

Oil Agglomeration Process에 의한 무연탄 슬러리의 탈수에 관한 연구(제2보)

오진석* · 신강호** · 조동성***

*한국석재공업협동조합, **삼척산업대학교 자원공학과, ***인하대학교 자원공학과

A Study on the removal of the water from the anthracite slurry by Oil Agglomeration Process(part 2)

Jin Seon Oh* · Kang Ho Shin** · Dong Sung Cho**

*Korea Stone Industry Cooperative

**Dept. of Mineral & Energy Resources Eng., Samchok National Univ.

***Dept. of Mining & Mineral Eng., Inha Univ.

요 약

어룡무연탄의 수력채탄시 산출될 수 있는 -200mesh의 분탄과 물위 슬러리를 COM(Coal Oil Mixture)화에 의하여 탈수시킴에 있어서 고분자응집제를 병행한 효과를 상징액의 빛 투과율로 조사하였다. 경유와 음이온 고분자응집제(A110)를 같이 사용하면 경유로만 응집시킬 때보다 낮은 교반속도에서도 COM이 형성되며 대단히 높은 상징액의 청정도를 보인다. 이때의 고분자응집제의 소요농도는 100g/t이고 경유의 소요량은 석탄량의 10%정도이다.

ABSTRACT

When the slurry of water and coal which is produced from hydraulic coal mining was dehydrated by COM(Coal Oil Mixture), the effects of flocculant were measured by light transmittance of supernatant liquid. The experimental results obtained in this study are summarized as follows; The efficient flocculant is anionic flocculant(A110), and in this case, the required concentration is about 100g/t. When diesel oil is used with flocculant, COM is formed in lower impeller speed than when only diesel oil is used. The amount of diesel oil required to form COM is 10% of that of coal.

1. 서 론

우리나라 석탄광의 탄층은 탄폭이 좁고 불규칙하기 때문에 기계화 채탄이 곤란하다고 할 수 있다. 그러나 채탄이 기계화가 되어야 한다면, 채탄막장의 심부화에 따른 갱내온도의 강하와 분진의 역제는 필수적이므로 수력채탄이 가장 바람직한 채탄법이라고 할 수 있겠다. 때문에 수년전 어룡탄광에서는 석탄과 물과의 혼합체인 slurry에서 물을 분리시키는 작업 즉, 탈수를 시험적으로 조업하였으나 탈수속도가 느리고 전력소비가 많았기 때문에 비경제적으로 판단되어 실패하고 말았다.

탈수속도가 느린 주원인은 국내에서 산출되는 탄의 대부분이 미분 저질탄이기 때문이라고 생각된다. 탈수를 함에 있어서 COM(Coal Oil Mixture)을 만드는 방법에 의한다면 COM과 물의 비중차 또는 물과 기름이 분리되려고 하는 힘에 의해서 쉽게 탈수를 시킬 수 있을 것이다. 그러나 COM을 만드는 bridging agents로 기름만을 사용한 연구의 결과¹⁾²⁾들은 분탄입자가 전부 COM을 형성하지 못하고 약 10%정도는 물속에 현탁되어 탄질을 함유한 폐수를 산출하게 된다. 왜냐하면 석탄은 단일광물이 아니므로 단체분리가 불가능하며, 따라서 표면의 친유성 정도의 차이에 따라 대부분의 탄입자는 COM으로 되지만 일부는 COM이 되지 못하기

때문으로 생각된다. 물속에 현탁되어 있는 입자들을 농축시키기 위해 응집제를 사용하는 것은 일반적인 방법이며, 고분자응집제에 의한 분탄의 농축에 대하여는 많은 연구^{4,5)}가 보고 되어 있다.

따라서 본연구에서는 COM의 제조시 미립자의 응집에 큰 효과가 있는 고분자응집제를 함께 사용하여 배출수중에 현탁되는 저질미분탄을 최소한으로 하기 위한 최적의 COM 제조조건, 즉 경유첨가량, 고분자응집제의 첨가량, 광액농도, 교반속도등을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

시료는 어룡광업소에서 산출된 분상 무연탄을 Rod-Mill로 -20mesh가 되게 분쇄한 것이며, 무연탄 입자들의 birdging liquid로는 호남정유사의 시판 경유를 사용하였다. 고분자응집제는 MITSUI-CYANAMID의 ACCO-FLOC A110(음이온성), N100(비이온성), C482(양이온성)을 안정도를 고려하여 매일 0.05% 용액으로 3시간 정도 교반 용해시켜 사용하였다.

COM에 의한 탈수실험은 자체 제작한 직경 76mm, 높이 170mm의 아크릴용기에서 실시하였으며, 슬러리를 10분간 교반후 1분간 침강후 상단부의 물을 채취하여 spectronic 20으로 500nm과장에서 증류수 (100%)를 기준하여 빛의 투과율을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

석탄과 물의 slurry에서 COM화에 의해 분탄이 탈수되는 이유는 석탄입자의 표면이 친유성이 강하기 때문에 물속에서도 기름이 흡착되어 기름표면이 되므로 기름과 물의 극성 차이 소위 짜내기 효과(squeezing out effect)로 물과 분리되기 때문이다. COM을 제조할 때에 기름의 양이 많으면 많을수록 유동성이 좋아지고 가연성 물질이므로 분사시키는 연소장치에서는 적당한 연료로 쓰일 것이다. 그러나 기름값이 석탄값보다 고가이며 본 실험과 같이 탈수가 목적인 때에는 경제성을 고려하여 기름양을 최소로 하여야 할 것으로 생각된다. 이동휘⁶⁾, 권이동⁷⁾ 등의 연구에 따르면, 본실험의 시료인 어룡탄과 그밖의 다른 모든 무연탄도 기름의 종류에는 COM화에 별 영향이 없고, 기름이 석탄량의 10%정도 이면 좋은 효과를 보인다고 하였다. 따라서 기름은 경유로 하였고, 경유첨가량은 석탄량의 10%로 하였다.

W.C.Foshee⁷⁾에 의하면 고분자응집제는 가교작용과 전하중화작용에 의하여 응집이 일어나기 때문에 탈수

된다고 하였다. 그리고 원창환, 이승원 등의 연구⁸⁾에 의하면 석탄의 등전위점은 약산성 영역에 있고, 그 이상의 pH영역에서 음으로 하전되고, 그 이하의 pH범위에서는 양으로 하전된다고 하였다. 또한 많은 연구자들의 보고에 의하면 석탄의 회분을 구성하는 조암 광물인 산화물이나 수산화물등의 등전위점은 pH2~4 정도로 알려져 있다. 따라서 석탄의 등전위점이 산성 영역이므로 중성용액에서는 양이온 또는 비이온 고분자응집제를 사용하는 것이 바람직할 것으로 예측된다.

본 실험에서는 고분자응집제를 먼저 첨가한 후에 기름을 첨가한 결과 COM의 형성 상태가 상당히 나빴다. COM의 형성이 나쁜 이유는 본 실험 중에 COM화되지 못한 기름이 분리되는 것이 관찰되므로, 고분자응집제가 석탄의 표면을 피복하여 석탄표면을 다소라도 친수성으로 변화시킨 결과로 생각된다. 또한 경유를 먼저 첨가하거나 경유와 동시에 양이온 고분자응집제를 첨가하여도 COM의 형성이 나빴는데 이는 중성 pH에서 석탄이 음으로 하전되어 있기 때문에 양이온과 흡착이 빨리 이루어진 것으로 생각되며, 비이온 고분자응집제의 경우에도 비교적 흡착이 빨리 이루어져 COM의 형성이 나쁜 것으로 나타났다.

한편, 경유를 먼저 첨가하거나 경유와 동시에 음이온 고분자응집제를 첨가한 결과 COM의 형성이 좋았다. 이는 중성 범위에서 석탄이 음으로 하전되어 있기 때문에 석탄의 표면이 완전히 음이온 고분자응집제로 피복되지 않기 때문에 COM이 형성된 것으로 생각된다. 따라서 분탄 slurry를 COM화에 의해서 탈수하고자 할 때에는 먼저 COM화 시키고 음이온 고분자응집제를 첨가하거나, 경유와 음이온 고분자응집제를 동시에 첨가하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

고분자응집제를 사용하지 않고 기름만으로 응집시켰을 때에는 원래의 slurry와 육안으로 구별이 힘들 정도의 검은 현탁액으로 관찰되어 청정도 또는 빛 투과율의 측정이 불가능하였고, 하루정도 방치하여 두면 현탁된 미립도 거의 침강되어 상정액은 맑아지고 침전물의 표면이 약간의 갈색을 띄어 흑색이 크게 감소된 상태를 보인다. 이는 탄소성분을 낮게 함유한 clay(회분)가 거의흡착된 탈수입자에 의하여 극성이 강하므로 석유가 흡착되지 않아 선별이 이루어져 나타나는 현상으로 생각된다. 그러나 극성인 고분자응집제를 첨가하였을 때에는 회분을 선별시키지 못하는 단점은 있으나 상정액이 맑은 물에 가까워 높은 빛의 투과율을 측정할 수 있었다. 그리고 교압이 아닌 수력채탄에서는 암석의 미분이 많이 발생되지 않을 것이므로 수력채

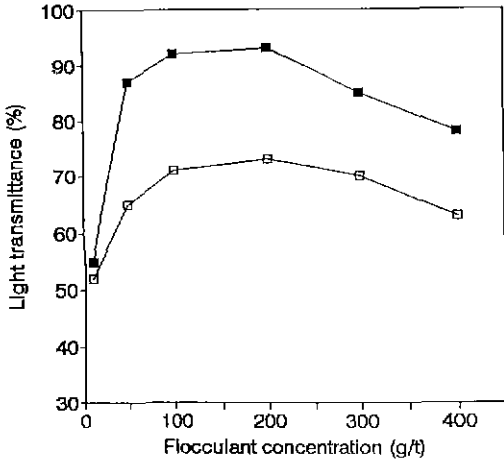


Fig. 1. Effect of anionic polymer(A110) concentration on aggregation of coal slurry.
 —■— when diesel oil is added simultaneously with flocculant.
 —□— when flocculant is added after diesel oil.
 Slurry density: 5%, Oil dosage: 10%, Impeller speed: 700rpm, Agitating time: 10min, Settling time: 1min.

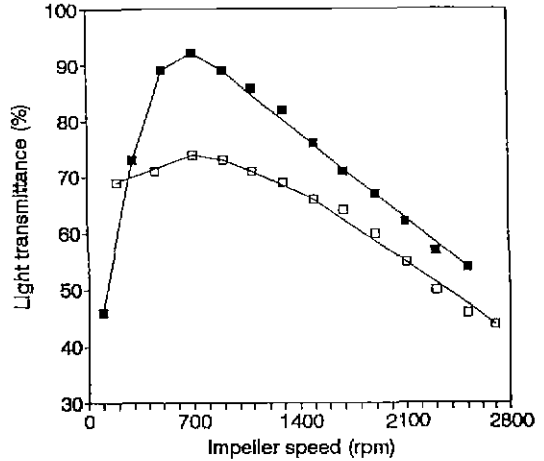


Fig. 2. Relationships between rpm and light transmittance.
 —■— when diesel oil is added simultaneously with flocculant.
 —□— when flocculant is added after diesel oil.
 Slurry density: 5%, Oil dosage: 10%, Anionic polymer(A110) concentration: 200g/t, Agitating time: 10min, Settling time: 1min.

탄시 산출되는 분탄의 탈수공정에 고분자응집제를 병행하는 것이 경제적이라고 생각된다.

Fig. 1은 COM이 형성될 때 음이온 고분자응집제의 첨가량이 분리되는 물의 맑기에 미치는 영향을 보인 것으로 경유와 고분자응집제를 동시에 첨가하고 10분간 교반시킨 후 1분간 침강시킨 다음 상징액의 빛 투과율을 조사한 것과 경유를 첨가하고 10분간 교반하여 기름응집체를 형성시킨 다음 고분자응집제를 첨가하고 다시 10분간 교반시킨 후 1분간 침강시킨 다음 상징액의 빛 투과율을 조사한 것이다.

경유와 음이온 고분자응집제를 동시에 첨가하였을 때에는 고분자응집제의 첨가량이 10g/t에서 55%, 50g/t에서는 87%의 빛 투과율을 나타내고, 200g/t까지는 농도가 증가할수록 빛의 투과율이 향상되어 상징액이 매우 맑게 되었다. 그러나 고분자응집제를 300g/t정도 첨가하였을 때에는 상징액이 COM화가 제대로 되지 못하고 고분자응집제에 의해서 응집된 덩어리가 다수 관찰되었으며 빛의 투과율도 저하되었다. 그 이유는 고분자응집제가 과량 투여되어 석탄의 응집체가 고분자응집제로 완전히 피복되어 기름의 흡착이 충분하지 못하기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 고분자응집제는 적은 사용량이 바람직하다고 할 수 있겠다.

또한 경유를 첨가한 후 기름응집체를 형성시킨 다음 음이온 고분자응집제를 첨가하였을 때에는 10에서는 52%, 그리고 200g/t에서는 73% 정도의 빛 투과율을 보이며, 400g/t에서는 낮아져 63%의 빛 투과율을 보였다. 이와같이 고분자응집제를 동시에 첨가했을 때 보다 나중에 첨가했을 때에 빛의 투과율이 낮게 나타나고 고분자응집제의 농도가 높아짐에 따라 상징액에 석탄미립자는 관찰되지 않으나 응집체 덩어리와 상징액이 옅은 우유빛으로 보이는 것으로 보아, 석탄입자에 흡착되지 못하고 남은 고분자응집제가 기름과 응집되어 빛을 산란시키기 때문인 것으로 생각된다.

기름과 석탄의 결합체인 COM을 만들기 위해서는 기름과 석탄이 접촉할 수 있는 기회를 많이 부여할 필요가 있다. 기회를 많이 부여하기 위해서는 기름이 emulsion상태가 되어야 하기 때문에 어느 정도의 높은 교반속도가 필요하므로 교반속도에 따른 상징액의 청정효과를 조사하여 보았다. Fig. 2에서 보는바와 같이 경유와 음이온 고분자응집제를 동시에 첨가하였을 때에는 100rpm에서 46%, 교반속도가 증가함에 따라 700rpm에서는 92%의 높은 빛의 투과율이 나타났다. 그러나 더 높은 교반속도에서는 오히려 낮아져서 2500rpm에서 54%의 빛 투과율을 보인다. 이 결과를 같은

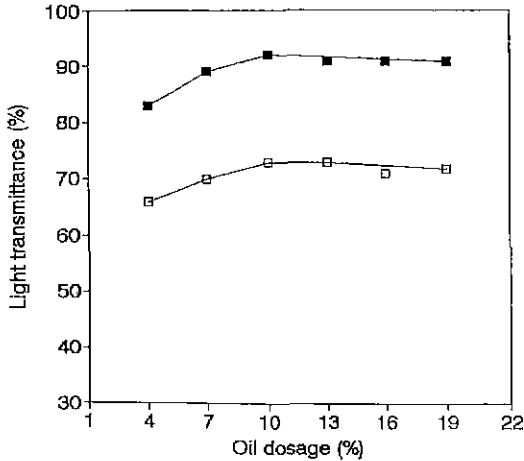


Fig. 3. Effect of amount of diesel oil on aggregation of coal slurry.

—■— when diesel oil is added simultaneously with flocculant.
 —□— when flocculant is added after diesel oil.
 Slurry density: 5%, Anionic polymer(A110) concentration: 200g/t, Impeller speed: 700rpm, Agitating time: 10min, Settling time: 1min

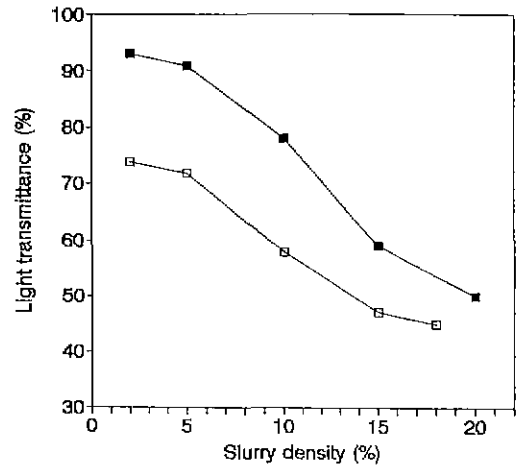


Fig. 4. Effect of slurry density on aggregation of coal slurry.

—■— when diesel oil is added simultaneously with flocculant.
 —□— when flocculant is added after diesel oil.
 Oil dosage: 10%, Anionic polymer(A110) concentration: 200g/t, Impeller speed: 700rpm, Agitating time: 10min, Settling time: 1min.

교반기를 사용한 본 연구의 제1보¹⁾와 비교하여 보면 경우만으로 COM화 시킬 때에 요구되는 2500rpm에 비해서 경유와 음이온 고분자응집제를 같이 사용하면 상당히 저속인 700rpm에서도 COM이 형성되고 상징액의 빛 투과율이 92%로 맑게 나타난다. 교반속도가 낮아져도 COM을 잘 형성하는 것은 고분자응집제의 첨가로 인하여 용액의 극성이 저하되기 때문에 기름이 쉽게 분산되어 기름-석탄의 결합이 잘 이루어지기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 교반속도가 높아지면 오히려 빛의 투과율이 낮아지는 이유는 emulsion된 기름과 고분자응집제의 혼합물의 빛 간섭에 의하여 나타난 현상으로 보여진다. 또한 경유를 첨가 후 고분자응집제를 첨가하였을 때의 교반속도에 따른 빛의 투과율도 700rpm에서 74%로 가장 좋은 COM형성이 관찰되었다. 따라서 경유와 고분자응집제를 첨가하여 COM을 형성시킬때 약 700rpm에서 처리하는 것이 좋은 효과를 얻을 것으로 생각된다.

Fig. 3은 COM을 형성시킬 때 경유첨가량에 따른 빛의 투과율을 보인 것이다. 경유와 음이온 고분자응집제를 동시에 첨가하였을 때에 경유첨가량이 10%까지는 빛의 투과율도 좋아지지만 그 이상에서는 거의 일정한 경향을 보였다. 이는 경유첨가량 10%가 석탄의 표면을 충분히

피복하고 석탄 입자간의 공극도 채울 정도로 흡착되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한 경유를 첨가 후 고분자응집제를 첨가하였을 때에도 마찬가지로 경유첨가량 10%정도에서 좋은 빛의 투과율을 보였다. 이 결과는 이동휘²⁾, 권이동³⁾ 등의 연구에서 보인 값과 같은 정도이므로 고분자응집제의 첨가는 COM을 형성하는데 필요한 기름의 양에는 관계가 없음을 보인다고 할 수 있다. 따라서 고분자응집제로 COM을 만들어 탈수할 때에도 경유의 첨가량을 10%이상 이 되게 할 필요가 없을 것으로 생각된다.

Fig. 4는 COM을 형성시킬 때 광액농도에 따른 영향을 조사한 것으로 광액농도가 증가할수록 빛의 투과율이 감소하는 것으로 나타났다. 이 결과는 경유와 고분자응집제의 첨가량이 석탄량의 10%, 200g/t이므로 광액농도가 증가할수록 경유와 고분자응집제의 첨가량도 많아져 나타난 현상으로 보이며, 실험 중의 관찰에 의하면 석탄 등의 입자에 의한 영향이 아니고 경유와 고분자응집제의 흡착으로 빛이 산란되어 나타난 현상을 알 수 있었다. 따라서 광액농도가 높은 경우에도 COM의 형성에는 영향이 없으므로 보다 높은 광액농도에서도 경유와 고분자응집제의 첨가량만 증가시킨다면 탈수에 효과적인 것으로 생각된다.

4. 결 론

어룡무연탄의 수력채탄시 산출될 수 있는 -200 mesh의 분탄과 물의 슬러리를 COM(Coal Oil Mixture)화에 의하여 탈수시킴에 있어서 고분자응집제를 병용한 효과를 상징액의 빛 투과율로 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 효율적인 고분자응집제는 음이온계 고분자응집제(A110)이며, 광액농도 20%이하에서의 소요농도는 약 100g/t 이다.

(2) 경유와 고분자응집제를 같이 사용하면 경유로만 응집시킬 때보다 낮은 교반속도에서도 COM이 형성되고 상징액에 현탁된 입자는 거의 없었다.

(3) COM의 형성에 소요되는 경유의 양은 석탄량의 약 10%이다.

참고문헌

1. 권이동, 신강호, 조동성: "Oil Agglomeration Process에

의한 무연탄 슬러리의 탈수에 관한 연구(제1보)", 資源리사이클링학회지, 2(2), 39-44(1993)

2. 黃基燁, 李東輝: "微粉炭의 脫水에 관한 研究", 大韓鑛山學會誌, 11(3), 167-177(1974)

3. 원창환, 이승원: "고분자응집제에 의한 석탄의 응집현상", 대한광산학회지, 21(2), 106-111(1984)

4. 崔炳右, 姜晨圭, 金東燦: "球狀凝集法을 利用한 石炭의 炭分除去", 에너지연구(여름), 45-58(1982)

5. 李喜根, 田裕元, 安在休, 金永煥: "습粘土 微粉炭의 脫水 및 濾過에 관한 基礎的 研究", 大韓鑛山學會誌, 19(2), 125-133(1982)

6. 崔亨燮, 韓國男, 吳在賢, 李應祚: 鑛石處理工學(下卷), 47, 塔出版社(1981)

7. W.C.Foshee: "Improvement in coal preparation water clarification through polymer flocculation", Mining engineering, 293-297(1982)

8. R.Hogg: "Flocculation Problems in the Coal Industry", Fine Particles Processing, 990-999(1980)

9. S.K.Nicol, J.C.Day & A.R.Swanson: "Oil Assisted Dewatering of Fine Coal", Fine particles Processing, 1661-1675(1980)