

저등급 석탄으로부터 초청정석탄의 추출과 초음파의 영향

이시훈[†] · 김상도 · 정순관 · 임영준 · 김대훈 · 우광재*

한국에너지기술연구원 기후변화기술연구본부 청정석탄연구센터
305-343 대전광역시 유성구 장동 71-2
*한국화학연구원 신화학연구단 석유대체연구센터
305-343 대전광역시 유성구 신성로 19
(2008년 1월 28일 접수, 2008년 4월 14일 채택)

Ultrasonic Effect on the Extraction of Ash-free coal from Low Rank Coal

Sihyun Lee[†], Sangdo Kim, Soonkwan Jeong, Youngjun Rhim, Daehun Kim and Kwangjae Woo*

Clean Coal Technology Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
Sinseongno 19, Yuseong, Daejeon 305-343 Korea

(Received 28 January 2008; accepted 14 April 2008)

요 약

저등급 석탄으로부터 무회분 초청정 석탄 제조를 위하여 온도 200-430 °C, 0.1MPa에서 추출실험을 수행하였다. 세 가지의 서로 다른 등급의 석탄시료를 사용하였으며 추출용매는 극성용매 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)와 비극성 용매 1-methyl naphthalene(1-MN), Light Cycle Oil(LCO)를 사용하였다. 실험결과 NMP에 의한 추출율이 1-MN이나 LCO에 의한 추출율 보다 높게 나타났다. 그러나 회분농도는 1-MN에 의한 추출탄이 가장 낮았다. 세가지 추출 운전모드, 즉 무교반운전모드, 교반운전모드, 그리고 초음파를 이용한 운전모드를 각각 수행하였다. 추출온도 350 °C에서 NMP를 사용한 추출실험에서, 교반운전모드에서의 추출율 및 추출탄의 회분농도는 각각 70.09wt%(daf), 1.03wt%(db) 이었으며, 초음파를 이용한 운전모드에서의 추출율 및 추출탄의 회분농도는 각각 80.70wt%(daf), 0.76wt%(db) 이었다. 1-MN를 사용한 추출에서도 NMP의 경우와 같이 초음파 추출이 가장 우수한 추출특성을 나타냈다. 초음파를 이용한 추출방법은 교반추출과 비교하여 추출율을 15-20%, 회분 저감은 최대 26% 까지 향상시킬 수 있었다.

Abstract – Extraction was performed to prepare ash-free coal from low rank coal under the temperature of 200-430 °C and initial pressure of 0.1MPa. Three kinds of coal samples with different rank were used and N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, polar), 1-methyl naphthalene(1-MN, non-polar), Light Cycle Oil(LCO, non-polar) were used as solvents. Results showed that higher extraction yield could be obtained with NMP than with 1-MN and LCO, but the ash concentration shows minimum in the case of 1-MN. Three operation modes were compared, that is, idle, agitation and ultrasonic extraction mode. From the results, it was found that the extraction yield and ash concentration were 70.09% and 1.03% under the agitation mode, 80.7% and 0.76% under the ultrasonic operation mode respectively in the case of NMP used at the temperature of 350 °C. Similar results were obtained with 1-MN. Effect of ultrasonic on the extraction was estimated as 15-20% increase in the yields and 26% reduction in the ash concentration.

Key words: Low Rank Coal, Brown Coal, Ash-free Coal, Solvent Extraction, Ultrasonic

1. 서 론

석탄은 오래전부터 인류의 주요한 에너지원으로 사용되어지고 있다. 그러나 최근에는 지구온난화 가스인 CO₂를 다량으로 배출시키는 주원인이 되어서 세계적으로 석탄의 청정에너지화에 관심을 기울이고 있다. 석탄이 화력발전소의 연료로 사용될 때 CO₂ 뿐만 아

니라 황산화물, 질소산화물, 미세입자 등 환경오염물질을 배출하게 되고 특히 회분(ash)은 보일러 튜브 표면에 응착하여 열전달을 방해함으로써 발전효율을 감소시킬 뿐 아니라 비산재로 배출되어 환경오염을 유발하기도 한다.

석탄을 에너지원으로 사용하면서 회분이 야기시키는 문제점을 해결하려는 시도들이 최근 들어 많이 이루어지고 있다[1-3]. 석탄에 약 10% 정도 함유되어 있는 회분부를 제거하는 방법에는 크게 두 가지 방법이 있다. 하나는 산 또는 알칼리 용액을 이용하여 석탄에 함

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: LSH3452@kier.re.kr

[‡]이 논문은 서강대학교 최정승 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

유된 미네랄을 침출 및 세정하여 제거하는 방법이 있다. 다른 방법으로는 극성 또는 비극성의 용매와 반응시켜 석탄에 포함되어 있는 유기성분을 추출하는 방법이 있다. 전자의 방법은 호주에서 진행하고 있는 UCC(ultra clean coal) 공정으로 최종 생성물에 남는 회분은 1000-5000ppm이어서 가스터빈에 직접 사용하기는 어려운 것으로 보고 되고 있다[4]. 후자의 방법은 일본에서 수행하고 있는 Hyper-coal[5-7] 공정으로 최종 생성물에 남는 회분은 200ppm으로 전용 가스터빈을 개발하여 사용할 수 있어서 최근 세계적인 관심의 대상이 되고 있다. 특히 Hyper-coal 공정은 갈탄(lignite or brown coal) 및 아역청탄(sub-bituminous)과 같은 저등급 석탄(low rank coal)을 연료화 하기 위한 것이기 때문에 귀추가 주목되고 있다. 저등급석탄은 현재 화력발전소 주 연료로 사용되고 있는 역청탄과 유사한 매장량과 세계적인 분포도를 가지고 있으면서도 수분이 많고 발열량이 낮아 그동안 활용도가 낮았다.

초음파는 물질의 물리화학적 성질을 많이 변화시킨다. 최근에는 초음파 과학기술이 화학합성, 치료요법, 환경오염방지, 전기화학 등에 많이 활용되고 있다. 특히 식물연구 분야에서는 초음파가 식물 세포벽을 파괴하여 용매의 물질전달을 용이하게 한다는 연구보고가 있다. 또한 기계적인 영향을 주어서 고체와 액체 사이에 접촉면적을 증가시켜 물질전달 속도를 빠르게 한다고 알려져 있다[8, 9].

초음파는 대상물로부터 가연성분을 추출하는 과정에서 각 물질간의 접촉반응을 촉진시켜 추출율을 향상시킬 수 있다. 초음파에 의한 대상물로부터 유기성분의 추출은 전기적 에너지를 물리적 에너지로 변환시켜 그때 발생하는 강력한 초음파의 진동(wave)을 이용한 것이다. 초음파를 원료탄과 초음파 매질인 용매를 포함한 슬러리에 방사하면 액 중에 수축과 팽창이 교대로 일어나며 파동이 액 중으로 전파되어진다. 초음파 에너지가 더욱 증가하면 액의 분자간에 응집력이 파괴되고 많은 미세 공동(cavity)이 발생된다. 초음파를 매질 중에 가하게 되면 초음파의 큰 압력변화에 따라 매질 중에는 무수히 많은 진공에 가까운 공동화현상(cavitation)이 생긴다. 이 공동화현상이 연속적으로 반복함에 따라 매질이 격렬히 부딪히면서 석탄의 가용성분들이 용매에 의하여 효율적으로 추출된다. 초음파는 미세한 부분까지 침투하여 유용성분의 효율적인 추출이 가능하면서도 매질에는 손상을 주지 않는 것으로 알려져 있다[8-10].

Zaidi[10]는 30~70 °C에서 NaOH 용액을 이용하여 저등급 석탄에 함유되어 있는 황 성분을 제거하는 연구를 수행하였는데, 초음파를 가하였을 경우가 황 성분을 포함한 미네랄 성분이 효과적으로 제거된다고 보고 하였다. 이와 같이 UCC 공정에서 초음파가 적용된 연구는 있었으나, Hyper-coal 공정에 초음파가 적용된 연구는 없다.

본 연구에서는 무회분 초청정석탄을 제조하기 위한 저급탄의 추출실험을 수행하였으며 세 가지 추출운전모드 즉, 무교반 운전모드(idle operation mode), 교반 운전모드(agitation operation mode) 그리고 초음파 운전모드(ultra-sonic wave operation mode)에서 추출실험을 수행하였다. 세 가지 추출운전모드의 추출율과 최종 추출탄

의 회성분을 비교함으로써 초음파 에너지가 저급탄의 추출특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 원료

추출실험에 사용한 석탄시료는 인도네시아산 Kideko탄, Roto south탄과 중국산 Sunhwa탄 등 3 종류의 석탄시료를 사용하였다. Roto south탄은 갈탄(lignite) 등급에 속하며, Kideko탄 및 Sunhwa는 아역청탄(sub-bituminous coal) 등급이다. 석탄시료를 분쇄기로 분쇄한 후에 200mesh(<75 μm)의 표준망체로 분리하여 사용하였다. 석탄시료의 공업분석, 원소분석 및 발열량분석결과를 Table 1에 나타내었다. Kideko탄의 회분농도는 건조기준으로 6.53wt%, Roto south탄은 4.62wt%, Sunhwa탄은 5.89wt% 이었다. Table 1에서 보는바와 같이 세 가지 원료탄 중에 Roto south탄이 고정탄소가 가장 적은 저급탄이다.

본 실험에 사용한 추출용매는 극성 용매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)와 비극성 용매인 1-MN(1-Methyl-naphthalene), 그리고 LCO(light cycle oil)이다.

2-2. 추출실험

실험에 사용한 추출실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 추출기는 0.5 L 부피의 고온고압(500 °C × 10MPa)에 운전할 수 있는

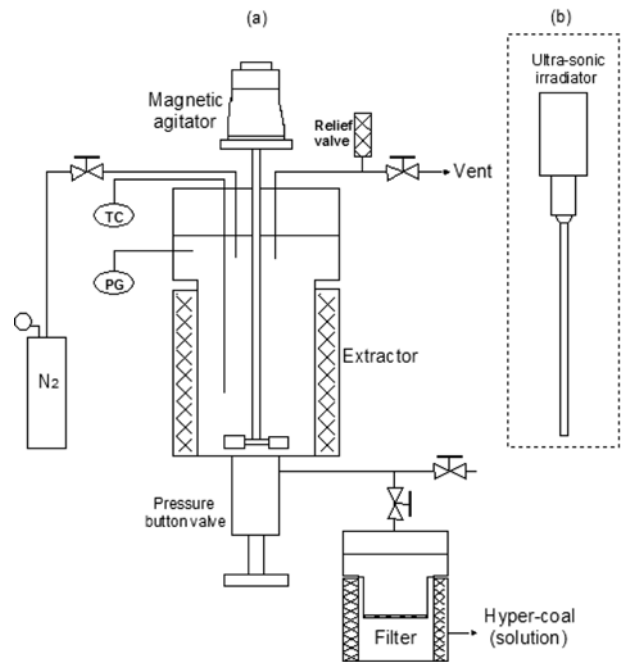


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus for solvent extraction (a) idle and agitation mode, (b) ultrasonic mode.

Table 1. Proximate and ultimate analysis of raw coal samples

Coal	Proximate analysis (wt%, air dry basis)				Ultimate analysis (wt%, air dry basis)					Calorific value (kcal/kg)
	Moisture	VM	Ash	FC	C	H	N	O	S	
Kideko coal	7.37	36.28	6.53	57.19	75.60	5.03	0.76	12.19	0.37	6,400
Roto South	25.58	49.57	4.62	45.81	68.40	4.77	0.76	21.40	0.05	6,000
Sunhwa coal	12.51	34.95	5.89	59.16	76.45	4.89	0.32	12.91	0.28	6,390

록 SUS-316 재질의 회분식 autoclave이다. Fig. 1에서 (a)는 magnetic 교반기가 설치된 추출기로서 무교반 운전모드와 교반운전모드를 수행할 수 있었으며, (b)는 초음파를 발생시킬 수 있는 초음파 irradiator로서 추출기 내부에 설치하여 초음파 운전모드를 수행할 수 있었다. (a)의 교반기는 최대 300 rpm까지 교반이 가능하였는데, 모든 실험을 전체 시료의 부유가 가능한 150 rpm에서 일정하게 하였으며, (b)의 초음파 발생장치는 BRANSON 사의 SONIFIER-450(400 watt, 20 kHz)를 사용하였다. 추출기 내부가 고온고압이므로 안전을 위해 최대출력의 20-40%의 초음파를 발생시켰다.

추출 실험장치는 크게 추출부분, 여과부분, 건조부분으로 구성되어 있다. 먼저 일정량의 석탄과 용매를 혼합하여 슬러리를 제조한다. 본 실험에서는 석탄 20 g과 용매 200 g을 혼합하여 슬러리를 제조하였는데, 슬러리를 추출기에 넣고 질소가스를 5회 주입시켜 추출기 기체층을 질소 분위기로 만들었다. 이때 질소가스를 이용하여 추출기 내부의 초기압력을 조절할 수 있는데, 본 실험에서는 초기압력을 절대압력 0.1 MPa에서 수행하였다. 이후 운전모드에 맞추어, 예를 들어 교반운전모드의 경우 자력(magnetic) 교반기를 사용하여 교반을 하며 일정온도까지 상승시켰다. 추출온도는 200-430 °C 범위이었다. 온도 상승에는 세라믹 heater를 사용하였는데, 승온속도는 10-20 °C/min 이었다. 일정 온도에 도달한 후에 1시간 동안 추출반응을 수행하였다.

실험이 종료되면 추출기 내부에는 유기물질을 추출한 용액과 용해되지 않은 고체물질, 즉 잔탄(residual coal)이 함께 존재하게 된다. 추출기 하부의 밸브를 열어 여과기에서 용액과 고체물질을 여과한다. 여과시에 필요한 여과압력은 추출반응에서 자체적으로 생성된 10-40bar 정도의 압력을 이용하였다. 여과매체로는 금속소결필터를 사용하였으며 기공크기는 0.5 μm 이었다.

여과기에 의해 분리된 용액과 잔탄은 진공오븐을 이용하여 24시간 동안 160 °C에서 건조하였다. 용액에 남아 있던 용매가 모두 휘발되면 새로운 결정화 물질이 남는데 이것이 추출탄(extract coal)이며 최종 생성물이다.

실험 종료 후 남은 잔탄과 원탄의 무게를 토대로 추출율(extraction yield)을 구할 수 있다. 추출율은 건조 생성물을 기준하며, 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$\text{Extraction Yield} = \frac{(\text{feedcoal} - \text{residue coal})}{\text{feedcoal}} \times 100(\text{dryash free})$$

2-3. 분석

석탄의 수분, 휘발분, 회분 및 고정탄소 등의 공업분석은 LECO 사의 TGA-701를 사용하였다. 석탄의 원소분석에서 C,H,N 분석은 TruSpec Elemental Analyzer (LECO Co.,USA)를 사용하였으며, S 분석은 SC-432DR Sulfur Analyzer (LECO Co.,USA)를 사용하였다. Calorific value는 Parr 6320EF Calorimeter (PARR Co.,USA)를 이용하여 측정하였으며, NICOLET-6700 (Thermo Electron Co.,USA)를 이용하여 석탄 및 용매의 FT-IR 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 교반운전모드에서 운전조건 변화에 따른 추출율을 나타낸 것이다. 일반적인 추출운전모드는 교반운전모드이므로 교반운전 모드에서 대부분의 실험을 수행하였다. Fig. 2에서, 추출율은 추출

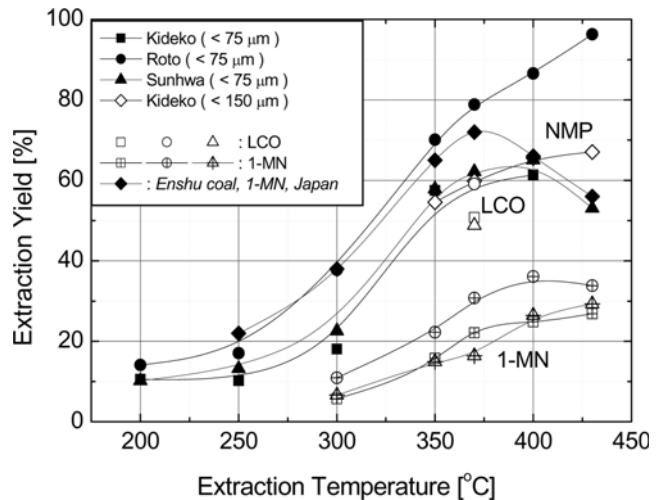


Fig. 2. Relations between extraction yield and temperature with different kinds of solvent and coal samples.

온도의 증가에 따라 증가하였는데, 이는 추출온도의 증가에 따라 석탄의 거대 구조를 이루고 있는 사슬과 결합들이 이완(relaxation)되면서 저분자로 분리되는 이완현상이 증가하기 때문이다. 이와 같이 추출온도의 증가에 따른 추출반응의 향상은 당연한 결과라 할 수 있다. 다만, Sunhwa탄은 370-380 °C 부근에서 최대값을 보이는데, 이는 연화점(softening temperature)이 존재하는 역청탄의 특성 때문이라고 사료된다. Okuyama 등[11]은 역청탄의 경우에 용매에 의한 석탄의 추출율은 석탄의 연화점에서 가장 높고, 온도가 증가하면 추출율이 감소한다고 하였는데, 이는 연화점보다 온도가 높아지게 되면 용해된 석탄 분자들 간의 재결합이 이루어지기 때문이라고 보고하였다. Yoshida 등[7, 12]은 역청탄의 경우에 추출수율과 연화점 간에 좋은 상관관계를 보인다고 하였는데, 연화점이 높은 석탄일수록 추출율은 낮게 나타났다. 그러나 저등급 석탄인 갈탄 또는 아역청탄의 경우에는 석탄 구조상 연화점이 없기 때문에 추출온도가 증가함에 따라 추출율은 최대값을 보이지 않고 계속 증가하는 것으로 보고되고 있다.

추출용매에 따른 추출율은 극성용매인 NMP, 비극성 용매인 LCO, 1-MN 순으로 나타났다. NMP는 매우 강한 극성 용매로 주로 역청탄처럼 고등급(high rank) 군에 속해있는 석탄에 대한 추출보다 갈탄 및 아역청탄과 같은 저등급군 석탄의 추출에 더욱 효과적인 것으로 보고 되고 있다[14].

일반적으로 역청탄의 경우 온도가 증가하게 되면 연화점이 존재하기 때문에 비극성의 용매를 사용하더라도 석탄 자체에서 용매로 용해될 수 있는 물질들이 많이 포함되어 있지만, 저등급 석탄의 경우에는 특별한 연화점이 존재하지 않기 때문에 온도 증가에 따른 가연성 성분의 용해와 함께 용매 자체에 의한 영향에 의해서도 용해될 수 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 한편 추출수율은 석탄 특성에 크게 의존하는 것으로 보고 되고 있는데, 구체적으로 어떤 구조를 갖는 석탄의 추출수율이 높은 지에 대해서는 알려진 바는 없다.

석탄의 용매추출은 본 실험에서 가장 저등급인 Roto South탄이 모든 추출용매에 대해 가장 우수하게 나타났다. 따라서 저등급 석탄으로부터 청정 석탄을 제조하는 방법 중에 용매에 의한 열적추출 방식은 매우 효과적인 방법이라 할 수 있다.

그리고 Fig. 2에서 Kideko 원료탄의 입자크기에 따른 추출율을 나타냈는데, 입자크기 200 mesh (75 μm under)나 100 mesh (150 μm under) 모두 유사한 추출율을 나타냈는데, 이와 같이 열적추출 방법은 원료탄의 입자크기에 큰 영향을 받지 않는다고 할 수 있다.

Fig. 3은 교반운전모드에서 각각의 운전조건 변화에 따른 추출탄의 회분농도를 나타내고 있다. Fig. 3에서 각 symbol의 운전조건은 Fig. 2의 운전조건과 동일하다. 극성용매인 NMP의 경우, 350 °C 이상의 추출온도에서 추출탄의 회분농도는 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 온도가 350 °C 이하인 경우에는 이완된 분자체들이 더 이상 분열되지 않고 그 상태로 존재하기 때문에 용해된 유기성분 분자체에 포함되어 있는 회분농도가 비교적 높게 나타나는 것으로 사료된다. 그러나 추출온도가 350 °C 이상으로 증가하면 이완된 분자체들이 계속적으로 용해가 이루어지면서 회분농도가 감소하는 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 추출온도가 증가함에 따라 잔탄의 회분농도가 증가한다는 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 3에서 추출탄의 회분농도는 극성용매인 NMP인 경우보다 비극성용매인 1-MN과 LCO인 경우가 현저하게 낮게 나타났다. Fig. 2와 Fig. 3에서 알 수 있듯이, NMP 용매의 경우에는 추출율을 60% 이상으로 향상시킬 수 있지만 추출탄의 회분농도는 일정값 이하로 저감시킬 수 없음을 알 수 있다. NMP는 극성의 강도가 매우 커서 회분을 포함한 무기물까지 용해시키는 것으로 사료된다.

저급탄으로부터 무회분 청정석탄을 제조하는 열적 추출방법은 추출율이 60% 이상이어야 경제적이다 보고되고 있다. 또한 추출탄의 회분농도가 200ppm (0.02wt%) 이어야 추출탄을 가스터빈의 연료로 직접으로 사용할 수 있다[5-7]. 따라서 세 종류의 저급탄에 대한 열적추출은 LCO 추출용매가 추출율과 추출탄의 회분 농도를 모두 만족하는 것으로 판단된다. 하지만 LCO는 정유공장의 촉매공정에서 발생하는 부산물이기 때문에 안정적인 공급에는 문제가 있다 하겠다. 따라서 추출율 및 추출탄의 회분농도를 모두 만족시키면서 안정적인 공급에도 문제가 없는 추출방법 및 추출용매에 대한 연구는 지속되어야 할 것이다.

본 논문에서는 일반적인 추출모드인 교반운전모드 뿐만 아니라 무교반운전모드 및 초음파 운전모드를 수행하여 추출모드에 따른 추출특성을 고찰하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 추출용매 1-MN 및 NMP

에 대해서 세 가지의 추출모드에 따른 Roto South lignite coal의 추출율과 추출탄의 회분농도를 각각 나타내고 있다. Fig. 4에서 추출율은 1-MN 및 NMP 모든 경우에 초음파 추출모드에서 가장 높게 나타나고 있다. 또한, Fig. 5에서 추출탄의 회분농도는 Fig. 4와 동일한 실험조건에서 초음파 추출모드인 경우에 가장 낮게 나타나고 있다.

고강도 초음파는 석탄의 고분자 구조를 파괴하고 음파에 의해 형성된 cavity가 파괴되면서 만들어지는 고온으로 인해 석탄의 내부구조가 이완되는 것으로 보고되고 있다[10]. Zaidi[10]는 NaOH 용액을 이용하여 석탄에 함유되어 있는 황성분을 제거하려 하였는데, 초음파가 황성분 뿐만 아니라 미네랄 성분까지 효과적으로 제거한다고 발표하였다.

본 연구에서도, 저등급 석탄으로부터 무회분 초정정 석탄 추출에서, 초음파를 이용한 추출방법은 종래 무교반추출(추출율 67.27 wt%) 및 교반추출(추출율 70.09 wt%)과 비교하여 추출율을 15-20%, 추출탄의 회분농도 저감율을 최대 26.21% ((1.03-0.76)/1.03 × 100) 까지 향상시킬 수 있음을 Table 2에서 알 수 있다.

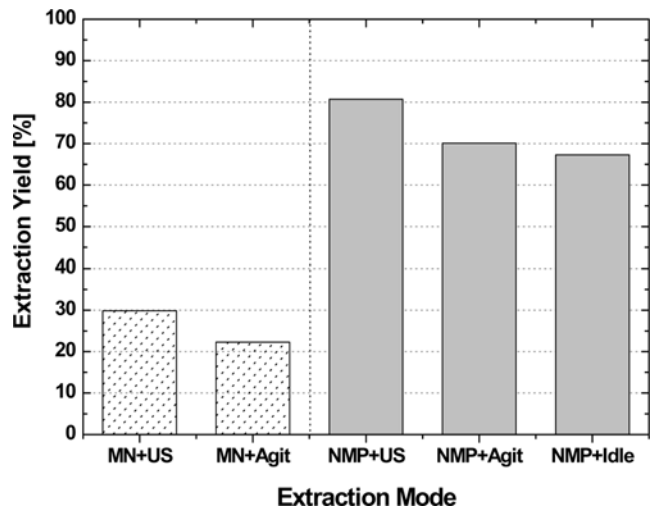


Fig. 4. Extraction yield with the variation of operation mode (Roto south coal, 350 °C).

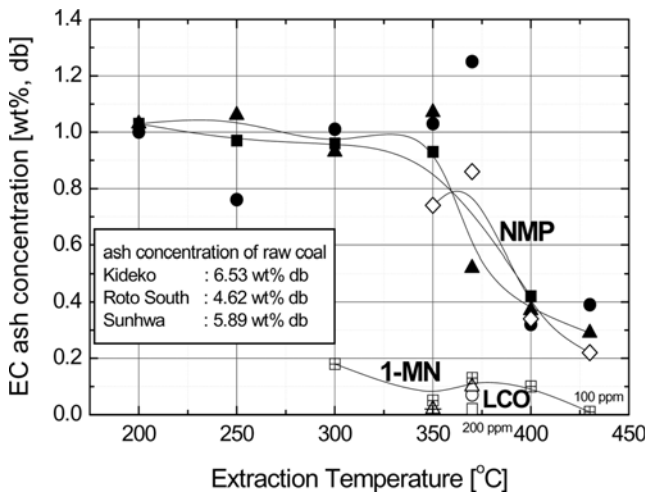


Fig. 3. Relations between ash concentration of extract coal(EC) and temperature with different kinds of solvent and coal samples (agitation mode, same symbols in Fig. 2).

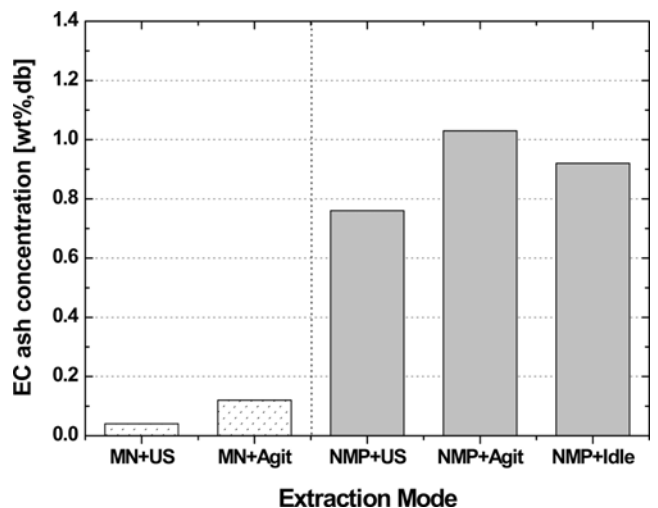


Fig. 5. Ash concentration of extract coal(EC) with variation of extraction mode (Roto south coal, 350 °C).

Table 2에 Roto South 원탄, 추출탄 및 잔탄의 특성치를 나타내었다. Table 2의 원소분석에 의하면 원탄에 비하여 추출탄의 탄소성분은 세 가지 운전모드 모두에서 증가하였는데, 특히 초음파 운전모드에서 가장 크게 증가함을 알 수 있다. 또한, 본 연구에서 목표로 삼지 않았던 황 성분까지 열적추출에 의하여 다소 제거되는 것을 알 수 있다. 추출탄에서 H/C는 증가하고 O/C는 감소하는 것으로부터 추출탄의 구조는 원탄에 비하여 복잡하지 않은 저분자 구조임을 예측할 수 있다. 발열량 분석을 통하여 추출탄의 발열량은 원탄의 발열량에 비하여 26.5-28.3% 증가하였는데, 회분의 감소, 그리고 탄소성분의 증가로부터 이루어진 것이라 여겨진다. 발열량의 증가를 통하여, 추출탄을 화력발전의 연료로 사용한다면 발전효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 동일 에너지 생성에 대한 CO₂ 배가스의 양을 줄일 수 있다 하겠다. 잔탄의 발열량 또한 원탄에 비하여 다소 증가하였는데, 이는 아마도 회분이 증가함에도 불구하고 탄소성분의 증가에 따른 결과라 사료된다. 따라서, 잔탄 또한 이용 가치가 있다.

Fig. 6에 추출실험 후 잔탄의 회분농도를 나타냈는데, 초음파 운전모드에서 가장 높음을 알 수 있다. 이는 초음파 운전모드에서의 추출탄의 가연분이 가장 많이 추출되어 회분은 잔탄에 많이 남아 있기 때문이다. 이로부터 초음파 운전모드가 석탄의 회분농도를 저감하는 데는 효과적이라는 것이 입증될 수 있다.

Fig. 7에 원탄 및 각각의 운전모드에 따른 추출탄들의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. FT-IR은 석탄의 작용기의 분석에 많이 이용

되어 왔다. FT-IR 스펙트럼에서 2925-2923cm⁻¹ 사이의 aliphatic C-H를 나타내며, 1664 cm⁻¹은 carbonyl group의 에스테르(RCOOR)을, 1600 cm⁻¹은 퀴논이나, 에테르, 헤테로사이클족에 있는 산소와 결합된 aromatic ring vibration에 해당하는 peak이다. 1437-1448 cm⁻¹은 aliphatic CH₂를, 1400, 1264-1273 cm⁻¹은 C-O-C를, 1100-1200 cm⁻¹은 무기물을, 그리고 816-821 cm⁻¹은 각각 aromatic C-H를 나타낸다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 1100-1200 cm⁻¹의 peak가 사라진 것을 보면 우선 세 가지 운전모드의 열적추출은 원탄의 회분성을 효과적으로 제거하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 2925-2923 cm⁻¹ 사이의 peak이 증가하고 1600 cm⁻¹은 감소하면서 1664 cm⁻¹가 증가하고, 1437-1448 cm⁻¹은 뚜렷해지는 것으로 보아 전체적으로 추출탄은 aliphatic group이 증가하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

무회분 초정정 석탄의 제조를 위하여 500 ml의 고온고압 autoclave 반응기에서 추출실험을 수행하였는데, NMP에 의한 추출율이 1-MN에 의한 추출율 보다 월등히 높게 나타났다. 그러나 회분농도 기준에 따른 최종 추출탄의 회분 농도는 1-MN에 의한 추출탄이 NMP에 의한 추출탄보다 우수하게 나타났다. 그러나 추출율 및 회분농도의 두 가지의 기준으로 보았을 때 LCO가 가장 만족스러웠다. 본 연구에서 적용한 세 가지 추출모드에서, 초음파를 이용

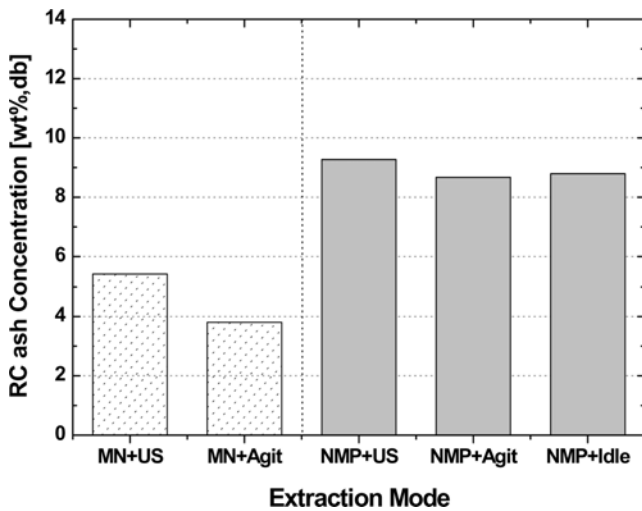


Fig. 6. Ash concentration of residue coal (RC) with the variation of extraction mode (Roto south coal, 350 °C).

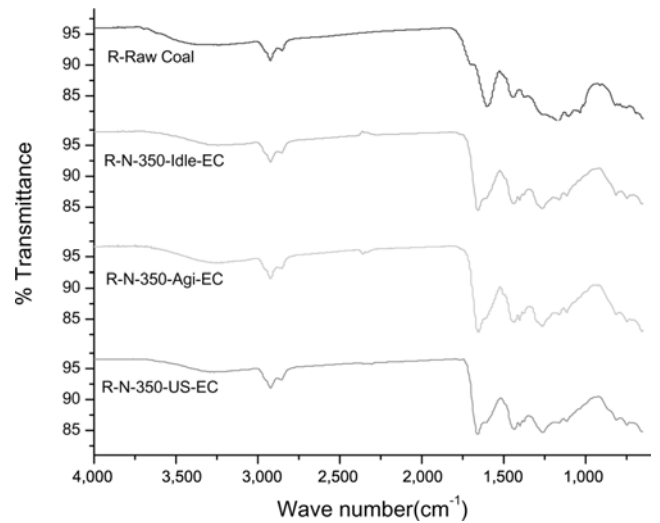


Fig. 7. FT-IR spectra of Roto south raw and extract coal obtained with different operation mode (NMP, 350 °C).

Table 2. Proximate and ultimate analysis of extract and residue coal samples

Coal	Extraction mode	Extraction yield (%)	Proximate analysis (wt%, db)				Ultimate analysis (wt%, db)						Calorific value (kcal/kg)	
			M	VM	Ash	FC	C	H	N	O	S	H/C		O/C
Roto south coal	-	-	25.58	49.57	4.62	45.81	68.40	4.77	0.76	21.40	0.05	0.84	0.23	6,000
Extract coal (EC)	Ultrasonic	80.70	1.45	53.37	0.76	45.87	80.55	6.05	4.58	8.03	0.03	0.90	0.07	7,700
	Agitation	70.09	1.30	56.32	1.03	42.66	78.66	6.20	4.45	9.69	0.03	0.95	0.09	7,630
	Idle	67.27	2.03	62.68	0.92	36.40	78.45	6.18	4.12	10.30	0.03	0.95	0.10	7,590
Residue coal (RC)	Ultrasonic	-	3.06	42.92	9.27	47.81	73.55	4.75	3.95	8.44	0.04	0.77	0.09	6,730
	Agitation	-	2.61	43.20	8.67	48.14	72.25	4.73	3.78	10.64	0.07	0.79	0.11	6,590
	Idle	-	3.54	47.45	8.79	43.76	72.15	4.94	3.55	10.50	0.07	0.82	0.11	6,590

한 추출방법은 중래 무교반추출 및 교반추출과 비교하여 추출율을 15-20%, 추출탄의 농도저감효과를 최대 26.21% 까지 향상시킬 수 있었다.

원탄에 비하여 추출탄의 탄소성분은 세 가지 운전모드 모두에서 증가하였는데, 특히 초음파 운전모드에서 가장 크게 증가함을 알 수 있다. 추출탄에서 H/C는 증가하고 O/C는 감소하는 것으로부터 추출탄의 구조는 원탄에 비하여 복잡하지 않은 저분자 구조임을 예측할 수 있었다. 발열량 분석을 통하여 추출탄의 발열량은 원탄의 발열량에 비하여 26.5-28.3% 증가하였다. 발열량의 증가를 통하여, 추출탄을 화력발전의 원료로 사용한다면 발전효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 CO₂ 배가스의 양을 줄일 수 있다 하겠다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 공공기술연구회에서 시행한 일반연구사업의 지원으로 이루어진 것으로 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Steel, K. M., Besida, J., O'Donnell, T. A. and Wood, D. G., "Production of Ultra Clean Coal: Part I-Dissolution Behaviour of Mineral Matter in Black Coal Toward Hydrochloric and Hydrofluoric Acids," *Fuel Processing Technol.*, **70**, 171-192(2001).
2. Steel, K. M., Besida, J., O'Donnell, T. A. and Wood, D. G., "Production of Ultra Clean Coal: Part II-Ionic Equilibria in Solution When Mineral Matter from Black Coal is Treated with Aqueous Hydrofluoric Acid," *Fuel Processing Technol.*, **70**, 193-219(2001).
3. Steel, K. M. and Patrick, J. W., "The Production of Ultra Clean coal by Chemical Demineralization," *Fuel*, **80**, 2019-2023(2001).
4. Kashimura, N. Takanohashi, T. and Saito, I., "Upgrading the Solvent Used for the Thermal Extraction of Sub-bituminous Coal," *Energy & Fuels*, **20**, 2063-2066(2006).
5. Okuyama, N., Komatsu, N., Shigehisa, T., Kaneko, T. and Tsurya, S., "Hyper-coal Process to Produce the Ash-free Coal," *Fuel Processing Technology*, **86**, 947-967(2004).
6. Yoshida, T., Takanohashi, T., Sakanishi, K., Saito, L., Fujita M. and Mashimo, K., "The Effect of Extraction Condition on 'Hyper-Coal' Production(1) - Under Room-temperature Filtration," *Fuel*, **81**, 1463-1469(2002).
7. Yoshida, T., Li, C., Takanohashi, T., Matsumura, A., Sato, S. and Saito, I., "The Effect of Extraction Condition on 'HyperCoal' Production(2) - Effect of Polar Solvents Under Hot Filtration," *Fuel Process. Technology*, **86**, 61-72(2004).
8. Haizhou Li, Lester Pordesimo and Jochen Weiss, "High Intensity Ultrasound-assisted Extraction of Oil from Soybeans," *Food Research International*, **37**, 731-738(2004).
9. Lee, K. J. and Row, K. H., "Enhanced Extraction of Isoflavones From Korean Soybean by Ultrasonic Wave," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(5), 779-783(2006).
10. Zaidi S. A. H., "Ultrasonically Enhanced Coal Desulphurization," *Fuel Processing Technology*, **33**, 95-100(1993).
11. Okuyama, N., Komatsu, N., Shigehisa, T. and Kaneko, T., "Application of the Hyper-coal Process for Low Rank Coals Upgrading," Proceedings of 21th Annual International Pittsburgh Coal Conference(2004).
12. Yoshida, T., Takanohashi, T., Sakanishi, K. and Saito, I., "Relationship Between Thermal Extraction Yield and Softening Temperature for Coals," *Energy & Fuels*, **16**, 1006-1007(2002).
13. Li, C., Takanohashi, T. and Saito, I., "Elucidation of Mechanisms Involved in Acid Pretreatment and Thermal Extraction During Ashless Coal Production," *Energy & Fuels*, **18**, 97-101(2004).