

용융 NaOH 침출법으로 처리한 석탄의 연소특성 변화

이시훈[†] · 손응권

한국에너지기술연구소
(1993년 10월 26일 접수, 1994년 3월 11일 채택)

Changes in Combustion Characteristics of Coals after Treatment with Molten Caustic Leaching

Si-Hyun Lee[†] and Eung-Kwon Shon

Korea Institute of Energy Research
(Received 26 October 1993; accepted 11 March 1994)

요 약

용융 NaOH 침출법을 이용하여 국내무연탄인 장성탄에 대하여 회분제거를 목적으로 침출온도, NaOH/석탄비, 입자크기 등을 변화시켜 실험하였으며 처리후 탄의 회분제거특성과 연소온도변화 그리고 연소속도변화 등을 열천칭을 이용하여 고찰하였다. 또한 침출온도 390°C, NaOH/석탄비 4에서 유연탄과 수입무연탄을 대상으로 실험하여 비교하였다. 장성탄의 회분제거율은 64-88%를 보였으며 처리탄의 연소온도는 최대연소온도를 기준으로 원탄에 비해 약 150°C 낮아져 유연탄과 유사한 연소온도 범위를 갖게 되는 것을 알 수 있었다. 처리후 탄의 입자크기, 표면적을 측정하였으며 등급을 나타내는 VM/FC를 계산하여 처리후 탄의 연소온도변화와의 관계에 대해 간략히 논하였다.

Abstract—Korean anthracite, JangSung coal, has been treated with molten caustic leaching using several reaction temperatures, NaOH/coal ratios and particle sizes of raw coals. Ash removal rates, variations in combustion temperatures and combustion rates after treatment were investigated by using TGA(Thermogravimetric Analyser). Results for a typical bituminous coal and a foreign anthracite at a fixed condition of 390°C, NaOH/coal ratio of 4 were also compared with that for a JangSung coal. It had been found for JangSung coal that the ash removal rates were 64-88% and the combustion peak temperature lowered about 150°C after treatment so that the combustion range of treated coal became similar to that of bituminous coal. Variations in particle size, surface area after treatment were measured and the ratio of volatile matter to fixed carbon(VM/FC) representing coal rank were calculated. The relationship between VM/FC ratio and the variations in combustion temperatures after treatment was discussed briefly.

1. 서 론

석탄으로부터 황성분 및 무기물을 제거하는 방법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 구별되고 있다[1-3]. 최근에는 미생물을 이용한 탈황공정이 연구되고

있는데 국내에서도 황산화 박테리아를 이용한 탈황공정[4, 5]과 물리적 방법으로는 기름응집법에 의한 탈황공정이 연구되어 발표된 바 있으나[6] 아직 화학적 처리에 의한 방법은 소개되지 않았다.

각각의 공정이 모두 장·단점을 갖고 있다. 화학적

처리하는 공정이 고온 또는 고압에서 수행되고 사용하는 화학약품으로 인해 장치가 부식될 가능성이 크다는 단점을 갖고 있어 물리적 방법에 비해 비경제적으로 알려져 있다. 그러나 물리적 방법 역시 황성분 및 무기물 제거율, 그리고 처리후 석탄의 회수율이 상대적으로 낮기 때문에 황함량이나 무기물 함량이 많은 석탄에 대해서는 비효율적이라는 단점을 갖고 있다.

국내무연탄은 황함량 보다는 무기물의 함량이 문제가 되고 있다. 적게는 10%에서 많게는 70%까지의 무기물 함량을 보이고 있어 평균 10-20%의 무기물 함량을 갖는 유연탄과 비교할 때 대조적이다. 따라서 국내무연탄의 품위를 향상시키기 위해서는 보다 많은 무기물을 제거하는데 중점을 두어야 하며 이를 위해서는 무기물 제거율이 높은 화학적 처리를 연구하는 것이 바람직하다고 판단된다.

화학적 처리방법 역시 지금까지 발표된 종류는 매우 많다. 이들중에서 본 연구에서 다루게 될 용융 NaOH를 이용한 침출방법은 이미 1965년에 발표된 방법으로써 [7] 처리후 석탄의 특성이 연료로서 사용하기 어려운 정도로 심하게 변하는 경우가 있다거나 처리후 석탄에 Na가 잔존하여 보일러에 사용시 fouling 현상을 일으킬 수 있는 등 문제가 있는 것으로 알려져 있다[1]. 그러나 무기물 제거율 및 황성분 제거율이 각각 95%, 90%로 높고 처리후 석탄의 표면적이 크게 증가하여 폐수처리용 및 중금속제거용으로 사용될 수 있으며 탈황장치 및 집진설비에 소요되는 경비와 비교하여 볼 때 발전용량 500 MWe 이하에서는 기존의 미분탄 연소 보일러에 대해 경쟁력이 있는 공정으로 판단되어 최근에 새로이 연구되고 있는 방법이다[8-12].

용융 NaOH로 처리후 석탄의 특성변화에 대해서는 아직까지 연구된 예가 많지 않다. 물리적으로는 표면적이 증가되며 화학적으로는 carbon aromaticity와 연소반응성이 증가된다는 연구결과가 발표된 바 있으나 [11, 12] 이러한 변화의 구체적 메커니즘에 대해서는 아직 밝혀지지 않은 상태이다.

본 연구에서는 국내무연탄인 장성탄을 대상으로 용융 NaOH를 이용하여 침출온도, 반응물의 조성비 등 침출 조건을 변화시켜 무기물 제거특성과 입도분포 변화 등을 고찰하였으며 제거후 연소특성 변화를 열천칭(TGA : Thermogravimetric Analyser)을 이용하여 고찰하였다. 국내무연탄의 처리후 특성변화정도를 비교하기 위하여 유연탄과 수입무연탄을 비교탄으로 실험하였다. 본 연구에서는 처리후 석탄의 물리적 및 화학적 변화에 대한 원인규명 보다는 최근 석탄 청정화공정으로 새로이 연구되고 있는 본 방법을 국내무연탄에 도입하여 여러 가지 특성변화를 관측함으로써 국내탄에의 적용 가능

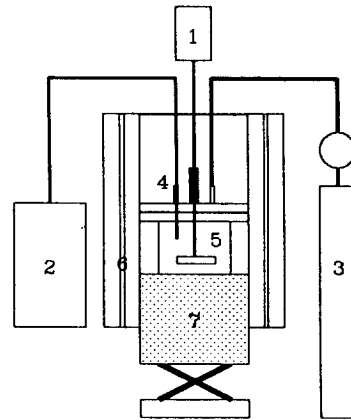


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- 1. Variable speed motor
- 2. Temperature controller
- 3. Nitrogen
- 4. Thermocouple
- 5. Reactor
- 6. IR Heat source
- 7. Refractory

성을 시험하는 목적으로 연구를 수행하였다.

2. 실 험

사용한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 침출에 사용한 반응기는 내식성과 내열성을 감안하여 SUS 316 L로 제작하였으며 직경 8 cm, 높이 8 cm로 약 400 ml 크기로 제작하였다. 가열은 1000℃ 까지 승온이 가능한 IR furnace로 하였고 10℃/min로 침출온도까지 승온한 후 동일온도에서 1시간 체류한 뒤 fan으로 강제 송풍하여 냉각을 빠르게 하였다.

침출온도는 350℃, 390℃, 490℃의 세 온도를 선정하였으며 여기에서의 온도는 실제 시료의 온도이다. 온도선정 근거는, NaOH의 용융온도가 320℃이므로 이 온도 이상에서 선택을 하였으며 지금까지 보고된 연구 결과에서 주로 350-400℃에서 1-2시간 반응시키는 것을 침출조건으로 하고 있는데 주로 390℃를 택하고 있어 [11] 350℃와 390℃를 택하였고 온도영향을 고찰하기 위하여 490℃를 택하여 실험하였다. 지금까지의 연구 결과중에는 침출온도를 250℃로 하여 1차 처리한 뒤 390℃까지 빠르게 승온하면 황성분 제거율이 높아진다는 보고가 있으나[10] 본 연구에서는 황성분보다는 무기물의 제거에 목적이 있으므로 2단계 처리는 수행하지 않았다. NaOH/석탄비는 석탄시료의 무게 15-20 g을 기준으로 2-5까지 변화시켰으며 반응중에는 속도가변모터를 이용하여 50 rpm 정도로 약하게 교반하였다.

반응중에 석탄이 연소되는 것을 방지하기 위하여 질소를 2 l/min의 양으로 주입하였다. 반응종료후 냉각된

Table 1. Proximate analysis and calorific values of raw coals

Coal	Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	Calorific value(kcal/kg)
JangSung	3.01	5.82	55.2	36.1	4710
ULAN	2.4	30.6	51.3	15.8	6886
Imported anthracite	1.51	8.58	64.31	25.6	5818

air dry basis, weight percent

Table 2. Residual ash contents of sample coals after chemical cleaning by molten caustic leaching(MCL)

JangSung Temperature(°C)	NaOH/Coal			
	2	3	4	5
350	16.9	8.1	7.5	8.1
390	11.8	6.5	6.3	6.4
490	6.3	7.5	6.2	8.0
ULAN(390°C, NaOH/Coal=4)	: 0.76			
Imported anthracite(390°C, NaOH/Coal=4)	: 6.1			

시료를 0.5l의 증류수로 10분씩 3회 세정하였으며 세정후 석탄에 잔존하는 Na를 제거하기 위하여 산(0.5% 염산)으로 10분간 처리하였다. 산처리후 역시 0.5l의 증류수로 10분씩 3회 세정하였고 여과후 처리된 시료를 50°C의 오븐에서 12시간 건조시켰다.

건조후 시료를 TGA를 이용하여 연소특성을 측정하였다. 사용한 TGA는 SETARAM model TGDTA92이다. TGA를 이용한 석탄의 연소특성 분석은 크게 두 가지 방법이 있다. 비등온분석과 등온분석이 그 것인데 등온분석은 일정온도에서의 석탄 또는 촉의 전환속도 및 반응성을 비교하기 위한 실험방법이며[13, 14] 비등온분석은 주로 착화온도 및 최대연소온도 등과 같은 연소특성을 찾기 위해서 수행하는 방법이다[15, 16].

일반적으로 TGA를 이용한 비등온분석에서 열적 특성인 burning profile에 영향을 미치는 인자는 시료무게, 시료입도, 분위기 가스유량, 가열속도 등이며 burning profile의 형태를 변화시키지 않는 조건을 실험적으로 선정하여 분석하게 된다[16, 17]. 본 연구에서도 역시 최적의 분석조건을 실험적으로 정하였으며 시료무게는 8-10 mg을, 입도는 일반적으로 석탄분석에 사용하는 75 µm 이하를 사용하였고 공기유량은 70 ml/min, 그리고 가열속도는 10°C/min로 1000°C 까지 승온하여 분석하였다.

원탄 및 처리탄 촉의 반응성을 비교하기 위한 등온분석은 박 등[14]이 사용한 방법에 따라 TGA에서 시료를 처리하여 500°C에서 실험하였다. TGA를 이용한 석탄의 연소반응성 비교는 유연탄이나 갈탄 등의 연소속도가 500°C 부근에서 최대치를 보이기 때문에 주로

이 온도를 택하여 비교하고 있으며[13, 14] 박 등[14]은 연소온도가 높은 국내무연탄을 이 온도에서 측정하여 연소속도를 비교한 바 있다. 물론 500-650°C 범위의 여러 온도에서 연소속도를 측정하여 활성화에너지 및 빈도인자를 계산하여 비교하기도 하지만 이는 본 연구의 목적이 아니다.

국내무연탄중에서는 현재 생산이 비교적 활발히 되고 있는 장성탄을 선정하였다. 비교탄으로는, 유연탄중에서는 호주의 ULAN탄을, 그리고 수입무연탄중에서는 미국무연탄을 선정하였다. 본 논문에서는 이들을 각각 장성탄, ULAN탄, 수입무연탄으로 명명하기로 한다. 이들의 공업분석결과와 발열량 측정결과를 Table 1에 나타내었다. ASTM D388의 석탄분류기준[DMMF(Dry Mineral Matter Free) basis]에 따르면 국내무연탄은 anthracite, 수입무연탄은 semi-anthracite 등급이며 ULAN탄은 유연탄(high volatile A bituminous coal) 등급이다 [18].

비교탄들인 ULAN탄과 수입무연탄의 처리는 일반적으로 알칼리 침출공정에서 주로 사용하는 온도인 390°C와 NaOH/석탄비 4로 처리하였으며[10, 11] ULAN탄은 화력발전소에서 분쇄기를 거쳐 보일러에 투입되는 과정에서 사이클론을 이용하여 채취한 미분탄(75 µm 이하 80% 기준)을 사용하였고 장성탄과 수입무연탄은 원탄을 75 µm 이하로 분쇄하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 무기물 제거특성

Table 2에 장성탄을 대상으로 침출온도와 NaOH/석탄비를 변화시켜 실험한 결과와 비교탄들의 처리후 회분 함량변화를 나타내었다. Table 2의 회분함량은 TGA를 이용하여 동일시료를 3회 이상 반복 측정한 평균값이다. Table 2에서 보는 바와 같이 장성탄의 경우 침출온도가 높을수록 전반적으로 잔여회분량이 적어 원탄으로부터의 무기물 제거율이 높음을 알 수 있다. 그러나 시료의 조성비 변화 실험결과를 보면 NaOH/석탄비를 5로 하여 많은 양의 NaOH를 사용한 경우가 NaOH/석탄비 4의 결과에 비해 잔여회분량이 많이 남아있음을 알 수 있다.

이러한 실험결과는 수차례의 반복실험에 의해 재현성이 확인된 실험결과이며 침출제로 NaOH/KOH를 사용한 Majchrowicz 등[12]의 연구결과에서 침출제/석탄비를 5로 하는 경우 잔여회분이 상대적으로 많아지는 결과를 얻게 된 것과 같이 NaOH를 지나치게 많이 사용하면 동일세정조건에서 처리후 시료에 Na가 잔존하기 때문에 나타난 현상으로 판단된다.

침출온도 390°C, NaOH/석탄비 4로 ULAN탄과 수입 무연탄을 처리한 결과를 보면 역시 무기물함량이 적은 ULAN탄이 처리후 잔여회분이 평균 0.7-0.8%로 극히 적게 남아있음을 알 수 있다. Table 1과 2의 회분함량으로부터 처리후 제거된 무기물량을 구하고 이로부터 각각의 무기물 제거율을 계산하여 보면 장성탄은 64-88%, ULAN탄의 경우에는 약 96%, 수입무연탄은 약 81%가 된다. ULAN탄의 경우 무기물 제거율 96%는 비록 실험실적으로 얻어진 결과이나 유연탄의 경우에는 거의 전량의 무기물을 제거할 수 있음을 의미하며 390°C, 조성비 4의 동일조건에서 장성탄으로부터의 무기물 제거율이 약 88%로 계산되므로 수입무연탄에 비해서는 높게 나타나고 있다.

또한 화학적 처리방법은 일반적으로 물리적 방법에 비해 석탄의 회수율이 높은 것으로 알려져 있는데[1] 장성탄 시료 15g을 기준으로 할 때 처리후 시료는 8-9g을 회수하였으며 처리조건중에서 비교적 많은 양의 회분을 제거하는 경우를 대상으로 했을 때 처리후 잔여회분량을 평균 6.5%로 가정하여 계산하여 보면 석탄 회수율은 80% 이상임을 알 수 있었다.

3-2. 연소특성

연소특성은 가장 대표적인 것이 연소온도이다. TGA를 이용하여 측정하는 특성연소온도는 연소시작온도(IT : Initiation Temperature), 최대연소온도(PT : Peak Temperature), 최종연소온도(BT : Burn-out Temperature) 등 3가지이다. DTG profile로부터 최대연소온도는 연소속도가 최대인 온도를 의미하며 연소시작온도와 최종연소온도는 일반적으로 1%/min의 변화를 기준으로 시작점과 끝점을 찾게 된다[16].

비교 대상인 세 종류 탄에 대하여 처리후 연소온도 변화를 고찰하였다. 역시 동일한 조건(침출온도 390°C, NaOH/석탄비 4)에서 처리한 후 DTG profile(burning profile)을 원탄의 것과 함께 Fig. 2에 비교하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 ULAN탄은 원탄과 처리탄이 연소온도 변화가 거의 없어 burning profile이 유사한 형태를 보이며 최대연소온도, PT가 거의 같은 것을 알 수 있는데 Norton[11]의 연구결과와 같이 이 온도에서의 처리탄의 연소속도가 약간 증가하는 정도로 변화된 것을

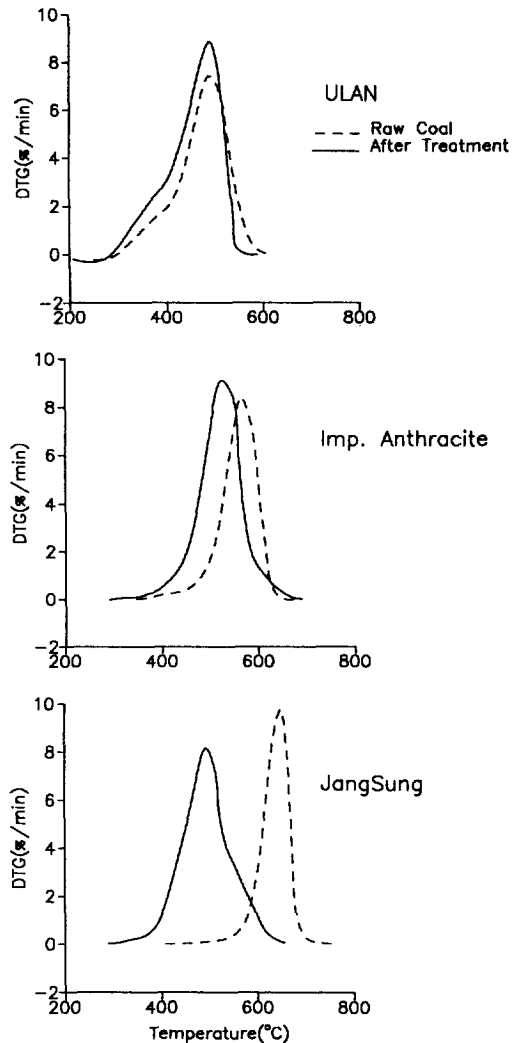


Fig. 2. Burning profiles of raw and MCL treated(390°C, NaOH/coal of 4) coals.

알 수 있다. 수입무연탄은 처리후 탄의 연소온도가 원탄에 비해 약간 낮아지기는 하나 장성탄의 변화와 비교하면 변화폭이 작다. 결과적으로 장성탄 처리탄의 burning profile은 유연탄인 ULAN탄과 형태는 다르나 유사한 연소온도 범위를 갖는 것을 알 수 있다.

Table 3에 침출온도 및 NaOH/석탄비의 변화에 따른 장성탄 처리탄의 연소온도 변화와 비교탄들의 처리후 연소온도 변화를 나타내었다. 침출온도 390°C, NaOH/석탄비 4의 동일조건에서 세 시료탄의 처리후 연소온도 변화를 비교하여 보면 장성탄의 경우 IT는 182°C, PT는 148°C가 변화하였으며 BT는 약 78°C가 변화하였다. 다른 특성온도에 비해 BT가 작게 변하는 것은 역시 무연탄의

Table 3. Characteristic combustion temperatures for raw and MCL treated coals

Coal	Leaching temperature(°C)	NaOH/Coal	Combustion temperature(°C)			
			IT	PT	BT	
Raw coal						
JangSung			568.4	641.0	683.5	
ULAN			349.9	490.8	568.1	
Imported anthracite			475.4	566.1	624.8	
Treated						
JangSung	350	2	446.2	597.7	646.0	
		3	412.9	510.6	622.6	
		4	412.9	500.9	638.7	
		5	429.7	535.1	630.6	
		390	2	404.5	517.2	622.4
	3	394.9	501.3	596.9		
	4	386.3	493.0	605.2		
	5	376.3	485.7	597.0		
	490	2	370.2	443.7	564.0	
	3	378.2	442.9	572.2		
	4	377.8	443.6	563.2		
	5	379.1	451.2	572.7		
	ULAN	390	4	321.1	490.1	545.9
	Imported anthracite	390	4	422.6	527.2	615.0

IT: Initiation Temperature
 PT: Peak Temperature
 BT: Burn-out Temperature

성질이 약간은 남아 있다는 것을 의미하며 이러한 이유로 Fig. 2에서 보듯이 burning profile이 유연탄과는 달리 뒷부분이 길게 늘어지는 형태를 갖는다. 이에 비해 유연탄인 ULAN탄은 PT는 차이가 없게 나타나고 있으며 IT와 BT가 각각 22°C, 29°C 가 변하여 변화의 정도가 작다. 수입무연탄 역시 ULAN탄보다는 변화정도가 크나 장성탄에 비해서는 작아서 IT, PT, BT가 각각 53°C, 39°C, 10°C 정도 변하고 있다.

결과적으로 장성탄 처리탄의 특성연소온도의 변화가 큰 것을 알 수 있는데 이 또한 침출조건에 따라서도 다르게 나타나고 있다. 침출조건중에서 침출온도는 burning profile에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. NaOH/석탄비 4에서 침출온도에 따른 장성탄 처리탄의 burning profile을 Fig. 3에 나타내었다. 침출온도 350°C의 결과는 Table 3에서 보는 바와 같이 PT가 390°C의 결과와 유사하므로 표현을 간단히 하기 위해 제외하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 침출온도 490°C에서 처리한 탄의 burning profile은 연소 peak이 두개로 분리되면서 390°C에서 처리한 탄에 비해 낮아지는 것을 볼 수 있다.

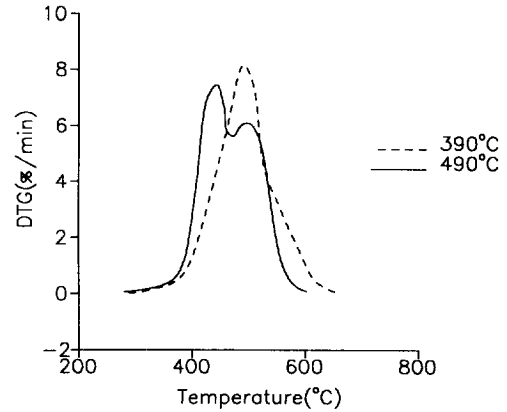


Fig. 3. Burning profiles of JangSung coal after chemical cleaning by MCL with different temperatures at a NaOH/coal ratio of 4.

이러한 현상은 NaOH/석탄 비(2-5)에는 관계없이 침출 온도 490°C에서 동일하게 나타난 현상이다.

석탄시료의 TGA 분석에서 Fig. 3에서와 같이 DTG profile이 넓어지거나 peak이 두 개로 분리되는 현상에 대한 설명은 Morgan 등[16]의 연구 예를 들 수 있다. Morgan 등[16]에 의하면 DTG profile에서 peak이 두 개로 분리되는 경우는 입자크기가 큰 시료가 혼입되어 있거나 석탄의 마세랄 즉, 석탄의 구성성분인 비트리나이트와 인어티나이트의 연소온도가 서로 달라서 이들의 함량이 유사하게 분포되어 있는 경우에 나타날 수 있는 현상이다. 그러나 뒤에서 밝혀졌지만 본 연구에서 사용한 석탄 및 처리탄 시료들은 75 µm 이하가 대부분인 미분탄이므로 입도차이에 의한 peak의 분리는 아니다. 또한 구성성분인 마세랄 역시 비트리나이트 반사율(vitrinite reflectance)과 raman spectroscopy를 이용하여 측정된 결과 장성탄 원탄과 처리탄이 차이가 없게 나타나고 있어 마세랄의 변화에 의한 것도 아님을 알 수 있었다.

석탄의 연소온도가 변하는 것은 석탄의 물리적 또는 화학적 변화에 기인한다. 물리적으로는 입자크기나 표면적의 변화를 의미하며 화학적으로는 탄소의 배합구조 변화에 따른 석탄의 유기구조(coal organic matrix)의 변화를 의미한다. NaOH/KOH 혼합염을 침출제로 사용하여 유연탄을 대상으로 실험한 Majchrowicz 등[12]에 의하면 침출온도 360°C에서부터 석탄의 표면이 매우 거칠어지면서 입자가 쉽게 부서져 작아진다고 하였는데 이는 물리적 변화이다. 또한 처리후 석탄의 탄소성분 분석결과 방향족 탄소가 증가되어 석탄의 carbon aromaticity가 증가된다고 보고하고 있는데 이는 화학적

Table 4. Proximate analysis and calorific values of typical sample coals after chemical cleaning by MCL

	JangSung (390.3) ^a	JangSung (390.4)	ULAN (390.4)	Imported anthracite (390.4)
Moisture	2.85	4.01	5.61	1.98
Volatile matter	4.66	8.2	27.88	8.13
Ash	6.71	5.84	0.07	4.26
Fixed carbon	85.78	81.95	66.44	85.63
Calorific value (kcal/kg)	7178	7073	7526	7765

a: (Leaching Temperature, NaOH/Coal)

변화를 나타낸다.

또한 Majchrowicz 등[12]은 본 연구결과와 유사하게 처리후 탄의 연소온도가 70-80°C 정도 낮아지는 결과를 얻었는데 이에 대해서 이들은 입자크기가 작아지고 표면적이 커지는 물리적 변화를 원인으로 제시하고 있다. 왜냐하면 이들의 결과중에서 화학적 변화인 aromaticity의 증가는 aromaticity가 석탄의 등급에 따라서 증가하며[3] 등급이 높으면 연소온도 역시 높은 것이 일반적이므로 오히려 연소온도를 높이는 경향을 보이기 때문에 연소온도가 낮아지는 것을 aromaticity의 증가로는 설명할 수 없기 때문이다.

뒤의 입도변화 결과에서 보이겠지만 장성탄 처리후 입자크기는 유연탄 처리결과와는 달리 원탄에 비해 커지는 것을 알 수 있었는데, 따라서 장성탄 처리탄의 연소온도가 낮아지는 것은 입자크기나 표면적과 관련된 물리적 변화보다는 화학적 변화에 기인하는 것으로 판단되며 이를 확인하기 위하여 석탄의 등급과 관계가 있는 VM/FC 즉, 휘발분과 고정탄소의 비(dry mineral matter free basis로 계산된 값)를 비교하였다. 일반적으로 등급이 높으면 VM/FC는 감소하는 것으로 알려져 있다[15].

이를 위해 우선 Table 4에 장성탄 처리탄중에서 전형적인 두 가지 시료와 비교탄들(ULAN탄, 수입무연탄)에 대한 공업분석 및 발열량 측정결과를 나타내었다. Table 1과 비교하여 보면 처리탄들은 모두 무기물감소로 인해 고정탄소가 크게 증가하고 발열량이 역시 크게 증가한다. 장성탄의 경우 회분율이 약 5-7%로 감소하고 고정탄소가 81-86%로, 그리고 발열량이 7073-7178 kcal/kg으로 증가하는 것은 결국 국내탄의 고품위화를 이룬 것이며 이외에도 착화온도가 크게 낮아져서 국내탄의 가장 큰 문제점인 착화의 어려움도 해소할 수 있게 되었다.

Table 1과 4에서의 각 탄의 휘발분과 고정탄소값을 이용하여 VM/FC를 계산하여 비교하면 다음 Table 5와

Table 5. Calculated ratio of volatile matter to fixed carbon (VM/FC) representing coal rank for raw and MCL treated(390°C, NaOH/Coal ratio of 4) coals

Coal	VM/FC	
	Raw	Treat
JangSung	0.0504	0.093
ULAN	0.565	0.418
Imported anthracite	0.0967	0.088

같다. Table 5에서 보는 바와 같이 장성탄의 경우에는 처리후 VM/FC가 증가하여 등급이 낮아지는 방향으로 변한 것을 알 수 있으며 유연탄과 수입무연탄의 경우에는 처리후 VM/FC가 작아져서 Majchrowicz 등[12]의 결과와 같이 등급이 높아지는 경향을 보이고 있다. 결국 장성탄의 경우 연소온도가 낮아지는 것은 입자와 관련된 물리적 변화보다는 화학적 변화가 지배적이었음을 보여주는 결과이다.

따라서 Fig. 3에서 보는 바와 같이 490°C 처리탄의 burning profile중 두번째 peak 온도가 침출온도 390°C 처리탄의 peak 온도와 거의 일치하며 첫번째 peak 온도는 이보다 매우 낮은 온도에서 나타나는 것은 이러한 변화정도의 온도에 대한 의존성이 큰 것을 의미하는데 온도가 높으면 침출제의 용융상태에서의 흐름성이 증가하여 기공으로의 침투와 석탄과의 접촉이 보다 원활해지기 때문으로 판단된다.

Fig. 4에 각 시료탄들에 대하여 TGA에서 수행한 500°C 등온연소실험결과 시간에 따른 전환율의 변화를 비교하였다. 여기서 전환율은 시료탄중의 수분, 휘발분, 회분을 제외한 가연성분중에서 특정시간에 연소된 분율을 의미한다. 원탄의 결과에서는 국내무연탄인 장성탄 결과와 수입무연탄, ULAN탄의 결과가 큰 차이를 보이고 있는데 장성탄의 연소시작온도 IT가 약 570°C 라는 것을 고려하면 큰 차이를 보일 수밖에 없다. 그러나 처리탄의 결과는 반응초반에는 세 탄이 모두 유사한 전환율을 보이며 후반에(2000초 이후) 장성탄 및 수입무연탄의 전환율이 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이는 앞의 Fig. 3에서 장성탄 처리탄의 burning profile의 뒷부분이 늘어지는 현상과 같은 현상이다. 결과적으로 장성탄 처리후 시간에 따른 전환율이 크게 높아져 반응성이 증가됨을 알 수 있는데 실제로 Fig. 4의 전환율 결과로부터 최대반응성(maximum reactivity)을 계산하여 비교하였다. 최대반응성 R은 다음과 같이 계산된다 [19].

$$R = (1/W_0)(dW/dt)_{max} \quad (1)$$

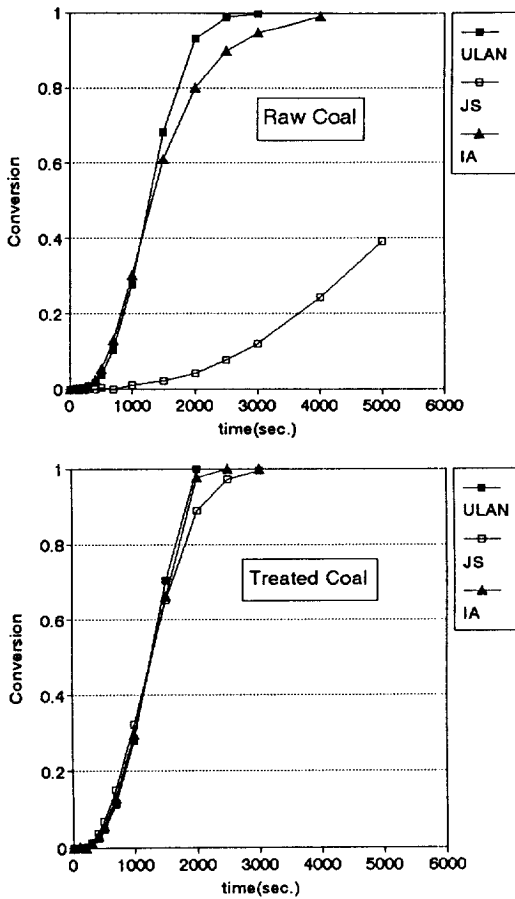


Fig. 4. Conversion of raw and MCL treated coal chars with various reaction times at 500°C(JS: JangSung, IA: Imported Anthracite).

Table 6. Maximum reactivity for raw and MCL treated (390°C, NaOH/Coal ratio of 4) coals at 500 °C

Coal	Maximum reactivity(h ⁻¹)	
	Raw	Treat
JangSung	0.587	2.43
ULAN	3.065	3.407
Imported anthracite	2.304	2.922

여기서 R은 500°C에서 시료의 최대반응속도(mg/hr/mg)이며 W₀는 가연성분의 양(mg, 수분, 휘발분, 회분을 제외한 양), 그리고 (dW/dt)_{max}는 최대연소속도(mg h⁻¹)이다. Table 6에 세 가지 시료탄에 대하여 원탄과 처리탄의 최대반응성 계산 결과를 비교하였다. Table 6에서 보는 바와 같이 원탄의 경우에는 장성탄의 반응

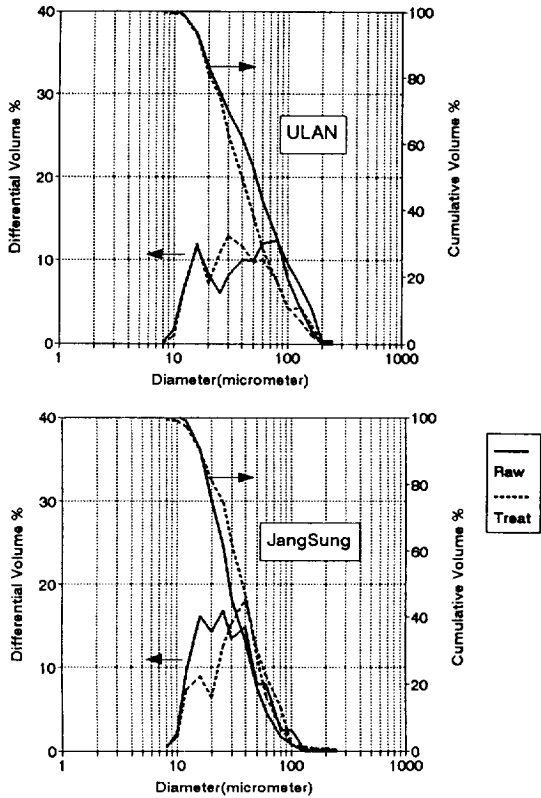


Fig. 5. Variations of particle size distribution of ULAN and JangSung coal before and after chemical cleaning by MCL at 390°C and NaOH/coal ratio of 4.

성이 비교가 안 될 정도로 크게 작아지거나 처리탄의 경우에는, 물론 유연탄인 ULAN탄을 앞서지는 못하지만, 반응성이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

3-3. 입도분포 변화

본 연구에서 사용한 석탄시료중에서 장성탄과 ULAN탄 원탄의 입도분포 및 이들 탄의 처리후 입도분포를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 coulter counter의 자료를 다시 재구성한 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 ULAN탄 원탄은 실제 발전소에서 사용하는 미분탄이므로 75 μm 이하가 대부분이며 누적분율로부터 보면 약 70%를 차지한다. 또한 장성 원탄은 75 μm 이하가 약 92%를 차지하여 장성탄의 입도가 ULAN탄에 비해 작으나 전체적으로는 유사한 범위의 입도분포를 갖고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5에서 알 수 있는 것은 ULAN탄과 장성탄의 처리후 입자크기의 변화가 반대라는 것이다. 즉, ULAN탄의 경우에는 다른 유연

Table 7. Changes in surface areas for JangSung coal after chemical cleaning by MCL(390°C, NaOH/Coal ratio of 4)

Coal	BET surface area(m ² /g)	Micropore area(m ² /g)
Raw	12.4985	2.1431
Treat	8.7765	0.2932

Table 8. Residual ash contents and combustion temperatures of JangSung coal after chemical cleaning by MCL(390°C, NaOH/Coal ratio of 4) with different maximum particle size of raw coal

Maximum particle size(μm)	Residual ash contents(wt%)	Combustion temperature(°C)		
		IT	PT	BT
120	6.3	386.3	493.0	605.2
147	8.1	399.4	515.5	641.8
246	9.0	406.6	532.2	640.4
351	9.7	407.1	534.5	648.2

IT: Initiation Temperature

PT: Peak Temperature

BT: Burn-out Temperature

탄을 대상으로 한 결과[12]에서와 같이 평균입자크기 (median size)가 65 μm에서 처리후 51 μm로 작아지는 반면 국내탄인 장성탄은 33 μm에서 42 μm로 커지는 것을 알 수 있다.

장성탄을 대상으로 원탄과 처리탄의 표면적을 질소 흡착법으로 측정하였으며 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 보는 바와 같이 장성탄 처리탄의 표면적은 원탄에 비해 작아지는 결과를 보여 유연탄에 대한 일반적 경향과는 반대로 나타나고 있다. 역시 장성탄을 대상으로 열적처리를 통해 촉를 제조하여 이의 표면적 변화를 고찰한 최 등[20]에 의하면 유연탄 촉와는 반대로 장성탄 촉의 표면적이 원탄에 비해 작아지는 것을 보였으며 이 이유를 열적 처리과정에서 휘발물질의 분해와 방출로 인해 기공이 형성되는 것 보다는 입자끼리의 엉김에 의해 절대표면적이 감소하는 것 같다고 하였다. 본 연구결과에서도 Fig.5에서 보는 바와 같이 장성탄 처리후 입자크기가 커지는 결과와 Table 7에 비교하였듯이 처리탄의 전체 표면적과 기공크기 2 nm 이하의 미세기공 표면적이 작아지는 것은, 물론 열적 처리만에 의해 만들어진 촉와는 시료의 제조과정이 다르긴 하지만, 처리과정에서 이러한 입자끼리의 엉김 현상에 의한 것으로 판단되어진다.

장성탄에 대하여 원료탄의 입자크기의 영향을 고찰하였다. 지금까지 사용한 미분탄의 경우에는 위의 Fig. 5에서 보는 바와 같이 최대입자크기가 120 μm이므로

분쇄시 100, 60, 40 mesh체를 통과하도록 분쇄하여 각각의 시료의 최대입자크기가 147, 246, 351 μm가 되도록 하여 역시 같은 조건인 침출온도 390°C, NaOH/석탄비 4에서 실험하였다. 실험결과 회분함량 변화와 연소온도 변화를 Table 8에 나타내었으며 이를 TGA로 분석하는 과정에서는 분석결과의 정확한 비교를 위해 미분탄 크기로 다시 분쇄하여 분석하였다. Table 8에서 보는 바와 같이 최대입자크기에 따라 입자가 클수록 동일조건에서 처리후 잔여회분량이 많이 남아 있게 됨을 알 수 있으며 연소온도 IT는 미분탄의 결과보다 약 20°C 정도 높아 큰 차이가 없으나 PT, BT 등은 미분탄에 비해 약 40°C 정도 높아 IT에 비해 입자크기의 영향을 많이 받음을 알 수 있었다.

4. 결 론

용융 NaOH를 이용하여 국내무연탄인 장성탄으로부터 무기물 제거를 목적으로 침출온도(350°C, 390°C, 490°C), NaOH/석탄 비(2-5) 등 침출조건을 변화시켜 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 장성탄 처리후 회분은 원탄의 36.1%에서 평균 5-7%로 감소하였고 고정탄소가 60%에서 81-86%로 증가하였으며 발열량 역시 4710 kcal/kg에서 7073-7178 kcal/kg으로 증가하였다.

(2) 비교를 위해 유연탄과 수입무연탄을 대상으로 침출온도 390°C, NaOH/석탄비 4에서 실험한 결과 장성탄의 무기물 제거율은 64-88%이었으며, ULAN탄은 96%, 수입무연탄은 81%의 무기물 제거율을 나타내었다.

(3) 장성탄은 처리후 연소온도의 변화가 유연탄이나 수입무연탄에 비해 매우 커서 특성 연소온도 IT, PT, BT가 각각 182, 148, 78°C 가 변한데 반해 비교탄으로 실험한 ULAN탄은 각각 29, 0.7, 22°C, 수입무연탄은 각각 53, 39, 10°C 가 변하였다. 또한 TGA에서의 500°C 등온연소실험결과 장성탄의 최대반응성이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다.

(5) 처리후 석탄의 입자크기는 유연탄인 ULAN탄의 경우에 65 μm에서 51 μm로 작아지는 반면 장성탄의 경우는 원탄의 33 μm에서 42 μm로 증가하였고 표면적 역시 유연탄과는 달리 12.5 m²/g에서 8.7 m²/g으로 감소하였으며 등급을 나타내는 VM/FC가 유연탄 처리결과는 감소하는 반면 장성탄 처리결과는 증가하는 등 전체적으로 장성탄 처리탄의 특성은 유연탄에서 나타나는 현상과는 반대의 현상을 보였다. 따라서 일반적으로 유연탄 처리결과 연소온도가 낮아지는 것은 입자크기가 작아지고 표면적이 커지는 등 물리적 변화가 지배적이지만 장성탄의 경우에는 화학적 변화가 지배

적임을 알 수 있었다.

감 사

본 연구에 연구비를 지원해 준 상공자원부 석탄수급
과에 감사드립니다.

사용기호

R : maximum reactivity [mg/h/mg]
t : time [second]
W₀ : initial weight of char [mg]

참고문헌

1. Khoury, D. L.: "Coal Cleaning Technology", Noyes Data Corp., NJ, p. 125, p. 294(1981).
2. Eliot, R. C.: "Coal Desulfurization Prior to Combustion", Noyes Data Corp., NJ, p. 219(1978).
3. Tsai, S.C.: "Fundamentals of Coal Benefication and Utilization", Elsevier Scientific Publishing Co., NY, p. 45, p. 353(1982).
4. 류희욱, 장용근, 김상돈: 에너지공학, 1(1), 135(1992).
5. 류희욱, 장용근, 김상돈: 화학공학, 31(3), 325(1993).
6. 진경태 등: "원탄 및 연탄의 공해물질(SO_x) 발생 저감에 관한 연구", KE-92049G, 한국에너지기술연구소(1992).
7. Masciantonio, P. X.: *Fuel*, 44(4), 269(1965).
8. Meyers, R. A.: Proc. 1st Annual Pittsburgh Coal Conference, p. 381(1984).
9. Meyers, R. A., Hart, W. D., Jones, J. F., McClanathan, L. C., Anastasi, J. L. and Barrish, E. M.: Proc. 3rd Annual Pittsburgh Coal Conference, p. 115(1986).
10. Criswell, C. D. and Markuszewski, R.: Proc. 8th Annual Pittsburgh Coal Conference, p. 305(1991).
11. Norton, G. A., Markuszewski, R. and Criswell, C. D.: Proc. 8th Annual Pittsburgh Coal Conference, p. 316(1991).
12. Majchrowicz, B. B., Franco, D. V., Yperman, J., Reggers, G., Gelan, J., Martens, H., Mullens, J. and Van Poucke, L. C.: *Fuel*, 70, 434(1991).
13. Fung, D. P. C. and Kim, S. D.: *Fuel*, 63, 1197(1984).
14. 박균영, 박영철, 손재익, 박원훈: 화학공학, 25(4), 345(1987).
15. Ghetti, P.: *Fuel*, 65, 636(1986).
16. Morgan, P. A., Robertson, S. D and Unsworth, J. F.: *Fuel*, 1546(1986).
17. 이시훈, 박철우, 손응권: 화학공학, 30(3), 368(1992).
18. Singer, G. J.: "Combustion Fossil Power Systems", Combustion Engineering Inc., (1981).
19. Jenkins, R. G., Nandi, S. P. and Walker, Jr., P. L.: *Fuel*, 52, 288(1973).
20. 최영교, 문상흠, 이호인, 이화영, 이현구: 화학공학, 30(3), 292(1992).