

## 고압 Thermogravimetry-GC/MS를 이용한 석탄의 가스화 반응성 분석

윤용순, 이승중, W. H. McClennen\*  
고등기술연구원 전력에너지연구소, \*Center for Micro Analysis & Reaction  
Chemistry, University of Utah, U.S.A.

### Analysis of Coal Gasification Characteristics by High Pressure Thermogravimetry-GC/MS Technique

Yongseung Yun, Seung Jong Lee, W. H. McClennen\*  
Electric Power System Lab., Institute for Advanced Engineering  
\*Center for Micro Analysis & Reaction Chemistry, University of Utah, U.S.A.

#### 서론

석탄가스화 복합발전(Integrated Gasification Combined Cycle; IGCC)기술의 핵심중 하나는 가압상태에서 어떻게 가스화반응을 효과적으로 유지시키고 효율을 최대화하느냐에 있다. 그러나, 이때까지의 석탄가스화 반응에 대한 기초자료들은 상압에서의 자료에 근거하고 있는 현실이다. 특히, 1-3초의 반응시간이 소요되는 분류층 가스화기에서는 미세한 반응물질의 발생속도와 상대농도의 차이가 최종 결과물에 큰 영향을 미칠 수 있으므로, 실제 상용화 가스화기의 압력조건하에서 석탄시료에 대한 가스화반응 기초자료의 확보가 절실한 입장이다.

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, 정밀한 가스화기의 설계를 위해서는 가압상태에서의 실험적 자료가 필요한 현실이다.

본 논문에서는 열분해반응을 포함한 가스화반응에서의 압력영향을 파악하기 위해 고압 Thermogravimetry-Gas Chromatography/Mass Spectrometry를 사용하여 3톤/일 Bench Scale Unit 가스화기의 설계기준탄인 알래스카 유시벨리탄과 피츠버그탄에 대한 압력조건 및 스팀주입량 등의 변수 변경시의 가스화 반응을 조사하였다.

#### 실험

Alaskan Usibelli탄은 사용하기 전에 질소로 충전되는 ball mill에서 미분화 시켜 실험에 사용하였고, Pittsburgh No.8탄은 -100mesh의 Argonne Premium Coal을 사용하였다.

High Pressure Thermogravimetry(HPTG)로는 Cahn HPTG 시스템(TG-151 모델)을 사용하였고 시스템의 개략도는 그림 1과 같다. 이 반응기는 1000°C 까지 온도상승시, 1000psig까지 운전이 가능하며, 가열속도는 0-25°C/min 범위 내에서 조절이 가능하다. 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. 석탄시료의 무게는 70-78mg이 사용되었고 반응기의 압력은 후압조절기에 의해 일정하게 유지된다. 생성가스의 분석은 가열된 capillary column을 통하여 Finnigan MAT ion trap detector로 m/z 26-300의 범위에서 2 scans/min로 이루어졌다.

### 결과 및 고찰

그림 2는 Usibelli석탄에 대한 압력과 수증기 주입유무에 따른 TG결과를 보여주고 있다. 열분해와 char의 질량변화를 보다 직접적으로 비교하기 위해 시료의 무게는 175°C에서의 상태를 100%로 기준하여 표준화하였다. 결과에서 보면 300-500°C에서의 무게변화는 주로 열분해반응에 기인하는 것이고, 가스화압력 등 조건에 따라 차이는 있으나 650°C이상에서 가스화반응이 본격적으로 일어난다.

그림 2의 윗그림의 결과를 보면, 저압에서의 가스화 반응과 가압에서의 가스화반응은 최종수율을 얻는 데까지 걸리는 시간에 현저한 차이가 있음을 알 수 있다. 압력이 25 psig인 경우에는 890°C에 도달하면 회재 (Usibelli탄의 회분 8.6% as-received-basis)를 제외한 모든 유기물이 반응하였음을 보여주고 있다. 이 결과들은 가열속도가 10°C/min에서의 결과임에 유의하여야 한다. 실제 가스화기에서의 가열속도는 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> °C/sec 범위에 있을 것으로 추정되는데 이와 같이 빠른 가열속도에서는 무게변화나 가스화반응물의 측정이 거의 불가능하므로 측정이 가능한 낮은 가열속도에서 일반적으로 측정을 한다.

압력이 500 psig (35기압)의 조건에서는 1000°C에 도달하여도 30%가량의 미반응물질이 남아 20%이상의 유기물이 더 반응하여야 함을 알 수 있다. 또한, 300-500°C구역의 열분해반응율도 가압조건의 경우 낮아짐을 볼 수 있다. 낮은 가열속도에서 측정된 반응압력에 따른 유기물의 완전반응때까지 걸리는 시간차이는 가열속도가 10<sup>5</sup> °C/sec로 빨라진다 하더라도 크게 달라지지 않으리라 판단되므로, 저압에서의 시료특성 자료로 가스화기를 설계하여 고압의 경우에 적용하는 것은 미반응물질의 배출문제를 야기시킬 소지가 많다.

그림 2의 아래에 있는 결과를 보면 스팀이 공급되지 않는 순수 열분해반응만을 측정하는 경우는 300-450°C영역의 열분해반응 단계에서 약간의 차이는 있으나 760°C까지 큰 차이가 없음을 볼 수 있다. 온도가 760°C이상에서는 스팀공급이 없더라도 반응율에 차이를 나타내고 있는데, 이는 시료탄인 아역청탄의 분자구조내 공극에 저장되어 있는 고유수분이 고온에서 방출되어 나오면서 가스화반응에 참여하기 때문인 것으로 판단된다.

같은 500psig(35기압)으로 가압한 경우에는 700°C까지는 반응율에 차이가 없고, 700°C이상의 고온에서 스팀이 가스화반응에 참여하게 됨을 알 수 있다. 따라서, 같은 가스화기 크기인 경우 가능한 한 석탄시료를 고온으로 빨리 가열시키고 석탄시료와 스팀간의 접촉효율을 높여야 최고 가스화효율을 얻을 수 있음을 짐작할 수 있다.

위의 결과로부터, Usibelli탄의 경우 압력과 스팀에 의한 영향은 10°C/min 가열조건에서는 650-750°C에서 시작되며 스팀이 없는 경우에도 석탄자체함유 수분에 의한 가스화반응의 영향이 큰 것으로 보인다. 500 psig의 경우 스팀주입 유무에 상관없이 720°C까지 무게변화에 차이가 없었으나, 저압인 25 psig 시험의 경우에는 열분해반응 초기부터 주입 스팀양에 따른 영향이 현저하고 고압시험인 경우에 비해 낮은 온도인 약 640°C정도에서 스팀에 의한 급격한 영향이 보인다. 이 결과는 저압의 가스화 결과를 실제 상용화 가스화조건의 고압인 경우에 일률적으로 적용하는 데에 따른 위험성을 다시 한번 예시해 주고 있다.

### 결론

- 고압에서의 석탄가스화는 저압에서의 가스화반응에 비해 늦게 진행되며, 특히 고온조건에서는 스팀이 반응에 참여하게 되면서 그 영향이 더욱 현격해 진다.
- 같은 조건의 스팀을 공급하였을 때 저압에서는 낮은 온도영역부터 스팀주입의 효과가 나타났으나, 고압조건에서는 스팀이 참여하는 가스화반응이 고온에서 일어나기 전까지는 가스화반응율에 대한 큰 영향이 없었다.

- Usibelli탄의 경우 압력과 스틱에 의한 주영향은 650-750°C에서 시작되며 스틱이 없는 경우에도 고압조건에서는 석탄자체함유 수분에 의한 가스화반응이 진행되어 최종 가스화 반응율에 큰 영향을 미친다.
- 공기중 자연산화된 Usibelli탄은 산화가 진행 안된 탄에 비해 가스화반응에 시간이 더 소요된다. 이는 공기중 산소에 의한 석탄구조의 crosslinking에 기인하는 것으로 보인다.

**감 사**

본 연구는 통상산업부산하 에너지자원기술개발지원센터에서 지원하고 한전전력연구원이 주관하는 '석탄가스화복합발전 기반기술개발'과제의 1차년도 사업으로 지원되었습니다. 이에 감사드립니다.

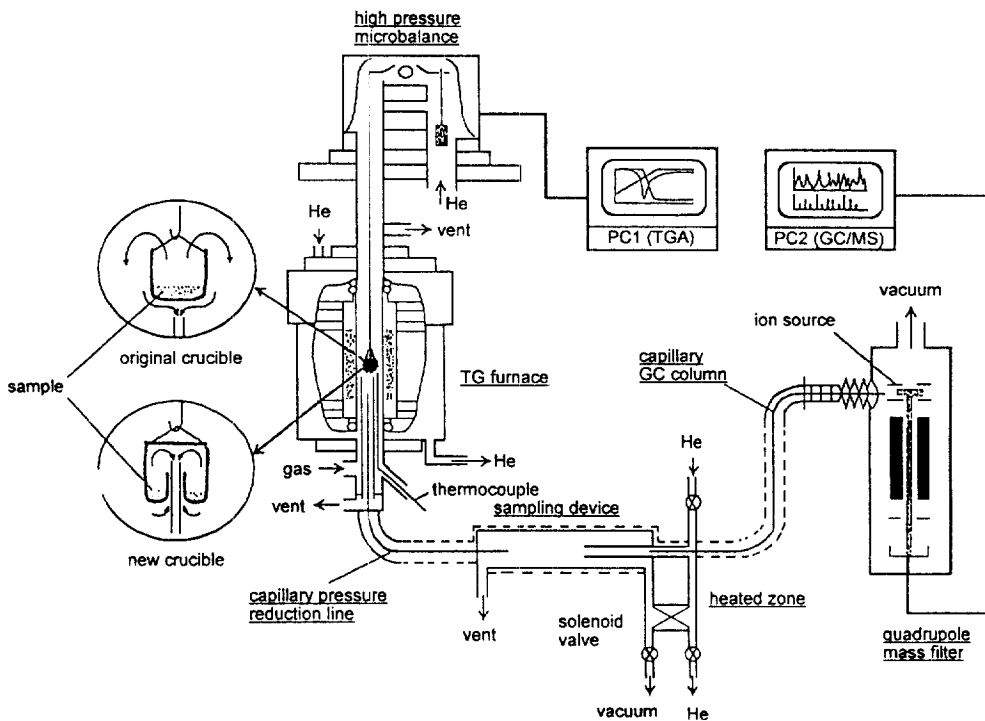


그림 1. Schematic diagram of the high pressure thermogravimetry system with on-line gas chromatography/mass spectrometry

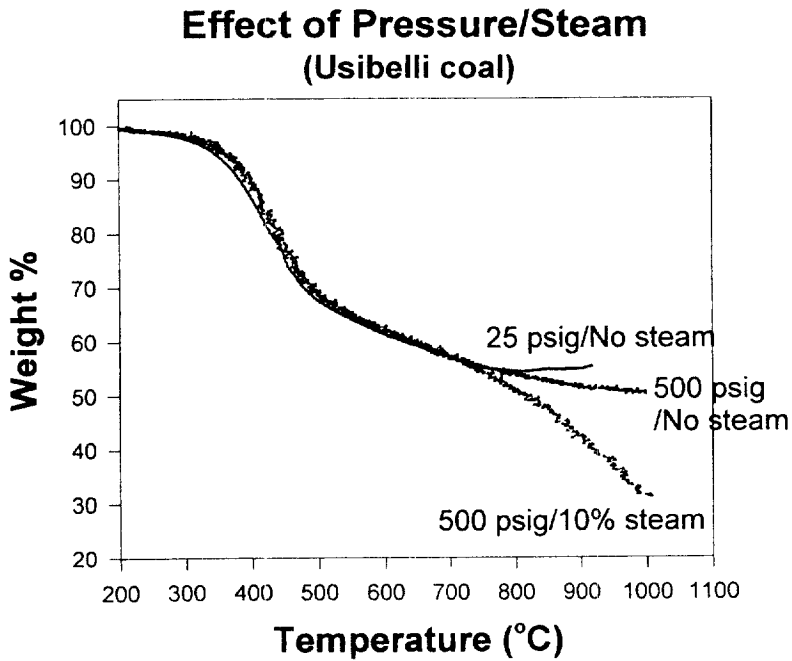
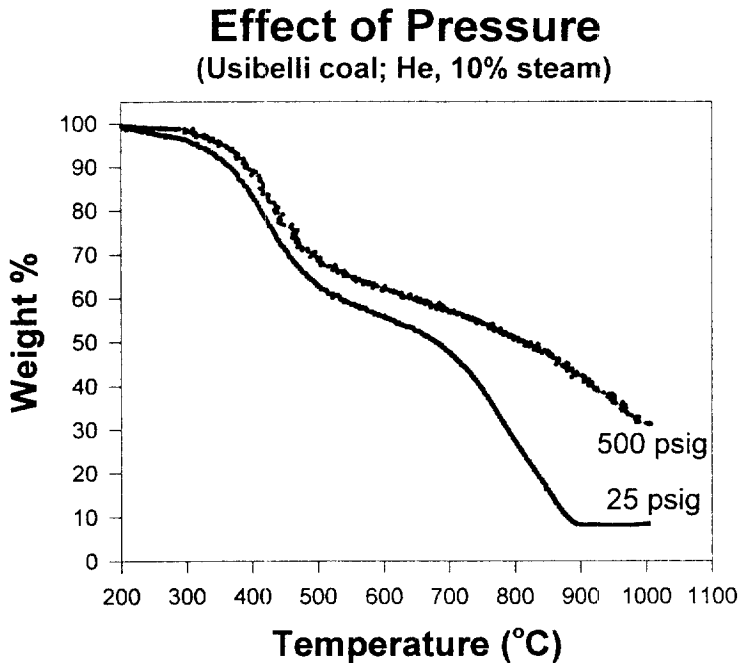


그림 2. Thermogravimetry results of Usibelli coal with pressure and with steam addition