

열분해 조건에 따른 석탄 세공구조 변화

박영철 · 양현수* · 손재익

한국동력자원연구소 폐자원연구실

*충남대학교 화학공학과

(1990년 7월 3일 접수, 1990년 10월 18일 채택)

Change in Pore Structure of Chars Obtained under Different Pyrolysis Conditions

Young-Cheol Bak, Hyun-Soo Yang* and Jae-Ek Son

Korea Institute of Energy and Resources

*Chungnam National University

(Received 3 July 1990; accepted 18 October 1990)

요 약

열분해 조건에 따른 생성물의 세공구조 변화를 알아보기 위하여, 국내 동원무연탄, 호주 Coalex(HD) 역청탄, 호주 Victoria 준역청탄 및 파키스탄 Lakla 갈탄을 사용한 실험을 하였다. 열분해 최종온도에 따른 영향을 알아보기 위하여 열분해 최종온도 800, 925, 1000°C에서, 열분해 가열속도에 따른 영향을 알아보기 위하여 가열속도 2, 10, 30, 100°C/min 및 900°C에서 등온 열분해(6000°C/min) 조건에서 시료좌가 만들어졌다. 시료좌의 micropore 표면적, 부피분포 및 평균세공직경과 macropore 표면적, 부피 등이 측정되었다. 석탄세공부피는 macropore의 영향을 크게 받았고, 세공표면적은 micropore의 영향을 지배적으로 받았다. 열분해 최종온도가 낮을수록, 열분해 가열속도가 클수록, 석탄등급이 낮을수록 좌의 세공표면적 및 micropore 부피는 증가하였다.

Abstract—The effects of pyrolysis conditions on the pore structure of chars were studied for Dong Won anthracite, Australia Coalex(HD) bituminous coal, Victoria subbituminous coal and Pakistan Lakla lignite.

Sample chars were prepared under the condition of final pyrolysis temperatures of 800, 925, 1000°C, and pyrolysis heating rates of 2, 10, 30, 100°C/min and 900°C isothermal (about 6000°C/min). Micropore surface area, micropore volume distribution, mean pore diameter, and macropore volume and macropore surface area of chars were measured.

Pore volume of chars was affected by macropore of chars, and pore surface area was largely affected by micropore of chars. The pore surface area and the pore volume of char were increased at the higher final pyrolysis temperature, the higher pyrolysis heating rates and lower the rank of coals.

1. 서 론

석탄은 사용용도에 따라 여러 가지 조건에서 열분

해가 이루어진다. 즉 많은 코크스를 얻는 것이 목적인 제철용 코크스의 제조는 고정층에서 3°C/min 정도의 아주 낮은 승온속도를 유지하며 열분해 반응이 이루

Table 1. Chemical properties of sample coals

Coal mine		Korea Dong Won	Australia Coalex (HD)	Australia Victoria	Pakistan Lakla
ASTM classification		anthracite	bituminous (medium volatile)	subbituminous B	lignite A
Proximate analysis	H ₂ O (%)	5.30	2.89	12.10	25.25
	V.M. (%)	3.61	21.65	45.31	23.50
	Ash (%)	25.97	12.04	1.38	25.92
	F.C. (%)	65.12	63.42	41.21	25.33
Ultimate analysis (moisture free)	C (%)	67.6	71.84	62.51	39.84
	H (%)	1.04	4.08	4.46	3.28
	N (%)	0.22	1.48	0.55	0.77
	S (%)	0.61	0.38	0.27	4.45
Ash analysis	SiO ₂ (%)	49.3	65.64	12.53	21.52
	Al ₂ O ₃ (%)	33.6	32.12	13.75	18.67
	Fe ₂ O ₃ (%)	6.74	0.7	31.88	29.73
	CaO (%)	trace	trace	12.83	6.69
	MgO (%)	1.59	0.26	21.89	4.50
	TiO ₂ (%)	3.28	1.04	0.62	1.56
	K ₂ O (%)	4.05	0.4	2.05	0.4
	Na ₂ O (%)	0.31	0.08	2.36	2.93
Calorific value (gross basis, kcal/kg)		5480	6950	5335	3270

어지고, 많은 휘발성분이 필요한 경우에는 분류층에서 가열속도 10°C/sec이상의 flash heating이 이루어진다. 또한 목적하는 생성물에 따라서 최종열분해온도도 달라지게 된다.

이와 같은 독립적인 열분해 반응에서 뿐만 아니라 석탄연소, 석탄가스화 및 액화 등 여러 석탄반응에서 열분해 반응은 다른 반응에 비하여 빠른 속도로 일어나므로 열분해 반응에 의하여 생성된 코크스 및 최는 부차반응속도에 큰 영향을 미치게 되다.

석탄반응속도는 석탄의 표면적과 기공도 및 세공부피 등의 석탄의 세부구조와 연관이 크므로, 반응속도의 해석을 위하여는 열분해된 원료석탄의 세부구조를 규명하는 것이 필요하다.

Jenkins 등[1]은 21종의 미국석탄을 사용하여 열분해속도 10°C/min조건에서 최종열분해온도를 600°C에서 1000°C까지 변화시켰을 때 석탄의 반응성을 실험하였다. Koranyi와 Williams[2]도 860°C, 910°C에서 열분해시킨 석탄의 반응성을 측정하였고, Hashimoto등 [3]도 800, 850, 900°C의 유동층에서 열분해하여 얻은 석탄 최의 세부구조 변화와 반응성에 대하여 실험하였다. Singla 등[4]도 최종열분해온도 400, 600, 800, 1000°C와 열분해속도 2.3, 8.3°C/min에 얻은 석탄최를 사용하여 세공구조 변화를 연구하였다. 이와 같은 최종열분해온

도의 변화에 따른 연구결과는 많이 있지만 열분해속도의 변화에 따른 석탄내부구조 변화에 관한 연구는 많지 않다.

따라서 본 연구는 국내무연탄의 열분해 특성을 수입유연탄의 열분해 특성과 비교함과 아울러, 열분해속도의 변화에 따른 석탄내부구조 변화를 알아보기 위하여 각 석탄등급이 포함된 4종류의 석탄을 시료로 하여 열분해 조건을 달리한 실험에서 얻은 최의 세공구조특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료제조

국내무연탄의 열분해 특성을 수입유연탄과 비교하고 각 석탄의 등급에 따른 열분해 생성최의 특성을 알아보기 위하여 등급이 다른 4종류의 석탄이 시료로 선정되었다. 국내무연탄으로는 국내최대의 민영탄광인 태백탄전의 동원무연탄과 수입유연탄으로는 호주 Coalex(HD) 탄전의 역청탄과 Victoria탄전의 준역청탄 및 파키스탄 Lakla탄전의 갈탄으로서, 이들의 공업분석, 원소분석, 회분화확분석 및 발열량이 Table 1에 있다.

이들을 열분해하기 위하여 열분석기 및 수평형 고정층반응기가 사용되었다. 먼저 열분석기에서는 고정층

Table 2. Char samples and preparation conditions

Char sample	Parent coal	Pyrolysis heating rate (°C/min)	Final pyrolysis temperature (°C)
I	Dong Won anthracite	30	925
II	Coalex (HD) bituminous coal	30	925
III	Lakla lignite	30	925
A	Victoria subbituminous coal	30	800
B	"	30	925
C	"	30	1000
D	"	100	800
E	"	10	800
F	"	2	800
G	"	6000	900

석탄열분해 반응기에서의 승온속도와 유사한 2°C/min-100°C/min의 범위에서 열분해속도가 조절되면서 질소 가스 분위기하에서 열분해되었다. 열분해 완료는 시료 무게변화가 없는 것으로 확인하였다. 사용열분석기는 Du Pont TGA-951로써 자세한 내부구조는 여러 논문 [5,6]에 기술되어 있다.

유동층 열분해 반응기 및 기류층 반응기와 유사한 조건의 가열속도를 얻기 위하여 내경 50 mm의 수평 수정관 내에서 열분해가 이루어졌다. 중심부분 25 cm 부분이 가열로내에 위치한 길이 1 m의 수정관 끝부분에 시료무게 1 g 정도의 시료접시를 위치시킨 뒤 질소분위기에서 중심부분의 온도가 900°C 상태로 유지되면 시료 접시를 가열로 중심부분으로 이동시켜 등온으로 45분간 유지시켰다.

수정관 내부에는 열전대가 위치하여 시료의 온도를 측정할 수 있으며 측정온도에서 시료의 승온속도는 6000°C/min 이었다. 전체적인 시료의 열분해 조건을 Table 2에 표시하였다.

2-2. 세공구조 측정

비표면적 측정법에는 여러 가지 방법[7]이 있으나 60Å 이하의 micropore의 세공구조 측정에는 고진공이 필요하지 않고, 빈공간부피의 보정작업을 피할 수 있어 측정시간이 단축되는 열전도도 측정에 의한 연속 호

름방식 흡착표면적 측정법이 사용되었다. 사용장비는 Quanta Chrome이고 흡착조건은 액체질소를 사용하여 -196°C에서 흡착부피를 측정한 뒤 BET eq.에 의하여 표면적 계산을 하였다.

또한 N₂(-196°C) 흡착이 저온에서 확산속도가 낮음에 따라 micropore의 표면적을 완전히 측정할 수 없으므로[8], CO₂를 사용하여 드라이 아이스(-78°C), 얼음(0°C)냉각조에서 각각 흡착부피를 구하여, BET eq.과 Dubinin-Polanyi eq.에 의하여 표면적 계산을 하였다.

자세한 계산방법은 Marsh와 Siemieniewska[9] 등의 많은 문헌에 기술되어 있다. Medek[10]은 CO₂ 등은 흡착 부피에서 micropore-size분포와 흡착표면적 계산식을 발표하였는데, 본 연구에서도 이 식을 사용하여 micropore 부피분포비교를 하였다. 60Å이상의 macropore와 mesopore의 세공부피분포와 표면적은 mercury porosimeter를 사용하여 측정하였으며, 시료의 표면세공구조를 관찰하기 위하여 scanning electron microscope(SEM)가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Micropore 표면적

석탄내의 기공은 300Å이상의 macropore와 15-300 Å범위의 mesopore 및 5-15Å 범위의 micropore로 크게 분류한다. Table 3에는 여러 가지 석탄종류에 따른 석탄 및 생성화(비록 Coalex(HD)석탄의 경우 열분해시 점결성을 보이므로 코크스로 불러야 하나 의미의 통일을 위하여 최라고 부르고자 한다)의 micropore 표면적을 여러 가지 기체흡착법을 사용하여 측정한 결과를 나타내었다.

$S_{BET}(N_2, -196^\circ C)$ 는 BET eq.에서 포화증기압(Po)을 775 mmHg로 하여 얻은 단분자 흡착량을 질소 단분자면적 0.162 nm²[11]과 연관지어 계산한 값이다. $S_{BET}(CO_2, -78^\circ C)$ 도 BET eq.에서 포화증기압을 1.86 atm으로 하여 얻은 단분자층 흡착량을 CO₂ 단분자 면적 0.17 nm²[9]과 관련지어 계산한 값이다. 0°C에서 CO₂를 사용하여 흡착량을 측정하는 경우 CO₂의 포화증기압이 34.4 atm이므로 BET eq. 적용구간인 상대압력 0.05-0.35 구간을 얻기 어려우므로 Dubinin-Polanyi eq.[12]을 사용하여 한계 흡착량을 구하고 단분자층 표면적 식에서 CO₂ 단분자 면적을 0.20 nm²로 하여 구한 micropore 표면적값이 S_{DP} 값이고, Medek[10]의 표면적식에서 구한 값이 S_m 이다. 여기서 N₂를 사용한 표면적

Table 3. Effect of coal rank on surface area variation

(heating rate 30°C/min, max. temp. 925°C)

	Raw coal surface area (m ² /g)				Char surface area (m ² /g)			
	S_{BET} (N ₂ , -196°C)	S_{BET} (CO ₂ , -78°C)	S_{DP} (CO ₂ , 0°C)	S_m (CO ₂ , 0°C)	S_{BET} (N ₂ , -196°C)	S_{BET} (CO ₂ , -78°C)	S_{DP} (CO ₂ , 0°C)	S_m (CO ₂ , 0°C)
Dong Won	5.6	21.8	12.3	12.7	6.25	27.0	23.9	23.4
Coalex (HD)	2.6	49.6	68.4	76.5	6.48	135.6	112.2	129.5
Victoria	1.66	176.6	131.3	136.4	289.0	277.9	236.7	288.9
Lakla	10.9	54.5	41.0	46.2	80.8	120.0	78.3	101.3

Table 4. Effect of final pyrolysis temp. on the surface area of char

(heating rate 30°C/min, Victoria coal)

Final pyrolysis temp. (°C)	Surface area (m ² /g)			
	S_{BET} (N ₂ , -196°C)	S_{BET} (CO ₂ , -78°C)	S_{DP} (CO ₂ , 0°C)	S_m (CO ₂ , 0°C)
800	294.7	311.8	350.3	369
925	289.0	277.9	236.7	288.9
1000	218.6	272.7	209.7	250.7

측정값은 Victoria석을 제외하고는 CO₂를 사용한 표면적 측정값보다 작다.

이러한 결과는 여러 연구자[9, 11]들에 의하여 밝혀진 것과 같이 질소기체의 확산이 어떤 기공까지에 한정되므로 질소흡착은 mesopore 범위까지의 값만을 나타내기 때문이다. 그러나 Victoria석의 경우 N₂ 흡착에 의한 표면적값은 CO₂ 측정에 의한 값과 유사한 결과를 가지므로 세공크기가 충분히 발달된 경우 N₂ 흡착도 micropore 측정에 유효할 것이다. Adschiri와 Furusawa[13]도 N₂ 흡착표면적을 사용하여 석탄가스화반응을 해석하였다. 또한 S_{BET} (CO₂, -78°C)와 S_{DP} (CO₂, 0°C)를 비교하여 보면 S_{BET} (CO₂, -78°C)가 전체적으로 다소 큰 값을 나타내는 것을 볼 수 있고, S_{BET} (CO₂, -78°C)와 S_m (CO₂, 0°C)는 유사한 경향을 나타내었다. 시료에 따라 차이는 있으나 한 시료당 표면적 측정시간이 2시간 이내로서 다른 부피측정법이나 중량측정법에 비하여 측정시간이 단축되므로 S_m (CO₂, 0°C)가 석탄의 반응성 측정을 위한 세공 표면적 측정법으로 유용할 것이다.

전체적으로 석탄의 등급이 낮아질수록 S_m (CO₂, 0°C) 값이 커지는 것을 볼 수 있으나, Lakla석의 경우 101.3m²/g으로 다소 낮은 값을 가지나, 이 경우에는 Table 1에서처럼 회성분이 많기 때문으로 생각되며 고정탄소만의 기준으로 확산하면, 동원석(32.7m²/g), Coalex석(154.2m²/g), Victoria석(298.5m²/g), Lakla석(205.1m²/g)의 값을 가졌다.

이것은 낮은 등급의 석탄일수록 휘발성분의 제거에 의한 micropore의 확장에 의한 세공 표면적의 증가현상이 크게 나타나기 때문이다. Table 4에 열분해 최종온도에 따른 표면적 변화를 나타내었다. 여기서 800°C에서 가장 큰 표면적을 나타내고 최종열분해온도가 상승할수록 표면적이 감소하는 현상을 보였다.

Jenkins 등[1]은 500°C에서 1000°C까지의 열분해온도 변화실험에서 갈탄과 역청탄(HVA)의 경우 600°C에서 최대 표면적값을 가지며, 역청탄(HVB)의 경우 800°C에서 최대 표면적값을 가지는 결과를 얻었다.

또한 Lee[14]는 1000°C-1300°C 범위의 고온에서 열분해 실험한 결과 열분해 최종온도가 증가할수록 세공 표면적이 감소하는 것을 밝혔다. 이것은 Toda[15] 등이 밝힌 바와 같이 열분해온도가 높아질수록 보다 일정한 배열의 세공구조가 얻어져 표면적 감소현상이 일어나기 때문이다.

Table 5에는 열분해 가열속도에 따른 세공 표면적 변화를 나타내었는데, 가열속도가 증가할수록 표면적이 증가하는 것을 알 수 있다. 가열속도에 의한 세공 표면적 변화에 관한 연구결과는 많지 않지만, Singla 등[4]에 의하면 가열속도 2.3, 8.3°C/min에서 micropore의 표면적은 가열속도의 영향이 없는 것으로 나타났다. 그러나 이 경우 가열속도의 변화범위가 너무 작기때문으로 생각된다. 가열속도가 증가될수록 열분해속도는

Table 5. Effect of heating rate on the surface area of char

(Victoria coal)

Heating rate (°C)	Surface area (m ² /g)				Remark
	S_{BET} (N ₂ , -196 °C)	S_{BET} (CO ₂ , -78 °C)	S_{DP} (CO ₂ , 0 °C)	S_m (CO ₂ , 0 °C)	
100	301.4	328.1	500.2	542.2	max. temp. 800 °C
30	294.7	311.8	350.3	369	"
10	275.8	308.9	254.5	299.9	"
2	249.2	284.0	244.1	288.9	"
6000	268.2	325.0	402.2	463.5	max. temp. 900 °C

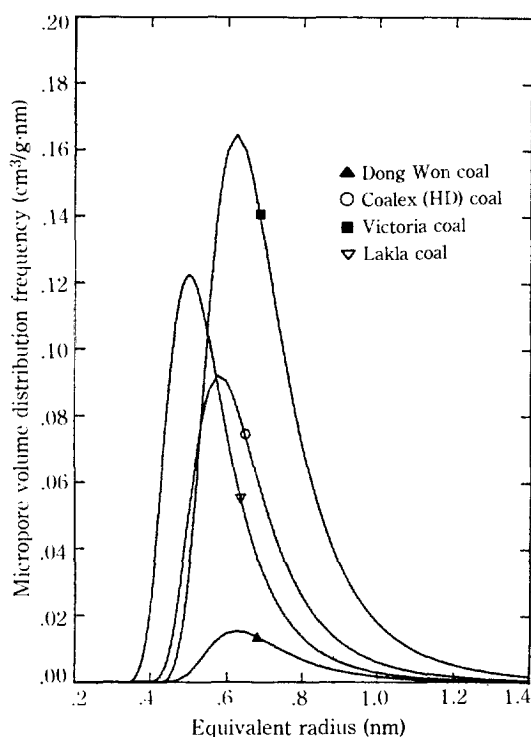


Fig. 1. Micropore volume distribution and mean pore diameter of different parent coals.

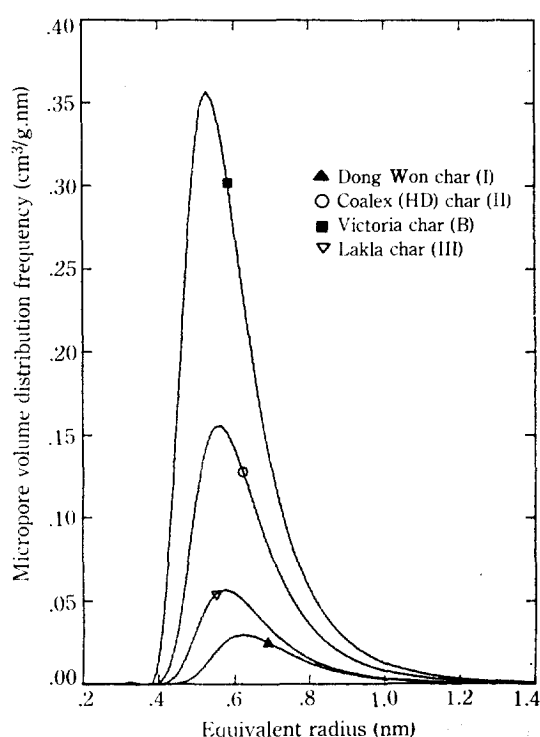


Fig. 2. Micropore volume distribution and mean pore diameter of different chars.

증가되어[5] 휘발분이 외부로 확산되는 동안에 탄소 입자와의 2차반응에 의한 침적현상이 줄어들므로 micropore의 막힘 현상을 줄이므로 세공 표면적이 증가하게 된다.

3-2. Micropore 부피분포 및 평균세공직경

Fig. 1에 각 탄종에 따른 micropore부피분포 및 평균세공직경을 나타내었다. 앞의 표면적 변화에서와 같이 석탄 등급이 낮아질수록 micropore의 부피가 증가

하는 것을 알 수 있으나 평균세공직경은 동원석탄(0.69 nm), Coalex석탄(0.64 nm), Victoria석탄(0.69 nm), Lakla석탄(0.63 nm)로 큰 변화를 나타내지 않았다.

Fig. 2에 여러 화에 대한 micropore부피분포 및 평균세공직경을 나타내었다. 이 경우 평균세공직경은 동원화(0.69 nm), Coalex화(0.62 nm), Victoria화(0.59 nm), Lakla화(0.55 nm)로 석탄등급이 낮아질수록 평균직경이 작아짐을 알 수 있는데, 이것은 석탄등급이 낮아질수록 보다 작은 micropore가 많이 생성됨을 나타낸다.

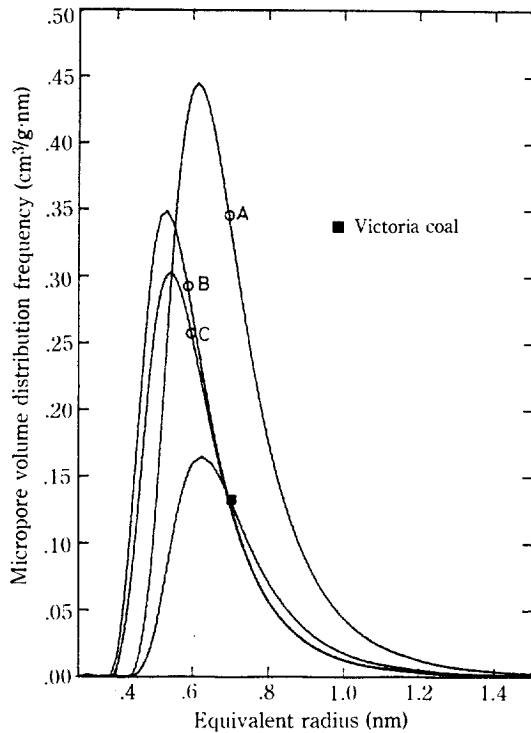


Fig. 3. Effect of final pyrolysis temperature on micropore volume distribution and mean pore diameter of Victoria char.

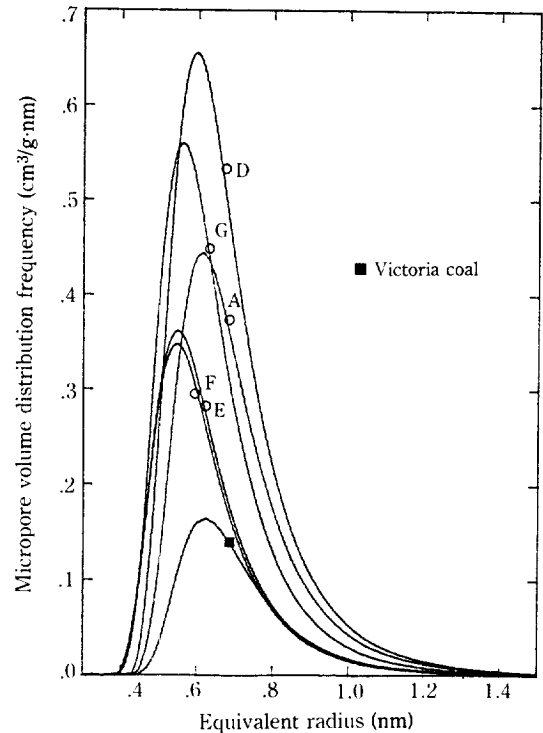


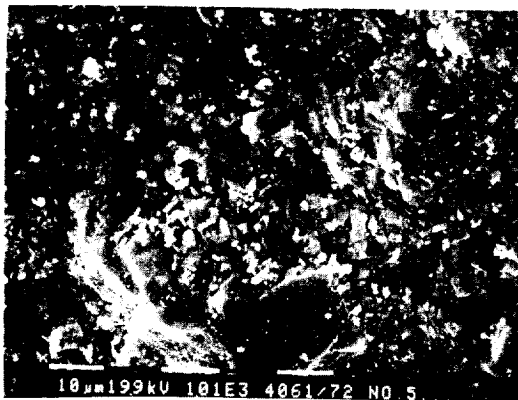
Fig. 4. Effect of pyrolysis heating rate on micropore volume distribution and mean pore diameter of Victoria char.

Table 6. Total pore volume and surface area of samples.

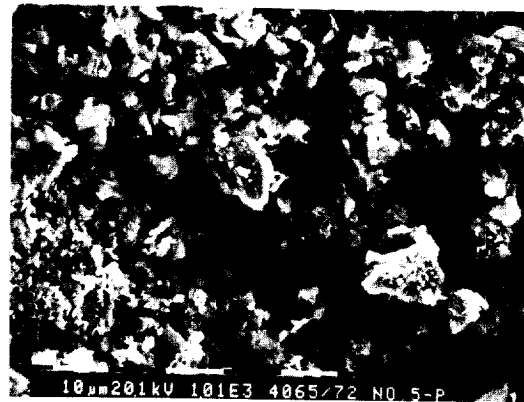
Samples	Macropores		Micropores		Total pores	
	volume cm ³ /g	surface area m ² /g	volume cm ³ /g	surface area m ² /g	volume cm ³ /g	surface area m ² /g
Dong Won coal	0.207	5.411	4.4×10^{-3}	12.71	0.211	18.1
Dong Won char (I)	0.301	14.209	8.6×10^{-3}	23.4	0.309	37.6
Coalex coal	0.081	10.685	0.024	76.5	0.105	87.2
Coalex char (II)	0.17	19.95	0.04	129.5	0.210	149.5
Lakla coal	0.166	22.06	0.015	46.2	0.181	68.3
Lakla char (III)	0.343	37.58	0.028	101.3	0.371	138.9
Victoria coal	0.111	13.58	0.047	136.4	0.158	150.0
A	0.156	17.60	0.125	369.0	0.281	386.6
B	0.148	17.91	0.085	288.9	0.233	306.8
C	0.138	16.99	0.075	250.7	0.213	267.7
D	0.160	19.32	0.179	542.3	0.339	561.6
E	0.142	18.52	0.091	299.9	0.233	318.4
F	0.128	17.72	0.087	288.9	0.215	306.6
G	0.182	16.60	0.144	463.5	0.326	480.1

Fig. 3에는 열분해 최종온도에 따른 micropore부피 분포 및 평균세공직경을 나타내었다. 열분해온도가 높아질수록 전체 세공부피가 감소하는 것을 알 수 있으며,

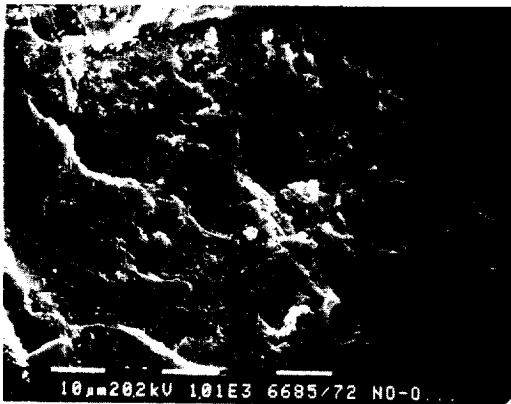
이것은 앞의 표면적 변화와 유사한 원인에서 기인한다. 그러나 평균세공직경은 Victoria석탄(0.69 nm), A(0.68 nm), B(0.59 nm), C(0.60 nm)로 다소 감소되는 현상



(a) Dong Won coal



(b) Dong Won char



(c) Coalex (HD) coal



(d) Coalex (HD) char



(e) Lakla coal



(f) Lakla char

Fig. 5. The surface of samples through SEM, $\times 1000$.

을 나타내었다.

Fig. 4에 가열속도에 따른 영향을 나타내었는데, 가열속도가 증가할수록 전체세공부피가 증가하는 것을 알 수 있다. 평균세공직경은 Victoria석탄(0.69 nm), D(0.66 nm), A(0.68 nm), E(0.61 nm), F(0.60 nm), G

(0.62 nm)로 별다른 상관성을 나타내지는 않았다.

3-3. 총 세공부피 및 표면적

CO₂ 흡착에 의하여 구한 micropore와 mercury porosimeter에 의하여 구한 macropore 및 mesopore의

세공부피 및 세공 표면적이 Table 6에 있다. Mercury porosimeter 측정치중 60 psi이하의 압력에서 측정된 값은 시료알갱이 사이의 값이므로 제외하였다. 여기서 전체 세공부피중 70%이상이 macropore와 mesopore의 부피이며, 전체 표면적 중 70%이상이 micropore가 차지하는 것을 알 수 있다.

아울러 SEM측정에 의한 시료표면의 세공상태가 Fig. 5와 같이 나타났다. Coalex(HD) 석탄의 경우 열분해시 팽윤현상이 일어나므로 생성물의 구조가 큰 덩어리 구조를 나타냄을 알 수 있다.

4. 결 론

석탄 세공부피는 macropore의 영향을 크게 받고, 세공 표면적은 micropore의 영향을 지배적으로 받는다. 석탄탄종에 따라 등급이 낮을수록 열분해시 큰 세공 표면적을 얻었다.

800-1000°C 사이에서 열분해 최종온도가 높아짐에 따라 최대 세공 표면적 및 micropore부피는 감소하였다.

열분해 가열속도 2-100°C/min 사이에서 가열속도가 높아짐에 따라 최대 세공 표면적 및 micropore 부피는 증가하였다.

REFERENCES

1. Jenkins, R.G., Nandi, S.P. and Walker, P.L. Jr.: *Fuel*, **52**, 288 (1973).
2. Koranyi, A. and Williams, S.G.: *Thermochimica Acta*, **82**, 103 (1984).
3. Hashimoto, K., Miura, K., Yoshikawa, F. and Inai, I.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 72 (1979).
4. Singla, P.K., Miura, S., Hudgins, R.R. and Silveston, P.L.: *Fuel*, **62**, 645 (1983).
5. 박영철, 손재익: *화학공학*, **25**, 546 (1987).
6. 박영철, 양현수, 손재익: *에너지 R&D*, **10**, 36 (1988).
7. 강석호: "분체공학", 회중각, p. 89 (1987).
8. Marsh, H. and Wynne-Jones, W.F.K.: *Carbon*, **1**, 269 (1964).
9. Marsh, H. and Siemieniowska, T.: *Fuel*, **44**, 355 (1965).
10. Medek, J.: *Fuel*, **56**, 131 (1977).
11. Walker, P.L. Jr. and Kini, K.A.: *Fuel*, **44**, 453 (1965).
12. Dubinin, M.M.: *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960).
13. Adschiri, T. and Furusawa, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1313 (1987).
14. Lee, In-Chul: *Korean J. of Chem. Eng.*, **4**, 194 (1987).
15. Toda, Y.: *Fuel*, **52**, 99 (1973).