

상평형도를 이용한 연소/가스화 조건에서의 석탄회분의 슬래깅 성향해석

최병철 · 김형택
아주대학교 에너지학과

Phase Equilibrium Analysis of Slagging Propensity of Coal Ash in Combustion/Gasification Environments

Byung-Chul Choi · Hyung-Taek Kim
Department of Energy, Ajou University

1. 서론

석탄가스화 복합발전기술은 석탄과 산화제의 부분 연소 반응 및 가스화 반응을 통하여 가스 생성 후 불순물을 용이하게 분리할 수 있으므로 기존의 미분탄 발전 방식에 비해 대기 오염물질인 H₂S 및 NH₃ 등의 SO_x, NO_x 등의 발생량을 저감시킬 뿐만 아니라 발전 효율이 높아 CO₂ 발생량도 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 기존의 미분탄 화력발전의 경우, 연소 후 발생된 회재에 다량의 중금속이 함유되어 있어 단순 매립시 중금속 용출로 인한 수질오염 같은 2차 환경 문제가 야기되는 반면, 석탄가스화 복합발전 방식에서는 미분탄내에 포함된 회분을 용융시켜 운전함으로써 회재를 용융 슬래그로 처리하여 회재의 부피를 1/2~1/3 정도 감량할 수 있고, 슬래그 내부에 함유되어 있는 중금속이 유리화되어 외부로 용출되지 않아 환경적으로 무해화 처리가 가능하다.

실제 가스화기 운전중 슬래그 탭이 막히는 현상이 시료탄의 종류 및 운전조건에 따라 슬래그의 생성특성이 달라지는데 기인한다고 알려져 왔다. 따라서, 본 연구에서는 슬래깅 형태 분류층 가스화기의 온도, 체류시간 등의 조건을 모사할 수 있는 DTF(Drop Tube Furnace)를 이용하여 석탄회분의 화학적 조성과 용융특성 및 무기물 전이과정 등의 상관관계를 고찰하여 탄종에 따라 생성되는 슬래그의 모양 및 특성을 SiO₂-CaO-Al₂O₃-FeO의 사성분계 상평형도를 이용하여 해석하였다. 이러한 분석을 통하여 가스화기와 연소기 내에서의 석탄회분의 거동을 예측함으로써 가스화기 운전시 원활한 슬래깅이 이루어질 수 있는 최적의 운전조건을 도출하고자 한다.

2. 이론

슬래깅 형태의 가스화기에서 생성되는 슬래그의 성질은 가스화기의 연속운전에 있어서 중요한 요소이다. 슬래그의 유동특성은 회분의 용융온도, 액체상 슬래그의 점도 등과 관련되며, 이러한 성질들은 석탄회분의 무기물 조성에 따라 달라지게 된다. 일반적으로 알려진 슬

래그의 성향을 예측하는 방법으로는 널리 쓰이고 있는 회 용융온도측정방법, 고온에서 석탄 회분의 미세구조 관찰방법과 회 펠렛의 전기저항측정을 이용한 방법들이 알려져있다. 이러한 방법에 사용되는 회분은 회화과정 중 원탄내의 미네랄 성분들이 분해된다. 특히 $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ 의 조성을 갖는 Hydrated clay 성분은 수분이 없어지게 되고, M_2S 의 형태를 갖는 Sulfide가 약 $400^\circ C$ 에서 산화된다. 또한 $CaCO_3$ 등의 Carbonate성분들이 하소(Calcination)가 일어난다고 알려져 있다. 이러한 이유로 상기 실험방법에 사용되는 회분이 실제 반응기 내에서 형성되는 미네랄의 상태와 다르게 된다. 점도는 회분의 조성을 이용한 실험식으로 계산된다. 실험식으로는 Modified Frankle식인 Urain식을 이용하여 점도값을 계산한다. 이 식은 슬래그는 완전한 Newtonian 유체의 거동을 한다고 가정하고 ASTM D 3174 방법을 이용하여 제조된 회분의 화학적 조성이나 용융온도 등에 근거한 것이므로 정확하게 회분의 용착을 정량적으로 표현하지는 못한다고 알려져 있다. 일반적으로 Newtonian 유체의 거동을 벗어나면서 유체의 점도가 급격히 상승하는 점에서의 온도인 T_{cv} 값은 슬래그의 성향을 제시하는 중요한 값이다. 이 T_{cv} 값은 실제로 측정하기가 매우 어렵다. 또한 Gibbs는 회가 용융하기 시작하는 점도($10^6 Nsm^{-2}$)값에서의 온도를 T_v^6 로 정의하고 이 온도보다 낮으면 문제를 발생한다고 말하고 있다. 따라서 이러한 다양한 문제를 안고 있는 슬래그의 슬래깅 성향을 예측하는데 회분의 화학적조성을 이용하여 사성분계에서 액상온도(liquidus temperature)와 완전고형점(complete solidification point)으로 진행되는 결정화과정을 고려하여 슬래깅 성향을 예측해 보고자 한다.

3. 실험

석탄의 고온 연소/가스화 조건을 모사할 수 있는 DTF(Drop Tube Furnace)를 사용하여 석탄회의 고온특성을 관찰하였다. 사용된 시료는 원료탄을 미분기로 분쇄하여 입경이 74micron 이하인 분율이 80%정도되는 미분탄을 사용하였다. 시료미분탄들의 공업분석과 원소분석 결과는 Table 1에 있다. Table 2는 대상탄에 대한 원탄회분, 실제가스화기에서 얻은 슬래그 그리고 DTF실험을 통해서 얻은 슬래그의 화학적 조성을 나타낸 결과이다. Table 2의 원탄 회분분석 결과에서 Fe_2O_3 , CaO 그리고 Na_2O 의 함량이 상대적으로 많은 Adaro와 Datong탄의 슬래깅 성향이 높을 것으로 판단된다. 상대적으로 Denisovsky, Cyprus 그리고 Alaska탄의 슬래깅성향은 낮을 것으로 예상된다. 반응기 내에서 형성되는 석탄회의 용착을 DTF를 통해서 모사하여 시료를 얻고자 고체시료 포집장치를 설치하였다. 또한 가스화기 내에서 슬래깅현상이 일어날 때 주반응로 내부를 구성하는 내화제와 회분과의 반응성을 알아보기 위해서 내화제를 구성하는 주 성분인 알루미나로 Deposit substrate를 제작하여 Deposit Probe에 장치하고 열전대 온도계를 이용하여 온도범위 $1500^\circ C$ 로 맞추어 슬래그가 부착된 시료를 채취하였다. 얻어진 시료는 N_2 조건하에서 vial내에 보관하여 ICP-AAS를 이용하여 회성분 분석을 수행하였고 연소/가스화조건에서의 슬래그 시료를 채취하여서 사진촬영을 통한 육안 관찰을 수행하였다.

실험을 통해 얻어진 슬래그 시료는 Fig 1에 있는 바와 같이 각 탄종별, 반응조건별 생성 슬래그의 형태에 차이가 있음을 알 수가 있었다. DTF에 유입되는 미분탄은 반응 후 회분이 Alumina substrate면에 전체적으로 충돌을 하면서 substrate면에 용착된다. 초기에 형성된 용착의 특징은 mineral grain의 양은 적고 유기결합에 내에 존재하는 무기성분에 의해 형성

된 white layer층이 형성된다고 알려져있다. 이 초기백생층위에 형성되는 것이 관성력에 의해서 형성된 용착이다. 이러한 용착은 고온영역에서 용융되어서 슬래그를 형성하게 된다. Datong탄과 Alaska탄의 경우 연소조건과 가스화조건에서 생성된 슬래그의 형태가 전체적으로 구형에 가까운 것을 관찰 할 수 있으며 큰 차이가 없지만 가스화조건에서 생성된 슬래그의 형태가 연소조건의 경우보다 더 구형을 가짐을 볼 수 있다. 또한 Alaska탄에 비해서 Datong탄의 형태가 더 구형을 띤 것을 관찰 할 수 있다. Cyprus탄과 Adaro탄의 경우 삼각뿔의 형태를 가지면서 슬래그를 형성함을 관찰 할 수 있다. 또한 윗부분이 완전한 삼각뿔의 형태가 아니라 용융된 형태를 가지는 것을 볼 수 있었고 윗부분의 용융정도는 각 조건이나 탄종에 따라서 일정치 않은 형태를 이루며 형성되는 것을 볼 수 있다. Denisovsky탄의 경우에는 슬래그의 형태가 다른 탄종과 확연히 구분이 되는 것을 관찰 할 수 있다. 즉 실험조건인 1500℃에서 완전히 용융된 슬래그를 형성하지 못하고 파울링 용착의 형태를 가짐을 볼 수 있었다. 실험시간에 의한 영향을 제거하기 위해 1시간을 경과시키고 얻은 슬래그 시료의 형태도 마찬가지로의 결과를 가짐을 볼 수 있었다.

실험을 통해서 얻어진 슬래그의 형태적 분석과 함께 원탄과 BSU에서 얻어진 슬래그의 회조성분석 결과를 비교하여 슬래그의 성향을 예측할 수 있는 방법을 고찰해 보았다. 회분석 결과를 비교하여 보면 반응조건에 따라서 차이가 있는 것을 알 수가 있다. 석탄 회분은 실제 반응기내의 온도, 반응조건과 시간변화에 따라서 액상으로 상변형을 일으켜서 슬래그를 형성한다. 이러한 슬래그가 냉각되면 고상이 석출되어 나오기 시작한다. 이렇게 석출되어 나오는 Crystalline 상의 성향과 온도는 원탄회분의 화학적 조성에 따라 결정된다. 완전한 고상이 형성될 때까지 냉각되어 가는 과정에서 형성되는 Crystalline 상의 성분과 온도를 기초로 슬래그의 성향을 예측할 수 있다. 즉, 결정화가 잔존 액상에서 진행되면서 다양한 산화물의 증가와 감소에 의해 조성, 온도 그리고 슬래그의 성향이 영향을 받게 된다. 이러한 조성의 변화를 사성분계 도표를 이용하여 비교하여 보았다. 먼저 주요성분을 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 의 도표에 대상탄별, 반응조건별로 Fig. 2에 도시하여 보았다. 위의 Fig 2에서 대상탄의 운전조건에 따른 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 사성분계에서의 조성에 따른 성분을 도시하여 보았다. 각각 번호를 부여했는데 앞의 번호는 Denisovsky탄, Adaro탄, Alaska탄, Cyprus탄 그리고 Datong탄의 순으로 번호를 부여하였으며 뒷번호는 원탄회, 실제가스화기 슬래그, DTF의 가스화조건 슬래그 그리고 DTF의 연소조건 슬래그 순으로 번호를 부여하였다. 예로써 1-1은 Denisovsky탄의 FeO 10wt%의 사성분계에서 Mullite의 화학조성을 갖는다. 하지만 1-2은 실제가스화기 슬래그는 1400℃의 Mullite의 화학조성을 갖는 것으로 나타났다. 또한 1-3과 1-4의 연소가스화 조건에서의 DTF실험장치를 통해서 얻은 슬래그는 Mullite의 조성을 벗어나는 것으로 나타났다. Denisovsky탄의 회용융온도 측정에서 용융온도는 1400℃정도로서 나타났고 이러한 결과의 차이는 슬래그의 냉각속도의 차이 때문인 것으로 판단된다. 또한 3-1와 3-2의 Alaska탄의 경우 Anorthite의 1400℃정도의 조성을 나타냈고, 3-3과 3-4의 경우 1500℃영역에 화학조성을 나타냈다.

4. 결론

DTF를 통해서 얻은 슬래그는 상온냉각을 통해서 얻은 슬래그로 충분한 냉각속도를 가지게 되어서 더 높은 용융 온도영역에서 조성을 형성하는 것으로 판단된다. 또한 탄종별로

비교해보면 FeO wt%의 함량이 높을수록 용융온도가 낮은 쪽으로 화학조성을 형성하는 것을 판단된다. 또한 뒤에서 보이게 될 운전조건에 따른 실제 가스화기와 DTF에서 얻어진 슬래그의 조성과도 차이를 나타낼 것으로 판단되는데 이러한 차이가 나타나는 이유는 얻어진 원탄 회분, 실제 가스화기 그리고 DTF 슬래그가 각기 상이한 반응조건에서 형성되었기 때문이라고 사료된다. 원탄회분이 얻어진 조건은 ASTM D 3174의 방법에 따라서 제조되었고 실제 가스화기 슬래그의 운전조건은 가스화 분위기, 온도범위 $1500 \pm 100^\circ\text{C}$, 압력은 15~25기압의 가압상태에서 운전되어서 생성된 슬래그를 Water quenching에 의한 급격한 냉각 과정을 거쳐서 얻은 슬래그이고 DTF 슬래그는 가스화/연소조건, 온도 1500°C , 1기압상태에서 상온 냉각시켜서 얻은 슬래그이다. 연소조건에서 얻은 슬래그의 경우 모든 탄종이 온도범위 1400°C 부근에서 화학조성에 차이를 두면서 분포함을 볼 수가 있다. 가스화조건에서의 슬래그이 경우는 더욱 그 편차가 작아짐을 볼 수가 있다. 이러한 차이는 탄종에 따른 차이이기 때문에 큰 의미가 없을 수도 있으나 탄이 함유하고 있는 iron oxide의 양의 차이가 생성 조건에 따른 슬래그의 화학적 조성에 어떤 영향을 가하는지 정성적으로 비교할 수 있었다. 따라서 사성분계 상평형도에서 조성에 따른 결정상의 변화예측으로 탄종변화에 따른 석탄회의 슬래깅현상 해석의 지표를 제공하였다.

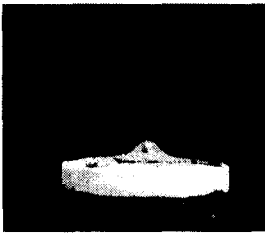
참고문헌

1. D. P. Kalmanovitch et al., "Slagging in Boiler Furnaces-A Prediction Technique Based on High-Temperature Phase Equilibria", Journal of the Institute of Energy, vol.20, pp.20~23, 1986
2. S. K. Gupta et al., "Ash Fusion Temperatures and the Transformations of coal ash particles to slag", Fuel Processing Technology, vol.56, pp.33~43, 1998
3. Slag Atlas edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen GmbH, pp.202~203, 1995

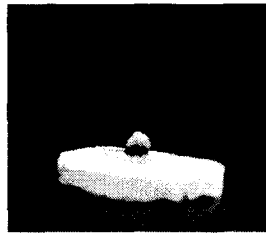
Table 1. 대상탄의 원소분석 및 공업분석

| Analysis* | contents | Denisovisky | Adaro | Alaska | Cyprus | Datong |
|---------------------------|-----------------|-------------|-------|--------|--------|--------|
| Proximate Analysis (wt %) | Moisture | - | - | - | - | - |
| | Volatile Matter | 25.81 | 48.45 | 48.55 | 42.22 | 34.21 |
| | Fixed Carbon | 60.98 | 48.54 | 40.59 | 53.82 | 57.69 |
| | Ash | 13.19 | 3.01 | 10.86 | 3.96 | 8.09 |
| Ultimate Analysis (wt %) | C | 85.6 | 72.73 | 61.02 | 74.40 | 72.98 |
| | H | 5.16 | 5.38 | 5.10 | 5.57 | 4.69 |
| | N | 1.13 | 0.81 | 0.71 | 1.22 | 0.72 |
| | S | 0.36 | 0.19 | 0.19 | 0.30 | 0.65 |
| | O | 7.75 | 20.89 | 32.96 | 17.95 | 20.95 |

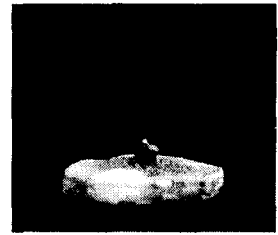
* ; Proximate analysis (dry basis), Ultimate analysis (dry, ash free basis)



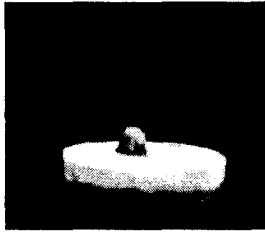
Alaska-combustion



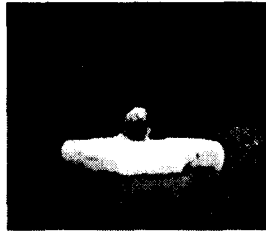
Datong-combustion



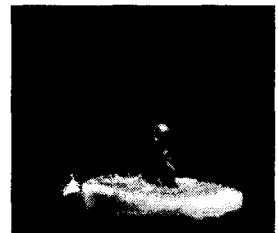
Adaro-combustion



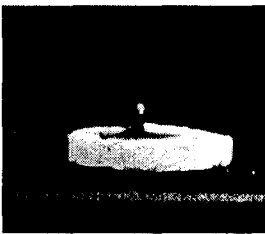
Alaska-gasification



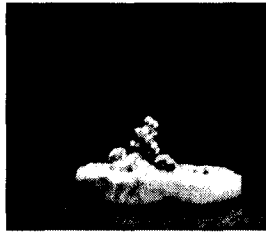
Datong-gasification



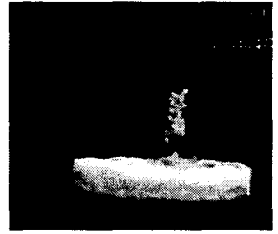
Adaro-gasification



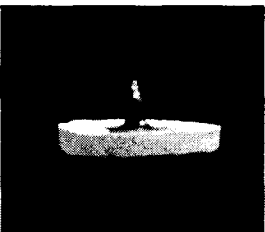
Cyprus-combustion



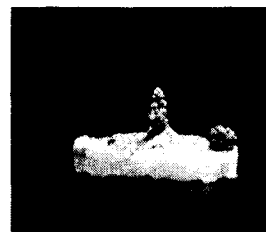
Denisovsky
combusion



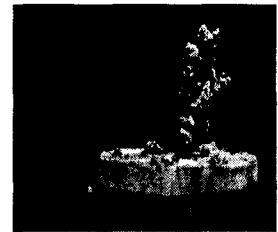
Denisovsky
gasification-1hr



Cyprus-gasification



Denisovsky
gasification



Denisovsky
combustion-1hr

Fig 1. DTF를 이용한 연소/가스화조건에 따른 슬래그

Table 2. 대상탄의 실험조건에 따른 회분의 화학적조성
원탄회 분석결과 (wt%)

| 탄 종 | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------|-------|------------------|-------------------|
| Denisovisky | 22.424 | 58.313 | 11.370 | 1.189 | 3.907 | 0.589 | 1.325 | 0.883 |
| Adaro | 18.237 | 44.137 | 20.052 | 0.793 | 10.108 | 3.641 | 1.641 | 1.391 |
| Alaska | 20.635 | 51.666 | 7.501 | 0.928 | 15.046 | 1.777 | 1.397 | 1.051 |
| Cyprus | 17.107 | 60.715 | 7.824 | 0.878 | 8.548 | 1.997 | 1.503 | 1.427 |
| Datong | 21.849 | 49.429 | 15.426 | 0.955 | 9.387 | 1.032 | 1.131 | 0.791 |

실제가스화기 슬래그 분석결과 (wt%)

| 탄 종 | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------|-------|------------------|-------------------|
| Denisovisky | 18.801 | 62.481 | 10.462 | 0.930 | 3.677 | 1.207 | 1.346 | 1.096 |
| Adaro | 20.580 | 51.303 | 18.170 | 0.981 | 4.805 | 1.471 | 1.261 | 1.429 |
| Alaska | 20.637 | 54.607 | 8.733 | 0.975 | 11.592 | 1.209 | 1.027 | 1.222 |
| Cyprus | 11.542 | 68.333 | 8.486 | 0.972 | 5.792 | 1.694 | 1.306 | 1.875 |
| Datong | 16.442 | 57.451 | 14.862 | 0.688 | 7.276 | 0.999 | 1.323 | 0.958 |

DTF 가스화 슬래그 분석결과 (wt%)

| 탄 종 | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------|-------|------------------|-------------------|
| denisovisky | 17.571 | 62.738 | 11.397 | 0.876 | 3.828 | 1.081 | 1.438 | 1.071 |
| adaro | 20.061 | 52.409 | 13.064 | 1.467 | 8.848 | 1.785 | 1.161 | 1.205 |
| alaska | 24.207 | 53.899 | 6.679 | 1.586 | 10.404 | 1.325 | 0.977 | 0.923 |
| cyprus | 14.915 | 68.869 | 4.876 | 1.269 | 6.343 | 1.423 | 0.938 | 1.368 |
| datong | 21.461 | 55.308 | 11.359 | 1.409 | 7.263 | 1.038 | 1.278 | 0.885 |

DTF 연소 슬래그 분석결과 (wt%)

| 탄 종 | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------------------|
| denisovisky | 18.953 | 63.342 | 8.626 | 1.020 | 4.319 | 1.145 | 1.462 | 1.134 |
| adaro | 18.342 | 54.652 | 12.140 | 1.633 | 9.039 | 1.733 | 1.159 | 1.302 |
| alaska | 24.460 | 52.508 | 9.389 | 1.679 | 8.931 | 1.167 | 1.003 | 0.862 |
| cyprus | 15.944 | 64.516 | 6.746 | 1.275 | 6.931 | 1.678 | 1.395 | 1.515 |
| datong | 19.365 | 53.195 | 15.722 | 1.193 | 7.604 | 0.897 | 1.138 | 0.886 |

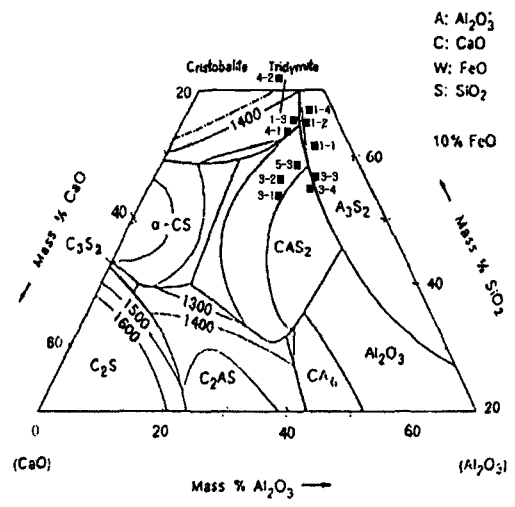
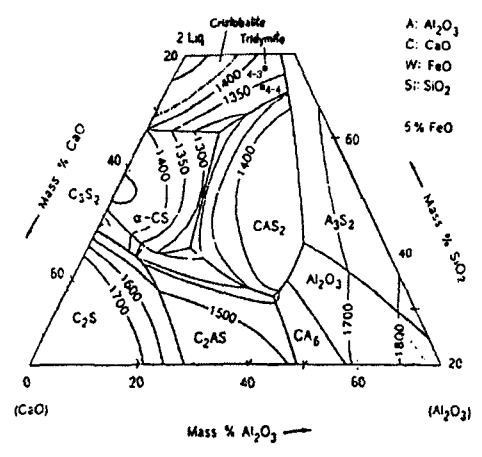
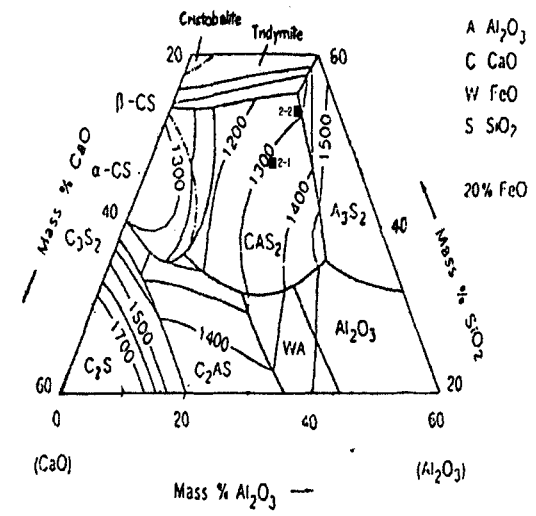
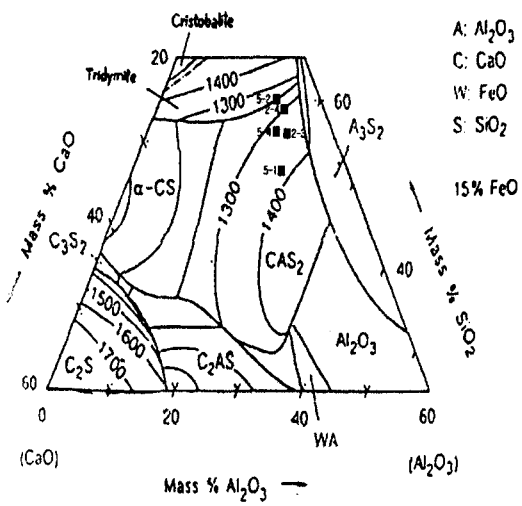


Fig. 2 대상탄의 운전조건에 따른 SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - FeO 사성분계에서의 조성