

중질유 분무 코팅에 의한 저등급 석탄의 고품위화와 자연발화 특성 분석

전동혁 · 박인수 · 김상도 · 임영준 · 최호경 · 유지호 · 임정환 · 이시훈[†]
한국에너지기술연구원 청정연료연구실
(2014년 1월 14일 접수, 2014년 4월 17일 수정, 2014년 4월 17일 채택)

Experimental Analysis of Propensity for Spontaneous Combustion of Low-Rank Coal Upgraded by Spray Coating with Heavy Oil

Dong Hyuk Chun · In Soo Park · Sang Do Kim · Young Joon Rhim ·
Ho Kyung Choi · Jiho Yoo · Jeong Hwan Lim · Si Hyun Lee[†]
Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research
(Received 14 January 2013, Revised 17 April 2014, Accepted 17 April 2014)

요 약

저등급석탄을 효율적으로 활용하기 위한 고품위화 기술에 대한 연구를 수행하였다. 저등급석탄을 건조시켜 고발열량 석탄으로 제조하는 과정에서 자연발화에 대한 안정화를 위해 중질유를 분무 코팅하는 방법을 적용하였다. 수분 30wt% 이상의 저등급석탄을 고품위화하여 6,000 kcal/kg 이상의 고발열량 석탄을 제조하였으며, 중질유 분무 코팅을 통해 자연발화에 대한 안정성을 확인하였다. 중질유 분무 코팅의 방법은 석탄을 건조시킨 후 분무 코팅하는 것이 가장 적절한 것으로 나타났으며, 자연발화에 대한 충분한 안정성을 갖기 위해서는 중질유를 2wt% 이상 석탄 표면에 흡착시켜야 하는 것으로 나타났다.

주요어 : 저등급석탄, 중질유, 고품위화, 자연발화

Abstract - Upgrading technology has been studied for efficient utilization of low rank coal. Spray coating of heavy oil was applied on the upgrading process in order to stabilize low rank coal against spontaneous combustion. Low rank coal, which contains more than 30wt% of moisture, was upgraded to high calorific coal and stabilized by spray coating of heavy oil. It was identified that spray coating of heavy oil after drying coal is the optimum procedure of upgrading low rank coal. The experimental results show that more than 2wt% of heavy oil should be adsorbed on the coal in order to stabilize sufficiently for spontaneous combustion.

Key words : Low rank coal, Heavy oil, Upgraded coal, Spontaneous combustion

1. 서 론

산업 발전에 따른 화석 연료의 수요 증가와 한정된 자원으로 인해 최근 신재생 에너지 개발이 활발히

진행되고 있다. 하지만, 신재생 에너지의 상용화까지는 더 많은 시간이 필요한 상황이며, 당장 부족한 에너지 자원을 공급하기 위해서 기존에 활용하지 않던 셰일가스[1]나 저등급석탄과 같은 자원 활용에도 관심이 집중되고 있다. 인도네시아, 호주 등에 많이 분포되어 있는 저등급석탄의 경우 30 ~ 60%의 높은 수

[†]To whom corresponding should be addressed.

Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research
Tel : 042-860-3452 E-mail : lsh@kier.re.kr

Table 1. Analysis results of Indonesian low rank coa

Proximate analysis ^a (wt%)				Elementary analysis ^b (wt%)					HHV ^b (kcal/kg)
Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed carbon	C	H	N	O	S	
32.49	36.89	2.64	27.98	67.20	5.21	1.18	23.97	0.10	6,060

^aAs received basis, ^bDry basis.

Analysis instruments : TGA-701 Thermogravimeter.(LECO Co.,USA).
 TruSpec Elemental Analyzer.(LECO Co.,USA)
 SC-432DR Sulfur Analyzer.(LECO.Co.,USA).
 Parr 6320EF Calorimeter.(PARR Co.,USA).

분 함량으로 인한 저발열량 석탄으로 사용을 꺼려왔으나 최근 이들에 대한 사용량이 증가하면서 저등급 석탄을 효율적으로 활용하기 위한 기술 개발이 요구되고 있다. 저등급석탄을 효율적으로 활용하기 위해서는 건조 공정을 통해 수분을 제거하여 고발열량 석탄으로 만드는 것이 필요하다. 하지만 건조 후 수분을 쉽게 재흡착하며, 건조 석탄은 자연발화의 위험성이 높아져 장거리 이송이나 수송이 불가능하다[2-4]. 석탄의 대부분을 수입에 의존하는 우리나라의 경우 고품위화 석탄을 들여오기 위해서는 반드시 건조와 안정화 공정을 거쳐야 한다.

대표적인 안정화 기술로 부분 열분해 기술과 중질유 코팅 기술이 알려져 있다. 부분 열분해 기술[5]의 경우 200 °C 이상의 고온에서 석탄을 가열하여 건조하면 수분이 제거되면서 석탄 내부에 있는 타르 성분이 일부 추출되어 석탄 표면을 코팅함으로써 안정화하게 된다. 중질유 코팅 기술[6]의 경우 중질유를 등유와 같은 용매에 녹여 석탄과 슬러리를 만들고 이를 가열하여 건조하면 수분과 용매가 증발하고, 이때 형성되는 석탄의 기공 표면에 중질유가 남아 코팅됨으로써 산소와의 반응성을 감소시키고 수분 재흡착을 방지하는 역할을 한다. 이러한 기술들은 대부분 고온에서 진행되므로 많은 열량이 필요하거나 복잡한 공정으로 인해 설비비가 높은 단점이 있다. 본 연구에서는 건조 석탄에 중질유와 용매를 혼합하여 분무 코팅함으로써 얻게 되는 안정화 효과를 검토하였다. 일반적인 건조 방법에 단순 분무 방식의 안정화 공정을 취함으로써 상대적으로 낮은 열량과 설비비로 고품위화 석탄을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 사용 시료

본 연구에 사용한 인도네시아 저등급석탄의 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 도착 시료 기준의 고위 발열량은 4,091 kcal/kg이고, 건조 기준으로 6,060 kcal/kg이다. 수분이 높고 회분이 낮으므로 건조를 통한 고발열량화에 유리한 저등급석탄이다. 안정화 공정에 적용될 수 있는 중질유로는 아스팔트, 팜유 등이 있다. 이들은 점도가 매우 높아 자체적으로 분무하기 어려우므로 용매에 녹여야 한다. 분무 코팅을 위한 용매로 등유를 사용하였으며, 중질유는 식물성 기름인 팜유를 사용하였다.

2-2. 분무 코팅 실험

실험에 사용한 석탄은 분쇄하여 1 ~ 3 mm로 분급하였으며, 등유와 팜유를 무게비 1:1로 혼합하여 코팅 오일을 제조하였다. 원탄 150 g, 용액 1.8 ~ 13.5 g을 사용하였으며, 석탄을 트레이에 최대한 얇게 편 후 오일이 고르게 코팅될 수 있도록 분무하였다. 석탄 건조는 공기분위기의 전기 오븐에서 107 °C로 1 시간 유지하였다. 분무 코팅을 통해 고품위화 석탄을 제조하는 공정을 검토하기 위하여 코팅과 건조의 순서를 조합한 실험을 수행하였다. 중질유 자체의 안정화 효과를 검토하기 위하여 건조 과정 없이 원탄에 중질유를 분무 코팅하는 실험도 수행하였다. 건조 전·후, 분무 코팅 후의 무게 변화를 측정하여 석탄에 코팅된 중질유의 함량을 계산하였다. 석탄의 수분 함량은 공업분석 결과 (TGA 701 Thermogravimeter. LECO Co.,USA)를 이용하였다.

2-3. 자연발화 특성 평가

석탄의 자연발화 특성을 평가하기 위해 crossing-point temperature (CPT)[5-7]를 측정하였다. 중질유 코팅이 석탄의 자연발화에 미치는 영향을 살

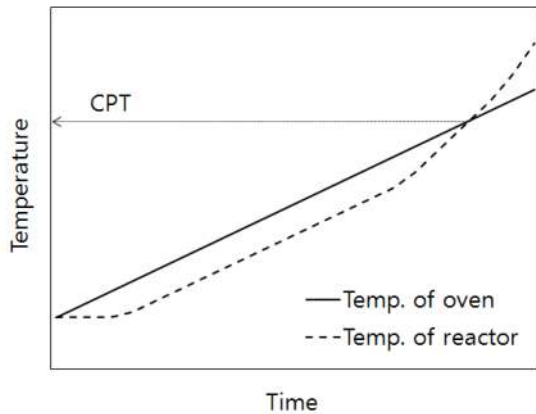


Fig. 1. Principle of CPT

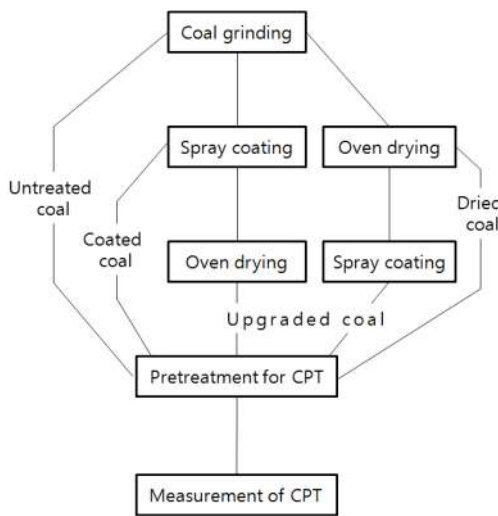


Fig. 2. Schematic outline of analysis procedure for spontaneous combustion

퍼보기 위해서는 석탄의 수분과 용매로 사용한 등유를 모두 증발시켜야 한다. 이를 위해 분무 코팅한 고품위화 석탄을 107 °C에서 12시간동안 질소분위기로 건조 전처리를 수행하였다. CPT 반응기에 35 g의 전처리한 석탄을 채워 오븐에 넣고 75 cm³/min으로 공기를 공급하면서 오븐의 온도를 40 °C부터 0.5 °C/min으로 승온시켰다. 이 때 오븐의 온도와 반응기의 온도를 측정하면 반응기 내부에서 산소와 반응이 일어나며 온도 상승속도가 빨라지고 Fig. 1에 나타난 것처럼 반응기 온도가 오븐 온도를 초과하게 되는데, 오븐 온도와 반응기 온도가 같아지는 지점을 CPT라 한다. CPT 값은 자연발화 특성을 평가하는 주요 척도로 널리 이용되고 있다. 분무 코팅한 석탄의 자연발화 특성을 비교하기 위하여 원탄과 107 °C 오븐에

서 건조한 석탄의 CPT도 함께 측정하였다. Fig. 2에 고품위화 석탄 제조 과정과 자연발화 특성의 평가 절차를 나타내었다.

3. 결과 및 검토

3-1. 고품위화 석탄의 제조

건조와 안정화 공정을 통해 고품위화 석탄을 제조하였다. 고품위화 석탄의 공업분석과 발열량 결과를 Table 2에 나타내었다. 원탄의 건조기준 발열량 (Table 1)보다 높게 나타나는 것은 고품위화 후 일부 잔류하는 등유와 팜유에 의한 것으로 예상된다. 각 실험 과정에서의 무게 변화와 공업분석의 수분 함량으로부터 고품위화 석탄의 잔류하는 등유와 팜유의 함량을 계산하였다. 석탄의 고품위화 과정에서 코팅된 등유와 팜유 및 석탄의 수분 변화를 Fig. 3 ~ 5에 나타내었다. Fig. 3은 원탄을 코팅 후 건조한 고품위화 석탄의 성분 변화를 나타낸 것이다. 원탄의 4.7wt%에 해당하는 용액을 코팅하였으며, 오븐 건조를 통해 제조한 고품위화 석탄의 등유 함량은 1.5wt%로 일부 잔류하였으나 CPT 전처리 후에는 모두 증발하고 팜유만 3.4wt% 잔류하였다. CPT 전처리 과정에서 팜유도 일부 증발하는 것으로 나타났다. 원탄을 건조한 후에 코팅한 고품위화 석탄의 성분 변화를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 건조 석탄의 5.3wt%, 1.8wt%에 해당하는 용액을 각각 코팅하여 고품위화 석탄을 제조하였다. 고품위화 석탄의 등유 함량은 5.3wt%의 용액을 코팅한 경우 2.5wt%이고, 1.8wt%의 용액을 코팅한 경우 0.9wt%로 나타났다. CPT 전처리 후 팜유의 함량은 각각 2.1wt%, 0.8wt%로 나타났다. Fig. 6과 7은 순수한 중질유의 안정화 효과를 검토하기 위하여 원탄에 용액을 각각 9.0wt%, 5.1wt% 씩 코팅한 석탄의 성분 변화를 나타낸 것이다. CPT 전처리 후 석탄의 팜유 함량은 각각 6.4wt%, 3.2wt%로 나타났으며, CPT 전처리 과정에서 수분과 등유는 모두 증발한 것으로 나타났다.

전체적으로 살펴보면 고품위화 과정을 통해 석탄의 수분은 약 3wt%로 건조되었으며, 코팅된 오일의 함량은 1.8wt% ~ 5.1wt%로 조절하였다. 고품위화 석탄의 발열량은 6,000 kcal/kg 이상으로 나타났다. CPT 전처리 후에 석탄의 수분과 코팅된 등유는 모두 증발하여 자연발화 특성 평가에 영향을 미치지 않았으며, 이는 공업분석 결과를 통해서도 확인할 수 있

Table 2. Proximate analysis and higher heating value of upgraded coal

Upgraded coal	Proximate analysis (wt%)				HHV (kcal/kg)
	Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed Carbon	
Drying after coating	2.27	56.35	2.43	38.96	6,268
Coating after oven drying(5.3wt%)	3.29	57.42	2.28	37.01	6,225
Coating after oven drying(1.8wt%)	3.45	54.18	2.99	39.38	6,160

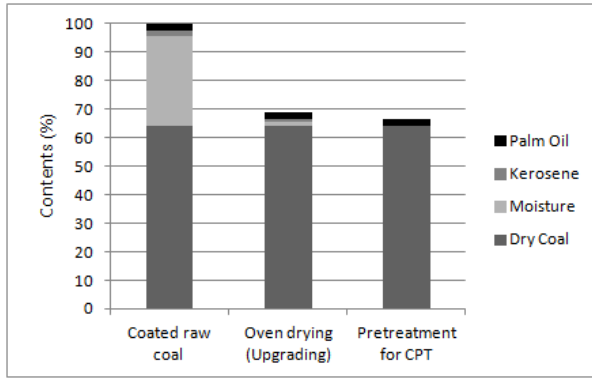


Fig. 3. Component analysis for spray coating on raw coal and drying (Coating oil 4.7wt%)

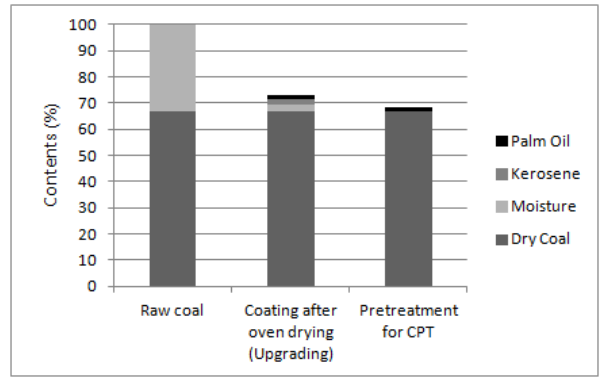


Fig. 4. Component analysis for spray coating on dried coal (Coating oil 5.3wt%)

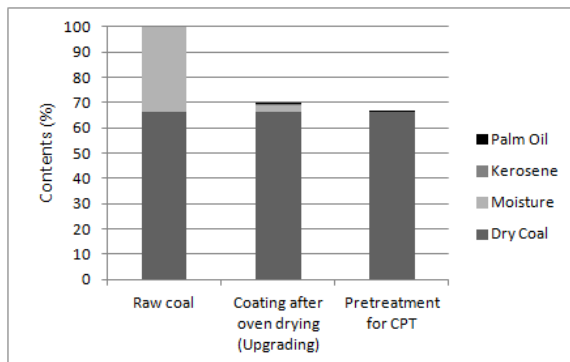


Fig. 5. Component analysis for spray coating on dried coal (Coating oil 1.8wt%)

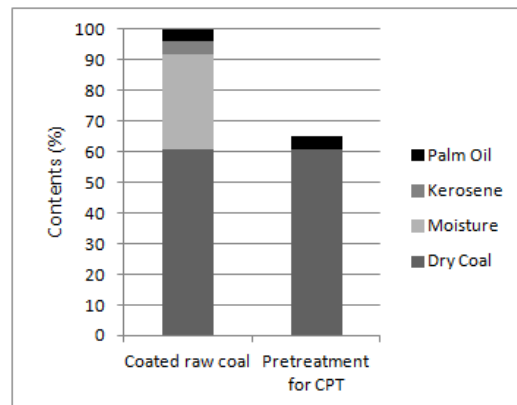


Fig. 6. Component analysis for spray coating on raw coal (Coating oil 9.0wt%)

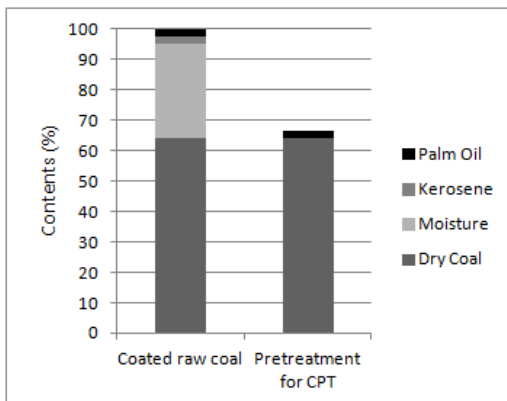


Fig. 7. Component analysis for spray coating on raw coal (Coating oil 5.1wt%)

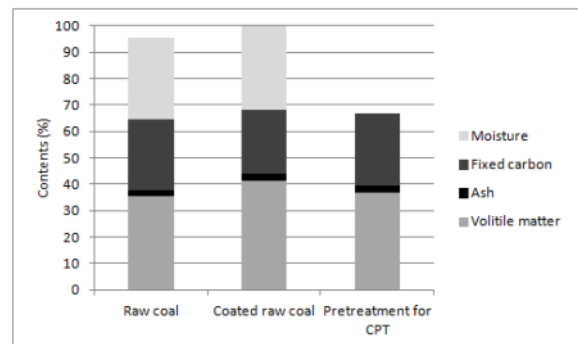


Fig. 8. Proximate analysis for spray coating on raw coal (Coating oil 5.1wt%)

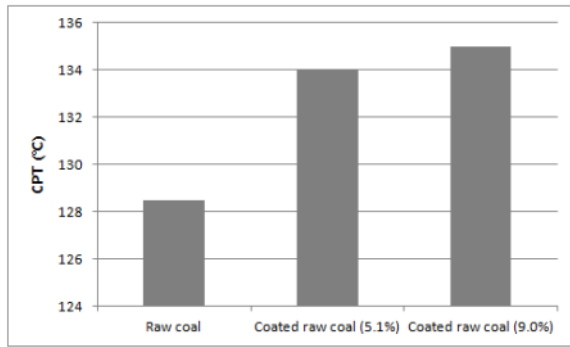


Fig. 9. CPT results for coated raw coal

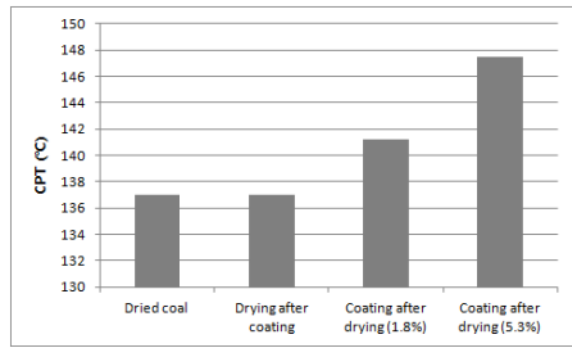


Fig. 10. CPT results for upgraded coal

었다. Fig. 8은 원탄에 코팅한 경우의 공업분석 결과를 코팅된 원탄의 질량 기준으로 나타낸 것이다. 코팅된 원탄의 경우 원탄에 비해 휘발분의 함량이 상대적으로 높게 나타났으며, CPT 전처리 후에는 다시 휘발분이 감소하고 수분이 모두 증발한 것을 확인하였다.

3-2. 자연발화 경향 분석

중질유의 안정화 효과를 검토하기 위해 원탄과 분무 코팅된 원탄의 CPT 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 코팅된 원탄의 경우 원탄에 비해 CPT가 증가하였으며, 중질유의 코팅이 자연발화 경향을 감소시키는 것을 확인하였다. 중질유의 양에 따른 CPT 차이는 크지 않았다. 고품위화 석탄의 자연발화 경향은 Fig. 10에 나타내었다. 건조탄은 원탄에 아무 처리 없이 다른 고품위화 석탄과 동일 조건에서 건조한 것이다. 건조탄과 고품위화 석탄과의 CPT 결과를 비교해보면, 코팅 후 건조한 경우는 CPT가 건조탄과 동일하게 나타난 반면 건조 후 코팅한 경우는 CPT가 건조탄보다 높게 나타났다. 이는 건조 전에 코팅하는 경우 석탄의 기공이 형성되기 전이므로 중질유가 기공 입구에 코팅되어 차단하는 역할을 못하는 것으로 볼 수 있다. 하지만 건조 후 코팅하는 경우에는 석탄의 기공이 형성되면서 입구의 표면적이 증가함에 따라 중질유를 흡착할 수 있는 활성 공간이 증가하고, 따라서 중질유가 석탄 기공에 쉽게 코팅되어 석탄 내부로의 산소 흡착이나 수분 재흡착을 방지하는 역할을 하게 된다. 건조 후 코팅하는 경우 중질유의 함량에 따라 자연발화 경향에 차이를 보이고 있으며, 유연탄 수준의 자연발화 안정성을 갖기 위해서는 CPT 전처리 기준으로 볼 때 약 2wt% 이상의 중질유를 코팅시켜야 하는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 중질유 분무 코팅 방법을 이용하여 고품위화 석탄을 제조하는 방법과 이에 대한 안정화를 검토하였다. 건조를 통해 수분 함량을 낮추고 안정화 과정에서 잔류하는 일부 오일에 의해 유연탄 수준의 고발열량 석탄을 제조하였다. 분무 코팅을 통한 안정화 방법은 원탄에 중질유를 코팅한 후 건조하는 경우에는 효과가 크게 나타나지 않았으며, 원탄을 건조 후 중질유를 코팅하는 경우에 자연발화에 대한 안정화 효과가 가장 크게 나타났다. 따라서 분무 코팅을 통한 고품위화 석탄의 제조 방법은 건조 후 코팅 방법이 적절한 것으로 나타났다. 하지만, 충분한 안정화 효과를 얻기 위해서는 2wt% 이상의 중질유를 코팅하는 것이 필요하며, 이 경우 등유 또한 2wt% 이상 석탄에 잔류하게 된다. 등유와 팜유는 석탄에 비해 상대적으로 매우 고가이므로, 이는 고품위화 석탄 제조 공정의 경제성을 감소시키는 요인이 될 수 있다. 따라서 저가의 용매와 중질유를 선택하여 적용하는 것이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (NP2013-0050)

참고문헌

1. Andrews A.; Floger P.; Humphries M.; Copeland C.; Tiemann M.; Meltz R.;

- Brougher C., Unconventional Gas Shales: Development, Technology, and Policy Issues, CRS Report, 2009, R40894
2. Mujumdar A.S.; Jangam S.V. Drying of Low Rank Coal, M3TC Technical Report, 2011
 3. Fei Y.; Aziz A.A.; Nasir S.; Jackson W.R.; Marshall M.; Hulston J.; Chaffee A.L., The Spontaneous Combustion Behavior of Some Low Rank Coals and a Range of Dried Products, Fuel, 2009, 88, 1650
 4. Unal S.; Wood D.G.; Harris I.J., Effect of Drying Methods on the Low Temperature Reactivity of Victorian Brown Coal to Oxygen, Fuel, 1994, 71, 183
 5. Clark K., Commercial scale low rank coal upgrading using the BCB process, 2nd Coaltrans Upgrading Coal Forum, 2010, Presentation
 6. Japan Coal Energy Center; Kobe Steel, Ltd., Low-rank Coal Upgrading Technology (UBC Process), Clean Coal Technologies in Japan, 2006, 77
 7. 조완택; 최호경; 김상도; 유지호; 전동혁; 임정환; 임영준; 이시훈, 건조 및 안정화 공정을 통해 제조한 석탄의 자연발화 특성 분석, Theories and Applications of Chemical Engineering, 2012, 18, 621
 8. Xuyao Q.; Wang D.; Milke J.A.; Zhong X., Crossing Point Temperature of Coal, Mining Science and Technology, 2011, 21, 255
 9. Kadioglu Y.; Varamaz M., The Effect of Moisture Content and Air-drying on Spontaneous Combustion Characteristics of Two Turkish Lignites, Fuel, 2003, 82, 1685