

## 석탄 내 수분 제거를 위한 CO<sub>2</sub> 흡착 효과에 대한 연구

이승택 · 김학덕 · 송주현<sup>†</sup>

부산대학교 기계공학부

## Characterization of CO<sub>2</sub> Adsorption Process for a Water Removal from Coal

SEUNGTAEK LEE, HAKDEOK KIM, JUHUN SONG<sup>†</sup>

School of Mechanical Engineering, Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
jxs704@pusan.ac.kr

Received 8 January, 2024

Revised 6 March, 2024

Accepted 4 April, 2024

**Abstract >>** In this study, the extent of water removal in the high-moisture coal was measured. The simplified adsorption model was developed to predict the extent of water removal. The water removal was observed to increase up to 25% at saturation condition of 25°C. The modeling work shows that adsorption contributes the water removal only by 3%, whereas other factors such as CO<sub>2</sub> solubility and wettability would be responsible for the water removal.

**Key words :** Water removal(수분 제거), High moisture coal(고수분탄), CO<sub>2</sub> adsorption process(CO<sub>2</sub> 흡착), Solubility(용해도), Wettability(젖음성)

### Nomenclature

$\alpha$ : Fraction of adsorption contribution.

$P$ : Pressure (MPa).

$\eta_{\text{max}}$ : Maximum amount of adsorbed phase (mmol/g).

$\rho_{a,\text{max}}$ : Maximum density of adsorbed phase ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$\rho_g$ : Density of surrounding gas calculated by Refprop program ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$k_1$ : Adsorption rate constant (1/MPa).

$k_2$ : Absorption rate constant (1/MPa).

$E$ : Activation energy for adsorption (kJ/mol).

$A$ : Frequency factor for adsorption (1/MPa).

$R_u$ : Universal gas constant (kJ/mol-K).

$T$ : Temperature (K).

e: Effective.

o: Raw.

g: Gas.

a: Adsorbed.

### 1. 서론

석탄 내 수분을 제거하기 위한 공정으로는 열풍 건조 방식이 있으나, 수분의 큰 잠열로 인해 많은 전력이 소모된다. 따라서 액상 이산화탄소(liquid car-

bon dioxide, LCO<sub>2</sub>)를 이용한 석탄 건조 방식에 대한 연구가 진행되어 왔다<sup>1,2)</sup>. 물론 이러한 연구는 CO<sub>2</sub>를 이용하여 석탄 표면으로부터 메탄(CH<sub>4</sub>) 추출을 극대화하기 위한 enhanced coal bed methanization 분야에서도 활발히 진행되고 있다. 마지막으로 CO<sub>2</sub>를 암석에 저장하는 carbon capture and sequestration 분야에서도 물과 CO<sub>2</sub>의 상호작용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>2)</sup>.

CO<sub>2</sub>가 석탄 내 존재하는 수분을 제거하는 원리에 대해서는 세 가지 가설이 존재하고 있다. 먼저 낮은 LCO<sub>2</sub>의 표면장력 때문에 쉽게 석탄 내로 침투하여 수분을 밀어낼 수 있다는 것이다. 이는 LCO<sub>2</sub>의 석탄 표면과의 접촉각을 측정함으로써 쉽게 확인할 수 있었다<sup>3,4)</sup>. 또 다른 수분 제거 메커니즘은 LCO<sub>2</sub>이 물에 용해되는 정도, 즉 solubility에 의해 일어날 수 있다는 것이다. 일반적으로 낮은 CO<sub>2</sub>의 용해도에도 불구하고, 다량으로 CO<sub>2</sub>가 물에 비해 존재할 때 물이 제거될 수 있다는 결과가 최근 발표되고 있다<sup>5)</sup>. 마지막으로 CO<sub>2</sub>는 작은 기공을 가지고 있는 석탄 내에 흡착될 수 있고, 이로 인해 수분을 제거할 수 있다는 이론이다. Song 등<sup>6)</sup>은 4개의 온도 조건에서 압력 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 흡착률을 고압 흡착 장치를 이용하여 측정하였다. 그 결과 최대 흡착률은 1-2 mmol/g<sub>coal</sub> (44-88 mg/g<sub>coal</sub>)로 나타났는데, 이는 흡착 CO<sub>2</sub>가 석탄질량의 4.4-8.8% 정도임을 의미한다. 물론 이 결과는 수분이 제거된 석탄의 경우에 적용할 수 있으나 만약 흡착된 CO<sub>2</sub>가 수분을 밀어낸다고 가정한다면 최대 8.8%의 석탄 내 수분을 제거할 수 있다는 가능성을 보여주고 있다. 또한 Ottiger 등<sup>7)</sup>도 이테리 건조탄에 대해 CO<sub>2</sub> 흡착 정도를 실험적으로 측정하였다. 그리고 Tang과 Ripepi<sup>8)</sup>는 이 같은 흡착 실험 결과를 dual site 흡착 모델을 사용하여 예측하고 압력에 따른 CO<sub>2</sub> 흡착 정도를 추가적으로 살펴보고자 하였다.

본 연구에서는 다량의 수분을 함유하고 있는 석탄의 수분 제거 정도를 실험적으로 측정하고 이를 간단한 CO<sub>2</sub> 흡착 모델로 예측해 보고자 하였다. 연구 결과 흡착 모델은 최대 3% 정도의 수분 제거 효과를 줄 수 있으며 나머지 수분 제거는 다른 원인에 의해

발생함을 확인할 수 있었다.

## 2. 실험

### 2.1 수분 제거 실험

Fig. 1과 같이 -20°C 정도의 초저온 정지 상태에서 LCO<sub>2</sub>의 석탄 처리 효과를 규명하기 위하여 분사된 LCO<sub>2</sub> 제트가 충돌판을 때려서 Joule Thompson 냉각을 유도하여 초저온 조건을 유지하고자 하였다. 그리고 충돌판에 접촉하고 있는 미분탄(0.4 g)에 반대편에서 LCO<sub>2</sub> 액적을 떨어뜨려 LCO<sub>2</sub>를 석탄 내로 스며들게 하고자 하였다. 이는 극저온 냉동기를 이용하여 LCO<sub>2</sub> 흡착 조건을 만드는 것에 비해 비용과 공간을 획기적으로 절감할 수 있는 방법으로 판단된다. 이를 통해 초저온 온도부터 상온 조건까지 다양한 온도 범위에서 석탄의 LCO<sub>2</sub> 처리 또는 건조가 가능하도록 할 수 있다. 먼저 선행 연구로 -20, 10, 25°C의 3개 포화 조건에서 석탄 건조율을 측정하였고, 마지막으로 32°C/73 bar (초임계 조건)에서도 석탄 건조율을 측정하였다. LCO<sub>2</sub> 처리는 LCO<sub>2</sub> 분사 후 40분 동안 진행되었다. 이때 reactor 압력은 후방에 설치되어 있는 가열된 pressure regulator에 의해 조절된다. 자세한 압력 및 온도 조건은 Table 1에 나타나 있다.

한편 자체 제작한 수분 조절 장치를 이용하여 기

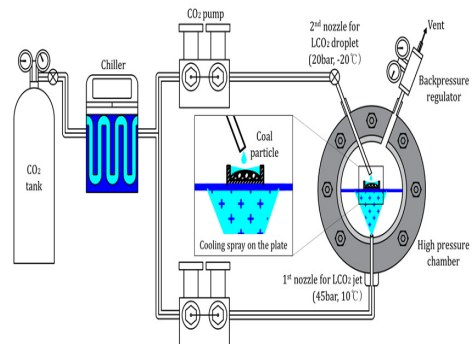


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus used for drying process of LCO<sub>2</sub> under low temperature of -20°C condition where LCO<sub>2</sub> jet is impinging on the plate

존의 20% 정도의 수분을 가지고 있는 석탄을 수분 함량 50% 정도까지 높일 수 있도록 하였다. 기존 플라스크 가열기를 이용하여 수증기를 만든 후 질소가스(N<sub>2</sub>)와 혼합하여 석탄 표면에 수증기가 응축될 수 있도록 제작하였다. 이 경우 N<sub>2</sub>의 질량유량과 가열기 온도를 조절함으로써 석탄 내 수분 함량을 변화시킬 수 있었다. 자세한 장비에 대한 기술은 선행 연구에 잘 나타나 있다<sup>9,10</sup>. 초기 석탄과 LCO<sub>2</sub> 처리된 석탄의 수분 함량은 열중량 분석기를 이용하여 0.4 g의 석탄을 질소 분위기에서 10°C/min으로 110°C까지 승온하면서 시간에 따른 질량 감소를 측정하여 결정하였다.

## 2.2 흡착 이론 모델

CO<sub>2</sub> 흡착률( $\eta$ )을 계산하기 위해 식 (1)에서 보듯이 dual site Langmuir 모델을 사용하였다. 최대 흡착률에 rate constant를 곱하여 실제 흡착률을 계산할 수 있다. 그리고 이렇게 계산된 실제 흡착률에 압력에 따라 표면에 흡착된 양이 많아져 흡착이 오히려 지연되는 효과를 고려하여 최종 유효 흡착률을 계산하였다.

$$\eta_o = \eta_{max} (1 - \alpha) \left[ \frac{k_1 P}{1 + k_1 P} \right] + \eta_{max} \alpha \left[ \frac{k_2 P}{1 + k_2 P} \right]$$

$$\eta_e = \eta_o \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{a,max}} \right)$$

where  $k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{R_u T}\right)$

실제 CO<sub>2</sub> 가스의 밀도( $\rho_g$ )는 Refprop 소프트웨어 (NIST, Gaithersburg, MD, USA)를 이용하여 계산하

**Table 1.** Test conditions of LCO<sub>2</sub> coal treatment

Case	T (K)	Reactor P (Mpa)	Upstream P (Mpa)	Flow rate (g/min)
1	253	2.0	4.5	22.5
2	283	4.5	6.5	12.3
3	298	6.5	8.5	14.0
4	305	7.3	8.3	12.0

였다<sup>11</sup>). 이때 사용한 인자들에 대한 수치는 상수로 고정하였다. 이는 Table 2에서 확인할 수 있다. 흡착 반응물 인자(A<sub>i</sub>, E<sub>i</sub>)들은 Song 등<sup>6)</sup>이 건조탄에 대해 실험적으로 측정된 값을 그대로 사용하였다.

압력이 증가할 때 액체가 생성되고 액체의 큰 밀도로 인해 넓은 면적의 흡착이 일어나게 된다. 따라서 추가적인 흡착이 지연되어 오히려 흡착을 방해하게 되는 결과를 유발한다. 이러한 결과는 3.1절의 이론 예측 결과에서 자세히 설명할 예정이다. 석탄 내 최종 수분 제거 정도(%)는 흡착된 CO<sub>2</sub>가 모두 수분을 밀어낸다고 가정하여 이를 정량적으로 계산해 본 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 흡착 이론 예측 결과

Fig. 2에서는 4개의 온도 조건에서 압력에 따른 실제 CO<sub>2</sub> 가스 밀도 변화를 보여주고 있다. 포화 압력 근처에서 기체에서 액체로 갑자기 변화되어 밀도가 급격하게 증가하는 경향을 보여준다. 그리고 온도가 낮은 저온일수록 액체 상태의 밀도는 더 커지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3에 보이는 흡착 모델 결과는 주어진 온도에서 실제 흡착률(점선)은 압력에 따라서 증가하다가 최댓값에서 일정한 것을 알 수 있다. 반대로 유효 흡착률(실선)은 압력이 증가함에 따라서 석탄 내 흡착을 위한 유효 면적 감소로 인해 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 온도가 증가할수록 최

**Table 2.** Parameters used in the adsorption rate equation (1)

Parameter	Values	Unit
E <sub>1</sub>	26.702	kJ/mol
A <sub>1</sub>	21,599	1/MPa
E <sub>2</sub>	25.497	kJ/mol
A <sub>2</sub>	110,000	1/MPa
$\eta_{max}$	1.6675	mmol/g
$\rho_{a,max}$	1.04	g/cm <sup>3</sup>
$\alpha$	0.5	-

중 유효 흡착률이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 앞서 계산한 모델 예측 결과를 바탕으로 밀도를 변화시켜가면서 유효 흡착률만 그려 본 결과이다. 압력이 아닌 밀도 변화에 따른 유효 흡착률은 밀도가 큰 부분(즉 액체 상태)에서는 흡착률이 크게 변화하지 않음을 확인할 수 있다. 추가적으로 온도가 증가할수록 흡착률도 증가하는 것도 관찰할 수 있다.

### 3.2 실험 결과와의 비교

Table 3에 보듯이 실험에서 사용된 4개 조건에서 측정된 CO<sub>2</sub> 흡착률을 바탕으로 100% 물과의 치환을

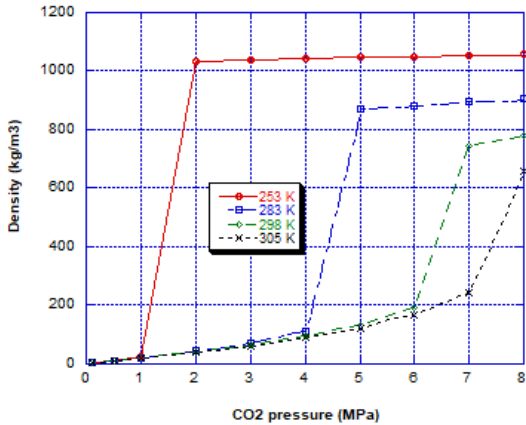


Fig. 2. Effect of pressure on density at different temperatures

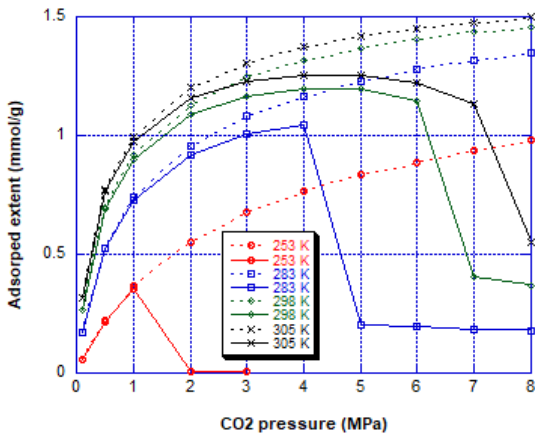


Fig. 3. Effect of pressure on raw (dotted line) and effective adsorbed extent (solid line) at different temperatures

가정하여 실제 수분 제거율(%)을 계산할 수 있다.

Fig. 5를 보면 수분 제거율 실험값은 실선으로 나타나 있고 흡착 모델만으로 예측된 이론값은 점선으로 나타나 있다. 흡착 모델로는 초임계 조건에서 최

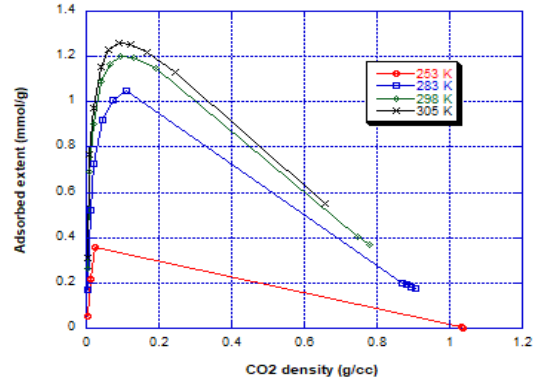


Fig. 4. Effect of CO<sub>2</sub> density on effective adsorbed extent at different temperatures

Table 3. Effect of pressure at saturated conditions on water removal predicted from simplified adsorption model

P (Mpa)	T (K)	$\rho_g$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta_e$	water (mg/g <sub>coal</sub> )	water removal (%)
2.0	253	1.032	0.015	0.2	0.02
4.5	283	0.862	0.491	6.0	0.60
6.5	298	0.719	1.014	12.4	1.24
7.3	305	0.321	2.361	28.8	2.90

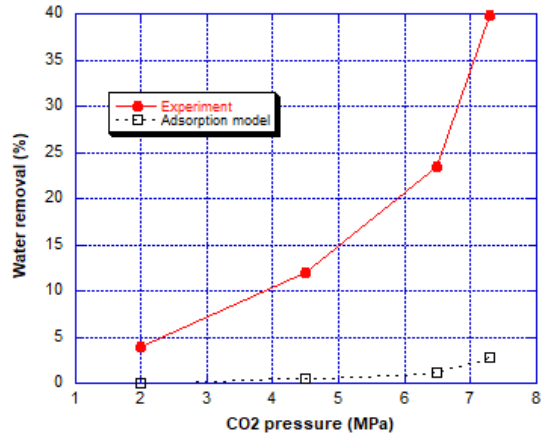


Fig. 5. Effect of CO<sub>2</sub> pressure on water removal for two different cases, model and experiment

대 3%의 수분 제거를 예측하였으나 실제 수분제거율은 최대 40%임을 알 수 있다. 이와 같은 차이는 CO<sub>2</sub> 용해도와 젖음성으로 인한 추가적인 석탄 내 수분 제거 효과 때문으로 판단된다. 특히 LCO<sub>2</sub> 내 물의 용해도가 포화 압력에 따라 증가하는 경향이 있는데, 이로 인하여 석탄 내 수분이 제거될 수 있다는 모델링 결과가 보고되고 있다<sup>12)</sup>. 자세한 흡착 모델을 사용하여 계산한 수분 제거 결과는 Table 3에 잘 정리되어 있다. 그리고 흡착 모델로 예측한 최대 3%인 수분 제거는 Sun 등<sup>3)</sup>이 측정된 수분 제거율인 최대 3.5%와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 또한 압력과 온도에 따른 수분 제거율의 증가 경향도 Sun 등<sup>4)</sup>의 연구 결과와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 물에 비해 다른 분무 특성<sup>13)</sup>과 본 연구에서 확인한 수분 제거 특성 때문에 향후 LCO<sub>2</sub>를 이용한 석탄 건조 및 보일러 적용에 대한 연구가 추가적으로 진행될 것으로 기대한다.

#### 4. 결론

1) 본 연구에서는 다량의 수분을 함유하고 있는 석탄의 수분 제거 정도를 실험적으로 측정하고 이를 간단한 CO<sub>2</sub> 흡착 모델로 예측된 결과와 비교해 보았다.

2) 수분 제거는 온도가 증가함에 따라 증가하고 초임계 조건에서는 최대 40%까지 나타남을 알 수 있다.

3) 흡착 이론 모델은 최대 3% 정도의 수분 제거 효과를 줄 수 있으며 나머지 수분 제거는 다른 원인에 의해 발생함을 확인할 수 있었다.

#### 후 기

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

#### References

1. H. Kim, J. Choi, H. Lim, and J. Song, "Enhanced combustion processes of liquid carbon dioxide (LCO<sub>2</sub>)-low rank coal slurry at high pressures", *Energy*, Vol. 237, 2021, pp. 121566, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121566>.
2. H. Kim, J. Choi, H. Lim, and J. Song, "Liquid carbon dioxide drying and subsequent combustion behavior of high-moisture coal at high pressure", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 207, 2022, pp. 118182, doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118182>.
3. X. Sun, Y. Yao, D. Liu, and Y. Zhou, "Investigations of CO<sub>2</sub>-water wettability of coal: NMR relaxation method", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 188, 2018, pp. 38-50, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.01.015>.
4. X. Sun, Y. Yao, D. Liu, D. Elsworth, and Z. Pan, "Interactions and exchange of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in coals: an investigation by low-field NMR relaxation", *Scientific Reports*, Vol. 6, 2016, pp. 19919, doi: <https://doi.org/10.1038/srep19919>.
5. Y. Song, Q. Zou, E. Su, Y. Zhang, and Y. Sun, "Changes in the microstructure of low-rank coal after supercritical CO<sub>2</sub> and water treatment", *Fuel*, Vol. 279, 2020, pp. 118493, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118493>.
6. Y. Song, W. Xing, Y. Zhang, W. Jian, Z. Liu, and S. Liu, "Adsorption isotherms and kinetics of carbon dioxide on Chinese dry coal over a wide pressure range", *Adsorption*, Vol. 21, 2015, pp. 53-65, doi: <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9649-9>.
7. S. Ottiger, R. Pini, G. Storti, M. Mazzotti, R. Bencini, F. Quattrocchi, G. Sardu, and G. Deriu, "Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the sulcis coal province (SW Sardinia, Italy)", *Environmental Progress*, Vol. 25, No. 4, 2006, pp. 355-364, doi: <https://doi.org/10.1002/ep.10169>.
8. X. Tang and N. Ripepi, "High pressure supercritical carbon dioxide adsorption in coal: adsorption model and thermodynamic characteristics", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Vol. 18, 2017, pp. 189-197, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.011>.
9. H. Kim, J. Choi, H. Lim, and J. Song, "Effect of moisture release on radiation behavior of burning coal bed between enclosed confined surfaces", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 308, 2023, pp. 108679, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2023.108679>.
10. H. Kim, S. Lee, H. Lim, and J. Song, "Dependence of radiance of burning coal bed on ash formation and dew condensation", *Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 146, No. 6, 2024, pp. 061602, doi: <https://doi.org/10.1115/1.4064667>.
11. E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden, and I. Bell,

“Reference fluid thermodynamic and transport properties database (REFPROP)”, National Institute of Standards and Technology, 2021. Retrieved from <https://www.nist.gov/programs-projects/reference-fluid-thermodynamic-and-transport-properties-database-refprop>.

12. R. Wiebe, “The binary system carbon dioxide-water under

pressure”, *Chemical Reviews*, Vol. 29, No. 3, 1941, pp. 475-481, doi: <https://doi.org/10.1021/cr60094a004>.

13. J. Song, H. Kim, and C. Kim, “Spray characteristics of a coal slurry with liquid carbon dioxide”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 26, No. 4, 2015, pp. 357-362, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2015.26.4.357>.