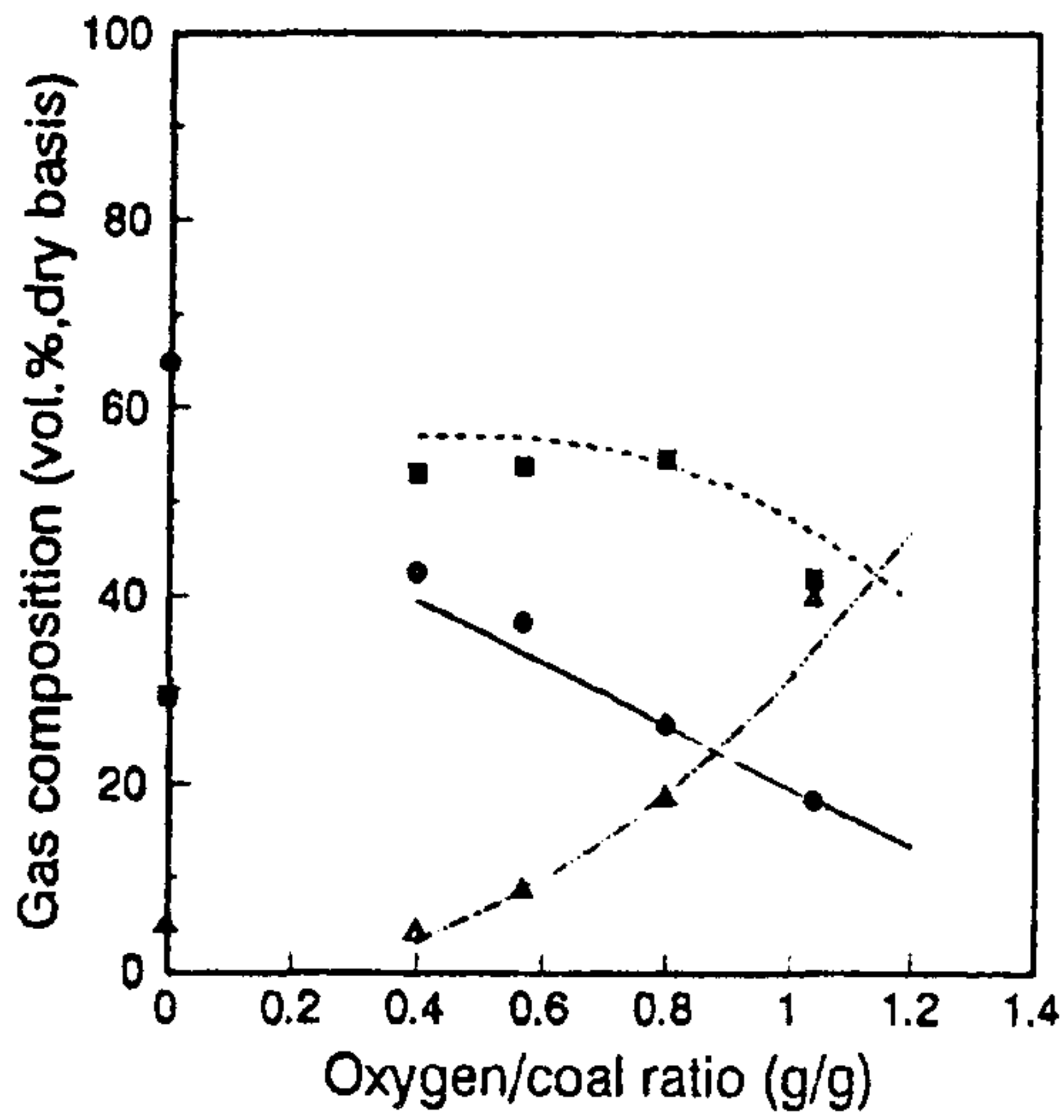
따라서, 생성가스중 H<sub>2</sub>/CO비는 수증기량의 증가에 따라 증가하게 되며, 수성 가스화 반응식(15)는 촉매 존재하에서 활발하게 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>42)</sup> CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 증가량에서 보면, 특히 Roto탄과 Alaska탄의 경우 H<sub>2</sub>량의 증가가 CO<sub>2</sub> 증가량보다 현저하게 증가하는 것을 보여주는데 이는 수성가스화 반응이 회분에 포함된 철분 함량에 따른 촉매작용의 차이점으로 보여진다.



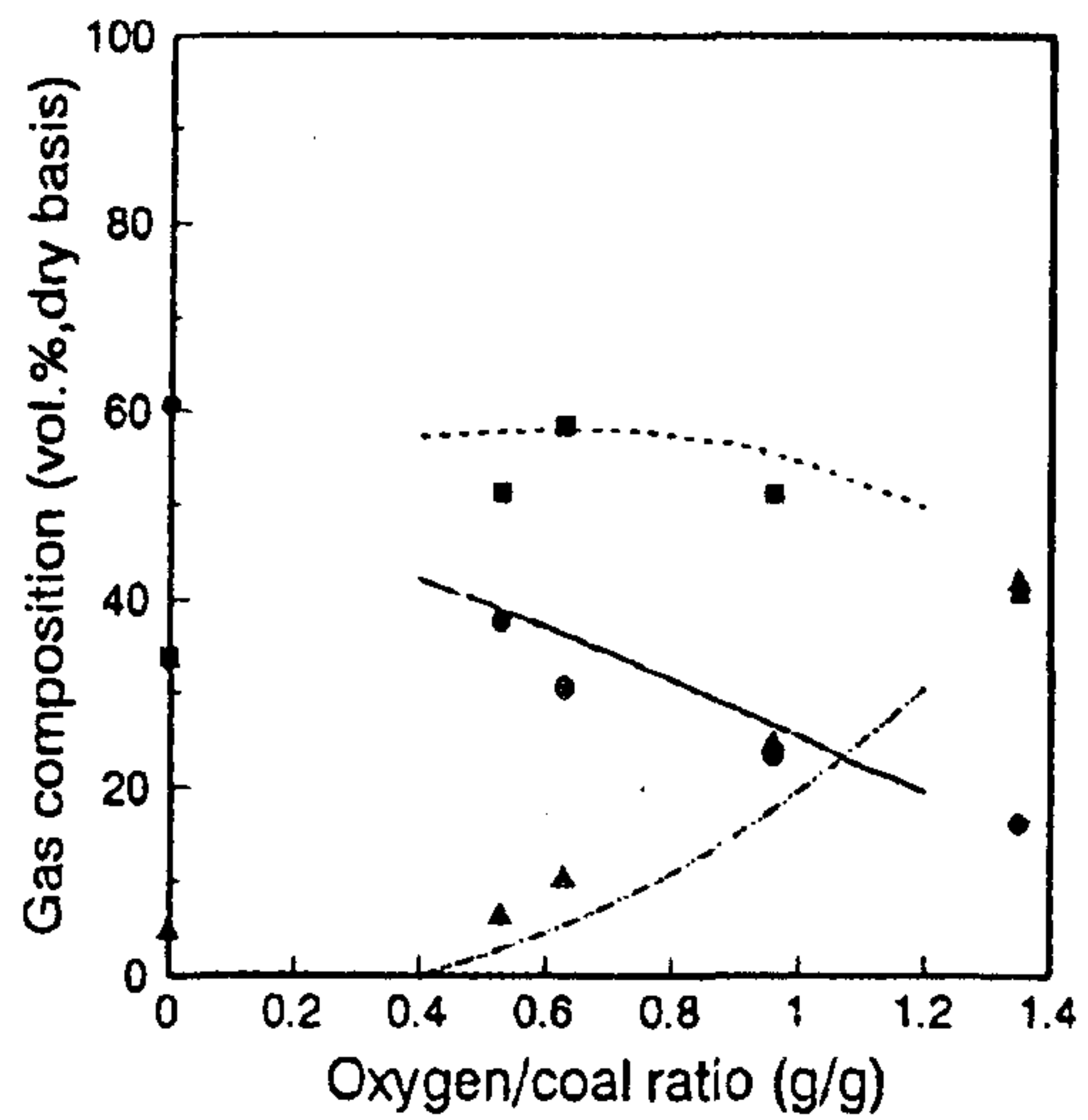
(a) Alaska



(b) Roto



(c) Datong

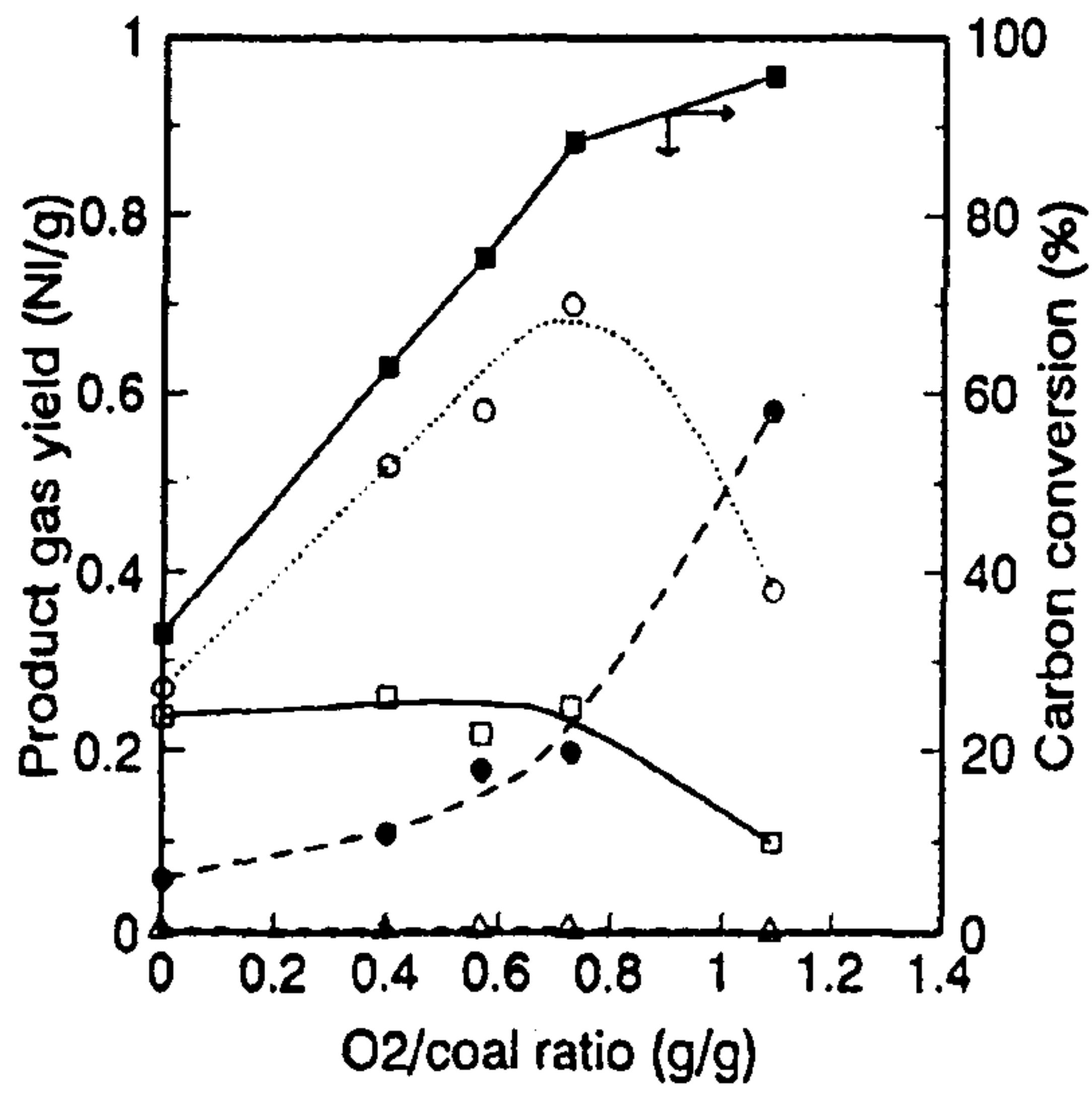


(d) Drayton

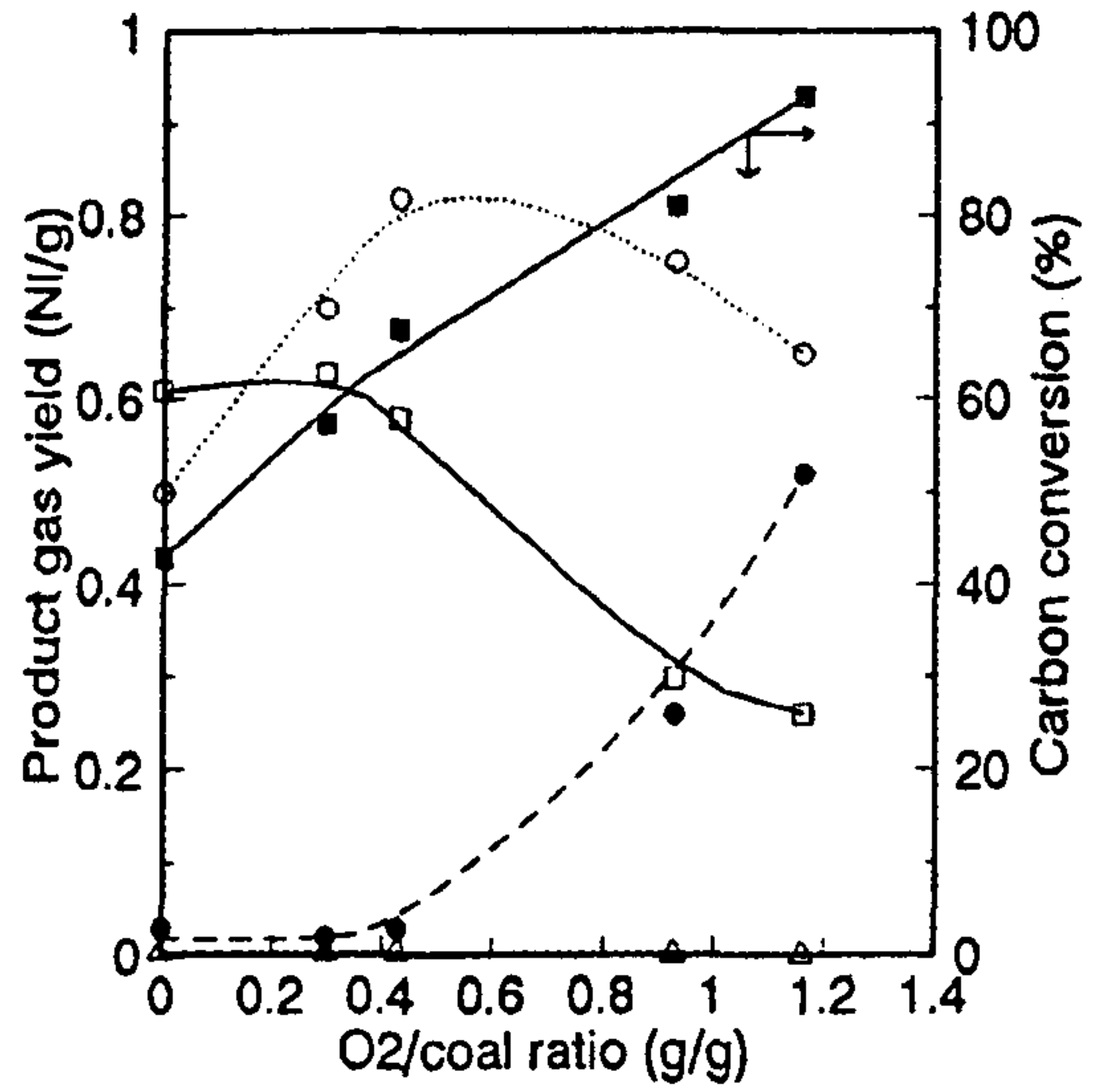
Experimental      H<sub>2</sub> : ●      CO : ■      CO<sub>2</sub> : ▲  
 Equilibrium model      H<sub>2</sub> : —      CO : .....      CO<sub>2</sub> : -·-·-

[그림 2-12] 1500°C에서 산소비에 따른 실험에 의한 생성가스 조성치와 평형 모델의 비교

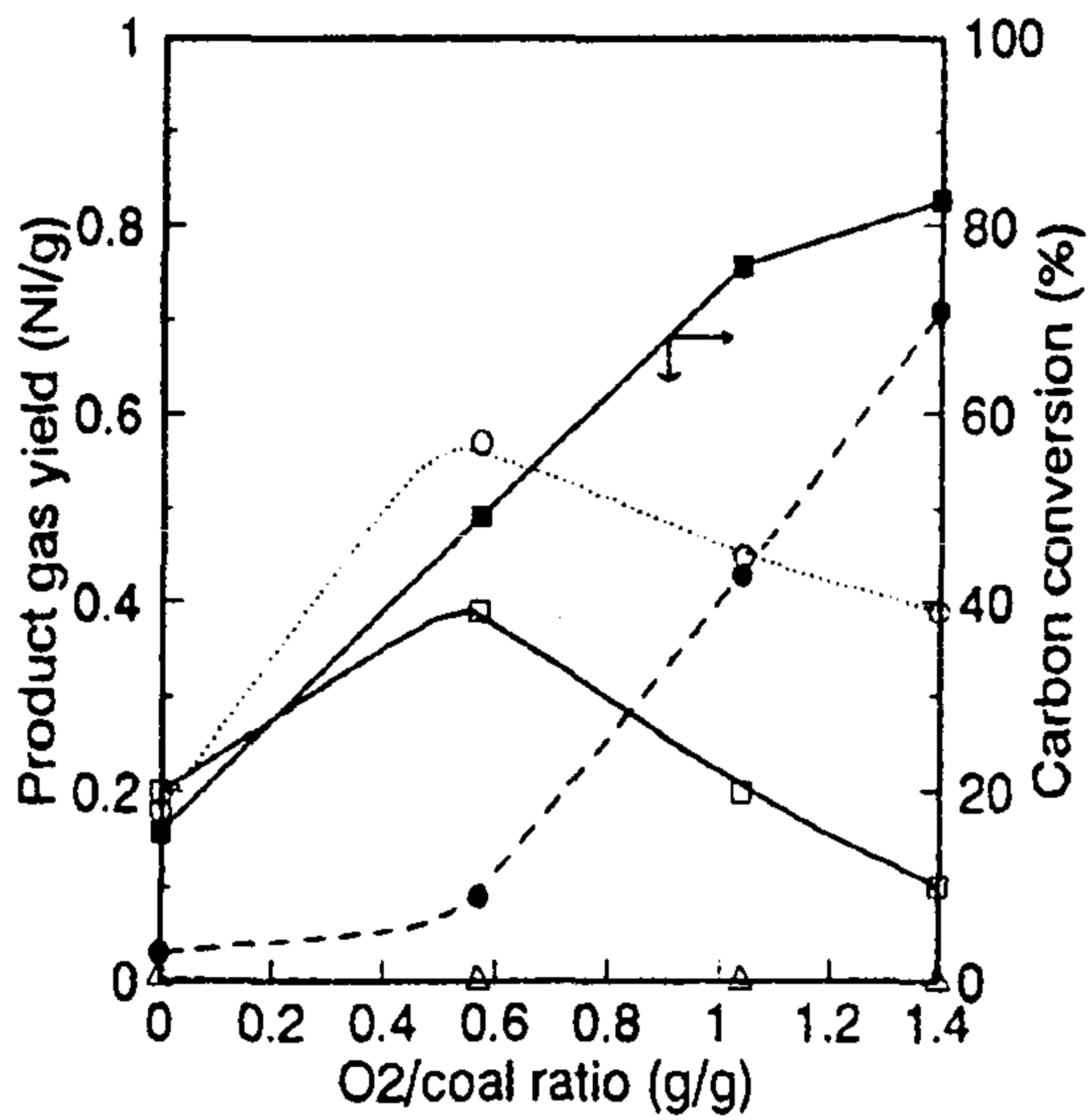




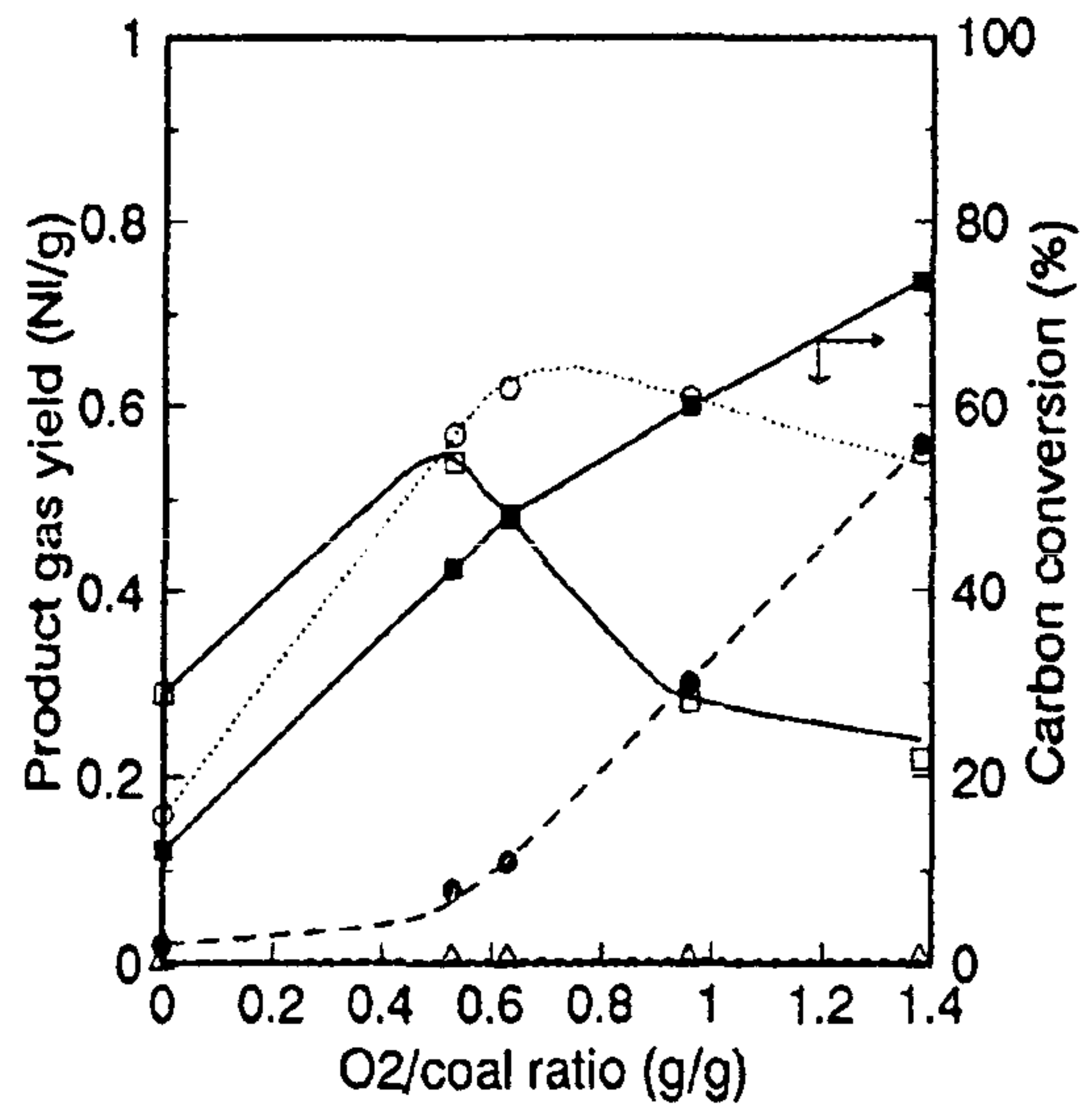
(a) Alaska



(b) Roto



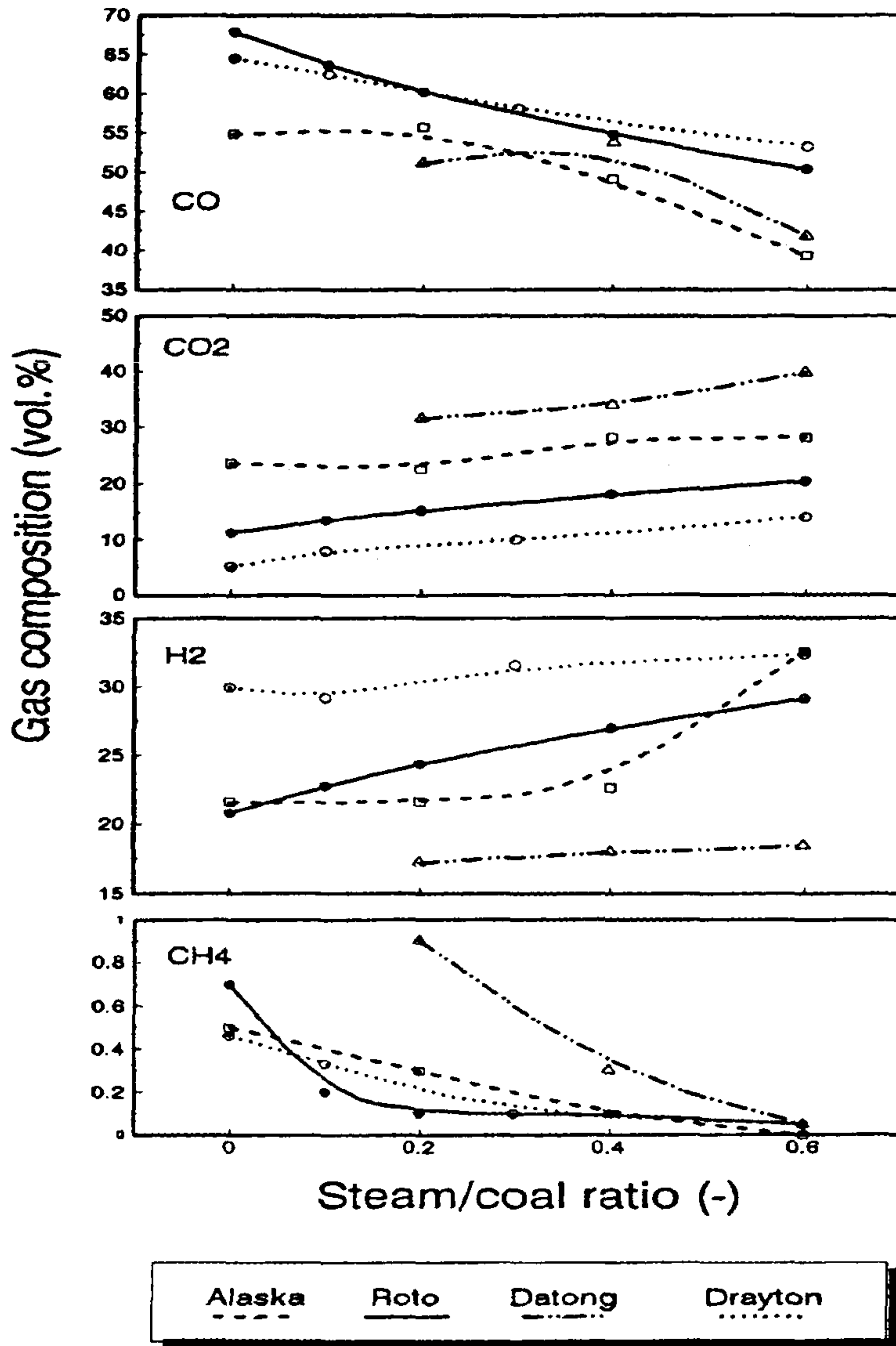
(c) Datong



(d) Drayton

H<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> CO CO<sub>2</sub>  
 —□— —△— —○— —●—

[그림 2-13] 1500°C에서 산소비에 따른 생성가스 수율과 가스화 전환율



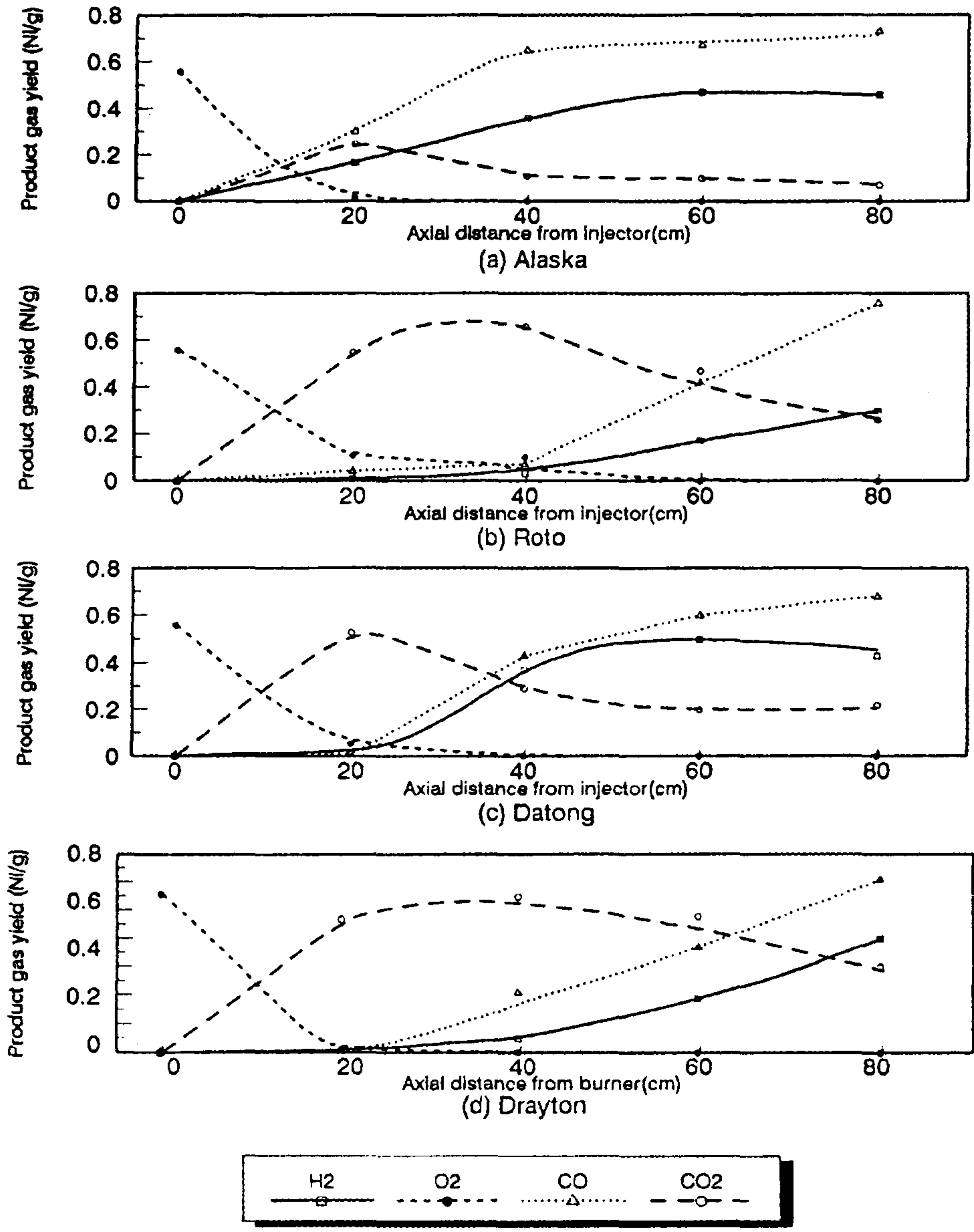
[그림 2-14] 1500°C에서 수증기량 변화에 따른 탄종별 생성가스 조성

##### (5) 반응기 길이에 따른 영향

반응기 내부에서는 3가지의 다른 반응 영역으로 존재함을 알 수 있었는데, 생성체류시간을 증가함에 따라 초기에는 산소의 일부가 미반응 상태로 존재하며, 이후 20cm에서 40cm의 범위에서 산소량이 급격하게 감소하며 빠른 연소 반응이 일어난다. [그림 2-15]에서와 같이 CO<sub>2</sub> 생성가스는 점차 증가하나 이후 미반응 char와 반응하여 CO를 생성하게 되어 농도가 감소하며, 이후에는 H<sub>2</sub>와 CO의 생성량이 증가됨을 알 수 있다. Brown등<sup>(43,44)</sup>은 반응기 길이와 환경에 따른 생성가스의 조성을 측정하고 이를 모델과 비교하여는데, 반응기내에서 열분해, 연소, 균일계 반응으로 이루어지며, 특히 반응기 입구 부근에서 재순환되는 영역이 존재한다고 하였다. 반응기 길이에 따른 영향은 본 실험에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 석탄에 따라 산소의 소모 속도는 char-O<sub>2</sub> 반응성에 따라 달라지며 char-CO<sub>2</sub> 반응과 균일계 반응의 차이에 의하여 다른 형태로 가스가 생성되는 것으로 볼 수 있다. 반응기 길이에 따라 탄소 전환율과 회수된 반응물의 표면적 측정 결과를 비교해 보면, <표 2-12>와 같다. 기공 표면적은 전환율에 따라 초기에 급격하게 증가후 감소함을 보여주는데, 이는 Brown등<sup>(43,44)</sup>의 결과와 유사한 결과를 보여주고 있다. 반응성 차이에 따라 동일한 입도 범위에서 석탄 가스화 특성은 반응성이 큰 탄(Alaska)의 경우 O<sub>2</sub>와 반응이 빠르게 이루어져, 0.4m 지점부터 가스의 조성변화가 일정해지게 되고, Drayton탄은 체류시간이 더욱 증가되어야 할 것으로 보여진다.

<表 2-12> Carbon conversion and surface area (N<sub>2</sub>-BET) with the reactor length.

Coal	O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:Coal mass ratio	Axial position (m)	Carbon conversion (%)	Char surface area (m <sup>2</sup> /g : N <sub>2</sub> -BET)
Alaska	0.57 : 0.2 : 1	0.2	56	-
		0.4	76	-
		0.6	77	-
		0.8	88	-
Roto	0.8 : 0.2 : 1	0.2	69	58.0
		0.4	71	15.9
		0.6	77	14.9
		0.8	84	10.4
Datong	0.93 : 0.3 : 1	0.2	47	-
		0.4	63	-
		0.6	68	-
		0.8	74	-
Drayton	0.93 : 0.3 : 1	0.2	43	-
		0.4	55	-
		0.6	57	-
		0.8	60	-



[그림 2-15] 반응기 길이에 따른 가스 생성량의 변화

## (6) 고찰

DTR 반응기를 이용한 실험을 통하여 자체 발열 반응(autothermal reaction)에 의한 것은 아니지만 실험실적인 방법에 의한 가스화 반응 특성을 이해하는데 유익하였다고 보여진다. 반응온도에 따른 가스화 특성은 char-CO<sub>2</sub> 반응이 흡열 반응으로 진행되어 온도 증가에 따라 수소와 CO의 생성량이 증가하고, CO<sub>2</sub>의량은 감소하였으며, H<sub>2</sub>/CO비는 감소하는 성향을 보여주는데, 이는 열역학적으로 1200°C 이상의 온도에서 char-CO<sub>2</sub> 반응은 char-H<sub>2</sub>O 반응보다 우세하게 일어나며, CO의 전환 반응은 온도가 낮을수록 H<sub>2</sub>를 생성에 유리한 결과로 나타났다. 반응온도가 상승할수록 CO+H<sub>2</sub>의 생성량은 증가후, 회유점 부근에서 최대의 수율을 보이고 용융점 이상에서는 약간 감소하는 성향을 보이는데 이는 용융회에 의한 기공특성의 반응성을 저해하는 요인으로 작용하는 것으로 보여진다.

산소량 증가에 따라 전환율은 증가하고, CO<sub>2</sub>는 지속적으로 증가하고, CH<sub>4</sub>의량은 감소하나, CO와 H<sub>2</sub>의 생성량은 증가후 감소하게 된다. 평형 모델과 비교시 용융온도 이하의 범위에서는 실험치와 잘 맞으나, 용융 조건 이상에서는 잘 일치하지 않는다. 본 연구에서 최적 산소비는 0.6-0.8의 범위에서 최대 수율을 보여주고 있다. 수증기량의 변화는 전체 전환율에 미치는 영향은 적으나, 수증기에 의한 생성가스의 조성에 미치는 영향은 CO의 조성이 감소되고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 증가되나, 회분의 성분에서 수증기 반응을 촉진하는 경우에는 H<sub>2</sub>의량이 현저하게 증가하는 것으로 나타났다.

반응기 길이에 따른 생성가스 조성에 따르면 char-O<sub>2</sub>, char-CO<sub>2</sub> 반응성에 따라 다른 형태로 진행하는데, 표면적의 변화를 비교하여 보면 전환율에 따라 증가후 감소하는 성향을 보여주고 있다. 따라서 가스화 특성은 탄종에 따라 달라지며, 최적 가스화 조건을 위하여 다른 반응물비 및 반응 조건이 이루어져야 한다. 본 실험을 통하여 최적 석탄가스화 조건을 선정하기 위해서는 용융온도 범위에서 최대 수율을 결정하는 산소비를 결정하는 것으로 보여지며, flux 주

입에 의한 용점을 낮추는 연구는 반응성과 결부하여 운전온도와 최적의 조건을 선정하여야 할 것으로 보여진다.

## 2. 오리멀전 특성 및 가스화 실험

### 가. 연료 특성

Bitumen에 첨가제와 물을 투입하여 제조된 오리멀전의 연료 특성은 가스화 실험시 공급 시스템 상에서 연료의 점도유지와 연료가 지니고 있는 에멀전 상태의 분리 방지가 가장 중요한 요소로 파악되며, 이를 위하여 최적온도를 반응기 투입직전까지 유지함이 필수적인 것으로 파악된다. 오리멀전의 연료로서의 특성은 <표 2-13> 및 <표 2-14>와 같다.

<표 2-13>에서 볼 수 있듯이, 오리멀전 연료의 경우 유황 분의 성분이 매우 높기 때문에, 반드시 FGD시설을 갖추어야만 됨을 알 수 있다.

<표 2-13> Orimulsion의 화학적인 특성

Items	Analysis	
Elemental Analysis		
Carbon	55.0~61.9 %	(59.44)
Hydrogen	10.1~11.3 %	(10.50)
Oxygen	25.1~29.1 %	(27.07)
Nitrogen	0.42~0.50 %	(0.23)
Sulfur	2.40~2.90 %	(2.76)
Metals		
Vanadium	280~360 ppm	
Nickel	66~86 ppm	
Iron	7~8 ppm	
Sodium	~80 ppm	
Magnesium	0~500 ppm	
Asphaltenes	6.40~9.50 wt. %	
Ash	0.04~0.25 wt. %	
Carbon Conradson	8.40~11.16 wt. %	

( )의 값은 실험시 측정값임.

<표 2-14> Orimulsion의 물리적 특성 및 발열량

Items	Spec'
Water content	27~31 %
Density	1.012~1.0025 g/cc @15°C
Pour point	2~5°C
Viscosity	~900 cps @30°C
Median particle size	~30 μm
Gross heating value	12,690 Btu/lb, (12,953)
Net heating value	11,700 Btu/lb
Particle size over 150 μm	3 max.

( )의 값은 실험시 측정값임.

#### 나. 오리멀전 가스화를 위한 공급 장치

오리멀전은 보관 및 취급에 있어서, 30~80°C의 범위가 요구되며, 80°C이상 온도에서는 오리멀전의 에멀전 상태가 파괴되어 기름과 물이 분리현상을 일으키게 된다. 그러나 낮은 온도에서는 Viscosity가 매우 높아 수송 상에 어려움이 있으므로 보통 60°C로 유지시켜서 투입을 해야한다. 따라서 이 실험을 위해서 공급 line에 Steam으로 열 교환시켰으며, 저장 탱크는 보온을 유지하여, 오리멀전의 공급 line에서의 온도를 60°C를 유지시켰다.

#### 다. 결과 및 고찰

##### (1) Oxygen/Orimulsion ratio에 따른 가스 조성 분석

오리멀전을 산소량을 변화하여 1500°C에서 가스화 실험을 수행한 결과 생성 가스의 가스 조성 분석 결과는 <표 2-15>에 나타낸 바와 같다. 분석 결과를 볼 때, 가스화를 위한 산소 투입비의 범위는 1.12이하인 것으로 보이나, 실제 반응기 온도 상승을 자체 발열 반응에 의한 것으로 보면 다소의 높은 값을 보일 것으로 나타났다.



<표 2-15> 오리멀전 실험의 가스 조성 분석 결과

O <sub>2</sub> /Orimulsion	가스조성(wt%)			
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
1.12	34.52	0.24	52.72	12.52
1.12	33.47	0.16	50.74	15.72
1.16	32.25	0.10	48.93	18.72
1.29	30.65	0.10	41.02	28.23
1.36	30.19	0.00	35.81	34.00

일본의 IHI 에서 수행한 오리멀전 가스화의 경우 CO가 42.3~43.9%, H<sub>2</sub>도 43.9~45.4%의 조성을 보이고 있는 것과 비교할 때, 본 가스화기에서도 충분히 이러한 조성의 생성 가스를 제조할 수 있을 것으로 전망된다.

이들 분석 결과는 모두 Oxygen/Orimulsion ratio의 값이 커짐에 따라 CO 및 H<sub>2</sub> 조성이 줄어듦을 알 수 있다. 이는 많은 연구자들이 문헌에 보고된 바와 같은 경향을 나타내고 있으며, 조작 조건을 조절하면 충분히 상업화 가스화 장치의 운전 조건에 가까운 가스조성을 얻을 수 있음을 보여주고 있다. 그러나 본 장치에서는 오리멀전의 연료 특성으로 인하여 광범위한 조건하에서 가스화 실험을 수행하는 것이 매우 어려운 점으로 작용하였는데, 향후 오리멀전만을 대상으로 연구하는 경우에는 충분한 가능성을 보여주었다고 볼 수 있다.

## (2) 고찰

석유 및 천연가스 가용년한이 불과 40~50년 이하라는 사실을 많은 국가가 실감하지 못하고 있는 현실 하에, 화석에너지 사용에 따른 CO<sub>2</sub> 억제와 환경규제가 날이 갈수록 심각해지면 천연가스 소비는 급증하고 머지 않아 다가올 천연가스, 석유과동은 이미 예견된 사실로 봐야겠다. 장차 의존할 화석연료는

석탄과 새로운 대체연료인 Orimulsion 밖에 없을 것 같다. Orimulsion 은 유황분이 많으나 석탄과 달리 회분이 적고 유체이므로 사용에 매우 편리하다는 이점이 있으나 우리나라엔 아직 생소한 연료이다. 그간 외국의 많은 기업과 연구기관이 Orimulsion 연료개발을 통해 취급, 연소에 관한 기틀을 마련하고 상업화 발전소에 적용하는 단계에 이르렀다고 하나, Bitumen농도 증가, 안전성, 탈황 등 해결해야 할 과제는 산적해 있다고 봐야겠다.

세계적으로 석탄가스화기술은 대부분이 건식 방법을 채택하므로 오리멀전을 가스화 할 수 있는 공정은 Texaco 공정, Dow Chemical공정에 불과하며 현재 KIER 에서 개발하는 가스화 기술도 공급시스템을 개조하면 석탄슬러리는 물론 Orimulsion의 가스화가 가능할 것으로 보아진다. 더욱이 석탄의 합성 천연가스(SNG) 생산은 물론 오리멀전에 의한 합성 천연 가스(SNG)의 개발도 가능할 것이다. Bitor 사는 베네주엘라의 광활한 지역에 1,860억톤이나 묻혀있는 새로운 연료인 오리멀전 생산을 2000년 대까지 3,000만톤/연으로 확장할 계획이다. 미국, 구라파, 남미국가들은 차세대 발전 기술인 오리멀전의 IGCC 발전소 건설을 추진하고 있다. Arther D. Little사의 Feasibility Study에 나타난바와 같이 Orimulsion은 기존의 어떠한 발전연료보다 투자 비와 운전비가 저렴한 미래 에너지원으로 평가하고 있다.

Orimulsion은 Slurry형태의 연료이므로 이를 정량적으로 공급할 수 있는 방법과 액적의 균일성을 확보한다면 본 장치에서 충분히 가스화 실험을 수행할 수 있다고 보여지며, 특히 유황 성분의 변화를 충분히 향후 검토되어야 할 부분으로 판단되며, 단지 본 실험의 결과로만 볼때도 탈황 설비만 갖추어진다면, 쉽게 사용할 수 있는 연료라 생각된다. 따라서 전력 생산의 다변화라는 면에서 Orimulsion의 연료화에 대한 연구 및 활용에 관하여 추후 많은 지원이 이루어짐이 바람직 할 것으로 나타났다.

## 제 4 절 결 론

DTR 반응기를 고온의 조건하에서 가스화 실험을 수행하고자 개선하였는데, 본 실험을 통하여 가스화 반응 특성을 이해하는데 유익하였다고 보여진다.

석탄가스화 반응 특성은 반응온도에 따른 가스화 특성은 char-CO<sub>2</sub> 반응이 흡열 반응으로 진행되어 온도 증가에 따라 수소와 CO의 생성량이 증가하고, CO<sub>2</sub>의량은 감소하였으며, H<sub>2</sub>/CO비는 감소하는 성향을 보여주는데, 이는 열역학적으로 1200℃ 이상의 온도에서 char-CO<sub>2</sub> 반응은 char-H<sub>2</sub>O 반응보다 우세하게 일어나며, CO의 전환 반응은 온도가 낮을수록 H<sub>2</sub>를 생성에 유리한 결과로 나타났다. 반응온도가 상승할수록 CO+H<sub>2</sub>의 생성량은 증가후, 회용점 부근에서 최대의 수율을 보이고 용융점 이상에서는 약간 감소하는 성향을 보이는데 이는 용융회에 의한 기공특성의 반응성을 저해하는 요인으로 작용하는 것으로 보여진다.

산소량 증가에 따라 전환율은 증가하고, CO<sub>2</sub>는 지속적으로 증가하고, CH<sub>4</sub>의량은 감소하나, CO와 H<sub>2</sub>의 생성량은 증가후 감소하게 된다. 평형 모델과 비교시 용융온도 이하의 범위에서는 실험치와 잘 맞으나, 용융 조건 이상에서는 잘 일치하지 않는다. 본 연구에서 최적 산소비는 0.6-0.8의 범위에서 최대 수율을 보여주고 있다. 수증기량의 변화는 전체 전환율에 미치는 영향은 적으나, 수증기에 의한 생성가스의 조성에 미치는 영향은 CO의 조성이 감소되고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 증가되나, 회분의 성분에서 수성가스 반응을 촉진하는 경우에는 H<sub>2</sub>의량이 현저하게 증가하는 것으로 나타났다.

반응기 길이에 따른 생성가스 조성에 따르면 char-O<sub>2</sub>, char-CO<sub>2</sub> 반응성에 따라

다른 형태로 진행하는데, 표면적의 변화를 비교하여 보면 전환율에 따라 증가 후 감소하는 성향을 보여주고 있다. 따라서 가스화 특성은 탄종에 따라 달라지며, 최적 가스화 조건을 위하여 다른 반응물비 및 반응 조건이 이루어져야 한다. 본 실험을 통하여 최적 석탄가스화 조건을 선정하기 위해서는 용융온도 범위에서 최대 수율을 결정하는 산소비를 결정하는 것으로 보여지며, flux 주입에 의한 융점을 낮추는 연구는 반응성과 결부하여 운전온도와 최적의 조건을 선정하여야 할 것으로 보여진다.

Orimulsion은 Slurry 형태의 연료이므로 이를 정량적으로 공급할 수 있는 방법과 액적의 균일성을 확보한다면 본 장치에서 충분히 가스화 실험을 수행할 수 있다고 보여지며, 특히 유황 성분의 변화를 충분하게 향후 검토되어야 할 부분으로 판단되며, 단지 본 실험의 결과로만 볼때도 탈황 설비만 갖추어진다면, 쉽게 사용할 수 있는 연료라 생각된다. 따라서 전력 생산의 다변화라는 면에서 Orimulsion의 연료화에 대한 연구 및 활용에 관하여 추후 많은 지원이 이루어짐이 바람직 할 것으로 나타났다.

# 제 3 장 용융염 연소에 의한 폐할로겐 유기용제의 처리에 관한 연구

## 제 1 절 서 론

우리나라의 할로겐 유기폐기물의 발생량은 연평균 5%의 수입 증가율로 미루어 볼때 해마다 급속히 증가하는 추세에 있다. 이에 따라 정부에서는 1994년 폐기물의 관계법을 개정하여 할로겐 유기폐기물을 별도로 관리하도록 하였다. 그러나 아직 까지 많은 양이 방치된 상태에서 대기로 확산되거나 폐유 등에 혼합된 상태로, 혹은 슬러지 등에 섞인 상태로 매립 또는 소각처리 되고 있어 처리방법 자체의 적정성 여부가 문제시 되고 있다. 할로겐 폐기물의 적정처리가 문제시 되는 것은 할로겐 물질의 생체축적성, 발암성 및 지구온난화와 오존층파괴의 주요 대상 물질이기 때문이다. 이러한 할로겐 폐유기물의 처리에 있어서 가장 일반적으로 사용되고 있는 처리방법으로는 고온소각을 들 수가 있으나 고온소각처리의 경우, 염소함량이 증가할수록 발열량의 감소와 연소후 유해한 산성가스 및 맹독성 다이옥신이 배출될 수 있기 때문에 대기오염 방지시설에 많은 투자가 필요한 등의 문제점이 있어 소각대체기술개발이 시급한 실정이다.

따라서 본연구에서는 최근 문제가 되고 있는 할로겐 유기용제, 특히 염소계 유기용제의 안전처리를 위하여 첫째, 염소계 유기용제의 특성 및 발생현황을 조사하였고 둘째, 염소계 유기용제의 안전처리를 위하여 현재 연구되고 있는 처리기술을 조사하였으며 셋째, 소각 대체기술로서 활발히 연구되고 있는 MSD공정의 기술개발을 위해 실험실 규모의 MSD반응기를 설계,제작하여 기초 실험을 수행하였다.

## 제 2 절 할로겐 폐유기용제의 발생

### 1. 염소계 유기용제의 특성

특정폐기물 가운데는 dichloromethane 외 14종의 할로겐 유기용제를 별도로 정하여 특별관리를 하고 있다. 특히 이들 가운데 수요가 많고 환경오염 측면에서 중요한 할로겐 유기용제로는 TCA(1,1,1-trichloro ethane), PCE(perchloro ethylene), TCE(trichloroethylene)을 들 수 있다. 이들은 다른 유기용제에 비하여 가격이 저렴하고, 용해력 및 세정력이 우수하고 인화성이 없기 때문에 석유계 용제를 대체하여 반도체 공업, 자동차 공업 및 섬유공업의 세정제로 부터 잉크, 도료, 접착제등의 일반용제나 화학공업의 추출용제등 이용범위가 넓다. 주요 염소계 유기용제의 물성을 비교하여 보면, ①TCA(1,1,1-trichloroethane) : Methyl chloroform이라고도 명명 되며, 분자식은  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , 분자량은 133.42이다. 비중1.3376 (25°C), 융점-35°C, 비등점74°C 이다. 무색 투명의 휘발성액체로 특유의 온화한 단내를 갖는다. 금속의 상온세정 및 증기세정에 이용되고 불연성 용제 중에서는 독성이 제일 적고 이용분야가 크다. 또 dry cleaning용 용제, 얼룩을 빼는 용제, 에어졸용으로 적당하다. 염화 비닐에틸렌에 염산가스를 첨가하여 정유한후 안정제를 첨가하여 제품화한다. 폭발한계 10-15.5%(공기중), 불연성의 액체이다. 고농도의 증기에 노출되면 마취성과 눈의 점막을 자극하게 되며, 피부로도 흡수된다. ②TCE(trichloroethylene) : 분자식은  $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ 이고 분자량은 131.4이다.

무색액체이며 비중 1.4556 (25°C), 융점 -86.4°C, 비등점86.9°C 불연성이며 유독하다. 태양광에 불안정하고 물에 불용성이다. 유기용매와 대체로 혼합한다 (용제로서의 용해력은 가솔린에 비하여 5-7배가량 높다). 고무, 유지, 향료의

좋은 용제이다. 특히 염소계 유기용제중에서도 용해력이 분배계수값을 기준으로 129로 석유계 용제 37~40, TCA 124, PCE 90에 비하여 높아 고도의 탈지 능력을 가지고 있으므로 금속가공 후의 탈지세정제로 적합하다. 또한 불연성, 방부식성이 우수하여 오일 존재하에서 뿐만 아니라 고온조건하에서도 안정된 세정력을 발휘한다. 폭발한계 10.5-40%(공기중 100°C), 증기밀도는 4.53(공기 =1.00)으로 크다. 공기중의 실내온도로는 인화 되지 않는다. 산소 농도가 25% 이상일 경우는 실온으로도 인화된다. 산소중에서는 폭발한다. 독극물에 지정되어 있지는 않지만 마취성이 있다. 눈 코 등을 자극하고 피부에 접촉되면 피부염을 일으킨다. ③PCE(perchloroethylene) : Tetrachloroethylene이라고도 명명되며, 분자식은  $CCl_2=CCl_2$ 이고 분자량 165.85이다. 비중 1.635(25°C), 비등점 121°C, 융점 -19°C, 비등점 121°C이다. 무색의 불연성액체이며 금속을 부식시키지 않는다. 유기용제로서의 용해력은 trichloroethylene(비점 86.9°C) 보다는 조금 약하나 가솔린 보다는 상당히 강하다. 물에는 불용성이다. Dry cleaning 용제, 세정제, 지방이나 수지의 용제로서 사용된다. 증기밀도는 5.72로 크고 환기에 주의하지 않으면 체류의 우려가 있다. 인화성은 없으나 산소중에는 꽤 넓게 폭발범위(산소중 10.8-54.5%)를 지닌다. 고온의 증기에 접촉하면 열분해하여 일산화탄소 및 염소등과 같은 유해가스를 생성한다. 흡입하면 마취 작용이 있고, 두통, 현기증등을 일으킨다. 이상의 주요 염소계 유기용제의 물성을 <표 2-1>에 정리하였다. 이와 같은 염소계 유기용제는 발암성이나 생물변이원성 대상 물질로 논란이 많아 세계보건기구(WHO)에서는 잠정적인 음료수 수질기준을 설정(TCE 30 $\mu$ g/L, PCE 10 $\mu$ g/L, chloroform 3 $\mu$ g/L)하여 권고하고 있다. 최근들어 세계각국에서 음료수로 사용되는 지하수 및 지표수, 폐기물 매립지의 침출수 및 발생가스에서 염소계 유기용제가 검출되었다는 보고가 많이 있다.

<표 3-1> 주요 염소계 유기용제의 물성

물 성 항 목	TCA	TCE	PCE
분자량(g/mole)	133.42	131.4	165.85
염소함량(%)	79.72	30.95	85.52
비 중(g/cm <sup>3</sup> )	1.3376	1.4556	1,635
용해도(mg/l in H <sub>2</sub> O)	4.400	1.000	140
점 도(20°C, cps)	0.86	0.58	0.88
표면장력(20°C, dyne/cm)	26	28	32
증기압(20°C, mm, Hg)	127	27	10
휘발율(에탄=100을 기준으로)	33	28	9
비등점(°C)	74	87	121
용해력(K.B 값)	124	129	90

염소계 유기용제인 TCE, PCE, TCA에 의한 지하수 오염문제는 1974년 미국의 뉴올리언즈시 수돗물에서 트리할로메탄(THM)과 함께 TCE등이 검출됨으로써 관심을 갖게 되었으며 <표 3-2>에 나타난 바와 같이 최근까지 구미에서는 TCI 및 PCE에 대한 지하수 오염실태를 조사하고 있다. 또한 일본에서도 1981년 3개시군의 상수도 수원인 우물물에서 TCE가 검출된 것을 계기로 일본 환경청에서 전국 주요도시의 지표수 및 지하수의 수질을 조사하여 <표 3-3>과 같은 오염실태를 파악하였다. 우리나라에서도 1989년 상수원수에 트리할로메탄(THM)이 검출되어 전국의 상수원수에 비상이 걸린 음용수 파동을 겪기도 하였다. 그 이후부터 음용수 기준에 THM기준(0.1mg/L이하)이 첨가 되었다.

염소계 유기용제들은 오존층 파괴에 까지 영향을 미칠것이라 예측하여 몬트리올 의정서 수정안(1989)에는 규제대상이 되는 프레온(Freon, CFC)이나 할론(halon) 뿐만 아니라 중요한 염소계 유기용제인 사염화탄소, TCA도 포함되어 있다. 이와 같이 국제적으로 염소계 유기용제에 의한 환경오염 문제가 심각하게 대두되면서 선진 외국에서는 염소계 화합물에 대한 수질기준, 대기질 기준,



<표 3-2> 국가별 TCE 및 PCE에 의한 지하수 오염 현황

국명	조사 지점수	TCE/PCE 오염농도(μg/L) 지점수 (%)					
		>100	100~50	50~10	10~5	5~1	<1
미국	466	0/0 (0/0)	1/0 (0.21/0)	4/1 (1.07/0.43)	3/1 (1.72/0.43)	22/32 (6.44/7.30)	436/432 (100/100)
	479	1/0 (0.21/0)	2/1 (0.63/0.21)	11/4 (2.92/0.42)	4/6 (3.76/2.32)	43/34 (12.73/10/37)	418/434 (100/100)
	232	2/0 (0.86)	0/0 (0.86/0)	2/2 (1.72/0.86)	5/1 (3.88/1.29)	6/1 (6.47/1.72)	217/228 (100/100)
영국	209	8/2 (3.83/0.96)	2/3 (4.78/2.39)	22/11 (15.31/0.86)	11/4 (20.57/9.57)	31/16 (35.41/17.22)	135/173 (100/100)
	168	3/2 (1.79/1.19)	2/3 (2/98/2/98)	19/11 (20.83/11.9)	11/4 (20.83/11.9)	26/16 (36.31/21.43)	107/132 (100/100)

<표 3-3> 일본에서의 유기용제 의한 수질오염 현황

수질조사항 목	방류수 수질			공공수역 수질		
	조사지점 (수)	기준농도 (μg/L)	기준초과지점 (%)	조사지점 (수)	기준농도 (μg/L)	기준초과지점 (%)
TCA	1355	3,000	16(1.2)	1078	300	6(0.5)
TCE	1354	300	61(4.5)	1080	30	18(1.7)
PCE	1353	100	164(12.0)	1080	10	43(4.0)
합계	4062	-	-	3239	-	67(2.1)

폐기물 처리기준 등을 설정하여 배출규제를 강화하는 한편 적정처리기술 개발 및 재이용기술개발을 통해 할로젠족 용제 규제강화에 따른 파급효과를 최소화함에 주력하고 있다. 우리나라에서도 환경이나 안전관련법규의 제정이나 개정을 통하여 <표 3-4>과 같은 유기염소계 화합물에 대하여 각종 기준을 정하여 관리하고 있다.

<표 3-4> 유기염소계 화합물에 대한 각종 환경기준

	폐기물용출농도 (mg/L)	환경기준	수질배출허용기준 (mg/L)	유해물질허용농도 (TWA, ppm)
PCB	50이하	점출되지 않음	0.003이하	-
PCE	0.1이하	-	0.1이하	50
TCE	0.3이하	-	0.3이하	50
관련법	폐기물관리법	환경정책기본법	수질환경보전법	산업안전보건법

## 2. 할로겐 폐유기용제의 발생현황

우리나라의 폐기물은 일반폐기물과 특정폐기물로 분류하고 있으며, 1994년 4월부터 보다 효율적으로 특정폐기물을 관리하기 위하여 과거에는 폐유로 관리하여 왔던 폐유기용제류를 별도로 관리하도록 폐유에서 분리하여 관리하도록 하였다. 특히 부적정 처리시에 인체와 환경에 유해하다고 판단되는 폐유기용제류를 할로겐족과 비할로겐족으로 구분하여 할로겐족의 경우 <표 2-5>에서와 같이 Dichloromethane 등 15종으로 세분하여 관리하도록 하였다.

<표 3-5> 폐유기용제에 함유된 할로겐족 화합물질

1. Dichloromethane	2. Trichlormethane	3. Tetrachloromethane
4. Chlorobenzene	5. O-Dinchlorobenzene	4. 1,2-Dichloroethane
7. 1,1,1-Trichloroethylene	8. Trichloroethylene	9. Tetrachloroethylene
10. Monochlorophenol	11. Dichlorolhenol	12. Trichlorophenol
13. Dichlorodifluoromethane	14. Trichlorofluoromethane	15. Trichlorotrifluoroethane

개정된 분류체계에 의한 폐유기용제의 연도별 발생현황을 정리하여 보면, <표 2-6>에서 나타난 바와 같이 1991년 5만2천톤에 불과하던 배출량이 1992년에는 9만5천톤, 1993년에는 17만3천톤으로 매년 약2배 정도의 급격한 배출

량 증가를 나타내고 있다. 이와 같이 할로젠 폐유기용제의 급격한 배출량 증가 추세에도 불구하고 우리나라에는 할로젠 폐유기물의 처리공정이 별도로 없고, PCE등 세척용 폐유기용제의 일부가 정류하여 재사용되고 있는 실정이다. 따라서 많은 양이 방치된 상태에서 대기로 확산되거나 폐유등에 혼합된 상태로, 또는 슬러지 등에 섞인 상태로 매립, 소각되고 있어 처리방법의 적정성 여부가 문제시 되고 있다. 할로젠 폐유기물질의 적정처리가 문제시 되는 이유는 첫째, 할로젠 유기용제의 각 물질들은 인체에 대하여 만성적인 독성(신경계통과 면역계통)을 나타내며 생물학적으로 난분해성이며 생체에 축적이 되어 환경에 축적되고 둘째, 할로젠 유기용제들이 고온접촉시 PCDD와 PCDF가 발생할 가능성이 매우 높고 셋째, 할로젠 폐유기용제들을 저장하거나 매립할 경우 차단물질(점토, 콘크리트, 강철)에 대하여 다른 액상 폐기물 보다 더 투과성이 높으며 넷째, 오존 파괴 가능성이 매우 높다는 점등이다.

<표 3-6> 특정폐기물 발생량 현황

(단위:천톤/년)

년 도 별	총 계	폐 산	폐알칼리	폐 유	폐유기용제	폐고분자물
1991	6,833	316	190	202	52	485
1992	7,804	255	260	153	95	670
1993	8,203	286	246	144	173	591
년 도 별	광 재	분 진	오 니	폐석고.석회	동물성잔재	기 타
1991	72	38	3,310	1,955	175	41
1992	20	90	3,390	2,625	209	37
1993	6	132	3,996	2,413	185	32

## 제 3 절 할로겐 유기폐기물 처리기술

### 1. 처리기술 개요

현재까지 개발된 할로겐 유기폐기물 처리기술은 <표 3-7>에 나타난 바와 같이 크게 회수·재이용 기술, 파괴 소각기술, 그리고 물리·화학·생물학적 처리기술로 나눌수 있다. 이러한 처리공정을 선정함에 있어 여러가지 요인들이 고려되어야만 하지만, 일반적으로 폐기물의 물리적 성상과 화학적 조성이 가장 중요한 요인으로 평가되고 있다. 유기염소계 유해폐기물은 농도는 다르겠지만 공통적으로 염소화합물을 포함되어 있다는 관점에서 물리적 성상이 처리공정의 적합성을 평가하는 보다 중요한 요인이 되는 경우가 많이 있다. 유기염소계 유해폐기물의 물리적 성상은 일반적으로 수분함량이 95%이상되는 폐수, 염소화합물이 50~95% 함유된 액상폐기물, 그리고 고형폐기물로 분류할 수 있는데, 이에 따른 각 처리공정의 적합성을 평가해 보면 <표 3-8>과 같이 정리할 수 있다.

<표 3-7> 할로겐 유기폐기물 처리기술 분류

회수/재이용	파괴	처리
Evaporation	Incineration, Molten salt destruction, Plasma arc destruction,	탈염소처리, 탄소흡착, 생물학적처리, UV/오존처리
Distillation		
Chlorinolysis	Advanced electrical reactor	습식산화, 초임계수처리 용매추출
Steam stripping	석회/시멘트 소성로 연계 소각	

<표 3-8> 물리적 성상에 따른 처리기술의 적용성

처 리 기 술	폐 수	폐유기 용제	폐유기 고체
재래기술			
회전식소각로		X	X
유동층상 소각로		X	X
액주입식 소각로		X	
석회/시멘트소각로	X	X	
탄소흡착	X		
수증기 탈기	X		
생물학적 방법	X		
증발	X	X	
증류	X	X	
용매추출		X	X
신진기술			
Molten salt destruction		X	
Plasma arc destruction		X	
Advanced electrical reactor		X	
Supercritical oxidation			X
UV/오존처리			X
Wet air oxidation	X		X
화학적탈염소	X	X	
염소화	X	X	

## 2. 회수 및 재이용 기술

### 가. Evaporation

증발공정은 열을 가해 액체성분을 기화시켜 분리하는 공정으로 휘발성이 강한 용제류의 회수 및 재이용에 이용되고 있다. 폐용제류를 회수하기 위한 증발장치에는 고형물함량이 비교적 높은 경우에 적합한 표면(surface) 증발기와 액상에 적합한 박막(thin film) 증발기가 있다.

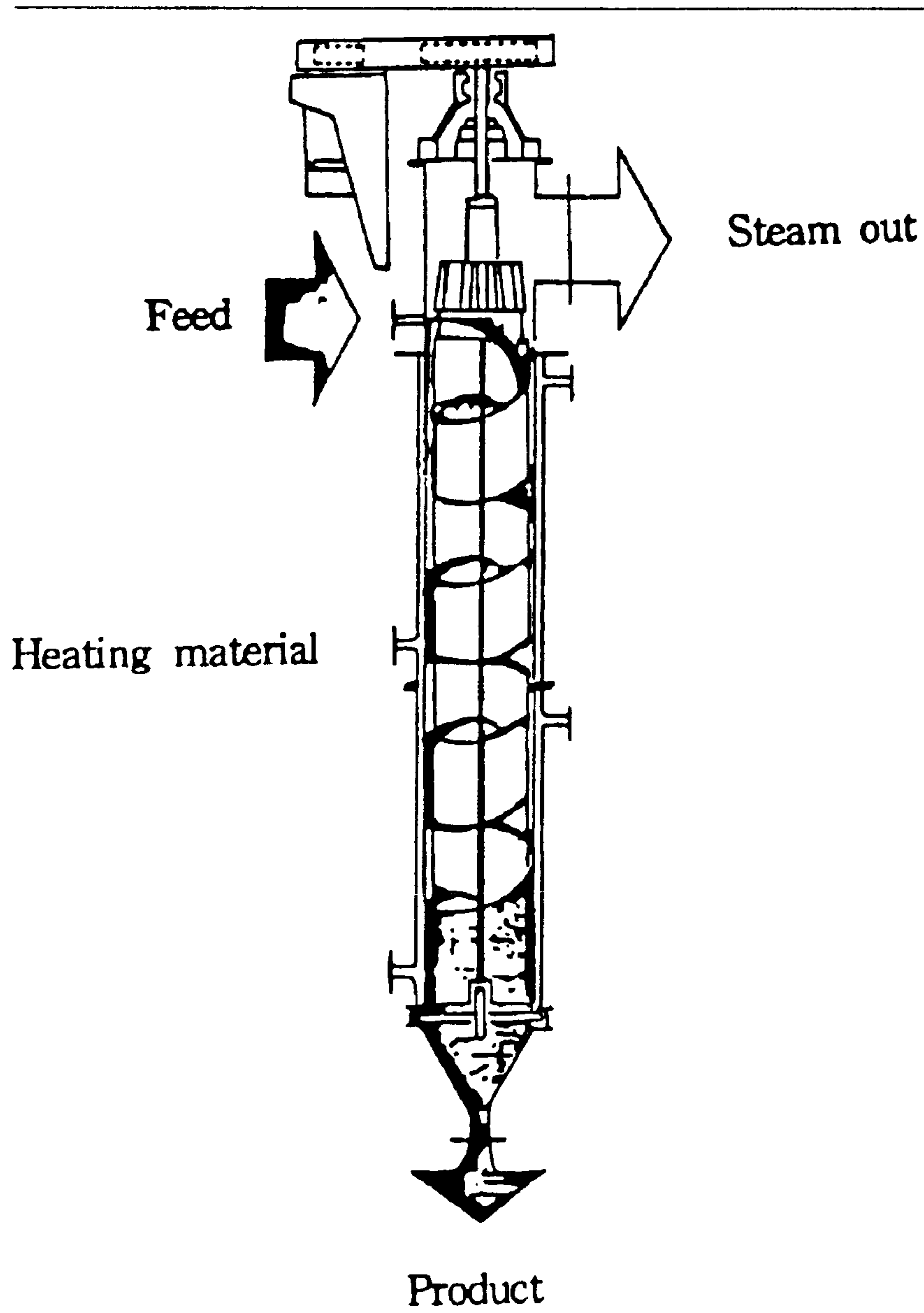
박막증발기인 경우 [그림 3-1] 과 같이 폐용제를 증발기에 분사하여 증발면적을 높여줄수 있어 비등점이 낮은 용제류의 회수에 적합하다.

### 나. Distillation

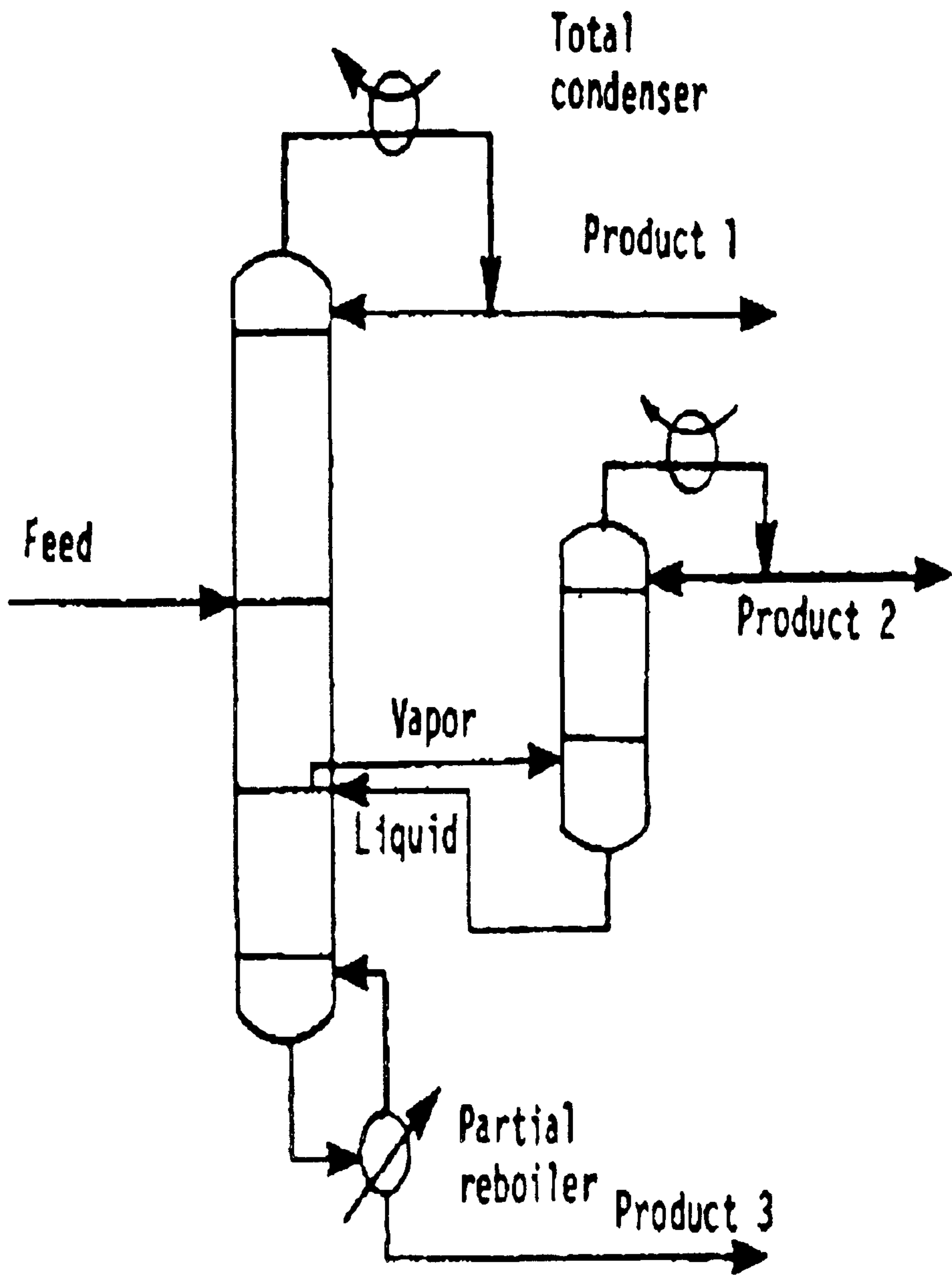
증류공정은 증발 및 농축의 두단계로 이루어지며 한가지 이상의 성분이 기화될 때 선별적으로 분리할 수 있는 공정으로 [그림 3-2]와 같이 다단식 증류 방식을 이용하면 정제된 성분을 회수할 수 있어 용제류 회수에 가장 많이 이용되고 있다. 열공급방법으로는 스팀을 이용하는 증류공정이 대표적인데, 스팀주입방식에 따라 코일을 이용하는 열교환방식과 비등점이 낮으면서 물에 잘 녹지 않는 성분의 증류에 적합한 직접주입하는 방식이 있다.

### 다. Steam stripping

수증기탈기는 액상 폐기물을 수증기와 접촉시켜 휘발성 성분을 기화한후 분리하는 고정으로 회분식 또는 연속식으로 나눌수 있다. [그림 3-3] 에 나타난 바와 같이 연속식 수증기 탈기 공정에서는 액상폐기물과 수증기가 서로 반대 방향으로 흐르도록 하여 수증기의 열을 액상폐기물로 전달되도록 설계한다.

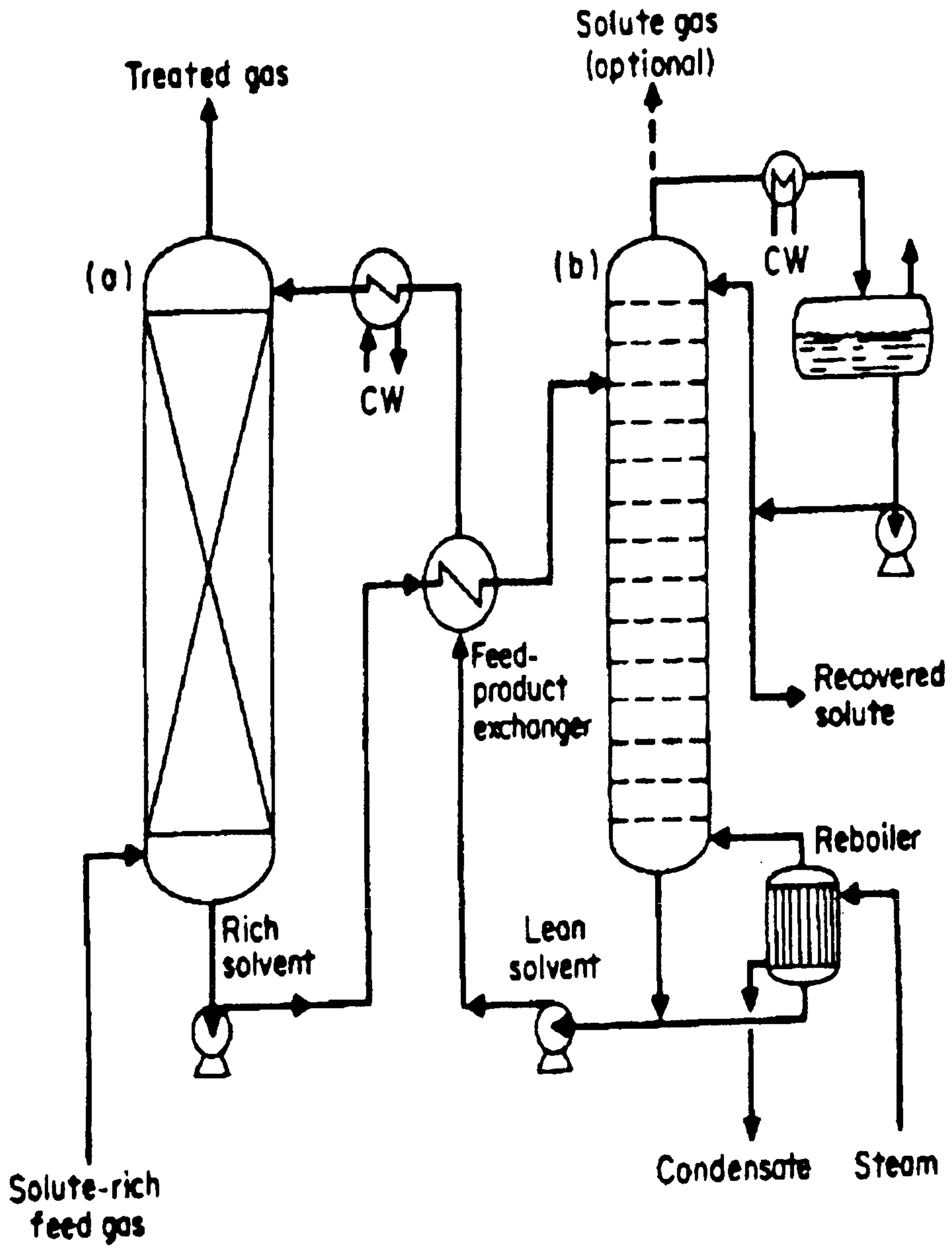


[그림 3-1] 박막(Thin-film) 증발기 공정



[그림 3-2] 다단식 증류 공정





[그림 3-3] 수증기 탈기(Steam Stripping) 공정

### 3. 파괴(destruction) 및 소각 기술

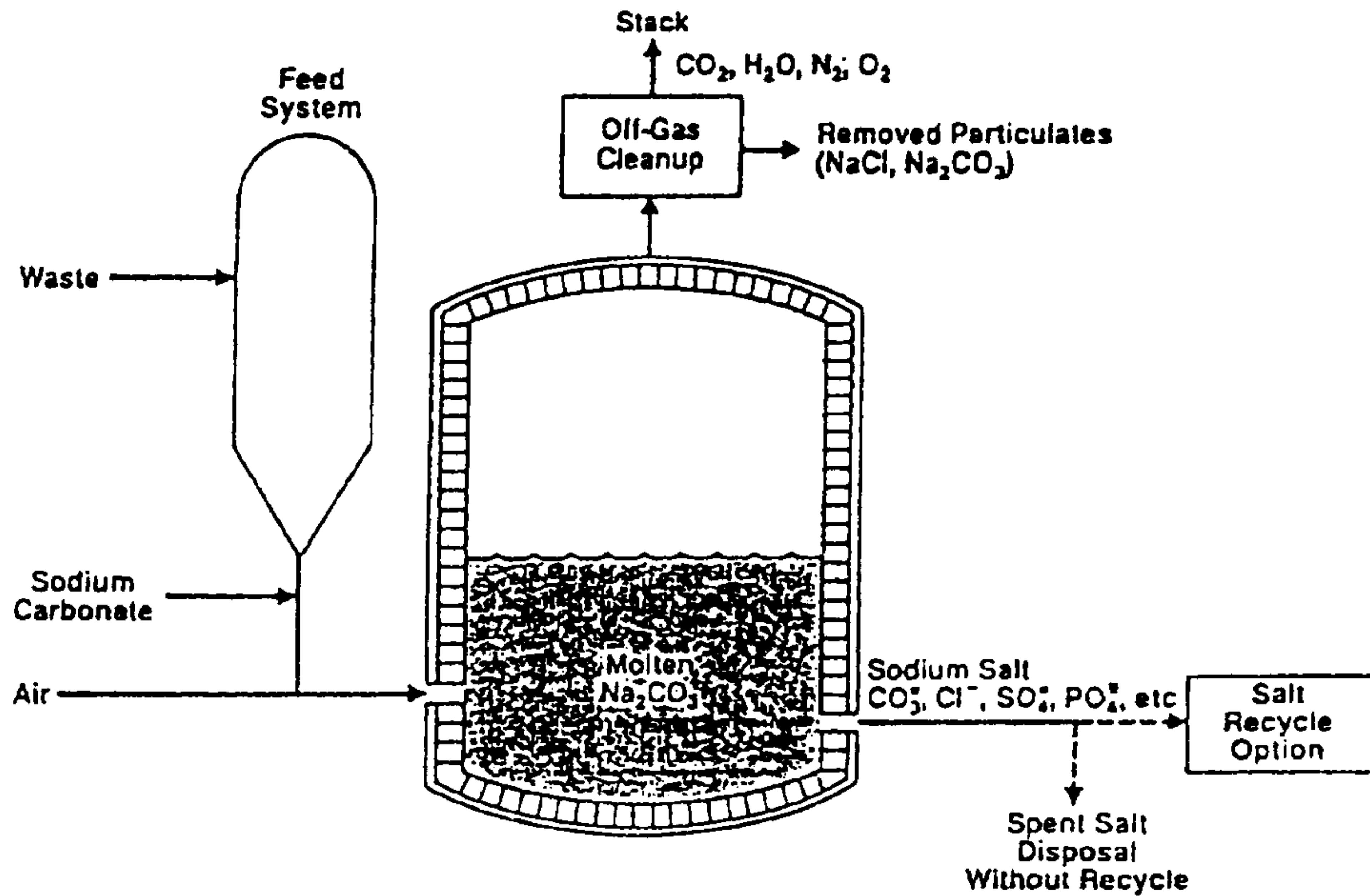
#### 가. Molten salt destruction

용융염 기술은 오래전 부터 야금산업에서 금속을 재생하는 방법에 사용되어 왔으며, 최초의 기술적 적용은 석탄 액화공정의 촉매로서 배가스의 황산화물의 세정에 활용되었다. 석탄의 액화 공정에 용융염 기술이 적용 되기 시작된 이후 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 현재는 핵폐기물의 처리(Volume reduction), 유해폐기물의 분해, 살충제, 폐화학군수물의 처리등에 적용되고 있다. 처음 폐기물처리를 위한 MSD(molten salt destructor)가 개발되었을 때 MSD는 재래의 소각시스템과 주로 상업적인 측면에서 평가되어, 비교적 값비싼 공정으로 분류되어 더이상 이점이 없게 되었다. 그러나 최근 미국의 DOE에서는 할로젠 폐유기화합물 및 방사능 등 핵 폐기물의 처리에 있어서 MSD의 기술적 안전성 및 할로젠 폐유기물의 처리시 후처리장비 불필요 등과 같은 기술이면적 이익에 관심을 갖게 되었다.

미국의 Rockwell International 회사에는 MSD bench-scale 및 pilot-scale을 만들어 방사능폐기물, 유해폐기물, 폐화학무기, 연소성고체, 할로젠용제, PCB, 플루토늄 함유고체물 및 우라늄함유용제등을 대상으로 이들에 대한 실증실험을 수행하였다. 그결과 폐기물에 있는 유해유기물의 파괴효율(destruction efficiency)은 99.9999%를 넘었으며 악티니드(actinides)와 핵분열 생성물과 같은 보존 방사성물질이 완전한 염의 형태로 처리 되었음을 보고하였다.

#### (1) Description of MSD

MSD의 기본개념은 [그림 3-4]와 같이 폐기물과 공기가 ceramic으로 만들어진 용융염 반응조로 공급되어진다. 용융염 반응조는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와 같은 알칼리염



[그림 3-4] MSD의 기본 공정도

이 대략 1/3 정도 채워져 있으며 용융염 반응조는 항상 고온으로 유지 되어 있어 알칼리염은 항상 용융되어진 상태로 유지되어 있다. 산화반응시 발생되어지는 반응열은 염을 용융상태로 유지하는데 사용되어지며 반응이 완결되어진 반응염들은 제거하여 안전하게 처리하거나 반응용융염으로 재활용한다.

MSD는 매우 간결한 비연소 공정(simple noncombustion process)이라 말할수 있다. MSD 공정이 이전의 다른 산화공정과 다른 점은 산화공정에 유기물의 산화를 위하여 선택된 염의 촉매적 역할, 높은 열전달계수, 산성가스의 염의 형태로 흡착 및 용융염속에 회분이나 금속을 보존할 수 있다는 것이다.

MSD공정에서 공기와 폐기물은 거의 대기압 상태의 용융염 표면 아래로 지속적으로 공급되어진다. 공기는 난류를 촉진하기 위하여 고속으로 분사되어진다. 공급 가능한 물질은 고체, 슬러리, 액상유기물, 수화물 혹은 가스 등이다.

일반적으로 사용하는 용융염은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  단독염 혹은 다른 염과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와의 혼합염을 사용하나 폐기물의 특성에 따라 다른 염을 사용하기도 한다. 운전온도는  $700^\circ\text{C}$ 에서  $1200^\circ\text{C}$ 로 운전 되고 있으나 보다 일반적으로는  $900^\circ\text{C}$ 에서  $1000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 운전 되며 기상의 체류시간은 5초 정도 이다. 모든 유기물질은 모두  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 산화된다. 용융염 공정으로 발생하는  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$  및 산성 가스들은 용융상을 통과 함으로써 중화되며, phosphorus, sulfur, chlorine, arsenic, silocon과 같은 원소들은 용융상인 sodium carbonate와 반응하여  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 로 되고 금속은 산화 금속형태로 제거된다. 모든 유기물은 파괴되어 무해한 배기가스가 배출된다. 배가스, 이산화탄소, 스팀, 질소 및 반응하지않은 산소등은 냉각하여 입자를 제거하기위하여 filter를 통과한다. 방사능 폐기물을 위한 배가스 세정시 시스템으로 가장 일반적으로 쓰이고 있는 filter는 고효율 특수 공기 필터가 있는 fabric baghouse형 filter이다.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 모든 산성가스는 용융염 반응조 안에서 알칼리 용융염에 의하여 흡착되어 중성화 되어지기 때문에 산세정 장치는 필요하지 않다. 중화된 염은 불활성 물질과 잔류 회분과 함께 용융물로 남게 된다. 일반적으로 용융염은 비활성이고, 독성이 없고, 안정하며 재활용된다.

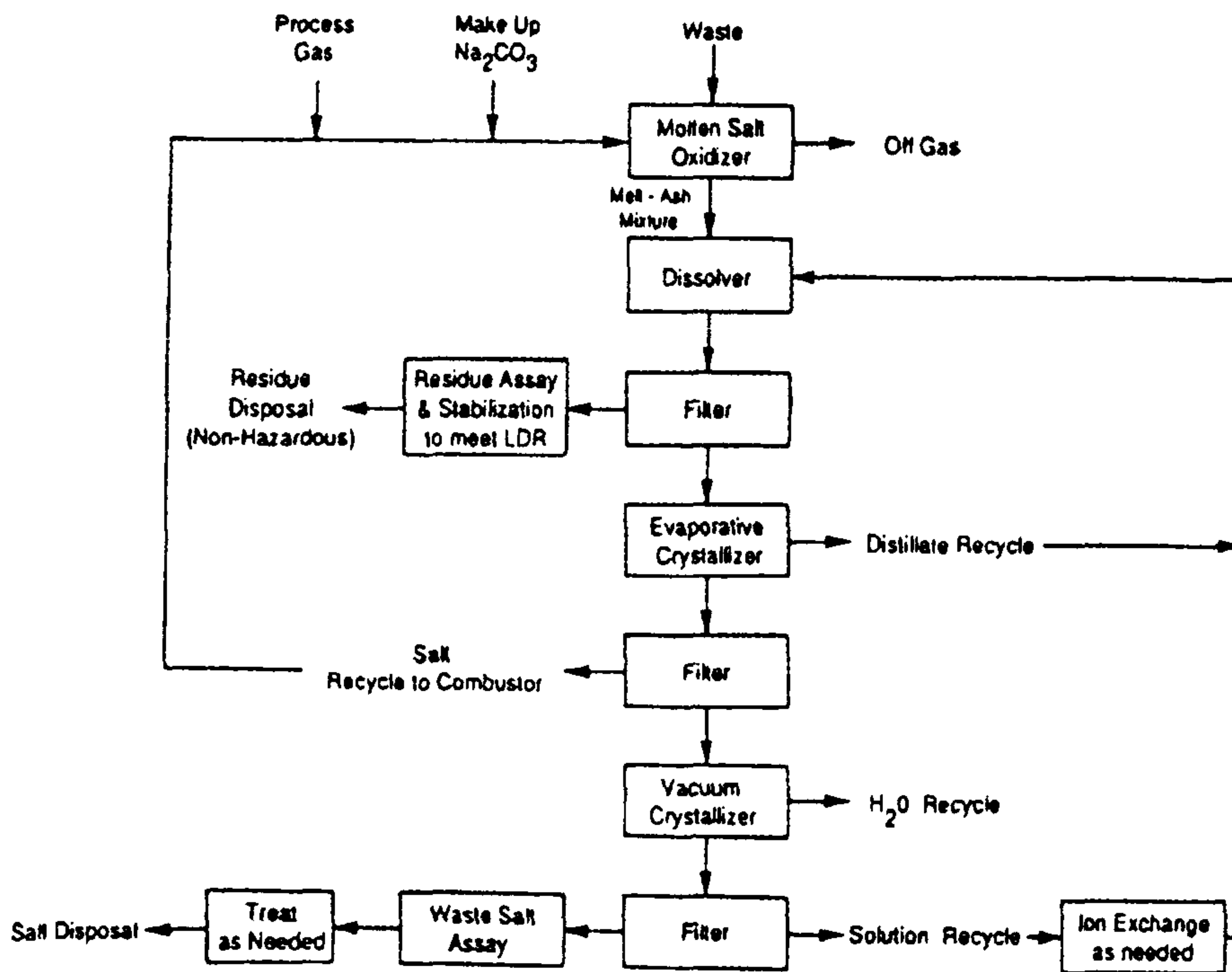
## (2) Spent salt treatment

용융염은 용해되지 않는 불순물의 함량이 약 20 wt%이거나, 용해되어진 불순물이 산성가스의 처리에 반작용 효과를 가질 만큼 많이 함유되어 있다고 판단 되어지면 재순환하여 활용 한다. 용해되지 않는 불순물들은 여러형태의 산화 금속이나 규산염이며, 용해되어진 불순물들은 sodium chloride, sulfate, 혹은 phosphate와 같은 제1염들 이다.

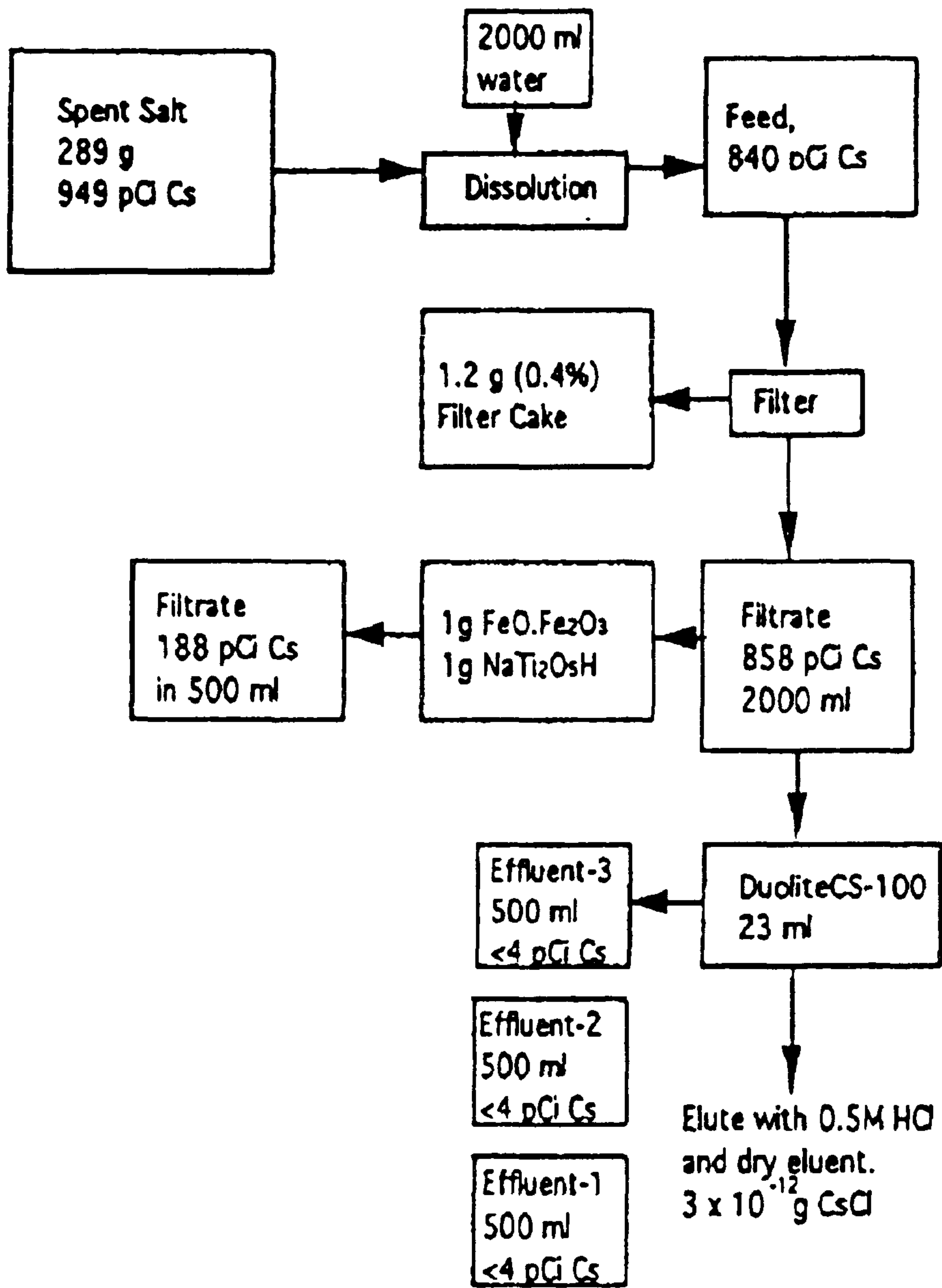
사용된 염의 영구처리를 위해서는 여러가지 제한조건이 있다. 만약 소모된

염이 유해하지 않다고 판단되면 매립에 의한 처리가 가능하다. 방사능 폐기물을 처리한 후 생성되어진 염들은 물리·화학적으로 고정해야만 하고, 혹은 water migration이 준비되어 있는 장치에서 태울수도 있다. 염은 glassification non-leachable product 형태로 콘크리트 매트릭스에 고정화 할수 있다. 이차적으로 숙고하여야 할 사항은 처리염의 부피감소 방법이다. Aqueous processing에 의하여 오염폐기물의 무게및 부피의 감소가 가능하다.

[그림 3-5]와 같이 Aqueous processing은 물을 용제로 사용하여 용매인 염을 용해하는 용해기, 불용성 물질을 제거하기위한 filter, 용해된 용액으로부터 염을 추출하기 위한 분할 결정화기로 구성되어 있다. [그림 3-6]은 일반적으로 MSD에 사용되는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 재순환공정을 나타낸 것이다.



[그림 3-5] 사용염의 재활용 및 처리 공정



[그림 3-6]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  재순환공정

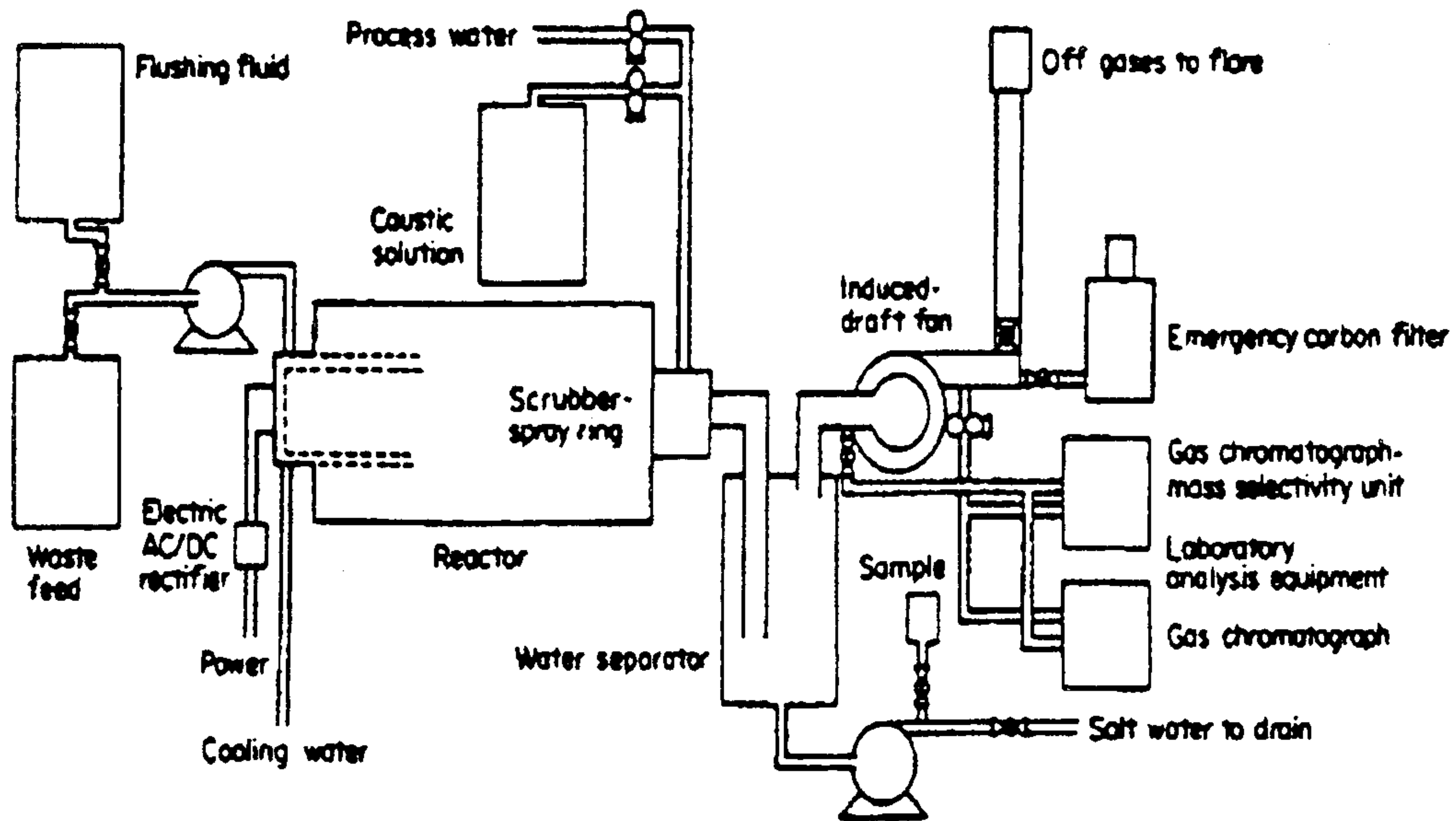
### (3) Technology advantages and disadvantages

유해 폐기물의 용융염 처리방법의 장점으로는 처리 효율이 거의 완전하고, 일반적인 소각방법 보다 운전 온도가 낮으며, 다양한 성질의 폐기물을 처리할 수 있으며, 용융염을 매체로 사용하기 때문에 폐기물을 고온소각시 발생하는 할로젠 원소들을 유리하여 금속염으로 포집한다. 단점으로는 함수폐기물에는 기술적으로 완벽하지 않아 적용이 곤란하며, 20%이상의 회분을 가지고 있는 폐기물의 처리는 불가능하며 아직 각종 폐기물 처리에 대한 경제성 평가 data 가 없다.

#### 나. Plasma arc destruction

이 기술은 물질의 제 4상태라고 불리는 플라즈마 상태를 이용하여 폐기물을 분해하는 처리 시스템으로 계략도는 [그림 3-7]과 같다. Westinghouse와 Pyrolysis System사가 공동으로 개발한 plasma-waste공정은 액상 폐기물의 처리를 위하여 개발된 공정으로 이공정의 원리는 plasma장에서의 열분해이며 '82년부터 개발되고 있다. 첫번째 이동식의 파일럿 장치가 소요하는 전력은 800kw이며 건조된 가압공기하에 두개의 전극사이에서 방전 불꽃이 형성된다. 이방전 불꽃의 에너지는 공기를 이온화하여 5,000°C-10,000°C의 열 plazma를 형성 시킨다. 할로젠 폐유기용제는 산소차단 상태에서 직접 plasma를 향하여 주입되므로써 그 구성원소로 분해된다. 이 원소들은 재결합하여 수소, 일산화탄소, 질소, 염화수소, 탄산가스, 탄소가 되며 작은 양의 에틸렌이나 아세틸렌도 형성된다. 발생된 가스는 가성소오다로 세척된 후 이차소각로에서 소각된다. 이 공정으로 trichlorobenzol과 사염화탄소, PCB를 처리한 결과 trichlorobenzol의 경우 99.998%, 사염화탄소 99.9996%, PCB는 99.999%와 99.999999%사이의 처리효율을 나타내었다. 이형태의 장치는 Love Canal(New

York/USA)의 슬러지를 처리하기 위하여 3t/day 처리용량의 처리장치가 설치되었다. 또한 프랑스의 Rhone-Poulenc Chimie사는 '90년도에 Grenoble 근교에 DEF, Aerospatiale spie-batignolles사와 공동으로 1년여의 실험기간에 액상의 염화 폐기물을 처리하기 위하여 1,100t/day 규모의 장치를 설치하였다. 스위스의 Moser-Glaser & Co. Plazma와 미국의 Retech Inc사가 공동으로 개발한 plazmox-process는 plazma방전 불꽃의 온도를 plazma의 종류에 따라 1,000°C에서 2,000°C까지 변화하여 폐기물들을 반응기내로 투입하고 plazma 방전불꽃에 의해 분해시킨다. 용융된 폐기물들은 일정한 간격으로 제거 되어 glass상태로 고형화 된다.



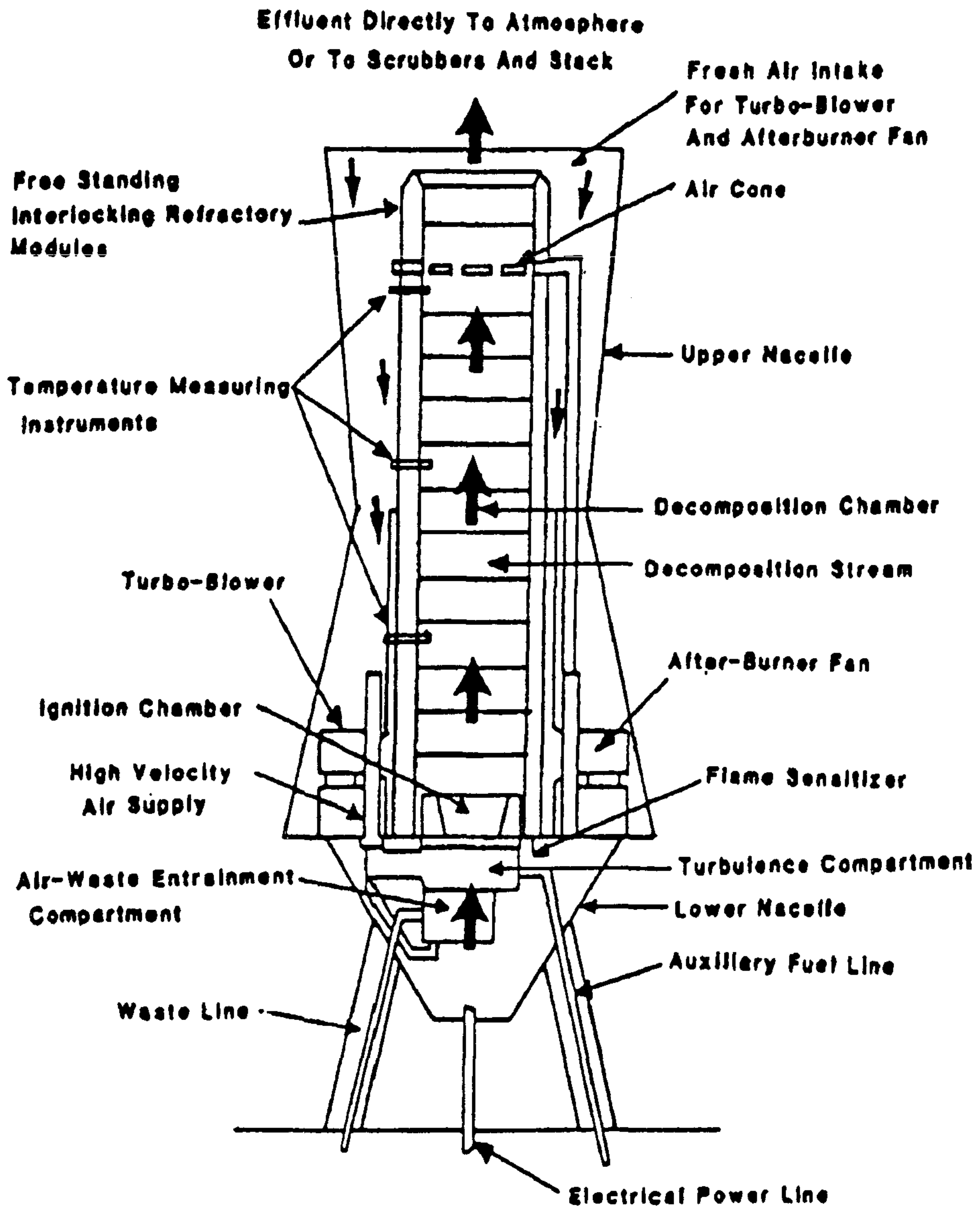
[그림 3-7] Plasma Arc 처리 공정



## 다. Incineration

폐유기용제의 소각 기술로는 회전식소각, 유동층 소각, 액주입식 소각등이 있으며, 일반적으로 액주입식 소각로를 가장 널리 사용하고 있다. 액주입식 소각로는 오늘날 여러 형태가 개발되어 사용되고 있으나 대부분은 [그림 3-8]과 같이 버어너가 수직으로 설치된 형태와 수평으로 설치된 형태가 사용되고 있다. 최근에는 tangentially fired unit이 열방출 효과가 우수하고 기존의 형태에 비하여 공기와의 혼합이 우수하기 때문에 수분이 많이 함유되어 있거나 발열량이 낮은 액상폐기물의 소각에 사용되고 있으나 열효과(thermal effects) 또는 erosion effects로 내화물 lining의 마모를 증가시키므로 이에 대한 유의가 필요하다. 버어너는 소각로의 형태와 무관하게 Refractory Block이나 Ignition tile에 설치하는데 이는 1차공기가 버어너를 통하여 유입되게 함으로써 적절한 공기-액상폐기물 액적이 혼합되고 안정적으로 화염을 유지하기 위해서이다. Refractory block이나 ignition tile의 크기는 버너의 design에 따라 변하게 되며, 버어너의 위치 및 각도는 액주입식 소각로 설계에 있어서 중요한 인자이다. 액주입식 소각로에서 Non-swirling unit의 경우 버어너를 소각로 축에 따라 하단부에 설치하여 화염이 위로 향하게 배치하는 형태, 상단부에 버어너를 설치하여 화염이 위에서 밑으로 향하게 배치하는 형태, 버어너를 side wall에 설치하는 등 여러종류가 있다.

이와 같은 재래식 소각 시스템으로의 할로젠 폐유기물을 소각할시 대두되는 심각한 문제점은 소각 처리시 소각과정에서 phosgene이나 Cl과 같은 유독가스가 발생할 뿐만 아니라, Cl원소의 화염억제 작용과 연소를 위하여 다량의 산화제 사용이 불가능하기 때문이다. 할로젠 화합물에 의한 화염억제 작용은 inhibition mechanism으로 알려져 있는데 이는 할로젠 radical이 연소과정에 중요한 radical(OH, H, O)등과의 결합으로 연소반응속도가 떨어지는데 기인한다.



[그림 3-8] 수직형 액주입식 소각로

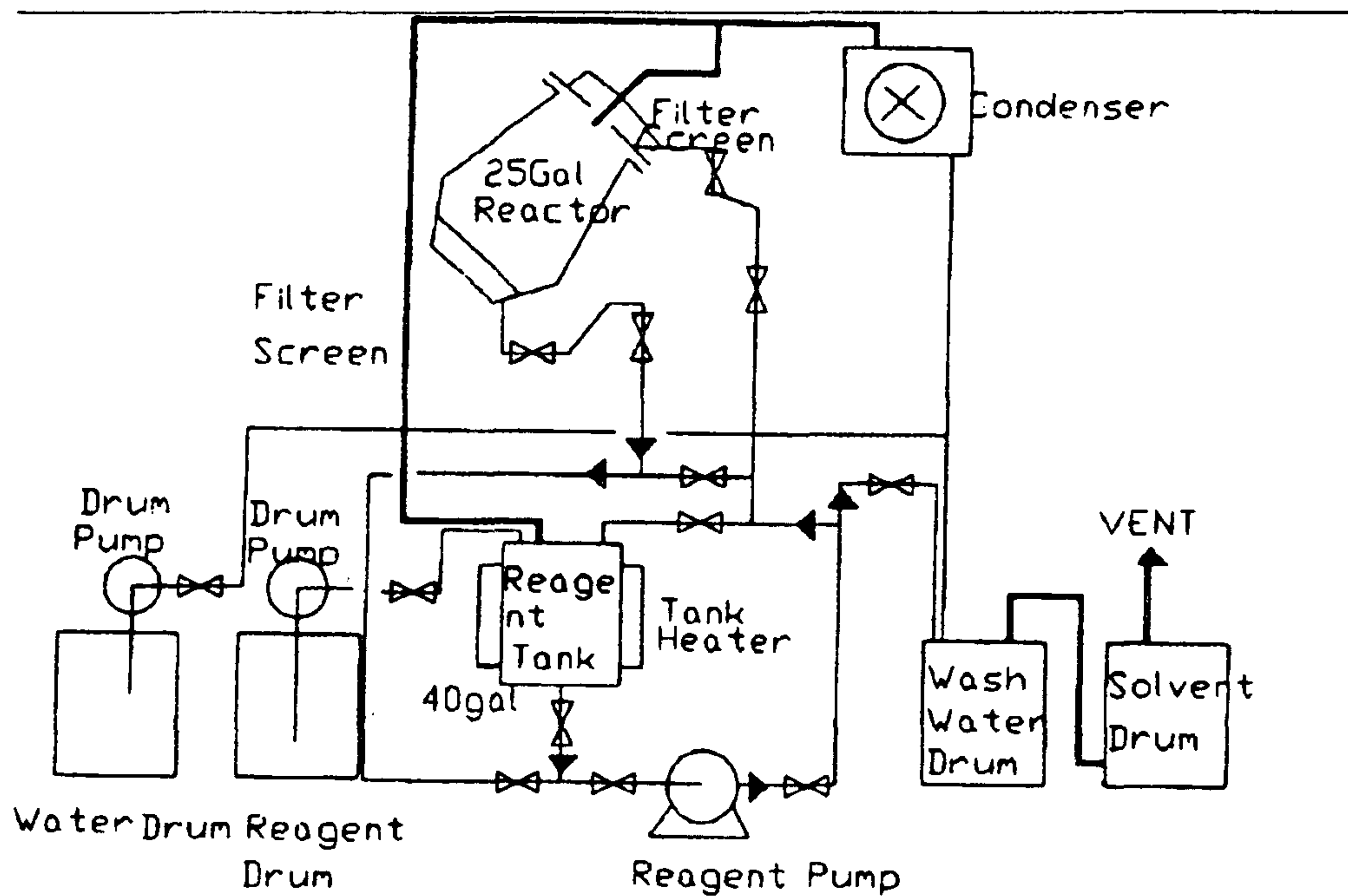
할로겐에 의한 화염억제 효과는 비교적 온도가 낮은 예열영역이나 반응영역에서 radical공격에 의하여 발생하는 것으로 알려져 있는데 이는 온도가 매우 높을 때는 연쇄반응에 필요한 비교적 높은 활성화 에너지를 충분히 공급할수 있기 때문이다. 그러므로 할로겐 폐유기용매 소각로를 설계할 때는 화염inhibition을 억제하기 위하여 비교적 높은 온도의 이차공기를 사용하던가 또는 강한 corner 재순환 영역을 형성하여 연소열이 예열영역에 효율적으로 공급되는 방안이 검토되어야 한다. 할로겐 폐유기용제를 연소시 할로겐양이 증가함에 따라 보조연료의 사용이 필요하고 CH<sub>4</sub>와 같은 보조연료는 다량의 H radical을 공급하여 주기 때문에 매우 바람직하다. 일반적으로 폐기물 소각에는 비교적 많은 양의 산화제를 공급하여 폐기물을 열적파괴하는 방법이 사용된다. 그러나 염소계 유기용제 연소시에는 HCl 과 Cl<sub>2</sub>의 화학평형 관계를 고려하여야 한다. 염소계 폐유기용제를 완전연소시에는 CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O가 생성물로 형성되나 HCl은 산소의 존재하에서  $2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응에 의하여 Cl<sub>2</sub>의 형성을 유발시킨다. 산소의 양이 증가함에 따라 HCl은 Cl<sub>2</sub>로의 전환율이 증가하는데 Cl<sub>2</sub>는 HCl에 비하여 부식성이 강하고 scrubbing방법에 의하여 제거율이 떨어지기 때문에 후처리 공정의 장치 수명 단축이 예상된다.

#### 4. 물리·화학·생물학적 처리기술

##### 가. 화학적 처리방법

화학적 탈염소 공정에서는 화학약품을 사용하여 염화유기물로 부터 염소를 제거하거나 분자구조를 변형시켜 무독화 하게된다. 지금까지 여러가지 화학적 탈염소 공정이 개발되어 왔지만 대부분 금속나트륨을 이용하여 NaCl로 탈염소화하는 반응에 기초를 두고있다. 그러나 금속나트륨은 수분과 격렬히 반응하

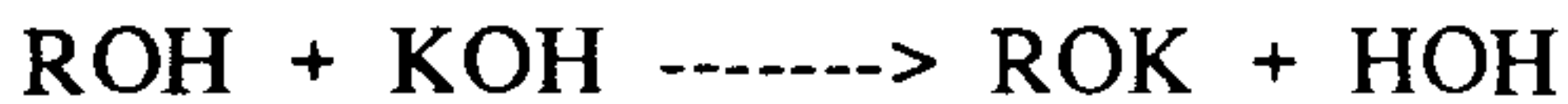
기 때문에 수분이 함유된 폐기물처리에는 적용하기 곤란하다는 단점이 있다. 한편 최근에는 알칼리금속의 수산화물(NaOH, KOH)에 의한 탈염소반응을 이용하는 처리공정에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 [그림 3-9]와 같이 APEG(Alkaline Polyethylene Glycol)을 반응촉매로 이용하는 탈염소화공정이 광범위한 적용 가능성을 보여주고 있다.



[그림 3-9] APEG 탈염소화 공정

APEG 공정은 촉매로 알려진 Polyethylene Glycol에 산소 존재하에서 알칼리 금속이나 알칼리 금속의 수산화물을 용해시켜 alkali metal glycolate를 형성시킨 후 이에 염소화 유기화합물을 반응시켜 탈염소화한다. 미국 EPA와 다른 연구기관에 의해 다양한 염소화 지방족 화합물과 PCB와 같은 염소화 방향족 화합

물까지 효율적으로 탈염소화 시킨다고 평가된 이공정은 특히 높은 반응온도가 필요치 않으며 수분의 함유여부에 관계 없이 탈염소화 반응이 진행되기 때문에 폭넓은 폐기물에 적용할 수 있을 뿐만 아니라 반응시간이 짧고 상대적으로 단순한 장치로 처리가능하다. 이공정의 활성시약은 alcohol이나 glycol류에 산소 존재하에 alkali metal hydroxide를 용해 시킴으로서 만들어진다.



이와 같이 형성된 alkoxide가 유기염소계 화합물의 염소원자와 치환하는 반응을 이용한 것으로, 최종적으로 염소원자는 hydroxyl기로 치환되어 탈염소화가 진행된다. 한편 반응에 사용된 많은 양의 polyethylene glycol의 처리가 문제점으로 남게 되는데 이 polyethylene glycol은 반응에 소모되지 않아 알칼리 금속의 수산화물 첨가만으로 재사용이 가능하다는 보고가 있다. PCB의 처리를 위해 최초로 시도된 이 공정은 현재 상용된 경우는 없지만 on-site에서 처리할 수 있는 pilot plant규모의 처리시설이 미국의 Montana에 건설되어 있는데, 보고되어진 실험결과에 따르면 오염된 폐유 및 토양에 존재하는 PCDD/PCDF의 tetra-penta isomer들이 99.9%이상의 효율로 탈염소화 되었다. 또한 처리 잔류물의 독성평가 결과 생체내에 축적, 농축 되지 않으며 수생 및 포유동물에 돌연변이를 일으키거나 독성을 미치지 않는 것으로 보고 되었다.

#### 나. 물리적 처리방법

유해폐기물의 물리적처리 방법으로는 광산 지하저장, 안정화 및 고형화 그리고 Clay Adsorption방법등이 있다. 독일의 Herfa Neurode 소금광산은 유해폐기물 저장소의 대표적인 예이다. 이곳에서 폐기물들은 동굴화된 소금광산 지층에 순서대로 배열되어 저장된다. 따라서 폐기물들의 위치는 광산내에 정확히 결정되므로 후에 recycle 하거나 재이용할 수 있다. 유독성 폐기물들은 특별한 전처리 없이 저장될 수 있으나 제한된 공간 및 수송문제로 보통 높은 농도의

유해폐기물로 한정된다.

안정화와 고형화에 의한 폐기물의 처리방법은 최근에 매우 보편적인 처리기술이 되었다. 이 프로세스는 화학적 고정화로도 알려져 있는데 일반적으로 portland cement, lime, ash, cement kiln dust, blast furnace slag와 같은 물질들을 포함한다. 폐기물이 이들 물질들과 액상에서 혼합되어 굳어지면서 이 고체입자내에 물리적으로 결합된다.

산업폐기물중의 dioxin을 제거하기 위하여 clay 흡착제를 이용한 연구가 최근 수행되었는데 이에선 화학적으로 처리된 3가지 종류의 clay가 사용되었다.

- 1) Hydroxy aluminum montmorillonite(HYDAL-clay), zeolite-Type의 미세 기공 흡착제
- 2) Cetylpyridium montmorillonite(CPC-clay), 유기성진흙
- 3) Cetylpyridium hydroxy aluminum montmorillonite(CPC-HYDAL-clay)

대부분 화학처리된 clay는 활성탄에 비해 흡착능력이 부족하며 또한 재생에 대한 경제성 문제 등을 좀 더 타진해 보아야 한다.

#### 다. 생물학적 처리방법

최근에는 유독성 유기물질로 오염된 토양이나 담수의 무독화공정에 미생물의 응용처리가 활발히 연구되고 있다. 선택적으로 mineral oil이나 유기용매와 같은 오염물질을 분해할 수 있는 미생물들은 오염물질과 혼합되어 효과적으로 분해할 수 있다. 미생물을 이용한 이와 같은 생물학적 처리방법은 특히 오염지역이 굉장히 넓어 다른 방법으로는 처리가 곤란한 광역적인 오염지역의 재활 프로젝트 등에 높은 포텐셜을 가진다.

EPA 후원하에 수행된 할로젠 폐유기물의 미생물을 이용한 생화학적 처리방법연구에서 *Phanerochaete chrysosporium*을 이용한 생물학적 처리방법이 긍정

적인 결과를 얻었다. *Phanerochaete chrysosporium*은 White rot fungus라고도 알려져 있는데 이 fungus의 lignin분해 효소는 알려진 가장 강력한 산화효소시스템 중의 하나이다. 이 lignin분해효소는 구조적으로 할로젠 방향족화합물과 비슷하여 이를 이용한 많은 응용연구가 수행되고 있다. *Phanerochaete chrysosporium*의 hydrogen peroxide-activated oxidases는 lignin구조 뿐만아니라 여러 가지 유기염소계 화합물을 분해할 수 있다. 보고된 실험실 실험결과에 따르면 pentachlorophenol의 액상농도가 250mg/l에서 5mg/l로 24시간만에 감소되었다.

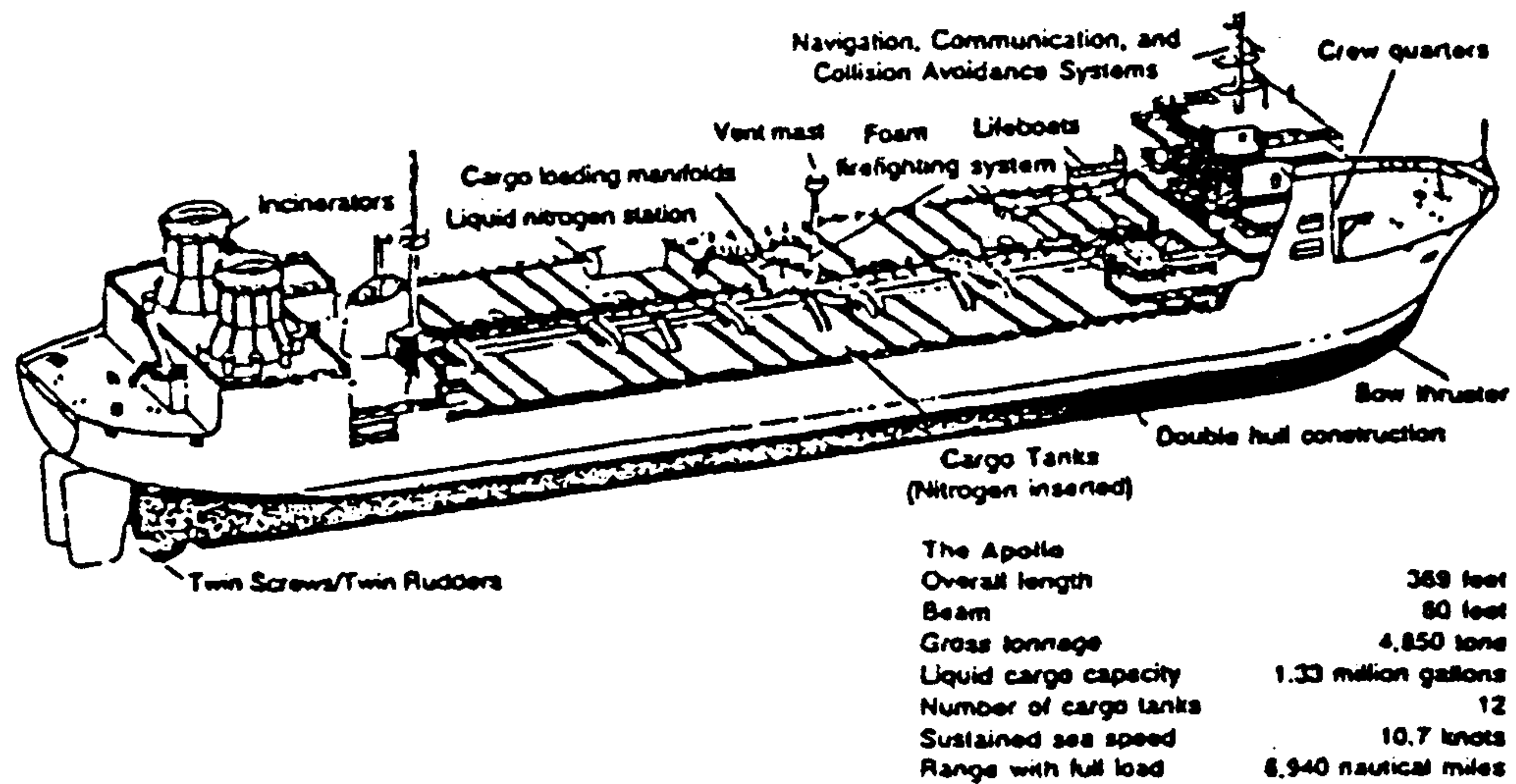
자연적으로 돌연변이에 의해 발생하는 미생물들은 C-Cl 결합을 분해하거나 방향족의 ring을 해체할 수 있다고 알려져 있다. 그러나 그런 특수한 미생물들은 일반적인 환경조건에서 생존할 수 없거나 주어진 환경내에서 좀 더 우성적인 미생물에 의해 소멸되는 경우가 종종 있다. Geno-Technology를 이용하면 염소화 방향족화합물을 파괴할 수 있으면서 오염된 토양이나 매립지 침출수내에서 충분히 생존할 수 있는 미생물을 생산할 수 있다. Chakrabarty 등은 매립지 침출수의 미생물로부터 *Pseudomonas bacteria*로 plasmid gene을 이식하는데 성공하였는데 이는 방향족 염소화합물을 분해할 수 있는 것이었다. 이 미생물은 느리게 적응하였지만 탄소나 에너지원으로 2,4,5-Trichlorophenol 와 2,4,5-T를 섭취하며 브롬화 또는 불소화 페놀을 분해할 수 있음이 밝혀졌다.

## 5. 그밖의 처리기술

### 가. 해양소각

1969년부터 유해 산업폐기물을 바다에서 소각시키는 방법이 유럽에서 성공적으로 수행되었다. 이 소각로는 organochlorine 폐기물을 바다에 버리는 것을 금지시키는 법이 생긴 이후 지속적인 발전을 했다. 이 기술의 장점은 [그림 3-10]과 같은 소각선을 이용하여 해안에서 100mile정도 떨어진 해상에서 폐기

물을 소각시키므로 배가스 처리시설이 필요 없고 chlorinated 폐기물의 연소 생성물인 HCl 가스를 바다에 버려서 바닷물에 포함된 알칼리 성분과 중화시킨다는 점이다. 바닷물은 상당량의 bicarbonate 물질이 섞여 있는 알칼리 성분이므로 산성 가스에 효과적으로 buffer 작용을 할수 있다.



[그림 3-10] 해양 소각선

#### 나. Wet air oxidation

습식산화공정은 고온고압상태에서 공기 또는 산소를 주입하여 염화유기물을 산화분해하게 된다. 이 공정은 일반적으로 175~320°C의 온도, 20~200kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서 운전되는데, 특히 수분함량이 높아 소각처리가 곤란한 저농도 폐수에 적합하다.

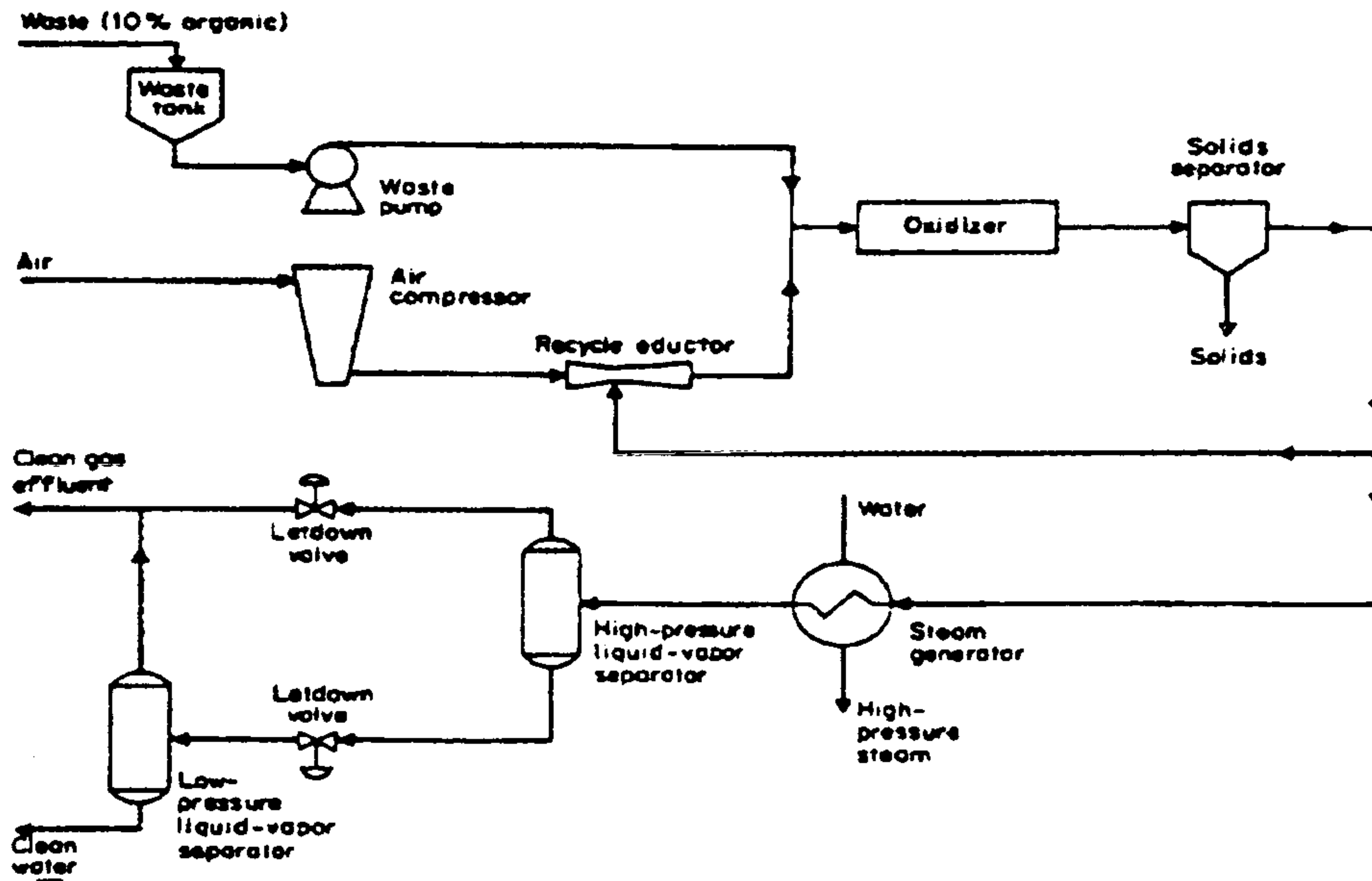


#### 다. Supercritical oxidation

이 공정은 초임계 상태의 유체가 갖는 유기성 폐기물에 대한 우수한 용매적 특성을 이용한다. 즉, 초임계 조건에서는 유기물에 대한 용해도가 특히 증가하게 되어 통상의 조건에서는 용해되지 않는 유기물들을 용해시킬수 있다. 따라서 초임계수를 사용한 산화공정의 경우 초임계수와 산소가 완전히 혼합되어 유기물의 산화속도가 대폭 증가된다. Massachusetts Natick의 Modar Co.에 의해 개발된 supercritical waste process는 우선, 처리 대상 폐기물에서 무기물들을 제거한 후 처리하는 데 이결과로 유기물들은 급속히 산화되고 처리된 유출수에는 무기물이 포함되지 않는다. 초임계 산화공정을 간략히 도시하여 보면 [그림 3-11]과 같다. 폐기물은 10%의 유기물을 포함하도록 물과 함께 혼합되고 초임계수를 사용하여 혼합물을 가열, 가압시킨다. 공기나 산소가 가압되어 유입 폐기물과 섞이고 유기물들은 반응 시간 1분 이내로 급속히 산화 된다. 유출수는 salt separator로 이송되고 여기서 무기물들을 침전, 분리시킨다. 산화공정에서 발생하는 반응열은 회수되어 재이용 된다. 초임계 공정에 따라 수행된 실험실 규모의 실험결과에 의하면 PCB등 염화유기물의 평균 유기탄소 제거효율이 99.99%이상으로 보고되어 있다. 초임계 산화공정은 공정상의 많은 장점에도 불구하고 고온, 고압장치의 제작에 따른 안정성과 장치비 및 유지비 때문에 상용화까지는 해결하여야할 많은 문제점이 있다.

#### 라. 기 타

염소화합물이 저농도로 함유된 배기가스나 폐수처리에 응용되는 공정으로는 활성탄 흡착공정, UV와 오존에 의한 산화공정등을 들 수 있다.



[그림 3-11] Plasma Arc 처리 공정

## 제 4 절 할로겐 폐유기용제의 MSD 실험

### 1. 개요

심각한 환경오염문제를 야기시킬수 있는 유기염소계 유해폐기물을 적정 처리하기 위해 다양한 처리공정이 개발되어 실용화 되고 있으나, 염소계 유해폐기물에 대해 아직까지 완벽한 무공해 처리실적은 없으며 현재 까지 도 끊임 없는 연구개발이 진행되고 있다.

유기염소계 폐기물 TCA, TCE, PCE, PCBs등과 같은 물질은 일반적으로

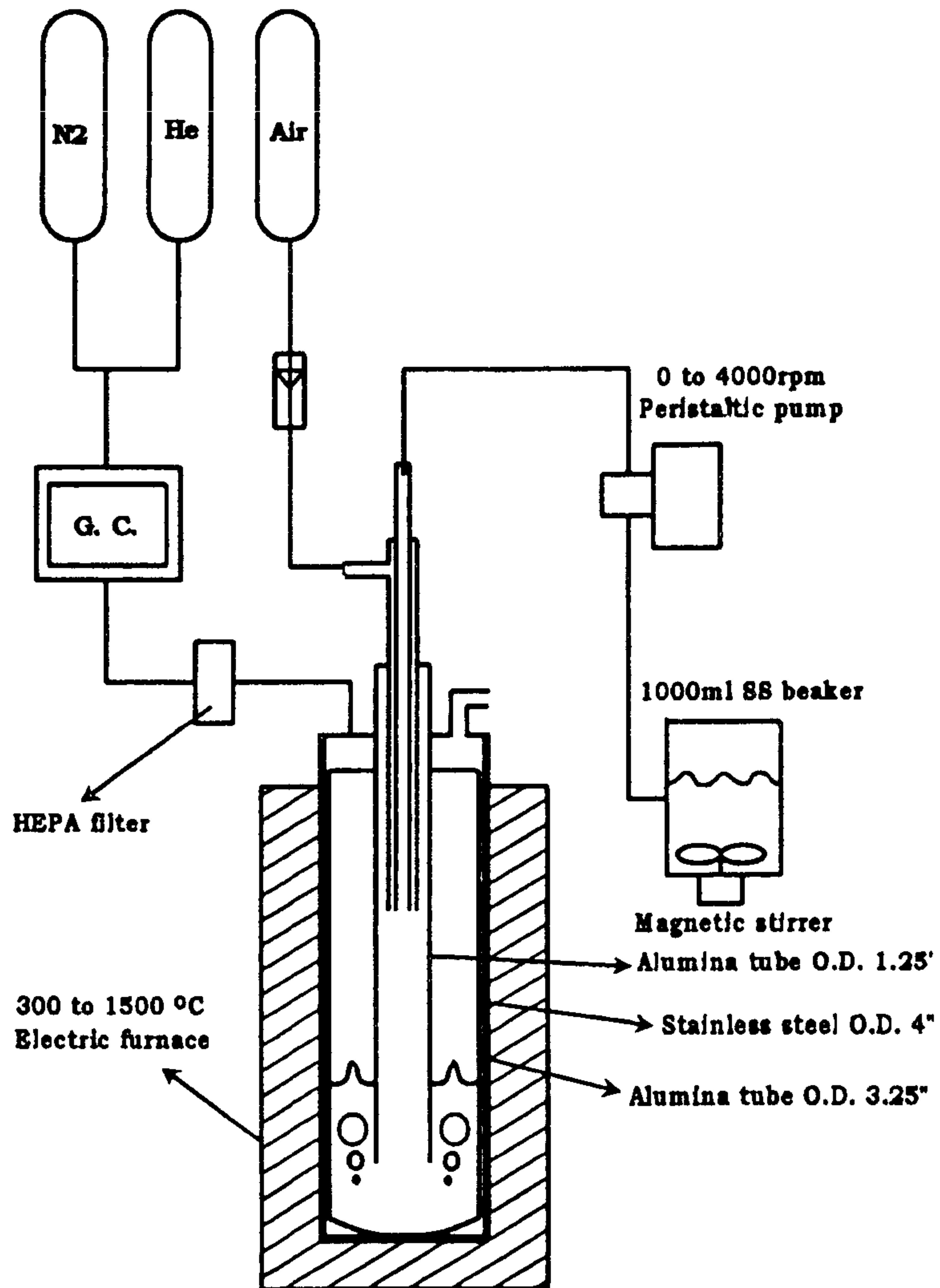
고온소각방법으로 처리하고 있으나, 불완전 연소, 유해성 물질인 Dioxin의 발생 가능성,  $Cl_2$  혹은 HCl과 같은 강산성 물질의 발생에 따른 대기오염 방지 시설에 많은 투자가 필요하다는 점등 많은 문제점이 대두되고 있다. 따라서 이를 해결하기 위한 소각대체 처리방안은 필수적이며 현재 다양한 처리기술이 연구되고 있다.

본 실험에서는 최근 폐기물처리의 신기술로 주목되어 선국 각국에서 많은 연구가 수행 중인 MSD 공정을 이용하여 대표적인 염소계용제인 TCA, PCE, TCE등에 대해 탈염소화 기초실험을 수행하여 보았다. MSD 공정은 염소계 폐기물의 적정처리를 위하여, 처리공정에 알칼리금속 용융염을 사용함으로써 모든산성가스는 용융염 반응조 안에서 알칼리 용융염에 의하여 흡착되어 중성화 되기 때문에 산세정 장치가 필요하지 않으며, 폐기물 처리효율이 매우 안정적이고, 다양한 성질의 폐기물을 처리할수 있는 비연소방법의 처리 시스템이다. 특히 최근에는 방사능등 핵폐기물의 처리 및 산성 배가스의 2차 처리기술에 MSD를 적용하는 연구가 실효를 나타내고 있는 실정이다.

## 2. 실험장치 및 방법

할로젠 폐유기용제의 처리를 위한 MSD 실험 장치의 개략도 및 실험실 전경 사진은 [그림 3-12] 및 [그림 3-13]과 같다. 용융염을 수용할수 있는 주 반응부는 지름3.25", 길이11.8"의 알루미늄 도가니를 사용하였으며, 스텐인레스 retainer vessel에 알루미늄 도가니를 넣고 완전히 밀폐하여 반응 완

결된 반응 가스들이 외부의 환경에 지배되지 않도록 하였다. 폐유기용제와 산소가 용융염 속으로 지속적으로 공급 될수 있도록 지름1.25", 길이 14.96"의 알루미나 관을 보조관으로 사용하였다.



[그림 3-12] MSD실험 장치 개략도



[그림 3-13] 실험실 규모의 MSD 실험 장치

본 실험을 위하여 사용된 용융상 염은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  및 두염의 당량혼합염으로 용융염의 종류에 따른 염소계 용제의 처리 효율을 비교하고자 하였다. 용융상으로 사용된 최초의 염의 양은 모두 1,500g으로 완전히 용융 되었을 때 알루미나 도가니의 약 1/3 정도가 채워지게 되며, 액상 상태에서 용융염의 점도는 물과 같다. 최초의 열원 공급 및 염이 용융상으로 유지 될수 있도록 하기 위하여 300-1500℃까지 온도를 조정할수 있는 electric furnace를 사용하였고, 용융상의 분위기 온도에 따른 처리효율을 알아보기 위하여 전기로의 온도를 850℃, 900℃, 950℃, 1000℃,로 가변하여 실험하여 보았다. 공기와 유기용제를 용융염조로 지속적으로 공급하기 위

해 스텐인레스 이중관을 사용하여 liquid injector를 만들었다. 실험 대상 유기용제는 1리터의 스텐인레스 비이커에 저장한 후 유속조절 가능한 peristaltic pump를 사용하여 공급하였다. 산화 매체로 사용된 공기는 고압 실린더 공기이며 공기량은 air flowmeter를 사용하여 조절하였다.

반응이 완결되어진 배가스의 일부는 dust filter를 거친후 CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>를 측정하였으며, 때때로 영인회사제인 680 D Gas-chromatography를 사용하여 배가스 중의 Cl<sub>2</sub> 농도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

용융염을 이용한 할로젠 함유 폐유기물의 처리에 있어서, 용융상으로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 같은 알칼리 금속염이 이용 되는데 알칼리염이 가지고 있는 촉매적 역할과 치환반응에 의하여 할로젠 폐유기물의 소각처리시 발생하는 HCl과 같은 산성 가스는 중화되어 무해화 되어진다. 이와 같이 MSD에 있어서 알칼리염의 사용은 필수적이며 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 가장 일반적으로 사용되고 있는 염으로 조사 되었다. 통상 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 MSD의 경제성을 높이기 위하여 대부분 recycle하여 재사용한다.

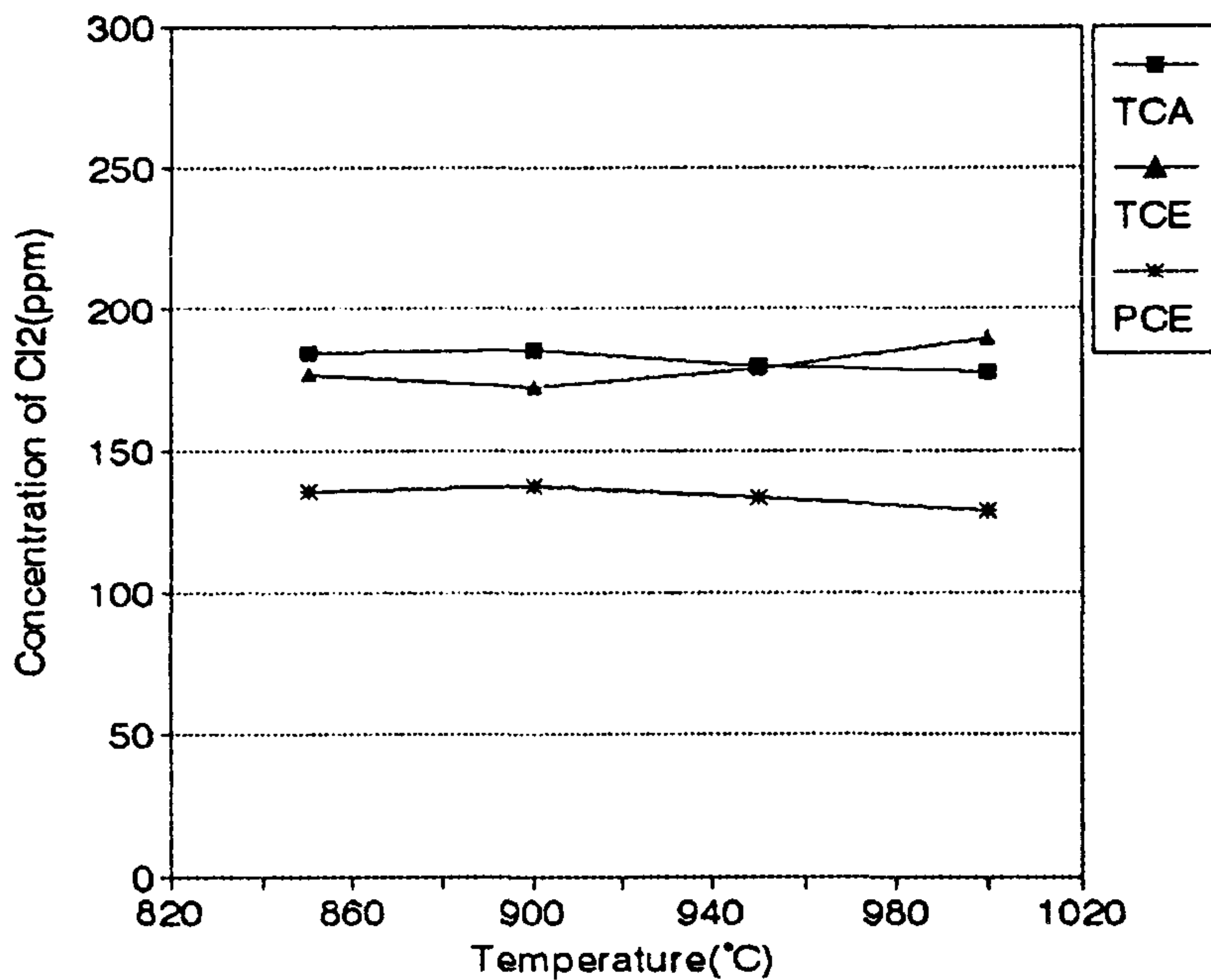
한편 CaCO<sub>3</sub>나 CaO와 같은 값싼 알칼리염 또한 MSD의 용융상으로써 사용가능성을 고찰하여 보면, CaCO<sub>3</sub>는 열을 가하면 용융되지 않고 CO<sub>2</sub>가스를 방출하고 CaO로 분해되어 용융염의로의 사용이 불가능하며, CaO의 경우 CaO가 가지고 있는 용융온도가 2580℃로 매우 높아 CaO를 함유할 용융조의 설계등의 기술적 제약을 받아 이들 염은 사용되어지지 않고 있다.

반면  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 는 용융온도가 대략  $850^\circ\text{C}$ 로 낮다. 또한  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 경우 염을 만드는 가격이 매우 높을 뿐만아니라 강한 환원반응도를 가지고 있어  $\text{Na}_2\text{O}$  역시 용융염으로 사용되지 않고 있다.

MSD 공정에 있어서 알칼염의  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 등의 산성 가스와의 중화 치환 반응을  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용융염 기준으로 검토하여 보면 다음과 같다.

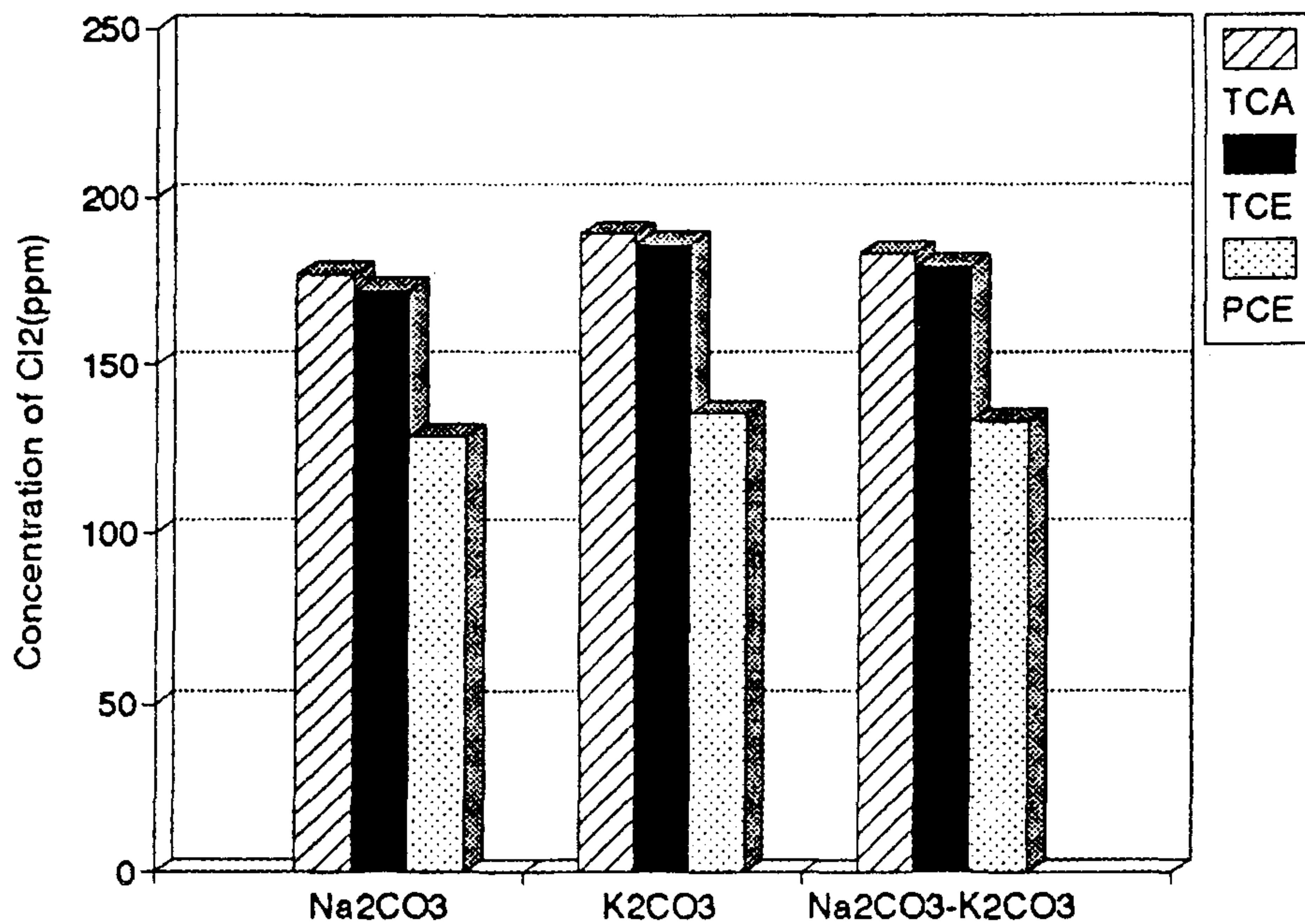


용융염의 온도에 따른 TCA, TCE 및 PCE 염소계 용제의 탈염소 실험결과는 [그림 3-14]와 같다.



[그림 3-14]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용융염 온도에 따른  $\text{Cl}_2$  발생량

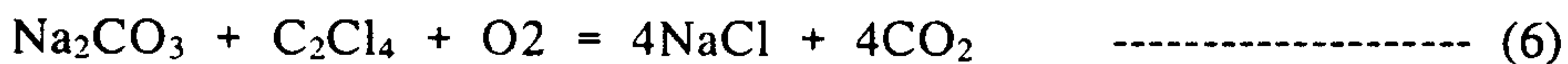
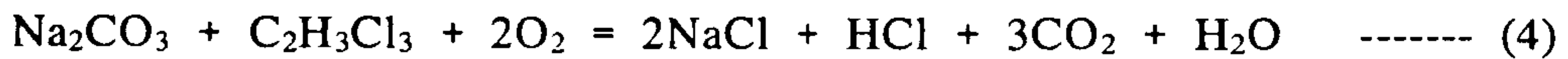
[그림 3-14]에 나타난 바와 같이 온도에 따른 염소계 유기용제의 탈염소 효과는 특별한 상관성을 갖지 않는 것으로 나타났다. 한편 용융염 특성에 따른 각 대상물질의 탈염소 효과를 살펴보면 [그림 3-15]와 같이  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 가장 높은 탈염소 효과를 갖는 것으로, 다음으로  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 복합염이  $\text{K}_2\text{CO}_3$  단독염 보다 탈염소 효과가 좋은 것으로 나타났다. 그러나 이러한 탈염소 효과 차이는 매우 미세한 것으로 나타나 보다 많은 용융염별 비교 실험이 이루어져야 할 것으로 생각되어진다. 용융염을 선택할시 고려하여야 할 일반적인 주의 사항으로는 염의 안정성, 비활성, 무독성, 제조법이 간단하여 값이 싸고, 용융온도가 높지 말아야 한다는 점등이다.



[그림 3-15] 용융염 종류별  $\text{Cl}_2$  발생을



MSD 공정을 이용한 TCA, TCE 및 PCE의 처리시 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용융염 반응조에서 발생 가능한 화학 반응을 유추하여 보면, 아래와 같이 대상 물질 중의 탄소와 수소는 이산화 탄소 및 수증기로 변환 되어지고 할로젠 원소들은 NaCl과 같은 halide 형태의 염으로 치환 될 것이다.



식(4),(5)에서 발생되어진 HCl은 다시 식(1)같은 치환 반응을 거쳐 중화 되어질 것으로 예상 된다.

## 제 5 절 결 론

1. 할로젠 유기용제는 세정성 및 용해력이 높을 뿐만 아니라 가격이 저렴하여 석유계 용제를 대체하여 많이 사용되어 왔으나 폐유기용제의 부적정 처리시 할로젠 원소의 유리에 따른 환경 및 생태계에 막대한 피해를 입힐 가능성이 높아짐에 따라 이들 용제에 대한 사용 규제 및 폐용제의 적정 처리가 문제이다.
2. 할로젠 유기폐기물의 처리를 위해 현재까지 개발된 처리기술 중에서 고온소각공정과 화학적 탈염소화 공정이 대표적인 처리공정이라 할 수 있다. 그러나 고온소각공정인 경우 현재까지 개발된 공정중에서 기술적으로 확립되어 있고, 적용사례도 많지만, 염소함량이 증가할수록 발열량이

감소하고 연소후 유해한 산성가스 및 맹독성 다이옥신이 배출될 수 있기 때문에 대기오염 방지시설에 많은 투자가 필요하다는등의 문제점이 있다.

3. MSD 공정을 이용한 염소계 유기용제의 처리실험에서 탈염소 효율이 99.9%이상을 나타 내어 앞으로 많은 실험을 통하여 보완 조치되면 보다 높은 탈염소 효율이 예상된다. 또한 MSD 공정이 용융염을 매체로하는 화학적 반응을 주공정으로 이용하고 있기 때문에 폐기물의 파괴효율이 일반적인 소각 방법보다 높으며, 운전 온도가 낮고, 다양한 성질의 폐기물을 처리할수 있으며, 할로젠 유기폐기물 소각시 발생 되는 할로젠 원소들을 유리하여 금속염으로 치환처리하기 때문에 산세정 장치가 필요하지 않다는 점등이 부각 되어 앞으로 소각을 대체하는 폐기물의 신 처리기술로 각광을 받을 것으로 예상된다.

# 제 4 장 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구

## 제 1 절 서 론

석유의 고갈에 대비하여 전세계적으로 석유가 아닌 다른 에너지원으로부터 석유에 대체되는 액체연료를 얻으려는 연구가 진행되고 있다. 에너지의 대외 의존도가 100%에 이르는 우리 나라의 경우 대체 에너지 개발 기술의 확보로 국가에너지의 대외 종속화를 어느 정도 해결할 수 있을 것이다.

석유를 대체하는 에너지원으로 천연가스를 생각할 수 있으나 천연가스 또한 가채 매장량이 한정되어 있고, 산지가 오지에 많이 분포되어 있으며 수송이 용이하지 않은 단점이 있어서 매장량이 풍부하고 분포가 고른 석탄이 가장 유력한 대체에너지원으로 알려지고 있다.

석탄으로부터 액체연료를 얻는 방법은 크게 직접액화와 간접액화의 두 가지로 구분할 수 있고 이 두 방법 모두 환경오염이 최소화된 청정액체연료를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 석탄의 직접액화는 거대한 탄화수소분자(약간의 이물질이 섞인)인 석탄을 고온, 고압에서 열분해하고 이 분해된 분자를 수소를 이용하여 안정화시켜 원유성분에 가까운 액체연료를 제조하는 방법으로, 일차대전 중에 독일은 직접액화를 이용하여 비행기연료를 생산한 바 있다. 석탄의 간접액화는 석탄을 가스화 하여 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스로 전환시킨 후 Fischer-Tropsch(FT)반응이나 메탄올 제조 반응을 이용하여 액체연료를 얻는 방법으로 남아프리카공화국에서 현재 상업적인 스케일로 FT합성을 이용한 간접액화가 조업 중이다.

지속적인 연구개발로 석탄의 직접액화로 생산된 인조원유의 값을 배럴당 \$35까지 낮추었으나 현재 원유가인 배럴당 \$20미만 비해 상당히 높은 편이다. 이 외에도 직접액화에 필요한 수소는 결국 석탄의 가스화를 이용하여 제조해야 하므로 직접액화는 간접액화의 주요기술인 가스화가 병합되는 기술이며, 생산된 인조원유는 원유와 같이 정제를 거쳐야 최종제품화 되고, 현재 규제가 되고 있는 방향족 탄화수소가 제품에 다량 함유되어 있다는 단점이 있다. 이에 반해 석탄의 간접액화로 생산된 제품은 간단한 분리 등을 거치면 곧 최종 제품화된다는 장점이 있다.

석탄의 간접액화에서 Fischer-Tropsch반응을 거치면 메탄과 같이 탄소가 1개인 탄화수소부터 탄소가 40개 이상인 왁스성분까지 다양한 탄화수소가 생산된다. 실제 산업현장에서는 가솔린의 경우 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>과 같이 필요한 제품의 규격이 있다. 따라서 FT합성에서 다양한 제품의 생성은 원하는 제품의 선택도가 낮아지는 것을 의미하므로 경제적으로 불리하다. 메탄올 제조 반응에서 생산되는 메탄올은 선택도가 매우 높으며 그 자체가 직접 수송연료로 사용될 수 있고, 초산, 포름알데하이드, MTBE 등의 원료로 사용되며, Mobil사의 MTG 공정을 이용하여 가솔린으로 전환이 가능하다. 메탄올은 또한 수증기개질이나 직접분해 등을 통해 합성가스로 전환되거나 수소로 전환 될 수 있어서 이동식 fuel cell의 원료로 사용될 수 있고, 차세대 발전기술로 유망한 석탄가스화복합발전(IGCC)에서 전력수요가 적은 야간에 석탄가스를 메탄올로 전환시켜서 저장했다가 peak time에 이를 분해하여 전력을 추가로 생산하는데 사용함으로써 IGCC기술의 효율적인 설계를 가능하게 할 수 있다.

현재 메탄올은 천연가스의 수증기개질을 통해 생산된 합성가스를 ICI사와 Lurgi사에서 개발된 구리-산화아연계의 촉매 상에서 메탄올로 전환하는 기상반응 방식으로 제조되고 있다. 이들 공정에서는 메탄올 제조반응( $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ )이 발열반응이어서 반응열로 인한 구리촉매의 소결을 방지하기 위하여

합성가스가 촉매 층을 통과하면서 전환되는 일회전환율을 10-12%로 제한하므로 전환되지 않은 합성가스를 재순환하는데 많은 에너지가 소비된다.

천연가스의 수증기개질로 생산된 합성가스의 조성은 수소/일산화탄소의 비가 약 3 정도인데 비해 석탄가스화로 생산된 합성가스의 조성은 수소/일산화탄소의 비가 약 1 정도이고 이산화탄소, 메탄, 질소 등의 불순물을 많이 포함하고 있어서 ICI사와 Lurgi사에서 개발된 공정을 그대로 사용하기가 거의 불가능하다. 따라서 석탄가스화로 생산된 합성가스를 이용하여 메탄올을 제조하려면 우선 일산화탄소의 농도가 높은 합성가스 분위기에서 메탄올 전환반응이 용이한 촉매를 사용해야 하고 불순물의 함량이 많기 때문에 합성가스의 재순환이 최소화하도록 합성가스의 일회 전환율이 높아야 한다. 또한 석탄의 메탄올로 전환하는 전체 공정의 효율을 높이는 방안으로 최소한의 처리를 거친 석탄가스를 전환시킬 수 있는 메탄올 제조공정의 개발이 필요하다. 현재 미국을 중심으로 연구 중인 새로운 메탄올 제조 방법에 관한 연구는 주로 합성가스의 일회 전환율을 높이도록 기존의 방법을 개량하거나 새로운 반응시스템의 고안 또는 신촉매의 개발 등의 방법을 채택하고 있다. 본 연구에서는 이러한 공정들을 문헌을 통해 석탄가스를 사용할 경우 타당성을 검토하여 유망공정을 채택하고 기초실험을 통하여 그 타당성을 실증하였다.

## 제 2 절 메탄올 제조공정

### 1. 기존의 메탄올 공정

1923년에 독일의 BASF에서 석탄가스를 이용하여 아연-산화크롬 촉매 상에서 처음으로 메탄올을 상업적으로 제조하였다. 반응온도는 320-380°C이고 압력이

300-350기압으로 매우 높다. 합성가스의 황화합물의 효과적인 제거방법의 개발로 구리계 촉매를 이용하여 압력이 50-100기압으로 낮아진 “Low Pressure” 공정이 영국의 ICI(Imperial Chemical Industries)에서 1966년 개발된 이래 거의 비슷한 Lurgi low pressure 공정과 함께 전세계의 거의 모든 메탄올 생산 시설에 이용되고 있다. ICI공정과 Lurgi공정은 <표 4-1>에 나타낸바와 같이, 반응기 형태만 다를 뿐 기상 반응 방식과 반응온도 및 압력 그리고 구리-산화아연계의 촉매의 사용 등 거의 유사하다.

합성가스로부터 메탄올 전환 반응( $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ )은 발열반응( $\Delta H = -91\text{kJ/mol}$ )이어서 합성가스의 전환이 클 경우 반응열로 인해 구리촉매가 소결되어 촉매의 활성을 잃게 된다. 따라서 합성가스의 일회전환율을 10-12%로 제한하여 전환되지 않은 합성가스를 재순환 시키므로 에너지의 소모가 많고 질소나 메탄 등의 불순물의 농도를 줄여야하는 단점이 있다. 이 공정들에 사용되는 합성가스는

<표 4-1> 현재 상업화된 메탄올 제조 공정의 특성

특성	ICI	Lurgi
반응 phase	기체	기체
반응기 형태	여러 개의 고정층 반응기 (반응기와 반응기 사이에 가스로 냉각)	관형의 고정층 반응기 (물로 냉각)
반응 온도	220-300°C	230-250°C
압력	50-100기압	40-50기압
합성가스의 일회 전환율	10-12%	10-12%
반응열의 이용 방안	반응기체 예열 저급 스팀 제조	고압의 스팀 제조
합성가스의 조성	$\text{H}_2/\text{CO}=3$ 이 바람직 2-6%의 $\text{CO}_2$	$\text{H}_2/\text{CO}=3$ 이 바람직 2-6%의 $\text{CO}_2$
$\text{N}_2$ 나 메탄의 함유량	재순환이 많이 되므로 낮아야 한다	재순환이 많이 되므로 낮아야 한다
촉매	$\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu-ZnO}$

H<sub>2</sub>/CO 비가 3 이상이어서 H<sub>2</sub>/CO 비가 1 이하인 석탄가스를 황화물의 제거만 하여서 기존의 메탄올 공정에 사용하기는 거의 불가능하다. 이와 같은 기존 공정의 단점을 보완하기 위해 여러 가지의 새로운 메탄올 제조공정이 연구 개발 중이다. 이 새로운 메탄올 제조공정들은 합성가스의 일회전환율을 높이는데 주목표를 갖고 있고 이들에 대해서 알아보겠다.

## 2. 현재 진행되는 메탄올 제조 연구

현재 미국을 중심으로 연구 중인 새로운 메탄올 제조 방법에 관한 연구는 주로 합성가스의 일회 전환율을 높이도록 기존의 방법을 개량하거나 새로운 반응시스템의 고안 또는 신촉매의 개발 등의 방법을 채택하고 있다. 전술한 바와 같이 메탄올 전환 반응이 발열반응이어서 이 반응열의 효과적인 제거를 위해 열전도 특성이 우수한 액상의 반응기 형태가 새로운 메탄올 제조 방법의 특징이다. <표 4-2>에 현재 외국에서 개발 중인 새로운 메탄올 제조 방법의 특성을 나타내었다.

<표 4-2> 현재 개발 중인 액상 메탄올 제조 방법.

특성	Chem Systems	Topsoe	피츠버그대	Brookhaven 국립연구소
반응기 형태	mineral oil을 용매로 사용한 liquid entrained reactor	trickle bed reactor	액체의 메탄올이 용매/반응물인 slurry reactor	용매와 메탄올이 액상이고 균질 촉매를 사용
촉매	CuO-ZnO	MK-101	KOCH <sub>3</sub> /copper chromite	NaH + Ni(OAc) <sub>2</sub>
반응온도 압력	200-300°C 50-100기압	205-305°C 42-105기압	100-180°C 50-100기압	80-120°C 20-50기압
합성가스의 일회전환율	26%	92%	90-100%	100%
합성가스의 종류	H <sub>2</sub> /CO=3이 바람직	2%의 CO <sub>2</sub> 함유	물과 CO <sub>2</sub> 가 0.1% 이하	물과 CO <sub>2</sub> 가 ppm 이하
비고	메탄올과 연료가스의 동시 생산, 저급 메탄올	반응기 후단부에 메탄올을 응축시켜 높은 전환율을 성취	methyl formate가 반응 중간체	methyl formate가 주요 부산물

## 가. Chem Systems사의 LPMEOH 공정<sup>2)</sup>

미국의 Chem Systems사에서 개발한 이 공정은 ICI에서 사용되는 촉매와 거의 비슷한 구리/산화아연계의 촉매를 기상의 고정층 반응기 대신 mineral oil과 같은 액상에 slurry화하여 합성가스가 액상을 통과하면서 반응하므로 반응열이 효과적으로 분산되도록 하는 공정이다. Witco-40이나 Freezene-100이 용매로 사용되어 촉매와 용매간의 열전도 효과가 뛰어나다. 이 공정은 석탄가스의 일회전환율이 26% 정도 이어서 가스화장치에서 생산된 석탄가스가 반응기를 통과하며 메탄올로 전환되고 나머지 전환되지 않은 가스는 연료로 사용되도록 되어 있다. 현재 Air Products사와 Eastman Kodak사가 이 공정을 시험하기 위해 260톤/일의 생산규모로 pilot 시험 설비를 Eastman사의 Kingsport에 위치한 IGCC공장에 건설 중에 있다<sup>3)</sup>. 이 공정은 ICI공정과 비슷한 조건에서 운전되므로 열역학적 평형전환율이 낮고 액상에서 운전되어 물질전달 속도가 다소 낮은 문제점이 있어서 보다 효율적인 촉매의 개발로 반응온도를 낮추어 전환율을 높이고 물질전달 속도를 향상시키는 방향으로 계속적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

## 나. Topsoe 공정

덴마크의 Haldor Topsoe사에서 개발된 공정은 특수한 반응기를 사용하여 전환율을 높인 것으로 trickle bed 반응기를 사용하여 반응기 후단부에서 반응생성물인 메탄올을 응축시켜 제거함으로써 열역학적 평형전환율보다 높은 92%까지의 전환율을 얻을 수 있는 공정이다<sup>4)</sup>. 이 방법은 반응 속도가 낮은 단점이 있으나 보다 활성이 높은 촉매의 개발로 생산성을 높일 수 있다고 생각된다.



#### 다. Brookhaven National Laboratory(BNL) 공정<sup>5</sup>

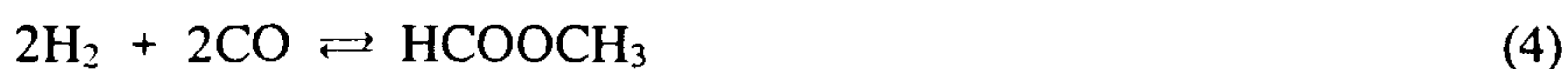
메탄올 전환반응은 발열반응이어서 반응온도가 낮을수록 평형전환율이 증가한다. 이에 착안하여 저온에서 활성이 뛰어난 액상의 균질 촉매를 BNL에서 개발하였다. 이 촉매는 NaH-RONa-M(OAc)<sub>2</sub>의 전구체로부터 생성된 alkali alkoxide/HM(CO)<sub>3</sub><sup>-</sup>의 복합체로 여기서 M은 Ni, Pd, Co 등이 사용되고 R은 탄소가 6 이하인 알킬그룹이다. 저온인 100°C와 저압인 10기압 정도에서 거의 100%에 가까운 전환율을 얻을 수 있는 활성이 좋은 공정이다. 이 공정은 극소량의 물이나 이산화탄소에 의해 반응이 정지되어 석탄가스의 정제가 필수적으로 선행되어 전처리 비용이 많이 소요되며 인체에 치명적인 니켈카보닐을 생산한다는 단점이 있다.

#### 라. 피츠버그대 공정<sup>6-8</sup>

액상에서 메틸포메이트를 중간체로 하여 합성가스로부터 메탄올을 생산하는 방법이 피츠버그대에서 고안되었다. 이 방법은 메탄올이 일산화탄소와 반응하여 메틸포메이트를 생성한(메탄올 카보닐화 반응; 반응 (1)) 후 메틸포메이트의 수소화분해로 2몰의 메탄올이 생성되어(반응 (2)), 순반응은 일산화탄소의 수소화로 메탄올이 생성(반응 (3))되는 것이다.



이 방법은 또한 메탄올이 중간체가 되어 합성가스로부터 메틸포메이트를 직접 생산할 수도 있으며(반응 (1) x 2 + 반응 (2) = 반응 (4)), 메탄올과 메틸포메이트를 동시에 생산할 수 있다.



메탄올의 카보닐화 반응은 알칼리 메톡사이드(alkali methoxide)가 촉매로 알

려져 있고, 메틸포메이트의 수소화 분해반응은 copper chromite가 효과적인 촉매로 알려져 있다. 이 공정에서는 단일 반응기내에서 메탄을 슬러리에 분산된 위의 두 촉매 상에서 메탄을 카보닐화 반응과 메틸포메이트의 수소화분해 반응이 동시에 일어난다. 반응조건은 100-180°C 및 40-100기압이다. 반응 온도가 비교적 낮고, 액상에서 반응열의 전달이 용이하여 일회 전환율이 90%가 넘도록 조업이 가능하다. 이러한 높은 전환율로 인해 질소가 함유된 값싼 합성가스를 사용할 수 있는 장점이 있다. 이 공정 또한 물과 이산화탄소에 의해 피독되나 0.1%까지 허용하므로 석탄가스의 고도의 정제는 필요하지 않다.

### 3. 석탄 가스화

석탄의 가스화는 부분산화(partial oxidation)의 원리를 이용하여 산소(또는 공기)와 수증기를 석탄과 반응시켜 석탄으로부터 최대한의 수소와 일산화탄소를 발생시키는 공정이다. 현재 여러 가지의 공정이 개발되었거나 개발 중이며 반응기 내의 유동상태에 따라 크게 3 가지로 나뉜다: 1) moving bed gasification(Lurgi 공정), 2) fluidized bed gasification(Winkler공정), 3) entrained bed gasification(Koppers-Totzek, Shell, Texaco 공정). 석탄 가스화에서 본 연구의 주된 관심 사항은 현재 상업적으로 조업 중인 가스화장치에서 나오는 석탄가스의 전형적인 조성 및 압력이므로 이를 <표 4-3>에 나타내었다.

<표 4-3>에서 보는 바와 같이 석탄가스의 조성은 가스화장치의 종류에 따라 크게 차이를 알 수 있다. 메탄올 제조와 관련하여 그 조성을 살펴보면 대부분의 석탄가스의 수소/일산화탄소( $H_2/CO$ )의 비가 1 이하임을 알 수 있다. 메탄올 제조에 필요한 이론적인 수소/일산화탄소의 비는 2 이고 실제 ICI 공정의 경우  $H_2/CO$ 가 약 3 정도가 되도록 한다. 따라서 석탄가스는 메탄올 제조에 필요한 수소가 절대적으로 부족하므로 Water-gas shift 반응( $CO + H_2O \rightarrow CO_2$

+ H<sub>2</sub>)을 이용하여 수소의 농도를 높여서 사용할 수 있다. 수소 농도를 증가시키면 이산화탄소의 농도도 같이 증가한다. 고농도의 이산화탄소는 메탄을 제조에 나쁜 영향을 끼치므로 어느 정도 제거하여야 한다. 일부 석탄가스는 원래 고농도의 이산화탄소가 포함되어 있고 이 경우도 대부분의 이산화탄소를 제거하여야 한다. 이외에도 석탄가스에는 메탄과 질소 성분이 약 9%까지 포함되어 있다. 황화수소나 COS 등의 황화합물은 환경적인 차원과 메탄을 제조 촉매의 보호 차원에서 제거되어야 한다.

대부분의 메탄을 제조공정이 50기압 이상의 압력에서 조업되므로 석탄가스를 압축하여 압력을 높여서 반응기에 공급하여야 하는데 석탄가스화 장치에서 나오는 석탄가스의 압력이 낮을 경우 많은 에너지가 압축에 소모되므로 이에 대한 고려도 필요하다. 현재 많은 석탄가스화 장치가 IGCC에의 응용을 목표로 연구 개발 중이고 기존의 상업화된 공정도 경제성 향상을 위해 개선되고 있다.

<표 4-3> 현재 상업적으로 조업 중인 가스화장치의 석탄가스의 대표적인 조성과 압력

공정	온도 (°C)	압력 (bar)	가스의 조성					
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S+ COS
Lurgi dry bottom	300-600	20-100	42.2	15.2	30.9	8.6	0.7	1.3
Lurgi slaggr	450	20-70	31.5	55.0	3.5	4.5	3.4	1.3
Winkler	1050	1-10	33.7	53.0	9.4	3.7	0.9	-
Koppers-Totzek	1800	1	26.8	62.2	8.7	trace	1.3	1.0
Shell	1500	20-40	30.6	61.6	1.7	trace	4.8	1.3
Texaco	1650	10-20	35.8	49.3	12.3	0.4	1.3	1.0

#### 4. 메탄올 제조공정의 평가

현재 연구 중인 메탄올 제조공정은 석탄가스를 원료로 사용가능성이 비교적 높은 공정들이다. 석탄으로부터 시작하여 최종 메탄올이 생산되는 전체 공정의 경제성을 고려할 때 각 단위 공정이 전체공정에서 차지하는 비중과 각 공정간의 연계성 및 한 공정을 채택함으로써 다른 공정을 생략가능한지의 여부 등의 여러 가지를 함께 생각해야 한다. 일 예로 석탄가스의 일회 전환율이 100%에 이르면 질소가 함유된 석탄가스를 사용할 수 있다. 이 경우 석탄가스화에서 값비싼 산소보다는 공기를 사용하여 값싸게 석탄가스를 생산할 수 있다. 또한 메탄올 제조공정이 이산화탄소도 일산화탄소와 함께 메탄올로 동시에 전환할 수 있다면 이산화탄소의 제거공정이 생략되어 전체공정이 단순해지고 운전비도 절약할 수 있을 것이다. 마찬가지로 메탄올 제조공정이 일산화탄소의 농도가 높은 석탄가스도 전환 가능하면 water-gas shift 공정이 생략될 수 있다.

이상에서 열거한 기준에 의하여 앞에서 조사한 메탄올 제조공정들이 석탄가스를 사용할 때 효율적으로 운전가능한가를 검토하였다. 우선, 덴마크의 Haldor Topsoe사에서 개발된 공정은 trickle bed 반응기라는 특수한 반응기를 사용하여서 scale-up 및 hydrodynamics 등의 문제점을 내포하고 있고, 전환율을 높이기 위해 합성가스의 유속을 낮추어 반응 속도가 낮은 상당한 단점이 있어서 효율성이 낮다고 할 수 있다.

Brookhaven National Laboratory(BNL) 공정은 저온인 100°C와 저압인 10기압 정도에서 거의 100%에 가까운 전환율을 얻을 수 있는 활성이 좋은 공정이나 이 공정에서 사용되는 촉매인 alkali alkoxide/ $\text{HM}(\text{CO})_3$ 이 극소량의 물이나 이

산화탄소에 의해 비활성화가 급격히 일어나 반응이 정지되므로 석탄가스에서 이산화탄소 및 수증기의 제거가 필수적이다. 따라서 석탄가스 정제 비용이 많이 소요되므로 높은 활성을 가진 장점이 많이 상쇄되며 인체에 치명적인 니켈 카보닐을 생산하므로 안전한 조업을 위해 고도의 안전장치의 도입이 필요하며 운전시 항상 존재하는 조업위험성으로 인해 비효율적이다.

이에 비해 피츠버그대 공정의 반응조건은 온도 및 압력이 비교적 낮고 일회 전환율이 90%가 넘도록 조업이 가능한 장점이 있고 물과 이산화탄소에 의해 피독 되나 0.1%까지 허용하므로 석탄가스의 고도의 정제는 필요하지 않다. 또한 구리계 촉매를 사용하므로 독성 금속화합물을 생성할 위험성도 거의 없어서 비교적 효율적인 공정으로 판단되나 일산화탄소의 분압이 높은 조건(석탄가스와 비슷한)에서 실험을 통하여 그 효율성을 알아보아야 하겠다.

미국의 Chem Systems사에서 개발한 LPMEOH 공정에서는 합성가스의 일회전환율이 26% 정도로 비교적 낮으나 가스의 1회 recycle이나 2단 반응기 등을 이용하여 50%까지 전환율의 향상이 가능하다. 그러나 이 공정이 ICI공정과 비슷한 비교적 고온에서 운전되므로 열역학적 평형전환율이 낮고 액상에서 운전되어 물질전달 속도가 다소 낮은 문제점이 있다. 이러한 문제점은 효율적인 촉매의 개발로 반응온도를 낮추어 전환률을 높이고 물질전달 속도를 향상시키는 방향의 연구로 해결 가능하다고 보며 석탄가스 사용에 효율적이라고 할 수 있다.

이상의 검토에서 피츠버그대 공정과 LPMEOH 공정이 석탄가스를 활용하여 효율적으로 메탄올을 생산 가능한 유망 공정으로 채택되었다.

### 제 3 절 실험

본 연구에서 검토한 피츠버그대 공정에서는 카보닐화반응과 수소화분해반응의 두 반응이 한 개의 반응기에서 동시에 일어난다. 여기에서 메탄올은 반응물임과 동시에 용매로도 작용한다. 스테인레스틸이 주재료인 300cc autoclave(Autoclave Engineers사)를 사용하여 실험을 수행하였다. 반응기에 150cc의 메탄올을 충전하고 0.5g의  $\text{KOCH}_3$ 와 3g의 copper chromite(Calcicat)를 넣고 수소를 흘려보내면서 16시간 동안  $170^\circ\text{C}$ 에서 액상 메탄올에 슬러리화된 촉매를 환원시킨 후 합성가스를 흘려보내면서(상온에서 105cc/min) 반응을 개시한다. 반응되지 않은 기체는 반응기 외부로 back pressure regulator를 거쳐서 흘러 나오고 그 유량은 wet gas meter를 이용하여 측정하였다. 반응에 의해 생성된 메탄올과 메틸포메이트는 반응기 내부에 액체상태로 계속 축적되므로 전체 반응기의 운전 형태는 반회분식(semi-batch), 즉 기체는 연속식 그리고 액체는 회분식이다.

반응되지 않은 기체는 가스크로마토그래프(Molecular Sieve 5A column)로 그 조성을 분석하였고 일정 시간 간격으로 채취된 반응 액체의 조성 또한 가스크로마토그래프(Porapak Q column)로 분석하였다. 전체반응속도는 반응기에 들어가는 가스의 유량과 조성 및 반응되지 않고 나오는 가스의 유량과 조성으로부터 산출하였다. 즉, 반응기에 수소와 일산화탄소 혼합물중 수소가 분당 3몰 들어가고 반응기 출구에서 분당 1몰의 수소가 나오면 수소의 전환율은 66% 이고 메탄올생성 속도는 분당 1몰이된다(메탄올 1몰을 만드는데 수소 2몰이 필요).

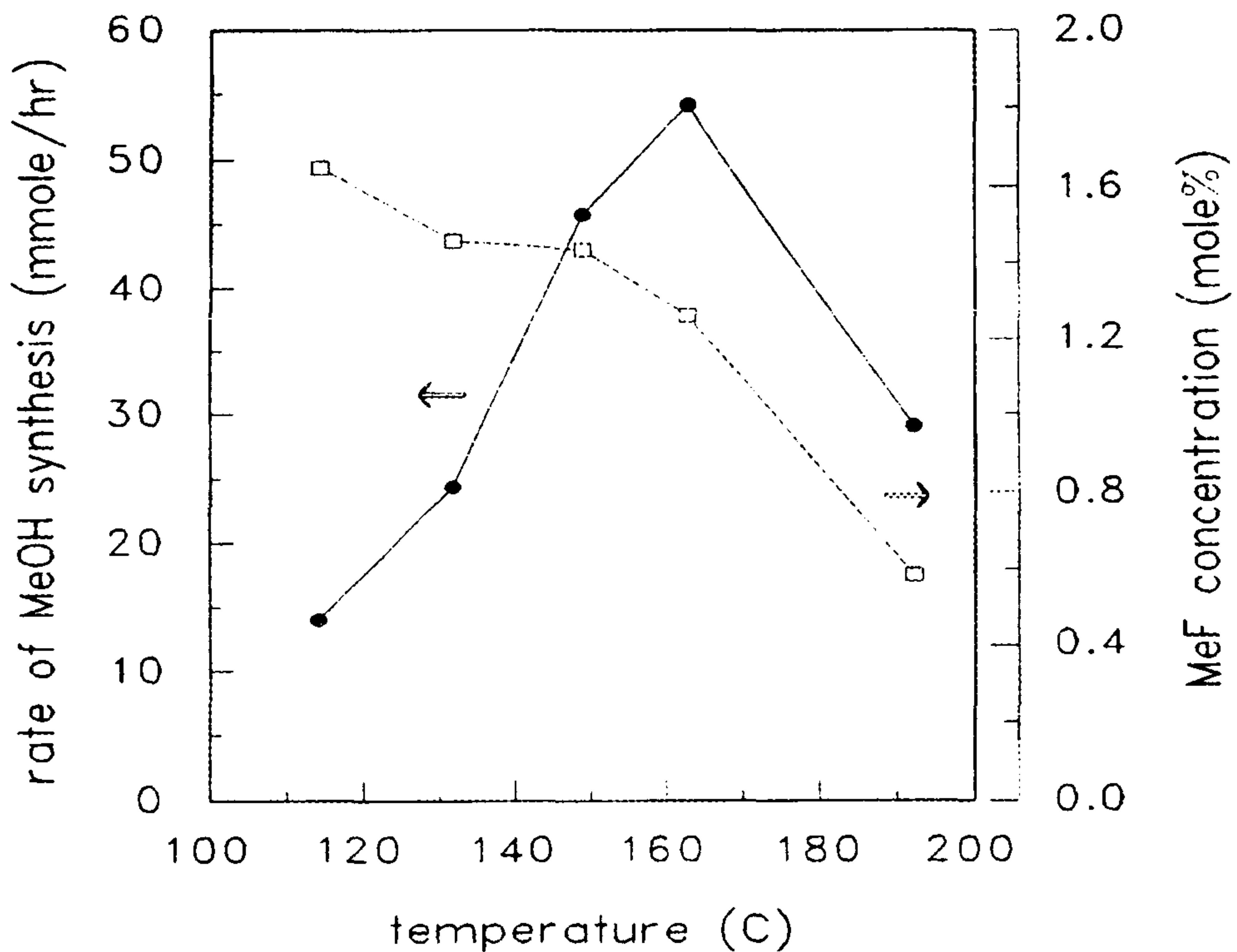
반응온도는  $110-180^\circ\text{C}$ , 반응압력은 40-74기압 그리고  $\text{H}_2/\text{CO}$ 비는 3.8에서 0.5까지 변화시켰다. 또한 물의 영향을 알아보기 위해 인위적으로 반응기에 물을 주입하고 반응속도를 관찰하였다.

## 제 4 절 결과 및 고찰

반응이 시작되면 반응속도가 거의 0에서부터 점차 증가하여 약 25시간 후에 정상상태에 도달한다. 이 25시간의 비정상상태에서는 구리촉매의 환원으로부터 생성된 물의 제거(water-gas shift reaction에 의해)가 이루어지고, 그와 동시에 카보닐화 반응이 활성화되어 메틸포메이트의 생성과 반응활성의 증가가 관찰된다. 뒤에서 기술되는 모든 반응속도는 이 정상상태의 반응속도를 말한다. 정상상태에 도달한 후 장시간 반응 결과 촉매의 비활성화는 거의 일어나지 않았다 (0.3%/day). 이와 같이 낮은 비활성화속도도 반응 생성물인 메탄올이 반응기 내부에 계속 축적되어 촉매의 농도가 자연히 감소되기 때문이라고 생각된다.

### 1. 온도의 영향

반응 온도가 이 공정에 미치는 영향을 [그림 4-1]에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응 온도가 110°C에서 165°C까지 증가하면 전체 반응속도도 증가함을 알 수 있다. 이는 반응 (1), (2) 모두 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하기 때문이다. 그러나 반응 온도가 180°C에 이르면 반응속도가 감소했는데 이는 온도 증가에 따라 반응 (1)의 열역학적 평형이 좌측으로 이동, 즉 메틸포메이트의 농도가 감소함에 기인한다. 이 메틸포메이트가 반응 중간체이므로 메틸포메이트의 농도 감소는 전체반응속도의 감소를 유발한다. 실제로 온도가 110°C에서 165°C까지 증가할 때도 메틸포메이트의 농도 감소가 관찰되나 이 온도 구간에서는 반응속도의 증가(kinetics)가 열역학적인 메틸포메이트의 농도 감소를 상쇄할 수 있을 만큼 크다고 볼 수 있다 그러나 180°C 정도에서는 메틸포메이트의 농도가 너무 낮아서 전체반응속도가 감소한다고 생각



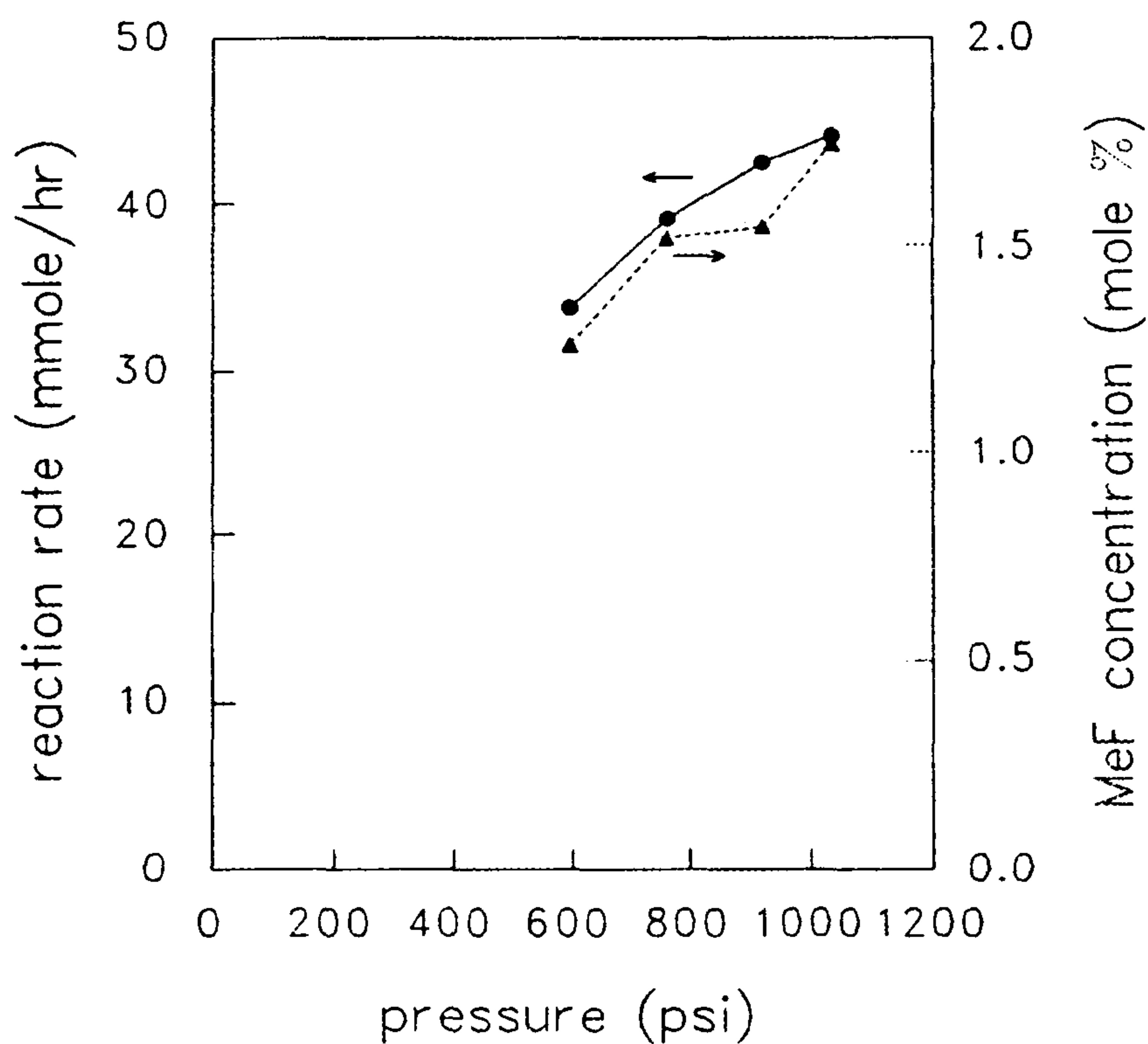
[그림 4-1] 반응온도가 반응속도에 미치는 영향 (반응압력 60기압,  $H_2/CO=2$ ).

된다. 또한 온도가 증가하면 methanation( $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ ) 반응이 일어나 부산물로 물이 생성되고, 이 물이 반응 (1)의 활성 저하를 유발한다. 물은 반응 (1)의 촉매로 작용하는 메톡사이드 이온을 반응활성이 없는 포메이트로 변화시키는 것으로 알려져 있으며 이에 대한 자세한 언급은 뒤에 기술된다. 실제로 기체를 분석한 결과 메탄의 검출이  $170^\circ C$ 이상에서 관찰되었다. 따라서  $160-170^\circ C$ 가 최적 온도임을 알 수 있다.



## 2. 압력의 영향

반응 압력이 증가하면 각 반응기체의 분압이 증가하여 반응속도의 상승이 기대된다. 고압의 경우 막대한 장치비가 필요하므로 압력 증가에 기인한 정확한 효과를 알 필요가 있다. 반응압력이 전체반응속도와 중간체인 메틸포메이트의 농도에 미치는 영향을 [그림 4-2]에 나타내었다(150°C, H<sub>2</sub>/CO=2).

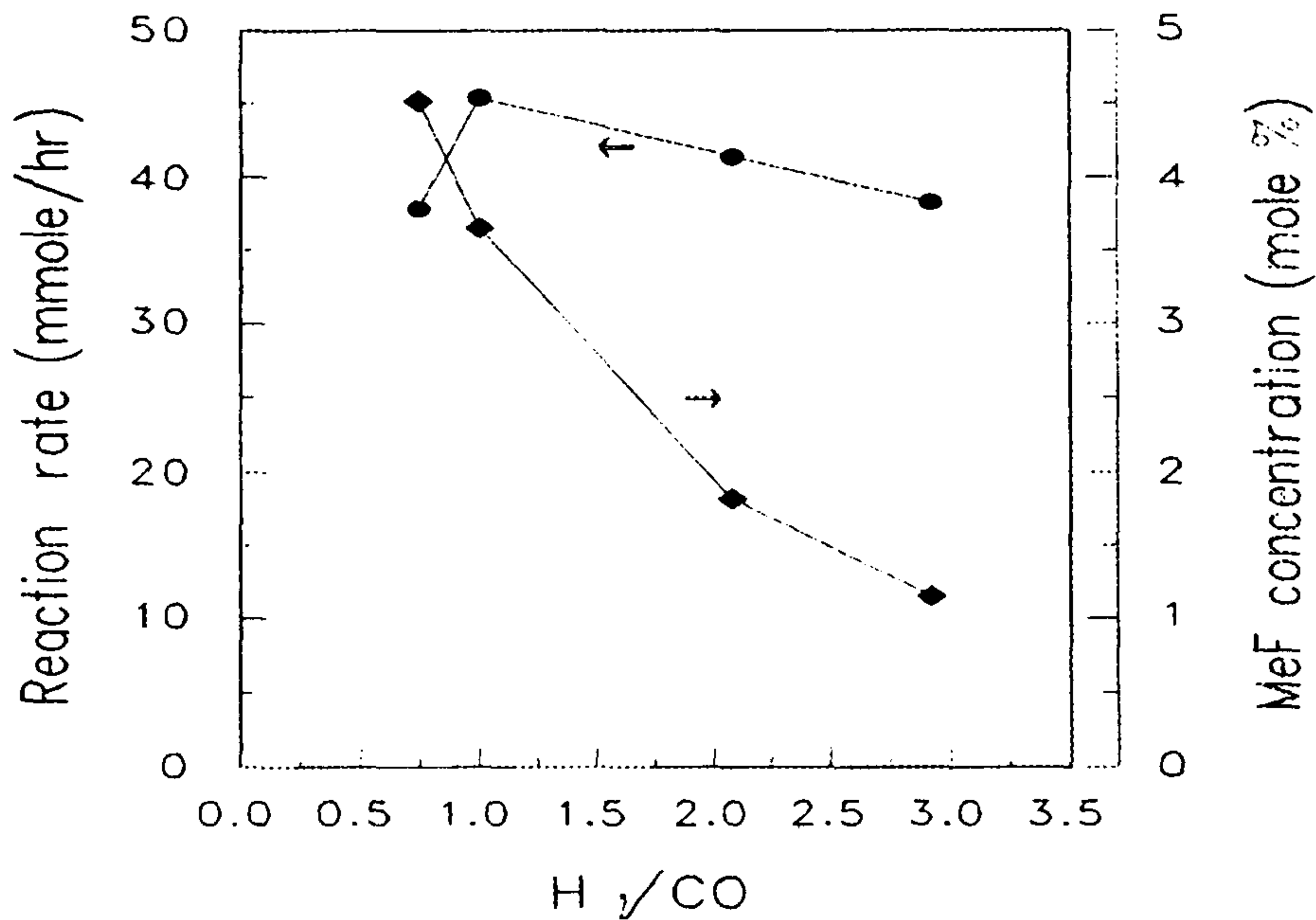


[그림 4-2] 반응압력의 영향 (반응온도 150°C, H<sub>2</sub>/CO=2).

반응압력이 증가함에 따라 반응속도와 메틸포메이트의 농도가 증가함을 알 수 있다. 메틸포메이트 농도의 증가는 카보닐화 반응에 관여하는 일산화탄소의 분압이 전체압력의 증가에 따라 함께 증가하기 때문이다. 전체반응압력의 증가에 따라 중간체인 메틸포메이트 농도의 증가와 수소화분해반응의 또 다른 반응물질인 수소분압이 증가는 수소화분해반응 속도를 증가시켜 전체반응속도의 증가를 초래한다. 그러나, 반응압력을 40기압에서 74기압으로 증가시킨 결과(76% 증가), 반응속도는 오직 30% 증가에 그쳤다. 즉, 압력 증가에 따른 반응속도의 상승은 선형으로 증가하지 않고, 기대보다 작음을 알 수 있었다. 이는 비가역적으로 copper chromite의 수소화분해 활성을 감소시키는 것으로 알려진 일산화탄소 분압이 전체 압력이 높아짐에 따라 증가하여 카보닐화반응의 활성은 증가시키나 동시에 수소화분해반응의 활성을 어느 정도 감소시켜서 1차선형으로 반응속도가 증가되지 않는다고 생각된다. 따라서 반응압력 증가에 따른 장치비 및 운전비의 상승을 고려할 때 그다지 경제적인 조업조건의 변화가 아니라고 생각된다

### 3. 합성가스의 조성( $H_2/CO$ 비율 및 질소의 농도)의 영향

합성가스는 제조하는 방법과 재료에 따라 그 조성이 크게 달라진다. 일반적으로 많이 사용되는 천연가스의 수증기개질(steam reforming)의 경우  $H_2/CO=3-7$ 이고, 부분산화(partial oxidation)의 경우  $H_2/CO=1.6-2$ , 그리고 석탄의 가스화의 경우  $H_2/CO=0.5-2$ 이다. 이러한 다양한 조성의 합성가스가 이 공정에 이용 가능한지를 알기 위해 반응기체인 합성가스의 조성을 변화시켰을 때 반응활성의 변화와 메틸포메이트의 농도의 변화를 [그림 4-3]에 나타내었다( $150^{\circ}C$ ). 합성가스의  $H_2/CO$  비가 3.8에서 1로 감소 시, 약 12%의 점진적인 반응속도의 증가를



[그림 4-3] 합성가스 조성(H<sub>2</sub>/CO)의 영향 (반응온도 150°C, 반응압력 60기압).

보였다. 이는 반응기 내부에 일산화탄소 분압 증가에 따른 액상 메틸포메이트의 농도 증가에 기인한다. 그러나 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO 비가 0.5인 경우 반응속도가 약간 감소되었다. 이는 반응기 내부에 일산화탄소의 농도가 너무 높아져서 일산화탄소에 의한 수소화분해 촉매의 부분적 피독현상과 수소분압이 너무 낮아져서 반응 (2), 즉 수소화분해반응의 속도가 저하됨이 주원인이라 생각된다. 그러나 위의 결과에서 H<sub>2</sub>/CO 비가 낮은 경우에도 반응속도의 저하가 크지 않음을 알 수 있고 이로부터 H<sub>2</sub>/CO비가 1 이하인 석탄가스를 이 공정에 활용하는데 그다지 문제가 되지 않음을 알 수 있다.

합성가스를 탄화수소의 부분산화로 제조할 때 값비싼 산소 대신 공기를 사

용하면 산소분리공정이 생략되므로 값싼 합성가스를 얻을 수 있다. 그러나 공기를 이용해서 제조된 합성가스는 질소를 다량 함유하고 있다. 합성가스에 질소가 포함된 경우, 질소로 인하여 각 반응기체의 분압이 낮아져서 반응속도의 저하가 기대되나 질소가 카보닐화 촉매의 또 다른 촉매독인 이산화탄소를 효과적으로 반응기에서 제거하여(stripping) 반응기체의 분압 감소에 따른 속도 저하를 어느 정도 상쇄하리라고 기대된다 (이산화탄소는 반응기체에 포함될 경우도 있고 반응기 내의 물로부터 water-gas shift 반응에 의하여 생성될 수도 있으며 카보닐화반응의 촉매인  $\text{KOCH}_3$ 와 반응하여 반응활성이 없는  $\text{KOCOOCH}_3$ 를 생성한다). 실험적으로 질소가 34% 및 26% 함유된  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ 의 합성가스를 사용한 경우( $150^\circ\text{C}$ , 60기압) 반응속도 저하가 각각 25% 및 18%에 그쳐서 질소가 반응속도 저하를 상당히 상쇄하고 있음을 보여주었다. 이 결과는 또한 질소가 함유된 값싼 합성가스의 이용 가능성을 보여주고 있다(<표 4>).

<표 4-4> 합성가스에 포함된 질소의 영향 ( $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ).

$\text{N}_2$ 농도 (반응기입구, %)	$\text{N}_2$ 농도 (반응기출구, %)	반응속도 (mmole/hr)	예상 반응속도 (mmole/hr)	메틸포메이트농도 (mole %)
0	0	51.4	-	0.122
26	40.7	42.2	30.5	0.070
34	48.4	38.3	26.5	0.062

#### 4. 액상에서 물의 영향

액상에 물이 존재하면 반응 (1)의 촉매인  $\text{KOCH}_3$ 가 물과 반응하여 포메이트 ( $\text{HCOOK}$ )를 만들어 활성이 없어진다. 이 공정이 정상상태일 때( $150^\circ\text{C}$ , 60기압), 반응기에 인위적으로 물을 주입하여 이 공정에 물이 미치는 영향을 조사

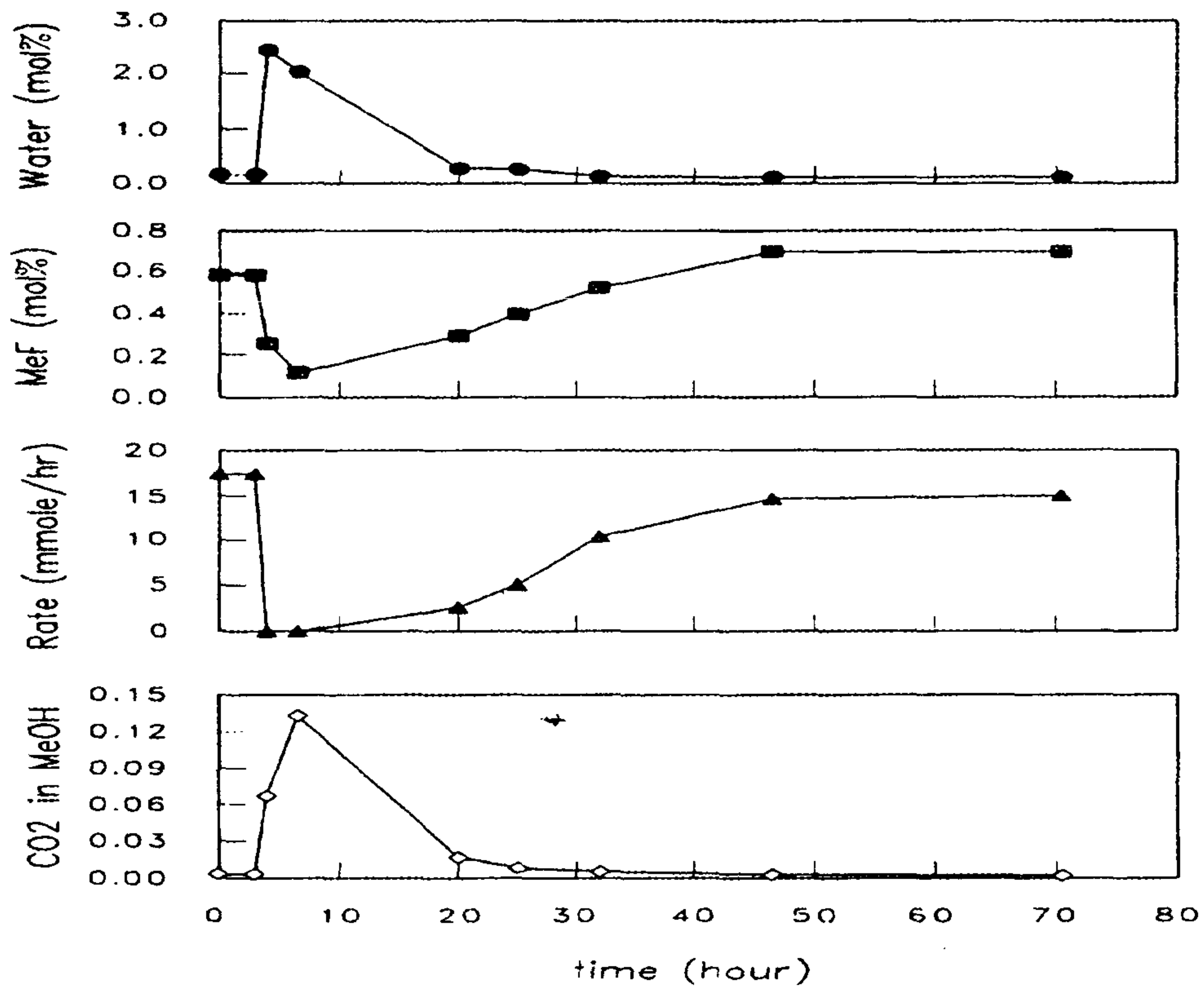
하여 그 결과를 [그림 4-5]에 나타내었다. 물의 주입으로 액상의 물의 농도가 2.5mol%가 되면 반응속도가 급격히 줄어 반응이 거의 진행되지 않았으며 액상의 메틸포메이트 농도가 0이 되었다. 이는 두 직렬 반응 중 카보닐화 반응이 진행되지 않음으로 인해 전 반응이 정지되기 때문이다. 반응 시간이 경과됨에 따라 copper chromite가 water-gas shift 반응( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )의 촉매로 작용하여 물을 이산화탄소로 전화시키고 이산화탄소는 반응되지 않은 합성가스과 함께 반응기에서 배출된다. 물의 농도가 감소하면서 HCOOK또한 copper chromite에 의해 KOCH<sub>3</sub>로 재생된다.



KOCH<sub>3</sub>의 재생에 따라 반응 1)의 활성이 점점 회복되어 액상에서의 메틸포메이트 농도가 증가하며 동시에 반응속도도 증가하여 약 40시간 후에 거의 이전 정상상태의 반응속도로 회복되었고 이 때의 물의 농도는 0.1mol%로 줄어든다. 0.1mol%(700ppm)도 상당히 높은 농도이나 반응이 진행되는 KOCH<sub>3</sub>가 copper chromite에 의해 계속 재생됨을 뜻한다. 이는 또한 상당량의 KOCH<sub>3</sub>가 비활성화된 포메이트 상태로 존재함을 말한다. 따라서 물이 완전히 제거된 상태에서 이 반응을 진행하면 같은 양의 KOCH<sub>3</sub>로 더 높은 활성이 기대된다.

## 5. 이 공정의 응용

이 공정으로부터는 메탄올과 메틸포메이트를 동시에 생산할 수 있다. 이 때 생성되는 메틸포메이트의 양은 반응조건에서 반응 (1)의 열역학적 평형치가 최대치이다. 열역학적으로 낮은 반응온도와 높은 일산화탄소의 압력에서 메틸포메이트의 평형농도가 높다. 단일 생성물만이 필요로 한 경우, 메탄올(비점;



[그림 4-4] 액상에서 물의 영향 (반응온도 150°C, H<sub>2</sub>/CO=2, 반응압력 60기압).

64.7°C)과 메틸포메이트(비점; 32°C)의 비점 차이가 크므로 쉽게 분리되어, 불필요한 생성물(메탄올이 원하는 생성물일 경우 메틸포메이트를)을 반응기로 재순환 시키면 된다. 이 때 재순환된 물질은 중간체이므로 이 중간체의 농도가 높아져서 반응속도 상승의 효과도 기대된다. 특히 메틸포메이트 (2H<sub>2</sub>+2CO)가 원하는 생성물일 경우 석탄 가스화로 생산된 저 H<sub>2</sub>/CO비의 합성가스를 이용하고 반응온도를 낮추어 메틸포메이트의 열역학적 평형치가 증가되도록 운전하면

합성가스로부터 효율적인 메틸포메이트의 직접 합성이 가능하다(반응 (4)).



IGCC기술이 성숙하면 석탄가스화 장치가 전세계에 많이 세워질 것으로 예상된다. 그러면 기존의 IGCC의 가스화 장치를 활용하여 메탄올을 제조하는 것이 비교적 빠른 시간 내에 현실화될 수 있다. 또한 IGCC에 메탄올을 제조공정을 연계시키면 off peak time에 남는 석탄가스를 메탄올로 전환시켜 저장하였다가 peak time에 메탄올을 분해하여 다시 합성가스로 전환, 전력생산을 증가시킬 수 있다. 이 방법을 사용하면 석탄가스화 장치를 최대 전력수요보다 작은 크기로 세울 수 있고, 가스화장치도 가스화가 가변적이지 않으나 값이 싼 공정을 채택할 수 있으며 남는 메탄올을 판매하여 수익을 올릴 수도 있을 것이다. 그리고 궁극적으로 효율적인 메탄올 합성기술이 개발되면 메탄올 생산 전용 가스화장치의 건설도 충분히 가능하리라 본다.

## 제 5 절 결 론

석유고갈에 대처하여 국가에너지원의 안정적인 확보를 위해 석탄으로부터 액체연료를 얻는 기초연구로 석탄의 간접액화로 메탄올제조 반응연구를 수행하였다. 기존의 메탄올공정은 석탄가스로부터 메탄올을 생산하는데 비효율적이어서 석탄가스를 효율적으로 메탄올로 전환하는 새로운 공정의 개발과 그 공정의 타당성을 기초실험을 통하여 조사하는 것이 목적이다.

석탄가스의 조성을 조사한 결과 대부분 수소/일산화탄소(H<sub>2</sub>/CO)의 비가 1 이하로 메탄올 합성에 적절한 H<sub>2</sub>/CO=2 보다 낮았다. 현재 연구되고 있는 새로운 메탄올 합성 공정 중에서 합성가스의 일회 전환율이 높은 것들을 검토한 결과

Chem Systems와 Air Products사가 공동 개발한 슬러리공정과 피츠버그대학에서 개발된 메틸포메이트를 중간체로 하는 액상공정이 유망 공정으로 채택되었다.

그 중에서 효율이 뛰어난 메틸포메이트를 중간체로 하는 저온액상공정을 석탄가스를 이용하여 실험적으로 검토한 후 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- $H_2/CO$ 비가 3.8에서 1로 변할 때 반응속도는 12% 증가하였다. 그러나  $H_2/CO$ 비가 0.5 에서는 반응속도가 약간 감소하였다. 이 결과로부터 위의 공정이 석탄가스의 활용가능성이 큼을 알 수 있다.
- 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하다가  $165^{\circ}C$  이상에서는 반응속도가 감소하여 최적반응온도는 약  $165^{\circ}C$ 임을 알 수 있었다.
- 반응압력이 증가하면 반응속도가 증가하는데 압력이 76% 증가에 반응속도가 30% 증가에 그쳤다. 이는 반응압력의 증가가 장치비 및 운전비를 고려할 때 비효율적임을 보여준다. 그러나 질소를 함유한 합성가스의 경우 질소에 의한 반응속도의 감소가 예상보다 적어서 값싼 석탄가스의 이용가능성을 보여주었다.

결론적으로 메틸포메이트를 중간체로 하는 이 저온액상공정은 석탄가스를 이용하여 메탄올을 생산하는데 실용가능성이 매우 크나 이산화탄소와 물에 대한 피독현상을 극복하기 위한 지속적인 연구가 필요하다. 그리고 Air Products사의 슬러리공정도 실증실험을 하여 위의 두 공정의 상호비교가 필요하다고 본다.



# 제 5 장 펄프 폐액의 액화 및 특성분석 연구

## 제 1 절 서 론

석유의 대체에너지로서 석탄은 매장량이 풍부할 뿐만 아니라 전세계에 걸쳐 고루 분포되어 있어, 150여년전의 산업혁명이래로 세계적으로 중요한 에너지원으로 자리잡았으며, 주로 코크스 제조 부산물로 얻어진 액체생성물은 화학물질생산의 중요한 원료로 쓰여 왔다. 최근 몇 십년 동안 석유가 연료 또는 화학공업원료로 부상되었고 지금도 차지하는 비율이 제일 크지만, 원유 공급의 유한성 및 불안정성과 전세계 에너지자원의 70%에 이르는 석탄자원의 풍부함 때문에, 석탄이 에너지부존량의 94%를 차지하는 미국뿐만 아니라, 독일, 일본 등 선진각국에서 석탄액화기술에 대하여 집중적인 연구가 행하여지고 있고 국내에서도 한국에너지기술연구소에서 연구되고 있다.<sup>1,2,17)</sup>

석탄의 액화란 수소함량이 적은 석탄(수소/탄소 <1)에 수소를 첨가시켜 원유와 비슷한 상태(수소/탄소 >1.5)로 만들어 준다는 것을 의미하며, 고온(400~460°C)과 고압(100~280기압)이 필요하다는 것이 일반적인 연구 결과이다. 수소공급을 위해서는 기체상 수소 또는 테트라린과 같은 수소공여용매를 사용하는데, 이때 수소전달속도의 촉진 또는 석탄결합의 분해를 촉진하기 위하여 triflic acid 또는 iodine과 같은 촉매를 사용하기도 한다.<sup>3)</sup> 최근에는 phenolation에 의한 석탄액화에 관한 review가 발표되었는데,<sup>4)</sup> 석탄은 425°C 정도의 고온에서 페놀에 의해 분해(depolymerization)될 수 있으며,<sup>5)</sup> BF<sub>3</sub>와 같은 촉매를 쓰면 100°C에서도 페놀에 의해 분해되는 등,<sup>6)</sup> 페놀이 수소의 효율적 이용을 촉진하

고 다른 hydrogenation 및 hydro-cracking 반응에 도움을 주는 것으로 발표되고 있다.<sup>7,8)</sup> 이러한 페놀과 같은 방향족 화합물의 값싼 공급원이 될 것으로 여겨지는 것이 바로 리그닌인데, 풍부하면서도 재생가능한 바이오매스 자원의 15-25%를 차지하고 있으며, 구조상 방향족과 산소분자가 복잡하게 결합되어 있는 열가소성 물질이기 때문에 물리화학적으로 처리하면 저분자량 페놀류 화합물로의 전환이 용이한 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 따라서 리그닌을 석탄액화과정에 투입되면 액화생성물의 수율 향상 및 품질 개선에 도움을 준다고 하는 연구결과가 최근 발표<sup>10-16)</sup>되고 있음은 그리 놀라운 일이 아니다.

펄프폐액인 black liquor중에는 앞서 설명한 바와 같이 석탄액화에 좋은 영향을 주는 리그닌, NaOH, Sulfur 성분이 모두 포함되어 있으나, 이를 석탄 액화에 직접 이용하고자 하는 연구는 아직 초보적 단계에 불과하다. 펄프폐액으로부터는 주로 리그닌이 생산되고 있는데, 이러한 리그닌 성분은 바이오매스 자원의 종류에 따라서 적게는 3%, 많게는 33% 정도까지 함유되어 있어 목재성분중 셀룰로오스 다음으로 풍부한 물질이다. 리그닌은 제조 방법과 원료에 따라 다른 조성과 특성을 갖는데, 제조방법은 대략 4가지가 있는데, 현재 상용되고 있는 리그닌의 주공급원은 펄프공업으로서 미국의 경우 연간 약 2천만 톤의 Kraft 리그닌이 생산되고 있으나, 대부분 펄프공업 자체의 보일러 연료로 소비되고 있다. 이는 리그닌의 약 6,300 kcal/kg에 달하는 높은 열량 때문인데, 리그닌의 활용가치에 따라 연료이외로의 사용은 늘어날 것이다. 기초적 연구 결과로는 리그닌 첨가에 의해 석탄 액화수율 및 품질 향상이 이루어지는 하지만, 리그닌이 펄프 폐액인 black liquor를 분리농축하여 생산되기 때문에 생산 단가가 높아 석탄액화 첨가제로 사용하기에는 경제적인 문제가 있다.

Black liquor 자체를 직접 액화하여 oil을 얻고자 하는 연구가 수행된 바 있는데, CO, H<sub>2</sub> 등 환원가스는 oil-like product의 수율을 높여주며, 유기상의 대부

분은 black liquor중의 lignin성분에서 연유된 것이다. 석탄 액화는 환원성 분위기에서 행해지는 만큼, 그리고 black liquor에는 석탄 액화 수율을 높여줄 수 있는 성분인 NaOH 등도 다량 함유되어 있다는 점을 감안한다면, 석탄액화 시 black liquor를 첨가한다면 액화수율 향상에 도움을 줄 수 있다. 그러나, black liquor 첨가시 실제 액화반응상에 나타나는 문제 특히 액화 생성물중에 함유된 유황성분에 대한 검토가 필요하다. 현재의 연구 결과를 보면 elemental sulfur는 NaOH에의 coal 용해를 돕는다는 보고가 있으나, 펄프폐액중 포함된 황화합물이 최종생산물인 액화생성물에 포함되어 있으면 악취의 원인이 될 수 있음도 간과할 수 없다.

## 제 2 절 바이오매스 자원과 리그닌

바이오매스는 주로 셀룰로오스(cellulose), hemicellulose, 그리고 리그닌으로 구성되어 있다. 셀룰로오스는 목재 성분중 가장 풍부하여 대략 절반정도를 차지하며,  $\beta$ -D-glucose로 이루어진 고분자 물질로 특징지을 수 있다.

Hemicellulose는 셀룰로오스와는 달리 저분자량의 polysaccharide compounds로 여겨지며, 분자내에 존재하는 galactoglucomannas, glucurono- xylans, arabinogalactans 등과 같은 sugars에 따라 구분되는데, 특히 침엽수와 활엽수 사이에는 그 조성에 큰 차이가 있다.

Extractives 와 無機質은 나무 성분중 2-5% 정도밖에 차지하지 않으면서도 나무의 물리적 성질 즉, 색깔, 냄새, decay resistance 등에 기여하는 바 크다. Extractives는 극성 또는 비극성 용매로 추출할 수 있는 성분을 일컬으며, 대부분 유기 용제에 용해되나 극히 일부는 수용성도 있고, 각 성분과 양은 지리적, 계절적인 차이가 있다. Aliphatic, aromatic, cyclic compounds, hydrocarbons,

alcohols, ketones, 여러 가지 종류의 acids, esters, phenolic compounds 등으로 구성된다.

리그닌은 주로 셀룰로오스를 이용하고자 하는 펄프 및 제지공업에 있어 부산물의 형태로 생산되고 있는데, <표 5-1>에서 보인 바와 같이 바이오매스자원의 종류에 따라서 적게는 3%, 많게는 33% 정도까지 함유되어 있어 목재성분 중 셀룰로오스 다음으로 풍부한 물질이다. 세포벽의 강도와 rigidity를 주는 역할을 하며, random한 noncrystalline network structure를 가지나 대부분 aromatic이며, 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌, 펜탄과 같은 유기용제에는 거의 녹지 않는다.<sup>26)</sup> 리그닌은 그 자체가 변화되지 않고서는 용제에 용해될 수 없는 mono-aggregative substance로 생각된다.<sup>19)</sup>

<표 5-1> 대표적인 바이오매스 자원종의 리그닌 함량<sup>9,18)</sup>

바이오매스 종류	리그닌 함량(Wt%) <sup>*</sup>
활엽수	16 -24
침엽수	24 -33
목초	10 -30
옥수수속	6
옥수수대	3
밀짚	14
사탕수수찌끼	21

\*건중량기준

<표 5-2> 리그닌 제조 방법<sup>9)</sup>

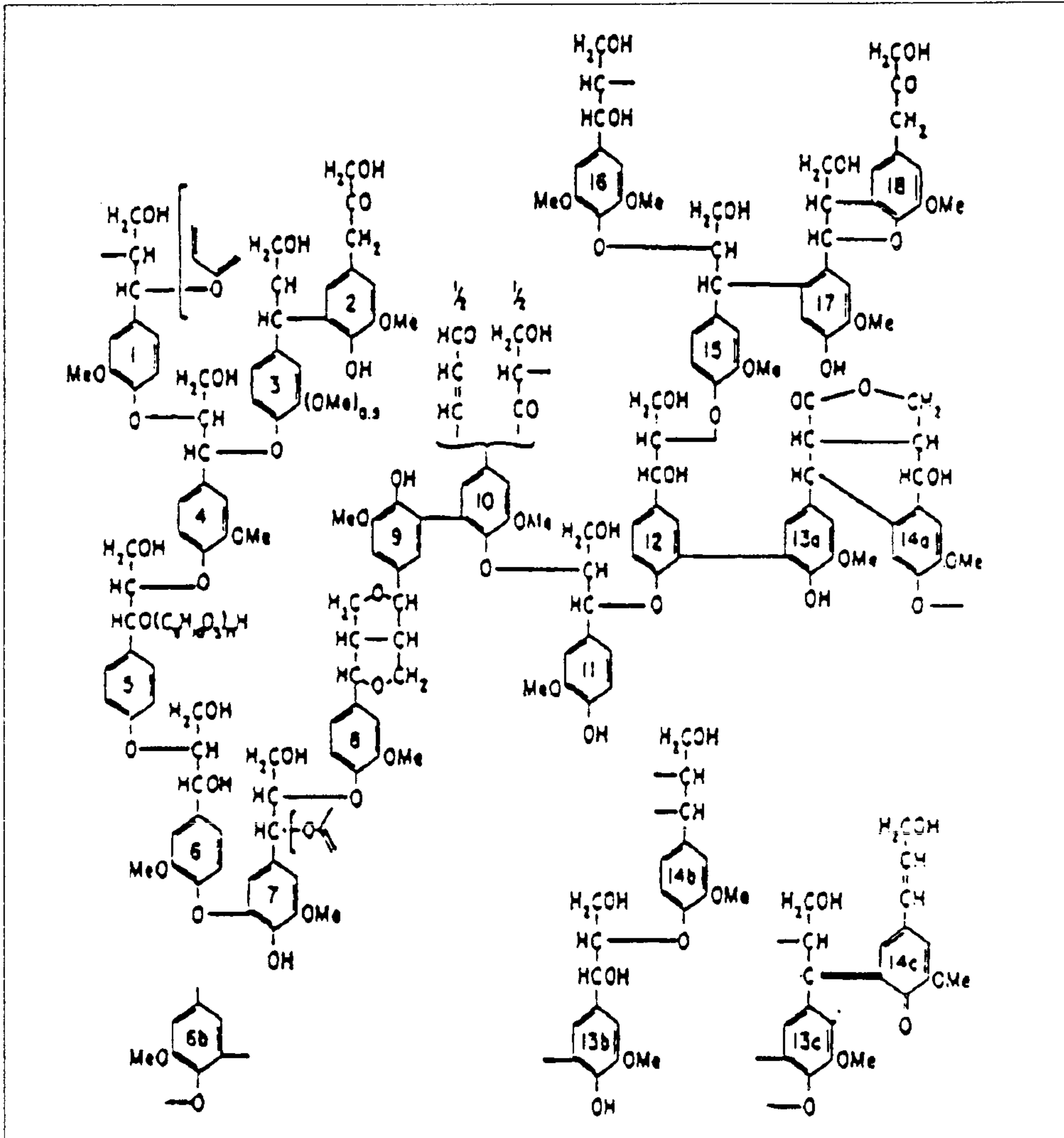
처리방법	리그닌 명칭
1. Lignins isolated as derivatives by inorganic reagents	
Sulfite/Bisulfite NaOH Na <sub>2</sub> S/NaHS NaOH/Na <sub>2</sub> S	Lignin sulfonates (lignosulfonates) Alkali (or Soda) lignin Thiolignin Kraft (or Sulfate) lignin
2. Lignins as solid residue	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HCl HF Na <sub>3</sub> H <sub>2</sub> IO <sub>6</sub> NaOH/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Sulfuric acid (or Klason) lignin Hydrochloric acid (or Willstater) lignin Hydrofluoric acid lignin Periodate (or Purves) lignin Cuoxam (or Cuproxam, or Cuprammonium, or Freudenberg) lignin
3. Lignins by dissolution or extraction	
NaOH Alcohol:Water Dioxane:Water Alcohol extraction Vibratory milling Dioxane-Water extraction Brown-rot fungi treatment Milling/enzymatic treatment/solvent extraction	Alkaline-extracted steam-exploded lignin Alcohol-extracted steam-exploded lignin Dioxane-extracted steam-exploded lignin Native (or Brauns) lignin Milled wood lignin (MWL) Bjorkman lignin Enzymatically liberated lignin (ELL) Cellulolytic enzyme lignin (CEL)
4. Organosolv lignins	
Alcohol/HCl Dioxane/HCl Phenol/HCl	Alcohol lignin Dioxane acidolysis lignin Phenol lignin

리그닌은 제조 방법과 원료에 따라 다른 조성과 특성을 갖는데, 제조방법은 <표 5-2>에서 보인 바와 같이 대략 4가지가 있다. 현재 상용되고 있는 리그닌의 주공급원은 펄프공업으로서 미국의 경우 연간 약 2천만 톤의 Kraft 리그닌이 생산되고 있으나, 대부분 펄프공업 자체의 보일러 연료로 소비되고 있다. 이는 리그닌의 약 6,300 kcal/kg에 달하는 높은 열량 때문인데, 리그닌의 활용 가치에 따라 연료이외로의 사용은 늘어날 것이다. 사실 목재성분을 효율적으로 이용하기 위해서는 개개의 성분을 분리하여야 하나, 목재 성분 분리에 대한 연구가 많이 이루어져 왔음에도 불구하고 분리기술은 아직도 확립되어 있

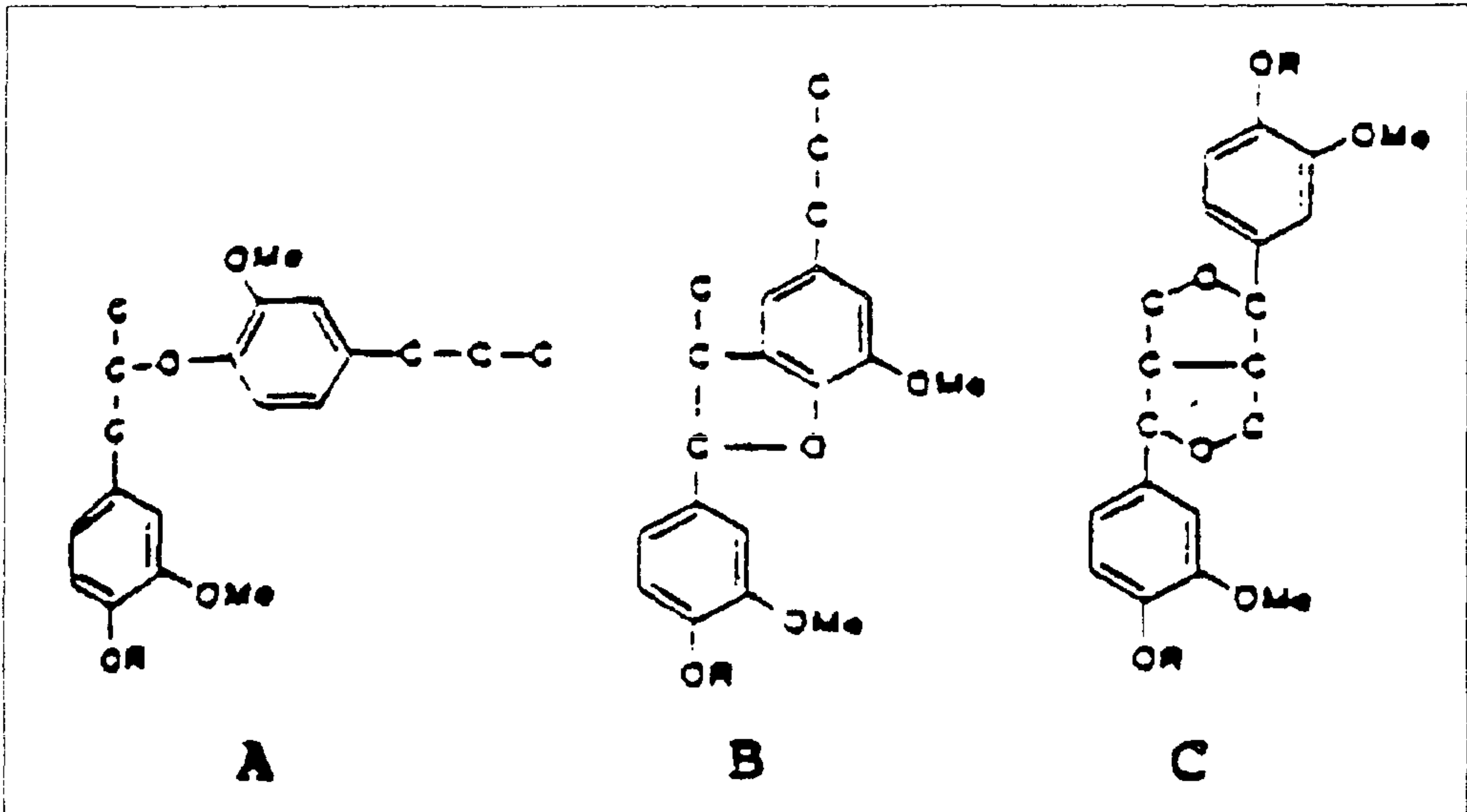
지 않다. 화학펄프공업은 목재성분의 이용에 가장 이상적으로 접근할 수 있는 방법중의 하나인데, 최근 연구된 alcohol-sulfite process는 뛰어난 탈 리그닌 특성뿐만 아니라 높은 부가가치를 지닌 리그닌 분해물을 얻을 수 있어서 주목을 받고 있다.

리그닌의 구조에 관한 연구는 여러 연구자들에 의하여 수행된 바 있는데,<sup>20)</sup> 리그닌의 제조법과 종류에 따라 구조가 다르다.<sup>21)</sup> Freudenberg<sup>22)</sup>가 제안한 구조를 [그림 5-1]에 보였는데, phenyl propane units로 형성된 3차원 network을 갖는다고 보고 있다. 가장 일반적인 phenyl propane units 사이의 결합은 [그림 5-2]에 나타낸 바와 같이 ether linkage가 리그닌에 있어서는 매우 중요한데,  $\beta$ -aryl ether [그림 5-2]의 A가 가장 풍부하고 그 외에 benzyl( $\alpha$ )-aryl ethers [그림 5-2]의 C, diphenyl ethers [그림 5-2]의 G등이 있다.<sup>23)</sup> 리그닌의 구조는 다음과 같이 정의된 units, linkage, functionality에 의해 설명하고 있다.<sup>24)</sup>

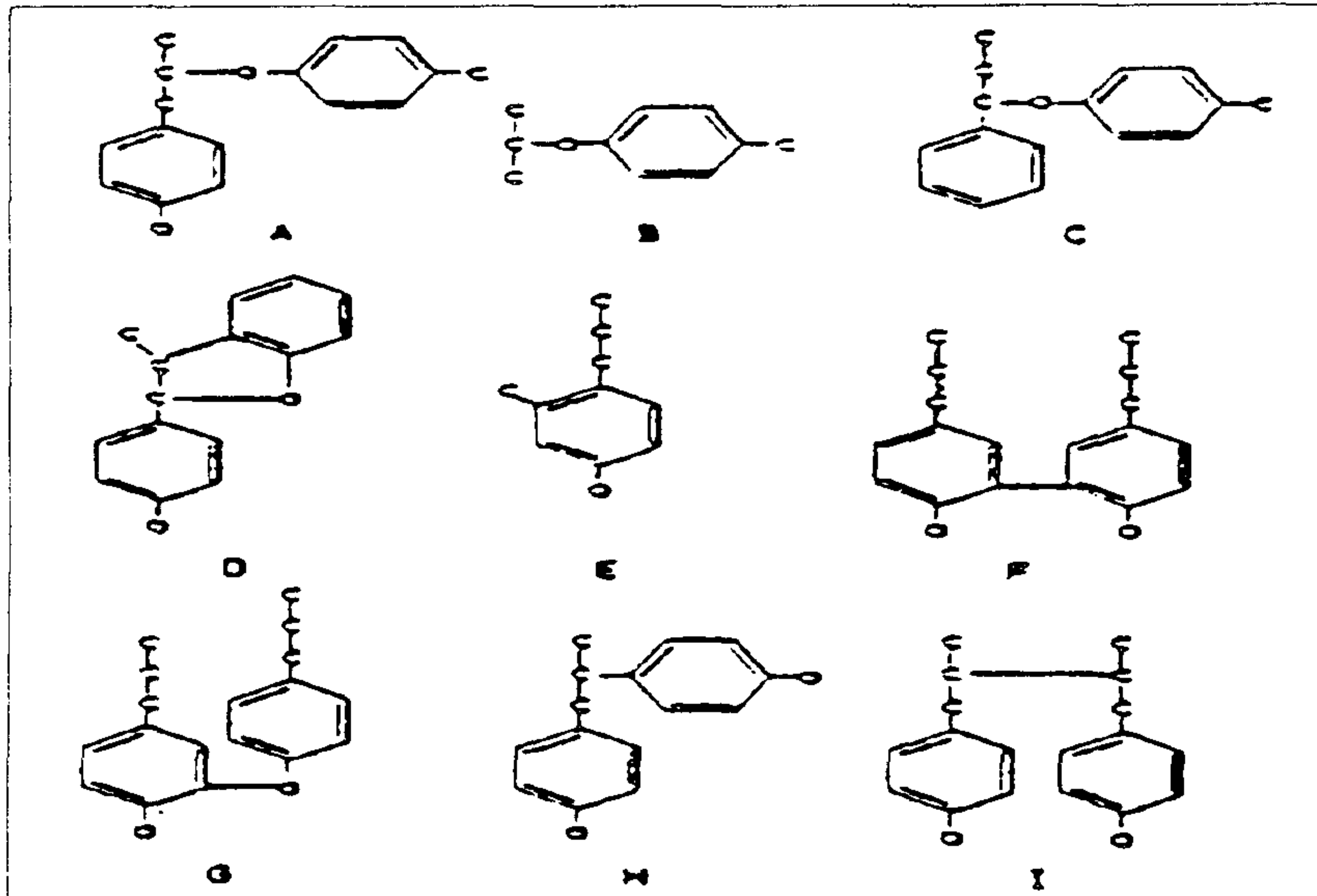
- (1) 기본단위는 phenyl propane( $C_9$ ) unit으로서, 하나의 phenolic hydroxyl group을 가진다.
- (2) 두개의  $C_9$  unit은 단지 하나의 linkage로 연결되며, 이들 사이의 결합수(number of bonds)와는 상관없다. [그림 5-3]의 A의 linkage는 하나의 bond를 가지며, [그림 5-3]의 B와 C 사이 linkage는 각각 2, 3개의 bonds를 갖는다.
- (3) 단위들은 [그림 5-4]의 A와 같이 1차 사슬(linear chain)을 형성하여 mono 및 bi-functionally 연결되어 있다.
- (4) 두 선형 chain에 있는 non-terminal units는 cross-link되어 [그림 5-4]의 B와 같이 tree-like polymer를 형성할 수 있다.



[그림 5-1] Freudenberg가 제안한 리그닌의 구조

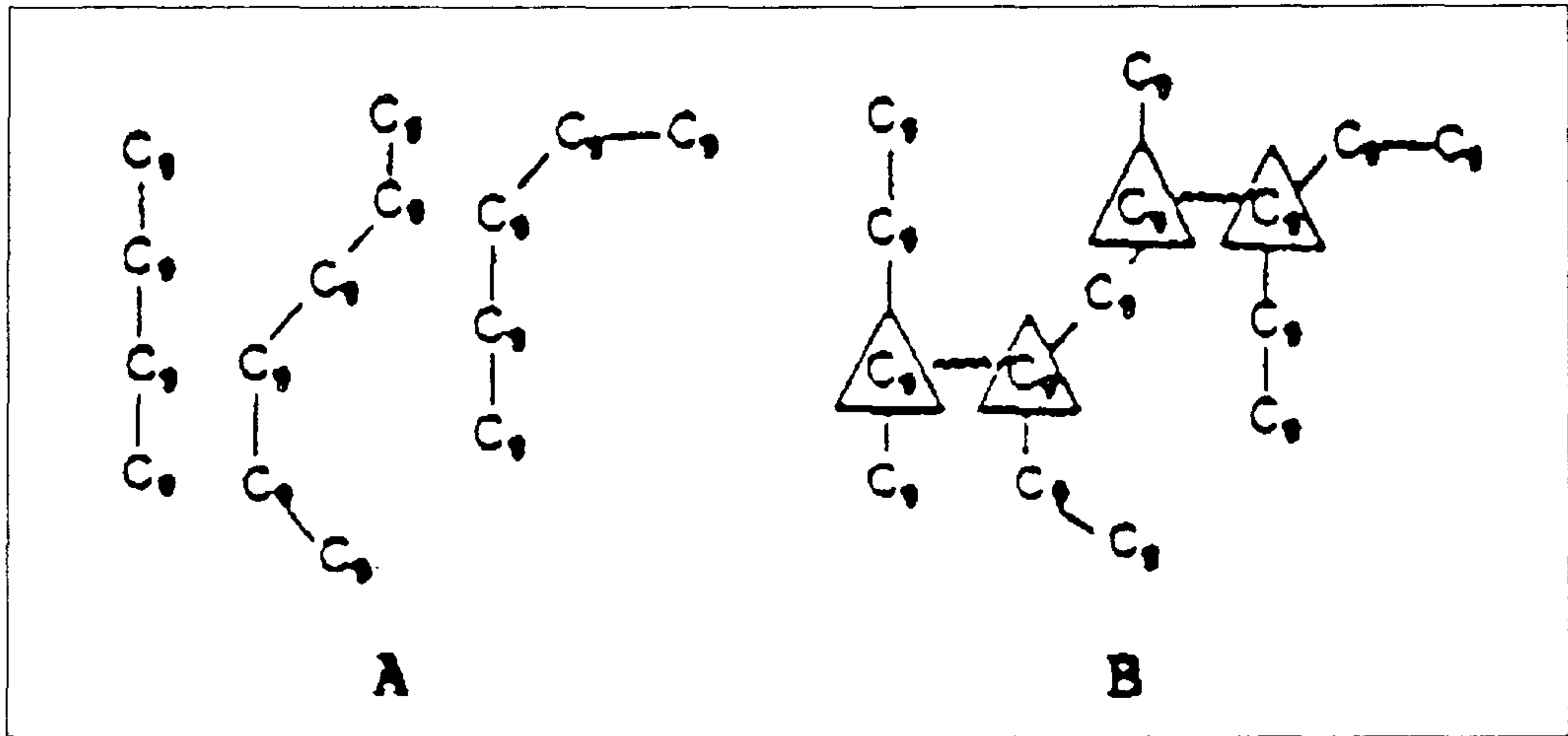


[그림 5-2] 하나(A), 둘(B), 또는 세 개(C)의 chemical bonds를 갖는, 리그닌 단위들 간의 결합



[그림 5-3] 리그닌의 단위 구조인 phenyl propane 간의 가장 일반적인 결합들.





[그림 5-4] Crosslinking 전(A),후(B)의 primary chains.

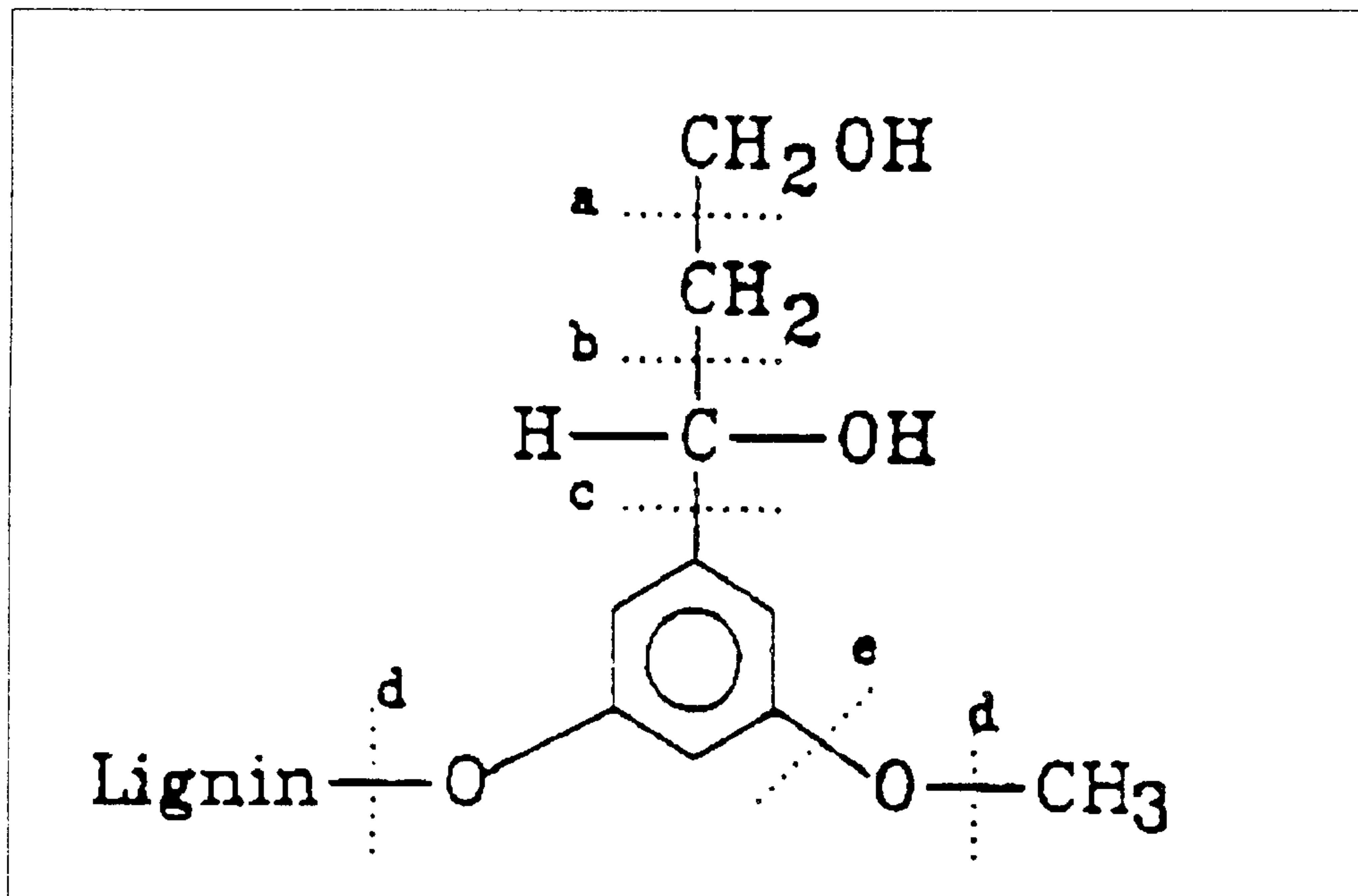
### 제 3 절 펄프폐액(흑액) 및 리그닌의 연구 현황

#### 1. 연구현황

##### 가. 리그닌 첨가 석탄 액화

리그닌을 석탄액화 공정 중에 투입하게 되면, 리그닌 자체의 액화가 일어나게 될 것이므로 리그닌만의 액화시 그 생성물로 어떠한 것이 있는지 아는 것은 이 분야 연구에 도움이 될 것이다. 오래 전부터 바이오매스 특히 펄프제지업 부산물인 리그닌을 보다 유용한 저분자량의 유기물로 바꾸고자 하는 연구가 활발히 이루어진 바 있다. 1952년 일본의 Nouguchi사에서는 약 400°C에서 리그닌을 모노페놀류(mono-phenols)로 전환시킬 수 있는 촉매의 개발에 성공하였

다.<sup>24)</sup> Noguchi공정의 리그닌 전환 수율은 유기 물질 기준으로 35~65%(distillable products)이고 monophenol수율은 총유기물질 기준으로 21~23%인데, phenol, o-cresol, p-cresol, o-ethylphenol, o-propylphenol, 2,4-xyleneol 등이 주요 성분이다. 이밖에 미국의 HRI( Hydrocarbon Research Inc.)사에서도 석탄 전환기술을 토대로 1960년대부터 1983년 사이에 kraft lignin의 페놀류 및 벤젠류의 전환기술을 개발한 바 있고,<sup>9)</sup> 최근에는 리그닌으로부터 methyl aryl ethers를 생산하는 공정에 대한 경제성이 평가되기도 하였다.<sup>25)</sup> 리그닌의 depolymerization은 다음과 같은 과정으로 진행되는 것으로 가정하고 있다.<sup>24)</sup>



[그림 5-5] 리그닌 분자의 depolymerization의 기구

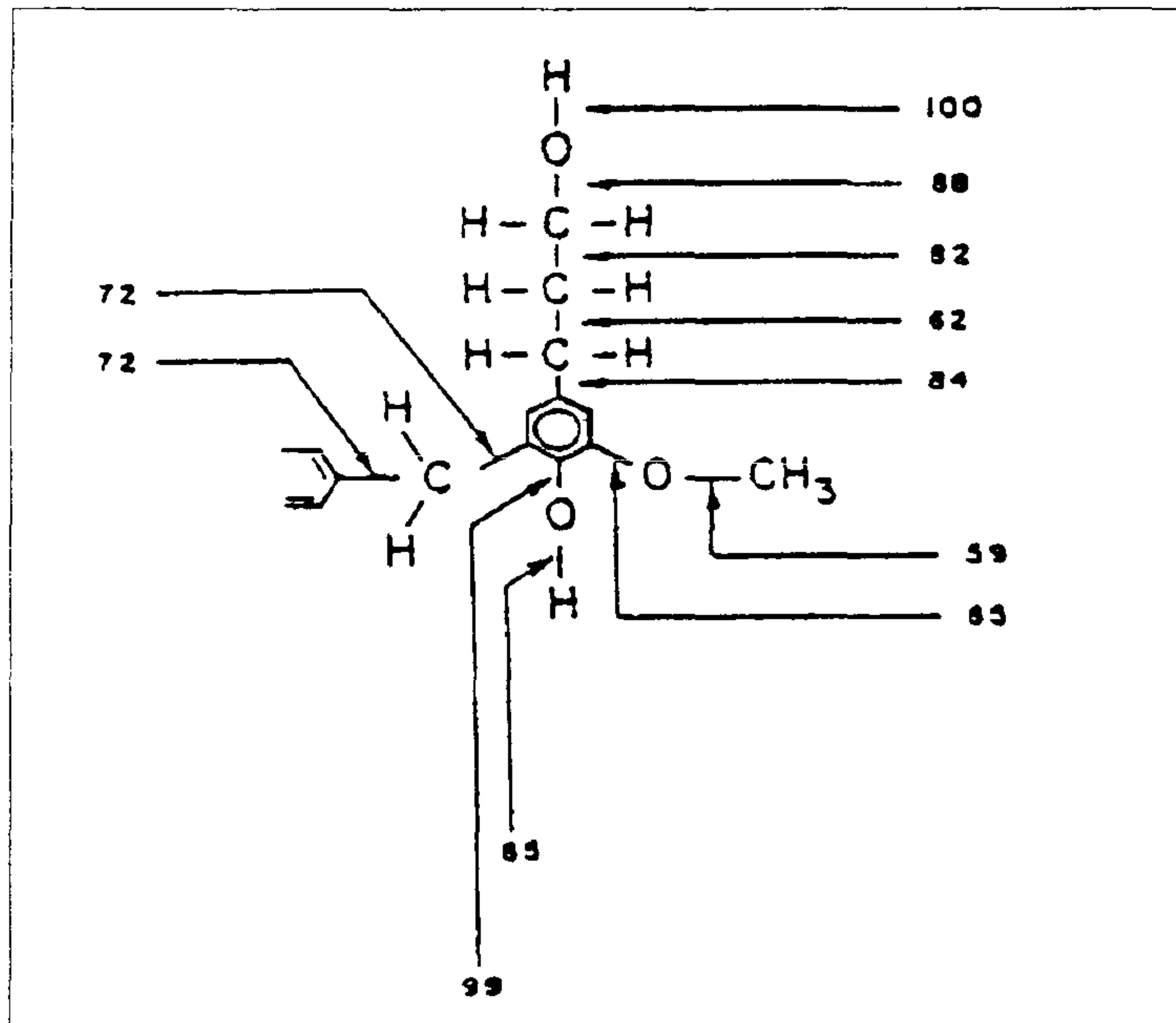
- (a) 첫 번째 과정은 [그림 5-5]의 ether linkage 'd'가 끊어지는 과정이며, methoxyl group이 없는 생성물이 생겨난다.
- (b) 두 번째 과정은 벤젠 핵(benzene nucleous)이 불포화된 채 측쇄(side chain) 'a', 'b', 혹은 'c'가 여러 가지 free radical로 쪼개진다. Free radical은 수소화되어서 메탄올, 에탄올 또는 다른 phenolic derivative로 바뀐다.
- (c) Methoxyl group의 ether bond, 'e'가 끊어져서 mono-phenols가 된다. CH<sub>3</sub>O ether bond가 낮은 생성에너지를 가지고 있고, 끊어지기 쉬워 리그닌이 열분해될 때에 CH<sub>4</sub>의 수율이 높아진다.<sup>27-29)</sup> Aromatic ring과는 달리 가장 끊어지기 어려운 결합이 C-C 결합이다.

이와 같이 리그닌의 액화는 free radical mechanism에 의하여 진행되는 것으로 믿어지는데, 고압의 수소를 사용하는 반응 조건 대신에 수소공여체로서 테트라린을 이용한 400°C에서의 리그닌 열분해과정 연구<sup>30)</sup>, 팔라듐을 촉매로 한 물 중에서의 리그닌 액화 연구<sup>31,32)</sup> 등 oil yield를 높이고자하는 시도가 끊임없이 계속되었다. 특히, subcritical 또는 supercritical water의 존재 하에서 400°C에서의 lignin sulfate 액화연구가 Funazukuri 등<sup>33,34)</sup>에 의해 시도된 바 있는데, oil yield는 시스템 중 물의 밀도 증가에 따라 증가하며, 또한 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CO와 물을 첨가하면, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 물만을 첨가했을 때보다 oil yield가 높아짐을 보고하였다. Piskorz 등<sup>35)</sup>이 시행한 비등온 plug flow 촉매반응기에서의 리그닌 액화실험에서도 60~65%의 hydrocarbon liquid fuel을 얻을 수 있었음을 보고하였으며, 경질의 hydrocarbon liquids중 62%는 aliphatic이고 38%는 aromatic으로서 가솔린 비점범위의 50%이내에 있었다. 테트라린 중에서 고압하에 Lewis acid 촉매를 이용한 결과,<sup>36)</sup> 반응혼합물중에 페놀이나 guaiacol을 첨가하면 리그닌의 액화율이 증가함이 밝혀졌다. 석탄의 분해에 있어서도 페놀의 첨가

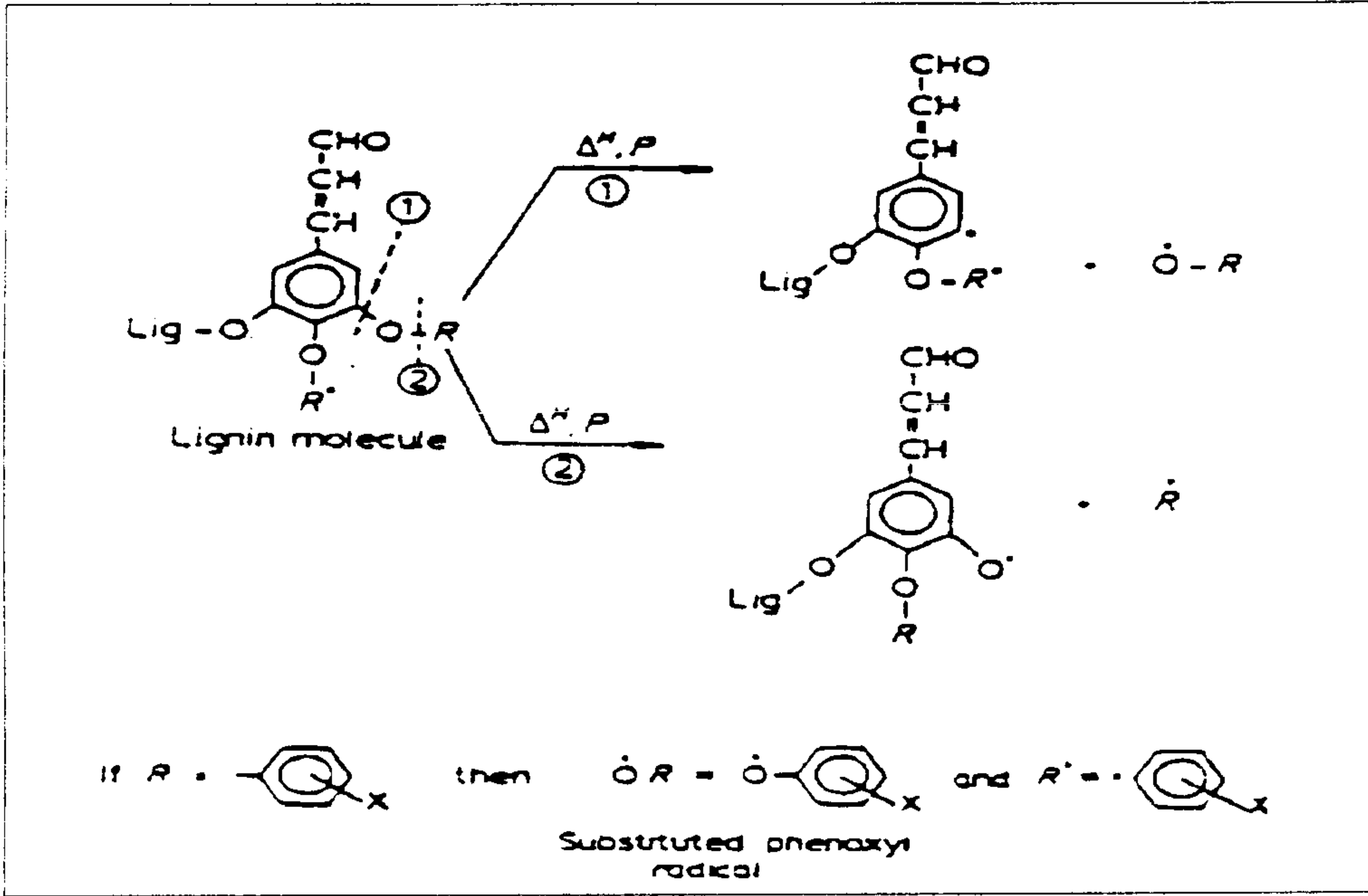
가 도움이 됨은 앞서 언급한 바와 같이 Sharma<sup>4)</sup>, Heredy<sup>6)</sup> 등에 의해 이루어진 바 있다. 이밖에도 xylene과 같은 non-phenolic solvent를 써서 분해반응중 석탄의 용해도를 높이고자하는 시도도 있었다.<sup>37)</sup> 페놀중에서 석탄을 425°C로 가열하게 되면, 수소의 재배열로 hydrogen-rich soluble fraction과 hydrogen pure insoluble residue를 생성하게 되며,<sup>5)</sup> 최근의 연구에서<sup>38)</sup>, 이러한 과정으로 얻은 액화물중에는 반응조건하에서 충분한 bonds cleavage가 일어나지 못한다거나 acid-catalyzed condensation이 일어나, colloidal material이 상당량 존재함을 밝혔다. 2,2'-dinaphthy ether, phenyl-benzyl ether와 dibenzyl ether의 열분해 실험에서도 페놀이 열분해를 가속시키며,<sup>39-41)</sup> three atom linkage 반응은 phenoxy와 benzyl radical과 같은 free radical initiator에 의해 증진됨이 밝혀졌다.<sup>42)</sup> 결과적으로 phenolic compounds나 free radical을 형성시킬 수 있는 화합물은 석탄의 액화전환율을 높여준다. 리그닌은 앞서 언급한 바와 같이 phenolic component의 함량이 높으며,  $\alpha$ -ether,  $\beta$ -ether 결합 등 낮은 온도에서도 쉽게 phenoxy radical로 바뀌는 labile methoxy group이 많다.<sup>30,36)</sup> Phenoxy radical 고유의 resonance stabilization을 보면, phenoxy radical이 monomer형태로 존재함을 보여주고 있어, 이들이 석탄 구조 속으로 들어가 수소를 첨가시켜 석탄분해와 안정화를 증진시킴을 확신시켜준다 하겠다.

최근의 연구는 리그닌 또는 목질 열분해유<sup>10-16)</sup>의 존재 하에서 석탄의 액화생성물에 대한 이해에 있으며, 페놀(wood oil 중 1%)과 리그닌은 석탄을 pyridine과 tetralin soluble products로 전환시킨다는 것이 관찰되었다. Coughlin과 Davoudzadeh<sup>10)</sup>는 hydrogen donor solvent의 존재 하에서 고압(13.3MPa이상)중 석탄에 리그닌을 첨가하여 석탄액화가 증대된다고 하는 결과를 얻었다. 이들은 리그닌을 사용해서, 수소압 1400 psi, 300°C에서 Illinois No.6. 석탄의 유기물중 약 43%가 액화됨을 보고하였으며, 다른 보문<sup>11)</sup>에서 400°C, 13.3~16.8

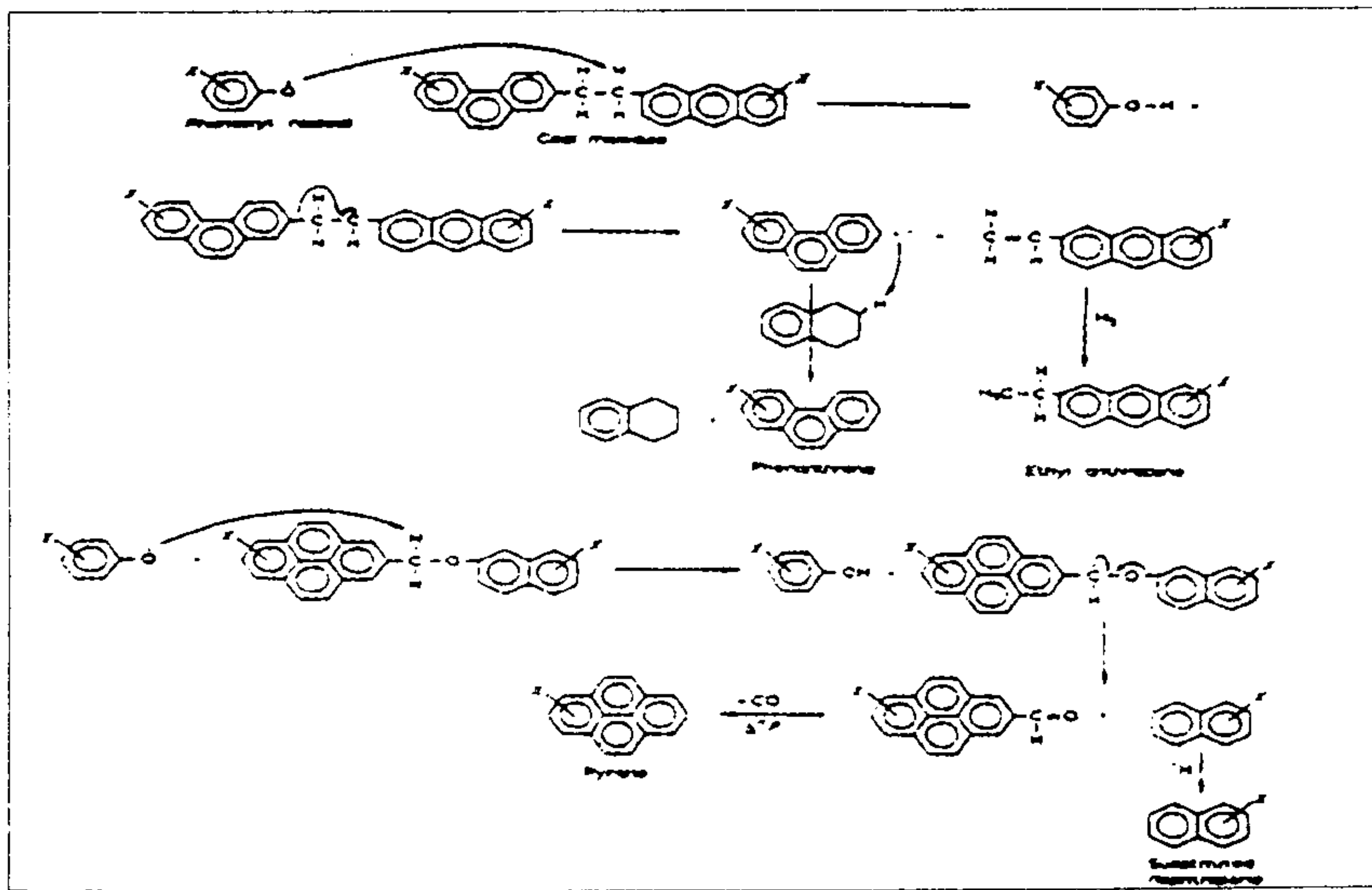
MPa에서의 리그닌과 역청탄의 액화산물을 분석한 결과를 발표한 바 있다. 리그닌의 thermal hydrocracking 결과 phenoxyl free radical이 형성되는 것으로 믿어지며, 리그닌 분자내의 전형적인 guaiacyl moiety를 보면, [그림 5-6]과 같이 낮은 에너지를 갖는 -O-CH<sub>3</sub>, -O-R 결합이 포함되어 있으며, thermal hydrocracking에 의해 [그림 5-7]과 같은 phenoxyl radical이 형성된다. 이러한 phenoxyl radical은 [그림 5-8]에서 보인 바와 같이 석탄내 aliphatic C-C 결합을 끊어지게 하는데 효율적이고 활성이 강한 중간체 (intermediate)가 되며, 전체적으로 석탄의 depolymerization의 향상, 저분자량 화합물의 생성을 가져다주는 것으로 믿어진다.



[그림 5-6] 결합에너지를 보여주는 리그닌에서 일어나는 guaiacyl moiety (단위: kcal.mol)



[그림 5-7] 리그닌 분자의 thermal hydrocracking으로 형성되는 phenoxy radicals.



[그림 5-8] 석탄분자와 phenoxy radicals 와의 반응

그러나, 온도 조건에 따라 리그닌의 첨가 효과가 달라진다는 견해도 있다. 즉, Sato 등<sup>12)</sup>은 일본탄을 이용하여 석탄액화에 미치는 리그닌의 영향을 연구한 결과, 350°C의 낮은 온도에서는 리그닌첨가는 석탄액화수율을 감소시키지만 높은 온도에서는 액화율을 증진시켜 결국 온도에 의존함을 보고하였다. 이들의 실험에서의 반응압력은 300MPa로서 매우 큼도 특기할 만 하다. Lalvani 등<sup>13-16)</sup>은 최근 낮은 압력(1.1~4.6MPa)과 325~375°C범위에서의 일련의 연구에서 석탄액화수율과 속도의 향상을 보고한 바 있다. 즉, 석탄, 리그닌 및 석탄/리그닌의 평균전환율은 moisture- ash-free basis로 각각 54.8%, 69.9% 및 66.8%로서, 리그닌 전환이 석탄의 존재에 영향을 받지 않는다고 하는 가정한다면, 리그닌첨가에 의한 석탄액화율의 상승은 약 11.9%에 이르며, 석탄/리그닌 혼합물로부터 얻은 액화생성물은 벤젠불용분이 적고 아스팔텐과 펜텐가용분이 많다고 하는 바람직한 조성을 보여 주었다.

석탄/리그닌으로부터 얻은 액화생성물의 장기안정성은 원유를 대체하여야 한다는 관점에서 보면 매우 중요한 특성인데, 점도<sup>43,44)</sup>, 용해도<sup>44)</sup>, 분자량<sup>43)</sup>, refractive index<sup>44)</sup>, % oxygen<sup>44)</sup>, CO<sub>2</sub>와 수분<sup>45)</sup> 등이 저장조건에 대하여 어느 정도 변화하는가를 조사함으로써 안정성을 평가할 수 있다. Kim 등<sup>16)</sup>은 액화생성물중 tetralin을 rotary vacuum evaporator를 써서 제거하고, 공기 혹은 질소로 충전시킨후 40°C 혹은 80°C로 유지되고 있는 oil bath에 담가두면서 주기적으로 벤젠 및 펜텐에의 용해도, size exclusion chromatography를 이용한 분자량 측정, ASTM D2887 방법에 의한 boiling range distribution을 분석한 결과, 산소가 존재하거나, 고온에서는 안정도가 감소하며 벤젠불용분의 함량이 증가하는 경향은 있으나, 전체적으로 석탄/리그닌으로부터 생성된 액화생성물이 석탄만의 액화생성물보다 안정하다는 결론을 얻어 리그닌을 첨가한 석탄액화가 유용함을 보여주었다.

지금까지 리그닌을 첨가제로 하여 석탄 액화 수율 및 액화생성물의 높이고자 한 여러 연구 결과를 살펴 보았는데, 리그닌의 첨가는 액화수율을 높여줄 뿐

만 아니라 아스팔텐과 펜텐가용분이 많고 벤젠 불용분이 적어지며, 석탄만의 액화생성물보다 안정하다는 결과를 보여주었다. 아직 기초 연구단계에 불과하고, 리그닌이 펄프 폐액인 black liquor를 분리 농축하여 생산되기 때문에 생산 단가가 높아 석탄액화 첨가제로 사용하기에는 경제적인 문제가 있다. Black liquor 자체를 직접 액화하여 oil을 얻고자 하는 연구가 수행된 바 있는데,<sup>46)</sup> CO, H<sub>2</sub> 등 환원가스는 oil-like product의 수율을 높여주며, 유기상의 대부분은 black liquor중의 lignin성분에서 연유된 것이다. 석탄 액화는 환원성 분위기에서 행해지는 만큼, 그리고 black liquor에는 석탄 액화 수율을 높여줄 수 있는 성분인 NaOH<sup>47)</sup> 등도 다량 함유되어 있다는 점을 감안한다면, 석탄액화시 black liquor를 첨가한다면 액화수율 향상에 도움을 줄 수 있다. 그러나, black liquor 첨가시 실제 액화반응상에 나타나는 문제 특히 액화 생성물중에 함유된 유황성분에 대한 검토가 필요하다. 현재의 연구 결과를 보면 elemental sulfur는 NaOH에의 coal 용해를 돕는다는 보고도 있으나,<sup>48)</sup> 액화생성물중에 유황성분이 포함되어 있으면 악취의 원인이 될 수 있다.

석탄액화에 페놀이 효율적임은 잘 알려져 있어, 페놀 대신에 페놀성분이 함유될 수밖에 없는 목질유(wood oil) 또는 바이오매스 자체를 이용하고자하는 연구도 있으나, 셀룰로오스 자원의 유효이용면에서 보면 리그닌 또는 black liquor를 이용하는 것과 비교하여 볼 때 반드시 유리하지만은 않다.

## 나. 기타

흑액은 펄프제조 공정의 부산물로 보일러 열원으로 쓰이며, 최근에는 이를 유효하게 이용하고자 시도하고 있다. 흑액의 연소과정중 알칼리금속의 전이(alkali metal transformation)에 대한 연구<sup>48)</sup>, Kraft black liquor의 물리적 성질<sup>49,50)</sup>, Black liquor devolatilization에서의 유황분 방출 문제<sup>51)</sup>, 유동층을 이용한 흑액 회수공정<sup>52)</sup> 등이 연구되고 있다.



## 2. 리그닌의 용도 및 펄프폐액 발생량

### 가 리그닌

리그닌의 주요한 성질로는 분산성, 복합성, 점결성 및 에멀전 안정성 등을 들 수 있는데, <표 5-3>에서 보는 바와 같이 다양한 응용 분야가 있으며, 이밖에도 페놀수지 치환체, 오일회수증대, 살충제 첨가, 콘크리트 유화제, 산화억제제, 생분해성 비닐제조 등에 이용될 수 있다. 리그닌과 가장 가까운 국제 통일 상품 분류는 HS 3804인데, 이는 “목재 펄프 제조시 생기는 폐액으로 농축하거나 또는 화학적으로 처리한 것인지의 여부를 불문하며, 리그닌 슬폰산을 포함하나 제 3803호의 tall oil을 제외” 한 것이다. 이에선 액상 또는 액상 이외의 것이 있으며, 현재 수입 실태는 <표 5-4>에 보인 바와 같이 액상, 고체상의 것을 합쳐서 94년 현재 약 3.8만 톤으로서, 약 천만달러가 넘는 액수이며, <표 5-5>에서와 같이 많은 업체가 수입 판매하고 있다. 수입대상국가는 미국, 노르웨이, 중국의 순으로 미국이 절반이상을 차지하고 있다.

<표 5-3> 리그닌 용도

분야	이용된 리그닌 특성
① Carbon black and pigment dispersion ② Cement and concrete ③ Dyestuff fomulations ④ Expander in lead and acid batteries ⑤ Gypsum wallboard ⑥ Wettable & flowable pesticides ⑦ Oil well drilling	Dispersing
⑧ Boiler and cooling water treatments ⑨ Corrosion inhibition ⑩ Industrial cleaner ⑪ Micronutrients ⑫ Protein precipitation	Complexing/ Dispersing
⑬ Adhesives for board and veneer ⑭ Animal and poultry feed pellets ⑮ Ceramic and refractories ⑯ Foundry sands ⑰ Ore and coal briquettes ⑱ Soil conditioning	Binding
⑲ Asphalt emulsion ⑳ Wax stabilizer	Emulsion stabilizing
㉑ Fire log ㉒ Fire fighting foam ㉓ Molasses conditioning	

<표 5-4> 리그닌 수입 현황(통관 기준)

년도	수입량 (액상)		수입량 (액상제외)	
	중량 (kg)	금액 (천불)	중량 (kg)	금액 (천불)
1988	335,802	128	6,378,471	2,844
1989	25,320	43	10,580,256	3,825
1990	19,000	21	15,121,969	5,467
1991	43,648	50	20,988,965	7,262
1992	5,851,072	753	16,874,301	6,305
1993	11,585,656	1,441	15,973,605	6,384
1994	16,587,012	2,198	21,455,766	8,603

(자료: 한국무역협회)

<표 5-5> 리그닌 수입업체

종류	액상	액상 이외의 것
업체명	이건실업(주), 원진 인터내셔널(주), 동양화학공업(주), (주)주립	(주)엘지화학, 이진실업(주), (주)경인양행, (주)이지시스템, (주)에니치엠비, 두산상사(주), 미원상사(주), 미래물산(주), 씨카코리아(주), 정우화인(주), 대영산업(주), 코리아마스터빌더스(주), 대한 엔터프라이즈, 춘수물산(주), 이화산업(주), 덕산무역상사, (주)한세인터내셔널, (주)켄테크, 한국호세크(주), 고려아연(주), 대동상사(주), 한국그레이스(주), 백남화학(주), 오영산업(주), 동남기업(주), (주)동방아그로, (주)한농, 대도물산(주), 세경물산(주), 한국켄텍(주), 대막엔지니어링, (주)코실, 세방전지(주), (주)한정화학, 은성산업진흥(주), 한국허클레스화학(주), (주)미창, 제우트레이딩, (주)태창, (주)동오

이와 같이 시판되고 있는 리그닌의 대부분은 수입된 것으로서, 국내 유일의 동해 펄프에서 발생된 폐액 총량의 25%에 해당하지만, 동해펄프에서는 발생 폐액의 대부분을 사용한 화학약품을 회수할 목적과 에너지 이용을 위해 보일러 열원으로 사용하고 있다. 일반적으로 화학 펄프(chemical pulp: CP)는 제

법에 의해 아황산 펄프, 크라프트 펄프, 소오다 펄프 등으로 나누는데, 이밖에도 기계적 처리도 가미한 세미케미칼 펄프와 잘 정제한 용해펄프도 생산되고 있다. 국내 유일의 펄프 공장인 온산공단의 동해 펄프는 1980년 9월에 가동을 시작하였으며, 초기에는 일산 300톤이었으나, 1985년 4월 이후 일산 400톤 규모, 1991년 현재 일산 1천톤 규모로 증설된 상태이다. 이 펄프제조 공정은 Kraft 펄프 공정으로서 증해 공정에서 탈리그닌화가 진행되며, 현재 국내 화학펄프 소요량의 약 20% 정도를 공급하고 있다.

#### 나. 화학펄프 생산 공정

대표적인 크라프트 펄프( Kraft pulp: KP)는 황산염 펄프, 설페이트(sulfate) 펄프라고도 불리며, 독일어로 굳센 강도(kraft)라고 하는 뜻이 말해 주듯이 펄프의 강도가 매우 크다. 증해 용액 중에는 3:1의 비율로 NaOH와 Na<sub>2</sub>S가 포함되어 있는데, Na<sub>2</sub>S 가 펄프의 강도를 크게 하는 역할을 한다. Sulfate 공정이란 말은 회수공정 중의 makeup chemical로 sodium sulfate를 사용함으로써 붙여진 이름인데, 이것이 회수 보일러에서 환원되어 sodium sulfide로 변환된다. 제법은 [그림 5-9]와 같은 과정을 거치게 된다. 동해펄프의 규모로 본 발생 폐액의 양은 다음 [그림 3-6]과 같이 연간 30만톤 규모에 이른다.

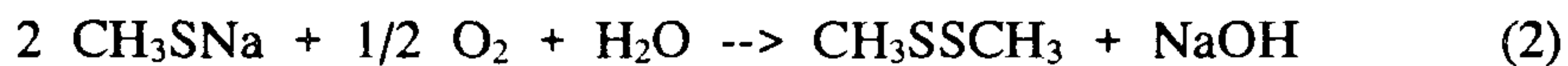
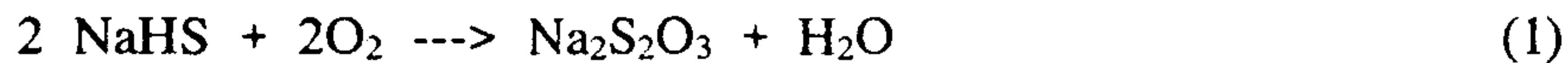
原木(PULP WOOD) --> 調木(chipping)--->蒸解(cooking) --> 洗滌(washing)  
 --> 1차 精選( 1 screening) --> 漂白(bleaching) -->2차 精選 (2 screening)  
 --> 抄造 및 乾燥 (Sheet forming and drying) --> 切斷 및 包裝 (finishing)

[그림 5-9] 동해화학의 생산 과정

원목(2,200 tpd)-----> 펄프 (원목의 45%)	1,000 tpd
[화학약품]	
(폐액의 15% 고형분)	
폐액 ---> 무기물 (70%)	
유기물 (30%) ---> 리그닌 (50%)	550 tpd
(1,100 tpd)	기타 (50%) 550 tpd

[그림 5-10] 동해펄프의 물질수지

Black liquor는 연속적인 diffusion washing에 의해 펄프와 분리되며, 이를 weak black liquor라 하며, 대략 10-15%의 고형성분을 가지고 있다. 이중에 포함되어 있는 sodium hydrosulide는 수소화되어 H<sub>2</sub>S와 NaOH로 되며, sodium methanethiolate (CH<sub>3</sub>SNa)는 methyl mercaptan과 NaOH로 되기 때문에, 휘발성분으로의 변환을 막기 위하여 산화과정으로 거치게 한다. 펄프폐액을 공기 또는 산소중에서 산화시키게 되면 sodium thiosulfate(식 (1))과 dimethyl disulfide(식 (2))가 생성된다. 이는 공해 물질의 방출 및 황분의 손실을 방지하는 차원에서 이루어진다.

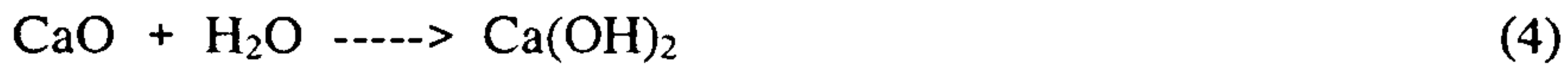


흑액(black liquor)의 pH는 휘발성분으로의 수소화를 막기 위하여 높게 유지한다. 증발과정에서 고형물의 농도가 커지게 되면 점차 점도가 증가하게 되며, 다중 효용 증발관에서는 45-50%의 고형분이 포함되어 있고, forced circulation concentrator 에서는 65-70%까지 증가하게 된 다음 회수보일러에서 연소된다. 회수보일러에서는 화학약품이 sodium carbonate와 sodium sulfide로 회수되는데, 공정용 스팀과 발전용 스팀도 생산된다. 보충된 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 리그닌에서 나온 카본의 환원성 분위기 하에서 다음 (3)식과 같이 변환된다.

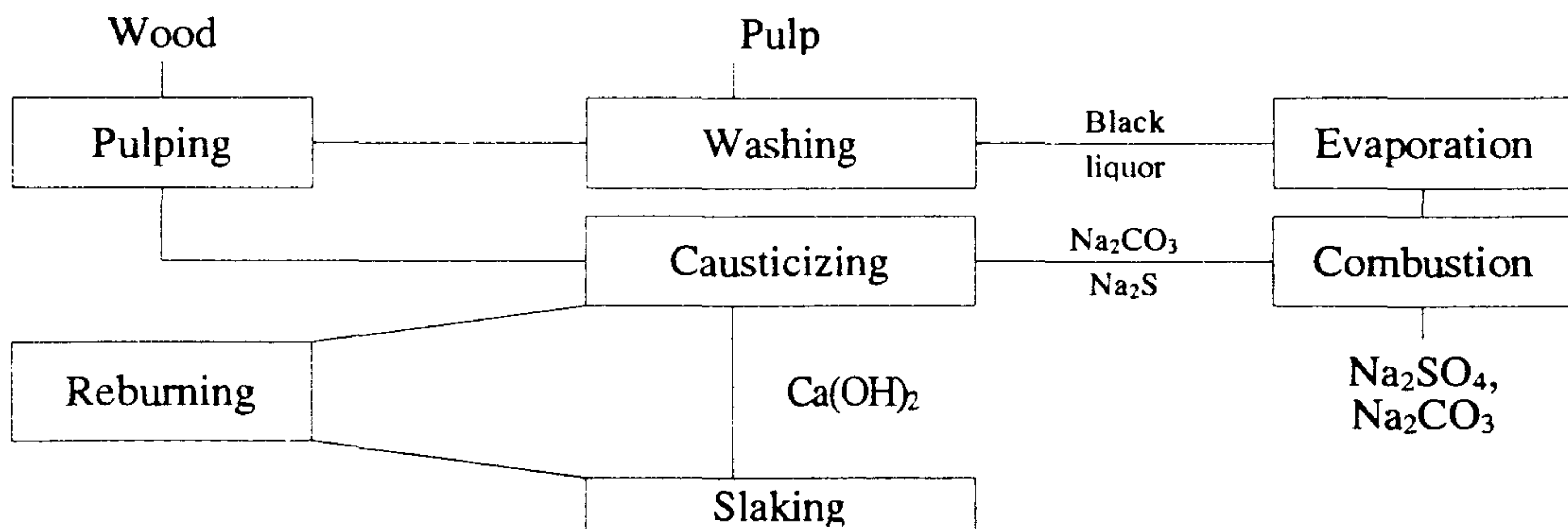


주성분이 sodium carbonate 또는 sodium sulfide인 무기물은 통상 990-1020 °C에서 녹아서 smelt 상태(inorganic smelt)로 회수된다. 일부는 집진 장치에서 회수되기도 하나 대부분 연소장치 바닥에서 회수한다. 화학약품의 손실분은 농축흑액의 연소이전에 sodium sulfate를 보충함으로써 보완된다.

회수한 용융물(smelt)은 용해탱크에서 물과 sodium carbonate에 녹이면 이른바 green liquor(녹액)가 되며, lime을 넣으면 NaOH로 된다.



이 과정에서 calcium carbonate (lime sludge)는 침전되므로 쉽게 액상으로부터 분리된다. 이렇게 해서 남는 액상은 sodium sulfide와 sodium hydroxide가 주성분이며, 이른바 white liquor(백액)로 부른다. lime sludge는 세정 및 건조과정을 거쳐 소성시켜 calcium oxide로 만든 후 재 사용한다. 이러한 일련의 과정은 [그림 5-11]에 보였다.



[그림 5-11] Kraft cooking chemical의 회수 및 전환

## 제 4 절 실험 장치 및 방법

### 1. 시료

크라프트 펄프 흑액 (black liquor)으로부터 리그닌을 생산하는 업체인 Westvaco사가 제공한 시료와 Illinois Basic Coal Sample Bank No.105(역청탄)를 사용하였으며, 그 특성은 다음의 <표 5-6>과 같으며, 참고로 국내 동해 펄프가 제공한 흑액 시료(증발기에서 농축시킨 것)의 분석 결과를 <표 5-7>에 수록하였다.

#### 가. 석탄

석탄은 75  $\mu\text{m}$  이하의 크기로서, vacuum oven중 105°C의 온도에서 건조시켜 수분을 제거하여 사용하였다.

#### 나. 테트라린

테트라린(tetralin: 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)은 Aldrich chemical로부터 구입한 것을 사용하였다.

<표 5-6> 시료의 분석결과

Black liquor (Westvaco co.)	pH % of total solid <sup>*1</sup> density	13.5 39.8 % 1.54 g/cc	
Coal & Lignin Elemental (wt%)	C	coal 63.56	lignin 63.83
	H	4.48	5.58
	N	1.30	<0.50
	S	4.54	1.52
Proximate (wt%)	Volatile matter	35.97	60.47
	Fixed carbon	45.34	17.85
	Ash	18.69	1.94

\*1 Analytical method<sup>9)</sup>: A 0.5g sample is added dropwise to a tared watch glass dish and weighed as quickly as possible. After 4 hr in a 105°C oven, the dish is cooled and weighed. The dry weight divided by the original weight, times 100 is the percentage of the total solids.

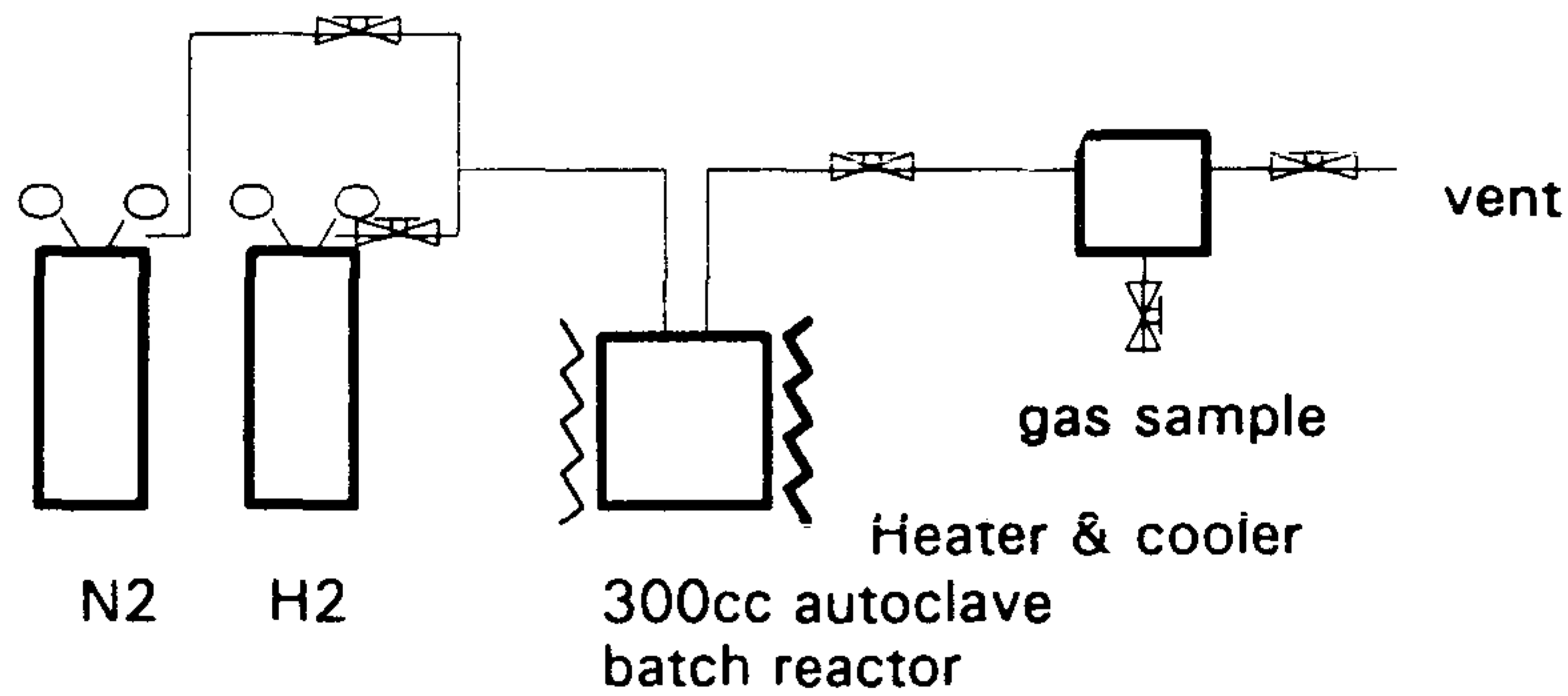
<표 5-7> 동해펄프의 흑액 분석 결과

분석항목	결과
% of total solid	36.96
공업분석	
수분	7.47
휘발분	55.35
회분	27.23
고정탄소	9.95
원소분석	
C	34.22
H	3.2
N	-
S	1.20
O	34.15
발열량	3,180 kcal/ kg

## 2. 반응 장치

반응기는 회분식으로서 300cc의 내용적을 가지고 있으며, 최대 허용 압력은 5,000psig (34 Mpa)로서 안전을 위하여 허용압력 이상에서는 rupture disc가 작동하도록 되어있다. 전면은 스테인레스 스탠드를 부착하여 비상시 operator를 보호할 수 있도록 하였다. 반응물은 impellar로 교반되며, 반응온도는 외부 가열식 전기가열로를 통하여 가열된다.

반응기 내부는 glass liner를 사용함으로써 반응기 표면의 촉매 작용을 막을 수 있도록 하였으며, 전체적인 시스템은 [그림 5-12]와 같이 반응기, 가열용 히터, 냉각기, agitator 및 압력, 온도 지시계 등으로 이루어져 있다.



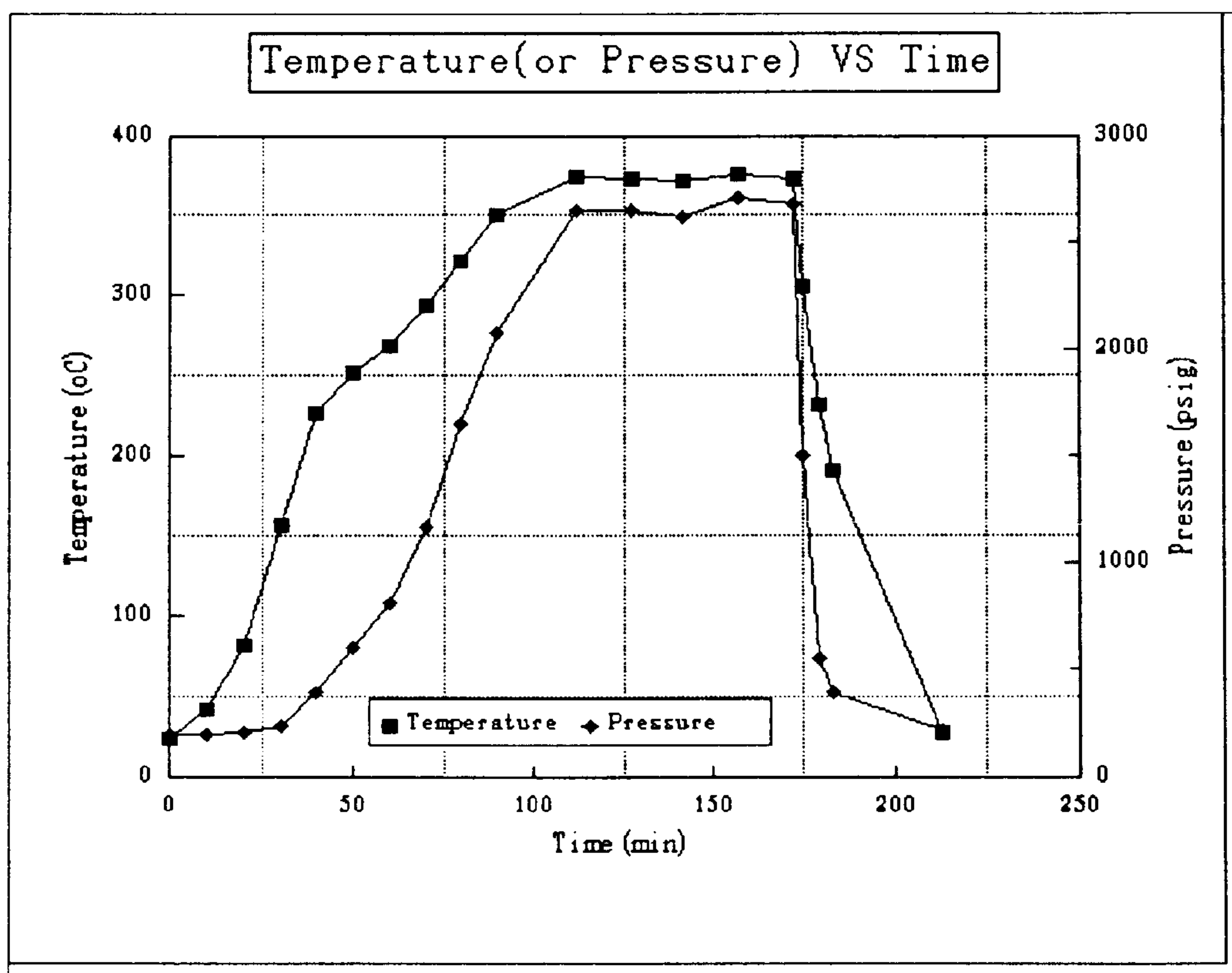
[그림 5-12] 반응 장치

### 3. 실험 방법

- 1) 300cc의 autoclave에 반응물을 일정량 넣고, 질소로 1500psig까지 압력을 올린 상태로 30분간 두어 압력의 변화를 기록하여 반응 시스템으로부터의 누출이 없는지 확인한다.
- 2) 수소가스로 여러 차례 반응시스템을 purge 시켜 반응시스템에 남아있을 수 있는 공기, 질소 등을 제거시킨 후, 반응기의 초기압력이 140 psig 또는 200 psig가 되도록 수소를 충전하여 반응온도 (375°C)가 될 때까지 분당 5°C/min의 속도로 가열한다. 원하는 반응온도에 도달되면 1시간 동안 반응 온도를 유지시킨 후 히터의 전원을 차단하고 반응기내의 냉각코일에 냉각수를 흘려보내 40°C 이하의 온도가 될 때까지 냉각시킨다.
- 3) 반응기 내부의 최종 온도와 압력을 기록한 후, 생성가스는 가스크로마토그래피로 분석한다.
- 4) 반응 혼합물은 고체 잔류물을 회수하기 위하여 필터로 거른 후, 이 고체



잔류물을 약산성의 염산으로 세척하고 다시 증류수로 씻어낸 후에 vacuum oven에서 건조하고 무게를 잰으며, 고체전환율 (solid conversion)은 반응기에 넣은 고체의 초기 질량에 대한 반응후 질량 변화로 부터 계산하였다. 초기 수소의 압력을 200psig로 하였을 때, 반응온도 375 °C에 이르기까지의 시간에 따른 온도와 압력 변화의 예를 [그림 5-13]에 보였다. 반응온도에 이르기까지 약 75분이 소요되며, 냉각에는 약 1시간이 소요된다.



[그림 5-13] 반응기내 온도 및 압력의 시간에 따른 변화 (석탄 4g, 흑액 41g, 테트라린 76g, 반응온도 375°C, 초기압력 200psig)

## 제 5 절 결과 및 고찰

### 1. 액화 생성물의 분석

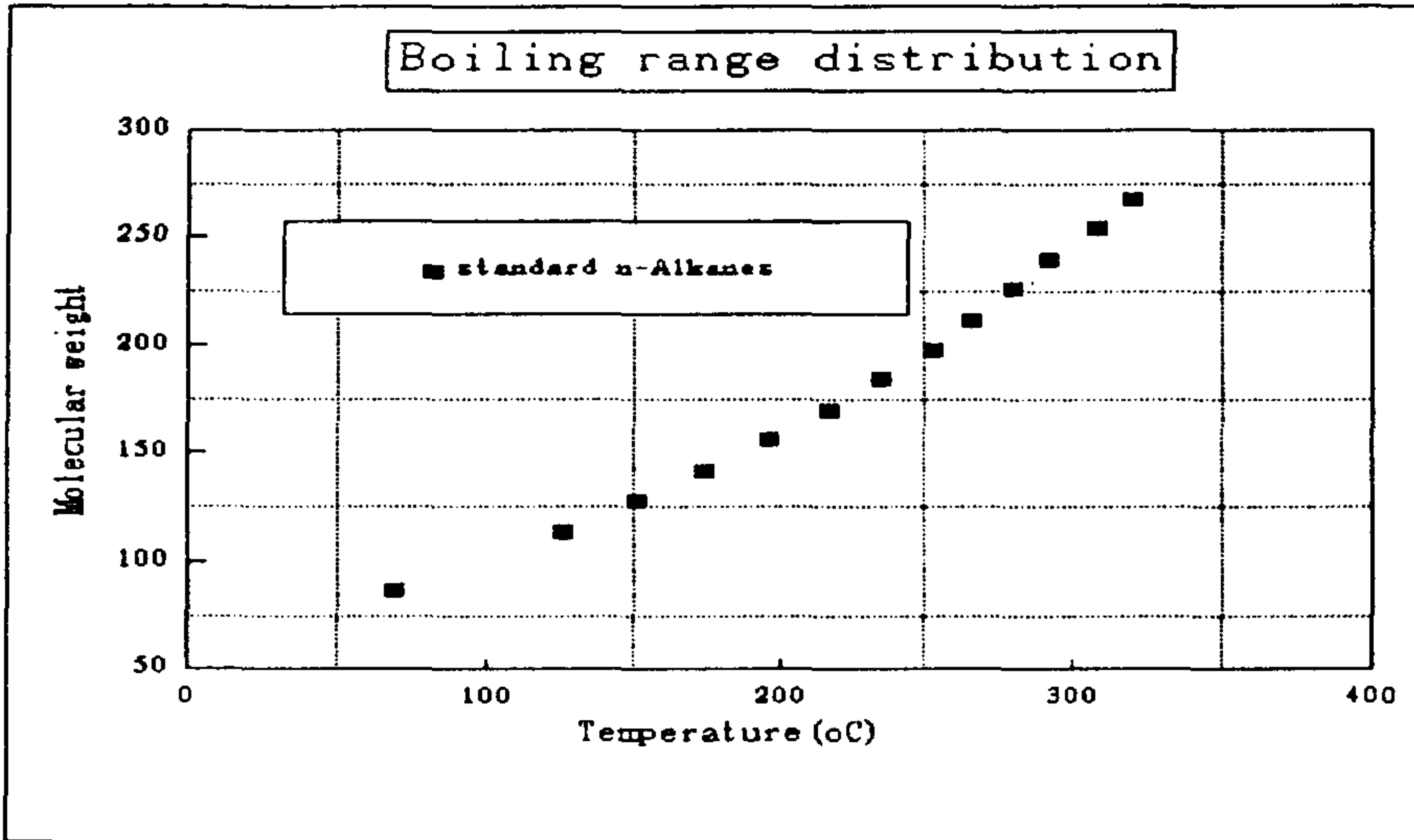
SE-30을 칼럼으로 사용하고, FID를 사용한 경우의 가스크로마토그래피에서의 기준시료의 체류시간과 비점에 대하여 [그림 5-14] ~ [그림 5-18]과 <표 5-8>에 나타내었다. n-Alkane의 경우는 탄소수와 비점은 비례하지만 방향족의 경우는 탄소수 또는 분자량과 비점과는 상관관계가 적다. 그러나, 비점과 체류시간과의 상관관계는 n-alkane, aliphatic, aromatic 화합물 모두 상관관계가 크다.

가스크로마토그래피를 이용한 비점분포는 ASTM D-2887-89에도 설명되어 있듯이 석유제품의 비점분포를 알기 위한 방법으로, 액화유의 특성을 분석하기 위한 방법으로 이용되고 있다.<sup>16)</sup> 이 방법은 538°C까지의 비점까지 측정할 수 있으며, 55°C 이하의 비점을 갖는 시료에는 사용할 수 없다. 이 방법에서 final boiling point는 크로마토그램 전체 면적의 99.5%에 해당하는 점을, 그리고 initial boiling point는 0.5%에 해당하는 점으로 정의된다.

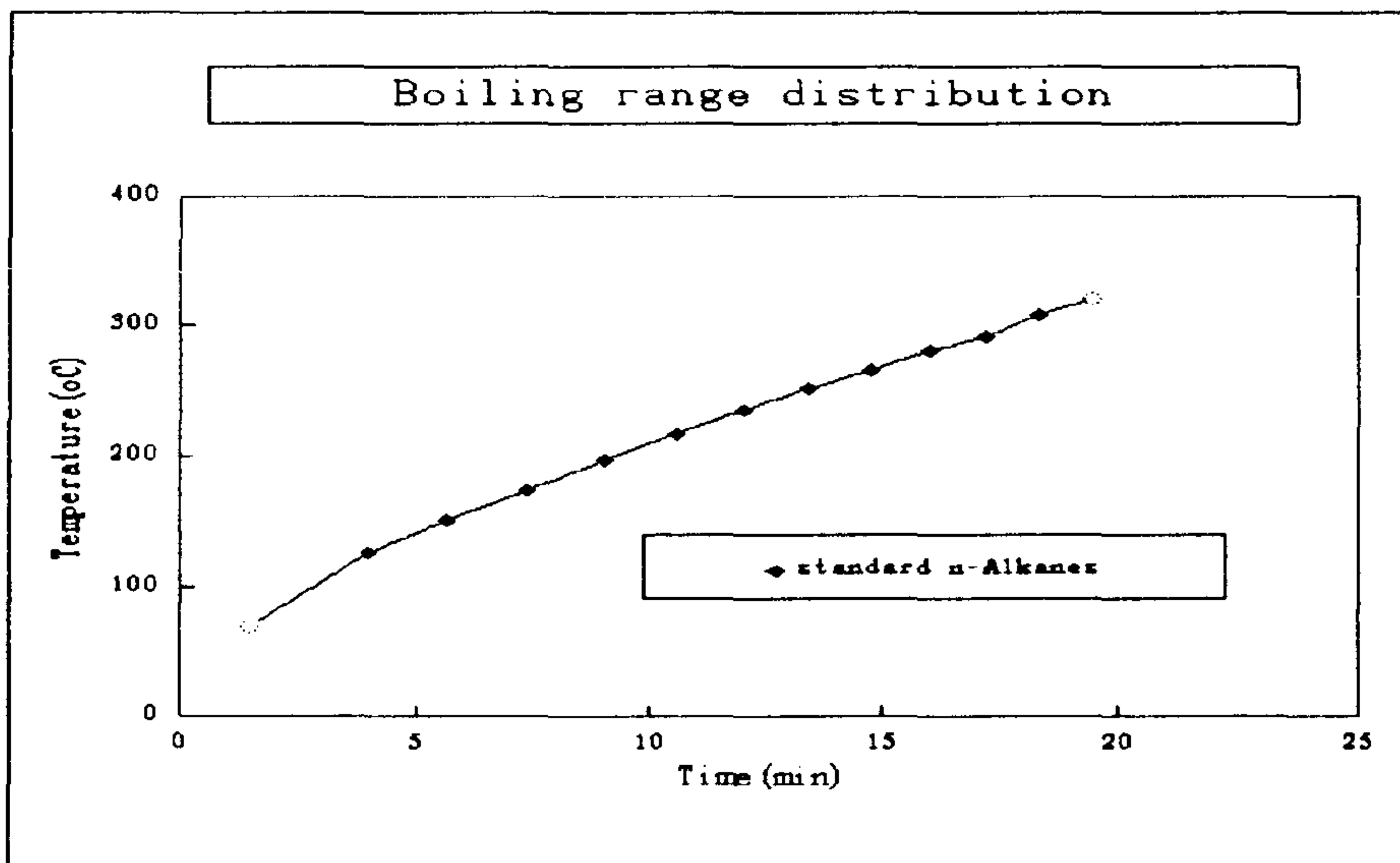
본 연구의 실험범위에서 <표 5-8>의 기준시료(n-alkane, aliphatic, aromatic 화합물)를 포함하여, 비점(BP)과 GC에서의 체류시간(RT)과의 상관관계식은 다음 (6)식과 같았다.

$$BP(^{\circ}C) = 13.44 \times RT(\text{min}) + 68.99 \quad (6)$$

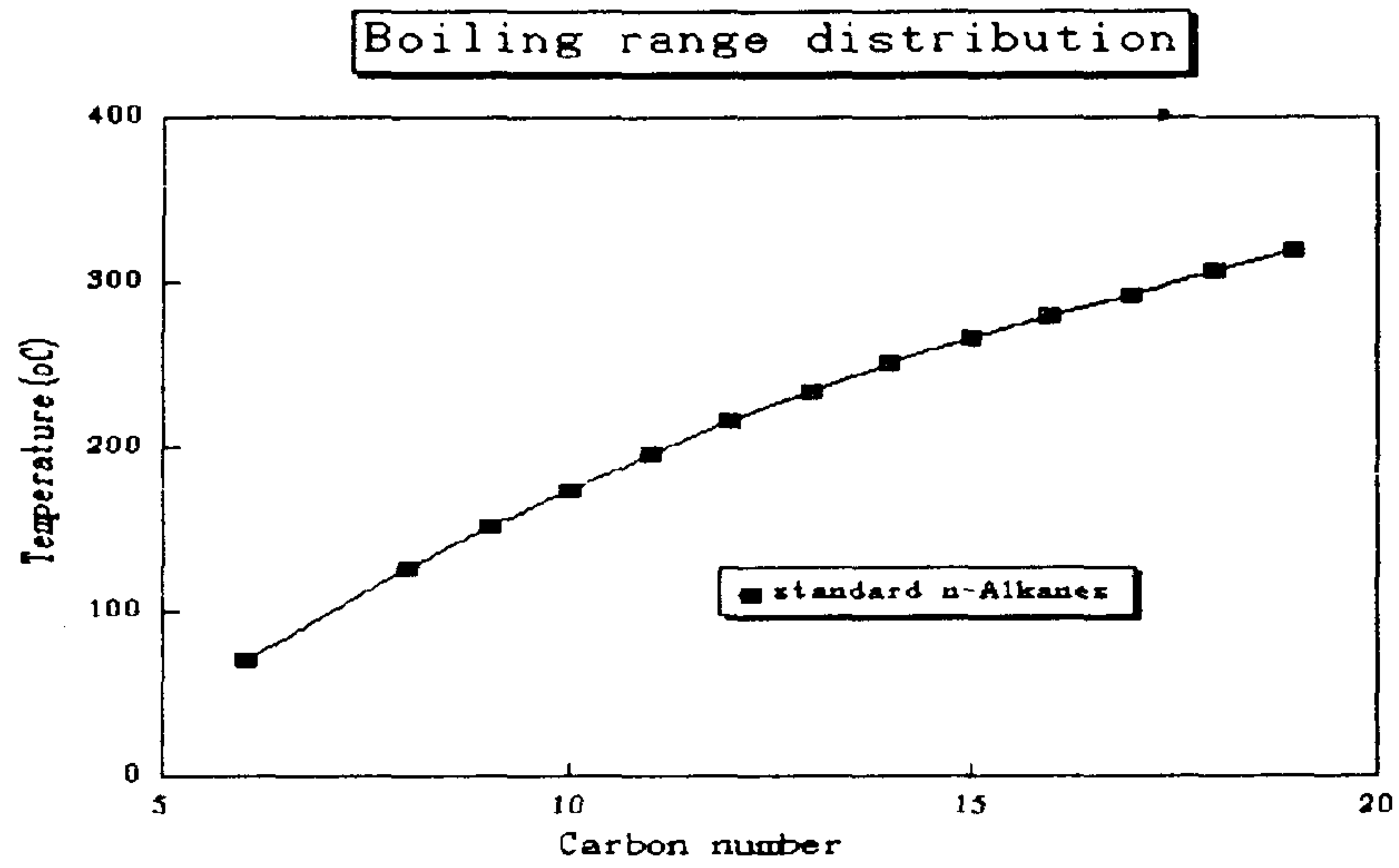
본 연구에서 얻은 액화생성물 시료의 final boiling point는 체류시간으로 볼 때, 410°C 이내의 범위에 있었다.



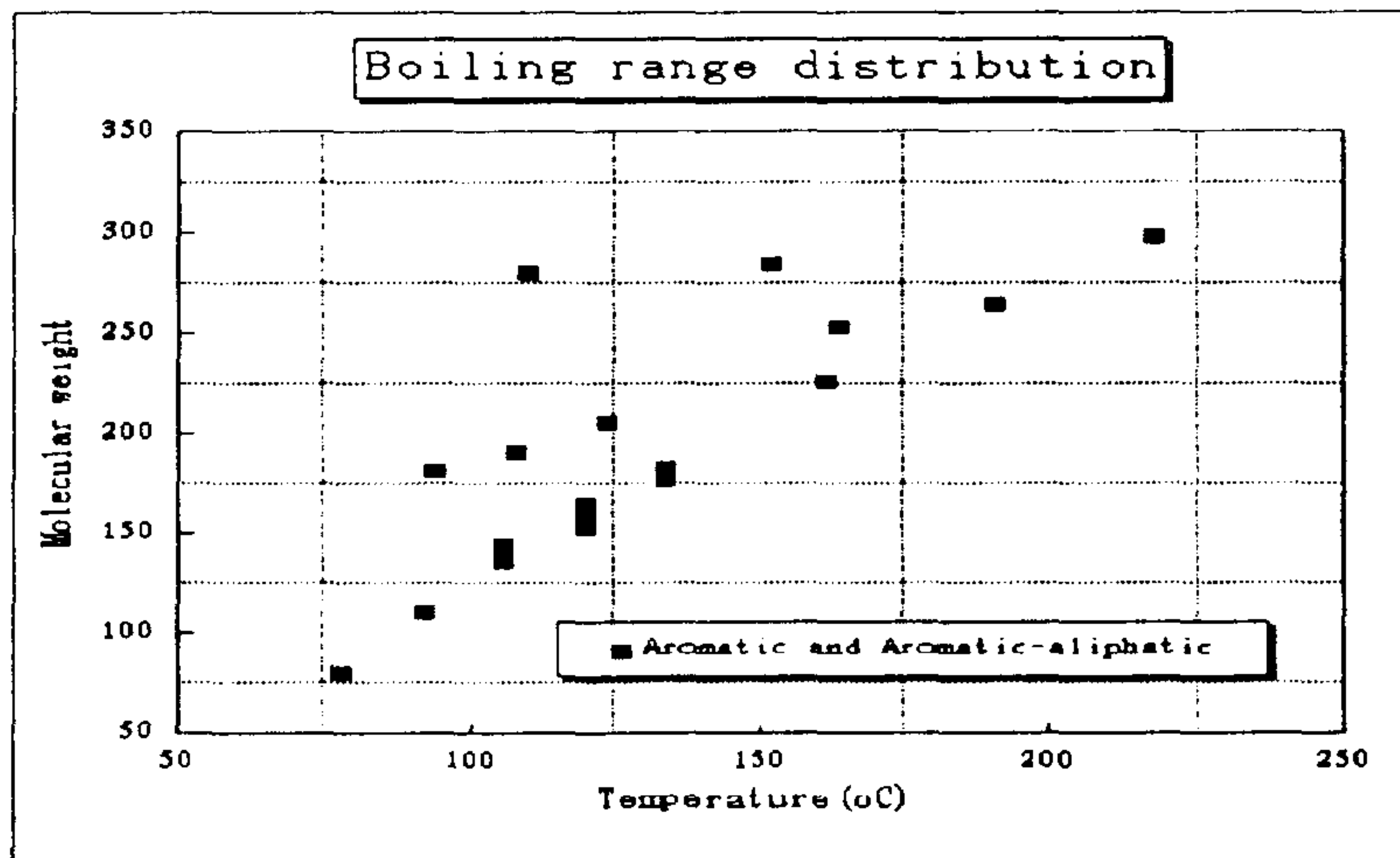
[그림 5-14] n-alkanes의 비점과 분자량과의 상관 관계



[그림 5-15] n-alkanes의 가스크로마토그래피의 칼럼 체류시간과 비점과의 관계



[그림 5-16] n-alkanes의 탄소수와 비점과의 상관 관계



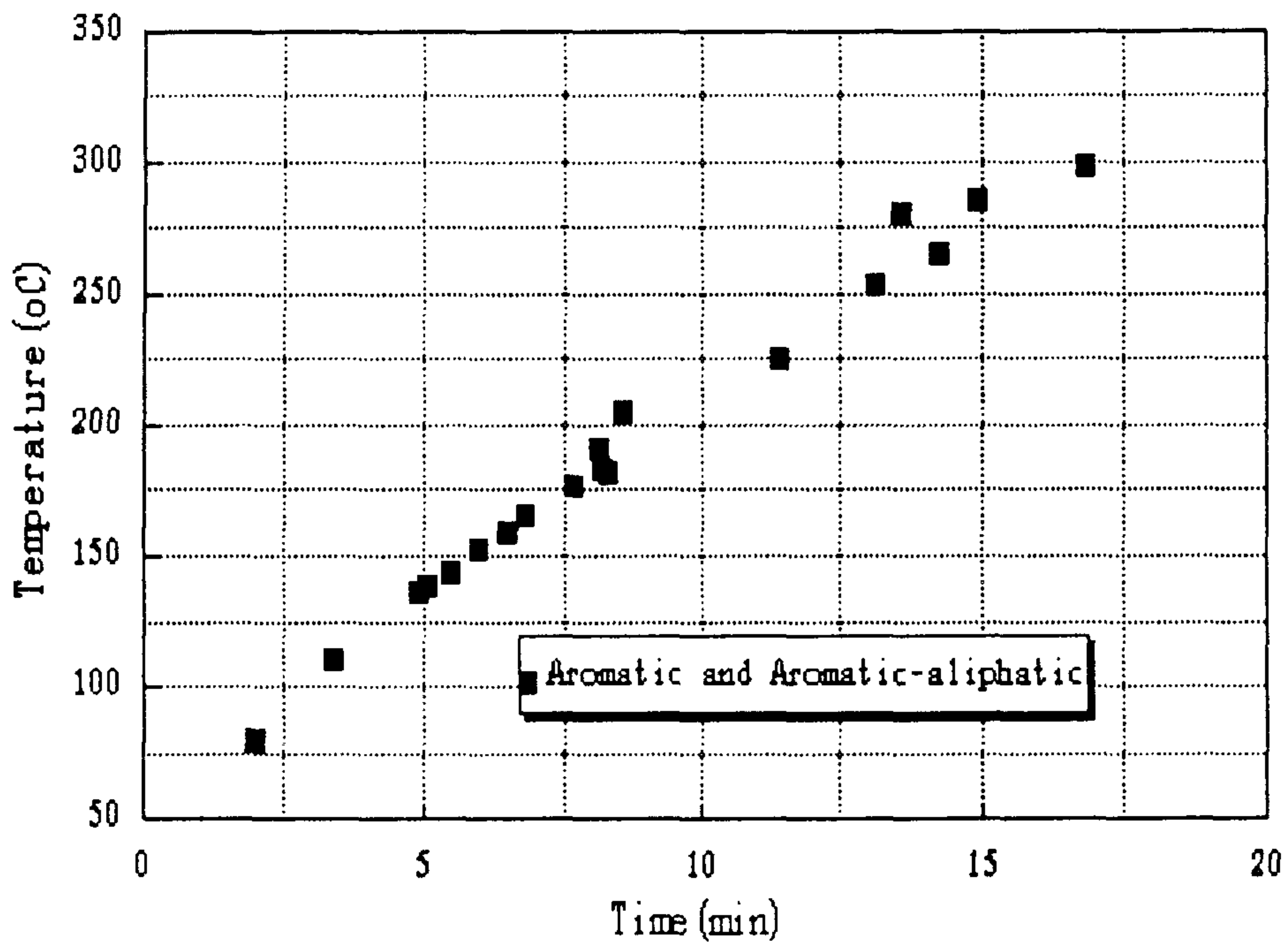
[그림 5-17] Aromatic, aromatic-aliphatic 화합물의 분자량과 비점 분포

<표 5-8> 체류시간과 비점과의 관계

(SE-40 column, FID )

Name		Time (min)	Temperature (°C)	Molecular weight
<b>Standard n-Alkanes</b>				
n-hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.47	69	86
n-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	3.967	126	114
n-nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	5.66	151	128
n-decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	7.367	174	142
n-undecane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	9.008	196	156
n-dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	10.565	216	170
n-tridecane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	12.033	234	184
n-tetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	13.422	252	198
n-pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	14.735	266	212
n-hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	15.988	280	226
n-heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	17.173	292	240
n-octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	18.298	308	254
n-nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	19.42	320	268
<b>Aromatic and Aromatic-aliphatic</b>				
benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.997	80	78.11
toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3.395	111	92.13
ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	4.897	136	106.16
p-xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	5.047	138	106.16
o-xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	5.422	144	106.16
cumene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	5.96	152	120.19
n-propylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	6.483	159	120.19
mesitylene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	6.792	165	120.19
p-cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	7.683	177	134.21
o-cresol *	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8.14	191	108.13
n-butylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	8.203	183	134.21
phenol *	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	8.305	182	94.11
guaiacol *	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8.52	205	124.13
n-hexylbenzene	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	11.365	226	162
eugenol *	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	13.1	254	164.2
resorcinol *	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	13.58	281	110.11
n-octylbenzene	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub>	14.223	265	191
vanillin *	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	14.9	285	152.14
n-decylbenzene	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	16.827	298	218

Boiling range distribution



[그림 5-18] Aromatic, aromatic-aliphatic 화합물의 GC 칼럼 체류시간과 비점 분포

## 2. 석탄액화시 흑액 첨가가 액화수율에 미치는 영향

흑액과 석탄 혼합물을 테트라린중에서 액화한 결과 <표 5-9>에 보인 바와 같이 회수된 고체 잔류물의 양은 3.56g이었다. 흑액과 테트라린만을 액화하였을 때에는 고체잔류물의 양이 2.96g 이었으므로, 흑액의 고체화(solidification)가 석탄의 존재유무에 영향을 받지 않는다고 가정한다면 석탄의 전환율은 59.6%에 이른다. 석탄만의 액화 전환율이 43%임을 감안할 때, 이것은 흑액의 첨가가 석탄전환율을 38.6%가량 상승시켜 준다는 것을 의미한다.

본 실험에서는 액화실험후의 액체는 유기용액상과 수용액상으로 분리되었으며, 수용액상의 최종 pH는 9-10의 범위에 있었다. 이 값은 흑액의 평균 pH인 13.5 보다 낮은 값으로서, 반응 중에 발생하는 CO, CO<sub>2</sub>가 NaOH와 반응하여 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 됨을 의미한다. 실제로 반응가스중에는 일반적으로 액화반응시 발생하는 CO와 CO<sub>2</sub>가 매우 적게 검출되었다. 다시 말하면 액화과정중에서 발생한 CO, CO<sub>2</sub>가 중화제로 작용함으로 해서 흑액의 alkalinity를 떨어뜨리는 역

<표 5-9> 석탄액화에 미치는 흑액 첨가의 영향

Run	H <sub>2</sub> Pressure (MPa)		Reactants (g)			Solids Products (g)	Solid conversion (%)
	Initial	Maximum	Coal	Black liquor	Tetralin		
Black liquor(BK)	1.48	17.48	-	40.2	-	<b>2.96</b>	
Black liquor/distilled tetralin(BKdt)	1.48	18.10	-	41	76	2.25	
	1.48	18.37	-	41	76	1.79	
	1.48	19.06	-	41	76	1.88	
	1.48	17.89	-	41	76	1.86	
Average						<b>1.95</b>	
Coal/black liquor/distilled tetralin (CBKdt)	1.48	17.68	4.0	41	76.1	3.71	
	1.48	18.03	4.0	41	76	3.41	
	1.48	18.37	4.0	41	76	3.56	
Average						<b>3.56</b>	<b>59.6</b>

할을 한다는 것을 의미한다. 흑액의 액화 시에는 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가 발생되나, 석탄만의 액화 시에는 375°C 조건에서는 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 발생되지 않는다. NaOH를 석탄액화중에 투입하게 되면, <표 5-10>에 보인 바와 같이 발생가스중에 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 검출되며, 이로서 NaOH나 흑액이 석탄이나 리그닌 액화시 투입되면 C-C 결합의 파쇄를 도와주는 것으로 유추할 수 있었다.

가스크로마토그래피에서 측정된 비점 분포는 흑액을 첨가한 경우는 비점범위 전반에 걸쳐 각종 화합물이 분포되어 있는 것으로 나타났는데, 이를 [그림 5-19]에 보였다.

<표 5-10> 액화시 생성가스의 조성(375°C)

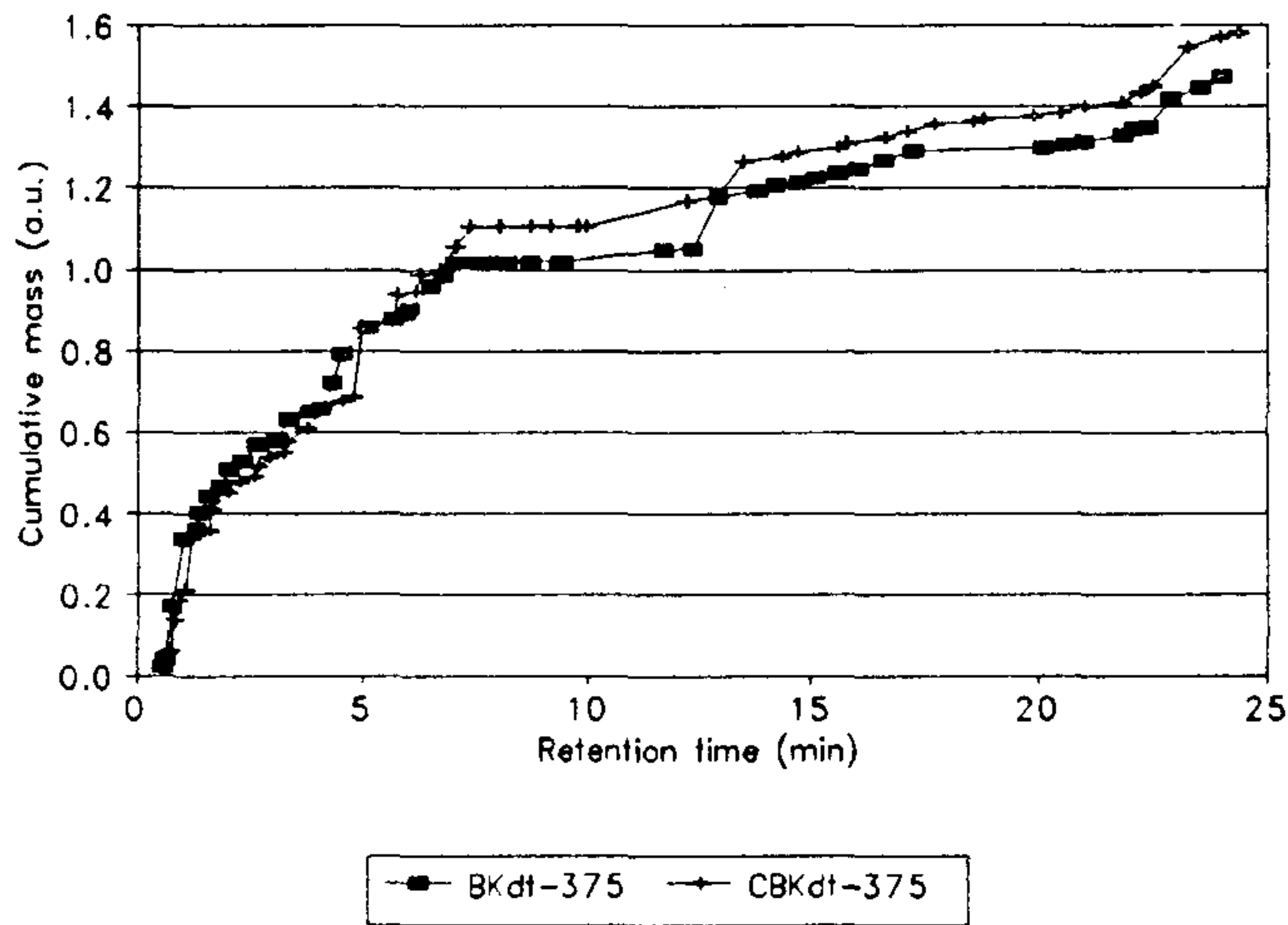
	CSdt	ISdt	CISdt	CBKdt
CO	-	-	-	0.15
CH <sub>4</sub>	0.72	3.45	2.92	4.47
CO <sub>2</sub>	-	-	-	0.07
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.13	0.13	0.14	0.90

### 3. NaOH를 첨가한 석탄 액화

앞서 언급한 바와 같이 흑액에는 리그닌 성분, NaOH 등이 포함되어 있으며, 이들 모두 석탄 액화에 긍정적인 효과를 주는 것으로 알려져 있다.

석탄의 액화수율에 미치는 흑액의 영향을 알아보기 위하여, 우선 석탄의 용해도를 증가시켜 주는 것<sup>53,54)</sup>으로 알려진 NaOH를 첨가제로 사용하였다. pH가 13.5인 NaOH중에서의 석탄의 용해도는 실험전후 석탄시료의 건조중량의 차이로 계산하였다. NaOH 수용액을 60°C로 하여 상압에서 18hr동안 석탄시료를 넣고 교반하였을 때 질량감소비율 즉 용해도는 1.9% 이하였다. 같은 조건에서 인들린 리그닌의 경우는 98.7%로 매우 높았다. Kershaw와 Bagnell<sup>55)</sup>의 연구결과에서 알 수 있듯이 이 조건에서는 리그닌중의 에틸 및 이소프로필 에테르가 파쇄되기 때문이다.





[그림 5-19] 흑액 첨가시 액화생성물의 비점 분포

pH가 13.5인 NaOH용액중의 석탄액화는 <표 5-11>에서 보인 바와 같이 64.5%로서, 같은 조건에서의 석탄만의 액화율인 43%에 비한다면 50%정도 액화율이 상승된다. 리그닌이 석탄액화수율 향상에 효과가 있기는 하지만 리그닌을 NaOH와 함께 석탄액화에 투입한 경우 (Coal/lignin/NaOH: CISdt로 표기)에는 석탄액화율은 64.6%로서 NaOH 용액중의 석탄액화율과 거의 같으며, 이는 리그닌보다도 NaOH가 석탄액화율에 매우 큰 영향을 주고 있다는 것을 의미한다.

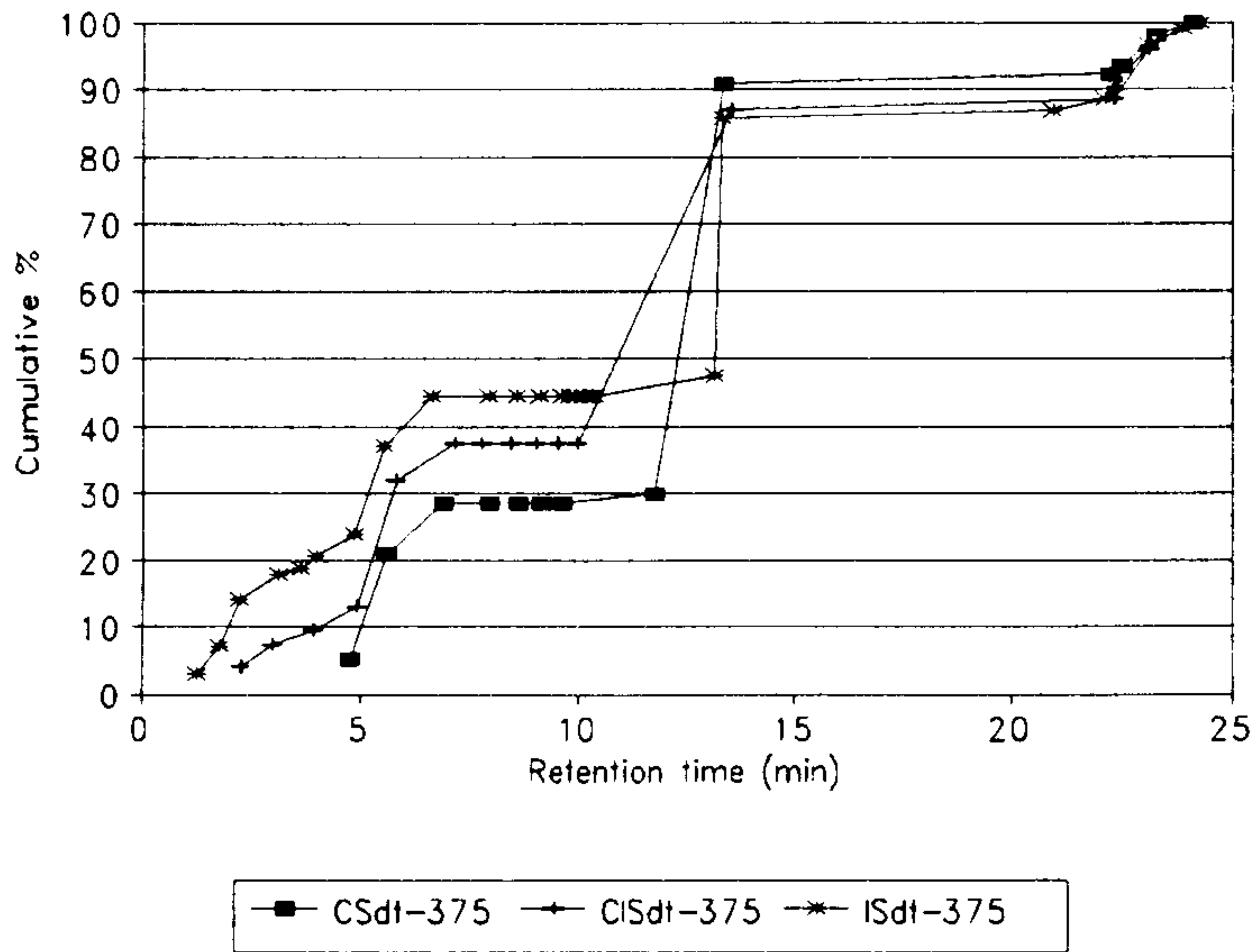
NaOH를 첨가한 경우 리그닌, 석탄, 리그닌/석탄 각 경우에 대하여 액화생성물의 비점 분포를 [그림 5-20]에 보였는데, 리그닌의 경우 저비점 성분이 더 많으며, [그림 5-21]에 보인 바와 같이 400°C에서 NaOH가 첨가되어 있지 않은 경우(Run number: Cdt-400)에 비교하여 NaOH가 첨가된 경우는 저비점 성분이 더욱 많아짐을 보여주고 있다.

<표 5-11> 석탄액화시 NaOH 첨가의 영향

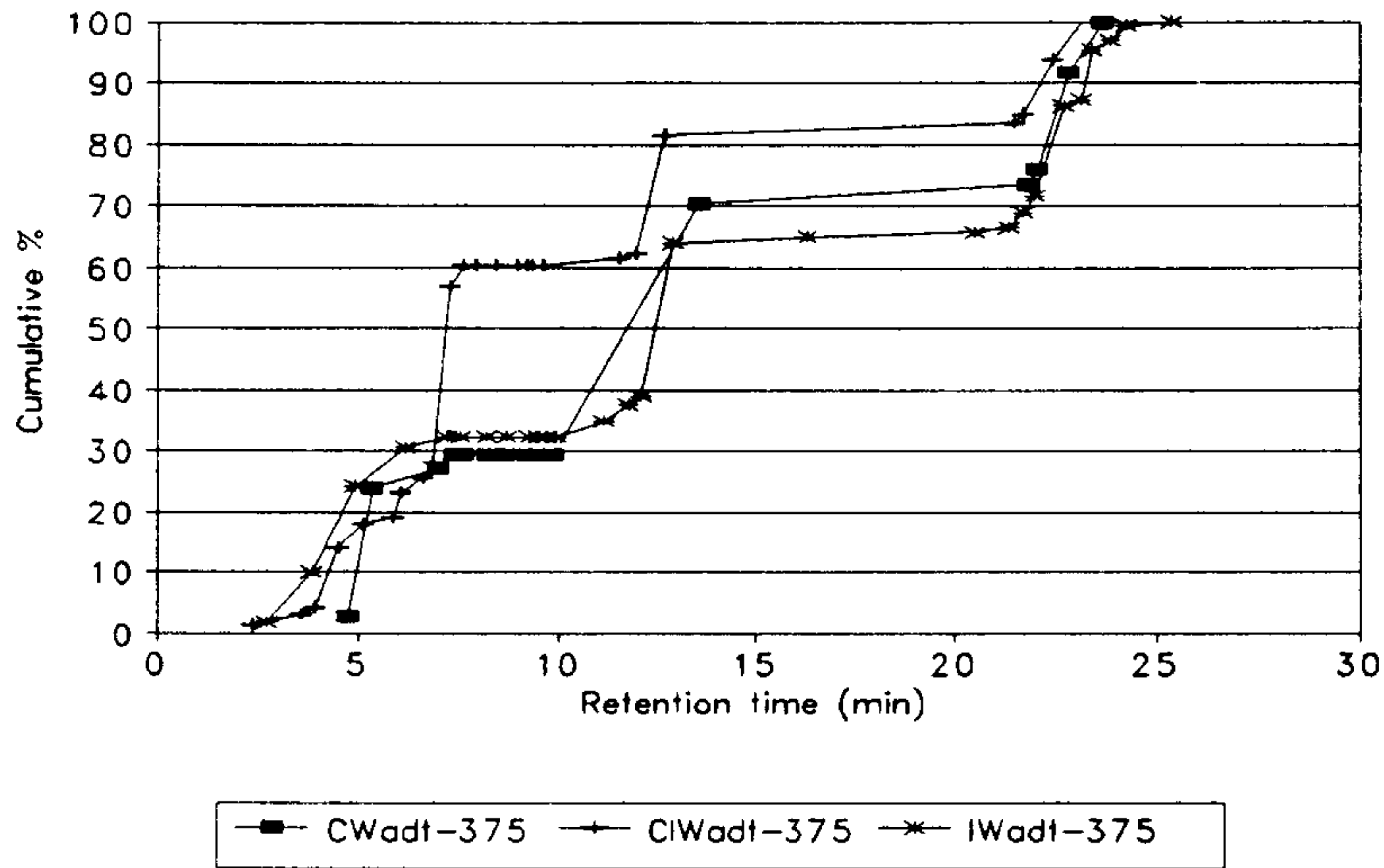
Run	H <sub>2</sub> Pressure (MPa)		Reactants(g)				Solid conversion n (%)
	Initial	Maximum	Coal	NaOH solution	Lignin	Tetralin	
Coal/NaOH/distilled tetralin(CSdt)	1.48	22.23	4.0	40.51	-	75.4	63.5
	1.48	22.51	4.0	40.21	-	75.5	65.5
<b>Average</b>							<b>64.5*</b>
Indulin lignin/NaOH /distilled tetralin (ISdt)	1.48	22.79	-	40.21	4.0	75.5	80.8
Coal/Indulin lignin/NaOH/distilled tetralin(CISdt)	1.48	22.16	1.6	40.21	2.4	75.5	75.3
	1.48	22.16	1.6	40.21	2.4	75.5	75.3
<b>Average</b>							<b>74.3*</b>

\*1 It means 55 % enhancement of yield of coal liquefaction, based on the value of 43% coal conversion with coal and tetralin.

\*2 Estimated coal conversion in coal/Indulin/NaOH mixture :  $(4 \times 74.3 - 2.4 \times 80.8) / 1.6 = 64.6\%$



[그림 5-20] NaOH의 첨가가 액화생성물 비점 분포에 미치는 영향



[그림 5-21] 액화생성물의 비점분포에 미치는 물의 첨가 효과

#### 4. 물의 첨가 효과

물은 초임계 추출의 매개체로 많이 쓰이며, 흑액 중에도 다량 포함되어 있다. 따라서, 본 실험에서와 같은 반응 조건에서는 에스테르 그룹을 hydrolyze할 것으로 예측되기 때문에 석탄액화수율의 향상이 기대되었다. 그러나 <표 5-12>에서 보인 바와 같이 액화수율에 미치는 물의 영향은 거의 없었다. 즉, 석탄/인들린/물의 혼합물중의 석탄 전환율은 42%로서 리그닌 전환율이 석탄의 영향을 거의 받지 않는다고 가정한 결과 계산된 석탄의 액화율인 43% 와 거의 동일하였다. 이는 물의 효과가 있다고 하더라도 본 실험에서와 같은 조건에서는 NaOH의 효과가 너무 크기 때문에 무시될 수밖에 없다는 것을 보인다 하겠다.

그러나, 액화생성물의 품질에는 물이 첨가됨으로 해서 차이가 있다고 보아진다. 물을 첨가한 경우에 석탄 액화생성물의 비점분포를 보인 [그림 5-20]에서, 물의 첨가로 저비점 성분이 약간 증가하였음을 알 수 있다. (Run number: CWadt-375) 즉, 체류시간 10분까지의 액화생성물이 20%에서 30%로 상승하였음을 보여준다. 또한 물을 첨가하게 되면 액화시 발생하는 가스의 조성에도 변화가 오게 되는데, 석탄, 리그닌, 석탄/리그닌 액화시 생성가스중에는 CO 성분은 줄어들고, CO<sub>2</sub> 성분은 늘어나게 된다. 물을 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우의 가스조성의 차이를 <표 5-13>에 보였는데, 물을 첨가하게 되면 CO<sub>2</sub>/CO가 1-1.5에서 10이상으로 매우 커지며, 상대적으로 CH<sub>4</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>)는 낮아지는 것을 알 수 있다.

<표 5-12> 석탄액화시 물 또는 리그닌 첨가의 영향

Run	H <sub>2</sub> Pressure (MPa)		Reactants(g)				Solid conversion (%)
	Initial	Maximum	Coal	water	Lignin	Tetralin	
Coal/water/distilled tetralin (CWadt)	1.48	22.23	4.0	40.21	-	75.5	43
Indulin/water/distilled tetralin (IWadt)	1.48	22.30	-	40.21	4.0	75.5	81.8
	1.48	23.41	-	40.21	4.0	75.5	83.5
<b>Average</b>							<b>82.5</b>
Coal/Indulin/water/distilled tetralin(CIWadt)	1.48	22.85	1.6	40.21	2.4	75.5	72.5
	1.48		1.6	40.21	2.4	75.5	66.3*

\* Coal conversion in coal/Indulin/water mixture was calculated on the basis of 66.3% conversion  $(4 \times 66.3 - 2.4 \times 82.5) / 1.6 = 42\%$

<표 5-13> 물의 첨가가 가스 생성물 조성에 미치는 영향

Run No.	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> /CO	CH <sub>4</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> )
CWadt	0.1	0.57	1.70	-	16.57	0.32
Cdt	0.56	0.78	0.81	-	1.44	0.57
IWadt	0.54	5.69	5.70	-	10.59	0.91
Idt	2.03	7.77	2.88	-	1.42	1.58
CIWadt	0.27	2.95	3.52	-	12.96	0.78
CIdt	1.65	7.06	1.83	-	1.11	2.03

### 5. 리그닌의 모델화합물의 첨가 효과

리그닌의 어느 성분이 액화수율의 향상을 가져오는가를 확인하기 위하여 <표 5-14>에 보인 바와 같이 여러 가지 종류의, 리그닌 단위물질로 여겨지는 화합물을 첨가제로 사용하여 액화 실험하였다. 각 반응에서 나온 고체 잔류물을 건조기에서 건조시킨 후 pyridine 을 사용하여 추출함으로써 pyridine 용해도를 비교하여 보았다.

시료의 양은 Miller와 Wasden<sup>56)</sup>가 연구 제안한 바와 같이  $1 \pm 0.1$  g으로 하였다. 이들은 시료의 크기를 0.7~1.5g 범위에서 변화시키면서 Soxhlet extraction 을 시행한 결과 시료의 크기가  $1 \pm 0.1$  g 인 범위에서는 거의 일정한 결과를 보임을 발표한 바 있다. 추출용 thimble은 105°C, 진공오븐내에서 무게 변화가 거의 없게 될 때까지 건조하여 추출과정에 사용하였으며, 추출후 동일 조건에서 thimble과 고체시료를 함께 건조시켜, 추출전후의 무게 차이를 비교함으로써, 고체시료내의 유기성분의 soluble product로의 전환율을 계산하였다. 통상 사용되는 유기용매중에서 pyridine에는 가장 낮은 저비점화합물이 용해되며, 액화산물 중, 이 용매에 용해되는 성분이 많을수록 저비점화합물이 많기 때문에 원유를 대체하기에 더욱 유용하다.

고체잔류물의 pyridine 용해도는 페놀의 경우가 가장 컸으며, 석탄액화 수율에 대해서도 페놀만이 증진 효과를 보여 주었다. 각종 모델화합물을 사용하였을 때의 고체잔류물의 pyridine에 대한 용해도를 <표 5-15>에 보였는데, 전환율의 크기와 잘 일치하고 있다. 그러나, 현재의 시점에서는 왜 페놀만이 석탄액화율의 증가를 보여주었는지 설명하기는 매우 어렵다.

<표 5-14> 모델화합물을 첨가한 석탄 액화 실험 결과

Additive	Pressure (MPa) (Initial H <sub>2</sub> )	Reactants(g)			Solid conversion/(pyridine solubility) (%)
		coal	additive	tetralin (cc)	
vanillin	1.07	3.6	0.4	120	41.4/(N.A)
o-cresol	1.07	3.6	0.4	120	38.1/(27.5)
4-hydroxy-3-methoxy cianamic acid	1.07	3.6	0.4	120	40.2/(N.A)
phenol	1.07	3.6	0.4	120	46.7/(40.4)
guaiacol	1.07	1.6	2.4	120	34.7/(N.A)
resorcinol	1.07	3.6	0.4	120	43.9/(35.9)
eugenol	1.07	3.55	0.45	120	41.7/(30.0)
no additive	1.07	4.0	0	120	43.0

<표 5-15> 시료 및 고체잔류물의 pyridine 용해도

Raw material	Pyridine solubility (%)
Parent coal	13.14
Coal/Aspene lignin mixture	27.33(26.77)*
Aspen lignin	35.86
Solid residue from coal/distilled tetralin***	38.7
Solid *** residue from coal/lignin/distilled tetralin	54.7(51.66)**
Solid residue from lignin/distilled tetralin***	60.3

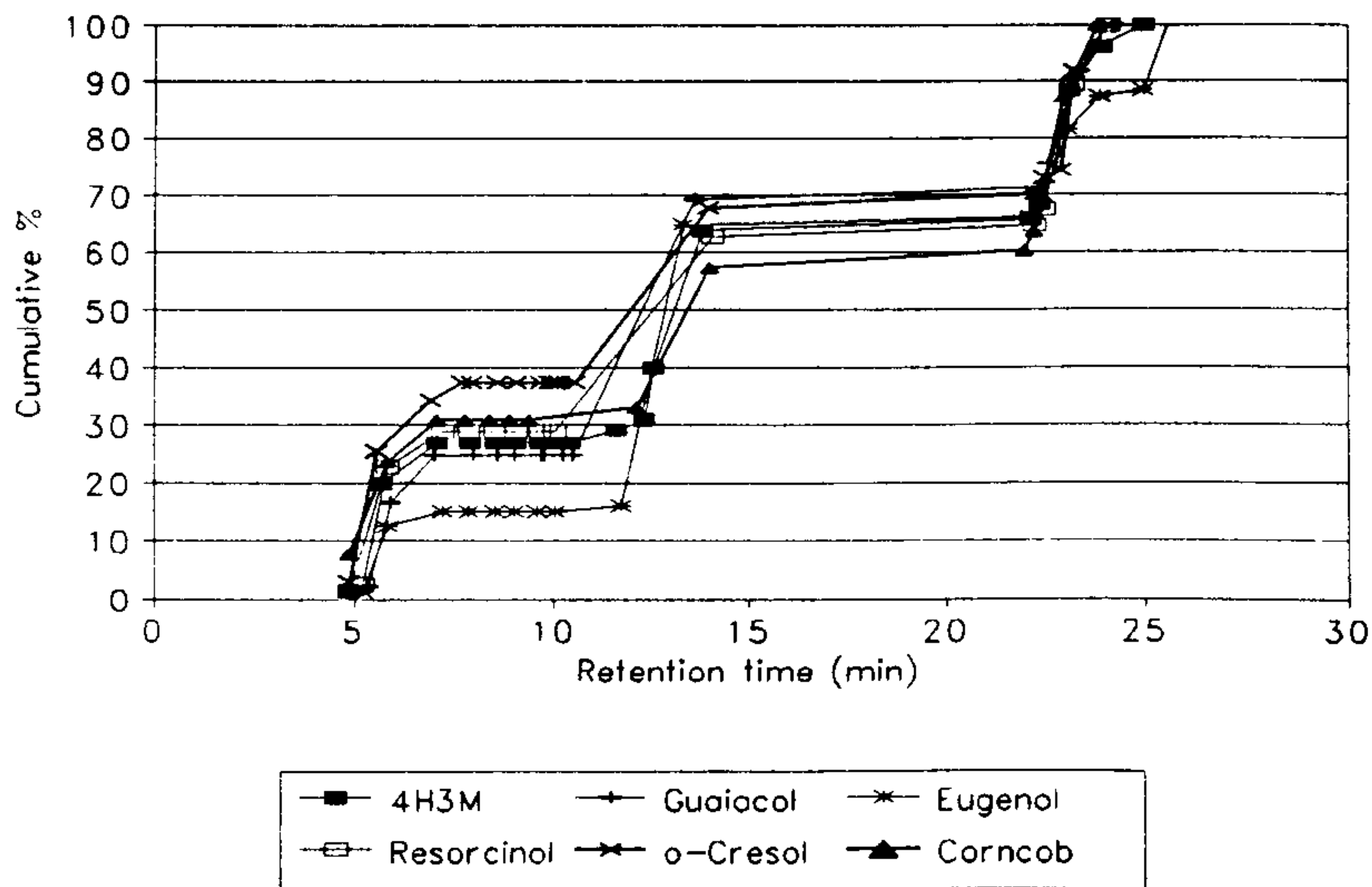
\* The value in parenthesis means the predicted value, which is calculated from pyridine solubility data of parent coal and Aspen lignin.

\*\* Calculated value on the basis of pyridine solubility of solid residue from coal/distilled tetralin experiments.

\*\*\* Reaction condition: 375°C, 1hr reaction, 4g of sample ( In the case of coal/lignin mixture, the weight ratio of coal and lignin is 4:6 (coal 1.6g, lignin 2.4g) , and Indulin lignin (Westvaco Co.) was used

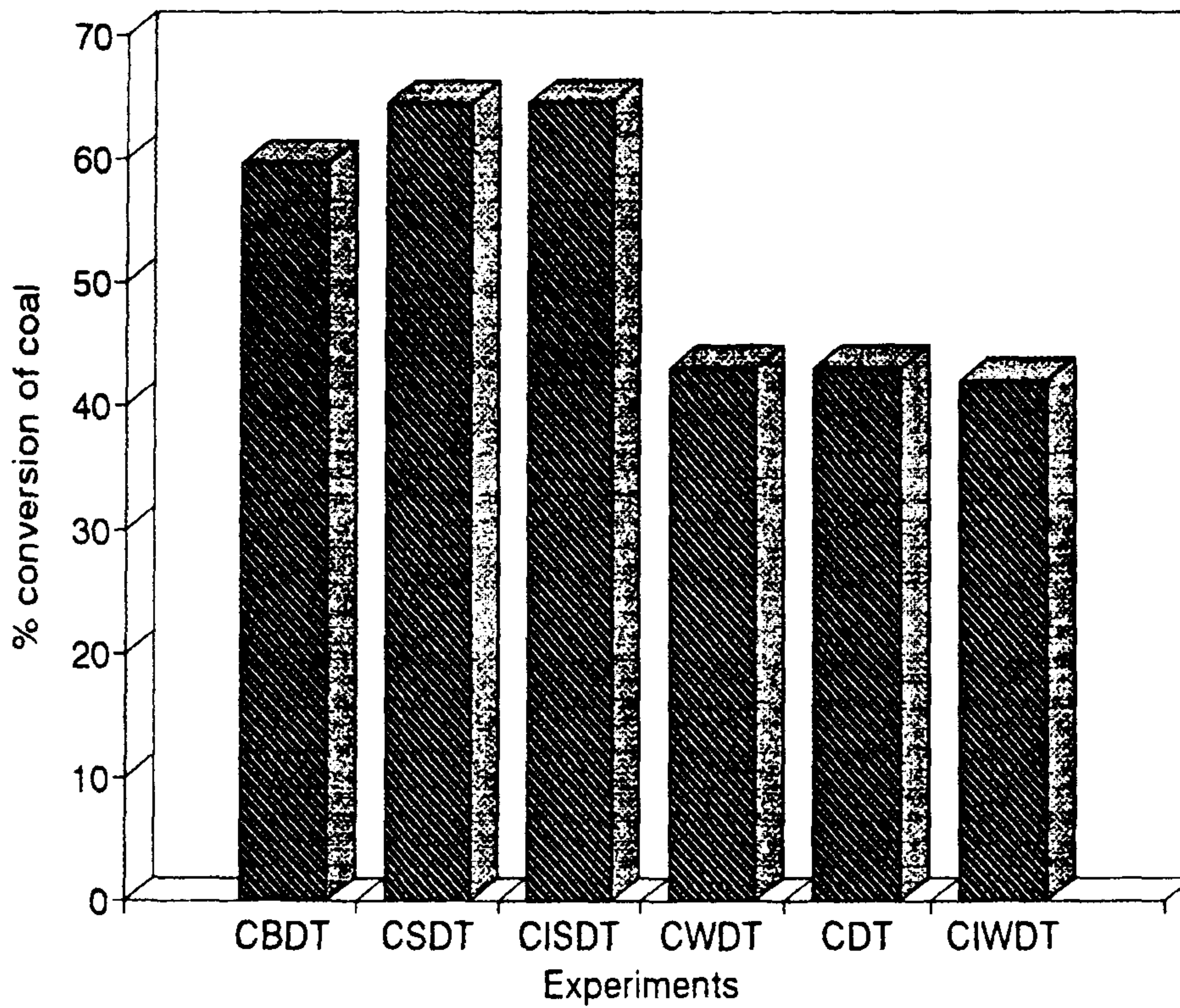
각종 리그닌의 모델화합물 또는 옥수수 부산물을 첨가제로 사용한 경우 비점 분포의 차이를 [그림 5-22]에 보였는데, eugenol을 제외하고는 저비점생성물이 증가됨을 보여주었다.

리그닌을 석탄과 혼합하여 추출하였을 때, 즉 Coal/ aspen리그닌 중의 pyridine 용해도는 석탄 및 리그닌 각각의 추출실험에서 예측한 값과 거의 동일하였으나, <표 5-8>에 보인 바와 같이 반응후에는 pyridine에 용해 가능한 유기 성분이 약 5.9%정도 증가되었음을 보여주었다. 실제로 리그닌은 각종 페놀성 화합물을 함유하고 있으며, 각종 모델화합물의 혼합물은 석탄액화수율의 증가를 보일 수도 있겠으나, 본 실험에서는 실시하지 아니하였다. 리그닌을 첨가한 경우 고체 잔류물의 pyridine 용해도는 리그닌 모델 화합물을 사용하였을 때보다 또는 사용하지 아니한 경우보다도 더 높다.



[그림 5-22] 액화생성물의 비점 분포에 미치는 모델화합물의 영향

석탄액화수율에 미치는 각종의 첨가제의 영향을 [그림 5-23]에 비교하여 정리하였는데, 일반적으로 석탄의 액화수율은 NaOH, 또는 흑액의 첨가로 향상된다.



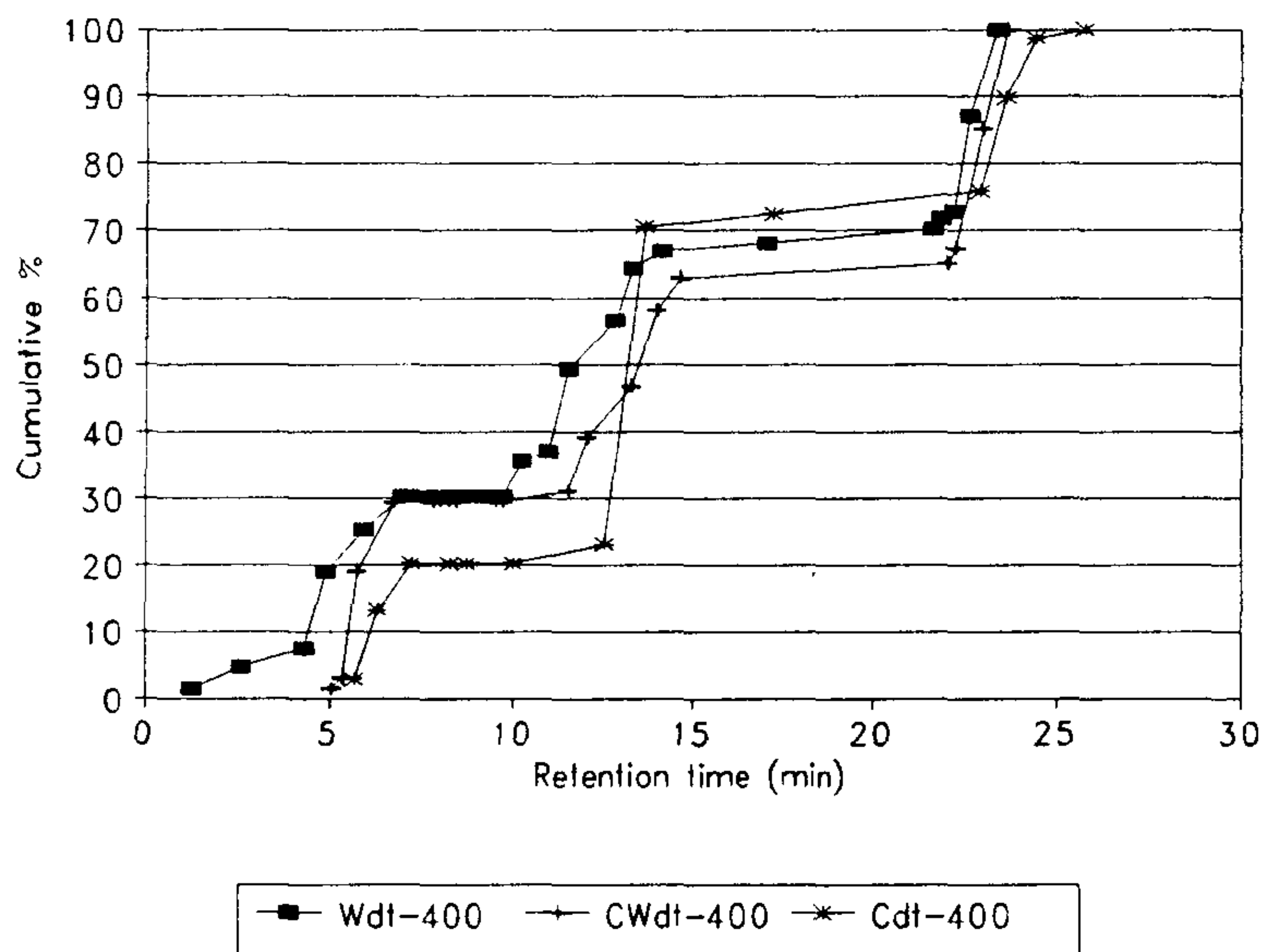
[그림 5-23] 석탄액화시 첨가제 사용에 따른 전환율 비교.

CBDT: coal/black liquor/distilled tetralin, CSDT: coal/NaOH/distilled tetralin, CSIDT: coal/Indulin lignin/NaOH solution/distilled tetralin, CWDT: coal/water/ distilled tetralin, CDT: coal/distilled tetralin, CIWDT: coal/Indulin lignin /water/ distilled tetralin.

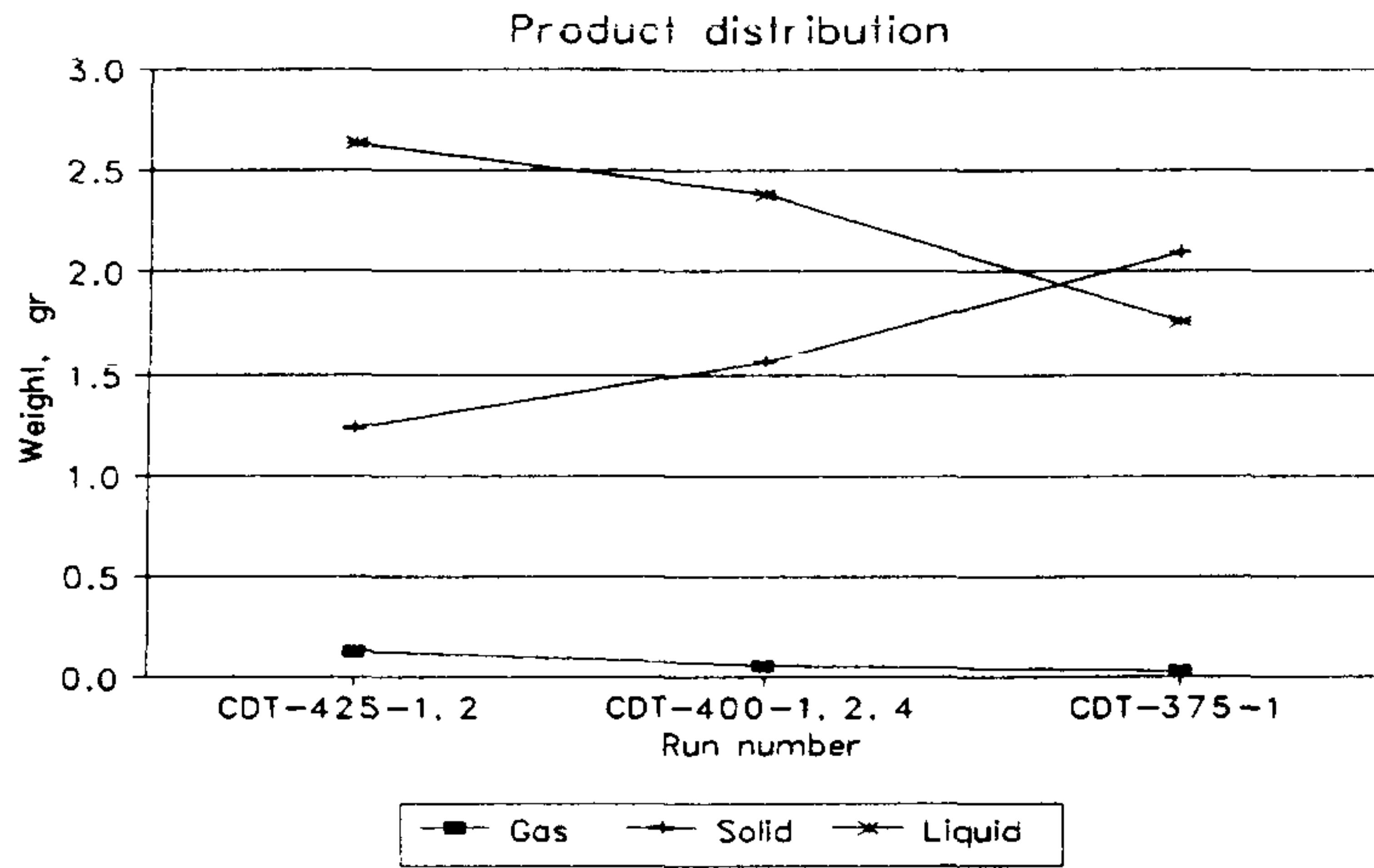


## 6. 기타

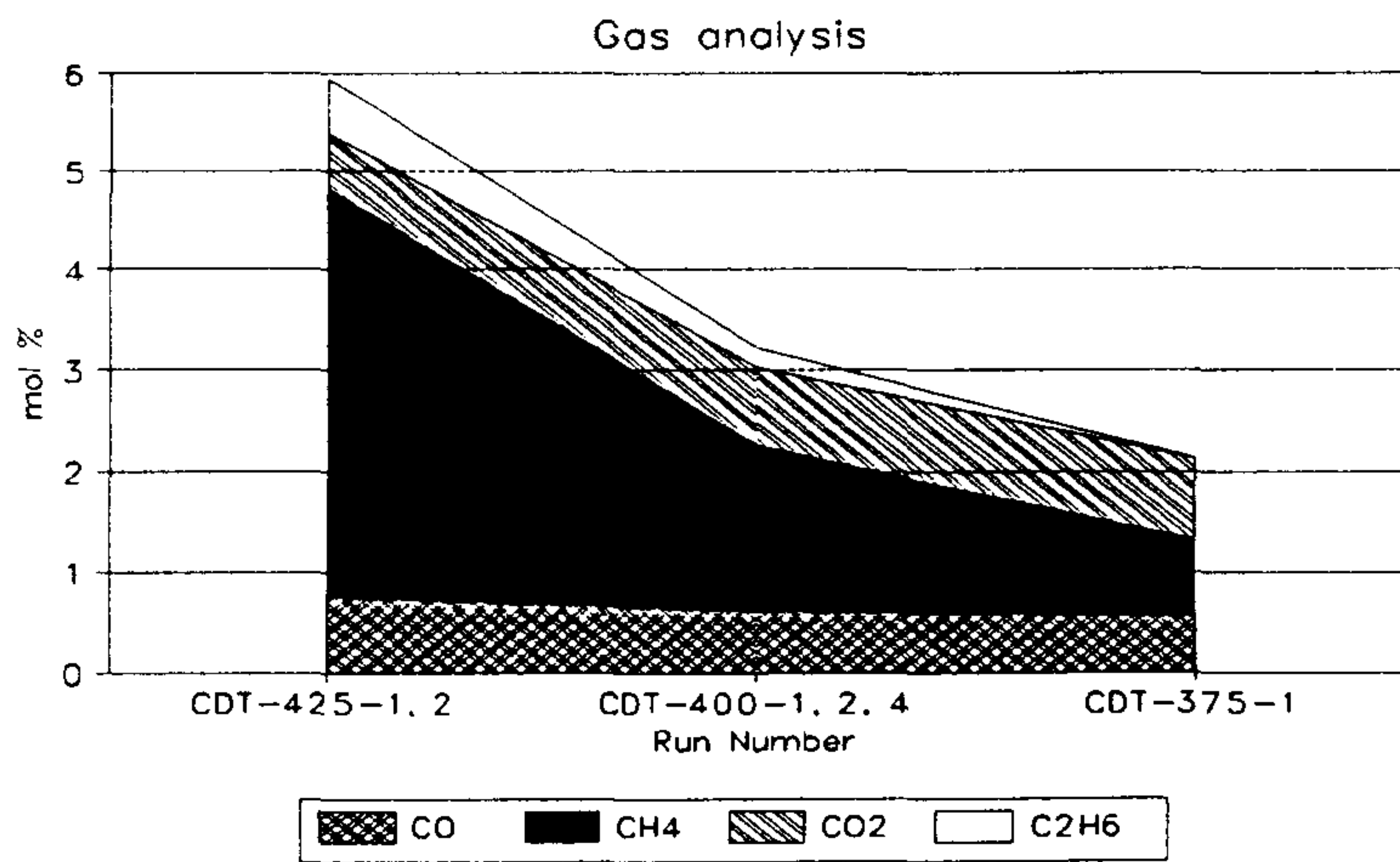
반응온도 400°C에서 나무를 첨가제로 사용하였을 때의 비점분포를 [그림 5-24]에 보였는데, 저비점 성분이 석탄만을 액화시킬 때보다 다소 증가한다. 석탄만을 액화하게 되면 375°C - 425°C 범위에서는 온도를 높일수록 [그림 5-25]에 서와 같이 액화생성물의 수율이 많아지며, 또한 가스 성분도 [그림 5-26]에 보인 바와 같이 많아진다. 가스성분중에는 온도가 높아질수록 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 많아지며, 메탄도 증가하지만 반응온도를 375°C로 낮추면 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>은 생성되지 않으며, 이산화탄소의 비율이 다소 증가한다.



[그림 5-24] 나무를 첨가제로 사용하였을 때의 액화생성물 비점분포



[그림 5-25] 석탄액화시 온도에 따른 생성물 분포

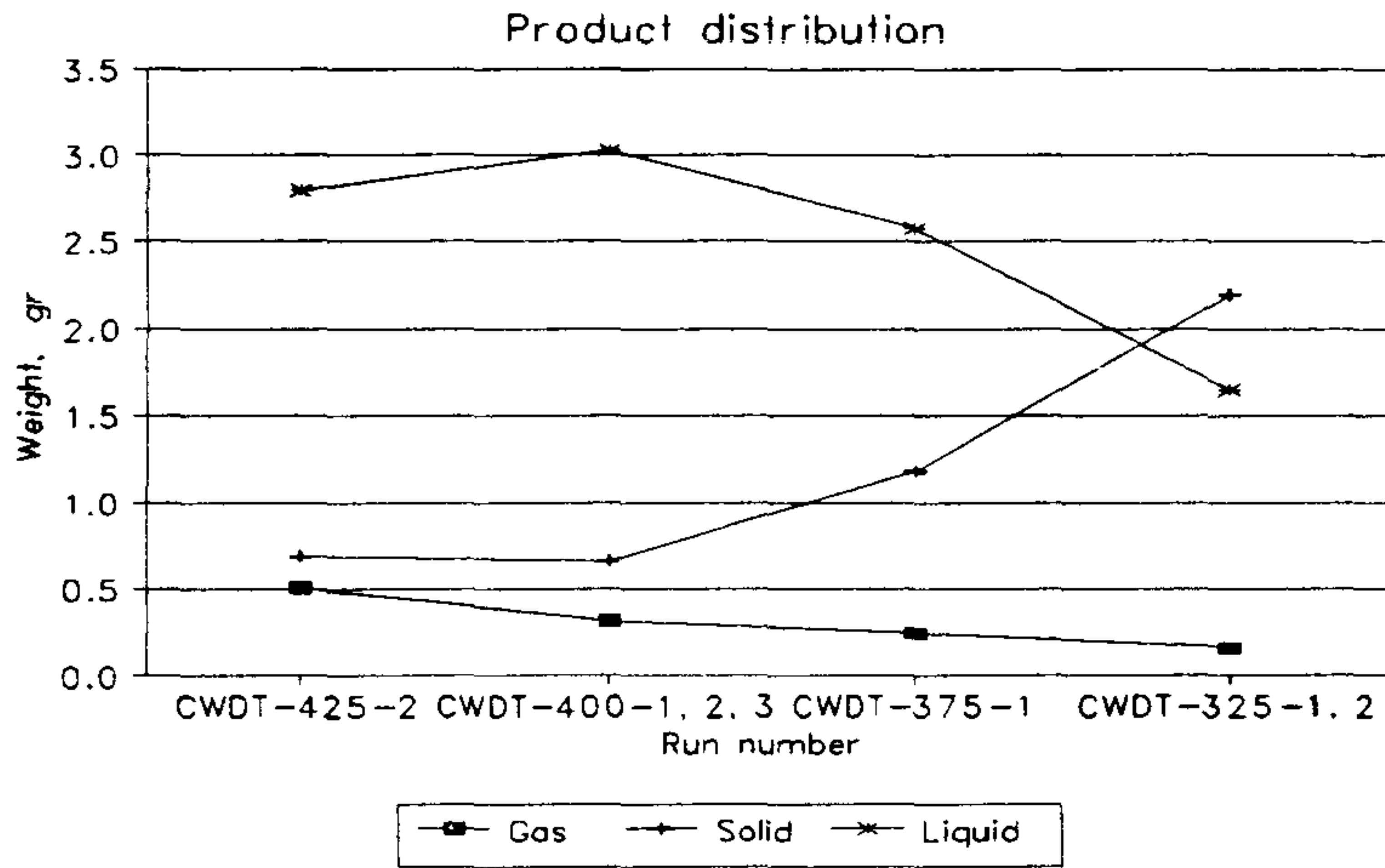


[그림 5-26] 석탄액화시 반응 온도에 따른 가스 조성 변화

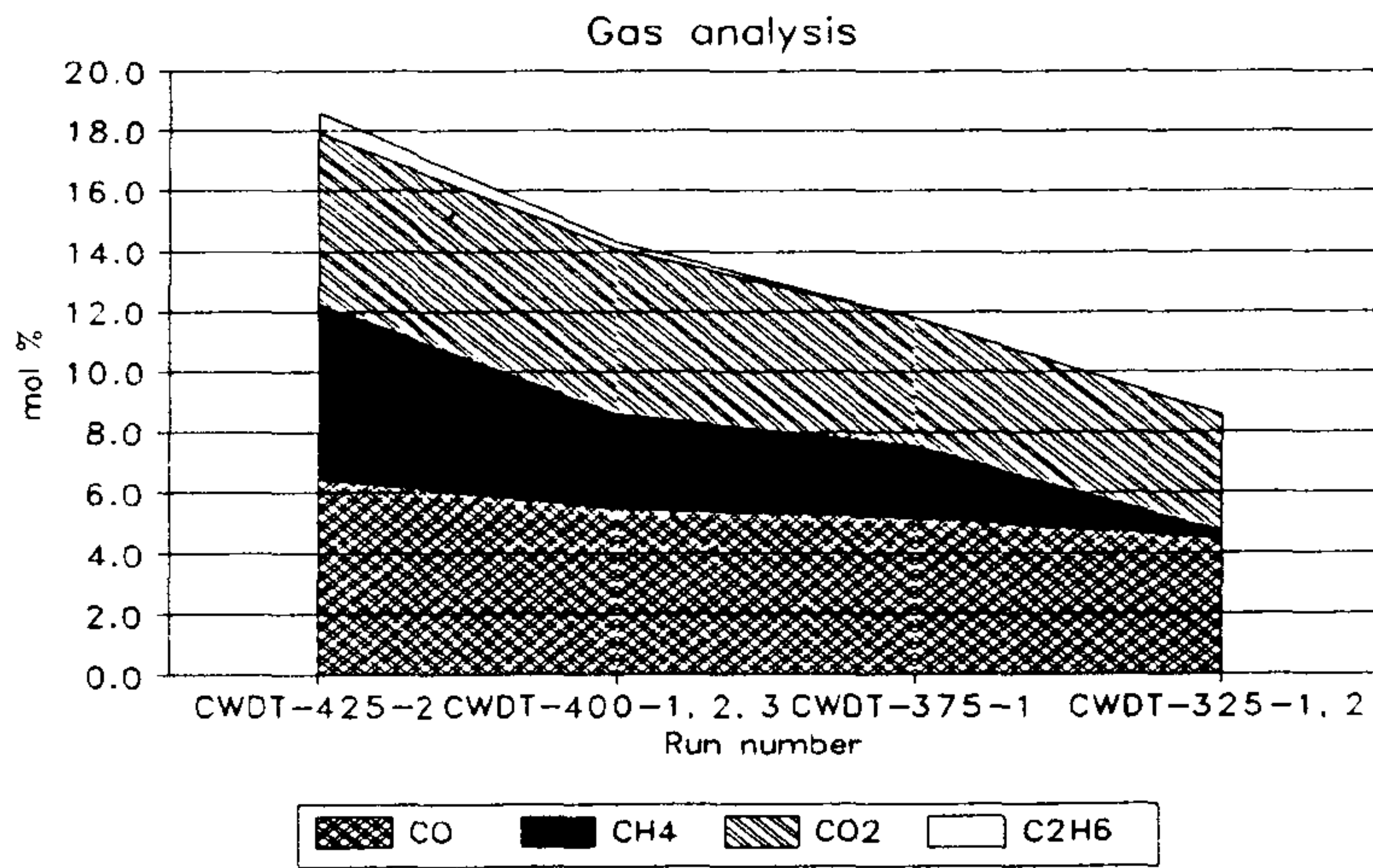
석탄액화시에 나무를 첨가하게 되면 <표 5-16>과 [그림 5-27] 및 [그림 5-28]에 보인바와 같이 생성물중 가스의 비율이 커지게 되며, 액화생성물도 다소 증가한다. 그러나 액화수율은 400°C 보다 반응온도가 높은 경우는 오히려 감소하게 되는데 이는 가스생성물의 급속한 증가 때문인 것으로 보인다. 가스성분은 온도가 높아질수록 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 등이 모두 증가하는 경향을 보인다. 단, 가스생성물중에는 수소도 포함되어 있으나, 수소분위기에서의 반응이기 때문에 반응물로서의 수소와 생성물로서의 수소양을 정확히 산출하기 어려워 제외하였다.

<표 5-16> 나무의 첨가가 생성가스 조성에 미치는 영향

Run No.	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> / CO	CH <sub>4</sub> / (CO+CO <sub>2</sub> )
Coal/Wood/distilled tetralin (CWdt)						
425°C	6.43	5.86	5.66	0.69	0.88	0.48
400°C	5.41	3.17	5.51	0.21	1.02	0.29
375°C	5.14	2.42	4.27	-	0.83	0.26
325°C	4.45	0.25	3.85	-	0.87	0.03
Coal/distilled tetralin (Cdt)						
425°C	0.75	4.08	0.57	0.57	0.76	3.09
400°C	0.61	1.67	0.78	0.19	1.29	1.21
375°C	0.56	0.78	0.81	-	1.45	0.57



[그림 5-27] 석탄/나무 혼합물 액화시 온도에 따른 생성물 분포



[그림 5-28] 석탄/나무 혼합물의 액화시 온도에 따른 생성가스 조성 변화

## 제 6 절 결 론

흑액의 국내 발생량 조사 및 관련연구의 분석, 소형의 고온 고압 반응장치에서 흑액, 리그닌, NaOH, 물, 나무 등을 첨가제로 사용하여 375°C 근처에서의 액체생성물의 수율과 비점분포를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

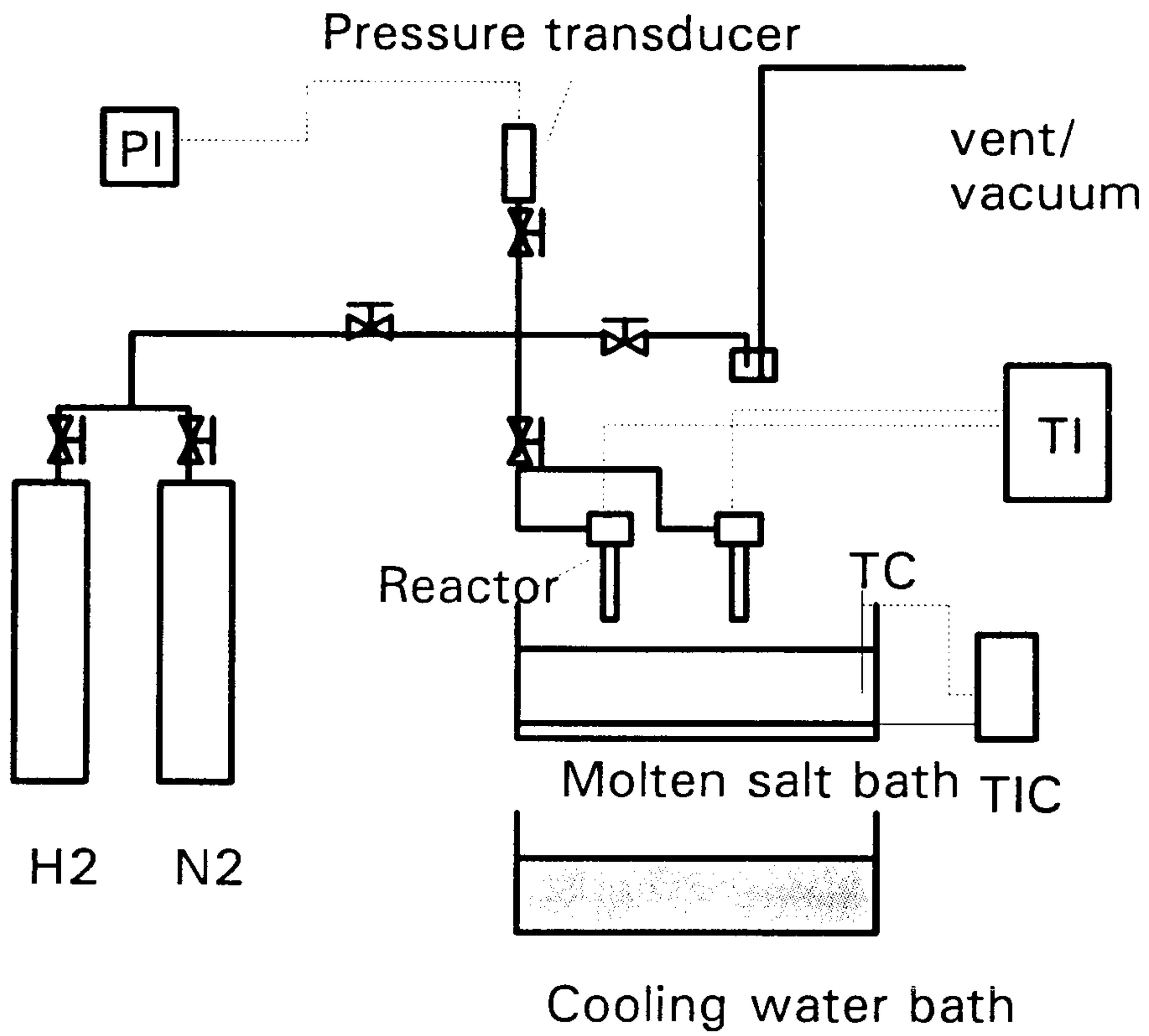
- 1) 우리 나라에서의 흑액 발생량은 연간 18만 톤에 이르며, 전량이 국내 유일의 화학펄프공장인 동해화학에서 부산물로 발생되고 있다. 분산제, 또는 결합제로서 국내 산업의 여러 분야에서 사용되고 있는 흑액과 펄프공정 부산물은 대부분 수입에 의존하며, 매년 3.8만 톤, 금액으로는 1천만달러에 이르는 물량이다.
- 2) 흑액은 전환반응에 있어 촉매 역할을 하는 알칼리 성분과 리그닌을 함유하고 있다. 흑액을 석탄액화 과정 중에 첨가하게 되면 석탄액화물이 38.6% 정도 증가한다. 그러나, 액화율 상승효과의 대부분은 NaOH 때문인 것으로 판단되며, 흑액 첨가가 액화생성물의 품질에 미치는 효과는 연구된 바 없으나, 석탄 액화중의 리그닌 성분의 첨가는 고체잔류물중의 pyridine 용해성분을 증가시키며, 석탄액화수율도 커진다는 실험 결과로 미루어 볼 때, 흑액을 석탄액화시 첨가제로 사용할 수 있음을 보여준다. 그러나, 흑액 중에 포함된 황화합물은 액화과정에서 수소와 결합하여 휘발성의 자극성 악취를 발생시키기 때문에 액화공정 투입 이전에 유황분의 제거가 필요하다.
- 3) 리그닌의 모델화합물로 vanillin, o-cresol, 4-hydroxy-3-methoxy cyanamic acid, phenol, guaiacol, resorcinol, eugenol 등을 사용하였으며, 이중 페놀만이 석탄액화수율 향상 효과를 가져 왔으며, 액화후 고체 잔류물중 pyridine 용해

성분도 폐놀을 첨가제로 사용한 경우 제일 많았다.

- 4) 액화공정에 물이 존재하면 액화수올에는 도움을 주지 못하나 액화생성물의 품질과 생성가스의 조성에 변화를 가져다주었다. 액화생성물 중에는 저비점 성분이 증가되며, 가스중에는 CO가 줄고, CO<sub>2</sub> 성분이 증가되었다.
- 5) 흑액의 석탄 액화 첨가제로서의 사용, 리그닌화에 대한 평가를 위해서는 생성물의 정밀한 분석이 이루어져야 하며, 현재의 용도인 에너지 및 펄프 제조 공정중 투입한 약품의 회수와 비교하여 경제성 분석을 위한 공정에 관한 기본 자료의 도출이 필요하다. 국내 펄프부산물의 수요를 감안할 때, 수입대체 가능성도 검토해 보아야 할 것이다.

## 제 7 절 차후의 연구방향 및 제언

- 1) 현재 대부분 연료로 이용되고 있는 국내 펄프 폐액의 회수 이용기술이 이루어진다면 최소한 국내에 수입되고 있는 년 3.8만 톤 (1천만불 상당)의 펄프 폐액 종류의 일부는 대체가 가능할 것이다.
- 2) 흑액 액화반응 및 리그닌의 액화를 위해서는 고압 반응 시스템의 개선, 및 분석방법의 정량화 등 보다 체계적인 연구가 필요하다. 차후 이러한 관련 분야 연구에 적용하기 위하여, 동시에 두개의 반응기 (길이 150mm, 외경 25mm, 두께 4.5mm로서 약 30cc의 내용적을 가짐)를 연결할 수 있도록 하여 필요에 따라 반응물의 양을 조절할 수 있도록 반응시스템을 설계하였다. 반응열은 KNO<sub>3</sub>, 55.8%, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 44.2%로 이루어진 molten salt를 열매체로 하여 공급받으며, 신속히 반응온도를 유지시키고 급냉(quench)할 수 있도록 개선하였다. 전체적인 시스템은 [그림 5-29]와 같다.



[그림 5-29] 개선된 반응 시스템

여 백



## 제 6 장 결 론

본 기본 연구사업의 수행의 통해 분야 별로 다음과 같은 결론을 얻었다.

### Drop tube reactor를 이용한 석탄 및 오리멸전 가스화 연구.

DTR 반응기를 이용한 실험을 통하여 자체 발열 반응(autothermal reaction)에 의한 것은 아니지만 실험실적인 방법에 의한 가스화 반응 특성을 이해하는데 유익하였다고 보여진다. 반응온도에 따른 가스화 특성은 char-CO<sub>2</sub> 반응이 흡열 반응으로 진행되어 온도 증가에 따라 수소와 CO의 생성량이 증가하고, CO<sub>2</sub>의량은 감소하였으며, H<sub>2</sub>/CO비는 감소하는 성향을 보여주는데, 이는 열역학적으로 1200℃ 이상의 온도에서 char-CO<sub>2</sub> 반응은 char-H<sub>2</sub>O 반응보다 우세하게 일어나며, CO의 전환 반응은 온도가 낮을수록 H<sub>2</sub>를 생성에 유리한 결과로 나타났다. 반응온도가 상승할수록 CO+H<sub>2</sub>의 생성량은 증가하여 회용점 부근에서 최대의 수율을 보이며, 용융점 이상에서는 약간 감소하는 성향을 보이는데 이는 회의 용융에 의하여 기공표면적이 감소하여 반응성을 저해하는 요인으로 작용하는 것으로 보여진다.

산소량 증가에 따라 연소 반응이 진행에 의하여, 전환율과 CO<sub>2</sub> 생성량은 지속적으로 증가하고 CH<sub>4</sub>량은 감소한다. 그러나, CO와 H<sub>2</sub>의 생성량은 증가후 감소하여, 본 연구에서 최적 산소비는 0.6-0.9의 범위에서 최대 수율을 보여주고 있다. 실험 결과 DTR에서 생성된 가스의 조성은 회분의 용융점 이하에서는 평형 모델과 비교적 잘 일치하는 성향을 보였다. 수증기량은 전환율에 미치는 영향은 적으나, 수성가스 반응에 의해 CO가 감소되고 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 증가하여 생성가스의 조성 변화에 영향을 주고 있다. 특히, 회분중 철분함량이 많은 경우 수성가스 반응을 촉진하여 H<sub>2</sub>의 양이 현저하게 증가하는 결과를 보여주고 있다. 체류시간에 따라 반응기 위치별 생성가스 조성은 char-O<sub>2</sub>, char-CO<sub>2</sub> 반

응성에 따라 다른 형태로 진행하는데, 체류시간의 증가에 따라 전환율은 증가하고, 기공 표면적은 초기에 증가한후, 전환율이 더욱 증가함에 따라 감소하였다. 본 실험을 통하여 최적 가스화 조건을 선정하기 위해서는 대상탄의 용융온도 범위에서 최대 수율을 보이는 산소량을 결정해야 하며, 반응성에 따라 체류시간을 적절하게 유지해야 하는 것으로 나타났다.

### 용융염 연소에 의한 폐할로젠 유기용제의 처리

- ① 할로젠 유기용제는 세정성 및 용해력이 높을 뿐만 아니라 가격이 저렴하여 석유계 용제를 대체하여 많이 사용되어 왔으나 폐유기용제의 부적정 처리시 할로젠 원소의 유리에 따른 환경 및 생태계에 막대한 피해를 입힐 가능성이 높아짐에 따라 이들 용제에 대한 사용 규제 및 폐용제의 적정 처리가 문제시 되고 있다.
- ② 할로젠 유기폐기물의 처리를 위해 현재까지 개발된 처리기술 중에서 고온소각공정과 화학적 탈염소화 공정이 대표적인 처리공정이라 할 수 있다. 그러나 고온소각공정인 경우 현재까지 개발된 공정중에서 기술적으로 확립되어 있고, 적용사례도 많지만, 염소함량이 증가할수록 발열량이 감소하고 연소후 유해한 산성가스 및 맹독성 다이옥신이 배출될 수 있기 때문에 대기오염 방지시설에 많은 투자가 필요하다는등의 문제점이 있다.
- ③ MSD 공정을 이용한 염소계 유기용제의 처리실험에서 탈염소 효율이 99.9% 이상을 나타 내어 앞으로 많은 실험을 통하여 보완 조치되면 보다 높은 탈염소 효율이 예상된다. 또한 MSD 공정이 용융염을 매체로 하는 화학적 반응을 주공정으로 이용하고 있기 때문에 폐기물의 파괴효율이 일반적인 소각 방법 보다 높으며, 운전 온도가 낮고, 다양한 성질의 폐기물을 처리할수 있으며, 할로젠 유기폐기물 소각시 발생되는 할로젠 원소들을 유리하여 금속염으로 치환처리하기 때문에 산세정 장치가 필요하지 않다는 점등이 부각 되어 앞으로 소각을 대체하는 폐기물의 신 처리기술로 각광을 받을 것으로 예상되어 진다.

## 석탄가스를 활용한 메탄올 제조 연구

$H_2/CO$ 비가 3.8에서 1로 변할 때 반응속도는 12% 증가하였다. 이는 일산화탄소의 분압이 증가함에 따라 반응중간체인 메틸포메이트의 액상농도가 증가하여 전체반응속도가 증가하기 때문이다. 그러나  $H_2/CO$ 비가 0.5 에서는 반응속도가 약간 감소하였는데 이는 반응기내부에 일산화탄소의 분압이 너무 높아져서 수소화분해반응에 촉매로 작용하는 copper chromite를 부분적으로 피독시키고 수소의 분압이 너무 낮아져서 수소화분해반응의 속도가 저하되기 때문으로 추정된다. 그러나 반응속도 저하가 그리 크지 않아서  $H_2/CO$ 비가 1 이하인 석탄가스를 이 공정에 활용하는데 그다지 문제가 되지 않다고 본다.

반응온도를  $110^\circ C$ 에서  $180^\circ C$ 까지 변화한 결과 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하다가  $165^\circ C$  이상에서는 반응속도가 감소하여 최적반응온도는 약  $165^\circ C$ 임을 알 수 있었다.  $165^\circ C$  이상에서는 메탄화반응( $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ )이 일어나서 이 반응으로부터 생성된 물이 촉매독으로 작용하기 때문에 반응속도 저하가 일어난다고 생각된다. 반응압력이 증가하면 반응속도가 증가하는데 압력이 40기압에서 74기압으로 76% 증가했을 때 반응속도는 30% 증가에 그쳤다. 반응압력 증가에 따른 장치비 및 운전비의 상승을 고려할 때 그다지 경제적인 조업조건의 변화가 아니라고 생각된다.

IGCC기술이 성숙하면 석탄가스화 장치가 전세계에 많이 세워질 것으로 예상된다. 그러면 기존의 IGCC의 가스화 장치를 활용하여 메탄올을 제조하는 것이 비교적 빠른 시간 내에 현실화될 수 있다. 또한 IGCC에 메탄올을 제조공정을 연계시키면 off peak time에 남는 석탄가스를 메탄올로 전환시켜 저장하였다가 peak time에 메탄올을 분해하여 다시 합성가스로 전환, 전력생산을 증가시킬 수 있다. 이 방법을 사용하면 석탄가스화 장치를 최대 전력수요보다 작은 크기로 세울 수 있고, 가스화장치도 가스화가 가변적이지 않으나 값이 싼 공정을 채택할 수 있으며 남는 메탄올을 판매하여 수익을 올릴 수도 있을 것이다.

### 펄프액의 액화 및 특성분석 연구

- 1) 우리나라에서의 흑액 발생량은 연간 18만톤에 이르며, 전량이 국내 유일의 화학펄프공장인 동해화학에서 부산물로 생산되고 있다. 분산제, 또는 결합제로서 국내 산업의 여러 분야에서 사용되고 있는 흑액과 펄프공정 부산물은 대부분 수입에 의존하며, 매년 3.8만톤, 금액으로는 1천만달러에 이르는 물량이다.
- 2) 흑액은 전환반응에 있어 촉매 역할을 하는 알칼리 성분과 리그닌을 함유하고 있다. 흑액을 석탄액화과정중에 첨가하게 되면 석탄액화물이 38.6% 정도 증가한다. 그러나, 액화를 상승효과의 대부분은 NaOH 때문인 것으로 판단되며, 흑액 첨가가 액화생성물의 품질에 미치는 효과는 연구된 바 없으나, 석탄 액화중의 리그닌 성분의 첨가는 고체잔류물중의 pyridine 용해성분을 증가 시키며, 석탄액화수율도 커진다는 실험 결과로 미루어 볼 때, 흑액을 석탄액화시 첨가제로 사용할 수 있음을 보여준다. 그러나, 액화생성물중에는 황화합물이 포함되어 있기 때문에 악취가 발생하며, 액화공정 투입 이전에 유황분의 제거가 필요하다.
- 3) 리그닌의 모델화합물로 vanilin, o-cresol, 4-hydroxy-3-methoxy cianamic acid, phenol, guaiacol, resorcinol, eugenol 등을 사용하였으며, 이중 페놀만이 석탄액화수율 향상 효과를 가져 왔으며, 액화후 고체 잔류물중 pyridine 용해성분이 페놀을 첨가제로 쓴 경우 제일 많았다.
- 4) 흑액의 석탄 액화의 첨가제로서의 사용, 리그닌화에 대한 평가를 위해서는 생성물의 정밀한 분석이 이루어져야 하며, 현재의 용도인 에너지 및 펄프제조 공정중 투입한 약품의 회수와 비교하여 경제성 분석을 위한 공정에 관한 기본 자료의 도출이 필요하다. 국내 펄프부산물의 수요를 감안할 때, 수입대체 가능성도 검토해 보아야 할 것이다.

## 참고문헌

- 2-01. Chris Maude, T.T. :“ Coal gasification for IGCC power generation”, IEACR/37 March(1991)
- 2-02. Sinbeck, D.R., et al. :“Coal Gasification Systems : A Guide to Status,Applications & Economics”, EPRI Report AP-3109(1983)
- 2-03. Badzioch, S. and Hawksley, G. W.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 9(4), 521 (1970)
- 2-04 Nsakala,N.Y., Essenhigh, R. H. and Walker, Jr.P.L.: Combustion Science & Technol., 16,153 (1977)
- 2-05. Naskala,N.Y., Patel,R.L., Lao,T.C.:“ Combustion and Gasfication Characteristics of Chars from Four Commercially Significant Coal of Different Rank”, CE Research Project AP-2601, Final Report for EPRI(1982)
- 2-06. Wen, C.Y. and Chaung,T.Z. : I&EC Pro.Des.Dev.,18(4), 684 (1979)
- 2-07. Saito,M., Sato,M. and Sadakata,M. : Fuel, 70 (6), 709 (1991)
- 2-08. Martin J.P.C. Nieskens et al : Fuel, 63 (2), 205 (1984)
- 2-09. Shu-cai,G. and Hedden,K.,: Bd.35, Hett 7, 329 (1982)
- 2-10. Koyama S. et al : 燃料協會誌, 65(85), 660 (1986)
- 2-11. Abi Ei-Samed, A. K. et al. : Fuel, 69 (8), 1029 (1990)
- 2-12. Huffman,G.P. et al : Fuel,68(4),485-490(1989)
- 2-13. Flaxman,R.J. and Hallett, W. L. H. : Fuel , 66(5), 607 (1987)

- 2-14. Artos, V. and Scaroni, A.W.: Fuel,72(7),927 (1993)
- 2-15. Koyama S. et al : 燃料協會誌, 65(9), 746 (1986)
- 2-16. Azuhata,S., Hedman, P.O. and Smoot,L.D. : Fuel, 65 (2), 212 (1986)
- 2-17. Brown, B.W., Smoot, L.D., and Hedman,P.O.: Fuel, 65 (5), 673 (1986)
- 2-18. Smoot, L.D. and Brown, B.W.: Fuel, 66 (9), 1249 (1987)
- 2-19. Brown B.W. et al : AIChE J. 34 (3), 435 (1988)
- 2-20. Revankar,V.V.S., Gokarn,A.V. and Doraiswamy,L.K.: Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1018 (1987)
- 2-21. 박 태준외, “복합 발전용 석탄 가스화 장치 및 정제시스템 연구”, KIER 보고서, KRC 90G-J07, 1993
- 2-22. Lee B Clarke, Management of by-product from IGCC power generation, IEACR/38 May(1991)
- 2-23. B.C.Mackintosh, Boiler performance, Institute of Energy Conference Orimulsion, The World Fuel, 1990.
- 2-24. Orimulsion<sup>TM</sup> Demonstration Program, Technical Summary Report Dalhousie Generation Station, 1989.
- 2-25. Yuhei Kato, Tadashi Tanaka, et. al., Orimulsion Fuel Firing Test Result on the Pilot Plant, 1990.
- 2-26. M. E. Quintana, et. al., Pilot plant Evaluation of Orimulsion as a Feedstock for the Texaco Gasification Process, 1990.
- 2-27. J.M.Sharkey, Orimulsion<sup>TM</sup> in Western Europe : The first two years, FACT-Vol. 11, Full strategies for Conventional and Unconventional ASME, 1991.
- 2-28. B.A.Kennedy, Evaluation of Handling and Combustion Characteristics of

- Orimulsion™ in a Commercial Utility Boiler, Dalhousie, NBP, FACT-Vol. 11, Fuel strategies for Conventional and Unconventional Fuels, ASME, 1991.
- 2-29. Kennard Kosky, Elsa Bishop, Orimulsion Test Burn Results, Florida Power & Light Co Sanford plant, Sept, 1992.
- 2-30. Emma Brossard, Petroleum Research and Venezuela's Intevep, The clash of the giants, Hustion Texas, 1993.
- 2-31. Petroleos de Venezuela, S.A. Annual Report, 1993.
- 2-32. Maria I. Briceno, et. al., Emulsion Technology for the Production and Handling of Extra Heavy Crude Oils and Bitumens, Rev. TEC. INTEVEP 10(1) : 5-4. ENERO, 1990.
- 2-33. R.H.Toms, Current and Potential use of Orimulsion as an Alternative Fuel, Power Gen Technology Centre, EPRI Conf. on Improved Tech, for Fossil Power Plants New and Retrofit Applications, 1993.
- 2-34. C.H.Green, A.B.Ready, The Power Gen experience in off-line and on-line modeling of power plant for efficiency improvement, Heat Rate Improvement Conference., Birmingham, 1992.
- 2-35. J.S.Struthers, Orimulsion, Babcock Energy Int. Licensee Conference, 1989.
- 2-36. Powergen, Power Technology Brochure.
- 2-37. H. S. Davies, H. E. Vierrath, et. al., The BGL coal Gasification Process-Applications and Status, 11th Annual Pitt. Coal Conference, Pittsburgh, 1994.
- 2-38. The BGL Gasifier, A Demonstration of the Gasification of UK Power Station Coals, Department of Energy U.K. 1991.

- 2-39. J. A. Lacey, et. al., An update on the BGL Gasifier, 10th EPRI Conference on Gasification Power Plants, 1991.
- 2-40. Evaluation of 450-MWe BGL GCC Power Plants Fueled with Pittsburgh No. 8 Coal, Prepared by Bechtel Group Inc., British Gas plc, Lurgi GmbH. EPRI TR-100376, Final Report, 1992.
- 2-41. Clean Coal Technologies, A strategy for the Coal R&D Programme, Department of Trade and Industry, UK. Energy Paper, 1994.
- 3-01. 손용권, 박철우외 7인, "폐기물의 에너지화 기술개발 연구I", KIER-946205, 1995
- 3-02. 환경백서, 환경청, 1994
- 3-03. 한국환경연감, 환경부, 1994
- 3-04. A.L.Kohl, R.B. Harty, and J.G. Johanson, "The Molten Salt Coal Gasification Process", Chem. Eng. Progress, p.73-80, 1979
- 3-05. D. Stelman, et al, "Treatment of Mixed Wastes by the Molten Salt Oxidation Process", Mixed Med. Wastes Proc. Incineration Conf., 11th Editor, p.795-799, 1992
- 3-06. J.D. Navratil, et al, "Processing of Salt from the Molten Salt Oxidation of Mixed Wastes", Proc. Int. Conf. Technol. Expo. Future Nucl. Syst., p.697-701, 1993
- 3-07. Richard L. Gay et al., "Destruction of Halogen-Containing Materials", U.S. Patent 4-447-262, 1984
- 3-08. Johanson J.G. et al., "Destruction of Hazardous Wastes by the Molten Salt Destruction Process," Am. Soc. Test. Materi. Comm., D-27, 1982
- 3-09. John F. Cooper, "Destruction of Mixed and Hazardous Wastes in Molten



- Salt Media", Technology Program Lawrence Livermore Lab., UCRL-LR-105199, 1991
- 3-10. Grantham L.F., Yosim S.J., "Disposal of PCB and Other Toxic and Hazardous Materials by Molten Salt Combustion", National Conference on Hazardous Material Risk Assessment, p120-126, 1979
- 3-11. William S. Rickman, "CRC Handbook of Incineration of Hazardous Wasres", CRC Press, Inc., p.255-291, 1993
- 3-12. Leonard W. Gray, et al, "Molten slat Oxidation as an Alternative to Incineration", Incineration '92 Conf. Albuquerque, New Mexico, 1992
- 3-13. Santoleri. J, "Chlorinated Hydrocarbon Waste Disposal and Recovery System", Chemical engineering Process, 1973
- 3-14. Calvin R. Brunner, "Hazardous Waste Incineration", McGraw-Hill, Inc., 1993
- 3-15. Tiernan T.O., et al., "Lab. and Feild Test to Demo. of Efficiency of KPEG Reagent for Detoxification of Hazardous Waste Containing Polychorinated Debenzo-p-Dioxins(PCDD) and Dibenfurans (PCDF) and Soils Contaminated with Chemical Wastes", Chemosphere, Vol. 18, p835-841, 1989
- 3-16. Rogers C.J. et al., "Chemical Destruction of Halogenated Alphatic Hydrocarbons", U.S. Patent, 4-675-464, 1987
- 3-17. P.E. Rosiers, et al., "Piolt Scale on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Contaminated with Dioxins, Furans and Related Substances", NATO-Committe on the Challenges of Modern Society Report, 174, 8, 1988
- 4-01. Supp, E., "How to Produce Methanol from Coal", Springer-Verlag, Berlin

- 1990.
- 4-02. Brown, D.M., Bhatt, B. L., and Hsiung, T. H. *Catalysis Today*, 8, 279 (1991).
- 4-03. *Coal and Synfuel Technology*, 6(27), July 17, 1995.
- 4-04. Wainwright, M.S., in "Methane Conversion", ed by D.M. Bibby et al. Elsevier, B. V. Amsterdam (1988).
- 4-05. Sapienza, R.S., Sleiger, W.A., O'Hare, T.E. and Mahagan, D., U.S. Patent No.4,619,846 (1986).
- 4-06. Liu, Z., Tierney, J.W., Shah, Y.T. and Wender, I.: *Fuel Processing Technol.*, 23, 149 (1989).
- 4-07. Palekar, V.M., Jung, H., Tierney, J.W. and Wender, I.: *Appl. Catal. A*, 102, 14 (1993).
- 4-08. Liu, Z., Tierney, J.W., Shah, Y.T. and Wender, I.: *Fuel Processing Technol.*, 18, 185 (1988).
- 5-01. Yoon,W.L., Jin,G.T., Kim.Y.I., Choi,I.S. and Lee,W.K.: *Fuel*, 68, 614 (1989).
- 5-02. Yoon,W.L., Lee,H.T., Lee,I.C., Choi,I.S. and Lee,W.K.: *Fuel*, 69, 962 (1990).
- 5-03. Frankel,D., Pradhan,V.R., Tierney,J.W., and Wender,I.: *Fuel*, 70, 64 (1991).
- 5-04. Sharma,D.K.: *Fuel*, 67, 186 (1988).
- 5-05. Larsen,T.W., Sams,T.L, and Rodgers,B.R.: *Fuel*, 60, 335 (1981).
- 5-06. Heredy,L.A. and Neuworth, M.B.: *Fuel*, 41 ,221 (1962).
- 5-07. Skowronski,R.P. and Heredy,L.A.: *Chemical Structure and Liquefaction Reactivity of Coal*, vol.2:Moderate Temperature Coal Liquefaction, 1987, EPRI Report No. AP-4995, Palo Alto, California.

- 5-08. Skowronski,R.P. and Heredy,L.A.: *Fuel*, **66**, 1642 (1987).
- 5-09. KE-91027B, 리그닌으로부터 액체연료전환에 관한 연구, 한국에너지기술 연구소 보고서, 이영우외 5인 (1991).
- 5-10. Coughlin, R.W. and Davoudzadeh, F.: *Fuel*, **65**, 95 (1986).
- 5-11. Altieri,P. and Coughlin,R.W.: *Energy & Fuels*, **1**, 253 (1987).
- 5-12. Sato,S., Muraka,T., Chiba,T., Tukakosi,M.S. and Oda,S.: in Proc. 1989 Int. Conf. on Coal Science, Tokyo, Japan, pp 717 -720 (1989).
- 5-13. Lalvani,S.B.,Muchmore,C.B., Koropchak,J.A., Akash,B., Chivate,P. and Chavez,C.: *Energy & Fuels*, **5**, 347 (1991)
- 5-14. Lalvani,S.B., Muchmore,C.B., Koropchak,J.A., Akash,B., Chavez,C. and Rajagopal : *Fuel*, **70**, 1433 (1991).
- 5-15. Akash,B.A., Buchmore,C.B., Koropchak,J.A., Kim,J.W. and Lalvani, S.B.: *Energy & Fuels*, **6**, 629(1992).
- 5-16. Kim,J.W., Akash,B.A., Muchmore,C.B., Koropchak,J.A. and Lalvani, S.B.: *Fuel Processing Technology*, **33**, 175 (1993).
- 5-17. 윤왕래, 이인철: *화학공업과 기술*, **10** (5), 34 (1992).
- 5-18. Chum,H.L., Johnson,D.K., Black,S., Ratcliff,M., and Goheen,D.W.: "Lignin Hydrotreatment toLow-Molecular-Weight Compounds," in *Advances in Solar Energy*, Vol.4: An Annual Review of Research and Development, edited by Boer,K.W., American Solar Energy Society, Inc. and Plenum Press (1988).
- 5-19. Glasser,G.W.: *Foreset Products Journal*, **31**, 24 (1981).
- 5-20. Adler,E., Landquist,K. and Miksche,G.E.: "The structure and Reactivity of

- Lignin", in Lignin Structure and Reactions, edited by Gould,R.F.,ACS Series No.59, 22 (1966).
- 5-21. He,L. and Terashima,N.: *Holzforschung*, **45**, 191 (1991).
- 5-22. Freudenberg,K.: *Science*, **148**, 595 (1965).
- 5-23. Goldstein,I.S.: "Degradation of Wood by Chemicals", in The Chemistry of Solid Wood, edited by Rowell,R., ACS, Washington D.C., (1984).
- 5-24. Goheen,D.W.: Advanced Chemical Series, No.53, 205 (1965).
- 5-25. Bergeron,P.W. and Hinman,N.P.: Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol.24/25, 15 (1990).
- 5-26. Yan,J.F.: *Science*, **215**, 1390 (1982).
- 5-27. Avni,E., Suib,S.L. and Caughline,R.W.: *Holzforschung*, **39**, 33 (1985).
- 5-28. Evans,R.J. and Milne,T.A.: *Energy & Fuels*, **1**, 123 (1987).
- 5-29. Evans,R.J. and Milne,T.A.: *Energy & Fuels*, **1**, 311 (1987).
- 5-30. Conners,W.T., Johanson,L.N., Sarkanen,K.V. and Winslow,P.: *Holzforschung*, **34**, 29 (1980).
- 5-31. Meier,D., Larimer,D.R., and Faix,O.: *Fuel*, **65**, 910 (1986).
- 5-32. Meier,D., Larimer,D.R., and Faix,O.: *Fuel*, **65**, 916 (1986).
- 5-33. Funazykuri, T., Wakao,N. and Smith,J.M.: *Fuel*, **69**, 349 (1990).
- 5-34. Funazykuri, T., Cho, J.S. and Wakao,N.: *Fuel*, **69**, 1328 (1990).
- 5-35. Piskorz, T., Majerski,P., Radlein,D. and Scott,D.S.: *Energy & Fuels*, **3** (6), 723 (1989).
- 5-36. Davoudzadeh,F., Smith,B., Avni,E., and Coughlin,R.W.: *Holzforschung*, **39**,

- 159 (1985).
- 5-37. Moore,R.H., Martin,E.C., Cox,J.L. and Elliot,D.C.: American Chemical Society Symposium Series, No 55 (1977).
- 5-38. Larsen,J.W., Lee,D.: *Fuel*, **62**, 918 (1983).
- 5-39. Kanuiya, Y., Sato, H., and Yao, T.: *Fuel*, **57**, 681(1978).
- 5-40. King, H.H. and Stock, L.H.: *Fuel*, **61**, 1172 (1982).
- 5-41. King H.H. and Stock, L.H.: *Fuel*, **63**, 810 (1984).
- 5-42. Gilbert, K.E. and Gajewski, J.J: *Journal of Organic Chemistry*, **47**, 4899 (1982).
- 5-43. Kershaw,J.R. and Gray,D.: *Fuel*, **59**, 436 (1980).
- 5-44. Brown,F.R. and Karn,F.S.: *Fuel*, **59**, 431 (1980).
- 5-45. Hillman,D.Z. and Weller,S.W.: *Fuel Processing Technology*, **12**, 243 (1986).
- 5-46. McKeough,P.J. and Johanson,A.A.: "Oil production by high pressure thermal treatment of black liquors", in ACS symposium series No.376 (pyrolysis oils from biomass), ACS, Washington D.C. (1988).
- 5-47. Mirza,Z.B., Sarkar,M.K. and Sharma,D.K.: *Fuel Processing Technology*, **30** , 195 (1992).
- 5-48. Mikkanen,P., Kauppinen,E.I., Jokinen,J.K, Sinquefield,S.A., Frederick,W.J.: "Experimental studies on alkali metal transformation in a real and laboratory scale combustion of black liquor", Fall meeting of the western states section of the Combustion Institute, Menro Park, C.A, U.S.A. 18-19 Oct. 1993.
- 5-49. DOE/CE/40740-T8, A comprehensive program to develop correlations for the

- physical properties of Kraft black liquor. Interim report No.3., Fricke, A.L., Dong,D.J., Schmidl,G.W., Stoy,M.A., Zaman,A.A. Florida Univ., Gainesville, F.L., U.S.A. (1993)
- 5-50. Zaman,A.A., Fricke, A.L.; Industrial and Engineering Chemical Research, 34(1) 382-391 (1995).
- 5-51. Forssen,M., Hupa,M., Frederick,W.J., Hyoty, P., Sulfur release during black liquor devolatilization, Fall meeting of the western states section of the Combustion Institute, Menro Park, C.A, U.S.A. 18-19 Oct. 1993.
- 5-52. DOE/CE40972-T1, Development of an alternative kraft black liquor recovery process based on low temperature processing in fluidized beds. Final technical report on Annex 9, Task 1. Kubes,G.J., McGill Univ., Canada (1994).
- 5-53. Mirza,Z.B., Sarkar,M.K., and Sharma,D.K., Fuel Processing Technology, 9 (1984) 149-162.
- 5-54. Dorland,D., Stiller,A.H. and Mintz, E.A., Fuel Processing Technology, 30 (1992) 195-204.
- 5-55. Kershaw,J.R. and Bagnell,L.J., Fuel, 66 (1987) 1739-1741.
- 5-56. Miller,R.L. and Wasden,F.K.: Fuel Processing Technology, 9, 117 (1984).