

COM(coal-oil mixture)의 유동특성

趙淳行, 申大鉉, 金東燦

한국동력자원연구소

(1983년 11월 2일 접수, 1984년 7월 16일 채택)

Rheological Properties of Coal-Oil Mixture

Soon Haeng Cho, Dae Hyun Shin and Dong Chan Kim

Korea Institute of Energy & Resources

(Received 2 November 1983; accepted 16 July 1984)

요 약

최근 석유절감 및 석탄이용기술의 하나로서 중요시 되고 있는 COM (coal oil mixture)의 유변학적 특성에 대한 실험을 하였다. COM의 점도변화를 석탄의 농도, COM의 온도, 수분함량 및 첨가한 안정제의 영향에 따라서 조사하였으며, 특히 석탄농도 40중량% 및 45중량% COM에 대하여 수분함량을 변화시키면서 70°C에서 비뉴턴성향을 알아보았다. COM의 온도변화에 따른 점도는 $\mu = C_1 t^{C_2}$ 식으로 표시되었고, 농도 변화에 따른 점도는 Thomas가 제시한 식으로 표시되었다. 수분을 포함한 COM은 비뉴턴 특성을 나타냈으며 pseudoplastic 모델에 잘 맞았다.

Abstract—Rheological properties of coal-oil mixture (COM) was studied. The viscosity of COM was measured by changing the coal concentration, temperature, water content, and stabilizing agent.

Non-Newtonian properties of 40 Wt% and 45 Wt% coal COM was investigated by varying the water concentration at 70°C.

The viscosity variance vs temperature was well fitted with the equation $\mu = C_1 t^{C_2}$, and the viscosity corresponding to the volume concentration of coal was also well fitted with the Thomas relation.

The COM including water showed non-Newtonian characteristics of pseudoplastic model.

1. 서 론

제 1 차 석유파동 이후 세계 각국은 에너지 공급원의 다양화, 석유대체에너지의 개발 및 에너지절약에 대한 중요성을 인식하게 되었으며, 대체에너지 자원중 매장량이 가장 많고 지구상에 널리 분포되어 있는 석탄자원의 이용 문제가 대두되었다.

석탄이용기술로서 석탄의 액화 및 가스화가 각국에서 활발히 연구되었으나 아직은 경제성이 적기때문에 실용화에는 거리가 있으며 간단한 처리로써

석탄을 슬러리화하여 석유연료를 대체하여 사용할 수 있는 COM 연료의 연소기술이 주목을 받게 되었다.

이것은 고체의 석탄을 수송과정이나 저장 및 연소 설비에서 취급할 때 이를 슬러리로 처리하는 기술로서 석탄을 미분쇄하여 석유와 거의 동량을 혼합하여 배관수송 및 탱커수송을 가능하게 하며, 기름 저장탱크에 저장을 하고 석유버너를 사용하여 COM을 연소할 수 있게 하는 것이다.

이와같이 COM 연료의 특징이 액체 연료와 유사

하게 취급 및 사용하는데 있으므로 COM의 유변학적 특성은 COM의 제조, 수송, 저장 및 연소에 있어서 알아야 할 중요한 요소이다.

2. 이론적 고찰

1) 농도에 따른 점도의 변화

일반적으로 유체에 고체입자가 분산되면 점도는 증가한다. 그리고 비뉴턴성향을 갖게된다. 농도가 낮은 범위에서 슬러리의 점도에 대하여는 Einstein에 의해서 다음과 같이 표시되었다[1].

$$\mu_m/\mu_o = 1 + 2.5\phi \quad (1)$$

위의 식은 고체입자가 분자보다도 훨씬 큰 미립자들이 상호간에 영향을 미치지 않을 정도로 희박한 농도에서의 점도를 나타낸다. 그러나 농도가 점점 증가하여 1%보다 커지게 되면 식(1)은 잘 맞지 않는다. 농도가 큰 슬러리에 대하여서는 Thomas[2], Guth와 Simha[3] 등에 의하여 검토되었으며 다음과 같은 다항식으로 표시하였다.

$$\mu_m/\mu_o = 1 + K_1\phi + K_2\phi^2 + K_3\phi^3 + \dots \quad (2)$$

식(2)를 2차식으로 하면 20%보다 농도가 커질 때 10%이상의 오차가 생기며, 3차식으로 하면 40%까지는 타당성을 갖는다고 설명되었다.

Thomas는 또 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\mu_m/\mu_o = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + A_1 \exp(A_2 \cdot \phi) \quad (3)$$

식(3)은 식(2)에서 상수 3~4개 값을 조절하여 fitting한 것과 같은 정도로 실험데이터와 잘 맞았다고 보고되었다.

Gay, Nelson 그리고 Armstrong은 다음과 같은 관계식을 제시하였다[4].

$$\mu_m/\mu_o = \exp[2.5 + (\phi/(\phi_m - \phi))^n] \cdot (\phi/\phi_m) \quad (4)$$

식(4)는 ϕ/ϕ_m 의 식으로 표시될 수 있다는 점이 특이하다.

2) 온도변화에 따른 점도

액체는 온도가 증가하면 점도는 감소한다. Andrade는 액체의 점도와 온도의 관계식을 다음과 같이 제시하였다[5].

$$\mu = B_1 \cdot \exp(B_2/T) \quad (5)$$

그 외에도 많은 형태의 관계식이 제시되었으나 식(5)가 가장 많이 사용된다.

3) 비뉴턴성 유체의 rheology

COM은 석탄농도가 낮고 온도가 높은 범위에서는 뉴턴유체와 유사하며 농도가 높든지 온도가 낮아지면 비뉴턴성, 특히 pseudoplastic 유체의 성질을 나타낸다고 알려져 있다[6]. 안정제를 사용하여 안정화된 것은 삼차원적인 구조를 형성하여 thixotropic한 성질을 나타낸다고 보고되었다[7].

비뉴턴성 유체를 指数모델로 표시하면 다음 식과 같다.

$$\tau = K \cdot S^n \quad (6)$$

共軸 회전원통형의 점도계를 사용하여 전단속도 및 전단응력의 관계를 조사할 때에 전단속도는 다음 식으로 표시된다[8].

$$S = -2 \frac{\Omega_o}{n} \left[\frac{1}{1 - (R_i/R_o)^{2/n}} \right] \quad (7)$$

한편 점도계에 걸리는 토크(torque)는

$$M = 2\pi R_i^3 L \cdot \tau \quad (8)$$

식(6), (7), (8)로 부터

$$d(\log M)/d(\log(N)) = n \quad (9)$$

그러므로 $\log M$ 과 $\log N$ 을 도표에 나타내어 기울기를 구하면 유동指数 n 을 구할 수 있으며 n 을 알면 전단속도 S 를 계산할 수 있고, 차례로 flow consistency K 를 얻을 수 있다.

이때 겉보기점도 μ_a 는 다음 식으로 표시된다.

$$\mu_a = \tau/S \quad (10)$$

3. 실험방법

Table 1. Coal analysis.

Origin	Tatung
Total moisture (%)	4.28
Proximate analysis	
Moisture (wt %)	3.16
Ash	15.33
Volatile	26.55
Fixed carbon	54.96
Heating value (kcal/kg)	6400 (wet) 6610 (dry)
Sulfur (%)	0.9
Density (g/cm ³)	1.45
Hardgrove index.	42

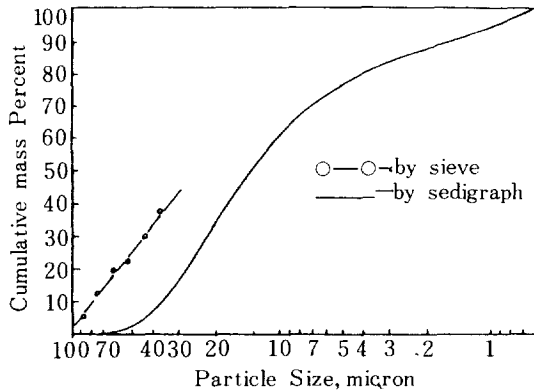


Fig. 1. Coal particle size distribution.

(Instruments: Sedigraph Micromeritics
Model 5000D sample: Tatung coal)

실험에 사용된 시료석탄은 시멘트공장에서 사용되고 있는 미분쇄된 Tatung 産 석탄을 제공받는 것으로 이들의 물성은 Table 1과 같으며 입자크기분포는 Fig. 1에 나타내었다. 기름은 유공에서 생산된 중유(Bunker-C)를 사용했으며 그 대표적인 물성은 Table 2와 같다.

COM은 약 70°C까지 가열된 기름에 일정량의 미분탄을 소량씩 가하면서 예비혼합시킨 후 안정제와 물을 첨가한 다음에 교반기(homomixer)로써 500~300rpm으로 약 10~15분간 균일한 상태가 될 때까지 혼합하고 완전히 혼합된 COM은 저장온도까지 가열하여 기포를 제거한다. 이 경우에 안정제를 적당하게 사용하지 않았더라면, 균일한 혼합이 이루어지지 않았을 때에는 석탄입자의 침전이 생길 수가 있으므로 이를 방지해야 한다. 혼합이 균일하게 이루어졌는지 점검하는 방법은 혼합한 후에 1차로 점도를 측정하고 다시 재차 혼합한 다음 점도를 측정하여 비교하여 큰 오차가 없으면 거의 균일한 혼합이 이루어졌다고 생각할 수 있다.

점도를 측정하기 위해서는 Brookfield 점도계 RVT 모델을 사용하였다.

COM의 온도는 water bath의 온도를 변화시켜 조절하며 점도를 측정하였다.

첫째로 벙커C의 점도와 안정제 및 수분이 포함되지 않은 COM의 점도를 석탄의 농도별로 온도를 변화시키면서 측정하였고, 둘째로 안정화된 COM의 상대점도를 석탄 45중량%인 COM 기준으로 온도를 변화시키면서 측정하였다.

Table 2. Heavy oil properties.

Origin	KOCO.
Gravity (° API)	1.54
Flash point (°C)	135.0
Pour point (°C)	11.4
Viscosity (SFS at 50°C)	164.7
Ash (wt%)	0.01
Heating value (kcal/kg)	10284
Moisture (vol%)	0.05
Residual carbon (%)	10.16
Sulfur (wt%)	3.80
Vanadium (ppm)	45.60

첫번째의 경우는 안정제 및 수분이 포함되지 않아서 거의 뉴턴유체의 성향을 나타내기 때문에 회전자번호 및 회전속도를 바꾸어도 점도가 거의 변하지 않는다. 그러므로 점도측정이 가능한 범위 안에서 회전자와 회전속도를 바꾸어 측정한 다음 평균값을 사용하였다.

두번째 경우, 안정제와 수분이 포함된 COM은 회전자와 회전속도를 변화시키기에 따라서 측정치가 상당히 차이가 생겼으므로 이 영향을 피하고 비교해볼 수 있는 수치를 얻기 위하여 회전자번호는 4번, 회전속도는 10rpm으로 고정시켜 측정하였다. 한 조건에서 회전속도를 변화시키며 토크를 측정하여 유동지수 n 과 flow consistency K 를 구하여 겔보기점도를 계산하여 비교하는 것이 바람직하나 본 실험에서는 여건이 허락지 않아 미흡한 조사에 그쳤다.

단지 COM의 비뉴턴성향을 알아보기 위하여 세번째로 석탄 45wt%와 40wt%인 COM을 첨가제를 넣어 안정화시키고 수분농도만을 변화시키면서 온도 70°C에서 점도계의 회전자 회전속도를 변화시키면서 토크를 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

1) 석탄농도 변화에 따른 점도

석탄 농도를 부피농도로 환산하여 μ_m/μ_o (상대점도)를 Thomas가 제시한 식(3)에 적용하여 regression한 결과 $A_1=0.0011022$, $A_2=24.82$ 를 얻었으며 Fig. 2에 표시하였다.

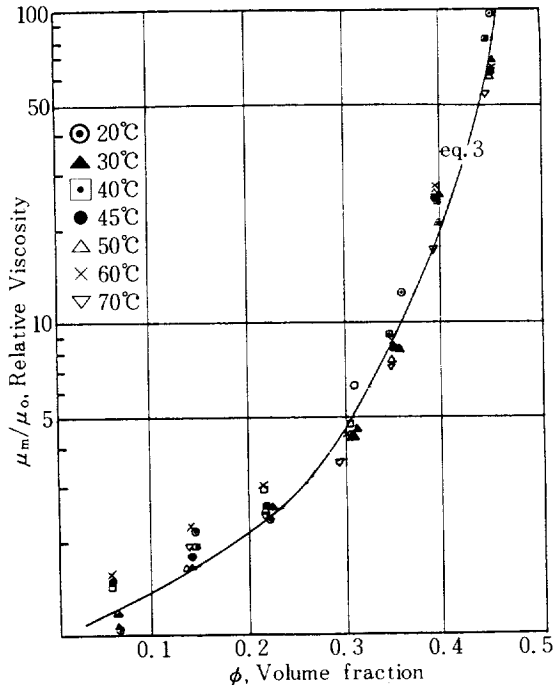


Fig. 2. COM relative viscosity vs coal concentration. (without additive)

$$\mu_m/\mu_o = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + A_1 \exp(A_2\phi)$$

$$A_1 = 0.0011022, \quad A_2 = 24.82$$

그래프에서 볼 수 있는 바와같이 식 (3)은 농도가 큰 범위에서도 근사하게 사용될 수 있음을 보여준다. 일반적으로 고체입자가 분산되어 움직일 때에는 wall effect를 고려해 주어야 하지만 입자 크기가 용기나 관의 크기와 비교하여 아주 미세할 경우에는 그 영향이 무시할 수 있을 정도로 작다(9~10). 그러므로 본 연구에서는 wall effect에 대한 영향은 무시하였다.

2) 온도변화에 따른 점도

각 온도별로 점도를 측정하여 Table. 3과 Fig. 3 A 및 Fig. 3B에 나타내었는데, Table 3은 안정제 및 수분이 포함된 COM의 점도를 표시하며 Fig. 5와 같다.

Fig. 3 A, B는 안정제 및 수분이 포함되지 않은 COM으로서 점도와 온도와의 관계를 나타내는데 Fig. 3A는 섭씨온도와 점도를 수직축(log) 그래프에 표시하였고, Fig. 3B는 절대온도의 역수와 점도를 반대수(semi-log) 그래프에 표시한 것으로서 Fig. 3 A가 Fig. 3B보다 더욱 직선에 가깝게 나타나 다음

Table 3. COM viscosity vs temperature.

$$\text{Model ; } \mu = e^{C_1} \cdot t^{C_2} \text{ (Pa. S)}$$

Sample	C_1	C_2
Bunker-C.	11.482	-3.165
45% COM (water 5%+ABS 0.1%)	12.857	-2.753
45% COM (water 7%+ABS 0.1%)	13.771	-2.895
40% COM (water 5%+ABS 0.1%)	10.506	-2.293
45% COM (water 5%+Emalon DO 0.1%)	12.869	-2.769
45% COM (water 5%+COM 1001, 0.1%)	12.363	-2.605
45% COM (water 5%+COM 1002, 0.1%)	12.767	-2.689
45% COM (water 5%+Emalon ALO 0.1%)	11.589	-2.383
45% COM (water 5%+COM 1004 0.1%)	12.629	-2.648
45% COM (water 5%+Emalon PK 0.1%)	12.903	-2.744

과 같은 식으로 표시될 수 있음을 알 수 있다.

$$\mu = C_1 \cdot t^{C_2} \quad (11)$$

COM을 산업용 연료로 취급하는 온도범위, 즉 15°C에서부터 100°C까지의 COM에 대하여 식 (5)보다 식 (11)이 더 잘 적용될 수 있을 것으로 생각된다. 안정제를 첨가한 COM 및 벅커C의 온도에 관한 점도식의 각 계수를 Table 3에 나타내었다.

3) 수분함량에 따른 COM의 점도

같은 석탄 농도에서 수분의 함량이 증가함에 따라서 점도가 증가한다. Fig. 4에 수분 5%와 7%인 COM의 상대점도를 비교하였다. 50°C에서는 수분 5%인 COM보다 수분 7%인 COM의 점도가 약 3Pa.S 더 높으며 75°C에서는 약 1Pa.S 더 높게 나타났다. Fig. 10에는 40% COM을 70°C에서 수분의 함량을 변화시키면서 겔보기점도를 plot 하었는데 수분 함량 3%와 7%를 비교하면 전단 속도 1 sec^{-1} 에서 약 1.3Pa.S 차이가 남을 보여준다. Fig. 11에는 45% COM을 70°C에서 수분함량을

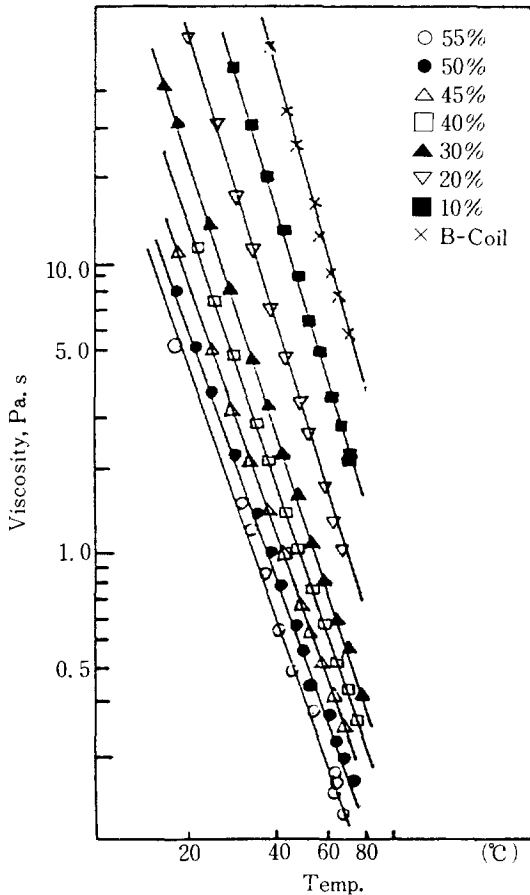


Fig. 3. A. Viscosity of COM.

(without additive and water)

변화시키면서 겔보기점도를 plot하였는데 전단속도 1 sec^{-1} 에서 수분함량 3%와 6%인 COM을 비교하면 3.6Pa. S 차이가 나며 이는 수분 3%인 COM보다 수분 6%인 COM의 겔보기점도가 무려 배나뒀음을 보여준다.

4) 저장후 점도의 변화

석탄 농도 45%인 COM에 안정제를 첨가하여 혼합적후에 점도를 측정하고 70°C에서 약 24시간 정치해 두었다가 점도를 측정한 결과 Fig. 6 과 같이 50°C에서는 약 1.8Pa. S, 60°C에서는 1.1Pa. S 정도 차이가 났다. 이때도 역시 석탄 입자의 침전을 방지하기 위한 안정화제를 첨가하여 농도의 불균일을 피하고자 하였다. 위의 결과는 혼합시에 생성된 기포가 점도를 증가시키는 작용을 하다가 24시간 후에는 많은 기포가 제거되어 점도가 감소되는 것

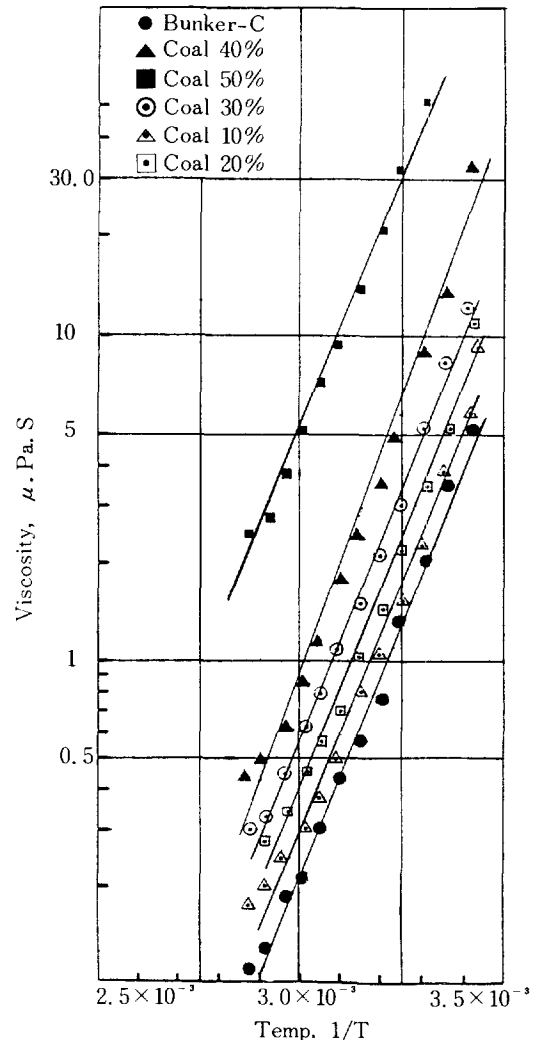


Fig. 3. B. Viscosity of COM. without additive and water.

으로 생각된다.

5) 안정제별 COM의 점도

안정제에 따라서 COM의 점도가 상당히 차이가 났다. Fig. 5에 보인 바와같이 45%인 COM의 점도는 50°C에서는 무려 2.0Pa. S나 차이가 나고 70°C에서는 1.5Pa. S 차이가 생겼다.

6) 비뉴톤 성향

일정한 온도에서 수분의 함유량을 고정시키고 전단속도를 변화시키며 전단응력과 겔보기점도를 조

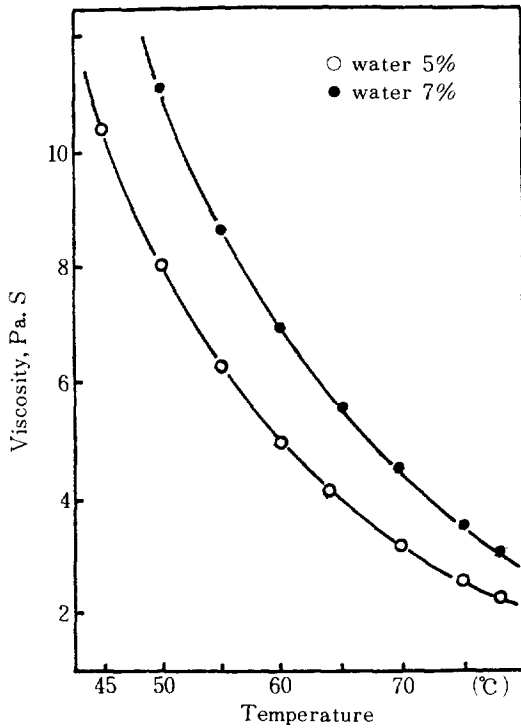


Fig. 4. COM viscosity vs water content.
(coal 45%, ABS, 0.1% spindle # 4 with 4 rpm)

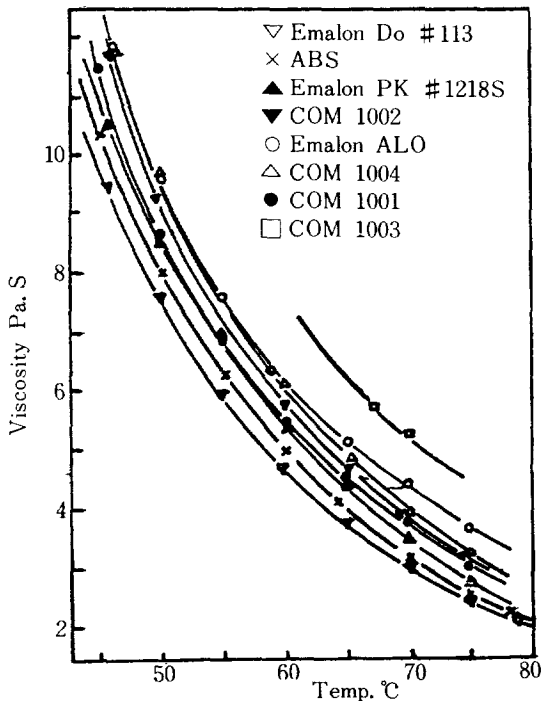


Fig. 5. Viscosity of stabilized COM.
(coal 45% water 5% spindle # 4 with 10 rpm)

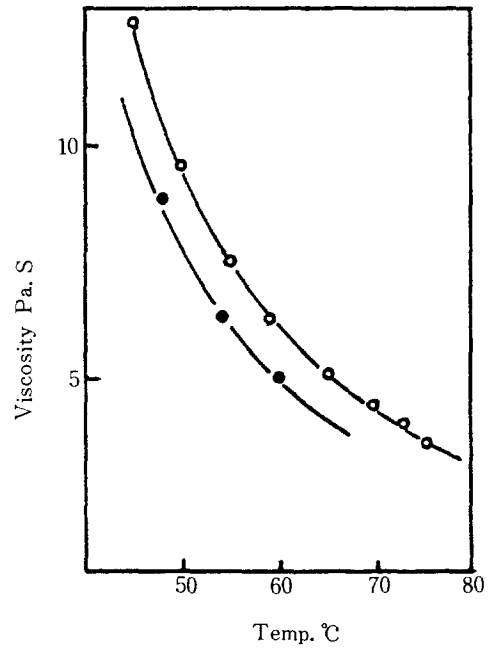


Fig. 6. Aging effect of COM viscosity.
(coal 45%, water 5%, Emalon ALD. 0.1%
spindle #4, with 10rpm)
○ Just after mixing ● 1 day after mixing

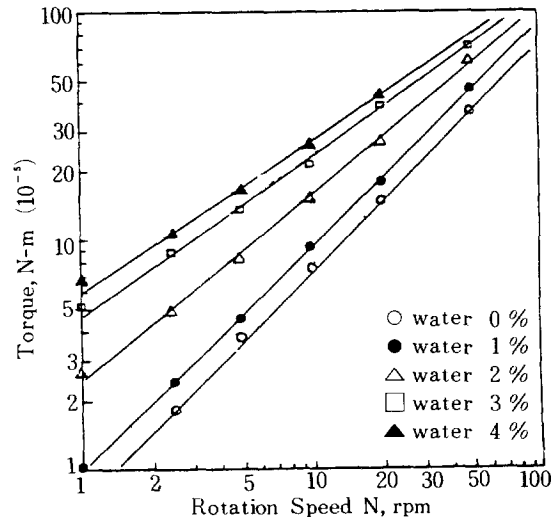


Fig. 7. Torque vs rotation speed.
(40% Tatung coal + 0.1% ABS At 70°C)

사하였다.

먼저 각 수분 농도에서 $\log M$ 과 $\log N$ 을 plot한 결과 Fig. 7과 같이 거의 완전하게 직선상으로 나타나 COM은 指数모델 식(6)에 잘 맞는 유체임을 알았다.

Table 4. Non-Newtonian properties of COM.
(additive 0.1% at 70°C)

water %	Flow Index. n.		Flow Consistency K	
	Coal 40% wt	Coal 45% wt	Coal 40% wt	Coal 45% wt
0	1.0402	0.9421	0.9371	1.8590
1	0.9717	0.8201	1.2143	2.4634
2	0.8060	0.8371	2.0559	3.2042
3	0.6762	0.7672	3.0574	4.0880
4	0.6085	0.7198	3.6282	5.2345
5	0.5895	0.7076	3.8503	5.6371
6	0.5742	0.7077	3.9208	7.2550
7	0.6074	0.7296	4.3442	7.2783
8	0.6441	0.5283	3.8453	11.1167
9	0.6805	—	4.4056	—
10	0.6711	0.5303	4.2987	13.8858

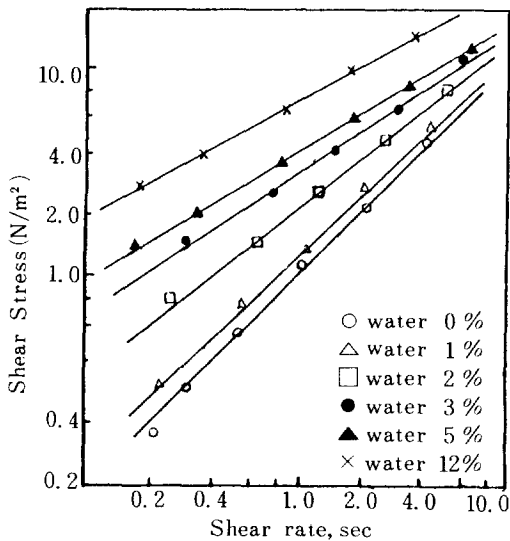


Fig. 8. Shear stress vs shear rate.

(coal 40%, ABS 0.1% at 70°C)

40 중량% COM과 45 중량% COM에 대하여 유체의流動指數 n 과 flow consistency K 를 Table 4에 수록하였다. Fig. 8과 Fig. 9에는 40 중량% COM과 45 중량% COM의 전단응력과 전단속도를 순차數 그래프에 나타냈는데 거의 직선상으로 되었으며, 수분이 포함되지 않은 40% COM은 거의 뉴턴유체의 성질을 나타내었고 수분 함유량이 커질수록 기울기가 1보다 작아져서, 일반적으로 안정성이 있

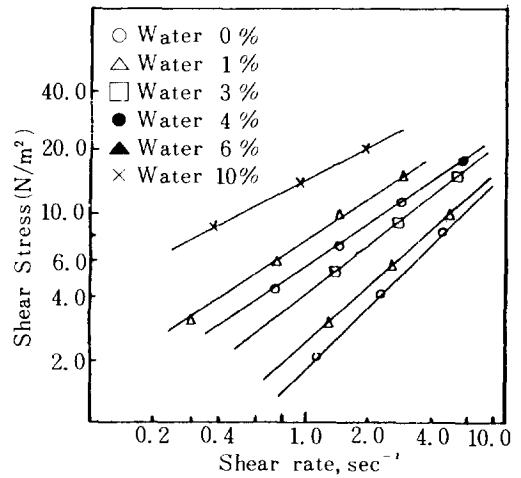


Fig. 9. Shear stress vs shear rate.

(coal 45%, ABS 0.1% at 70°C)

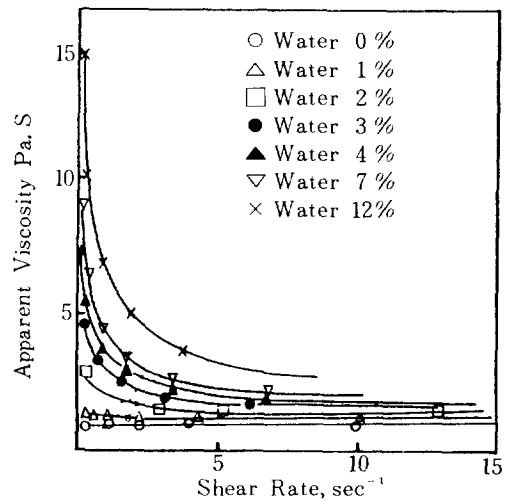


Fig. 10. Apparent viscosity.

(coal 40%, ABS 0.1% at 70°C)

어서 실용화 대상이 되고 있는 안정제와 수분을 함유한 COM은 pseudoplastic 유체이며 수분의 농도가 커질수록 비뉴턴성향이 커짐을 알 수 있었다. 측정 대상으로 사용한 COM에서 수분 농도가 7~9%에서는 n 값이 다소 컸다가 감소하였는데 이러한 현상의 규명은 계속적인 연구가 필요하리라고 생각된다.

겔보기점도는 Fig. 10, Fig. 11에 표시된 바와같이 전단속도가 작아지면 급상승하는 것을 알 수 있다. 수분을 포함하지 않은 50%COM과 45%COM은 70°C에서 뉴턴성 유체의 성질을 나타내어 전단속도에 관계없이 일정한 겔보기 점도를 갖는다. 45%COM은 같은 수분 농도에서, 그리고 같은 전단

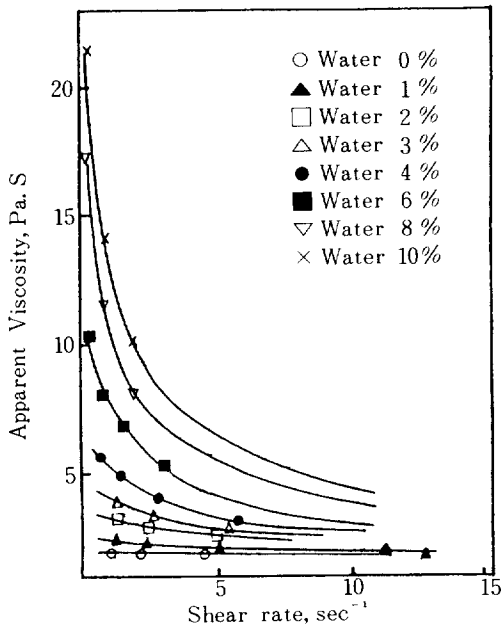


Fig. 11. Apparent viscosity of COM.

(coal 45%, ABS 0.1% at 70°C)

속도에서 40% COM보다 더 큰 겔보기점도를 나타냈다.

이상의 측정범위내에서 테일러수 (Taylor number)를 계산하여 본 바, 0.002~1.87 정도여서 laminar couette flow 영역에 포함되므로 simple shear field라고 가정해도 될 것으로 생각되었다.

5. 결 론

1) COM은 석탄 농도가 증가할수록 점도가 증가하였으며, Thomas가 제시한 모델식(3)에 잘 fitting이 되었다.

2) COM의 점도는 취급하는 범위내에서 섭씨온도에 대하여 지수적으로 변화하여 식(11)로 표시되었다.

3) 수분 함량이 증가할수록 점도는 증가하며 비뉴턴성향도 증가하였다.

4) 석탄 농도가 증가할수록, 또 같은 석탄농도에서는 수분의 함량이 증가할수록 유동지수 n 은 감소하고 flow consistency K 는 증가하여, 수분이 포함되지 않은 석탄 40% 및 45% COM은 70°C에서 뉴턴유체, 수분이 포함된 COM은 비뉴턴유체중 pseudoplastic 모델에 잘 맞는 유체임을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

$A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2, C_3, K_1, K_2, K_3$: Constants.

K : Flow consistency in power model.

L : Length of spindle immersed [m]
 M : Torque [N-m]
 N : Rate of rotation [rpm]
 n : Flow index in power model.
 R_i, R_o : Radius of spindle and cylinder [m]
 S : Shear rate [1/sec]
 T, t : Temperature in °K and °C.
 μ : Viscosity of liquid or slurry [Pa-S]
 μ_a : Apparent viscosity, [Pa-S]
 μ_o : Viscosity of liquid [Pa-S]
 μ_m : Viscosity of slurry [Pa-S]
 τ : Shear stress [N/m²]
 ϕ : Volumetric concentration in fraction.
 ϕ_m : Maximum volumetric concentration attainable in fraction.
 Ω_o : Angular velocity [rad/sec].

REFERENCES

1. Wasp, E.J., Kenny, J.p., and Gandhi, R.L.: "Solid-Liquid Flow Slurry Pipeline Transportation", 1st ed., Gulf Publishing Co., Houston, 46 (1979).
2. Thomas, D.G.: J. Colloid Sci., **20**, 267 (1965).
3. Guth, E., and Simha, R.: Kolloid Z., **74**, 266 (1936).
4. Gay, E.C., Nelson, P.A. and Armstrong, W.P.: AIChE J., **6**, 15 (1969).
5. Andrade, E.N.: Nature, **125**, 309 (1930).
6. Naka, A.: "The Use of Additives to stabilize Coal-Oil Mixture", 2nd International Symposium on Coal-Oil Mixture Combustion, Orlando, (Nov., 1979).
7. Shimamura, Y. and Igarashi, T.: "Studies on the Stabilization of COM", 3rd International Symposium on Coal-Oil Mixture Combustion, Orlando, (Apr., 1981).
8. McKelvey, J.M.: "Polymer Processing", John Wiley & Sons Inc., New York, 107 (1962).
9. Azbel, D.: "Two-Phase flows in Chemical Engineering", Cambridge University Press, New York, 107 (1981).
10. Cliff, R., Grace, J.R. and Weber, M.E.: Bubbles, Drops and Particles", Academic Press, New York, 225 (1978).