

건조된 저등급석탄과 첨가제 및 입자크기에 대한 석탄-물 혼합연료(CWF)의 특성

김태주, 김상도, 임정환, 이영우[†], 이시훈*

한국에너지기술연구원 청정연료연구단
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152
[†]충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99

(2013년 8월 14일 접수; 2013년 9월 17일 수정본 접수; 2013년 9월 17일 채택)

Characteristics of Coal Water Fuel by Various Drying Coals, Surfactants and Particle Size Distribution Using Low Rank Coal

Tae Joo Kim, Sang Do Kim, Jeong Hwan Lim, Young Woo Rhee[†], and Si Hyun Lee*

Clean Fuel Center, Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

[†]Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received for review August 14, 2013; Revision received September 17, 2013; Accepted September 17, 2013)

요 약

본 연구에서는 석탄 종류, 저등급석탄으로부터 첨가제의 종류, 입도분포 및 건조 방법에 따른 석탄-물 혼합연료(coal water fuel, CWF)의 고체함유량을 높이고자 하였다. 건조 방법에는 열풍 건조 방법(flash drying, FD), 유동층 건조 방법(fluidized bed, FB), 유증 건조 방법(oil deposit stabilized, ODS)을 사용하였다. 석탄 종류에 의해서 고체함유량 차이는 최대 20% 이상 보였다. 또한, CWF를 제조할 때 넣어주는 첨가제의 종류를 다르게 하여 실험한 결과 첨가제에 의해서 5%까지 효율을 더 높일 수 있었다. 석탄의 입도분포는 75 μm 이하의 미분탄이 80% 함유되어야 CWF의 성능이 향상되는 것을 관찰하였다. 3가지 건조 방법을 활용하여 CWF를 제조해본 결과, 안정화시킨 유증 건조 석탄이 원탄에 비하여 12% 정도 더 높은 고체함유량을 갖는 CWF를 제조할 수 있는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 석탄-물 혼합연료, 저등급석탄, 입도분포, 첨가제, 건조 방법

Abstract : In this study, in order to increase solid content of coal water fuel (CWF), various experimental parameters (i.e., coal type, additive, particle size distribution, drying method) were evaluated. To investigate the drying method, specimen is compared to using flash dry, fluidized bed dry and oil deposit stabilized coal. Difference of the solid content between low rank coal and high rank coal in this case indicate that high rank coal exhibits more higher than 20% of the solid content. And specimen for dispersibility was prepared by using dispersing agent of 4 types. As a result, using the dispersing agent was shown 5% higher in solid content than the case of not using the dispersing agent. Efficiency of CWF was improved by using fine coal of 80% in the particle size distribution of coal. Result of CWF using drying methods of 3 types, oil deposit stabilized (ODS) coal dried and stabilized was effective 12% higher in solid content than raw coal.

Keywords : Coal water fuel (CWF), Low rank coal, Particle size distribution, Additive, Drying method

1. 서 론

일반적인 석탄은 오래전부터 사용되어 온 화석연료로 물리

적으로 불균일하고 화학적으로는 복잡한 구조를 지닌 고체 물질로 가장 널리 이용되고 있는 석탄의 분류 방법에는 탄화정도에 따라서 토탄, 갈탄, 아역청탄, 역청탄 및 무연탄으로 나뉘어진다[1,2]. 또한, 매장량이 풍부하며, 매장 지역이 골고루 분포하고 있기 때문에 장기간 동안 안정적으로 공급이 가능하다는 장점이 있다. 이런 이유로 석탄은 석유 자원과 함께

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lsh3452@kier.re.kr

doi:10.7464/ksct.2013.19.4.464

현재 에너지 생산에 많은 비중을 차지하고 있다[3]. 하지만, 지속적인 석탄 사용량이 증가함에 따라 현재 널리 사용 중인 유연탄 및 무연탄 가격은 꾸준히 상승하고 있는 추세이며, 매장량 또한 저등급석탄에 비하여 현저하게 감소하고 있는 추세이다. 이러한 경제적인 측면과 안정적인 공급을 지속적으로 맞춰 에너지 연료로 사용하기 위해서는 저등급석탄을 활용하여 고등급탄을 대체해야 하는 필요성이 대두되고 있다[4].

저등급석탄은 낮은 발열량, 높은 수분함량(25~65%)과 휘발분함량을 가지는 특징이 있다[5, 6]. 또한, 낮은 채산성, 높은 반응성 그리고 중금속과 같은 환경오염 물질이 고등급석탄보다 낮아 연료로 사용되기 위해서는 수분함량을 낮추고 열량을 높이는 과정이 필요하다. 저등급석탄 내에 포함되어 있는 수분은 석탄을 분쇄, 저장 및 수송을 하는데 있어 문제가 된다[7].

저등급석탄의 문제점을 극복하기 위한 방법으로 CWF를 제조하여 연료로 사용할 수 있다. CWF는 약 60~70%의 석탄과 30~40%의 물 그리고 1% 정도의 첨가제로 구성되며, 석탄의 종류, 입도분포, 첨가제의 양 및 종류 등에 따라 슬러리의 유동성이 좌우된다. 유동성은 CWF를 수송하거나 저장할 때 중요한 요인이기 때문이다[8]. 또한, 점도는 CWF의 중요한 유동 특성으로 낮은 점도를 갖는 동시에 높은 고체함유량을 포함하여야 한다[9]. 따라서 높은 수분함량을 지닌 저등급석탄으로 높은 고체함유량의 CWF를 제조하기 위해서는 석탄 내 수분을 제거시켜야 한다.

석탄의 수분을 제거하는 방법으로는 열풍을 주입시켜 석탄 입자에 불어 넣어 짧은 시간에 수분을 건조시키는 열풍 건조 방법(flash drying, FD)[10], 흐르는 유체의 유속에 의해 석탄 입자를 유동화시켜 건조하는 유동층 건조 방법(fluidized bed, FB)[11,12], 아스팔트를 녹인 용매 속에 석탄을 넣고 건조시킨 후 석탄의 기공을 막는 유증 건조 방법(oil deposit stabilized, ODS)이 있다[13].

본 연구에서는 첨가제의 종류와 석탄의 입도분포를 다르게 제조하여 CWF의 유동성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 인도네시아 저등급석탄을 이용하여 CWF의 고체함유량을 향상시키기 위해 건조 방법을 사용하였고, 건조 방법에 따라 그 특성을 알아보았다[14].

2. 실험 방법

2.1. 석탄 시료

Table 1은 실험에 사용된 갈탄, 아역청탄, 역청탄의 물성을 조사하기 위하여 공업분석, 원소분석 및 발열량 분석한 결과이다. CWF를 제조하기 위해서 실험에 사용한 석탄 시료를 롤밀(roll mill)로 1차 분쇄하고 난 후에 핀밀(pin mill)로 2차 미분쇄하였고, 이렇게 하여 얻어진 미분쇄 석탄을 체질하여 Figure 1과 같은 입도분포를 지닌 석탄입자를 만들었다. 전체 석탄입자 중에 75 μm 이하인 입자는 전체의 72% 정도이며 75~250 μm는 28%이다. 최대입자크기는 250 μm 이하로 제한하여 CWF 제조를 위한 석탄을 분쇄하였다.

Table 1. Analysis result of coal rank about Proximate, Ultimate and calorific value

	Proximate analysis, wt%				Ultimate analysis, wt% dry base					HHV Kcal/kg
	Moisture	Volatile	Fixed carbon	Ash	C	H	N	S	O	
Lignite	32.95	36.82	27.90	2.34	66.50	4.93	1.03	0.16	23.89	4,448
Sub-bituminous coal	10.33	33.06	48.19	8.42	69.85	4.71	1.15	0.60	14.30	6,465
Bituminous coal	2.40	18.26	72.43	6.91	84.10	4.36	1.05	0.44	2.07	8,596

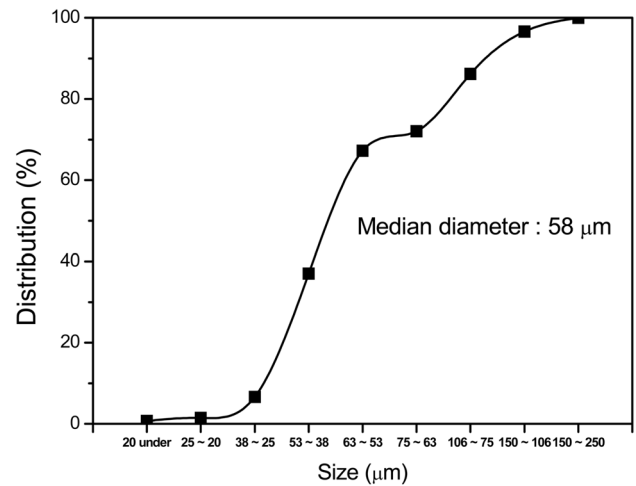


Figure 1. Particle size distribution of raw coal after pulverization.

2.2. CWF 제조

앞서 석탄의 시료 준비 과정을 통해 석탄을 미분쇄하여 시료를 확보한 상태에서 비커에 증류수 110 g을 넣는다. 점도조절하기 위해 첨가한 계면활성제로는 나프탈렌 술폰산염(naphthalene sulfonate water reducer, NSWR)을 사용하였다. 첨가제를 증류수에 넣어 첨가제가 증류수에 잘 녹아 들어갈 때까지 5분 동안 교반한 후 미분쇄된 석탄을 상온(25 °C)에서 3시간 동안 분산시켜서 CWF를 제조하였다.

첨가제에 따른 CWF 제조 특성을 알아보기 위해서 사용한 첨가제는 나프탈렌 술폰산염(naphthalene sulfonate water reducer, NSWR), 도데실벤젠술폰산(dodecylbenzenesulfonic acid 95%, DBA), 폴리나트륨스티렌술폰산염(poly sodium 4 styrenesulfonate, Poly), 나프탈렌 포르말데히드 술폰산염(sulfonate naphthalene formaldehyde, SNF)으로 씨그마알드리치코리아(유)에서 제조된 계면활성제를 사용하였다[15,16].

2.3. 점도 측정

CWF의 유동성을 파악하기 위한 점도 측정은 Brookfield사에서 제조한 DV III Ultra rheometer 회전형 점도계를 사용하였다. 62 스피ن들을 이용하여 1,600 cP 이하의 범위에서 실험을 수행하였고, 연료로서 적합한 유동성을 고려하여 CWF의 고체함유량 기준은 점도 1,000 cP로 하였다.

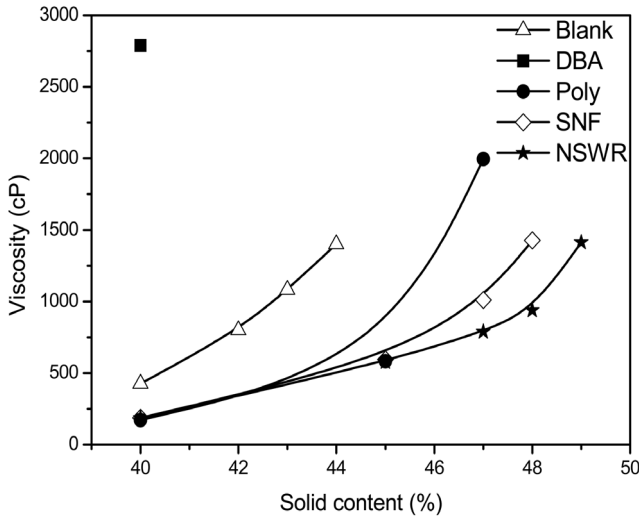


Figure 2. Effect of dispersing agents.

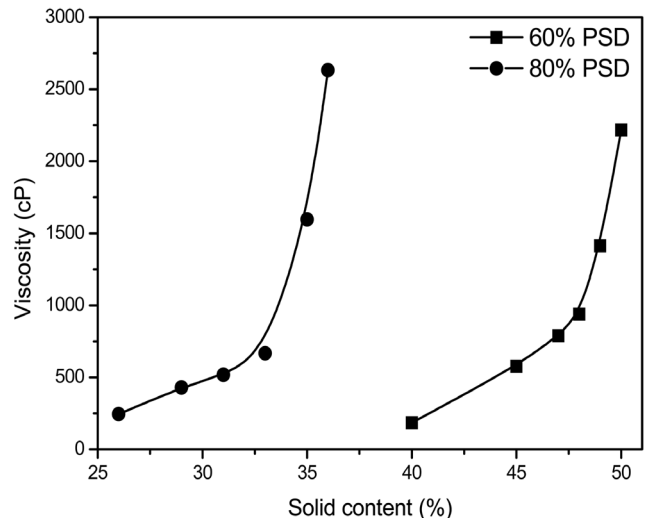


Figure 3. Effect of particle size distribution.

3. 결과 및 고찰

3.1. 첨가제의 영향

Figure 2는 CWF를 만들 때 인도네시아산 갈탄인 키데코탄 (kideco coal)을 이용하여 석탄 입자의 무게비로 고체함유량을 맞추고, 동일한 석탄의 입도분포, 교반시간, 온도(25 °C)에서 CWF를 제조한 후 점도를 측정하는 실험을 수행하여 최적의 계면활성제를 조사하였다.

계면활성제의 양은 석탄 무게의 1 wt%으로 하여 슬러리를 제조 시 첨가하였다. 그 이유는 포화현상에 의해 석탄 입자의 표면적이 제한되어 있기 때문에 석탄 입자에 결합하는 계면활성제의 양보다 더 많은 양을 투입하여도 점도가 더 좋아지지 않기 때문이다[17-19]. 첨가제의 영향을 알아보기 위한 것이므로 그 외에 CWF 제조에 영향을 미치는 조건들인 석탄 종류, 석탄 입자크기, 온도, 교반시간 등은 일정하게 하였다. 본 연구에 사용된 첨가제 중 Figure 2에서 알 수 있듯이 NSWR 첨가제를 사용했을 때 가장 우수한 CWF를 만들 수 있었다.

3.2. 입도분포의 영향

Figure 3은 석탄의 입도분포가 CWF의 농도에 미치는 영향을 살펴보았다. 석탄의 입도분포 시 75 μm를 기준으로 하여 60% 입도분포는 전체 석탄입자 중에 75 μm 이하인 입자는 전체의 60%정도이고, 75~250 μm는 40%으로 맞춘 것이며, 또한, 80% 입도분포는 전체 석탄입자 중에 75 μm 이하인 입자는 전체의 80%정도이고, 75~250 μm는 20% 으로 입도분포하여 이에 따른 CWF의 고체함유량을 평가하였다[20]. 석탄의 입도분포의 영향을 평가하기 위해 석탄의 종류, 첨가제의 종류 및 온도 등은 고정시켰다. 그 결과, 미분쇄의 양이 약 60%으로 조립된 입도분포를 가진 석탄이 같은 점도상에서 더 낮은 고체함유량을 나타냈다. 이는 입자크기가 큰 석탄 입자가 과도하게 많이 혼합하게 되면 작은 입자들과 응집이 이루어져 점성이 높은 슬러리로 변화되는 것으로 판단된다.

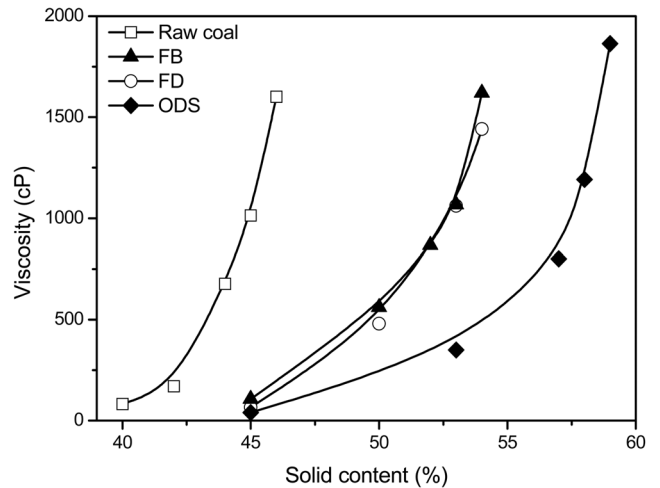


Figure 4. Variation of solid content according to the drying method.

3.3. 건조 방법에 따른 CWF 결과

Figure 4는 앞서 실험한 첨가제와 입도분포의 실험을 바탕으로 하여 인도네시아 갈탄을 대상으로 가장 효과적인 첨가제인 NSWR와 입도분포는 전체 석탄량의 75 μm 이하가 75%가 되는 석탄의 입도분포를 일정하게 고정시킨 후 열풍 건조 방법, 유동층 건조 방법, 유중 건조 방법 등을 통해 수분을 제거시킨 석탄이 각각 원료탄에 비하여 얼마나 더 높은 고체함유량을 가진 CWF를 제조할 수 있는지에 대한 결과이다. 또한, Table 2는 각각의 건조 방법으로 건조된 석탄의 공업분석, 원소분석 및 발열량 분석 결과이다. 열풍 건조 방법과 유동층 건조 방법은 석탄을 건조 과정만 거친 상태로 CWF 제조한 결과 두 방법의 CWF 고체함유량 차이는 1% 이내로 나타났다. 건조된 석탄은 CWF 제조 시 물 분자가 제거된 석탄 기공 속으로 재결합하여 고체함유량의 비율을 감소시킨 것으로 판단된다. 반면에 유중 건조 석탄으로 CWF를 제조했을 때 열풍 건조나 유동층 건조 석탄보다 5% 더 높은 고체함유

Table 2. Analysis result of varying dry method about Proximate, Ultimate and calorific value

	Proximate analysis, wt%				Ultimate analysis, wt% dry base					HHV, Kcal/kg
	Mois-ture	Volatile	Fixed carbon	Ash	C	H	N	S	O	
Raw coal	32.95	36.82	27.90	2.34	66.50	4.93	1.03	0.16	23.89	4,448
FB	10.32	46.62	39.94	3.11	64.59	4.83	1.51	0.48	16.36	5,560
FD	6.61	38.10	41.13	14.16	61.05	4.05	1.08	0.10	19.56	5,537
ODS	5.59	41.91	43.00	9.50	67.87	5.29	1.07	0.16	16.11	6,180

량을 나타냈다. 그 이유는 유증 건조에 사용한 아스팔트가 석탄 내에 존재하는 기공을 막아 주었기 때문에 CWF 제조 시 물 분자와 석탄의 관능기가 결합하는 것을 차단시킨 것으로 판단된다.

3.4. 적외선 분광광도계 분석 결과

Figure 5는 원탄 및 3가지 건조 방법으로 건조된 시료들에 대한 적외선 분광광도계(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 분석 결과를 나타내었다[21, 22]. 건조석탄의 경우 모두 파수가 3,000~3,600 cm⁻¹ 범위 내에서 카르복실기와 히드록실기의 신축진동으로 파장 흡수가 원탄에 비해 다소 낮게 나타난다. 측정 전 모든 샘플을 질소분위기에서 건조시켰기 때문에 수분의 영향은 모두 일정하다고 한다면, 이것은 건조 공정에 의해 석탄의 일부 카르복실기와 히드록실기가 제거되면서 나타나는 결과로 보인다. 이 점을 제외하면 가스 흐름에 의해 건조된 열풍 건조와 유동층 건조 석탄의 스펙트럼은 원탄의 것과 거의 거의 유사하다. 아스팔트를 사용하여 건조한 ODS 석탄의 경우 파수가 2,920~2,850 cm⁻¹ 범위에서 지방족 탄화수소의 신축진동은 원탄의 것보다 높게 나타나는 반면, 1,100~1,030 cm⁻¹ 부근에서 알데하이드기의 신축진동은 낮게 나타난다. 지방족 탄화수소의 신축진동이 높게 나타나는 것은 건조과정 중 사용된 아스팔트 성분에 의한 것으로 보인다.

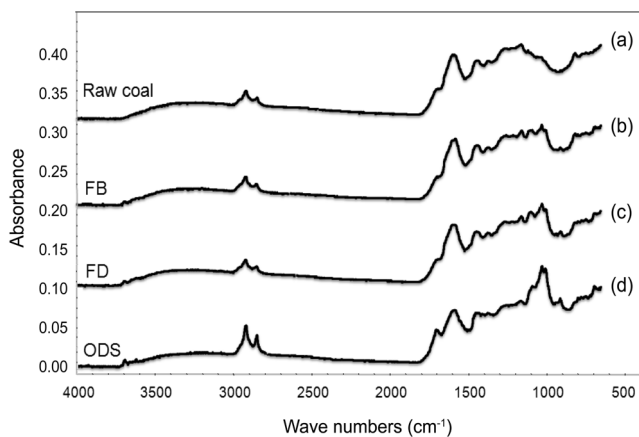


Figure 5. FT-IR spectra result of (a) Raw coal, (b) FB, (c) FD, (d) ODS.

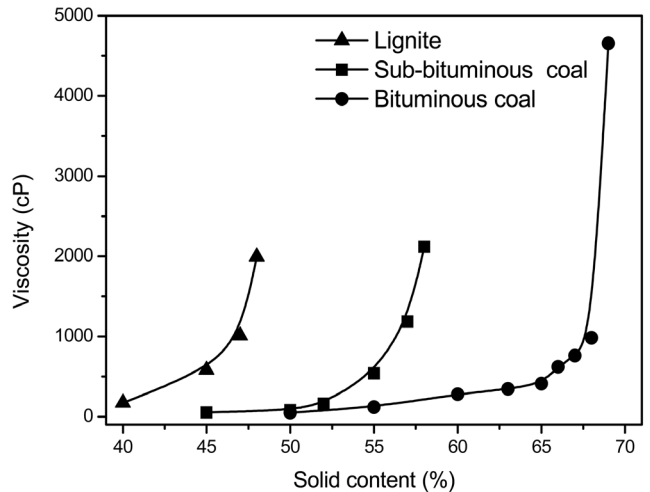


Figure 6. Effect of coal types on CWF viscosity using NSWR as dispersant.

3.5. 석탄 등급의 특성 결과

Figure 6은 건조하지 않은 상태에서 석탄 등급이 다른 3가지 석탄 시료에 대한 CWF를 제조한 결과를 고체함유량에 따라 나타내었다. 석탄의 종류 이외에 다른 조건들, 석탄 입자크기는 1st 조건을 사용하였고, 첨가제는 NSWR을 사용하였으며 온도는 상온(25 °C)으로 하였다. 실험 결과 석탄 등급이 가장 높은 역청탄은 앞서 언급했던 건조 방법을 사용하지 않고 그 자체로도 물과 혼합하여 연료로 사용하기에 적합함을 확인하였다. 반면에, 아역청탄이나 갈탄은 연료로서 활용되기에는 고체함유량이 다소 낮다. 이는 석탄의 등급에 따라서 각각 물리적, 화학적 구조와 산소 함유량, 소수성의 정도가 각기 다르기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 아역청탄이나 갈탄의 경우에는 CWF를 제조하기 전에 석탄 내에 존재하는 수분을 제거하거나 물분자와 결합할 수 있는 관능기 고리를 제거시키는 건조 및 안정화 과정을 거친 후에 사용되어야 함을 알 수 있었다[23].

4. 결론

본 연구에서는 석탄 등급의 차이에 따른 CWF 특성을 살펴 보았으며, 저등급석탄인 인도네시아 갈탄을 이용하여 CWF를 제조하였고, 점도를 측정함으로써 석탄 등급, 첨가제, 석탄의 입도분포 및 건조 방법으로 건조된 석탄이 CWF의 유동성에 미치는 영향을 파악하였다.

석탄 등급에 따라 작게는 10%에서 크게는 20% 정도의 상당한 차이를 나타냈으며, 이러한 결과는 석탄 등급 자체의 물리적, 화학적 물성이 다르기 때문이다.

CWF를 제조할 때 넣는 첨가제를 달리 하여 비교해본 결과 첨가제를 넣지 않은 것과는 점도 1,000 cP를 기준으로 하여 고체함유량을 5%까지 증가시킬 수 있었다.

CWF를 제조할 때 석탄의 입자크기는 전처리 과정을 통하여 75 μm를 통과한 미분쇄 석탄이 전체 석탄 양의 80% 보다는

60% 정도가 되도록 해주는 것이 고체함유량을 보다 더 높게 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

열풍 건조, 유동층 건조 및 유증 건조 방법을 활용한 석탄으로 CWF를 제조하여 실험한 결과, 유증 건조 방법으로 처리된 석탄이 다른 건조 방법에 비해 가장 우수한 CWF를 제조할 수 있었고, 역청탄과 비교하여도 유사한 효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

감사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업 연구과제(B3-2423-01)로 수행한 결과입니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Chen, P., "Study on Integrated Classification System for Chinese Coal," *Fuel Proc. Technol.*, **62**, 77-87 (2000).
- Li, S., Tang, D., Xu, H., and Yang, Z., "Advanced Characterization of Physical Properties of Coals with Different Coal Structures by Nuclear Magnetic Resonance and X-ray Computed Tomography," *Comput. Geo.*, **48**, 220-227 (2012).
- Bielowicz, B., "A new Technological Classification of Low-rank Coal on the Basis of Polish Deposits," *Fuel Proc. Technol.*, **96**, 497-510 (2012).
- Umar, D. F., Usui, H., Komoda, Y., and Alim, M., "Effect of Dispersing and Stabilizing Additives on Rheological Characteristics of the Upgraded Brown Coal Water Mixture," *Fuel Proc. Technol.*, **90**, 611-615 (2009).
- Boylu, F., Dincer, H., and Atesok, G., "The Effect of Carboxymethyl Cellulose (CMC) on the Stability of Coal-water Slurries," *Fuel Proc. Technol.*, **84**, 315-319 (2005).
- Ahmed, S. F., and Hasan, A. R., "Rheology of Low-rank Coal-water Slurries at Both High and Low Shear Rates," *Fuel Proc. Technol.*, **72**, 763-769 (1993).
- Fedir, W., Stanley, R., Siemon, E., and Dennis, E., "Rheology of Victorian Brown Coal Slurries," *Fuel Proc. Technol.*, **66**, 1299-1304 (1987).
- Shukla, S. C., Kukade, S., Mandal, S. K., and Kundu, G., "Coal-oil-water Multiphase Fuel," *Fuel Proc. Technol.*, **87**, 3428-3432 (2008).
- Aktas, Z., and Woodburn, E. T., "Effect of Addition of Surface Active Agent on the Viscosity of a High Concentration Slurry of a Low-rank British Coal in Water," *Fuel Proc. Technol.*, **62**, 1-15 (2000).
- Kim, S. D., Lee, S. H., Rhim, Y. J., Choi, H. K., Lim, J. H., Chun, D. H., and Yoo, J. H., "Dry Characteristic of High Moisture Coal Using a Flash Dryer," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 106-111 (2012).
- Zhenfu, L., and Qingru, C., "Dry beneficiation Technology of Coal with an Air Dense-medium Fluidized Bed," *Int. J. Miner. Proc.*, **63**, 167-175 (2001).
- Kim, H. S., Matsushita, Y., Oomori, M., Harada, T., Miyawaki, J., Yoon, S. H., and Mochida, I., "Fluidized Bed Drying of Loy Yang Brown Coal with Variation of Temperature, Relative Humidity, Fluidization Velocity and Formulation of its Drying Rate," *Fuel Proc. Technol.*, **105**, 415-424 (2013).
- Umar, D. F., Usui, H., and Daulay, B., "Change of Combustion Characteristics of Indonesian Low Rank Coal due to Upgraded Brown Coal Process," *Fuel Proc. Technol.*, **87**, 1007-1011 (2006).
- Roh, N. S., Shin, D. H., Kim, D. C., and Kim, J. D., "Rheological Behaviour of Coal-water Mixtures," *Fuel Proc. Technol.*, **74**, 1220-1225 (1995).
- Boylu, F., Dincer, H., and Atesok, G., "Effect of Chemicals on the Viscosity and Stability of Coal-water Slurries," *Int. J. Miner. Proc.*, **70**, 41-51 (2003).
- Qiu, X. Q., Zhou, M. S., Yang D. G., Lou, H. M., Ouyang, X. P., and Pang, Y. X., "Evaluation of Sulphonated Acetone-Formaldehyde (SAF) Used in Coal Water Slurries Prepared from Different Coals," *Fuel Proc. Technol.*, **86**, 1439-1445 (2007).
- Ma, S., Zhao, P., Guo, Y., Zhong, L., and Wang, Y., "Synthesis, Characterization and Application of Polycarboxylate Additive for Coal Water Slurry," *Fuel Proc. Technol.*, **111**, 648-652 (2013).
- Das, D., Dash, U., Meher, J., and Misra, P. K., "Improving Stability of Concentrated Coal-water Slurry Using Mixture of a Natural and Synthetic Surfactants," *Fuel Proc. Technol.*, **113**, 41-51 (2013).
- Aktas, Z., and Woodburn, E. T., "Effect of Addition of Surface Active Agent on the Viscosity of a High Concentration Slurry of a Low-rank British Coal in Water," *Fuel Proc. Technol.*, **62**, 1-15 (2000).
- Boylu, F., Dincer, H., and Atesok, G., "Effect of Coal Particle Size Distribution, Volume Fraction and Rank on the Rheology of Coal-water Slurries," *Fuel Proc. Technol.*, **85**, 241-250 (2004).
- Sonibare, O. O., Haeger, T., and Foley, S. F., "Structural Characterization of Nigerian Coals by X-ray Diffraction, Raman and FTIR Spectroscopy," *Fuel Proc. Technol.*, **35**, 5347-5353 (2010).
- Gezici, O., Demir, I., Demircan, A., Ünlü, N., and Karaarslan, M., "Subtractive-FTIR Spectroscopy to Characterize Organic Matter in Lignite Samples from Different Depths," *Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, **96**, 63-69 (2012).
- Robertson, S. D., Cunliffe, F., Fowler, C. S., and Richmond, I. J., "Rapid Measure of Moisture in Coal and Total Solids in Coal Slurries by Low-resolution Proton Nuclear Magnetic Resonance," *Fuel Proc. Technol.*, **58**, 770-774 (1979).