청정 에너지원 하이퍼 콜의 제조 기술 동향

김성호¹ · 이충곤^{2*}

ReSEAT 전문연구위원 KISTI, 한밭대 에너지청정기술연구소¹,
한밭대학교 화학생명공학과²

(2012년 9월 20일 접수, 2012년 12월 1일 수정, 2012년 12월 1일 채택)

A Trend of Producing Technologies of the Ashless Hyper Coal as a Clean Energy Source

Seong Ho KIM¹, Choong-Gon LEE^{2*}

ReSEAT Senior Research Fellow, KISTI¹,
Chemical Eng, Hanbat National Univ²

(Received 20 September 2012, Revised 1 December 2012, Accepted 1 December 2012)

요 약

우리는 지속가능성을 우선시하는 메가트렌드 시대에 살면서 고유가 영향으로 고품위급 석탄에 비해 상대적으로 자원이 풍부하면서 가격이 저렴한 저품위 석탄 자원의 에너지 청정화 기술(예: 유효 성분 추출 기술, 회 성분 제거 기술) 개발이 필요하게 되었다. 이를 실현하기 위해 유효 성분 추출 접근법에 바탕을 둔 청정 석탄인 하이퍼 콜(HC, hyper coal)의 제조 기술에 대한 니즈가 몇몇 국가들을 중심으로 점차로 확산되고 있다. 이러한 이유는 HC 활용으로 온실가스 배출량 감축, 에너지 효율 제고 등과 같은 효과를 얻어 지속가능한 사회를 실현할 수 있기 때문이다. 이러한 니즈를 바탕으로 여기서는 HC에 중점을 두면서 HC 제조 기술과 관련하여 국내외 HC의 연구 개발 동향을 소개하고자 한다. 더 구체적으로 말해, HC를 제조하는 방법으로 용매 추출 기술 가운데 옴 가열(OH) 추출 방법 및 마이크로웨이브 조사(MI) 추출 방법 등의 개발 현황을 문헌 조사를 통해 살펴보고자 한다. 이들 기술의 검토 결과에 따르면, HC 제조에서 MI 추출 방법의 장점을 살린 용매 추출 공정 기술이 매우 경제적이고 대규모 제조에 적합한 것으로 파악되었다. 향후에는 이 추출법을 포함하는 파일럿 공정, 더 나아가 상업용 제조 공정 개발이 필요하다.

주요어 : 청정 에너지원, 하이퍼 콜, 용매 추출, 마이크로웨이브 조사.

Abstract -Currently, there are the technologically urgent needs of fabricating the hyper coal (HC) based on the approach to extracting mainly effective organics from low rank coals (LRCs), because some industrial countries pursue global sustainability dealing with hot issues such as local energy supply security as well as global warming. In this study, as of the fabrication of clean HCs via LRCs upgrading, we comprehensively review the R&D status of two solvent extraction technologies, namely, Ohm heating (OH) and microwave irradiation (MI) extraction processes on the basis of the performance indicator such as a HC extraction yield.

Key words : Clean Energy Source, Hyper Coal, Solvent Extraction, Microwave Irradiation.

1. 서 론

1-1 배경

전세계적으로 저품위(low-quality) 석탄 또는

저등급(low-rank; low-grade) 석탄은 고품위 석탄에 비해 상대적으로 매장량이 풍부하고, 수요가 많지 않아 경제성이 높다. 하지만, 이 저등급탄(예: 갈탄류, 역청탄류)은 현재 여러 가지 환경 문제(예: 산성비, PM오염)를 초래하는 에너지 자원으로 인식되고 있는

[†]To whom corresponding should be addressed.

Chemical Eng, Hanbat National Univ
E-mail : leecg@hanbat.ac.kr

실정이다. 지속가능 에너지 사회 및 청정 에너지 기술 사회의 구현을 위해 이러한 저품위탄을 고품위탄으로 변환하는 청정 석탄 기술(예: 하이퍼 쿨, 울트라 클린 쿨)이 전세계에서 꾸준히 연구되고 있다. 특히, 우리나라에서는 석유 의존도를 낮추고 에너지 수급 안보를 위해 경제성이 높은 저등급 석탄을 재없는 무회 석탄으로 전환한 후에 이 고체 탄소를 직접 사용하여 발전할 수 있는 연료 전지, 즉 직접 탄소 연료 전지(DCFC; Direct Carbon Fuel Cell) 시스템이 새로운 에너지 발전원으로 연구 대상이 되고 있다 [Giddey 2012] [Cao 2007]. 청정 에너지 기술의 하나인 재가 발생하지 않는 무회 석탄, 특히 하이퍼 쿨(HC; Hyper Coal; 초청정 석탄)을 직접 사용하는 경우에는 무기질 재가 발생하지 않으므로 DCFC 시스템에서는 저등급 석탄의 활용을 극대화시키면서 전기를 생산할 수 있다. 따라서 DCFC 시스템에서 탄소 원료로 사용될 투입탄으로 HC를 제조할 필요가 있다.

일반적으로, 저품위탄을 고품위탄으로 변환시키는 청정 석탄 제조 기술은 다음과 같은 두 가지 접근법으로 크게 분류된다. 1) **유효 탄소 성분 추출 접근법**: 이는 저품위탄에 포함되어 있는 유효 탄소를 추출하려는 것이고, 재 없는 HC 제조 기술이 속한다. HC 제조 기술은 1999년부터 일본에서 국가-차원 연구 개발 프로젝트로 진행되고 있다, 2) **무회 회 성분 제거 접근법**: 이는 알칼리 용액이나 산 용액을 사용하여 저품위탄에 포함되어 있는 회를 제거하려는 것이고, 울트라 클린 쿨(UCC; ultra clean coal) 또는 슈퍼쿨(supercoal) 기술을 포함한다.

UCC 제조 기술은 처음에 호주 UCC Energy Pty Ltd. 사 및 White Mining Ltd. 사에 의해 개발되었다. 2010년 현재 호주는 UCC 생산량 0.3t/hr 규모의 연속식 파일릿 플랜트를 가동하고 있다 [Topper 2010]. 지금은 호주, 일본, 이란 등에서 UCC 기술이 개발되고 있다. 여기서, UCC란 저품위탄에서부터 세척, 분말화, 화학적 탈회 공정 등을 통해 얻어지는 최종 회분 함유량 1% 미만의 고품위탄을 의미한다 [Jorjani 2011].

이렇게 제조된 UCC가 활용될 수 있는 곳은 다음과 같이 다양하다: 1) 실리콘 제련에서 탄소원으로 활용; 2) 방향족 물질 생산에서 오일 대체재로 활용;

3) 디젤 엔진에서 대체 연료인 슬러리 연료로 활용; 4) 물/공기 정제 필터에서 활성탄으로 활용; 5) 건설 부문에서 극 강화재인 탄소 섬유 재료로 활용; 6) 탄소 음전극 제조에서 코크 대체재로 활용; 7) 발전소(예: 가스 터빈 발전소)용 연료로 활용.

HC 제조 기술은 1999년부터 일본에서 Kobe스틸/JCOAL/AIST 등이 공동 참여하면서 저품위탄 등급 상승(upgrading) 방법의 하나로 개발이 시작되었다. 2010년 현재 일본은 무수 무회 기준 80% 수율로 HC 생산량 0.1t/day 규모의 파일릿 플랜트를 가동하고 있다 [Topper 2010]. 지금은 일본, 한국, 터키, 중국 등이 HC 기술을 개발하고 있다. 여기서, HC란 저품위탄에서부터 분말화, 화학적 추출 공정 등을 통해 얻어지는 무기질(예: 회) 함유량 200ppm(즉, 0.02w/o) 미만의 고품위탄을 의미한다 [김 2011]. 일본에서 파악된 HC 특성은 다음과 같다: 1) 재 함량은 200ppm 미만이다, 2) 발열량(calorific value)은 원료탄에 비해 10~20% 증가한다, 3) 무기질 황이 제거된다, 4) 중금속 함량이 1% 미만으로 감소한다, 5) 원료탄에서 HC 부분을 제외한 잔류탄은 증기 생산용 탄으로 활용된다, 6) 제조비가 저렴하여 100달러/톤 정도에 이른다, 7) 점화성과 연소성이 좋다, 8) 열소성(thermoplasticity)이 좋은 탄소 물질로 철 환원용, 비철 금속 제련용으로 활용된다, 9) 휘발성 성분이 풍부하고 재가 없으므로 가스화 공급원료(feedstock)로 활용된다 [JCOAL 2007].

HC가 활용될 수 있는 곳은 다음과 같이 다양하다: 1) 발전소에서 에너지원으로 활용; 2) 석탄 가스화 복합 발전(IGCC; Integrated Gasification Combined Cycle) 시설에서 에너지원으로 활용; 3) 촉매 가스화(Catalytic Gasification) 시설에서 연료로 활용; 4) 기능성 탄소 제조에서 탄소원으로 활용; 5) 산업용 중유 대체 연료로 활용; 6) 코크스 제조에서 접착제로 활용; 7) 촉매 가스화에서 수소 및 합성 가스 생산용 원료로 활용.

하지만, 전통적인 석탄 기술에서 회분의 운송 비용 및 처리 비용 등을 고려하는 경우에, HC 기술의 제조 단계부터 후처리 단계까지 소요되는 비용은 기존 석탄 기술의 비용과 거의 동일하다. HC는 다단계 공정을 통해 제조되어야 하므로 제조 단계만 보면 경제성이 낮아진다. 일본에서 수행된 HC 경제성 평가에 따르면, HC의 제조 단가는 원료탄 단가에 비해 2.2배 정도 증가한다. 그러나 HC에서는 원료탄(예: 역청탄,

갈탄)에서 발생하는 재의 운송 비용 및 처분 비용이 필요 없으므로 제조 단계부터 후처리 단계까지 소요되는 HC 비용은 원료탄 비용과 거의 동일하다. 일본 에너지기술연구소(ETRI; Energy Technology Research Institute)에서 수행된 HC 경제성 평가 결과에 따르면, 2007년 엔 기준 발열량 당 생애 주기 가격[엔/Mcal]으로 볼 때, 단위 발열량 당 HC 가격(0.895엔)이 기존 석탄 가격(0.915엔)에 비해 저렴하다 [김 2011].

본 작업의 목적은 HC 제조 기술의 동향을 파악하고 옴 히팅(OH; Ohm Heating) 추출 기술과 마이크로웨이브 조사(MI; Microwave Irradiation) 추출 기술을 비교하려는 것이다. 여기서는 유효 탄소 성분 추출 접근법인 HC의 제조 기술을 중점적으로 소개하고자 한다.

1-2 기술 개발 구동력

여기서는 국외(예: 일본, 중국) 및 우리나라에서 수행되고 있는 HC 기술 개발의 구동력을 살펴보고자 한다.

일본에서는 1999년도부터 환경 부하 저감을 구동력으로 삼아 청정 석탄 기술(CCT; clean coal technology)의 하나로 저품위 석탄의 완전탈회 기술, 즉 HC 제조 기술을 개발하기 시작하였다 [Li 2004]. 일본 석탄 에너지 센터(JCEC; Japan Coal Energy Center)에서는 2007년도에 HC 제조 기술을 CCT의 생애 주기 관점에서 개질화(reforming) 단계 바로 앞에 있는 탈회(deashing) 단계로 분류하였다 [JCOAL 2007]. 여기서 HC 제조 기술 다음과 같은 세 가지 구동력에 바탕을 두고 개발된다: 1) 에너지원 다양화 및 적용 분야 확대, 2) 취급 용이, 3) 산성비/지구온난화 대책으로 오염물질(예: SOX, NOX, 폐기물) 감축. HC는 석탄 화력 발전 기술에 필요한 HC-기반 고효율 연소 기술에 포함되어 2002년부터 2007년까지 6년 동안 기술 개발이 진행되었다. 또한 HC 제조 기술은 저품위탄의 화학적 등급상승을 구동력으로 하여 개발되고 있다 [Akiyama 201107].

중국에서는 HC를 석탄 탄소화(carbonization), 즉 코크스화(coking) 산업에서 필수적인 첨가제(additives) 및 접착제(binders)로 활용하기 위해 연구하고 있다 [Hao 2012]. 이를 위해 중국은 일본 후쿠오카에 소재한 큐슈 대학교와 공동 연구를 진행하고 있다. 이들이 사용한 HC는 일본 큐슈 대학교에서 용

매 1-MN(1-methylnaphthalene)을 통해 OH 추출 방식으로 360℃에서 제조되었다. 이 연구에서 HC는 탄소화 제품의 성능을 향상시킨다는 것이 발견되었다. 이러한 품질 향상은 HC가 제품의 미세공 벽을 두껍게 하고 미세공 구조를 균일화하기 때문이다. 이와 같이 중국에서 HC 제조 기술은 저품위탄의 탄소 물질 활용을 구동력으로 하여 개발될 수 있다.

우리나라에서 HC 제조 기술은 HC를 에너지원으로 사용하여 석탄-화력 발전소의 효율 증대를 통한 고유가 시대의 에너지 안보 확립, 지구온난화 가스 감축 등을 구동력으로 하여 개발되고 있다 [아-김 2008]. 정부 출연 연구소 한국에너지기술연구원(KIER)에서는 청정 에너지 기술의 하나로 HC를 중유 대체용으로 사용하는 HC 기술을 개발하고 있다.

또한, HC를 연료로 직접 사용하는 연료 전지, 즉 DCFC를 위한 HC 기술을 개발하고 있다. 다양한 화석 연료(예: 천연가스, LPG, 디젤유, 메탄올, 에탄올, 가솔린, 석탄, 바이오매스)가 다양한 수소 연료 전지들을 위한 공급원료로 사용될 수 있다. 이들 연료 전지 가운데 고체인 탄소를 원료로 직접 사용하는 DCFC는 연료 선처리 장치가 별도로 필요하지 않는 높은 에너지 밀도를 갖는 전기 생산 시스템이다. 현실적으로, DCFC에 탄소원으로 석탄을 직접 사용하는 경우에 무기질 재가 발생하므로 DCFC는 폐기물 후처리 장치를 추가로 수반해야 하며 시스템 구성이 복잡해진다. 재는 불연성이므로 발열량을 감소시키고, 연소하는 경우에 다양한 성분에서 찌꺼기현상(Clinkering), 용착현상(Slagging), 부착현상(Fouling) 등과 같은 부정적 영향을 준다. 그러나 DCFC에 탄소원으로 무기 HC를 직접 투입하면 무기질 재가 발생하지 않는 DCFC 시스템이 구축될 수 있다. 재가 함유되어 있는 석탄을 탄소원으로 직접 사용하는 DCFC 시스템의 개념도가 Fig.1에 나타난다 [Giddey 2012].

Fig.1 유효 석탄-활용 DCFC 시스템

2. 하이퍼 콜 제조 기술 현황

HC 제조 기술의 개발 현황을 알아보기 위해 우선 HC 제조 공정에서 사용되고 있는 OH 추출 방식과 MI 추출 방식의 특징과 차이점을 비교하면서 논의하고자 한다. 다음에 OH 추출 기술 및 MI 추출 기술 등과 관련하여 나라별 개발 현황을 살펴보고, 마지막으로 HC 활용 현황을 나라별로 소개하려고 한다.

2-1. 하이퍼 콜의 제조 공정

에너지 투입 방식은 크게 표면 가열(예: OH) 방식, 부피 가열(예: 고주파 가열) 방식 등으로 구분된다. 고주파 가열 방식에는 유도(induction) 가열, 유전(dielectric) 가열, MI 가열 등이 있다 [Deshmukh 2005]. HC 제조 공정에서 용매 추출 작용을 촉진하기 위해 에너지가 투입될 필요가 있다. HC 제조 방법으로 용매 추출 기법 가운데 표면 가열 추출법, 부피 가열 추출법 등이 개발되고 있다. 표면 가열 추출법으로는 옴 가열(OH; Ohm heating) 추출법이, 부피 가열 추출법으로는 마이크로웨이브 조사(MI; microwave irradiation) 추출법이 사용될 수 있다.

추출 에너지 투입 방식에 따라, HC 제조 공정은 OH 방식, MI 방식 등으로 구분될 수 있다. 전통적인 OH 방식은 주로 표면 가열을 사용하고, MI 방식은 부피 가열이 특징이다. 이러한 특징이 Fig.2에 비교되어 있다 [박영중 2002].

전통적인 OH 방식에서는 열전도 모드를 통한 물체 내부 가열만 가능하기 때문에 열전도성이 낮고 대규모 용적 물질을 가열할 때에 오랜 시간이 걸린다. 한편, MI 가열 방식에서는 유전체 물질을 가열할 때

에 물체 내부에 침투한 마이크로웨이브(MW; microwave) 전기장 에너지는 쌍극자의 배향 분극 현상을 야기해 분자 마찰에 의한 열 에너지로 변환된다. 이 때문에 MI 가열에서는 분자 마찰을 통한 열로 순간적인 내부 가열이 가능하다. 일반적으로, MI 가열 방식은 청정하고, 에너지 효율이 높으며, 가열 속도가 빨라 처리 시간이 70~80% 단축되고, 가열 장치 규모도 10~20%로 축소시킬 수 있다.

여기서, MW란 스펙트럼 분포에서 원적외선과 라디오파(고주파) 사이에 해당하는 주파수 범위 300MHz~300GHz 또는 파장 범위 1m~1mm 범위를 갖는 분극적(polarized)이고 정합적(coherent)이며 분자 구조를 파괴시키지 않는 낮은 에너지를 갖는 전자기파를 의미한다 [Collins 2002]. 우리나라 전자법에 의하면, MW는 300MHz~300GHz 사이로 규정되고 있고, 무선 통신에 사용되고 있는 비교적 긴 전자기파에 비해 파장이 매우 짧은 전자기파다. 요즘에 MW는 주파수 범위 1~300GHz(파장 30cm~0.1mm)를 갖는 전자기파를 말한다 [오상원 2011]. MW는 물질 내에서 분자 회전만 야기시키고 분자 구조에 영향을 미치지 않는다. 특정 주파수 2,450MHz가 많이 사용되고 있다. 그 이유는 이 주파수는 실험실 반응 용량을 침투할 수 있는 적당한 침투 깊이를 갖고 있고, 이 주파수의 MW를 발생시킬 수 있는 에너지원이 있기 때문이다 [윤영길 2010].

MW 에너지 장(field)은 전기장과 자기장으로 구성되어 있다. 전기장과 물질의 상호작용에서만 MW에 조사된 물질을 내부 가열, 부피 가열시킬 수 있는 에너지를 전달시키고, 자기장과 물질의 상호작용에서는 이러한 가열 현상이 발생하지 않는다.

기존 OH 방식에 비해 MI 가열 방식의 장점은 다음과 같다 [Tahmasebi 2011]: 1) 분자 마찰 메커니즘을 이용하므로 가열 시간이 짧다, 2) 가열 효율이 높아 에너지가 절약된다, 3) 복잡한 기하학적 형태의 피가열체도 내부 가열된다, 4) 피가열체는 선택적으로 가열된다, 5) 물체 내 수분은 균일하게 건조된다, 6) 온도 제어가 쉽다, 7) 배기 가스 및 열기가 없는 친환경적 방법이다.

OH 추출 공정 개념도는 Fig.3에 나타나 있다 [Yoshiie 2012]. 여기서 적용된 공정은 연속식 공정

Fig. 2. OH 및 MI 가열의 비교

Fig. 3. OH 추출 공정 개념도

이고 용매 재활용 단계가 포함되어 있다. 이 공정에서는 원료탄 및 용매 등을 연속적으로 공급하고, 용매 유동식 추출을 사용하고 있다. MI 추출 공정 개념도는 Fig.4에 나타나 있다 [김 2011]. 여기서 적용된 공정은 일회식(batch) 공정이다.

HC 제조 공정은 처음에 전통적인 OH 방식 고온 용매 추출 기술에 바탕을 두고 개발되었다. 추출 온도에 따라, OH 용매 추출 기술은 다음과 같이 두 가지로 구분된다: 1) 고온 조건 추출 기술, 2) 온순(mild) 조건 추출 기술 [최호경 2012]. 고온 조건 기술에서는 원료탄과 용매의 상호작용 조건을 석탄의 열적 이완(즉, 고체상에서 점성상으로 변화)이 발생하는 연화 온도(예: 350~400°C) 이상으로 유지하기 위해 에너지 공급에 OH 방식(예: 세라믹 히터)을 사용한다. 이 기술에서는 고온, 고압 조건을 유지하기 위해 시설 초기투자비가 상승하여 제품 가격 상승 및 투자비 회수 기간 장기화 등이 발생한다. 반면에, 온순 조건 기술에서는 석탄 연화 온도 미만, 즉 350°C 미만에서 추출이 일어난다. 이 기술에서는 저온, 저압 조건을 유지하므로 시설 초기투자비가 낮아진다.

MI 추출 방법에서 HC 추출 수율은 원료탄 특성, 추출에 사용된 용매, 석탄/용매 혼합액의 가열 온도, 가열 유지 시간 등에 크게 의존하고 있다 [김 2011]. 반면에, 재래식 OH 추출 방법에서 HC 추출 수율에 영향을 미치는 변수로 원료탄 특성, 추출 용매, 추출 온도, 반응기 운전 시간, 초기 압력 등을 발견하였다 [박우식 2010].

Fig. 4. MI 추출 공정 개념도

2-2. 옴 히팅 추출 기술

OH 추출 기술에서는 다양한 원료탄 및 용매를 사용하여 다양한 추출 조건(추출 온도, 시간, 압력)에서 얻어진 추출 수율을 기술 성능 지표로 삼아 OH 추출 기술을 혁신하고 있다. 여기서는 OH 추출 기술 국가별 현황을 국외(예: 일본, 중국), 국내 순으로 서술하려 한다.

일본: 1999년 이후 일본에서 OH 추출을 사용한 HC 제조 기술은 꾸준히 개발되어 왔다. 2004년부터 일본에서는 HC 설계 생산량 0.1톤/일 규모의 파일럿 플랜트를 운영하고 있다. HC 제조용 일본 파일럿 규모 플랜트가 Fig.5에 나타나 있다 [Okuyama 200608] [JCOAL 2007]. 이 플랜트는 HC 생산량 0.1톤/일 규모로 설계되어 2004년부터 코베스틸사의 타카사코 작업장에서 가동 중이다 [Yoshiie 2012]. 일본에서 기존에 수행된 주요 OH 추출 기술 개발이 Table 1에 요약되고 있다.

Fig.5 HC 제조용 일본 파일럿 플랜트

Table. 1. 일본에서 수행된 주요 OH 추출 방법 HC 제조 기술 개발

실험	원료	추출 용매 및 추출 조건	특징	목적
2001년도 연구 [Yoshida 2002]	석탄 16종	용매 4종 (200~380℃, 60분)	일회식 용매 고정식 추출	원료탄 유형, 용매 유형, 추출 온도 등이 수율에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험
2003년도 연구 [Okuyama 2004]	석탄 20종	1-MN, 테트라린 (400℃ 미만, 60분)	용매 유동식 추출	원료탄 유형, 추출 온도 등이 수율에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험
2003년도 연구 [Yoshida 2004]	역청탄 3종	비극성 용매 4종 (360℃, 60분)	용매 유동식 추출	극성 용매 첨가제가 수율에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험
2006년도 연구 [Takanohashi 2008]	역청탄 4종, 아역청탄 1종, 갈탄 1종	1-MN (300~420℃, 60분)	용매 유동식 추출	구조 분석, 열 분석을 통해 HC 특성을 파악하기 위한 실험
2007년도 연구 [Zhang 2008]	역청탄 2종, 아역청탄 1종, 갈탄 2종	1-MN, 1-MN/인돌 (360℃, 60분)	용매 고정식 추출	HC 제조 공정에서 보론의 분리 거동을 파악하기 위한 실험
2007년도 연구 [Yoshiie 2012]	역청탄 1종	1-MN (360℃, 60분)	용매 유동식 추출	HC 제조 공정에서 수은 함량을 파악하기 위한 실험

Yoshida 등은 다양한 16가지 원료탄, 추출 용매 4종(테트라린, 1-MN, DMN (dimethylnaphthalene), LCO(light cycle oil)) 등을 사용하였다 [Yoshida 2002]. 투입량은 원료탄 1g, 용매 5g 등이다. 이들은 질소 분위기에서 반응 온도 200~380℃로 60분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 이들이 적용한 일회식 추출 개념도가 Fig.6에 나타나 있다.

실험 결과에 따르면, 무회 건조 기준(daf, dry ash free basis) [Speight 2005]에 따른 HC 수율은 360℃로 60분 동안 모든 원료탄에서 용매 DMN을 쓰는 경우에 24~54%에 도달하였다. 역청탄 Miike 및 용매 LCO 혼합물의 경우, HC 수율은 40%에 도달하였다. 200℃에서 모든 원료탄, 용매에 대하여 수율은 거의 영에 가깝다.

Okuyama 등은 다양한 20가지 원료탄, 추출 용매 2종(1-MN, 테트라린) 등을 사용하였다 [Okuyama 2004]. 원료탄 투입량은 중량비 20w/o 이다. 이들은 질소 분위기에서 반응 온도 400℃ 미만으로 60분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 이들이 적용한 용매 유동식 추출 개념도가 Fig.7에 나타나 있다. 적용된 공정은 다음과 같이 네 단계로 구성되어 있다: 1) 원료탄/용매 슬러리 단계, 2) 추출 단계, 3) 분리 단계, 4) 용매 회수 단계.

Fig. 6. Yoshida 등의 HC 제조 개념도 **Fig. 7.** Yoshida 등의 HC 제조 개념도

Fig. 8. Takanohashi 등의 HC 제조 개념도

실험 결과에 따르면, 모든 원료탄, 용매 1-MN, 추출 온도 360℃, 추출 시간 60분에서 HC 수율은 30.2~72.5%로 계산된다. 석탄의 연화 온도 및 HC 수율의 상관관계와 관련하여, 이들은 연화 온도가 높은 원료탄일수록 수율이 낮아진다는 사실을 발견하였다.

Yoshida 등은 역청탄 3종(Upper Freeport, Enshu, Illinois No.6), 비극성 용매 4종(1-MN, DMN, LCO, CMNO)을 사용하였다 [Yoshida 2004]. 투입량은 원료탄 0.5g 이다. 실험 결과에 따르면, HC 수율은 44.0~80.7%로 나타난다. 예를 들면, 용매 1-MN, LCO등에서 얻어진 HC의 수율은 대부분 50%를 초과한다. 용매 DMN 경우에 용매 LCO에 비해 더 높은 수율(즉 62.3~74.0%)이 얻어지고, 용매 CMNO(crude methylnaphthalene oil) 경우에는 용매 DMN에 비해 더 높은 수율(즉 74.6~80.7%)이 얻어진다. 이들은 석탄-유래 용매가 사용되는 경우에 더 높은 수율이 얻어진다는 것을 발견하였다. 비극성 용매에 극성 용매 첨가제를 소량 혼합한 경우에, 첨가제 양이 증가하면 수율은 선형적으로 증가하였다.

Takanohashi 등은 역청탄 4종(Oakycreek, Gregory, Illinois No.6, Warkworth), 아역청탄 1종(Pasir), 갈탄 1종(Mulia)과 같은 다양한 등급의 6가지 원료를 사용하였다 [Takanohashi 2008]. 이들은 추출 용매 1-MN을 사용하여 질소 분위기에서 반응 온도 300~420℃로 60분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 이들이 적용한 용매 유동식 OH 추출 방식 HC 제조 개념도가 Fig 8에 나타나 있다.

실험 결과에 따르면, HC 수율은 18.0~66.7%로 분포되어 있고, HC에서 회 함유량은 0.03~1.00w/o 범위로 나타난다. 예를 들면, 추출 온도 조건 360℃로

역청탄 3종에서 얻어진 HC의 수율은 60%를 초과하고 있지만, 여타 원료탄에서 수율은 40%를 도달하지 못하고 있다.

Zhang 등은 역청탄 2종(Goonyella, Illinois No.6), 아역청탄 1종(Wyodak-Anderson), 갈탄 2종(Beulah-Zap, Yallourn)을 원료탄으로 사용하고 용매로 단일 비극성 용매 1-MN, 혼합 용매(1-MN, 극성 용매 인돌 20w/o의 혼합)를 사용하였다 [Zhang 2008]. 이들은 질소 분위기에서 추출 온도 360℃로 60분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 투입량은 원료탄 2~3g, 용매 20~25g 이다. 실험 결과에 따르면, HC 수율은 1-MN 용매의 경우에 24.7~56.4%로, 혼합 용매의 경우에 21.0~70.3%로 나타난다. 예를 들어, 역청탄 2종에서 얻어진 HC 수율은 54%를 초과하고 있지만, 여타 원료탄에서 수율은 29%를 도달하지 못하고 있다.

Yoshiie 등은 역청탄 1종(Illinois No.6)을 원료탄으로 사용하고 용매로 단일 비극성 용매 1-MN을 사용하였다 [Yoshiie 2012]. 이들은 질소 분위기에서 추출 온도 360℃로 60분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 연속식 공정에서 투입량은 원료탄 2.54, 2.97kg/h 등이고, 용매 12.9, 29.7 kg/h 등이다. 실험 결과에 따르면, HC 수율은 33%, 56% 등으로 계산되었다.

중국: 중국에서는 OH 추출을 사용한 HC 제조 기술을 최근에 개발하고 있다. 중국에서 기존에 수행된 주요 OH 추출 기술 개발이 Table 2에 요약되고 있다.

Wang 등은 갈탄 1종(Xianfeng)을 원료탄으로 사용하고 용매로 단일 용매 및 혼합 용매를 각각 사용하였다 [Wang 2011]. 단일 용매로는 메탄올(M), 톨루엔(T), THN(tetralin), THF(tetrahydrofuran) 등이, 혼합 용매로는 T/M의 세 가지 부피비(즉, T/M=1, 3, 9)가 사용된다. 투입량은 원료탄 30.0g, 용매 300mL 등이다. 이들은 질소 분위기에서 추출 온도 300℃로 180분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 실험 결과에 따르면, 일회식 HC 수율은 10.2~21.3%로 계산되었다. 게다가 이들은 속슬렛 추출 방법(SE; Soxhlet extraction)을 사용하여 원료탄 및 각 잔류탄들을 추출하였다. 추출 온도 300℃로 용매 THF를 사용하는

Table. 2. 중국에서 수행된 주요 OH 추출 방법 HC 제조 기술 개발

실험	원탄	추출 용매 및 추출 조건	특징	목적
2010년도 연구 [Wang 2011]	갈탄 1종	용매 5종 (300℃ 또는 360℃, 180분)	일회식 오토클레이브 용매 고정식 추출	추출 용매가 HC 수율에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험
2012년도 연구 [Shui 2012]	아역청탄 1종	용매 9종 (300~380℃, 60분)	용매 유동식 추출	추출 온도, 추출 용매 등이 HC 수율에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험

SE 경우에 원료탄에서 HC 수율 8.93%, 각 잔류탄에서 2.26~5.84% 등이 얻어졌다. 반면에, 추출 온도 380℃로 혼합 용매 T/M=3를 사용하는 일회식 경우에 HC 수율은 28.5%, 용매 THF를 사용하는 SE 경우에 HC 수율은 4.66%로 계산되었다. 추출 온도 증가는 일회식 경우에 수율을 15.7%에서 28.5%로 증가시켰다.

Shui 등은 아역청탄 1종(Shenfu)을 원료탄으로 사용하고 용매로 단일 용매 및 혼합 용매를 각각 사용하였다 [Shui 2012]. 단일 용매로는 1-MN, QN(quinoline), CMNO 등이 사용된다. 혼합 용매는 1-MN 또는 CMNO 등에 20v/o 극성 용매 QN, M(메탄올), NMP(N-methyl-2-pyrrolidinone) 등을 각각 첨가하여 만든다. 그 결과, 1-MN의 혼합 용매로는 1-MN/QN, 1-MN/M, 1-MN/NMP 등이, CMNO 혼합 용매로는 CMNO/QN, CMNO/M, CMNO/NMP 등이 사용된다. 투입량은 원료탄 0.2g이다. 이들은 질소 분위기에서 추출 온도 300~380℃로 60분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 이 용매 유동식 추출 개념도가 Fig.9에 나타나 있다.

실험 결과에 따르면, 비극성 단일 용매 1-MN을 사용하는 경우에 추출 온도 300, 320, 340, 360, 380℃

가운데 최대 HC 수율은 360℃에서 56%로 계산되었다. 단일 용매와 추출 온도 360℃인 경우에 HC 수율은 1-MN에서 56%, QN에서 42%, CMNO에서 66%로 계산되었다. 1-MN의 혼합 용매와 추출 온도 360℃인 경우에 HC 수율은 1-MN/QN에서 48%, 1-MN/M에서 65%, 1-MN/NMP에서 75% 등이, CMNO 혼합 용매와 추출 온도 360℃인 경우에 HC 수율은 CMNO/QN에서 64%, CMNO/M에서 49%, CMNO/NMP에서 65%로 얻어졌다.

우리나라: 1995년부터 KIER에서는 HC 제조를 위한 기초 연구를 수행하였고, 2006년부터 HC 제조 기술을 국산화하려는 목적으로 연구 사업을 수행하고 있다. KIER는 HC 제조 방법의 하나인 OH 추출법을 통해 용매 추출을 하기 위해 오토클레이브(autoclave) 시설을 설치하여 실험을 수행하면서 HC 제조 기술 및 활용 기술을 연구하고 있다. OH 추출 제조 기술은 질소 분위기에서 고온 고압 조건에서 개발되었다. 2008년에 KIER는 HC 제조용 파일럿 플랜트(50kg/일)의 개념 설계를 수행하였다. Fig.10에 그 파일럿 플랜트의 개념도가 나타난다. 우리나라에서 기존에 수행된 주요 OH 추출 기술 개발이 Table 3에 요약되었다.

Fig. 9. Shui 등의 HC 제조 개념도 **Fig. 10.** HC 제조용 KIER 파일럿 플랜트의 개념도

Table. 3. 우리나라에서 수행된 주요 OH 추출 방법 HC 제조 기술 개발

실험	원료	추출 용매 및 추출 조건	특징	목적
2006년도 연구 [Kim 2008]	역청탄 1종, 아역청탄 2종	용매 1종 NMP (200~430℃, 30~120분)	일회식 오토클레이브 용매 고정식	추출 온도, 초기 적용 압력, 추출 시간 등이 추출 수율에 주는 영향을 파악하기 위한 실험
2007년도 연구 [이-김-정 2008]	원료탄 3종	용매 3종 (200~430℃, 60분)	일회식 오토클레이브 용매 고정식	추출 용매, 추출 운전 모드(무교반, 교반, 초음파) 등이 HC 수율/회합량에 주는 영향 파악
2008년도 연구 [김기홍 2010]	원료탄 7종	용매 6종 (180~370℃, 3일)	속슬렛 추출 용매 유동식	다양한 원료탄과 다양한 용매 사이에 일어나는 상호작용을 파악하기 위한 실험
2010년도 연구 [박우식 2010]	원료탄 3종	NMP, 1-MN (200~430℃, 30~120분)	일회식 오토클레이브 용매 고정식	원료탄 특성, 추출 용매, 추출 온도, 반응기 운전 시간, 초기 압력 등이 추출 수율에 주는 영향을 파악하기 위한 실험

Fig. 11. 김상도 등의 HC 제조 개념도

김상도 등에서는 역청탄 1종(선화), 아역청탄 2종(키테코, 로토 사우스) 등을 원료탄으로 사용하고 용매로 극성 단일 유기 용매 NMP를 사용하였다 [Kim 2008]. 더욱이 추출된 HC 및 잔류탄의 분석을 통해 추출 공정을 통한 원료탄의 물리적 화학적 변화를 파악하였다. 초기 적용 압력은 1~20bar, 투입량은 원료 20g, 용매 200g 등이다. 이들은 질소 분위기에서 추출 온도 200~430℃로 30~120분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 이들이 적용한 용매 고정식 추출 개념도가 Fig.11에 나타나 있다.

실험 결과에 따르면, 추출 시간 60분, 추출 온도 370/400/430℃인 경우에 daf-기반 HC 수율은 49.22~87.97%로 계산되었고, HC에서 회 함유량은 0.28~1.25w/o 범위로 나타난다. 모든 원료탄과 관련하여, 회 함유량을 내림차순으로 나열하면 잔류탄, 원료탄, HC 순이다. 예를 들어, 로토 사우스 원료탄과 추출 온도 370℃인 경우에 회 함유량은 잔류탄(예:

9.69w/o)이 가장 크고 원료탄(예: 5.15w/o)이 그 가운데이며 HC(예: 0.51w/o)가 가장 적다. 모든 원료탄과 관련하여, 탄화수소 함유량(w/o), 발열량(kcal/kg) 등은 원료탄에 비해 HC에서 모두 증가하였다.

이시훈 등에서는 역청탄 1종(선화), 아역청탄 2종(키테코, 로토 사우스) 등을 원료탄으로 사용하고 용매로 극성 용매 NMP, 비극성 용매 1-MN 및 LCO 등을 사용하였다 [이-김-정 2008]. 초기 적용 압력은 0.1MPa, 투입량은 원료 20g, 용매 200g 등이다. 이들은 질소 분위기에서 추출 온도 200~430℃로 60분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 실험 결과에 따르면, HC 수율은 내림차순으로 NMP, LCO, 1-MN 순이다. 용매 NMP 경우에는 HC 수율은 60% 이상으로 계산되었다. 초음파 모드에서는 교반 모드 또는 무교반 모드에 비해 수율이 15~20% 증가하였다.

김기홍 등은 역청탄 6종, 아역청탄 1종 등을 원료탄으로 사용하고 용매로 THF, DMF, NMP, DMS(dimethylsulfoxide), EDA(ethylenediamine), PRD(pyridine) 등을 사용하였다 [김기홍 2010]. 이들은 질소 분위기에서 용매별 설정 추출 온도로 3일 동안 OH 속슬렛 추출 방식을 사용하여 HC를 제조하였다. 용매별 설정 추출 온도는 NMP 370℃, DMS 360℃, DMF 310℃, EDA 260℃, PRD 250℃, THF 180℃ 등이다. 투입량은 원료탄 3g, 용매 200mL 이다. 실험 결과에 따르면, 모든 원료탄에 대한 HC 평균 수율은 NMP 경우에 19.7%, DMS 11.7%, DMF 11.7%, EDA 26.0%, PRD 14.9%, THF 9.2% 등으

로 계산되었다. 이들은 다중 회귀 분석을 통해 석탄의 C, H, O 함유량, 용매의 전자공여수-전자수여수, 극성력 등이 HC 수율에 양의 영향을, 용매의 분산력, 수소결합력 등이 HC 수율에 음의 영향을 주는 것을 발견하였다.

박우식은 역청탄 1종, 아역청탄 1종, 갈탄 1종 등을 원료탄으로 사용하고 용매로 극성 용매 NMP, 비극성 용매 1-MN 등을 사용하였다 [박우식 2010]. 투입량은 원탄 20g, 용매 200g 등이다. 이들은 질소 분위기에서 추출 온도 200~430℃로 30~120분 동안 추출하여 HC를 제조하였다. 실험 결과에 따르면, HC 수율은 내림차순으로 NMP, 1-MN 순이다. 용매 1-MN 경우에는 HC 수율은 최대 37%로 계산되었다. 용매 NMP 경우에는 최대 HC 수율은 70~80% 사이로 계산되었다.

2-3. 마이크로웨이브 조사 추출 기술

석탄 처리와 관련하여, MI 처리 기술은 석탄 건조 공정, 석탄 선가열 공정, 석탄 추출 공정 등에서 사용되고 있다.

석탄 건조는 저품위탄의 발열량 제고 및 운송 용이성 등을 위해 필요한 공정이므로, 석탄 건조 기술에는 다양한 건조 방법들(예: 유동층 방법, 압축공기 방법, 과열 수증기 방법)이 개발되어 있다 [Pikon 2006]. 그 가운데는 MI 건조 방법, MI-유동층 결합 건조 방법도 개발되고 있다. 중국에서는 MI 건조 방법을 저품위탄 3종(예: 선화6호, 선화5호, 인도네시아 갈탄)에 적용한 경우 과파미터들(예: 석탄 입자 크기, MW 출력 레벨, 석탄 샘플 무게, 석탄 재 함량, 석탄 유형)이 건조율에 끼치는 영향을 실험하였다 [Tahmasebi 201110]. 이들은 실험을 통해 석탄 건조율에 입자 크기 및 MW 출력은 양의 영향을, 샘플 무게는 음의 영향을 준다는 것을 발견하였다.

석탄 선-가열은 분쇄 단계에서 석탄 분쇄성(grindability)을 향상시키기 위해 필요한 공정이다. 영국에서는 다섯 가지 석탄들이 0.5초 동안 다양한 출력(즉 3~15kW)의 MI 가열을 받은 경우 석탄 성질(예: 함수율, 연료비, 암석학적 특성, 고유 반응도) 변화를 연구하였다 [Lester 2004]. 이들은 실험을 통해 분쇄성은 증가하고 함수율 변화 및 연료비(즉, 고정

탄소/휘발물질 비율) 변화는 미미하며 연소 온도와 정점 온도는 모두 증가한다는 것을 발견하였다. 즉, MI 선-가열을 경험한 석탄은 덜 활성적으로 변화되었다.

석탄 추출과 관련하여, MI 추출 연구에서는 다양한 원료탄 및 용매를 사용하여 다양한 추출 조건(예: MI 유지 시간, MI 출력)에서 얻어진 HC 추출 수율을 기술 성능 지표로 삼아 MI 추출 기술을 탐색하고 있다. 여기서는 MI 추출 기술 국가별 현황을 국외(예: 터키, 중국), 국내 순으로 살펴보기로 한다. 특히, 이란에서는 HC 추출 대신에 UCC 제조와 관련하여, 산/알칼리 침출 단계에 앞서 적용될 수 있는 선-가열 단계 MI 기술을 최근에 개발하고 있다 [Jorjani 2011].

터키 기술 현황: 최근 터키에서는 HC를 제조하기 위해 삼성에서 제조된 800W급 MW 오븐을 개조하여 MI 추출 방법을 사용하였다 [Sonmez 2011]. 이들은 터키산 석탄 3종(Cayirhan, Soma, Tuncbilek)을 원료탄으로 사용하고 용매로 단일 용매 NMP, 혼합 용매 NMP/EDA, 혼합 용매 NMP/tetralin 등을 사용하였다. 이들은 가열 방식 효과를 파악하기 위해 MI 및 OH 추출 실험을 상압 공기 분위기에서 수행하였다. MI 추출 실험에서 용매/석탄-비율은 15:1(즉, 용매 60mL 및 원료탄 4g), 10:1(즉, 용매 40mL 및 원료탄 4g), 5:1(즉, 용매 20mL 및 원료탄 4g) 등으로 선정되었다. 반면에, 재래식 OH 추출 실험에서는 용매/석탄-비율을 18:1(즉, 용매 72mL 및 원료탄 4g)로 선정하였다. MI 추출 실험에서 원료탄과 용매의 혼합물은 NMP 및 NMP/tetralin 사용시 약 200℃로, NMP/EDA 사용시 약 180℃로 각각 가열되었다. 재래식 OH 추출 실험에서 혼합물은 NMP, NMP/tetralin, NMP/EDA 사용시 202℃, 200℃, 182℃로 각각 가열되었다. 실험 결과에 따르면, 단일 극성 용매 NMP를 사용하는 경우에 HC 수율은 13.2~25.6%로 계산되었다. 혼합 용매인 경우에 HC 수율은 NMP/EDA에서 14.1~33.8%, NMP/tetralin에서 13.0~24.3%로 계산되었다.

중국 기술 현황: 2008년도에 Chen 등은 MI 추출 방식으로 HC를 제조하기 위해 중국에서 제조된

1000W급 MW 오븐 MDS-6을 사용하였다. 이들은 원료탄으로 아역청탄 1종(Shenfu)을, 극성 용매로 아세톤을 사용하였다 [Chen 2009]. 투입량은 석탄 4g, 용매 40mL 등이다. 이들은 추출 온도 40~120°C에서 10~60분 동안 MI 추출 방식으로 HC를 제조하였다. 실험 결과에 따르면, MI 추출 방식에서 15분 추출 시간 동안에 추출 온도 40~120°C 가운데 최대 HC 수율은 100°C에서 7.85%로 계산되었다. 반면에, 속슬렛 방식에서 480분 추출 시간 동안에 HC 수율은 100°C에서 5.42%로 얻어졌다. 따라서 MI 방식에서는 속슬렛 방식에 비해 HC 추출 수율이 매우 짧은 추출 시간 동안에 높아졌다.

우리나라: 최근에 한밭대학교에서는 MI 추출 기술을 개발하고 있다 [김 2011]. 원료탄으로 역청탄 베라우(berau) [이종민 2011], 극성 용매로 NMP가 사용되었다. 투입량은 석탄/용매가 각각 5g/80mL, 10g/80mL, 15g/80mL 등이다.

MI 추출 실험 절차는 다음과 같다. 1) 석탄과 용매를 삼구 둥근 플라스크에 넣어 혼합 후 CEM 사에서 제조된 MARS5 마이크로웨이브 반응기에 결합시킨다, 2) 추출 반응에서 발생한 용매 증기를 유리 냉각기로 응축시킨다. 냉각기의 2차측 온도는 -10°C로 유지한다, 3) MW 반응기는 다음과 같이 설정한다: 3분 동안 온도 상승, 각각 5/10/15분 동안 온도 유지, 5분 동안 냉각, 대기압에서 온도는 210°C로 설정하고 MW 오븐 파워는 1600W로 유지한다, 4) 추출 반응 후에 잔류탄과 추출탄으로 분리하기 위해 공극 크기 5μm 필터를 사용하여 필터링 한다, 5) 필터링 후에 분리된 잔류탄과 추출탄을 진공 건조기를 사용하여 180°C에서 30시간 동안 건조시킨다. MI 추출 실험 결과에 따르면, 상압 조건에서 원료탄 10g, 가열 유지 시간 15분 동안에 HC 추출 수율은 3회 반복에서 10~25%사이의 값을 보이고 있다.

2-4. 하이퍼 콜의 활용 현황

HC는 여러 산업 부문들(예: 발전 부문, 코크스 부문, 연료 전지 부문)에서 활용되고 있다. 예컨대, 일본에서는 발전 부문에서 가스 터빈 발전의 에너지원으로 HC를 직접 연소시키는 국가 프로젝트 [JCOAL

2007]를 진행하고 있고, 코크스 부문에서 HC를 활용하는 연구 [Koyano 2010] [Takanohashi 2011]를 진행 중이다. 중국에서는 HC를 코크스 제조 부문에서 접착 물질로 활용하는 연구를 진행 중이다[Hao 2012].

우리나라에서는 발전 부문에서 HC를 중유 대체용 에너지원으로 활용하기 위해 KIER가 개발하고 있다 [이시훈 201012]. 또한, 발전 부문에서 HC를 DCFC의 투입 원료로 사용하기 위한 연구가 한밭대학교 [김 2011], 부산대학교 [Kim 2012], KIER [최호경 2010] 등에서 진행되고 있다. 여기서는 일본의 가스 터빈 발전 활용 현황, 우리나라의 DCFC 활용 사례를 간략하게 소개하고자 한다.

일본: 일본에서는 제조된 HC를 가스 터빈 발전소의 직접 화력 에너지원으로 사용하려는 계획을 수립하였다. 이러한 발전용 석탄은 일본이 설립한 인도네시아 현지 제조 공장에서 추출된 HC, 즉 고품위탄을 수입하고 남은 잔류탄은 인도네시아 현지에 있는 발전소에서 발전용으로 투입한다는 전략을 고려하고 있다 [이-김 2008]. Fig.12에서 HC는 가스 터빈 발전의 공급원료로 쓰인다 [Saito 2003].

HC는 가스 터빈의 공급원료로 투입되어 48% 순 효율로 전기를 생산하고 이산화탄소 배출량 20% 저감 효과를 주는 것으로 평가되고 있다. 회수되는 나머지 잔류탄은 재래식 석탄 발전소의 증기생산용 연료로 투입되어 전기를 생산한다는 개념이다. 일본에서 제안한 HC 제조 공정에서는 고온(360°C) 고압(10bar) 조건에서 용매로 극성 유기 용매 NMP, 비극성 유기 용매 LCO(Light Cycle Oil), 1-MN(1-methylnaphthalene) 등을 사용하고 있다. 일

Fig. 12. 가스 터빈 발전용 연료 HC

Fig. 13. HC-활용 가스 터빈 발전소 개념도

본은 다음과 같은 4단계 공정법을 제안하였다: 제 1 단계) 혼합 공정에서는 저등급탄과 용매를 혼합하여 혼합 슬러리를 만든다, 제 2단계) 추출 공정에서는 이 슬러리에서부터 승온을 통해 탄소 성분을 추출한다, 제 3단계) 분리/건조 공정에서는 고체/액체 혼합물을 고-액 분리 과정을 통해 고체 상태로 있는 잔류탄은 하부에 침전시키고, 완전 용해 액체 상태로 있는 추출탄은 건조시킨다, 제 4단계) 회수 공정에서는 사용된 다량의 용매를 회수한다. Fig.13에 HC-활용 가스 터빈 발전소 개념도가 나타난다 [JCOAL 2007].

우리나라: DCFC란 고체 탄소를 연료로 직접 사용하여 탄소 연료의 화학 에너지를 전기화학적 반응을 통해 직접 전기 에너지로 전환시키는 발전 시스템이다. 이러한 DCFC는 고효율/정정 전기 생산 시스템의 하나로 알려져 있다 [최호경 2010]. 한밭대학교에서는 역청탄에서 제조된 HC를 직접 탄소원으로 사용하는 DCFC를 제작하고, 전지의 산화 특성을 파악하고 있다. 이들은 용융 탄산염형 연료 전지 재료를 사용하여 코인형 DCFC를 제작하였다. 혼합물(즉, HC 2g, 탄산염 2g)이 채워진 알루미늄 카트리지를 연료극에 공급하는 방식으로 연료가 공급되었다. 이들은 이러한 DCFC에서 전지(cell) 성능을 관찰하여 산화 특성을 고찰하였다.

최근에, 부산대학교에서는 DCFC의 연료로 HC를 활용하는 타당성을 실험을 통해 연구하였다 [Kim 2012]. 이들은 원통형 고체 산화물 전해질 DCFC 단

일 전지를 갖는 DCFC 제작하였다. 여기서 탄소원으로 HC 분말 연료가 기공형 anode 전극에 연속적으로 공급되었다. 이들은 다양한 작동 온도에서 전지 전압을 측정하여 DCFC 전지 성능을 파악하였다.

전기화학적 방법(예: 산, 열, 플라즈마)을 통해 HC 탄소의 표면을 적절하게 처리하는 경우에, 표면의 산소 기능기, 기공 분포, 입자 크기 등이 제어되고, HC 탄소의 전기화학적 반응 특성이 개선될 수 있다. KIER에서는 DCFC 연료인 탄소의 공급원료로 HC를 활용하기 위해 향후 개발이 필요한 기술 분야를 다음과 같이 제안하였다: 1) HC 물리화학적 표면 특성 분석 기술, 2) 표면 특성 개선 기술 [최호경 2010].

3. 결 론

용매 추출에 기반을 둔 저품위탄 등급상승 기술과 관련하여, 유효 탄소 성분 추출 접근법인 하이퍼 쿨(HC)의 제조 공정 기술은, 추출 에너지 투입 방식에 따라, 옴 히팅(OH) 추출 방식 및 마이크로웨이브 조사(MI) 추출 방식으로 분류될 수 있다. OH 추출 기술에서는 다양한 추출 조건(추출 온도, 시간, 압력)에서 얻어진 HC 추출 수율을, MI 추출 기술에서는 다양한 추출 조건(예: MI 유지 시간, MI 출력)에서 얻어진 수율을 기술 성능의 주요 지표로 삼아 각 추출 기술을 혁신하고 있다. 본 연구에서는 HC 제조 기술의 개발 현황을 파악하기 위해 OH 추출 기술, MI 추출 기술의 특징과 차이점이 비교를 통해 논의되었다. 다음에 OH 추출 기술, MI 추출 기술과 관련하여 각국별 개발 현황을 살펴보고, 마지막으로 HC 활용 현황을 각국별로 소개하였다.

이들 추출 기술의 개발 현황을 살펴본 결과, HC 제조에서 MI 추출 방식의 장점을 살린 추출 공정 기술이 매우 경제적이고 대규모 제조에 적합한 것으로 파악되었다. 향후에는 이 추출 방식을 포함하는 파일럿 규모 공정, 더 나아가 상업용 규모 제조 공정 개발이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술정보연구원(KISTI)이 교육

과학기술부 과학기술진흥기금으로 수행하는 「2011 ReSEAT 프로그램」에 의해 일부분 수행되었습니다. 또한, 본 연구는 교육과학기술부가 지원하는 연구재단 일반연구자사업(2011-0009748)으로 일부분 수행되었습니다.

참고문헌

- [Giddey 2012] S Giddey *et al.* (2012): A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 360-399, 2012.
- [Cao 2007] D Cao *et al.* (2007): Direct carbon fuel cell - Fundamentals and recent developments. *Journal of Power Sources* 167, 250-257, 2007.
- [Topper 2010] J Topper (2010): International perspective on sustainable use of low rank coals. IEA Clean Coal Centre (www.iea-coal.org.uk), *International Symposium on Low Rank Coal*, Melbourne, 26-30 Apr 2010.
- [Jorjani 2011] E Jorjani *et al.* (2011): Ultra clean coal production by microwave irradiation pretreatment and sequential leaching with HF followed by HNO₃. *Fuel Processing Technology* 92(10), 1898-1904, Oct 2011.
- [김 2011] 김성호 (2011): 직접탄소연료전지(DCFC)용 초청정석탄의 제조. 연구 보고서, (주)시스템아지엔이, SYS-TR-2011-08, 대전, 2011년 7월.
- [JCOAL 2007] JCOAL (2007): Clean coal technologies in Japan - Technology Innovation in the Coal Industry. JCOAL (Japan Coal Energy Center), Jan 2007.
- [Li 2004] C Li(이춘계) (2004): Studies on Thermal Extraction with Organic Solvent for Ashless Coal Production. NEDO.
- [Akiyama 201107] K Akiyama (201107): Study on Development of Ecological and Highly Efficient Combustion Technology for Upgraded Brown Coal (UBC). Thesis, Nagoya University, Japan, Jul 2011.
- [Hao 2012] LF Hao *et al.* (2012): Modification performance of Hypercoal as an additive on co-carbonization of coal, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Volume 40, Issue 9, pp.1025-1030, Sep 2012.
- [이·김 2008] 이시훈, 김상도 (2008): 저등급 석탄으로부터 초청정석탄 제조 기술. *Korean Chemical Engineering Research* 46(3), 443-450, Jun 2008.
- [Deshmukh 2005] YV Deshmukh (2005): Industrial Heating - Principles, Techniques, Materials, Applications, and Design. CRC Press, 2005.
- [박영중 2002] 박영중 (2002): 석탄회로부터 마이크로와 열원을 이용한 고순도 알루미늄 분체의 합성. 석사 학위 논문, 부산대학교, 2002.
- [Collins 2002] MJ Collins (2002): Ch.1 Introduction to microwave chemistry. pp.11-27, in B Hayes(ed): *Microwave Synthesis - Chemistry at the Speed of Light*, 2002.
- [오상원 2011] 오상원 (2011): 마이크로와 처리에 의한 소각 부산물의 중금속 거동 및 특성 변화. 석사학위 논문, 건국대학교, 2011.
- [윤영길 2010] 윤영길 (2010): 석탄회로부터 체올라이트 4A의 마이크로와 합성. 석사 학위 논문, 충남대학교, 2010.
- [Tahmasebi 201110] A Tahmasebi *et al.* (201110): Experimental study on microwave drying of Chinese and Indonesian low-rank coals. *Fuel Processing Technology* 92(10), 1821-1829, Oct 2011.
- [Yoshiie 2012] R Yoshiie *et al.* (2012): Mercury separation from fuel constituents in an ash-free coal manufacturing process. *Fuel* 102, 26-31, Dec 2012.
- [최호경 2012] 최호경 외 (2012): 무회분 석탄 생산을 위한 온순조건 용매추출 공정의 경제성 분석. *Korean Chemical Engineering Research(=화학공학)* 50(3), 449-454, 2012.
- [박우식 2010] 박우식 (2010): 초청정 석탄의 제조와 TGA에 의한 연소특성 해석. 석사 학위 논문, 한양 대학교, 2010년 8월.
- [Okuyama 200608] N Okuyama *et al.* (200608): Development of a Hyper-coal Process to Produce Ash-free Coal. *神戸製鋼技報(신회제강기보)* 56(2), 15-22, Aug 2006 (In Japanese).
- [Yoshida 2002] T Yoshida *et al.* (2002): The effect of extraction condition on HyperCoal production (1) - under room-temperature. *Fuel* 81, 1463-1469, Jul 2002.
- [Okuyama 2004] N Okuyama *et al.* (2004): Hyper-coal process to produce the ash-free coal. *Fuel Processing Technology* 85(8-10), 947-967, Jul 2004.
- [Yoshida 2004] T Yoshida *et al.* (2004): Effect of extraction condition on hypercoal production (2) - effect of polar solvents under hot filtration. *Fuel Processing Technology*, Vol.86, pp.61-72, 2004.
- [Takanohashi 2008] T Takanohashi *et al.* (2008):

- Characterisation of HyperCoals from coals of various ranks. *Fuel* 87(4-5), 592-598, Apr 2008.
25. [Zhang 2008] L Zhang *et al.* (2008): Partitioning of Boron during the Generation of Ultraclean Fuel (HyperCoal) by Solvent Extraction of Coal. *Energy & Fuels* 22, 1183-1190, 2008.
 26. [Speight 2005] JG Speight (2005): Ch.1 Coal Analysis, in *Handbook of Coal Analysis*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
 27. [Wang 2011] Wang (2011): High temperature thermal extraction of xianfeng lignite and FT-IR characterization of its extracts and residues.
 28. [Shui 2012] H Shui *et al.* (2012): Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents. *Fuel*, in Press, uncorrected Proof, available online 21 Nov 2012.
 29. [Kim 2008] Sang Do Kim *et al.* (2008): Production of low ash coal by thermal extraction with N-methyl-2-pyrrolidinone. *Korean J. Chem. Eng.* 25(4), 2008, pp. 758-763.
 30. [이-김-정 2008] 이시훈, 김상도, 정순관, 임영준, 김대훈, 우광재 (2008): 저등급 석탄으로부터 초청정석탄의 추출과 초음파의 영향. *Korean Chemical Engineering Research* 46(3), 555-560, Jun 2008.
 31. [김기홍 2010] 김기홍, 조희찬, 이시훈 (2010): 석탄 용매 추출법의 석탄과 용매 간 상호작용 및 영향 인자 연구. *한국 지구 시스템 공학회지*, Vol.47, No.2, pp.133-138, 2010.
 32. [Pikon 2006] J Pikon and AS Mujumdar (2006): Ch.43 Drying of coal. pp.1015-1038, in A Mujumdar (ed): *Handbook of Industrial Drying*, 3rd Ed, CRC Press, 2006.
 33. [Lester 2004] E Lester and S Kingman (2004): The effect of microwave pre-heating on five different coals. *Fuel* 83(14-15), 1941-1947, Oct 2004.
 34. [Sonmez 2011] O Sonmez and ES Giray (2011): Producing ashless coal extracts by microwave irradiation. *Fuel* 90(6), 2125-2131, 2011.
 35. [Chen 2009] H Chen *et al.* (2009): Microwave-assisted extraction of Shenfu coal and its macromolecule structure. *Mining Science and Technology(China)* 19(1), 19-24, Jan 2009.
 36. [이충민 2011] 이충민 (2011): Private communication. 전력 연구원, 2011년 5월.
 37. [Koyano 2010] K Koyano *et al.* (2010): Addition Effect of Model Compounds of Coal Extract on Coke Strength, *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan(=Tetsu to hagane)* v.96 no.5, pp.224-229, 2010 (In Japanese).
 38. [Takanohashi 2011] T Takanohashi *et al.* (2011): Effect of Coal Rank on Coking Property of HyperCoal Blends. *Journal of the Japan Institute of Energy* 90(9), 853-858, 2011 (In Japanese).
 39. [이시훈 201012] 이시훈 외 (201012): 초청정 연료 생산 및 활용기술 개발. KIER 보고서, KIER-B02416, 2010년 12월.
 40. [Kim 2012] JP Kim *et al.* (2012): Feasibility of using ash-free coal in a solid-oxide-electrolyte direct carbon fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, Issue 15, pp.11401-11408, Aug 2012.
 41. [최호경 2010] 최호경 외 (2010): 초청정 석탄의 석탄 연료 전지 응용 기술. 제40회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집(2010년도 춘계학술대회), pp.379-382, 2010.
 42. [Saito 2003] I Saito (2003): Current status and perspective of research and development on coal utilization technology in Japan. *20th International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, Sep 15-19, 2003.