

## Petroleum cokes의 화학적 정제에 있어서 NaOH의 영향에 관한 연구

한 \_\_\_\_\_, 양현수, 이시훈\*, 손웅권\*, 최상일\*, 임영준\*  
충남대학교 정밀공업화학과  
\*한국에너지기술연구소

### A study for the effect of NaOH on chemical refinery of petroleum cokes

Woong Han, Hyun-Soo Yang, Si-Hyun Lee\*, Eung-Kwon Shon\*,  
Sang-Il Choi\*, Young-Jun Rhim\*

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry, Chungnam National University  
\*Korea Institute of Energy Research

## 서 론

Petroleum cokes의 사용용도로는 알루미늄제조 공정에서의 탄소전극, 제철산업에서의 가탄제, 코크스제조용 혼화제 그리고 비철금속제재 등 다양한 용도로 이용되어 지며, 해마다 사용이 증가하고 있다. 원료 petroleum cokes는 황성분이 6~8wt.% 그리고 회분은 1~10wt.%를 함유하고 있기때문에, 고부가가치 및 고품질의 petroleum cokes를 생산하기 위해서는 원료물질에서 환경문제를 야기시키는 황 성분 및 물질의 특성에 영향을 주는 불순물인 회분을 제거시켜야 한다. Petroleum cokes에 존재하는 황 및 회분은 높은 분자량의 화합물로 형성된 방향족쇄와 가교되어 있어 쉽게 제거가 되지 않기때문에 고온열처리 또는 화학적처리를 해야 가능하게 된다. 화학적 처리 방법중 알카리금속화합물의 처리의 일종인 용융가성소다 침출법을 이용하여 처리를 함으로서 황과 회분의 함량이 1wt.%이하의 고품질의 petroleum cokes를 제조할 수 있다. 본 고에서는 petroleum cokes를 용융 NaOH를 이용하여 황과 회분을 제거하는데 있어서 반응변수인 침출온도, 침출시간, NaOH/cokes비율, 입자크기 등을 변화시켜 침출의 최적조건을 설정하고, 침출반응에 의한 표면 및 유기구조의 변화에 대해 고찰하고자 한다.

## 용융 NaOH처리

### 1. 실험방법

Petroleum cokes의 황과 회분을 제거하는 방법에는 여러가지가 있으나, 가장 효율적으로 제거하는 방법은 화학적처리에 의한 것이다. 화학적 처리의 한 분야인 용융가성소다 침출은 고온에서 NaOH를 용융시켜 petroleum cokes 입자로의 침출을 이용하는 것이다. 침출반응은 NaOH와 cokes의 비율을 1~5(wt./wt.)로 혼합을 한후 400~550℃에서 10~60분으로 반응변수를 다양하게 하여 반응하였다. 반응후 80℃의 증류수로 세정을 하고, 세정후 cokes입자에 잔존하는 NaOH 및 폐액을 중화시키기 위하여 약산으로 산세정과정을 거친다.

2. 반응변수의 영향

○ 온도에 의한 영향

침출반응은 400~550℃로 하여 실시를 하였다. 실험결과는 Fig. 1에 나타내었다. 온도의 변화에 따른 탈황효율을 볼때 400~450℃의 온도에서는 황의 제거가 거의 발생을 하지 않지만, 500℃의 온도이상에서는 황의 제거가 증가를 하기 시작을 했으며 550℃의 온도에서는 황이 99%이상 제거되는 결과를 얻었다. 그리고 회분은 침출온도 500℃까지는 오히려 증가를 하였으며, 550℃에서 황의 제거와 함께 회분도 제거가 되었다.

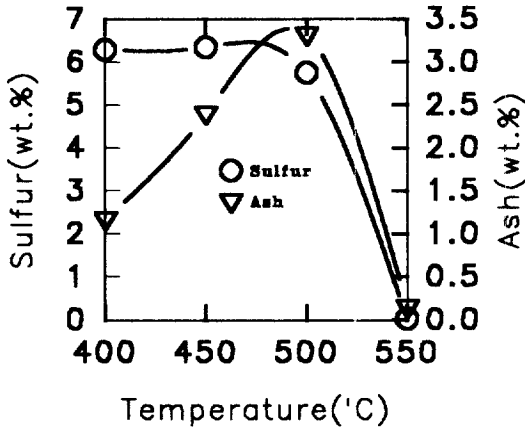


Fig. 1. Effect of leaching temperature on the desulfurization and demineralization

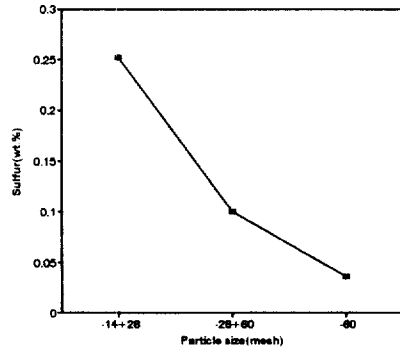


Fig. 2. Effect of Particle size on the desulfurization

○ NaOH/cokes비율

NaOH/cokes의 비율은 0~5(wt./wt.)로 다양하게 실시를 하였다. 침출반응은 NaOH/cokes의 비율이 증가를 할수록 황의 제거가 증가를 하였다. 비율1과 2에서는 2.2, 1.1wt.%이었으며, 3이상에서 황성분이 가장 낮은값(0.036wt.%)을 나타내었으며, 비율 3이상에서는 큰 차이가 없었다.

○ 침출시간에 의한 영향

시간은 10분씩 증가를 하여 10~60분으로 실시하였다. 반응시간 10분에는 황성분이 0.16wt.%로 감소되었고, 20~30분에서 0.036wt.%로 최저값을 나타내었다. 그리고 30분 이후부터는 미소하게 증가를 하였으나 큰차이가 나타나지 않았다.

○ 산처리에 의한 영향

산처리는 petroleum cokes에서 황제거 보다는 염기성 무기물로 존재하는 회분을 제거하는데 보다 효율적이다. 산처리의 목적은 cokes에 존재하는 NaOH 및 염기성 무기물에 의해 생성된 폐액을 중화시킴과 동시에 cokes로 부터 무기물을 제거하는데 있다. 산(HCl)농도가 0.05~0.1N인 경우 황성분이 최저값을 나타내었고, 회분은 0.5N인 경우 최저값을 나타내었다. 황과 회분의 제거에 있어서 최적의 산처

리 농도는 0.1~0.5N이었다. 0.5N-HCl을 사용하여 처리시간에 따른 황성분의 변화에서는 10분일 경우 가장효과가 좋게 나타났다.

○ 입자크기에 의한 영향

입자의 크기는 US Standard Sieve기준으로 14~28mesh, 28~60mesh 그리고 60mesh이하로 분리하여 실시하였다. 입자에 따른 황성분의 변화는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와같이 입자의 크기가 60mesh이하일 경우 최저값을 나타내었다.

**침출반응후 petroleum cokes의 표면 및 구조변화**

원료 cokes와 처리후 cokes의 표면변화는 Fig. 3에 SEM사진으로 비교를 하였다. (A)는 원료 petroleum cokes를 200배로하여 측정된 사진이고, (B)는 550℃ NaOH처리후 petroleum cokes를 200배로하여 촬영한 것이다. 처리후 입자의 표면은 심하게 파괴가 이루어 졌는데, 이는 처리과정에서 휘발분, 황 및 회분이 cokes 내부로부터 제거가 되면서 만들어졌음을 예측할 수 있다.

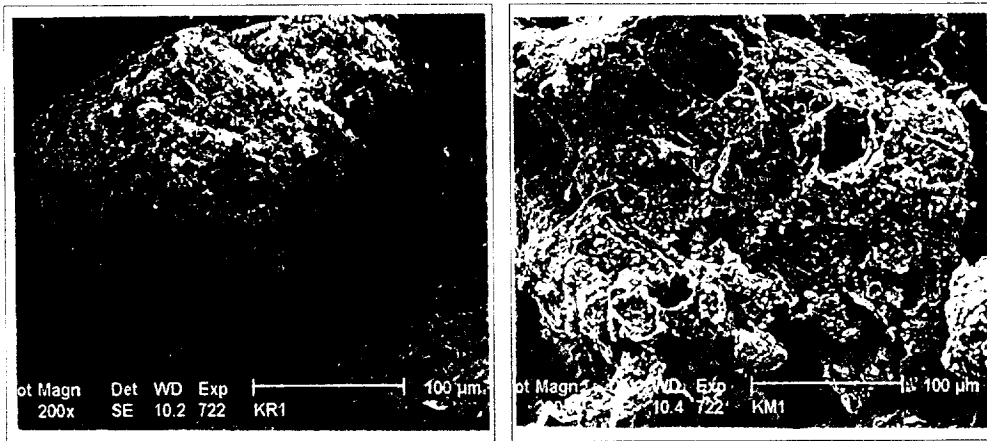
온도에따른 petroleum cokes의 유기구조 변화를 확인하기 위해 FT-IR spectroscopy로 측정하였는데, 황제거의 비율과 마찬가지로 온도가 500℃이상에서 원료와 차이를 보이기 시작하였다. NaOH처리에 의해 cokes사슬의 지방족 C-H(2940cm<sup>-1</sup>)와 반응성이 강한 방향족 C-H(870~760cm<sup>-1</sup>)의 관능기가 제거가 되었으며, 처리후 1250cm<sup>-1</sup>의 C-O, C-O-C stretching peak가 생성이 되었다. 이것은 황 및 회분이 제거가 되면서 cokes에 산소관능기가 결합이 되었음을 예상할 수 있는데, Table 1의 원소분석결과에서도 산소의 성분이 크게 증가를 하였다. 처리 온도에 따라 NaOH에 의해 반응성이 강한 관능기들의 제거와 황이 제거가 되면서 구조내에서 재결합을 형성하게 됨을 예상할 수 있다.

Table 1. Composition of raw and treated petroleum cokes.

		Raw petroleum cokes	550℃ treated cokes
Ultimate analysis(wt.%)	Moisture	0.28	8.42
	Volatile matter	13.24	16.75
	Ash	1.25	0.14
	Fixed carbon	85.23	74.69
Proximate analysis(wt.%)	C	88.47	78.87
	H	2.40	3.37
	N	1.47	0.89
	S	6.35	0.03
	O	0.06	16.70

○ Particle size : under 60 mesh

○ NaOH/cokes ratio : 3



(A)

(B)

Fig. 3. SEM micrograph of surface of (A)raw (B)550°C treated petroleum cokes

**결론**

본 실험은 국내에서 생산된 petroleum cokes를 대상으로하여 탈황을 실시하였다. 화학적처리방법의 하가지인 용융 NaOH처리를 이용하여 petroleum cokes를 처리할때의 각 반응변수들에서 최적의 값은 다음과 같다. 반응온도는 550°C, NaOH/coke의 비율은 3(wt/wt), 반응시간은 30분, 입자크기는 60 mesh 이하 그리고 산처리는 0.5N-HCl의 농도와 세정시간은 10분이었다. 이와같은 조건하에서 용융 NaOH 처리를 하게 되면 지금까지 알려져 있던 MCL에 의한 탈황율 98%, 회분제거율 80%에 비해 크게 증가된 값으로서, 본 실험에서는 황제거율은 99.5%와 회분제거율은 88.8%의 결과를 얻었다. 그리고 FT-IR 결과로부터 cokes 구조에서 반응성이 강한 탄화수소가 제거되었으며, 산소관능기의 증가가 관측되었다. SEM 관측결과 표면 및 입자의 형상이 심하게 파괴가 되는것을 알 수 있었다.

**참고문헌**

1. Ityokumbul, M. T.: *Fuel Process. Tech.*, 38, 127 (1994)
2. George, Z. M.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 14, 298 (1975)
3. Parmar, B. S. and Tollefson, E. L.: *Can. J. of Chem. Eng.*, 55, 185 (1977)
4. 이시훈 등: 'Petroleum cokes로부터의 탈황기술개발', 한국에너지기술연구소 보고서, KIER-953212(1995)