

석탄가스화를 위한 중국산 저급 석탄의 광물학적 및 건조 특성

Mineralogical and Drying Characteristics of Chinese Low Rank Coal for Coal Gasification

박 종 력(Chong-Lyuck Park)¹ · 김 병 곤(Byoung-Gon Kim)^{1*} · 전 호 석(Ho-Seok Jeon)¹ · 김 상 배(Sang Bae Kim)¹ · 박 석 환(Suk-Hwan Park)¹ · 이 재 령(Jae-Ryeong Lee)²

¹한국지질자원연구원 광물자원연구본부

(Mineral Resources Research division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

²강원대학교 에너지자원공학과

(Department of Energy & Mineral Resources Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

요약 : 석탄가스화는 청정석탄이용기술의 한 분야로 최근 국제 유가의 급격한 변동과 더불어 매우 각광을 받고 있는 기술이다. 본 연구에서는 중국 내몽고 지역의 저급석탄을 출발물질로 가스화를 위한 광학적 특성, X선 분광특성, X선 회절특성, 광물학적 특성, 건조특성 등을 분석하였다. 분석결과 석탄의 등급은 slagging성과 fouling성이 매우 낮으며 착화온도가 250°C 정도인 brown coal인 것으로 조사되었고, 석영, 능철석, 점토광물 등이 주요 불순물로 혼재하는 것을 알 수 있었다. 또한 초기 수분이 28%로 매우 높기 때문에 이를 쉽게 건조하기 위한 방법으로 열풍건조와 마이크로웨이브 건조기술을 적용하여 비교한 결과, 마이크로웨이브를 이용한 건조가 좀 더 효과적인 것을 알 수 있었다.

주요어 : 저급석탄, 가스화, 건조, 마이크로웨이브, 불순물

ABSTRACT : Coal gasification technology in the sector of domestic clean coal technologies is being into the limelight since recent dramatic rise of international oil price. In this study, we used a low rank coal from Inner Mongolia, China as a starting material for gasification. Various properties including optical, mineralogical, X-ray spectroscopic, X-ray diffraction, and drying property were measured and tested in order to estimate the suitability of the coal to gasification. The coal was identified as a brown coal of lignite group from the measurement of vitrinite reflectance. The coal has very low slagging and fouling potentials, and the ignition temperature is about 250°C. The major impurities consist of quartz, siderite, and clay minerals. Additionally, the coal had moisture content above 28%. Tests for finding effective drying method showed that the microwave drying is more effective than thermal drying.

Key words : Low rank coal, gasification, drying, microwave, impurity

서 론

에너지 자원이 거의 없는 한국의 경우 기술적 접

근을 통하여 자원을 확보하는 연구개발 정책이 매우 중요하다. 최근 들어 미국의 에너지성, 일본의 JCOAL, 유럽의 EUROCOAL, World Coal Institute (WCI) 등을 주축으로 석탄의 친환경적 사용기술에

*교신저자: bgkim@kigam.re.kr

대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 일본의 경우는 이미 대다수의 기술이 상용화 단계에 접어들고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 우리나라는 1980년대 후반에 석탄합리화사업이 진행되면서부터 석탄과 관련된 연구개발은 거의 진행될바 없는 실정이다. 결국 석탄을 친환경적으로 사용하는 기술인 청정석탄활용기술(Clean Coal Technology, CCT)의 기술수준은 이미 시험공장(pilot plant)을 운영하거나 상용화 단계에 접어들은 선진국에 비하여 매우 낮은 단계인 실험실 규모(lab scale)의 기초연구 수준에 머물고 있다(Godley and Joseph, 1994; Japan Coal Energy Center, 2007; Ladislaw *et al.*, 2009; Seefeldt *et al.*, 2007).

청정석탄활용기술이 발전함에 따라 2020년 경에는 50% 이상의 효율을 갖는 석탄가스화 복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) 기술이 상용화될 것으로 예상되고 있으며, 이 경우 이산화탄소 배출량이 현재 기술수준에 비하여 28%까지 감소시킬 수 있다(이강봉, 2009). 또한 석탄의 액화기술 발달과 석탄화학 기술이 발달함에 따라 연료전지 및 수소회수 등 다양한 활용기술이 상용화를 눈 앞에 두고 있다(JCOAL, 2007). 따라서 International Energy Agency는 신재생에너지 및 대체에너지 생산이 활성화될 것으로 예상되는 2100년경에도 화석연료가 전세계 에너지 수요량의 약 30%를 담당할 것으로 추정하고 있다(International Energy Agency, 2004).

국내의 경우도 최근 들어 에너지 관련 기업들을 중심으로 저등급 석탄의 가스화 기술을 상용화하기 위한 연구를 수행되고 있다. 그러나 저등급 석탄의 경우 탄화정도가 낮아 가스화 반응성은 우수하지만 수분, 회분, 유황 등의 불순물을 다량 함유하고 있어 이를 경제적으로 선별하기 위한 석탄 전처리 기술이 반드시 선행되어야 할 것이다. 2007년 기준 국내 발전용 및 제철용 석탄 사용량은 연간 약 8,100만톤 정도였으며, 국내 수입가격은 유가가 급상승함에 따라 2006년 \$53/톤에서 2007년 \$129/톤으로 증가하여 발전 분야에서만 총 5조원의 추가 비용이 소비되었으며, 결국 국내 석탄 소비량은 지속적으로 증가할 것이며, 석유 매장량의 감소정도에 따라 석탄 수입에 따른 비용은 급격히 증가할 것이다. 따라서 국제 유가가 변동하는 폭에 비하여 가격 변동 폭이 거의 없는 저등급 석탄의 이용과 국내산 무연탄을 이용하기 위한 기술개발이 필요하지만 이를 위해서는 고수분, 고회분, 고유황의 석탄을 다양

Table 1. Proximate analysis of starting sample at various size distribution

Size	Moisture (%)	Volatile (%)	Ash (%)	Fixed carbon (%)
raw	28.10	26.13	12.61	33.16
+2.0 mm	28.24	28.02	11.87	31.88
1.0~2.0 mm	30.20	27.90	7.56	34.34
0.3~1.0 mm	27.93	27.37	10.51	34.19
0.1~0.3 mm	22.18	27.95	12.00	37.88
0.075~0.1 mm	24.48	27.78	11.43	36.30
-0.075 mm	20.81	25.97	14.71	38.51

한 석탄의 활용용도에 맞게 전처리하기 위한 기술의 개발이 필요하다(한국에너지기술평가원, 2009; 박종력 외, 2010).

본 연구에서는 중국 내몽고 지역의 저등급 석탄을 석탄가스화기술에 적용하기 위하여 불순물 등에 대한 광물학적 특성과 건조특성을 분석하고, 각각의 특성들이 석탄의 가스화 공정에서 반응효율 및 가스화기 내구성에 미칠 영향에 대하여 평가하고자 하였다.

시료 및 연구방법

시료

출발물질로는 중국 산둥성 북쪽 내몽고 지역의 Shengli 탄전에서 생산되는 석탄을 시료로 사용하였으며, 탄전을 이루는 주요 층은 백악기 초기에 형성된 Bayanhua 층에 속하며 남서쪽에서 북동쪽 방향에 걸쳐 평평한 향사 구조를 이루고 있는 것으로 알려져 있다(Zhuang *et al.*, 2006; Du *et al.*, 2009). 실험에 사용한 시료는 총 1톤을 조크러셔 및 콘크러셔를 이용하여 입자크기 5 mm 이하로 분쇄한 다음, 사분법을 이용하여 표준시료로 시료 100 kg을 채취하여 실험에 사용하였다.

실험 및 분석방법

석탄의 등급을 판정하기 위한 비트리나이트 반사율 측정은 ISO 7404-5 규정에 따라 실시하였으며, 주성분을 분석하기 위하여 XRF (XRF-1700, Shimadzu Co. Ltd., Japan)를 사용하였고, 미량원소의 분석은 ICP-MS (OPTIMA 5300DV, Perkin Elmer

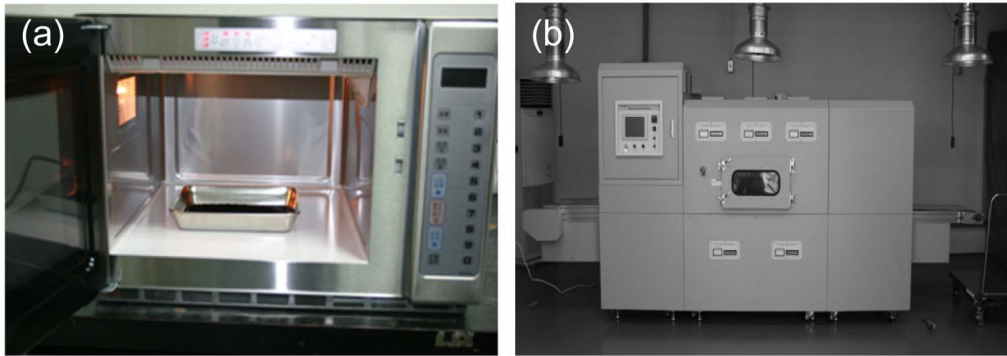


Fig. 1. Photographs of microwave dryers for coal drying. (a) Batch type microwave dryer. (b) Continuous microwave dryer.

Co. Ltd., USA)를 이용하여 실시하였다. 그 외에 주사전자현미경, 실체현미경, 편광현미경 등을 사용하여 광학적 특성을 조사하였고, 공업분석, 유황분석, 원소분석, 시차열분석 등을 위하여 다음과 같은 장비를 사용하였다: 주사전자현미경(JSM-6400, Jeol Co. Ltd., Japan), 실체현미경(Leica-M205C, Leica Co. Ltd., Germany), 공업분석(TFA 601, Leco Co. Ltd., USA), 유황분석(SC-432, Leco Co. Ltd., USA), 시차열중량분석(DTG-60A, Shimadzu Co. Ltd., Japan), 원소분석(CHN-1000, Leco Co. Ltd., USA), 회용분석(Axio Imager M1m/TS1500, Carl Zeiss Co. Ltd., Germany).

건조실험은 강제순환형 건조기와 마이크로웨이브를 이용한 배치식 및 연속식 건조기를 사용하여 시료의 입도와 건조시간을 변화시키며 건조특성을 비교하였다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 마이크로웨이브 건조기를 나타낸 것으로 배치식의 경우 2.45 GHz, 1,700 W 용량이며, 연속식의 경우 2.45 GHz, 5 kW 용량의 것을 사용하였다.

결과 및 고찰

비트리나이트 반사율

석탄은 주로 유기물로 구성되어 있으나 불순물로서 일부의 무기물을 함유하며, 지질시대의 식물이 퇴적 및 매몰된 후 열과 압력의 작용을 받아 변질 생성된 가연성 광물이라 할 수 있다. 이때 유기물은 식물질이 지하에 묻혀 생물학적, 물리학적, 화학적 과정을 거친 후 남겨진 집적물로서 마세랄(maceral)이라고 한다. 석탄은 표 2와 같이 3개의

마세랄군과 10개 이상의 마세랄로 구성된다. 이들 마세랄은 석탄의 종류와 탄화 정도에 따라 그 수와 종류가 달라지는데, 현미경하에서는 반사율, 형태와 구조, 색조, 광학적 이방성, 내부반사, 형광성, 연마강도 등에 의하여 구별된다. 석탄의 근원인 식물은 지하에 묻혀 오랜 지질시대 동안 열과 압력의 영향을 받게 되어 탄화가 진행되는데, 초기의 토탄으로부터 갈탄, 아역청탄, 역청탄, 무연탄, 변성무연탄, 흑연, 다이아몬드의 순서로 변화되어 간다. 토탄에서 아역청탄 단계는 보통 속성작용에 해당되며, 그 이후는 변성작용에 해당된다. 석탄의 탄화 정도에 대한 측정방법은 여러 가지가 있으나 석탄의 반사율을 측정하여 구분하는 방법이 현재 가장 널리 이용되고 있다(Price and Barker, 1985; Goodarzi, 1987; Teichmüller, 1987; Gentzis and Goodarzi, 1994; Khorasani and Michelsen, 1994; Mukhopadhyay and Dow, 1994; Gurba and Ward, 1998).

석탄의 반사율은 비트리나이트에 대한 반사율로 표현되며, 탄화 정도에 따라 반사율이 서로 다른 것을 이용하게 된다. 그림 2는 ISO 7404-5의 방법으로 비트리나이트 반사율을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 비트리나이트는 목질부가 탄화될 때 산화되다 환원된 것으로 비트리나이트의 반사율은 석탄의 등급을 판정하는 기준으로 사용되며, 그림 1의 결과로부터 본 연구에서 사용한 시료는 반사율 평균값이 0.24로 갈탄(lignite)에 속하는 것으로 나타났다.

광학적 특성 및 X선 분석특성

그림 3은 중국산 석탄 시료를 편광 현미경으로

Table 2. Maceral classification of brown coals and lignites (Suarez-Ruiz and Crelling, 1975)

	Maceral subgroup	Maceral	Maceral type
Huminite	humotelinite	texinite ulminite	texto-ulminite eu-ulminite
	humodetrinite	attrinite densinite	
	humocollinite	gelinite corpohuminite	porigelinite levigelinite phlobaphinite pecudo-phlobaphinite
Liptinite		sporinite cutinite resinite suberinite alginite liptodetrinite chlorophyllinite bituminite	
Inertinite		fusinite semifusinite macrinite sclerotinite inertodetrinite	

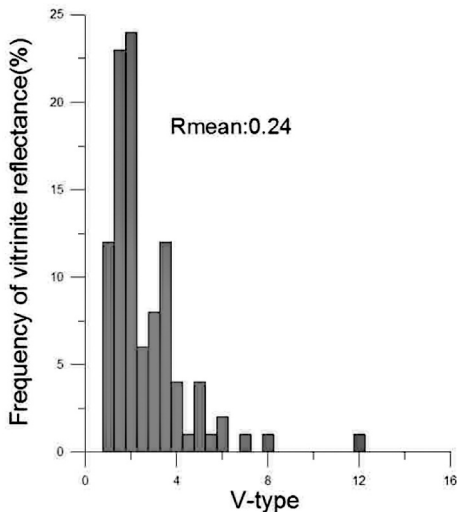


Fig. 2. Vitrinite reflectance of coal sample measured by ISO 7404-5 (Rmean: average of reflectance values).

관찰한 것으로 전형적인 갈탄의 구조를 잘 나타내고 있는 것을 알 수 있었다. 특히 본 시료는 갈탄 중에서도 탄화정도가 낮은 소위 brown coal에 속하는 것으로 판단되어지며, fusinite와 semifusinite가

일반적인 갈탄보다 다소 많이 포함되어 있음을 알 수 있다. 이는 inertinite maceral group이 많다는 의미로 가스화 공정에서 반응성이 낮을 가능성이 있음을 보여준다.

그림 4와 5는 실체현미경을 이용하여 시료의 조직을 관찰하고 이를 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope), 에너지분산분광분석(EDS, energy dispersive spectrometer), XRD를 이용하여 분석한 결과이다. 그림 4a는 실체현미경으로 시료를 관찰한 사진을 나타낸 것으로 화석 같은 모양의 흰색 조직을 발견할 수 있었으며, 이를 SEM과 EDS를 이용하여 분석한 결과 미세한 기공구조를 갖는 순수한 탄소체임을 알 수 있다. 결국 흰색 화석 무늬의 패턴은 고풍이 등의 균 종류가 탄화되어 나타나는 sclerotinite라고 할 수 있다.

또한 실체현미경으로 관찰한 결과 그림 5a와 같이 시료의 층과 층 사이의 균열을 따라 분화구가 분출된 형상의 적색 무늬의 조직이 관찰되었으며, 이를 EDS 및 XRD 분석 결과 능철석인 것으로 나타났다. 일반적으로 석탄에서 발견되는 능철석은 석탄이 탄화되는 과정에서 주변조건과 관련되며, 해수와 담수가 만나는 지역에서 먼저 생성된 CaCO₃

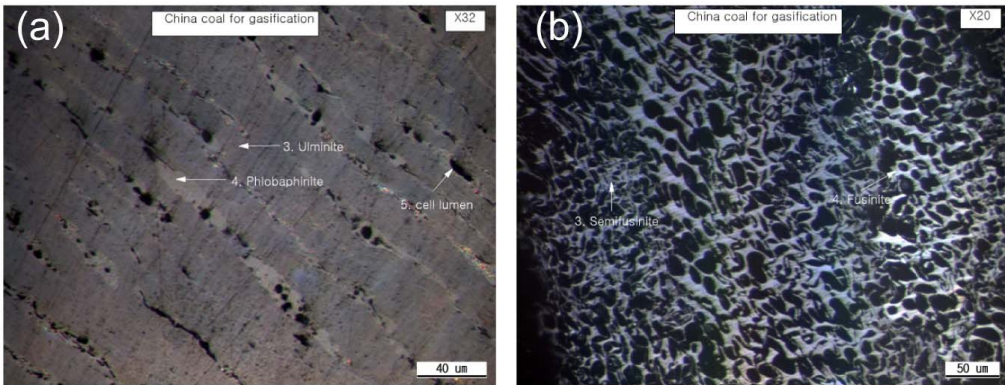


Fig. 3. Photographs of coal thin section observed by polarization microscope.

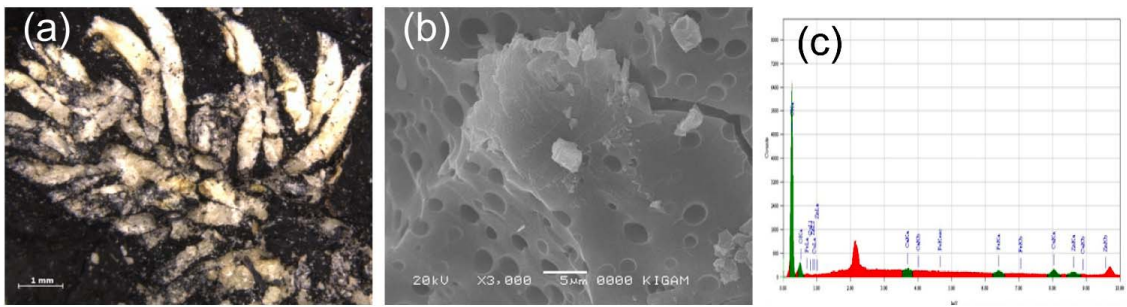


Fig. 4. Sclerotinite of coal sample analyzed by stereoscopic microscope (a), SEM (b), and EDS (c).

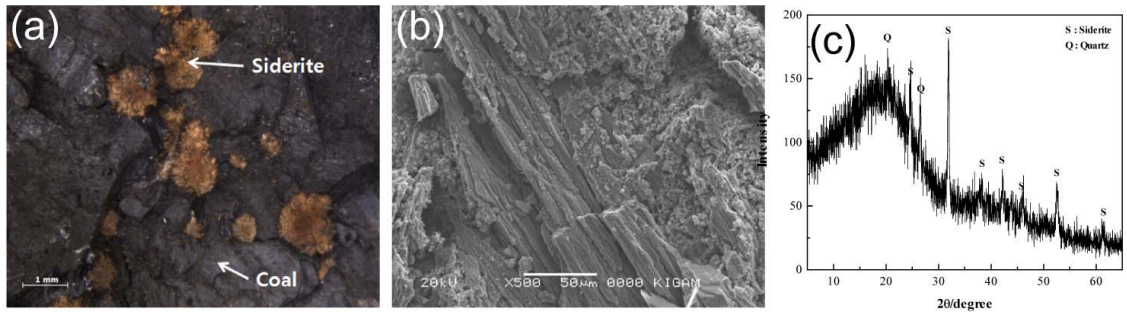


Fig. 5. Siderite of coal sample analyzed by stereoscopic microscope (a), SEM (b), and XRD (c).

에서 Ca가 Fe로 치환되어 생성되는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 사용한 시료의 불순물은 대부분 층과 층의 사이를 따라 그림 6a와 같이 점토층이나 석영층의 형태로 무작위로 적치되어 있는 형태로 나타나며, 그림 6c의 XRD 분석결과 주요 불순물로는 고령토, 석영, 정장석, 운모 등이 존재하는 것으로 나타났다. 또한 탄소 함량이 높은 부분은 그림 6b와 같이 순수한 침상 형태의 구조를 보이는 것을

알 수 있었다.

석탄회의 특성

석탄에 대한 다양한 특성분석 방법들 중 석탄회에 대한 특성분석은 석탄의 불순물이 높은 온도와 압력 하에서 가동 중인 보일러 및 반응기 내에서 어떠한 행동을 일으키는지에 대한 정보를 알기 위하여 반드시 필요하다. 일반적으로 석탄의 회분은

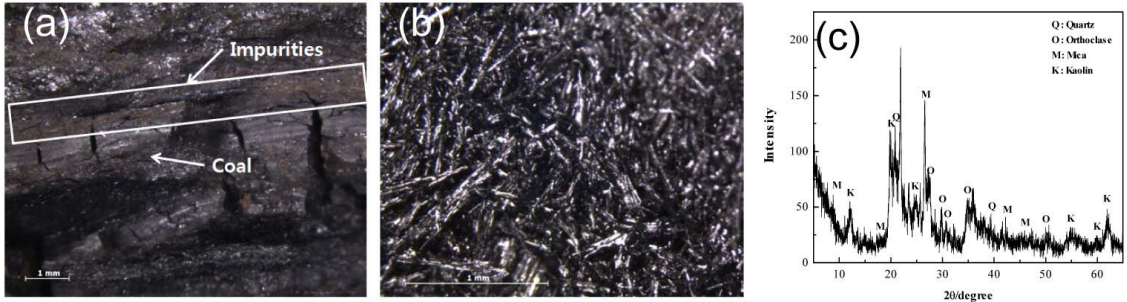


Fig. 6. Impurity band of coal sample analyzed by stereoscopic microscope (a, b) and XRD (c).

Table 3. Chemical composition of coal sample by XRF at various size distribution (wt%)

Size	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I
Raw	59.85	15.58	5.40	9.82	1.65	0.71	0.61	0.74	0.14	0.07	2.61
+2.0 mm	55.92	15.05	5.37	12.15	2.02	0.54	0.73	0.74	0.11	0.06	3.96
1.0~2.0 mm	58.35	13.97	5.21	10.83	1.78	0.62	0.61	0.69	0.12	0.07	3.53
0.3~1.0 mm	57.72	13.73	5.09	10.14	1.69	0.58	0.57	0.65	0.15	0.08	2.12
0.1~0.3 mm	59.27	15.24	6.79	9.82	1.62	0.64	0.54	0.63	0.15	0.09	2.09
0.075~0.1 mm	58.07	14.99	7.17	9.70	1.61	0.64	0.52	0.59	0.18	0.09	3.15
-0.075 mm	56.20	16.35	10.58	8.16	1.48	0.78	0.53	0.64	0.23	0.11	2.01

대부분 석탄 내에 함유된 광물질로 구성되는데 광물질의 양과 회분의 양은 항상 일치하지는 않는다. 석탄에 함유되는 광물질의 대부분은(95% 이상) 5종의 광물에 속하고 있다. 즉 고평토, 일라이트, 방해석, 황철석, 석영이다. 그러므로 석탄회的大部分은(95% 이상) Al₂O₃, SiO₂, Fe 산화물, CaO로 구성된다. 그리고 그 나머지 5%에는 Mg, Na, K, Ti 산화물과 황산염, 인산염 등이 함유된다.

본 연구에서 사용한 시료의 석탄회에 대한 특성 분석을 행하기 위하여 시료를 jaw crusher와 hammer mill을 이용하여 5 mm 이하로 분쇄한 다음, 이를 체가름하여 원시료와 각각의 입도별로 체가름된 시료들에 대하여 XRF를 이용하여 화학조성 분석을 실시하였다. 이때 각각의 분석용 시료는 공기상태의 전기로에서 500°C의 온도로 연소시킨 다음, 남아있는 회분의 화학조성을 분석하였으며, 이를 표 2에 나타내었다.

표 3의 화학조성 분석결과 회분의 주성분은 56~60%의 SiO₂, 13~15%의 Al₂O₃, 8~12%의 CaO 및 5~10%의 Fe₂O₃ 등인 것으로 나타났다.

그림 7은 표 3의 XRF 분석을 위하여 사용한 다양한 입도의 시료들을 XRD를 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것이다. 그림 5의 결과로부터 회분의 성분은 앞서 살펴본 원탄의 광학적 분석과 X선을

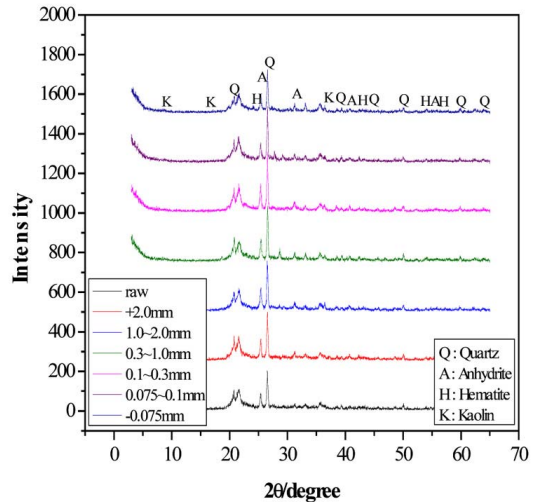


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of coal ash at various size distribution (combustion temp = 500°C).

이용한 분석에서 나타난 불순물들과 거의 유사한 광물들이므로 나타났으나, 시료 내의 탄소가 연소되는 과정에서 온도가 전기로의 온도보다 상승하여 능철석은 적철석으로 상전이가 일어난 것을 알 수 있으며, 유황은 대부분 Ca와 반응하여 경석고(CaSO₄) 형태로 상전이가 된 것을 확인할 수 있었다.

회분성분으로는 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , P_2O_5 , TiO_2 , CaO , MnO 등이 있으며 이들은 산성성분(Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2)과 염기성성분(Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O 등)으로 구별되고, 이들 성분의 조성비에 따라서 회용융성, 회용융 시 회의 점성(viscosity), slagging성 및 fouling성 등이 영향을 받게 된다. 석탄회의 slagging성은 석탄연소 보일러에서 고온연소 가스 영역의 전열면 표면(water wall tube)에 고형 및 용융된 석탄회의 입자가 부착되는 현상(통상 clinker라고 함)을 말하는데 클링커의 성장을 초기에 전열면 표면에 회분의 용융 부착으로 전열을 방해하게 되고 이에 따라 노출구 측의 가스온도를 상승시키게 되며 회분의 용융을 촉진시키는 결과가 되어 클링커의 성장이 가속화된다.

또한 석탄회분 중 휘발성분 특히 활성알칼리 성분인 Na_2SO_4 , $CaSO_4$ 등이 연소 중에 증발되어 연소가스류와 함께 흐르다가 연화온도(softening temperature) 이하의 구역에서 보일러 내부표면에서 응축 및 부착되어 굳어지는 현상이 일어나기도 하는데 이를 fouling이라고 한다. 즉, 석탄회를 구성하고 있는 화학성분의 조성비는 그 용융 상태에 영향을 주게 된다고 할 수 있다.

Winegartner (1974)는 회재의 염기와 산의 비율(Base/Acid ratio, BA)로 회재의 slagging성을 나타낼 수 있다고 하였으며(식 1), Standard slagging factor인 RS 값을 BA와 유황함량과의 곱으로 식 2와 같이 나타낼 수 있다. 이 식을 통해서 Winegartner는 RS 값이 1에 가깝게 증가할수록 회재의 점도(viscosity)가 감소하고, RS 값이 0.4~0.7인 경우에 회용융점이 낮아져 slagging성이 강해지는 것으로 보고하고 있다. 이때 TS는 전체 유황함량(total sulfur %)을 뜻한다.

$$BA = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (1)$$

$$RS = BA \times TS(\%) \quad (2)$$

또한 Attig and Duzy (1969)는 석탄 회재 조성과 관련된 fouling index를 RF로 표시하고 다음과 같이 제안하였다.

$$RF = BA \times Na_2O(\%) \quad (3)$$

이 식 3은 ASTM의 회재 분석방법(ASTM 1916)

Table 4. Slagging and fouling indices of raw coal sample

Index	Slagging or fouling propensity				Value	Rank
	Low	Medium	High	Severe		
Ash fusion	>1,350°C		<1,350°C		1,440	Low
BA	<0.4 or >0.7		0.4 to 0.7		0.24	Low
RS	<0.6	0.6~2.0	2.0~2.6	>2.6		Low
RF	<0.2	0.2~0.5	0.5~1.0	>1.0	0.15	Low
SP	72~80	65~72	50~65	78		Low

으로 사용되고 있으며, RF 값이 0.2 이하이면 low fouling, 0.2~0.5이면 medium fouling, 0.5~1.0이면 high fouling, 1.0 이상이면, 매우 심각한 fouling으로 판정한다.

또한 회재의 조성을 이용하여 slagging성을 분석하는 방법으로는 Reid and Cohen (1944)에 의하여 제안된 Silica Percentage (SP) 지수가 있으며 이는 다음의 식 4와 같이 주어진다. Reid에 의하면 SP값이 높아질수록 회재의 용융점이 높아지며 slagging성이 감소하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다.

$$SP = Silica\% = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \times 100 \quad (4)$$

상기한 바와 같이 석탄회의 화학성분 조성비가 석탄회의 용융 상태에 영향을 주게 되므로 실제로 석탄을 연소할 때 보일러 내에서 발생하는 석탄회의 문제점을 미리 예측하거나 해결하기 위하여 회분 성분분석 결과를 많이 이용하게 된다. 표 4는 표 3의 화학조성 분석결과를 다양한 회분특성 지수 공식에 대입하여 계산한 결과로 모든 지수에서 가장 낮은 등급을 받아 고온에서 slagging성 및 fouling성이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

그러나 이들 계산식들의 이용 결과가 언제나 정확한 것은 아니며, 어떤 경향을 유추하기 위한 참고자료로서만 사용되어야 할 것이다. 또한 이들 계산식은 석탄을 산업용으로 사용하는 경우에 보일러 내에서의 회의 특성을 유추하기 위한 것으로 주로 산업용 유연탄 및 갈탄에 대한 실험들을 통하여 만들어진 경험적 계산식으로서 국내무연탄에 이를 적용하기는 많은 문제점을 내포하고 있다.

열특성 및 착화온도

석탄의 발화는 상온에서 물질에 열이 축적되어 발생하는 자연발화(spontaneous ignition), 착화원 없이 물질이 가열되면서 열이 축적되어 발생하는 자동발화(auto-ignition), 자기반응성 물질이 화학반응(수분, 산소)에 의한 반응열의 축적으로 발생하는 자기발화(pyrophoric ignition)로 구분되며 기본적으로 “열 발화이론”에 근거한 내부 열축적에 의한 관점은 동일하다. 석탄의 발화점을 측정하는 기술들에는 pulse ignition technique, TG ignition measurement, the modified DTA measurement, laser induced ignition test, 각국에서 정하는 standard method (표준 측정시험) 등이 있다(Richard *et al.*, 1964; Barnard and Harwood, 1974; Caron *et al.*, 1999; Morsy *et al.*, 1999). 하지만 석탄의 발화는 실험조건과 같은 이상적인 환경이나 인위적으로 조절된 환경에서 측정된 값을 그대로 현장에 적용하기는 힘든 것이 사실이다. 그 이유는 발화점의 측정은 환경적요인과 석탄의 주요성분들의 변화에 민감하게 변화 할 수 있기 때문이다.

그림 8a는 원시료에 대한 TG 분석결과를 나타낸 것으로 수분 함량이 약 23%, 연소 후 회분 잔량이 약 11%인 것으로 알 수 있었으며, DTA 곡선에서는 100°C 부근까지 수분의 증발로 인한 흡열피크를 관찰할 수 있다. 그림 8b는 다양한 입도분포의 시료들을 대상으로 TG 분석을 행한 결과를 나타낸 것으로 시료의 입도가 작을수록 수분 함량이 적은 경향이 있으며, 회분 잔량은 미립자일수록 많이 발생하는 경향을 나타내었다. 그러나 가장 큰 입도를 가진 시료가 아닌 1~2 mm의 입도의 시료에서 회분잔량이 가장 적게 나타났으며, 이는 석탄의 주요 불순물이 점토광물이며 점토광물은 대부분 그 입도 자체가 10 μm 이하의 미분인 경우가 많기 때문에 작은 입도일수록 불순물의 함량이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 중국산 원광의 경우 DTA 분석결과가 전형적인 갈탄의 DTA 곡선과 다소 상이한 결과를 나타내고 있으며, 이에 대한 원인은 추가적인 실험을 통하여 밝혀질 필요가 있을 것으로 사료되어진다.

석탄의 보관, 운송 및 건조를 위해서는 착화온도에 대한 분석이 매우 중요하다. 석탄이 연소를 시작하는데 필요한 최적의 온도를 착화온도라 하며, 시료에 공기를 반응시켜 그 산화에 의한 온도의 급격한 상승점을 착화온도로 하는 방법과 산화에 의

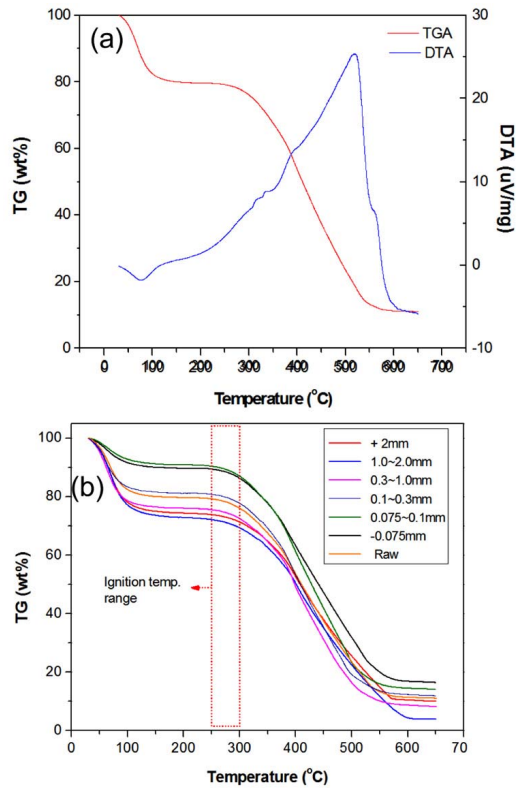


Fig. 8. Thermal properties versus temperature for the different size distribution. (a) Raw sample. (b) Various size distribution.

한 가스의 생성 및 그 조성에 의하여 탄산가스가 발생하기 시작하는 온도를 착화 온도로 하는 방법 등에 의하여 측정한다. 본 연구에서는 전자의 방법을 이용하여 착화온도를 측정하였으며, 입도별로 측정된 결과를 표 5에 나타내었다. 입도별로 착화온도를 측정된 결과 수분 함량이 비교적 적은 미립의 시료들부터 열 축적이 빠르게 일어나 착화가 시작되는 것을 알 수 있으며, 미립분과 조립분을 적절히 포함하고 있는 원시료의 경우 조립분으로만 이루어진 시료보다 착화온도가 오히려 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

수분건조 특성

저급 석탄의 경우 다량의 수분을 함유하고 있는 경우가 많기 때문에 발열량이 낮아 이를 그대로 사용하기는 매우 어렵다. 따라서 일반적으로 열풍건조 및 유동층 건조기술을 이용하여 수분을 건조하

Table 5. Change of ignition temperature at different size distribution

Size	Sample weight (g)	Ignition temperature (°C)
Raw sample	10.0	270
+2 mm	10.0	280
1.0~2.0 mm	10.0	280
1.0~0.3 mm	10.0	270
0.3~0.1 mm	10.0 </td <td>250</td>	250
0.1~0.075 mm	10.0	250
-0.075 mm	10.0	250

여 사용하고 있다. 그러나 석탄의 수분은 건조가 쉬운 부착수분과 쉽게 증발되지 않는 고유수분 (inherent water)을 모두 가지고 있기 때문에 일반적인 열풍건조기술의 경우 건조 초기에 석탄 입자의 표면에서 수분증발이 먼저 발생하여 입자의 기공구조가 쉽게 붕괴되어 모세관수(capillary water)와 같은 고유수분은 쉽게 제거하기 어려운 것으로 알려져 있다(Marland *et al.*, 2000). 따라서 본 연구에서는 강제순환건조기와 마이크로웨이브 조사방식의 건조기를 이용하여 건조효율을 비교하였으며 그 결과를 그림 9에 나타내었다.

그림 9b의 마이크로웨이브에 의한 건조실험에서 감량은 그림 9a의 열풍건조와는 달리 건조시간이 증가함에 따라 지속적으로 발생하는 것을 알 수 있으며, 이는 표 5의 착화온도 분석결과에서 살펴본 바와 같이 시료의 착화온도가 약 250°C 부근으로 매우 낮기 때문에 발화가 일어났기 때문인 것으로 추정된다. 그림 9b의 결과로부터 발화가 시작되는 시간은 감량이 급격하게 발생하는 8분 이후인 것으로 판단되어진다. 건조효율을 비교하면 표 1의 공업분석에 의한 초기수분 함량을 수분함량 5%까지 건조하는데 소요되는 시간은 마이크로웨이브 건조의 경우 약 6~7분인데 비하여 강제순환에 의한 열풍건조는 70°C에서 약 10시간 정도가 소요되는 것으로 나타났다.

그림 10은 마이크로웨이브에 의한 건조시간의 증가에 대한 석탄시료의 온도변화를 측정한 결과를 나타낸 것으로 배치식과 연속식 모두 시료의 입도가 작을수록 승온속도가 빠른 경향을 나타내었으며, 배치식의 경우 7분 경과시 75 μm 이하 미분의 온도가 최고 170°C까지 증가하여 다소 발화의 위험성이 있는 것으로 여겨진다. 그러나 연속식의 경우 7분이 경과하여도 5 μm 이하 미분의 온도가 최

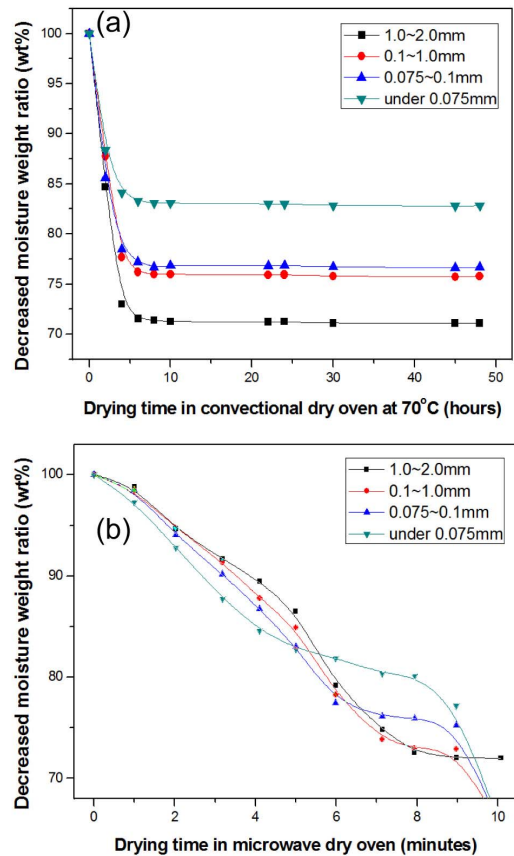


Fig. 9. Drying efficiency versus drying methods for the different size distribution. (a) Thermal oven by convective dry oven. (b) Drying by microwave irradiation.

고 97°C로 배치식에 비하여 낮은 승온속도를 갖는 것으로 나타났다. 이는 배치식의 경우 석탄에서 증발되는 수분을 배출하기 위한 별도의 장치가 설치되어있지 않기 때문에 장시간 건조시 마이크로웨이브 오븐 내부에 잠열이 지속적으로 누적되었기 때문으로 판단된다.

결론

본 연구에서 석탄 가스화용으로 검토한 중국 지역의 저급 석탄의 경우 비트리나이트 측정결과 brown coal에 속하는 갈탄이었으며, 광학분석결과 fusinite와 semifusinite가 일반적인 갈탄보다 많이 포함되어 있어 가스화 반응시 반응성이 다소 낮을 가능성이 있는 것으로 판단되었다. 이는 inertinite

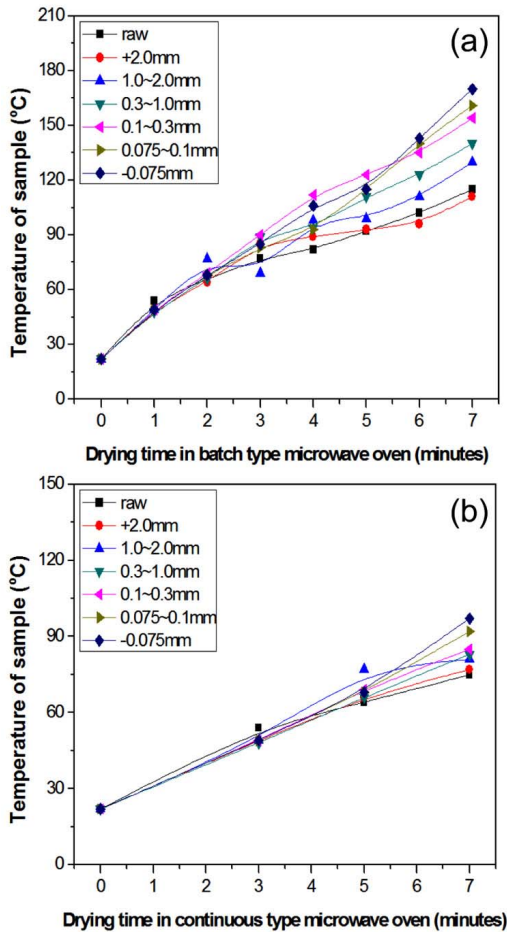


Fig. 10. Compare temperature of batch and continuous microwave method with increasing drying time. (a) Batch type microwave dryer. (b) Continuous microwave dryer.

의 경우 산화조건에서 탄화가 진행될 경우 주로 나타나며 반응성이 매우 낮은 불활성 물질인 것으로 알려져 있기 때문이다. 또한 불순물과 석탄회 분석을 시행한 결과 주요 불순물로 능철석, 석영, 점토 광물 등이 확인되었고, slagging성과 fouling성은 매우 낮아 고온의 가스화 및 연소반응기 내에서도 안정할 것으로 판단되었다.

착화온도는 약 250°C 부근이며, 초기 수분함량 26%의 시료를 5%까지 건조시키는데 걸리는 시간은 열풍건조의 경우 70°C에서 약 10시간이 소요되는 반면, 마이크로웨이브 건조의 경우 약 7분이 소요되어 마이크로웨이브 건조기의 건조효율이 매우 우수함을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 지식경제부 및 한국에너지기술평가원의 신성장동력 스마트 프로젝트 중 무공해 석탄가스화 기술개발 사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 박종력, 김병곤, 전호석, 최홍일 (2010) 청정석탄개발 및 활용기술에 대한 특허정보 분석. 한국지구시스템공학 회지, 47, 214-221.
- 이강봉 (2009) 석탄은 과연 석유를 대체할 수 있는가. 사이언스타임즈, <http://www.sciencetimes.co.kr/article.do?atidx=0000030118>, 2월 11일.
- 한국에너지기술평가원 (2009) 녹색성장 실현을 위한 R&D 이정표: 그린에너지 전략로드맵, 3-15.
- Annual Book of ASTM Standards (1994) Vol.5.05 Gaseous Fuels; Coal and Coke. ASTM 1916, Race Street, Philadelphia, PA 19103-1187, USA.
- Attig, R.C. and Duzy, A.F. (1969) Coal ash depositional studies and application to boiler design. Amer. Power Conf., Chicago, Ill. Illinois Institute of Technology.
- Barnard, J.A. and Harwood, B.A. (1974) Physical factors in the study of the spontaneous ignition of hydrocarbons in static systems. Combustion and Flame, 22, 35-42.
- Caron, M., Goethals, M., De Smedt, G., Berghmans, J., Vliegen, S., Van't Oost, E., and van den Aarssen, A. (1999) Pressure dependence of the auto-ignition temperature of methane/air mixtures. Journal of Hazardous Materials, 65, 233-244.
- Du, G., Zhuang, X., Querol, X., Izquierdo, M., Alastuey, A., Moreno, T., and Font, O. (2009) Ge distribution in the Wulantuga high-germanium coal deposit in the Shengli Coalfield, Inner Mongolia, Northeastern China. International Journal of Coal Geology, 78, 16-26.
- Gentzis, T. and Goodarzi, F. (1994) Reflectance suppression in some cretaceous coals from Alberta, Canada. In: Mukhopadhyay, P.K. and Dow, W.G. (eds.), Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter: Applications and Limitations. American Chemical Society Symposium Series, 570, 93-110.
- Godley, P.F. and Joseph, L. (1994) Clean coal technology program: model for government/industry cooperation. Energy Lay Journal, 1, 439-461.
- Goodarzi, F. (1987) Comparison of reflectance data from various macerals from sub-bituminous coals. Journal of Petroleum Geology, 10, 219-226.
- Gurba, L.W. and Ward, C.R. (1998) Vitrinite reflectance anomalies in the high-volatile bituminous coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. Interna-

- tional Journal of Coal Geology, 36, 111-140.
- International Energy Agency (2004) World Energy Outlook. OECD & IEA, Paris.
- ISO 7404-5:1984 (1984) Methods for the Petrographic Analysis of Coals, Part 5: Method of Determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite. International Organization for Standardization-ISO, Geneva, 11.
- Japan Coal Energy Center (2007) Clean Coal Technologies in Japan: Technology Innovation in the Coal Industry. JCOAL, Tokyo, Japan.
- Khorasani, G.K. and Michelsen, J.K. (1994) The effects of overpressure, lithology, chemistry and heating rate on vitrinite reflectance evolution, and its relationship with oil generation. Australian Petroleum Exploration Association Journal, 34, 418-435.
- Ladislaw, S., Zyla, K., Pershing, J., Verrastro, F., Goodward, J., and Staley, B. (2009) A Roadmap for Secure, Low-carbon Energy Economy. World Resources Institute and Center for Strategic & International Studies, Washington, D.C., USA.
- Marland, S., Han, B., Merchant, A., and Rowson, N. (2000) The effect of microwave radiation on coal grindability. Fuel, 79, 1283-1288.
- Morsy, M.H., Ko, Y.S., and Chung, S.H. (1999) Laser-induced ignition using a conical cavity in CH₄-air mixtures. Combustion and Flame, 119, 473-482.
- Mukhopadhyay, P.K. and Dow, W.G. (1994). Vitrinite reflectance as a maturity parameter: applications and limitations. American Chemical Society Symposium Series 570, 294.
- Price, L.C. and Barker, C.E. (1985) Suppression of vitrinite reflectance in amorphous rich kerogen: a major unrecognised problem. Journal of Petroleum Geology, 8, 59-84.
- Reid, W.T. and Cohen, P. (1994) The flow characteristics of coal ash slags in the solidification range. Jour. Eng. Power, Trans. ASME Series A, 66, 83.
- Richard, J.R., Delbourgo, R., and Laffitte, P. (1964) Spontaneous ignition and combustion of sodium droplets in various oxidizing atmospheres at atmospheric pressure. Symposium (International) on Combustion, 12, 39-48.
- Seefeldt, F., Wunsch, M., and Schlesinger, M. (2007) The Future Role of Coal in Europe. EUROCOAL, Berlin & Basel, Germany.
- Suarez-Ruiz, I. and Crelling, J. (1975) Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization. Academic Press, New York, USA, 20-36.
- Teichmüller, M. (1987) Recent advances in coalification studies and their application to geology. In: Scott, A.C. (ed.), Coal and Coal-Bearing Strata - Recent Advances. Geological Society Special Publication, 32, 127-169.
- Winegartner, E.C. (ed.) (1974) Coal Fouling and Slagging Parameters. ASME research Committee on Corrosion and Deposits from Combustion Gases, ASME Pub.
- Zhuang, X., Querol, X., Alastuey, A., Juan, R., Plana, F., Lopez-Soler, A., Du, G., and Martynov, V.V. (2006) Geochemistry and mineralogy of the Cretaceous Wulantuga high-germanium coal deposit in Shengli Coal Field, Inner Mongolia, Northeastern China. International Journal of Coal Geology, 66, 119-136.
-
- 접수일(2010년 9월 7일), 수정일(1차 : 2010년 9월 14일), 게재확정일(2010년 9월 15일)