

고압 Thermogravimetry를 이용한 석탄의 고압가스화 특성분석

윤 용 승*, 이 승 중, W. McClennen†
고등기술연구원 전력에너지연구소

† Center for Micro Analysis and Reaction Chemistry, University of Utah, U.S.A.

요 약

석탄가스화 복합발전은 최소 14기압이상의 가압상태에서 석탄을 가스화시킨다. 이에 따른 가압상태의 석탄가스화반응을 규명하기 위하여 고압 Thermogravimetry를 사용하여 열분해특성을 측정하였고, 생성물질은 on-line으로 연결한 Gas Chromatography/Mass Spectrometry로 분석하였다. 가압상태에 따른 열분해특성은 char 분해반응 단계에서 현격한 차이를 나타내었고, 수증기 주입에 따른 가스화반응에 의하여 800°C이상에서 큰 질량변화 차이를 보여줌을 확인하였다. 또한, Pittsburgh탄에서는 가압의 조건이 bitumen의 열분해시작을 늦추고 스팀은 전 열분해반응에서 방출되는 나프탈렌의 양을 증가시킨다. 유시 벨리탄에서는 char의 가스화에 의하여 나프탈렌 및 벤젠류의 발생이 스팀이 없는 상태에 비해 지연되었다.

I. 서 론

전세계적으로 석탄의 매장량은 현재 알려진 채굴가능한 양만으로도 앞으로 수백 년을 사용할 수 있는 분량이다. 지난 70년대 후반부터 환경문제가 심각하게 대두되면서 에너지를 안정적으로 공급할 수 있는 석탄을 가스화를 통하여 청정한 에너지로 이용하고자 하는 많은 노력이 기울여져 왔다. 그 방법 가운데 대용량으로 석탄을 청정하게 이용할 수 있는 가장 현실성있는 방법중의 하나가 석탄가스화 복합발전 (Integrated Gasification Combined Cycle; IGCC) 방법으로서, 현재 미국과 독일, 네델란드에서 상용화의 바로 전단계까지 기술이 이르러 있다.

가스화반응에 대한 자료는 이미 지난 100여년에 걸쳐서 많은 발표가 있어 왔고 특히 70년대의 오일쇼크 기간에 많은 연구가 액화 등의 분야에서 이루어졌다. 80년대에 들어 SOx, NOx 발생에 따른 산성비 문제, CO2에 의한 지구온난화 문제들이 모든 사람들의 피부로 느끼는 문제가 되면서 석탄의 가스화방법에 의한 發電은 설치시기와 관련기술의 개발문제이지 2000년초기에 상업적으로 이용되리라는 데에는 이의가 없는 현실이다. 물론 가압유동층 방식 등이 IGCC방식보다 먼저나 같은 시기에 이용될 수는 있겠으나, 환경적합성적인 문제에서 석탄가스화 복합발전 방식의 실용적 이용에는 기술개발과 이에 따른 건설비의 절감만이 문제일 뿐이다.

IGCC기술의 핵심중 하나는 가압상태에서 어떻게 가스화반응을 효과적으로 유지시키고 효율을 최대화하느냐에 있다. 그러나, 이때까지의 석탄가스화 반응에 대한 기초자료들은 상압에서의 자료에 근거하고 있는 현실이고 외국의 여러 회사들은 고압가스화에 대한 자체자료를 가지고 있으나 대외발표를 안하고 있는 실정이다. 석탄가스화반응의 복합발전에의 이용은 가스터빈을 구동시킬 필요에 의해서 14기압이상의 가압상태에서 이루어지므로, 가압상태에서의 가스화 특성을 파악할 필요가 있다. 일반적으로 석탄가스화반응의 생성가스조성이 간단하다는 이유로 압력의 영향은 무시하여도 되지않겠느냐는 의견이 지배적이었으나,

열역학적 그리고 반응 메카니즘적으로 영향이 무시할 정도이상으로 중요하다고 판단되고 있고 이에 대한 가압상태에서의 실험적 자료가 필요한 현실이다. 단지 석탄으로부터의 메탄가스생성에는 압력이 절대적인 영향을 미치게 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다.

주로 압력의 영향은 열분해반응에 있어서는 일차반응(intrinsic reaction)이 후의 이차반응에 의한 반응속도와 반응물질이 달라지는데 있다. 본 논문에서는 열분해반응을 포함한 가스화반응에서의 압력영향을 파악하기 위해 고압의 Thermogravimetry와 Gas Chromatography/Mass Spectrometry를 직접 연결하여 고압에서의 석탄가스화 현상을 고찰하였다.

II. 실험

시료

Pittsburgh #8 탄에 대해서는 Argonne Premium Coal Sample Bank로부터 5g의 sample(-100 mesh, N₂하에서 밀봉상태로 유지)을 확보하였다. 개봉후에는 sample의 변형 또는 산화를 방지하기 위하여 실험기간동안 계속 밀폐상태로 4°C하에서 보관하였다. 산화된 Alaskan 미분탄은 4°C로 유지되는 plastic bag안에 저장된 것을 받아 사용하였다. Alaskan Usibelli탄은 사용하기전에 질소로 충전되는 ball mill에서 미분화 시켜 실험에 사용하였다. 전체 석탄 Sample(약 2Kg)은 약 4시간동안의 분쇄과정을 거쳐, -100 mesh로 걸러져서 부피가 약 2/3로 감소되었으며 실험이 진행되는 2달동안 Polypropylene병에서 4°C로 보관하면서 개별실험시 필요한 양만큼 채취하여 사용하였다.

고압 TG의 ON-Line GC/MS 연결

위에서 언급한 High Pressure Thermogravimetry(HPTG)-GC/MS 시스템의 개략도를 그림 1에 표시하였다. 반응기로서는 Cahn HPTG 시스템(TG-151 모델)을 사용하였다. 반응용기는 부식방지와 반응중의 촉매효과를 일으키지 않는 것으로 알려진 quartz tube로 제작되었다. 이 반응기는 1000°C 까지 온도상승시, 1000psig 까지 운전이 가능하며, 가열속도는 0-25°C/min 이다. 본 실험에서는 500psig의 조건하에서 10°C/min의 가열속도로 장비를 가열하여, 최종적으로 900-1000°C의 온도까지 상승되고, 수증기의 흐름이 시작되는 150°C의 온도에서 10분간의 등온을 유지시키는 조건하에서 운전하였다. Inert gas는 He을 500 ml/min 유량으로 사용하였고 여기에 가스화실험을 위해 수증기를 첨가하였다. Sample이 저장되어 있는 quartz 도가니는 그림 1에 나타난 바와 같이 보완되었다. 바닥에 open hole이 있는 개선된 도가니를 이용하면 증기생성물을 곧바로 quartz sampling tube로 이송할 수 있으므로 GC/MS detection의 민감도를 크게 증가시킬 수 있으며, 필로 하는 시료의 양을 감소시킨다. 또한 설계된 도가니는 시료층으로부터 반응생성물의 대류이송을 크게 증가시키며, 이로 인하여 이송저항과 2단계 가스상반응의 가능성을 줄인다. 석탄시료의 무게는 70-78mg이 사용되었고 반응기의 압력은 후압조절기에 의해 일정하게 유지된다.

III. 결과 및 고찰

그림 2-3은 각각의 석탄에 대해 선택된 TG결과를 보여주고 있다. 그림에 나타나 있는 온도 line은 data가 기록되는 시간범위에 관계없이 각각의 실험결과를 중첩하여 나타내었다. 시료의 무게는 수분함량에 대한 시료간의 뚜렷한 효과를 감소시키고, 열분해와 char의 질량변화를 보다 직접적으로 비교하기 위해 175°C에서의 상태를 100%로 기준하여 표준화하였다.

그림 2는 Pittsburgh #8 석탄을 이용하여, 4번의 실험으로부터 얻은 TG 자료를 보여주고 있다. 약 250-350°C 사이의 소량의 탈착에 의한 질량감소와 약 450

℃에 집중적으로 일어나는 열분해에 의한 질량감소까지는 각 TG결과가 거의 동일함을 알 수 있다. 그러나, 좌의 양이 현저하게 감소하는 열분해 단계(500-800℃)에서부터 저압 및 고압의 실험 특성이 구별된다. 그리고 수증기가 가스화 반응에 공급될 때, 온도에 따른 질량손실이 증가함을 보여주고 있다.

그림 3에 산화되지 않은 Usibelli탄을 이용하여 6개의 개별 실험을 통하여 얻은 TG 자료를 나타내었다. 이 결과로부터 가장 주목해야할 것은 수증기에 의해 가스화 반응물이 더 많이 생성된 것이다.

건식 및 습식의 모든 고압실험에서와 양은 적어지지만 25 psig의 습식실험에서 치환되지 않은 벤젠(m/z 78)의 연속적으로 발생한다. 압력에 따른 또다른 차이점은 C₃ naphthalenes(m/z 170)이 25 psig 실험에 대해 열분해 peak가 두드러지게 큰 반면, 500 psig 실험 전체에 대해서는 흡착과 열분해 강도는 매우 유사하게 나타나는 것이다. 마찬가지로 500 psig 실험 전체에 대해 (m/z 131)흡착전개가 열분해 peak에 비해 상대적으로 크게 나타난다. 상기의 결과로부터 열분해 생성물의 발생이 보다 어렵거나, 또는 흡착단계보다는 고압에 의해 더 중요하게 반응의 진행을 억제하는 것으로 판단된다.

저압에서 치환되지 않은 물질(m/z 128)의 경우에 대해서는, 각각 약 480℃와 약 540℃에서 주 peak와 후미 peak가 나타나는 확실히 정의된 두개의 열분해 peak가 있다. 500 psig의 실험은 습식에 대해서는 약 520℃, 건식에 대해서는 약 570℃에서 주로 하나의 복잡한 후미 peak를 나타낸다. 모든 실험에서 고온에서 연속적으로 발생하는 유사한 비율의 naphthalene tail을 갖는 것으로 판단된다. 단지 500 psig의 건조실험 조건에서는 C₃ naphthalenes (m/z 170)과 미소범위의 methylenes(m/z 142)에 대해서만 주된 고온 발생을 나타내고 있다. 아마도 이러한 이유는 수증기로 인해 상기의 화학종들의 초기 발생이 가능하게 되거나, 후에 그것들의 탈 alkylation을 증진시키기 때문일 것이다. 고압으로 인해 bitumen desorption의 시작이 지연되며, 500 psig에서 보여지는 다른 영향은 거의 모든 열분해물이 지연 발생한다는 것이다.

피츠버그 #8탄으로부터 나오는 좌는 초기 부피보다 3배 정도 부풀려져, 용기 바닥내에서 원환체 혹은 도너츠모양의 덩어리를 형성하고 있다. 유리처럼 단단하면서도 스펀지같은 물질이 그 안에 큰 방울을 포함하고 있는데, 그것은 더 작은 방울들이 분화구 형태를 이룬 것이다.

유시벨리탄의 경우 좌(char) 가스화가 진행되는 동안 수분으로 인해 더 고온에서 나프탈렌(m/z 128)과 벤젠(m/z 78)이 방출(evolution)된다. 방출은 약 90 ~ 95분 사이에 완료되는데 이 완료되는 시간은 회 잔유물(ash residue)로부터 탄소 성분이 거의 존재하지 않게되는 시간과 일치한다. 또한 압력이 증가하면 열분해 시작 시간도 늦어지지만, 고압인 500psig, 건조 석탄 조건일때의 열분해 완료 시간은 저압인 25psig, 석탄의 수분 함유량 10%의 실험 조건의 열분해 완료 시간과 거의 같다. 이 결과로부터 고압에서는 열분해 생성물 방출을 촉진시키기 위한 충분한 내부 수분(internal moisture)이 존재한다는 것을 알 수 있다.

분석시 유기물 민감도를 향상시키는데 필요한 많은 양의 샘플은 일반적으로 CO 와 CO₂ 와 같은 많은 고농도 생성물로 인해 MS 에 과부하가 걸리게 만든다. 때문에 매우 작은 샘플과, 물 이온 그리고 가능하다면 메탄까지 분석이 가능하도록 맞추어진 MS scan function을 이용해서 유시벨리탄(25 psig, wet)에 대해 별도의 실험을 실시하였다. 그림 4는 600℃ 이상에서 가스화 공정 중에서 이들 분석으로부터 CO 와 CO₂ 에 대한 결과를 보여준 것으로 CO의 발생이 850℃근처에서 정점을 보여주고 있다.

IV. 결 론

GC/MS가 연결된 HPTG(고압열중량계)의 분석을 통해 얻어진 자료는 열분해 생성물 등급과, 알칸(alkanes), 알킬치환된 나프탈렌(alkylsubstituted-naphthalenes), 벤젠(benzenes), 페놀(phenols), 인덴(indenes) 그리고 테트라린(tetralins)을 포함하는 화합물 성분의 규명 및 상대적인 정성 분석을 가능케 하고 AVS inlet에서 반복적인 샘플링은 압력, 수증기 응축 및 석탄의 유형에 따른 확실한 경향을 입증하기에 충분한 반복 재현된 결과를 얻었다.

수분이 가스화 과정에서 잔류 촉의 양을 감소시키기 때문에 건조 석탄과 수분을 함유한 석탄일때의 열중량분석 자료는 차이를 나타내고, 또한 저압에서 수분으로 인해 유발된 높은 촉 가스화를 때문에 압력이 고압과 저압일때도 열중량 분석의 결과에는 차이가 나타났다. 건조 석탄 실험에서, 압력은 잔류 촉의 양에 일관된 경향을 나타내지 않고 석탄의 유형과 등급에 의존함을 알 수 있었다.

열중량분석 결과는 석탄의 유형은 촉 가스화에 영향을 미치고, weathering 정도에는 덜 의존한다는 것을 나타내고 있다. 산화되지 않은 저등급의 알래스카 유시벨리탄은 가장 빠른 가스화속도를 보였으며, 그리고 산화된 유시벨리탄, 마지막으로 산화되지 않은 피츠버그 #8탄의 순서였다.

피츠버그 탄에 대한 GC/MS 결과는 고압이 bitumen desorption의 시작을 늦추는 것에 반해, 스팀은 탈착, 열분해 및 탄분해단계에서 방출되는 총 나프탈렌의 양을 증가시키는 것으로 나타난다. 유시벨리탄에 대한 GC/MS 결과는 열분해 생성물사이에서 상당한 n-alkylbenzenes set 를 나타냈으며, 촉 가스화 동안 나프탈렌과 벤젠의 방출을 연장, 증대시켰고, 스팀의 열분해에 대한 영향들을 연장, 증대시켰다.

최대압력(500 psi)의 10%에 해당하는 50 psi 까지의 부분증기압(partial steam pressure)이, 가열화로나 마이크로 밸런스 그리고 GC/MS 시스템에 아무런 나쁜 영향을 주지 않고 도달되었고, 시료가스내 스팀의 양을 3%로 감소시켰을 때 석탄의 가스화속도는 현저히 감소되었고, 스팀 양이 10% 이상일때에는 가스화의 속도증가를 더 향상시키지는 않았다.

감 사

본 연구는 통상산업부 산하 에너지자원기술개발지원센터에서 지원한, 한전전력연구원 이 주관하는 '석탄가스화복합발전 기반기술개발' 과제의 1차년도 사업으로 지원되었습니다. 이에 감사드립니다.

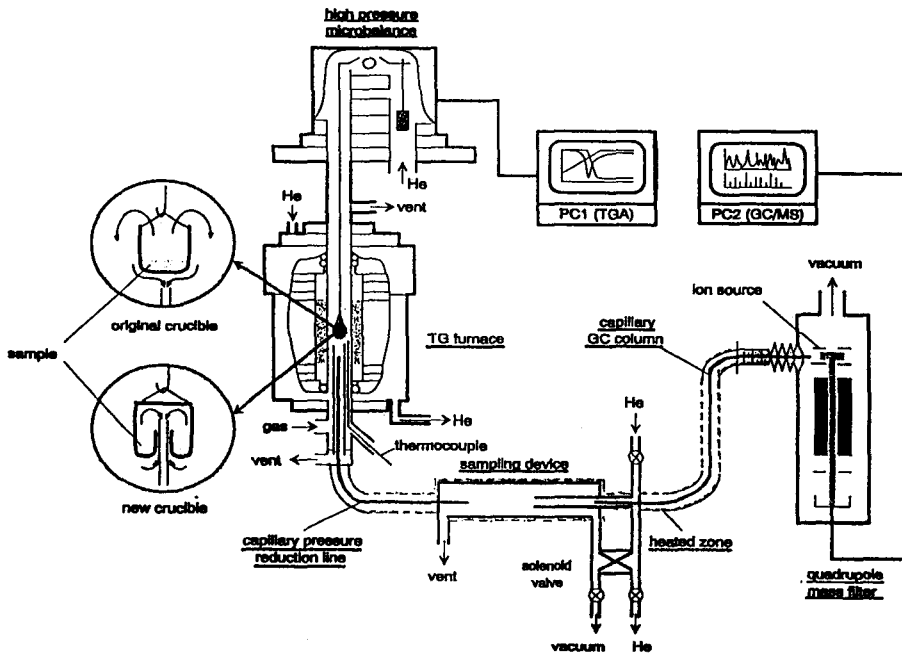


Fig. 1. 고압 TG-GC/MS 시스템의 Schematic diagram

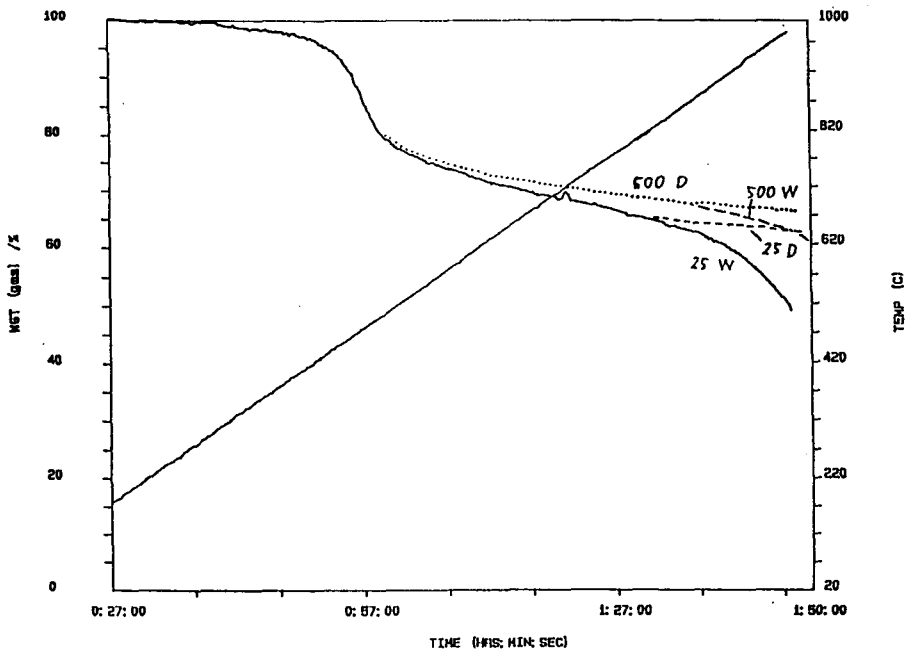


Fig. 2. 가압조건 및 수증기주입 유무에 따른 Pittsburgh No.8탄의 열분해특성

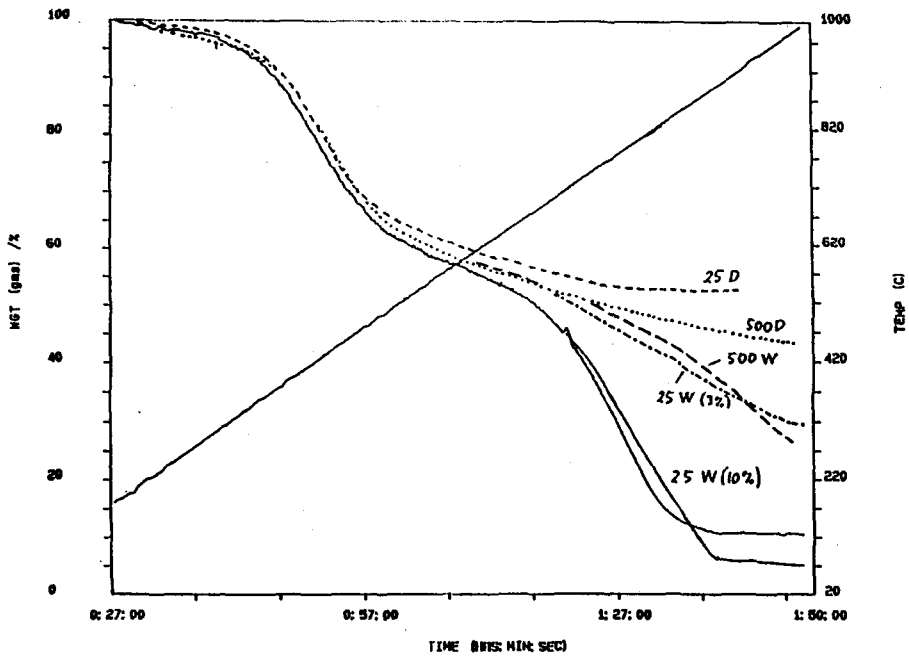


Fig. 3. 가압조건 및 수증기주입 유무에 따른 Usibelli탄의 열분해특성

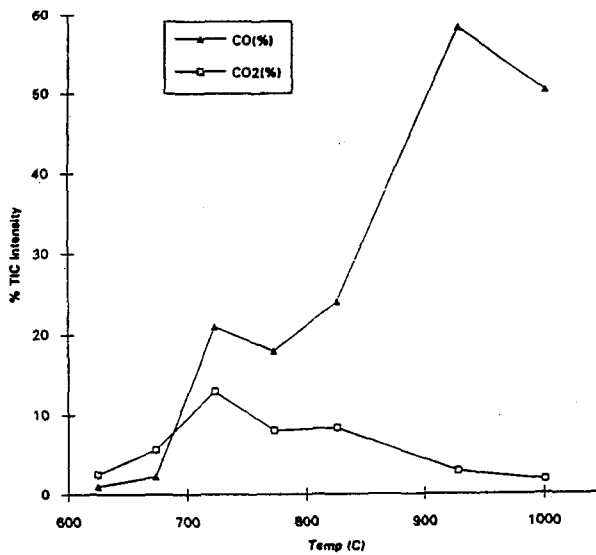


Fig. 4. Usibelli탄의 가스화반응시 CO와 CO2의 발생특성.
(가스화조건: 2기압, 공급가스중 수증기 농도 1.5-3.0%)