

Oil 과 Modified Styrene 을 사용한 微粒 無煙炭의 凝集

李 載 長* . 張 東 星**

Agglomeration of fine anthracite

using oil and modified styrene

Jae-Jang Lee and Dong-Sung Jang

Abstract

Fine anthracite is very difficult to upgrade by conventional processes such as gravity concentration or froth flotation, because large quantities of fine coals are generated at the mining and preparation stages and a significant portion of these fine coals are mixed with gangue minerals.

This study, therefore, was carried out for the purpose of improving recovery of low ash clean coal, effective beneficiation of low-grade coking coal and removal of sulphur from high-sulphur coals by employing the method of selective agglomeration using oil or polystyrene flocculants, for coals which are generally hydrophobic in nature will be extracted by using flocculants.

Studies were performed by varying solid concentration, concentration of bridging liquid, mixing speed and mixing time, balling speed and balling time, dispersant dosage, flocculant dosage, pulp pH, and particle size.

The results were : when the methods of the oil agglomeration and selective flocculation were employ (in the two process the sample was ground to the size of -74 micron), 1) ash content of the agglomerated coal was 9.85, 7.83 %, 2) combustible recovery of it was 98.5 %, 93.5 %, respectively.

It was observed in selective flocculation that polystyrene is an effective flocculant for coal. De-entrainment of shale from the concentrate flocculated by mechanical agitation was necessary for substantial reductions in final ash content.

* 江原大學校 資源工學科 副教授

** 江原大學校 資源工學科 大學院

1. 序 論

에너지 資源에 對한 안정적 장기적 供給문제가 세계적으로 크게 대두되고 있는 이때, 國內에서 生産되며, 가정용 燃料로서의 主에너지 資源인 無煙炭을 效率적으로 處理할 수 있는 方案의 摸索이 要望되고 있다. 動力資源研究所에서 發行된 資料^{15 16)}에 의하면 우리나라 無煙炭의 총 매장량은 約 16억톤, 가재매장량은 約 6억톤, 그리고 選炭過程을 거치지 않으면 실제 家庭用 燃料로써 使用하기 어려운 低質炭(3,500 kcal/kg以下; 가정용 연탄 제조의 최저기준 열량은 4,400 kcal/kg)이 約 5억톤(30~40%)으로 推定되고 있다.

國內 無煙炭의 產出狀態는 成形過程에서 發生된 여러 차례의 地殼變動으로 인하여 煤폭이 좁아지고 塊炭보다는 粉炭狀態이며, 괴탄이라 하더라도 採掘後 운반도중에 잘 부서지는 傾向이 있다. 또한 심부화로 인한 採炭作業 條件의 악화로 廢石이 混入되어 生産炭의 品質이 점차 낮아지는 추세에 있어 이들을 效率적으로 處理할 수 있는 기술을 개발하여 적극적으로 活用하고자 하는 노력이 여러 方法으로 시도^{17 18 19)} 되었다. 따라서 微粒 無煙炭 및 低質炭의 炭質을 向上시키기 위한 選炭技術의 研究開發은 時急한 當면과제가 되고 있으며, 이에 國產 無煙炭 특히 미분탄에 대한 效果的인 選炭方法의 活用方案에 대한 研究는 큰 意義가 있는 것이다.

最近에 이르러 家庭 또는 空間 난방용 등에 있어 效率적인 石炭 利用을 위해 성형탄 또는 微粒炭을 利用한 새로운 燃燒方式뿐만 아니라 COM(Coal Oil Mixture)法의 開發과 함께 微粉 凝集法 등에 관하여 많은 관심을 갖게 되었고 또한 이러한 凝集方法은 石炭處理에 뿐만 아니라 懸濁液 中の 微粒物質들의 效果的인 分離를 위해서도 研究^{3 4 6 10 11)}가 활발히 수행되고 있다.

이런 점에 비추어 本 研究에서는 國內產 無煙炭의 質的 向上이나 低質炭의 경제적 처리 技術開發은 물론 石炭 廢水의 處理에 있어 탄

微粒子の 選擇的 凝集 및 分離를 위한 물리-화학적 特性을 研究하고 일련의 基礎的 研究를 遂行하여 제반자료를 調査함으로써 微粒 無煙炭의 活用に 기여코저 하였다.

本 研究는 이러한 일련의 調查研究 中 無煙炭의 選擇的 凝集 特性에서 입자의 크기, 結合劑 및 凝集劑의 種類와 添加量, 鑛液의 濃度 및 pH, 攪拌速度, 攪拌時間, 分散劑의 添加量 및 其他 試藥들이 凝集에 미치는 影響들을 調査하였다.

2. 油狀 凝集劑에 의한 凝集試驗

2-1. 試料 및 試藥

2-1-1. 試料

本 實驗에 使用된 試料는 강원도 정선군 사북읍 소재 동원탄좌 重液選炭場(Heavy medium preparation plant)의 精炭中에서 高品位 괴탄을 수선(Hand picking)하여 조오크리셔 및 펄버라이저로 200 mesh 以下로 粉碎시켜 잘 混合한 後에, 비닐주머니에 密閉시켜 低溫下에서 保管하여 各 實驗 試料로서 使用하였다. 以上과 같은 工程에 依하여 處理된 試料의 粒度 分布를 알기 위하여 濕式節分作業을 한 다음 約 65°C에서 2時間동안 乾燥시킨 後 試料를 진동체(sieve shaker)에서 20分間 乾式法에 의해 사분分析한 結果는 Table 1과 같다. 이 表에서 알 수 있는 바와 같이 實驗試料 中에는 400 mesh 以下の 粒團이 72.3%를 占有하여 主로 極微粒으로 構成되어 있고, 試料에 含有되어 있는 灰分은 30.3%이었다.

Table 2는 동원탄좌에서 採取한 高品位 괴탄을 粉碎하였을 때 粒度分布 및 工業分析值(ASTM)⁴⁾를 나타낸 것이며, Fig.4(粒度가 凝集에 미치는 效果)의 實驗試料로 使用하였다. 粒度分布를 보면 100~270 mesh의 粒團은 比較的 灰分量이 적으며(30% ash 以下) 約 42%를 차지하고 있으나 +48 mesh 粒團이 25.1%(53% ash)를 占有하므로 이

것을 - 48 mesh로 粉碎한다면 灰分量과 各粒團의 占有率은 다소 增加할 것으로 豫想된다.

Table 1. Size and proximate analysis of the crushed (-200 mesh) concentrates from the heavy medium preparation plant of Dong Won coal mine.

Size (mesh)	Individual Fractions					Cumulative		
	Wt. %	Moisture %	V. M %	Ash %	F. C %	Oversize %	Undersize %	Ash %
- 200 to + 270	11.6	0.4	3.6	25.9	70.1	11.6	100	25.9
270 to 325	10.3	0.37	3.4	30.5	65.73	21.9	88.4	28.0
325 to 400	5.8	0.36	3.76	33.5	62.38	27.7	78.1	29.2
- 400	72.3	0.3	3.87	30.3	65.53	100	72.3	30.0

Table 2. Size and proximate analysis of the crushed concentrated from the heavy medium preparation plant of Dong Won coal mine.

Size (mesh)	Individual Fraction					Cumulative		
	Wt. %	Moisture %	V. M %	Ash %	F. C %	Oversize %	Undersize %	Ash %
- 48	25.1	2.01	2.75	53.0	42.24	25.1	100	38.8
48 to 65	14.0	1.47	3.3	47.5	47.73	39.1	74.9	34.0
65 to 100	17.4	2.6	1.05	36.7	59.65	56.5	60.9	30.9
100 to 150	26.4	2.35	1.92	30.0	65.73	82.9	43.5	28.6
150 to 200	8.8	1.6	1.62	24.4	72.38	91.7	17.1	26.6
200 to 270	6.4	2.4	1.69	28.0	67.91	98.1	8.3	29.0
270 to 320	0.4	3.2	1.99	34.0	60.81	98.5	1.9	32.4
- 325	1.5	2.6	1.70	32.0	63.7	100	1.5	32.0

Unit : Wt. % on the dry base

2-1-2. 試 藥

凝集試驗에 使用한 試藥 中 油類는 비등점 150~180°C에서 原油의 溜出分인 일반 市販用 diesel oil (比重; 0.79 g/cm³, 粘度; 1.5 cst at 20°C)와 約 80~170°C의 溜分인 Kerosene (比重; 0.83 g/cm³, 粘度; 2.53 cst at 20°C)를 使用하였고, 분산제 (Dispersant)로는 日本 Junsei 製品의 Calgon

(Sodium hexametaphosphate)을 使用하였으며, pH는 황산 (H₂SO₄)과 試驗 溶液의 加성소다 (NaOH)를 使用하여 調節하였다.

2-2. 實驗方法

微粒 無煙炭의 凝集에 대한 最適條件을 구하기 위하여 200mesh (74 μm) 以下로 마광 (grinding)한 實驗試料를 容器에 31.5g을

넣고, 물 600 ml 加하여 (5%, 고체) 速度調節機 (R. P. M meter) 가 부착된 攪拌機를 사용하여 2000 rpm에서 2分間 wetting시켰다. 이에 結合劑 (bridging liquid) 로서 디젤오일을 加하여 石炭과 結合劑 間의 充分한 反應을 일으켜 石炭과 같은 疎水性 物質들의 無機質은 吸着되지 않은 狀態가 되도록 5分間攪

拌시켰다.

그런다음 임펠라의 速度를 500rpm으로 낮추어 결합제에 吸着된 疎水性 物質들을 5分間 Balling시켜, 凝集炭의 크기를 成長시킨 후 100mesh체 (Tyler Sieve) 를 사용하여 凝集炭 (+100mesh 部分) 과 脈石 (- 100 mesh 部分) 을 分離하였다.

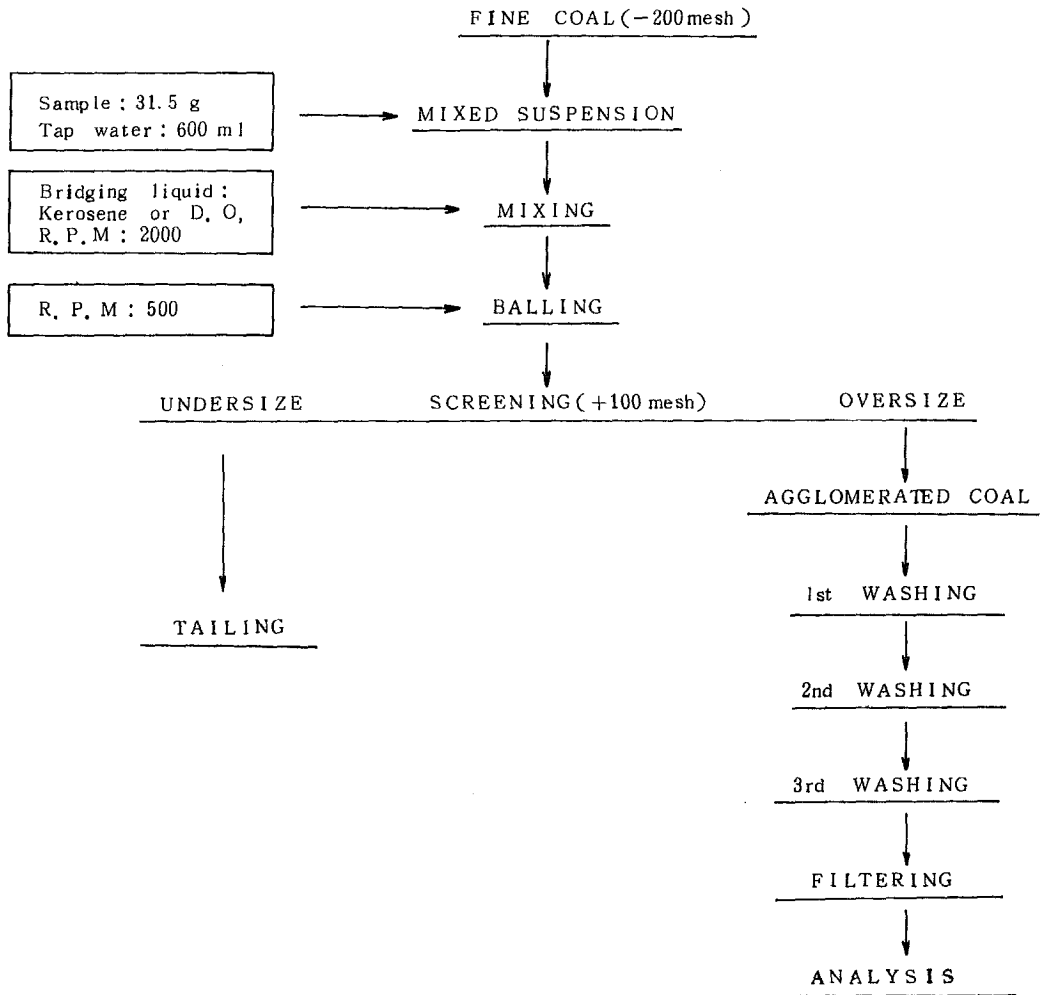


Figure 1. Flow sheet of agglomeration test of fine coal.

그리고 凝集炭의 品位를 좀 더 向上시키기 위해서 一定量의 물이 들어 있는 容器에서 1次, 2次, 3次 세척 하였는데 이 過程을 행하는 동안 凝集炭은 강인한 凝集力 때문에 습식사별하는 중에도 잘 부서지지 않았다.

회수된 凝集炭을 여과시킨 다음 約 2時間 동안 65°C에서 건조시켜 무게를 달고 產出率, 灰分量을 測定하였다. 이와같은 방법으로 pH, 粒度等의 條件에 대하여 實驗하였다. Fig.1는 凝集試驗에 대한 系統圖를 나타낸 것이다.

2-3. 實驗結果 및 考察

2-3-1. 鑛液의 濃度變化에 따른 凝集效果

Fig. 2는 鑛液 中の 고체 濃도가 微粒炭의 凝集에 미치는 結果를 나타낸 것이다. 고체 濃도가 2~10% 領域에서는 濃도 증가에 따른 凝集炭의 回收率(約 94.5%) 및 灰分

含量(約 10.2%) 曲線은 거의 變化가 없지만, 濃도가 15% 以上으로 增加하게 되면 產出率이 다소 증가하는 경향이 있고, 燃소성 물질의 회수율은 감소하며, 凝集炭의 灰分含量은 產出率과 같이 增加되는 傾向임을 알수 있다. 이와 같이 凝集炭의 灰分含量이 고체 濃도가 增加함에 따라 점차적으로 증가되는 傾向을 보여주고 있는데, 이는 고체의 濃도가 높은 영역에서는 結合劑로서 디젤오일을 添加하게 되면 凝集物의 成長에 必要한 燃소성 粒子間의 충분한 충돌(Collision) 횟수가 줄어들기 때문에 燃소물의 回收率(combustible recovery)이 減少되고, 고체 濃도가 높을수록 凝集物에 세일과 같은 脈石物質이 끼어들기 때문에 產出率과 灰分含量이 增加되는 것으로 생각된다. 따라서 凝集炭의 灰分含量은 約 10% 內外로 減少시키기 위해서는 고체 濃도를 10%로 調節하여야 한다.

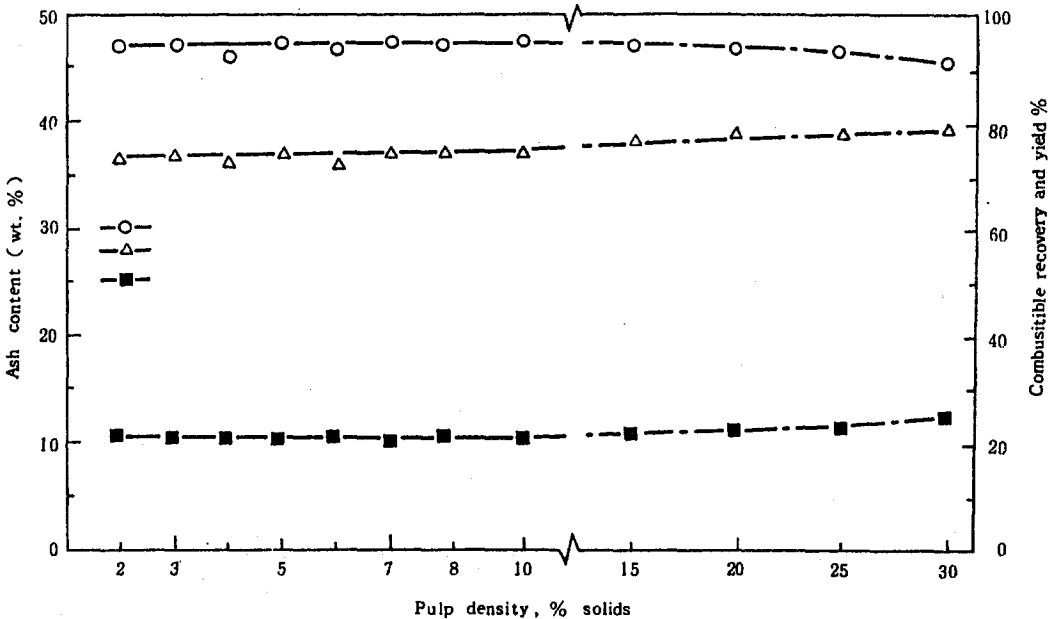


Figure 2. Effect of pulp density on combustible recovery, yield and ash content of the agglomerated coal.

CONDITIONS ; bridging liquid : diesel oil (18%), wetting time : 2 min, mixing time : 5 min, balling time : 5 min, pH : 7.2, mixing r.p.m : 2000, balling r.p.m : 500.

2-3-2. 오일 添加量 變化에 따른 凝集效果

오일 凝集에서 오일의 主要機能은 疎水性粒子들을 相互 連結시켜 주는 結合劑로서의 역할이다. 過量의 오일을 添加하게 되면 凝集力은 약해지는 반면에, 디젤오일 소비량은 增

加한다. 디젤오일을 너무 소량 添加하게 되면 石炭粒子 間의 結合력이 낮아져 凝集物의 成長이 어려워지므로 精炭의 回收率이 낮아지는 結果를 가져오게 된다. Fig. 3은 結合劑로서 디젤오일을 使用하여 그 添加量이 微粉炭의 凝集에 미치는 結果를 나타낸 것이다.

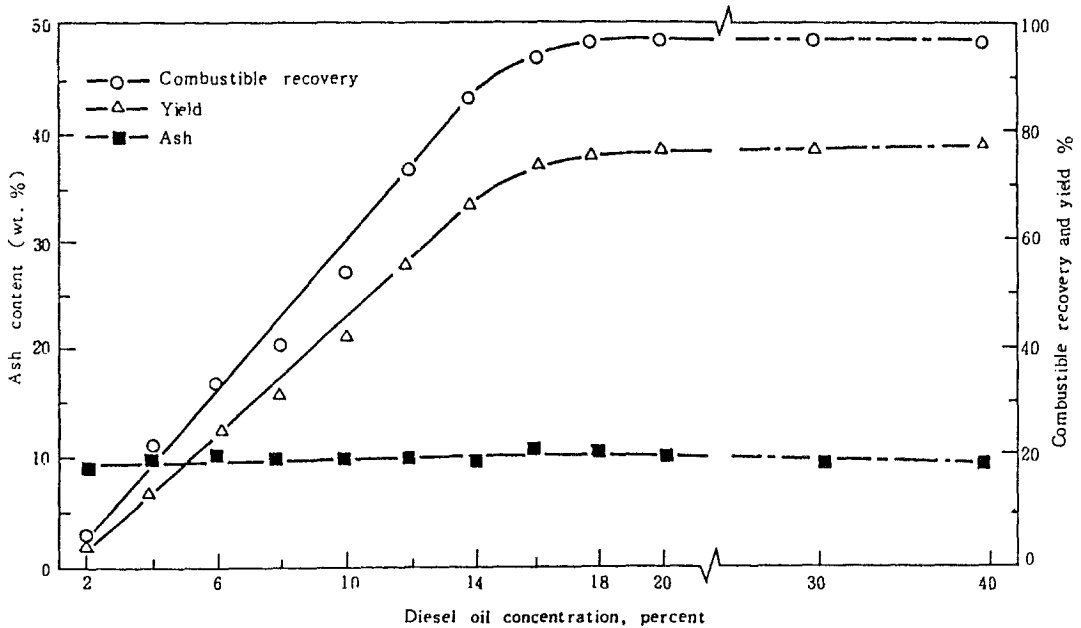


Figure 3. Concentration effect of diesel oil on combustible recovery, yield and ash content of the agglomerated coal.

CONDITIONS : pulp density : 5% solids, wetting time : 2 min, mixing time : 5 min, balling time : 5 min, pH : 7.2, mixing r.p.m : 2000, balling r.p.m : 500.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 디젤오일의 添加量이 18%까지는 回收率이 急激하게 增加하지만 그 以上에서는 거의 비슷하며 (이때 실수율은 約 97%, 產出率은 約 76%), 디젤오일 添加量이 2~40% 범위에서 凝集炭 中の 灰分含量은 約 10% 内外로 거의 一定하다. 즉 디젤오일 添加量이 18% (by weight of dry coal) 以下の 낮은 濃度일때는 燃燒性 (combustible) 粒子들의 表面에 디젤오일 부착量이 比較的 적기 때문에 凝集되기가 어렵고, 디젤오일 添加量이 18% 以上일때는 연소성 粒子 表面의 凝集이 充分할 정도로 디

젤오일이 부착되므로 凝集力의 結合력이 最大로 되어 回收率과 產出量은 一定하게 維持된다. 그러므로 回收率, 灰分含量 및 凝集炭의 크기 등을 서로 聯關하여 考慮해 볼 때 디젤오일을 結合劑로 使用한다면 그 添加量은 18~20% 정도로 하는 것이 좋을 것이다.

2-3-3. 粒度 變化가 凝集에 미치는 影響

微粒 無煙炭 試料를 各 粒度別로 채질하여 얻은 產物을 各 凝集試驗하였을 때의 結果를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에 依하면

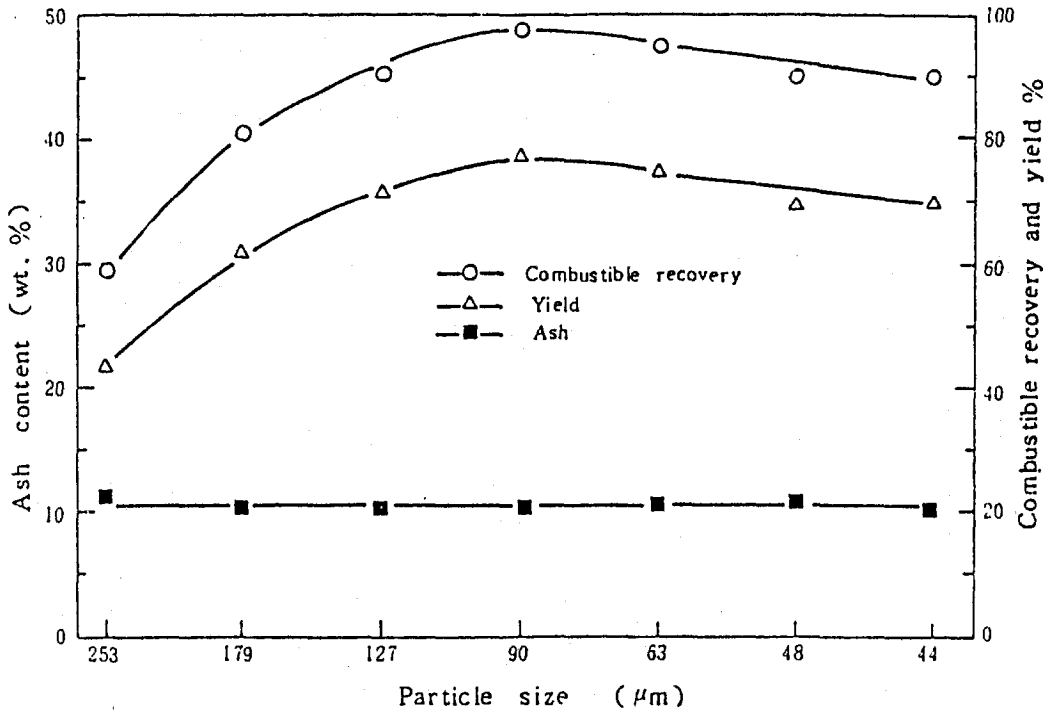


Figure 4. Effect of particle size on combustible recovery, yield and ash content of the agglomerated coal.

各 粒度에 따라 凝集物의 回收率 差異는 있으나 대체로 粒度가 굵은 쪽에서 가는 쪽으로감에 따라 回收率과 產出率은 增加하는 傾向을 보이고 있으나, 凝集炭의 灰分含量은 약간 減少되는 傾向을 보이고 있다. 그리고 90 μm 粒團의 回收率이 最大(約 97%)이고, 이때 灰分含量은 約 10%를 나타내고 있다. 또한 253 μm 粒團의 경우 回收率이 約 59%, 灰分量은 約 12%임을 알 수 있다. 이것은 平均 粒度가 작을 경우 單體分離가 좀더 向上되고, 입경이 작을수록 粒子內 공간율도 줄어들어 凝集이 잘 形成되기 때문인 것으로 생각되는데, 이것은 Vanangamudi¹¹⁾의 研究結果와 유사하게 나타나고 있다. 즉 이론적으로 凝集物의 灰分含量은 급광의 입도 크기가 작을수록 減少하는 傾向을 보인다.

2-3-4. 鑛液의 pH 變化에 따른 凝集效果

鑛液의 pH 變化에 따라 固體의 전기적 특성인 Zeta 電位값이 달라진다. 無煙炭 粒子의 경우 대체로 pH 4~6의 範圍에서 등전점(isoelectric point)을 통과하며 산성 영역에서는 Zeta 電位값이 陽(+), 등전점 이상의 알칼리 영역에서는 陰(-)값을 나타내는 것이 一般的이다. 또한 액성(pH)에 따른 디젤오일의 分散度를 보면 알칼리도와 산도가 높을수록 分散度는 크게 되지만, 알칼리도가 높을 경우에 더욱 分散이 잘 되는 傾向을 보였고, 연소성 粒子의 凝集에 있어서 容液의 산도 및 알칼리도의 增加는 表面長力の 低下로 인해 疎水性 粒子들의 球狀凝集에 惡影響을 미치게 된다.

Fig. 5는 鑛液의 濃度, 디젤오일의 添加量, 攪拌速度 等の 試驗條件을 一定하게 하고 pH

만을 變化시켜가면서 연소성 粒子들을 凝集시켰을 때의 實驗結果이다. 이 그림에 依하면

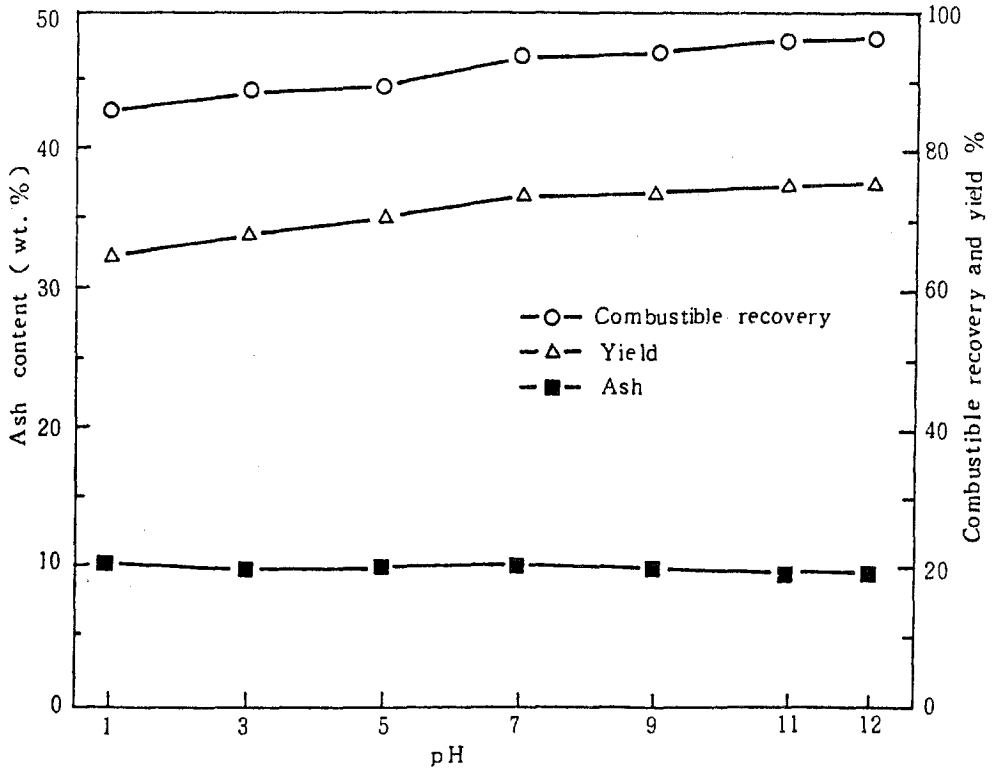


Figure 5. Effect of pH on combustible recovery, yield and ash content of the agglomerated coal.

CONDITIONS ; pulp density : 5 % solids, bridging liquid : diesel oil (18%), wetting time : 2 min, mixing time : 5 min, balling time : 5 min, pH : 7.2, mixing r.p.m : 2000, balling r.p.m : 500.

鑛液의 pH가 산성 영역에서 알칼리성 영역으로 變化함에 따라 回收率과 產出率이 增加하는 것을 알 수 있다. 이는 위에서 언급한 바와 같이 水溶液의 pH 變化에 따라 水溶液의 表面長力 및 粒子의 습윤도 變化와 디젤오일의 分散度의 變化에 기인한 것으로 생각된다. 한편 凝集炭 中の 灰分含量은 約 9 ~ 10 %

程度로서 pH에는 거의 관계없이 一定하다. 따라서 디젤오일에 의한 無煙炭의 凝集은 中性 以上の 알칼리성 영역에서 행하는 것이 效果의 임을 알 수 있다.

2-3-5. 攪拌速度 및 時間의 變化에 따른 凝集效果

鑛液 中에 디젤오일을 分散시키거나, 石炭 一물의 結合을 끊고 그대신 石炭-오일 間的 結合을 形成시키기 위해서는 攪拌速度를 크게 하여 그 接觸機會를 增加시켜 줄 必要가 있다. 또한 攪拌速度를 增加시키면 凝集物 形成에 所要되는 時間을 단축시킬 수 있다. Fig.6은 Cylinder形 응집탱크(2ℓ)에서 攪拌機의 임펠라(dia; 40mm, 날개; 4개)회전속도에 따른 凝集炭의 回收率, 出產率 및 灰分含量을 나타낸 것이다. 이 그림에 依하면 임펠라의 回轉速度가 빨라짐에 따라 回收率 및 出產率은 1,500 rpm까지 급격한 增加를 보여주며, 2,000 rpm에서는 各各 約 9.5%, 74%를 나타내고 있다. 그러므로 凝集物 形成을 위해서는 어느

정도 以上の 攪拌速度가 必要함을 알수 있으나 2,000 rpm 以上에서는 回收率 및 出產率의 變化에 큰 影響이 없음을 알수 있다. 한편 凝集炭(+100 mesh)의 灰分含量은 임펠라의 回轉速度가 빨라짐에 따라 약간씩 增加하는 傾向이 있는데, 攪拌比가 높은 곳에서는 높은 전단력으로 인하여 石灰 凝集物은 破壞되고, 그사이로 鑛物質을 含有하는 맥석 광물들이 침입하기 때문에 灰分含量이 增加되는 것 같다. 以上の 凝集炭의 灰分含量, 回收率, 그리고 出產率을 상호 關聯하여 볼때 임펠라의 回轉速度는 約 2,000 rpm으로 하는 것이 適當한 것으로 생각된다.

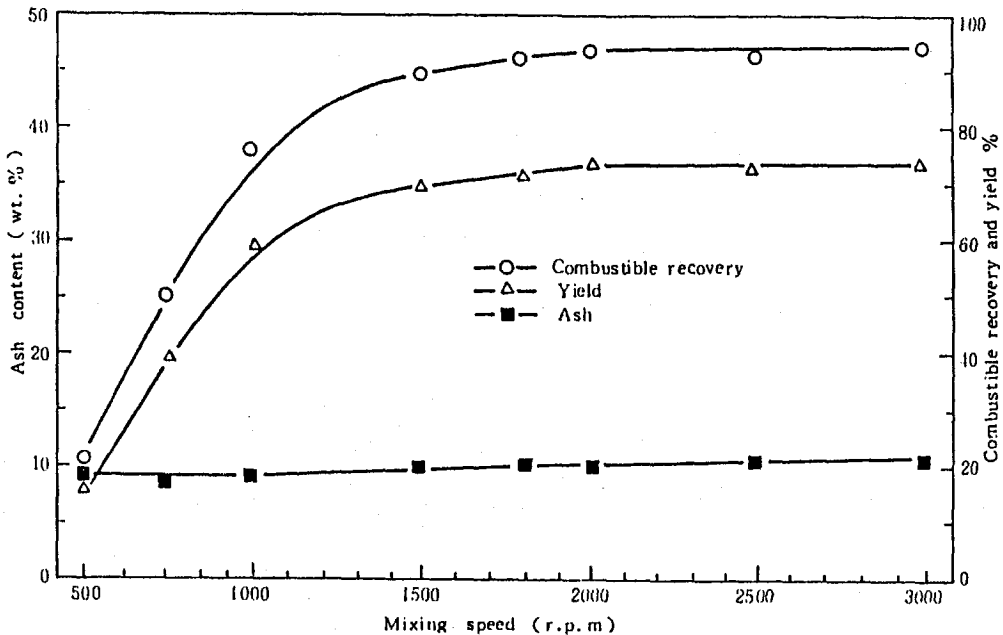


Figure 6. Effect of mixing speed on combustible recovery, yield and ash content of the agglomerated coal.

Fig. 7은 광액의 농도, 오일 첨가량, 攪拌 速度 등을 一定하게 하고 조절판(baffle plate)을 붙였을 경우와 붙이지 않았을 경

우 攪拌時間 만을 變化시켜 가면서 凝集試驗 하였을 때의 結果를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 調節板을 붙이지 않았을 때 攪拌

時間이 10分이 될때까지는 回收率과 產出率 이 增加하여 각각 98%, 77%를 나타내지만, 그 以上에서는 거의 一定한 값을 나타내고있다.

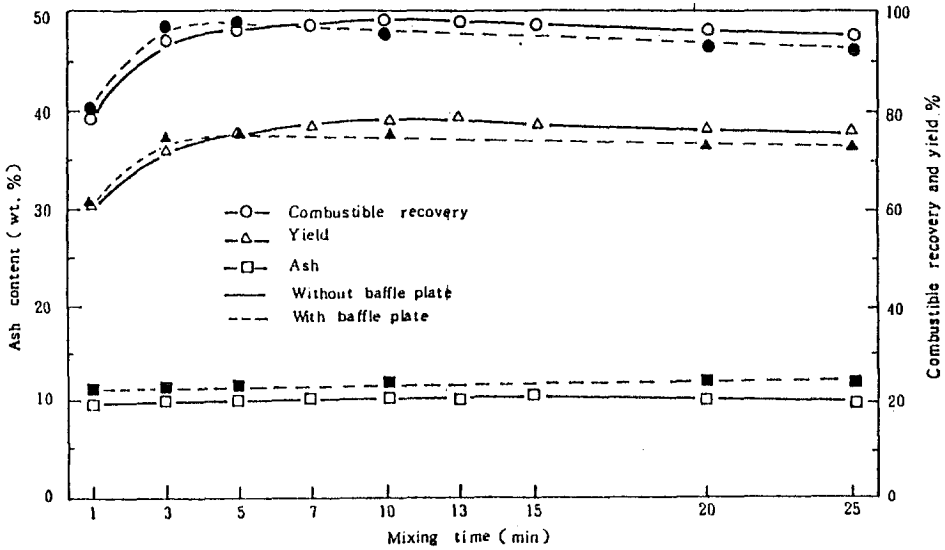


Figure 7. Effect of mixing time on combustible recovery, yield and ash content of the agglomerated coal.

CONDITIONS ; pulp density: 5% solids, bridging liquid: diesel oil (18%), wetting time: 2min, mixing time: 5 min, balling time: 5 min, pH: 7.2, mixing r.p.m: 2000, balling r.p.m: 500.

한편 凝集炭 中の 灰分含量은 約 9~10%로서 攪拌速度에는 관계없이 一定함을 보여준다. 그러나 調節板을 붙였을 때는 붙이지 않았을 때보다 回收率과 產出率이 5分까지는 3~4% 增加하다가 그후에는 減少하는 傾向을 보여준다. 한편 凝集炭의 灰分含量은 調節板을 부착시킨 경우가 부착시키지 않은 경우보다 最高 約 3%까지 증가하였다. 이는 調節板을 부착하였을 때 攪拌時間이 증가함에 따라 粒子 間的 衝突 反應이 격렬하게 일어나서 파괴되거나 脈石 鑛物들이 凝集物에 끼어들므로써 灰分量이 높아지고, 回收率과 產出率은 減少되기 때문에 攪拌速度는 짧게 操作하는 것이 바람직 하다고 생각된다. 따라서 微粉炭의 鑛液과 結合劑 間的 攪拌效果를 充分히 일

으키기 위해서 調節板을 부착하여 攪拌時間을 3~5分에서 행하는 것이 이상적이다.

2-3-6. 凝集速度 및 時間의 變化에 따른 凝集效果

Fig. 8은 凝集炭의 크기를 成長시켜 回收率 및 產出率을 向上시키는 勿論 脫水處理效果를 增大시키기 위하여 모든 시험조건을 一定하게 하고 다만 凝集速度만을 變化시켜 가면서 凝集하였을 때의 結果를 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 조절판이 없을 때 Balling 速度가 1300 rpm까지는 回收率 및 產出率이 顯著히 增加하지만, 그 以下에서는 漸次的으로 減少하는 傾向을 보여주고 있다. 한편 灰分含量은 約 9~10.5%로서 거의 一定함을 보여

준다. 그러나 調節板이 있을 때 回收率과 產出率은 調節板이 없을 때 보다 1~4 %까지 減少하지만, 灰分含量은 增加하는 傾向을 보이고 있다. 따라서 Balling 速度의 效果에서는

調節板을 부착하지 않고 Balling 速度를 約 500~1,000 rpm에서 하는 것이 타당할 것으로 생각된다.

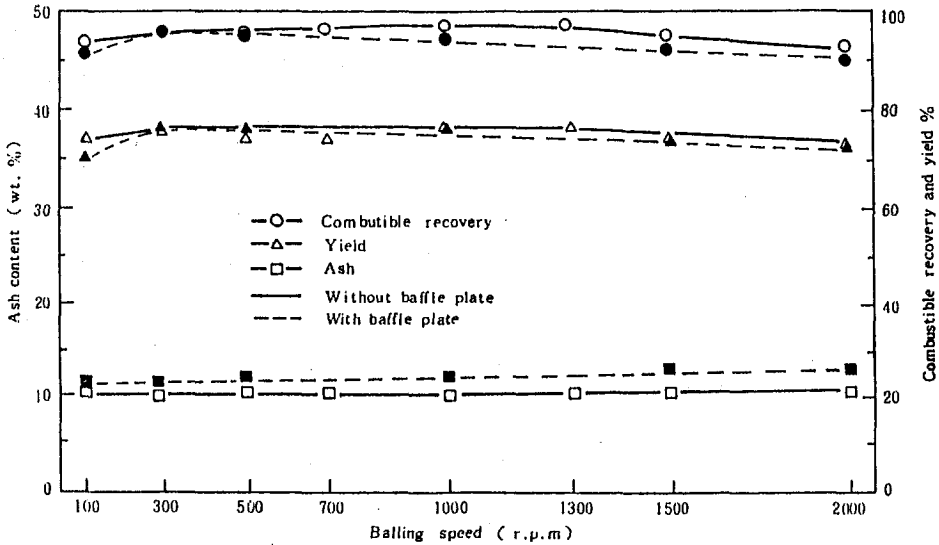


Figure 8. Effect of balling speed on combustible recovery, yield and ash content of the agglomerated coal.

CONDITIONS : pulp density : 5 % solids, bridging liquid : diesel oil (18%), wetting time : 2min, mixing time : 5 min, balling time : 5 min, pH : 7.2, mixing r.p.m : 2000,

Fig. 9는 Balling 時間만을 變化시켜 가면서 凝集하였을 때의 結果를 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 Balling 時間이 12 分일 때까지는 回收率과 產出率은 顯著하게 增加하지만 그 以上에서는 다소 減少하는 傾向을 나타내고 있다. 한편 凝集炭 中の 灰分含量은 約 9~10 % 정도로서 Balling 時間에는 거의 關係없이 一定하다. 그러나 調節板을 부착했을 때는 回收率 및 產出率이 約 1~7 % 程度 減少하였고, 灰分含量은 1~2 % 增加하였

다. 그러므로 微粉炭 浮遊液과 結合劑를 調節板을 부착하여 강력 攪拌시킨 후 調節板을 除去하여 凝集시킨다면 balling 時間을 좀 더 減少시킬 수 있을 것으로 생각된다.

그리고 Table 3은 지금까지 實驗하여 얻어진 綜合結果만을 가지고 凝集實驗한 結果를 나타낸 것이다.

이 표에 의하면 凝集炭의 灰分含量은 9.85 % 回收率은 98.2 %로서 상당히 좋은 結果를 보여주었다.

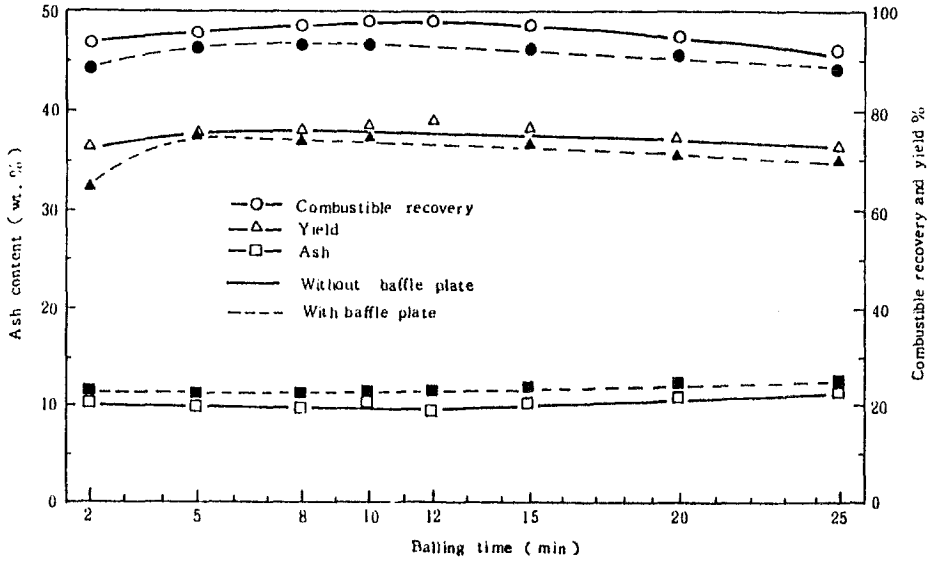


Figure 9. Effect of balling time on combustible recovery, yield and ash content of the agglomerated coal.

CONDITIONS ; pulp density: 5 % solids, bridging liquid: diesel oil (18%), wetting time : 2min, mixing time : 5 min, pH : 7.2, mixing r.p.m : 2000, balling r.p.m : 500.

Table 3. Result of selective agglomeration test under optimum conditions.

Yield %	Moisture %	V. M %	Ash %	Recovery %	F. C %
79.4	1.02	9.6	9.85	98.2	79.63

CONDITIONS : Pulp density : 7 % solids,
 Bridging liquid : diesel oil (18% by wt of dry coal)
 wetting time : 2 min, mixing time : 10min
 mixing speed : 2000 r. p. m (with baffle plate)
 balling speed : 500 r. p. m (without baffle plate)
 balling time : 5 min, pH : 7.2

3. Modified styrene 을 사용한 凝集試驗

3-1. 試料 및 試藥

3-1-1. 試料

本實驗에 使用한 試料는 江原道 太白市 鐵

岩洞에 위치한 江原炭鑛(9片 9 cross, 해발 200 m 지점)에서 採取한 比較的 순수한 괴탄과 동원탄좌 사북광업소에서 採取한 세일로서 灰分含量은 각각 12.4%, 85.6%였다. 그러나 選擇的 凝集의 基礎實驗을 하기 위해서는 거의 순수한 石炭試料 즉 灰分含量이 約 4~6% 程度의 石炭과 85% 以上の 炭質세일이

必要하기 때문에, 강원탄광에서 採取한 괴상의 試料(70~100mm)를 조오크리셔로 一次 破碎한 다음 美國 Junsei Chemical Co. 製品인 염화아연($ZnCl_2$)을 重液劑로 使用하여, 浮沈試驗(Float and Sink Test)을 實施한 結果 重液比重 1.57에서의 浮炭量은 灰分含量이 9.8%, 1,785에서 3.6%, 그리고 1,856

에서 6.2%의 浮炭量을 각각 回收하였다. 이 중에서 重液比重 1,785와 1,856에서 얻은 浮炭을 45 μ m(325mesh) 以下の 試料로 만들어 잘 混合하여 비닐주머니에 密閉시켜 보관한 것을 各 實驗에 使用하였다. 使用한 試料의 工業分析한 結果는 Table 4와 같다.

Table 4. Proximate analysis of the Test sample

Samples	Moisture %	V. M %	Ash %	F. C %
Clean coal	1.68	2.53	6.1	90.29
Shale	1.27	5.75	85.4	7.58
Mixtures (1 : 1)	1.3	3.7	45	50

Unit : wt. % on the dry base

V. M : Volatile Matter

F. C : Fixed Carbon

3-1-2. 試 藥

本 實驗에 使用된 試藥은 Table 5와 같다.

Table 5. Flocculation reagents used for tests

Classification	Reagents	Chemical Formular	Grade	Source
Flocculants	Starch	$(C_6H_{10}O_5)_n$	E. P	Junsei Chemical co.
	Styrene Potassiumoleate Potassium persulphate	$C_6H_5CH=CH_2$ $CH_3(CH_2)_7CH=CH$ $(CH_2)_7CO_2K$ $K_2S_2O_8$	G. R G. R	[Fluka chemical co. Aldrich company, inc. Haysh chemical indus (Prepared in the lab. by emulsion polymerisation)
Dispersants	Sodium hexametaphosphate Sodium silicate	$(NaPO_3)_6$ (Na_2SiO_3)	G. R E. P	Junsei chemical co. Wakopure chemical indus.
pH regulators	Sulfuric acid Sodium hydroxide	H_2SO_4 NaOH	G : R E. P	Junsei chemical co. Duksan pharmaceutical co.

3-2. 實驗方法

325 mesh (43 μ m) 以下の 粒度를 갖는 石炭과 세일을 1:1 (灰分含量 45.5%)로 混合시켜, 눈금이 새겨져 있는 비이커에 물 1 l를 加한 다음 一定量의 濃度를 갖는 혼탁한 浮遊物에 대하여 2段階의 選擇的 凝集處理를 行하였다.

제 1 단계에서는 혼탁한 浮遊物內에 石炭과 세일의 效果의인 分散을 爲해 凝集劑를 加하기 前에 分散劑를 1 kg/t 添加하고, 임펠라의 回轉速度를 2000 rpm으로 높여 5分間 攪拌시켰다. 그런 다음 凝集劑를 10 kg/t 加하여 純粹한 精炭만을 凝集시키기 爲해 攪拌速

度를 500 rpm으로 낮추어 5分間 攪拌시키고 다시 10分間 沈澱시켰다. 浮有된 粒子에 對해서는 사이폰을 利用하여 除去하고 沈澱物만을 回收하였다. 제 2 단계는 脫離過程으로서 슬라임을 더 除去시키고 보다 높은 量質의 產物을 얻기 爲해서 一段階에서 回收한 沈澱物을 비이커에 다시 옮겨서 같은 條件下에서 行하였다.

1, 2段階에서 回收된 凝集物을 濾過시킨 다음 60~70°C에서 乾燥시켜 이들의 무게를 달고, 產出率, 灰分量을 測定하였다. 이러한 方法을 實驗된 다른 條件들에 對해서도 反復行하였다. Fig. 10은 凝集試驗의 系統圖를 나타낸 것이다.

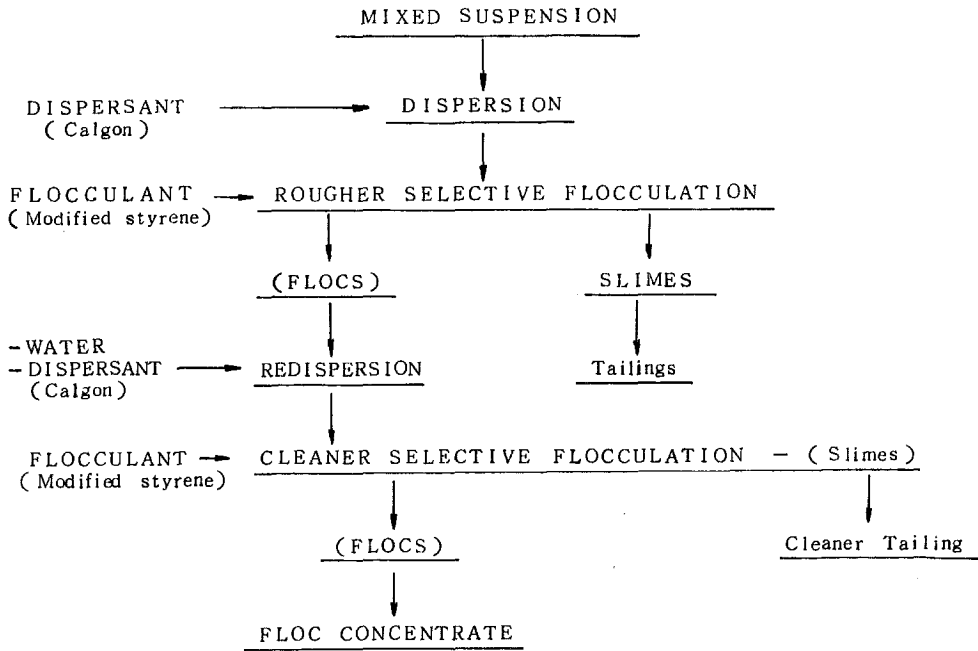


Figure 10. Flow sheet of selective flocculation tests.

3-3. 實驗結果 및 考察

3-3-1. 分散劑 添加量에 따른 變化

分散劑의 選擇的 凝集處理에 있어서 매우 重要한 要素 中의 하나로서 Fig. 11은 分散劑를 Calgon으로 使用하여 그 添加量이 微粉

炭의 選擇的 凝集處理에 미치는 結果를 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 分散劑의 添加量이 增加할수록 灰分含有量은 減少됨을 알 수 있으며, 5 kg/t에서는 分散劑를 添加하지 않았을 때보다 約 7% 程度 減少되었다. 그러나 脫離후에는 2 kg/t까지 減少하는 傾向이 있으나 그 以上에서는 Calgon의 添加量에 대

해 최종 灰分量에는 거의 變化가 없었다. 반면 產出量과 回收率은 分散劑의 添加量에 관계없이 거의 일정함을 보여주고 있다. 따라서 이상적인 分散劑의 添加量을 M. J. Little fair⁹⁾는 約 1.87 kg/t로 보고한 것과 比較해 볼때 거의 對等하게 나타났다.

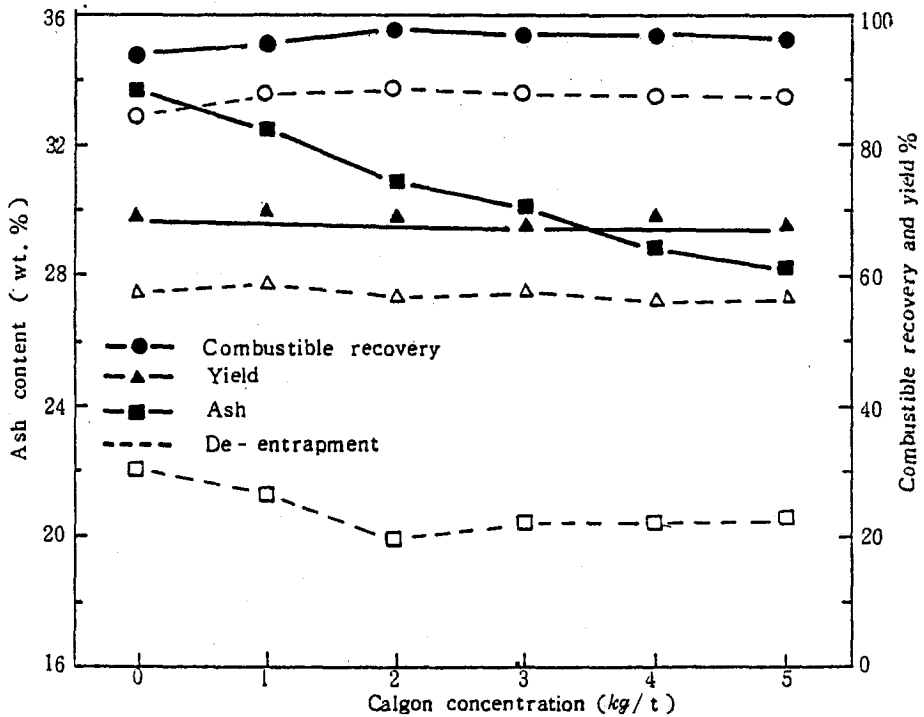


Figure 11. Variation of ash content, combustible recovery and yield with flocculant concentration.

CONDITIONS ; pulp density : 2 % solids, dispersant dosage : 13kg/t, wetting time : 1 min, mixing time : 5 min, balling time : 5 min, pH : 7.2, mixing r.p.m. : 2000, balling r.p.m. : 500.

3-3-2. 凝集劑 添加量에 따른 變化
分散劑의 添加量 試驗에서 얻은 最適條件에서 polystyrene 凝集劑의 濃度를 20kg/t까지 添加하였을 때 凝集物의 灰分含量, 產出率, 回收率의 結果를 Fig. 12에 나타내었다. 이

그림에서 알 수 있는 바와 같이 凝集劑의 添加量이 6 kg/t으로 增加함과 더불어 凝集物內의 灰分含量이 顯著히 減少하였으나 10kg/t 以上에서 약간 增加하고 있음을 볼 수 있는데, 이는 凝集劑의 量이 지나치게 添加됨에

따라 세일질의 物質이 凝集物과 함께 結合되어 沈澱되기 때문이다. 本 實驗結果 凝集劑의 添加量 0 ~ 20 kg/t 범위에서는 세일로 부터 石炭의 選擇성이 일어남을 觀察할 수 있었고 그 添加량이 너무 낮은 곳에서는 石炭과 세일

간의 뚜렷한 分離를 識別하지 못하였다. 반면 脫離後에는 凝集劑의 添加량을 높일수록 灰分含量이 급격히 減少하여 19.5% ash에 도달하고 10 kg/t 以上에서는 거의 일정함을 알 수 있다.

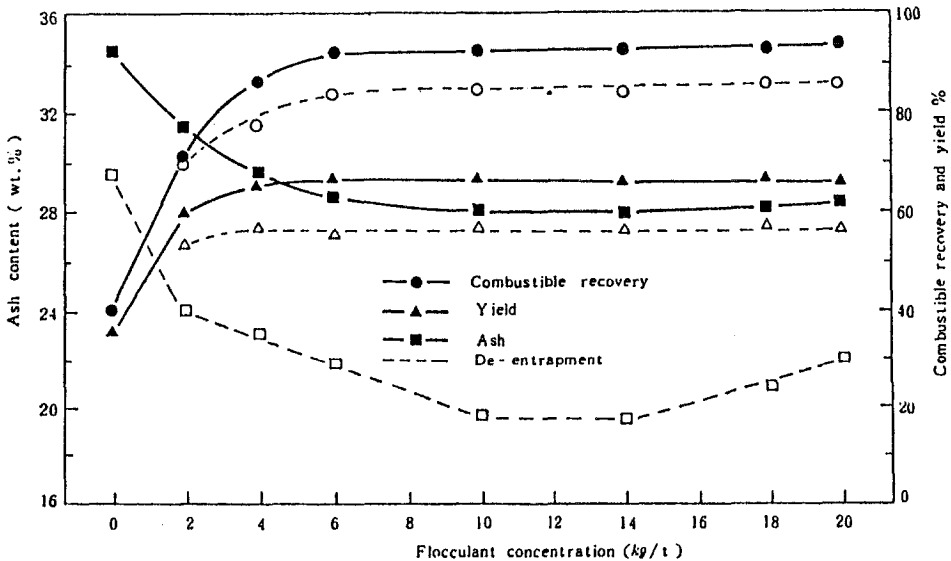


Figure 12. Variation of ash content, combustible recovery and yield with flocculant (modified) dosage.

CONDITIONS ; pulp density : 2 % solids, dispersant dosage : 2kg/t, wetting time : 1min, mixing time : 5min, balling time : 5min, pH:7.2, mixing r.p.m : 2000, balling r.p.m : 500.

3-3-3. 鑛液의 濃도에 따른 變化

凝集劑의 添加량을 10kg/t으로 固定시키고 그밖의 試驗條件에 따라 固體의 濃도를 1~8 % 範圍로 變化시키면서 일련의 試驗들을 행하였다. Fig. 13은 固體의 濃도가 凝集物의 灰分, 產出率, 回收率에 미치는 結果를 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 固體의 濃도가 增加함에 따라 凝集物의 灰分含量도 增加하였다.

그러나 回收率과 產出率은 2% 以上에서 거의 일정함을 볼수 있으며 脫離後 고체의 농도 2~3% 사이에서는 凝集物의 灰分量이 脫離過程 前보다 約 8% 程度 減少하여 灰分量이 적은 精炭을 얻기 위해서는 脫離作業이 必要함을 강조해주고 있다. 반면에 고체의 농도 증가와 더불어 產出率은 顯著히 증가되었다.

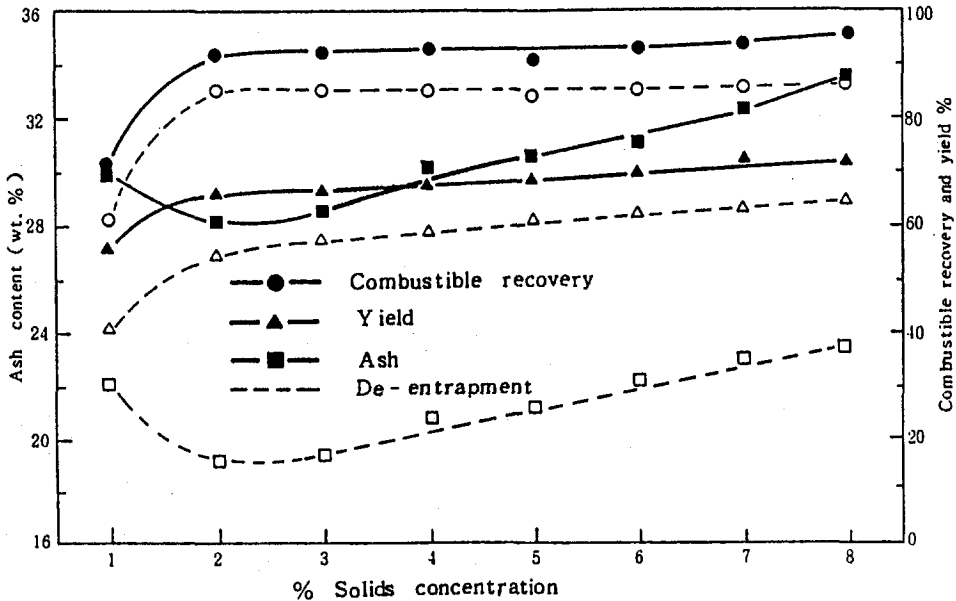


Figure 13. Variation of ash content, combustible recovery and yield with solids concentration.

CONDITIONS; dispersant dosage : 2 kg/t, modified styrene : 10kg/t, wetting time: 1min, mixing time: 5 min, balling time: 5 min, pH : 7.2, mixing r.p.m : 2000, balling r.p.m : 500.

3-3-4. 鑛液의 pH에 따른變化

Fig. 14는 鑛液의 濃度, 分散劑 添加量, 凝集劑 添加量 等의 條件을 一定하게 하고 다만 鑛液의 pH만을 變化시켜 가면서 凝集試驗하였을 때의 結果이다. 이 그림에 의하면 pH6 부근에서 最少의 灰分量(28% ash)과 最大의 回收率(93%)을 얻을수 있었으며, 脫離後 凝集炭 中の 灰分量은 19%로서 pH 6 이후부터 증가함을 보여주고 있다. 그러나 디젤 오일을 사용한 凝集試驗에서 얻은 凝集炭의 灰分量 9.85%에 비하면 저조한 結果를 보여주고 있는데, 이는 混合試料 中 石炭(6% ash)을 堽化아연溶液 中에서 浮沈試驗法에 의하여 조제한 것이므로 石炭粒子內에 浸透해

있던 重液劑를 完全히 洗滌시키지 못하여 凝集劑로서 使用된 polystyrene 과 石炭粒子間의 反撥力 때문에 效果인 選擇凝集을 일으킬 수 없었으므로 比較的 높은 灰分含量(19% ash)을 나타낸 것 같다. 그래서 浮沈試驗의 浮炭을 充分히 洗滌한 後 modified styrene을 使用해서 凝集實驗하였을 때 凝集炭 中の 灰分量과 回收率은 各各 8.23%, 97.2%에 달하였다. 그리고 연소성 물질의 回收率과 產出率은 pH 7 이후 부터는 급격히 減少하는 傾向을 보여주고 있다. 이는 水溶液의 pH가 變化함에 따라 浮遊된 石炭粒子의 Zeta 電位가 變化되기 때문인 것 같다.

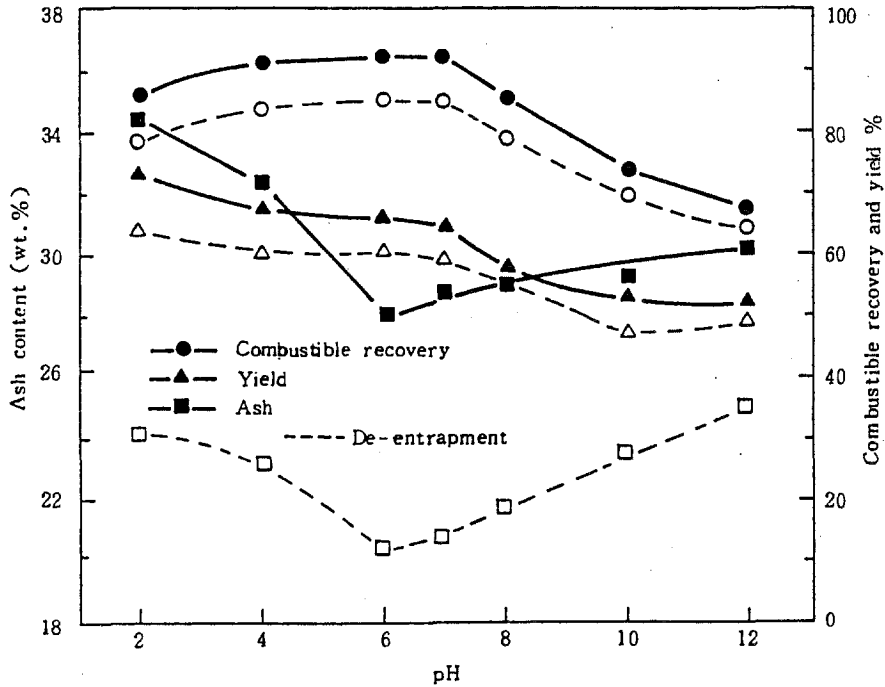


Figure 14. Variation of ash content, combustible recovery and yield with pH.

CONDITIONS : pulp density : 2 % solids, dispersant dosage :
 2 kg / t, modified styrene : 10 kg / t, wetting time : 1 min,
 mixing time : 5 min, balling time : 5 min, mixing r.p.m : 2000,
 balling r.p.m : 500.

4. 오일 응집과 선택적 응집의 比較實驗

응집劑로서 디젤오일을 사용한 경우와 Modified styrene을 사용했을 때의 응집 효과를 比較하기 위해서 同一한 試料에 同一한 條件下에서 實驗하여 보았다. Table 6은 오일 응집과 선택적 응집시험을 比較실험 하였을 때의 結果를 나타낸 것인데, 사용된 試料를 各各의 最適條件下에서 實驗하였을 때 오일 응집에서는 灰分含量이 9.85%인 凝集炭을 얻었고, 이때의 연소성 物質의 回收率은 98.2%였다. 그러나 이 試料(-200mesh)에

대하여 선택적 응집시험을 適用한 結果 低灰分の 凝集炭(灰分量 7.83%, 回收率 93.5%)을 얻을 수 있었다.

그리고 選擇的 凝集試驗에서는 試料에 浸透해 있던 重液劑($ZnCl_2$)를 完全히 洗滌하여 얻은 試料를 가지고 실험한 결과 凝集炭 中の 灰分量과 回收率은 各各 8.23%, 97.2%에 달하였다.

이 試料(-325 mesh)를 오일 응집에 적용해 보았을 때는 灰分量 11.1%인 凝集炭과 83.5%의 回收率을 얻을 수 있었다. 위 實驗 結果 오일 응집試驗과 選擇的 凝集試驗에서 200mesh 以下の 試料가 325 mesh 以下の 試料보다 더 效果的인 凝集이 일어났

데 이는 주로 微粒子(-325 mesh)로 구성 되어 있는 試料가 強力한 攪拌 및 攪拌時間이 길어짐에 따라서 이미 形成된 응집탄중에 脈石 混入物이 쉽게 부착될 수 있기 때문에

200 mesh 以下の 試料에 比하여 凝集效率이 다소 떨어지는것 같다. 따라서 以上の 結果들을 比較 檢討해 볼때 선택적 응집법이 오일 凝集法 보다 더 效果的이라 생각된다.

Table 6. Comparative test results by oil agglomeration and selective flocculation.

method sample size(mesh)	Oil agglomeration			Selective flocculation		
	Ash %	Yield	Recovery	Ash %	Yield	Recovery
-200	9.85	79.4	98.2	7.83	68.21	93.5
-325	11.10	51.5	83.5	8.23	58.6	97.2
condition	Pulp density: 7% solids Bridging liquid: D. O., 18wt%			Pulp density : 2% solids Dispersant dosage : 2kg/t Flocculant : dosage : 10kg/t		

結 論

國內産 微粒 無煙炭의 炭質 向上이나 低質炭의 效率的인 處理는 물론, 石炭 슬러리의 處理에 적용할 수 있는 方法으로서 디젤오일과 Modified styrene을 使用하여 凝集試驗한 結果들을 要約하여 보면 大略 다음과 같다.

油狀 凝集劑에 의한 凝集試驗 結果로서는

1. 鑛液의 濃度가 10%일때 까지는 回收率이 約 94.5%, 灰分含量은 約 10.2%이나 그 以上으로 增加하게 되면 回收率은 점차 減少하지만 凝集炭의 灰分含量은 約 14%까지 增加한다. 따라서 灰分含量을 10%內外

로 감소 시키려면 鑛液의 濃度를 10% 以下로 하여야 한다.

2. 鑛液의 pH가 강산성에서 강알칼리성으로 變化함에 따라 精炭灰分(9~10% ash)에는 거의 影響을 미치지 않으나 回收率은 顯著하게 增加한다.

3. 攪拌機의 回轉速度가 增加할수록 回收率은 增加하고 凝集炭의 크기가 減少하는 傾向이 있으나 凝集炭의 灰分含量(約 9.5%)에는 거의 影響을 미치지 않았다.

4. 攪拌時間이 10分일때 까지는 回收率이 顯著하게 增加하지만 그 以上에서는 거의 一定하고 灰分含量(約 9~10.3%)은 攪拌時間에 關係없이 대체로 一定하다. 그러나 調節

판을 설치하였을 때는 調節板이 없을 때 보다 3~5分 사이에서 回收率이 더 向上되었고, 灰分量은 1~2% 增加하였다. 따라서 結合劑와 微粉炭 攪拌效果를 最大로 높이기 위해서는 調節板을 設置하고 攪拌時間을 5分 程度로 하는 것이 妥當하다.

5. Balling 速度가 1300 rpm까지는 回收率이 92~97%로 增加하지만 그 以上에서는 다소 減少하였다. 반면에 調節板을 부착하면 回收率은 減少하지만 灰分含量은 約 1~2% 增加되었으므로 凝集段階에서는 調節板을 부착하지 않고 實驗하는 것이 效果의이었다.

그리고 Modified styrene 을 사용한 凝集 試驗 結果로서는

1. 分散劑의 添加量이 2 kg/t에서는 約 98%의 回收率과 31%의 灰分含量을 얻었다. 반면 脫離 後에는 灰分含量이 2 kg/t까지 감소(이때 灰分含量 19%)하는 傾向이 있으나 그 以上에서는 거의 變化가 없었다.

2. 凝集劑의 量을 10 kg/t으로 할 때에는 約 91%의 回收率과 28%의 灰分含量을 얻을 수 있었고, 脫離 後에는 約 19% 程度의 灰分量을 갖는 凝集炭을 얻었다.

3. 固體의 濃도가 높아짐에 따라 灰分量은 增加하였고 濃도를 2% 固體로 했을 때 回收率 約 91%, 灰分含量 約 18.5%의 灰分量을 갖는 凝集物을 얻었다.

4. 鑛液의 pH는 中性(6~7) 범위에서 最少의 灰分量과 最大의 回收率을 얻을 수 있었고, 200 mesh(74 μm) 以下の 試料를 實驗 試料로 하였을 때 오일 응집에서 응집탄의 灰分量과 回收率은 各各 9.85%, 98.5% 였고, 선택적 응집에서는 凝集炭의 灰分量이 7.83%, 回收率은 93.5% 였다.

參 考 文 獻

1. Bhattacharyya, R. N. Moza, A. K. and Sarkar, G. G., "Role of operating variables in oil-agglomeration of coal," Agglomeration 77, Sastry, K. V. S(ed), AIME, pp. 932-938, 1977.
2. Brookes, G. F. Littlefair L. Spencer, M. T. and Abdelrahman, A. A., "The selective flocculation of coal/shale mixture using commercial and modified polyacrylamide polymers," Pres, at XIV Internat. Miner Process. Congress, Toronto, Canada., October 17-23, pp. 7.1-7.17, 1082.
3. Cohen, Saul G., "The effect of temperature on the polymerization of styrene," J. Am. Chem. Soc., Vol. 67, pp. 17-20, 1945.
4. Ellwanger, Richard E., "Use and application of synthetic organic flocculants in the mining industry," Trans. AIME, Vol. 270, pp. 1812~1815, 1980.
5. Friend, J. P. and Kitchemer, J. A., "Some physico-chemical aspect of the separation of finely-divided minerals by selective flocculation," Chemical Engineering Science, Vol 28, pp. 1071-1080, 1973.
6. Harkins, William D., "A general theory of the mechanism of emulsion polymerization," J. Am. Chem. Soc., Vol. 69, pp. 1428-1445, 1947.
7. Hucko, Richard E., "Beneficiation of coal by selective flocculation, A laboratory," USBM report 8234.

- 1977.
8. Kawashima, I. and Capes, C. E.,
"An experimental study on the kinetic of spherical agglomeration in a stirred vessel," Powder, Technology, Vol. 10, pp. 85-92, 1974.
 9. Littlefair, M. J. and Lowe, N. R. S.,
"On the selective flocculation of coal using polystyrene latex," International J. Mineral Process, Vol. 17, pp. 187-203, 1986.
 10. Paananen, A. D. and Turcotte, W. A.,
"Factors influencing selective flocculation-desliming practice at the Tilden mine," Mining Engineering August, pp. 1244-1247, 1980.
 11. Rao, T. C. Vanangamudi, M. and Hanumantha Rao, K.,
"Studies on the treatment of coal fines by oil agglomeration process," Trans. AIME, Vol. 272, pp. 1966-1970, 1981.
 12. Rao, T. C. Vanangamudi, M. and Hanumantha Rao, K.,
"Characteristic curve for the coal-oil agglomeration process," International J. Mineral Process, Vol. 9, pp. 235-243, 1982.
 13. Rubio B. Sc, J. and Kitchener D. Sc, J. A.,
"New basis for selective flocculation of mineral slimes," Trans. IMM, Vol. 86, p. C97, 1977.
 14. Sutherland, J. P.,
"The agglomeration of aqueous suspensions of graphites," The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 40, pp. 268-272, 1962.
 15. 動力資源研究所, 石炭産業統計資料, p. 16, 1985.
 16. 動力資源研究所, 低質炭活用研究, p. 9, 1983.
 17. 動力資源研究所, 연보, pp. 224-227, 1982.
 18. 金東燦, 姜晟圭, 崔炳右, 하계연보, 동. 자. 연, pp. 45-57, 1983.
 19. 黃基燁, 李東輝, 微粉炭의 脫水에 關한 研究, 대한광산학회지, Vol. 11, pp. 167-177, 1974.
 20. 黃基燁, 無煙炭의 H/L 比率과 電氣的 界面現象에 關한 研究, 대한광산학회지, Vol. 11, pp. 167-177, 1974.