

석탄 열분해반응에 대한 석탄등급의 영향 (Effects of Coal Rank on Thermal Devolatilization Processes)

윤 용 승
고등기술연구원 전력에너지 연구실

요약

석탄이용공정에서 처음단계로 일어나는 열분해단계에 대한 석탄등급(Rank)의 영향을 고찰키 위해 Thermogravimetry/Mass Spectrometry 장치를 고안하여 실험하였다. 미국 아르곤국립연구소의 8개 표준석탄에 대하여 실험한 결과, 석탄내 각 성분들에 따라 석탄등급의 영향이 크게 차이남을 발견하였다. 따라서, 석탄내 각 성분들의 kinetic 변수들은 석탄등급에 무관하다는 기존의 가정은 석탄열분해반응의 상세모사시 적용할 수 없음이 실험적으로 확인되었다.

I. 서론

석탄의 열분해는 열을 매체로 사용하는 모든 석탄이용공정의 처음단계로서, 그 이해는 석탄이용공정의 최적 설계 및 운전에 필수적인 단계이다 [1,2]. 석탄액화의 여러 방법중 열분해에 의한 방법에서는 열분해된 결과물인 타르가 원하는 성분인데, 이 액화물의 물리적, 화학적 특성은 주로 석탄시료의 등급 (Rank)과 석탄자체의 구조특성에 따라 결정된다. 그러나, 수율 및 타르의 물리화학적 특성의 상당부분이 열분해조건에 의해서 결정되기 때문에 열분해의 정확한 이해가 필요하다. 미분탄연소에서도 열분해 조건은, 우선 휘발분의 수율과 성분에 영향을 미치게 되고 결국은 연소기내의 열분포와 차르 연소 및 SO_x, NO_x 등 공해물질의 발생에도 순차적으로 영향을 미친다.

여러 요인들이 석탄변화공정에 영향을 미치지만, 근래에 들어서는 석탄변환공정과 이용공정에 있어서의 열분해반응이 지극히 중요하다는 것[3]에 대해서는 이의가 없는 현실이다. Fig.1 [4]에서 보는 바와 같이, 석탄내의 각 성분들이 최종 목적물로 온도에 따라 전환되는 정도가 다르다. 석탄등급에 따라 석탄구조내 화학적 구조 (특히 벤젠ring 구조크기)가 크게 변화하며, 석탄이 생성된 환경에 따라서는 석탄내 기본구조 성분들인 maceral(무기물인 mineral에 대비되는 석탄내 유기물)의 구성비가 주로 달라진다. 결과적으로, 석탄등급과 maceral구성비가 석탄이용공정의 최종 목적물인 액화물이나 가스, 차르의 기본사항을 결정하는 가장 기본적인 엔지니어링 자료가 된다. 석탄을 어떤 조건에서 얼마만한 양의 어떤 質을 가진 물질로 만드느냐는 데 주력하는 공정개발도 필수적이나, 석탄의 기본 구조측면으로 부터도 최적의 석탄변환공정을 이해하려는 노력이 필요하다 하겠다.

열분해과정을 모사하는데 있어서 많은 연구자들이 석탄등급의 영향에 의해서는 전체 수율과 발생온도영역만 다르지, 각 성분들의 분해율을 결정하는 kinetic 변수 (activation energy, pre-exponential factor)들은 석탄등급에 무관하다고 가정하고 있었다. 최근에 이르러서야 컴퓨터의 용량이 급격히 커지고 속도가 빨라지면서 근본적인 반응원리로부터 석탄이용공정 전체를 모사하려는 시도가 성공을 거두기 시작하고 있다. 따라서, 기본반응에 참여하는 각 성분들의 열적특성에 대한 자세한 자료가 필요하게 되었고, 기존의 lump-sum형태에 의한 접근방법의 한계가 어디까지인지가 궁금하게 되었다.

이 연구의 목적은 석탄등급이 열분해시에 얼마만한 영향을 미치며 그 영향이 있다면 무시될만한 것인지를 실험적으로 직접 측정하여 고찰하고자 함에 있다. 이 연구를 위한 고진공상태(10^{-4} torr 이하)에서 미량의 석탄시료를 열분해하여 측정할 수 있는 새로운 도구로서, 열분해장치인 Thermogravimeter (TG)와 분석장치인 Mass Spectrometer (MS)를 연결관방식이 아닌 직접연결방식으로 연결한 장치(Thermogravimetry/Low Voltage Mass Spectrometry; TG/LVMS)를 제작하여 사용하였다. 이 장치는 기존의 TG/MS 시스템에서 흔히 경험하는 2차반응이나 재결합반응을 최소화 시켜줄 수 있도록 하기위해서, 고진공하에서 조업되도록 하였고 열분해지점과 MS의 ion source간 거리를 1"로 가깝게 설치하였다.

II. 실험

본 실험에서 사용된 석탄시료들은 미국 에너지성에서 표준시료로 선택한 8개 시료들로서 그 원소분석특성은 Table 1과 같다. 기타 자세한 시료특성은 참고문헌 5나 미국 아르곤국립연구소에서 발행하는 시료특성집[6]에 나타나 있다. 시료는 모두 -100 메시 입자크기를 함유하고 있는 ampoule에서 꺼내어 사용하였고, 아르곤상태하에 있었던 시료는 질소분위기의 glove box내에서 분석시료로 만들어, 공기와의 접촉을 극소로 줄여줌으로써 석탄의 저온산화에 의한 물성변화가 없도록 조치하였다.

Fig. 2에 나타난 TG/LVMS 시스템은 스위스의 Mettler사에서 제작한 TA1 Thermoanalyzer에 미국 Finnigan MAT사에서 제작한 모델 3200 quadrupole mass filter를 연결하여 이루어졌다. 시료의 열분해가 Mass Spectrometer 바로앞(1" 거리)에서 이루어지게 함으로써 열분해반응에 의하여 생성된 매우 반응성이 높은 물질들의 상호 재결합이나 2차반응의 확률을 극히 낮추었다. 또한, capillary를 사용하여 생성물을 MS로 보내는 일반적 방법에서 문제가 되는, 극성이 높은 물질의 응축문제를 전달시킬 거리를 없애줌으로써 해결하였다. 기타 장치에 대한 상세한 설명은 앞서 발표된 자료에 나타나 있다 [7, 8]. 이중 몇가지 일반적 사항을 적어보면, 장치의 조업시 진공의 정도는 10^{-4} torr이하로 항상 유지하였고 사용된 시료의 양은 4-5 mg, 온도조건은 상온에서 700°C 까지 25 K/min 로 가열하였다. MS의 조건은 electron ionization (EI) 에너지 14 eV로 50-195 amu 범위의 질량물질들을 분석하였다. EI 에너지를 14 eV로 낮게 정한 것은 분석되는 물질의 분해정도를 극소화하여 결과해석을 간편화하기 위함이다. 일반적으로 유기물질을 이온화시키기 위한 최소 에너지는 7-15 eV이나 본 연구에서 관심을 가진 유기물질들은 모두 11 eV이하에서 이온화하므로 14 eV이면 충분히 측정이 가능하다. 참고로, 일반 MS의 조업 EI에너지는 70 eV이다.

III. 결과 및 고찰

미국 아르곤국립연구소의 8개 표준 시료를 TG와 MS로 동시에 시료를 분석한 결과, 최대 열분해 발생율이 나타내는 온도 (T_{max})가 석탄의 등급에 따라 100°C이상 차이남을 Fig. 3으로부터 알 수 있다. TG에서 측정된 값을 시간에 대하여 미분하여 얻어지는 Differential Thermogravimetry (DTG) 열분해곡선이 얻어진다. 이 곡선의 최대점이 나타내는 온도인 T_{max} 값이 MS로 부터 측정된 T_{max} 값보다 10-40°C 높은데, 이는 MS에서 측정된 질량범위가 195까지로서 실제 발생하는 더 큰 질량의 열분해물질을 제외하였기 때문이다. 따라서, 발생온도에 관한한, 시료와 접촉되게 열전대로 측정된 DTG값이 정확한 값이다. Fig. 1에서 석탄등급은 석탄내 탄소의 양으로 대변되었는데, 여기서 maf

는 Moisture-Ash-Free basis를 나타낸다.

석탄에 대하여 일반적으로 알려진 바대로, 석탄등급이 낮을수록 열분해는 낮은 온도에서 일어난다. 이는 갈탄 및 아역청탄 석탄구조내의 유기물질 평균 벤젠Ring구조의 ring수가 1-3개로 이루어져 있어 평균 벤젠Ring갯수가 3-4인 유연탄에 비해 낮기 때문으로, 분해에 필요한 열량이 적고 반응에너지가 낮기 때문이다. 피츠버그탄의 MS로부터 구한 Tmax온도값은 Fig.3에 나타난 다른 탄의 Tmax에 대한 석탄등급의 경향으로부터 벗어나 있는데, 이는 피츠버그탄의 독특한 특성에 기인하는 것으로 추측된다. 일반적으로, 석탄자체의 특성중에서 석탄등급이 모든 석탄이용공정에 가장 큰 영향을 미치며 그 다음에 중요한 인자가 석탄의 생성환경과 그 탄화과정이다. 따라서 Fig.3의 내용을 이해하는데에 있어서, 같은 등급의 탄이라 하더라도 나타나는 특성값이 석탄의 생성환경과 탄화과정에 따라 어느정도의 폭을 가지고 변화할 수 있다는 점을 인식하여야 한다.

Fig.3에 표시된 MS측 Tmax를 구한 총이온수 profile을 Fig.4에 나타내었다. MS에 의해 측정된 총이온의 수는 열분해되는 물질의 양을 대변할 수 있는 양인데(이온화율이 같다는 가정하에서), 본 연구의 질량측정범위는 195까지였음을 상기할 필요가 있다. 실제 열분해시 방출되는 물질들의 질량은 발생량은 급격히 적어지지만 질량이 수 천에 달할 수 있으나, 주요 생성가스와 휘발성이 큰 타르의 경우는 질량 195까지의 측정만으로도 충분히 대표할 수 있다. Fig.4에서 갈탄과 저휘발분 유연탄의 경우의 profile을 대표적으로 비교해 보면, 석탄내 구성성분들의 열적특성이 석탄등급에 따라 다르리라는 것을 쉽게 짐작할 수 있다.

서론에서 언급한 바와 같이, 석탄 열분해에 대한 석탄등급의 영향은 단지 Tmax라던가 최종 yield 등에만 영향을 미치지 각 구성성분의 온도에 대한 열적특성은 석탄등급에 무관하다고 흔히들 가정되어 왔다. 이 가정이 맞다면 본 연구의 MS로부터 측정되는 각 성분들의 온도에 대한 영향은 석탄등급에 무관하여야 할 것이다. 여러 성분들을 나타낼 수 있으나 aliphatic성분의 대표적인 m/z 56 ($C_4H_8^+$)를 각 등급의 석탄에 대하여 비교해 보면 (Fig.5 참조), 발생량과 발생온도영역이 탄에 따라 크게 차이남을 볼 수 있다. 그러므로, 위의 가정은 본 연구결과에 비추어 보아 수정되어야 함을 알 수 있다. Aliphatic성분들을 주로 함유하고 있는 석탄 구성원인 maceral중 cutinite와 alginite를 석탄과 같은 조건에서 열분해시 발생하는 m/z 56을 MS로 측정된 결과도 Fig.5에 같이 비교하였다. 석탄의 기본 유기물 구성성분인 maceral이 같은 질량의 물질이라 하더라도 열적특성이 다른 결과를 나타내므로, 당연히 maceral의 조합물인 석탄은 maceral구성비에 따라 열적특성이 틀려질 것이다.

석탄내 여러 대표적인 성분의 최대 발생온도가 석탄등급에 따라 얼마나 틀려지는가를 Fig.6에 표시하였다. 또한, 각 성분들의 석탄등급에 따른 영향정도가 크게 다름도 알 수가 있다. 유황성분은 주로 석탄내 무기물질인 pyrite로부터 생성되는데 m/z 64 (S_2^+/SO_2^+)로 대표된다. Fig.6에 표시된 성분들중 m/z 64가 가장 적은 Tmax 온도차(최대 44°C)를 나타내고 있는데, 이는 다른 성분들이 유기물로 부터 나오는 성분들이는데 반해 m/z 64는 무기물로 부터 발생되기 때문이라 사료된다. 대체로 유기물 성분들은 석탄구조내 여러 복잡한 화학구조물 형태로 연결되어 있는데 비해, 무기물은 상대적으로 연결고리의 수와 형태가 단순하기 때문이다. Naphthalenes의 homologous series 질량수인 128, 142, 156, 170...중 이 series를 대표하는 질량수로 156을 임의로 결정하여 표시한 바에 의하면 8개 석탄이 최대 72°C의 Tmax차이를 보여주고 있다. 또한,

페놀 시리즈(m/z 94, 108, 122, ...)를 대표하는 물질로 C2-phenol(m/z 122)을 선정하였는데 최대 T_{max} 값의 차이는 77°C 였다. Di-hydroxybenzenes의 homologous series인 m/z 110, 124, 138... 중 m/z 138의 각 탄에 대한 T_{max} 값 차이는 최대 116°C 이고, aliphatic성분을 대표하는 m/z 56의 경우는 최대 T_{max} 값이 56°C 였다. Hydroxyl(-OH) 그룹을 포함한 물질은 고온에서 다른 비슷한 크기의 유기물질에 비해 차트를 더 많이 만드는 것으로 알려져 있고, OH그룹의 수가 많을수록 차트반응(열분해물질들의 재결합 반응)이 커서 넓은 온도범위에서 열분해물질이 발생하며 열적으로 민감한 유기물질이다. 따라서, 2개의 -OH관능기를 가진 m/z 138 경우 가장 큰 T_{max} 온도차를 보이며 1개의 -OH관능기를 포함한 m/z 122의 경우가 그 다음으로 넓은 T_{max} 차이치를 보여주고 있다.

위에서 살펴본 바와 같이, 석탄내 각 성분들은 열적특성이 석탄에 따라 각기 다르며 석탄등급에 민감한 영향을 받는 사실을 알 수 있다.

IV. 결론

석탄의 열분해반응에 있어서 석탄등급 및 석탄의 생성환경/탄화과정이 큰 영향을 미칠 것을 본 연구를 통해서 알 수 있었다. 또한, 석탄내 각 성분들의 kinetic변수등 열적특성들이 석탄등급에 무관하다는 가정은 석탄열분해반응의 상세모사시 적용에 한계가 있음을 확인하였다.

갈탄으로부터 저휘발분 유연탄에 이르는 8개의 석탄의 경우에, 25 K/min 의 온도중 가속도의 조건에서 최대 열분해값을 나타내는 시점의 온도인 T_{max} 값이 약 100°C 의 차이가 있었다. 같은 석탄등급의 범위에서 석탄내 포함되어 있는 여러 성분들중 가장 대표적인 성분들을 MS로 측정된 결과, 석탄등급의 영향이 성분에 따라 $40\text{-}120^{\circ}\text{C}$ 로 T_{max} 값이 서로 달랐다. Pyrite에서 발생하는 유황을 포함한 성분의 경우가 석탄등급의 영향이 40°C 정도로 가장 낮았으며, -OH관능기를 많이 포함한 성분의 경우가 T_{max} 의 석탄등급에 의한 영향폭이 가장 컸다. 이 결과는 석탄내 각 성분으로부터 출발하여 열분해를 모델링하려고 할 경우, 각 성분의 열적특성치가 석탄에 따라 변화한다는 사실을 고려하여야 함을 알려주고 있다.

감 사

본 연구는 1992년도부터 상공자원부산하 에너지자원개발기술지원센터에서 지원한 프로젝트 번호 921E105-348DG1의 1993년 2차년도 사업으로 일부 지원되었습니다. 이에 대하여 감사드립니다.

참고문헌

1. Howard, J.B. In *Chemistry of Coal Utilization, 2nd Supplementary Vol.*; Elliot, M.A., Ed.; Wiley: New York, 1981; pp 665-784.
2. Nelson, P.F., Smith, I.W., Tyler, R.J., Mackie, J.C. *Energy & Fuels* 1988, 2, 391-400.
3. Brewster, B.S., Baxter, L.L., Smoot, L.D. *Energy & Fuels* 1988, 2, 362-370.
4. Meuzelaar, H.L.C., Roberts, K.A., Yun, Y. "Novel mass spectrometric techniques for coal devolatilization studies," Preprints at the 1988 Spring

Meeting, Western States Section/The Combustion Institute, Salt Lake City, Utah, U.S.A.

5. Vorres, K.S., "The preparation and distribution of Argonne Premium Coal Sample," *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Soc. Preprints* **1987**, *32(4)*, 221-226.
6. Vorres, K.S., *Users Handbook for the Argonne Premium Coal Sample Program*.
7. Yun, Y., Meuzelaar, H.L.C., Simmleit, N., Schulten, H.-R. *Energy & Fuels* **1991**, *5(1)*, 22-29.
8. Yun, Y., Meuzelaar, H.L.C., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Soc. Preprints* **1988**, *33(3)*, 75-84.

Table 1. Ultimate Analysis Results on Argonne Premium Ampoule Samples under Argon

Seam	ANL No.	Coal Rank	C (maf%)	H (maf%)	O (maf%)	S (daf%)	Ash (wt%)
Upper Freeport	1	MVB	85.5	4.7	7.5	2.3	13.2
Wyodak	2	Subbit.	75.0	5.35	18.0	0.6	8.8
Illinois No.6	3	HVB	77.7	5.00	13.5	4.8	15.5
Pittsburgh No.8	4	HVB	83.2	5.32	8.8	2.2	9.2
Pocahontas No.3	5	LVB	91.0	4.44	2.5	0.7	4.8
Blind Canyon	6	HVB	80.7	5.76	11.6	0.6	4.7
Lewiston-Stokton	7	HVB	82.6	5.25	9.8	0.7	19.8
Beulah-Zap	8	Lignite	72.9	4.83	20.3	0.8	9.7

주: MVB (Medium Volatile Bituminous), Subbit. (Subbituminous), HVB (High Volatile Bituminous), LVB (Low Volatile Bituminous)

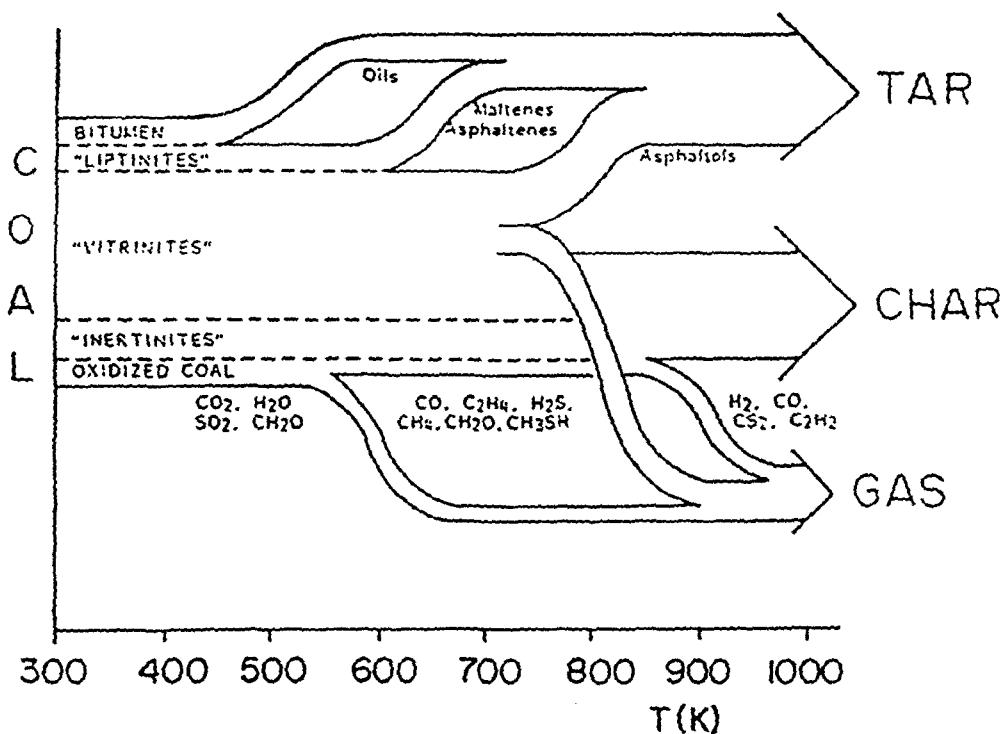


Fig.1. Highly schematized reaction mechanism as observed for high volatile bituminous coals of high vitrinite content at typical heating rates of around 10^2 K/sec.

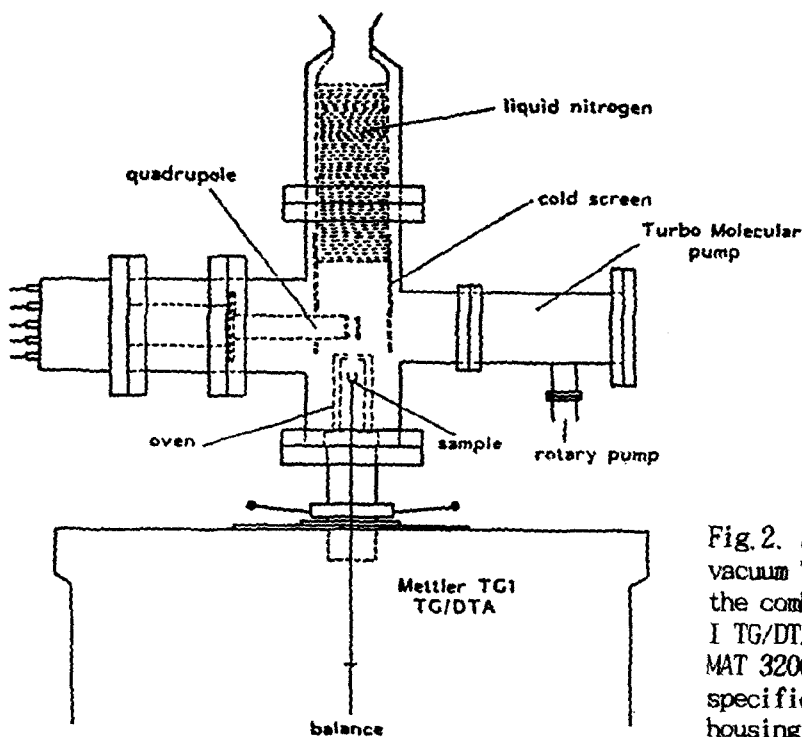


Fig.2. Schematic diagram of vacuum TG/MS system, based on the combination of a Mettler I TG/DTA system and a Finnigan MAT 3200 mass spectrometer with specifically designed vacuum housing.

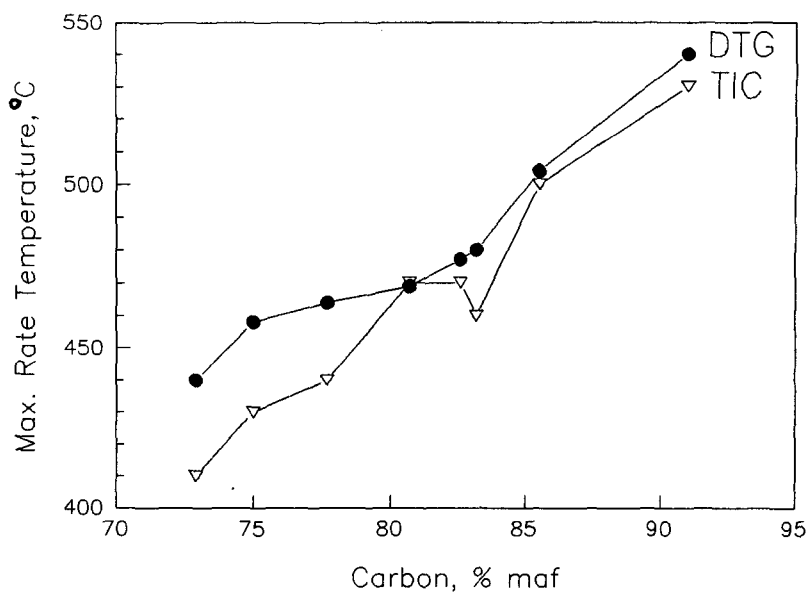


Fig.3. The variation of maximum rate temperature, obtained from DTG and TIC of MS, with coal rank. DTG denotes differential thermogravimetry and TIC denotes total ion counts.

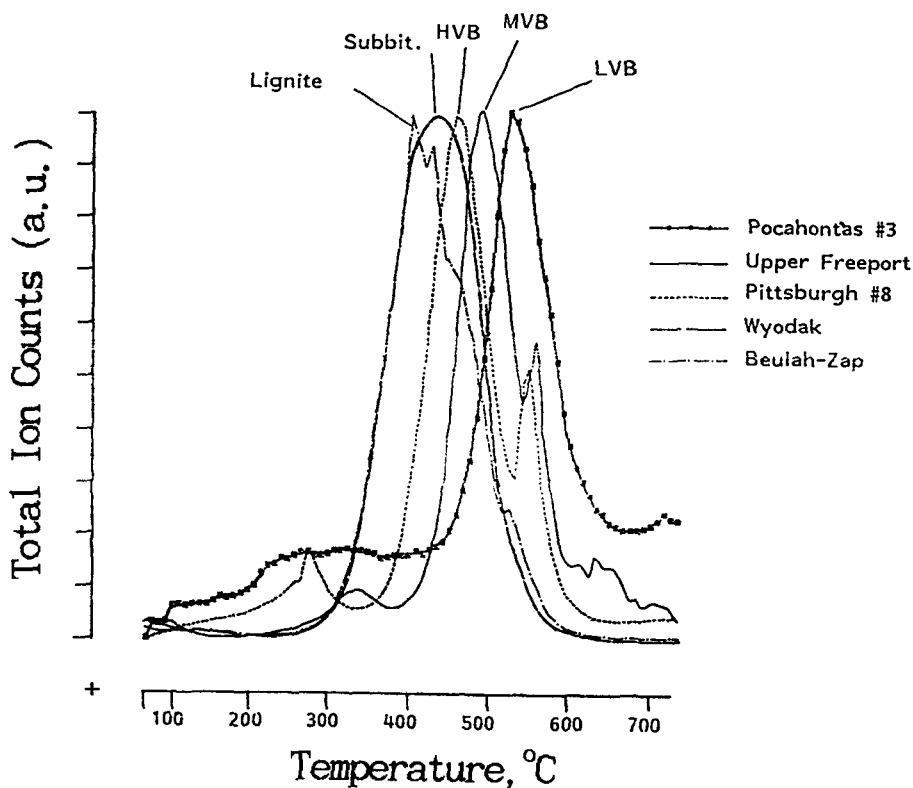


Fig.4. Evolution profiles of total ion counts from MS for different rank coals.

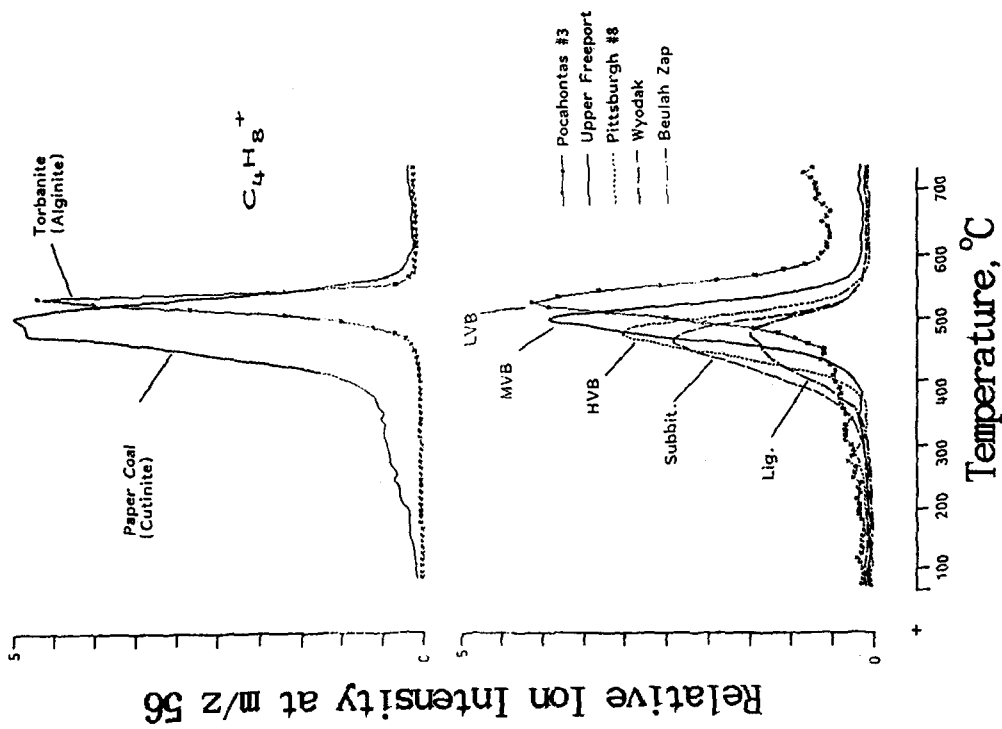


Fig. 5. Single ion profiles of m/z 56 ($C_4H_8^+$) for coals of different rank and for two macerals.

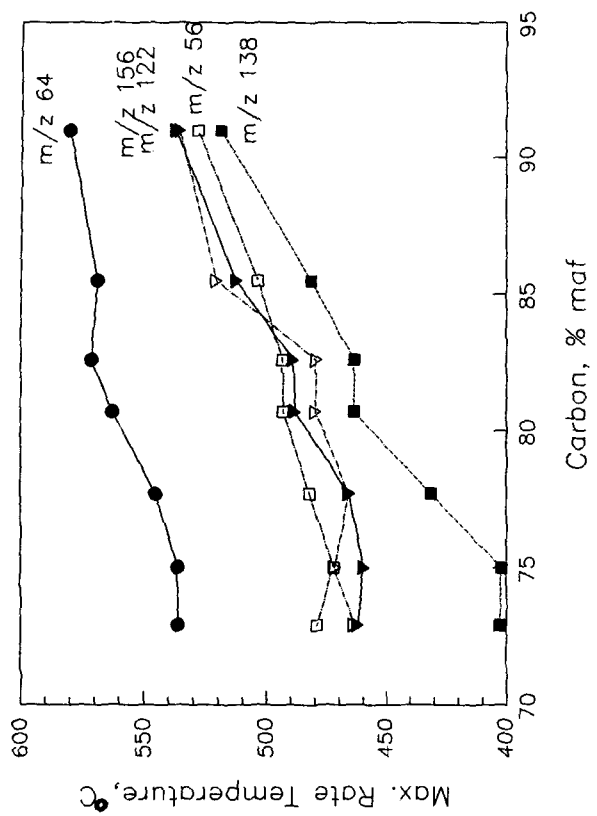


Fig. 6. The variation of maximum rate temperature, obtained from selected single ion profiles, with rank.