

가스화기 fouling의 온도별 ash mineral 특성연구

신원철, 박준규, 김형택
 아주대학교 에너지학과

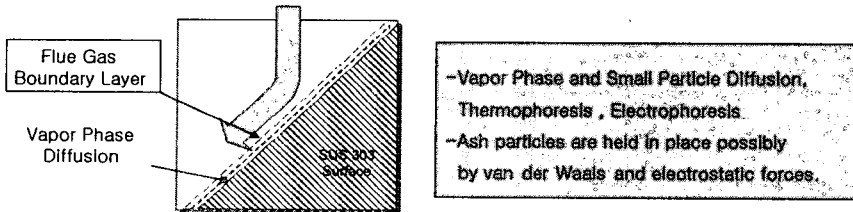
Mineral Characteristics of the Fouling with the Surface temperature in the Entrained-bed Gasifier

Won-Cheol Shin, Jun-Gyu Park, Hyung-Tack Kim
 Dept. Energy, Ajou University

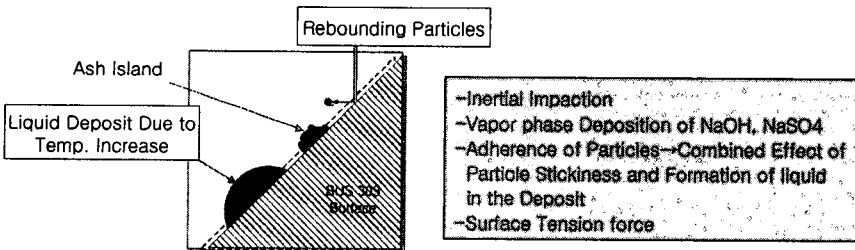
1. 서론

2010년 상용화를 목표로 하는 3 Ton/Day Bench급 석탄가스화 시스템이 고등기술연구원 아주대 분원에서 운전되고 있다. 운전조건 10~30 기압, 1400~1600°C 에서 생성되는 가스의 조성은 CO가 40~50%, 수소가 20~35%에 달하고, 그 반응속도가 빠르기 때문에 순간적인 기기의 오작동이나 운전미숙은 대형 폭발로 이어질 수 있는 잠재적 위험성을 내포하고 있다. 안전한 연속운전기술은 상용화급 IGCC 발전소를 운전하기 위한 필수 조건이다. 그러나 비산재 (Fly ash)에 의한 가스화기내 Fouling에 의해 배가스 배출부의 막힘 현상이 연속운전을 저해하고 있다. 이런 비산재가 온도가 높은 지역을 지나 비산슬랙(ash slag)이 되어 표면에 용착되면, 일반적 방법인 soot-blowing에 의해 쉽게 제거 되지 않기 때문에 문제가 되고 있다.

[그림 1] Fouling 생성 1단계



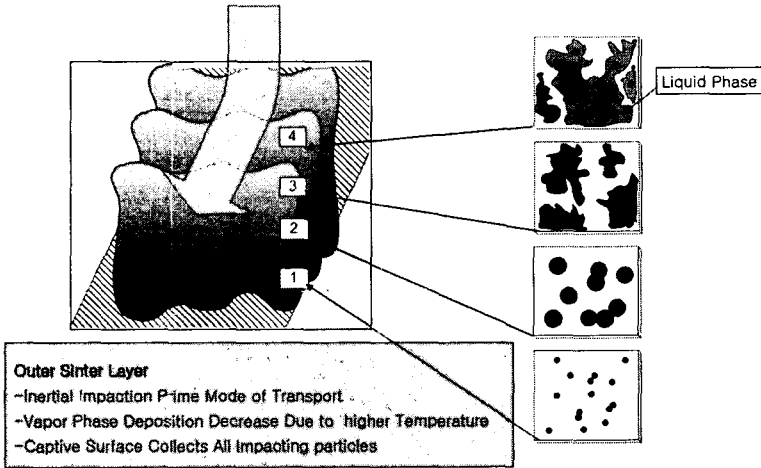
[그림 2] Fouling 생성 2단계



이러한 fouling 생성과정은 [그림1] 초기<1단계>에서 아주 작은 vapor 상태의 입자들이 열 또는 전기적인 성질로 이동되어 steel 표면에 붙으면, 석탄 내 mineral들의 영향으로 쉽게 표면이 용융된 particle들이 반복해서 붙게 되고 <2단계>에서 ash island를 형성하고, 온도

가 높아짐에 따라 이런 ash island들은 liquid 상태로 변하게 되면서 particle간의 더욱 단단한 결합을 형성한다. 여기에 inner layer가 surface표면에 층을 이루어 가스층과 surface 사이에서 insulation효과가 발생하여, outer layer가 온도가 낮은 steel surface로부터 보호되어 안쪽표면에 비해 더 높은 온도를 가지게 된다.

[그림 3] Fouling 생성 3단계 및 layer별 phase상태



[그림3] Fouling 생성 3단계에서 안쪽 surface 가까운 부분에서는 phase상태가 원형의 particle 모양이고, 중간부분은 particle간 부분적 결합된 모양이며, surface에서 먼 쪽은 높은 열로 liquid phase 상을 이루게 되어 용착이 쉬운 particle들 뿐만 아니라 접착력이 약하거나 없는 입자라도 모두 붙게 되어 급격한 fouling을 형성하게 된다.

배가스(flue gas)의 온도와 열전달면의 온도에 따라 그 성향이 달라지는 경향을 보이므로 본 연구에서는 DTF(drop tube furnace)를 이용하여 ash가 용착되는 surface 표면의 온도변화에 따라 생성된 fouling의 위치별 ash mineral 조성을 분석하여 점착특성을 알아보고자 한다. 또한, fouling의 생성 온도별 강도측정과 surface 표면처리에 따른 용착량을 비교하고자 한다.

<표 1>. 기본 분석 결과

분석항목	대상탄	
	Bituminous Coal China Datong	
Proximate Analysis (dry-basis)	V.M	33.52
	F.C	57.36
	Ash	9.12
Ultimate analysis (ash-free base)	C	73.86
	H	4.75
	O	20.00
	N	0.73
	S	0.66
Ash Fusion Temp. (reducing atm.)	IT(°C)	1141
	ST(°C)	1204
	HT(°C)	1243
	FT(°C)	1308

<표 2>. 가스화 반응 실험조건

구 분		China Datong
Coal Feed Rate(g/min)		0.33
Temp.(°C)	Main Reactor	1400°C(#1zone)
		1300°C(#2zone)
		1300°C(#3zone)
	Gas Preheater	1000°C
	SUS Surface	variable
Gas Stream (l/min)	Primary (O ₂)	0.25
	Secondary (N ₂)	0.95

2. 실험장치 및 방법

2-1) 석탄 기본 물성치

DTF내의 층류 흐름 그리고, 완전한 반응조건을 위해서 석탄의 DTF 주입량은 0.33 g/min 에서 실험이 이루어졌다. 시료탄은 China Dadong탄으로 선정했는데, 다른 5개의 탄보다 feed면에서 hopper의 막힘(rathole)현상이나 injector에서 막히는 현상이 없고, ash 용착 또한 양호하기 때문이다.

반응조건은 datong탄의 fusion temp.(1308℃)를 고려하여 이보다 더 높게 주반응기를 1400℃로 setting하였다. <표.1>에 기본적인 datong탄의 기본분석치와 fusion temp.를 나타내었다. <표.2>는 반응조건을 나타내었다.

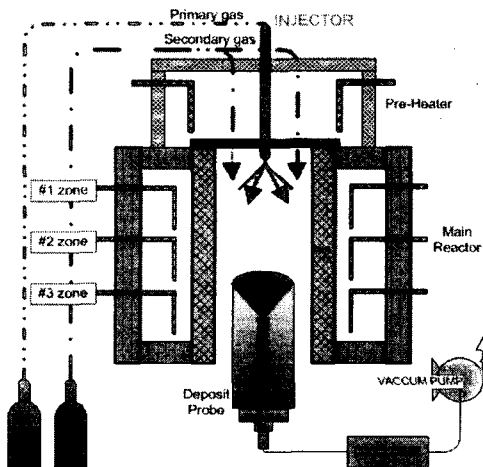
2-2) 실험 장치 및 실험방법

DTF의 주반응기 온도는 위에서부터 예열기 1000℃, #1 zone 1400℃, #2 zone 1300℃, #3 zone 1300℃ 유지하였으며, 압력조건은 대기압(1atm)이며 유입되는 시료탄의 입자는 65 μ m~103 μ m이다. 가스화 반응에서 1, 2차 가스 중, 1차 가스로는 가스화 반응을 위한 산화제인 산소가스를 그리고 2차 흐름 가스는 층류흐름 조건과 반응기 내부로 공기가 유입되어 반응에 영향을 미치는 것을 방지하기 위하여 흐름가스로 질소가스를 사용하였다. 또한 불완전 연소로 CO의 양이 가장 많이 생성되는 산소/석탄비의 값 0.72를 가스화 반응의 실험조건으로 선택하였다.

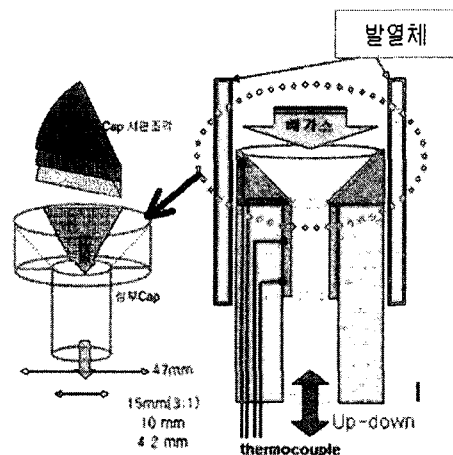
[그림4] DTF schematic으로 상부의 injector를 통해 들어온 coal이 1400℃의 main reactor에서 산화하고 남은 ash가 Deposit probe cap에 용착되는 과정이다. deposit probe는 reactor 내로 삽입하여 반응기의 고열을 이용해 표면온도를 상승시킨다. 원하는 일정온도에 steady하게 고정하고 산소와 질소를 투입 후 feeder를 작동시켜 coal을 투입하여 30~60분 실험 후 probe를 빼서 fouling를 채집한다.

[그림 5]와 같이 deposit probe에는 탈착이 가능한 시편과 깔대기 모양의 입구를 가로지르는 채집 시편이 따로 위치하게 하여 시편 위에 용착된 ash를 분석하게 된다.

[그림 4] DTF schematic



[그림 5] Deposit cap & probe



[그림6]은 깔대기 입구에 설치된 시편에 표면온도가 1000℃에서 용착된 사진으로 EPMA (Electron Probe Micro-Analysis)를 이용하여 ash mineral 정량분석을 위한 준비단계이다. 형성된 ash fouling을 struers사의 caldofix resin을 이용하여 입자를 고정시키고 다

시 수직단면을 절단하여 layer 높이에 따른 ash mineral산화물을 정량분석하게 된다.

[그림 6] 시편처리과정



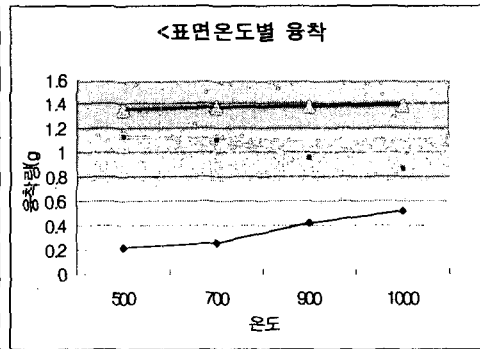
3. 실험결과

먼저 <표4>와 [그림7]에서 surface 온도가 증가하면 같은 조건에서 표면에 용착된 ash의 양은 많아진다. 앞서서도 설명한 것처럼 표면이 온도가 높으면 입자들이 더 붙기 쉬워지고 소결현상도 잘 일어나서 추가적인 입자의 용착도 원활하게 되어 용착량은 크게 증가한다.

<표 4 > fouling 채집량

[그림 7] fouling 채집량 그래프

탄 종		datong			
온도(℃)		500	700	900	1000
운전시간		1시간			
deposit (g)	probe	0.218	0.259	0.422	0.521
	cyclone	1.123	1.102	0.951	0.862
	sum	1.341	1.361	1.373	1.383
feed rate (g/min)		0.2501			



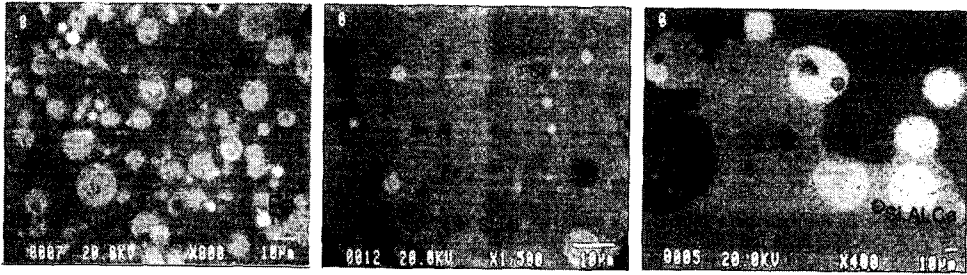
EPMA 분석한 data에 따라 크게 Fe산화물과 Si, Al산화물의 조성으로 나눌 수 있다. [그림8, 9 10]에서 밝은 회색의 구형이 Fe산화물이다. Fe산화물은 온도가 낮고 높음에 따라 크기변화만 있을 뿐 항상 구형을 이루고 독립된 형태를 유지한다. 반면 Si, Al 그리고 Ca 산화물들은 서로 혼합되고 온도가 낮은 곳에서는 부분적으로 구형도 이루고, 온도가 상승하면 물과 같은 liquid상으로 변하며 Fe산화물을 붙잡는 현상을 보여준다.

온도가 낮은 [그림8]에서 밝은 회색의 Fe산화물과 Si, Al산화물 2개 모두 구형을 이루고 있지만 [그림9]에서는 Fe산화물은 그대로 구형을 이루고 있으나, Si, Al산화물은 구형이 크지면서 부분적인 액상을 이루고 있다. [그림10]은 1000℃에서 ceramic표면에 흰색의 Fe산화물이 Si, Al산화물들에 붙잡혀 있으며 ceramic표면과의 접촉도 Si, Al산화물이 담당하는 현상을 보여주고 있다. 또 [그림8], [그림9]과 [그림10]의 비교에서 Fe산화물의 구형 크기는 온도가 높은 쪽의 Fe산화물이 더 크다는 것을 확인 할 수 있다.

[그림 8] 500℃ 하부

[그림9]700℃ fouling 하부

[그림10]1000℃ ceramic표면



[그림 11] 1000℃ layer 위치별 액상비율 (하, 중, 상)



[그림11]은 1000℃에서 생성된 fouling의 층(layer)을 상중하 위치별로 같은 비율로 liquid상 형성크기 비교를 한 것이다. 서론에서 fouling생성 메커니즘에서 설명한 것처럼 하단에서는 1~10 μ m크기의 입자들이 surface표면과 충돌하면서 부착되고, 중간층에서는 소결현상과 함께 약간의 liquid상이 형성되며 상단에서는 완전한 liquid상이 형성된다.

이러한 Si, Al liquid 상은 surface온도가 700℃이상이 되면 하단의 바닥면에서도 liquid화가 활발히 진행되며 fouling의 강도 또한 크게 증가하기 시작한다.

4. 결론

석탄은 heterogeneous 특성이 강하여 독특한 파울링 특성을 가지고 있으며, 연소조건이나 가스화조건에서 각 탄들의 용착특징을 예측하기는 쉬운 일이 아니다. 그리하여 가스화조건에서 공통되는 ash mineral의 조성을 파악하여 용착특성을 파악하는 것은 가스화기의 원활한 연속 운전에 중요하다 볼 수 있다.

deposit probe에 용착되는 ash의 량은 온도가 증가함에 따라 비례하여 증가하고 ash mineral의 상당부분을 차지하는 산화물로는 크게 Fe산화물과 Si, Al산화물로 나눌 수 있다. Fe산화물은 낮은 fusion temp.를 가졌음에도 불구하고 온도증가에 관계없이 고온에서도 항상 구형을 이루고 있고, Si, Al산화물은 상대적으로 높은 fusion temp.를 가지며 낮은 온도(500℃)에서는 완전한 구형으로 700℃이상에서는 liquid상을 이루는 모습을 보여준다. 또 같은 fouling에서도 layer의 위치에 따라 하단에서는 Si, Al의 liquid상이 작고, 상단에서는 liquid상이 크게 나타났다. 온도 증가에 따라 전체적으로 Si, Al액상형성의 증가로 fouling의 강도 또한 증가하는 양상을 보여주었다. Si, Al산화물이 액상으로 되면 그 주위의 Fe산화물과 particle들을 붙잡는 점착제 역할을 하고 있는 양상을 보이며, 이러한 Si, Al산화물의 액상 존재는 가스화기에서 fouling 특성해석에 주요한 factor로 작용할 것이라 예상된다.

5. 참고문헌

- 1) 산업자원부, "Bench Scale급 건식 석탄가스화기 운전 및 모사기술 개발(II)", (1999)
- 2) 임병표, 아주대, "Numerical Model of Ash Deposition Behavior in the Pilot Scale

- Entrained-bed Gasifier with Drop Tube Furnace", (2002)
- 3) L. Douglass Smoot, "FUNDAMENTALS OF COAL COMBUSTION", char.4 (1993)
 - 4) Raask, E., Hemisphere, "Mineral Impurities in Coal Combustion", (1985)
 - 5) KIST, "기기분석지침", (1993)
 - 6) Higman, Chris, Butterworth-Heinemann, "gasification", (2003)