

석탄 슬래그내 결정체 생성이 점도에 미치는 영향

조철범 · 오명숙

홍익대학교 공과대학 화학공학과

Effects of Crystalline Phase Formation in Coal Slag on Viscosity

Cheolbeom Cho · Myongsook Oh

Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University

서론

1990년대에 이르러 안정적인 에너지원의 공급과 환경문제에 대한 관심이 대두되면서, 공해문제를 해소하고, 기존의 석탄 발전소보다 20~30%의 효율 증대 측면에서 복합 가스화발전이 연구되고 있다.^[1] 이 중 보편적으로 쓰이는 가스화기는 분류층 가스화기이다. 분류층 가스화기 원료의 회성분의 대부분은 용융 슬래그를 형성하여 가스화기 벽을 타고 흘러 내려 가스화기 하부의 냉각 탱크에서 급랭되어 배출된다. 이 슬래그의 원활한 제거는 가스화 공정운전에 중요한 요소이다.

용융슬래그의 원활한 제거를 위해서 가스화기에의 조업온도를 결정해야하며 배출부의 냉각조건에 따른 점도변화 경향도 알아야한다. 본 연구실에서는 1600℃의 고온에서 점도 실험을 할 수 있는 고온 점도계를 자체 제작하고, 국내 가스화 대상탄에 대해서 점도 측정 후 결정체 생성에 대해서 알아보고 결정체가 점도변화에 미치는 영향을 알아보았다.^[2]

Glassy 슬래그의 경우는 온도와 성분의 점도 예측 모델로서 점도 예측이 가능하였으나 crystalline 슬래그의 경우에는 단지 온도와 성분의 함수로 된 점도 예측 모델로는 점도의 예측이 불가능하였다. 용융 슬래그 내에 결정이 생성되면 측정되는 점도는 결정이 생성되기 전과는 다른 거동을 보여주는데 일반적으로 colloidal suspension에서 볼 수 있는 거동을 나타낸다. 따라서 결정의 성장속도, 모양과 크기, 배향과 용융 슬래그의 점도와와의 관계를 알아보아야 한다. 또한, 석탄 슬래그의 경우는 자연에서 채취한 것으로 성분이 불균일하고 많은 성분을 포함하고 있어서 각각의 성분이 점도에 미치는 영향을 알 수가 없다. 각각의 성분이 결정체 형성과 점도에 미치는 영향을 알기 위해서는 간단한 성분의 합성 슬래그의 실험이 필요하다. 본 논문에서는 가스화 대상탄들과 합성 슬래그의 점도 측정 실험 후, SEM 혹은 광학현미경을 이용하여 점도측정 전·후의 시료에 생성된 결정상의 종류, 모양과 크기 등에 대해 관찰하고 이렇게 얻은 정보를 측정 점도와 비교해봄으로써 결정상 생성이 점도에 미치는 영향을 알아보았다.

실험

본 연구에 사용된 점도측정장치는 본 연구실에서 제작된 장치로 그림 1은 고온 전기로 내부의 점도측정 장치의 개략도를 보여준다^[3]. 그림에서 볼 수 있듯이 점도측정 cell 외부에 mullite 보호관을 설치하고 보호관에는 덮개를 덮어줌으로서 전기로 내부를 보호하고 주입되는 환원가스로 점도측정시 cell 주위의 분위기를조정할 수 있다. 실제 가스화 공정의 환원

분위기를 만들어주기 위해 점도 실험시 CO/CO₂의 혼합가스를 주입하였다. 혼합 가스주입은 평형계산을 통하여 CO/CO₂비를 20/80로 하였다. 맹독성 가스인 CO를 사용하기 때문에 점도측정장치 윗부분에 Canopy-Hood를 설치하여 환기시켰다.

실험은 cell이 장착된 전기로를 1550℃까지 가열하여 온도를 유지시키면서 시료 70g을 두 시간동안 조금씩 넣어주고 점도를 측정하기 전에 측정 rpm보다 빠르게 저어줌으로서 시료 내부에 기공이 생기지 않고 균일하게 충전되도록 하였다. 실험에 쓰인 rotor는 고밀도 알루미늄으로 지름 1cm인 것을 사용하였다.

결정상 생성이 점도에 미치는 영향을 보기 위하여 Alaska Usibelli탄의 major 4성분 (Al₂O₃-18.93%, SiO₂-42.73%, CaO-21.01%, FeO-6.00%)을 기준으로 합성 슬래그를 만들었다. 점도 측정 과정은 석탄 슬래그와 동일하며 냉각을 시키며 점도를 측정하는 동안 rotor에 걸리는 torque값을 읽으면서 점도가 낮은 영역, 그리고 급격히 변하는 시점들에서 직경 2mm 알루미늄 봉을 furnace내 슬래그에 담궈서 시료를 채취하였다.

9개 석탄의 성분 data는 이미 보고된 바와 같다.^[4] 측정 가스화 대상탄 중 Curragh, Drayton, 그리고 Datong 탄의 슬래그는 flux를 포함한 성분을 기초로 하였다.

SEM 측정 샘플은 점도측정 실험 전의 raw 시료(고등기술원 건식가스화기에서의 슬래그)와 실험이 끝난 후 cell 상부와 하부의 시료를 채취하여 에폭시수지에 mounting, 폴리싱, 초음파 세척의 전처리과정을 거쳐서 gold coating을 하여 제작한다. 폴리싱과정에서 Al₂O₃를 사용하는데 시료표면과 pore에 박힌 알루미늄을 발견할 수 있었다.

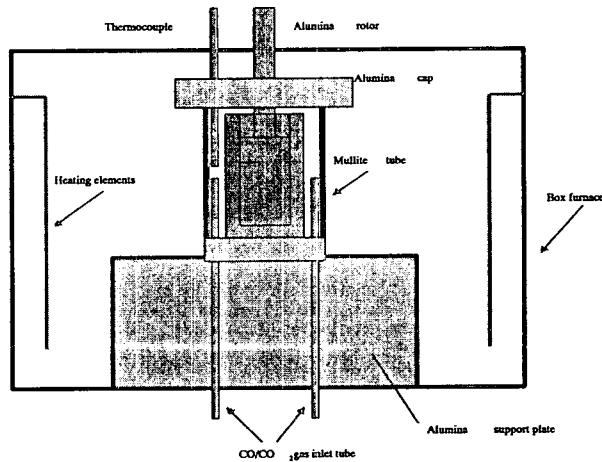


Figure 1. Schematic of the high temperature viscometer

결과 및 토론

각각의 가스화 대상탄에 대한 점도 측정 실험 후 슬래그의 결정상을 확인한 결과 glassy slag인 Cyprus와 Datong 슬래그는 유리질로 특별한 결정상이 확인되지 않았으며, crystalline 슬래그의 경우에는 주결정상으로 Anorthite가 많이 관찰되었다.

Alaska Usibelli탄의 경우에는 길게자란 결정상들이 일정한 방향으로 배향한 것을 볼 수 있는데 이는 결정이 점도측정 중에 생성되어 자란 것으로 보여진다. 즉, 온도를 하강시켜가면서 점도를 측정할 때 시료 내부에서는 결정이 생성되고 낮은 점도에서는 생성된 결정이 rotor 회전으로 인해 회전방향으로 배향을 하게되고 결정은 성장한 것으로 추정된다.

Curragh탄의 경우는 점도측정 후 Alaska Usibelli slag의 SEM/EDX에서 보았던 크고 검게 보이는 anorthite 결정(Ca-Si-Al)이 주된 결정상이고 밝게 보이는 부분의 미세상들은 Ca-Fe-Si가 결합된 다양한 결정상들이 존재함을 알 수 있었으나 XRD 분석으로 major상인

anorthite상만을 확인할 수 있었다.

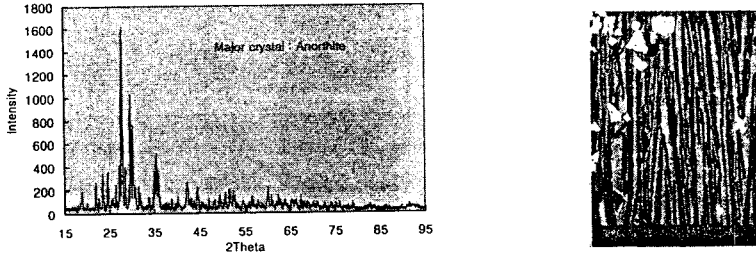


Figure 2. XRD data and Micrographs of Alaska Usibelli slag

Kideco탄의 경우에는 점도 측정 후 상분리 현상이 일어났는데 이런 현상이 가스화기에 서 일어난다면 점도측정에 쓰이는 시료성분의 변화 폭이 클 수 있다. 점도측정에서 재현성이 낮았는데 성분의 불균일성에서 유래한 것으로 보인다. 주로 관찰된 결정상은 Cr-oxide였고 이는 가스화기의 내화벽에서 녹은 것으로 추정된다.

많은 양의 flux를 포함하고 있는 Drayton탄의 경우는 얇은 침상의 크롬 산화물과 약간의 spinel만 관찰이 되었다. 이렇게 생성된 결정상들이 적은 이유로 glassy 슬래그의 점도 거동을 나타낸 것으로 보인다.

Adaro탄의 경우에는 결정상은 Alaska Usibelli탄과 비슷하게 주로 검정색 긴 막대형인 anorthite로 형성이 되어있었으며, 흰색의 밝은 부분의 가스화 조업시 녹은 Cr-Fe의 산화물이 발견되었다.

Denisovsky탄의 경우에는 많은 기포의 생성과 부풀어오름 현상이 10°C/min의 냉각속도로 점도 측정을 하였을 경우 낮은 냉각속도일 때 보다 많이 나타났고, 10°C/min의 냉각속도에서 낮은 점도 거동을 보여주었다. 환원 분위기에서 FeO가 Fe로 환원되면서 산소를 배출하면서 기포를 생성하고 구형의 metallic Fe을 생성한다. 낮은 점도와 낮은 온도에서 FeO의 Fe로의 환원은 1300~1400°C에서 일어난 것으로 보인다.

Baiduri 슬래그의 경우는 점도 측정 실험이 끝난 후 slag가 두 부분으로 뚜렷이 나뉘어 있음이 관찰되었다. 윗 부분에서는 Si-Ca-Fe의 산화물로 형성이 된 back ground와 Fe를 제외한 Si-Ca의 산화물로 된 결정으로 구성되어 있었다. Glassy하게 보이는 밑부분에서는 Al-Si-Ca-Fe 산화물의 background와 밝게 보이는 Al-Cr-Fe의 산화물들이 관찰되었다. 특히 밑의 glassy한 부분에서는 밝게 보이는 Cr-oxide들이 뭉쳐있는 것이 관찰되었다.

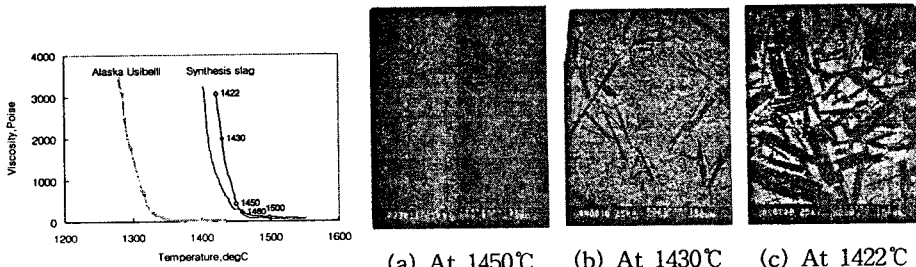


Figure 3. Viscosity of a synthetic slag as a function of temperature and SEM micrographs of the cooled synthetic slag

슬래그의 major 4성분으로 만든 합성 슬래그의 경우 점도 측정 실험중 그림 3에 표시된 온도에서 슬래그 시료를 채취하여 결정상의 종류, 크기, 그리고 정성적 농도를 측정하였다. 1460°C 이상에서는 아무런 결정상도 생기지 않는 glassy 상이었으며 1450°C에서는 그림 3에서 보이는 것처럼 큰 anorthite 상만 형성이 되었고, 1430°C에서는 검은색 막대형의

anorthite와 그 결정 끝부분에 작은 anorthite들이 자라고 있는 것을 볼 수 있다. 실험이 끝난 1422℃에서는 Alaska Usibelli와 비슷한 형태의 결정상을 형성하였음을 관찰할 수 있다. 이 합성 슬래그에서는 결정상들이 T_{cv} 이하의 온도에서 급격하게 생성이 된다는 사실이 확인되었다. Alaska Usibelli 슬래그에서는 anorthite이 슬래그 회전 방향으로 align이 되었지만, 합성 슬래그의 경우에는 결정상의 방향이 random하게 분포되어있음을 볼 수 관찰할 수 있다. Alaska Usibelli ash와 100℃ 정도의 T_{cv} 의 차이를 나타낸 것은 다른 minor성분들의 영향에 의한 것으로 보이나 앞으로 더 많은 연구가 필요하다.

점도에 대한 flux의 영향은 Drayton탄의 경우 flux를 10, 20, 30, 40, 50%로 증가시켜가면서 점도측정을 했을 때 flux 비율이 증가할수록 측정 점도값이 낮아지고 더 낮은 온도에서 점도측정이 끝나게 된다. 점도 변화경향은 flux가 10, 20% 인 경우에는 점차적인 점도증가를 보여주는 유리상 슬래그의 경향을 보여주고 40, 50%인 경우에 급격한 점도 증가를 보여주는 결정상 슬래그의 경향을 나타냈다. 광학 현미경의 촬영결과에서도 flux가 20%인 경우까지는 막대모양의 결정상이 드문드문 존재하다가, 30% 이상인 경우에 anorthite 상으로 추정되는 길쭉한 막대모양의 결정상들이 전체 시료에 존재했지만 flux비가 증가할수록 결정상들의 크기가 작아짐을 알 수 있었다.

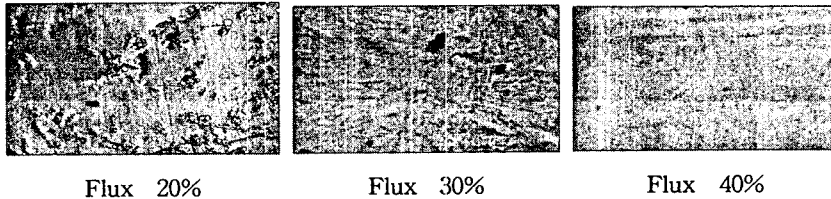


Figure 4. micrographs of Drayton slag by optical microscope at various flux concentration

결론

Glassy slag의 경우, 냉각된 슬래그에서 결정체가 관찰되지 않았으나 결정상 슬래그의 경우 major상으로 anorthite, 가스화 반응기의 내화재에서 녹아 나온 Cr-oxide, 밝은 색을 띠는 침상형의 Cr_2O_3 와 FeO, 그리고 spinel 구조를 가지는 상들이 관찰되었다.

Alaska Usibelli탄과 Curragh탄 slag은 비슷한 점도거동을 보여주었고 두 slag 모두가 점도측정 중에 형성된 커다란 anorthite을 보여주었는데 anorthite의 형성과 성장, 두 번째 결정상의 석출과 급격한 점도 변화와의 관계가 규명이 필요하다.

Drayton 슬래그는 Flux의 농도가 높아질수록 결정상의 크기가 작아지는 것으로 보아 결정상의 생성이 슬래그의 점도 거동에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

합성 슬래그에서는 점도가 급격히 높아지기 시작하는 온도에서부터 결정체가 석출하기 시작하고 작은 온도 영역에서 상당히 큰 결정체들이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 앞으로 결정체 생성과 점도와의 관계의 명확한 설명을 위해 합성 슬래그를 이용한 각각의 성분이 결정체 생성에 미치는 영향과 점도와의 관계를 연구할 것이다.

참고문헌

1. 김상돈, 석탄에너지 변환기술, 197-156
2. 문인식, "측정조건에 따른 석탄슬래그의 점도거동", 석사학위논문, 홍익대학교 화학공학과, 2000
3. 조동현, "석탄 슬래그의 점도 예측 및 측정", 석사학위논문, 홍익대학교 화학공학과, 1998
4. "석탄 가스화 복합 발전 기반기술개발", 산업자원부 보고서, 1996 N-C0002-P-05, 2000