

탑형부선(Column Flotation)법에 의한 석탄의

원천탈황·탈회기술개발

손성근, 김정덕, 김동찬, 손재익

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

1. 서론

석유에너지의 고갈을 앞두고 석탄에너지의 활용연구가 우리나라에서도 광범위하게 연구되어 왔다. 현재 국내에서 석탄(무연탄과 유연탄)은 발전용으로 대량 사용되고 있으며 이 중에서 유연탄은 전량 수입에 의존하고 있다. 지리적으로 중국과 접하고 있는 우리나라의 경우 중국의 석탄 사용은 피할 수 없는 현실이며 지금도 상당량을 중국에서 수입하고 있다. 현재까지 우리나라에서는 비교적 저회분, 저유황분의 석탄만을 중국에서 수입하고 있다. 그러나 중국에서 점차 저유황탄의 생산이 줄어들고 있는 점을 감안할 때 앞으로는 고회분, 고유황탄의 수입이 필연적일 것으로 생각된다. 그러나 이 경우 우리는 SO_x발생에 의한 환경오염에 대한 대비책이 있어야 하며 이와 관련하여 석탄전처리(Coal Cleaning)기술은 매우 중요하다.

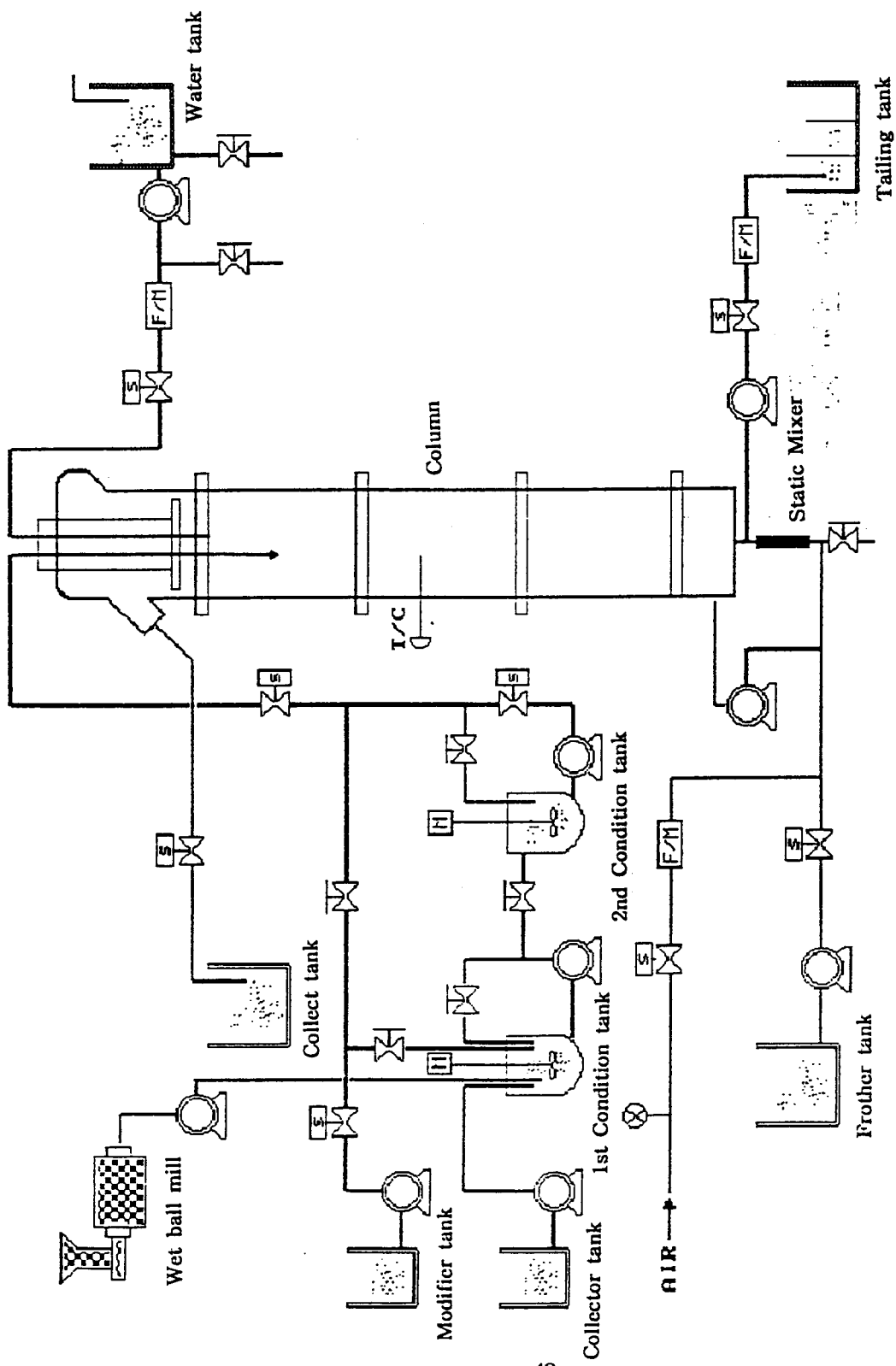
석탄의 전처리기술을 통하여 석탄연소 전에 회분과 유황분을 미리 제거함으로써 공해저감 및 경제성을 향상시킬 수 있는 공정으로 중액법, 비중법, 부선법, 기름용집법(OA법), 화학법, 생물학적 방법 등이 알려져 있다. 최근에는 개선된 부선법인 탑형부선법이 높은 순도와 회수율을 얻을 수 있는 공정으로 각광을 받고 있다. 또한 미세기포(Microbubble)발생기에 의한 탑형부선법은 더욱 효과적이다.

본 연구에서는 미세기포 발생기를 장착한 탑형부선법으로 중국 고유황탄의 탈황·탈회 효과를 측정하였다.

2. 실험장치 및 방법

미세기포를 얻기 위하여 기포발생 실험을 실시하였다. 기포발생 실험은 황동소결체, 소결세라믹, 멤브레인막 등을 이용하여 예비 실험을 하였고, Static Mixer를 이용하여 기포발생 실험을 하였다.

[그림 1]은 본 실험을 위하여 본 연구팀의 자체 설계에 의해 한국에너지기술연구소 연소동내에 설치된 탑형부선장치의 개략도와 주요 장치 사양이다.



[그림 1] 에너지기술연구소 탐형부신 Bench Scale 장치 공정도

실험 장치는 대별하여 분쇄장치, 슬러리(Pulp)공급 장치, 세척수공급 장치, 미세기포 발생 장치 및 Air정압정량 공급 시스템, 광미(Tailing)처리장치 등으로 나눌 수 있다. 석탄은 원탄을 햄머크래셔(Hammer Crusher)를 사용하여 -2mm이하로 조분쇄한다. 조분쇄된 석탄은 습식볼밀(Wet Ball Mill)로 미분쇄되며 이때 약 20~30%의 석탄 농도를 지닌다. 슬러리(Pulp)공급 장치는 부산화 시약을 일정량 혼합 분산시켜 Column상부에서 공급한다. 이때 함께 세척수를 Column상부에서 하부로 공급한다. Column하부에는 Static Mixer를 이용한 미세기포 발생 장치를 장착하여 기포를 발생시킨다. 이때 기포에 붙은 석탄(정제탄)은 Column상부 회수부분을 통하여 저장탱크로 이송되고, 기포에 붙지 않고 하부로 흘러내려온 광미(Tailing)의 일정량은 폐수 처리장치로 이송한다.

실험 결과 분석에서는 정제탄과 광미를 각각 정량을 채취하여 농도, 회분, 유황분 분석을 실시하였으며 회수율도 분석하였다.

Condition Tank에서는 광액(Pulp)에 포수제(Kerosene)를 혼합하므로 석탄표면을 친유성 표면으로 강화시켜 부유성을 개선하여 실험하였고, 표면장력을 낮추어 기포 크기를 작게 하기 위하여 기포제(MIBC, DOW250)를 사용하였다.

탐형부선 Bench scale 실험 장치를 자동화하기 위하여 O.I.U(Operating Interface Unit)를 장착하여 사용하였다.

시료석탄의 공업분석에는 Proximeter(LECO Co., TGA-501)가 사용되었고, 원소분석에는 Elemental Analyzer(LECO Co., CHN-1000)를 사용하여 측정하였다.

시료석탄의 원소분석시 유황분측정은 유황분석기(LECO Co., SC-432DR)를 사용하여 측정하였으며, 무기유황(Pyrite, Sulfate유황)과 유기유황은 JIS의 석탄 및 Cokes중의 전유황 분석법에 따라 분석하고 Pyrite유황은 F. R. B.법으로, Sulfate유황은 A. R. Powell, S. W. Parr의 방법으로 유기유황분을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

탐형부선에 필요한 미세한 기포발생 장치를 위한 예비실험으로 황동소결체, 소결세라믹, 멤브레인, Static Mixer를 이용하여 가능성을 실험하였다. 그 결과 약 1~3mm의 기포는 얻을 수 있었으나 1mm이하의 미세기포(Microbubble)는 얻을 수 없었다. 그러나 In-line Static Mixer를 이용하여 기포제를 첨가, 순환시킴으로써 미세기포를 얻을 수 있었다.

시료석탄은 중국의 고유황 석탄을 대상으로 하였으며 공업분석, 원소분석 실험 결과는 <표 1>과 같다.

<표 1> 시료석탄의 공업분석/원소분석 결과

순 위	항 목 시 료 명	공업분석 (wt%)				원소분석 (wt%)				
		수분	휘발 분	회분	F.C	C	H	N	S	O
1	하북성 (당기장광산)	0.98	25.62	25.12	48.28	61.09	3.39	2.81	3.92	3.67
2	산동성 (대풍광산)	1.48	27.59	31.90	39.04	52.64	3.32	2.74	4.31	5.09
3	Dae Dong 산서성	0.51	22.07	29.01	48.41	61.12	3.18	0.93	5.72	0.04
4	Stratum Shuhaiti Zmer Mongolig	0.73	24.90	11.30	63.07	78.64	4.08	0.90	4.59	0.49
5	Guangintang Henan	0.89	19.21	17.58	62.32	73.65	3.60	0.95	1.71	2.51
6	Nantang Sichun	0.89	17.81	23.35	57.96	66.68	3.20	0.64	1.12	5.01
7	Zhang Jiang	1.31	35.83	28.95	33.91	60.07	4.22	0.47	6.25	0.04

시료석탄의 회분은 약 17~36%로 비교적 높았으며, 유황분은 약 1~6%로서 상당히 높았다.

이중에서 유황분이 약 4%정도 되는 하북성과 산동성탄을 선택하여 탐형부선 실험에 사용하였다.

시료석탄의 유황 성분을 좀더 상세히 분석한 결과 <표 2>과 같은 결과를 얻었다.

<표 2> 시료석탄의 유황분 분석결과

순 위	성 분 별 시 료 번 호	Pyrite	유기유황	Sulfate	전유황
		유황(%)	(%)	유황 (%)	(%)
1	하북성 (당기장광산)	3.00 (75.9)	0.70 (17.7)	0.25 (6.4)	3.95 (100)
2	산동성 (대풍광산)	3.36 (79.2)	0.73 (17.2)	0.15 (3.6)	4.24 (100)
3	Dae Dong 산서성	3.94 (76.7)	1.09 (21.2)	0.11 (2.1)	5.14 (100)
4	Stratum shuhaiti Zmer Mongolig	1.29 (30.9)	2.52 (60.4)	0.36 (8.7)	4.17 (100)
5	Guangintang Henan	0.63 (40.9)	0.76 (49.4)	0.15 (9.7)	1.54 (100)
6	Nantang Sichun	0.17 (18.1)	0.74 (78.7)	0.03 (3.2)	0.94 (100)
7	Zhang Jing	2.84 (46.2)	2.74 (44.6)	0.57 (9.2)	6.15 (100)

실험에 사용한 중국산의 고유황 유연탄으로는 전 유황분이 약 1%이상의 유황분을 지닌 석탄을 기준하였으며 최고 6.15% 유황분을 함유하였고, 무기유황은 Pyrite유황과 Sulfate유황으로 구분하였다. 또한 석탄 산지에 따라 무기 또는 유기유황분 함량은 현격한 차이를 보였으며, 하북, 산동, 산서성탄이 약 78%~81%의 비교적 무기유황분이 다량 포함되었고 반대로 Nantang Sichun 탄이 약 79%의 높은 유기유황 함량을 나타냈다.

고유황분 중국석탄의 광물학적 구조를 관찰하기 위하여 광학현미경으로 320배 확대 촬영하였을 때 산동성탄보다 하북성탄이 단체분리 상태가 훨씬 좋았다. 따라서 탐형부선실험에서는 단체분리 상태가 좋고, 무기유황 함량이 높은 하북성탄을 시료로 선정하여 실험하였다.

탐형부선실험은 Bench Scale 실험장치를 설계, 제작, 시운전후에 변수별로 실험조건을 변화시켜 실험하였다.

탐형부선실험은 시료석탄중 하북성탄을 건식으로 조분쇄한후 습식 미분쇄하여 <표 3>의 광액(Pulp)을 만들어 사용하였다.

<표 3> 탐형부선실험 시료석탄 Pulp의 성상

구분	사양
석탄종류	하북성
농도(wt%)	약 25
입도(-200mesh, wt%)	약 85
회분(wt%)	25.62

실험조건으로 세척수(Wash Water)유량이 300cc/분일 때 정제탄의 회분제거율은 약 40~58% 이었고, 유황분제거율은 약50~76%이었으나, 세척수 유량이 250cc/분일 때 정제탄의 회분제거율은 약 26~29%이었고 유황분제거율은 약67~74% 를 나타내었다. 따라서 세척수 유량 감량시 회분제거율이 떨어진 것으로 보아 Slime Coating현상이 심화된 것으로 간주된다.

시료석탄 공급을 300cc/분에서 180cc/분으로 낮추었을 때 회분제거율과 유황제거율은 별반 차이가 없었으나 정제탄 회수율은 현격히 증가하였다. 이러한 결과는 시료의 Column내의 체류시간, 석탄농도 등의 영향에 의한 것으로 판단된다.

기포제로는 MIBC를 사용하지 않고 DOW250을 사용하였을 때 회분제거율, 유황분제거율 및 정제탄 회수율이 약간 저하되는 것으로 나타났다.

탐형부선시 HCl을 첨가하여 산성 조건하에서 pH의 영향을 실험하였다.

실험결과 pH에 따라 변화가 심하였고 pH 3.6에서 회분제거율과 정제탄 회수율은 양호하였으나 유황분제거율은 도리어 떨어졌다. 이러한 결과는 pH가 떨어질 때 무기유황의 부유성이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

Ca(OH)₂를 첨가하여 알칼리 상태인 pH 8.5에서 실험을 수행하였다.

실험결과 pH 8.5에서 회분제거율은 감소하였으나 유황분제거율은 증가하였다. 이러한 결과는 pH의 증가에 따라 무기유황의 부유성이 억제되므로 발생하는 것으로 생각된다.

포수제량을 줄였을 때 정제탄의 회분제거율, 유황분제거율과 정제탄 회수율은 현격히 감소하였다. 이러한 결과는 석탄의 표면변화가 초래한 것으로 판단된다.

결과적으로 탐형부선실험을 통하여 유황분과 회분의 제거 가능한 정도를 <표 4>에 나타내었다.

<표 4> 원탄과 정제탄의 유황분 및 회분 제거효과

	원 탄 (Raw Coal)	정 제 탄 (Product)		광 미 (Tailing)	
		함 량	제거율(%)	함 량	증가율(배)
전 유황 (Total Sulfur)	3.95	0.91	77.0	10.44	2.6
무기 유황	3.25	0.32	90.2	9.60	3.0
황철광 유황 (Pyritic Sulfur)	3.00	0.26	91.3	4.84	1.6
황산염 유황 (Sulfate Sulfur)	0.25	0.06	76.0	4.76	19.0
유기 유황	0.70	0.59	15.7	0.84	1.2
회 분	25.12	11.98	57.9	76.84	3.1

4. 결론

1. 시료석탄인 중국산 고유황탄 7종에 대한 공업분석, 원소분석, 유황분 분석을 수행하였다. 분석결과, 유황분의 함량은 1.12~6.25wt%이었고, 회분의 함량은 11.30~31.90wt%이었다.
2. 탑형부선실험은 자체 설계에 의해 제작·설치된 Bench-Scale 탑형부선실험장치에 의해 수행되었다. 탑형부선실험에 앞서 수행된 기포발생 예비실험에서 황동소결체, 소결세라믹, 멤브레인을 이용한 미세기포 발생은 어려웠고 Static Mixer를 이용한 미세기포 발생은 성공적이었다. 따라서, Static Mixer를 탑형부선 실험장치에 부착하여 실험하였다.
3. 본 실험에서 유황분은 최대 76%, 회분은 58%까지 제거할 수 있었으며 정제탄 회수율은 약 87%까지 가능하였다. 특히, 유황분중 무기유황은 91.3%까지 제거가 가능한 것으로 나타났다.

5. 참고 문헌

1. Department of Supply and Services Canada, Assessment of Status and Environmental Impacts of Emerging Advanced Coal Cleaning Technologies, Coal Cleaning Update No. 2, April 1989
2. Toshiaki MURATA, Yoshihiro IWABUCHI, Coal Cleaning, 化學裝置, 5月, 1981
P14
3. 石炭利用 發電프랜트技術(총합자료집), 제7절 Coal Cleaning, P788- 851
4. S. K. KAWATRA, T. C. EISELE, and H. J. JOHNSON, DESULFURIZATION OF COAL BY COLUMN FLOTATION, Processing and Utilization of High Sulfur Coals II, 1987
5. 전호석, 오일응집 및 부유선별법에 의한 미립석탄의 탈황탈회에 관한 연구, 강원대학교, 공학박사학위논문, 1994
6. Peter J. Bethell, THE CURRENT APPLICATION OF ADVANCE COAL CLEANING TECHNIQUES, APEC Clean Coal Technology Course, Sydney, Australia, November 29, 1994
7. R. -H. YOON, MICROBUBBLE FLOTATION, Minerals Engineering, Vol. 6, No. 6, 1993, pp. 619-630
8. David J. Boron, PROGRESS IN THE DEVELOPMENT AND DEMONSTRATION OF THE VERGINIA TECH MICROBUBBLE COLUMN FLOTATION PROCESS, Coal Prep '89, Lexington, KY, May 2-4, 1989
9. R. H. YOON and G. H. LUTTRELL, The Effect of Bubble Size on Fine Coal Flotation, Coal Preparation, 1986, P179-192
10. 김동찬외, COM연료의 연소기술 연구(I), 한국동력자원연구소, 1981 P83-116
11. 김동찬외, COM연료의 연소기술 연구(II), 한국동력자원연구소, 1982 P63-104
12. R.-H. Yoon, M. L. Luttrell and J. A. Mielczarski, On The Hydrophobicity of of Coal Pyrite