

건조된 저등급 석탄에 대한 건식 표면처리가 물리화학적 특성에 미치는 영향

최창식[†] · 한기보 · 장정희 · 박재현* · 배달희* · 선도원*

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, *한국에너지기술연구원 온실가스센터
(2011년 8월 3일 접수, 2011년 9월 20일 심사, 2011년 9월 28일 채택)

Effect of Dry Surface Treatment with Ozone and Ammonia on Physico-chemical Characteristics of Dried Low Rank Coal

Changsik Choi[†], Gi Bo Han, Jung Hee Jang, Jaehyeon Park*, Dal Hee Bae*, and Downon Shun*

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Gyeonggi-do 449-863, Korea

*Greenhouse Gas Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received August 3, 2011; Revised September 20, 2011; Accepted September 28, 2011)

본 연구에서는 건조된 저등급 석탄에 대하여 상온 또는 가온에서 다양한 기체를 이용한 표면처리를 수행한 전과 후 다양한 물리화학적 특성이 조사되었다. 건조된 저등급 석탄에 대하여 공업분석을 수행한 결과, 수분 함량이 2.0% 이하였으며, 상대적으로 휘발분, 고정탄소, 회분 등의 조성이 각각 44.2, 44.9, 8.9%로 구성됨을 확인하였다. 또한, 건조된 저등급 석탄에 대하여 원소분석을 수행한 결과, 탄소, 수소, 질소, 산소, 황 성분이 각각 62.66, 4.33, 0.94, 27.01, 0.09%의 조성으로 구성됨을 확인하였다. 이러한 건조된 저등급 석탄에 대하여 상온에서의 다양한 농도를 지니는 오존을 이용한 표면처리, 200 °C에서의 5 vol% 농도의 암모니아를 이용한 표면처리 과정 전과 후에 대하여 FT-IR, 원소분석, 공업분석, NH₃-TPD, 발열량 측정, 열무게 분석에 의한 산화 특성, 발화점 측정, 수분 흡착 등의 물리화학적 특성이 조사되었다. 그 결과, 상온에서 수행된 오존에 의한 표면처리 과정 후에는 오존 기체에 의하여 석탄의 표면이 산화 과정을 통하여 함산소 관능기가 형성되어 산소 함유량이 증가, 상대적으로 탄소 및 수소 함유량이 감소되어 발열량이 저하되었다. 또한 발화점이 저하되었으며, 수분 흡착이 촉진되었다. 이와는 달리 200 °C에서 암모니아에 의한 표면처리 후에는 표면처리 전 석탄이 지니고 있는 함산소 관능기를 분해 및 소실시킴으로써 산소성분의 함량이 감소, 상대적으로 탄소 및 수소 성분의 함량이 증가되어 발열량이 증가되었으며, 발화점이 높아졌다. 이를 통하여 표면처리 방법에 따라 건조된 저등급 석탄에 대한 조성 및 기타 물리화학적 특성들의 변화를 확인하였다.

The physical and chemical properties of the dried low rank coals (LRCs) before and after the surface treatment using ozone and ammonia were characterized in this study. The contents of moisture, volatiles, fixed carbon and ash consisting of dried LRCs before the surface treatment were about 2.0, 44.8, 44.9 and 8.9%, respectively. Also, it was composed of carbon of 62.66%, hydrogen of 4.33%, nitrogen of 0.94%, oxygen of 27.01% and sulfur of 0.09%. The dried LRCs was surface-treated with the various dry methods using gases such as ozone at room temperature, ammonia at 200 °C and then the dried LRCs before and after the surface treatment were characterized by the various analysis methods such as FT-IR, TGA, proximate and elemental analysis, caloric value, ignition test, adsorption of H₂O and NH₃-TPD. As a result, the oxygen content increased and the calorific value, ignition temperature and the contents of carbon and hydrogen relatively decreased because the oxygen-contained functional groups were additionally generated by the surface oxidation with ozone which plays a role as an oxidant. Also, its H₂O adsorption ability got higher because the hydrophilic oxygen-contained functional groups were additionally generated by the surface oxidation with ozone. On the other hand, it was confirmed that the dried LRCs after the surface treatment with NH₃ at 200 °C have the decreased oxygen content, but the increased calorific value, ignition temperature and contents of carbon and hydrogen because of the decomposition of oxygen-contained functional groups the on the surface. In addition, the H₂O adsorption ability was lowered because the surface of the dried LRCs might be hydrophobicized by the loss of the hydrophilic oxygen-contained functional groups. It was concluded that the various physico-chemical properties of the dried LRCs can be changed by the surface treatment.

Keywords: dried low rank coal, surface treatment, ozone, ammonia, physico-chemical properties

[†] 교신저자 (e-mail: cschoi@iae.re.kr)

1. 서론

석유 자원의 부족과 더불어 유가가 급등함에 따라 이를 대체할 수 있는 석탄 활용에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 석탄 또한 가격 상승이 불가피하며, 현재 직접적으로 이용할 수 있는 고품위 석탄의 경우에는 그 매장량이 제한적이어서 직접적으로 고효율 에너지원으로 이용할 수 있는 석탄의 범위를 넓힐 수 있는 기술이 요구된다[1-13]. 그 결과, 고품위 석탄을 제외한 저등급 석탄의 이용기술에 대한 개발이 요구된다. 석탄은 그 속에 포함되어 있는 탄소와 수소 등의 성분들이 산화 과정인 연소에 의해 얻어지는 열량으로 그 등급이 나누어진다. 따라서 연소반응에 의해 열량을 얻을 수 있는 성분 외에 회분, 수분 등의 기타 불순물이 함유량이 많을수록 저등급 석탄으로 나누어진다. 석탄에 함유된 불순물 가운데 우선 회분을 들 수 있다. 회분은 보통 15% 정도의 함유량으로 석탄 속에 존재하는데, 회 성분에 의하여 발전효율이 저하될 뿐만 아니라, 이들 중 20%는 비산재로 배출되어 대기오염의 주원인이 된다. 석탄은 주로 탄화정도에 따라 anthracite, bituminous, sub-bituminous, lignite, brown coal, peat로 구분될 수 있다. 통상적으로 탄화도가 낮은 brown coal과 lignite를 합쳐서 갈탄이라고 칭하는데, 이들이 주로 저등급 석탄으로 분류된다. 발전소에서 주로 사용되는 역청탄에는 5~15%의 수분이 존재하는 반면, 앞서 언급된 저등급 석탄으로 분류되는 갈탄에는 30~50%의 범위에 해당하는 높은 수분 함량을 포함하고 있다. 수분이 많아지면 발전소 보일러 내에서의 연소효율이 저하된다. 또한, 함산소 관능기가 많이 포함되어 있으며, 기공이 많이 존재하여 수분의 흡착이 쉽게 일어나고, 산소 함유량이 높아 자체 발열량이 낮은 특징을 지니고 있다. 따라서 탄소와 수소 등의 연소반응에 이용되는 연료성분을 제외한 수분 함량이 높은 저등급 석탄의 경우, 건조 과정을 거쳐, 고품위화된 석탄으로 바꾸어 발전소에서 연료로 이용하는 것이 용이하다 할 수 있다. 또한 이러한 고품위화 과정인 건조공정을 거친 후 건조된 저등급 석탄이 자체적으로 지니고 있는 표면특성을 제어함으로써 석탄의 물성을 바꾸어 줄 수 있다. 특히, 함산소 관능기를 지니고 있는 갈탄에 대한 수분 흡착 특성은 열축적과 산소와의 접촉에 의하여 자연발화의 위험성이 존재한다. 따라서, 함산소 관능기를 제어할 수 있다면, 자연발화의 제어가 가능할 뿐만 아니라 산소함유량의 변화에 의한 발열량도 변화시킬 수 있는 물리화학적 특성의 변화를 가져올 수 있다.

본 연구에서는 35.0% 이상인 고풍수율의 특징을 지니고 있는 저등급 석탄에 대하여 건조과정 후 수분재흡착 및 자연발화방지, 그리고 발열량 증대를 위하여 건조된 저등급 석탄에 대하여 건식 표면처리 과정을 수행하였다. 이 때 건식 표면처리 과정에서는 오존 및 암모니아 가 표면처리제로 이용되었으며, 각각 상온 및 가온 상태에서 수행하였다. 또한 이러한 건식 표면처리 과정 전과 후의 건조된 저등급 석탄에 대하여 FT-IR, 원소분석, 공업분석, NH₃-TPD, 발열량측정, 발화점 측정, 수분 재흡착 등의 물리화학적 특성을 조사하였다. 이를 통하여 연료로서 지닐 수 있는 물리화학적 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 고수분 저등급 석탄은 인도네시아 등지에서 생산되는 갈탄으로, 입자크기가 3 mm 이하로 분쇄 및 체 분리되어 사용되었다. 이러한 고수분 저등급 석탄은 수분 함량을 낮추기 위하여 공기분위에서 150 °C에서 12 h 동안 건조되었으며, 이후 오존 및 암모

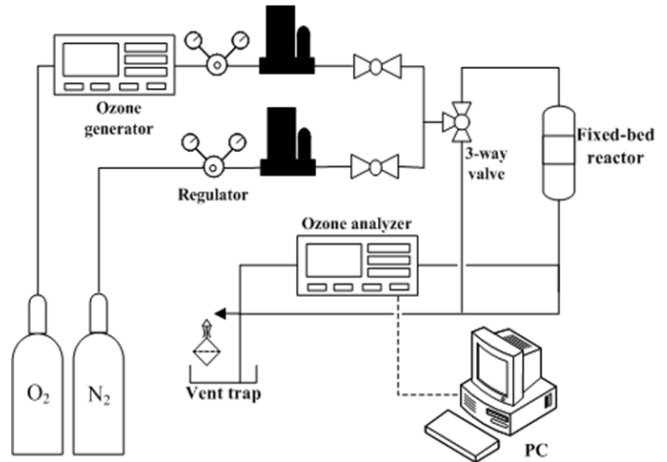


Figure 1. Scheme of Experimental Setup for Dry Surface Treatment.

니아 기체로 각각 상온 및 가온 상태에서 표면처리 과정이 수행되었다.

2.2. 건조된 저등급 석탄에 대한 표면처리

Figure 1은 오존 및 암모니아 기체를 이용하여 각각 상온 및 가온 상태에서 건식 표면처리를 수행하기 위하여 구축된 장치에 대한 개략도이다. 건식 표면처리를 수행하기 위하여 수직형 고정층 형태로서 외경이 1/2 인치 크기인 관형반응기가 사용되었으며, 기체흐름은 down-flow로 진행되었다. 석탄 충전량은 7.0 g이었으며, 기체 유량은 100 ml/min으로 일정하게 제어한 후 건식 표면처리가 수행되었다.

오존에 의한 표면처리는 50 °C 이상의 온도 영역에서 수행한 결과, 오존의 농도에 관계없이 석탄 표면에서 착화현상이 일어나 실험을 더 이상 진행하기 어려운 관계로 상온에서 수행되었다. 이는 오존이 주로 탄소성분으로 이루어져 있는 석탄의 표면에서 강력한 산화제로 작용하여 표면에 대한 부분산화의 수준을 넘어서서 연소에 이르게 하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 상온에서 이루어진 오존에 의한 표면처리에서는 60 g/m³ 이상의 농도에서는 상온에서 수행되었음에도 불구하고 착화현상이 진행되어 오존의 농도가 13, 33, 56 g/m³에서 수행되었다. 이 때 공기로부터 오존을 발생시키기 위한 오존발생기(모델명: LAB-2 (수행식), (주)오존텍) 및 오존기체의 농도를 관찰하기 위한 분석기(모델명: OZM-7000G, OKI Japan사)가 장착된 시스템에 의하여 표면처리 전과 후 농도가 실시간으로 관찰되었다.

암모니아를 이용한 표면처리 과정에서는 농도가 5 vol%이었으며, 온도는 200 °C이었다. 기타 실험조건은 오존에 의한 표면처리 과정과 동일하였다.

2.3. 물리화학적 특성 조사

건식 표면처리 전과 후의 건조된 저등급 석탄에 대하여 탄소, 수소, 질소, 산소, 황 조성을 분석하기 위한 원소분석과 수분, 휘발분, 고정탄소, 회분에 대한 조성을 분석하기 위한 공업분석이 수행되었다. 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄에 대한 관능기 조사를 위하여 FT-IR 분석이 수행되었다. 석탄의 표면에 존재하는 함산소 관능기는 주로 humic 산으로 분류되어 산성의 특성을 지니는 것으로 이에 대한 면밀한 관찰을 위하여 NH₃에 의한 승온탈착 실험이 수행되었다. 또한 물리화학적 조성 및 관능기 변화에 따라 표면처리 전과 후에 얻어진 건조된 저등급 석탄의 발열량의 변화를 관찰하였다. 또한 함산소 관능기의 생성 및 소실에 따라 달라지는 건조된 저등급 석탄의 표면특성

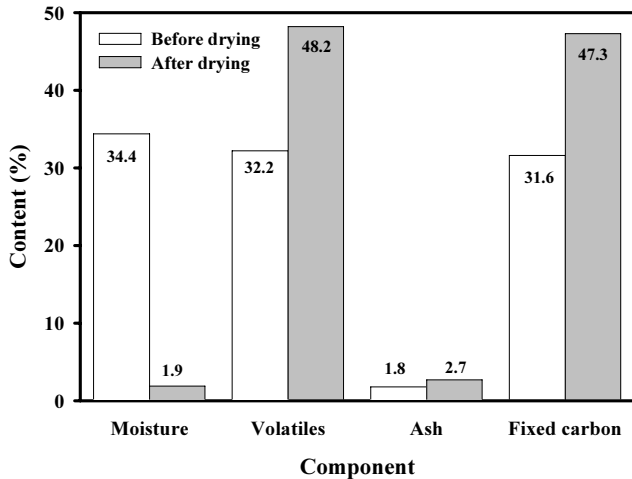


Figure 2. Proximate analysis of low rank coals before and after drying.

에 따라 자연발화에 대한 영향을 조사하고자 발화점 시험기(Krupp flash point tester, Model: KRS-RG-9000)에 의하여 발화점이 측정되었다. 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄에 대한 수분 흡착 특성을 조사하기 위하여 수분 흡착 실험이 단기적 및 장기적으로 수행되었다. 장기 수분 흡착 실험은 약 1500 h 동안 수행되었으며, 온도 및 습도가 조절되어 일정하게 유지되는 항온항습조에 보관된 석탄에 대하여 시간에 따라 달라지는 수분 함량이 조사되었다. 이 때 온도는 25 °C에서 일정하게 유지시켰으며, 상대습도는 30, 60, 90%로 제어되어 유지되었다. 그리고 단기적 수분 흡착 실험은 약 2.0 g의 석탄을 고정층 반응기에 충전시킨 후, 약 150 °C에서 생성시킨 수증기를 충전된 석탄층에 약 100 mL/min으로 약 1 h 동안 공급하여 수분 흡착 전과 후 공업분석을 이용하여 수분 함량을 측정함으로써 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저등급 석탄에 대한 물성

Figure 2는 고수분 저등급 석탄에 대하여 건조과정 전과 후 수분, 휘발분, 고정탄소 및 회분 등의 조성을 조사하기 위하여 수행된 공업분석 결과이다. 건조 전 높은 함유율을 지니고 있는 저등급 석탄에 대하여 공업분석을 수행한 결과, 수분, 휘발분, 고정탄소, 회분 등이 각각 33.4, 32.2, 1.8, 31.6%의 조성으로 구성됨이 확인되었다. 이러한 고수분의 저등급 석탄에 대하여 150 °C에서 건조과정을 거친 후 수분 함량이 2% 이하로 감소되었으며, 상대적으로 휘발분, 고정탄소, 회분 등의 조성이 각각 44.2, 44.9, 8.9%로 구성됨을 확인하였다. Figure 3은 건조된 저등급 석탄에 대한 탄소, 수소, 질소, 산소, 황 등 원소성분의 조성을 조사하기 위한 원소분석 결과이다. 탄소 성분이 62.66%로서 가장 높은 함량으로 포함되어 있으며, 산소 성분이 27.01%로 탄소 성분 다음으로 많이 함유되어 있다. 탄소 및 산소 외에 수소, 질소, 황 성분들은 각각 4.33, 0.94, 0.09%로 포함되어 있다. Figure 4는 건조된 저등급 석탄에 대한 XRF 분석 결과이다. 이는 석탄 속에 포함되어 있는 주로 무기성분으로 구성된 회분에 대한 분석 결과로서, 앞서 제시된 건조된 저등급 석탄 속에 약 1.8%에 해당하는 회분은 주로 Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₂, Al₂O₃, SO₃ 등이 49.36, 21.90, 11.10, 9.10, 4.30, 4.00%의 함량으로 구성되어 있으며, Na₂O, MnO, P₂O₅, K₂O, TiO₂ 등이 소량 함유되어 있는 것으로 조사되었다.

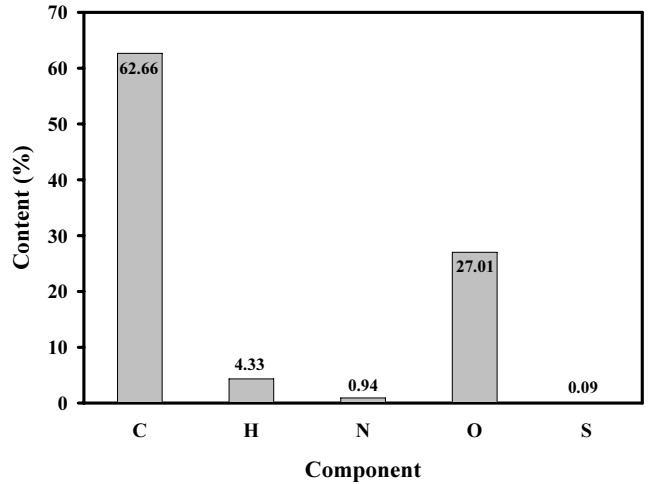


Figure 3. Elemental analysis of dried low rank coal.

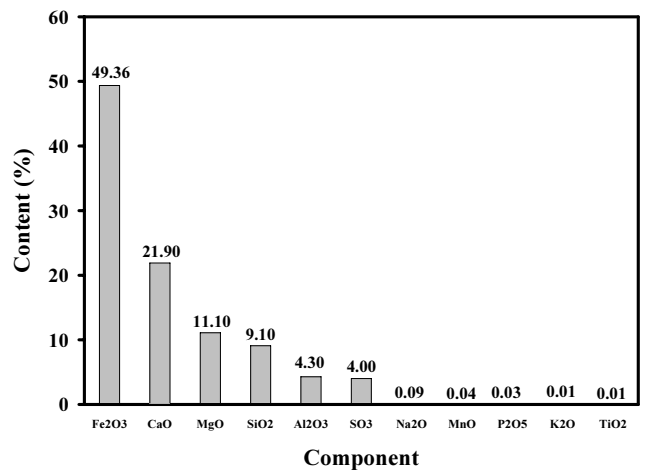


Figure 4. XRF analysis of dried low rank coal.

3.2. 건조된 저등급 석탄에 대한 오존에 의한 표면처리

Figure 5는 약 4000 및 25000 ppmV의 농도로 제어된 오존 기체를 이용하여 건조된 저등급 석탄에 대하여 건식 표면처리를 진행하는 과정에서 석탄을 통과한 후 얻어진 시간에 따른 오존 농도를 나타낸 것이다. 4000 및 25000 ppmV의 각 농도에 해당하는 오존 기체를 이용한 표면처리 과정에서 건조된 저등급 석탄이 약 7.0 g의 일정한 양으로 충전되었다. 건조된 저등급 석탄의 충전 층을 통과한 직후에는 거의 검출되지 않을 정도로 낮은 농도의 오존 기체가 검출되었으며, 이는 오존 기체가 주로 탄소 성분으로 이루어진 석탄 표면과 접촉하여 산화반응이 진행되어 오존이 소모되었기 때문이라 사료된다. 일정 시간 후 검출이 가능한 농도 범위를 지나는 오존 기체가 검출되기 시작하였으며, 이후 시간이 지남에 따라 농도가 점차적으로 증가되어, 주입 농도와 유사한 농도의 오존 기체가 검출되는 파과곡선 형태의 시간에 따른 농도변화가 관찰되었다. 이는 오존 기체가 석탄 충전 층을 downflow로 통과하면서, 상층에서 하층까지 순차적인 표면반응에 의해 소모되었기 때문이라 사료된다. 또한 25000 ppmV의 농도로 제어된 오존을 이용한 경우에도 4000 ppmV의 농도로 제어된 경우와 유사하게 농도가 점차적으로 증가되는 파과곡선의 형태로 얻어졌다. 그러나 오존 기체의 농도를 13 g/m³로부터 56 g/m³으로 증가시키면, Figure 5

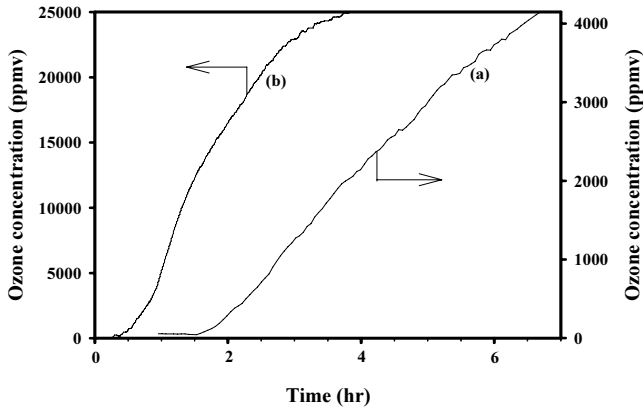


Figure 5. Ozone concentration in dry surface treatment with ozone of 4000 and 25000 ppmv ((a) 4000 ppmv, (b) 25000 ppmv).

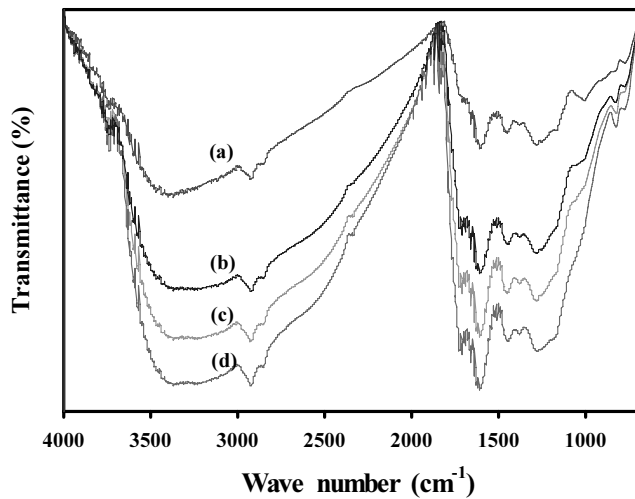


Figure 6. FT-IR spectra of dried low rank coals before and after dry surface treatment with 13 and 55 g/m³ ozone ((a) Before surface treatment, (b) after surface treatment with ozone of 13 g/m³, (c) after surface treatment with ozone of 33 g/m³, (d) after surface treatment with ozone of 56 g/m³).

에서와 같이 동일한 형태로 파과곡선의 형태를 나타내지만 파과시점이 더욱 앞당겨짐을 관찰할 수 있다. 이는 동일한 양으로 충전된 석탄층에는 동일한 양의 오존기체 소모량이 요구되므로 오존기체의 농도가 높아지면 처리시간이 짧아져 일어난 현상이라 할 수 있다. 또한 13 및 56 g/m³에 해당하는 농도를 이용했을 경우, 서로 비교해 보면, 오존기체 농도 그래프 상에서 약 13 및 56 g/m³ 일 때 오존기체의 총 소모량에 해당하는 적분 값을 구하여 비교한 결과, 각각 약 3150과 3290으로 거의 동일하였으며, 이는 주입되는 오존기체의 농도가 증가하더라도 표면처리 대상석탄의 양이 동일한 경우, 오존기체의 총 소모량이 유사하기 때문이라 사료된다.

Figure 6은 건조된 저등급 석탄에 대하여 13, 33, 56 g/m³에 해당하는 다양한 농도의 오존기체에 의한 표면처리 전과 후 석탄 표면의 관능기 변화를 조사하기 위하여 수행된 FT-IR 분석 결과이다. 또한 Table 1은 석탄 표면에서 존재할 수 있는 다양한 관능기를 나열한 것이다. Table 1에서 나열한 바와 같이 오존 기체에 의한 표면처리 전과 후에 관계없이 1600 및 1250 cm⁻¹의 wave number를 각각 지나는 카르복실

Table 1. Functional Groups on the Surface of Coal

Group or functionality	Assignment regions (cm ⁻¹)
C-O in ether (stretching)	1000~1300
Alcohols	1049~1276, 3200~3640
-C-OH (stretching)	1000~1220
Carboxylic acids	1120~1200, 1665~1760, 2500~3300
Lactones	1160~1370, 1675~1790
Carbonates	1100~1500, 1590~1600

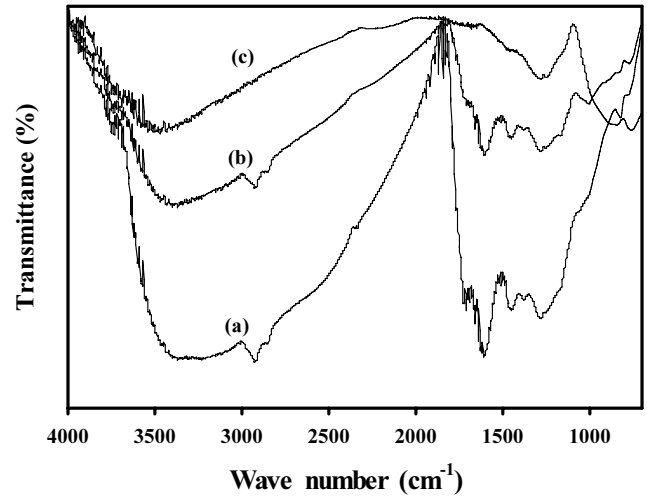


Figure 7. FT-IR spectra of dried low rank coals before and after dry surface treatment with 5 vol% ammonia ((a) Before surface treatment, (b) after surface treatment with ammonia at 200 °C, (c) after surface treatment with helium at 500 °C).

기 및 카르보닐기 등의 함산소 관능기에 해당하는 피크가 관찰되었다. 오존기체에 의한 표면처리 후 건조된 석탄의 경우, 표면처리 전에 비해 피크의 세기가 증가하였으며, 이는 표면처리 과정에 의해 주로 산화제 역할을 하는 오존기체가 주로 탄소성분으로 이루어진 석탄 표면을 산화시킴으로써 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 함산소 관능기가 추가적으로 생성되었기 때문이라 사료된다. 또한 13, 33, 55 g/m³의 다양한 농도로 주입되는 오존기체의 농도를 달리하면, 주입되는 오존 농도가 증가될수록 카르복실기 및 카르보닐기 등의 함산소 관능기에 해당하는 피크 세기가 증가되었다. 이는 주로 탄소성분으로 이루어져 있는 석탄 표면이 주로 산화제로 작용하는 오존 기체에 의해 산화되는 과정에서 오존 기체의 농도가 증가되면, 농도가 달라지더라도 오존기체의 총 소모량이 동일함에도 불구하고 산화반응이 더욱 효과적으로 일어나 함산소 관능기의 생성이 더 잘 진행되었기 때문이라 판단된다.

3.3. 건조된 저등급 석탄에 대한 암모니아에 의한 표면처리

Figure 7는 건조된 저등급 석탄에 대하여 암모니아에 의한 표면처리 전과 후 석탄 표면의 관능기 변화를 관찰하기 위하여 수행된 FT-IR 분석 결과이다. 이 때, 표면처리과정에서 이용된 주입 암모니아의 농도는 약 5 vol%였으며, 온도는 200 °C였다. 건조된 저등급 석탄에 대하여 암모니아에 의한 표면처리 전과 후 모두 카르복실기 및 카르보닐기 등의 함산소 관능기에 해당하는 피크가 1600 및 1250 cm⁻¹의 wave

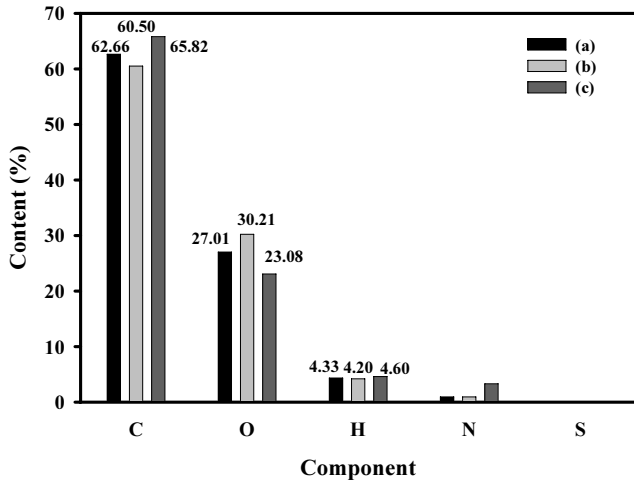


Figure 8. Elemental analysis of dried low rank coals before and after dry surface treatment with ozone and ammonia ((a) Before surface treatment, (b) after surface treatment with ozone, (c) after surface treatment with ammonia).

number 위치에서 관찰되었다. 그러나 암모니아를 이용한 표면처리 전에 비하여 표면처리 후에 합산소 관능기에 해당하는 카르복실기 및 카르보닐기에 해당하는 피크 세기가 감소됨이 관찰되었다. 이는 석탄 표면에 존재하는 humic 산으로 분류되는 카르복실기와 카르보닐기 등의 합산소 관능기가 염기의 성질을 지니는 암모니아 기체로 인한 중화반응에 의해 소실되었기 때문이라 사료된다. 또한 이러한 석탄 표면에 존재하는 합산소 관능기의 열적 분해온도가 약 500 °C로 유추되며, 이는 실제로 불활성 기체인 헬륨 기체분위기에서 500 °C로 열처리 과정을 거친 후 얻어진 건조된 저등급 석탄에 대하여 표면의 관능기 조사를 위하여 FT-IR 분석을 수행한 결과, 카르복실기와 카르보닐기에 해당하는 피크의 세기가 크게 감소되었으며, 이는 500 °C에서 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 합산소 관능기가 열분해에 의해 소실된 것으로 사료된다. 또한 이러한 결과로 비추어볼 때, 앞서 언급된 암모니아에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄에 대하여 FT-IR 분석 결과, 500 °C에 비해 비교적 낮은 온도인 200 °C에서도 암모니아에 의해 소실되었음을 알 수 있다.

3.4. 건식 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄에 대한 원소분석

Figure 8은 건조된 저등급 석탄에 대하여 오존 및 암모니아를 이용하여 각각 상온 및 200 °C에서 수행된 표면처리 전과 후 원소분석 결과를 나타낸 것이다. 우선 표면처리 전 건조된 저등급 석탄에 포함되어 있는 황, 질소 및 수소 등의 잔여성분에 대한 조성이 주성분인 탄소 및 산소성분에 비하여 매우 미미하므로 표면처리 전과 후 모두 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 주성분인 탄소 및 산소성분을 대상으로 다음과 같이 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄에 대한 조성을 비교할 수 있다. 오존을 이용한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄은 표면처리 전에 비하여 산소 성분의 함량이 27.01%로부터 30.21%로 증가되었으며, 반면에 탄소 성분의 함량이 상대적으로 62.66%에서 60.05%로 감소되었다. 이러한 결과로부터 건조된 저등급 석탄에 대하여 오존에 의한 건식 표면처리 후 주로 산화제 역할을 하는 오존이 주로 탄소성분으로 이루어진 석탄 표면을 산화시킴으로써 산소함량이 증가되었으며, 이와 동시에 탄소함량이 상대적으로 감소되었음을 알 수 있다. 암모니아를 이용한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우

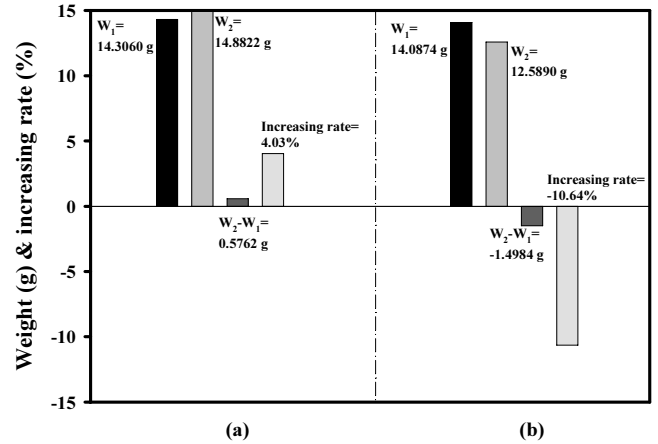


Figure 9. Weight variation of dried low rank coals before and after dry surface treatment with ozone and ammonia ((a) After surface treatment with ozone, (b) after surface treatment with ammonia, W₁: weight of dried low rank coal before dry surface treatment, W₂: weight of dried low rank coal after dry surface treatment, ΔW=W₂-W₁, Increasing rate: Variation rate of dried low rank coals before and after dry surface treatment).

에는 표면처리 전에 비하여 산소함량이 27.01%에서 23.08%로 감소되었으며, 이와 동시에 탄소성분의 함량이 62.66%로부터 65.82%로 증가되었다. 이는 건조된 저등급 석탄에 대하여 암모니아에 의해 표면처리를 수행한 결과, 염기의 성질을 지니는 암모니아가 표면반응을 일으킴으로써 석탄 표면에 존재하는 카르복실기 및 카르보닐기 등의 humic 산이 소실되는 과정에서 산소성분의 함량이 감소됨과 동시에 탄소성분의 함량이 상대적으로 증가된 결과라 할 수 있다.

3.5. 건식 표면처리 전과 후 무게 변화

Figure 9는 건조된 저등급 석탄에 대하여 오존 및 암모니아를 이용하여 상온 및 200 °C에서 수행된 건식 표면처리 전과 후 무게 변화를 나타낸 것이다. W₁와 W₂는 각각 건식 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄의 무게를 나타내며, 이들의 차이인 W₂-W₁를 ΔW로 그리고, Increasing rate는 변화율을 나타낸 것이다. 우선 오존에 의해 수행된 표면처리 후에는 표면처리 전의 무게인 14.31 g에 비하여 무게가 0.58 g정도 증가된 14.88 g였으며, 이 때 그 증가율은 4.03 wt%였다. 이는 앞서 FT-IR 분석결과에서도 알 수 있듯이 주로 산화제 역할을 하는 오존이 주로 탄소성분으로 이루어진 석탄 표면을 산화시킴으로써 추가적으로 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 humic 산을 형성시켜, 그만큼 무게가 증가된 것으로 사료된다. 반면, 암모니아를 이용하여 200 °C에서 수행된 표면처리 과정 후 건조된 저등급 석탄의 경우, 표면처리 전 14.09 g의 무게에서 12.59 g의 무게로 10.64 wt%의 감소율로 1.50 g의 무게가 감소되었다. 이러한 결과는 앞서 언급하였듯이, 오존에 의한 표면처리의 경우와는 달리 염기의 성질을 지니는 암모니아 기체가 건조된 저등급 석탄의 표면에 존재하는 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 humic 산과 중화반응에 의하여 humic 산을 소실시켰기 때문에 그만큼 무게가 감소된 것으로 판단된다.

3.6. 건조된 저등급 석탄에 대한 건식표면처리 전과 후 승은 탈착 분석

오존 및 암모니아를 이용하여 상온 및 200 °C에서 각각 수행된 건

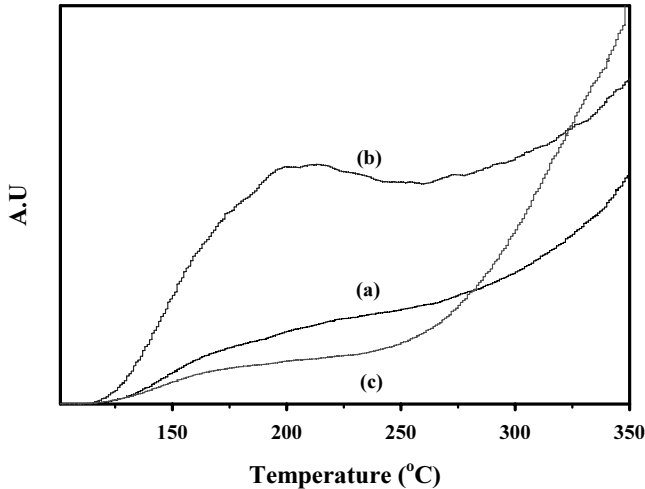


Figure 10. NH₃-TPD of dried low rank coals before and after dry surface treatment with ozone and ammonia ((a) Before surface treatment, (b) after surface treatment with ozone, (c) after surface treatment with ammonia).

식표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄의 표면 상 존재하는 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 humic 산의 상대적 존재량을 확인하기 위하여 염기성 기체인 암모니아를 이용한 승온탈착 실험이 수행되었다. Figure 10은 오존 및 암모니아에 의한 건식 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄에 대하여 5 vol% (N₂ balance)의 암모니아를 이용하여 수행된 승온탈착 실험 결과이다. 승온속도는 약 5 °C/min이었으며, 온도 영역은 상온으로부터 300 °C까지였다. 오존에 의한 건식표면처리 후 건조된 저등급 석탄에 대하여 암모니아 승온탈착 실험 결과, 표면처리 전에 비하여 상온에서 300 °C에 이르기까지 전 온도영역에 걸쳐 상대적으로 높은 암모니아 탈착량을 나타내었으며, 이는 건조된 저등급 석탄의 표면 상에 존재하는 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 humic 산의 양이 상대적으로 높음을 의미한다. 이는 건조된 저등급 석탄에 대하여 오존에 의한 건식표면처리 전에 비하여 표면처리 후 카르복실기 및 카르보닐기 등의 humic 산의 양이 증가되었으며, 또한 이러한 결과로부터 주로 산화제 역할을 하는 오존이 주로 탄소성분으로 이루어진 석탄 표면을 산화시킴으로써 humic 산을 추가적으로 생성시키는 역할을 하였기 때문이라 판단된다. 반면, 암모니아를 이용하여 200 °C에서 수행된 건식표면처리 후 건조된 저등급 석탄에 대하여 암모니아 승온탈착 실험 결과에서는 표면처리 전에 비하여 상온에서 240 °C에 이르는 온도영역에서는 암모니아 탈착량이 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 이는 암모니아에 의한 건식표면처리 과정에서 표면처리 전 건조된 저등급 석탄의 표면에 존재하던 카르복실기 및 카르보닐기 등의 humic 산을 소실시켰기 때문에 건조된 저등급 석탄 표면의 humic 산의 양이 감소된 것이라 할 수 있다. 따라서 건조된 저등급 석탄에 대하여 표면처리 전과 후를 비교해 보면 표면처리 전에도 humic 산이 존재하며, 오존에 의한 표면처리 후에는 추가적으로 humic 산을 형성시키며, 암모니아에 의한 표면처리 후에는 소실시키는 결과를 가져오는 것을 알 수 있다.

3.7. 건식 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄에 대한 발열량 분석

Figure 11은 건조된 저등급 석탄에 대하여 오존 및 암모니아 기체를 이용한 건식 표면처리 전과 후 발열량을 분석한 결과이다. 오존을 이

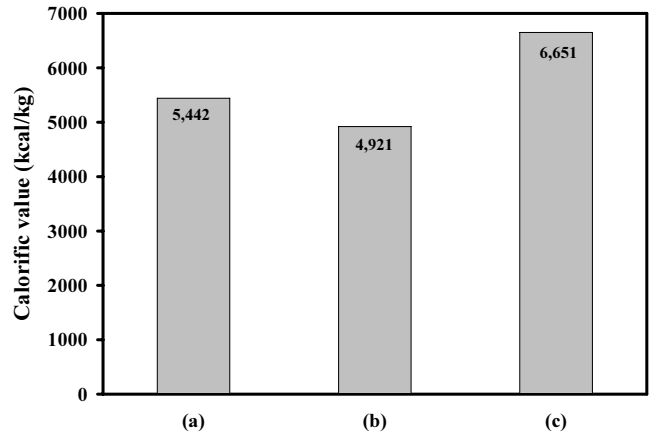


Figure 11. Calorific value of dried low rank coals before and after dry surface treatment with ozone and ammonia ((a) Before surface treatment, (b) after surface treatment with ozone, (c) after surface treatment with ammonia).

용한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우에는 표면처리 전에 비하여 발열량이 5442 kcal/kg으로부터 4921 kcal/kg으로 저하되었다. 이는 발열량에 영향을 미치는 원소들 중 석탄에 주성분으로 포함돼 있으며, 연소반응에서 주로 산화되는 성분인 탄소 및 수소 등의 함량 변화 때문이라 할 수 있다. 오존을 이용한 표면처리과정을 통해 산화제 역할을 하는 오존 기체가 주로 탄소성분으로 이루어진 석탄 표면을 산화시킴으로써 카르복실기와 카르보닐기와 같은 함산소 관능기를 형성시키고 이러한 과정에서 산소 성분의 함량이 증가됨과 동시에 탄소 및 수소 성분의 함량이 상대적으로 감소되었기 때문이라 사료된다. 이와는 반대로 암모니아에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우, 표면처리 전에 비하여 발열량이 6651 kcal/kg으로 높아졌다. 이는 암모니아 기체에 의하여 석탄 표면에 존재하는 카르복실기 및 카르보닐기 등의 humic 산으로 분류되는 함산소 관능기가 분해 및 소실됨으로써 산소성분의 함량이 감소되고, 연소반응의 반응물로 이용되는 탄소성분의 함량이 상대적으로 증가되었기 때문이라 할 수 있다.

3.8. 건식 표면처리 전과 후 저등급 석탄에 대한 발화점 분석

Figure 12는 건조된 저등급 석탄에 대하여 오존 및 암모니아를 이용한 표면처리 전과 후 수행된 발화점 분석 결과이다. 건식표면처리 전 건조된 저등급 석탄의 발화점이 312 °C였으나, 오존을 이용한 표면처리 후에는 284 °C로 저하되었다. 이러한 발화점이 저하된 이유와 같다. 석탄의 발화가 일어나는 원인은 석탄표면에 산소와의 접촉에 의하여 산화됨으로써 발열현상이 일어나 열축적이 진행됨과 동시에 석탄표면의 온도가 발화에 요구되는 발화점까지 상승되기 때문이다. 이러한 과정에서 발화를 더욱 촉진시키는 원인 중에 하나가 바로 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 함산소 관능기이며, 이는 발화가 진행될 수 있는 연쇄적 산화반응을 촉진시키는 역할을 함으로써 발화현상을 촉진시키는 매개체가 된다. 또한 이러한 함산소 관능기는 친수성의 성질을 띠게 되므로 석탄 표면에 존재함에 따라 수분 흡착을 유도하며, 흡착된 수분이 산화반응을 더욱 촉진시켜 발화현상이 더욱 초래될 수 있다. 따라서 오존을 이용한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄 표면에서는 함산소 관능기가 추가적으로 생성되며, 이로 인해 수분 흡착과 더불어 발화현상이 촉진되어 표면처리 전보다 낮은 온도에서도 발화가 진행되는 것으로 사료된다. 이와는 달리 암모니아를 이용한 건식표

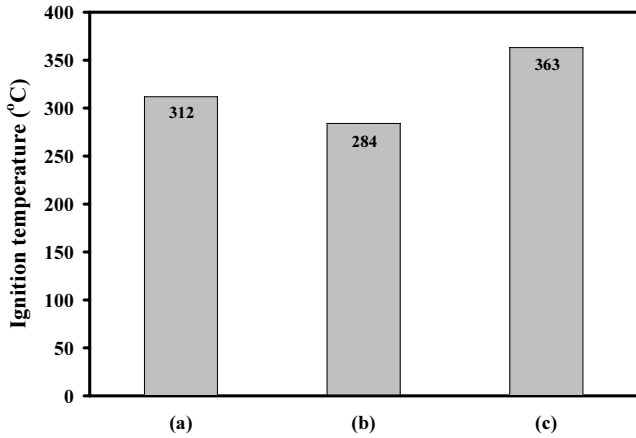


Figure 12. Ignition temperature of dried low rank coals before and after dry surface treatment with ozone and ammonia ((a) Before surface treatment, (b) after surface treatment with ozone, (c) after surface treatment with ammonia).

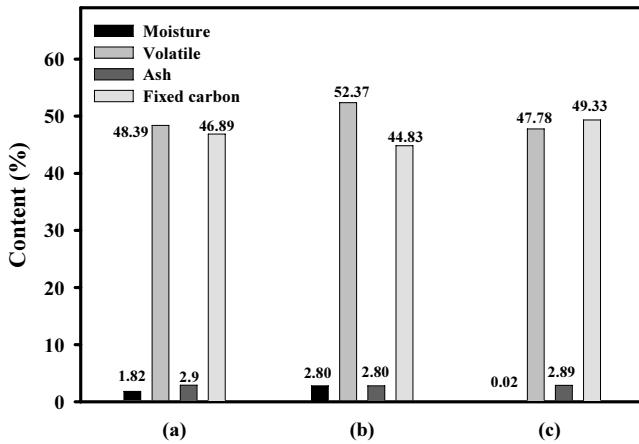
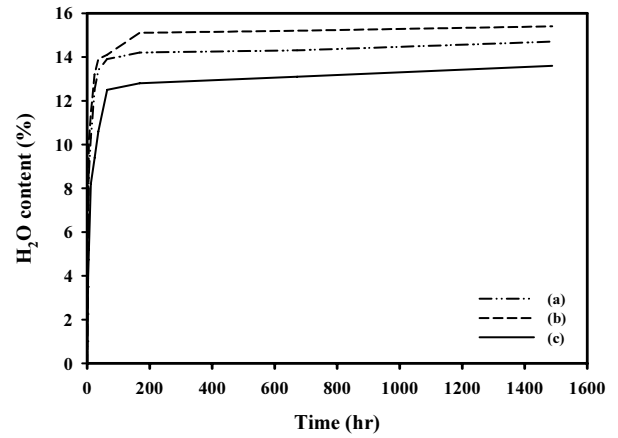


Figure 13. Proximate analysis of dried low rank coals before and after dry surface treatment with ozone and ammonia ((a) Before surface treatment, (b) after surface treatment with ozone, (c) after surface treatment with ammonia).

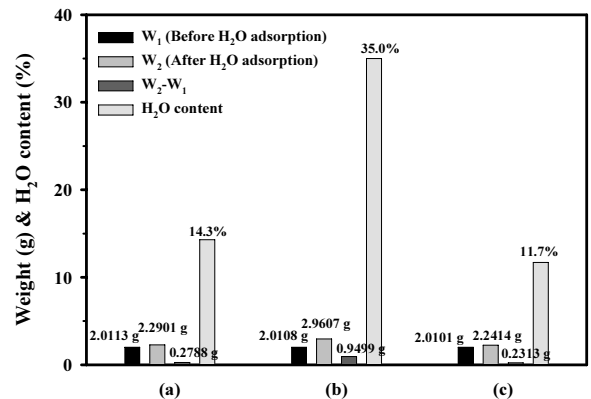
면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우에는 표면처리 전에 비하여 발화점이 363 °C로 상승되었다. 이는 암모니아를 이용한 건식 표면처리 과정에서 염기의 성질을 지니는 암모니아가 석탄 표면에 존재하는 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 humic 산으로 분류되는 함산소 관능기와 반응하여 분해 및 소실시킴으로써 수분 흡착을 억제함과 동시에 발화점을 높이는 효과를 얻은 것이라 할 수 있다.

3.9. 건조된 저등급 석탄에 대한 건식 표면처리 전과 후 공업분석

Figure 13은 건조된 저등급 석탄에 대하여 오존 및 암모니아를 이용한 건식 표면처리 전과 후 고정탄소, 회분, 휘발분 및 수분 등의 각 조성을 조사하기 위하여 수행된 공업분석 결과이다. 우선, 오존에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우, 표면처리 전에 비하여 휘발분의 함량이 48.39%에서 52.37%로 증가되었으며, 고정탄소의 함량이 46.89%에서 44.83%로 상대적으로 감소되었다. 그 이유는 산화제 역할을 하는 오존이 주로 탄소성분으로 이루어진 석탄 표면을 산화시킴으로써 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 함산소 관능기가 추가적으로



(A) Long-term



(B) Short-term

Figure 14. H₂O adsorption of dried low rank coals before and after dry surface treatment with ozone and ammonia ((a) Before surface treatment, (b) after surface treatment with ozone, (c) after surface treatment with ammonia).

생성되었기 때문에 생성된 함산소 관능기의 분해온도가 휘발분이 분해되는 온도영역에서 일어나므로 휘발분이 분해되는 온도 영역에서 그 분해율이 높아져 휘발분의 함량이 높아진 것으로 나타났기 때문이다. 또한 고정탄소의 함량이 낮아진 이유는 휘발분의 함량이 높아져 상대적으로 낮아진 결과라 할 수 있다. 반면, 암모니아에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우에는 표면처리 전에 비하여 휘발분의 함량이 48.39%로부터 41.78%로 감소되었으며, 상대적으로 고정탄소의 함량이 46.89%에서 49.33%로 증가되었다. 이는 염기의 성질을 지니는 암모니아 기체가 석탄 표면에 존재하는 산의 성질을 지니는 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 humic 산인 함산소 관능기와 반응하여 소실시킴으로써 휘발분의 함량이 낮아진 결과로 이어진 것이라 사료된다. 따라서 휘발분의 함량이 낮아진 반면에 고정탄소 성분의 함량이 상대적으로 높아졌다고 볼 수 있다.

3.10. 건조된 저등급 석탄에 대한 건식 표면처리 전과 후 수분 흡착 특성

건조된 저등급 석탄에 대하여 오존 및 암모니아 기체를 이용한 건식 표면처리 전과 후 수분 흡착 특성이 조사되었다. Figure 14(A)는 오존 및 암모니아에 의한 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄에 대하여 항온 및 항습 분위기에서 장기적으로 수행된 수분흡착 특성조사

결과이다. 이 때 항온 및 항습 조건으로 온도와 상대습도는 각각 25 °C와 약 90%였으며, 흡착실험의 총 경과시간은 약 1500 h였다. 흡착 특성 결과는 흡착시간의 경과 후 공업분석을 통해 얻어진 수분 함량으로 확인하였다. 표면처리 전과 후 관계없이 시간에 경과됨에 따라 수분 함량이 증가되었으며, 약 170 h 이후에는 경과시간이 지남에도 불구하고 수분 함량이 일정하게 유지되었다. 오존에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우에는 표면처리 전에 비하여 시간이 경과됨에 따라 대체적으로 수분함량이 증가됨과 동시에 수분함량 차이가 커졌으나, 170 h 이후에는 흡착시간이 경과됨에도 불구하고 더 이상 수분이 흡착되지 않아 수분함량 차이가 거의 일정하게 유지되었다. 이는 오존을 이용하여 표면처리를 수행하는 과정에서 건조된 저등급 석탄 표면이 산화제 역할을 하는 오존에 의해 산화됨으로써 친수성의 특성을 지니는 카르복실기와 카르보닐기와 같은 함산소 관능기가 추가적으로 생성되어 수분흡착이 촉진된 것으로 판단된다. 이와는 달리 암모니아에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우에는 표면처리 전에 비하여 오히려 수분함량이 감소되었으며, 그 차이 또한 점점 커졌다. 그러나 약 170 h 이후에는 시간이 경과되더라도 그 차이가 커지지 않았다. 이러한 결과는 암모니아를 이용하여 표면처리를 수행하는 과정에서 염기의 특성을 지니는 암모니아가 humic 산으로 분류되는 카르복실기 및 카르보닐기 등의 함산소 관능기와 반응하여 분해 또는 소실시킴으로써 수분 흡착을 저하시키는 결과를 가져왔다고 볼 수 있다. Figure 14(B)는 오존 및 암모니아에 의한 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄에 대하여 단기적으로 수행된 수분흡착 특성조사 결과이며, 수분 흡착 전과 후 건조된 저등급 석탄의 각 무게, 변화량 및 수분 함량으로 나타내었다. 표면처리 전 건조된 저등급 석탄의 경우에는 수분 흡착 전 2.0% 이하의 수분 함량을 지니는 석탄의 무게가 수분 흡착 후 2.0113 g에서 2.2901 g으로 0.2788 g의 무게차로 증가되었으며, 이 때 수분 함량은 약 14.3%였다. 또한 오존에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우, 수분 흡착 전 2.0% 이하의 수분 함량을 지니는 석탄의 무게가 2.0108 g에서 수분 흡착 후 0.9499 g이 증가된 2.0108 g이었으며, 수분 함량 또한 35.0%로 증가되었다. 표면처리 전에 비하여 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 수분 흡착능이 증가하게 된 원인은 다음과 같이 유추할 수 있다. 오존에 의한 표면처리 과정에서 산화제인 오존이 주로 탄소성분으로 이루어진 석탄 표면을 산화시킴으로써 친수성을 지니는 카르복실기 및 카르보닐기와 같은 함산소 관능기를 추가적으로 생성시키고, 높아진 친수성을 지니는 석탄 표면에 수분 흡착이 더욱 더해지는 것으로 사료된다. 반면, 암모니아에 의한 표면처리 후에는 표면처리 전 2.0% 이하의 수분 함량을 지니는 2.0101 g에 해당하는 석탄의 무게가 수분 흡착 후 0.2313의 무게가 증가된 2.2414 g이었으며, 이 때 수분 함량 또한 11.7%로 증가되었다. 그러나 암모니아에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄에 대한 수분 흡착 후 수분 흡착량에 해당하는 수분 함량이 2.0% 이하에서 11.7%로 증가되었으나, 표면처리 전 2.0% 이하에서 14.3%로 증가된 것에 비하여 그 증가율이 낮았다. 따라서, 암모니아에 의한 표면처리 과정이 건조된 저등급 석탄의 수분 흡착을 억제시키는 데 영향을 미친 것으로 판단된다. 이는 암모니아에 의한 표면처리 과정에서 염기의 성질을 지니

는 암모니아가 석탄 표면에 존재하는 humic 산으로 분류되는 친수성의 카르복실기 및 카르보닐기를 분해 및 소실시켜 석탄 표면의 친수도를 저하시키는 데 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 건조된 저등급 석탄에 대한 표면처리를 오존 및 암모니아 기체를 이용하여 각각 상온 및 200 °C에서 수행한 후 다양한 물리화학적 특성을 조사하였다. 그 결과, 오존에 의한 표면처리 후 건조된 저등급 석탄의 경우에는 산화제인 오존이 주로 탄소성분으로 이루어진 석탄 표면을 산화시킴으로써 humic 산으로 분류되는 친수성의 카르복실기 및 카르보닐기 등의 함산소 관능기를 추가적으로 형성시킴으로써 수분 흡착이 촉진되었으며, 발화점, 발열량 등이 저하되었다. 반면, 암모니아에 의한 표면처리 후 건조된 석탄의 경우에는 염기의 성질을 지니는 암모니아 기체가 석탄 표면에 존재하는 기존의 카르복실기 및 카르보닐기 등의 humic 산에 해당하는 친수성의 함산소 관능기와 반응하면서 이들을 분해 및 소실시키는 역할을 함으로써, 수분 흡착을 억제함과 동시에 발화점 및 발열량이 상승하는 결과로 이어졌다. 따라서, 오존 및 암모니아에 의한 표면처리 전과 후 건조된 저등급 석탄의 물리화학적 특성이 달라짐을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 2008~2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (R-2008-1-012).

참 고 문 헌

1. M. Sakaguchi, K. Laursen, H. Nakagawa, and K. Miura, *Hydrothermal, Fuel. Proc. Tech.*, **89**, 391 (2008).
2. Mahidin, Y. Ogaki, H. Usui, and O. Okuma, *Fuel. Proc. Tech.*, **84**, 147 (2003).
3. Y. Sato, S. Kushiya, K. Tatsumoto, and H. Yamaguchi, *Fuel. Proc. Tech.*, **85**, 1551 (2004).
4. D. C. Elliott, *Fuel*, **59**, 805 (1980).
5. D. F. Umar, H. Usui, and B. Daulay, *Fuel. Proc. Tech.*, **87**, 1007 (2006).
6. W. I. Friesen and O. I. Ogunsola, *Fuel*, **74**, 604 (1995).
7. H. P. Ruyter, L. Raam, and H. Poel, *Fuel. Proc. Tech.*, **9**, 163 (1984).
8. O. I. Ogunsola, *Fuel. Proc. Tech.*, **34**, 73 (1993).
9. O. I. Ogunsola and R. J. Mikula, *Fuel*, **71**, 3 (1992).
10. R. Petela and G. Petela, *Fuel*, **75**, 1259 (1996).
11. W. I. Friesen and O. I. Ogunsola, *Fuel. Proc. Tech.*, **38**, 139 (1994).
12. N. C. Lockhart, *Powd. Tech.*, **40**, 17 (1984).
13. B. N. Nandi, J. A. Macphee, L. A. Ciavaglia, E. Chornet, and R. Arsenault, *Carbon*, **20**, 148 (1982).