HWAHAK KONGHAK Vol. 26, No. 2, April 1988 pp. 164-170
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

석탄의 저속 열분해 반응에 의한 가스 발생 거동

김경태·김기홍·이근성*

산업과학기술연구소 에너지연구실
*한국과학기술원 화학공학과
(1987년 8월 25일 접수, 1988년 1월 28일 채택)

Gas Evolution Behavior in Slow Pyrolysis of Coal

Kyong-Tae Kim, Ki-Hong Kim and Geun-Seong Lee*

Energy Research Lab., Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-330, Korea
**Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*
(Received 25 August 1987; accepted 28 January 1988)

요 약

석탄의 저속 열분해에 의한 가스의 발생 거동을 조사하기 위해 14개의 탄종에 대해 질소분위기에서 3 K/ min의 가열속도로 열분해 반응을 수행하였다. 저속 열분해 반응에 의해 생성되는 휘발물질의 양은 석탄의 공업 분석치의 휘발물질의 양보다 작았으며 각 가스의 발생속도는 온도에 따라 변하였다. 열분해 반응 및 탄소-수증기 가스화 반응을 조사하여 800℃ 이후의 CO 및 H_2 발생에 대한 원인 설명을 시도하였다. 발생가스중 수소 및 메탄 이외의 탄화수소의 함량은 VM(daf) 값에 따라 증가하였으며 CO 발생량은 O(daf) 값에 따라 증가하였다.

Abstract—Gas evolution behavior in slow pyrolysis of 14 different coals at 3 K/min under nitrogen atmosphere has been investigated. The overall yield of volatile matter is consistently lower than that measured using the standard proximate analysis test, and evolution rates of pyrolyzed gases were dependent on temperature level. The formations of CO and H_2 above about 800°C are considered as a result of carbon-steam gasification together with thermal decomposition of coal. The composition of hydrogen and hydrocarbon gases other than methane increased with the value of VM(daf) of coal, while the amount of CO evolved increased with the value of O(daf) of coal.

1. 서 론

일반적으로 석탄을 가열하면 일련의 물리적, 화학적 반응인 열분해 반응(pyrolysis)이 일어나 coke 및 휘발물질이 얻어지는데 coke를 주로 얻기 위한 것이면 건류(carbonization)라고 하고 휘발물질을 주로 얻기 위한 것이면 devolatilization이라고 한다[1]. 석탄의 열분해에 의해 생성되는 휘발물질의 양은 석탄의 성상 및 가열조건에 따라 다르며 최근에는 휘발물질 중 합성연료를 얻기 위한 devolatilization이 급속가열(rapid heating)에 의해 광범위하게 연구되고 있다[2, 3]. 한편 제철소의 고로에서 통기성, 환원제 및 열원으로서 역할을 하는 coke를 제조하기 위한 coke oven에서의 석탄 건류는 가열속도가 1-3 K/ min인 저속가열(slow heating)에 의해 약 1,000℃까지의 고온에서 일어나는 반응이다. 지금까지 coke의 수율 및 coke 강도 측면에서 많은 연구가 수행되었지만 석탄의 건류 중에 생성되는 가스의 발생거동에 대한 연구는 별로 이루어지지 못

하였다. Coke oven에서 석탄건류시 생성되는 석탄건류가스(COG, Coke Oven Gas)는 제철소의 사용에너지 중 약 17%를 차지하는 중요한 연료로서[4] COG 발생량 및 발열량 관리는 매우 중요하다. 따라서 본 연구를 통해 탄종에 따라 저속가열에 의한 석탄 열분해 반응 중의 가스의 발생거동을 조사하여 원료탄 배합설계시 coke oven에서 생성되는 COG의 조성 및 발열량을 예측하기 위한 판단 기준으로 사용하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 석탄시료

석탄 열분해 반응에 따른 가스발생 거동을 조사하기 위해 사용된 석탄은 수입 원료탄으로서 휘발분 조성[VM(daf), %]을 고려하여 총 14개를 선정하여 입자크기가 0.21-0.35 mm인 것을 사용하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 석탄의 종류와 이들의 공업 분석치 및 원소 분석치를 나타낸다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 석탄의 열분해 반응 중에 생성되는 휘발물질의 양은 TGA(thermogravimetric analysis)를 이용하여 측정하였으며 휘발물질 중 각 가스의 거동을 조사하기 위해서 자체 제작한 실험장치에서 측정하였다.

2-2-1. TGA test

TGA system(THETA CO., GRAVITRENIC model)을 이용하여 시료무게 100 mg에 대한 중량감소 실험을 수행하여 석탄 열분해 중에 생성되는 휘발물질의 양을 측정하였다. Dry-ash-free 기준으로 초기 시료의 무게를 W_i, 1,000℃까지 열분해를 수행하고 남은 무게를 W_f라고 하면 열분해 반응 중에 생성된 휘발물질의 양(V_e)은 다음에서 얻어진다.

$$V_e\,(g/g_{daf\ \ coal}) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \qquad (1)$$

Purge gas로는 N_2를 사용하였으며 가열속도는 3 K/min로 고정시켰다.

2-2-2. Gas 발생 거동

Fig. 1은 가스발생 거동을 조사하기 위해 사용된 실험장치의 개략적인 그림이다. 반응관은 내경 2.2 cm, 높이 15 cm의 SUS 316 pipe로 제작하였으며 200 mesh의 stainless steel망으로 제작된 직경 1 cm, 길이 5 cm의 basket 안에 3g의 석탄시료를 넣어 반응관 안에 주입시킨 후 electric furnace에 의해 석탄 열분해 반응을 수행하였다. 초기에 반응관 안에 남아있는 공기를 제거하기 위해서 N_2 gas에 의해 약 30분간 purge시킨 후 N_2의 유량을 60 cc/min으로 고정시킨 다음 상온에서 부터 1,000℃까지 3 K/min로 가열하였다. 열분해 반응 중의 석탄시료의 온도는 basket 내의 석탄시료에 R type(Pt-Rh) thermocouple을 직접 꽂아 측정하였으며 연속적으로 기록계에 기록된다. 석탄 열분해 반응 중에 생성되는 가스는 tar 및 수증기 제거를 위한 tar trap을 거친 후 10-30℃ 간격으로 채취하여 gas chromatography(Varian model 3700)

Table 1. Chemical analysis of coal samples.

coal name	abbrev.	proximate analysis(db,%)					ultimate analysis(daf basis,%)				
		IM	ash	VM	FC	VM_{daf}	C	H	O	N	S
Beatrice	BT	0.88	4.71	17.72	76.69	18.8	89.80	4.70	3.80	1.0	0.7
Pinnacle	PN	0.89	5.69	17.85	75.57	19.1	89.68	4.74	3.93	1.0	0.65
Tanoma	TM	0.85	6.44	29.02	63.69	31.3	86.31	5.40	5.24	2.10	0.95
Clintwood	CW	1.26	6.46	31.42	60.86	34.0	85.48	5.35	6.14	2.12	0.91
ICC-hv	IC	1.75	7.17	33.97	57.11	37.3	84.29	5.96	6.84	1.75	1.16
Old Ben	OB	1.76	5.86	34.59	57.79	37.4	84.95	5.73	7.04	1.48	0.80
Balmer	BM	0.78	9.34	22.07	67.81	24.6	88.90	4.95	4.60	1.24	0.31
South Bulli	SB	0.78	10.61	22.32	66.29	25.2	88.62	5.14	4.25	1.59	0.40
Peak Downs	PD	1.01	9.19	21.69	68.11	24.2	88.30	5.11	3.78	2.17	0.64
Cook	CK	1.38	7.10	27.45	64.07	30.0	86.67	5.18	5.47	2.28	0.40
Green Hill	GH	1.18	7.26	26.44	65.12	28.9	87.92	5.15	5.19	1.29	0.45
Mt. Thorley	MT	2.48	7.40	35.16	54.96	39.0	82.27	5.53	9.05	2.71	0.44
Newdell	ND	2.76	8.69	37.70	50.85	42.6	79.84	5.68	9.50	4.42	0.56
Liddell	LD	2.66	8.02	36.25	53.07	40.6	81.84	5.64	9.60	2.38	0.54

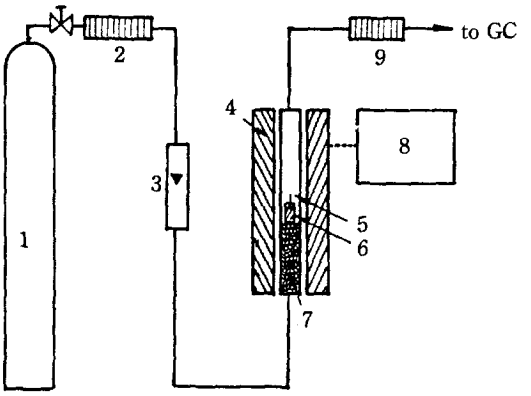

Fig. 1. Schematic experimental apparatus.

1. Carrier gas vessel
2. Moisture trap
3. Flow meter
4. Electric furnace
5. Thermocouple
6. Specimen
7. Alumina ball
8. Temperature programmer
9. Tar trap

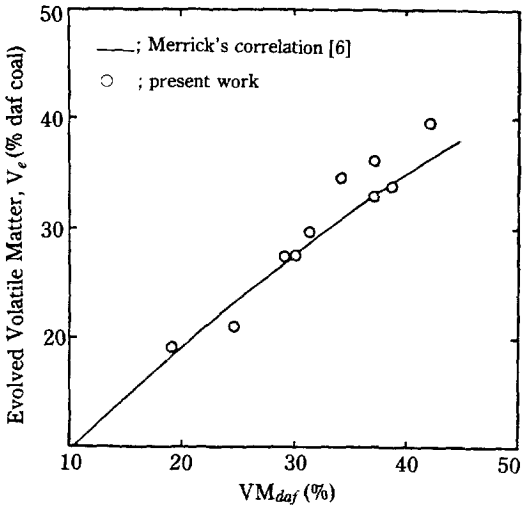

Fig. 2. Comparison between evolved volatile matter yield and proximate volatile matter.

에 의해 성분분석을 수행하였다. 생성되는 가스 중에 포함되어 있는 H_2, N_2, CO, CH_4, CO_2, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8의 조성을 측정하기 위해서 gas chromatography의 충진제로는 silica gel을 사용하였으며 이때 detector type은 TCD였다. Silica gel의 size는 40/60 mesh 이며 packing tube는 1/8 in×4m SUS tube를 사용하였으며 carrier gas는 He을 사용하여 oven 온도를 25℃에서 4분 유지시키다 10℃/min으로 120℃까지 heating시켜 각 가스성분을 측정하였다. 3g의 석탄시료를 가열하여 생성되는 각 성분의 가스 발생속도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{VC_i}{W_i C_{N_2}} \tag{2}$$

여기서 v_i는 각 성분의 석탄 단위무게 당 생성되는 가스부피 (cm^3/g_{daf}), C_{N_2} 및 C_i는 N_2 및 각 가스성분의 조성(%), W_i는 초기 석탄시료의 무게(g_{daf}), t는 시간(min), V는 반응기 purge 용 질소의 유량 (cm^3/min) 이다. 또한 생성된 각 성분의 가스 발생량은 가스 발생속도 곡선으로 부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 휘발물질 발생량

Fig. 2는 본 연구에서 선정한 석탄을 상온에서 1,000℃까지 가열할 때 발생되는 휘발물질의 양을 석탄의 VM(daf) 조성에 따라 나타낸 것이다. 석탄의 열분해 반응 중에 생성되는 휘발물질의 양은 석탄의 성상 및 가열조건에 따라 다르지만 저속가열의 열분해 반응에 의해 발생되는 휘발물질의 양은 발생되는 휘발물질이 coal matrix 내에서 체류하는 시간이 길어 내부기공에서 확산되어 나올 때 휘발물질이 cracking 되거나 polymerization되어 다시 coal matrix 내에 deposit 되기 때문에 발생되는 휘발물질의 양은 석탄의 공업분석에 의해 결정되는 휘발물질의 양보다 작다[1, 2, 5]. Test coke oven에서 측정한 결과로 부터 얻어진 다음과 같은 Merrick[6]의 상관식과 본 연구의 결과가 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있다.

$$V_e = VM_{daf}(1 - 0.36\, VM_{daf}) \tag{3}$$

여기서 V_e는 발생한 휘발물질의 양(g/g_{daf} coal)이며 VM_{daf}는 석탄의 공업분석에 의한 휘발물질의 양 (g/g_{daf} coal)이다.

3-2. Gas 발생속도

Fig. 3과 4는 본 연구에서 사용한 석탄 중 대표적으로 BM탄에서 생성되는 H_2, CH_4, CO_2, CO 및 C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8의 발생속도를 온도에 따라 나타낸 것이다. CO_2는 가장 낮은 온도인 200℃ 이전 부터 생성하기 시작하여 약 450℃ 정도에서 최대가 되고 이후 부터 서서히 감소하며 CH_4는 약 350℃ 정도에서 생성되기 시작하여 450℃ 정도에서 최대 발생속도가 될 때까

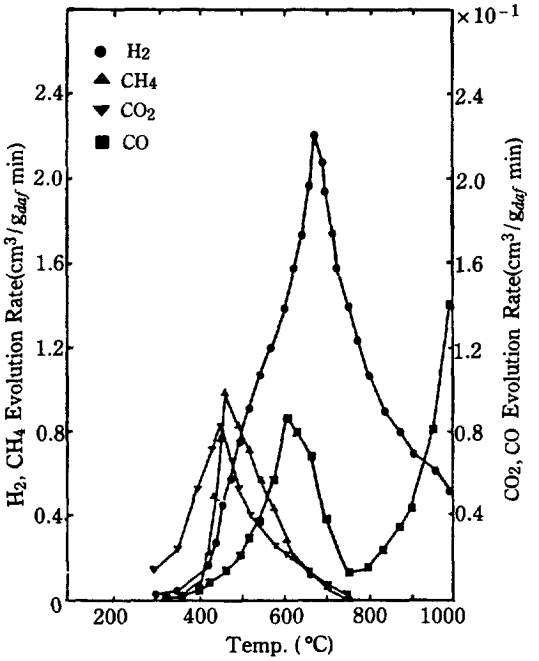

Fig. 3. Effect of temperature on evolution rate of hydrogen, methane, carbon dioxide and carbon monoxide during slow heating pyrolysis for BM coal.

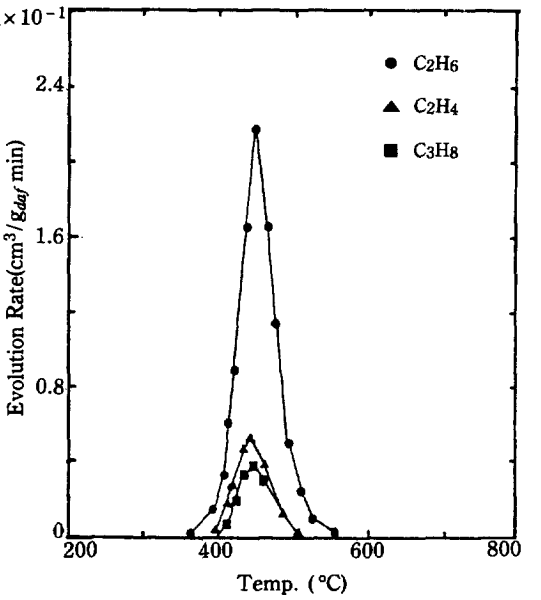

Fig. 4. Effect of temperature of evolution rate of ethane, ethene and propane during slow heating pyrolysis for BM coal.

지 급격하게 증가하다가 이후 부터 느린 속도로 감소한다. 또한 H_2는 약 400℃에서 생성되기 시작하여 약 700℃에서 최대 발생속도를 보이며 이후 서서히 감소하지만 1,000℃까지도 계속 생성되어 매우 넓은 온도범위에서 발생되는 것을 알 수 있다. CO는 400℃ 정도에서 서서히 생성되기 시작하여 630℃ 정도에서 최대 발생속도를 보이며 800℃ 정도까지 계속 감소하다가 이후 부터 다시 빠르게 발생속도가 증가하는데 이러한 CO의 발생거동에 대해서는 뒤에서 다시 검토하였다.

CO_2는 초기에 열적으로 약한 carboxyl 기가 분해되어 생성되기 때문에[1, 15] 낮은 온도에서 부터 발생하기 시작하며 고온에서는 석탄성분중 minerals의 carbonate가 분해되기 때문에[13, 14] 650℃ 이후까지도 CO_2의 발생을 볼 수 있다. 탄화수소는 주로 alkyl기의 분해로 생성되기 때문에[1, 7] CH_4와 C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8이 생성되는 온도범위가 거의 일치하는 것을 알 수 있으며 특히 CH_4이 높은 온도에서도 계속 발생되는 것은 고온에서 생성된 H_2가 일부는 coal matrix 내의 active carbon과 반응하여 CH_4을 생성하기 때문이다[8]. H_2의 생성은 aromatic ring 중의 C-H bond 분해에 의해 주로 생성되기 때문에 고온에서 발생속도가 크며[1, 9, 13] 넓은 온도범위에서 발생되는 것은 통계적 활성화에너지 분포를 갖는 수 많은 C-H bond의 1차 분해반응의 조합이기 때문이다[8, 10, 13]. 또한 본 연구에서는 H_2가 약 700℃에서 최대 발생속도를 보이는데 이것은 吉田[7]의 결과와도 잘 일치하고 있다.

3-3. CO 발생거동

Fig. 3에서 본 것처럼 CO는 약 650℃ 정도에서 최대 발생속도를 보인 후 서서히 감소하다가 약 800℃ 이후에 다시 발생속도가 증가한다. 이와같은 현상은 본 연구에서 선정한 14개의 탄종 모두에서 관찰되었으며 급속가열에 의한 열분해 반응에서도 이와 유사한 현상을 보여준 바 있다[1]. 일반적으로 석탄을 열분해 할 때 발생되는 CO는 약 500℃ 이하의 낮은 온도에서는 ether와 carbonyl 기가 분해된 것이며 그 이상의 온도에서는 hetero-oxygen ring의 분해에 의한 것이다[1, 8, 13]. 그러나 Fig. 2와 같은 800℃ 이후의 CO 발생속도는 coal matrix 내에 강하게 결합되어 있는 hetero-oxygen ring이 분해되어 생성된 것으로 보기에는 너무 크기 때문에 800℃ 이후에서 또 다른 반응 mechanism의 타당성을 검토하였다.

본 연구에서는 CO와 H_2를 동시에 발생시킬 수 있는

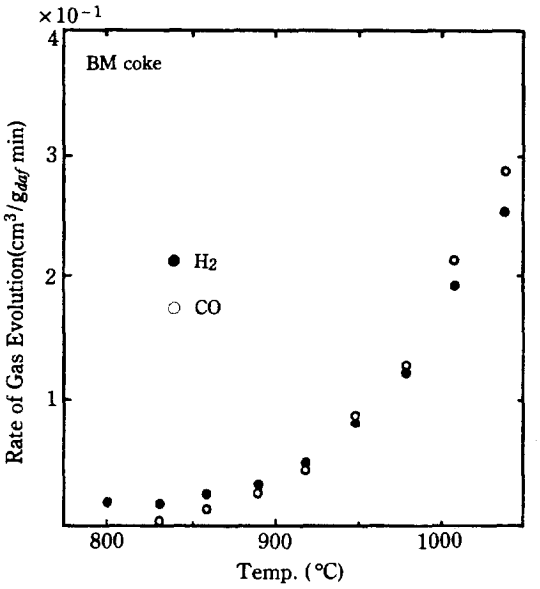

Fig. 5. Evolution rate of hydrogen and carbon monoxide during slow heating pyrolysis at above 800℃ for BM coke.

가스화 반응의 타당성을 검토하기 위해 1,000℃까지 열분해가 수행된 각 탄종의 coke 시료 2.6g을 석탄 열분해에서 행한 것과 같은 실험조건으로 800℃ 부터 1080℃까지 가열하였다. Fig. 5는 BM탄의 coke에서 생성되는 CO 및 H_2의 발생속도를 온도에 따라 나타낸 것이다. 약 830℃까지는 H_2가 약간 생성되고 CO는 거의 발생하지 않다가 약 850℃에서부터 CO가 발생하기 시작하여 이후부터 H_2와 CO의 발생속도가 거의 같아지는 것을 볼 수 있는데 이와같은 현상은 본 연구에서 선정한 14개의 탄종 모두에서 관찰되었다. 따라서 Fig. 3과 같이 약 800℃ 이후부터 발생하는 CO를 열분해에 의한 것이라고 보기 보다는 H_2와 CO의 발생 mole 수가 거의 같기 때문에 carbon-steam 반응, 즉

$$C + H_2O = CO + H_2 \quad (4)$$

에 의한 것이라고 볼 수 있다. Neufeld와 Berkowitz [11]는 650℃에서 850℃까지의 온도 범위에서 행한 석탄 열분해 반응에서 물의 생성속도를 측정하고 물의 생성에 의해 carbon-steam의 가스화 반응이 발생한다고 보고한 바 있다. 한편 이 온도영역에서 $C+CO_2=2CO$에 의한 CO 발생을 고려해 볼 수 있으나 800℃ 이상에서는 열분해 반응에 의한 CO_2는 거의 생성되지 않는다 [18].

3-4. 탄종에 따른 gas 발생량

Coke oven과 같이 석탄의 저속 열분해에 의해 생성된 가스의 조성 및 발생량은 발열량의 측면에서 무엇보다 중요하다.

Fig. 6은 본 연구에서 사용된 석탄의 VM(daf)와 H(daf) 분석치에 따른 발생 H_2의 조성을 보여주고 있다. H_2의 조성은 VM(daf)와 H(daf) 값이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주는데 이것은 석탄의 휘발물질이 증가할수록 수소보다 분자량이 큰 원소가 휘발물질에 많이 존재하기 때문이라[1] 고려되며 이와 유사한 현상은 揖本 등[12]이 제시한 결과와도 일치한다. 또한 H(daf) 값이 증가함에 따라 H_2의 조성이 감소하는 것은 Table 1에서도 볼 수 있듯이 석탄의 원소분석치 중 수소가 증가할수록 어느정도 산소도 증가하여 석탄 구성 functional group 중 -OH group에 수소가 많이 존재하기 때문이다[8].

Fig. 7은 VM(daf) 값에 따라 발생되는 CH_4의 양을 보여주고 있다. CH_4의 양이 VM(daf) 값에 따라 증가하다가 어느정도 감소하는 것을 보여주는데 이것은 VM(daf) 값이 증가함에 따라 H(daf) 값이 증가하다가 어느 이상에서는 감소하며 VM(daf) 값이 커질수록 O(daf) 값이 증가하여 수소가 -OH group으로 존재하기 때문이다[1, 12]. 또한 석탄의 C(daf) 값이 0.83-0.85일 때 CH_4의 양이 어느정도 최대를 보여주는

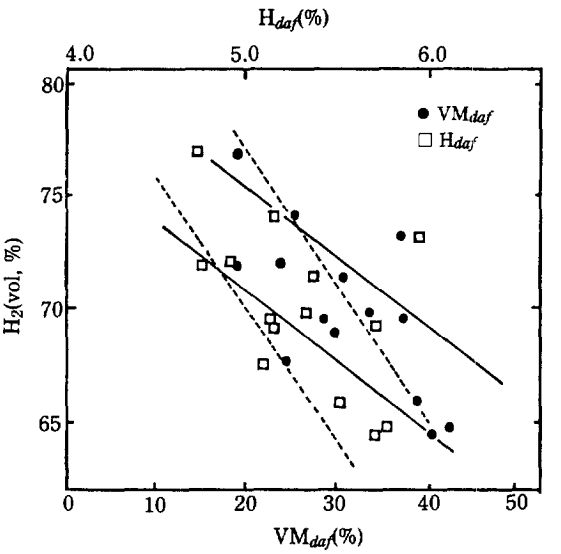

Fig. 6. Effect of VM(daf) and H(daf) value on H_2 composition.

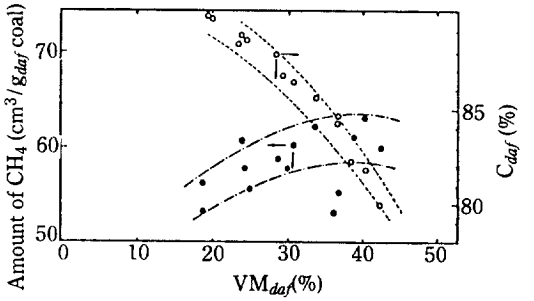

Fig. 7. Effect of VM(daf) value on CH_4 composition.

데 이와같은 현상은 吉田[7]이나 木村 등[20]이 제시한 결과와도 잘 일치하고 있다. 이것은 C(daf) 값이 증가할수록 석탄 중의 carbon이 주로 CH^-나 CH_2^- group으로 구성되다가 어느 이상 부터는 주로 C-C bond로 구성되기 때문이다[1, 8].

Fig. 8은 O(daf) 조성에 따라 발생되는 CO의 양을 본 연구의 결과치와 이미 제시된 문헌치와 함께 보여주고 있다. O(daf) 값이 증가할수록 CO의 양이 증가하는 것은 O(daf) 값이 증가함에 따라 석탄의 탄화도가 감소하여 석탄 중에 열분해되기 쉬운 ether나 carbonyl 기가 많이 포함되어 있기 때문[1, 13, 20]이라고 고려된다.

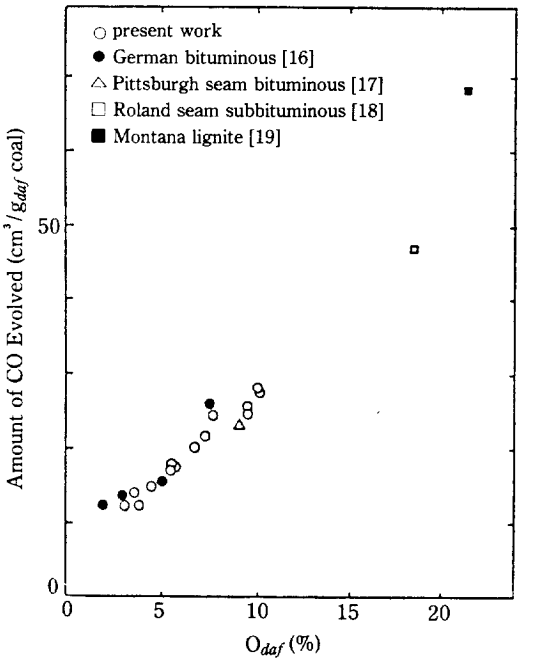

Fig. 8. Effect of O(daf) value on CO composition.

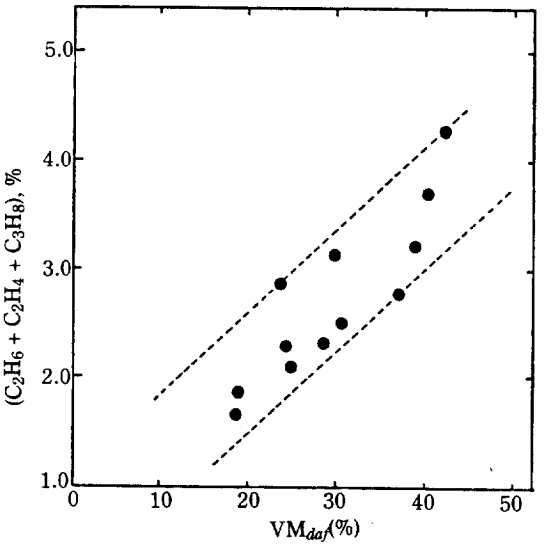

Fig. 9. Effect of VM(daf) value on higher hydrocarbon composition.

Fig. 9는 VM(daf) 조성에 따른 CH_4을 제외한 발생 탄화수소 가스의 조성을 보여주고 있다. VM(daf) 값이 증가할수록 탄화수소 가스의 조성이 증가하는데 이것은 VM(daf) 값이 증가함에 따라 alkyl 기가 증가하여[1, 20] 1차 분해되거나 다시 재결합되어 생성되는 양이 증가하기 때문이라고 고려된다.

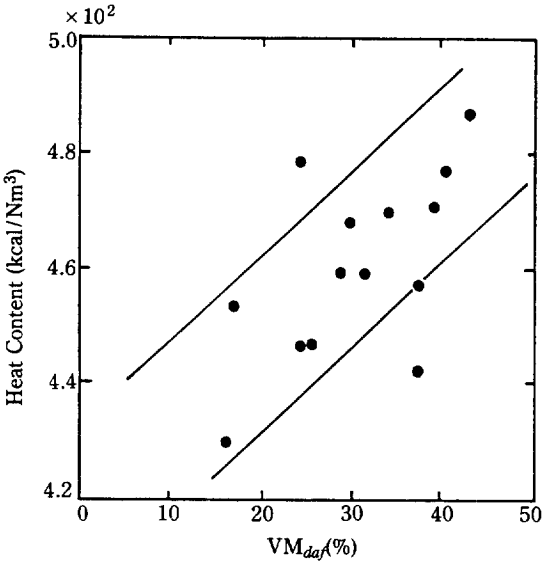

Fig. 10. Effect of VM(daf) value on heat content of evolved gas.

Fig. 10은 VM(daf) 조성에 따른 발생가스의 발열량을 나타낸 것으로 VM(daf) 값이 증가함에 따라 발열량은 증가한다. 이것은 VM(daf) 값이 증가함에 따라 단위부피당 발열량이 큰 C_2H_6, C_2H_4 및 C_3H_8의 발생량이 증가하기 때문이라고 고려된다.

4. 결 론

1. 석탄의 저속 열분해에 의해 생성되는 휘발물질의 양은 공업분석에 의한 휘발물질의 양보다 작다.

2. 각 가스의 발생속도는 온도에 따라 변하며 각 가스의 최대 발생속도를 보이는 온도는 탄종에 관계없이 거의 일정하다.

3. 800℃ 이상에서는 열분해 반응 이외에도 탄소-수증기 가스화 반응이 발생하는 것으로 사료된다.

4. 발생가스 중의 H_2의 조성은 석탄의 VM(daf) 및 H(daf) 값이 증가함에 따라 감소하며 CH_4의 발생량은 VM(daf) 값에 따라 증가하다가 C(daf) 값이 0.83-0.85일 때 최대값을 보인 후 그 후 부터는 VM(daf) 값에 따라 감소한다. 또한 CO의 발생량은 O(daf) 값에 따라 증가하며 CH_4을 제외한 탄화수소 가스인 C_2H_6, C_2H_4 및 C_3H_8의 조성은 VM(daf) 값에 따라 증가한다.

REFERENCES

1. Wen, C.Y. and Dutta, S.: Coal Conversion Technology, Wen, C.Y. and Lee, E.S. (eds.), Chap. 2, Addison-Wesley Publ. Co.(1979).
2. Anthony, D.B. and Howard, J.B.: *AIChE J.*, **22,** 625 (1976).
3. Schaub, G., Peters, W.A. and Howard, J.B.: *AIChE J.*, **31,** 903 (1975).
4. 에너지 資料集, p. 33, (株)浦項綜合製鐵(1985).
5. Stubington, J.F. and Sumaryono: *Fuel,* **63,** 1013 (1984).
6. Merrick, D.: *Fuel,* **62,** 534 (1983).
7. 吉田雄次 : 燃料協會誌, 58, 174(1979).
8. Jüntgen, H.: *Fuel,* **63,** 731 (1984).
9. Jones, W.I.: *J. Inst. Fuel,* **24,** 69 (1951).
10. Gavalas, G.R., Cheong, P.H.K. and Jain, R.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20,** 113 (1981).
11. Neufeld, L.F. and Berkowitz, N.: *Fuel,* **43,** 189 (1964).
12. 挂本義夫, 藤嶋一郎, 宮川亞夫, 伊藤俊治 : Coke Circular, **33,** 117(1984).
13. Campbell, J.H. and Stephens, D.R.: *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, Preprints, **21**(7), 94 (1976).
14. Kulp, J.L., Kent, P. and Kerr, P.F.: Differential Thermal Analysis, Vol. I, Mackenzie, R.C. (ed.), p.323, Academic Press, New York (1970).
15. Jain, R.: Ph. D. Thesis, California Institute of Technology (1980).
16. Anthony, D.B., Howard, J.B., Hottel, H.C. and Meissner, H.P.: *Fuel,* **55,** 121 (1976).
17. Menster, M., O'Donnell, H.J. and Ergun, S.: *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, Preprints, **14**(5), 94 (1970).
18. Jüntgen, H. and van Heek, K.H.: *Fuel Processing Technol.*, **2,** 261 (1979).
19. Jüntgen, H. and van Heek, K.H.: *Fuel,* **47,** 103 (1968).
20. 木村英雄, 藤井修治 : 石炭化學と工業, 三共出版株式會社(1979).