The Korean Journal of Rheology,
Vol. 9, No. 1, March 1997 pp. 1-5

<연구논문>

고농도 석탄-물 슬러리계의 유변적 성질에 미치는 계면활성제의 영향

오남희 · 서호준 · 권오윤 · 김남정* · 방정환** · 최상원
국립여수수산대학교 화학공학과, *삼육대학교 화학과, **서남대학교 화학과
(1997년 1월 17일 접수)

The Effects of Surfactants on the Rheological Properties of Concentrated Coal-Water Slurry

Nam Hee Oh, Ho Joon Seo, Oh Yun Kwon, Nam Jeong Kim*, Jeong Whan Bang and Sang Won Choi**
Department of Chemical Engineering, Yosu National Fisheries University, Yosu 550-749, Korea
*Department of Chemistry, Sam Yuk University, Seoul 139-742, Korea
**Department of Chemistry, Seo Nam University, Nam Won 590-170, Korea
(Received January 17, 1997)

요 약

새로이 합성한 계면활성제(PS: petroleum sulfonate)와 대표적 분산용 계면활성제(LS: ligno sulfonates, NSF: naphthalene sulfonates formalin condensates)의 분산효과를 상호 비교해보기 위하여 고농도 석탄-물 슬러리계에 대한 유변학적 성질을 측정하였다. 0~25°C 온도 범위에서 얻어진 유동곡선으로 부터 여러가지 유동 파라미터(relaxation time, $(\beta_2)_0$; structure factor, C_2; shear modulus, x_2/α_2)를 구한 결과, PS가 상대적으로 structure factor, C_2와 shear modulus, x_2/α_2 값에 있어서 큰 감소를 보여 주었으며, 특히 shear modulus는 계면활성제의 종류에 따라 큰 차이를 보여주었다. 이러한 현상은 PS가 다가음이온 고분자 전해질과 유사한 구조를 갖고 있어서 석탄 입자에 흡착시 입자간 정전기적 반발과 입체장애를 초래하여 슬러리의 유동성을 향상시킨데 따른 결과로 해석된다.

Abstract—For comparing dispersion effect of new synthetic surfactant (PS: petroleum sulfonate) with those of commercial surfactants (LS: ligno sulfonate, NSF: napthlene sulfonates formalin condensates), rheological properties were investigated for the concentrated coal-water slurry at 0~25°C. Various flow parameters(relaxation time, $(\beta_2)_0$; structure factor, C_2; shear modulus, x_2/α_2) were obtained from the flow curves. The value of C_2 and x_2/α_2 in PS are markedly decreased than those of commercial surfactants. Especially x_2/α_2 is wide difference according to kind of surfactant. These results show the large increase of fluidity by addition of PS in coal-water slurry. It could explained by the effect of electrostatic repulsion and steric hinderance among the coal particles, from the PS's structure which is composed of polyanionic electrolytes.
Keywords: coal-water slurry, rheological properties, surfactant, flow parameters, electrostatic repulsion, steric hindrance

1. 서 론

고농도 분산계는 분산매, 분산질, 첨가제, 농도, 온도와 같은 인자들이 복합적으로 작용하므로 유변 · 유동적해석과 이론적 취급이 대단히 어렵다. 그러나 이 분야의 연구는 섬유, 페인트, 고분자, 식품, 건축, 도로포장 등 관련산업에 미치는 파급효과가 크기 때문에, 오래전부터 colloid 연구분야의 집중적인 관심의 대상이 되고 있다. 특히 고농도 석탄-물 분산계에 대한 연구[1-4]는 석탄을 액상슬러리화하여 파이프라인수송을 위한 기초연구로서 매우 중요시되고 있다. 슬러리화된 석탄연료는 기름에 비해 값이 저렴할 뿐만 아니라 연소효율이 높고 저장성이 우수하며, 자연발화가 일어나지 않는 등의 장점이 있다. 이때 슬러리 제조기술의 핵심적인 요소는 슬러리의 고농도화와 분산안정성 및 유동성의 확보를 위한 계면활성제의 이용에 있다고 볼 수 있다.

이러한 고농도분산계는 입자간 구조형성과 관련된 복잡한 점탄성적 성질로 인하여 non-newtonian flow현상, 즉 shear-thinning을 의미하는 thixotropy와 shear-thickening을 의미하는 dilatancy가 나타난다. Thixotropy현상에 대해서는 Bauer와 Collins[5]를 비롯한 Hahn 등[6]이 개념정립을 시도했으며, 해석을 위한 많은 이론과 모델들[7-10]이 제시된 바 있다. Dilatancy 또한 전분, 인쇄잉크, 라텍스 등[11-13]의 분산계에서 빈번하게 나타나는 현상으로서, Umeya 등[14]이 TiO_2-water suspension에서 관찰한 바 있다. 또한 한 물질이 thixotropy와 dilatancy를 동시에 나타내는 경우도 흔히 보고되고 있다[15-16]. 이러한 거동은 구조의 파괴와 형성사이의 평형개념으로서 설

명할 수 있는데, Bang 등[17]은 고농도 starch-water suspension이 shear rate에 따라 dilatancy로부터 thixotropy로의 flow transition을 일으킴을 관찰하고, shear rate에 따른 flow unit전환과 관련된 유동방정식을 유도한 바 있다.

본 연구에서는 고농도 석탄-물 슬러리계의 분산안정성과 유동성을 크게 개선할 수 있는 계면활성제를 올레핀 제조공정의 잔유(residue oil)로부터 합성하였으며, 대표적 분산용 계면활성제인 LS및 NSF의 첨가에 따른 80 wt% 석탄-물 슬러리계의 유변학적 성질을 상호 비교 고찰함으로서 합성시료의 분산제로서의 이용가능성을 검토해 보고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 계면활성제의 합성

합성에 사용한 원료는 에틸렌, 프로필렌 생산을 위한 열분해 공정에서 산출되는 잔유와 페놀-아세톤 생산공정에서 부생하는 폐액으로써, 원료유의 조성은 Table 1과 2에 각각 나타내었다.

1 *l* 가열 환류교반반응기의 내부공기를 질소로 치환시킨 뒤, 에틸렌, 프로필렌 공정의 잔유 98 ml를 가한다. 여기에 벤조일퍼옥사이드(특급, Junsei)를 잔유의 0.3 wt% 가하고, 또한 스티렌(특급, Junsei)을 잔유의 10 wt% 첨가한다. 반응기의 온도를 70°C로 가온하고 여기에 페놀 생산공정의 폐액을 40 ml씩 첨가한 후, 상기의 온도에서 각 반응물을 잘 교반하면서 15시간 동안 반응시켰다. 각 반응용액을 교반하면서 85~95 wt%의 황산 140 ml씩을 서서히 가하여 발열반응에 의하여 온도가 130°C까지 도달하면 방냉시켜 100°C가 되게한다. 10~20% NaOH 수용액을 서서히 가하면서 중화하여 pH가 7.5~8.5가 되도록 하였다. 반응액을 상온으로 냉각하여 냉장고(5~10°C)에 5시간 동안 보관하여 망초($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)를 결정화시켜 제거하였으며, 이 때 고형성분의 건조함량은 15중량%를 나타내었다.

Table 1. The composition of waste phenolic liquid

Phenol	4.2%
Acetophenone	16.5%
AMS (α-Methyl Styrene)	0.1%
AMS-dimer	19.6%
P-Cumyl phenol	36.2%
the rest	23.4%

Table 2. The composition and physical properties of pyrolysis residue oil

boiling point	160-190°C
viscosity (cps, 50°C)	2500-4000 cps
solid particle	150-500 ppm
polymer in MeOH	30-50 wt.%
polymer in Heptane	12-18 wt.%
polymer in Acetone	9-15 wt.%
aromatics	50-90 wt.%
resin	18-48 wt.%
asphaltene	1.0-8 wt.%
total-N	10-50 ppm

Table 3. Composition of coal

Composition	Quantity
moisture	1.44%
ash	32.3%
volatileness	3.43%
sulfur	0.54%
fixed carbon	100~62.83%

※ calories: 5.22 kcal/kg

2.2. 시료의 제조 및 유변적성질

입자크기가 고르지 않은 일반 석탄을 분쇄기에 넣고 ball mill을 이용하여 12시간 이상 분쇄하였다. Sieve를 이용하여 입자크기가 125 μm 이하인 석탄 분말을 분리하여 슬러리제조에 사용하였다. 슬러리제조에 사용한 계면활성제는 본 실험에서 합성한 시료(PS)와 시판제품인 NSF와 LS를 비교실험용으로 사용하였으며, 각 계면활성제는 증발 건조한 고형성분으로 첨가하였다. 석탄-물 슬러리는 증류수에 80중량%의 석탄분말과 0.1중량%의 계면활성제를 각각 가하여 10분간 25°C에서 교반하여 제조하였다.

실험장치는 PHYSICA사의 couette type rotational rheometer (RHEOLAB MC20, Germany)로써, cup의 반경은 13.56 mm, bob의 반경은 12.50 mm이었다. 제조된 슬러리를 각각 cup에 따라붓고 기기에 장착한 다음, shear rate 증가에 따른 shear stress를 0~25°C까지 5°C 간격으로 측정하였다.

3. 이 론

3.1. 일반화된 flow equation(Ree-Eyring 이론)

Eyring의 방정식에 따르면 shear rate는

$$\dot{s} = (\lambda\lambda_1)_n 2k'_n \sinh(\alpha_n f_n) \quad (1)$$

이다. 여기서 k'_n은 flow unit중의 n-th group에 속하는 한 unit의 flow process에 대한 rate constant이고, $\alpha_n=(\lambda\lambda_2\lambda_3)n/2kT$이다. 또한 λ_i는 비슷한 molecular parameter이며, parameter와 삽입구 밖의 첨자 n은 그 양들이 n-th group의 flow unit에 속함을 의미하는 것이다. n-th group에 속한 flow unit에 작용하는 force는 $X_n f_n$이며, 따라서 total stress, f는

$$f = \sum_{n=1}^{n} X_n f_n \quad (2)$$

으로 나타내어지는데, 여기서 X_n은 n-th group의 mole fraction이 된다. 이때, (2)식에 대해 (1)식으로 부터 정리한 f_n을 대입하면, 다음의 식이 얻어진다.

$$f = \sum_{n=1}^{n} (X_n/\alpha_n) \sinh^{-1}(\beta_n \dot{s}) \quad (3)$$

여기서, $\beta_n=1/\{(\lambda/\lambda_1)_n 2k'_n\}$이 되는데, 그것은 n-th group의 relaxation time을 의미하는 것이다.

3.2. Newtonian flow unit

(3)식을 다시 써 보면,

$$f=\sum_{n=1}^{n}\frac{X_n\beta_n\dot{s}}{\alpha_n}\frac{\sinh^{-1}(\beta_n\dot{s})}{\beta_n s} \tag{4}$$

으로 된다. 함수$(\sinh^{-1}X)X$의 다음과 같은 성질

$$\lim_{\beta_n\to 0}\frac{\sinh^{-1}(\beta_n\dot{s})}{\beta_n\dot{s}}=1 \tag{5}$$

로부터 $\beta_n\dot{s}\ll 1$인 조건에 대한 flow unit 1은 newtonian flow unit로서 역활을 한다. 때문에 newtonian flow unit의 stress인 f_1은

$$f_1=(X_1\beta_1/\alpha_1)\dot{s} \tag{6}$$

이다.

3.3. Non-newtonian flow unit

Shear rate가 증가함에 따라 내부의 구조적 변화가 존재함이 가정될 수 있다. 그러한 변화가 일어난다면, shear에 의해 일이 행해지는 것이다. 그 구조적 변화를 위해 필요한 일은 strain energy로서 W로 나타내지며, 그 strain energy는 다음 식으로 계산된다.

$$W=\int_0^s f\,dS=\int_0^s GSdS=G(r\dot{s})^2/2k'^2_f=c\dot{s}^2 \tag{7}$$

여기서, G는 spring constant이고, S는 구조적 변화가 일어나는 molecular displacement로서, $S=r\dot{s}/k'_f$으로 표현되며, 이때의 r는 비례상수이다. 그런데 그 때의 S에 대한 식은 shear stress에 의해 행해진 단위 시간당 molecular 또는 granular displacement가 shear rate에 직접적으로 비례한다는 가정으로부터 얻어진 것이다.

Strain energy는 activation free energy에 대한 조건에서 disentanglement(앞으로 D로 약칭)와 entanglement(앞으로는 E로 약칭)사이의 구조적 변화과정에 따라 달라진다. D→E라는 구조적 변화를 수반하는 flow process를 거치는 flow unit 2에 대해서, flow의 activation free energy는 구조형성에 기인하는 strain energy$(c_2\dot{s}^2)$만큼 증가하게 된다. 따라서 flow unit 2에 관한 rate constant, k'_2은

$$k'_2=\frac{kT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}+c_2\dot{s}^2}{RT}\right)=k_0\exp\left(\frac{c_2\dot{s}^2}{RT}\right) \tag{8}$$

으로 나타내지는데 여기서 k_0는 constraint가 전혀 없을 때의 flow unit에 대한 rate constant이다. 그러므로, relaxation time, β_2는

$$\beta_2=(\beta_2)_0\exp\left(\frac{c_2\dot{s}^2}{RT}\right) \tag{9}$$

가 되고 여기서,

$$(\beta_2)_0=\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_2\frac{1}{k_0}=\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_2\frac{h}{kT}\exp(\Delta G^{\neq}/RT) \tag{10}$$

이다. flow unit 2에 대해서 (3)식을 다시 써보면, D→E와 같은 구조적 변화에 관한 shear stress, f_2는 다음과 같이 나타내진다.

$$f_2=\frac{X_2}{\alpha_2}\sinh^{-1}[(\beta_2)_0\,\dot{s}\,\exp(c_2\dot{s}^2/RT)] \tag{11}$$

4. 결과 및 고찰

4.1. 유동곡선

Fig. 1은 80 wt%의 물-석탄 슬러리에 대하여 0.1 wt%의 PS를 첨가하여 0°C부터 25°C까지 각 5°C간격으로 온도를 변화시키면서 측정하여 얻어진 유동곡선이다. 같은 shear rate에서 온도가 낮을수록 높은 shear stress값을 나타내고 있다. Fig. 2는 NSF에 대한 것으로 대체적으로 PS와 비슷한 양상을 보이나, 15°C의 높은 shear rate 영역에서 불규칙한 결과가 나타나고 있다. Fig. 3은 LS에 대한 것으로 높은 shear rate에서의 불규칙성

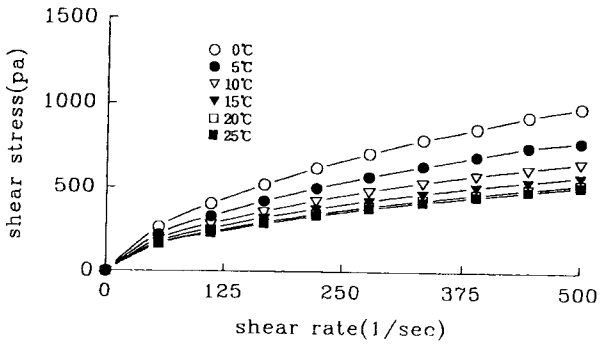

Fig. 1. The flow curves of 80 wt% coal-water slurry with 0.1 wt% PS at 0~25°C.

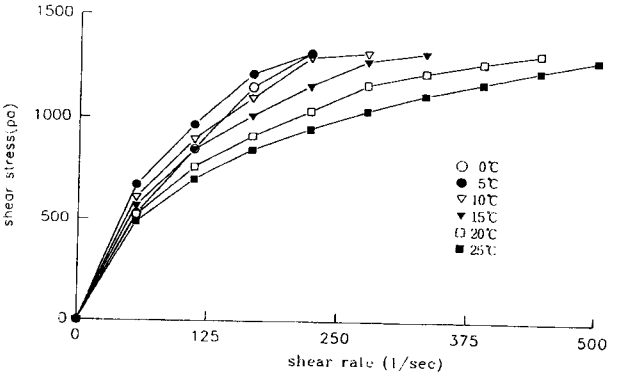

Fig. 2. The flow curves of 80 wt% coal-water slurry with 0.1 wt% NSF at 0~25°C.

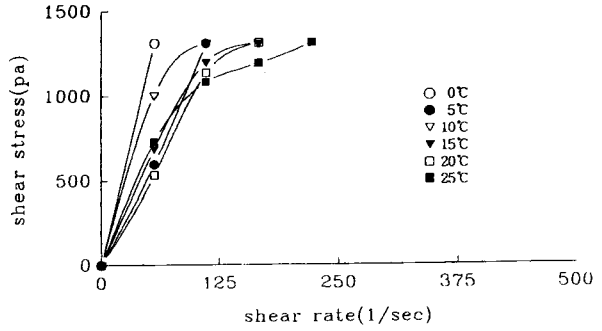

Fig. 3. The flow curves of 80 wt% coal-water slurry with 0.1 wt% LS at 0~25°C.

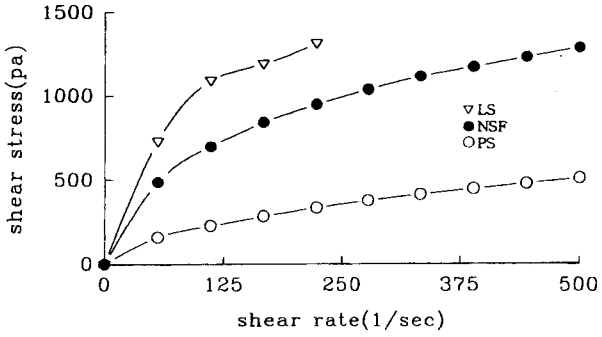

Fig. 4. The flow curves of 80 wt% coal-water slurry with a various surfactants at 25°C.

이 두드러지게 나타난다. Fig. 4는 25°C에서의 각각의 계면활성제에 대한 유동곡선이다. 같은 shear rate에서의 shear stress 값을 비교하면 LS가 가장 높고, 다음에 NSF 그리고 PS의 순서이다. 전체적으로 보면 PS가 첨가된 물-석탄 슬러리가 온도에 관계없이 가장 안정된 유동곡선을 나타내며, 또한 높은 shear rate에서도 일관성있는 유변성질을 보인다. 또한 PS를 사용한 슬러리가 낮은 shear stress값을 보여주므로, 계의 유동성이 크게 개선되어 점도가 가장 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다.

4.2. 유변학적 parameter

고농도 분산계에 있어서 newtonian flow unit의 shear stress에 대한 기여는 non-newtonian flow unit에 비하여 무시할 수 있다. 이러한 한계는 입자간의 구조적 변화과정이 지배적이다. Newtonian unit를 생략한 식 (11)로부터 얻어진 각각의 유변학적 parameter는 Table 4와 같다. 먼저 relaxation time, $(\beta_2)_0$ 는 PS와 NSF의 경우 온도에 따라 큰 변화를 나타내지는 않으나 LS는 20°C에서 25°C로 변화함에 따라 거의 2배 가까운 변화를 보이고 있다. 계면활성제의 종류에 따른 영향을 보면 NSF가 가장 큰 값을 나타낸다.

Structure factor, C_2는 고농도 분산계에서 나타나는 분산입자간의 구조형성(scaffolding structure formation)에 대한 것으로, 형성된 구조의 결합력의 세기를 나타낸다. PS와 NSF의 값은 매우 낮은 비슷한 수치를 보이고 있다. 그러나 LS의 경우 이들보다 수 배의 큰값을 나타내며, 또한 온도가 25°C에서 15°C로 10°C감소함에 따라 그 증가폭도 매우 크게 나타나고 있다. 이것은 유동곡선에서 보는 바와 같이 LS를 첨가한 계에서 나타나는 큰 shear stress와 점도의 원인이 이와같은 입자간의 구조의 상대적인 세기에 기인함을 의미한다고 할 수 있다. 즉 LS가 사용된 슬러리계의 구조점성효과가 가장 두드러짐을 알 수 있다.

Shear modulus, x_2/α_2는 유동을 수행하는데 필요한 압력을 나타낸다. PS가 가장 적은 값을 나타내어 유동의 용이성을 정량적으로 나타낸다. 이에 비하여 NSF는 2배 이상, LS는 6배 이상의 아주 큰 값을 보이고 있다. PS는 NSF의 이중환(bicyclic) 구조와는 달리 다중환(polycyclic)의 복잡한 구조를 나타낸다. 이러한 구조는 방향족성이 강하여 술폰기의 치환능률이 크게 증가하는 것으로 알려져 있다[18]. 결과적으로 PS계는 출발물질자체의 구조적 복잡성과 함께 단위분자당 술폰산기의 증가로 인한 음전하의 큰 증가를 기대할 수 있다.

본 연구에서의 80 wt.%의 고농도 석탄-물의 분산계의 경우 석탄입자표면을 둘러싼 계면활성제의 삼차원적인 구조의 영향은 상대적으로 저농도인 분산계에 비하여 대단히 지배적이다. 따라서 다중환 구조에 많은 술폰산기 치환은 석탄입자의 분산효과에 있어서 매우 효과적으로 작용하게 됨을 생각할 수

Table 4. Rheological parameters obtained from the flow curves of 80 wt% coal-water slurry according to the addition of a various surfactants at 25°C

parameter \ 온도		0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
$(\beta_2)_0$ (sec)	PS	2.19×10^{-2}	2.28×10^{-2}	2.42×10^{-2}	2.51×10^{-2}	2.56×10^{-2}	2.58×10^{-2}
	LS				1.91×10^{-2}	1.53×10^{-2}	3.01×10^{-2}
	NSF	3.32×10^{-2}	4.77×10^{-2}	4.69×10^{-2}	3.92×10^{-2}	4.38×10^{-2}	4.75×10^{-2}
C_2 (cal · sec^2 · mol^{-1})	PS	2.34×10^{-3}	2.15×10^{-3}	2.14×10^{-3}	1.89×10^{-3}	1.88×10^{-3}	2.03×10^{-3}
	LS				10.90×10^{-3}	9.26×10^{-3}	8.56×10^{-3}
	NSF	7.26×10^{-3}	2.57×10^{-3}	6.05×10^{-3}	1.82×10^{-3}	2.25×10^{-3}	2.39×10^{-3}
X_2/α_2 (Pa · cm^2)	PS	247.74	198.85	166.02	146.83	133.67	128.60
	LS				988.19	1103.41	629.77
	NSF	391.67	399.52	361.82	382.99	326.99	290.63

$(\beta_2)_0$; relaxation time (sec), C_2; structure factor (cal · sec^2 · mol^{-1}), X_2/α_2; shear modulue (Pa · cm^2)

있다.

따라서 PS를 첨가한 계에 있어서 상대적으로 큰 유동성의 증가는 분산입자의 표면에 흡착된 계면활성제의 정전기적 반발 또는 입체적 장애로 인하여 입자간 응집, 침전을 막아주므로 분산계가 안정화된데 따른 결과로 해석되며, 이것은 structure fator, c_2와 shear modulus, x_2/α_2의 상대적인 낮은 값으로부터 확인할 수 있다.

5. 결 론

80 wt% 석탄-물 슬러리에 대한 계면활성제의 분산효과를 온도와 계면활성제의 종류에 따라서 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 계면활성제의 종류에 관계없이 온도가 낮을수록 shear stress가 증가하였다.

2. 이러한 경향은 높은 온도범위와 높은 shear rate에서는 다소 불규칙성을 나타낸다. 특히 LS가 첨가된 슬러리계에서 그 정도가 가장 크다.

3. 같은 온도에서의 shear stress의 값은 LS가 첨가된 슬러리계가 가장 크고, 다음에 NSF가 첨가된 슬러리계 그리고 PS가 첨가된 슬러리계가 가장 적은 값을 나타내었다.

4. Relaxation time, $(\beta_2)_0$는 온도에 민감한 변화를 보이지 않았다.

5. Structure factor, C_2는 LS를 첨가한 석탄슬러리계에서 가장 크게 나타났는데, 이것은 상대적으로 큰 구조점성효과로 볼 수 있다.

6. Shear modulus, x_2/α_2는 유동 parameter중 가장 뚜렷한 상대값을 나타내어 PS를 사용한 계에 대하여 NSF는 2배 이상, LS는 6배 이상의 큰값을 나타내었다.

7. PS를 첨가한 석탄슬러리의 상대적으로 큰 유동성은 원료물질의 다중환 구조에 의한 단위분자당의 술폰산기의 치환율 증가로 인한 음전하의 증가와 흡착형태의 특이성에 따른 입체장애효과로 설명될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 94 KOSEF/RAS JOINT RESEARCH PROJECT 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구결과의 일부이며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. E.C. Bingham, Fluidity and Plasticity, McGraw-Hill, N. Y., (1992).
2. S. Furfari, 3rd Eur. Conf.on CLM.I. Chem. E. Symposium Series **107**, 337 (1988).
3. N.W. Lord, R.P. Ouellette, O.G. Farah and P.N. Cheremisinoff, "Coal Oil Mixture", Ann Arbor Science Pub., Michigan, 1 (1982).
4. 小川仁, 紫田和博, 일본연료협회지, **69**(9), 828 (1990).
5. W.H. Bauer and E.A. Collins, "Rheology", (F.R. Eirch ed.) vol. 4, Academic Press, N. Y. and London, (1997).
6. S.J. Hahn, T. Ree and H. Eyring, (a) Ind. Eng. Chem., **51**, 856(1959) (b) NLGI Spokesman (J. Natl. Lubricating Grease Inst.) **23**, 129 (1959).
7. A.G. Fredrickson, Alche J. Ch. E. J., **16**, 436 (1970).
8. I.M. Krieger and T.J. Dougherty. Trans. Soc. Rheol., **3**, 137 (1959).
9. D.C.H. Cheng and F. Evans, Brit. J. App. Phy., **16**, 1955 (1965).
10. J. Mewis, A.J.B. Spaull and J. Helsens, Nature, **253**, 618 (1975).
11. I. Wagstaff, C.E. Chaffey, J. Colloid and Interface Sci., **59**(1). 63 (1977).
12. T.A. Strivens, J. Colloid and Interface Sci., **57**(3), 476 (1976).
13. A. Jobling, J.E. Robert, "Rheology of Dipersed System", C.C. Milled, Pergamon press, 127 (1959).
14. K. Umeya, T. Kanno and M. Wagatsuma, Nippon Reoroji, **4**, 43 (1976).
15. K. Umeya, T. Kanno, J. of Rhelo., **23**(2), 123 (1979).
16. E.J.W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, "Theory of Stability of Lyophobic Colloid", Elsevier, N. Y., (1948).
17. J.H. BANG, Thesis for Ph. D. Degree in HAN YANG UNIV., (1988).
18. Rueben Sperling, I.E.C. 40. 890 ASTM-D 8555-565 (1948).