

석탄의 종류, 농도 및 첨가제가 석탄-물 혼합연료의 유동특성에 미치는 영향

김 수 호 · 황 갑 성* · 홍 성 선

충북대학교 공과대학 화학공학과, *충청전문대학 환경공학과
(1997년 4월 9일 접수, 1997년 7월 7일 채택)

The Effects of a Type and Concentration of Coal and Additive on the Rheological Characteristics of CWM

Soo-Ho Kim, Kap-Sung Hwang*, and Song-Sun Hong

Dept. of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 360-763, Korea

*Dept. of Environmental Eng., Chungcheong College, Chungbuk 363-890, Korea

(Received April 9, 1997, Accepted July 7, 1997)

요 약 : 석탄의 종류와 농도 및 CWM의 유동성을 증가시키기 위해 첨가되는 계면활성제와 전해질이 CWM의 유동특성에 미치는 영향을 조사하였다. 탄종에 따른 CWM의 점도는 O/C 비가 높을 수록 높게 나타났다. 또한 CWM은 항복응력을 갖는 비뉴턴유체의 특성을 나타내며, 항복응력은 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 첨가제로 사용된 계면활성제에 따른 CWM의 유동특성은 첨가되는 계면활성제의 농도에 관계없이 $n < 1$ 인 pseudoplastic의 특성을 나타내었다. 또한 전해질의 투입량이 증가할수록 n 은 1로 접근하여 CWM이 뉴턴유체에 접근하는 것으로 나타났으며, 전해질을 0.05 wt.% 이상 첨가하였을 때는 항복응력이 나타나지 않았다.

Abstract : We investigated that how both the type and the concentration of coal and the surfactant and the electrolyte added to increase the fluidity of CWM influence rheological characteristics. According to the type of coal, the viscosity of CWM was increased with increasing O/C ratio. Also, the CWM was represented the property of non-Newtonian fluid, having yield stress which was linearly increased with increasing coal concentration. According to the surfactant used as an additive, the rheological characteristics of CWM was represented the pseudoplastic property as $n < 1$ without relating to the concentration of added surfactants. Also, according to the increase of the amount of electrolyte, n was nearly approached 1. Therefore, we found that CWM approached Newtonian fluid and that when more than 0.05 wt.% of electrolyte were added, yield stress was not shown up.

1. 서 론

최근 유연탄 활용기술의 하나로 관심을 끌어난 석탄-물 혼합연료(CWM: coal-water mixture)는 고체인 석탄을 액체상태로 변형하여 연소시킴으로써 석탄 사용상의 많은 문제점들을 해소시킬 수 있을 뿐 아니라 가스화나 액화 기술에 비하여 경제성이 월등히 높고 대규모의 새로운 시설투자가 필요없이 단기간에 기존의 오일 보일러 시스템을 개조하여 사용할 수 있는 효과적인 대체 에너지원으로 평가되고 있다[1, 2].

CWF(coal-water fuel) 또는 CWS(coal-water slurry)라고도 호칭되는 CWM 연료의 구성성분은 60~70 wt% 정도의 미분탄과 물, 그리고 연료의 유동성을 증가시키고 안정성을 높이기 위한 소량의 첨가제로 구성되어 있다[3].

또한 고-액 부유물의 일종으로 취급할 수 있는 CWM 연료의 특징이 액체 연료의 장점을 이용하는데 있기 때문에 유변학적 특성 혹은 유동특성을 파악하는 것은 CWM의 제조측면에서 뿐만 아니라, 저장, 수송 및 분무 등의 모든 분야에서 매우 중요한 단계가 된다. 고점도의 슬러리 연료인 CWM의 유동특성은 제조공정의 선택과 배관에서의 압력 손실 뿐만 아니라 장기간 저장할 경우에 석탄 입자의 침전 현상과 직접적인 관계가 있다. 또한 $5,000 \sim 30,000 \text{sec}^{-1}$ 범위의 높은 전단속도에서 나타나는 유변학적 성질은 분무기에서 분사되는 CWM의 액적 크기와 밀접한 관계가 있어서 CWM 연료의 연소효율, 즉 탄소전환효율에 상당한 영향을 미치게 된다[1, 4].

현재까지 연구결과에 의하면 석탄 입자와 물의 2상으로 구성된 CWM의 유변학적 성질은 매우 복잡하여 원료 석탄의 물

리화학적 성질, 석탄분의 농도, 석탄입자의 크기 및 입도분포, 첨가제 및 전해질의 종류와 사용량, pH, 슬러리 온도 등과 같은 여러 가지 인자들과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 또한 CWM은 대부분의 경우 항복응력(yield stress)를 가진 비뉴턴 성질을 나타내며 시간이 경과함에 따라 점도가 변하는 thixotropic이나 rheopectic의 특성을 보이는 경우도 많이 발견된다. 그러나 석탄이 매우 복잡한 구조와 다양한 성분으로 구성되어 있고 CWM의 유동특성에 영향을 미치는 많은 인자들이 서로 복잡하게 연관되어 있기 때문에 CWM 연료의 유동특성에 대한 해석이나 설명에는 아직까지도 미흡한 점이 많은 것으로 보고되고 있다[5].

따라서 본 연구에서는 석탄의 종류에 따라 CWM의 고농도화 정도가 다르기 때문에 4종류의 수입 유연탄으로 CWM을 제조하여 석탄의 종류와 농도가 CWM의 유동특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 또한 CWM의 유동성을 증가시키기 위해 첨가제로 사용되는 유동화제와 전해질의 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시 료

실험에 사용된 석탄은 국내 발전소에서 사용중인 수입 유연탄을 사용하였으며, 각 시료들의 원소분석과 공업분석은 원소분석기(PERKIN ELEMER MODEL 240C ELEMENTAL ANALYZER)를 사용하여 측정하였으며, 이의 분석결과는 Table 1과 같다.

CWM에 사용되는 석탄은 일반적으로 74 μm (200 mesh) 통과분이 약 75 wt% 이상이어야 하며 최대 입자크기는 350 μm 를 넘어서는 안되는 것으로 알려져 있다[3]. 따라서 본 실험에 사용된 석탄은 1차 석탄 분쇄기로 50 mesh 이하로 분쇄하고 2차 미분쇄기를 이용하여 200 mesh 이하로 분쇄하였다. 분쇄된 시료는 Laser Granulometer(Model: CILAS Granulometre 715)를 이용하여 레이저 회절방법으로 입도분석을 하였으며, 각 시료의 평균입경은 26~38 μm 범위였고, 입도분포는 Fig. 1과 같다.

석탄의 종류와 농도가 CWM의 유동특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각 시료별로 50~63 wt%까지 농도를 변화시키면서 실험하였으며, CWM의 고체농도는 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 대략 3시간 정도 건조하여 중량손실을 측정함으로써 결정하였다.

CWM의 점도를 감소시켜 석탄성분의 농도를 높이는데 사용되는 유동화제로는 주로 물에 녹는 계면활성제가 많이 사용되는데 본 실험에서는 일반적으로 CWM의 유동화제로 많이 사용되는 4종류의 비이온성 및 음이온성 계면활성제를 사용하였으며, 유동화제의 양은 건조석탄 기준으로 각각 0.2~0.8 wt% 까지 변화시키며 실험을 하였다. 또한 유동특성에 미치는 전해질의 영향을 알아보기 위해 4종류의 전해질을 선정하여 각각 0.05~0.20 wt% 까지 투입량을 변화시키며 실험하였다. 본 실험에 사용한 계면활성제와 전해질의 종류는 Table 2와 같다.

2.2. 실험장치 및 방법

CWM의 유동특성은 공축 실린더 결합 구조의 Haake Rotoviscrometer(Sensor system: MVII, Measuring system: M5, Model: RV20)를 사용하여 측정되었다. 컵은 내부직경이 40 mm이고

Table 1. Proximate and Ultimate Analysis of Coals

Analysis		Coal	Douglas	Dong gin	Dray ton	Coalex
Proximate analysis (wt.%)	moisture	2.38	2.74	1.78	1.93	
	volatile	25.36	29.52	33.56	27.74	
	fixed carbon	58.23	57.66	51.15	55.24	
	ash	14.03	10.08	13.51	15.09	
Elemental analysis (wt.%)	carbon	70.62	73.18	72.06	70.19	
	hydrogen	3.71	4.98	4.55	4.08	
	oxygen	9.58	8.50	7.78	8.78	
	nitrogen	1.54	1.89	1.66	1.44	
	sulfur	0.51	0.78	0.95	0.58	
	ash	14.04	10.67	12.99	14.94	
	Heating value (kcal/kg. daf*)	6,722	6,928	6,823	6,775	

* daf : dry and ash free

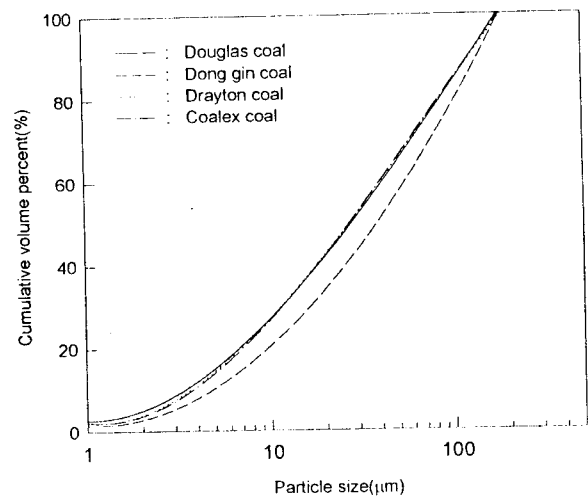


Fig. 1. Size distribution of coal particle in CWM.

Table 2. Surfactants and Electrolytes Used in Test

Surfactant	Composition	Surfactant type	Electrolyte
NP-12	Nonylphenol EO(12)	Nonionic	Mg(OH) ₂
SLES(EO) ₃	Sodium Lauryl Ethoxylate Sulfate	Anionic	NaOH
SLS	Sodium Lauryl Sulfate	Anionic	KOH
Na-CMC	Carboxymethyl Cellulose Na Salt	Anionic	Ca(OH) ₂

MVII 센서의 외부직경은 34.8 mm이며 1회 실험시 사용되는 CWM의 양은 약 45 ml이었다. 센서 시스템과 시료의 온도는 항온수조로부터 컵에 연결된 호스를 통하여 순환되는 물에 의하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지되었다.

CWM은 일반적으로 항복응력을 갖는 비뉴턴 특성을 나타내므로 계획되어진 프로그램에 의하여 안정된 방식으로 전단을 받도록 하였다. 전단속도는 3분 동안에 걸쳐 0에서 400 s⁻¹까지 일정한 속도로 증가되었고, 1분 동안 일정하게 유지하고 다시 3분 동안 0까지 일정하게 감소시켰다. 이러한 방법으로 전단의 순환은 두 번 반복되었다. 두 번째 순환의 흐름곡선이 CWM의 흐름 특성들의 대표적인 값으로 취해 졌으며, CWM의 겔 보기 점도는 두 번째 순환의 상승하는 곡선에서 12 s⁻¹의 전단 속도에서 전단응력을 이용하여 계산되었다. 또한 CWM의 항복응력은 전단속도 0까지 전단응력 데이터를 외삽하여 결정하였다[5].

3. 결과 및 고찰

CWM은 석탄 종류에 따라 고농도화 정도가 크게 차이가 나타난다. 고농도화와 관련된 석탄의 성상은 산소함량 즉, O/C비가 가장 큰 역할을 하는데 이는 석탄내에 산소를 포함한 관능기가 증가함에 따라 흡수성이 증가하므로 고농도화하기가 어렵다. 그리고 함유산소 중에서도 반응성이 큰 산소는 반응성이 낮은 산소에 비하여 점도 증가에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[7]. 본 실험에 사용한 석탄의 산소함량은 Table 1의 원소분석에서와 같이 Douglas 탄이 가장 높고, 탄소함량은 Dong gin 탄이 가장 높은 것으로 나타났다.

CWM의 유동성은 일반적으로 점도의 함수로 나타낼 수 있으며 점도가 낮을수록 유동성이 좋음을 나타낸다. 또한 CWM 제조시 유동성이 좋은 석탄일수록 고농도화할 수 있으므로 같은 석탄 농도에서 점도가 낮은 석탄일수록 고농도화가 가능함을 의미한다.

Fig. 2는 전단속도 12 s⁻¹에서 석탄 종류별 농도에 따른 겔 보기 점도를 나타내고 있으며, Douglas 탄이 가장 높고 Dong gin 탄이 가장 낮은 점도를 나타내고 있다. 이와 같이 Douglas 탄이 높은 점도를 보이는 것은 Table 1의 원소분석치에서 O/C 비가 0.14로 다른 탄에 비해 비교적 높은 것과 상관성이 있는 것으로 해석된다. 반면 Dong gin 탄이 낮은 점도를 나타내는 것은 O/C비가 0.12로 비교적 낮은 것에도 영향이 있겠지만 Fig. 1의 입도분포에서 보듯이 다른 탄종에 비하여 평균입경이 38 μm로 비교적 큰 것에도 기인되며 이는 평균입경이 커지므로 CWM 제조시 다른 탄종에 비하여 물의 침투량이 적을 것으로 사료된다. 이는 입경이 큰 석탄으로 제조된 CWM일수록 점도가 감소한다는 다른 연구자들의 결과와도 일치한다[6].

석탄 종류별 고농도화 정도 즉, 1,000 mPa·s에서 각탄종의 농도를 보면 Douglas 탄이 54.6 wt%, Drayton, Coalex 탄이 약 55.2 wt%, Dong gin 탄이 57.4 wt%를 나타내어 Douglas 탄이 가장 낮고 Dong gin 탄이 가장 높으므로 CWM 제조시 Dong gin 탄이 가장 고농도화 할 수 있는 탄종임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Douglas 탄을 사용하여 5~400 s⁻¹의 전단속도 범위에서 측정된 4가지 농도의 CWM에 대한 겔 보기 점도이다. 이 그림에서 모든 농도에 대하여 낮은 전단속도에서의 점도는 높고, 전단속도가 증가하면서 일정한 값까지 감소한다. 이러한 거동은 다음 식의 yield power-law model[8]에 의해 서술되어진 유체들과 일치된다.

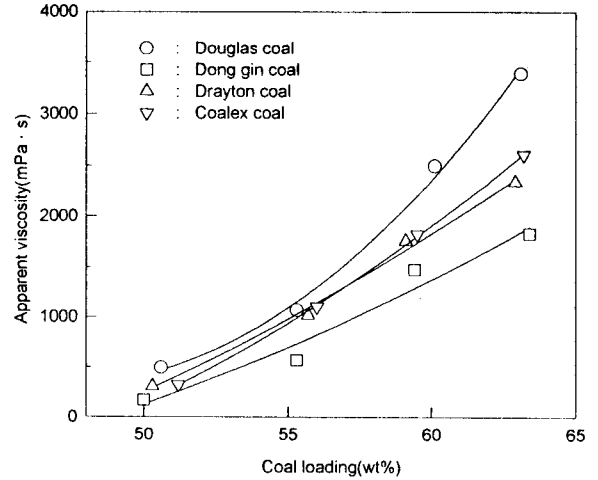


Fig. 2. Variations of apparent viscosity with coal loading at shear rate 12 s⁻¹.

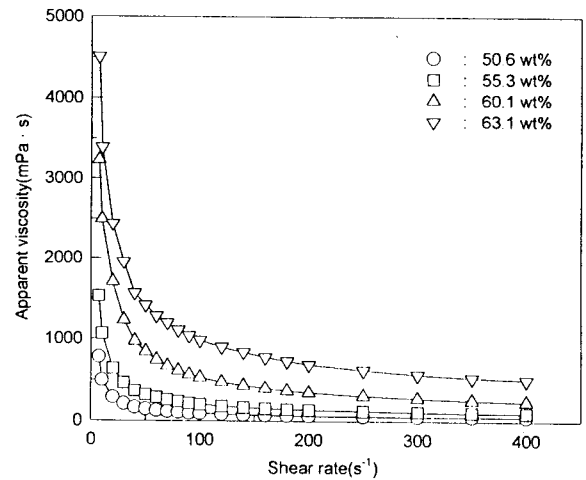


Fig. 3. Variations of apparent viscosity with shear rate for Douglas coal.

$$\mu = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

여기서 μ 는 슬러리 점도, τ_0 는 항복 응력, $\dot{\gamma}$ 는 전단속도, n과 K는 상수이다. 즉, 낮은 전단속도에서 CWM의 점도는 식의 첫 번째 항이 지배하며, 전단속도가 증가함에 따라 항복응력의 효과는 감소하고 두 번째 항이 지배한다.

Fig. 4는 첨가제를 첨가하지 않았을 경우 석탄의 농도에 따른 CWM은 항복응력값을 나타낸 것으로 CWM은 항복응력을 갖는 비뉴턴 유체의 특성을 나타내며 이는 다른 연구자들의 연구결과와도 일치한다[1]. 이러한 항복응력 발생 원인은 부분적으로 석탄입자들 사이의 인력에 의한 network 구조의 형성으로 해석될 수 있다. 또한 석탄의 농도에 따른 CWM의 항복응력은 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하고 있으며, Fig. 2에서와 같이 점도가 높은 석탄일수록 항복응력이 큰 것으로 나타나고 있다.

Fig. 5는 CWM의 유동성을 증대시키기 위하여 유동화제로

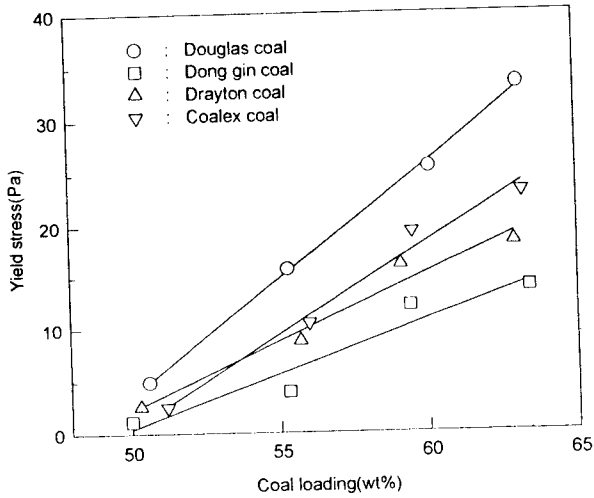


Fig. 4. Variations of yield stress with coal loading in CWM.

사용된 계면활성제의 투입량에 따른 점도를 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 비이온성 계면활성제인 NP-12를 사용하였을 때 점도가 가장 높았으며, 음이온성 계면활성제인 0.6 wt%의 SLES(EO)₃를 사용하였을 때 가장 낮은 점도를 나타내었다. 또한 Na-CMC를 0.4 wt%로 혼합하였을 때는 CWM이 paste 상태가 되어 점도 측정이 불가능하였다. 이는 Na-CMC가 유동화제로도 쓰이지만 안정화제로 많이 쓰이는 계면활성제로 안정화제의 과다한 투입은 급격한 점도 상승을 유발하는 결과를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

석탄 입자는 매우 불균일한 구조를 지닌 물질로서 일반적으로 순수 석탄입자 표면은 소수성이며, 회분은 친수성을 나타낸다. 따라서 CWM을 제조할 때 SLES(EO)₃와 같은 음이온성 계면활성제를 첨가하면 계면활성제 분자중의 친수성 알킬기가 석탄입자의 소수성 표면에 흡착되어 석탄입자는 음전하를 띠게 된다. 석탄입자의 표면에는 다시 counter-cation에 의해서 전기 이중층(electrical double layer)이 형성되고 이러한 전기 이중층의 반발력으로 Van der Waals 힘에 의한 석탄입자들간의 응집현상이 억제되어 점도가 감소하게 되는 것으로 알려져 있다[9].

Fig. 6은 60.1 wt%의 Douglas탄으로 제조된 CWM의 유동특성을 유동화제로 사용된 SLES(EO)₃의 투입량에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 표시된 K와 n은 흐름곡선에 나타나는 전단 응력과 전단속도의 상호관계를 표시하는 여러 가지 모델 중에서 가장 널리 이용되는 power law 모델에 사용되는 상수들이다[10]. 그림에서 첨가제의 투입량이 증가할수록 K는 Fig. 5에서의 겔보기 점도의 감소 경향과 같이 감소하고, n은 0.4 wt% 이상에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. 또한 첨가제의 모든 농도에서 n < 1인 pseudoplastic의 비뉴턴 성질을 나타내고 있다.

Fig. 7은 전해질의 종류 및 농도에 따른 CWM의 겔보기 점도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Ca(OH)₂을 0.15 wt%를 첨가하였을 때 가장 낮은 점도를 나타냈으며, 이는 첨가제를 전혀 사용하지 않았을 때 보다 약 2,800 mPa·s의 낮은 점도값을 나타낸다. 또한 점도는 0.1 wt% 이상의 농도에서 거의 일정한 값을 나타내며, 전해질의 종류와 첨가량은 사용된 석

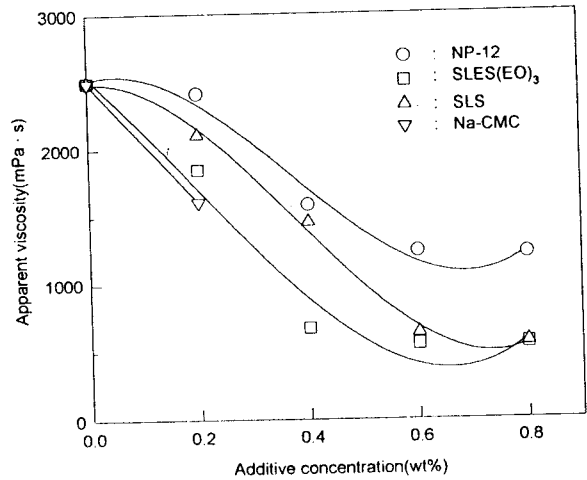


Fig. 5. Effects of surfactant concentrations on the apparent viscosity in CWM for 60.1 wt% Douglas coal.

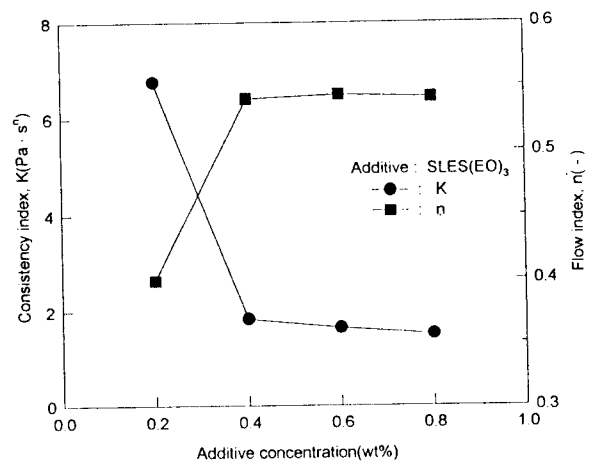


Fig. 6. Influences of surfactant concentrations in CWM on the power-law model constant for 60.1 wt% Douglas coal.

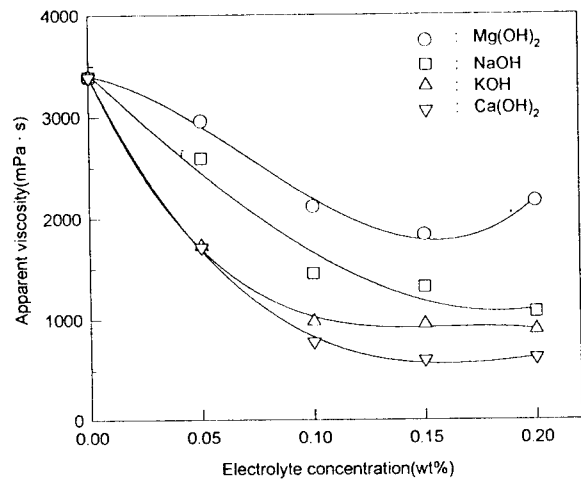


Fig. 7. Effects of electrolyte concentrations on the apparent viscosity in CWM: 63.1 wt%-Douglas coal, 0.6 wt%-SLES(EO)₃.

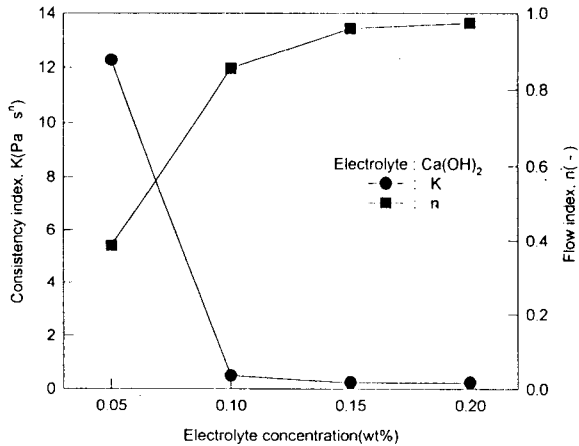


Fig. 8. Influences of electrolyte concentrations in CWM on the power-law model constant : 63.1 wt%-Douglas coal, 0.6 wt%-SLES(EO)₃.

탄의 종류와 이온성에 따라 다소 변화가 있을 것으로 사료된다.

Fig. 8은 석탄 농도가 63.1 wt%이고 SLES(EO)₃의 농도가 0.6 wt%인 CWM에 Ca(OH)₂의 첨가량을 0.05~0.20 wt%의 비율로 투입시킬 때 CWM의 비뉴턴 성질의 변화 경향을 보인 것이다. 전체적으로 K의 값은 Fig. 7의 전해질 투입량에 따른 겔점도의 감소 경향과 같이 급격히 감소하며, n은 전해질의 투입량이 0.1 wt%까지는 급격하게 증가하고, 그 이상에서는 투입량이 증가할수록 완만하게 증가하여 Fig 6의 계면활성제만을 투입하였을 때에는 달리 CWM의 유동특성이 n = 1인 뉴턴유체에 접근하는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 전해질로 사용된 Ca(OH)₂의 농도변화에 따른 전단속도와 전단응력 관계를 나타낸 흐름곡선이다. 전해질을 0.05 wt% 투입하였을 때에는 첨가제를 전혀 사용하지 않았을 경우와 유사하게 항복응력이 측정되었고, 그 이상의 비율로 전해질을 투입하였을 경우에는 항복응력이 나타나지 않았다. 이는 전해질의 투입량이 증가할수록 점도가 급격히 감소하여 CWM의 유동특성이 뉴턴유체에 접근하기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

CWM의 유동특성에 미치는 석탄의 종류와 농도의 영향을 조사하였으며, 또한 CWM의 유동성을 증가시키기 위해 첨가제로 사용되는 유동화제와 전해질의 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 탄종에 따른 CWM의 점도는 O/C 비가 높을수록 높았으며, 석탄 종류별 고농도화 정도는 Dong gin 탄이 가장 우수하였다. 또한 CWM은 항복응력을 갖는 비뉴턴유체의 특성을 나타내었으며, 항복응력은 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였고 점도가 높은 석탄일수록 항복응력이 큰 것으로 나타났다.
- 2) 유동화제로 사용된 계면활성제가 CWM의 점도에 미치는 영향은 음이온성 계면활성제인 SLES(EO)₃를 사용하였을 때 가장 우수하였다. 그리고 첨가제의 실험범위 농도에서 n < 1인 pseudoplastic의 비뉴턴 성질을 나타내었으며, 0.4 wt% 이상에서 n값은 일정하게 유지되었다.

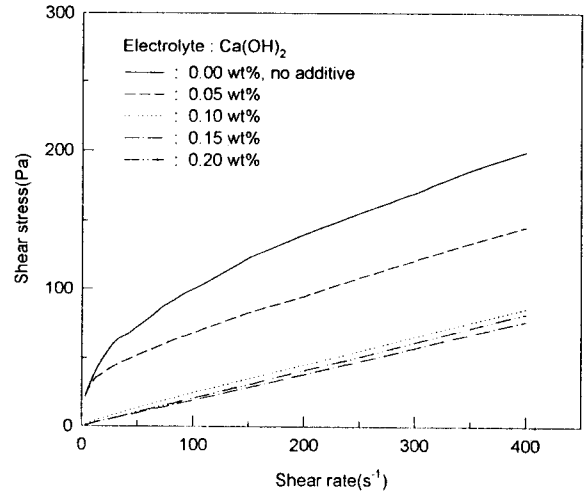


Fig. 9. Flow curves of CWM's with various electrolyte concentrations : 63.1 wt%-Douglas coal, 0.6 wt%-SLES(EO)₃.

3) CWM의 점도에 미치는 전해질의 영향은 0.15 wt%의 Ca(OH)₂를 첨가하였을 때 가장 낮은 점도를 나타냈으며, 전해질의 투입량이 증가할수록 n은 1로 접근하여 CWM이 뉴턴 유체에 접근하였다. 그리고 전해질의 첨가량이 0.05 wt.% 이상일 때는 항복응력이 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

1. C. J. Lawn, "Principles of Combustion Engineering for Boilers", Chapter 4, Academic press, New York(1987).
2. N. S. Roh, K. H. Kim and D. C. Kim, *Hwahak Konghak*, **33**, 282(1995).
3. N. S. Roh, D. H. Shin, J. D. Kim, K. H. Kim and D. C. Kim, *Energy Engg. J.*, **4**, 163(1995).
4. W. G. Rakitsky, E. W. Knell and T. J. Murphy, "Rheological Properties Significant for the Atomization of Coal-Water Fuels", Proc. of the 11th Int. Conf. on Slurry Technology, Hilton Head, S. C., March 16-18, pp. 137-143(1986).
5. M. E. Morgan, H. L. Heaton and R. S. Scheffee, "A Yield Stress of CWF", Proc. of the 7th Int. Symp. on Coal Slurry Combustion and Technology, New Orleans, La., May 21-24, pp. 104-113(1985).
6. R. Kaji, Y. Muranaka, H. Miyadera and Y. Hishinuma, *AIChE J.*, **33**, 11(1987).
7. P. S. Ji, et al., "A Study on Combustion and Technology of Coal-Water Mixture Fuels", Report, Korea Electric Power Corporation, KRC-85G-J04, 554p(1990).
8. R. W. Hanks, "Hydraulic Design for Flow of Complex Fluids", R. W. Hanks Assoc., Inc., Orem, Utah(1981).
9. T. F. Tadros, "Use of Surfactants and Polymers for Preparation and Stabilization of Coal Suspensions", Proc. of the 2nd European Conf. on Coal Liquid Mixtures, London, September 16-18, pp. 1-16(1985).
10. G. W. Govier and K. Aziz, "The Flow of Complex Mixture in Pipes", Robert E. Krieger, Publishing Co., Inc., New York(1972).