

## 기름응집법에 의한 무연탄 중의 회분 및 황 성분 제거

손태일 · 김경희 · 진경태\* · 이재근†

부경대학교 환경시스템공학부

\*한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

(2001년 5월 24일 접수, 2001년 7월 27일 채택)

## Rejection of Ash and Sulfur in Anthracite Coals using Oil Agglomeration

Tae-II Son, Kyoung-Hee Kim, Gyoung-Tae Jin\* and Jea-Keun Lee†

Division of Environmental Systems Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

\*Energy Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received 24 May 2001; accepted 27 July 2001)

### 요 약

회분식 교반 반응조에서 기름응집법을 이용하여 무연탄으로부터 회분과 황 제거 실험을 수행하였다. 가교용매로는 펜탄(pentane), 헵탄(heptane), 등유(kerosene)를 사용하였다. 운전 변수로는 기름/석탄비, 교반속도, tumbling 시간, 그리고 pH를 선정하였으며 모든 실험은 실온에서 수행하였다. 연구 결과 선택된 조업 변수는 고정탄소 회수율, 회분 제거율, 황 제거율에 영향을 미치는 것으로 나타났고, 고정탄소 회수율과 회분 제거율 그리고 황 제거율의 최대값은 각각 95%, 65%, 60% 이상으로 나타났으며, 상당량의 중금속이 제거되었다. 또한 최대 효율은 기름/석탄비 0.2, 그리고 pH 12에서 얻어졌다.

**Abstract** – A study on the rejection of ash and pyritic sulfur in anthracite coals using oil agglomeration was carried out in a batch type agitation vessel. In this experiment, three kinds of bridging oils such as pentane, heptane, and kerosene were used. Operation variables were oil/coal ratio, agitation speed, tumbling time, and pH. All the experiments were performed at room temperature. It was shown that the parameters used significantly effected on the fixed carbon recovery, and rejection of ash, sulfur, and heavy metals. The maximum values of fixed carbon recovery and rejection of ash and sulfur were over 95%, 65% and 60%, respectively. The optimum operating conditions were obtained at the oil/coal ratio of 0.2 and pH 12.

**Key words:** Oil Agglomeration, Bridging Oil, Carbon Recovery, Ash Rejection, Sulfur Rejection, Heavy Metal Rejection

### 1. 서 론

국내의 탄광폐쇄에 따른 사회적인 충격을 완화하기 위해 경제성이 낮은 국내 무연탄을 지속적으로 사용하고 있으며, 일부 미분탄 보일러 및 유동층 보일러에서 발전용으로 사용되고 있다.

석탄 정제방법으로는 크게 물리적, 화학적 및 생물학적인 정제방법이 있다. 이 중에 화학적 정제방법은 화학물질을 첨가하여 황 및 기타성분을 제거하는 방법으로 공정이 복잡하고 처리비용이 많이 들며 2차 오염물질 발생 가능성을 내포하고 있다. 생물학적 석탄 정제방법은 미생물을 이용하여 황을 제거하는 방법으로써 운전이 어렵고 아직 기초연구단계로 산업용 규모로 사용되지 않고 있으며 경제성 문제를 해결해야 한다. 이에 반해 물리적인 방법은 석탄과 회분의 비중차이를 이용한 비중선별이나 석탄과 회분의 습윤(wettability)차를 이용한 부전법 등이 사용되어 왔다[1]. 그러나 이러한 방법들은 입자의 크기가 작은 경우에는 효율이 낮고, 조업 후에 탈수문제 및 부유 되어 있는 회분의 분리가

어렵다는 문제점이 있다[2]. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해 미세 석탄입자의 회수와 회분제거에 유리한 방법으로 알려진 기름응집법에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

기름응집법(oil agglomeration)은 석탄과 회분의 표면 화학적 성질 차이를 이용하는 것으로 물-석탄 슬러리에 기름을 첨가함으로써 소수성(hydrophobicity) 성질을 가지는 석탄 입자는 서로 응집되고 친수성(hydrophilicity)을 가진 회분은 물에 부유된 상태로 존재하게 한 후 응집물과 회분을 체분리로 분리하는 방법이다. 석탄, 기름 및 회분의 물리 화학적 특성이 고정탄소 회수 및 회분 제거에 영향을 미치는데, 석탄의 특성으로는 석탄의 표면특성, 석탄내부에 존재하는 광물질의 형태 및 양, 입자의 크기와 분포 등이다. 기름의 특성은 소수성(hydrophobicity)을 어느 정도 갖는가 하는 화학적 특성과 석탄 입자 및 회분과의 친화력을 나타내는 밀도, 점도 및 표면장력 등이 있고, 이들 특성이 조업변수와 상호 연관성을 갖는다고 보고된 바 있다[3].

지금까지 연구된 기름응집법에 의한 석탄정제 연구의 대부분이 유연탄을 대상으로 하였고, 무연탄에 대한 연구결과는 미미한 실정이다. 무연탄과 유연탄은 석탄의 탄화도 차이로 인해 여러 가지 석탄의 물성(분쇄성, 점결성, 유동성, 용제추출률 등)이 달라지게 되므로 유연탄에 대

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: leejk@pknu.ac.kr

해 연구된 기름응집 특성을 무연탄에 직접 적용하는 것은 여러 문제점들이 있을 것으로 판단된다.

회분과 황 함량이 높은 무연탄을 화력발전소에서 사용하게 되면 주요 대기오염물질인 황산화물의 배출량이 높고, 집진부하가 증대되는 문제점이 발생하게 된다. 그러므로 효율적인 무연탄 사용을 위해서는 연소 전에 회분과 황 성분을 제거함으로써 연소효율을 향상시키고, 황산화물 배출량을 저감할 수 있으며 연소 후 배출되는 회재(ash)를 최소화함으로써 경제성을 향상시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 회분과 황 함량이 높은 두 종류의 무연탄에 기름응집법을 적용하여 무연탄의 고 품질화를 위한 기초자료를 확보하고자 하였다. 이를 위해 조업변수(기름/석탄비, 교반속도, tumbling 시간, pH)에 따른 고정탄소 회수율, 회분 및 황 제거 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 실험장치

본 실험에서 무연탄중의 회분을 제거하기 위해 사용한 기름응집공정의 계통도는 Fig. 1과 같다. Fig. 1과 같이 기름응집공정은 일정크기의 원탄을 분쇄하기 위한 습식 볼 밀 분쇄기(wet ball mill), 기름응집 교반장치, 응집물의 크기를 조절하기 위한 tumble, 그리고 석탄응집물과 회분을 분리하기 위한 screening 장치로 구성되어 있다.

기름응집 교반장치는 교반조와 교반기로 구성되어 있으며, 교반조는 직경 12 cm, 높이 20 cm인 원형 아크릴관으로 제작되었다. 교반시 무반응영역(dead zone)을 없애고, 기름과 석탄입자와의 완전혼합을 통한 접촉확률을 높이기 위하여 교반조 내부에 폭 1 cm, 길이 17 cm인 4개의 방해판(baffle)을 설치하였다. 교반기는 직경 2.5 cm인 임펠러(impeller)를 사용하였고 tachometer를 이용하여 교반속도를 측정하였다.

### 2-2. 실험방법

원탄을 건식 분쇄기에 의해 분쇄 후 사용하게 되면 보관 중에 공기중의 산소에 의한 원탄의 표면산화가 일어날 수 있으므로, 일정크기의 원탄을 기름응집 전에 습식 볼 밀 분쇄기에 의해 60 mesh 이하로 분쇄한 후 원탄과 물의 비가 1:2인 슬러리 tank에 저장한다.

일정한 양의 슬러리를 기름응집 교반장치에 공급한 후 조업에 필요한 여분의 물과 기름은 작은 크기의 액적을 만들기 위하여 사전 교반조에

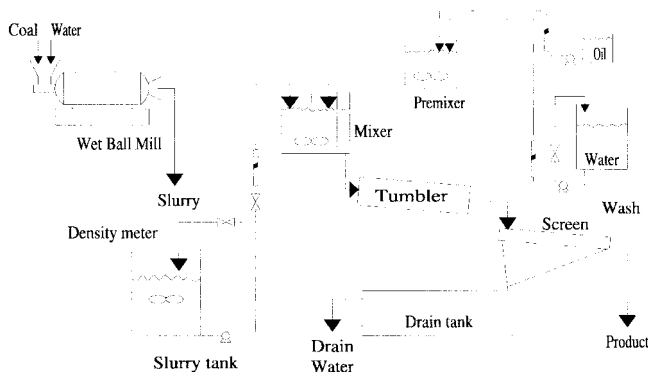


Fig. 1. Process of oil agglomeration.

Table 1. Operating parameters and ranges used

| Parameters               | Ranges                      |
|--------------------------|-----------------------------|
| Oil/Coal mass ratio(w/w) | 0.15, 0.17, 0.2, 0.22, 0.25 |
| Agitation speed(rpm)     | 1500, 2000, 2500, 3000      |
| Tumbling time(min)       | 5, 10, 20, 30, 40           |
| pH(-)                    | 3, 5, 10, 12                |

Table 2. Proximate and ultimate analysis of anthracite coal samples used

|                          | Dogye | Jangsung |
|--------------------------|-------|----------|
| Proximate(wt%)           |       |          |
| Moisture                 | 5.55  | 3.80     |
| Volatile matter          | 6.25  | 4.42     |
| Fixed carbon             | 56.13 | 60.54    |
| Ash                      | 32.52 | 31.24    |
| Ultimate(dry basis, wt%) |       |          |
| C                        | 59.91 | 62.33    |
| H                        | 1.15  | 0.59     |
| N                        | 0.35  | 0.46     |
| S                        | 0.75  | 0.85     |
| O (by difference)        | 3.49  | 3.08     |
| Ash                      | 34.35 | 32.69    |

서 5,300 rpm으로 교반되면서 혼합되어 기름응집 교반장치에 이동된다. 기름응집 교반장치에서는 원탄과 기름이 교반속도 범위(1,500-3,000 rpm)에서 교반되면서 소형 응집물이 생성된다. 기름응집 교반장치에서 소형 응집물이 형성되면 tumble로 보내지며, tumble에서 소형 응집물은 큰 입자로 성장하게 된다. Tumble에서 응집물이 충분히 성장하게 되면 응집물과 비응집물(회분)이 screening에 의해 쉽게 분리되며, 분리된 응집물과 회분을 104 °C에서 24시간 건조하여 각각의 무게를 측정하고 공업분석과 원소분석을 수행한다.

본 연구에서는 기름응집법에 영향을 미치는 조업변수로 기름/석탄비, 교반속도, tumbling 시간, 그리고 pH를 선정하였으며 각 변수와 범위는 Table 1에 나타내었다. 이때 pH를 조절하기 위해서 0.1N NaOH와 0.1 N HNO<sub>3</sub>를 사용하였다. 또한 실험에 사용된 석탄의 공업분석과 원소분석 결과치를 Table 2에, 가교용매의 물리적 특성은 Table 3에 나타내었다. 석탄의 공업분석은 ASTM D 3174 방법을 사용하였고, 원소분석은 LECO CHN-1000과 LECO SC-132를 사용하여 측정하였다. 또한 석탄 내에 잔류하는 중금속은 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometer)를 사용하여 측정하였다.

본 실험은 가교용매를 사용하여 습식으로 실험을 진행하였기 때문에 최종 수율을 측정하기 위해서는 별도의 건조공정이 필요하다. 따라서 공업분석을 수행하기 전 건조로 인하여 응집물 및 비응집물에 잔존하는 수분 및 휘발분의 손실이 예상되기 때문에 최종 수율은 고정탄소에 대한 물질수지를 분석하여 응집물의 고정탄소 회수율로써 나타냈으며, 고정탄소 회수율은 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 또한 회분 제거율, 황 제거율 및 중금속 제거율은 식 (2)-(4)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{고정탄소 회수율} = \frac{F_{agg} \cdot X_{c,agg}}{F_{coal} \cdot X_{c,coal}} \times 100(\%) \quad (1)$$

Table 3. Physical properties of bridging oil used

|          | Temperature(°C) | Density(g/cc) | Viscosity(mN.s/m <sup>2</sup> ) | Specific gravity | Surface tension(N/m) |
|----------|-----------------|---------------|---------------------------------|------------------|----------------------|
| Pentane  | 25              | 0.214         | 0.225                           | 0.633            | 0.0183               |
| Heptane  | 25              | 0.6795        | 0.397                           | 0.684            | 0.0221               |
| Kerosene | 20              |               | 3.2                             | 0.79-0.83        | 0.0282               |

$$\text{회분 제거율} = \frac{F_{\text{coal}} \cdot X_{a,\text{coal}} - F_{\text{agg}} \cdot X_{a,\text{agg}}}{F_{\text{coal}} \cdot X_{a,\text{coal}}} \times 100(\%) \quad (2)$$

$$\text{황 제거율} = \frac{F_{\text{coal}} \cdot X_{s,\text{coal}} - F_{\text{agg}} \cdot X_{s,\text{agg}}}{F_{\text{coal}} \cdot X_{s,\text{coal}}} \times 100(\%) \quad (3)$$

$$\text{중금속 제거율} = \frac{F_{\text{coal}} \cdot X_{m,\text{coal}} - F_{\text{agg}} \cdot X_{m,\text{agg}}}{F_{\text{coal}} \cdot X_{m,\text{coal}}} \times 100(\%) \quad (4)$$

여기에서  $F_{\text{coal}}$ 은 회분식 교반조에 주입된 원탄(raw coal)의 질량을 나타내며,  $F_{\text{agg}}$ 는 기름 응집법에 의해 처리된 응집물(agglomerate)의 질량을 나타낸다.  $X$ 는 질량분율이며, 하첨자인 c, a, s 및 m은 고정탄소, 회분, 황 및 중금속을 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 조업변수에 따른 고정탄소 회수율과 회분 및 황 제거율

##### 3-1-1. 기름/석탄비의 영향

본 실험에서 도계탄과 장성탄에 가교용매로 각각 펜탄과 헵탄을 사용하였을 때 고정탄소 회수율과 회분 제거율 및 황 제거율을 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과 도계탄과 장성탄은 기름/석탄비가 0.2에 도달할 때까지 기름/석탄비가 증가하면 고정탄소 회수율이 완만하게 증가하는 것으로 나타났고, 이때 각각 94.79%와 92.57%의 최대 고정탄소 회수율을 보였다. 그러나 기름/석탄비가 계속적으로 증가하면 고정탄소 회수율은 다소 감소하는 현상을 보였는데 이 결과는 가교 용매 농도가 증가할수록 고정탄소 회수율은 증가하지만 매우 높은 기름 농도에서는 오히려 감소한다는 Cebeci와 Eroglu의 연구[4]와 기름/석탄비가 낮은 경우 기름 양은 잔존하는 모든 석탄 입자 위로 흡착되기에는 불충분하여 고소수성 석탄 입자에만 응집되어 많은 양의 비응집된 석탄은 체를 통하여 빠져나가고 20 wt% n-헵탄 농도에서 최대 고정탄소 회수율을 보였다는 Garcia 등[5]의 연구 보고와 일치하는 것으로 나타났다.

기름/석탄비가 증가함에 따라 장성탄의 경우 회분 제거율이 증가하다가 감소하는 것으로 나타난 반면 도계탄의 경우에는 회분 제거율이 증가하다가 감소하였으며, 다시 증가하는 결과를 얻었다. Jin 등[6]의 연구결과에서 도계탄의 경우에 기름/석탄비에 대한 회분제거율의 실험에서 유사한 결과를 얻었으며, 도계탄을 현미경으로 관찰한 사진에서, 회분의 입자가 작으면서 석탄과 불규칙적으로 결합되어 있어, 일관성이

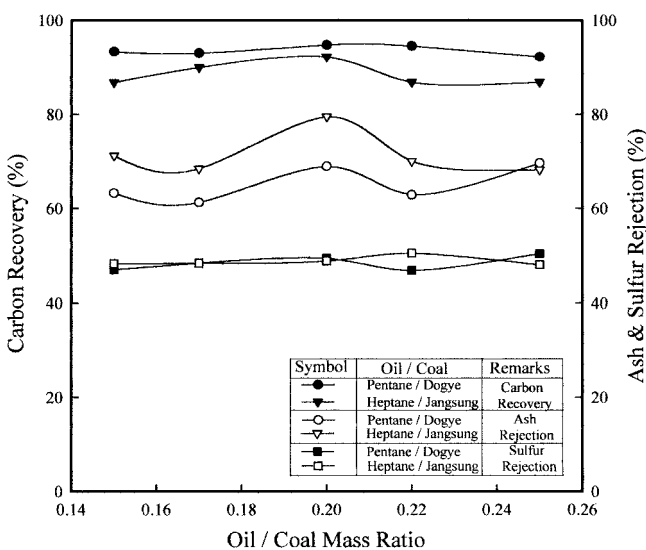


Fig. 2. Effect of oil/coal mass ratio on carbon recovery and ash and sulfur rejection.

없는 것으로 설명하였다. 황 제거율의 실험에서 사용된 기름 및 석탄과 무관하게 황 제거율은 50% 이내로 일정하게 나타났다. Garcia 등[5]은 회분 제거율이 황 제거율과 밀접한 관계가 있지만 항상 같은 농도의 황 제거를 의미하는 것은 아니라는 연구를 발표하였다. 회분 제거율과 황 제거율이 약간의 차이를 보이는 것은 석탄 중의 소수성 물질에 대해 가교용매가 선택적으로 습윤(wetting)되기 때문이라고 판단된다.

##### 3-1-2. 교반속도의 영향

기름 응집실험에서 blender와 같은 회전 장치를 고속으로 교반하는 이유는 잘 혼합되지 않는 가교용매를 물속으로 유화(emulsification)하여 가교용매가 석탄 및 광물입자와 접촉하여 작은 방울이 되게 하는 것이다. Fig. 3은 교반속도에 대한 영향을 나타내었다. 이때 교반속도는 식 (5)와 같은 Reynolds 수로 나타낼 수 있다[7].

$$N_{Re} = 10.754ND^2\rho/\mu \quad (5)$$

본 연구에서 교반속도 800 rpm 이하에서는 기름응집이 발생하지 않았으며 1,200 rpm이하에서 교반운전시에는 기름응집현상이 약하게 나타났다기 때문에 교반속도 영역을 1,500 rpm 이상으로 선정하여 실험을 하였다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 장성탄에 가교용매로 등유와 헵탄을 사용하였을 때 고정탄소 회수율은 교반속도에 대해서 대체적으로 95% 이상으로 일정하게 나타났다. 그리고 교반속도 변화에 대한 회분 제거율은 헵탄과 등유인 경우 각각 69-75%와 67-75%, 황 제거율은 40% 내외로 일정하게 나타났다. 이와 같은 결과는 응집물의 회분과 황 성분에 대해서 교반속도 증가는 큰 영향을 갖지 않는다는 Gures 등[2]의 연구와 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 교반속도 3,000 rpm에서는 등유 보다는 헵탄을 사용하였을 때 보다 높은 황 제거율이 나타났는데 이것은 조업상태, 석탄의 특성, 기름 상태 및 종류에 따라 발생하는 교반속도 영역 차이 때문이라고 판단된다. 따라서 기름의 물리적 특성인 밀도, 표면장력, 비중 차이 등에 의해 발생하는 응집력은 교반속도의 영향을 받기 때문에 기름-석탄 종류에 따라 최적 교반속도가 결정되어야 할 것으로 본다.

##### 3-1-3. Tumbling 시간의 영향

소형 응집물이 생성된 후 tumbler 조업은 응집물의 강도와 분리 효율

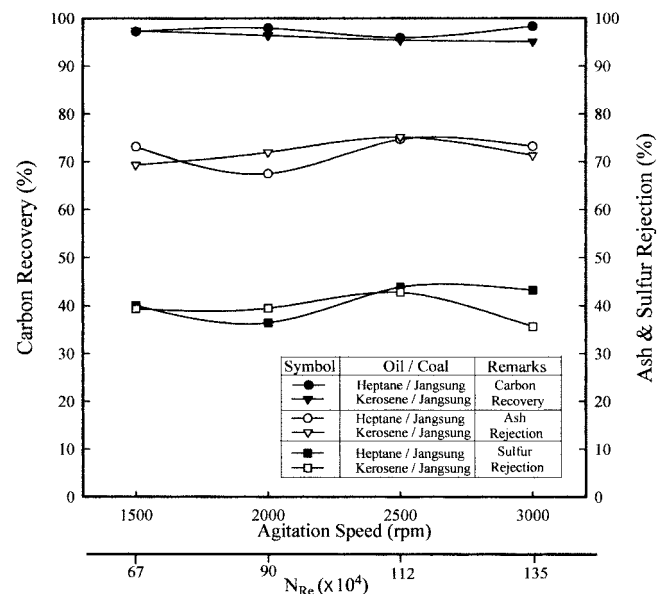


Fig. 3. Effect of agitation speed on carbon recovery and ash and sulfur rejection.

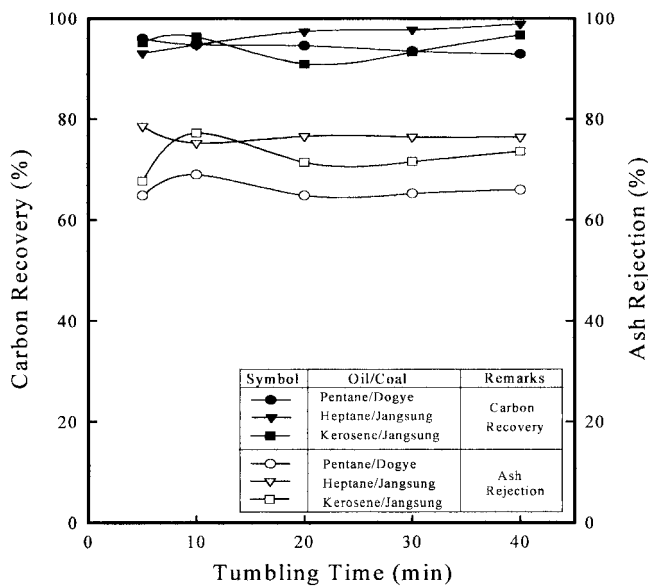


Fig. 4. Effect of tumbling time on carbon recovery and ash rejection.

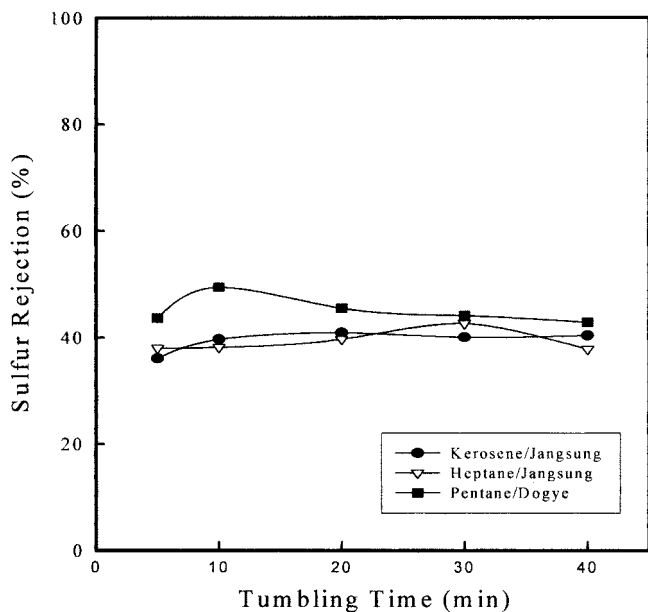


Fig. 5. Effect of tumbling time on sulfur rejection.

을 향상시키고 응집물 중에 포함되어 있는 회분을 추출해 내는 기능을 가지며 응집물의 형태를 구형으로 성장시키는 단위공정이다. Tumbling 운전시간에 대한 실험결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 tumbling 시간에 대한 고정탄소 회수율은 탄 종과 가교용매에 따라 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 펜탄-도계탄 실험에서는 tumbling 시간이 길어짐에 따라 고정탄소 회수율은 점진적으로 감소하는 것으로 나타났지만, 헵탄-장성탄 경우에는 고정탄소 회수율이 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 등유-장성탄 실험에서는 tumbling 시간 변화에 따라 고정탄소 회수율은 유동적으로 나타났다. 또, 등유-장성탄인 경우에는 tumbling 시간이 10분일 때와 40분일 때 거의 유사한 고정탄소 회수율을 보였다. Tumbling 시간에 대한 회분 제거율은 초반 증가, 감소현상 후에는 기름-석탄 종류에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 tumbling 초반에 소형응집물의 생성조건과 tumbling의 운전조건에 따른 성장조건 차이, 응집강도의 차이로, 입자들이 입

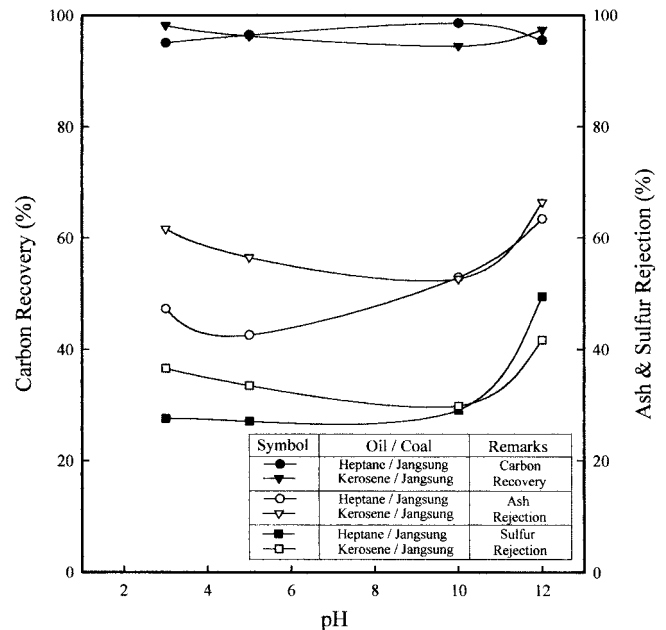


Fig. 6. Effect of pH on carbon recovery and ash and sulfur rejection.

자와 충돌하여 응집된 입자가 성장하거나 깨진 후, tumbling조건에서 다시 재결합하는 현상이 초기에 발생하기 때문이며, 그 후의 tumbling시간이 증가하여도 응집물의 성장에는 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 결과에서 황 제거율도 40% 내외로 거의 일정한 제거율을 보였다. 그러므로 기름응집법에 영향을 미치는 tumbling 시간은 회분 제거율 및 황 제거율을 고려할 때, 10분이 가장 경제적이며, 고정탄소 회수율을 고려할 때, 헵탄-장성탄의 경우에만 시간에 따라 지속적인 증가를 보이고, 다른 실험조건에서는 10분의 tumbling시간이 가장 좋은 고정탄소 회수율을 보였다. 경제성을 고려하여 각 탄 종과 기름에 의해 성장된 응집물의 분쇄와 재결합 발생 시간을 규명하여 결정하는 것이 필요하다.

### 3-1-4. pH의 영향

현탁액 pH변화는 고체입자의 습윤특성, 물과 기름의 표면장력, 석탄 입자 표면에 하전되는 전기의 특성에 영향을 주고, 전기적 이중층을 형성하고 있는 석탄입자의 표면특성은 pH가 증가함에 따라 이 이중층을 형성하고 있는 zeta potential이 감소하여 입자끼리의 반발력이 최소가 되며 응집특성 및 선별효과가 증대되는 것으로 보고되고 있다[2]. Fig. 6은 장성탄에 가교용매로 등유와 헵탄을 사용하여 pH 변화에 따른 고정탄소 회수율, 회분 제거율 그리고 황 제거율을 나타내었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 pH변화에 대한 고정탄소 회수율은 등유와 헵탄 모두 95% 이상의 높은 고정탄소 회수율을 보이고 있다. 반면에 회분 제거율과 황 제거율은 등유와 헵탄인 경우 pH 3과 pH 12일 때 매우 높은 제거율을 보였으며 pH가 낮은 경우보다는 높을 때 더 높은 회분 제거율과 황 제거율이 나타났는데 이것은 pH 11에서 최대 회분 저감은 clay 분산의 증가효과와 슬러리 pH가 증가함에 따라 계면전동(electrokinetic) 효과에 의해 회분 제거율이 증가한다는 연구[8]와 일치하는 것으로 나타났다. 또한 황 제거율은 회분 제거율과 유사한 경향을 보이고 있는데 등유-장성탄 실험결과 pH 3에서 황 제거율은 36%를 보였다가 pH가 증가하면 황 제거율은 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 pH 12에서는 황 제거율이 42%로 크게 높아졌다. 그리고 헵탄-장성탄 실험에서는 황 제거율이 29% 이내로 거의 일정하게 보이다가 pH 12에서 50%의 높은 황 제거율을 보였다. 이와 같은 결과는 높은 pH에서 석탄 입자가 충분히 분산되어 광물질이 석탄으로부터 분리되어 응집물의 황 함유량은 저감된다는 연구결과[9]와 일치하였다.

**Table 4. Heavy metals analysis of agglomerate and reject(Oil/Jangsung coal=0.2, agitation speed=2,000 rpm, tumbling time=10 min, pH=12)**

| Element | $X_m$ (mg/kg of sample) |             |        | Metal removal (%) |
|---------|-------------------------|-------------|--------|-------------------|
|         | Raw coal                | Agglomerate | Reject |                   |
| Pb      | Tr                      | Tr          | Tr     | -                 |
| Hg      | Tr                      | Tr          | Tr     | -                 |
| Be      | 3.1                     | 1.8         | 7.1    | 5.7               |
| Cd      | 1.7                     | Tr          | 6.9    | -                 |
| Ni      | Tr                      | Tr          | Tr     | -                 |
| Cr      | Tr                      | Tr          | Tr     | -                 |
| Zn      | 103                     | 39.4        | 295.4  | 71                |
| Ba      | 103                     | 58.3        | 235.9  | 57                |
| Mg      | 830                     | 339.5       | 2301   | 69                |
| Cu      | 56                      | 43.8        | 94     | 41                |
| Se      | 48                      | 18.3        | 135.4  | 71                |
| Sn      | Tr                      | Tr          | Tr     | -                 |

\*Tr: Trace

### 3-2. 중금속 제거율

연소공정에서 생성되어 배출되는 중금속 화합물은 연소시 연료 중에 함유되어 있는 중금속 성분의 휘발, 화학반응 및 응축과정에 따라 거동하게 되며, 전기 집진기 또는 여과 집진기 등과 같은 배가스 처리시설에서 일부 포집되지만 배가스 처리시설에서 포집되지 않은 일부 중금속 화합물은 인간 및 주변 환경에 독성을 가지게 된다. 이러한 중금속의 많은 부분은 회분에 함유되어 있기 때문에 기름응집을 통해 회분을 제거함으로써 상당한 부분의 중금속을 제거할 수 있다고 판단된다.

Table 4는 기름응집 전 · 후의 응집물과 비응집물중에 함유된 중금속의 농도를 나타낸 결과로서, Table 4에 나타난 것과 같이 Pb, Hg, Ni, Cr, Sn 등의 중금속물질은 원탄과 응집물, 그리고 비응집물에서 검출한 게 이하로 나타났다. Be, Cd, Zn, Ba, Mg, Cu, Se 등의 중금속은 비응집물에서 높게 나타났고, 응집물중의 중금속농도가 원탄에 비해 낮아짐으로 보아 원탄 중에 들어있는 중금속이 기름응집법에 의해 회분이 제거될 때 회분속에 포함된 중금속이 동시에 제거되기 때문에 나타난 결과라고 판단되며, 본 실험조건에서 원탄중에 함유된 대부분의 중금속이 대략 40-70% 정도 제거됨을 확인할 수 있었다.

이와 같이 기름응집법에 의한 회분 제거는 동시에 중금속을 제거할 수 있다는 장점을 갖고 있으나 석탄중의 중금속은 광물질 형태의 회분 중에 함유한 것 외에도 organic matrix내에 작은 광물성 내재물(mineral inclusions)이나 유기질 화합물의 구조 내에 결합된 상태로 존재하기 때문에 탄 중에 따라 중금속 존재 형태가 달라질 수 있다. 따라서 조업변수에 따른 중금속 제거율의 경향을 살펴보는 것은 어렵다고 판단되며, 기름응집법에 의해 얼마만큼의 중금속이 제거되는가를 살펴보는 데 의미가 있다고 본다.

## 4. 결 론

석탄의 고 품위화를 목적으로 회분 함량이 높은 무연탄(장성탄, 도계탄)에 가교용매로 펜탄, 헵탄 그리고 등유를 사용하여 기름응집법에 의한 석탄 정제 실험을 수행한 결과, 본 연구의 실험범위(기름/석탄비=0.15-0.25, 교반속도=1,500-3,000 rpm, tumbling 시간=5-40분, pH=3-12)에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 고정탄소 회수율은 92% 이상을 얻을 수 있었고 회분 제거율과 황 제거율도 각각 50%와 40% 이상으로 나타났으며, 특히 장성탄인 경우

95% 이상의 고정탄소 회수율을 보여 기름응집법에 의한 무연탄의 고 품위화 가능성을 확인할 수 있었다.

(2) 기름/석탄비가 증가할수록 고정탄소 회수율은 증가하는 경향을 보였으며 기름/석탄비가 0.2일 때 최적정량이었다.

(3) 교반속도 변화에 따른 고정탄소 회수율, 회분 제거율 그리고 황 제거율에 미치는 영향은 크게 나타나지 않았다.

(4) 교반 반응조에서 기름응집 후 tumbling에 의해 생성된 응집물이 성장, 깨짐 그리고 재결합이 일어나 고정탄소 회수율 차이가 발생하는 데, 경제성과 효율성을 고려할 시 tumbling 운전시간은 펜탄-도계탄과 등유-장성탄은 10분 이내가 적당하고 헵탄-장성탄의 경우에는 20분 정도가 적당하였다.

(5) pH 변화에 대한 고정탄소 회수율은 일정한 반면 pH 3과 12일 때 회분 제거율과 황 제거율은 높았으며 특히 pH 12에서의 운전이 고 회분제거와 황 제거에 더욱 효과적으로 작용하였다.

(6) 기름응집법에 의해 석탄정제시 회분 속에 함유된 중금속은 비응집물 상태로 제거되기 때문에 응집물의 중금속 농도는 원탄에 비해 낮게 나타났다.

## 사용기호

|            |                                     |
|------------|-------------------------------------|
| D          | : impeller diameter [cm]            |
| $F_{agg}$  | : amount of agglomerate formed [kg] |
| $F_{coal}$ | : amount of raw coal input [kg]     |
| N          | : impeller speed [rpm]              |
| $N_{Re}$   | : Reynolds number [-]               |
| $X_a$      | : mass fraction of ash [-]          |
| $X_c$      | : mass fraction of fixed carbon [-] |
| $X_s$      | : mass fraction of sulfur [-]       |
| $X_m$      | : mass fraction of heavy metal [-]  |

### 그리스 문자

|        |                              |
|--------|------------------------------|
| $\rho$ | : fluid specific gravity [-] |
| $\mu$  | : fluid viscosity [cP]       |

## 참고문헌

1. Yoon, R. H., Luttrell, G. H. and Venkatraman, P.: Proc. of 10th Korea-USA Joint Workshop on Coal Utilization Technology, Taejon, Korea, 17(1994).
2. Gurses, A., Doymus, K. and Bayrakceken, S.: *Fuel*, **75**, 1175(1996).
3. Gurses, A., Doymus, K. and Bayrakceken, S.: *Fuel*, **76**, 1439(1997).
4. Cebeci, Y. and Eroglu, N.: *Fuel*, **77**, 419(1998).
5. Garcia, A. B., Vega, J. M. G. and Martinez-Tarazona, M. R.: *Fuel*, **74**, 1692(1995).
6. Jin, G. T., Lee, I. C., Lee, H. T., Kim, J. W., Yoon, W. L., Lee, D. K., Park, S. H., Whang, Y. J. and Kim, S. K.: KIER Report, KE-91034 (1991).
7. Oldshue, J. Y.: "Fluid Mixing Technology," McGraw-Hill, New York, NY(1983).
8. Richardson, A., Sinha, K., Gray, M. M. and Lai, R.: "Selective Agglomeration of a Pittsburgh Seam Coal with Isooctane," Private Communication, PETC(1990).
9. Lai, R. W., Gray, M. L., Richardson, A. G. and Chiang, S. H.: Proc. of an Engineering Foundation Conference, AIME, CO, 120(1989).