

석탄가스화기 파울링 현상 해석을 위한 탄종별 회분퇴적속도 연구

임병표, 최병철, 김형택  
아주대학교 에너지학과

Studies of rate of ash deposit of various coals for analysis of IGCC  
fouling effect

Byung-Pyo Lim, Byung-Chul Choi, Hyung-Taek Kim  
Dept. of Energy Studies, Ajou University

1. 서 론

분류층 건식 석탄가스화 방식을 택하고 있는 아주대학교 내 BSU 가스화기는 반응 후 회분을 용융상태의 슬래크로 처리하여 가스화기 하단으로 배출하고, 생성된 석탄가스는 가스화기 상부로 배출시켜 생성된 석탄가스로의 슬래크 유입을 최소화한 디자인이다. 이러한 분류층 가스화기는 고정층이나 유동층 방식의 가스화기에 비해 가스화기 출구에서의 온도가 1300℃ 이상의 고온이 유지되므로, 미분탄을 사용하는 분류층 가스화방식에서는 미립 입자 일부가 비말동반되어서 미분탄내의 회재를 100% 용융 슬래크로 처리하기는 불가능하고, 수 % 정도는 생성 석탄가스와 함께 가스화기 밖으로 배출된다. 이때 비산되는 회분은 고온 분위기로 인해 고체 상태의 회재보다는 용융 상태의 슬래크로 배출되기 쉽다. 따라서 부착성이 비산재보다 훨씬 강한 비산 슬래크가 가스화기 출구의 배출 관로에 부착한다든지 열교환기 튜브에 부착하여 열전달을 감소시키거나 관로를 막아버려 운전이 불가능한 장애를 유발할 수 있다. 비산재가 부착된 것보다 비산 슬래크가 부착되면 일반적인 소각로나 연소로에서 실시하는 soot-blowing으로 쉽게 제거되지 않아 부착된 슬래크를 제거하기 위해서는 전체 시스템을 정지할 수밖에 없다. 이러한 문제점은 슬래킹 방식을 택하는 대부분의 가스화기 뿐만 아니라 용융소각로 등과 같이 회분을 포함하는 고형물질의 용융시스템에서는 항상 발생할 수 있는 문제로 근본적인 해결 대책이 요구되고 있다.

선진국에서 제안한 가스화기 출구 생성가스 냉각 방식으로는 크게 세 가지가 있는데, Shell사의 반응 후단 세정과 세정 집진 후의 냉각된 석탄가스의 일부를 가스화기 출구로 공급하여 고온의 석탄가스와 혼합시켜 가스화기 출구에서 배출되는 석탄가스의 온도를 저하시키는 방법, Kopper-Totzek 가스화 방식이 적용하는 가스화기 출구에 냉각수를 분사하여 생성가스를 900℃ 이하로 냉각시켜 배출시키는 방법 그리고 일본의 2톤/일급 가스화기에서 적용한 가스화기 출구에 열교환기를 설치하여 슬래크의 부착을 방지하는 방법이 알려져 있다. 이에 아주대학교 내 BSU 가스화기를 운전하는 고등기술연구원은 가스화기 출구의 가스온도와 관로의 온도를 부착문제의 주원인으로 판단하고, 이중 Kopper-Totzek 가스화 방식과

일본의 2톤/일급 가스화기방식을 실제 가스화기에 적용하여 실험을 진행하였다. 그 결과 Kopper-Totzek 가스화 방식의 경우 온도제어를 위해 공급되는 냉각수 공급 시스템의 부적절한 제어로 인해 냉각수의 공급이 일정하지 않아서 생성가스의 유량이 변동되어 가스화기 후단 공정으로 유입되는 가스의 유량이 변동되는 문제가 발생하였다. 일본의 열교환기 방식을 적용한 결과 회분함량이 높은 curragh탄의 경우 관로에 비산슬래이 응착하는 현상이 관찰되지 않았으나 회분함량이 낮은 alaska usibelli탄의 경우 열교환기의 냉각수를 충분히 공급하여 열교환기 관의 온도를 저하시켜도 비산 슬래이 부착하여 관로를 축소시키는 문제를 발생시켰다[1].

따라서 가스화기 출구에서의 회재의 부착성을 판단하기 위해서는 단지 가스화기 생성가스의 온도와 출구벽면의 온도만으로 판정하는 것보다는 회재의 특성을 고려한 평가방법의 도입이 필요하게 된다.

## 2. 이 론

응착된 회분의 성장에 관련된 특성은 회 중간체의 물리화학적 특성, 시스템의 구조(가스 흐름경향), 가스온도, 가스조성 그리고 가스속도에 따라 결정된다. 복사영역에서의 응착은 슬래그 응착이라고 한다. 대류흐름 튜브에서 형성된 응착은 파울링 응착이라고 분리되는데, 슬래그 응착은 화염으로부터 복사열에 의해서 나오고 일반적으로 높은 준위의 액체상 함량을 가지고 결합되어있다.

보일러에서 파울링 문제는 두 가지의 기본적인 형태로 분류된다. 고온 파울링과 저온 파울링이다. 이 분류는 응착 형성의 다른 결합 메카니즘에 따른 것이다. 낮은 온도에서는 황산염(sulfate)이 지배적이고 높은 온도에서는 규산염이 더 많이 액상에 포함되어있다. 고온 파울링의 입자결합은 규산염 액상의 결과이고 낮은 파울링의 입자경향은 황산염 형성의 결과로 알려져 있다. 응축된 황 성분은 일반적으로  $CaSO_4$ 의 형태이고, 낮은 온도의 응착에서 결합물질 또는 격자의 형태가 안정하다. 고온 파울링은 황산염을 포함한 안정성이 초과되는 온도영역을 가진 보일러의 영역에서 발생한다. alkali, alkaline earth element를 포함한 석탄이 연소할 때, 고온 파울링은 중요한 문제를 발생시킨다. 대부분의 경우에, 내부층을 구성하는 것은 작은 입자들이다. 화염내 휘발종인 나트륨(sodium), 황(sulfur)이 풍부한 경우는 증기상의 확산과 가열합성(thermophoresis)에 의해서 표면으로 전이된다. 또한 표면에서는 큰 입자가 충돌한다[2].

위의 논의를 통하여 실험장치변경과 고려 가능한 실험변수를 결정하였다. 회분의 응착에 영향을 주는 변수는 매우 다양하므로 어느 한가지의 변수의 영향에 의해서 응착의 정도가 결정되지는 않는다고 판단하였다. 그러므로 다양한 변수를 고려한 실험의 필요성을 느끼게 되었다.

이러한 실험변수중 우선 탄종에 따른 미네랄 성분의 차이가 응착의 정도에 영향을 미치는 것을 파악하기 위한 실험을 수행하고자 한다. 미네랄 성분중 파울링 응착에 주요 인자로 알려져 있는 알칼리, 알칼리토 원소의 응착의 영향을 알아보고자 응착속도를 측정하기 위한 DTF 실험장치의 변경과 이론계산식을 제시하였다.

응착 프로브는 가스화 반응과 연소 반응에서 생성되는 석탄회분의 응착실험을 통하여 반응

로내에서 생성되는 슬래그와 반응로 후단의 열전달면에서 생성되는 파울링 용착을 얻기 위하여 제작하였다. IGCC 반응기 내부의 용착지점을 모사하고자 냉각수를 샘플링 용착장치 내부에 주입하였다. 초기 실험에서는 용착정도 및 속도를 알아보기로 호퍼 상단지점의 표면적을 용착 장치의 샘플링 면적인자를 결정하는 직경으로 잡고 배가스 중에서 미분-석탄 화염 내의 주요 용착성 물질로 입증된 염생성의 주요 부분을 이루는 알칼리금속염( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  &  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )의 퇴적 속도를 실제로 구해보고자 하였다. 또한 냉각 효율을 높이고자 용착 접촉면을 곡면으로 하여 냉각수와와의 접촉면적을 향상시켰다. 비록 염들이 포착 또는 규산염-회분 입자의 표면에 끈장 형성되더라도, 배출가스 온도가 1200K 이상의 증기상에서는 알칼리-메탈 염들이 실제적으로 50%이상의 비율로 존재하게된다( Raask, Goets, & Raask). 배가스 내의 냉각된 지점에서의 황산나트륨염 용착 속도( $R_D$ )는 Hedley등이 질량전달식으로부터 계산해낸 (1)식으로부터 구할수 있다[3,4].

$$R_D = \frac{A(M_g - M_s)}{(S_c)^{2/3}(P_r)^{1/3}} (\mu\rho)^{1/2} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/2} \quad (1)$$

여기서  $\mu, \rho, v$  : 배가스의 점도(viscosity), 밀도(density), 그리고 속도(velocity)

D : 채집구역의 직경

$M_g, M_s$  : 배가스 내의 그리고 퇴적 표면에서의  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vapor 농도

A : 상수(stream-lined gas(층류 가스)=0.5, 난류흐름일수록 더 높다.

$$S_c = \frac{\text{Viscosity}(\mu)}{\text{density}(\rho) \times \text{diffusivity}(D_v)} \quad (\text{식 1-1})$$

=> Schmidt number

$$Pr = \frac{\text{specific heat}(C) \times \text{viscosity}(\mu)}{\text{thermal conductivity}(\sigma)} \quad (\text{식 1-2})$$

=> Prandtl number

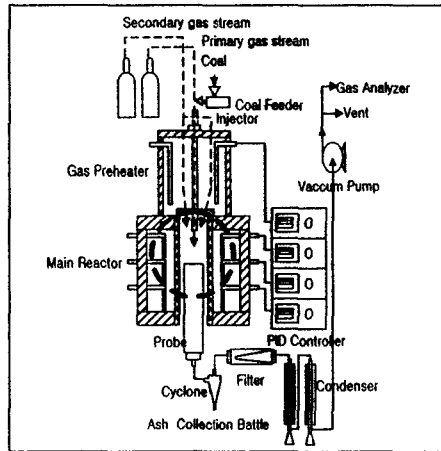
(식 1)은 냉각된 지점 위로 배가스 중의 휘발된 성분들의 퇴적 속도가 가스중에서의 일정 물질의 부분압과 퇴적 표면에서의 부분압의 차이와 비례함을 보여준다. 일반적으로 후자인  $M_s$ 는  $M_g$ 보다 상대적으로 작기 때문에 (1)식에서 생략이 가능하다.

### 3. 실험

#### 가) 장치구성

석탄의 슬래깅 형태 분류층 가스화기의 고온 연소/가스화 조건을 모사할 수 있는 DTF(Drop Tube Furnace)를 사용하여 석탄의 고온특성을 관찰하였다. DTF는 실험대상이 되는 석탄과 주입가스가 같은 방향에서 유입되는 실험장비로서 분류층 반응기(Entrained Flow Reactor)의 형태로 구성되어 있다. DTF 주 반응로 내에서 석탄입자의 반응성 및 체류시간에 대한 정확한 평가를 위해 층류(Laminar Flow) 유동장이 형성되도록 하였으며, 또한 이 실험장치는 순간 가열율이  $10^4\text{K/sec}$ 로서 실제 화력발전소에서 사용되는 연소로 및 가스화기의 조건을 모사할 수 있으며 거의 모든 등급의 석탄에 대해 사용이 가능하다는 장점을 지니고 있다. DTF 장치는 [그림. 1]과 같이 상압에서 운전되고 그 구성은 크게 석탄공급

장치, 가스예열기, 주반용기, Injector 및 Probe, 주변장치의 5 가지로 구성된다.<sup>3)</sup> 본 실험의 주요 관심사는 IGCC BSU 반응기 상단 수냉식 열교환기의 회분 용착 형성에 의한 관막형 현상에 대한 모사와 이에 대한 규명에 있다. 이 현상을 모사하기 위해서는 충분한 회가 생성되어야 하며, 기존 실험에 쓰이던 0.3 g/min의 석탄 주입량으로는 회형성 현상을 충분히 모사하기에는 부족함이 예상되므로 스크류 공급형 석탄공급장치의 가변 모터를 조정하여 최대 2g/min을 공급하도록 개선하였다. 석탄 공급량은 모터의 분당 회전수인 RPM에 비례하며, calibration 결과 신뢰도 99.14%로 (공급량=5.5573×분당회전수)의 검정곡선식을 구할 수 있었고, 0.7 g/min의 석탄을 공급하기 위해서 0.103(0.125) RPM의 결과를 얻을 수 있었다. 스크류공급기 내부에서 석탄 입자가 응축되는 것을 방지하기 위하여 호퍼(Hopper) 주위를 전열선으로 감싸 60℃ 정도로 유지하였다[5,6].



DTF에서 연소 반응된 회재(ash)가 퇴적되는 곳은 [그림. 1]의 DTF내부에서 석탄입자와 분위기 가스의 흐름을 유도하는 길이 1.5m, 지름 0.06m의 고온용 세라믹(Mullite)관 상단의 호퍼부분 용착 샘플링 프로브이다.

#### 나) 실험

샘플링 장치를 설치한 DTF 장치를 이용하여 가스화기 수냉각 자켓부분의 파울링 용착 모사시험을 진행하였다. 실험에 사용된 석탄은 실제가스화기에서 파울링 현상이 거의 발생하지 않는 인도네시아 Baiduri탄과 막힘현상이 현저한 미국의 Alaska탄을 선정하였다. 주입 석탄유량은 0.7g/min으로 결정하였고 연소조건에서의 과잉공기량은 20% 과잉공기를 주입하였고 가스화조건은 산소/석탄비를 0.72로 가정하여 주입 산화제의 양을 결정하였다. 인도네시아 Baiduri탄의 경우 석탄내의 미네랄 입자의 적은 함량과 유기결합내에 존재하는 다량의 무기성분에 의해서 용착 초기에 형성된다고 알려진 백색층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이러한 초기 백색층을 구성하는 입자는 직경이 5 $\mu$ m이하로 프로브의 모든면에서 형

성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 입자는 관성충돌보다는 다른 메커니즘에 의해서 용착 표면에 전이되는 것으로 판단된다. 상대적으로 미국의 Alaska Usibelli탄의 경우는 상당히 많은 용착이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 차이는 용착과 금속표면사이의 열적, 화학적 적합성의 차이에 의한 것으로 판단된다. 또한 이러한 결과는 실제가스화기에서 나타난 현상과 일치하는 결과를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 다) 변수계산

용착속도인  $R_D$ 값을 구하기 위해서 얻어진 샘플에 대한 ICP-AAS 분석을 하였다. 분석결과는 <표. 1>와 같다.

<표. 1> 용착샘플의 ICP-AAS 분석결과 (wt%)

|                 | Conditions           | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO  |
|-----------------|----------------------|-------|-------------------|------------------|------|
| Alaska Usibelli | Ash                  | 9.21  | 0.92              | 1.39             | 1.18 |
|                 | Deposit combustion   | 1.07  | 0.17              | 0.96             | 0.1  |
|                 | Deposit gasification | 7.98  | 0.26              | 1.18             | 0.59 |
| Baiduri         | Ash                  | 10.21 | 1.66              | 0.87             | 3.35 |
|                 | Deposit combustion   | 9.81  | 1.55              | 0.45             | 3.07 |
|                 | Deposit gasification | 1.15  | 0.33              | 0.77             | 0.1  |

용착속도의 계산에 필요한 변수값중 연소조건에서의 점도값은 배가스의 구성성분을 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>로 가정하여 주요 인자를 계산하였다. 배가스의 점도를 계산하기 위하여 Wilke의 반경험공식을 사용하였다. T = 1200°C에서의 반응후 배가스의 점도를 구하기위하여 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 점도값을 Chapman-Enskog의 점도에 관한 이론과 온도에 따른 Lennard-Jones의 점도 potential식을 이용하였다. Collision integral  $\Omega_v$ 와 온도, 볼츠만 상수 그리고 characteristic energy( $\epsilon$ )로부터 유도된 무차원 온도 T\*의 관계 등을 고려한 점도식을 사용하였다.

위의 식을 이용하여 Baiduri와 Alaska탄에 대한 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 점도값을 계산하였고 계산된 결과는 문헌에 제시된 실험값과 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 가스화조건에서의 배가스의 점도값은 가스화 생성배가스의 조성이 CO, H<sub>2</sub> 그리고 N<sub>2</sub>로 가정하여 계산을 수행하였다. 계산을 위해 위에서 언급된 두 식과 Brokaw가 제시한 (4)식을 참조하였다.

식과 그래프를 참조로 삼성분 혼합가스의 점도를 계산하였다. 열전도도를 계산하기 위하여 Wassiljewa식과 Mason과 Saxena의 보정식을 사용하였고 혼합가스의 계산을 위하여 Wilke식 등을 이용하였다. 확산도 값은 Boltzmann 식으로부터의 이론적 결과와 Chapman과 Enskog에 의해서 유도된 식을 이용하였다.

각 식의 분석결과 및 계산결과들로 식 (1)의 파라미터들을 구해 용착속도인  $R_D$ 값을 구하였다. 계산결과는 <표. 2>과 같다.

<표. 2> 실험조건에 따른 탄종의 용착속도( $R_D$ )

| Coal            | Conditions   | Rate of deposition ( $R_D$ )<br>$mg/m^2 \cdot s$ |
|-----------------|--------------|--|
| Alaska Usibelli | Combustion   | 588.23   |
|                 | Gasification | 1384.89  |
| Baiduri         | Combustion   | 28.61  |
|                 | Gasification | 61.24  |

#### 4. 결 론

실제 가스화기의 냉각자켓에 발생하는 회분의 용착현상을 DTF를 가지고 모사하였다. DTF를 가지고 모사한 Alaska Usibelli탄과 Baiduri탄의 용착현상은 실제가스화기에서의 용착현상과 유사한 결과를 얻었다. 같은 운전조건에서 탄종에 따른 용착현상의 차이를 규명하기 위하여 용착속도( $R_D$ )를 이용하여 비교하였다. 용착속도를 구하기위한 변수들을 계산하였다. 구하여진 변수와 실험을 통해서 얻어진 용착샘플의 알칼리 산화물의 함량을 이용하여 용착속도를 구하였다. 구하여진 용착속도의 결과는 실제가스화기에서 운전에 심각한 문제를 야기하는 Alaska Usibelli탄의 용착속도가 Baiduri탄에 비하여 약 20배정도 빠르게 용착되는 결과를 얻었다. 또한 연소조건에서 보다는 가스화조건에서 용착현상이 더 빠르게 일어나는 것으로 나타났다.

#### 5. 참고문헌

- 1) Bench scale급 건식 석탄가스화기 운전 및 모사기술개발(II), 고등기술연구원, 1999
- 2) Fundamental of coal combustion, L. Douglas Smoot. 1993
- 3) Mineral impurities in coal combustion, Erick Rassk,
- 4) The properties of gases and liquids, Robert C. Reid and et al, 1977
- 5) 석탄회분의 조성변화에 따른 슬래깅특성 변화에 관한 연구, 최병철외, 1999
- 6) DTF를 이용한 가스화조건에서의 석탄내 중금속원소의 거동에 관한 연구, 최병철, 1998