

제 3 차년도  
최종보고서  
KE-91(T)-26

# 유연탄의 저온열분해에 의한 Char, ChOWM 연료 제조 및 활용기술 (Ⅲ)

A Study on the Char Slurry Fuel Development  
by the Low-Temperature Pyrolysis of Low Rank Coal

연구기관

재단법인 한국동력자원연구소

과학기술  
一九九一年十月廿四日  
과학기술처  
서

과학기술처

# 제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “유연탄의 저온 열분해에 의한 Char, ChOWM 연료 제조 및 활용기술 개발” 연구사업의 3차년도 최종보고서로 제출합니다.

1991. 7.

주관연구기관명 : 한국동력자원연구소

연료개발연구실

총괄연구책임자 : 오 정 무

연구책임자 : 신 대 현

연구수행자 : 김 동 찬

김 정 덕

김 상 국

정 수 현

노 남 선

김 광 호

강 계 식

# 요 약 문

## I. 연구 제목

유연탄의 저온 열분해에 의한 Char, ChOWM 연료의 제조 및 활용 기술

## II. 연구 개요

### 1. 석탄 활용기술 연구의 필요성

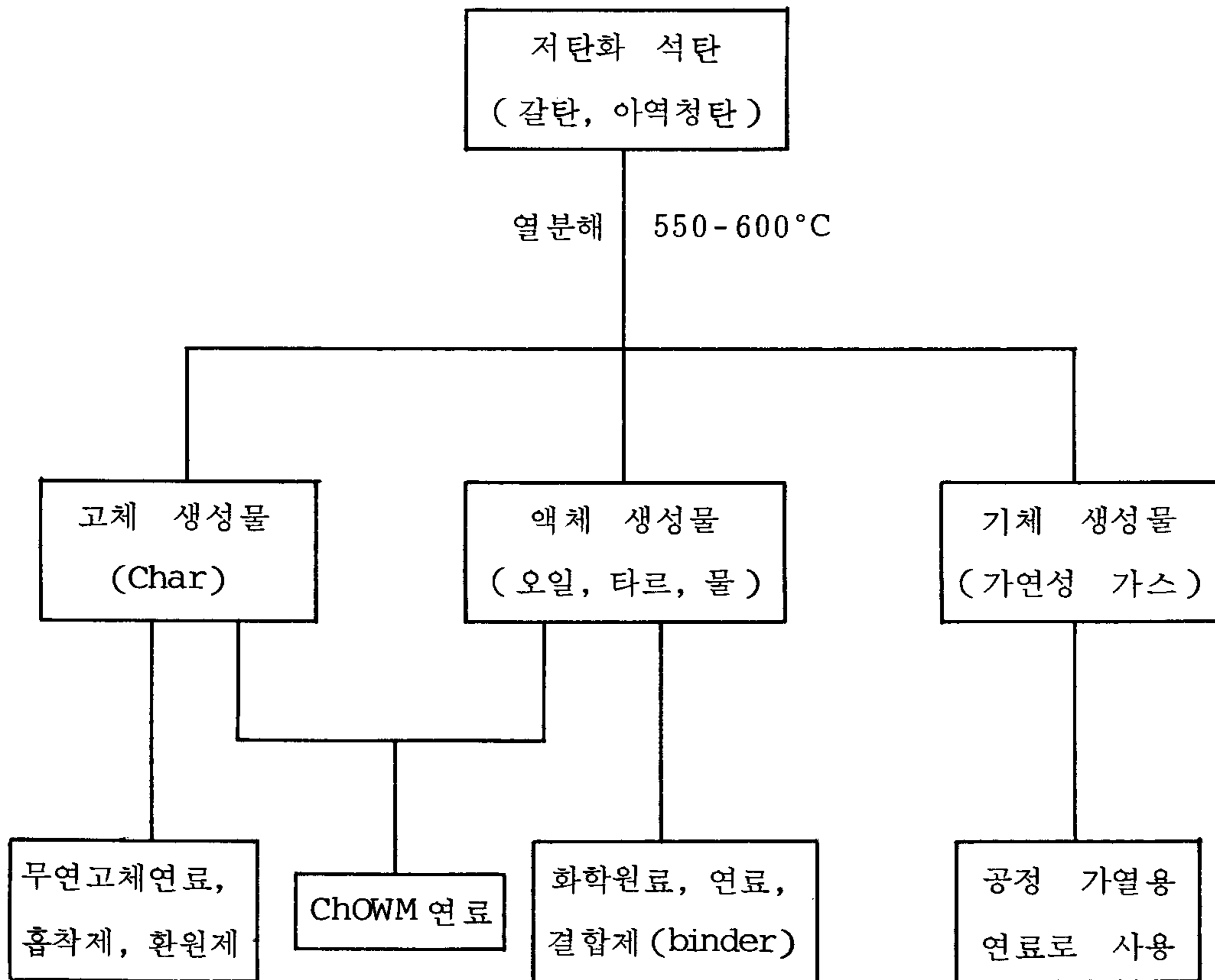
- 석유 자원의 고갈, 석유 가격의 상승
- 석탄 매장량의 풍부, 유일한 석유 대체자원임
- 경제성장에 따르는 급격한 에너지 소모량 증가
- 석탄의 활용이 매우 미흡함(발전용 및 제철용)

### 2. 석탄 활용기술 개발현황

- 청정연료(가스 또는 오일) 및 화학원료를 생산하기 위한 연구들이 무수히 많으나 대부분 액체 생성물 또는 기체 생성물의 수율을 극대화하는데 주력함.
- 따라서 대부분의 공정이 고온, 고압에서 반응이 일어나도록 함.
- 고온, 고압 공정은 기술개발이 어려우며, 많은 투자비가 요구되므로 일반적으로 경제성이 낮으며, 개발이 완료된 기술이라도 실용화되는데 장애요인이 많음.

### 3. 본 연구의 주안점 및 특징

- 가격이 저렴한 갈탄, 아역청탄 등의 저탄화 석탄(low rank coal)을 활용함.
- 저온, 저압의 열분해 공정을 이용하며, 부대설비는 가능한 한 기존에 개발되어 있는 장치를 활용함.
- 액체 생성물인 석탄오일과 고체 생성물인 Char를 주 생산물로 하여 활용하도록 함.
- 생성물의 활용 분야는 아래의 도표와 같음.



### Ⅲ. 연구개발 목표 및 내용

#### 1. 연차별 연구개발 목표

연 도	연 구 목 표	연 구 범 위
1988 ( 1차년도 )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 석탄 열분해 기술 분석</li> <li>• 석탄의 열분해 특성 파악</li> </ul>	회분식 반응기에 의한 실험
1989 ( 2차년도 )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 저온, 저압 열분해 연속 공정의 개발</li> </ul>	Bench Scale 연속식 열분해 장치 실험
1990 ( 3차년도 )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 열분해 생성물의 활용기술 개발</li> </ul>	생성물의 활용 가능성 도출을 위한 기초실험

#### 2. 연차별 연구 내용

- 1 차년도 : • 열분해 연구자료의 수집 및 분석
- 기초실험 장치 (batch Reactor) 에 의한 열분해 특성 실험
  - 연속식 Rotary Kiln 열분해 실험 장치의 설계 및 설치
- 2 차년도 : • 석탄의 저온 열분해 기술 분석 및 평가
- 경사유동층 (Inclined Fluidized Bed) 반응기를 이용한 열분해 공정의 개발
  - IFB 반응기의 모델링 및 모사
  - Rotary Kiln 을 이용한 열분해 특성 파악
- 3 차년도 : • IFB 반응기시스템을 이용한 석탄의 건조특성 파악
- IFB 반응기를 이용한 석탄의 열분해 특성 파악

- 액체 및 고체 생성물을 이용하여 제조된 ChOWM 연료의 제조 특성 및 물성 파악
- 열분해 Char를 이용한 활성화탄 제조 및 물성 분석

#### IV. 연차별 추진내용

- 1 차년도 :
- 자료 수집 및 분석
  - 열분해 기초 실험용 장치(batch type) 제작, 설치
  - 열분해 반응인자의 조건에 따른 각 생성물의 분포특성
  - Rotary Kiln식 연속 열분해 장치의 설계, 제작, 설치 및 시운전
- 2 차년도 :
- 기존 열분해반응기 시스템의 분석 및 평가
  - 열분해 반응에 영향을 주는 요소의 분석
  - 경사 유동층 반응기를 이용한 열분해 실험공정의 설계, 제작 및 설치, 시운전
  - IFB 반응기에서의 열분해 반응에 대한 모델링 및 모사
  - Rotary Kiln에 의한 반응 인자 영향 실험
- 3 차년도 :
- 경사 유동층 반응기 시스템에서의 석탄의 건조 및 열분해 실험
  - IFB 반응기에서의 열분해 반응모델과 실험데이터의 비교 분석
  - 열분해 생성물인 Char와 석탄 오일을 이용한 ChOWM 연료의 제조 실험 및 유동성 파악

- Char 를 이용한 활성탄의 제조 및 물성 분석
- 석탄의 저온 열분해를 위한 IFB 반응기공정의 설계자료의 정리

## V. 주요 실적

- 최적 열분해 반응조건 도출 : 석탄의 열분해 반응에 미치는 요소들의 분석 및 평가를 통하여 최적 저온 열분해 반응조건을 도출하였다.
- 저온 열분해 반응기 시스템의 개발 : 기존의 석탄 열분해 반응 시스템에 대한 분석 및 평가를 실시하여 석탄 저온열분해의 최적 반응조건을 실현시켜줄 수 있는 경사유동층 (Inclined Fluidized Bed) 반응기 시스템을 개발하였다.
- 열분해 반응 모델의 정립 : IFB 반응기내에서 일어나는 석탄의 저온 열분해 반응에 대한 수학적 모델을 수립하여 실험장치에서 얻어진 결과와 비교하여 모델과 실험데이터가 매우 잘 일치함을 확인하였다.
- 열분해 생성물의 활용 : 인도네시아에서 생산되는 Roto 탄을 열분해하여 얻어진 Char로 활성탄을 제조하여 양질의 활성탄을 얻었으며 석탄을 열분해 하여 생산된 Char를 활성탄 제조 원료로 사용할 수 있다는 가능성을 확인하였음. 액체 생성물인 오일과 Char를 이용하여 ChOWM 연료를 제조하는 데는 기술적인 측면과 경제적 측면 모두에서 합리성이 없다고 판단됨.
- 기본 설계자료의 체계화 : IFB 반응기 시스템을 이용한 열분해 실험,

반응기내에서의 열분해 반응에 대한 모델 및 수집된 자료를 이용하여 플랜트를 설계하는데 필요한 자료를 도출하였음.

## VI. 연구결과 요약

1. 석탄의 저온 열분해에서 부가가치가 높은 액체 생성물의 수율을 높이기 위한 조건으로는 석탄을 아역청탄 또는 갈탄과 같은 저탄화 석탄을 사용하는 것이 바람직하며, 최종 반응온도 600°C 내외, 반응기내의 압력은 상압, 가열속도는 200-1000°C/min., 석탄의 체류시간은 10분 이내로 하는 것이 적당하다.
2. 석탄의 저온 열분해에서 요구되는 조건에 대한 반응기 형태별 비교 분석 결과 Fluidized Bed형 반응기가 많은 조건을 만족시키지만, 석탄의 역혼합 방지나 휘발분의 단계적 배출등의 조건을 갖추도록 보완이 필요하다.
3. 석탄의 저온 열분해 반응에서 요구되는 조건을 잘 만족하는 경사유동층 반응기(Inclined Fluidized Bed: IFB) 시스템을 개발하였다. IFB 반응기내에서 일어나는 석탄의 저온 열분해 반응에 대하여 수학적 모델링을 실시한 결과 아래의 식을 얻었으며, 모델에 의한 계산값과 실험데이터가 잘 일치하는 결과를 얻었다.

$$\frac{dT_s}{dz} = \alpha \cdot (1-C) \cdot (T_g - T_s) + \beta \cdot (1-C) \cdot R_{po},$$

$$\alpha = \frac{C_{ps}}{C_{ps}} \cdot \frac{M_{og}}{M_{of}}, \quad \beta = \frac{L}{C_{ps}} \cdot \frac{\Delta H}{M_{of}}$$



$$R_{po} = \frac{M_o \cdot t_m \cdot k \cdot (C - C_e)}{L \cdot (1 - C)^2}$$

4. 시료 석탄의 반응성 시험 결과는 아래의 식들과 같다.

Wyodak 석탄의 반응성

반응 상수,  $k = k_o \cdot \text{EXP}(-E/R/T_s)$

,  $k_o = 5.49 \text{ min}^{-1}$

$E = 3,394 \text{ cal/mol}$

평형 휘발분,  $C_e = 67.3 - 5.1716 \times 10^{-2} \cdot T_f$

,  $C_e$ : Equilibrium Volatiles Content

$T_f$ : Reactor Exit Temperature

\* 적용 온도 범위 : 350 ~ 660°C

Roto 석탄의 반응성

반응 상수,  $k = k_o \cdot \text{EXP}(-E/R/T_s)$

,  $k_o = 6.022 \text{ min}^{-1}$

$E = 3889.0 \text{ cal/mol}$

평형 휘발분,  $C_e = 125.0 - 0.1298 \cdot T_f$

\* 적용 온도 범위 : 400 ~ 700°C

5. IFB 반응기 모델의 Simulation 결과

- 1) 석탄의 공급량을 50 g/min에서 110 g/min 까지 변화시켰을 때 반응기의 앞 영역에서 높은 온도 차이를 나타냈으며, 이러한 온도차는 반응기의 전 영역에서 휘발분 방출속도에 영향을 미친다.
- 2) 석탄의 체류시간 변화는 반응기내의 온도분포에 미치는 영향이 적

으나 석탄의 휘발분 방출 과정과 생성물 분포에 미치는 영향이 매우 크며, 그 영향은 체류시간이 길어질수록 감소한다.

- 3) 유동층 가스량의 변화는 석탄의 공급량을 변화시켰을 때와 동일한 영향을 주며, 가스/석탄 공급량의 중량비가 증가할수록 그 영향이 감소한다.
- 4) 유동층 가스의 온도는 반응기내의 온도를 지배하는 가장 중요한 요소로서, 생성물의 분포와 생성물의 물성에 가장 크게 영향을 미치는 요소이다.

## 6. 석탄의 건조 실험

- 1) 반응기내 온도분포는 유동층 가스의 공급량이 증가할 수록, 석탄의 공급량이 적을 수록 반응기 앞쪽에서의 온도 상승율이 크며, 최종 가열온도인 반응기의 끝부분에서의 온도차가 없는 것으로 보아 기체, 고체 사이에 충분한 열교환이 일어난다고 볼 수 있다.
- 2) 수분 함량의 변화는 반응기의 앞쪽 1/4 지점 이전에서 대부분의 수분이 제거됨을 알 수 있었으며, 특히 유동층 가스량을 300  $\ell/\text{min}$ . 이상으로 할 경우는 반응기의 이전에서 완전히 건조됨을 알 수 있다.
- 3) 건조 과정에서 휘발분의 함량이 대략 2 - 4% 감소하며, 그 감소폭이 적어서 휘발분을 측정할 때 오차의 영향 때문에 변수에 따른 영향이 명확하지 않았다.

## 7. 열분해 실험 결과

- 1) (생성물의 수율) 각 생성물의 수율의 경우, 최종 가열온도가 높

을 수록 Char의 생성율은 감소하며, Char의 감소는 가스생성물의 증가로 나타났다. 또한 액체 생성물의 수율은 최종 가열온도의 영향을 크게 받지 않았다.

최종 가열온도 630°C 정도까지는 온도 증가에 따르는 각 생성물의 수율 변화가 적으나 그 이상의 온도에서는 각 수율의 변화폭이 커지고 액체 생성물의 수율이 감소하므로 최종 가열온도를 630°C 이하로 하는 것이 바람직하다.

- 2) (가열속도의 영향) 반응기의 앞 영역(전체의 1/4)에서 높은 온도로 처리된 경우일수록 액체 생성물의 수율이 증가하였다. 최종 가열속도가 같은 경우에 대하여 반응기의 앞쪽 영역에서 온도가 높은 것은 가열속도가 높음을 의미하며, 따라서 액체 생성물의 수율을 높이기 위해서는 가열속도를 크게 해주는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.
- 3) (Char의 물성) 고체 생성물인 Char의 발열량은 건조기준(dry base)으로 원탄의 발열량보다 평균 4% 정도 증가하였다. 이는 석탄의 성분중 발열량에 영향을 미치지 않는 성분, 즉 산소나 휘발성 무기물 성분이 열분해 과정에서 다량 방출되기 때문으로 판단된다.
- 4) (생성 오일의 물성) 석탄을 열분해할 때 응축기에서 응축단계별로 얻어진 오일의 발열량은 약 8,600 kcal/kg이며, 점도가 매우 높은 것으로 보아 분자량이 매우 높은 피치 등의 중질유분임을 알 수 있다.
- 5) (생성 가스의 성분) 생성가스의 성분은 CO 가스가 약 40%,

CO<sub>2</sub> 가스가 약 24%, CH<sub>4</sub> 가스가 약 27% 등으로 전체의 90% 이상을 차지하며, 최종 가열온도가 낮을 수록 CO<sub>2</sub> 가스는 증가하고 CO 가스는 감소하는 경향을 보였다.

#### 8. 활성탄의 제조실험

- 1) 비표면적이 2.171 m<sup>2</sup>/g인 원료석탄을 열분해하여 얻은 Char의 비표면적은 146.89 m<sup>2</sup>/g으로 증가하였으며, 이를 원료로 하여 활성탄 제조실험을 실시한 결과 활성탄의 비표면적이 반응조건에 따라 600-1,100 m<sup>2</sup>/g 범위의 값을 보였다.
- 2) 비표면적의 증가는 주로 직경이 0.01 - 3.0 μm 범위인 세공의 증가에 의한 것이었으며, 반응온도 900°C, 반응시간 2시간, 수증기는 시료 1.0 g당 0.3 g/min의 속도로 공급할 때 가장 좋은 결과를 주었다.

#### 9. ChOWM 연료의 제조실험

- 1) ChOWM 연료는 석탄을 열분해하여 얻어진 Char와 오일에 물과 약간의 첨가제 (Na-Dodecyl Benzene Sulfate)를 혼합하여 제조하였다.
- 2) Char는 200 mesh 통과분이 약 90% 정도 되도록 분쇄하여 사용하였으며, ChOWM 연료중에 Char의 농도가 20 - 45%가 되도록 제조하여 실험하였다.
- 3) ChOWM 연료의 유동성을 나타내는 걸보기 점도는 Char의 농도가 증가할수록 점차 증가하며, 40% 이상에서는 증가율이 크게 높아졌다. 또한 물을 5% 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우에 비하여

점도가 크게 높아지며, 이는 오일속에 분산된 수액적들이 입자와 같은 역할을 하기 때문으로 판단된다.

## VII. 제 언

석탄을 열분해하여 얻어지는 Char를 무연 고체 연료로 사용하는 것은 고전적인 기술이므로 그의 가능성은 재고의 여지가 없다고 하겠다. 본 연구 결과에서 검토되었듯이 열분해 생성물을 이용하여 ChOWM 연료를 제조하는 것은 기술적인 면이나 경제성면에서 기대되는 기술이 아니라고 판단된다.

최근에 들어서 수질이나 대기오염으로 부터의 환경보전의 필요성이 절실히 요구되는 점을 감안할 때 값싼 활성탄의 수요가 크게 증가할 것이라는 예측이 가능하며, 석탄을 열분해하여 얻어진 Char를 활성탄으로 제조하여 이용하는 것이 가능하다는 결과는 매우 고무적인 결과라고 할 수 있으며, 따라서 앞으로는 저탄화 석탄을 이용하여 값싼 활성탄을 제조하는 공정개발에 연구가 집중될 필요가 있다고 본다.

## Summary

Most of the bituminous coals have been used as fuels for power plants and industrial boilers. However, low rank coals, such as high volatile subbituminous coals and lignites, contain a large amount of moisture and volatile matter, and their usages have been restricted.

The objective of this work is to develop technologies related to the efficient uses of gaseous, liquid and solid products obtained from the pyrolysis of the low rank coals. This work includes the literature survey to derive optimum reaction conditions and reactor systems. Further, this study contains the development of a new reactor system using Inclined Fluidized Bed (IFB) as a reactor which meets the reaction conditions derived from the literature survey. This study also includes efficient uses of the solid product as smokeless solid fuel or raw material of the active carbon and ChOWM (char-oil-water mixture) fuel.

The following contain the results not only from the literature survey and the mathematical modeling of IFB reactor and its application to the pyrolysis tests of low rank coals, but also from the production test of active carbon and ChOWM fuel using pyrolysis products-char and oils.

1. The optimum conditions to maximize the yield of high-valued oil products were derived from the literature analyses, such as the pyrolysis temperature of about 600°C, the atmospheric pressure, the heating rate of 200-1000°C/min., the coal residence time of below 10 min., and the use of low rank coal.
2. In the evaluation of the various types of reactors, a fluidized-bed reactor has the highest mark of desirable characteristics. But it has some drawback such as backmixing, staged withdrawal.
3. Inclined Fluidized-Bed, a new type of reactor, is devised so that it overcome the drawback of conventional Fluidized-Bed, and an equation which models the coal pyrolysis reaction taking place in the IFB reactor was derived and it was confirmed to meet pyrolysis test data very well. The model equation of IFB reactor is as follows :

$$\frac{dT_s}{dz} = \alpha \cdot (1 - c) \cdot (T_g - T_s) + \beta \cdot (1 - c) \cdot R_{po}$$

$$, \quad \alpha = \frac{C_{pg}}{C_{ps}} \cdot \frac{M_{og}}{M_{of}}, \quad \beta = \frac{L}{C_{ps}} \cdot \frac{\Delta H}{M_{of}}$$

$$R_{po} = \frac{M_o \cdot t_m \cdot k \cdot (C - C_e)}{L \cdot (1 - C)^2}$$

4. The reaction kinetics of the coal sample used in the tests

are as follows :

for Wyodak coal

reaction constant,  $k = k_0 \cdot \text{EXP}(-E/R/T_s)$

$$k_0 = 5.49 \text{ min}^{-1}$$

$$E = 3,394 \text{ cal/mol}$$

equilibrium volatile content for the temperature range  
of 350 - 660°C,  $C_e = 67.3 - 5.1716 \times 10^{-2} \cdot T_f$

$T_f$  : Reactor Exit Temperature

for Wyodak coal

reaction constant,  $k = k_0 \cdot \text{EXP}(-E/R/T_s)$

$$k_0 = 6.022 \text{ min}^{-1}$$

$$E = 3889.0 \text{ cal/mol}$$

equilibrium volatile content for the temperature range  
of 400 - 700°C,  $C_e = 125.0 - 0.1298 \cdot T_f$

5. In the coal drying tests, it was shown that coal was almost dried in the first quarter part of the reactor, and the drying ended in the first half part of the reactor. During the drying of coal, the volatile matter content was reduced by 2 - 4%
6. In the pyrolysis test of coal, higher bed-exit temperature gives lower char yield, and the reduction of char mostly appeared as the gas product increases. Maximum oil yield



occurred at the maximum bed temperature of about 630°C, and the heating rate in the first part of the bed was an important factor, that is, higher oil yield under higher heating rate.

Char, the solid product, has heating value of about 6,850 kcal/kg, which is increased by 4% compared with that of raw coal. The heating value of oil product was about 8,600 kcal/kg, and the apparent viscosities of oils were very high.

In almost all the tests, carbon monoxide(40%), carbon dioxide (24%) and methane(27%) were dominant components of gases produced from the pyrolysis tests of coal.

7. The specific surface area of char produced from the pyrolysis of Roto coal which originally has the specific surface area of 2.171 m<sup>2</sup>/g was shown at 146,89 m<sup>2</sup>/g, and that of active carbon produced from the char varied from 600 to 1,100 m<sup>2</sup>/g.
8. ChOWM fuel was produced from char and oil and its fluidities were tested by Brookfield viscometer(RVT). The concentration of the char in ChOWM fuel varied from 20 to 45 wt.%. The apparent viscosities of the fuels were increased with the increasing concentration of char, and the increasing rate was very high at the concentration range of over 40 wt.%. Moreover, introducing of water into ChOWM fuel gave higher viscosities. So, it can be explained why the dispersed water droplet roles as if solid particles.

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 석탄의 열분해기술 분석 .....	5
제 1 절 열분해공정의 분류 .....	5
제 2 절 열분해공정별 특성 .....	9
1. 저속 및 중속 열분해 .....	9
2. 고속 열분해 .....	11
3. 순간 열분해 .....	19
제 3 장 석탄의 저온열분해 기술 .....	23
제 1 절 열분해에 영향을 미치는 요소 .....	23
1. 석탄종류의 영향 .....	23
2. 석탄의 입도 영향 .....	24
3. 반응기내 온도의 영향 .....	25
4. 가열속도 (heating rate)의 영향 .....	27
5. 체류시간 (residence time) 영향 .....	28
6. 압력 영향 .....	29
7. Sweep Gas의 영향 .....	29
8. 촉매 및 첨가제의 영향 .....	31
9. 석탄의 전처리 (conditioning) 영향 .....	32
제 2 절 저온열분해를 위한 반응기 .....	32

1. 고정층 반응기 .....	33
2. 이동층 반응기 .....	35
3. 유동층 반응기 .....	39
4. 비말동반층 (entrained bed) 반응기 .....	42
제 3 절 저온열분해공정의 최적조건 .....	45
1. 반응 조건 .....	45
2. 반응기의 형식별 특성 평가 .....	46
제 4 장 석탄의 저온열분해를 위한 경사유동층(IFB) 반응기	
시스템의 개발 .....	49
제 1 절 경사유동층(IFB) 반응기의 구성 .....	49
제 2 절 IFB 반응기를 이용한 열분해공정의 구성 .....	51
제 3 절 IFB 반응기에서의 석탄의 건조 및 열분해 반응 모델링	
.....	53
1. 석탄의 열분해 반응 .....	53
2. IFB 반응기 모델링 .....	54
제 5 장 실험장치 및 실험 .....	60
제 1 절 IFB 반응기 시스템 .....	60
1. 실험장치의 공정 구성 .....	60
2. 장치 설계 계산 .....	64
3. IFB 실험용 반응기의 구성 및 규격 .....	70
제 2 절 열분해 실험 .....	70
1. 시료 석탄의 물성 및 전처리 .....	70

2 . 건조 및 열분해 실험 .....	75
3 . 생성가스의 성분 분석 .....	76
제 3 절 생성물 활용 실험 .....	77
1 . Char 를 이용한 활성탄 제조 실험 .....	77
2 . ChOWM의 제조 실험 .....	80
제 6 장 실험결과 및 고찰 .....	82
제 1 절 시료용 석탄의 열분해 반응성 .....	82
제 2 절 열분해 반응모델에 대한 모사 .....	91
제 3 절 IFB 반응기에 의한 석탄건조실험 .....	110
제 4 절 열분해 실험 .....	119
제 5 절 Char를 이용한 활성탄의 제조 .....	125
1 . 시료의 세공분포 및 비표면적 .....	125
2 . Char의 물성 측정 .....	130
3 . Char의 활성화에 따른 물성 변화 .....	134
제 6 절 ChOWM의 제조 실험 .....	139
참 고 문 헌 .....	150

## 그 립 목 차

〔그림 1-1〕 석탄열분해 생성물의 활용 가능분야 .....	3
〔그림 2-1〕 아역청탄에 대한 가열속도와 휘발분 생성량과의 관계 (석탄의 최대가열온도 : 815°C) .....	8
〔그림 2-2〕 가열온도와 가열속도가 열분해생성물의 수율 및 조성 에 미치는 영향 .....	8
〔그림 2-3〕 온도에 따른 Tar, Gas, Water의 수율변화 .....	10
〔그림 2-4〕 온도에 따른 생성가스 수율의 변화 .....	11
〔그림 2-5〕 온도에 따른 총무게 감소율의 변화 .....	13
〔그림 2-6〕 온도에 따른 메탄 수율의 변화 .....	14
〔그림 2-7〕 입자직경에 따른 무게감소율의 변화 .....	15
〔그림 2-8〕 고속열분해실험에 사용된 유동층 반응기 .....	17
〔그림 2-9〕 고속열분해시 온도에 따른 생성물 수율의 변화 .....	17
〔그림 2-10〕 고속열분해시 온도에 따른 탄화수소가스의 수율변화 .....	18
〔그림 2-11〕 석탄의 H/C 비에 따른 타르 및 총휘발분의 수율 변화 .....	19
〔그림 2-12〕 Plasma Gun Reactor의 구조 .....	20
〔그림 2-13〕 순간열분해시 온도에 따른 생성물의 분포 .....	22
〔그림 3-1〕 Schematic Diagram of Parker Retort Used in Coalite Process .....	34

[ 그림 3-2 ]	Schematic Diagram of the Lurgi-Spulgas Retort .....	36
[ 그림 3-3 ]	Schematic Diagram of the Toscoal Process .....	37
[ 그림 3-4 ]	Schematic Diagram of Disco Process .....	38
[ 그림 3-5 ]	Schematic Diagram of the COED Process .....	40
[ 그림 3-6 ]	Schematic Diagram of the Clean Process Carbonization Unit .....	41
[ 그림 3-7 ]	Schematic Diagram of the Occidental CFP Process .....	43
[ 그림 3-8 ]	Schematic Diagram of the Lurgi-Ruhrigas Process .....	44
[ 그림 4-1 ]	Schematic Diagram of IFB Reactor .....	50
[ 그림 4-2 ]	경사유동층 반응기를 이용한 저온열분해 공정도 .....	52
[ 그림 4-3 ]	Schematic Diagram of IFB Reactor Model .....	55
[ 그림 5-1 ]	Flow Diagram of IFB Mild Pyrolysis Process of Coal .....	62
[ 그림 5-2 ]	Flow Diagram of the Modified IFB Pyrolysis Process .....	63
[ 그림 5-3 ]	분산판의 배열도 .....	66
[ 그림 5-4 ]	싸이클론 설계 규격 .....	69
[ 그림 5-5 ]	IFB Reactor Dimensions .....	71
[ 그림 5-6 ]	Details of Coal Feeding of IFB Reactor .....	72
[ 그림 5-7 ]	Details of Char Discharge of IFB Reactor .....	73

[ 그림 5-8 ]	활성탄의 제조장치도 .....	78
[ 그림 6-1 ]	Variations of Volatiles Content of Coal According to Reaction Time with Different Temperature .....	84
[ 그림 6-2 ]	Temperature Dependence of the Equilibrium Volatile Content .....	85
[ 그림 6-3 ]	Arrhenius Plot of Reaction Constant for Roto Coal .....	86
[ 그림 6-4 ]	Effect of Final Reaction Temperature on Volatile Content of Char .....	87
[ 그림 6-5 ]	Arrhenius Plot of the Overall Reaction Constant for Wyodak Coal .....	88
[ 그림 6-6 ]	Effect of Temperatures on the Rate of Devolala- tilization of Wyodak Coal Comparing the Model and the Data .....	90
[ 그림 6-7 ]	Net Thermal Effects During Pyrolysis of Coals as a Function of Their Carbon Content .....	92
[ 그림 6-8 ]	Bed Temperature vs. Bed Length .....	94
[ 그림 6-9 ]	Volatile Content of Char vs. Bed Length .....	95
[ 그림 6-10 ]	Bed Temperature vs. Bed Length .....	96
[ 그림 6-11 ]	Volatile Content of Char vs. Bed Length .....	97
[ 그림 6-12 ]	Bed Temperature vs. Bed Length .....	98
[ 그림 6-13 ]	Volatile Content of Char vs. Bed Length .....	99

[ 그림 6-14 ]	Bed Temperature vs. Bed Length .....	101
[ 그림 6-15 ]	Volatile Content of Char vs. Bed Length .....	102
[ 그림 6-16 ]	Variation of Bed Temperature and Volatile Content of Char Comparing Model and Data 1 for Wyodak Coal .....	103
[ 그림 6-17 ]	Variation of Bed Temperature and Volatile Content of Char Comparing Model and Data 2 for Wyodak Coal .....	104
[ 그림 6-18 ]	Variation of Bed Temperature Comparing Model and Data from the Test of 5 kg/hr Unit .....	106
[ 그림 6-19 ]	Variation of Volatile Content Char Comparing Model and Data from the Test of 5 kg/hr Unit .....	107
[ 그림 6-20 ]	Variation of Bed Temperature Comparing Model and Data from the Test of 5 kg/hr Unit .....	108
[ 그림 6-21 ]	Variation of Volatile Content of Char Comparing Model and Data from the Test of 5 kg/hr Unit .....	109
[ 그림 6-22 ]	Variation of Bed Temperature in the IFB Reactor during Drying Test (Par. : Fluidizing Gas Flow Rate) .....	113



[ 그림 6-23 ]	Variation of Water Content of Coal in the IFB Reactor (Par.: Fluidizing Gas Flow Rate) .....	114
[ 그림 6-24 ]	Variation of Volatiles Content of Coal (Par.: Fluidizing Gas Flow Rate) .....	115
[ 그림 6-25 ]	Variation of Bed Temperature in the IFB Reactor during Drying Test (Par.: Coal Flow Rate) .....	116
[ 그림 6-26 ]	Variation of Water Content of Coal in the IFB Reactor (Par.: Coal Flow Rate) .....	117
[ 그림 6-27 ]	Variation of Volatiles Content of Coal (Par.: Coal Flow Rate) .....	118
[ 그림 6-28 ]	Effect of Bed Exit Temperature on Product Distribution .....	120
[ 그림 6-29 ]	Effect of Temperature in the 1st Part of Reactor on Oil Yield .....	122
[ 그림 6-30 ]	시료 입상탄의 누적세공 용적분포도 .....	126
[ 그림 6-31 ]	시료 입상탄의 증분세공 용적분포도 .....	127
[ 그림 6-32 ]	시료 입상탄의 비표면적 측정을 위한 BET Plot .....	128
[ 그림 6-33 ]	탄화후 생성된 Char의 누적세공 용적분포도 .....	131
[ 그림 6-34 ]	탄화후 생성된 Char의 증분세공 용적분포도 .....	132
[ 그림 6-35 ]	탄화후 생성된 Char의 비표면적 측정을 위한 BET	

Plot .....	133
[ 그림 6-36 ] 활성화 온도 1000°C로 처리한 활성탄의 중분세공용적 분포도 .....	136
[ 그림 6-37 ] 활성화 온도 1000°C로 처리한 활성탄의 비표면적 측정을 위한 BET Plot .....	137
[ 그림 6-38 ] 분쇄된 시료 Char의 입도분포 .....	139
[ 그림 6-39 ] 생성 Tar의 전단속도 - 전단응력 관계 .....	140
[ 그림 6-40 ] Char 농도에 따른 ChOWM 연료의 걸보기 점도변화 .....	143

## 표 목 차

〈표 1-1〉 연차별 연구목표 및 연구내용 .....	4
〈표 2-1〉 최종 가열온도에 따른 열분해의 분류 및 특성 .....	5
〈표 2-2〉 가열속도에 따른 열분해의 분류 .....	6
〈표 2-3〉 고속 수소열분해시 입자직경에 따른 생성물의 수율변화 .....	15
〈표 3-1〉 General Outline for Temperature Effects during Low-Temperature Devolatilization .....	26
〈표 3-2〉 저온열분해에서 요구되는 조건에 대한 반응기 종류별 비교 .....	48
〈표 5-1〉 시료 석탄의 물성 분석표 .....	74
〈표 6-1〉 Volatile Content vs. Reaction Time for Roto Coal .....	82
〈표 6-2〉 The Volatile Contents of Chars Sampled at Each zone of IFB Coal Pyrolysis Reactor .....	89
〈표 6-3〉 Roto 석탄에 대한 Simulation 조건 .....	91
〈표 6-4〉 Roto 석탄에 대한 예비실험 조건 .....	105
〈표 6-5〉 Roto 석탄의 건조실험조건 및 결과 .....	111
〈표 6-6〉 열분해 Char의 물성표 .....	123

〈표 6-7〉	열분해 생성가스의 조성 .....	124
〈표 6-8〉	생성오일의 물성 .....	124
〈표 6-9〉	시료입상탄의 비표면적 측정을 위한 질소흡착 자료 .....	129
〈표 6-10〉	Char의 물성 .....	130
〈표 6-11〉	탄화후 생성된 Char의 비표면적 측정을 위한 질소 흡착 자료 .....	134
〈표 6-12〉	활성화 온도 1000°C로 처리한 활성탄의 비표면적 측정을 위한 질소흡착 자료 .....	138
〈표 6-13〉	활성탄의 제조실험 조건과 결과 .....	138
〈표 6-14〉	ChOWM 연료의 조성 및 유동성 측정 결과 .....	141

## 제 1 장 서 론

전세계에 부존되어있는 에너지자원의 분포로 미루어보아 머지않은 장래에 석유가격의 상승은 불가피한 상황이다. 현재의 기술로는 원자력을 제외하고는 석유를 대체할 수 있는 에너지자원은 석탄이 유일한 것이며, 높은 경제성장과 더불어 에너지의 소비량이 급격히 증가하고 있는 우리나라로서는 향후 발생할지도 모르는 새로운 에너지 위기에 효과적으로 대처하기 위한 기술개발이 꾸준히 이루어져야 할 것이다.

석탄이 그 매장량과 활용가능성으로 보아 석유의 확실한 대체에너지원임은 사실이나 현재 석탄이 발전용 및 제철용을 제외하면 아직까지도 석탄의 활용이 극히 미흡하다. 석탄활용의 미흡은 사용상의 불편, 공해의 발생 및 공해발생 방지에 따르는 기술적 문제점 또는 비경제성 때문으로 본다.

지난 수십년동안 석탄으로부터 사용이 편리한 청정연료 또는 화학원료의 생산을 목적으로 석탄을 열분해하는 공정의 개발을 위한 연구가 무수히 많이 수행되었다. 그러나 대부분의 연구가 액체 생성물 또는 기체 생성물의 수율을 극대화하기 위한 열분해공정 개발에 역점을 두었다. 따라서 대부분의 공정이 고압 및 고온하에서 이루어지며 이러한 요소들은 투자비와 운영비의 상승을 초래하여 실용화를 불가능하게 하는 장애요인의 하나가 되었다고 볼 수 있다.

본 연구는 비교적 활용성이 낮고 가격도 저렴한 低炭化石炭(Low Rank Coal)을 저온·저압 조건에서 단순열분해하여 생성되는 고체 및 액체 생성물을 연료로 사용하거나 연료 이외의 특수 용도로 활용하는 기술을 개

발하는데 그 목적을 두었다.

低炭化石炭은 휘발분을 많이 갖고 있어서 액체생성물의 수율이 높으며 저온·저압으로 운전되는 공정이기 때문에 장치의 개발이 용이할 뿐만 아니라 주변기기는 기존 장치를 대부분 활용할 수 있는 장점이 있다.

고체생성물인 Char는 많은 氣孔(Pores)을 갖고 있기때문에 반응성이 좋고, 활성탄의 제조에 의한 분리흡착제로 활용이 가능하며, 제철용 코크스 무연고체연료 등으로 사용될 수 있다. 특히 Char는 액체생성물과 함께 슬러리(Slurry) 상태의 ChOWM(Char-Oil-Water Mixture)연료로 제조하여 석유대체연료로 가능하다. 액체생성물은 분리공정을 거쳐 화학원료나 연료를 얻을 수 있으며, 피치성분은 탄소전극(Carbon Electrode) 등의 결합제(Binder)로 사용될 수 있다.

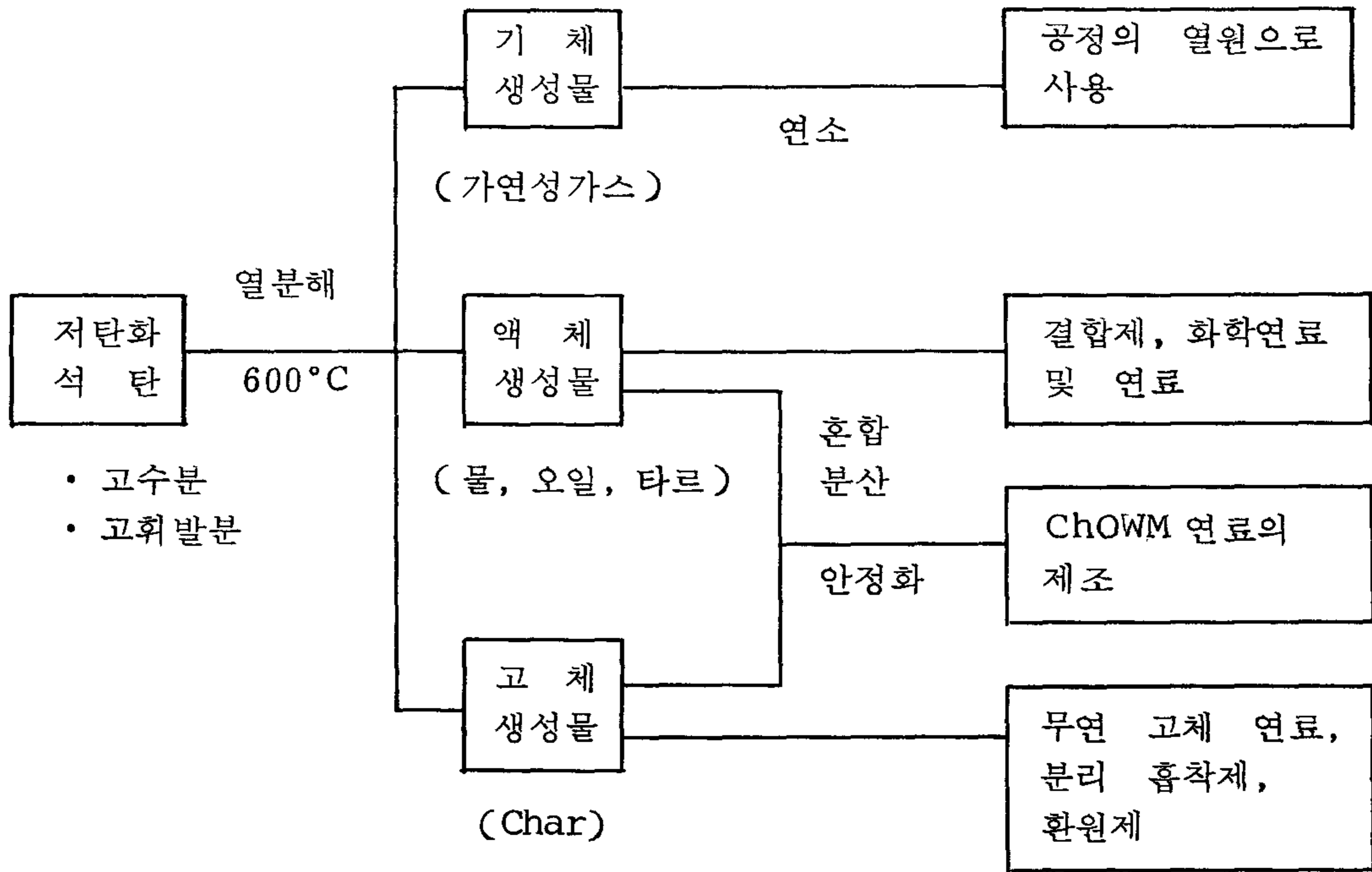
기체생성물의 주요성분은  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  등으로 공정에 열을 공급하기 위한 연료로 사용된다. [그림 1-1]은 석탄의 열분해 생성물의 활용가능한 분야를 나타낸 것이다.

본 연구는 1988년부터 3개년에 걸쳐 수행되었고, 당 년도가 최종년도이기 때문에 지금까지 수행된 모든 연구결과를 체계적으로 집약하였다.

연구내용은 크게 저탄화석탄의 저온 열분해공정의 개발연구와 생성물의 활용성 연구로 구분하였다.

열분해공정 개발연구에서는

- 1) 석탄의 열분해기술 분석
- 2) 회분식 반응기에 의한 열분해 기초실험
- 3) 연속식 회전로(Rotary Kiln) 반응기에 의한 열분해 실험
- 4) 경사유동층(Inclined Fluidized Bed) 반응기 시스템의 개발 및



[ 그림 1-1 ] 석탄열분해 생성물의 활용가능 분야

### 열분해 실험

등을 실시하였으며, 열분해 생성물의 활용성 실험에서는

- 1) ChOWM 연료의 제조실험
- 2) Char의 물성 분석 및 활용성 평가
- 3) 생성오일의 평가

등을 실시하였다. < 표 1-1 >은 연차별 연구목표 및 연구내용을 보인 것이다.

〈표 1-1〉 연차별 연구목표 및 연구내용

( 1 차년도 ) : 저탄화 석탄의 열분해 특성 파악

- 저온 열분해 기술 분석
- Fixed Bed 반응기와 Rotary Kiln 반응기에 의한 열분해 특성 실험
- ChOWM 연료 및 활성탄의 제조 가능성 파악을 위한 기초실험

( 2 차년도 ) : 저탄화 석탄을 위한 저온열분해 공정의 개발

- Rotary Kiln에 의한 적정 열분해 조건 실험
- Inclined Fluidized Bed(IFB) 반응기의 설계, 제작, 설치 및 실험

( 3 차년도 ) : IFB 반응기 열분해 공정의 설계기술 및 열분해 생성물 (Oil, Char)의 활용기술 확립

- IFB 반응기 열분해 공정의 Scale-up을 위한 설계자료의 도출
  - 최적 운전조건 실험
  - 운전조건에 따른 생성물의 조성변화 실험
- ChOWM 연료의 제조
  - 첨가제 ( 유동화제, 안정제 ) 개발
  - ChOWM의 유동 특성 실험
- Char, Oil의 활용
  - Char를 이용한 활성탄의 제조
  - Oil의 화학원료, 결합제, 연료 등으로의 활용성 실험



## 제 2 장 석탄의 열분해 기술분석

### 제 1 절 열분해공정의 분류

석탄의 열분해공정은 필요에 따라 여러가지 분류방법이 있겠으나 공정구성과 생성물에 가장 영향을 크게 미치는 최종 열분해온도와 가열속도에 의해 분류하는 것이 가장 일반적이다.

최종 열분해온도에 의해 분류하면 저온열분해, 중온열분해, 고온열분해로 분류되며, 분류기준이 되는 온도는 <표 2-1>에서 볼 수 있는 바와 같이 저온은 500-700°C, 중온 700-900°C, 고온열분해는 900-1050°C 범위이다.<sup>1)</sup>

<표 2-1> 최종가열온도에 따른 열분해의 분류 및 특성<sup>1)</sup>

특 성	저 온 열 분 해	중 온 열 분 해	고 온 열 분 해
최종 반응온도 (°C)	500-700	700-900	900-1050
원료 석탄	고휘발분 석탄 아역청탄, 고휘발분 아역청탄, 갈탄 등	좌 동	코크스용 석탄 (점결성탄)
제품의 용도	고반응성 Char, 무연 연료, 가스연료	고반응성 코크스 (briquettes 용), 가스연료	제철용 코크스의 제 조, 탄소전극, 칼슘카 바이드 제조용 환원 제
생성물 특성 고 체 가 스 액 체	고 반응성 연료용 결합제 (탄소전극, 성 형코크스), 화학	고 반응성 연료용 좌 동	저 반응성 공정연료용 화학원료

저온이나 중온 열분해는 주로 도시가스용 연료의 생산과 무연고체연료를 생산하기 위한 것이며, 이때 생산되는 액체생성물은 성분별로 분류하여 화학원료, 연료 및 탄소전극이나 성형코크스의 결합제(Binder)로 사용한다.

고온열분해공정에서 생산되는 Char는 반응성이 낮아서 고체연료로는 사용할 수 없으며 주로 코크스를 생산하는데 이용된다. 코크스는 90% 정도가 제철용으로 사용되며, 칼슘카바이드 제조용 환원제 또는 전극 제조용 탄소의 제조에 사용된다.

저온열분해 공정으로는 독일의 Lurgi-Spulgas 공정이 대표적이며, 이는 세계제 2차대전중 독일과 일본에서 약 20여개의 공장이 가동된 바 있다.

고온열분해공정에는 코크스제조공정인 Parker Retort와 FMC(성형 제철용 코크스)공정이 대표적이며, 이들에 대해서는 뒷절에서 설명된다.

반응기 내에서 석탄을 가열하는 속도(Heating Rate)에 의해 열분해공정을 분류하면 <표 2-2><sup>2)</sup>에서 볼 수 있는 바와 같이 저속열분해(Slow Heating), 중속열분해(Intermediate Heating), 고속열분해(Rapid Heating) 및 순간열분해(Flash Heating)의 4가지로 구분한다.

<표 2-2> 가열속도에 따른 열분해의 분류<sup>2)</sup>

	Heating Rate ; °C/S	Heat-up Time to 1000°C for ~ 100 μ in Size
1. Slow Heating	< 1	20 min
2. Intermediate Heating	5 ~ 100	10 s ~ 4min
3. Rapid Heating	500 ~ 100,000	10 ms ~ 2 s
4. Flash Heating	> 10 <sup>6</sup>	< 1 ms

가열속도는 생성물의 분포와 조성에 미치는 영향이 매우 큼은 물론 가열속도를 적절히 조절하기 위해 반응기의 형태, 석탄의 전처리 등 여러가지 주요조건이 제약을 받게되기 때문에 석탄의 열분해에서 매우 중요하게 다루어지고 있다.

저속열분해 (Slow Pyrolysis) 방식은 매우 고전적인 방법으로 제철공업용 코크스를 제조하는 건류과정 (Carbonization Process)에 많이 이용되어왔다. Fischer 분석법이나 ASTM의 공업분석법과 같은 실험실적인 분석방법도 저속가열방식에 들어간다.

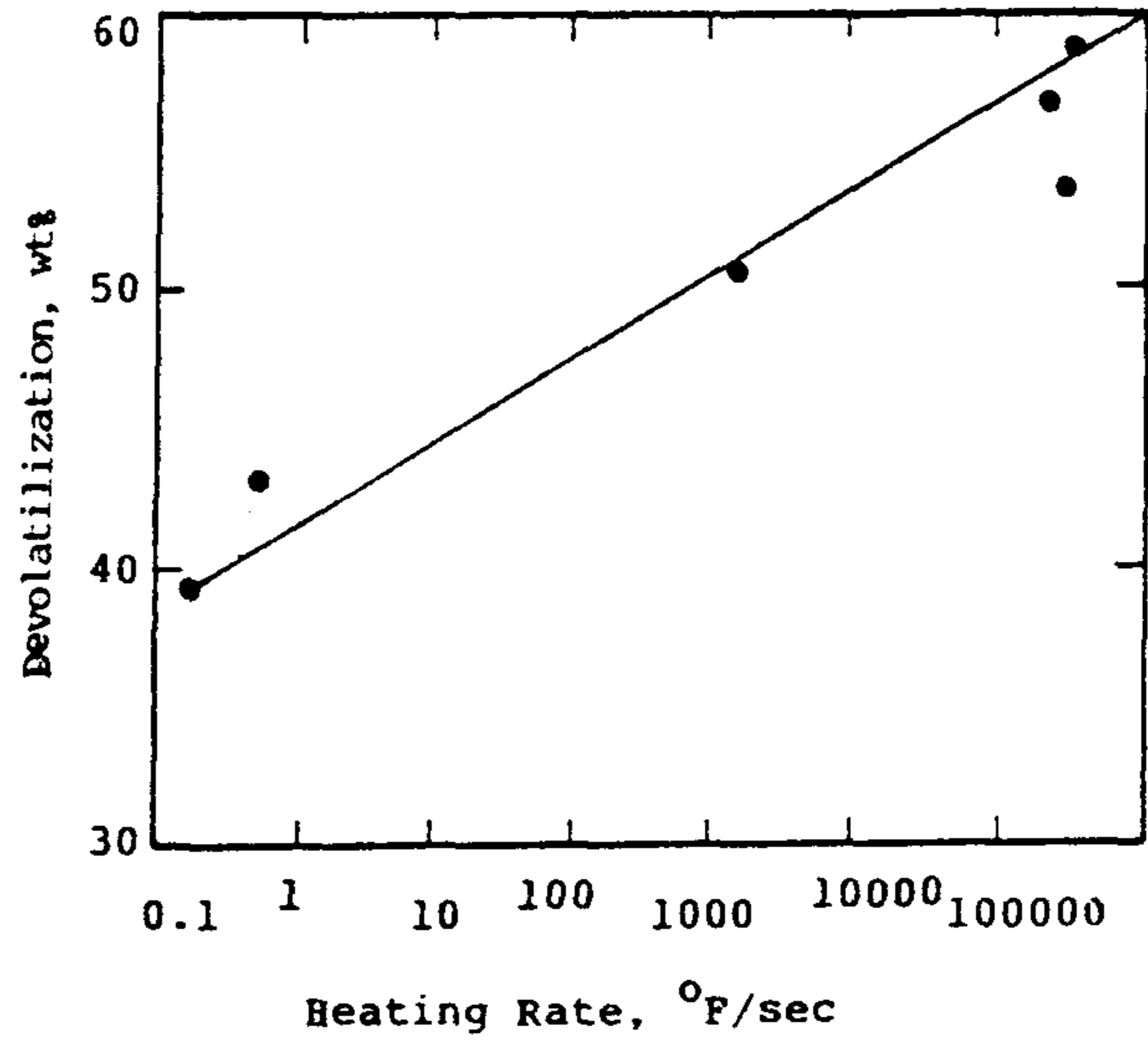
고속열분해 (Rapid Pyrolysis) 방법은 저속열분해방법보다 많은 양의 액체성분과 기체상태의 탄화수소를 얻을 수 있는 장점이 있다.

최근에 많은 관심이 모아지고 있는 순간열분해 (Flash Pyrolysis)는 석탄을 1초에  $10^6$ °C이상의 속도로 가열하여 열분해시키는 방법으로서 불포화탄화수소의 생성량을 증가시킬 수 있다. 또한 [그림 2-1]<sup>3)</sup>에 나타난 바와 같이 일반적으로 휘발분의 생성량은 가열속도의 상승에 따라 증가하므로 순간열분해 방식은 고속열분해보다 더 많은 양의 휘발분이 방출된다

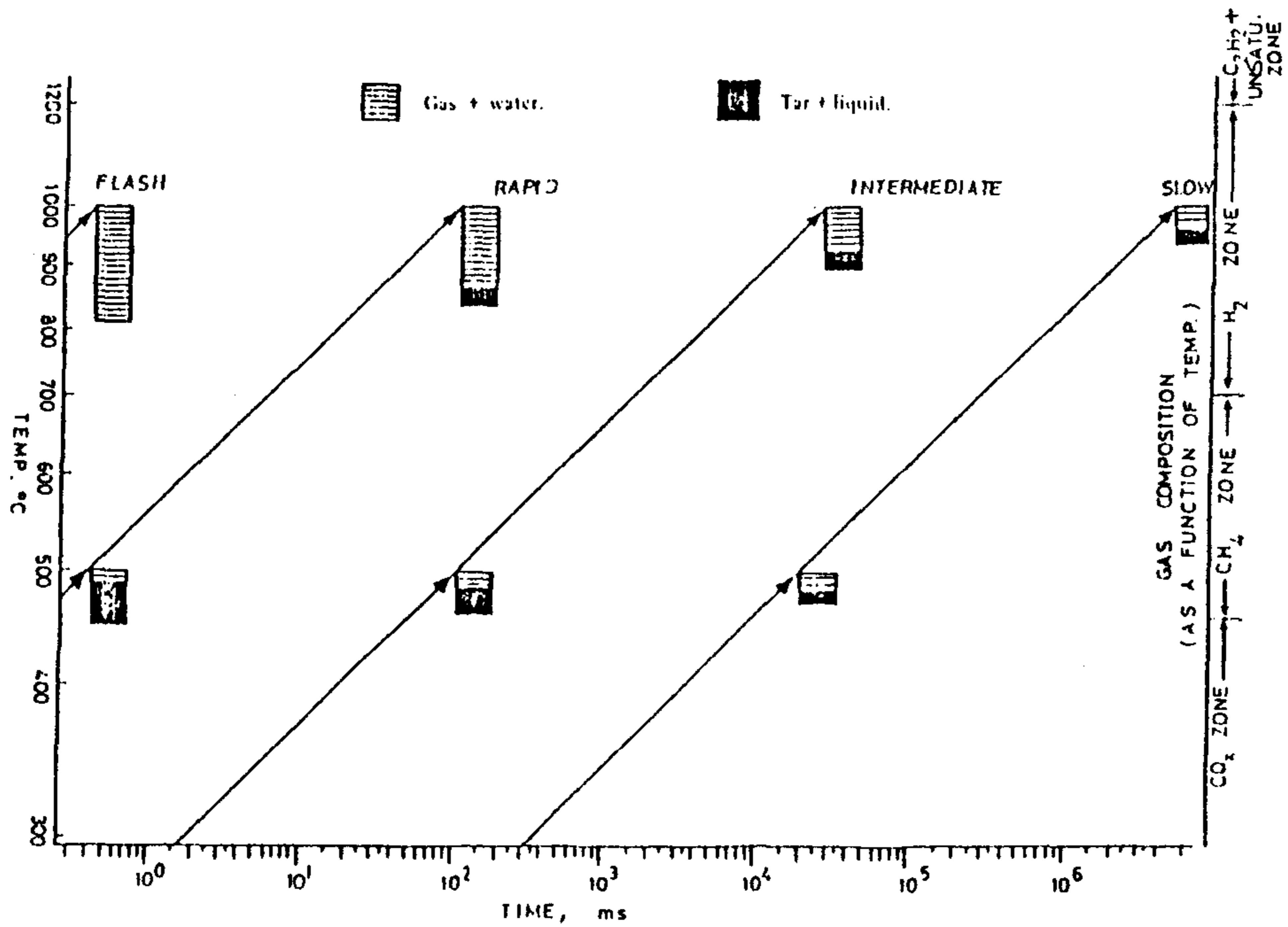
[그림 2-2]<sup>3)</sup>는 열분해시 가열속도와 가열온도가 휘발분의 생성량 및 조성, 액상 생성물과 휘발분의 비율 등에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

그림에서 일정한 가열속도에서 휘발분의 수율과 액상 탄화수소에 대한 기상 탄화수소의 比는 온도와 비례관계를 보인다.

저온 열분해 (Low-Temperature Pyrolysis) 영역에 속하는 500°C 정도의 온도에서는 가열속도가 증가하면 휘발분의 총 생성량은 증가하나 액상 생성물에 대한 생성가스의 비율은 감소함을 알 수 있다. 반면에 고온 열분해 (High-Temperature Pyrolysis) 범위에 포함되는 1000°C 근처에



[ 그림 2-1 ] 아역청탄에 대한 가열속도와 휘발분 생성량과의 관계<sup>3)</sup>  
 (석탄의 최대가열온도 : 815°C)



[ 그림 2-2 ] 가열온도와 가열속도가 열분해생성물의 수율 및 조성에 미치는 영향

서는 위의 두가지 항목이 모두 가열속도가 높아지면 증가됨을 볼 수 있다. 또한 가열온도가 증가함에 따라 가스는 대략 일산화탄소, 혹은 이산화탄소, 메탄, 수소, 아세틸렌 등의 불포화탄화수소의 순으로 발생되어진다.

위에서 언급한 3가지의 열분해방식에 대하여 생성물의 수율 및 조성, 응용분야 적용기술, 상업화공정 등에 대한 특징은 다음절에서 설명된다.

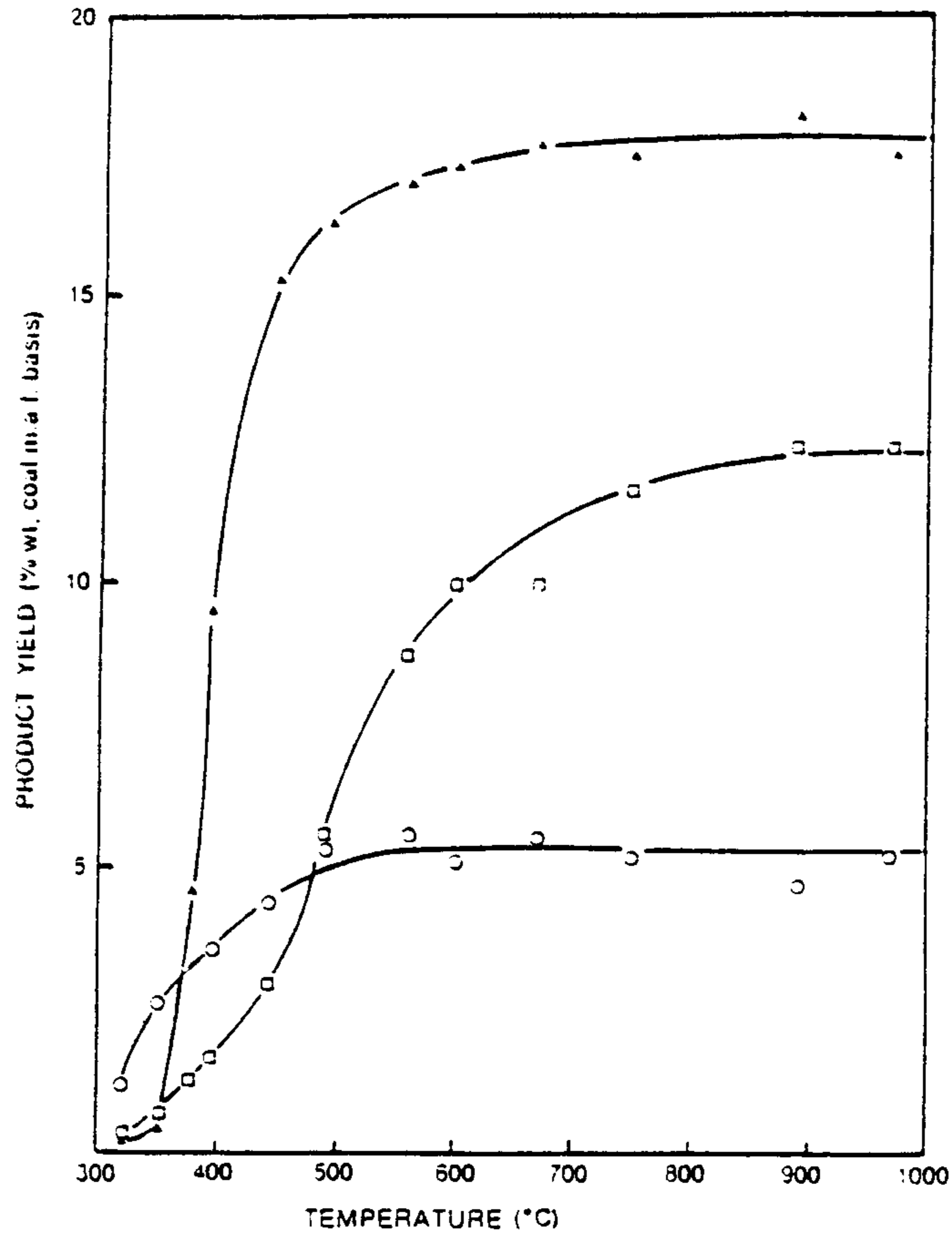
## 제 2 절 열분해공정별 특성

### 1. 저속 및 중속 열분해

일반적으로 석탄을 저속 또는 중속의 가열속도로 열분해할 때 휘발분이 방출되는 속도는 휘발분의 방출속도 자체보다는 석탄입자의 가열속도에 지배를 받는다. 따라서 저속 또는 중속가열에 의한 열분해에서는 열분해속도 보다는 각 생성물의 수율과 생성물의 특성이 더 중요하게 취급되며, 이러한 경우 얻을 수 있는 휘발분 생성물의 최대치는 석탄의 공업분석치상의 휘발분 함량을 초과할 수 없다.

Roy 등<sup>4)</sup>은 고휘발분 A 역청탄을 승온속도  $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 진공상태에서 열분해실험을 실시하여 [그림 2-3]의 결과를 얻었다. 이 그림은 최종 가열온도에 따른 생성물의 수율변화를 보인 것으로서 타르와 물(Pyrolytic Water)의 생성율은 온도가 증가함에 따라 증가하다가  $600^{\circ}\text{C}$  이상에서는 거의 일정한 값을 보인 반면, 가스 생성물의 수율은 온도증가와 함께 계속 증가하는 경향을 보이고 있다.

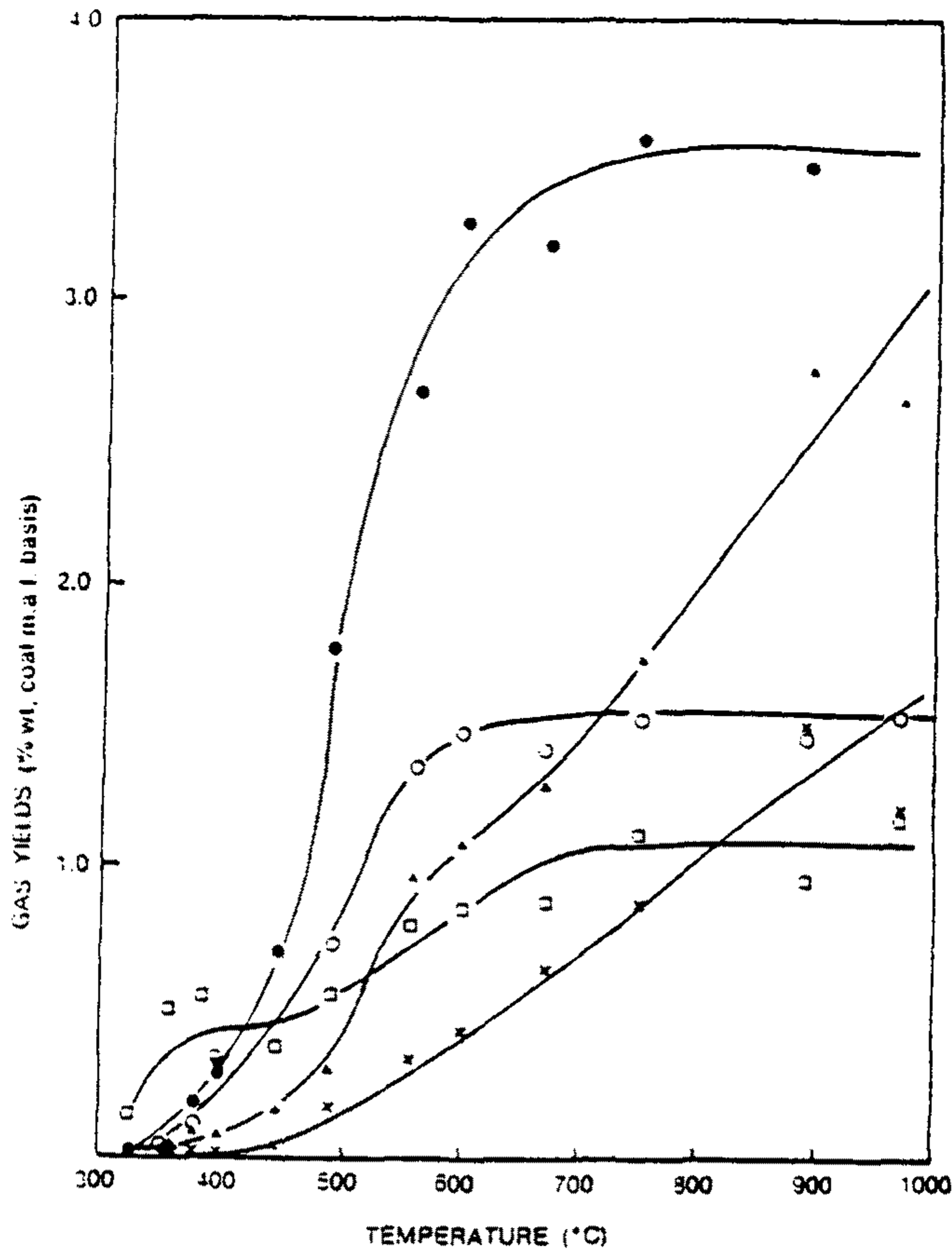
[그림 2-4]는 온도변화에 따른 가스 생성물의 조성변화를 보인 것으로



[ 그림 2-3 ] 온도에 따른 Tar, Gas, Water의 수율변화

( ▲ : Tar, □ : Gas, ○ : Water )

서 600°C이상에서의 가스생성물 수율의 증가는 CO와 H<sub>2</sub>의 생성량 증가에 기인된 것임을 알 수 있으며, 이는 Char의 분해에 의한 것으로 추측하였다. 또한 고체 생성물의 총발열량은 500°C 정도까지는 원탄의 발열량과 비슷한 값을 보이지만 700°C 이상이 되면 Char의 발열량이 급격히 감소되었다고 보고하였다.



[ 그림 2-4 ] 온도에 따른 생성가스 수율의 변화

( × : H<sub>2</sub>, □ : CO<sub>2</sub>, ○ : H<sub>2</sub>O, ▲ : CO, ● : CH<sub>4</sub> )

## 2. 고속 열분해

### 가. 고속 열분해의 특징

고속 열분해 (Rapid Pyrolysis)는 석탄에 포함된 탄화수소를 활용하는 가장 효과적인 방법의 하나이다.

고속 열분해에서는 흔히 미분탄버너 (Pulverized Coal Burner), 유동층

자유낙하형 반응기 (Free-Fall Type Reactor), 비말동반층 (Entrained Bed), Cyclone형 반응기 등의 기술이 이용되고 있다.

유동층 열분해 방식은 석탄 입자층에 기체를 유입시켜 유동화상태에서 석탄을 열분해시키는 방법으로 열전달속도가 빠르고 석탄처리량을 크게 할 수 있는 장점이 있으나 석탄의 체류시간이 다소 길어서 생성물의 2차반응이 증가하는 단점이 있다.

비말동반층 열분해는 석탄입자와 Carrier Gas를 동시에 고속으로 반응기에 공급하여 기류상 (Entrained-Flow)으로 혼합시켜 열분해시키는 방법이다. 이 방법은 고속 가열이 가능하고 고정층이나 유동층에 비해 석탄의 체류시간이 짧기 때문에 휘발분의 2차반응을 최대로 줄일 수 있고 높은 Tar의 수율을 얻을 수 있는 장점이 있다.

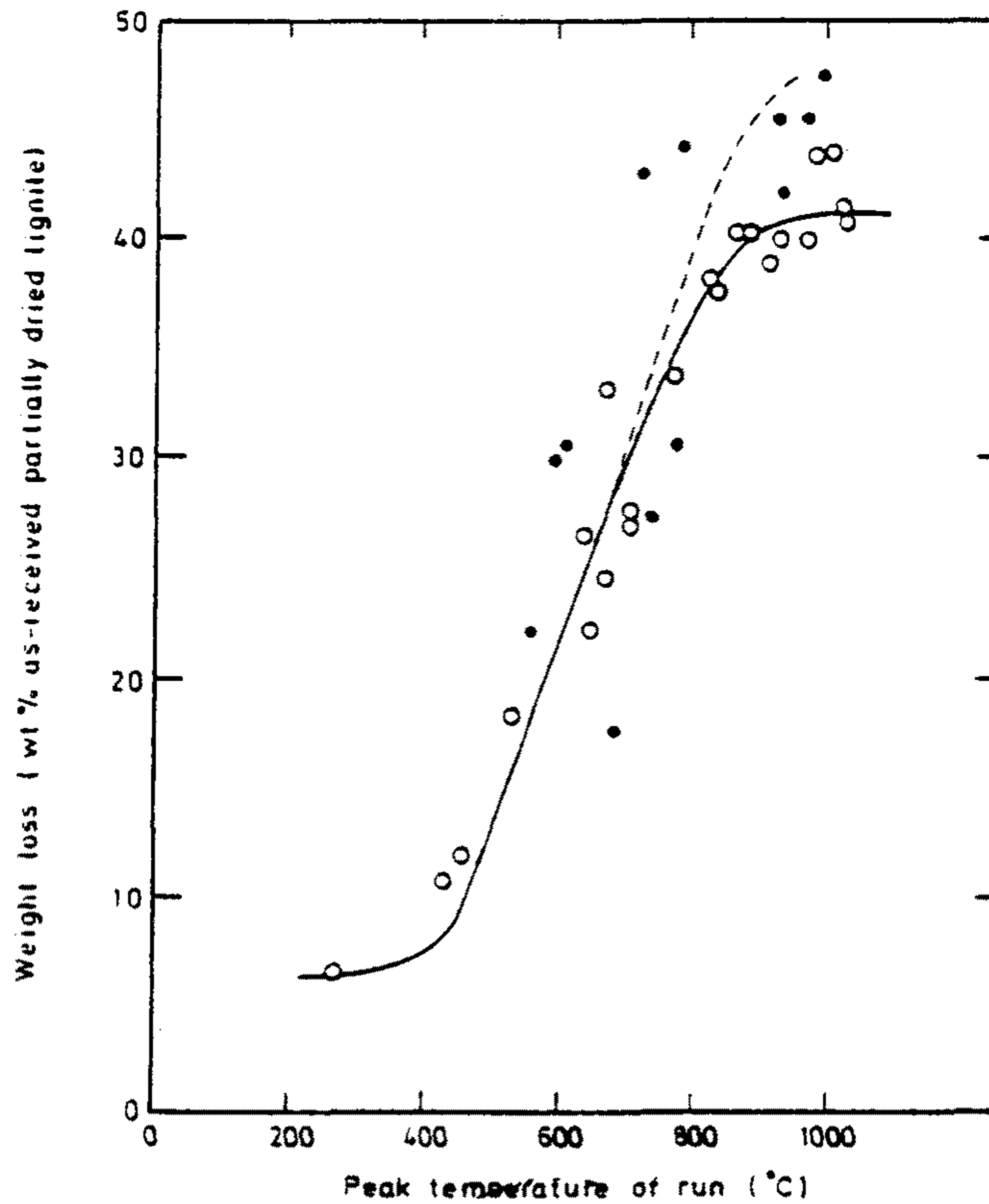
자유 낙하형 반응기는 직경이 큰 수직형 반응기의 상부에서 미분쇄된 석탄입자를 반응기 내부로 자유낙하시켜 열분해시키는 방법으로 기체생성물의 수율을 높일 수 있는 특징을 가지고 있다.

이와같은 방식을 이용하는 고속열분해는 공업분석치에 나타난 휘발분함량보다 더 많은 양의 휘발분을 추출할 수 있는 것으로 알려져 있다.

#### 나. 고속열분해실험 결과

Suuberg, E.M등<sup>5)</sup>은 역청탄과 갈탄을 1000°C/sec의 가열속도로 1000°C까지 가열하여 생성물의 수율 및 조성, 수소첨가의 효과, 석탄입자 크기의 영향 등을 실험한 바 있다. 실험결과 갈탄에 대한 무게 감소율은 [그림 2-5]에 나타난 바와 같이 수소를 첨가하여 반응시키면 휘발분량의 생성량이 다소 증가하게 된다. 이러한 경향은 가열속도가 65-750°C/sec





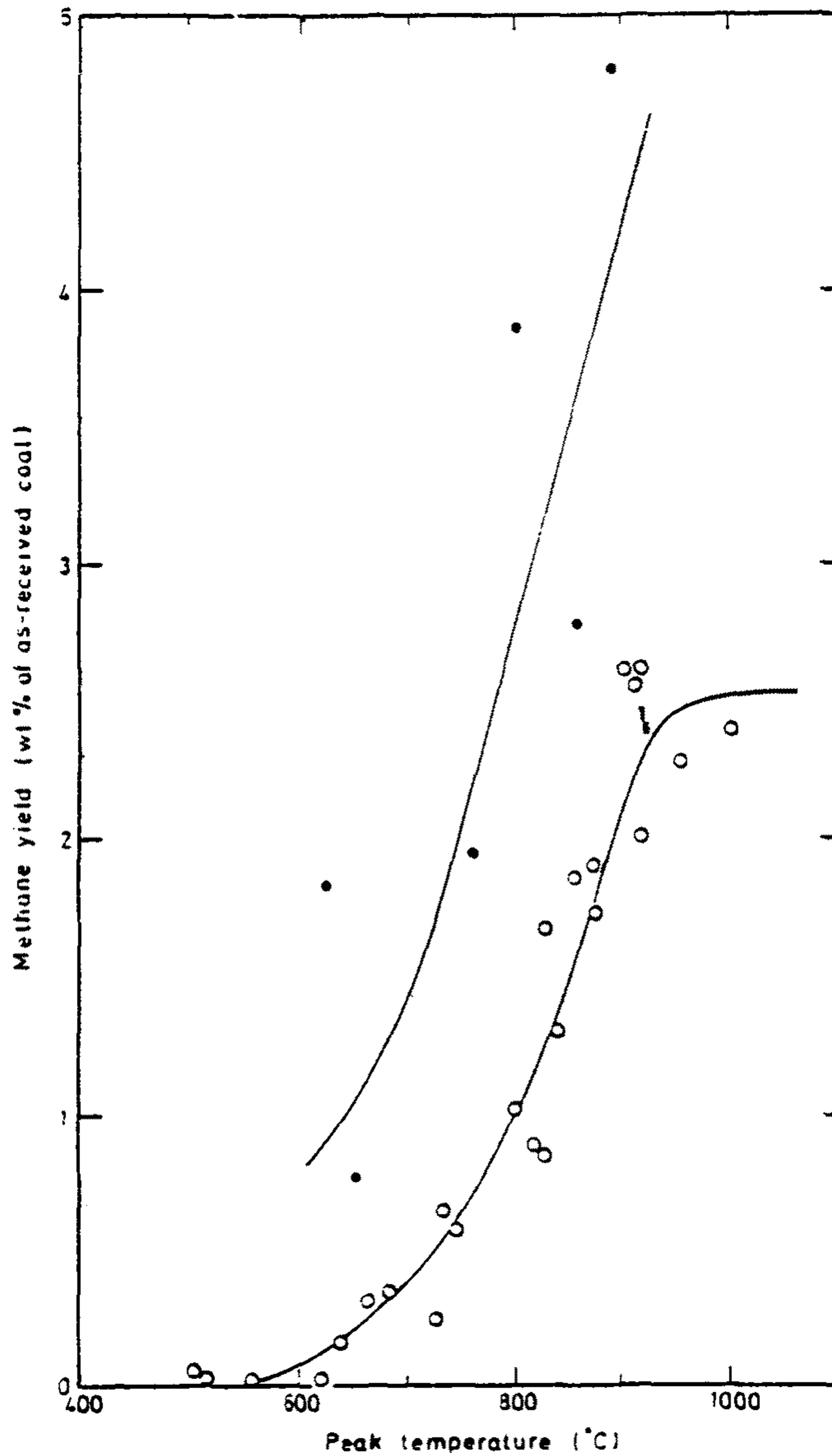
[그림 2-5] 온도에 따른 총 무게 감소율의 변화

(탄종: 갈탄, ●: 6.9 atm H<sub>2</sub>, ○: 1 atm He)

인 경우에도 나타남이 확인되었다.

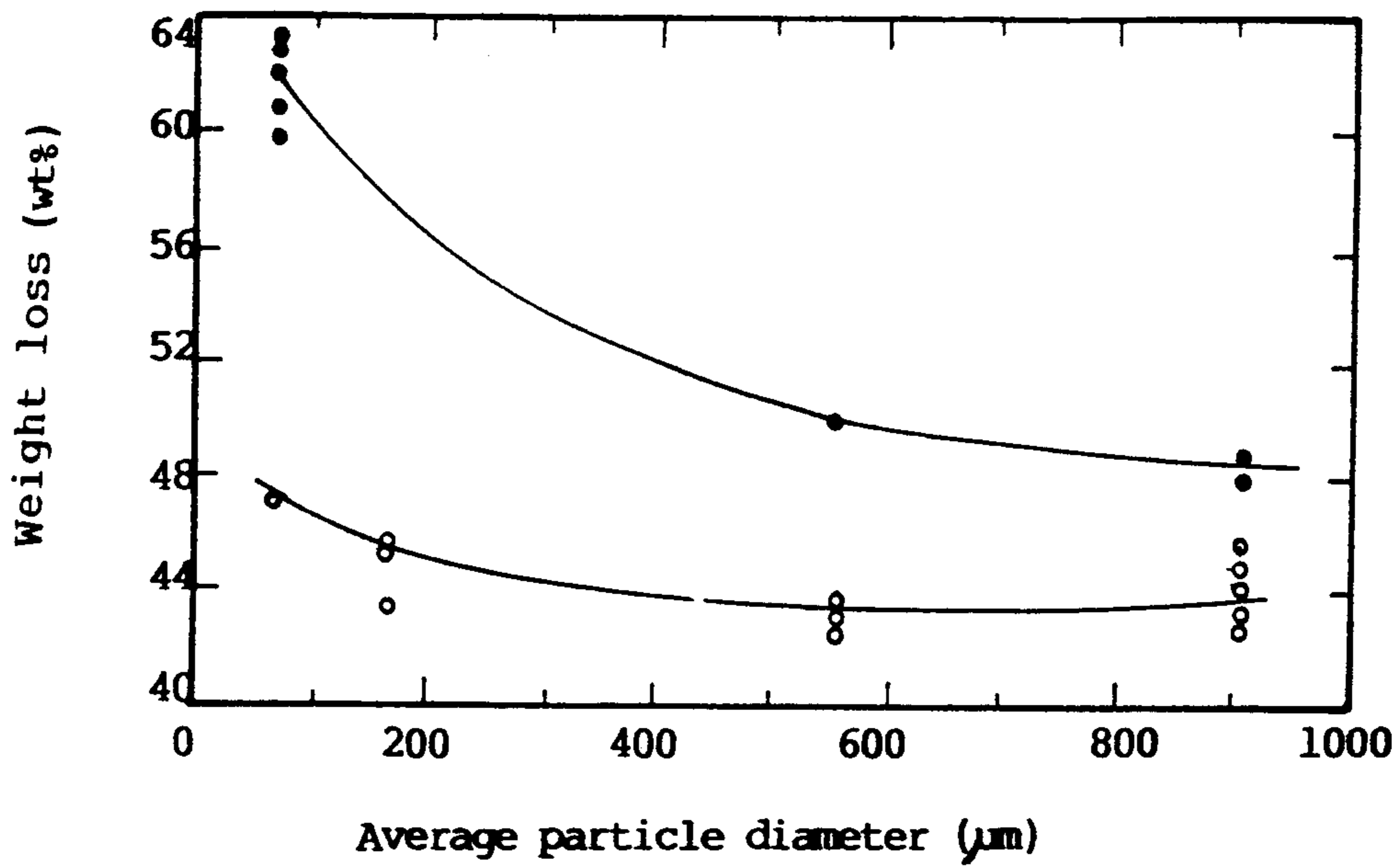
생성가스중 수소열분해 (Hydropyrolysis)에 의해 수율이 가장 증가하는 것은 두가지 석탄 모두 메탄이며 [그림 2-6] 메탄과 에탄으로 전환된 총 탄소량은 역청탄의 경우 약 29%, 아역청탄의 경우 약 14%로 측정되었다.

[그림 2-7]은 석탄의 입자크기가 무게 감소율에 미치는 영향을 보인 것이고 <표 2-3>은 입자크기에 대한 주요생성물의 수율 변화를 요약한 것



[ 그림 2-6 ] 온도에 따른 메탄 수율의 변화  
 ( 탄종 : 역청탄, ● : 69atm H<sub>2</sub>, ○ : 1atm He )

이다. 총 무게감소율은 입자크기의 증가에 따라 급격히 감소하게 되고 생성물중 에탄과 탄화수소 가스는 2차반응의 증가로 인하여 입자크기가 커지면 수율이 감소한다.



[ 그림 2-7 ] 입자직경에 따른 무게감소율의 변화

( 탄종 : 역청탄, ● : 69atm H<sub>2</sub>, ○ : 1atm He )

< 표 2-3 > 고속 수소열분해시 입자직경에 따른 생성물의 수율변화

( 탄종 : 역청탄, 가열속도 : 1000°C/sec,

가열온도 : 900-1050°C)

Product	Avg. particle diameter(μm)		
	74	570	910
Tar	12	13	12
CH <sub>4</sub>	23	19	20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.3	1.7	1.6
Other HC gases	3.1	1.4	1.2
Light HC liquids	5.3	3.6	5.2
CO <sub>2</sub>	1.3	1.0	1.4

Tyler, R.J.<sup>6)</sup>는 [그림 2-8]과 같은 구조를 갖는 유동층형태의 열분해장치를 이용하여 수종의 역청탄과 갈탄에 대한 순간열분해실험을 실시한 바 있다.

반응기는 150  $\mu\text{m}$ 이하의 모래를 충전한 30mm내경의 석영용기이며 석탄시료를 1 ~ 3 g/hr로 공급하여 10<sup>4</sup>°C/sec이상의 가열속도를 얻을 수 있도록 구성하였다.

실험결과는 Tar, 총 휘발분, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 탄화수소의 수율변화를 보여주는 [그림 2-9]와 생성된 탄화수소 가스의 조성을 비교한 [그림 2-10]에 나타나 있다.<sup>7)</sup>

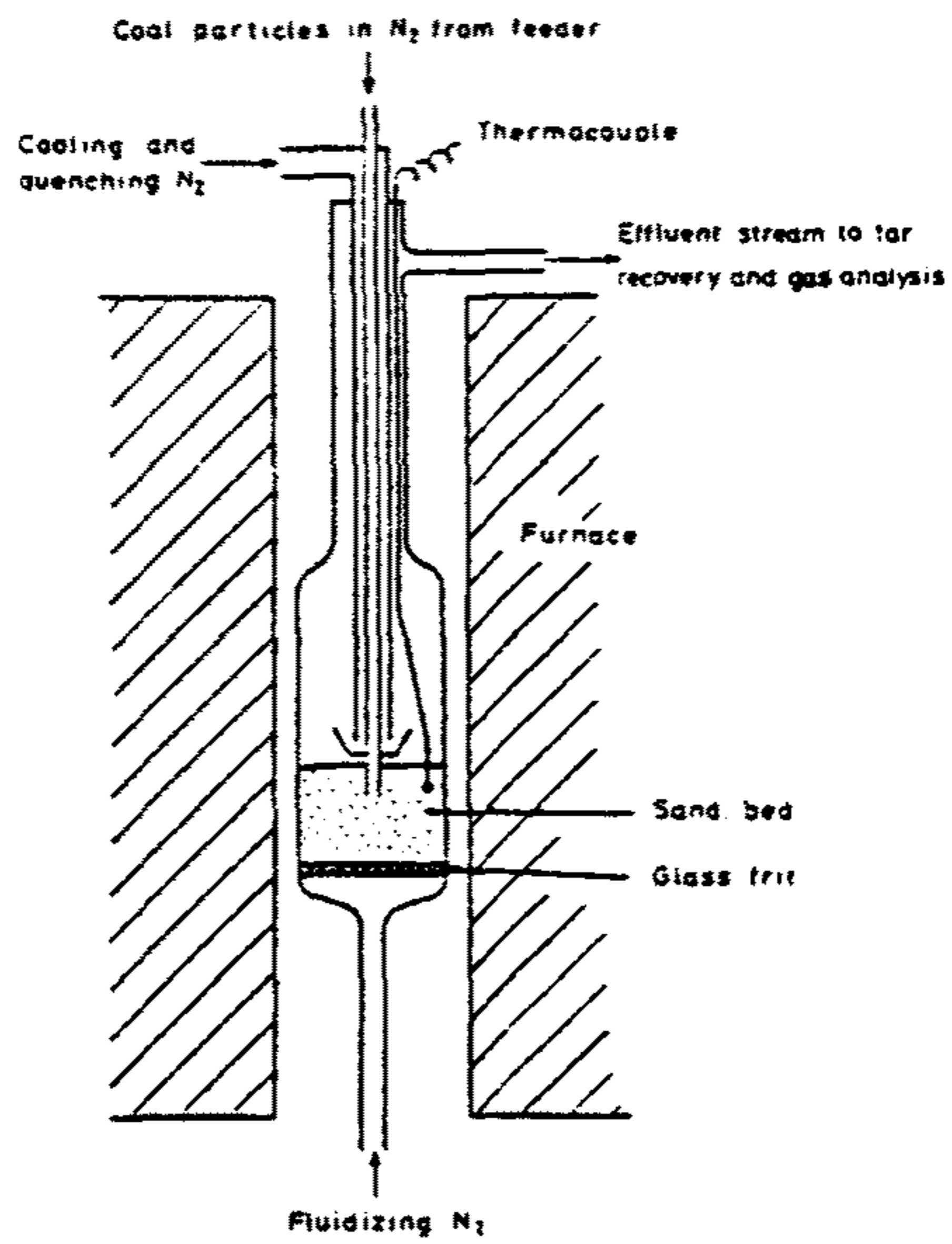
Tar의 수율은 석탄종류에 관계없이 600°C근처의 온도에서 최대치를 나타내고 온도가 증가하면 다시 감소하였고 총 휘발분과 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 탄화수소의 수율은 모두 온도증가에 따라 높아지는 경향을 보였다.

온도증가에 따라 메탄은 수율이 높아지고 에탄과 프로판은 수율이 조금 높아지다 다시 감소한다. 이는 에탄과 프로판이 주로 600°C이하의 열분해 반응에서 생성되고 그 이상의 온도에서는 크래킹(Cracking)이 일어나서 수율이 감소하게되는 것으로 설명되어질 수 있다.

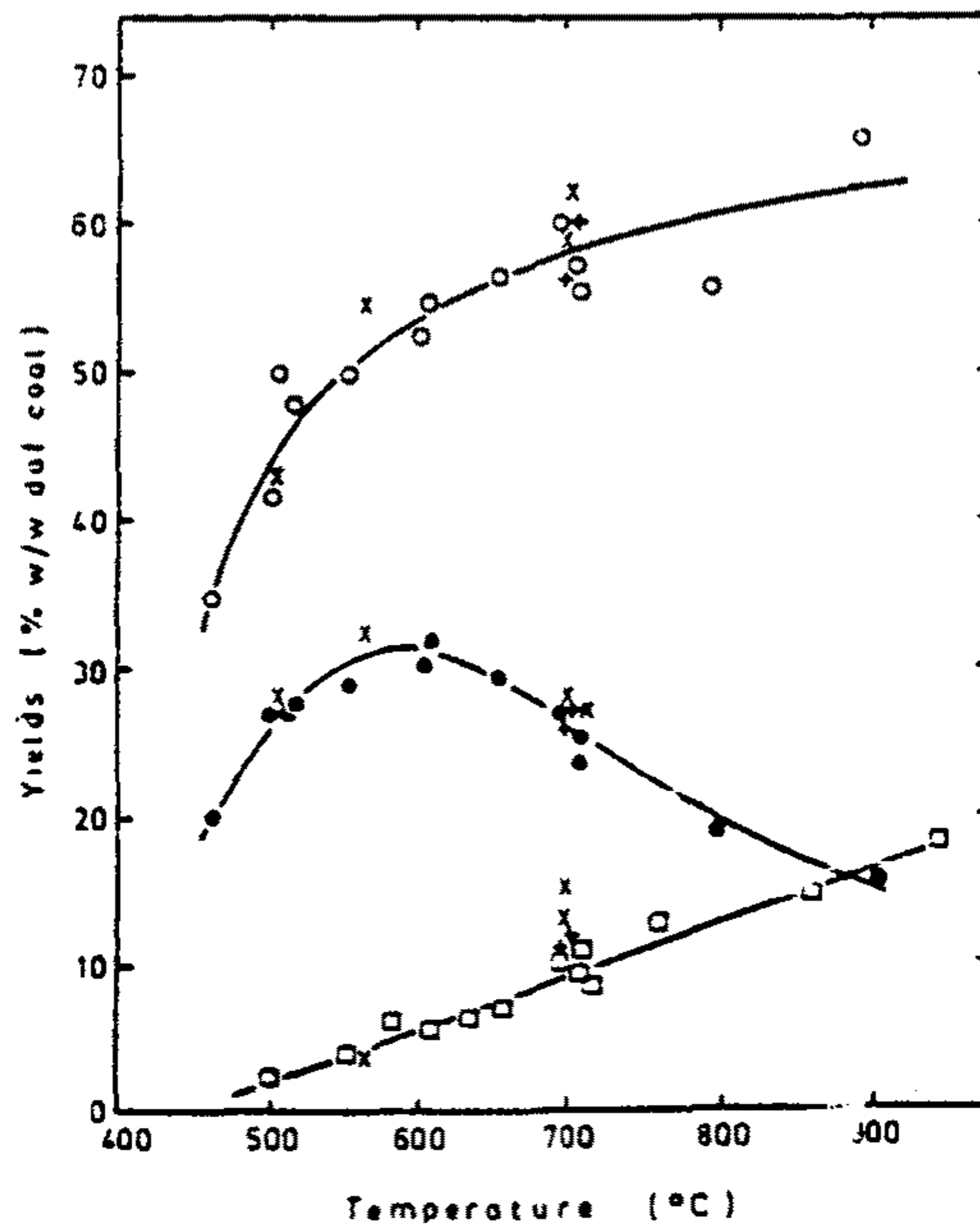
이와는 대조적으로 에틸렌과 프로필렌의 생성량은 600°C이상에서 급격한 증가폭을 나타내는데 이는 올레핀계 탄화수소는 대개 Tar 증가의 2차 크래킹 반응으로부터 발생됨을 보여주는 결과이다.

[그림 2-11]은 600°C에서 시료를 고속열분해했을 경우 Tar 및 총 휘발분의 수율과 시료탄의 수소/탄소 비와의 관계를 나타낸 것으로서 비례관계가 성립함을 보여주고 있다.

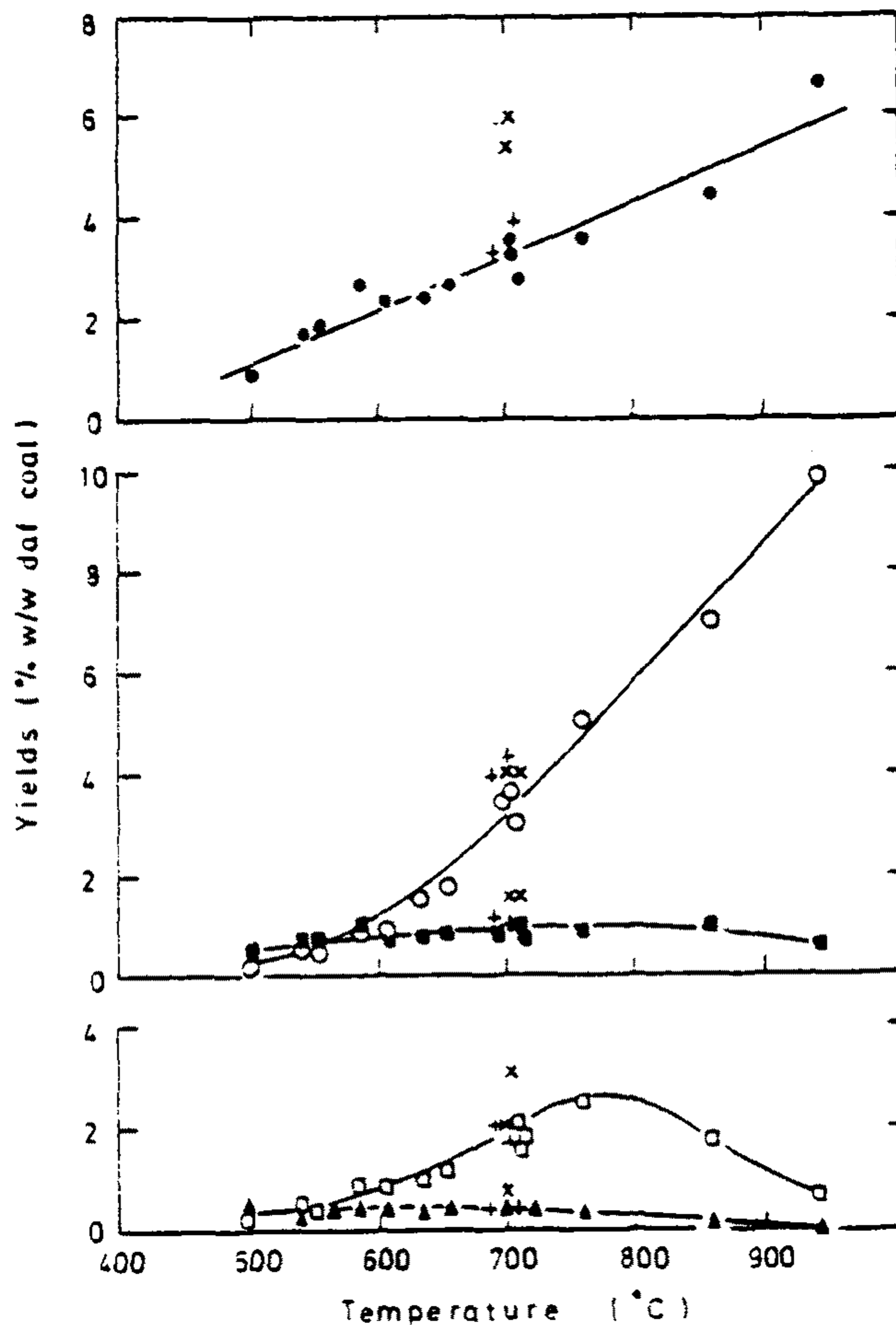
또한 고속열분해시 Tar의 수율은 같은 온도에서의 Gray-King 분석법과



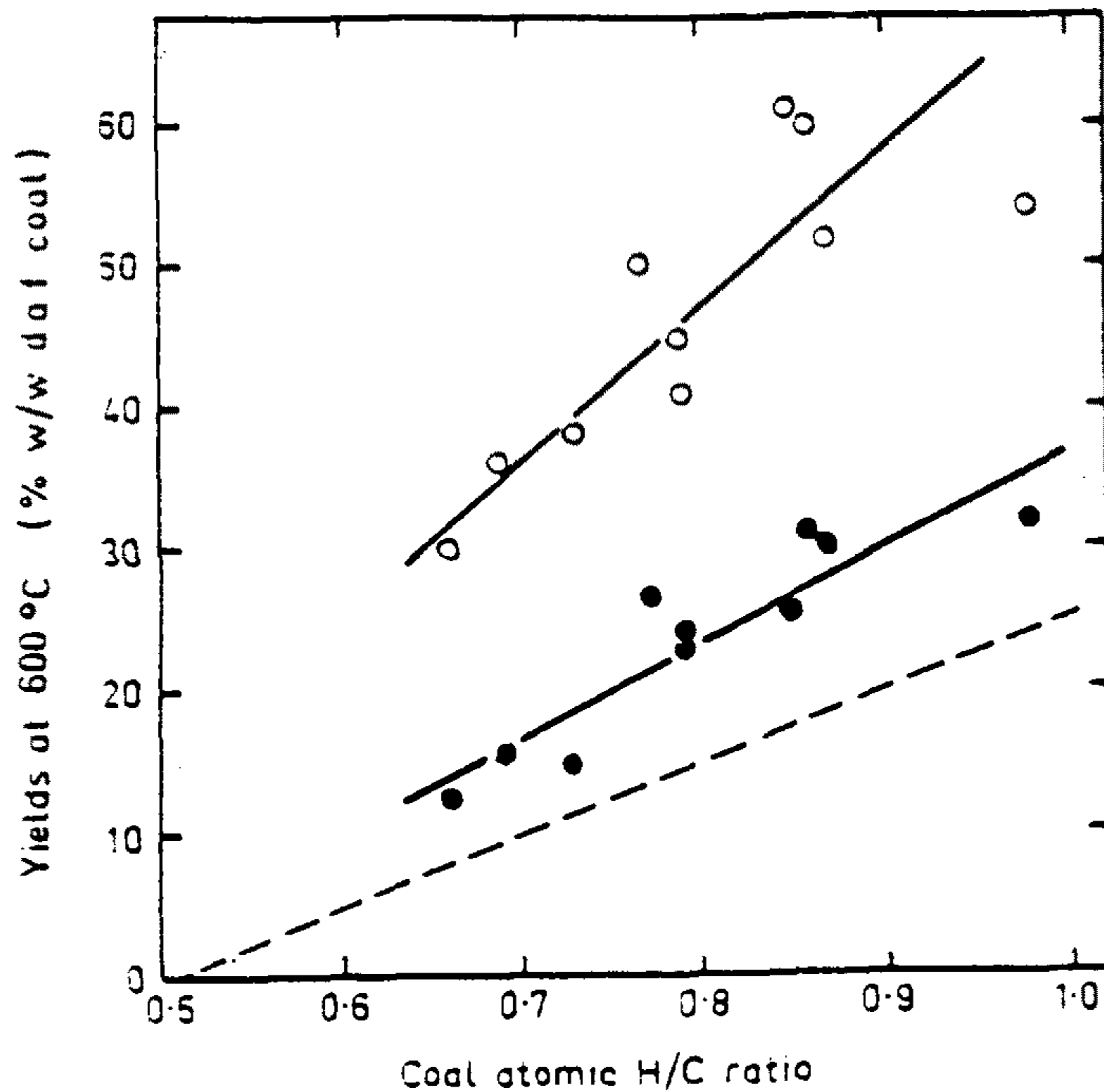
[ 그림 2-8 ] 고속열분해실험에 사용된 유동층 반응기



[ 그림 2-9 ] 고속열분해시 온도에 따른 생성물 수율의 변화<sup>7)</sup>  
 (● : Tar, ○ : 총휘발분, □ : C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 탄화수소)



[ 그림 2-10 ] 고속열분해시 온도에 따른 탄화수소가스의 수율변화 <sup>7)</sup>  
 ( ● : CH<sub>4</sub>, ○ : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ■ : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, □ : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>,  
 △ : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> )



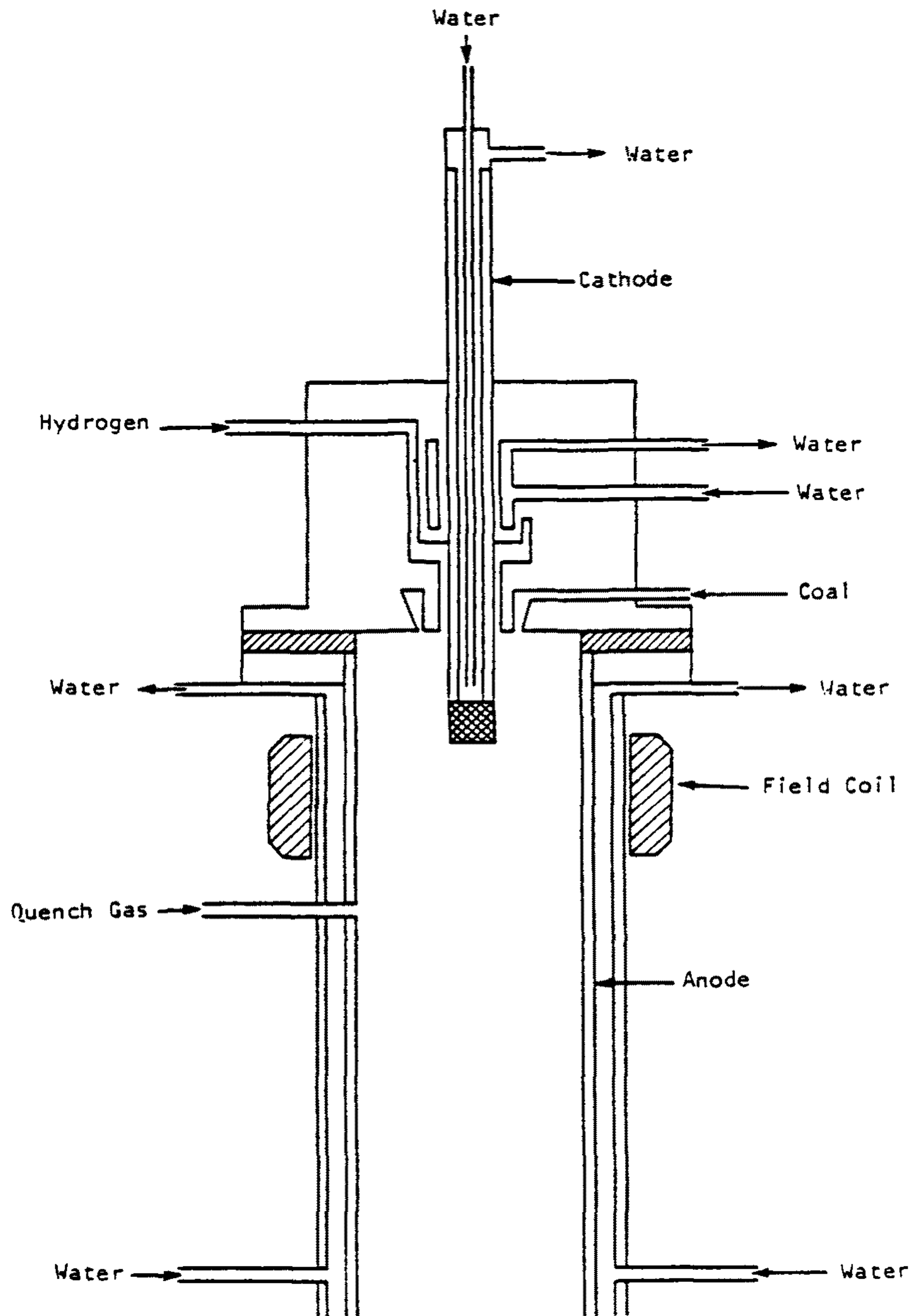
[ 그림 2-11 ] 석탄의 H/C 비에 따른 타르 및 총휘발분의 수율변화 ( 온도 : 600°C, ● : 타르, ○ : 총휘발분 )

비교하면 약 50% 이상 높음을 그림에서 확인할 수 있다.

### 3. 순간 열분해

순간 열분해는 Laser, Microwave, Flash Tube, Plasma, Electric Arc, Shock Tube, Electric Current, Entraining Gas 등의 기술을 이용하여 석탄을 순간적으로 가열시켜 열분해하는 방식이다.

[ 그림 2-12 ]<sup>3)</sup> 는 순간 열분해기술의 일종으로서 수소를 이용한 플라즈마 반응기의 구조를 소개한 것이다. 플라즈마 반응기는 석탄을 투입시키는



[ 그림 2-12 ] Plasma Gun Reactor 의 구조

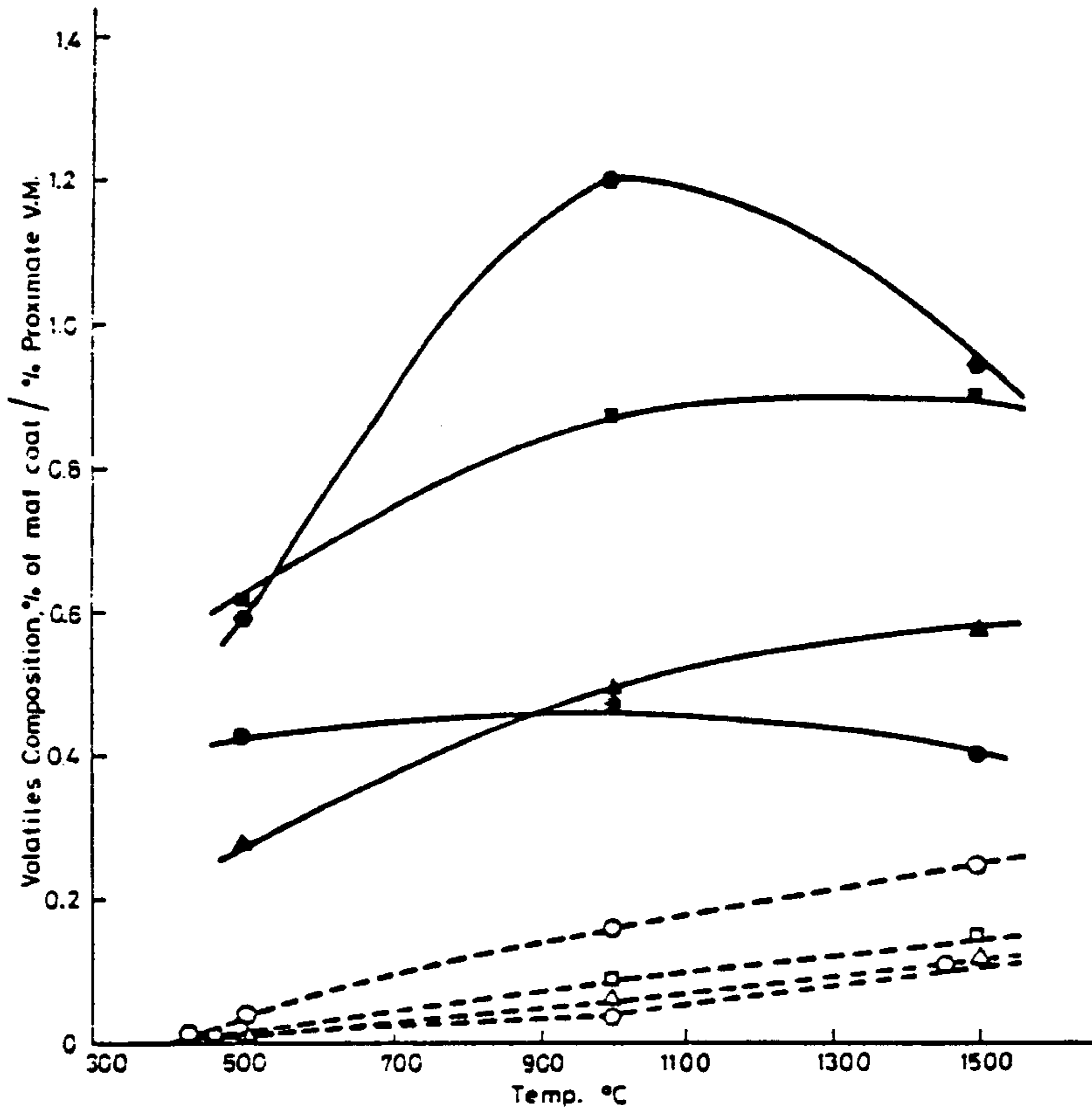


Gun의 내마모성이 우수하여야 하고 생성된 아세틸렌이 탄소와 수소로 분해되는 것을 막기 위하여 생성물을 급속히 냉각시킬 수 있도록 설계되어야 한다.

일반적으로 플라즈마기술은 200  $\mu\text{m}$ 미만의 매우 미세한 석탄입자가 공급되어야하고 에너지소비량이 크다는 단점을 가지고 있으나 시료량의 휘발분 함량 이상의 아세틸렌을 얻을 수 있다고 보고되어 있다.

Granger 등<sup>2)</sup>은 Xenon Flash Tube를 이용하여 휘발분이 18.0 ~ 34.0 %범위인 석탄에 대하여 순간열분해실험을 실시하여 [그림 2-13]과 같은 결과를 얻은 바 있다.

순간열분해시의 생성물 조성이나 수율 등에 관한 자료는 일반적인 경향을 얻을 수 있을만큼 충분치 못한 실정이나 순간열분해기술을 이용하면 다른 가열방식에 비해 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ )과 불포화탄화수소의 수율을 높일 수 있다고 보고되어 있다.



[ 그림 2-13 ] 순간 열분해시 온도에 따른 생성물의 분포  
 ( 실선 : 타르+액체, 점선 : 가스+물 )

## 제 3 장 석탄의 저온 열분해 기술

여기서는 열분해에 관한 문헌들로부터 각종 요소들이 석탄의 열분해생성물의 분포 및 조성에 미치는 영향과 지금까지 개발되어왔던 저온열분해시스템들의 특성을 분석하고, 이로부터 본 연구의 목적에 잘 부합되는 새로운 열분해공정 및 반응기시스템을 도출하고자 하였다.

석탄의 열분해 생성물의 분포와 조성에 영향을 미치는 요소들로는 석탄의 종류, 입도, 반응기내의 온도, 압력, 가열속도 (Heating Rate), 체류시간, Sweep Gas, 석탄의 전처리 및 첨가제 등이 검토되었다.

열분해반응기시스템의 분석에서는 고정층 (Fixed-Bed) 반응기, 이동층 (Moving-Bed) 반응기, 유동층 (Fluidized-Bed) 반응기 및 비말동반층 (Entrained-Bed) 반응기로 구분하여 분석하였다.

위의 분석을 통하여 석탄의 저온열분해반응기에서 요구되는 최적의 조건을 도출하고, 그 조건들을 만족하는 반응기시스템의 구성을 시도하였다.

### 제 1 절 열분해에 영향을 미치는 요소

#### 1. 석탄종류의 영향

열분해 생성물로는 Char, Oil, 가스가 있으며 그중 액체생성물인 오일의 활용성이 더 높기 때문에 대부분의 공정이 액체생성물의 수율을 높이는 데 주력하고 있다.

많은 액체생성물을 얻기 위해서는 휘발분 함량이 높은 低炭化石炭을 사용해야 하며 수분, 회분, 유황분, 산소 등을 적게 함유한 석탄이 좋다.

액체생성물의 영향을 주는 요소로 휘발분 함량, 고정탄소 함량, Vitrinite 성분 등을 들고있다. Xu and Tomita<sup>8)</sup> 등은 170 종류의 석탄을 실험 결과 고정탄소함량이 88%일때는 CH<sub>4</sub>의 최대생성율을 보였으며 경질유는 75-79%에서, 타르는 78%일때 최대수율을 보였다고 보고하였다.

Doring<sup>9)</sup> 은 휘발분함량이 높은 석탄일수록 오일이나 타르의 생성율이 높다고 하였다.

Taupitz는 오일의 수율은 Vitrinite성분과 관계가 있으며 Vitrinite 성분이 많을수록 페놀이나 타르산이 많이 생성된다고 보고하였다.

## 2. 석탄의 입도 영향

석탄의 열분해를 위한 입도선정에는 두가지 기준이 있다. 첫째, 입자를 매우 작게해서 휘발분이 신속히 배출 생각되도록 한다. 유동층 또는 비말동반층 반응기가 이에 해당한다.<sup>10)</sup> 이 방법은 입자의 반응온도, 반응기내의 분위기를 잘 조절할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 배출가스중에는 분진이 많이 발생한다는 단점이 있다.

둘째, 큰 입자를 사용하는 경우로서 고정층 및 이동층이 이에 해당된다.

이때는 반응이 입자내부에서 일어나므로 액체 및 기체생성율이 낮다. 석탄중의 휘발분이 입자내부에서 분해되기 때문에 가스와 경질유가 많이 생성되며, 중질유분의 경우는 입자내부에서 중합반응이 일어나 코크화되며, 입자내부에 남게된다. 따라서 타르성분의 생성이 적고 배출가스를 통한 분진

발생은 적다. 또한 가열속도가 낮기 때문에 처리량이 감소한다.

Lurgi-Spulgas 공정에서는 1인치 이상이 60%인 석탄을 사용하였으며 Coalite 공정에서는 0.75인치 통과분을 사용하였다.<sup>11)</sup>

Suuberg 등<sup>12)</sup>은 갈탄과 역청탄을 이용하여 급속열분해실험을 하였다.

여기에 사용된 시료의 입도는 74~100  $\mu\text{m}$  범위이며, 입도가 클수록 타르의 생성이 적었다고 보고하였다.

### 3. 반응기내 온도의 영향

석탄의 열분해에서 반응온도는 생성물의 분포와 각 생성물의 조성에 가장 크게 영향을 미치는 중요한 요소로 알려져 있다. 즉 열분해온도는 석탄의 물성(휘발분의 함량 등)과 함께 생성물의 양과 그 조성을 결정짓는 가장 중요한 요소이다.

석탄의 분해반응은 온도가 증가할수록 반응속도가 증가하는 화학반응으로서 반응평형상수는 온도의 함수이며 압력에는 무관하다.

Dryden<sup>13)</sup>은 석탄을 장시간 가열했을때 무게 감소는 단지 가해진 최대 반응온도에만 관계됨을 보고하였다.

1981년 MIT에서 발표된 자료<sup>14)</sup>에 의하면 350°C이하에서는 수분의 증발과 약간의 휘발분 방출이 일어나며 350-600°C에서는 경질유와 타르가 방출된다고 하였다. 또한 700°C부터 1000°C에서는 입자내부에서 2차 반응이 상당히 일어나며, 1000°C가 넘으면 방출된 탄화수소들의 2차반응이 일어남을 보고하였다.

Miknis<sup>15)</sup>에 의하면 375-425°C범위에서는 탄소결합(Carbon Bond)의

분해가 일어나며 방향성 탄소 (Aromatic Carbon)는 분해되지 않는다고 보았다.

Goodman<sup>16)</sup>, Falbe<sup>17)</sup> 및 McNail<sup>18)</sup> 등은 600°C 부근에서 액체 생성물 또는 타르의 생성량이 최대가 된다는 일치된 연구결과를 발표하였다.

Taupitz<sup>19)</sup>는 석탄의 저온열분해에서 온도에 따른 개략적인 분해반응의 진행 과정을 < 표 3-1 > 과 같이 분류하였다.

**< 표 3-1 > General Outline for Temperature Effects during Low-Temperature Devolatilization**

Temperature(°C)	Effect
110 - 150	Release of adsorbed water
150 - 270	Occluded gases driven off (CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> S)
270 - 300	Hydrogen sulfide formed from fine pyrites and organics
330 - 350	Organics decompose into coke and pyrobitumen
350 - 450	Protobitumen starts to evaporate
450 - 600	Protobitumen vapors are unstable cracking above 860°F, Particularly inside particles coke releases gases
Above 600	Gases formed from coke

위에서 검토된 연구결과들로 보아 저온열분해에서는 반응온도를 600°C 정도로 하는 것이 적당하다고 볼 수 있다.

#### 4. 가열속도 (heating rate)의 영향

석탄의 열분해반응에 대한 가열속도의 영향은 높은 가열속도의 조건을 주는데 따르는 제약조건들 때문에 그 영향을 정확히 평가하기가 매우 곤란한 것으로 알려졌다.

대부분의 연구자들은 높은 가열속도의 조건들을 만들어주기 위해서 매우 작은 입자의 시료를 사용하고, 또한 Sweep Gas의 속도가 매우 큰 순간열분해를 이용하여 가열속도의 영향을 실험한다.

이 실험에서는 가열속도 뿐만 아니라 온도의 영향이 함께 나타난다. 따라서 입자가 크고 반응시간이 긴 고정층 또는 이동층반응기 실험을 통해 온도의 영향을 얻어내고 그 결과를 순간열분해실험 결과에 적용하여 가열속도의 영향을 유추하고 있다.

Falbe<sup>17)</sup>는 고속가열 열분해를 할 경우 중질유, 피치 등이 더 많이 생성되고 가스, 경질유 및 Char의 생성량이 감소한다고 보고하였다. 반면에 액체생성물 중에는 유황과 산소함량이 높고 가스는 발열량이 높다고 하였다.

Lurgi<sup>9)</sup>와 Steinberg 등<sup>10)</sup>도 고속열분해실험으로부터 Falbe와 같은 결과를 얻었다.

Taupitz<sup>19)</sup>는 석탄을 고속열분해하면 생성오일이 중질유일뿐만 아니라 높은 방향성을 갖는다고 보고하였다.

Suuberg<sup>12)</sup>의 경우는 가열속도는 타르의 생성량과 생성물의 분포에 거의 영향이 없다고 보고하였으며, Anthony<sup>20)</sup>도 유사한 결과를 보고하였다.

이와같은 경향으로 보아 가열속도는 200-1000°C/min의 중간영역이 적절할 것으로 판단된다.

## 5. 체류시간(residence time) 영향

석탄을 열분해할 때 반응기내에 석탄이 체류해야하는 시간은 반응기의 형식, 석탄의 입도, 가열속도 및 최종가열온도에 의해 결정지어진다고 볼 수 있다. 즉 어떤 형태의 반응기를 사용하느냐에 따라 석탄의 입도범위가 정해지며, 가열속도도 가열방식에 따라 달라지기 때문에 체류시간은 반응기의 형식의 지배를 크게 받는다고 볼 수 있다.

영국 Bolsover Co.의 Coalite Chemical Product Plant<sup>21)</sup>는 고정층반응기를 이용하며, 체류시간은 약 4시간이다. Lurgi-Spulgas Plant<sup>11)</sup>의 경우는 이동층반응기(Moving Bed)로서 체류시간은 약 20시간이다.

반면 COED공정은 유동층반응기를 사용하며 석탄입자가 작고 가열속도는 높으며 각 반응기에서의 체류시간은 4-5분이다.

Rotary Drum을 반응기로 사용하는 Toscal Process<sup>22)</sup>의 체류시간은 5-10분이다. 순간열분해의 경우는 체류시간이 약 1초정도인 경우도 있으며 Suuberg<sup>12)</sup>와 Anthony<sup>20)</sup>등은 7-30초 범위에서 실험하였다.

일반적으로 체류시간이 길수록 Char의 휘발분 함량을 감소시키며, 또한 유황, 산소, 수소 등의 함량도 감소한다. 방출된 휘발분이 분해나 중합 등의 2차반응을 일으키지않도록 하기 위해서는 Sweep Gas의 반응기내 체



류시간을 수초 이내로 해주어야 하며, 따라서 반응기내 유속을 충분히 높여주어야 한다.

## 6. 압력 영향

석탄의 분해반응에서는 가스의 방출이 일어나므로 반응기내에서의 압력증가는 액체 및 가스생성물의 생성량을 감소시키는 방향으로 영향을 미치게 된다. 단지 *Hydropyrolysis*의 경우에는 반응가스의 농도를 증가시키는데 압력이 사용된다.

Anthony and Howard<sup>20)</sup>, Taupitz<sup>19)</sup>, Suuberg<sup>12)</sup>, Graff<sup>23)</sup> 등은 역청탄, 갈탄 등의 열분해에서 압력증가가 휘발분 방출을 저하시킨다는 동일한 연구결과를 얻었음을 발표하였다.

위와 같은 기술적인 측면에서 뿐만 아니라 고압공정은 설치 및 운전비용이 저압공정보다 많이 들기 때문에 저온열분해에서는 상압 근처에서 운전되도록 공정을 구성하여야 한다.

## 7. Sweep Gas 의 영향

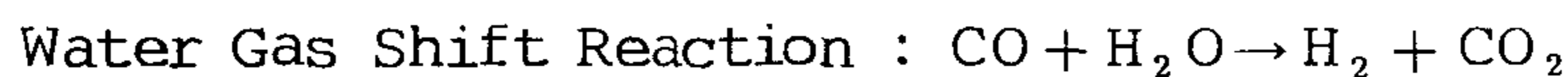
석탄으로부터 분해되어 나오는 가스(탄화수소)를 반응기의 외부로 배출시키기 위해 반응기내에 공급되는 가스를 Sweep Gas 라고 하는데 Sweep Gas는 분해된 Gas와 반응을 일으켜 생성물의 분포와 조성을 변화시키는 경우가 있으며, 단순히 생성가스의 배출만을 위해 불활성가스로 사용할 경우에도 열분해에 의한 생성가스가 반응기내에 체류하는 시간을 단축시켜

2 차반응에 의한 새로운 물질의 생성을 억제하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

Sweep Gas 로는  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar,  $H_2$ , CO, Steam( $H_2O$ ) 등이 사용된다.

Che 등에 의하면  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ (steam)를 사용하면  $N_2$ 를 사용할 경우에 비하여 경질 타르의 생성이 증가되고 방출된 탄화수소의 분해(Cracking)반응이 감소된다고 하였다. Efimov<sup>24)</sup>는  $CO_2$ 를 사용할 경우 생성물의 방향도(Aromaticity)가 감소하고 타르중에 페놀의 함량이 증가한다고 보고하였다.

Sweep Gas 로 Steam을 사용하면 다음의 반응이 일어나며, 생성가스 중에 수소의 함량이 크게 증가한다.



또한 Steam은 산소결합을 제거하는 역할을 하기때문에  $H_2$ 의 존재하에서 액체생성물을 증가시키며 이는 고온, 고압공정에 많이 사용된다.

저온열분해에서 해결해야할 주안점은 불필요한 화학반응을 최소화하는 것이다. 석탄의 1차분해에 의해 발생된 탄화수소물질은 새로운 화학반응을 일으키며 Solomon<sup>25)</sup>은 이에 대해 다음과 같이 분류하고 있다.

- 비탄화수소계 성분의 기상반응
- 탄화수소계 성분의 기상반응
- 탄화수소계 성분과 Char의 氣-固반응
- 비탄화수소계 성분과 Char의 氣-固반응

휘발분의 1차분해반응이나 방출된 휘발분의 2차반응은 온도의 영향을

많이 받는다. 반응온도가 낮고 반응시간이 짧을 경우 1차 생성물이 많으나 반응온도가 높고 방출된 가스의 체류시간이 길 경우 2차 생성물이 증가된다.

Fillo<sup>26)</sup> 는 600°C에서 0.2초간 반응시킬 경우 2차반응에 의한 생성물이 거의 발생되지 않았으며 1000°C에서 반응시킬 경우 2차 반응이 매우 빠르게 진행되고 거의 2차생성물만 생성되었다고 보고하였다.

## 8. 촉매 및 첨가제의 영향

촉매 또는 첨가제의 사용은 유황, 산소, 질소 등 생성물중의 불필요한 성분을 제거하거나 특정물질의 생성 또는 생성물의 전환 등을 목적으로 한다.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Dolomite, 석회 또는 석회석 등이 흔히 사용되며, Na, K, Ca, Fe, Ni, Co, Li 등의 화합물이 촉매로 사용된다. 알칼리 금속산화물, 수산화물, 중탄산염, 탄산염 등은 불필요한 가스를 흡착하며 타르와 가스의 조성 및 생성량에 영향을 준다. 칼슘화합물이 값이 싼 관계로 많은 실험에서 첨가제로 사용되었다.

CaO를 약 10-20%사용하였을때 유황, 산소 등이 적은 액체생성물을 얻을 수 있었고 가스중에는 H<sub>2</sub>S함량이 감소하였다.

Yeboah<sup>27)</sup> 는 CaO를 사용하여 가스중에 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 및 기타 탄화수소가 증가하는 실험결과를 얻었다. 철산화물( Iron Oxide)은 가스생성물중에 H<sub>2</sub>S를 감소시키고 Zn, Al, Sn 등의 할로젠 화합물 촉매는 타르의 생성을 증가시켰다.

## 9. 석탄의 전처리(Conditioning) 영향

점결성 석탄은 열분해가 일어나는 동안 팽창(Swelling)과 응집(Agglomeration)이 일어나며, 이로 인하여 반응기내에 석탄이 엉겨붙어 막히는 문제가 발생된다. 이의 방지를 위하여 열분해반응을 여러 단계로 나누어 진행시켜야 하며, 이는 생성물의 수율저하를 초래한다. 또한 방출된 탄화수소의 2차반응과 에테르의 교차결합(Crosslinking) 반응은 타르의 생성에 영향을 준다.

석탄의 Caking성 및 2차반응은 건조(Drying), 부분산화, 화학처리 또는 고압수증기처리 등에 의해 개선될 수 있다. 그러나 이러한 처리는 대부분 타르의 생성량을 감소시키기 때문에 250°C의 저온에서 건조시키며 수분을 제거하는 처리만을 거친다.

Chu 등<sup>28)</sup>에 의하면 저온건조 처리를 통해 에테르교차결합반응, 팽창, 응집 등을 감소시키고, 경질유와 타르의 생성을 증가시킬 수 있었다.

### 제 2 절 저온열분해를 위한 반응기

석탄을 저온·저압하에서 열분해하기 위한 많은 형태의 반응기들이 실험실적으로, 또는 상업적으로 이용되었다. 이들을 유형별로 분류해보면 크게 고정층(Fixed-Bed) 반응기, 이동층(Moving Bed) 반응기, 유동층(Fluidized-Bed) 반응기 및 비말동반(Entrained-Bed) 반응기로 나눌 수 있다.

각 반응기들의 유형별 특징은 그 명칭들로부터 쉽게 알 수 있으며, 주요 차이점은 원료석탄의 입도, 반응기내 체류시간, 가열속도 등이며 또한 얻고자하는 생성물이 다르거나 생성물의 수율구성비와 각 생성물의 조성도 다르게 나타난다.

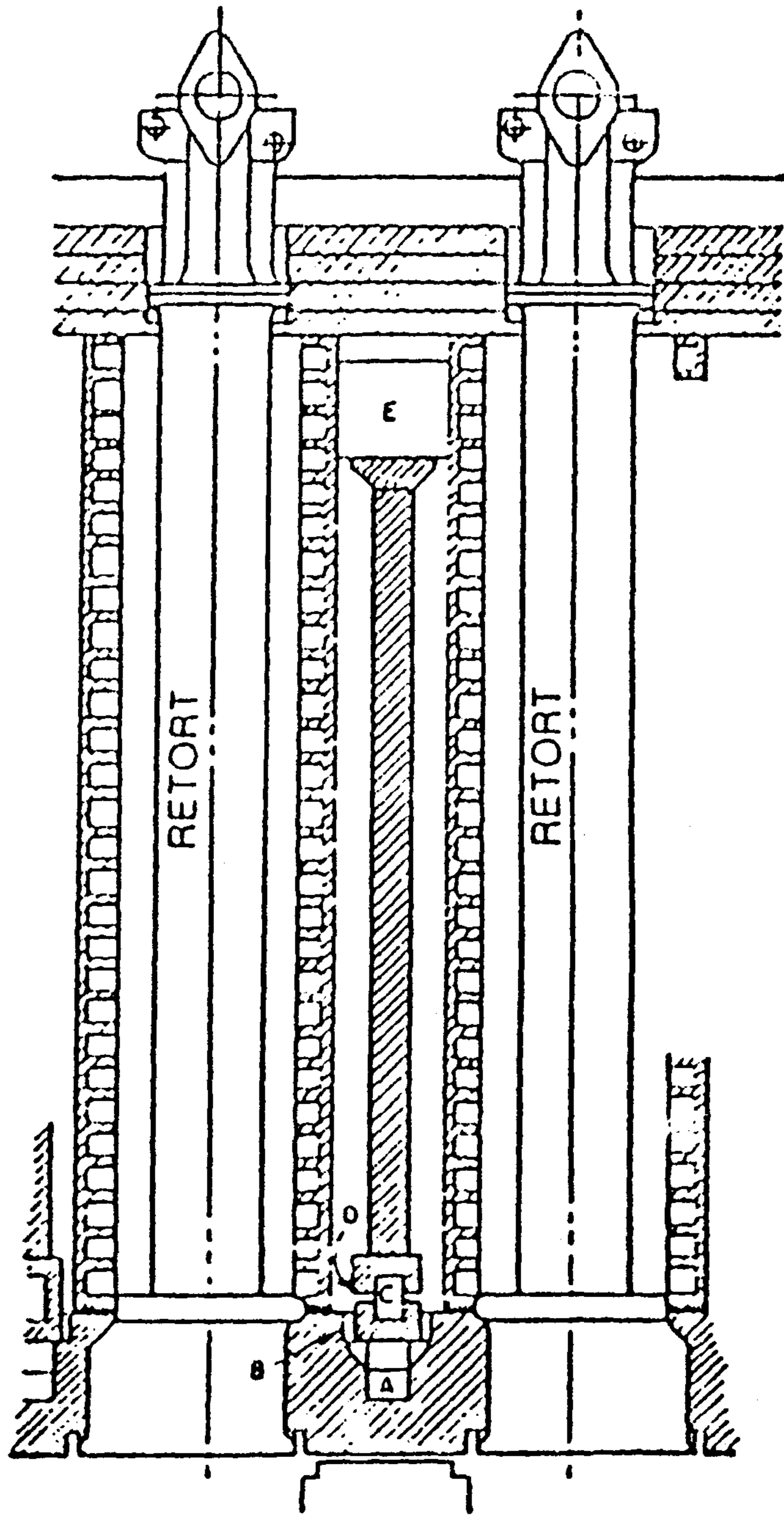
## 1. 고정층 반응기

고정층 반응기는 회분식 (Batch Type) 으로 운전되며, 연속식 반응기 기술이 널리 이용되기 전인 세계제 2차대전 이전에 대부분이 개발되었다. 이 방식은 고온에서 고체입자들의 흐름을 조절함에 따라 발생하는 문제점을 배제할 수 있다. 처리가능한 석탄입도가 매우 크며, 반응기내의 고온 온도분포를 위해 반응시간도 매우 길다.

Parker Retort [그림 3-1]<sup>29)</sup> 는 근래에 Coalite Chemical Products Co. 에서 사용되던 것으로서 한 장치에 12개의 건류기 (Retort) 가 있다. Retort 내부는 윗쪽이 아래쪽보다 직경이 약간 작게 만든 관 (Tapered Tube) 의 형태를 하고있어 반응이 끝난 후 잔류물을 하부로 배출시키기가 용이하도록 하였다. 장입되는 석탄의 크기는 3/4인치 또는 3/8인치 이하로 건조된 석탄을 사용하였으며, 약 650°C에서 4시간 반응시킨다.

발생된 가스는 상부로 배출되어 수냉식 응축탱크로 들어간다. Char는 하부에 설치된 냉각조로 들어가도록 구성되었다.

Phurnacite 공정플랜트<sup>30)</sup> 는 1942년 영국에 건설된 것으로 용량은 1000톤/일이다. 석탄은 배가스를 이용하여 370°C로 건조되고, 230°C의 분쇄된 피치에 의해 성형되어 건류기에 장입된다. 성형탄은 간접식으로 가



[ 그림 3-1 ] Schematic Diagram of Parker Retort  
Used in Coalite Process

열되는 Scot-Type에서 4시간동안 675°C까지 가열된다.

Krupp-Lurgi<sup>31)</sup> 공정은 1930년대말과 제 2차세계대전 당시 독일에서 사용되었던 것으로서, 이는 Parker Retort와 유사하다. 건류기가 들어있는 Chamber 내에 615°C의 배가스를 순환시켜 간접식으로 가열토록 되었으며 반응시간은 6시간이다. 건류기는 상·하 직경이 다른 관으로 구성되어 있어서 반응종료후 배출이 용이하도록 하였다.

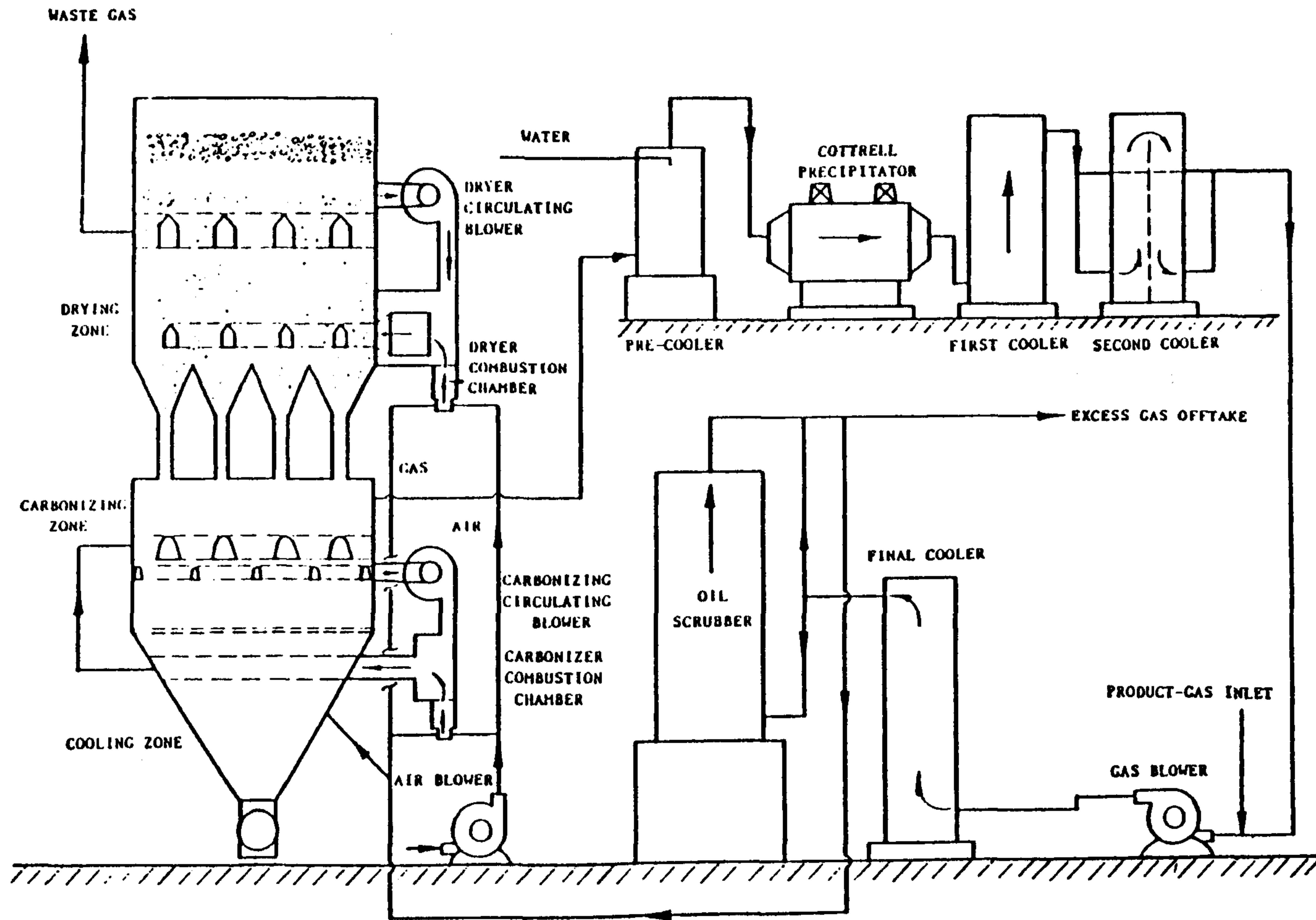
## 2. 이동층 반응기

이동층 반응기로는 Lurgi-Spulgas Process<sup>32)</sup>, Toscoal Process<sup>33)</sup> 및 Disco Process가 대표적이며 이를 각각 [그림 3-2], [그림 3-3], [그림 3-4]에 나타내었다.

이동층 반응기는 약간의 Caking성을 갖는 석탄을 사용하는 것이 특징이다. 비점결성 석탄은 사용하면 비산되는 양이 많고, 강점결성 석탄은 반응기내에 엉겨붙는 문제를 일으킨다.

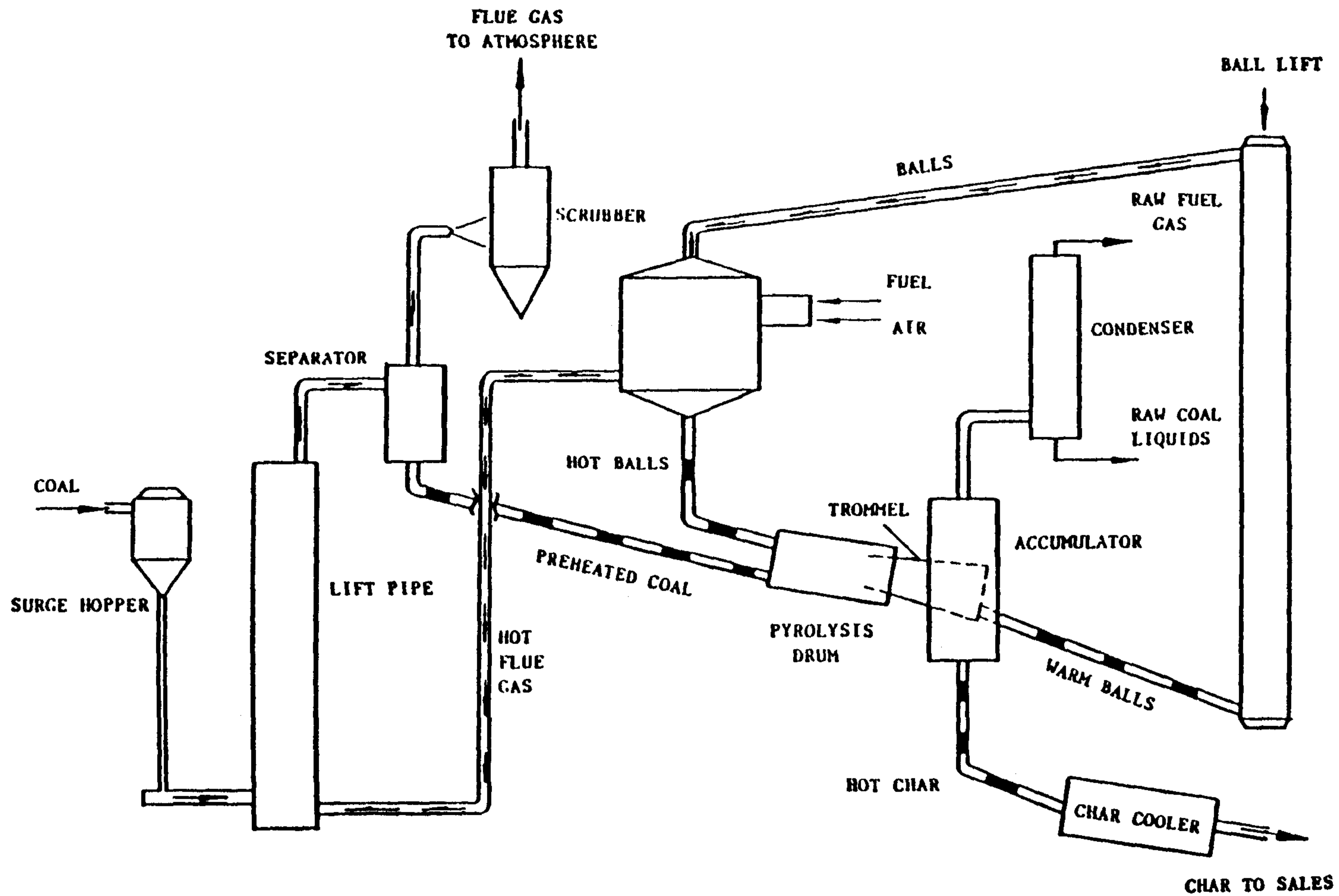
Lurgi-Spulgas 공정은 세계제 2차대전중 독일과 일본에서 약 20개의 공장이 가동된 바 있다. 건류기(Retort)는 수직형태로 건조, 열분해, 냉각영역으로 구분된다. 석탄은 아래쪽에서 윗쪽으로 흐르는 무산소가스에 의해 직접 가열된다. 약점결성 석탄이 사용되며, 입도는 1인치 이상이 약 60%이상 된다. 건조영역은 150°C, 열분해영역은 650°C이고, 석탄의 반응기내 체류시간은 약 20시간이다.

Toscoal Process는 수평으로 된 Rotary Drum을 건류용 반응기로 사

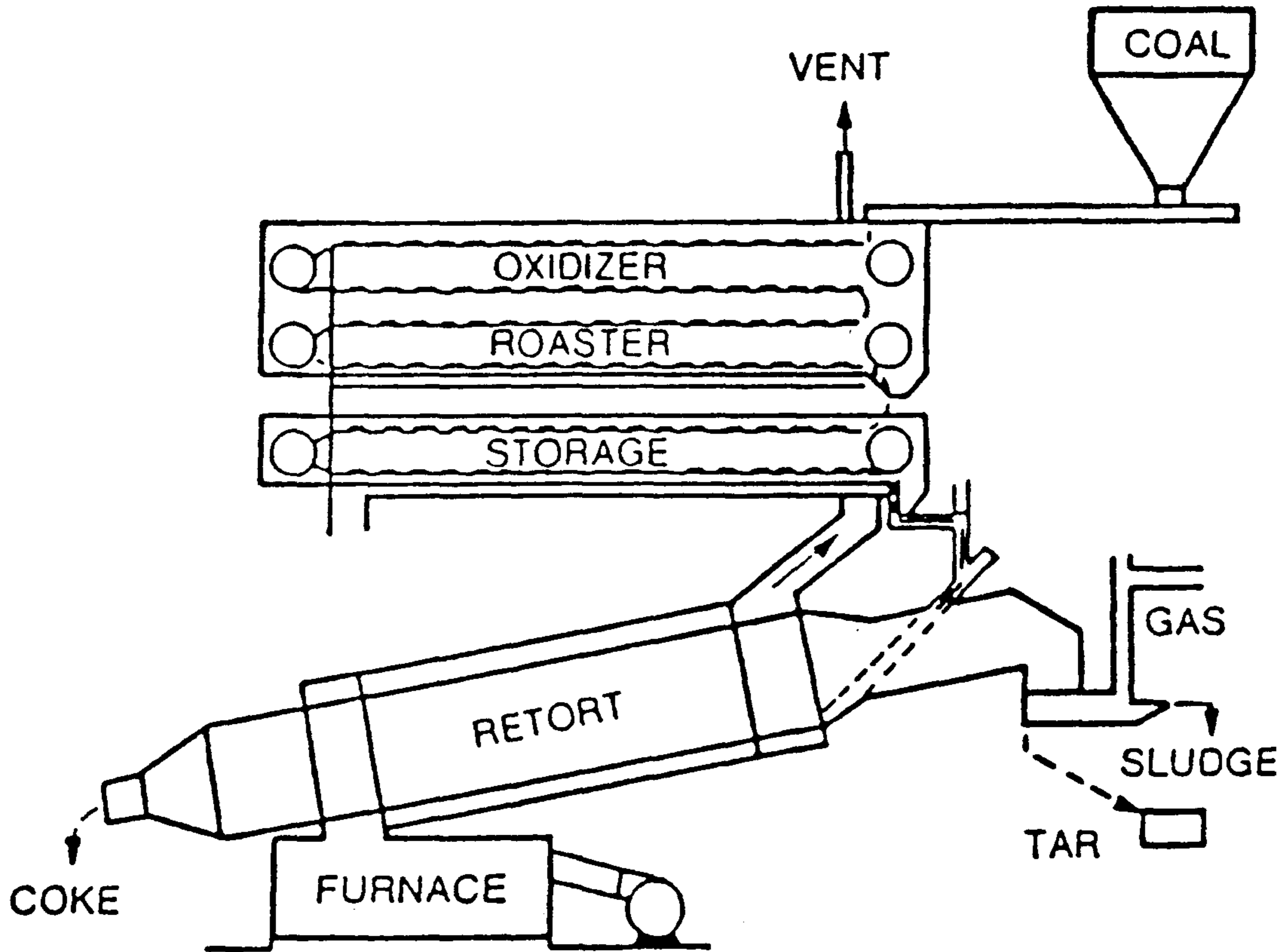


[ 그림 3-2 ] Schematic Diagram of the Lurgi-Spulgas Retort





[그림 3-3] Schematic Diagram of the Toscoal Process



[그림 3-4] Schematic Diagram of Disco Process

용한다. 석탄입자의 크기는 10 mm 통과분을 사용하며, 배가스에 의해 예열된 후 반응기로 들어간다. 석탄의 가열은 425-520°C로 가열된 세라믹 볼의 접촉에 의해 직접 가열되며, 체류시간은 약 10 분이다. Sweep Gas는 사용하지 않는다.

Disco Process는 1930 년대에 Pittsburgh Consolidated Coal Co.에 의해 개발되었으며, 1949년경 1,000 톤/일 규모의 공장이 가동된 바 있다.

이 공장에서는 Pittsburgh에서 생산되는 Caking성 역청탄(휘발분 35

~ 37 wt %) 을 사용하였다. 순환되는 고온의 Char 와 공급되는 석탄이 혼합되어 수분이 3-4 % 수준까지 건조되고, 간접가열식 Roaster 에 공급하며, 입자들의 점착성을 조절하기 위해 3 mm 이하의 석탄과 25-100 mm 석탄을 혼합한다. Roaster 에는 약간의 공기를 공급하여 부분산화를 시킴으로써 점착성을 조절한다. Roaster 에서의 가열온도는 315°C 로 1 시간 동안 처리하고, Rotary 식 열분해 반응기에서는 450°C 로 처리한다.

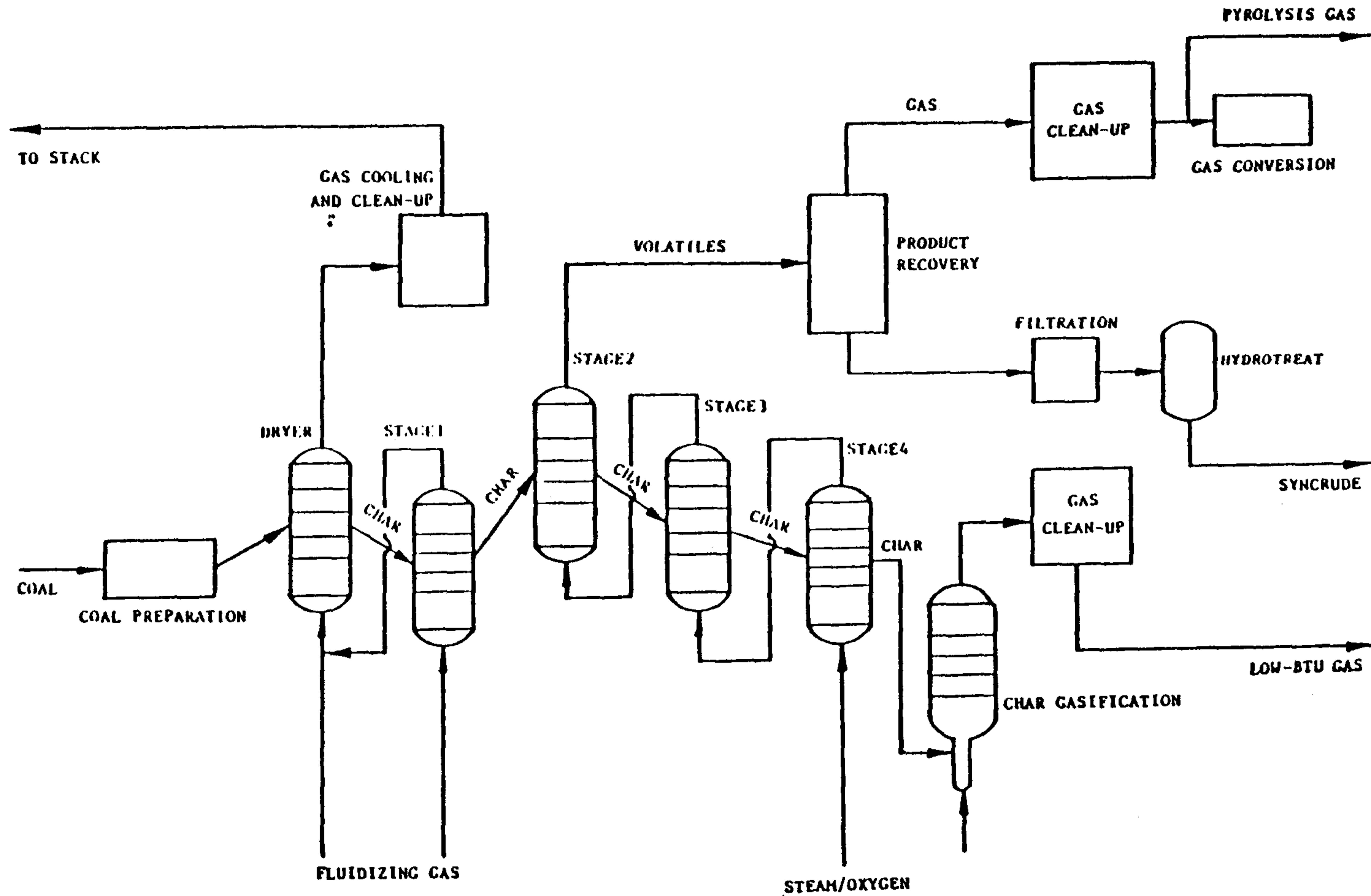
### 3. 유동층 반응기

유동층 반응기는 이동층 반응기에 비해 가열속도가 훨씬 높고 체류시간이 짧으며 또한 입자의 크기는 작다. 대표적인 공정으로는 COED Process 와 Clean Coke Process 가 있다.<sup>34)</sup>

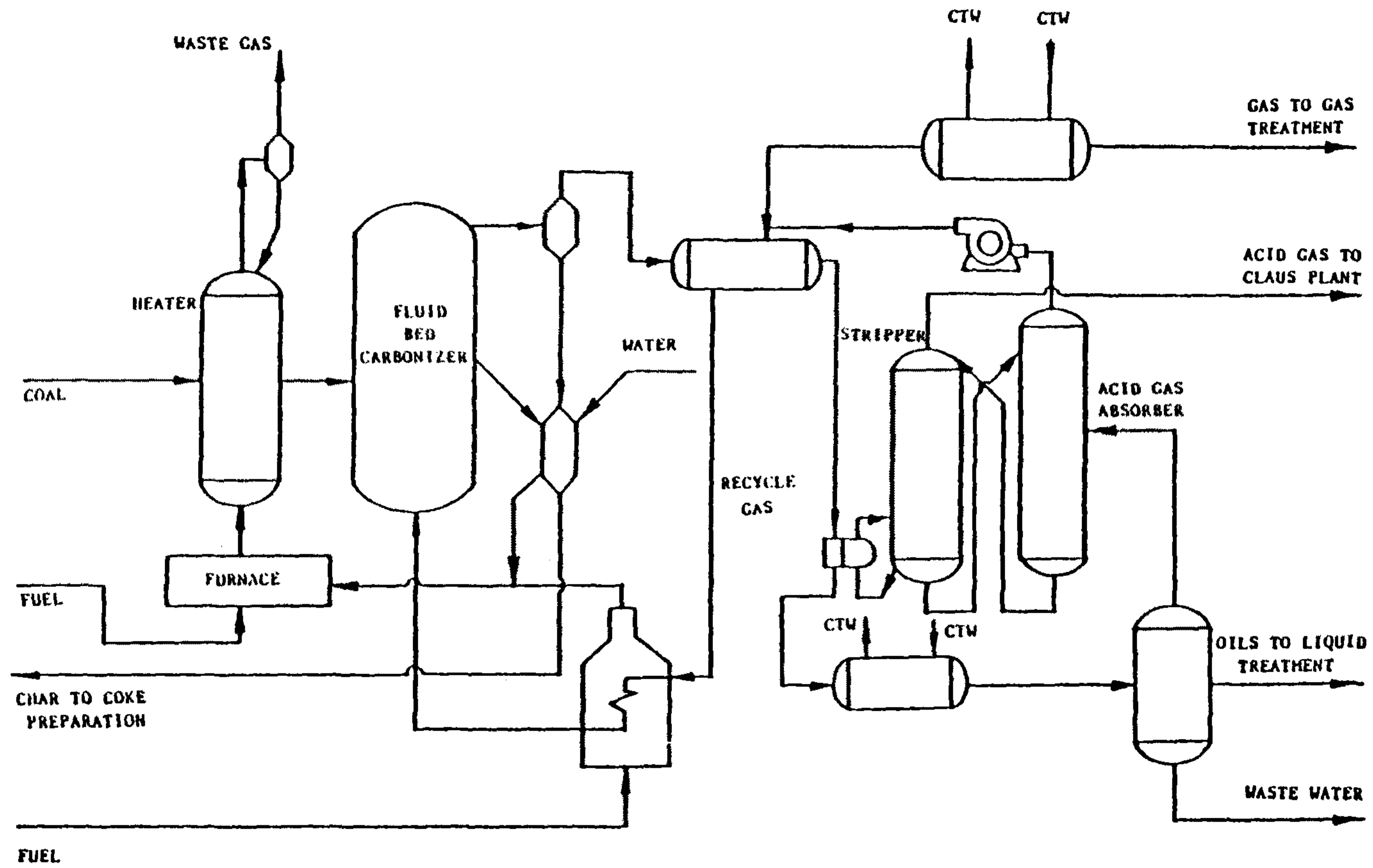
Char-Oil-Energy Development(COED) 공정은 저온열분해에 의해 석탄으로부터 Oil 과 Char 를 생산한다. 이 공정에서는 3 mm 이하의 입도를 갖는 석탄이 직렬로 설치된 여러개의 유동층 반응기를 거치며 점진적으로 고온으로 가열되도록 구성되었다. 반응기 수는 2-4 개이며 석탄의 점결성과 휘발분 함량에 따라 반응기 수를 달리 한다. 각 반응기에서의 온도는 315°C 에서 870°C 까지 분포하여 각 반응기에서 나오는 가스는 전단계의 유동층가스로 사용되도록 구성하였다. 반응기내의 압력은 약 15 psig 이며 석탄입자의 체류시간은 4-5 분이다.

Clean Coke 공정 ([그림 3-6] 참조)은 U.S. Steel Corp. 에 의해 개발되었으며, 고유황석탄으로부터 저유황코크스를 생산하기 위한 것이다.

이 공정에는 저온열분해의 개념이 도입되었다. 석탄은 배가스에 의해 전처리되고 440°C, 760°C 인 2 개의 유동층반응기를 거치며 열분해된다. 반



[ 그림 3-5 ] Schematic Diagram of the COED Process



[ 그림 3-6 ] Schematic Diagram of the Clean Coke Process  
Carbonization Unit

응기내의 압력은 150 psig이다.

액체 생성물은 세종류의 오일로 분류되며 중질유(Heavy Oil)는 Char를 제철용 코크스로 제조하는데 사용하고, 중간유(Middle Oil)는 분탄을 Hydrotreatment하는 공정에 사용된다.

#### 4. 비말동반층(Entrained Bed) 반응기

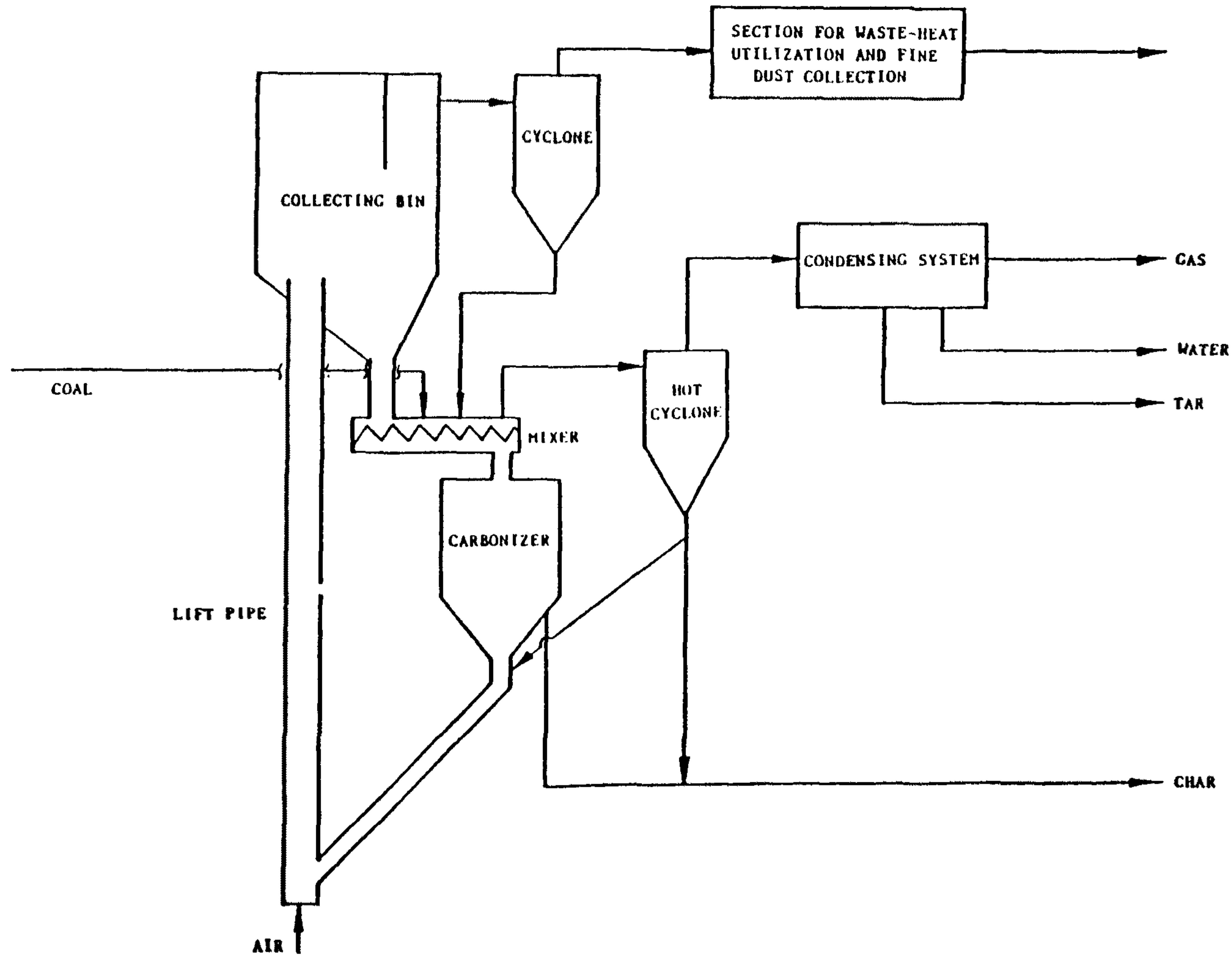
이 반응기는 유동층 반응기를 발전시킨 것으로서 반응기내에서의 입자의 이동속도가 매우 빠르고 따라서 입자의 반응기내 체류시간이 매우 짧다.

짧은 체류시간 동안에 반응이 충분히 일어나기 위해서는 입자는 가능한 작고 가열속도는 충분히 커야한다. 따라서 비말동반층 반응기를 사용하는 공정은 순간열분해공정(Flash Devolatilization Process)이라고 볼 수 있다.

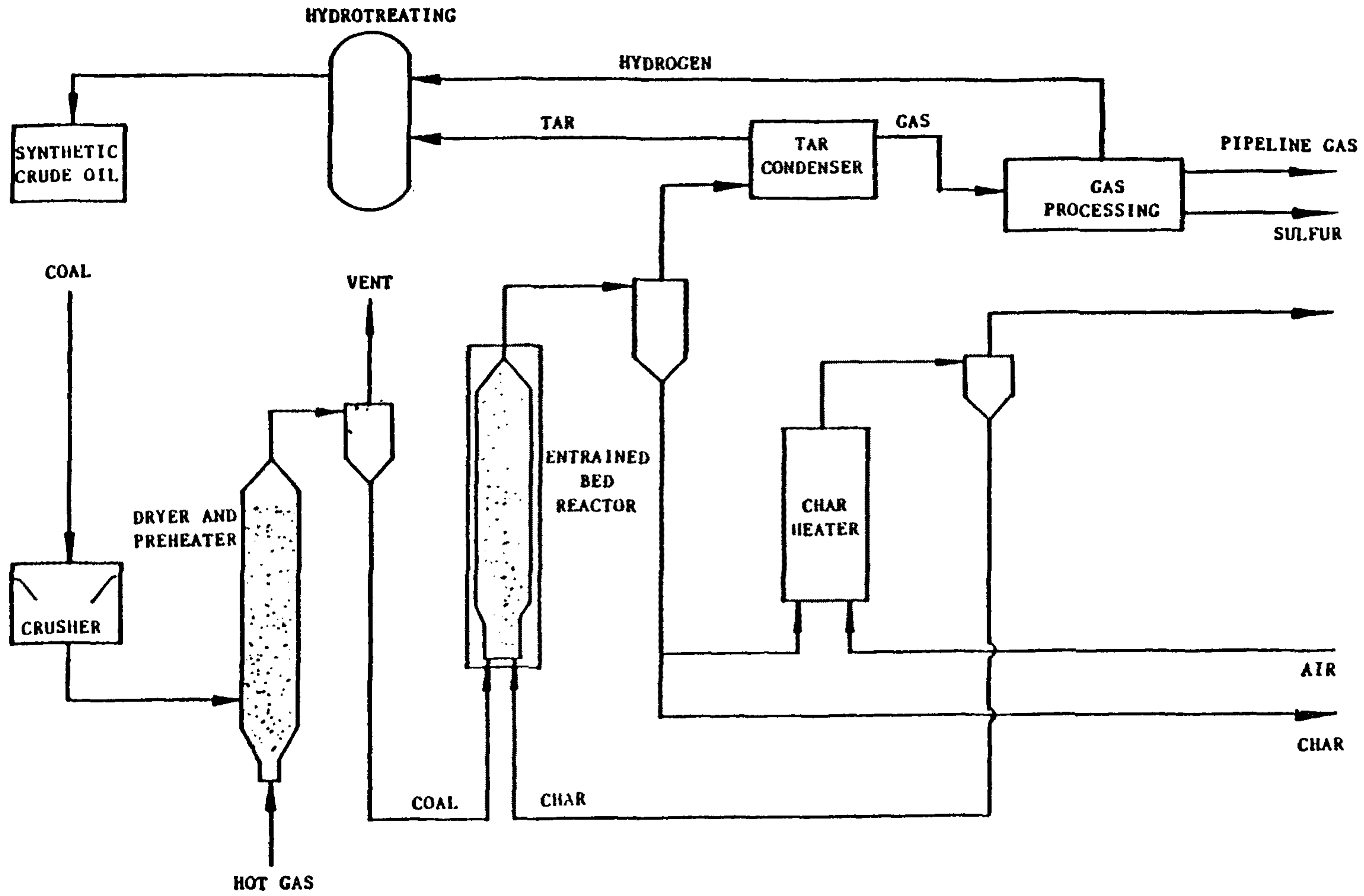
Occidental Controlled Flash Process(CFP)([그림 3-7] 참조)<sup>34)</sup>에서는 200 mesh 통과입도를 갖는 석탄을 사용한다. 열분해반응기에서는 공급된 석탄과 그 석탄량의 200배 이상되는 가열된 Char가 혼합되어 급속 가열된다. Char의 온도는 650~900°C이다. 공급된 석탄은 480~650°C까지 가열되며 약 1-2초 동안에 열분해가 일어난다. Char/석탄의 비가 클수록 석탄의 점결성에 의한 문제를 방지할 수 있다.

반응기에서 나오는 입자들은 사이클론에서 분리된다. 반응기내 온도가 약 500°C에서 액체생성물의 수율이 최대가 된다.

Lurgi-Ruhrgas Process([그림 3-8] 참조)에서는 Char의 연소를 위하여 비말동반층 반응기를 사용한다. 석탄의 열분해반응에는 Screw-Mixer 반응기를 사용한다. 석탄의 입도는 5 mm이하이며 약 600°C까지 급속 가열되어 몇초이내에 반응이 완결된다.



[그림 3-7] Schematic Diagram of the Occidental CFP Process



[ 그림 3-8 ] Schematic Diagram of the Lurgi-Ruhrgas Process



### 제 3 절 저온 열분해공정의 최적조건

#### 1. 반응 조건

앞절에서 검토한 바와 같이 석탄의 열분해반응에는 여러 요소들의 영향이 복합적으로 나타나기 때문에 각 요소들의 영향을 개별적으로 평가하는 것은 매우 어려우며, 따라서 열분해반응의 최적조건을 명확히 제시하는 것은 매우 힘들다.

여기서 각종 요소들의 적정조건을 선정하는 데는 첫째, 저온·저압·높은 처리속도 및 장치의 단순화를 통해 비교적 적은 비용으로 플랜트를 건설하고 운전할 수 있도록 하며 둘째, 고부가가치 생성물의 수율을 높이는 조건에 중점을 두었다.

반응온도는 액체생성물의 수율이 최대를 보이는 600°C 내외로 하며, 반응기내의 온도를 반응기의 길이에 따라 단계적으로 높이도록 한다. 각 온도영역에서 발생된 가스가 서로 혼합되지 않고 즉시 배출되도록 함으로써 2차반응을 방지한다.

압력이 높을수록 휘발분의 방출속도를 저하시키고, 기체의 밀도가 증가되어 체류시간이 길어지기 때문에 탄화수소가 2차반응을 일으킬 수 있어서 반응기내 압력을 높이는 것은 좋지 않으며, 낮은 압력으로 유지해야 한다

가열속도가 너무 낮으면 (1-10°C/min) 석탄타르의 생성이 저하되고, 너무 높으면 (10<sup>4</sup>°C/min) 중질타르(Heavy Tar)를 생성시킨다.

200 ~ 1000°C/min 정도의 가열속도는 생성물의 질을 크게 저하시키지 않고 수율면에서도 타당할 것으로 판단된다.

석탄의 체류시간은 주어진 온도, 압력 및 입도조건에서 휘발분 방출이 충분히 일어날 수 있도록 길어야 한다. 그러나 입도가 너무 클 경우 요구되는 체류시간도 상대적으로 더 길어지므로 생성된 Char의 활용측면에서 석탄의 입도를 정해야 한다. 석탄으로부터 방출된 탄화수소의 체류시간은 분해 또는 중합반응에 의한 질의 저하 또는 액체생성물의 수율저하를 막기 위해 가능한 한 짧아야 한다. 석탄의 체류시간은 10 분이내로 하며, 가스의 체류시간은 1 초이내로 한다.

석탄의 입자가 너무 클 경우 입자 내부에서의 가열속도가 작아지며, 입자내부로부터 방출되는 가스가 입자의 내부에서 2차반응을 일으킬 수 있다. 또한 입자가 작으면 휘발분 방출속도가 증가하므로 체류시간을 줄일 수 있고 처리량도 늘릴 수 있는 장점이 있다. 그러나 너무 작으면 비산되는 양이 증가하므로 평균 300  $\mu\text{m}$  정도가 적당하다고 본다.

석탄은 휘발분이 많은 것일수록 액체생성물의 수율이 증가하기 때문에 저탄화석탄을 사용해야 하고 또한 값이 싼 비점결성 또는 약점결성 석탄을 사용해야 석탄의 팽윤(Swelling)이나 응집(Agglomeration)에 의한 문제발생을 줄일 수 있다.

Sweep Gas의 유량이 많으면 방출된 탄화수소를 빨리 반응기밖으로 배출시켜서 2차반응을 방지할 수 있으며 재순환시켜 비용을 절감한다.

## 2. 반응기의 형식별 특성 평가

앞 절에서 저온열분해에 사용되었던 각종 반응기에 대하여 상세히 검토하였다. 여기서는 각 반응기의 유형별로 특성치들을 비교 평가하고, 저온열

분해에서 요구되는 반응기가 갖추어야 할 조건들과 비교 검토하였다. 단, 고정층반응기는 처리속도가 낮고, 기-액 접촉성이 불량하며, 많은 노동력을 필요로 하기 때문에 비교 대상에서 제외하였다.

석탄의 저온열분해 반응기시스템에서 요구되는 조건<sup>36)</sup>으로는

- (1) 높은 처리속도
- (2) 양호한 기-고 접촉성
- (3) 적정 가열속도
- (4) 역혼합 (Back mixing)의 배제
- (5) 2차반응의 최소화
- (6) 기-고 교차흐름성 (Cross-Flow Potential)
- (7) 방출된 휘발분의 단계적 배출
- (8) 구동부 (Moving Part)의 배제

등을 들 수 있다.

그 이외에도 반응기는 점결성 석탄의 팽윤이나 응집에 대한 제어가 가능해야 하며, 형태가 단순해서 상업화시 Scale-up이 용이해야 한다. 또한 부대설비는 기존의 상업화된 제품들이어야 하며 그럼으로써 개발비용이나 초기투자비를 최소화하도록 해야한다.

< 표 3-2 >는 석탄의 저온열분해 반응시스템에서 요구되는 조건들에 대하여 반응기의 유형별로 비교한 것이다.

표에서 볼수 있듯이 모든 조건을 만족하는 반응기는 없으나 유동층반응기가 비교적 대부분의 조건을 만족하고 있다. 그러나 유동층반응기도 석탄의 저온열분해에 이용되기 위해서는 역혼합의 방지, 휘발분의 단계적 배출 등의 조건을 갖추도록 보완할 필요가 있다.

〈 표 3-2 〉 저온열분해에서 요구되는 조건에 대한 반응기

종류별 비교

Item	Type of Reactor System		
	Moving Bed	Fluidized Bed	Entrained Bed
Throughput (lb/ft <sup>2</sup> /hr)	400	3000	1000
Gas-Solids Contacting	Poor	Excellent	Excellent
Heating Rate (°C/min)	5 (too low)	500 (good)	10,000 (too high)
Backmixing	No (good)	Yes (no good)	No (good)
Secondary Reaction	Much (no good)	Little (good)	Little (good)
Cross-Flow Potential	Yes (good)	No (no good)	No (no good)
Staged Volatile Withdrawl	No (no good)	No (no good)	No (no good)
Moving Parts	Yes	No (no good)	No (no good)

## 제 4 장 석탄의 저온 열분해를 위한 경사유동층(IFB) 반응기시스템의 개발

### 제 1 절 경사유동층(IFB) 반응기의 구성

앞에서 이동층 반응기, 유동층 반응기 및 비말동반층 반응기의 특성을 비교 검토한 결과 유동층 반응기가 석탄의 저온열분해에서 요구하는 조건들을 가장 가깝게 충족하는 것을 알 수 있었다. 그러나 유동층 반응기의 경우도 반응기내에서 역혼합(backmixing)이 일어나고, 기체와 고체사이에 교차흐름이 일어나지 않으며, 휘발분의 방출(release) 및 배출이 안되는 단점이 있다. 하지만 이와 같은 단점들은 반응기 형태의 변경에 의한 보완이 가능한 요소들이며, 경사유동층(Inclined Fluidized Bed) 반응기라는 새로운 시스템이 제안되었다.

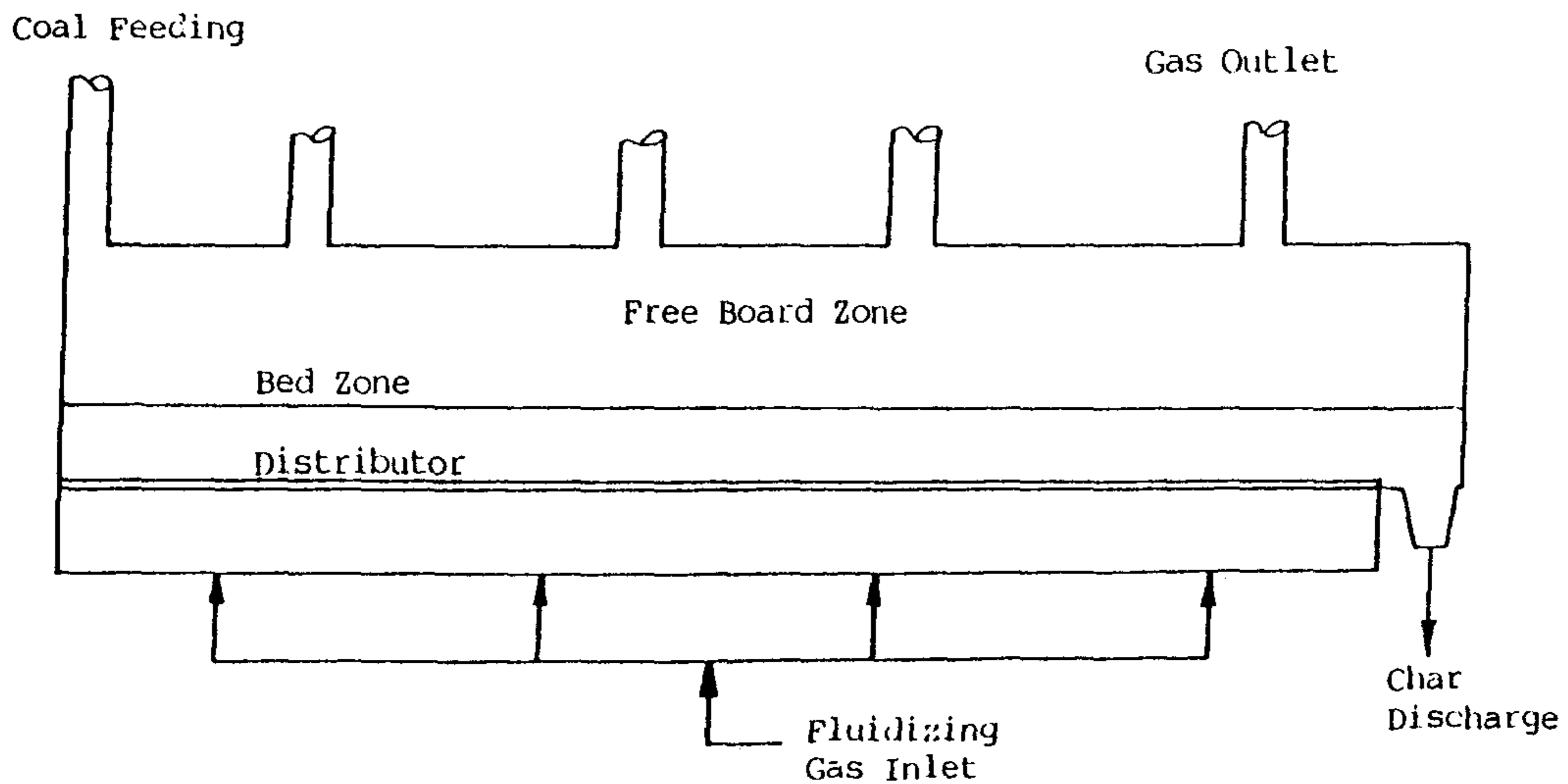
[그림 4-1]에서 보는 바와 같이 IFB(Inclined Fluidized Bed) 반응기는 단면이 장방형의 형태를 하고 있으며, 석탄이 반응기의 한쪽 끝에서 투입되어 유동되면서 다른 한쪽 끝으로 이동되어 배출되도록 하였다. 따라서 석탄의 흐름은 Plug flow가 되고 또한 석탄과 유동층가스간에 교차흐름(Cross flow)이 일어난다.

반응기의 길이 방향으로 여러개의 가스배출구를 설치하여 석탄으로 부터 방출되는 휘발분이 온도가 다른 영역을 지나거나 장시간 머물지 않고 곧바로 배출될 수 있도록 하였다. 반응기 하부의 Gas chamber는 4개의 독립실을 형성하여 각 실별로 가스유량을 조절할 수 있도록 하였다.

반응기 내에서 석탄의 이동속도는 석탄의 체류시간과 직접 관련이 있으며, 다음의 두가지 메카니즘으로 이동이 일어난다.

첫째, 반응기를 석탄 공급구 쪽에서 배출구 쪽으로 경사지게 한다. 이때 경사도는 0~10° 범위이다.

둘째, 반응기가 기울어지지 않아도 석탄의 이동이 일어나는데, 이는 유동층가스가 분사관을 통해 분출될때 가스의 흐름이 저항을 최소로 받는 방향으로 일어나기 때문이다. 즉 [그림 4-1]에서 알 수 있는 바와 같이 석탄공급구쪽으로 분출되는 가스의 흐름이 좌측 벽면의 저항을 받아서 오른쪽으로 방향을 바꾸게 되고, 반면에 Char의 배출구쪽으로 기울게 되며, 가스에 의해 유동되면서 석탄의 이동이 일어나게 된다.



[그림 4-1] Schematic Diagram of IFB Reactor

## 제 2 절 IFB 반응기를 이용한 열분해공정의 구성

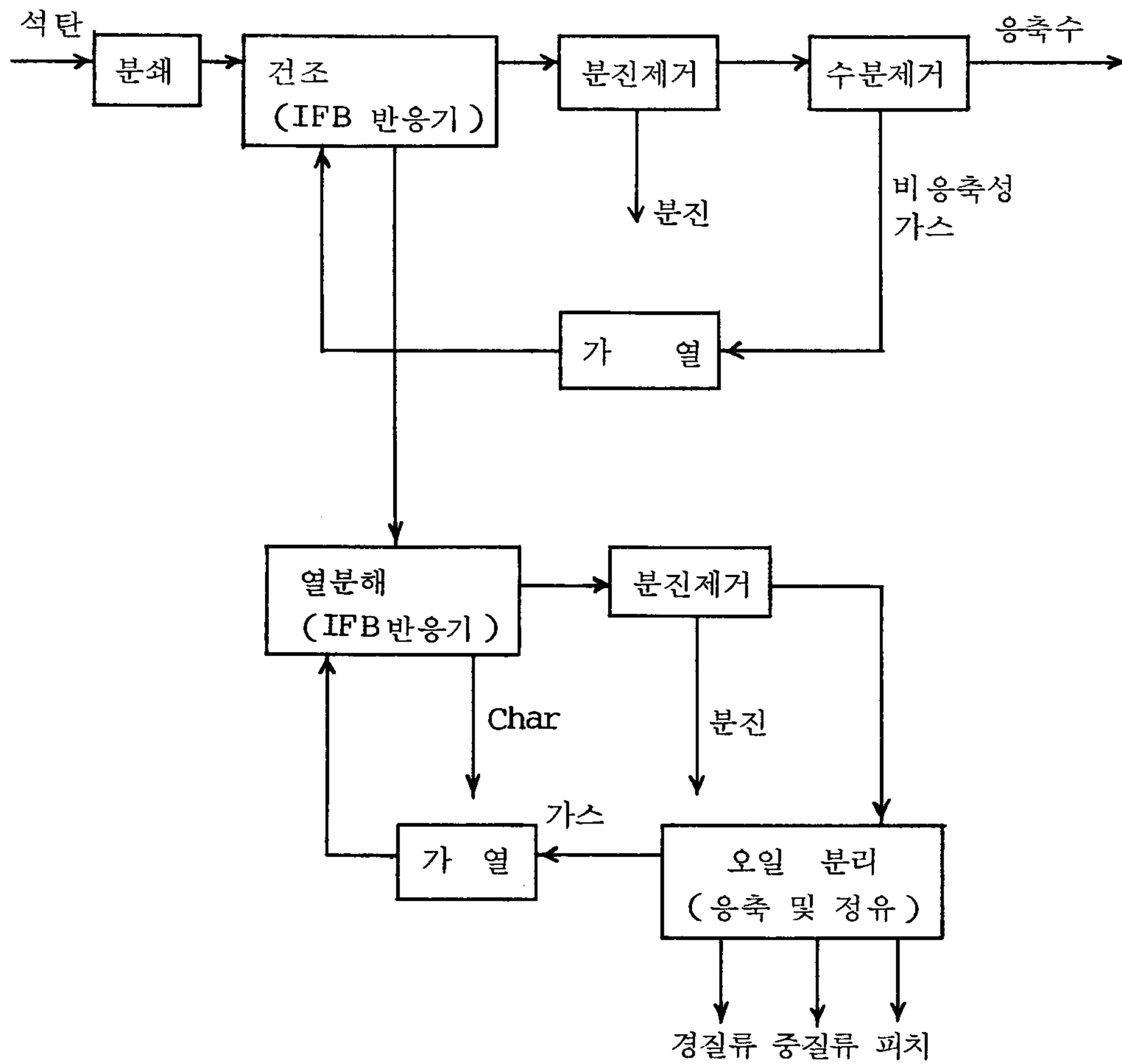
저온열분해의 원료석탄으로는 아역청탄 또는 갈탄과 같은 저탄화석탄을 사용하며, 단순한 운전조건 즉 석탄의 입도, 반응기내 온도, 석탄의 반응기내 체류시간 등의 변화만으로 주 생성물인 오일의 수율을 높이고자 하였다.

IFB 반응기를 이용한 저온열분해 공정의 주요 특징은 두개의 반응기를 사용하여 건조과정과 열분해 과정을 분리한 것이다. 건조과정에서는 저탄화석탄이 많이 갖고 있는 수분과 300°C 부근에서 분해되는 대부분의 CO<sub>2</sub>를 제거한다. 또한 점결성 석탄의 경우 건조과정을 거침으로써 점결성을 낮출 수 있다. 대부분의 기존공정이 분해되어 나오는 응축성 탄화수소의 분리를 위해 응축기를 사용하고 있으나 응축과 응축물의 분리를 겸한 장치(예로서 정류탑)를 설치하여 공정의 단순화 및 에너지 절약을 꾀하였다.

[그림 4-2]는 저온열분해 공정의 흐름도이다.

저탄장으로 부터 오는 석탄은 약 20mesh 정도로 분쇄되어 건조공정에서 약 300°C로 건조 처리된다. 건조기에서 나오는 가스중에는 다량의 분진이 함유되므로 분진을 제거한 후 수냉식 응축기에서 수분을 제거하며, 응축되지 않는 가스는 가열되어 다시 건조반응기에 공급된다. 건조기에서 건조된 석탄은 열분해 반응기로 들어오며 약 650°C로 가열되어 공급되는 가스에 의해 가열되어 열분해를 일으킨다. 반응기로 부터 나오는 가스는 분진 제거 과정을 거치며, 분리탑에서 경질류, 중질류, 피치 등으로 분리된다. 응축되지 않는 가스는 다시 가열되어 반응기로 순환되며, 과잉량은 반응기내

의 압력조절 장치에 의해 배출된다.



[그림 4-2] 경사유동층 반응기를 이용한 저온열분해 공정도



### 제 3 절 IFB 반응기에서의 석탄의 건조 및 열분해반응 모델링

#### 1. 석탄의 열분해반응

석탄의 열분해에 관한 많은 연구논문에서 석탄의 열분해반응 (overall pyrolysis reaction) 은 식 (1) 과 같이 1차반응 (first-order reaction) 으로 간주되었다.

$$-\frac{dC}{dt} = K(C - C_e) = KC_r \dots\dots\dots (1)$$

C : 시간, t에서 석탄중의 잔류휘발분 분율 (weight fraction)

t : 반응시간 (min)

C<sub>e</sub> : 주어진 반응온도에서 무한시간 반응시켰을 때의 잔류휘발분 분율

K : 열분해반응 상수 (min)

휘발분함량은 건조기준 중량분율로 표시되며, 식 (1) 에서 반응상수, K 는 식 (2) 와 같이 절대온도, T의 함수인 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다

$$K = K_0 \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (2)$$

K<sub>0</sub> : frequency factor (min)

E : activation energy (car/mol)

R : 기체상수 (car/mol °K)

T : 절대온도 (°K)

온도가 일정한 조건에서 식(1)을 시간 t에 대하여 적분하면

$$-\ln \frac{C-C_e}{C_0-C_e} = -\ln \frac{C_r}{C_{or}} = Kt \quad \dots\dots\dots (3)$$

여기서  $C_0$  : 초기 휘발분함량 ( $t=0$ )

$C_r$  :  $C-C_e$

$C_{or}$  :  $C_0-C_e$

만약 열분해반응이 온도가 점차 증가하면서 여러 단계로 일어난다면 식(3)은 임의의 반응단계에 대하여 다음과 같이 고쳐쓸 수 있다.

$$-\ln \frac{C_{r,i}}{C_{r,i-1}} = K_i \cdot \Delta t_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

$i$  : 1, 2, 3, ..... i ..... n (반응단계수)

$K_i$  :  $K_0 \cdot \exp(-E/R/T_i)$

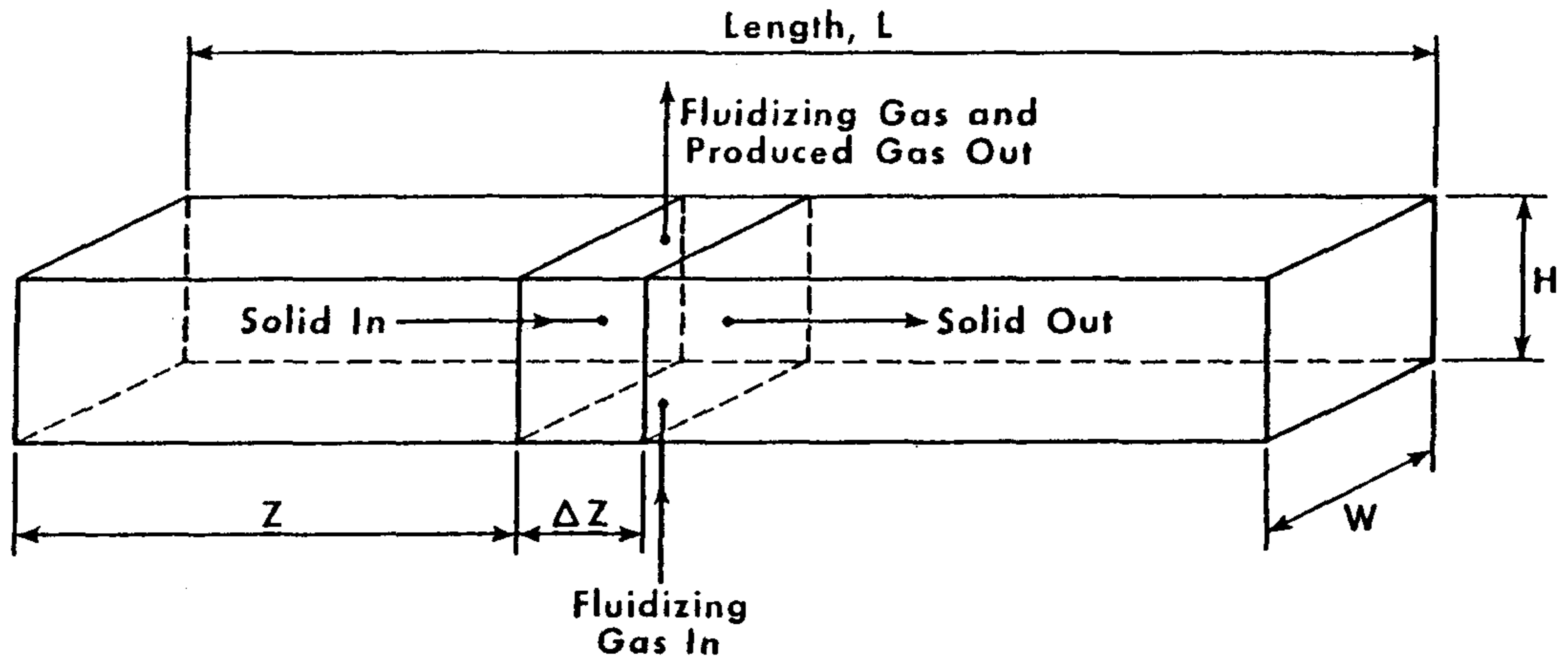
$\Delta t_i$  :  $t_i - t_{i-1}$

평형 휘발분함량,  $C_e$ 는 최종반응온도(최고온도)의 함수이므로 다음과 같이 쓸 수 있으며, 이는 석탄종류에 따른 고유물성이므로 실험에 의해 얻어질 수 있다.

$$C_e = f(T_n) \quad \dots\dots\dots (5)$$

## 2. IFB 반응기 모델링

[그림 4-3]은 IFB 반응기에서 고체와 기체의 흐름을 개념적으로 나타낸 그림이다.



[그림 4-3] Schematic Diagram of IFB Reactor Model

[그림 4-3]에서 두께  $\Delta Z$ , 넓이  $W$ , 층 (bed)의 높이,  $H$ 인 체적요소에 대해 물질수지와 에너지수지를 취하며, 모델의 단순화를 위해 다음과 같은 가정들을 도입하였다.

- (1) 체적요소를 떠나는 고체와 기체는 평형상태에 있다.
- (2) 반응기내에서의 고체의 체류시간과 반응기 길이 사이에는 직선적 관계가 성립한다. 즉  $Z/L = t/t_m$ 이다. 여기서  $Z$ 는 임의의 점에서의 거리이고,  $L$ 은 반응기 전체의 길이이다.  $t_m$ 은 주어진 조건에서 고체의 평균 체류시간이다.
- (3) 석탄의 열분해반응은 1차반응이다 (식 (1))
- (4) 석탄의 열분해반응시 반응열 (heat of reaction)은 일정하다.
- (5) 기체나 고체의 비열은 일정하다.
- (6) 반응기내에는 정체영역이 존재하지 않는다.

반응기의 단위면적을 통해 들어가는 고체의 중량유속을  $M_s$  라고 하면 정상상태에서 단위부피내의 반응속도식은 식(6)과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dM_s}{dz} = R_p \dots\dots\dots (6)$$

수분과 휘발을 배제 (moisture, volatile-free) 한 중량유속을  $M_o$  라고 정의하면,  $M_o$  는

$$M_o = M_s \cdot (1 - C) \dots\dots\dots (7)$$

와 같다.

식(7)을 식(6)에 대입하고 가정 (2)를 이용하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$R_p = \frac{-M_o}{(1-C)^2} \cdot \frac{dC}{dz} = \frac{-M_o}{(1-C)^2} \cdot \frac{t_m}{L} \cdot \frac{dC}{dt} \dots\dots\dots (8)$$

식(8)에 식(1)을 치환하면 다음식이 구해진다.

$$R_p = \frac{M_o \cdot t_m \cdot K(C - C_e)}{L \cdot (1-C)^2} \dots\dots\dots (9)$$

시스템이 정상상태에 도달하면 다음과 같은 에너지수지가 성립한다.

Rate of heat input by coal and fluidizing gas	Rate of heat output by coal, fluidizing gas and produced gas from coal	Generation of heat by pyrolysis reaction in the volumn element
=		
..... (10)		

체적요소로 공급된 에너지는

$$(C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot M_s \cdot T_s)_i + (C_{pg} \cdot W \cdot \Delta Z \cdot M_g \cdot T_g)_i$$

체적요소 외부로 배출된 에너지는

$$(C_{ps} \cdot h \cdot M_s \cdot T_s)_{i+1} + (C_{pg} \cdot W \cdot \Delta Z \cdot M_g \cdot T_g)_{i+1} + (R_p \cdot W \cdot h \cdot \Delta Z \cdot C_{pv} \cdot T_g)_{i+1}$$

그리고 열분해반응에 의해 생성된 에너지는 다음과 같다.

$$W \cdot h \cdot \Delta Z \cdot (-\Delta H) \cdot R_p$$

위 식들에서  $C_{ps}$ ,  $C_{pg}$  그리고  $C_{pv}$ 는 고체, 기체 및 석탄으로 부터 방출된 가스의 비열을 나타내며,  $M_g$ ,  $M_s$ 는 체적요소에 들어가고 나오는 유동층가스 및 고체의 단면적당 중량유속을 나타낸다.

위 식들을 식(10)에 대입하면 다음식과 같은 에너지수지식을 얻을 수 있다.

$$(C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot M_s \cdot T_s)_i + (C_{pg} \cdot W \cdot \Delta Z \cdot M_g \cdot T_g)_i = (C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot M_s \cdot T_s)_{i+1} + (C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot M_s \cdot T_s)_{i+1} + (R_p \cdot W \cdot \Delta Z \cdot h \cdot C_{pv} \cdot T_g)_{i+1} - R_p \cdot W \cdot h \cdot \Delta Z \cdot (-\Delta H) \dots (11)$$

가정(1)에 의하면 다음식이 성립한다.

$$(T_g)_{i+1} = (T_s)_{i+1} \dots (12)$$

식(11)에 식(12)를 대입하여 정리하면

$$C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot \frac{d}{dz}(M_s \cdot T_s) = C_{pg} \cdot W \cdot M_g \cdot (T_g - T_s) + R_p \cdot W \cdot h(-\Delta H) - R_p \cdot W \cdot C_{pv} \cdot T_s \dots\dots\dots (13)$$

와 같으며, 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{d}{dz}(M_s \cdot T_s) = T_s \cdot \frac{dM_s}{dz} + M_s \cdot \frac{dT_s}{dz} \dots\dots\dots (14)$$

식(6)을 식(14)에 대입하면

$$\frac{d}{dz}(M_s \cdot T_s) = -R_p \cdot T_s + M_s \cdot \frac{dT_s}{dz} \dots\dots\dots (15)$$

식(13)에 식(15)를 대입하면 에너지수지식은 다음과 같이 쓸 수 있다

$$-C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot R_p \cdot T_s + C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot M_s \cdot \frac{dT_s}{dz} = C_{pg} \cdot W \cdot M_g \cdot (T_g - T_s) + R_p \cdot W \cdot h \cdot (-\Delta H) - C_{pv} \cdot W \cdot h \cdot R_p \cdot T_s \dots\dots\dots (16)$$

식(16)에서 첫째 항  $(-C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot R_p \cdot T_s)$ 와 마지막 항  $(-C_{pv} \cdot W \cdot h \cdot R_p \cdot T_s)$ 는 다른 항들에 비하여 큰 영향을 주지 않으며,  $C_{ps}$ 와  $C_{pv}$ 가 거의 비슷하므로 생략시킬 수 있다. 따라서 식(16)은 다음과 같이 간략히 된다.

$$C_{ps} \cdot W \cdot h \cdot M_s \cdot \frac{dT_s}{dz} = C_{pg} \cdot W \cdot M_g \cdot (T_g - T_s) + R_p \cdot W \cdot h \cdot (-\Delta H) \dots\dots (17)$$

고체와 가스의 단위시간당 유량과 열분해반응에 대하여 다음과 같이 정의한다.

$$\begin{aligned} M_{os} &= W \cdot h \cdot M_s \\ M_{og} &= W \cdot L \cdot M_g \dots\dots\dots (18) \\ R_{po} &= R_p \cdot W \cdot h \end{aligned}$$

식 (18)을 식 (17)에 치환하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dT_s}{dz} = \frac{C_{pg}}{C_{ps}} \cdot \frac{M_{og}}{M_{os} \cdot L} \cdot (T_g - T_s) - \frac{R_{po} \cdot \Delta H}{C_{ps} \cdot M_{os}} \dots\dots\dots (19)$$

고체의 Moisture, Volatile-free 유량  $M_{of}$ 를 다음과 같이 정의한다.

$$M_{of} = M_{os} / (1 - C) \dots\dots\dots (20)$$

식 (20)을 식 (19)에 대입하여 정리하면 IFB 반응기에서의 최종 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dT_s}{dz} = \alpha(1 - C) \cdot (T_g - T_s) - \beta(1 - C)R_{po} \dots\dots\dots (21)$$

여기서  $\alpha = \frac{C_{pg}}{C_{ps}} \cdot \frac{M_{og}}{M_{of}}$ ,  $\beta = \frac{L}{C_{ps}} \cdot \frac{\Delta H}{M_{of}} \dots\dots\dots (22)$

위에서 전개된 식 (4), 식 (9) 그리고 식 (21)을 풀면 IFB 반응기내에서의 반응기 위치에 따른 온도분포 및 고체 (Char)의 휘발분 함량변화를 예측할 수 있으며, IFB 반응기를 이용한 저온 열분해공정의 Scale-up에 활용할 수 있다.

그러나 이 모델식들을 이용하기 위해서는 석탄의 고유물성이라고 할 수 있는 반응상수와 반응온도에 따른 평형 휘발분 함량의 변화에 대한 실험적 자료가 필요하다.

## 제 5 장 실험장치 및 실험

석탄의 저온열분해 실험을 위한 IFB 반응기 시스템을 설계 제작하여 설치하고 실험을 실시하였다. 또한 열분해 생성물의 활용성 개발을 위해 각 생성물의 분석과 ChOMM의 제조, Char의 활용을 위한 기초실험을 실시하였다.

### 제 1 절 IFB 반응기 시스템

#### 1. 실험장치의 공정 구성

초기 계획에서는 석탄의 건조반응기와 건조된 석탄을 열분해하는 반응기를 각각 둔 공정을 구성하였으나 실험장치의 설치과정에서 실험실의 설치 공간 부족, 두 반응기 사이를 연결하는 선택흐름밸브(lock hopper valve) 구입불능 등으로 IFB 반응기를 1개만 설치하고, 건조실험과 열분해실험을 별개로 실시하거나 건조와 열분해가 한 반응기에서 동시에 일어나도록 운전하였다.

또한 처음 단계에서는 유동층가스를 계속 순환시키도록 공정을 구성하였으나 가스를 순환시키는 송풍기의 내구성 부족으로 잦은 고장때문에 장시간 운전이 불가능했다. 따라서 유동층가스로서 외부에서 질소가스를 공급해 주도록 공정을 변경하였으며, 질소가스의 공급을 위해 액화질소 공급시설을 갖추었다.

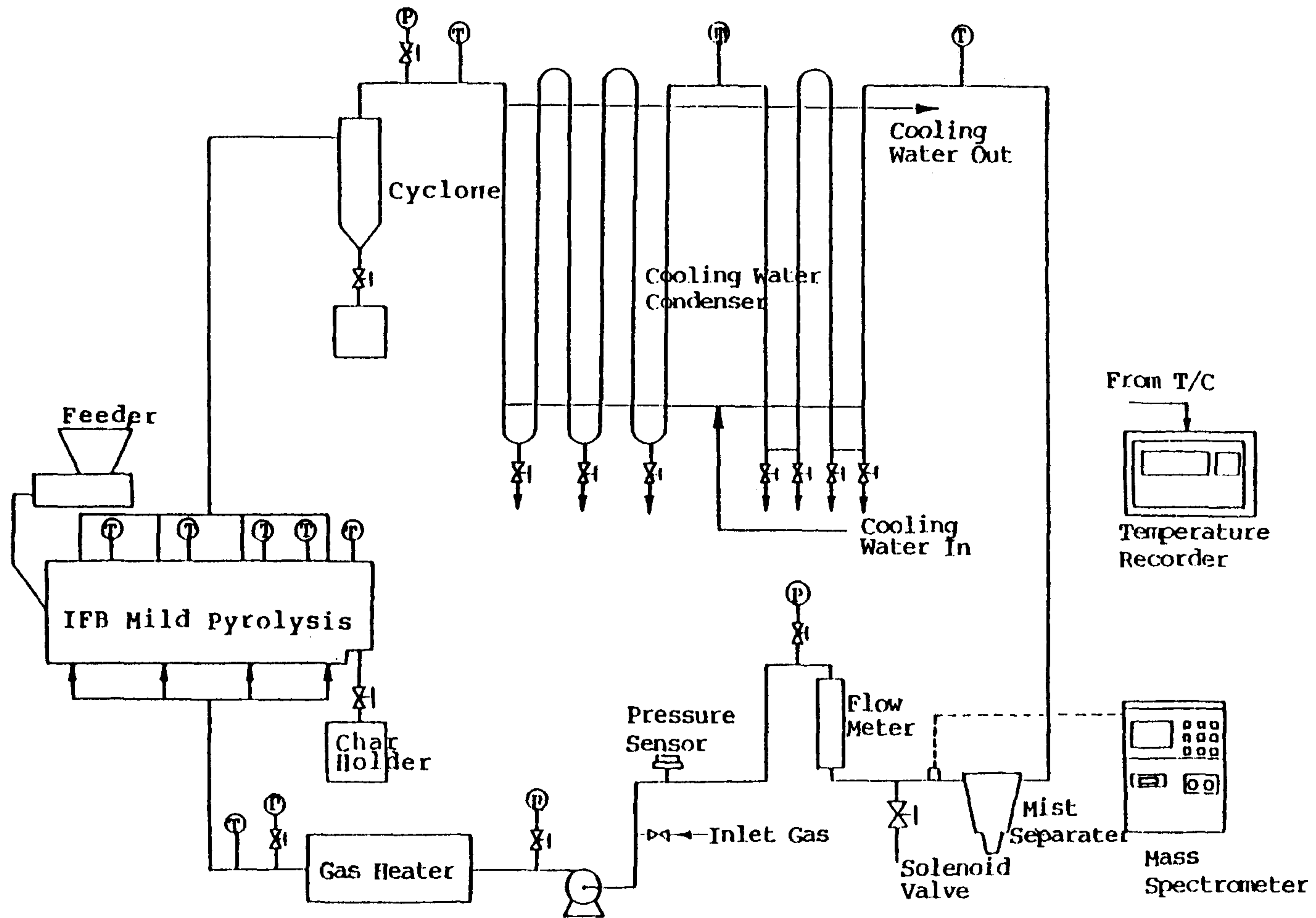


[그림 5-1]은 처음 설치되었던 공정을 보인 것이다.

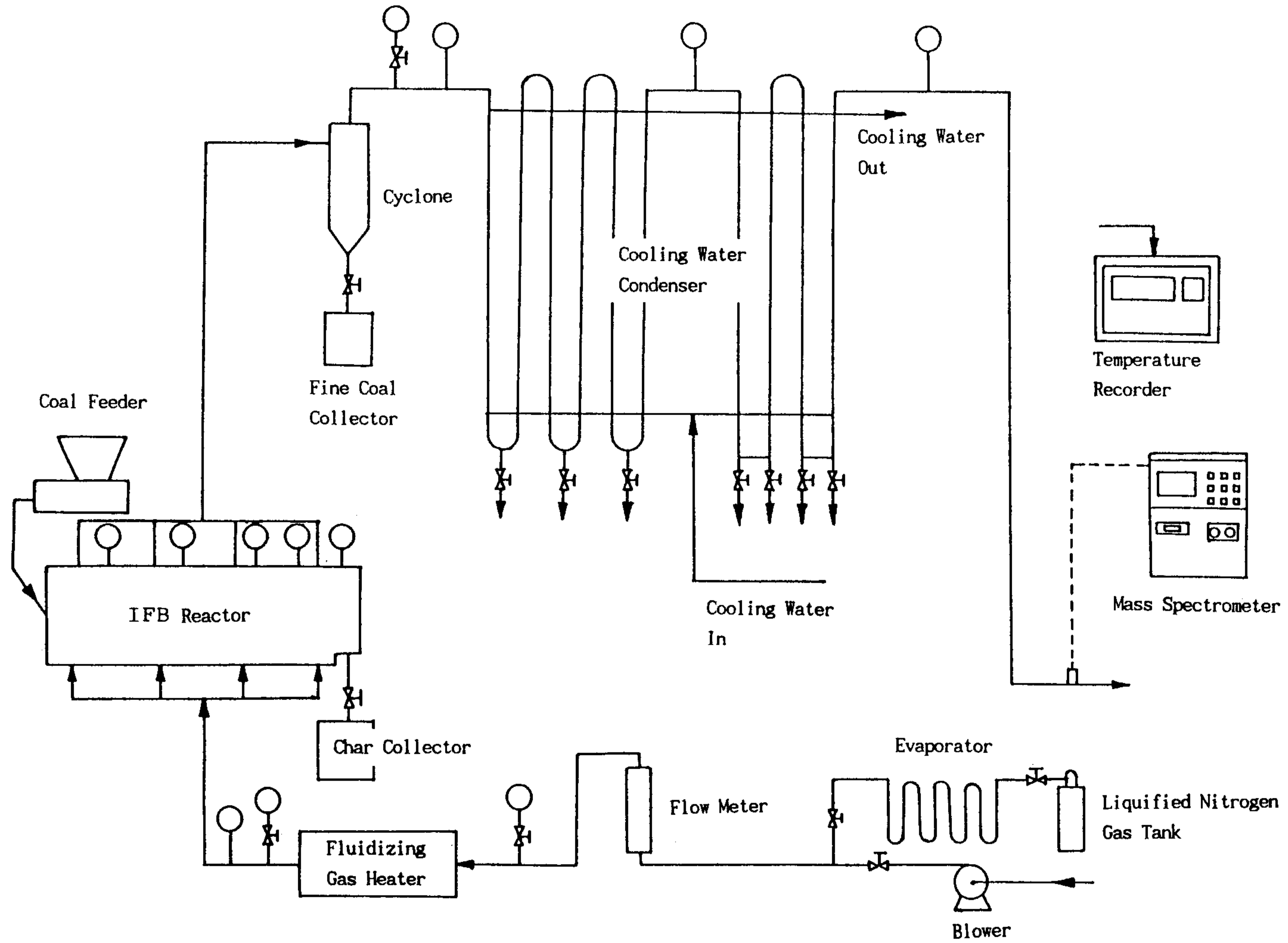
석탄은 Hopper에서 Screw feeder에 의해 IFB 반응기의 한쪽 끝으로 투입되며, 하부에서 올라오는 유동층가스에 의해 유동되면서 다른 한쪽 끝으로 이동되어 Char를 모으는 탱크로 들어간다.

반응기는 석탄의 이동속도 조절을 위해 0,3,6,9,12°의 각도를 갖도록 조절이 가능하다. 반응기 하부에서 올라온 유동층 가스는 석탄과 열교환을 일으키고, 방출된 탄화수소, 수분 등과 함께 반응기 상부의 배출구를 통해 나간다. 다시 가스는 Cyclone에서 비산된 미세 석탄입자와 분리되며, 두 개의 응축기를 거쳐 냉각되면서 수분과 탄화수소(액체 생성물)가 분리된다. 비응축성 가스는 Mist separator, 유량계 등을 거쳐 송풍기로 가압되며, 전기 가열기에서 일정온도로 가열되어 다시 반응기로 들어간다. 반응기 및 가스 순환 루프에는 온도계 및 압력계가 설치되어 있으며, 기록기에 기록된다. 순환되는 가스는 Mass sepectrometer에 의해 연속적으로 분석되며, 가스 순환 루프에는 순환가스의 증가분을 배출시키기 위한 압력 감지기 및 솔레노이드 밸브를 설치하였다.

[그림 5-2]는 유동층 가스를 외부에서 공급하고 응축성 성분 및 분진이 모두 제거된 가스는 외부로 배출시키도록 구성하였다. 유동층 가스로 사용되는 질소가스를 공급하기 위해 180ℓ 용량의 액화질소 탱크와 30m<sup>3</sup>/h 용량의 기화기를 설치하였다. 실험을 시작할 때 반응기 및 전체 시스템을 약 2시간 이상 예열해야 하는데, 이때 질소의 소요량을 줄이기 위하여 외부 공기를 공급할 수 있는 송풍기도 설치하였다.



[ 그림 5-1 ] Flow Diagram of IFB Mild Pyrolysis Process of Coal



[ 그림 5-2 ] Flow Diagram of the Modified IFB Pyrolysis Process

## 2. 장치 설계 계산

가. 설계 기준

석탄처리 용량 : 5kg/h - 석탄

유동층 가스

건조반응기 : 이산화탄소

열분해반응기 : 열분해 생성가스

가열온도

건조반응기 : 320°C

열분해반응기 : 700°C

가스응축 방식 : 냉각수 순환

가스 분산판

구멍 배열 : 삼각배열 방식

분출구 / 분산판의 면적비 : 0.65%

나. 유동층 가스의 유량

건조반응기

○ 최소 유동속도 (superficial velocity)

10.7cm/sec for 50 ~ 500  $\mu\text{m}$

30.5cm/sec for 100 ~ 1000  $\mu\text{m}$

○ 공기분산판의 면적

3cm W  $\times$  150cm L = 450cm<sup>2</sup>

○ 총 가스유량 (실제)

면적  $\times$  속도 = 10.7(cm/sec)  $\times$  450 cm<sup>2</sup>

$$= 4815 \text{ cm}^3/\text{sec at } 320^\circ\text{C}$$

- 표준상태 유속

$$Q_s = 4815 \times \frac{273.2}{273.2 + 320}$$

$$= 2218 \text{ cm}^3/\text{sec}$$

$$= 8000 \text{ l/h}$$

$$= 8000(\text{l/h})/22.4(\text{l/mol})$$

$$= 357.1 \text{ mol/h}$$

$$= 15.68 \text{ kg/h}$$

#### 열분해 반응기

- 생성가스의 평균분자량 = 28.47 kg/mol

- 가스의 소요유량 = 8000 l/h

$$= 10.168 \text{ kg/h}$$

#### 다. 유동층 가스분산판

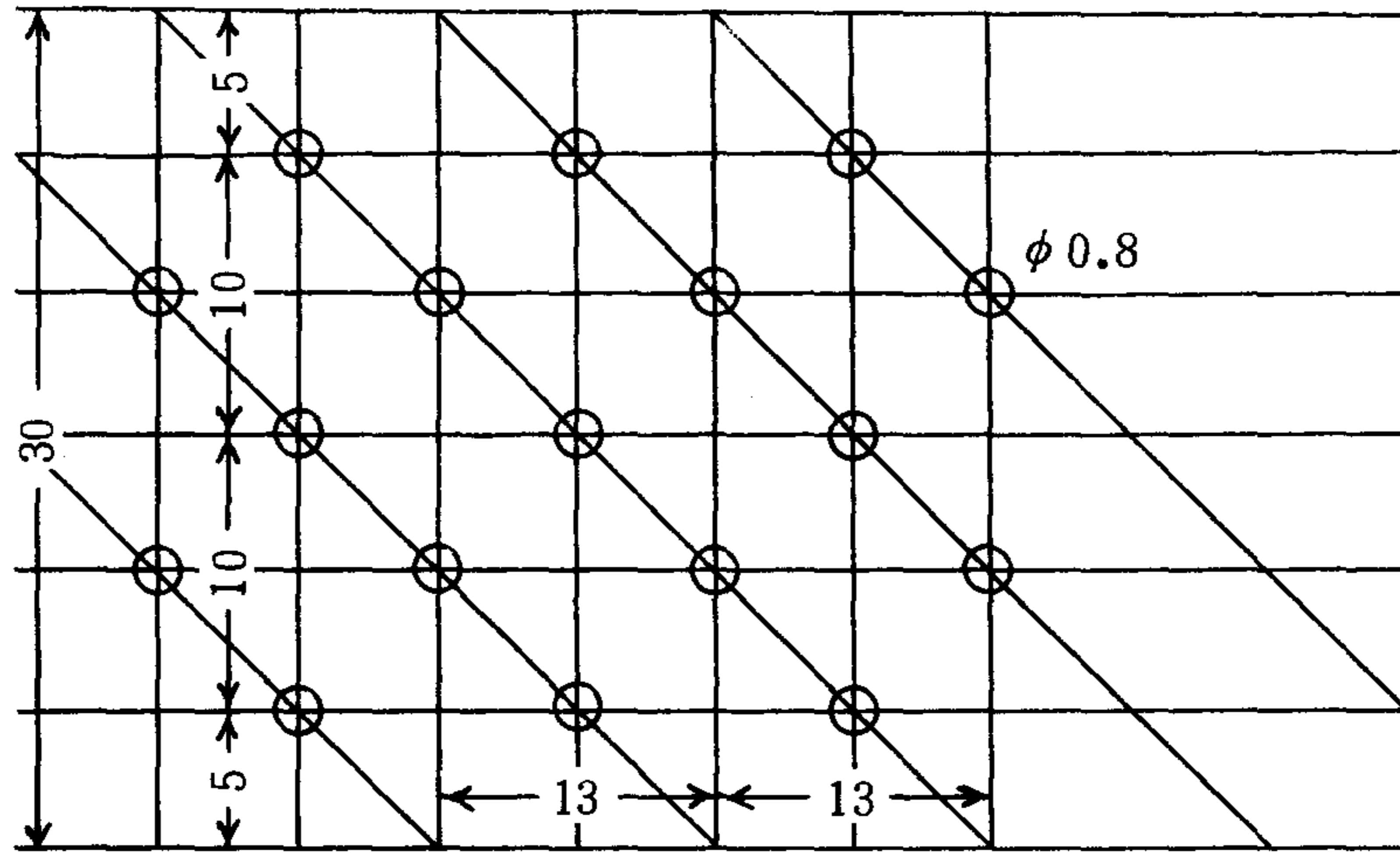
- 가스분산판의 총 면적 : 450 cm<sup>2</sup>

- 분산공의 점유 면적비 : 0.65 %

- 분산공의 면적 : 2.925 cm<sup>2</sup>

- Hole의 숫자 : 약 570개

- Hole의 크기 : 0.8 mm



[ 그림 5-3 ] 분산판의 배열도

라. 유동층 가스가열기의 열부하량 계산

건조반응기

- CO<sub>2</sub> 가스 유량 : 16kg/h
- CO<sub>2</sub> 가스 비열

$$C_{P,CO_2} = 10.34 + 0.00274T - 195500/T^2$$

$$= 0.26 \text{ Kcal/kg}^\circ\text{C at } 320^\circ\text{C}$$

- 소요열량 (이론치)

$$16(\text{kg/h}) \times 0.26 (\text{kcal/kg}^\circ\text{C}) \times (320 - 50)^\circ\text{C}$$

$$= 1123.2 \text{ Kcal/h}$$

$$= 1.31 \text{ kWh}$$

- 설계 용량 : 3.0 Kw

열분해반응기

- 생성가스의 유량 : 10.2 Kg/h

○ 비열 : 0.3733 Kcal/kg°C

○ 온도범위 : 50°C → 700°C

○ 소요 열량

$$10.2(\text{kg/h}) \times 0.3733(\text{Kcal/kg}^\circ\text{C}) \times (700-50)^\circ\text{C}$$

$$= 2475 \text{ Kcal/h}$$

$$= 2475 \text{ (Kcal/h)} \div 860 \text{ (Kcal/KwH)}$$

$$= 2.88 \text{ KwH}$$

○ 가열기 용량 : 약 6 kw

마. 건조반응기쪽 응축기

○ CO<sub>2</sub> 가스의 냉각 및 수분의 응축 부하 : 1288.4 Kcal/h

○ 냉각수 소요량 = 1288.4 (Kcal/h)

$$\approx 30 \text{ Kg/h}$$

○ 응축기

가 스 250°C → 40°C

냉각수 70°C ← 25°C

○ 대수평균온도차  $\Delta T_l = \frac{180-15}{\ln \frac{180}{15}} = 66.4^\circ\text{C}$

○ 총괄 물질전달계수 :  $U = 50 \sim 150 \text{ Kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$

○ 전열면적 :  $A = 1300/100 \times 66.4 = 0.196 \text{ m}^2$

○ 이중관 열교환기

○ 전열관 직경 : 0.015 m

○ 총 소요길이 : 약 4.5m

$$= 1.5\text{m} \times 3 \text{ pass}$$

바. 열분해반응기쪽 응축기

- 열부하량 : 2475 Kcal/h
- 냉각수 소요량 : 58 Kg/h
- 응축기의 대수평균온도차 (향류)  
가스온도 변화  $700^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C}$   
냉각수온도 변화  $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 70^{\circ}\text{C}$

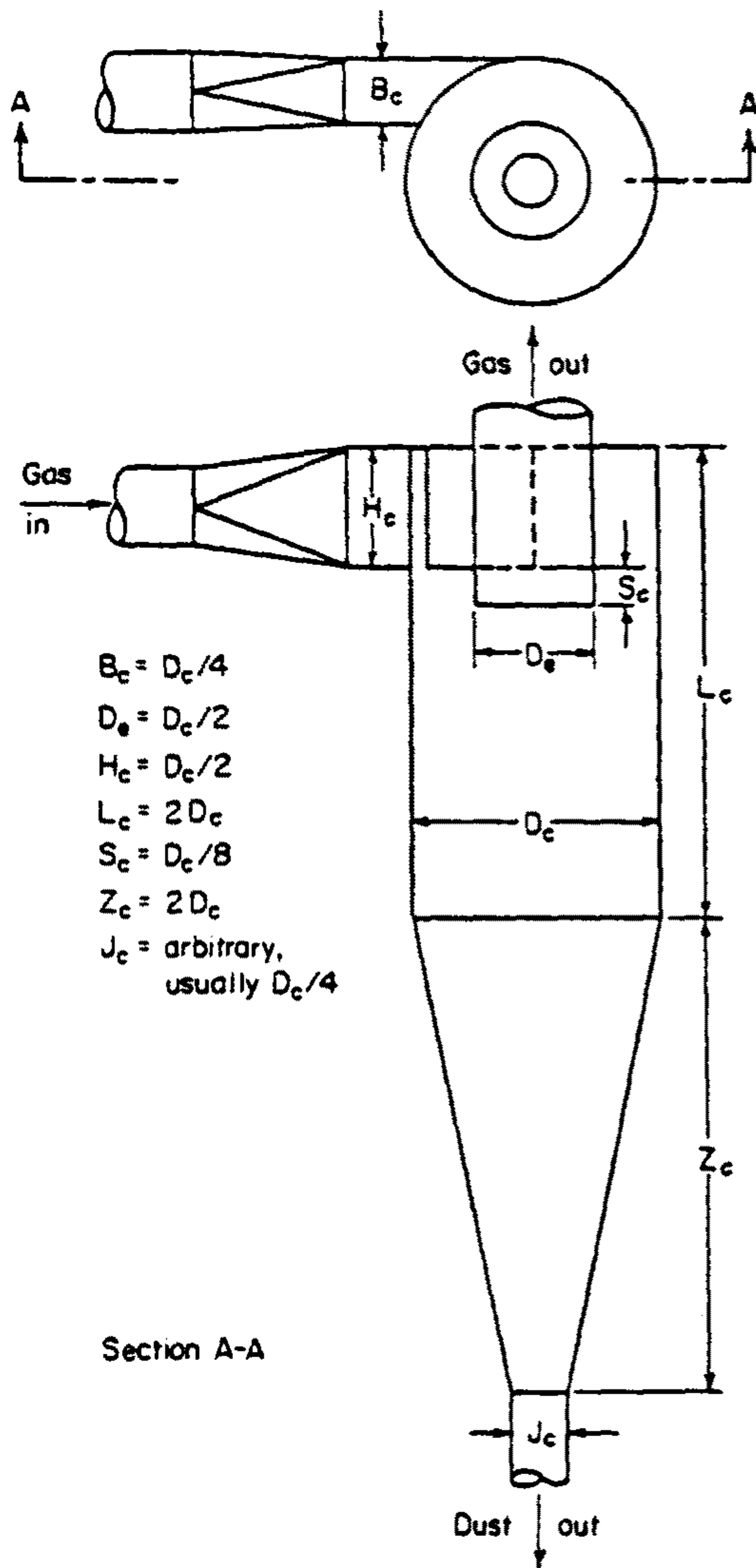
$$\Delta T_i = \frac{675-30}{\ln \frac{675}{30}} \doteq 207^{\circ}\text{C}$$

- 전열관 소요면적 :  $0.239 \text{ m}^2$
- 총 소요길이 : 약  $6.0 \text{ m}$   
 $= 1.5 \text{ m} \times 4 \text{ pass}$

사. 싸이클론 설계

- 가스유입 속도 :  $26 \sim 30 \text{ m/sec}$
- 가스유량 :  $9.0 \text{ l/sec}$
- 입구 면적 :  $3.2 \text{ cm}^2 (B_c \times H_c)$   
 $H_c = 2 \times B_c = 2.5 \text{ cm}$   
 $D_c = 5.06 \text{ cm}$
- 계산 결과 : [ 그림 5-4 ]





$B_c = D_c/4$   
 $D_e = D_c/2$   
 $H_c = D_c/2$   
 $L_c = 2D_c$   
 $S_c = D_c/8$   
 $Z_c = 2D_c$   
 $J_c = \text{arbitrary, usually } D_c/4$

Section A-A

설계 규격

$B_c = 1.5 \text{ cm}$

$D_e = 5.0$

$H_c = 3.0$

$L_c = 20.0$

$S_c = 1.5$

$Z_c = 20.0$

$J_c = 3.0$

[ 그림 5-4 ] 싸이클론 설계 규격

### 3. IFB 실험용 반응기의 구성 및 규격

반응기의 총 길이는 약 160 cm, 폭은 10 cm, 높이는 약 30 cm이다. 형태 및 세부규격은 [그림 5-5] 부터 [그림 5-7]과 같다.

반응기의 한쪽 끝에는 석탄의 공급구가 있고, 반대쪽 하부에는 Char의 배출구가 있다. 반응기의 길이 방향으로, 하부에 4개의 석탄 시료 채취구와 4개의 가스 공급구가 있으며, 상부에 4개의 가스 배출구 및 5개의 열전대가 설치되었다. 측면에는 반응기 내부의 청소 또는 관찰(비가열 시험)을 위한 개구가 2개 설치되었다.

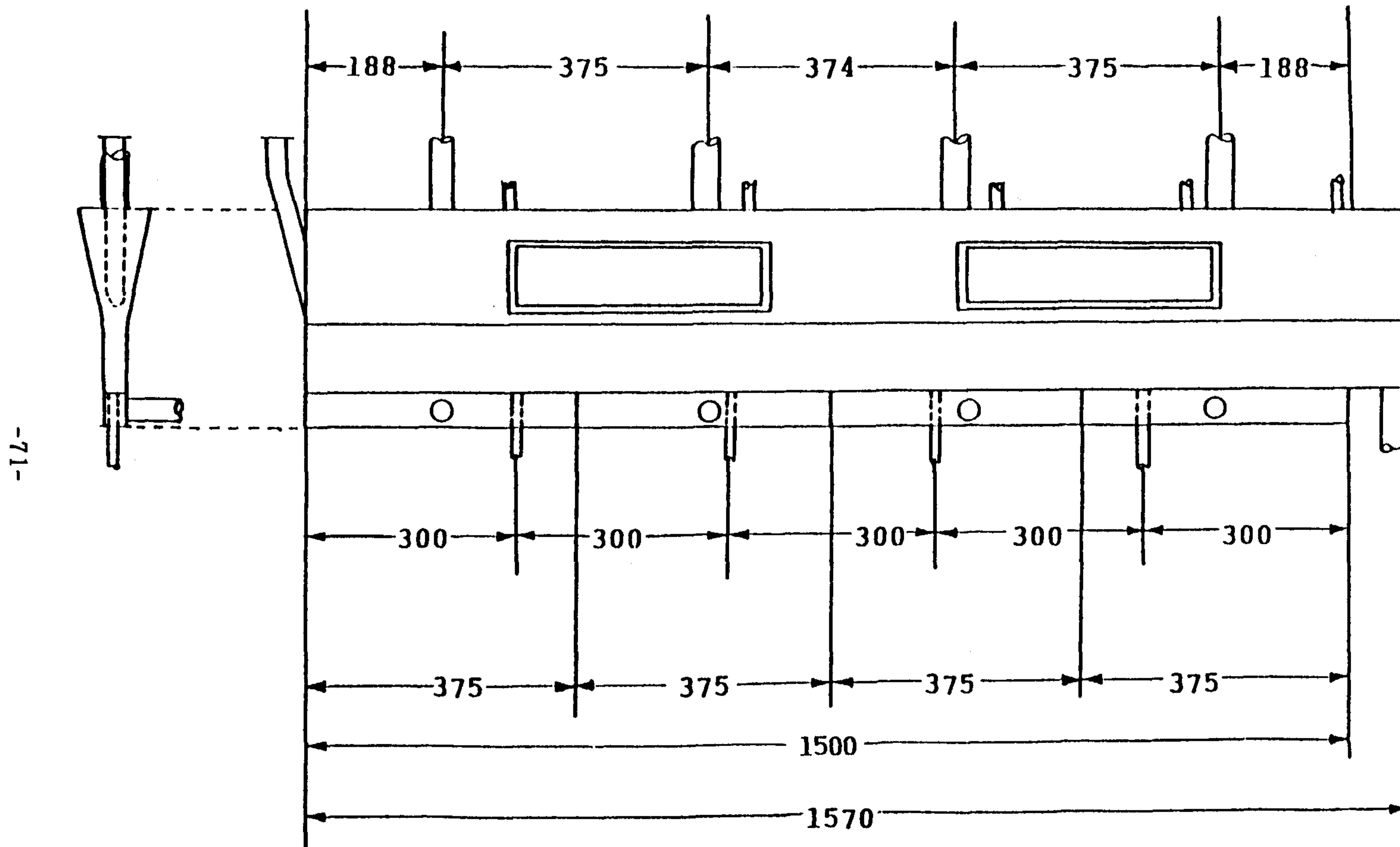
분산판은 폭 3 cm, 길이 150 cm로서  $\phi 0.8$  mm의 분출공 570개가 삼각배열로 천공되었다.

## 제 2 절 열분해 실험

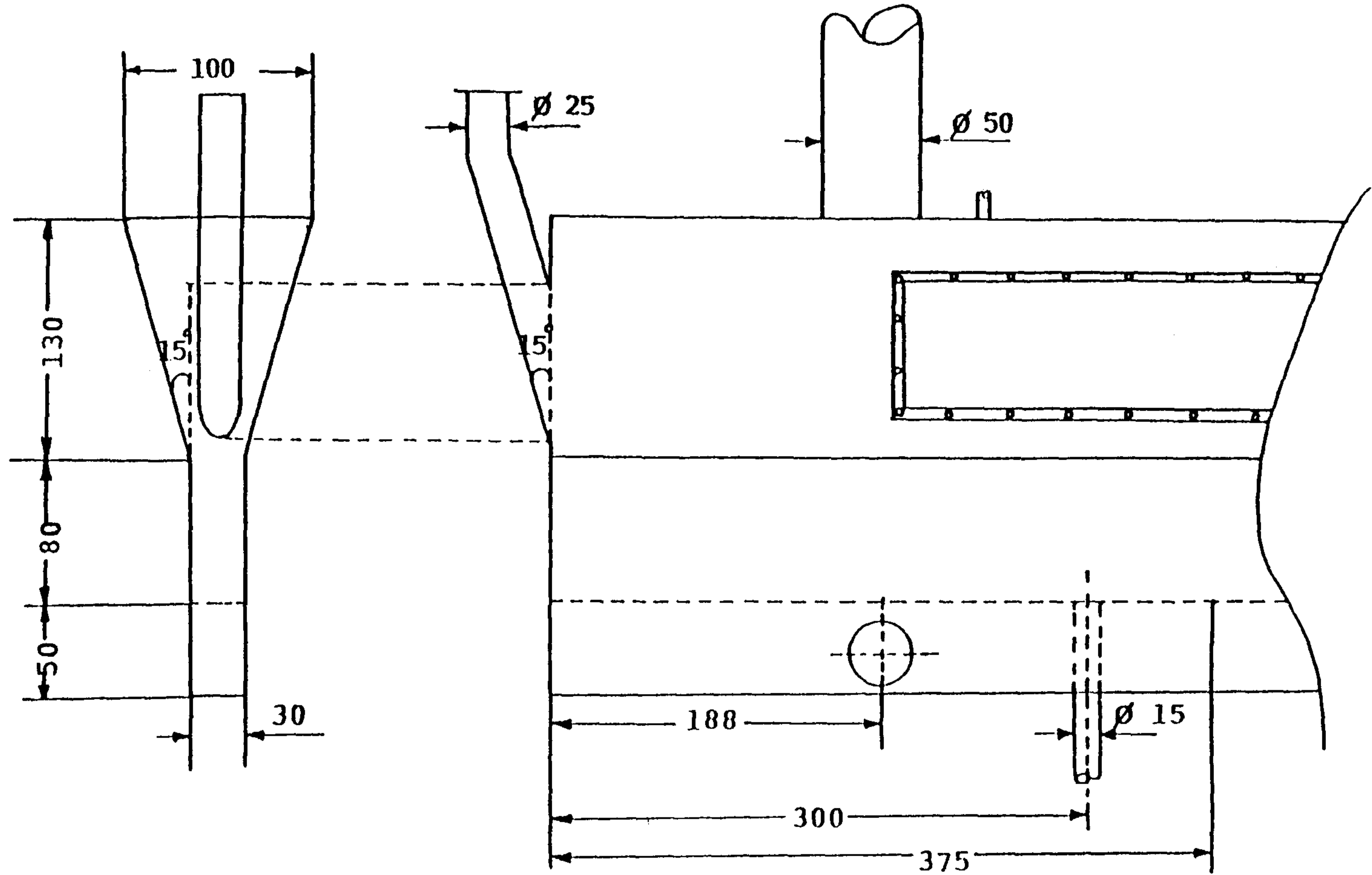
### 1. 시료 석탄의 물성 및 전처리

실험에 사용된 석탄은 인도네시아의 Roto 탄, 미국의 Wyodak 탄으로서, <표 5-1>에 공업분석치 및 원소분석치를 수록하였다. 두 종류의 석탄은 수분과 휘발분 함량이 매우 높으며, 아역청탄 또는 갈탄에 해당된다. Roto 탄의 경우는 회분이 1.21%이고, 질소 및 유황의 함량이 매우 낮다. 따라서 저온열분해를 통해 적절히 가공할 경우 그 활용성이 매우 좋으리라 판단된다.

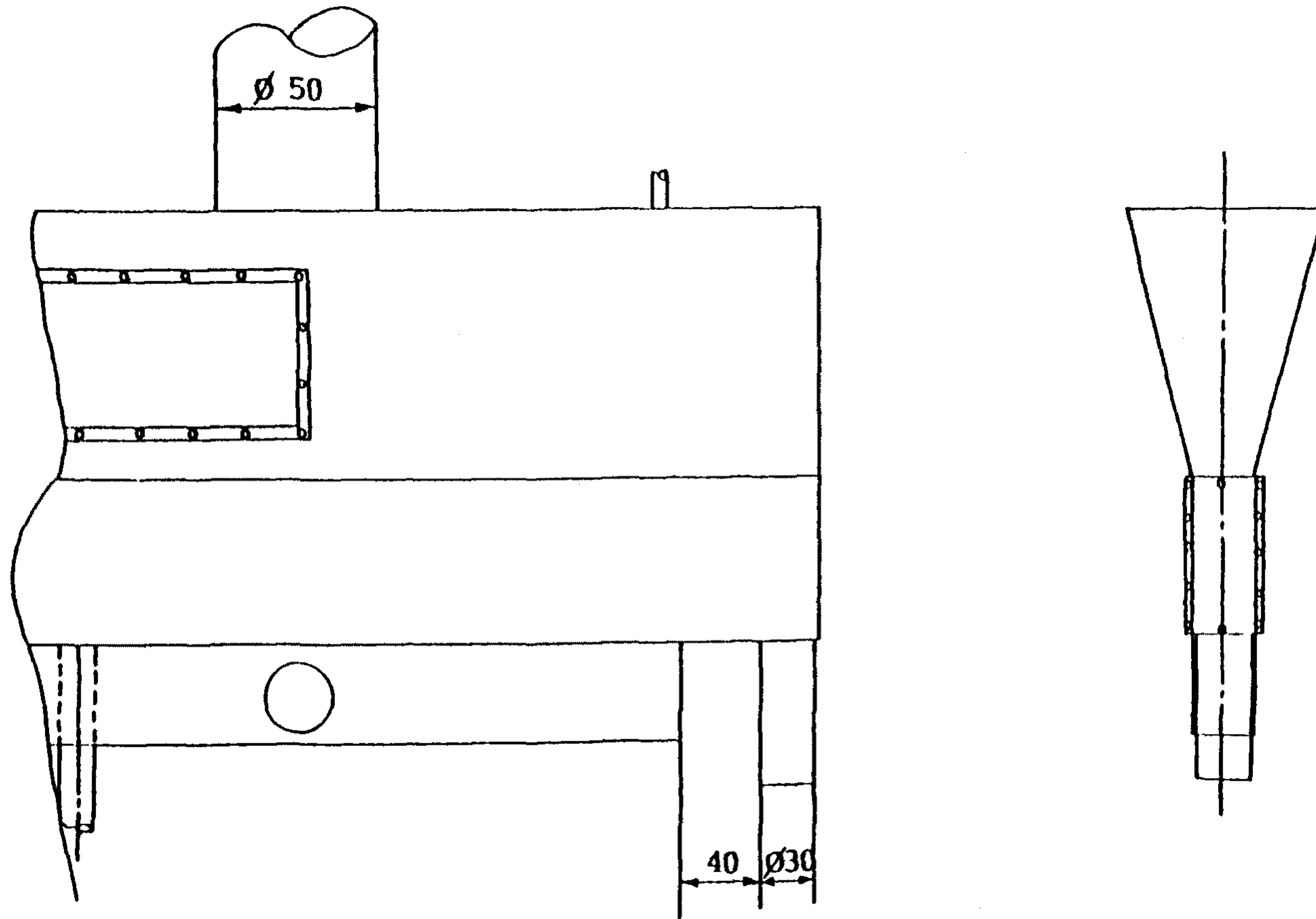
이들 석탄을 IFB 반응기용 시료로 사용하기 위하여 해머분쇄기로 분쇄하



[ 그림 5-5 ] IFB Reactor Dimensions



[그림 5-6] Details of Coal Feeding of IFB Reactor



[그림 5-7] Details of Char Discharge of IFB Reactor

고 스크린을 사용하여 500  $\mu\text{m}$  이하의 석탄만을 취하여 시료로 사용하였다.

〈표 5-1〉 시료 석탄의 물성 분석표

1) 공업 분석

성분	석탄종류	
	Roto 석탄	Wyodak 석탄
수분 (%)	13.45	25.50
휘발분 (%)	44.60	32.50
회분 (%)	1.21	4.70
고정탄소 (%)	40.84	37.30
계	100.0	100.0

2) 원소 분석

성분	석탄종류	
	Roto 석탄	Wyodak 석탄
탄소 (%)	65.60	70.90
수소 (%)	5.83	4.20
질소 (%)	0.0	0.90
유황 (%)	0.12	0.50
산소 (%)	27.24	17.10
회분 (%)	1.21	6.40
계	100.0	100.0

## 2. 건조 및 열분해 실험

앞에서 언급하였듯이 실험장치 공정의 변경에 따라 실험방법 자체도 변경되었다.

건조실험은 주로 [그림 5-2]의 공정 즉 유동층가스를 순환시키지 않고 질소가스를 공급하는 방식의 공정하에서 수행되었다. 처음에는 석탄 시료를 공급하지 않고 송풍기에 의해 외부공기를 가열하여 공급한다. 반응기 내부의 온도가 약  $320^{\circ}\text{C}$  이상 유지되면 송풍기를 정지시켜 외부공기의 공급을 중지하고 액화질소를 기화시켜 질소가스를 가열하여 공급한다. 약 10분후 석탄을 공급하면, 반응기 입구쪽 부터 서서히 온도가 낮아지며, 반응기 부위별 온도가 일정한 분포를 이룬다. 시스템 전체가 정상상태에 도달되었다고 판단되면 Char Collector 와 싸이클론에서 잡힌 분말석탄 탱크, 응축기 하부에 잡힌 액상 생성물을 모두 비우고, 그 시점부터 정상적인 데이터 측정에 들어간다. 측정항목은 유동층가스의 공급온도, 유량, 압력, 반응기 및 시스템 전반의 온도분포 그리고 반응기 하부의 시료채취구로부터의 시료채취를 실시하며, 액체생성물, Char, 분탄의 양을 측정한다. 응축 성분과 분진이 제거된 배출가스에 대하여 Micro-Mass Spectrometer 에 의해 그 조성 성분을 측정할 수 있도록 구성하였다.

열분해실험의 경우도 건조실험과 동일한 방법으로 실시되며, 단지 반응기 내 온도만 다르다. [그림 5-1]의 공정하에서 실험방법은 다음과 같다. 반응기 시스템 내부에 질소가스를 공급하면서 송풍기에 의해 순환시킨다. 이때 순환되는 가스중의 일부는 밖으로 배출시키며, 배출되는 가스중에 산소 농도를 측정하여 농도가 0.1% 이하가 되면 질소가스의 공급 및 배

출을 중단한다. 가열기를 작동시켜 온도가 충분히 올라가면 다시 석탄을 공급하기 시작한다. 전체 시스템이 정상 상태에 도달했을때 분진, 응축수, 오일, Char 등을 포집탱크로 부터 제거하고, 그 시점부터 데이터를 측정하기 시작한다. 전 시스템의 정상 상태는 반응기 및 공정의 각 부위별 온도가 일정한 수준에 머물러 있고, 순환되는 가스의 유량 및 압력이 일정한 수준을 유지하는 시점으로 보았다.

실험이 시작되면 약 15분 간격으로 부위별 온도, 압력을 측정하고 반응기 및 각 포집탱크에서 부위별로 시료를 채취하며, 각 포집탱크는 적당한 시간 간격으로 교체하며, 포집된 분진, 응축수, 오일, Char 등은 실험이 끝날때 까지 총 누적량을 측정한다. 또한 공기내에 순환되는 유동층가스의 유량을 측정하며, Mass Spectrometer에 의해 그 조성을 분석한다.

### 3. 생성가스의 성분 분석

건조 및 열분해 과정에서 발생된 비응축성 가스의 조성을 분석하는데는 Mass Spectrometer (VG Quadrupoles Limited사, 모델명 Micromass PC 200D)를 사용하였다.

반응기에서 배출되는 가스는 싸이클론, 응축기 및 여과장치를 거치면서 정제되며, 일부가 측정장치로 흡입되어 성분분석이 이루어진다. 여기서는  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  등의 12가지 성분을 측정하였다.

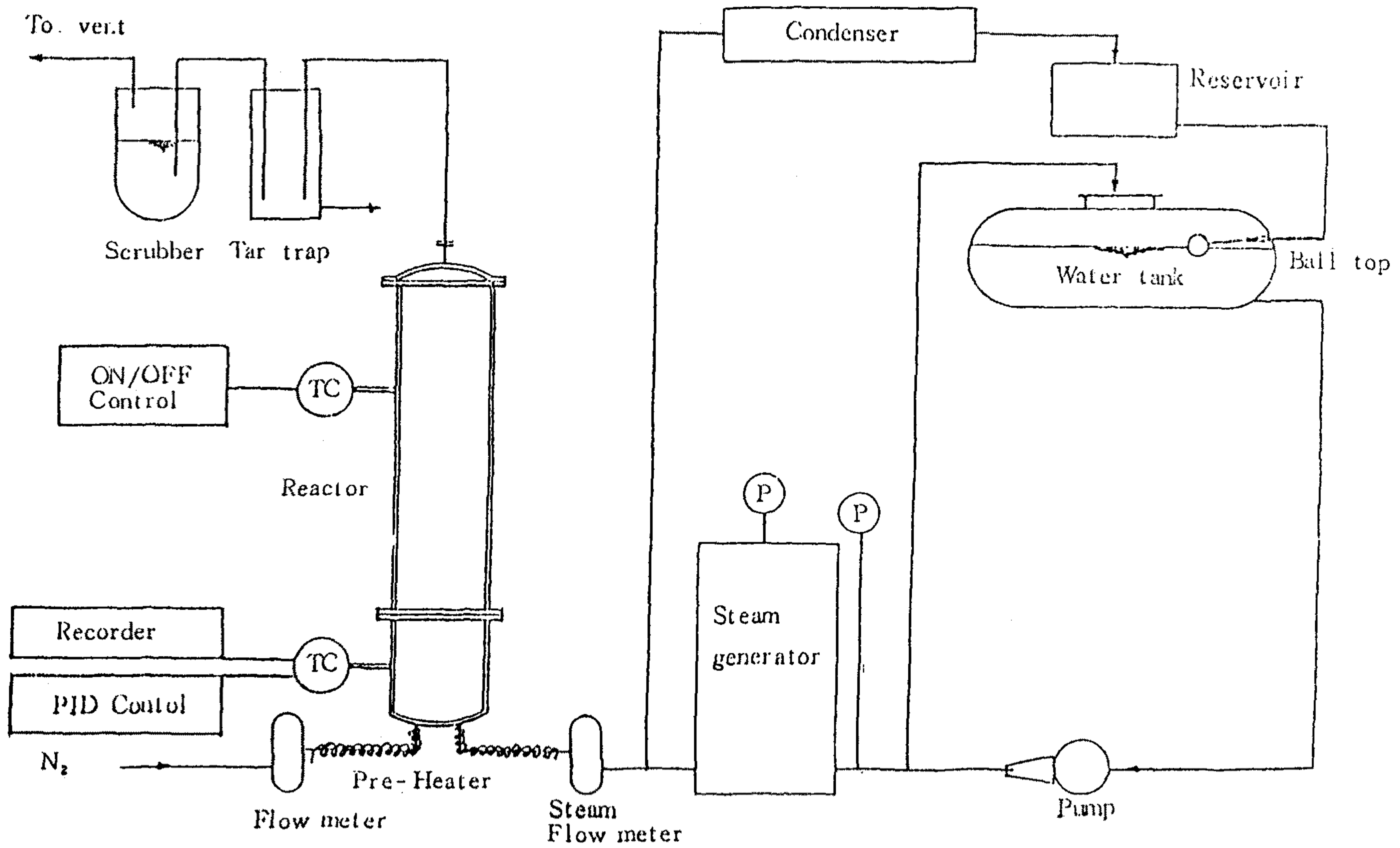


### 제 3 절 생성물 활용실험

#### 1. Char 를 이용한 활성탄 제조 실험

열분해 실험에서 얻어진 Char 를 이용하여 활성탄을 제조하기 위한 기초실험을 실시하였다. 여기서는 열분해실험에서 얻어진 Char 를 활성화시켜 활성탄을 만들고, 제조된 활성탄에 대해 가장 기본적인 물성인 세공도와 세공분포 등을 측정하여 활성탄으로 사용할 수 있는가에 대해 실시하였다.

[그림 5-8]은 회분식 활성화 실험장치의 공정도이다. 반응기는 충전층 형식을 택하였으며 질소와 steam을 반응기 하부에서 주입하여 입자주위의 흐름분포가 일정하게 하였으며 입상의 석탄입자가 충분히 반응할 수 있도록 하였다. 반응기의 재질은 스테인레스 스틸 (SUS 304)을 사용하였으며, 반응기의 내경은 150 mm, 높이는 1100 mm로 하였다. 활성화 공정은 일정한 승온속도 및 온도조절을 필요로 하기 때문에 비례적분식 제어기 (REX P-100)를 사용하였으며 고온을 유지하기 위하여 주 가열부는 세라믹으로 절연된 칸탈 전열선을 사용하였고, 또한 열전대는 Chromel-Alumel 유형 (C-A) 쌍심을 사용하여 하나는 PID 조절기에, 다른 하나는 기록계에 연결하여 PID 조절기에 나타나는 온도 변화를 기록하였다. 탄화과정중에 입자주위의 온도분포를 일정하게 유지하기 위해서는 질소나 이산화탄소와 같이 시료에 대하여 불활성인 가스를 유입하여야 한다. 본 실험에서는 질소를 사용하였는데 탄화온도 범위인 700°C 이내에서는 불활성을 갖게 되기 때문이다. 탄화과정에 앞서 반응기 내부에 잔존하는 산소를 제거하기 위해 먼저 500 cc/min 정도로 30분 동안 질소를 주입한 후 20~30cc/min



[ 그림 5-8 ] 활성탄의 제조장치도

정도로 주입하면서 탄화를 실시하게 된다. 반응기내로 유입되는 질소나 수증기를 예열하기 위해서 1/2" 파이프식 예비가열기를 부착하였으며 질소의 경우 200°C로 수증기의 경우 250°C로 유지하였다.

반응기의 하부에는 불활성 충전물을 넣어서 반응기에 들어오는 질소나 수증기가 충분히 혼합되어 시료대 (Sample holder)내에 충전된 시료의 활성화 조건이 동일하도록 하였다. 또한 반응기의 상부는 밴드히터를 사용하여 450°C로 가열하였는데 이는 반응기 하부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위함이다. 밴드히터나 예열에 사용된 파이프히터는 DTC-200 on/off 조절기를 사용하였고, 열전대는 주 가열기와 동일한 C-A형을 사용하였다.

활성화공정에서 사용되는 수증기는 전기식 수증기 발생기 (hot shot 6Kw)에 의하여 공급되는데 수증기의 양은 수증기 유량계 (Flow cell JBH-3)를 사용하여 측정하였으며 유압펌프에 의하여 2kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 수증기 발생기에 유입하였다. 또한 반응기에 유입되는 수증기의 여분은 재순환하여 응축기로 응축한 다음 저장조에 유입하였다. 또한 반응기에서 소모되는 수증기는 수위조절용 저장조에 의하여 보충되도록 하였다.

Char의 활성화 과정은 다음과 같다. 일정량의 Char를 무게를 달아 반응기내에 장입하고, 질소가스를 반응기내에 주입하여 불활성가스 분위기를 유지해준다. 가열장치를 작동시켜 활성화 온도까지 승온 시킨후 질소가스의 공급차단과 동시에 수증기를 공급하면서 일정시간 동안 반응시킨다.

수증기의 공급량은 Char의 1g당 0.5g/min 정도이며, 활성화 온도는 900°C와 1000°C로 하였다. 활성화 시간은 30분~120분 범위에서 변화시켰다.

활성탄의 물성분석은 한국공업규격 KSM 1210, KSM 1802에 나타난 분말

성탄 시험방법과 입상활성탄 시험방법을 기준으로 한다. 물성측정은 건조감량, 입도, 경도, 충전밀도, 회분 등 5개 항목이며, 활성탄의 화학성분에 대한 규제는 pH, 염화물, 황산염, 철, 비소, 아연, 납, 카드뮴, 수은 등 9개 항목이다. 또한 활성탄의 흡착성능 시험은 요오드 흡착력, 메틸렌블루의 탈색력, 카라멜 탈색력 등으로 한다.

화학성분에 대한 규제치는 환경오염 규제기준을 따르는 것으로 조건과 환경에 따라 달라질 수 있는 사항에 속하므로 한국공업규격보다 공해공정시험법에 따라 변경되는 값이 될 것이다.

본 연구에서는 충전밀도, 비표면적 등 2가지 항목에 대하여 조사하였으며 건조감량은 제품의 물성측면보다 취급처리하는 측면에서 조절이 가능하기 때문에 생략하였다. 또한 활성탄의 흡착성능의 지표가 되는 비표면적을 측정하였는데 BET 흡착분석기 (Qunatachrome, Quantasorb)를 사용하였다. 이와 함께 세공크기에 따른 활성탄의 세공도 및 비표면적의 변화를 조사하기 위하여 수은 세공도 측정기 (Micromeritics 9300)를 사용하였다.

## **2. ChOWM의 제조실험**

열분해실험에서 생성된 Char는 500  $\mu\text{m}$  통과분의 시료를 사용했기 때문에 미분탄연소, COM 또는 CWM 등과 같이 석탄을 연소하는 경우의 석탄입도 보다는 훨씬 크다. 따라서 Char를 이용하여 ChOWM 연료를 제조하기 위해서는 분쇄공정을 거쳐 200 mesh 통과분의 80% 정도 되도록 해야한다.

분쇄된 Char와 열분해해서 얻어진 액체생성물 즉 물과 오일을 혼합하여 고속 교반하여 슬러리를 제조한다. 이때 오일의 점도를 낮추기 위해 약 60°C 이상으로 가열하여 사용하며 혼합된 물이 잘 분산되도록 유화제를 1%정도 첨가한다. 이때 사용된 유화제는 COM 연료의 제조에 사용되었던 Na-DBS(Dodecyl Benzene Sulfoate의 Na염)를 사용하였다.

제조된 ChOWM은 Brookfield 점도계에 의해 겉보기점도(apparent viscosity)를 측정하였다. 이때 일정한 온도로 유지해 주기 위해 물중탕을 이용하였다.

## 제 6 장 실험결과 및 고찰

### 제 1 절 시료용 석탄의 열분해 반응성

IFB반응기 모델식의 Simulation을 위해서는 석탄의 반응성 즉 Frequency factor와 Activation energy 그리고 반응온도와 평행휘발분 함량의 관계를 알아야 한다.

60 mesh 이하로 분쇄된 시료석탄(Roto탄)을 Ni-Al 도가니에 약 0.5g 정도를 정확히 무게를 단다. 일정온도로 유지된 노(furnace)에서 일정시간 가열하여 잔류휘발분 함량을 측정하며, 이와 같은 실험을 반응시간 3-15분, 반응온도 400~900℃ 범위에서 실시하였다. Roto탄의 반응온도 및 시간에 따른 잔류휘발분 함량 변화 데이터는 <표 6-1>에 정리하였다.

**<표 6-1> Volatile Content vs. Reaction Time for Roto Coal(Parameter: Temperature)**

Reaction Time(min.)	Temperature, °K					
	623	723	873	923	1023	1173
3	47.6	42.79	13.9	8.81	3.91	1.59
5	46.06	34.5	13.32	7.34	2.8	0.56
7	44.83	31.66	11.96	6.98	2.17	0.13
9	44.59	31.17	11.54	6.51	1.86	0.05
11	44.35	30.83	9.57	5.93	1.84	
13	44.06	28.3	8.98	5.86	1.37	

[그림 6-1]은 Roto 탄에 대하여 반응시간에 따른 휘발분 감소 경향을 각 온도별로 나타낸것으로서 휘발분 방출반응은 대략 3분 이내에 거의다 이루어지며 7분 이후에는 변화가 매우 작음을 알 수 있다. 따라서 반응시간과 평형휘발분 함량과의 관계는 반응시간이 9분과 11분인 경우의 데이터를 이용하였다.

[그림 6-2]는 온도에 따른 평형휘발분 함량의 변화를 보인 것으로서 저온열분해 영역인 623-923°K(350-650℃) 범위에서는 온도(°K)와 평형휘발분 함량간에 직선적 관계가 있음을 알 수 있으며, 그 관계식은 식 (23) 과 같다.

$$C_e (\text{wt. \%}) = 125.0 - 1.298 \times 10^{-1} T_f \dots\dots\dots (23)$$

$C_e$  : 평형휘발분 함량 (wt.%)

$T_f$  : 최고 반응온도 (°K)

[그림 6-3]은 <표 6-1>의 데이터를 이용하여 구한 Roto 탄의 열분해 반응상수에 대한 Arrhenius plot 를 보인것이며, 그로부터 반응온도 (°K) 와 반응상수간에 식 (24) 과 같은 관계를 얻었다.

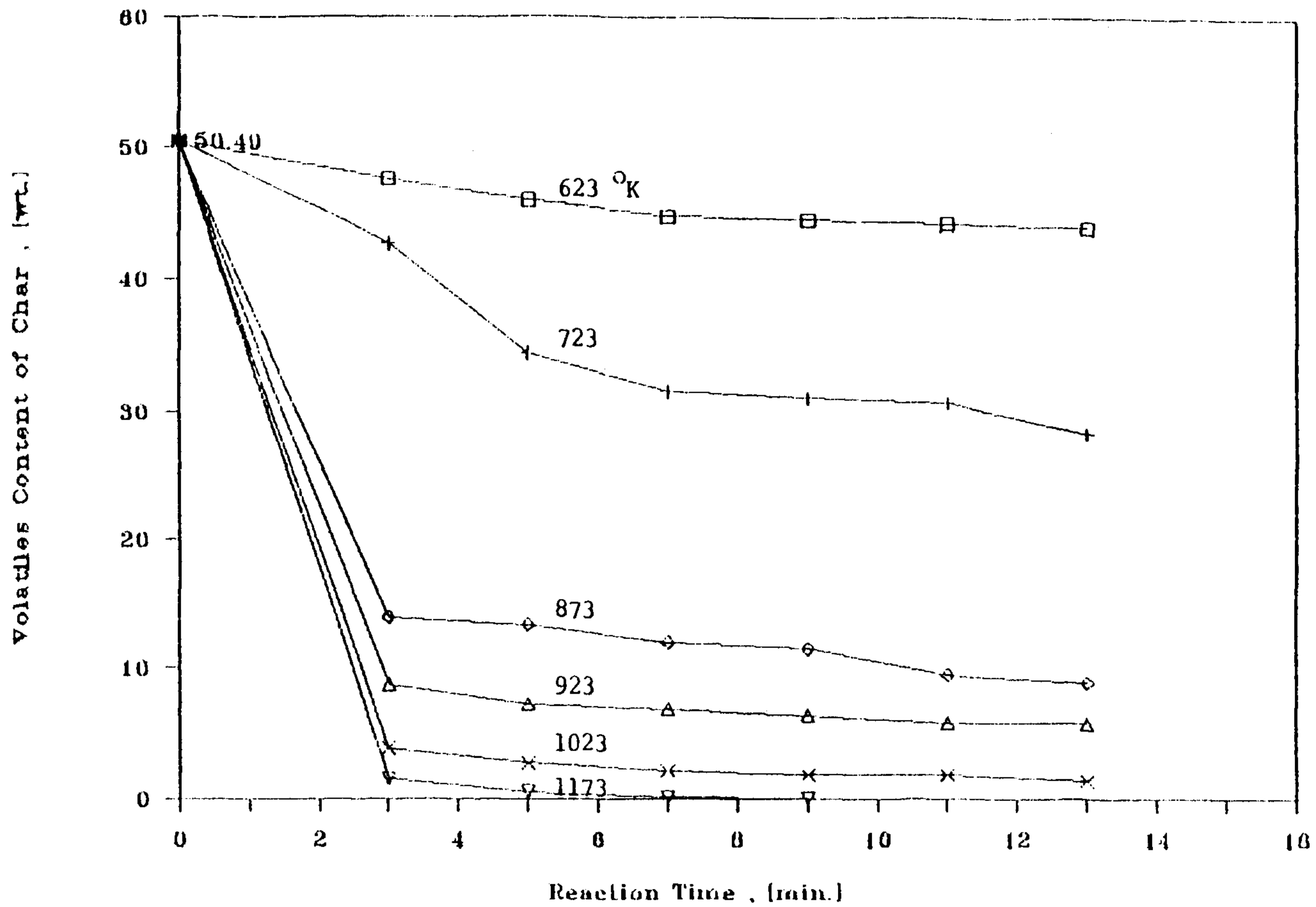
Roto 탄의 Frequency factor  $K_0 = 6.27 \text{ min}^{-1}$  이며, 활성화에너지 E는 3,889 cal/mol 이다.

$$K = K_0 \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (24)$$

$$, K_0 = 6.02 \text{ min}^{-1}$$

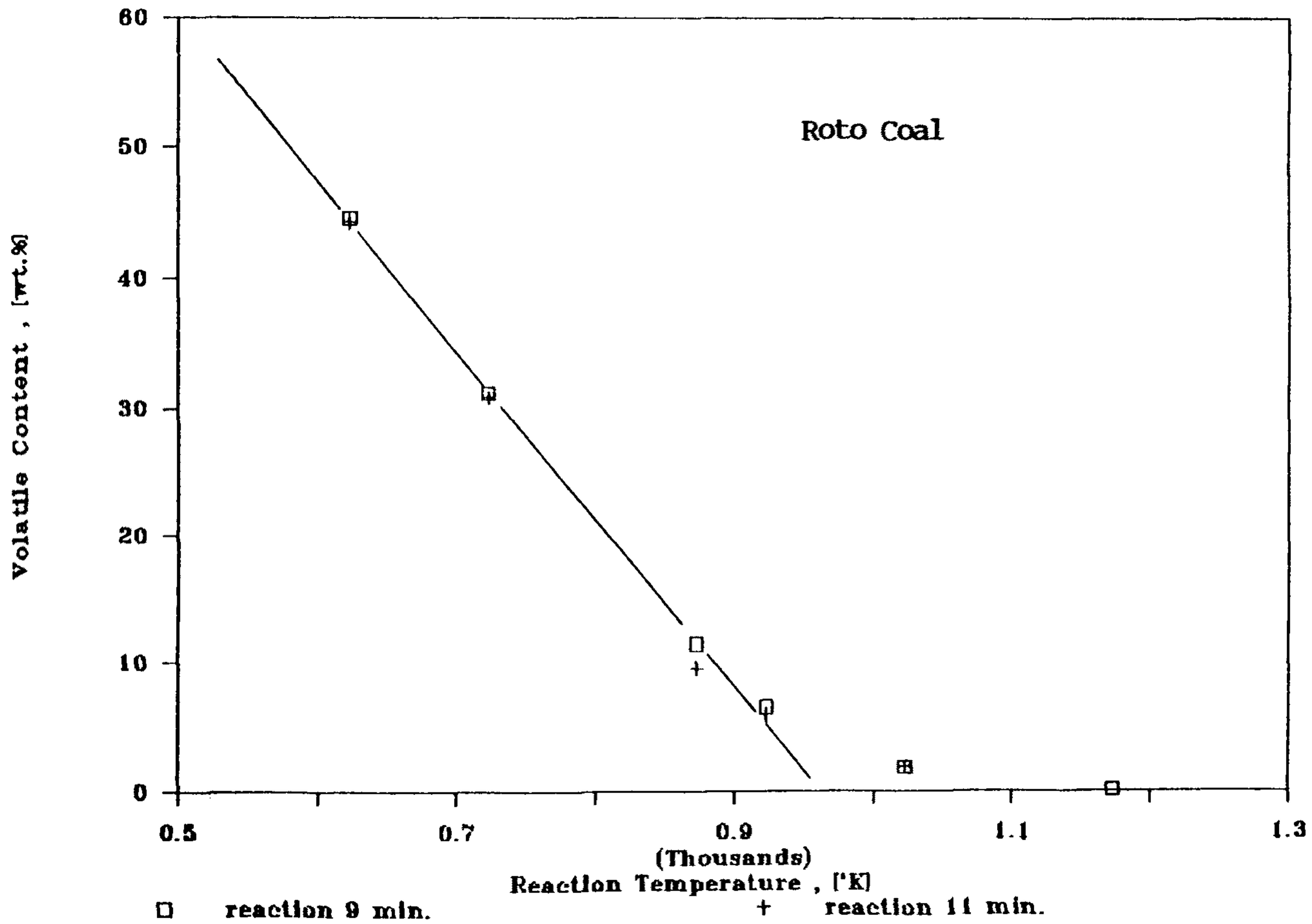
$$E = 3,889 \text{ cal/mol}$$

[그림 6-4]는 최종반응온도와 반응기 끝에서 채취된 Char 의 휘발분 함

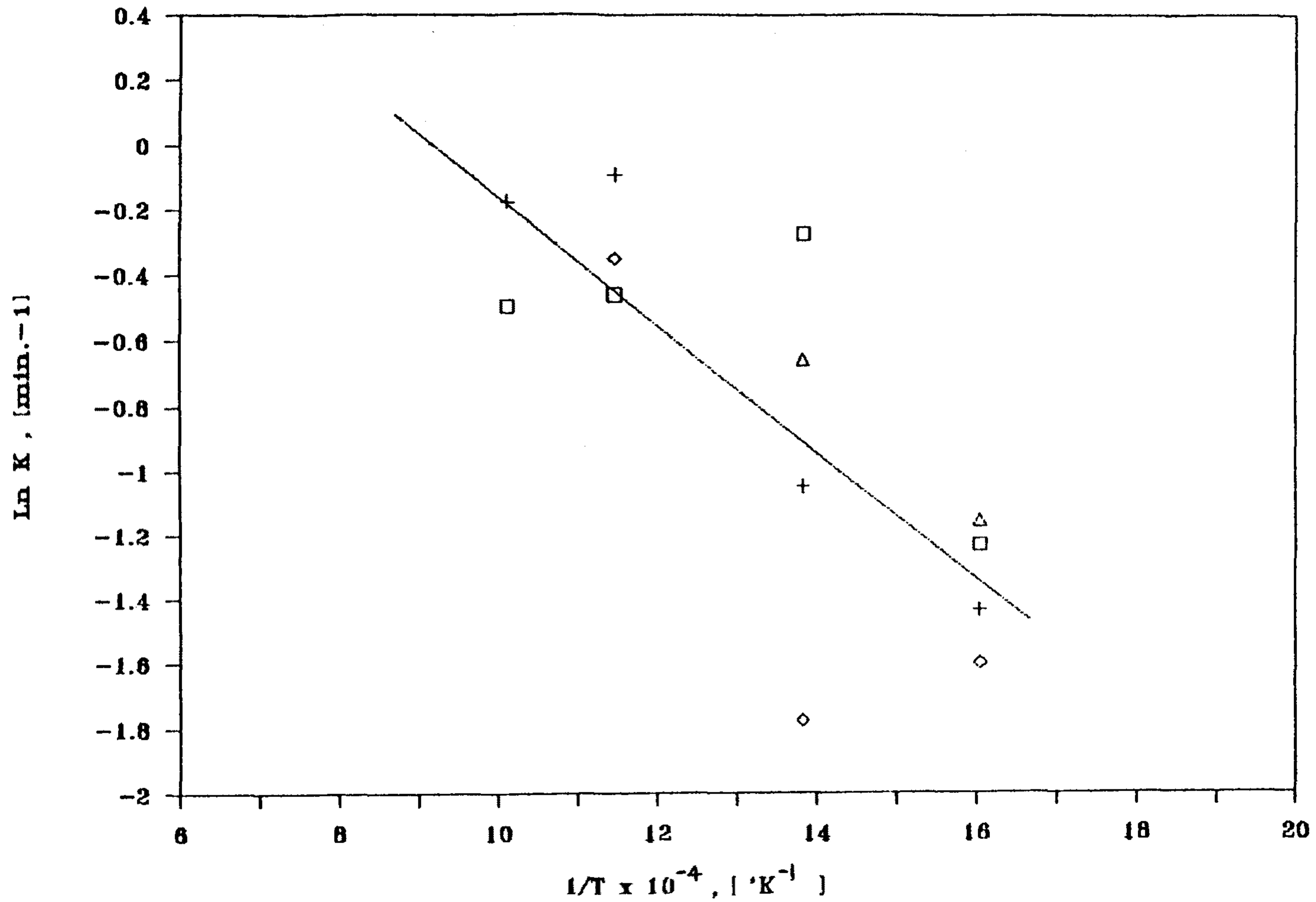


[ 그림 6-1 ] Variations of Volatiles Content of Coal According to Reaction Time with Different Temperature

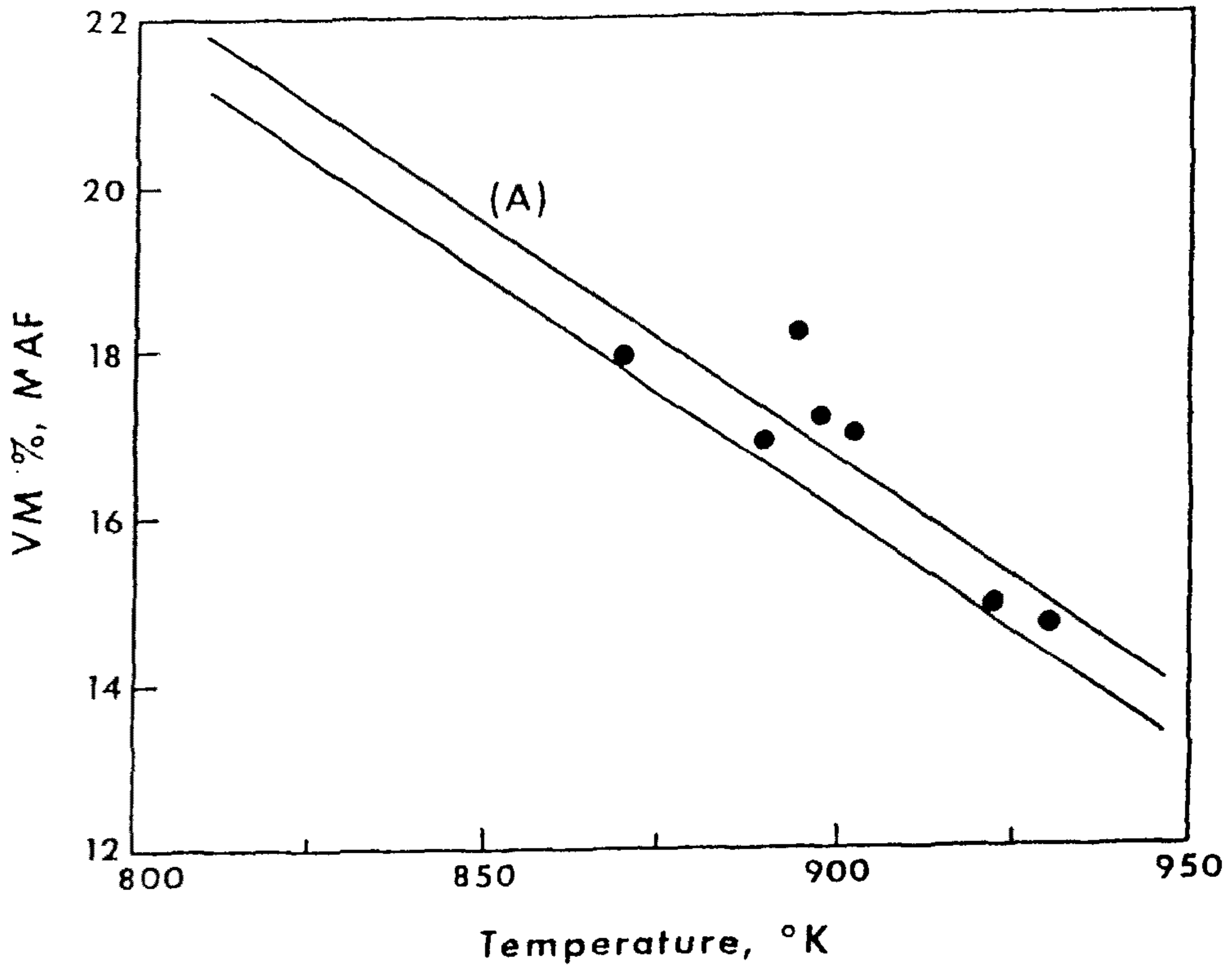




[ 그림 6-2 ] Temperature Dependence of the Equilibrium Volatile Content



[그림 6-3] Arrhenius Plot of Reaction Constant for Roto Coal



[ 그림 6-4 ] Effect of Final Reaction Temperature on Volatile Content of Char

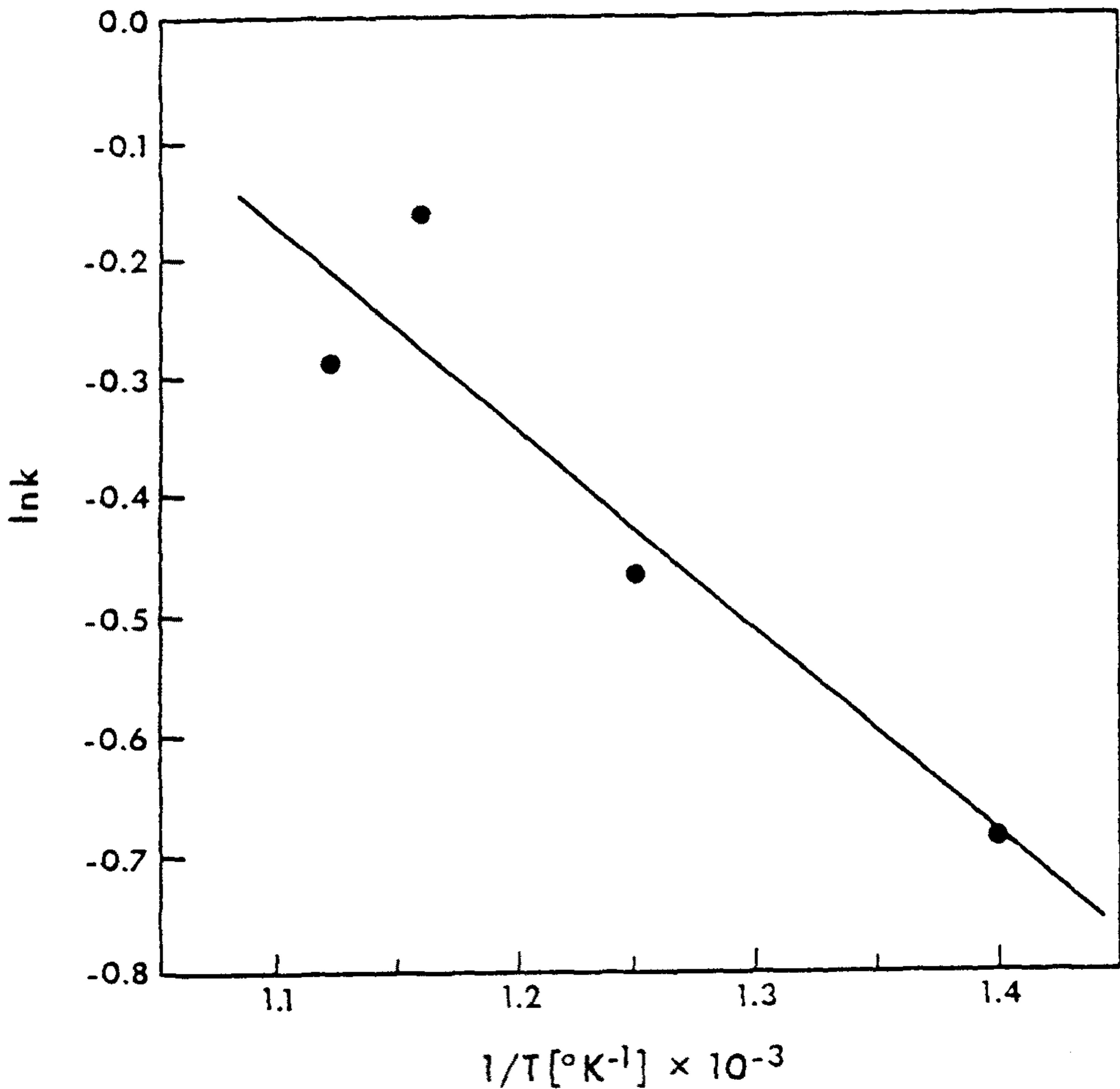
량의 관계를 나타낸것으로 최종 반응온도의 증가에 따라 휘발분 함량은 실험범위내에서 직선적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

각 데이터 점을 대표하는 직선은 (A)이지만 각 온도에서의 평형휘발분 함량은 반응시간이 제한된 경우보다는 더 낮기 때문에 조정이 필요하며, 구해진 평형휘발분 함량 대 반응온도의 관계식은 다음과 같다.

$$C_e = 67.3 - 5.1716 \times 10^{-2} T_f \dots\dots\dots (25)$$

,  $T_f$  : 최종(최고) 반응온도

실험 데이터중 가장 신뢰성이 높은 데이터를 식(4)에 적용하여 각 온도에 대한 반응상수를 구하고, Arrhenius 도표 [그림 6-5]를 그려 구한 활성화에너지 및 Frequency factor는 다음식과 같다.



[그림 6-5] Arrhenius Plot of the Overall Reaction Constant for Wyodak Coal

$$K = K_0 \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (26)$$

$$, K_0 : 5.49 \text{ min}^{-1}$$

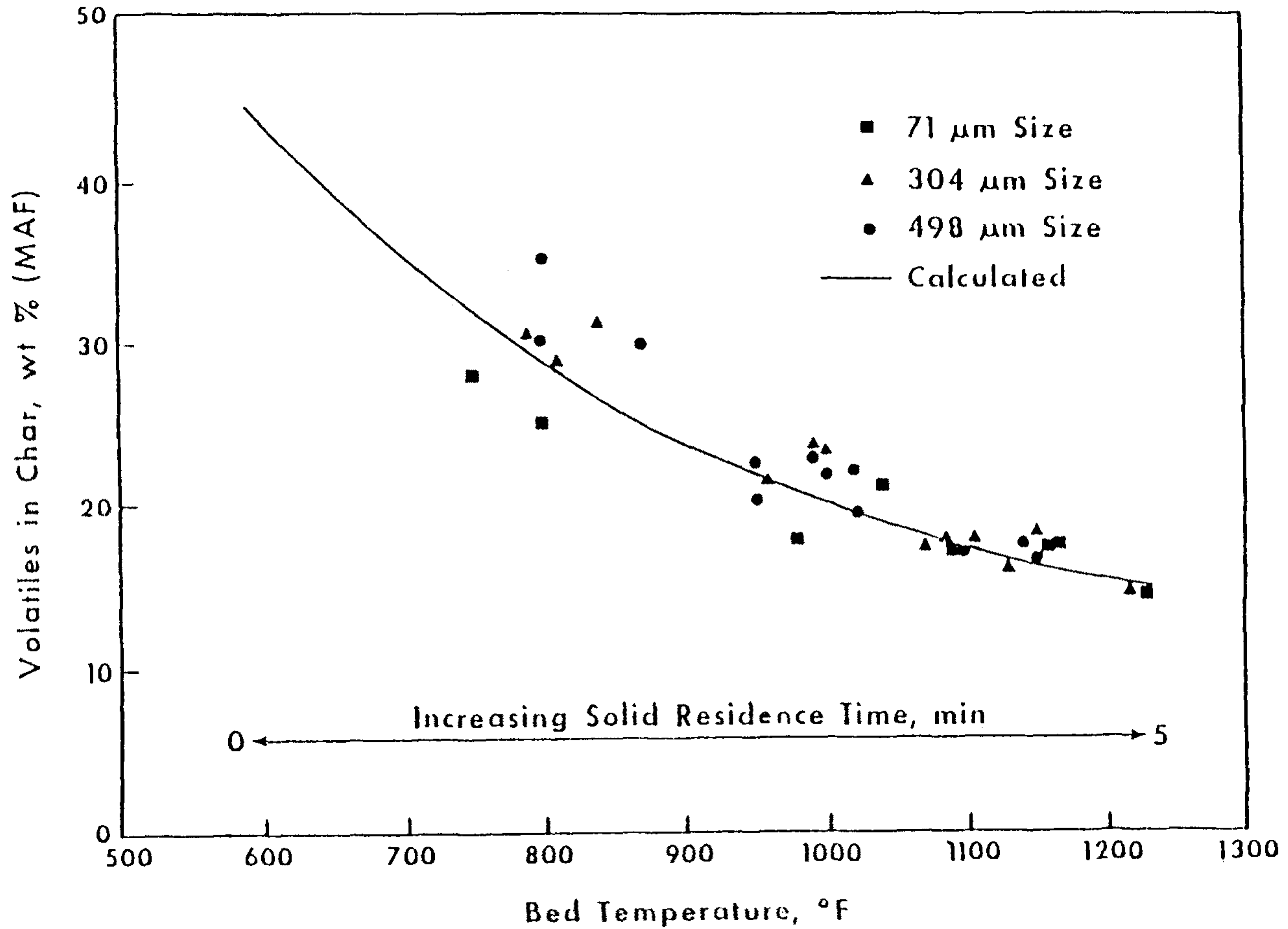
$$E : 3,394 \text{ cal/mol}$$

실험 데이터로 부터 구한 Wyodak 탄의 반응성 데이터를 시험해 보기 위해 식(4), (25), (26)을 이용하여 IFB 반응기의 길이에 따른 휘발분 함량의 변화를 구하고, <표 6-2>의 데이터와 비교하였다. 여기서 반응기내의 온도는 입구온도 574.8°K, 출구온도 935.9°K로 하였으며, 반응기의 길이에 따라 비례하여 증가하는 것으로 가정하였다.

[그림 6-6]은 반응기 내부의 온도가 석탄의 휘발분 방출속도에 미치는 영향을 보인 것이다. 실선이 계산결과이고 각 점들은 <표 6-2>의 실험값

**<표 6-2> The Volatile Contents of Chars Sampled at Each Zone of IFB Coal Pyrolysis Reactor**

TEST NO.	PARTICLE SIZE(μm)	BED TEMPERATURE, (K)				VOLATILES, wt. %			
		ZONE1	ZONE2	ZONE3	ZONE4	1	2	3	4
1	304	722.0	805.4	858.2	894.3	30.8	23.2	17.7	18.0
2	71	699.3	790.9	865.9	897.1	25.0	18.3	17.5	17.1
3	304	698.2	807.1	883.2	930.4	30.5	18.1	16.2	14.8
4	304	697.1	789.3	850.4	869.3	29.0	21.8	17.7	17.9
5	498	695.9	785.2	860.9	889.3	35.0	20.2	17.5	21.3
6	498	705.4	783.2	814.3	822.1	30.4	22.1	21.9	19.1
7	498	747.1	830.4	865.4	902.1	29.9	22.4	17.4	17.0
8	71	685.9	832.1	885.2	922.6	27.9	21.4	17.8	15.0
9	498	660.4	789.3	860.4	889.3	21.6	21.0	19.1	16.9
10	71	667.1	837.1	904.3	939.3	20.8	20.3	16.3	18.2
11	498	688.2	785.9	825.9	872.0	28.1	26.5	22.6	15.1



[ 그림 6-6 ] Effect of Temperatures on the Rate of Devolatilization of Wyodak Coal Comparing the Model and the Data

들이다. 각 점들이 다소 흩어져 있으나 이는 반응기내 위치별 온도, 각 위치에서의 온도, 입도 등의 조건이 일치하지 않기 때문이며 계산결과와 실험값이 비교적 잘 일치한다고 볼 수 있다.

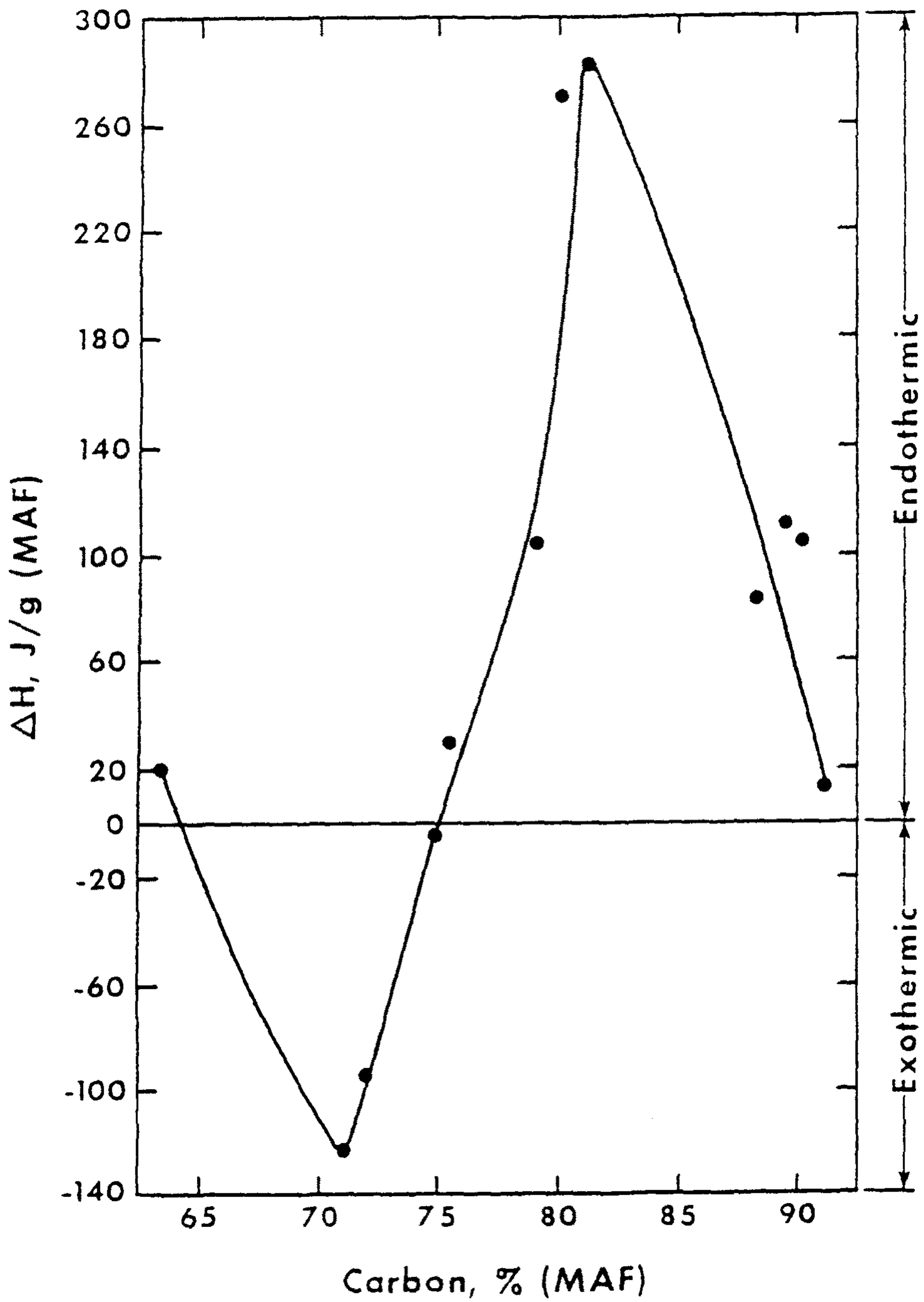
## 제 2 절 열분해 반응모델에 대한 모사

IFB 반응기내에서 Roto 탄의 열분해반응에 대한 Simulation을 실시하였으며, 석탄의 공급량, 석탄의 체류시간, 유동층가스의 유량 및 공급온도를 파라메타로 하였다. Simulation에 사용된 각 조건의 범위는 <표 6-3>에 정리하였다. 밑줄친 숫자는 다른 요소를 변화시키고, 해당요소를 일정한 값으로 유지했을때 사용된 값이다. 석탄과 가스의 비율은 일반적으로 사용되는 값을 사용하였다.

석탄의 반응열은 [그림 6-7]<sup>36)</sup>로 부터 구하였다.

<표 6-3> Roto 석탄에 대한 Simulation 조건

항 목	조 건
석탄유량 (g/min)	50, 65, <u>80</u> , 95, 110
가스순환유량 (g/min)	240, 320, <u>400</u> , 480, 560
가스공급온도 (℃)	400, 460, 520, <u>580</u> , 640
석탄체류시간 (min)	3, <u>5</u> , 7, 9, 11
석탄의 비열	0.35 cal/g. ℃
가스의 비열	0.37 cal/g. ℃
석탄의 반응열	52.4 cal/mol



[그림 6-7] Net Thermal Effects During Pyrolysis of Coals as a Function of Their Carbon Content<sup>36)</sup>



[그림 6-8]과 [그림 6-9]는 다른 요소들을 일정하게 하고 석탄의 공급량을 50g/min에서 110g/min까지 변화시켰을 때 반응기내에서의 온도 분포와 휘발분함량 변화를 보인 것이다.

반응기내의 온도는 석탄의 공급량이 많을수록 완만하게 상승함을 알 수 있으며, 석탄 공급량의 차이에 따른 온도차는 반응기의 앞 영역에서만 나타남을 알 수 있다. 반면에 석탄의 휘발분함량 변화는 반응기내 전 영역에서 석탄유량의 영향을 받고 있다.

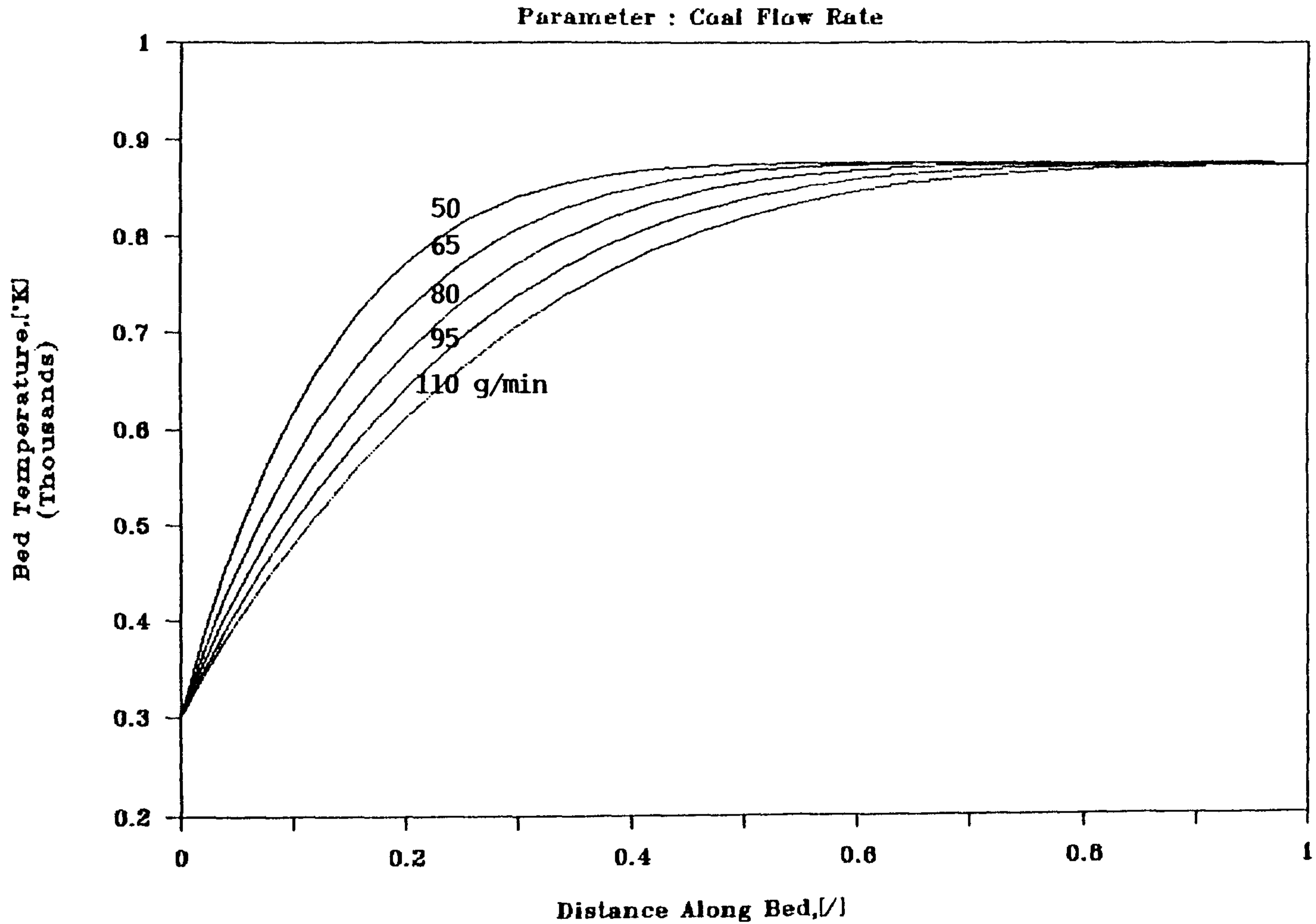
[그림 6-10]과 [그림 6-11]은 석탄의 체류시간 영향을 보인 것들이다.

[그림 6-10]의 반응기내 온도분포의 경우 체류시간의 영향을 매우 적게 받음을 알 수 있다. 그러나 반응기내 석탄의 휘발분 함량 변화는 체류시간의 영향이 매우 커서 최종 고체생성물인 Char의 휘발함량이 달라지고, 이는 생성물의 분포에도 영향을 줌을 예측할 수 있다. 또한 체류시간의 영향은 체류시간이 길어질수록 그 영향이 점차 줄어들음을 알 수 있다.

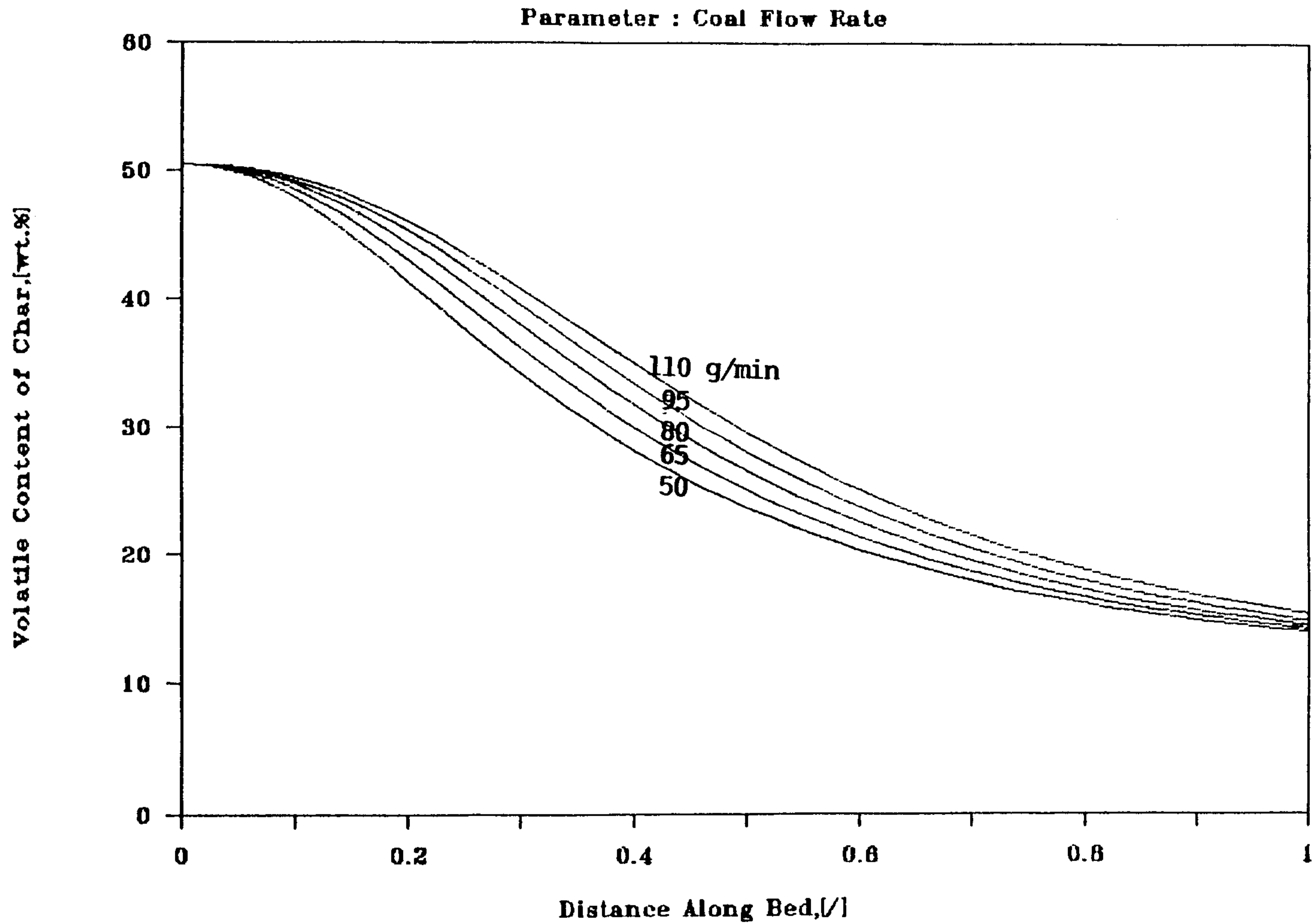
[그림 6-12]와 [그림 6-13]은 유동충가스의 유량을 파라메타로 한 경우의 반응기내 온도분포와 휘발분함량 분포를 보인 것이다. 가스의 유량은 240 g/min부터 560 g/min까지 변화시켰으며, 이때 석탄의 공급량이 80 g/min이므로 가스/석탄 중량 유량비는 3~7배 이다.

[그림 6-12]에서 보면 가스의 유량이 증가할수록 반응기 앞쪽에서 온도 상승이 빠르며, 또한 그 영향은 감소하고 있다. 반응기내 휘발분함량도 온도분포의 영향을 받아 가스의 유량이 많을수록 휘발분의 방출이 빨리 일어남을 알 수 있다. 그러나 가스유량 증가에 따라 가스유량 변화가 휘발분 방출에 미치는 영향은 감소하고 있다.

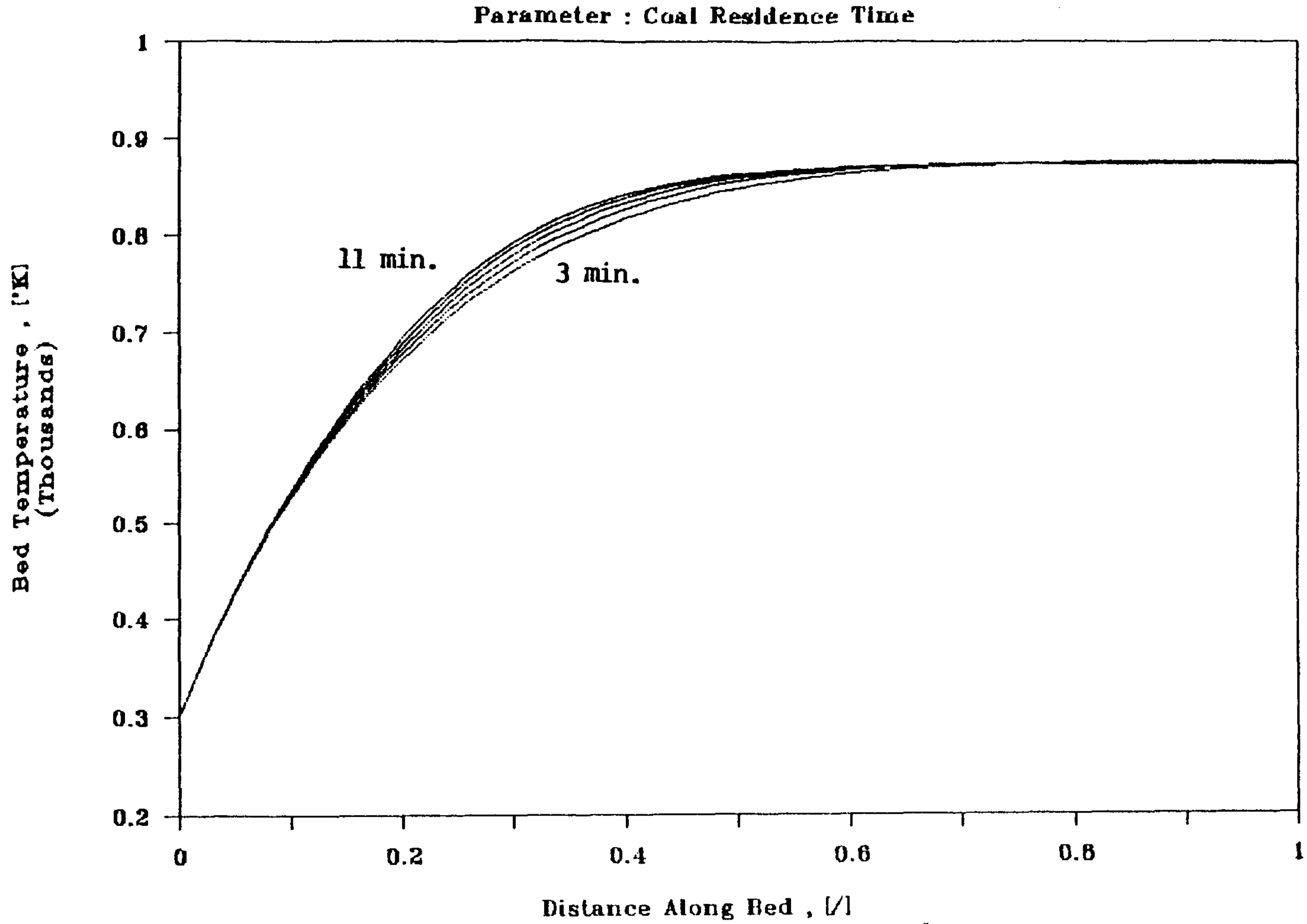
반응기내의 온도는 석탄의 열분해반응에 가장 큰 영향을 주는 요소이며,



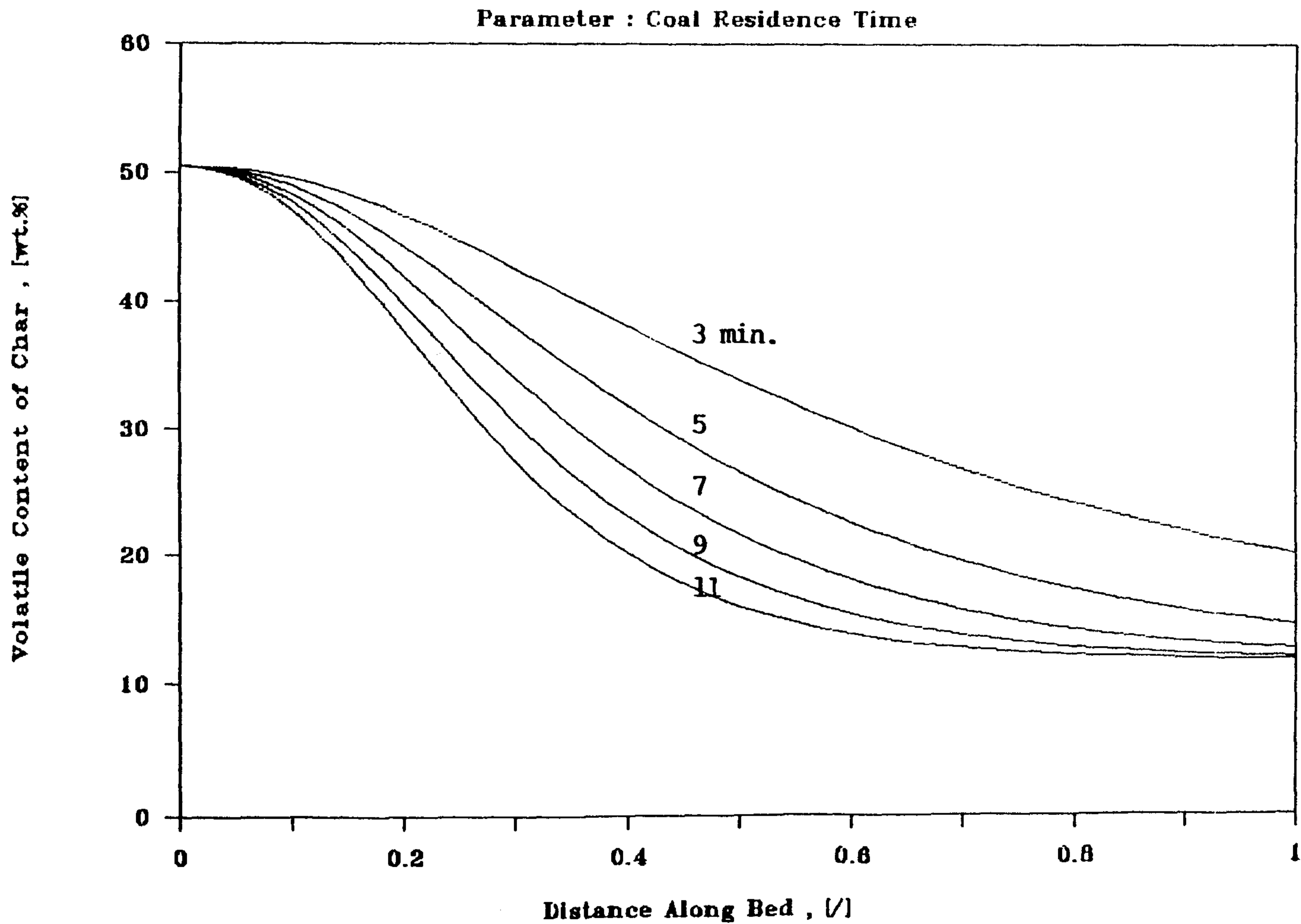
[ 그림 6-8 ] Bed Temperature vs. Bed Length



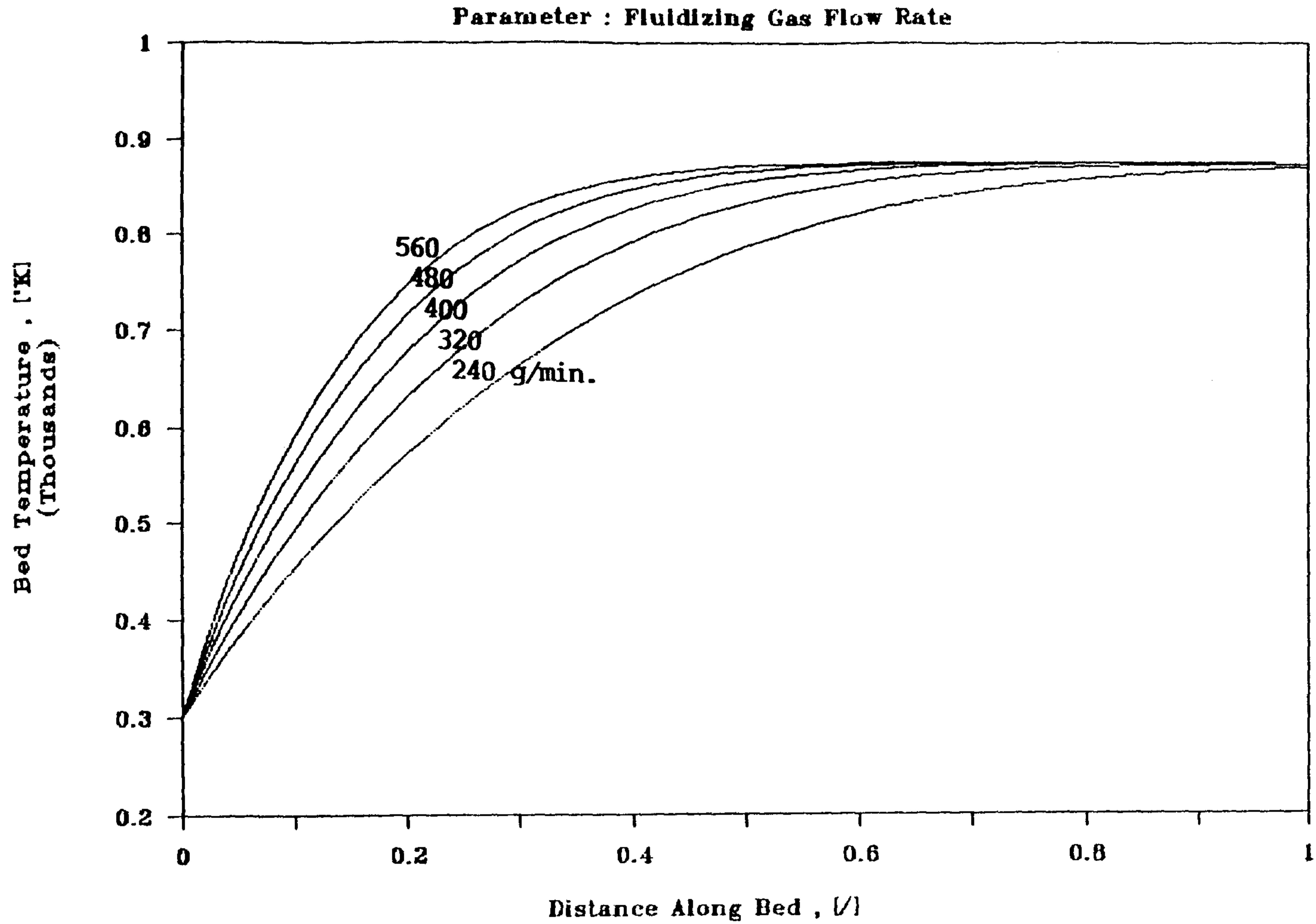
[그림 6-9] Volatile Content of Char vs. Bed Length



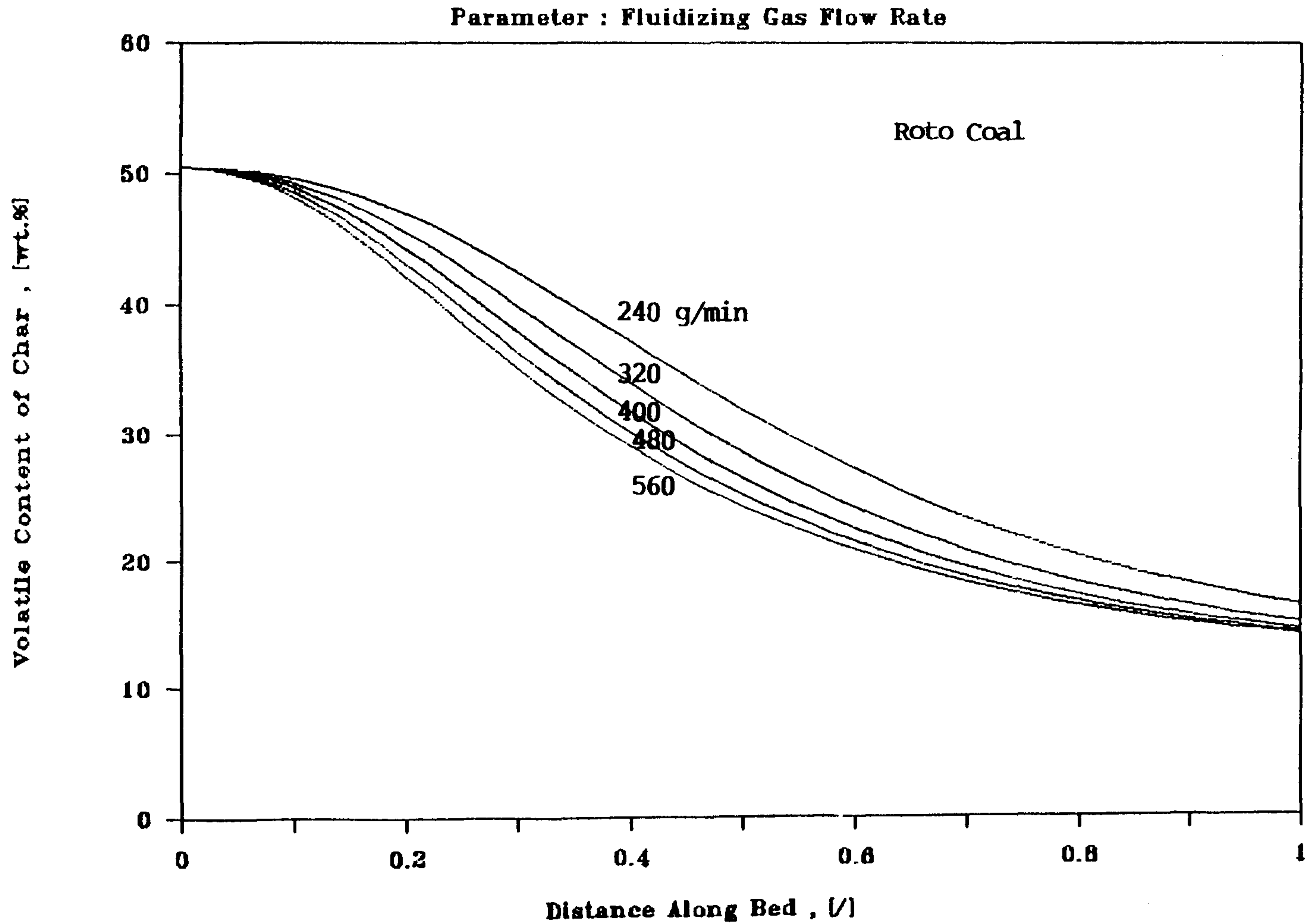
[ 그림 6-10 ] Bed Temperature vs. Bed Length



[그림 6-11] Volatile Content of Char vs. Bed Length



[ 그림 6-12 ] Bed Temperature vs. Bed Length



[ 그림 6-13 ] Volatile Content of Char vs. Bed Length

IFB 반응기의 경우 반응에 필요한 열은 단지 유동층가스에 의해서만 공급되므로 그 가스의 공급온도와 석탄의 열분해 정도와는 매우 밀접한 관계가 있다.

[그림 6-14]와 [그림 6-15]는 유동층가스의 온도가 반응기내의 온도분포 및 휘발분 함량분포에 미치는 영향을 보인 것이다.

가스의 온도는 저온열분해 범위인 400 °C부터 640 °C까지 변화시켰다.

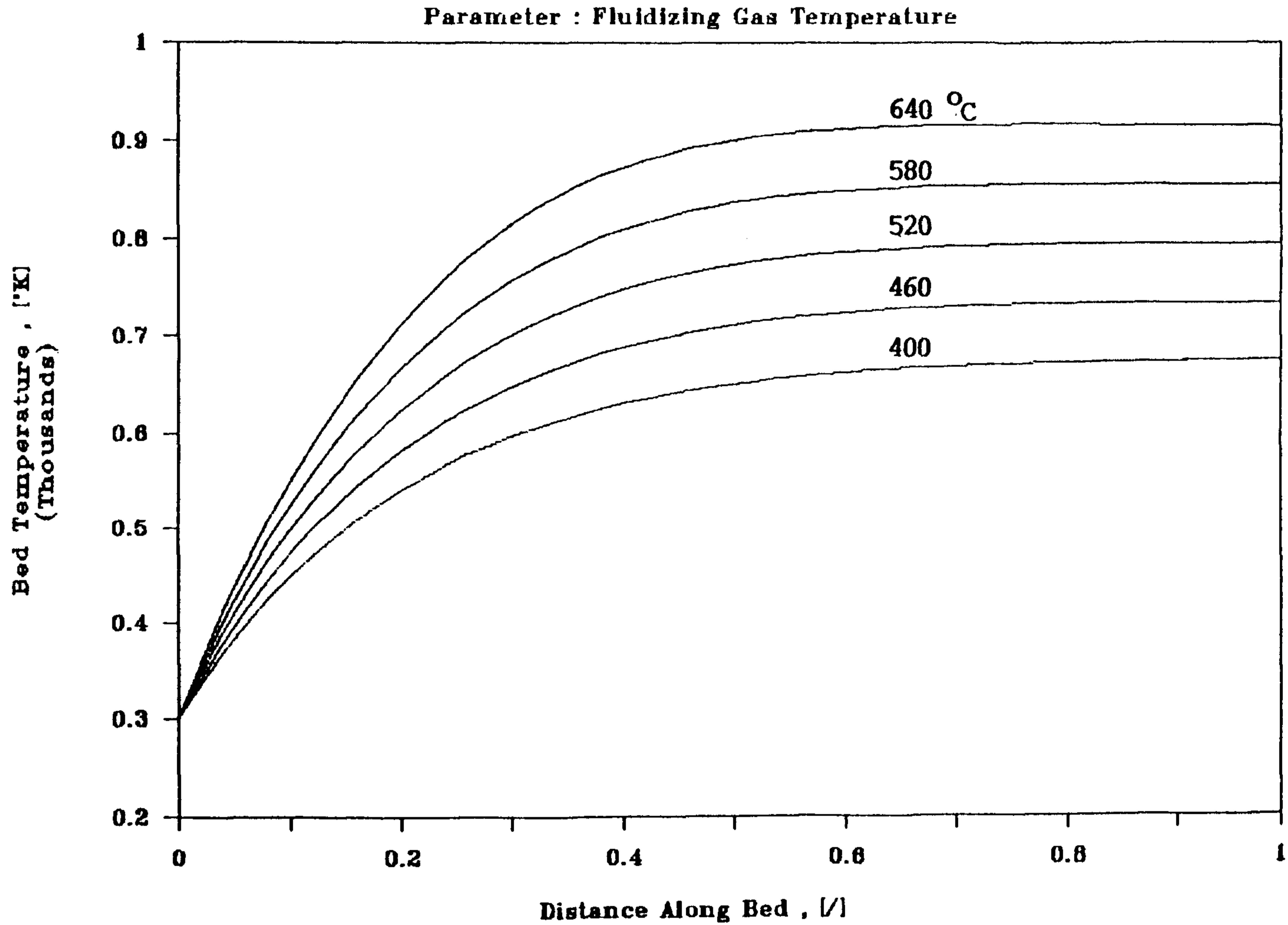
[그림 6-14]에서 가스의 온도에 의해 반응기내의 최고온도가 결정됨을 볼 수 있다. [그림 6-15]는 유동층가스의 온도가 다를 경우 휘발분함량 분포의 변화를 보인 것으로서 가스온도의 영향이 매우 큼은 물론, 최종 생성되는 Char의 휘발분함량에 절대적인 역할을 함을 알 수 있다. 또한 휘발분함량이 계속 감소되는 경향을 보이고 있는데 이는 체류시간의 증가로 Char의 물성을 다소 바꿀 수 있음을 의미한다.

모델식과 실험결과의 비교를 위하여 식(4), 식(21), Wyodak 석탄의 반응성 데이터 그리고 <표 6-2>의 반응온도 조건을 이용하여 반응기내에서 Char의 휘발분함량 변화 경향을 구하였으며, 각 실험결과와 비교하였다. Wyodak 석탄의 반응열은 Mahajan 등이 제시한 [그림 6-7]의 데이터를 이용하였다. Wyodak 석탄의 탄소함량은 74.8 wt. % (m.a.f)이며, 그에 해당하는 열분해 반응열은 -7.14 cal/g이다.

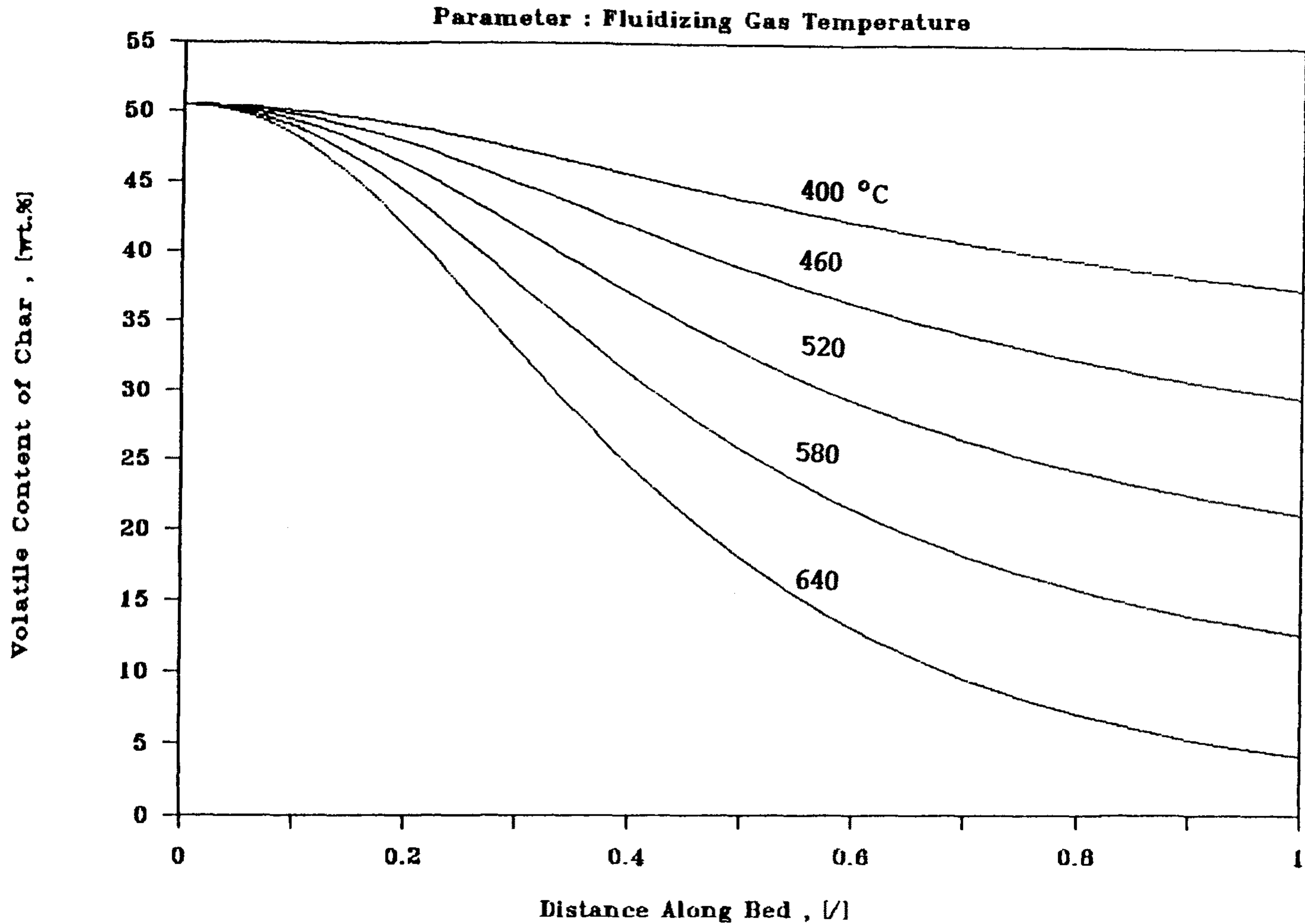
[그림 6-16]과 [그림 6-17]은 IFB 반응기내에서의 온도변화와 Char의 휘발분함량 변화에 대해 모델식에 의한 계산값과 실험값을 비교한 예들이다. 반응기내의 온도분포나 휘발분함량의 변화 경향의 모델값과 실험값이 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다.

<표 6-4>는 새로 설치된 5kg/hr IFB 열분해장치에서 Roto 탄을 이

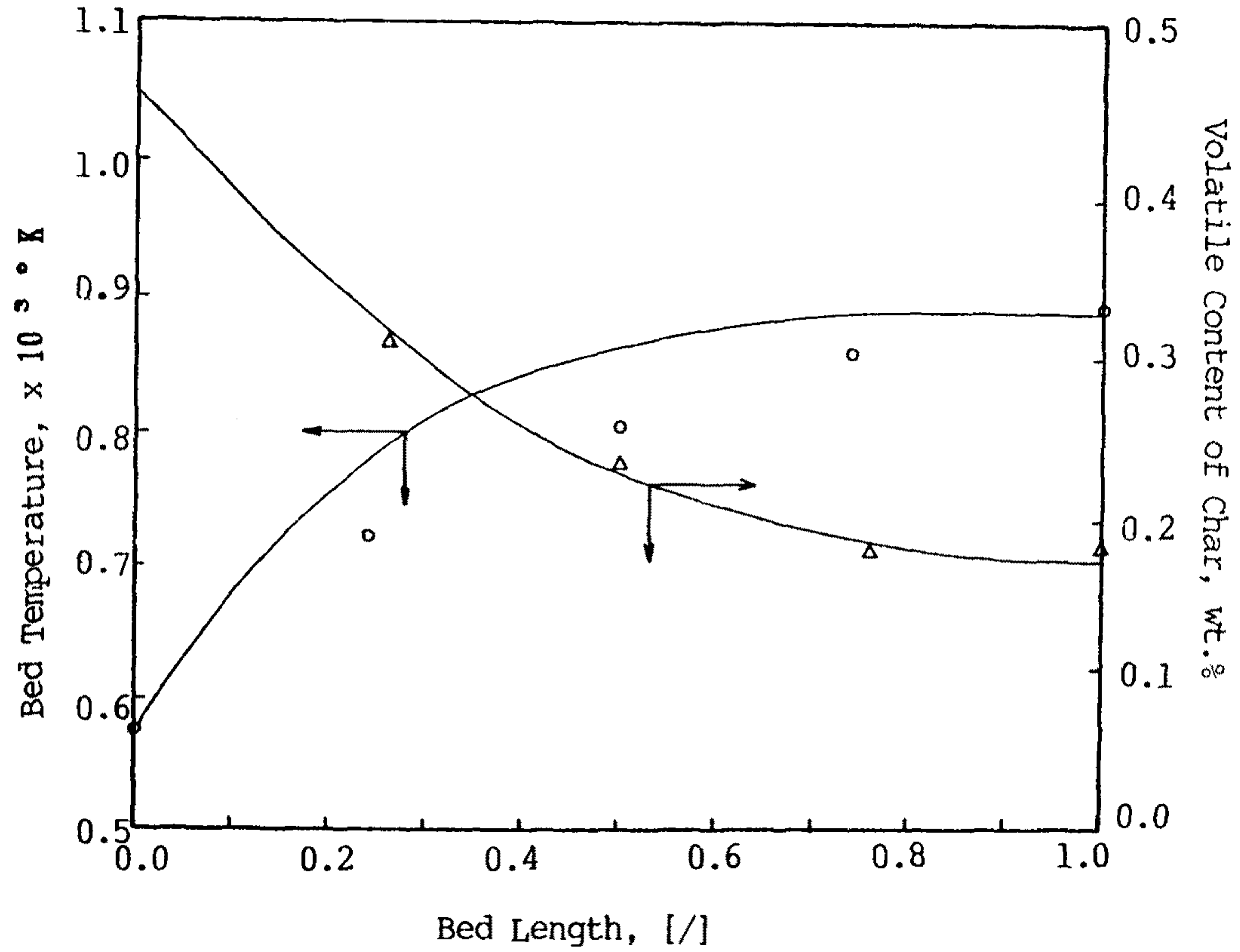




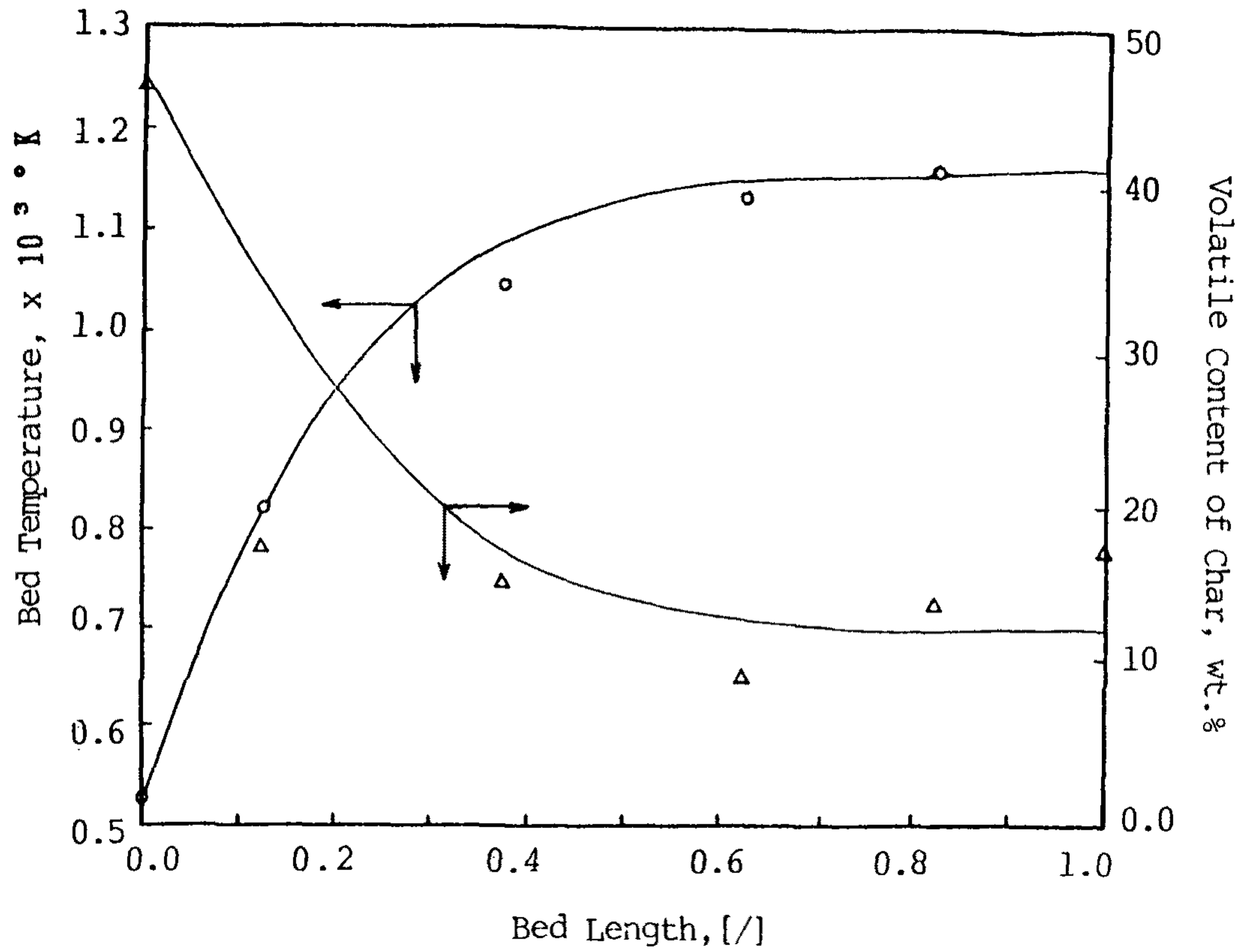
[그림 6-14] Bed Temperature vs. Bed Length



[ 그림 6-15 ] Volatile Content of Char vs. Bed Length



[ 그림 6-16 ] Variation of Bed Temperature and Volatile Content of Char Comparing Model and Datal for Wyodak Coal



[ 그림 6-17 ] Variation of Bed Temperature and Volatile Content of Char Comparing Model and Date2 for Wyodak Coal

〈표 6-4〉 Roto 석탄에 대한 실험 조건

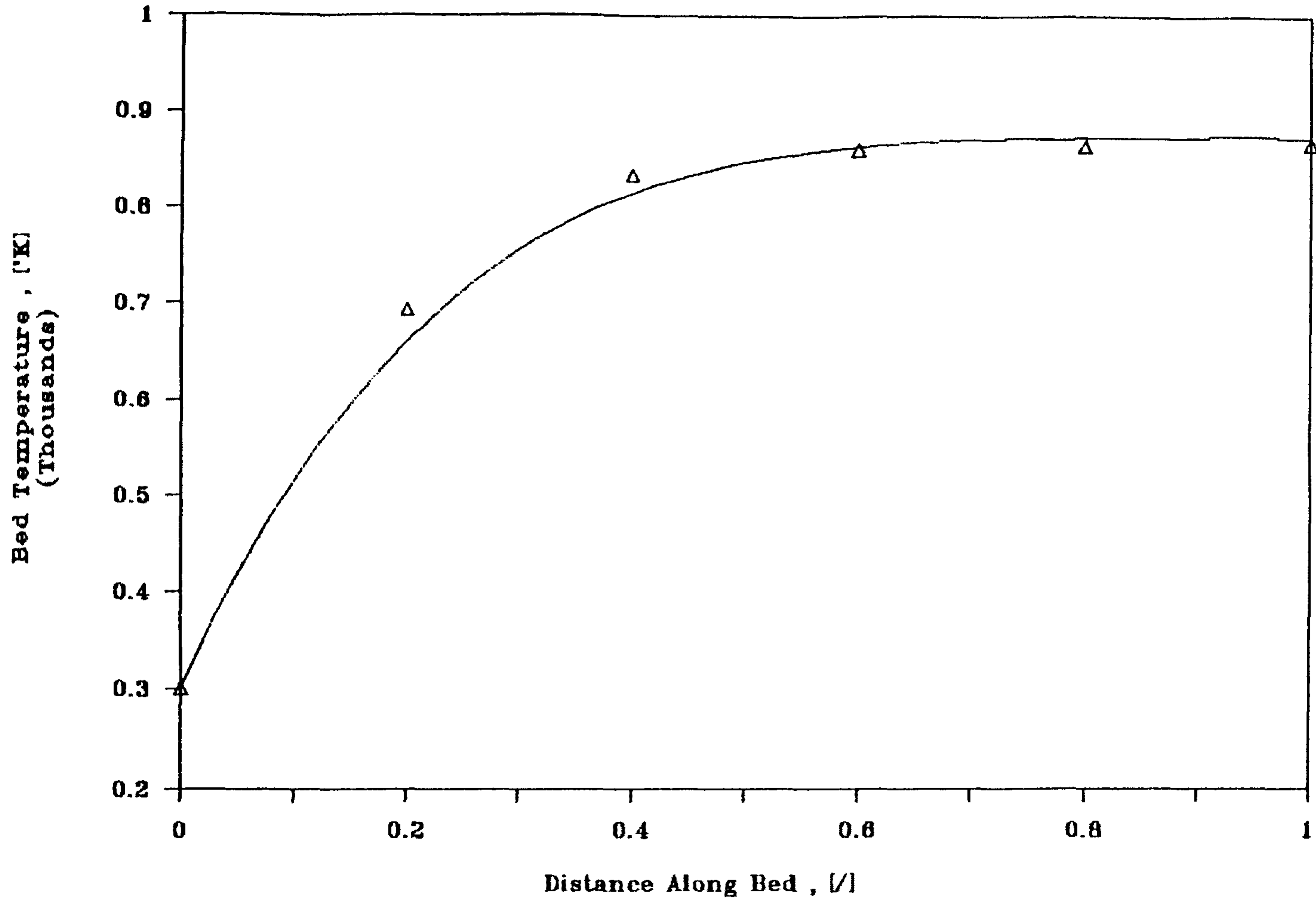
조 건	Test	No. 1	No. 2
석탄 공급량 (g/min)		83.3	83.3
유동층 가스유량 (g/min)		381.3	254.2
석탄 공급 온도 (°C)		27	27
가스 공급 온도 (°C)		600	550
평균 체류시간 (min) (추정치)		5	7
석탄 종류		Roto 탄	Roto 탄
입 도 ( $\mu\text{m}$ )		300	300

용하여 실시한 실험의 운전조건을 보인 것이다. 여기서는 반응기내의 온도 분포와 반응기의 위치별로 채취한 석탄의 휘발분함량의 변화를 모델식에 의한 계산값과 비교하였다.

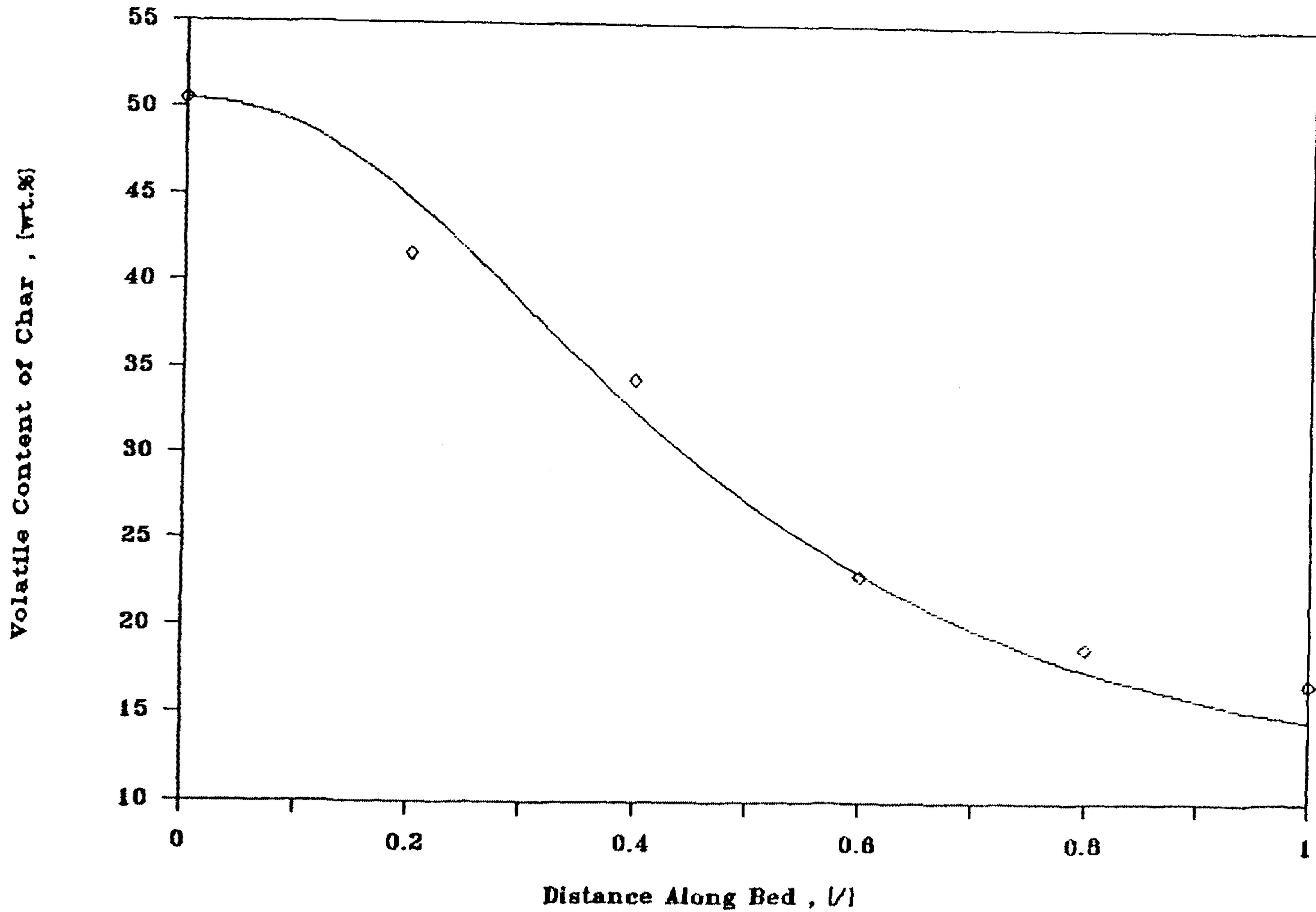
[그림 6-18]과 [그림 6-19]는 IFB 반응기내 온도분포와 휘발분함량 분포를 보인 것으로서 모델식에 의한 계산값과 1차 실험 데이터를 비교한 것이다. 이때 석탄 공급량은 83.3 g/min, 가스/석탄 중량비는 4.6, 가스의 공급온도는 600 °C이다. 반응기내 온도분포와 휘발분함량 분포의 경우 모두 모델값과 실험값이 매우 잘 일치하고 있다.

[그림 6-20]과 [그림 6-21]은 유동층가스/석탄의 중량비가 3.05이고, 가스의 온도가 550 °C인 경우로 온도분포는 잘 일치하고 있으나 [그림 6-21]의 휘발분 분포는 상당한 차이를 보이고 있다.

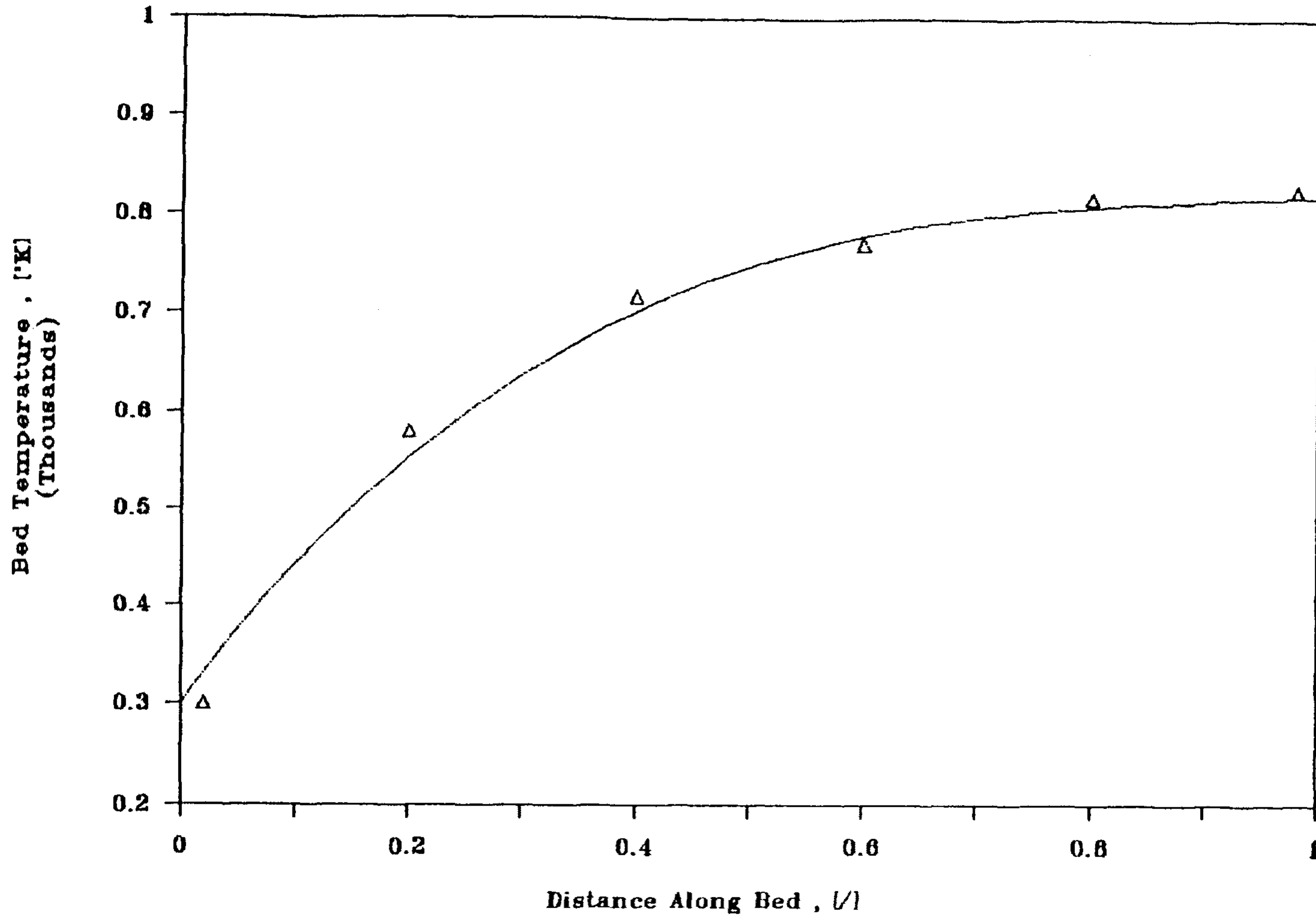
이는 가스/석탄의 비가 매우 작기 때문에 추정된 체류시간보다 실제 체류시간이 더 길었기 때문으로 본다. 온도분포가 실험값과 모델값이 큰



[ 그림 6-18 ] Variation of Bed Temperature Comparing Model and Data from the Test of 5kg/hr Unit

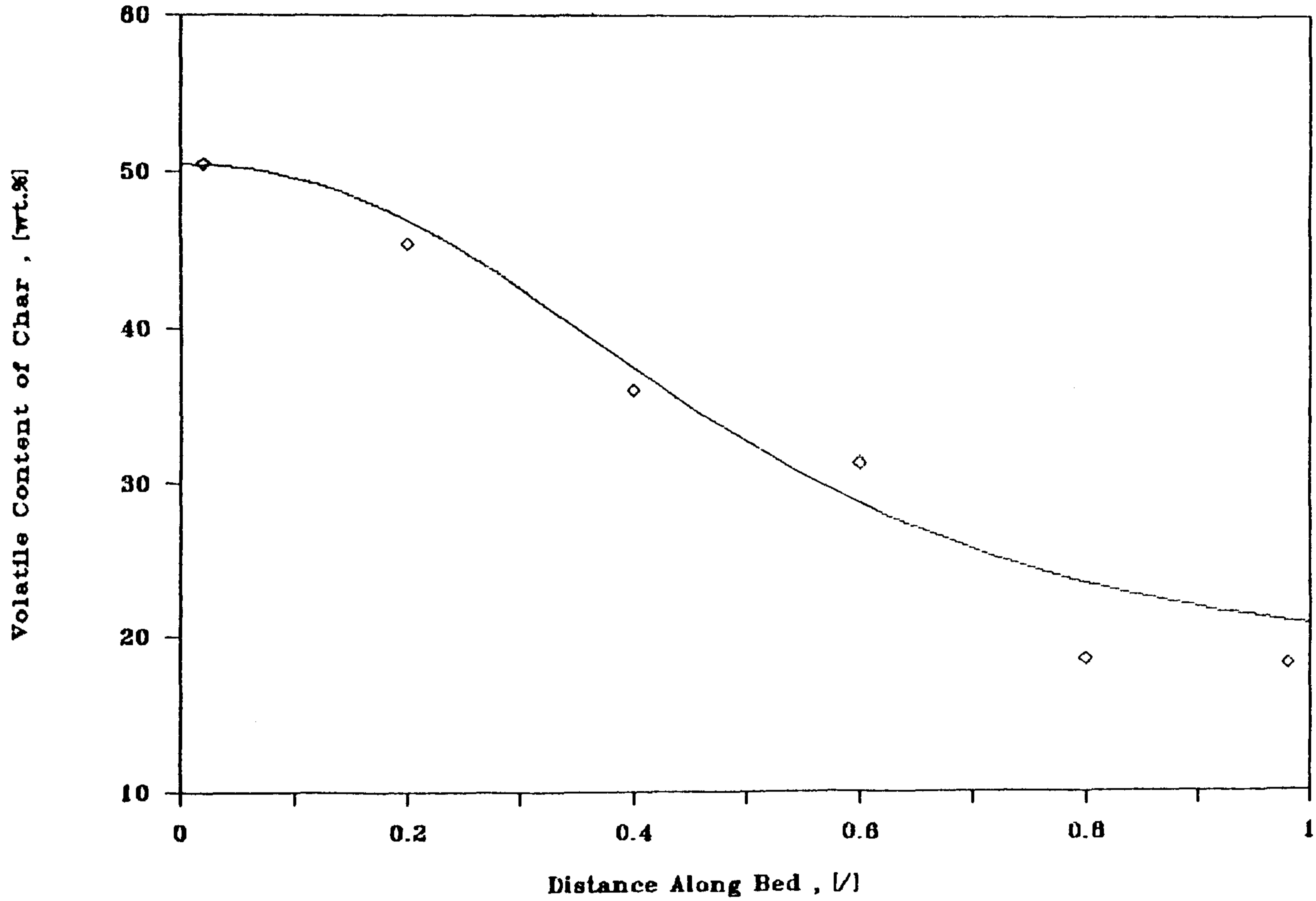


[ 그림 6-19 ] Variation of Volatile Content Char Comparing Model and Data from the Test of 5kg/hr Unit



[ 그림 6-20 ] Variation of Bed Temperature Comparing Model and Data from the Test of 5kg/hr Unit





[ 그림 6-21 ] Variation of Volatile Content of Char Comparing Model and Data from the Test of 5kg/hr Unit

차이를 보이지 않는 것은 앞의 모사 결과에서도 검토하였듯이 석탄의 체류시간이 온도분포에 큰 영향을 미치지 않기 때문으로 사료된다.

### 제 3 절 IFB 반응기에 의한 석탄 건조실험

석탄의 건조실험에는 인도네시아산 Roto 탄을 시료로 사용하였다. 석탄의 입도는 170~500  $\mu\text{m}$ , 반응기내 최종 가열온도는 330  $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 석탄의 공급량은 4.0~5.0 kg/h 범위에서 그리고 유동층가스의 공급량은 200~350 Nl/min 범위에서 변화시켰다. 가스공급량을 더 늘릴 경우 반응기내의 압력이 증가하며, 압력증가는 Screw feeder에서 가스의 누출을 일으켜 석탄의 공급이 차단되는 현상이 일어나기 때문에 가스의 공급량을 더 늘리는 것이 불가능하였다.

<표 6-5>는 건조실험의 실험조건과 주요 측정 데이터를 집약한 것이다. 건조과정에서는 공업분석에서 나타나는 부착수분 및 고유수분이 제거되며, 휘발분도 일부 감소한 것을 알 수 있다. 대개 저온에서 분해되어 나오는 물질은  $\text{CO}_2$  가스와 수분으로서 분해과정에서  $\text{CO}_2$  가스나 수분으로 생성된 것으로 볼 수 있다. 또 한가지 고려해야할 사항은 건조과정에서 채취된 시료들에 남아있는 수분의 함량이 매우 적고, 흡습성이 매우 강하기 때문에 잔류수분을 정확히 측정하는 것이 어려웠으며, 실험조건에 따른 경향이 뚜렷하지 못하다. 이러한 현상은 운전조건에 반응기내의 온도분포가 현저하게 변하는 것을 감안할 때 어느정도 이상의 온도에서는 온도의 차이가 건조속도에 미치는 영향이 크지 않음을 반증한다고 볼 수 있다.

〈표 6-5〉 Reto 석탄의 건조실험조건 및 결과

Coal Feed Rate kg/h	Gas Flow Rate NL/min.	Temperature		Composition		
		Position	℃	Position	Water, %	Volatile, %
4.0	300	0.00	38.0	0.00	13.45	51.53
		0.20	202.0	0.20	1.09	50.86
		0.43	286.0	0.04	0.04	49.67
		0.67	326.0	0.06	0.12	49.83
		0.83	332.0	0.08	0.05	49.95
		1.00	320.0	1.00	0.15	49.31
4.0	250	0.00	31.0	0.00	13.45	51.53
		0.20	143.0	0.20	1.32	51.43
		0.43	258.0	0.04	0.90	49.97
		0.67	307.0	0.06	0.93	48.92
		0.83	316.0	0.08	0.52	49.37
		1.00	333.0	1.00	0.99	47.24
4.0	200	0.00	27.0	0.00	13.45	51.53
		0.20	120.0	0.20	1.80	50.59
		0.43	217.0	0.04	0.42	48.71
		0.67	268.0	0.06	0.38	48.74
		0.83	296.0	0.08	0.55	48.07
		1.00	315.0	1.00	0.14	47.67
4.5	300	0.00	33.0	0.00	13.45	51.53
		0.20	149.0	0.20	1.42	50.18
		0.43	249.0	0.04	0.15	49.06
		0.67	306.0	0.06	0.31	44.72
		0.83	316.0	0.08	0.50	47.90
		1.00	305.0	1.00	0.96	48.59
5.0	300	0.00	28.0	0.00	13.45	51.53
		0.20	125.0	0.20	1.59	50.90
		0.43	207.0	0.04	0.13	40.27
		0.67	268.0	0.06	0.10	49.33
		0.83	294.0	0.08	0.31	48.83
		1.00	323.0	1.00	0.07	47.45

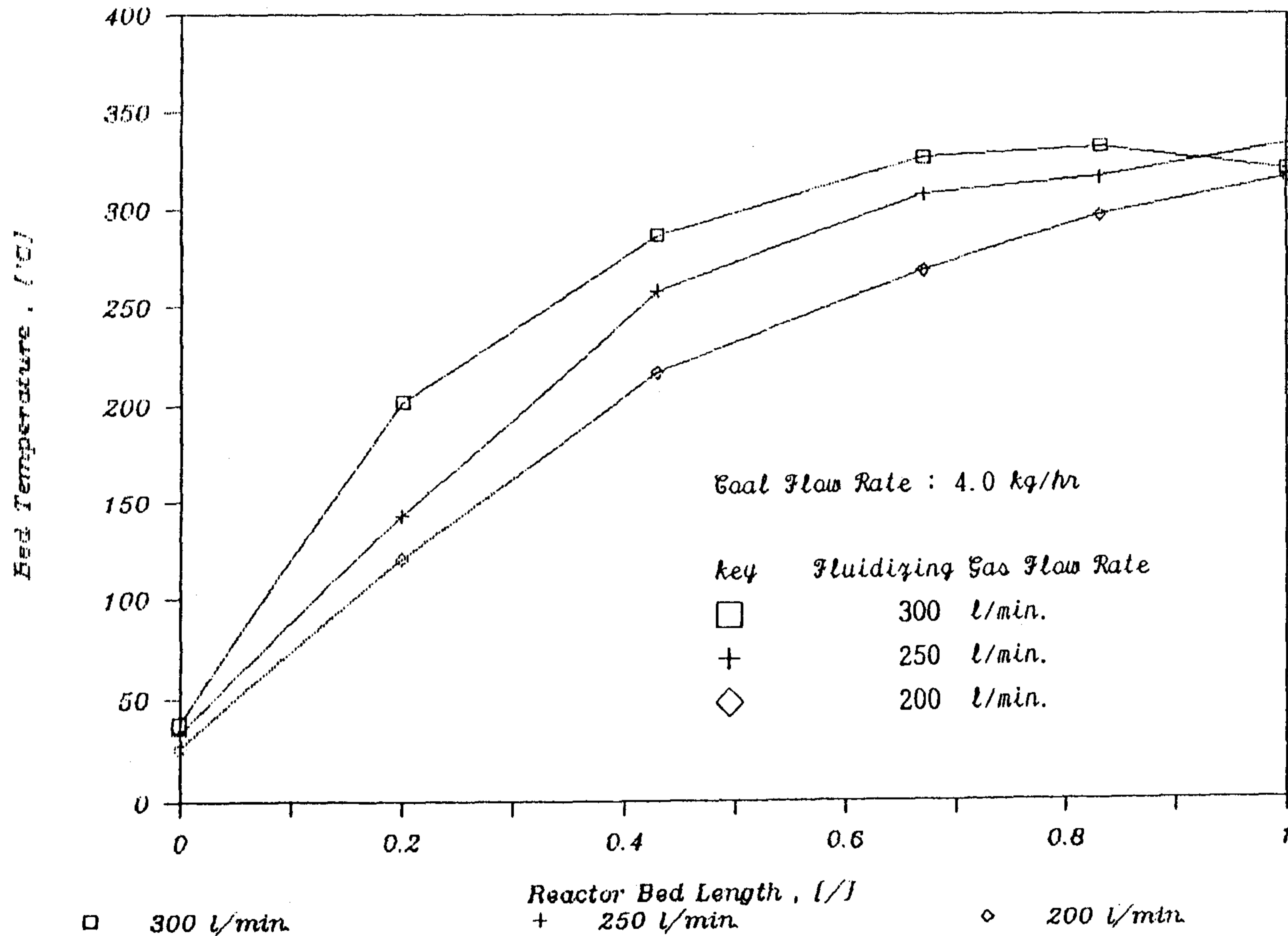
[그림 6-22]부터 [그림 6-24]는 석탄의 공급량을 4.0 kg/h로 일정하게 하고 유동층가스인 질소가스의 공급량을 200, 250, 300 l/min로 변화시켰을 때 반응기내의 온도분포와 위치별로 채취된 석탄시료의 수분함량 및 휘발분함량의 변화를 나타낸 것이다.

[그림 6-22]는 반응기내의 온도분포를 보인것으로서 유동층가스의 유량이 증가함에 따라 반응기내의 온도상승률이 커서 최종가열온도에 빨리 도달함을 알 수 있으며, 반응기의 출구 부근에서는 큰 온도차이가 없는 것으로 보아 가스와 석탄사이의 열교환은 순간적으로 일어난다고 판단된다.

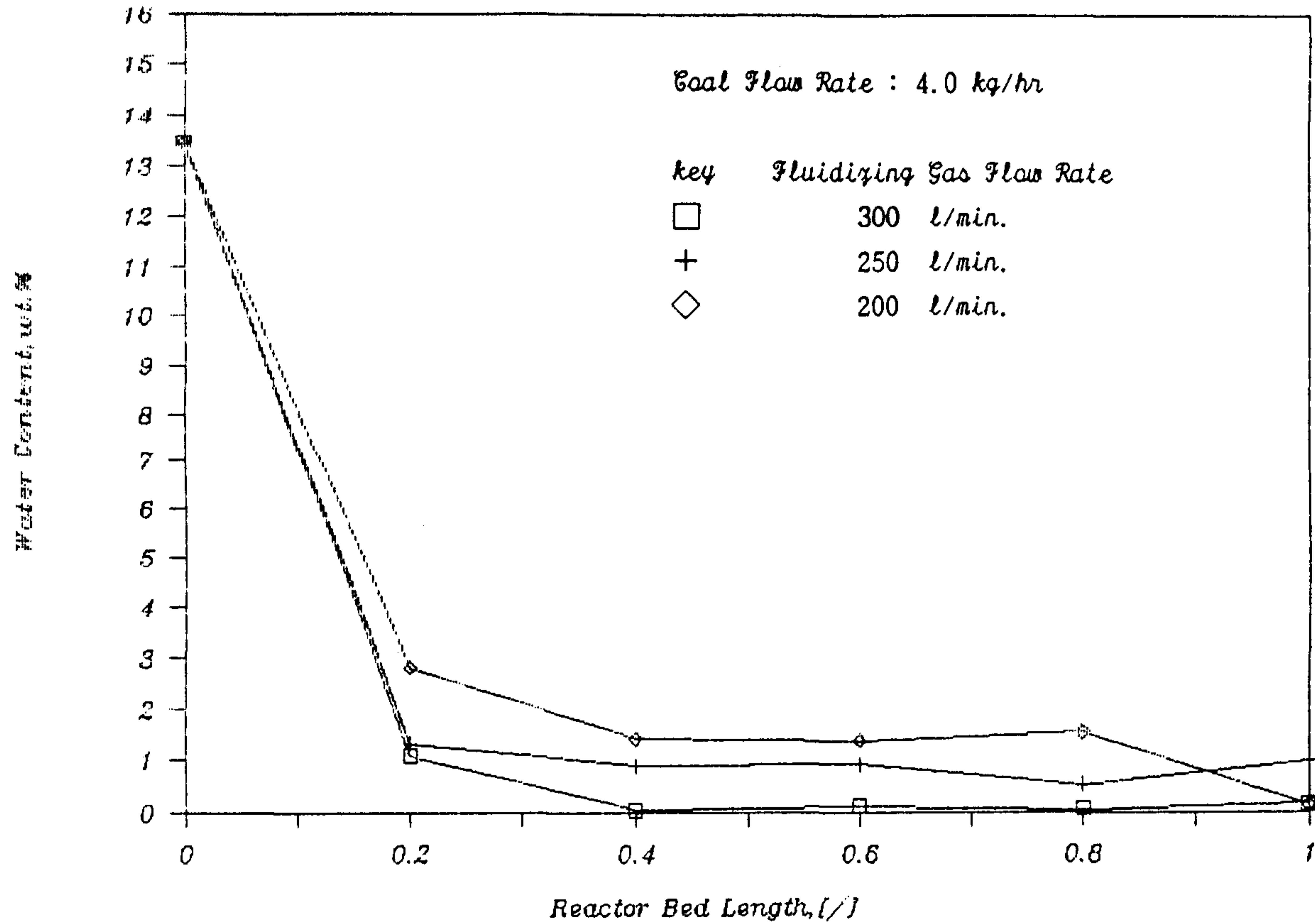
[그림 6-23]과 [그림 6-24]는 반응기내를 이동하는 석탄의 수분함량 변화와 휘발분함량 변화를 보인 것이다. 수분함량 변화 그림에서 건조반응은 반응기의 1/5 이전에서 대부분 일어남을 볼 수 있다. 또한 가스의 유량이 300 l/min인 경우 2/3 지점에서 건조가 거의 완료됨을 보여주고 있으며, 가스유량이 적은 경우는 건조가 반응기 후단까지 지속됨을 알 수 있다.

휘발분 함량은 건조반응 동안 대략 2-4% 정도 감소하는데, 실험조건에 따른 뚜렷한 경향이 보이지 않으며, 실험값의 불규칙성이 커서 일정한 경향을 도출하는 것이 불가능하다. 이러한 현상은 석탄이 갖고 있는 휘발분함량이 50%이상 되는데 반하여 감소량이 매우 적고, 휘발분함량을 측정하는 과정의 오차의 한계가 휘발분감소량의 범위를 넘어서기 때문인 것으로 볼 수 있다.

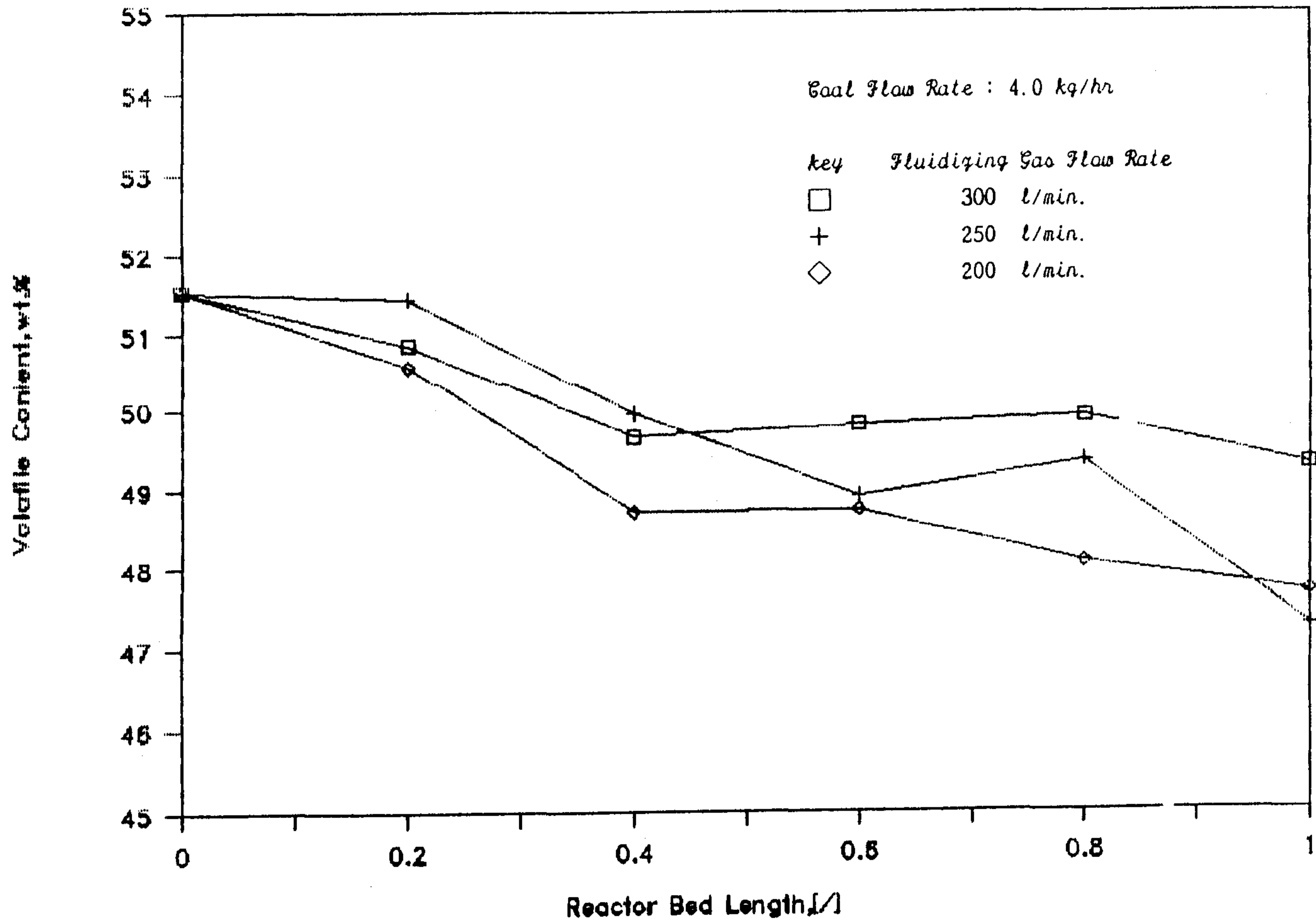
[그림 6-25]부터 [그림 6-27]은 유동층가스의 공급량을 300l/min로 일정하게 유지하고, 석탄공급량을 4.0~5.0kg/h로 변화시켰을 때 반응기내의 온도분포와 석탄의 수분함량 및 휘발분함량의 변화를 보인 것이다.



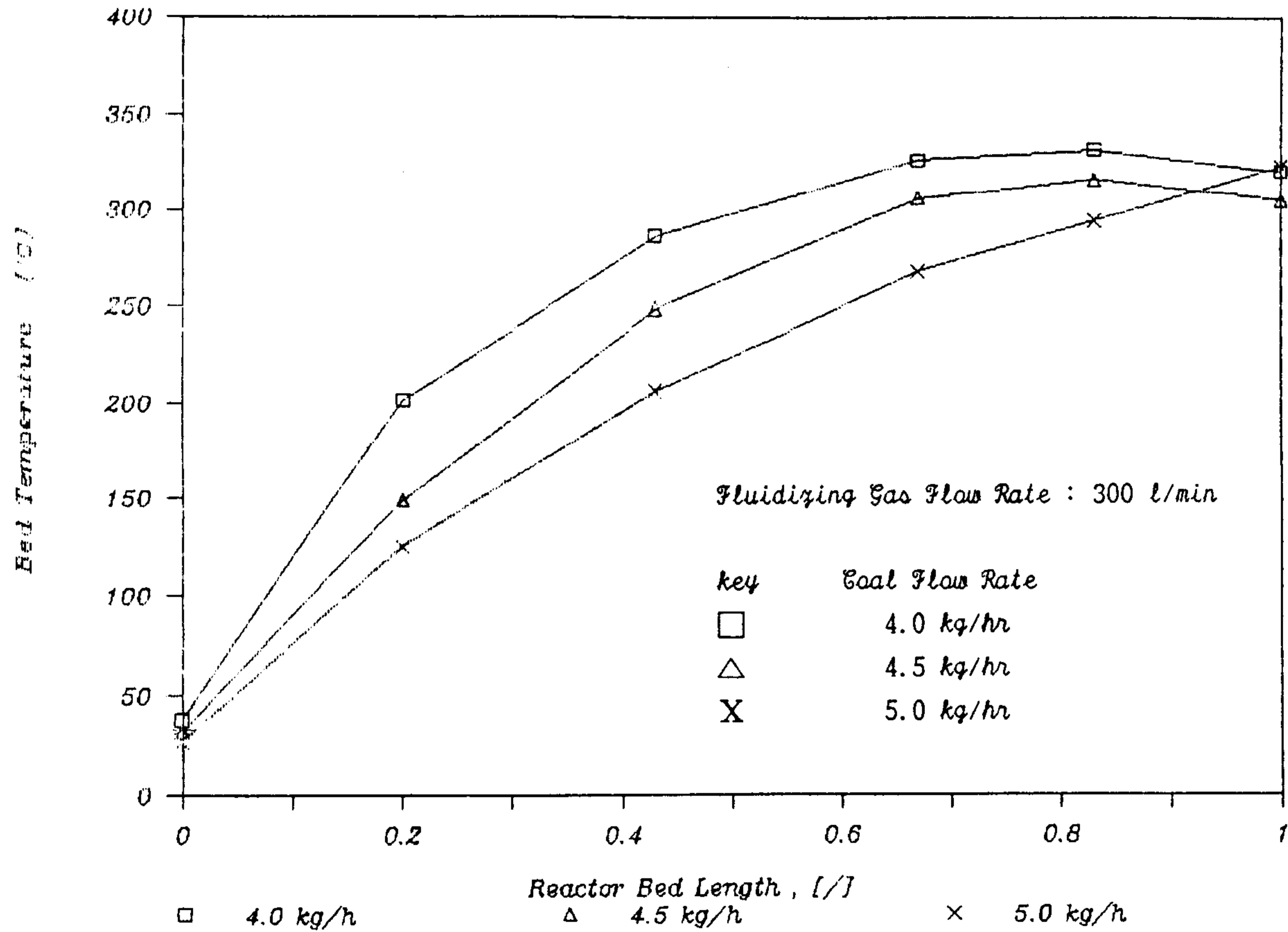
[그림 6-22] Variation of Bed Temperature in the IFB Reactor during Drying Test (Par: Fluidizing Gas Flow Rate)



[ 그림 6-23 ] Variation of Water Content of Coal in the IFB Reactor (Par.: Fluidizing Gas Flow Rate)

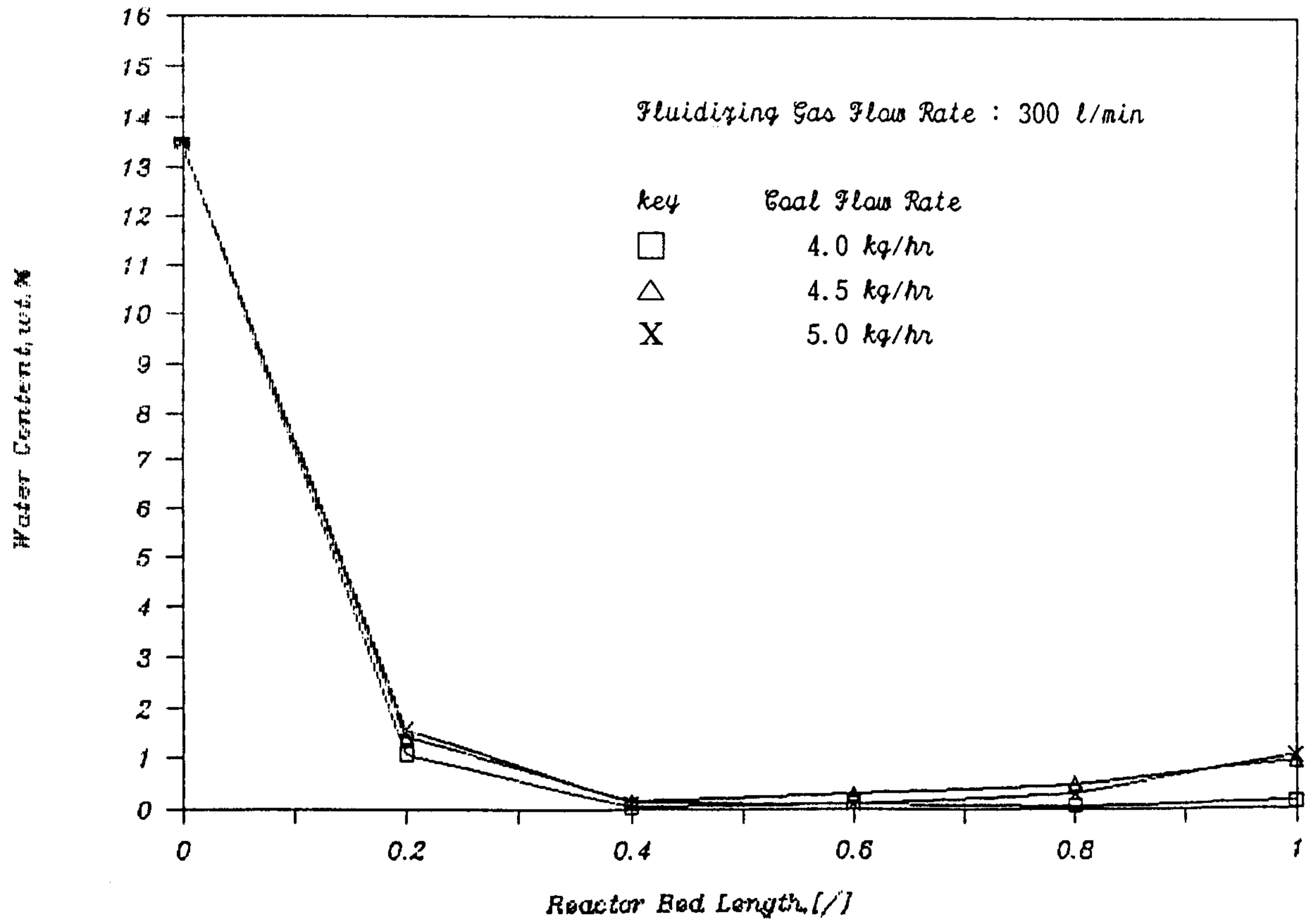


[ 그림 6-24 ] Variation of Volatiles Content of Coal  
(Par.: Fluidizing Gas Flow Rate)

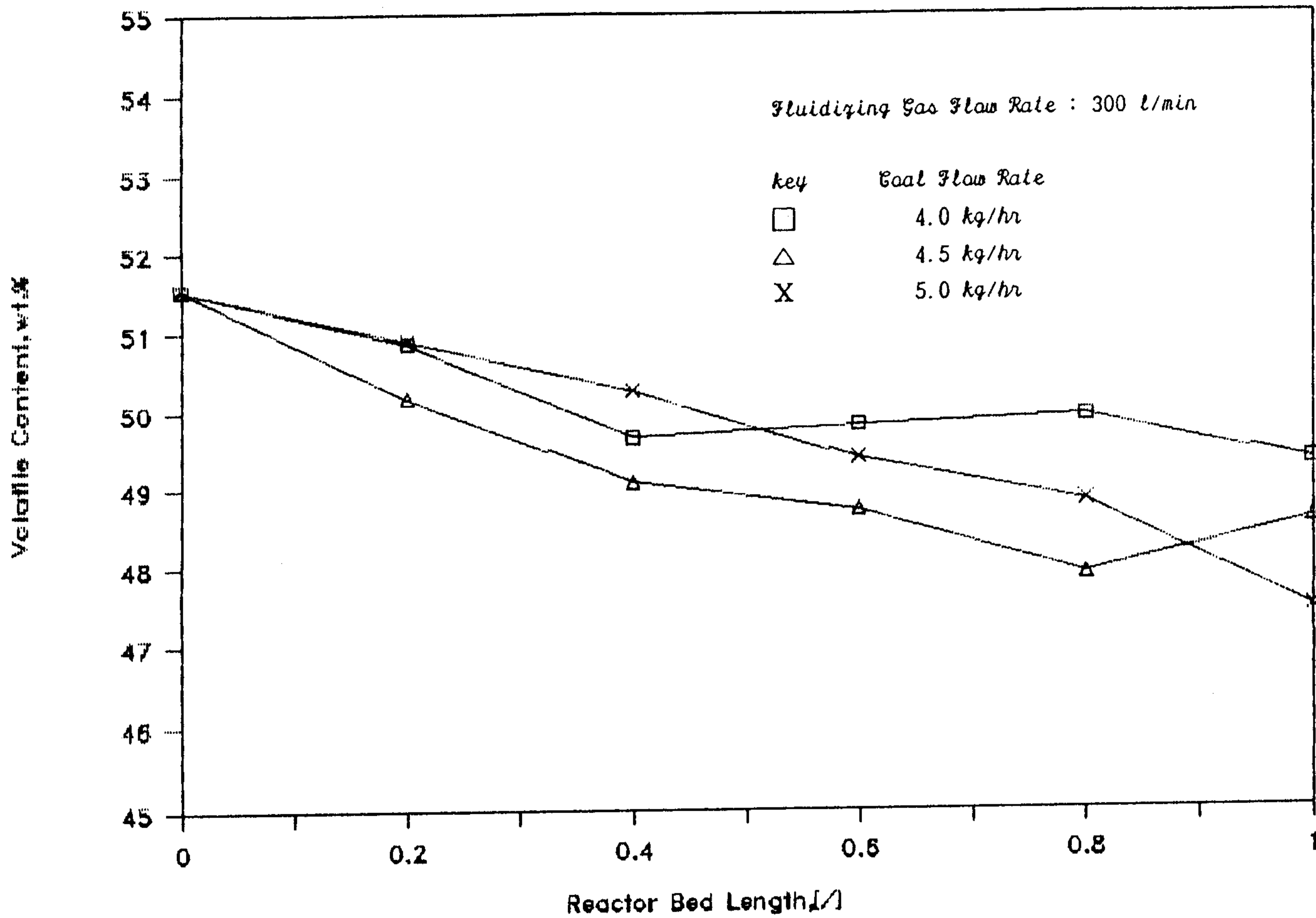


[ 그림 6-25 ] Variation of Bed Temperature in the IFB Reactor during Test (Par.: Coal Flow Rate)





[ 그림 6-26 ] Variation of Water Content of Coal in the IFB Reactor  
(Par.: Coal Flow Rate)



[ 그림 6-27 ] Variation of Volatiles Content of Coal  
(Par.: Coal Flow Rate)

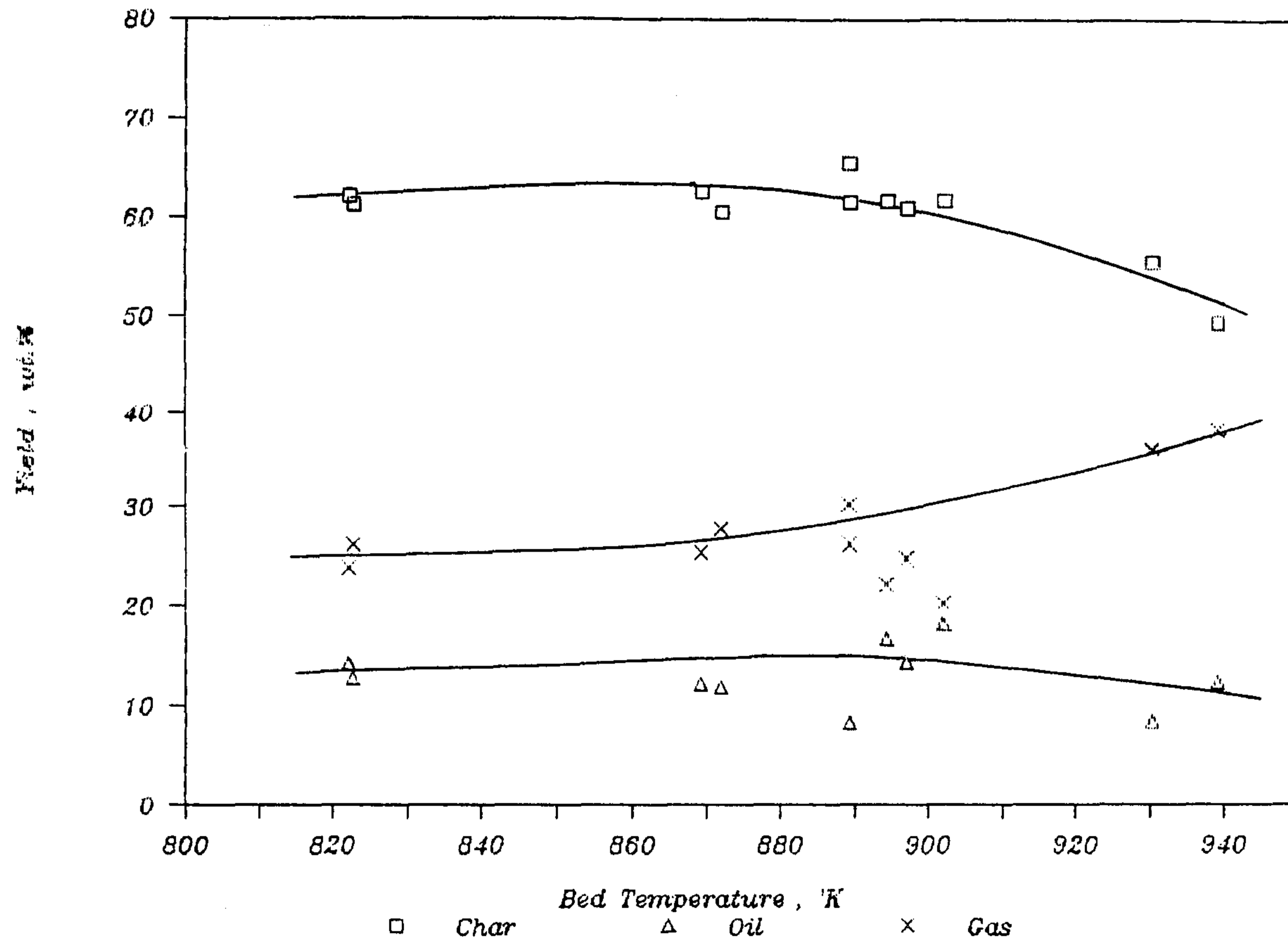
[그림 6-25]에서 석탄의 공급량 속도가 증가함에 따라 반응기내 온도상승률이 현저하게 감소하지만 최종가열온도에는 차이가 없음을 보이고 있다. [그림 6-26]은 석탄의 수분함량변화를 보인 것이다. 석탄 공급속도에 관계 없이 매우 비슷한 경향을 보이고 있으며 반응기의 2/3 지점에서 건조반응이 거의 완료된 것으로 볼 수 있다. 반응기 후단에서 수분이 오히려 증가하는 것으로 나타나는것은 시료의 채취과정이나 분석과정에서 발생된 오차라고 볼 수 있다. [그림 6-27]은 휘발분 함량의 변화를 보인것으로써 2~4%의 휘발분 감소를 보이고 있으며, 앞의 경우와 같이 석탄공급속도의 변화 영향을 평가할 수가 없다.

#### 제 4 절 열분해 실험

IFB 반응기를 이용한 열분해실험에서는 주로 Wyodak 석탄을 이용하였다.

[그림 6-28]은 최종 열분해온도에 따른 생성물의 분포를 보인 것이다. 고체생성물인 Char와 액체생성물인 Oil 성분은 실측한 양이고 가스의 생성량은 석탄의 투입량과 고체 및 액체생성물의 양으로 부터 계산된 값이다. Char의 생성량은 비교적 정확히 측정할 수 있었으나 액체생성물은 응축시스템 내부에 부착되거나 응축되지 않고 가스와 함께 배출되는 현상 때문에 정확한 생성량을 측정할 수 없었다. 따라서 실제로 발생한 액체생성물은 그림에 나타난 값들보다 약간 증가한 양일것이다.

반응기내 최종가열온도가 550~620 ℃ 범위에서는 Char의 수율이 60



[그림 6-28] Effect of Bed Exit Temperature on Product Distribution

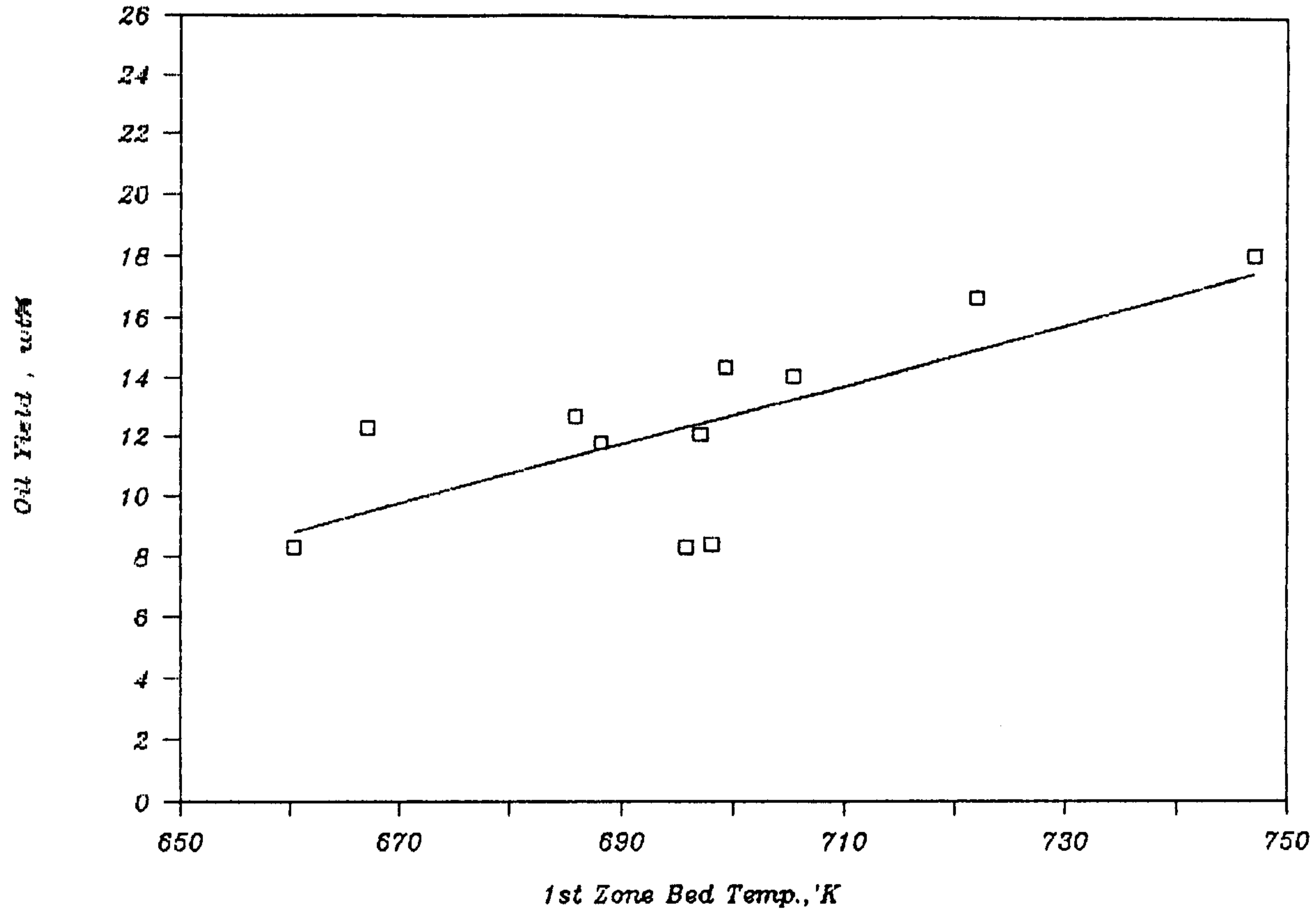
~65% 이내로 비교적 큰 변화가 없으나 그 이상 온도가 증가할 경우 크게 감소하는 경향을 보이고 있으며, Char의 감소는 전량 가스로 발생됨을 알 수 있다. 따라서 액체생성물의 수율이 높을수록 바람직하다고 볼 때 최종가열온도를 630℃ 이상으로 높이는 것은 바람직하지 않음을 알 수 있다.

앞 그림에서 본바와 같이 액체생성물의 수율은 반응기내에서의 최종가열 온도에 의한 영향을 거의 받지 않는 것을 볼 수 있다. [그림 6-29]는 반응기의 앞 영역에서의 온도와 액체생성물의 수율과의 관련성을 보기위해 그린 것이다. 오일수율은 반응기내에서의 초기가열온도에 영향을 상당히 받음을 알 수 있다. 초기가열온도가 약 390℃ (660°K) 근처에서는 오일수율이 10% 내외인데 반해 90℃ 정도 높은 480℃ (750°K) 근처에서는 오일수율이 약 16% 정도로 6% 정도 높음을 알 수 있다.

이와 같이 액체생성물의 수율이 최종반응온도 보다 초기가열온도에 영향을 더 받는다는 것은 초기온도 그 자체가 영향을 미치는 것이 아니라 가열속도(heating rate)가 영향을 미친다고 판단된다.

<표 6-6>은 Wyodak 석탄을 열분해하여 얻은 Char를 공업분석한 경우들로서 원료석탄의 휘발분이 43.6%인데 비해 Char에는 15~20% 정도 포함되어 있다. 또 한가지 주목할 사실은 석탄에 함유된 수분의 제거에 의해 단위량당 발열량이 증가하는 것은 물론 수분을 제외한 건조기준(dry base)으로 하더라도 Char의 발열량이 원료석탄의 발열량 보다 높아진다는 것이다.

이는 열분해에 의해 방출되는 휘발분 성분의 상당량이 석탄의 발열량과 전혀 무관한 불질임을 의미한다. 석탄을 원소분석하여 보면 상당량의 산소나



[ 그림 6-29 ] Effect of Temperature in the 1st Part of Reacton on Oil Yield

〈표 6-6〉 열분해 Char의 물성표

No	공업 분석 (wt. %)			발열량 kcal/kg
	고정탄소	휘발분	회분	
1	74.6	16.4	9.0	6876.2
2	75.4	15.6	8.9	6845.6
3	76.6	13.3	9.8	6955.5
4	77.9	16.3	8.9	6892.8
5	71.9	19.5	8.6	7045.5
Raw Coal	50.0	43.6	6.4	6646.9

질소등을 함유하고 있는데 이들이 열분해과정에서 이산화탄소나 수분의 형태로 방출되기 때문이라 판단되며, 350℃ 정도까지의 영역에서 방출되는 가스의 대부분이 CO<sub>2</sub> 가스라는 결과와 상통한다.

〈표 6-7〉은 열분해하여 발생되는 비응축성가스의 조성을 분석한 대표적인 경우들이다.

표에서 보는 바와 같이 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> 가스가 주성분임을 알 수 있으며, 그 외에는 매우 적은 양 들이다. 가스의 조성이 경우마다 큰 차이를 보이고 있기 때문에 정확한 평가를 할 수는 없지만 CO<sub>2</sub> 가스의 경우 평균치가 24% 정도로 이러한 성분들이 열분해과정에서 방출됨으로써 Char의 발열량이 원료석탄의 발열량보다 높아진다고 판단된다.

〈표 6-8〉은 Wyodak 석탄을 열분해하여 얻은 액체생성물의 물성을 측정 한 대표적인 경우이다. 이들의 발열량은 8,600 kcal/kg 내외로서 성상이 유사한 오일제품에 비하여 약 10%정도 낮다.

〈표 6-7〉 열분해 생성가스의 조성

성분	구 성 비 ( % )				
	621 ℃	624 ℃	596 ℃	616 ℃	평 균
CO	50.3	47.9	32.6	39.0	42.45
CO <sub>2</sub>	11.3	17.8	26.3	39.6	23.75
CH <sub>4</sub>	29.9	29.1	32.2	17.8	27.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.4	1.7	3.6	1.8	2.63
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.5	2.8	2.1	1.0	2.10
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.8	-	0.8	0.4	0.50
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.1	0.6	1.6	0.2	0.88
C <sub>4</sub> -	0.7	0.1	1.6	0.2	0.65
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.00

〈표 6-8〉 생성오일의 물성

시료종류	발열량 kcal/kg	점도 (50 ℃), cp	비 중 15 ℃	Pour Point	Ash %
1차 응축 오일	8547.4	-	1.207	68 ℃	1.73
2차 응축 오일	8659.0	814.0	1.091	43 ℃	0.23
3차 응축 오일	8701.8	346.0	1.090	24 ℃	0.12



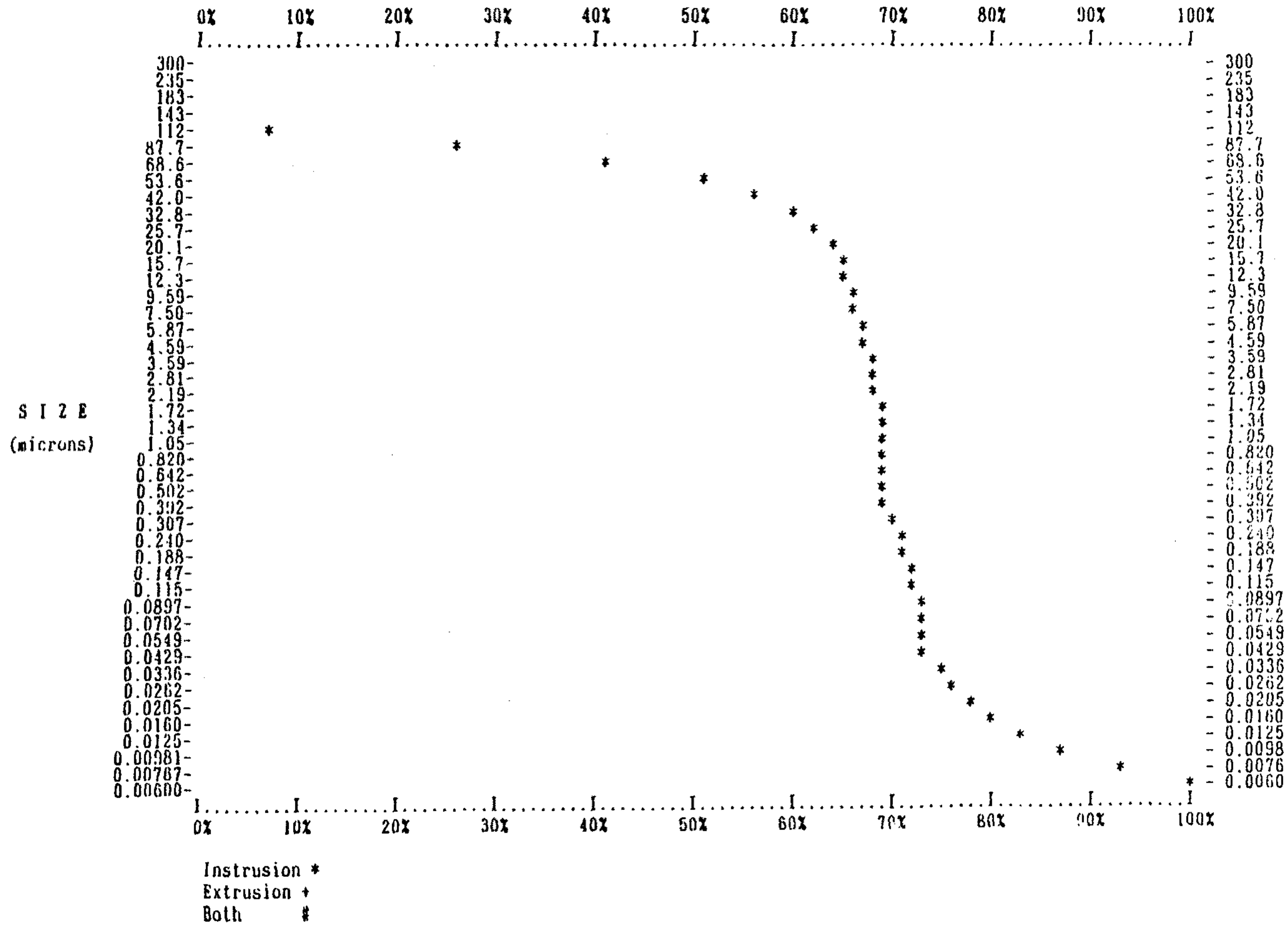
발열량이 낮은 것은 회분이나 수분의 함유와 산소성분의 함유등이 복합적으로 영향을 주었으리라 판단된다. 1차응축오일의 경우 점도를 측정할 수 없었으며, 2차응축오일 보다는 3차응축오일이 좀더 경질임을 알 수 있다. 각 응축오일이 약간의 회분을 함유하고 있는데 이는 오일자체가 무기물을 함유하고 있거나 싸이클론에서 포집되지 않는 미세한 석탄입자들에 의한 것으로 생각된다.

## 제 5 절 Char 를 이용한 활성탄의 제조

본 실험에서는 아역청탄에 속하는 인도네시아산 Roto 탄을 이용하였다. 석탄을 열분해(탄화), 활성화하는 과정에서의 물성변화를 보기 위하여 건조된 원탄, 열분해시킨 시료 및 활성화 공정을 거친 시료에 대해 세공의 분포도와 비표면적을 측정하여 비교하였다. 세공분포의 측정에는 Micro-meritic사의 Micropore 9,300(mercury intrusion method) 측정기를 사용하였고, 비표면적 측정에는 BET 흡착분석기(Quantachome, Quantasorb)를 사용하였다.

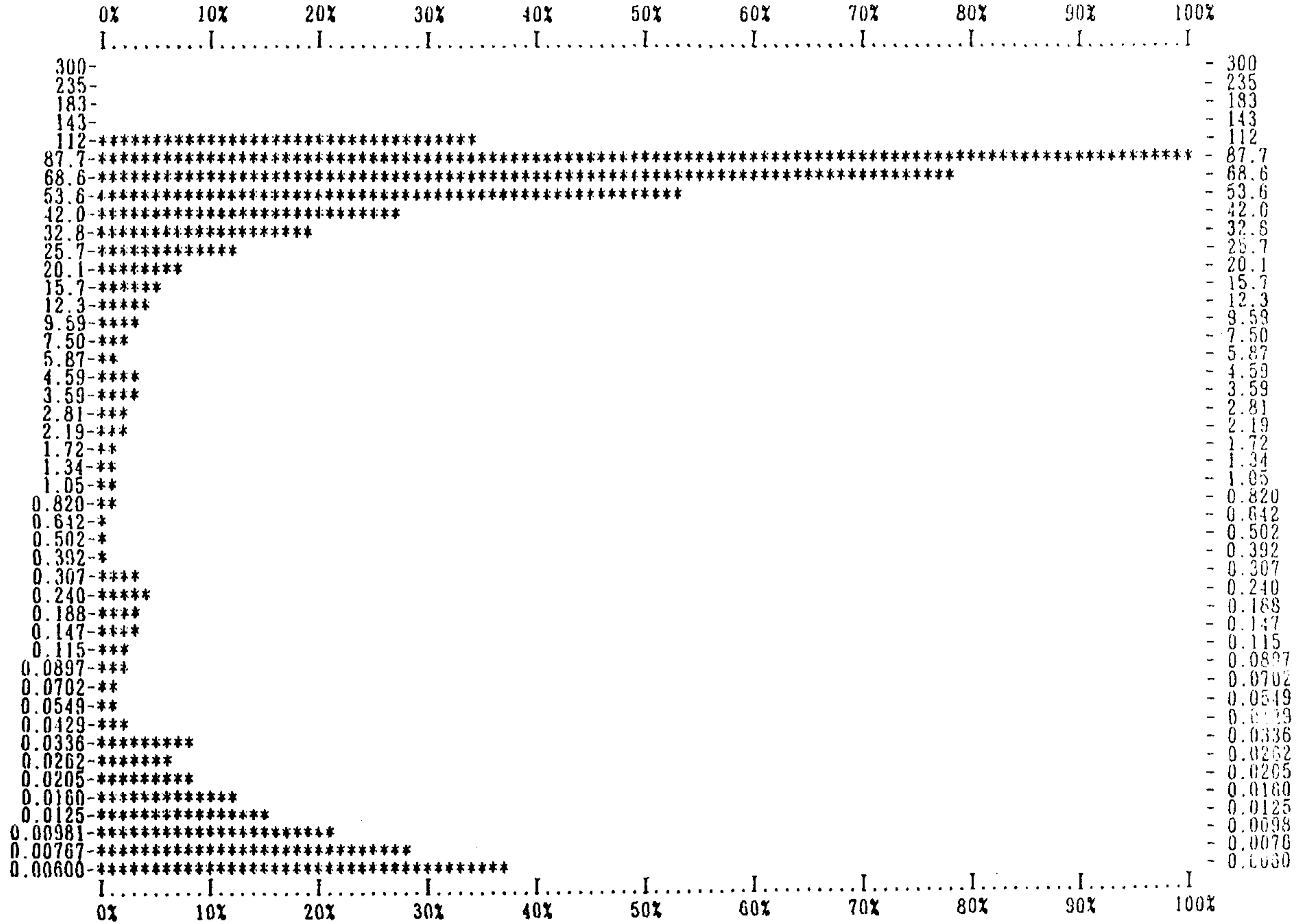
### 1. 시료의 세공분포 및 비표면적

[그림 6-30] 과 [그림 6-31]은 시료석탄(Roto 탄)에 대해 누적세공분포와 증분세공분포(incremental pore volume distribution)를 나타낸 그림이다. 두 그림에서 볼 수 있듯이 석탄입자들이 갖고 있는 세공은 20-110  $\mu\text{m}$  범위의 직경이 큰 세공(macropore)과 0.02  $\mu\text{m}$  이하의 미세



[ 그림 6-30 ] 시료 입상탄의 누적세공 용적분포도

S I Z E  
(microns)

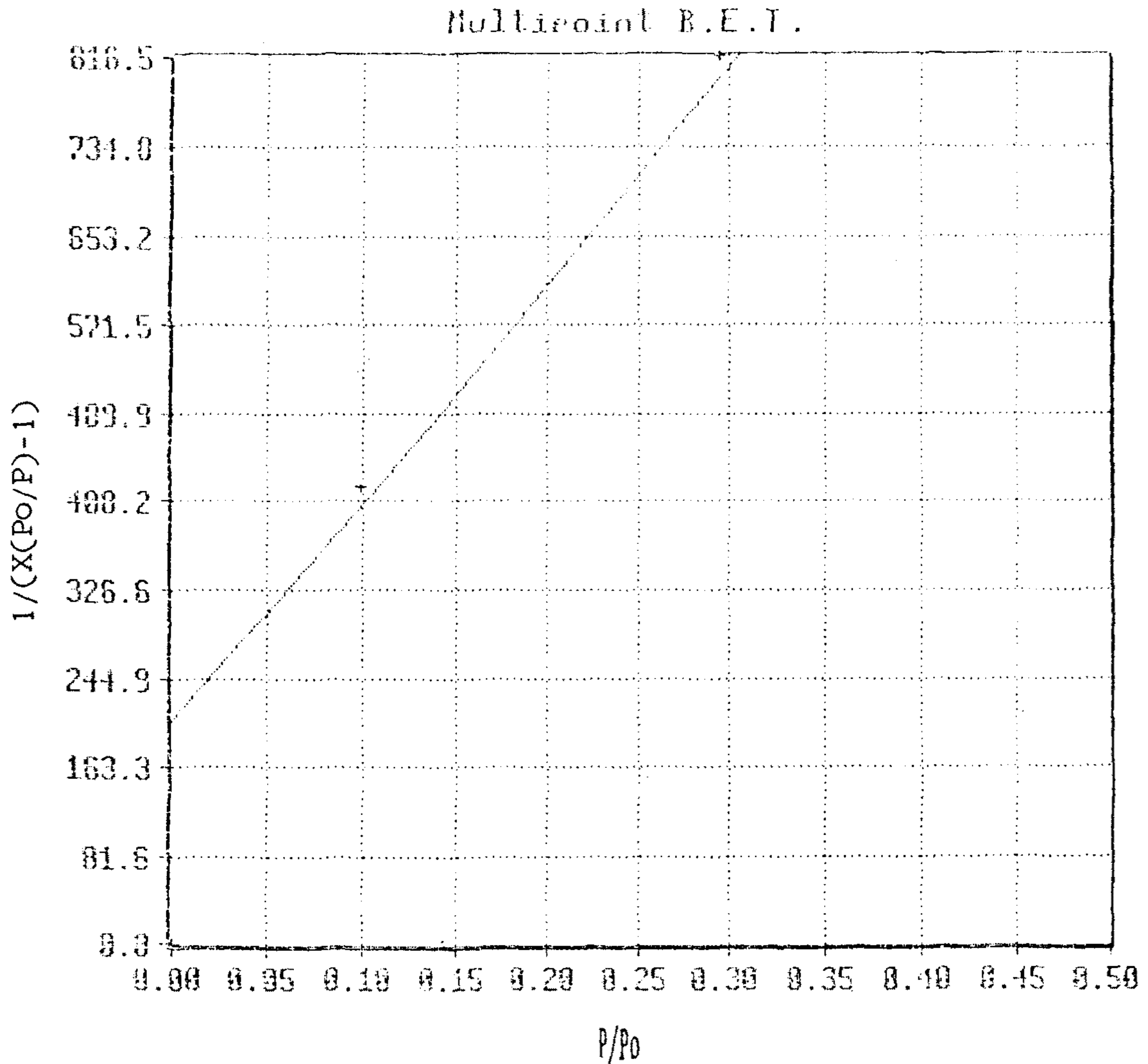


[ 그림 6-31 ] 시료 입상탄의 증분세공 용적분포도

공 (micropore) 이 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다.

그런데 예전의 경험으로 미루어 보아 직경이  $100 \mu\text{m}$  이상되는 세공은 실제 석탄입자들이 갖고 있는 세공이 아니라 석탄입자들 사이에 형성된 간극이 세공으로 나타났을 수도 있으므로 이러한 세공들은 실제로 큰 의미를 갖지 못할 수도 있다.

[그림 6-32]는 BET 흡착분석기에 의하여 시료석탄의 비표면적을 측정하는



[그림 6-32] 시료입상탄의 비표면적 측정을 위한 BET Plot

경우로서 질소가스량 0.1, 0.2, 0.3 mol에 대하여 BET 식에서 압력비 (P/Po)에 따른  $1/[W(Po/p-1)]$ 의 값을 도시한 것인데 비교적 선형성을 갖고 있음을 알 수 있다. <표 6-9>와 같이 시료석탄의 비표면적은  $2.171 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 매우 낮은 값이며, 이는 주로 거대세공 (macropore)이 대부분임을 말해준다.

< 표 6-9 > 시료입상탄의 비표면적 측정을 위한 질소흡착 자료

Pnt #	P/Po	Cal Vol.	Des.Count	Cal.Count	$1/(X(Po/P)-1)$
1	0.0981	0.15000	460	312	422.372
2	0.1961	0.20000	747	397	556.991
3	0.2942	0.30000	807	552	816.478

SLOPE = 2009.42  
 INTERCEPT = 204.5073  
 BET CONSTANT = 10.83  
 CORRELATION OF FIT = 0.9837  
 WEIGHT OF ONE MONOLAYER = 0.000452g  
 SURFACE AREA =  $1.573 \text{ m}^2$   
 SURFACE AREA/GRAM =  $2.171 \text{ m}^2/\text{g}$

## 2. Char의 물성측정

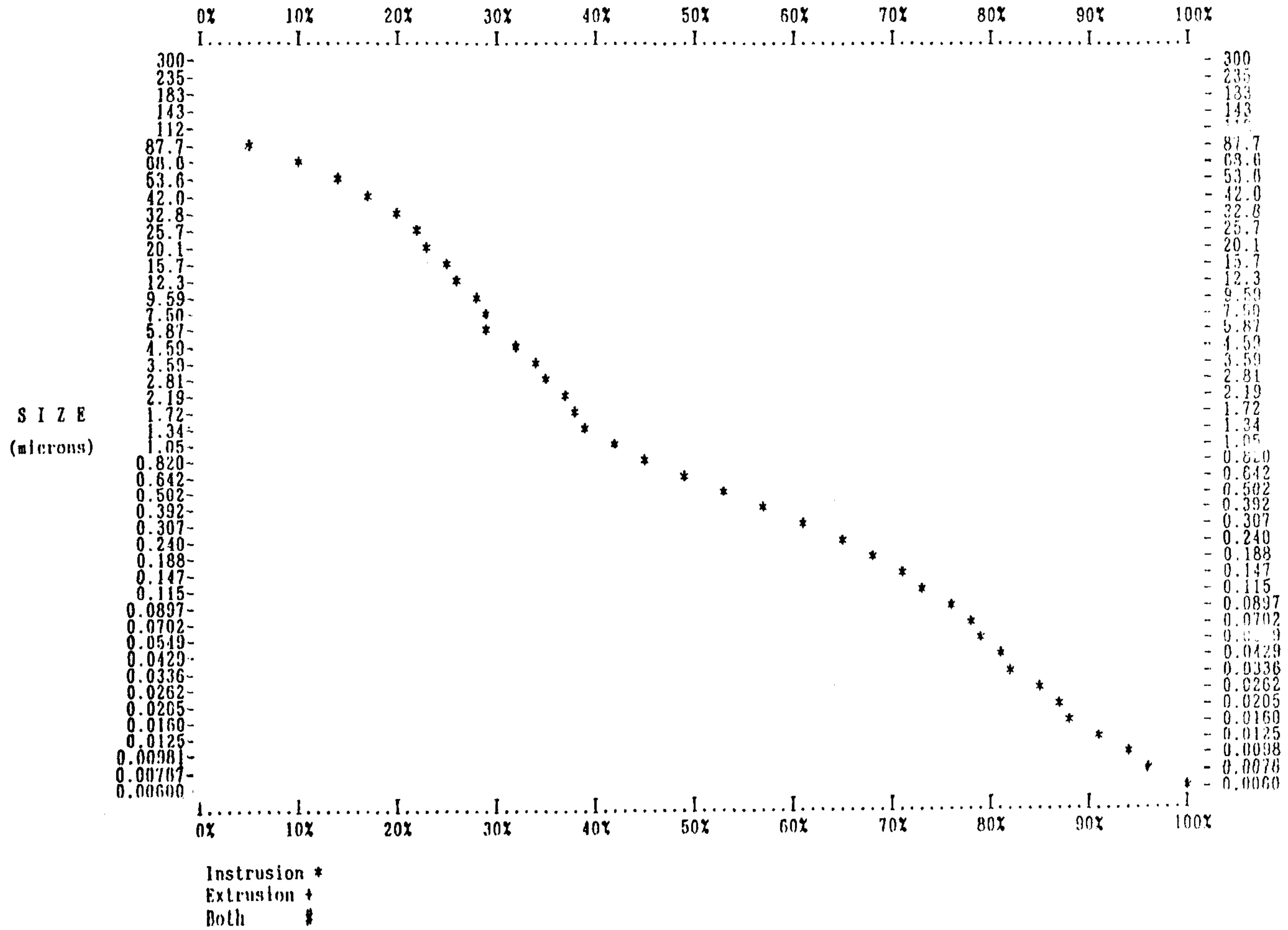
활성탄 제조실험에 사용된 Char는 열분해온도 600℃에서 체류시간 5분간 열분해시켜 얻은 것으로서, 열분해 조건과 시료의 물성을 <표 6-10>에 수록하다.

<표 6-10> Char의 물성

석탄 종류	Roto 탄 (인도네시아)
입도	170 ~ 500 $\mu\text{m}$
석탄 공급속도	83.3g/min
유동층 가스종류	질소
유동층 가스유량	381.3g/min
석탄 공급온도	25℃
최종 가스공급	608℃
휘발분	17.3%

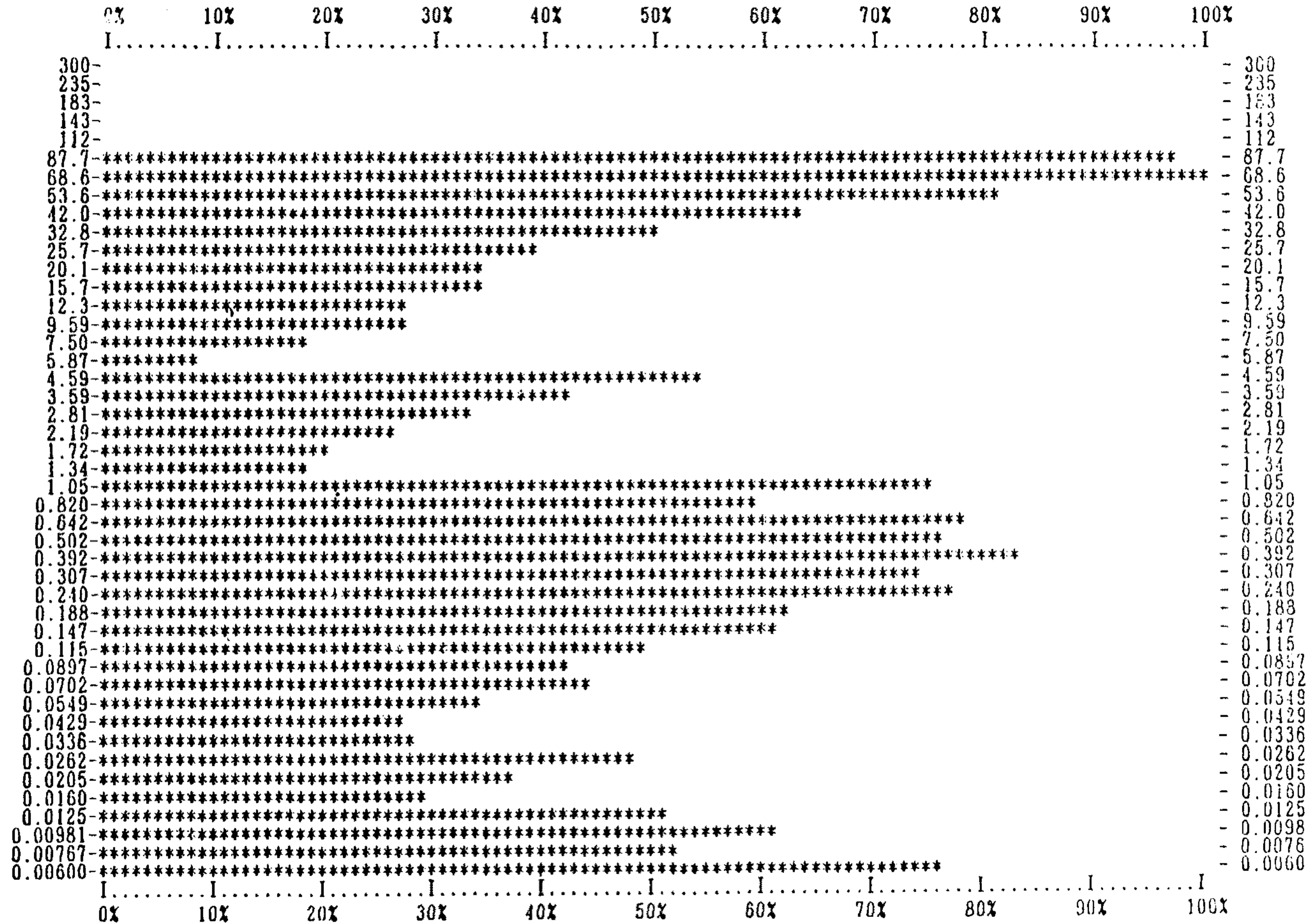
[그림 6-33]과 [그림 6-34]는 Char의 누적세공분포도 및 증분세공분포도이다. 앞에서 보인 원탄의 세공분포도와 비교해 볼 때 세공의 직경이 특정영역에 편중되었던 것에 비해 Char의 세공은 세공직경의 전체영역에서 고르게 발달되어 있음을 알 수 있다. 특히 0.07  $\mu\text{m}$ 부터 1.0  $\mu\text{m}$  범위의 세공이 잘 발달되어 있다.

[그림 6-35]는 Char에 대한 BET Plot으로서 비표면적은 146.9m<sup>2</sup>/g 정도이며, 이는 원탄의 비표면적보다 14배 이상 증가한 것이다. 비표면적 측정자료는 <표 6-11>에 정리하였다.



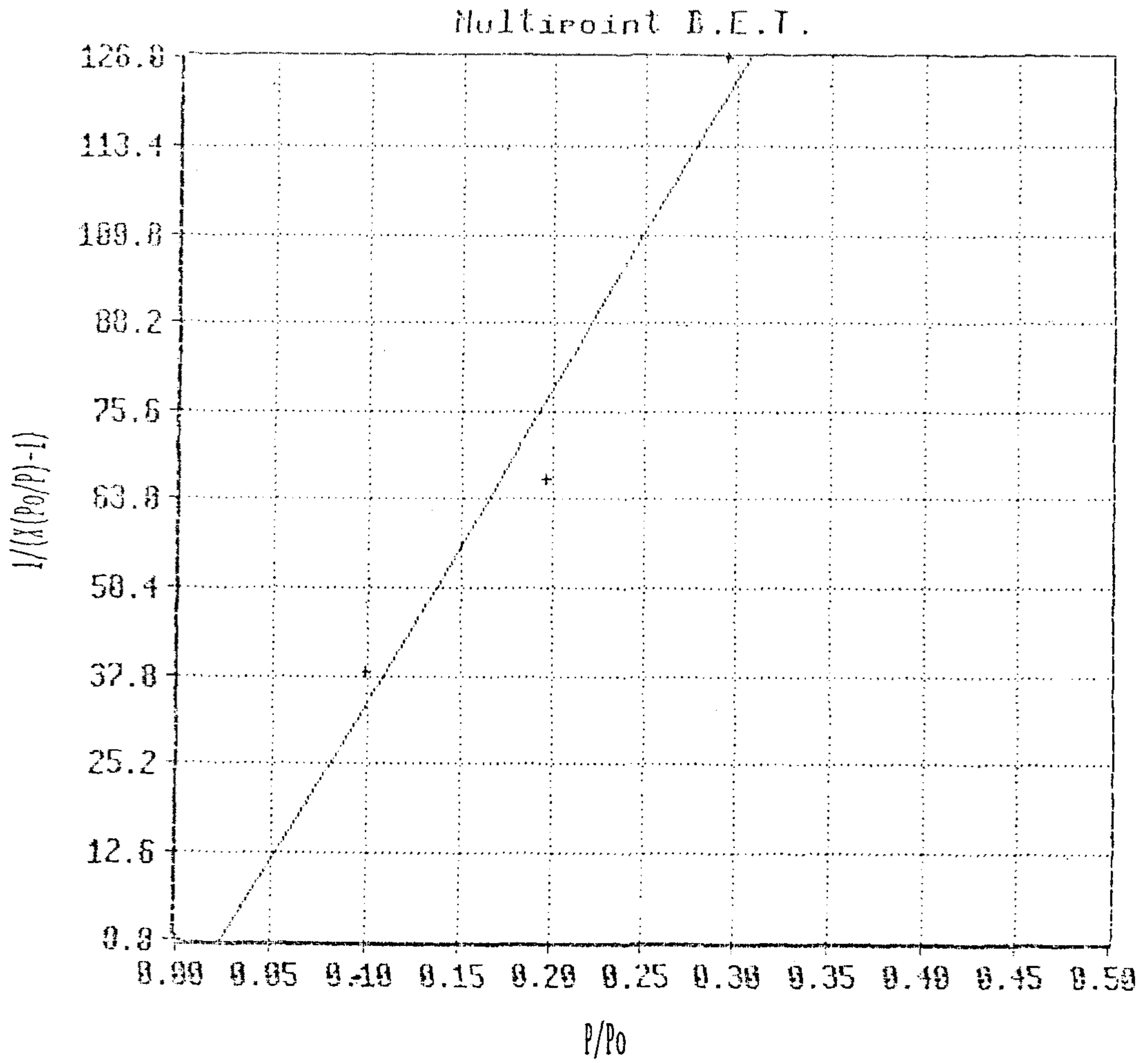
[ 그림 6-33 ] 탄화후 생성된 Char 의 누적세공 용적분포도

S I Z E  
(microns)



[ 그림 6-34 ] 탄화후 생성된 Char 의 증분세공 용적분포도





[그림 6-35] 탄화후 생성된 Char의 비표면적 측정을 위한 BET Plot

〈표 6-11〉 탄화후 생성된 Char의 비표면적 측정을 위한 질소흡착 자료

Pnt #	P/Po	Cal. Vol.	Des. Count	Cal. Count	1/(X(Po/P-1))
1	0.0981	2.50000	1238	1277	38.541
2	0.1961	3.00000	1584	1491	65.767
3	0.2942	3.00000	1302	1374	125.966

SLOPE = 445.76

INTERCEPT = -10.6676

BET CONSTANT = -40.79

CORRELATION OF FIT = 0.9771

WEIGHT OF ONE MONOLAYER = 0.002298 g

SURFACE AREA = 8.005 m<sup>2</sup>

SURFACE AREA/GRAM = 146.886 m<sup>2</sup>/g

### 3. Char의 활성화에 따른 물성변화

Char는 활성화 과정을 거쳐 세공이 크게 발달하여 석탄의 경우 BET 측정에 의한 비표면적이 조건에 따라서 최대 1,400 m<sup>2</sup>/g 정도까지 증가하며, 활성화에서 크게 영향을 미치는 요소는 원료의 물성은 물론 활성화 온도, 시간, 수증기 사용량 및 시료의 전처리 등이다.

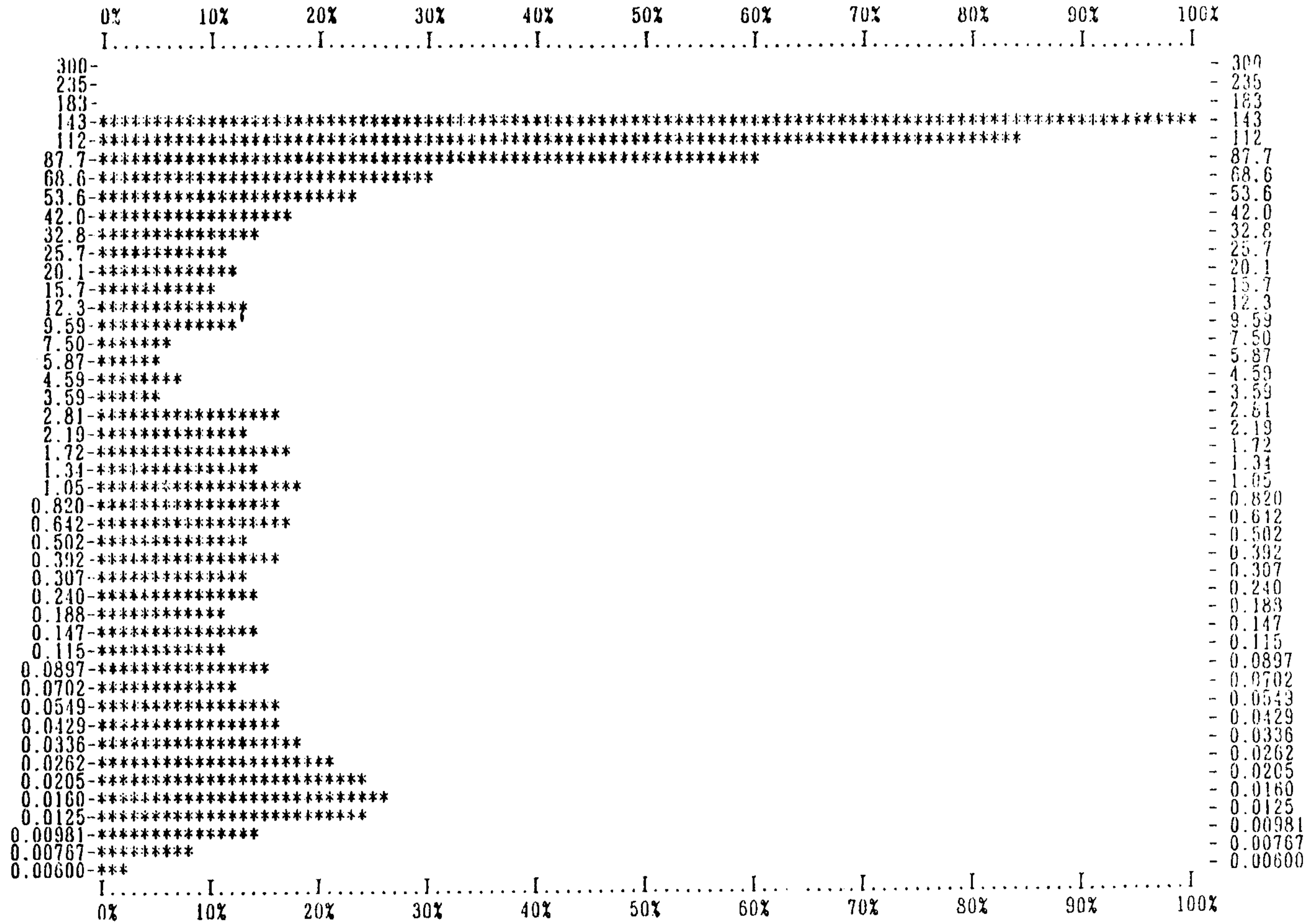
여기서는 석탄을 열분해하여 얻은 Char를 활성탄으로 제조하는데 대한

가능성만을 확인하는 예비실험 단계이므로 Roto 탄으로 제조된 Char 를 이용하여 활성화온도와 활성화시간의 영향만을 실험하였다.

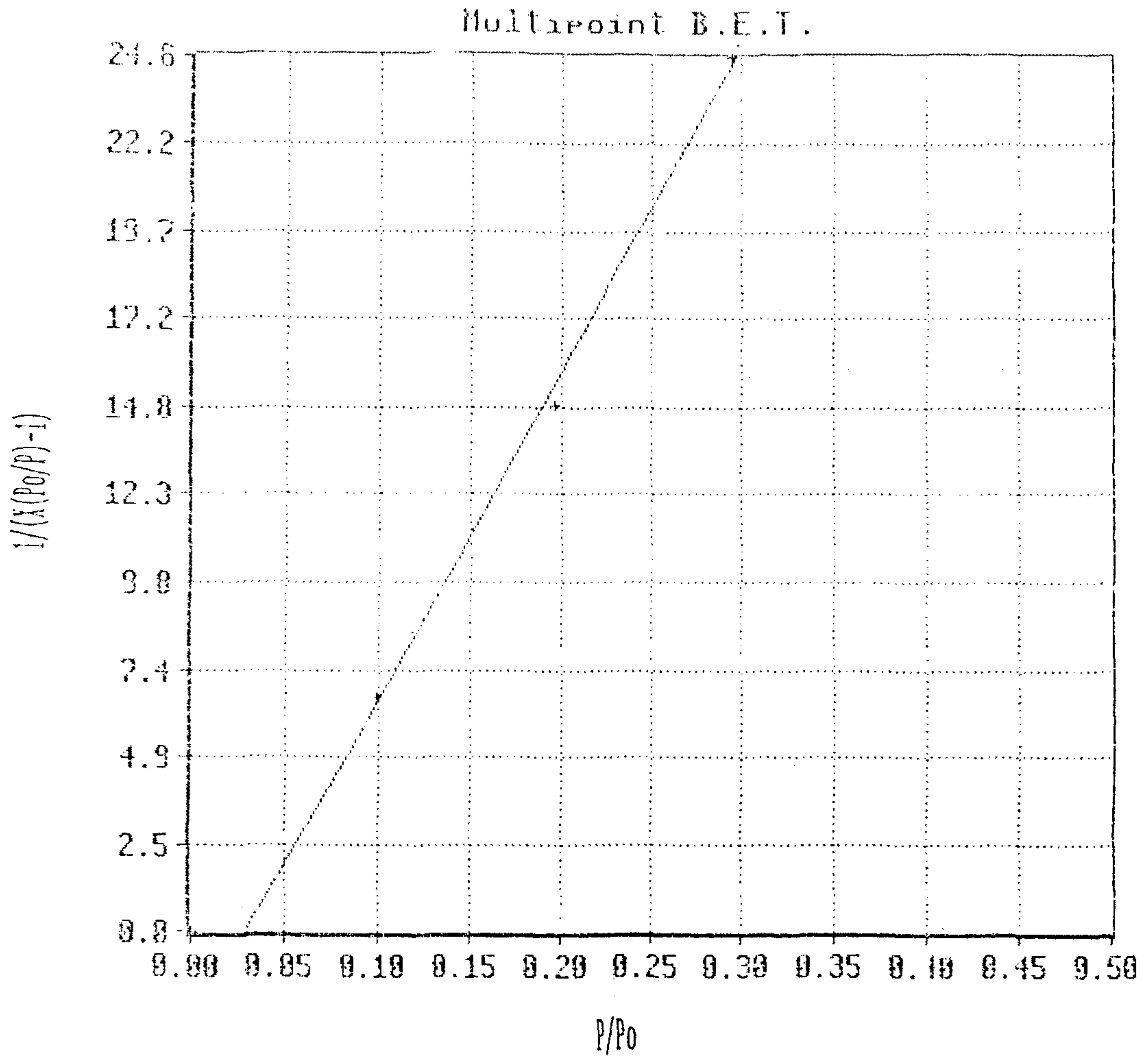
[그림 6-36]은 1,000 °C에서 2시간 동안 반응시킨 활성탄의 증분세공 분포를 보인 대표적인 경우이다. 도식 자체가 합리적으로 되지 않아 세공 분포 변화의 특성을 일목요연하게 보여주지는 못한다. 하지만 원탄의 세공 분포도와 Char 의 세공분포도에서 0.01  $\mu\text{m}$  이하의 세공이 큰 비중을 차지함을 볼 수 있는 반면에 [그림 6-36]에서는 0.01  $\mu\text{m}$  이하의 세공이 전체 세공에서 극히 일부이며, 이와 같은 상대적 감소는 Char 의 세공이 활성화 반응을 통해 크게 증가했음을 의미한다. [그림 6-37] 과 <표 6-12> 는 BET 흡착특성 데이터와 BET Plot 을 보인 것이다.

<표 6-13>은 Roto 탄으로 제조된 Char 를 시료로 하여 활성화실험을 실시한 결과를 요약한 것이다. 실험을 충분히 실시하지 못하여 실험조건들의 영향을 평가한다든가 최적조건을 판단할 수는 없다. 또한 BET 비표면적이 활성탄의 품질을 평가하는 유일한 지표는 아니다. 어쨌든 <표 6-13>에서 볼 수 있는 바와 같이 비표면적이 매우 만족할 만한 값을 나타내고 있어서 열분해에서 생성된 Char 를 활성탄제조 원료로 활용할 수 있는 가능성을 보인 것으로 판단된다. 대체로 활성화 반응온도는 900 °C 정도이며, 반응시간은 반응온도에 영향을 받고 최대의 비표면적을 나타내는 적정값이 존재함을 알 수 있다.

SIZE  
(microns)



[그림 6-36] 활성화 온도 1,000℃로 처리한 활성탄의 증분세공용적 분포도



[그림 6-37] 활성화 온도 1,000℃로 처리한 활성탄의  
비표면적 측정을 위한 BET Plot

〈표 6-12〉 활성화 온도 1,000 °C로 처리한 활성탄의 비표면적 측정을 위한 질소흡착 자료

Pnt #	P/Po	Cal Vol.	Des.Count	Cal.Count	1/(X(Po/P)-1)
1	0.0981	9.00000	1948	1240	6.607
2	0.1961	10.00000	2027	1436	14.849
3	0.2942	10.00000	2017	1387	24.625

SLOPE = 91.87  
 INTERCEPT = -2.6578  
 BET CONSTANT = -33.57  
 CORRELATION OF FIT = 0.9988  
 WEIGHT OF ONE MONOLAYER = 0.011209 g  
 SURFACE AREA = 39.042 m<sup>2</sup>  
 SURFACE AREA/GRAM = 1032.869 m<sup>2</sup>/g

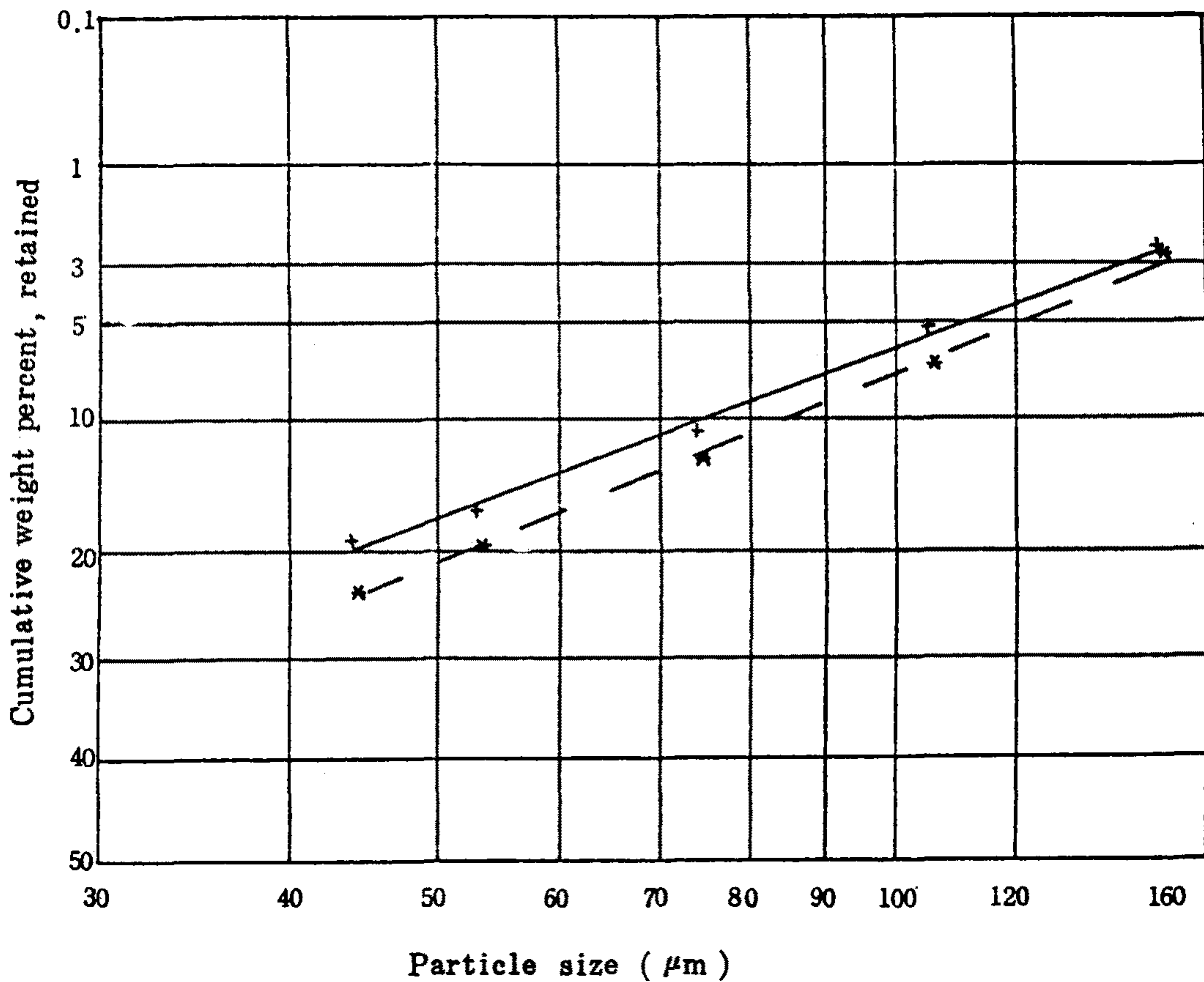
〈표 6-13〉 활성탄의 제조실험 조건과 결과

번호	시료원 탄	반응온도 ( °C )	반응시간 ( 분 )	수증기 / 공급 량 g스팀 / g시료 / 분	BET비표면적 (m <sup>2</sup> /g)
1	Roto탄 Char	800	60	0.3	665
2	//	900	60	//	791
3	//	800	120	//	830
4	//	900	120	//	1033
5	//	900	180	//	975

## 제 6 절 ChOWM의 제조실험

ChOWM 연료는 열분해하여 얻어진 Char와 오일생성물, 물 그리고 약간의 첨가제를 혼합하여 제조된다.

Char는 입도가 상당히 크기 때문에 미분쇄하여 사용하였다. [그림 6-38]



$$+ D_{pm} = 12.5, R = 100 \exp(-0.126 D^{0.76})$$

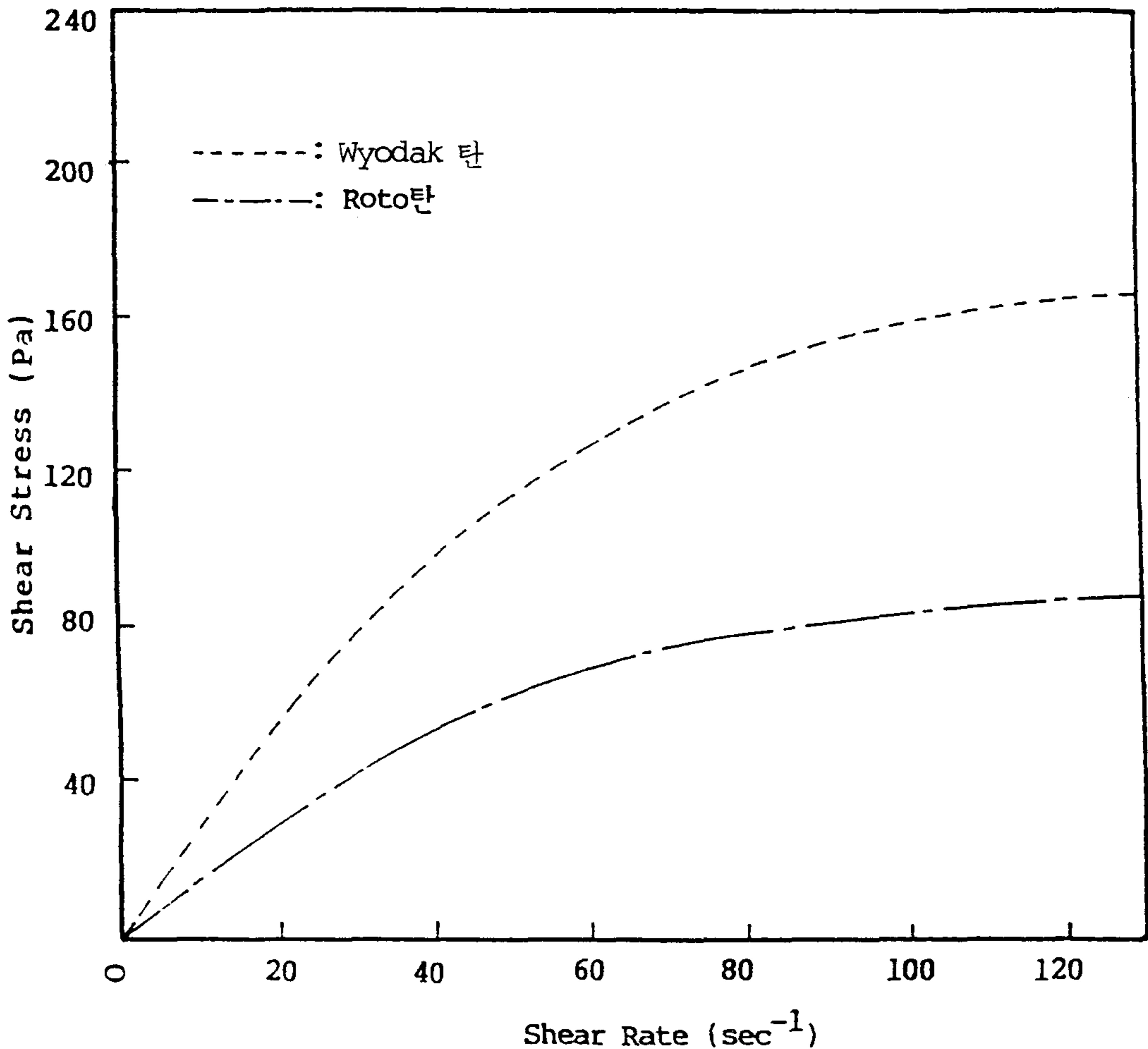
$$* D_{pm} = 16.8, R = 100 \exp(-0.084 D^{0.75})$$

[그림 6-38] 분쇄된 시료 Char의 입도분포

은 분쇄된 Roto탄 시료의 입도분포를 Rosin-Rammler 선도에 나타낸 것으로 200 mesh 통과량이 약 90% 정도로 매우 미세하다.

오일생성물은 각 포집라인에서 잡힌 것을 모두 혼합하여 균일한 시료로 만들어 사용하였다. 오일 중에는 열분해시 발생된 수분이 일부 포함되어 있다.

[그림 6-39]는 반응온도 600°C에서 열분해하여 얻은 오일 생성물의



[그림 6-39] 생성 Tar의 전단속도 - 전단응력 관계



유변학적 특성을 나타낸 것으로서 전단속도 - 전단응력의 관계를 보여주고 있다.

두 경우 모두 Pseudoplastic 유체에 속함을 알 수 있으며, Roto 탄에서 얻은 오일이 좀더 경질임을 알 수 있다.

<표 6-14>는 제조된 ChOWM 연료의 조성 및 걸보기 점도를 나타낸 것이다. Char의 농도는 20~45wt.%에서 변화시켰고 임의로 물을 5% 첨가하여 그 유동성을 측정하였다. 걸보기 점도의 측정에는 Brookfield 점도계 (RVT Sp.No.3)를 사용하였다.

<표 6-14> ChOWM 연료의 조성 및 유동성 측정 결과

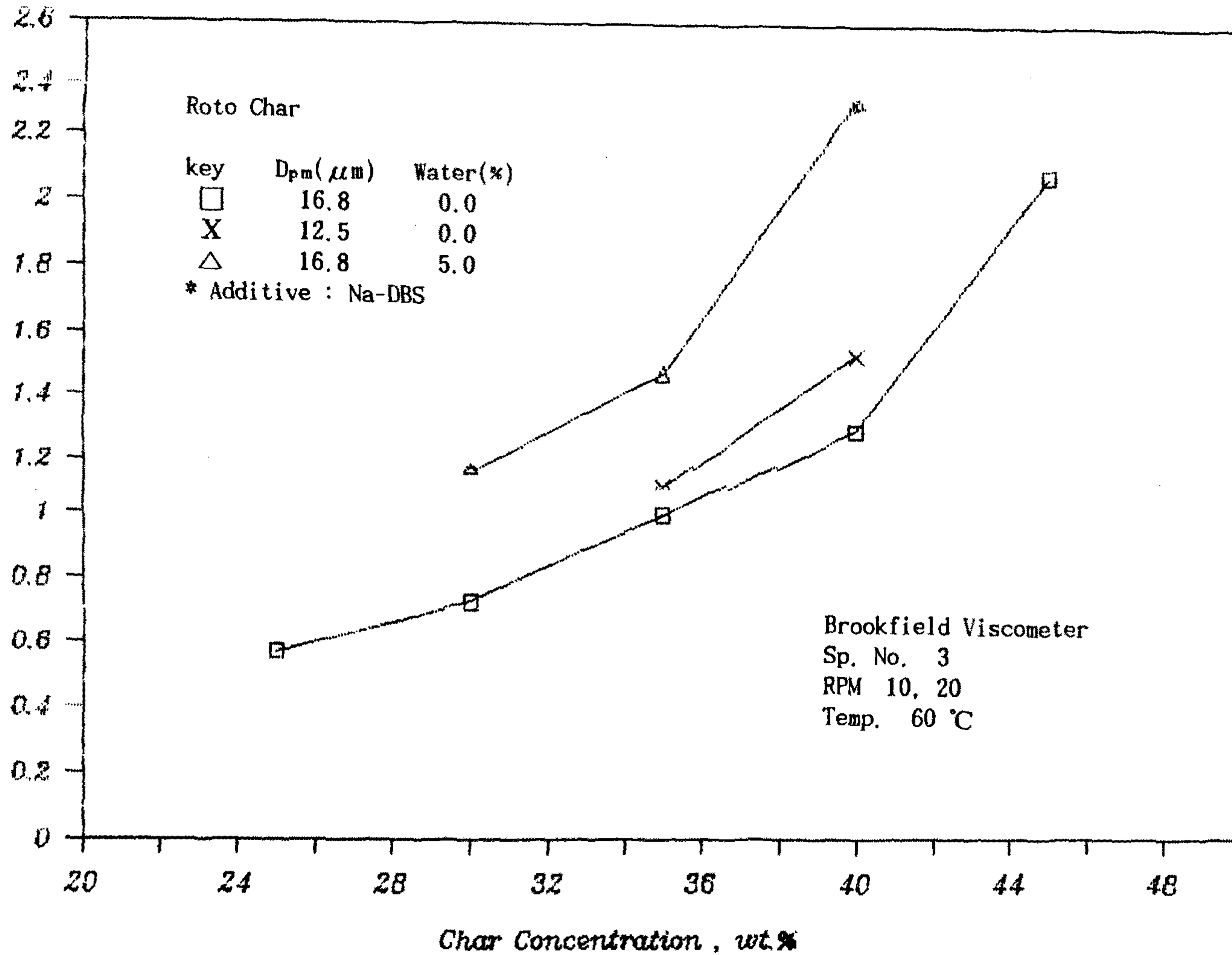
번호	평균입도 ( $\mu\text{m}$ )	조 성 비 (wt. %)			걸보기점도 평 균 (CP)
		Char	생성오일	물+첨가제	
1	16.8	25.0	74.9	0.1	570
2	//	30.0	69.9	0.1	725
3	//	35.0	64.9	0.1	990
4	//	40.0	59.9	0.1	1285
5	//	45.0	54.9	0.1	2070
6	//	30.0	64.9	5.0	1160
7	//	35.0	59.9	5.0	1465
8	//	40.0	54.9	5.0	2305
9	12.5	35.0	64.9	0.1	1100
10	//	40.0	59.9	0.1	1520

[그림 6-40]은 제조된 ChOWM 연료에 대해 Char의 농도에 따른 점도 변화 경향을 보인 것이다.

Char의 농도가 증가함에 따라 ChOWM의 걸보기 점도가 증가하며 특히 40%를 넘어서면 점도의 증가폭이 커짐을 알 수 있다. ChOWM 이 연료로서 사용될 수 있는 유동성의 한계를 1,000 CP 이내로 볼 때 Char의 농도를 35wt.% 이상으로 높일 수 없다. ChOWM 연료와 유사한 COM 연료의 경우 석탄종류에 따라 석탄농도를 40~50%까지 올릴 수 있는데 비하여 매우 낮은 값이며 이는 Char가 많은 기공을 갖고 있기 때문이라고 판단된다.

앞의 결과에서 볼 수 있었던 바와 같이 석탄을 저온열분해하여 얻을 수 있는 액체생성물(오일)은 무수기준으로 석탄량의 15~20% 범위이며, Char는 60% 내외이다. 그런데 생성오일 전량을 ChOWM의 제조에 사용하더라도 Char의 소요량은 오일량의 35% 정도이므로 실제로 ChOWM 제조에 사용될 수 있는 Char의 양은 생산량의 1/6 정도이다.

이와 같은 점을 고려할때 Char는 ChOWM 연료 제조 이외의 다른 활용방안이 확립되어야 한다.



[그림 6-40] Char 농도에 따른 ChOWM 연료의 걸보기 점도변화

## 제 7 장 결 론

본 연구는 석유자원의 고갈에 대비하고, 값이 싸고 매장량도 풍부한 아역청탄이나 갈탄과 같은 저탄화 석탄을 청정 연료화하여 사용하거나 부가가치가 높은 제품을 생산하여 활용하는데 대한 가능성의 확인과 관련기술의 공정을 개발하는데 목적을 두고 1988년도부터 3개년에 걸쳐 연구를 수행하였다.

석탄의 열분해 기술에 대한 자료의 분석을 통해 석탄의 저온 열분해에 적합한 경사유동층(Inclined Fluidized Bed) 반응기 시스템을 개발하고, 이를 이용하여 열분해실험을 실시하였으며, 열분해에 의해 얻어진 고체 및 액체 생성물을 활용하기 위한 실험을 실시하여 매우 고무적인 결과를 얻었다. 지금까지 수행된 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 석탄의 저온 열분해에서 부가가치가 높은 액체 생성물의 수율을 높이기 위한 조건으로는 석탄을 아역청탄 또는 갈탄과 같은 저탄화 석탄을 사용하는 것이 바람직하며, 최종 반응온도  $600^{\circ}\text{C}$ 내외, 반응기내의 압력은 상압, 가열속도는  $200-1000^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , 석탄의 체류시간은 10분 이내로 하는 것이 적당하다.
2. 석탄의 저온 열분해에서 요구되는 조건에 대한 반응기 형태별 비교분석 결과 Fluidized Bed 형 반응기가 많은 조건을 만족시키지만, 석탄의 역혼합 방지나 휘발분의 단계적 배출등의 조건을 갖추도록 하는 보완이 필요하였다.

3. 석탄의 저온 열분해 반응에서 요구되는 조건을 잘 만족하는 경사유동층 반응기 (Inclined Fluidized Bed: IFB) 시스템을 개발하였다. IFB 반응기내에서 일어나는 석탄의 저온 열분해 반응에 대하여 수학적 모델링을 실시한 결과 아래의 식을 얻었으며, 모델에 의한 계산값과 실험데이터가 잘 일치하는 결과를 얻었다.

$$\frac{dT_s}{dz} = \alpha \cdot (1-C) \cdot (T_g - T_s) + \beta \cdot (1-C) \cdot R_{po}$$

$$\alpha = \frac{C_{pg}}{C_{ps}} \cdot \frac{M_{og}}{M_{of}}, \quad \beta = \frac{L}{C_{ps}} \cdot \frac{\Delta H}{M_{of}}$$

$$R_{po} = \frac{M_o \cdot t_m \cdot k \cdot (C - C_e)}{L \cdot (1-C)^2}$$

4. 시료로 사용된 석탄의 반응성 시험결과는 아래의 식들과 같다.

#### Wyodak 석탄의 반응성

$$\text{반응 상수, } k = k_o \cdot \text{EXP}(-E/R/T_s)$$

$$, k_o = 5.49 \text{ min}^{-1}$$

$$E = 3,394 \text{ cal/mol}$$

$$\text{평형 휘발분, } C_e = 67.3 - 5.1716 \times 10^{-2} \cdot T_f$$

,  $C_e$  : Equilibrium Volatiles Content

$T_f$  : Reactor Exit Temperature

\* 적용 온도 범위 : 350 - 660°C

#### Roto 석탄의 반응성

$$\text{반응 상수, } k = k_o \cdot \text{EXP}(-E/R/T_s)$$

$$, k_o = 6.022 \text{ min}^{-1}$$

$$E = 3889.0 \text{ cal/mol}$$

평형 휘발분,  $C_e = 125.0 - 0.1298 \cdot T_f$

\* 적용 온도 범위 : 400 - 700°C

## 5. IFB 반응기 모델의 Simulation 결과

- 1) 석탄의 공급량을 50g/min에서 110 g/min까지 변화시켰을 때 반응기의 앞 영역에서 높은 온도차이를 나타냈으며, 이러한 온도차는 반응기의 전 영역에서 휘발분 방출속도에 영향을 미친다.
- 2) 석탄의 체류시간 변화는 반응기내의 온도분포에 미치는 영향이 적으나 석탄의 휘발분 방출과정과 생성물 분포에 미치는 영향이 매우 크며, 그 영향은 체류시간이 길어질 수록 감소한다.
- 3) 유동층 가스량의 변화는 석탄의 공급량을 변화시켰을 때와 동일한 영향을 주며, 가스/석탄 공급량의 중량비가 증가할수록 그 영향이 감소한다.
- 4) 유동층 가스의 온도는 반응기내의 온도를 지배하는 가장 중요한 요소로서, 생성물의 분포와 생성물의 물성에 가장 크게 영향을 미치는 요소이다.

## 6. 석탄의 건조실험

- 1) 반응기내 온도분포는 유동층 가스의 공급량이 증가할수록, 석탄의 공급량이 적을수록 반응기 앞쪽에서의 온도상승율이 크며, 최종 가열 온도인 반응기의 끝부분에서의 온도차가 없는 것으로 보아 기체 - 고체 사이에 충분한 열교환이 일어난다고 볼 수 있다.
- 2) 수분함량의 변화는 반응기의 앞쪽 1/4지점 이전에서 대부분의 수분이 제거됨을 알 수 있었으며, 특히 유동층 가스량을 300ℓ/min. 이

상으로 할 경우는 반응기의 전반부 이전에서 완전히 건조됨을 알 수 있다.

- 3) 건조과정에서 휘발분의 함량이 대략 2-4% 감소하며, 그 감소폭이 적어서 휘발분을 측정할 때 오차의 영향 때문에 변수에 따른 영향이 명확하지 않았다.

## 7. 열분해 실험결과

- 1) (생성물의 수율) 각 생성물의 수율의 경우, 최종 가열온도가 높을수록 Char의 생성율은 감소하며, Char의 감소는 가스생성물의 증가로 나타났다. 또한 액체 생성물의 수율은 최종 가열온도의 영향을 크게 받지 않았다.

최종 가열온도 630°C 정도까지는 온도증가에 따르는 각 생성물의 수율변화가 적으나 그 이상의 온도에서는 각 수율의 변화폭이 커지고 액체생성물의 수율이 감소하므로 최종 가열온도를 630°C 이하로 하는 것이 바람직하다.

- 2) (가열속도의 영향) 반응기의 앞 영역(전체의 1/4)에서 높은 온도로 처리된 경우일수록 액체 생성물의 수율이 증가하였다. 최종 가열속도가 같은 경우에 대하여 반응기의 앞쪽 영역에서 온도가 높은 것은 가열속도가 높음을 의미하며, 따라서 액체 생성물의 수율을 높이기 위해서는 가열속도를 크게 해 주는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

- 3) (Char의 물성) 고체 생성물인 Char의 발열량은 건조기준(dry base)으로 원탄의 발열량보다 평균 4% 정도 증가하였다. 이는 석

탄의 성분중 발열량에 영향을 미치지 않는 성분, 즉 산소나 휘발성 무기물 성분이 열분해 과정에서 다량 방출되기 때문으로 판단된다.

- 4) (생성오일의 물성) 석탄을 열분해할 때 응축기에서 응축단계별로 얻어진 오일의 발열량은 약 8,600 kcal/kg이며, 점도가 매우 높은 것으로 보아 분자량이 매우 높은 피치 등의 중질유분임을 알 수 있다.
- 5) (생성가스의 성분) 생성가스의 성분은 CO 가스가 약 40%, CO<sub>2</sub> 가스가 약 24%, CH<sub>4</sub> 가스가 약 27% 등으로 전체의 90% 이상을 차지하며, 최종 가열온도가 낮을수록 CO<sub>2</sub> 가스는 증가하고 CO 가스는 감소하는 경향을 보였다.

## 8. 활성탄의 제조실험

- 1) 비표면적이 2.171m<sup>2</sup>/g인 원료석탄을 열분해하여 얻은 Char의 비표면적은 146.89m<sup>2</sup>/g으로 증가하였으며, 이를 원료로 하여 활성탄 제조실험을 실시한 결과 활성탄의 비표면적이 반응조건에 따라 600-1,100m<sup>2</sup>/g 범위의 값을 보였다.
- 2) 비표면적의 증가는 주로 직경이 0.01-3.0 μm 범위인 세공의 증가에 의한 것이었으며, 반응온도 900°C, 반응시간 2시간, 수증기는 시료 1.0g당 0.3g/min의 속도로 공급할 때 가장 좋은 결과를 주었다

## 9. ChOWM 연료의 제조실험

- 1) ChOWM 연료는 석탄을 열분해하여 얻어진 Char와 오일에 물과 약간의 첨가제 (Na-Dodecyl Benzene Sulfate)를 혼합하여 제조하였다.



- 2) Char 는 200 mesh 통과분이 약 90 % 정도 되도록 분쇄하여 사용하였으며, ChOWM 연료중에 Char 의 농도가 20-45 %가 되도록 제조하여 실험하였다.
- 3) ChOWM 연료의 유동성을 나타내는 걸보기 점도는 Char 의 농도가 증가할수록 점차 증가하며, 40 % 이상에서는 증가율이 크게 높아졌다. 또한 물을 5% 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우에 비하여 점도가 크게 높아지며, 이는 오일속에 분산된 수액적들이 입자와 같은 역할을 하기 때문으로 판단된다.

본 연구에서 개발된 경사유동층 반응기 시스템이 석탄의 저온 열분해를 위한 시스템으로서 매우 바람직하다는 결과를 얻었지만 요구되는 제품의 특성에 따라서는 적절치 못한 경우도 배제할 수는 없다. 또한 개발된 공정의 실용화를 위해서는 앞으로도 더 많은 설계자료의 도출과 규모별로 여러 단계의 실증실험 과정을 거쳐야 할 것이다.

생성물의 활용기술의 측면에서 볼 때 석탄을 열분해하여 얻어지는 Char 를 무연 고체연료로 사용하는 것은 고전적인 기술이므로 그의 가능성은 재고의 여지가 없다고 하겠다. 그러나 열분해 생성물을 이용하여 ChOWM 연료를 제조하는 것은 기술적인 면이나 경제성 면에서 기대되는 기술이 아니라고 판단된다.

최근에 들어서 수질이나 대기오염으로부터의 환경보전의 필요성이 절실히 요구되는 점을 감안할 때 값싼 활성탄의 수요가 크게 증가할 것이라는 예측이 가능하며, 석탄을 열분해 하여 얻어진 Char 를 활성탄으로 제조하여 이용하는 것이 가능하다는 결과는 매우 고무적인 결과라고 할 수 있으며, 따라서 앞으로는 저탄화 석탄을 이용하여 값싼 활성탄을 제조하는 공정개발에 연구가 집중될 필요가 있다고 본다.

## 참 고 문 헌

1. James G. Speight, "The Chemistry and Technology of Coal", Marcel Dekker Inc.,(1983).
2. Wen, C.Y. and Lee, E.S., "Coal Conversion Technology", Addison-Wesley Publishing Co., pp.57-86 (1979).
3. Berkowitz, N., "An Introduction to Coal Technology", Academic Press, pp. 217-249 (1979).
4. Roy, C. et al, "Vacuum Pyrolysis of Prince Mine Coal, Nova Scotia, Canada ", Fuel, Vol.64, pp.1662-1666 (1985).
5. Suuberg, E.M. et al, " Product Compositions in Rapid Hydro-pyrolysis of Coal ", Fuel, Vol.59, pp.405-412 (1980).
6. Tyler, R.J., "Flash Pyrolysis of Coals, 1. Derolatilization of a Victorian Brown Coal in a Small Fluidized-bed Reactor" Fuel, Vol. 58, pp.680-686 (1979).
7. Tyler, R.J., "Flash Pyrolysis of Coals Devolatilization of Bituminous Coals in a Small Fluidized-Bed Reactor ", Fuel, Vol.59, pp.218-226 (1980).
8. Xu, W.C., and A.Tomita, "Effect of Coal Type on the Flash Pyrolysis of Various Coals ", Fuel, May 1987, p.66.
9. Doring, H. et al., "Gas, Tar, and Oil Production by Devolatilization of Power Plant Coal-Lurgi Ruhrgas Process ",

- Erdue Kohle Erdgas Petrochem. Brennst. Chem., 1975, 28(5), 225-232.
10. Steinberg, M., "Flash Hydrogenation of Coal and the Flash Pyrolysis of Coal with Reactive and Non-Reactive Gases", Washington D. C., 1981, DOE Report DOE/ET/10159-T11.
  11. Fuel and Mineral Resources, Inc., "Annotated Review and Classification of Char Producing Processes", 1987, DOE Report in Press.
  12. Suuberg, E.M. et al., "A Comparison of the Rapid Pyrolysis of a Lignite and a Bituminous Coal", Symposium on Thermal Hydrocarbon Chemistry, American Chemical Society, Anaheim, CA, 1978.
  13. Dryden, I.G.C., "Chemistry of Coal and its Relation to Coal Carbonization", J. Inst. Fuel, 1957(30), p.193.
  14. MIT, "Coal Devolatilization Information for Reactor Modeling", Palo Alto, CA, 1981, EPRI Report Ap-1803.
  15. Miknis, F.P. et al., "Low Temperature Isothermal Pyrolysis of Illinois No.6 and Wyodak Coal", 194th National Meeting of the American Chemical Society Proceedings, New Orleans, LA, 1987.
  16. Goodman, J.B. etc, "Laboratory Carbonization Assay of Low-Rank Coals at Low, Medium, and High Temperatures", Washington, D.C., 1958, U.S. Bureau of Mines Report, RI 5383.

17. Falbe, J., "Chemical Feedstocks from Coal", John Wiley and Sons, New York, NY, 1982.
18. McNeil, D., "The Effect of Carbonization on the Yield and Nature of Coal Tar", Chemistry of Coal Utilization, John Wiley and Sons, New York, NY, 1981, p.1603.
19. Taupitz, K.G., "Making Liquids from Solid Fuels", Hydrocarbon Processing, Sept., 1977.
20. Anthony, D.B., Howard, J.B., "Coal Devolatilization and Hydrogasification", AIChE Journal, July 1976, 22(4).
21. Pound, G.S., "The Development of Low-Temperature Carbonization of Coal", Journal of Institute of Fuel, March, 1951.
22. Chakrabarttu, S.K. et al., "Modern Coal Pyrolysis", Alberta Research Council Circular, 1982, No.95.
23. Graff, R.A. et al., "Techniques for Coal Gasification; Final Report", Morgantown, WV, 1986, DOE Report DOE/MC/21315-2297.
24. Efimov, V.M., "The Influence of Various Heat Carriers on the Yield and Properties of the Products of the Low-Temperature-Carbonization of Kuchersite shale", Solid Fuel Chemistry, 1984, 18, 97-102.
25. Solomon P.R. et al., "Coal Gasification Reactions with On-Line In Situ FTIR Analysis", Morgantown, WV, 1985, DOE/FE/05122-2070.

26. Fillo, J.P. et al., "Influence of Coal Devolatilization Conditions on the Yield, Chemistry, and Toxicology of By-Product Oils and Tars", Washington, D.C., 1983, DOE/ET/14746-11.
27. Yoboah, Y.D. et al., "Effect of Calcined Dolomite on the Fluidized Bed Pyrolysis of Coal", Industrial Engineering Chemistry, Process Design and Development, 1980, 19, 646-653.
28. Chu, C.J., "Studies of the Effects of O-Methylation on the Pyrolysis Behavior of Four Coals", Fuel, Dec. 1986, 65(12).
29. Khan, M.R., "The Feasibility of Mild Gasification of Coal; Research Needs", Morgantown, WV, July, 1985, DOE/METC-85/4019.
30. Ralph, M., "Coal Liquefaction Process Research Survey", Washington D.C., 1977, DOE Report ORNL/Sub-7186/13.
31. Rhodes, E.O., "German Low-Temperature Coal-Tar Industry", Bureau of Mines Information Circular, 1949, No.7490.
32. Reid, W.T., "Low Temperature Carbonization of Coal in Japan" Tokyo, Japan, 1947, Nat. Res. Sect. Report 74, Gen. HQ. Supr. Comd.
33. Carlson, P.B. et al., "The Toscoal Process Coal Liquefaction and Char Production", Clean Fuels from Coal Symposium II, Proceedings, Chicago, IL, 1975.
34. Homes, J.M. et al., "Evaluation of Coal Carbonization Pro-

- cess", American Institute of Chemical Engineers, Coal Processing Technology, New York, NY, 1977, Vol.3.
35. Cha, C.Y. et al., "Development of an Advanced, Continuous Mild Gasification Process for the Production of Co-Products", Western Research Institute, DOE-AC21-87MC24268, Jan, 1988.
36. Mahajan, O.P. et al., 1976, IPC. Business Press Ltd., Fuel 55, 63, Reprinted with Permission.