

## 석유코크스와 혼합된 국내무연탄과 수입유연탄 슬래그의 특성 규명

\*김 민경<sup>1)</sup>, \*\*오 명숙<sup>2)</sup>

### Effect of the imported bituminous coal and the domestic anthracite coal mixed with petroleum coke

\*Minkyung Kim, \*\*Myongsook S. Oh

**Key words** : Petroleum Coke(석유코크스), Gasification(가스화), Slag Viscosity(슬래그 점도), Domestic anthracite coal(국내 무연탄), Imported bituminous coal(수입 유연탄)

**Abstract** : The vanadium rich ash of petroleum coke can give a slagging problem during because of the high melting point of  $V_2O_3$ . For continuous removal of the slag, petroleum coke is often mixed with coal, and the viscosity of the mixed slag is an important property, determining the gasification temperature. The viscosities of the mixed slag from various mixing ratios of petroleum coke and a bituminous coal were investigated. When mixed with a crystalline coal slag,  $T_{cv}$  was increased at a higher the coke content in the mixed feed. When the  $V_2O_3$  concentration was greater than 4.5%, it was difficult to get accurate measurements of  $T_{cv}$ . The SEM/EDX analyses of the cooled slag revealed that the major crystalline phase was anorthite, and  $T_{cv}$  should be related to the formation temperature of anorthite. The SEM/EDX analyses also showed that, at low concentrations of vanadium, part vanadium formed a crystalline phase with Al-Si-Ca-Fe, and the rest remained in the glassy phase, suggesting that vanadium existed as a slag component at the low viscosity region. At a high concentration, vanadium forms a phase with Ca, and the Ca-V phase was separated from the slag phase, and formed a layer above the slag. FeO in petroleum coke also played an important role determining viscosity: at high temperatures, increased FeO lowered the viscosity, but as it formed a spinel phase, the depletion of FeO in the slag resulted in a higher viscosity.

### 1. 서 론

석유코크스 회분의 주성분은 바나듐, 니켈, 철이며 이 중 바나듐의 함량이 가장 높다. 환원 분위기를 갖는 가스화 조건에서 바나듐은  $V_2O_3$ 의 산화바나듐을 형성한다. 그러나  $V_2O_3$ 는 용융점이 1940 °C로 가스화기 온도에서 용융슬래그를 형성하지 않아서 회분의 제거가 연속적으로 일어나지 않고 가스화기에 회분의 축적이 일어날 수 있다. 연속적인 회분의 제거를 위해 석탄 혹은 회분의 함량이 높은 다른 원료를 석유 코크스에 혼합하여 사용할 수 있다.

혼합원료로 회분의 함량이 높은 석탄이 사용될 수 있으며, 특히 국내 무연탄의 사용이 검토되었다.<sup>1)</sup> 국내 무연탄으로 사용된 장성탄은 회분의 함량이 47%로 매우 높았으며, 회분에는  $SiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 가 많이 포함되어있어 가스화기 온

도에서 높은 슬래그의 점도를 보여주었다. 따라서 장성탄을 석유코크스와 혼합하여 사용하기 위해서는 lime 또는 dolomite 등의 flux가 첨가되어야 한다.<sup>1)</sup> 그러나 flux의 첨가는 flux의 구입비용뿐만 아니라 lime과 dolomite가 가스화기에서 분해되어 CaO와 (Ca,Mg)O를 형성하는 과정에서 많은 열을 흡수하므로 에너지 효율 면에서도 가스화기의 경제성을 악화시킨다.

그러므로 본 연구에서는 국내무연탄 대신 flux가 필요 없는 수입유연탄을 석유코크스와 혼

- 
- 1) 김민경  
E-mail : herokmk@gmail.com  
Tel : (02)3143-0880 Fax : (02)3143-0880
  - 2) 오명숙  
E-mail : msoh@hongik.ac.kr  
Tel : (02)320-1480 Fax : (02)3143-0880

합하고, 가스화 온도에서 혼합슬래그의 유동성을 조사하였다. 또한 점도측정을 통해 유동성을 측정 후 SEM/EDX, XRD를 이용하여 시료에 생성된 결정상의 종류, 모양과 크기 등에 대해 관찰하고 이렇게 얻은 정보를 측정 점도와 비교해봄으로써 결정상 생성이 점도에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 냉각된 시료에서의 바나듐의 형상을 조사하여 용융 상태의 바나듐 화합물을 추적하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 점도측정 장치 및 실험

점도계는 Sear식 중앙회전형 점도계로 실린더형 산화알루미늄 도가니와 로터가 사용되었고, 토크 측정 장치로는 Brookfield HB-DVIII 가 사용되었다.<sup>2)</sup> 가스화기의 분위기를 조성하기 위해서 CO/N<sub>2</sub> 환원 가스를 전기로가 1600 °C에 도달했을 때부터 1000 ml/min으로 주입하였다. 시료를 주입한 후 1600 °C에서 2 °C/min의 속도로 온도를 낮추어주면서 점도를 측정 한다. 점도측정은 점도계 보호를 위해 측정한계의 90%까지 측정할 수 있도록 하였으며 rotor의 회전속도는 10 rpm으로 측정하였다.(그림.1)

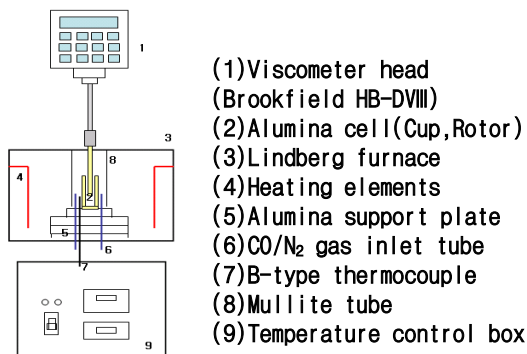


Fig. 1 Schematic of a high temperature viscometer

### 2.2 시료 성분 및 준비 방법

수입 유연탄으로는 미국 Alaska Usibelli 탄을 사용하였으며, 2000년 산업자원부 보고서<sup>3)</sup> 석탄 가스화 복합 발전 기반기술 개발에 제시된 성분을 이용한 합성슬래그를 사용하였다. Usibelli 탄의 회분 함량은 11%였다.

석유 코크스의 경우 회분화 과정에서 낮은 회분의 함량 (0.25%)으로 실험에 필요한 회분 확보가 어려워서 한국에너지 기술연구원에서 측정된 현대 Oil Bank의 Delayed Coker에서 생산된 코크스의 회분 성분을 이용한 합성슬래그가 사용되었

다. 실험에 사용된 각 시료의 성분은 표 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 수입유연탄/코크스혼합슬래그

#### 3.1.1 수입유연탄/코크스 점도변화

그림 2는 석유코크스:Usibelli 탄의 혼합비를 0:100, 70:30, 80:20, 90:10으로 한 실험의 점도를 비교한다. 석유코크스:Usibelli 탄 비 70:30에서는 Usibelli 100%와 비슷한 거동을 보여주었다. 이것은 코크스 회분의 함량이 전체의 약 5% 정도이고, 그 중에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 약 1.4%로 적게 함유되어 있어 전체 점도거동에 큰 영향을 주지 않은 것으로 보인다. 이에 비해 80:20의 혼합비에서는 점도가 급격히 증가하는 임계점온도 (T<sub>cv</sub>)가 70:30 혼합비에 비해 31 °C 증가한 1387 °C로 나타났다. 그러나 코크스의 함량이 증가한 90:10 혼합비에서는 약 1415 °C에서 점도가 증가하기 시작하였으나 증가율이 80:20 혼합슬래그보다 낮아 종료 온도는 80:20 시료보다 낮은 1368 °C에서 종료되었다. 이러한 현상은 90:10 혼합 슬래그의 점도 측정 시 T<sub>cv</sub> 온도 근처에서, 알루미늄이나 로터와 시료가 분리되어 걸도는 현상이 발생하면서 실제보다 낮은 점도가 측정된 것으로 보인다. 바나듐 함량이 10%인 96.5:3.5 혼합슬래그에서도 상분리가 일어나면서 정확한 점도측정이 수행되지 않았다.

표 2는 각각의 혼합비에서 회분의 조성비, 점도가 80 poise인 온도 (T<sub>80</sub>), 200 poise인 온도 (T<sub>200</sub>)과 T<sub>cv</sub> 및 혼합 슬래그의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 철 함량을 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 보여준다. 혼합비에 따른 T<sub>cv</sub>의 경향을 살펴보면, 석유코크스의 함량이 증가할수록 T<sub>cv</sub>는 증가하는 경향을 보여주는데 이는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>함량의 증가에 의한 것으로 볼 수 있다. 기존에 연구되었던 국내 무연탄인 장성탄의 경우에도 장성탄회분에 일정양의 flux를 더하고 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도를 변화시키면서 측정된 점도 결과에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 각 1.5%와 3.4% 첨가 되었을 때 T<sub>cv</sub>가 각 31 °C와 41 °C 증가함을 보여주었다.<sup>1)</sup> 그러나 석유코크스에는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 뿐만 아니라 높은 함량의 FeO와 NiO를 포함하고 있는데, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와는 달리 FeO와 NiO는 환원조건에서 슬래그의 점도를 낮추어 주는 염기성 성분이다. 따라서 T<sub>80</sub>온도는 혼합비에서 코크스의 함량이 80%까지 증가할수록 감소하는 경향을 보여 혼합슬래그의 점도는 오히려 낮아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 T<sub>200</sub>은 혼합비가 증가하면서 증가하는 경향을 보여 혼합비에 따른 점도 경향은 산-염기 이론만으로는 설명할 수 없는 것으로 보이며, 슬래그 내에 형성되는 결정체 종류와 형성온도가 함께 분석되어야 할 것으로 보인다.

Table 1. Compositions of ashes

Oxides	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SUM
Usibelli Ash	0.93	3.13	18.93	42.73	-	1.27	21.01	0.74	-	-	6	-	-	-	94.74
Coke ash	4.4	1.9	2.9	3.5	1.1	0.2	1.8	-	0.3	0.2	49.0	8.1	0.3	26.4	99.6

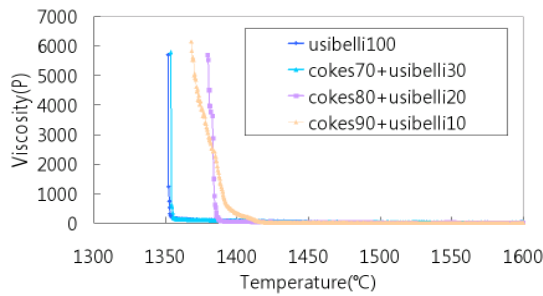


Fig. 2 Viscosities of Usibelli coal and coke mixture ash (CO/N<sub>2</sub> mix gas)

Table 2. Coal ratio of Coke:Usibelli coal mixture and T<sub>cv</sub> (°C)

Coke:coal	ash ratio	T <sub>80</sub>	T <sub>200</sub>	T <sub>cv</sub>	total% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	total% V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0:100	0:100	1408	1354	1354	6.3	0
70:30	5.1:94.9	1402	1355	1356	8.5	1.4
80:20	8.4:91.6	1389	1386	1387	9.8	2.2
90:10	17.2:82.8	1415	-	1415	13.6	4.5
96.5:3.5	38.8:61.2				22.9	10.3

### 3.1.2 결정체 분석

그림 3은 석유코크스 : Usibelli 혼합슬래그의 80:20, 90:10 점도 측정 실험 후 슬래그 부분을 SEM/EDX로 분석결과를 나타낸 것이다.

시료의 위, 아래, 점도 측정시 로터가 회전하는 부분, 도가니와 닿는 부분을 구분하여 슬래그 위치에 따라 분석하였다. 두 시료는 도가니벽쪽으로 갈수록 결정이 더 작게 나오는 것을 제외하고는 위치에 따라 다른 결정상이 보이지는 않았다.

두 시료 모두 주 결정상으로 높은 농도의 anorthite가 관찰되었다. 그림 3은 80:20과 90:10의 혼합시료에서 형성된 결정상을 500배 배율에서 보여준다. 그림 3(a)에서 A로 표시한 검은 부분은 주 결정상인 anorthite이고, B로 표시한 부분은 Al-Si-Ca-Fe를 주성분으로 하는 결정으로 이 결정에는 작은 양의 Mg, Ti, 그리고 V를 포함하고 있었다. C는 Al-Fe가 주성분으로 결정의 형태에서 spinel 상으로 보인다. D는 미세상을 포함하는 바닥상으로 바나듐의 농도가 22%(원소분석%)로 높게 나온 부분이다. 이들 시료의 바닥상은 Al-Si-Ca가 주성분이었으며 K와 V를 포함하고 있었고, 위의 V를 포함하는 결정과는 달리 낮은 농도의 Fe를 포함하고 있었다. 그림 3(b)에서도 커다란 검은상은 anorthite이었으며 A로 표시한 결정은 (a)의 C 부분과 같은 Al-Fe가 주성분인 spinel상이다. B로 표시한 부분은 가운데 작은 알갱이가 모여 있는 것 같이 보이는데 이 부분에서 Ca-V이 주성분인 상이 확인되었다.

그림 4는 80:20 혼합슬래그의 XRD 분석 결과로 주결정상인 anorthite(Ca-Al-Si)와 그 외에 분석되었던 spinel(Fe-Al) 상이 분석되었다. 90:10 혼합슬래그도 유사한 XRD 분석결과를 보여주었다.

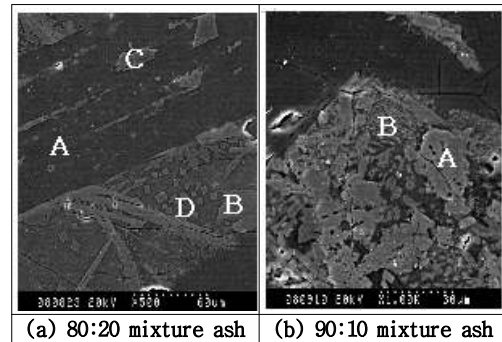


Fig. 3 SEM/EDX micrograph of Coke:Usibelli coal mixture ash(80:20,90:10)

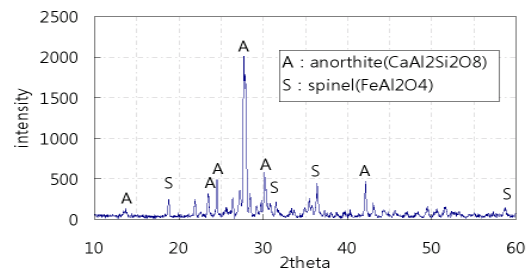


Fig. 4 XRD pattern of 80:20 Coke:Usibelli Coal mixture ash (V 2.2%)

V의 함량이 전체 성분의 10%인 96.5:3.5 혼합 슬래그 시료는 상분리 형상에 의해 정확한 점도 측정을 할 수 없었다. 따라서 이 시료의 경우는 시료 윗부분, 중간, 밑 부분을 분석하였다.

그림 5(a),(b)는 시료 윗부분의 SEM/EDX micrograph를 보여준다. 그림 5(a)는 분리된 상을 보여주는데 이는 Ca-V를 포함하는 상으로 나타났다. 그림 5(b)는 상분리가 일어난 경계 부분을 확대한 micrograph로 검은 부분은 anorthite이고, A라고 표시한 부분은 Ca-V가 주성분인 결정상, B부분은 Al-Fe가 주성분인 spinel 상으로 나타나, 이 부분에는 위의 3가지 결정상이 혼재되어 있는 것을 알 수 있었다. 시료의 중간부분은 주상이 anorthite으로 나타났으며, Ca-V가 주성분인 결정상, Al-Fe의 spinel 상, 그리고 80%와 90% 혼합 시료에서 관찰된 Al-Si-Ca-Fe를 주성분으로 하는 상도 관찰되었다.

그림 5(c)는 시료의 밑 부분을 보여주는데 윗 부분과는 달리 높은 농도의 크기가 큰 spinel 상을 포함하고 있었다. 결정 크기와 위치로 미루어 보아 spinel 상은 슬래그 점도가 낮은 상태에서 형성되어 무게에 의해 밑 부분으로 가라앉은 것으로 보인다. 밑 부분에서도 Ca-V를 포함하는 상이 관찰되었으나 농도는 높지 않았다.

상분리가 일어난 시료 가장 윗부분을 XRD 분석한 결과 (CaO)(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>임을 확인하였다.(그림 6)

위의 결정상의 구조로 미루어 볼 때, 낮은 농도의 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 슬래그에서는 환원분위기에 높은 용점 때문에 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고체로 존재할 것이라는 예측과 다르게 바나듐이 슬래그에 용해되어 존재하는 것으로 보인다. 온도가 낮아지면서 슬래그에 용해되어 있는 바나듐의 일부는

Al-Si-Ca-Fe를 주성분으로 하는 상의 일부로 결정상을 형성하고, 일부는 유리상으로 남아있는 것으로 보인다. 또한  $FeAl_2O_4$ 의 spinel 상이 형성되나 spinel 상은  $T_{cv}$ 에는 큰 영향을 미치지 못할 것으로 보이며,  $T_{cv}$ 는 주 결정상은 anorthite 상이 형성되는 온도와 관계가 있을 것으로 보인다.

바나듐의 농도가 증가하면서 바나듐은 슬래그의 Ca와 Ca-V상을 형성하면서 일부는 슬래그에서 분리된다. 슬래그 위에 층을 형성한 것으로 보아 Ca-V상의 밀도는 슬래그보다 낮은 것으로 낮은 것으로 판명된다. 또한 FeO의 농도가 증가하면서 spinel상은  $FeAl_2O_4$ 보다는 Al의 농도가 낮은  $Fe(Fe,Al)_2O_4$ 를 형성하는 것으로 보인다. 코크스 함량이 96.5%인 혼합비에서 시료 밀면에서 관찰된 spinel상은 Fe의 농도가 58%이고 낮은 점도 즉 높은 온도에서의 spinel 상의 형성이 슬래그의 FeO의 농도를 낮추어 슬래그의 점도를 높여 줄 수 있다. 따라서 혼합비가 증가하면서 FeO의 농도의 증가는 FeO를 포함하는 spinel상의 형성에 유리하고, 이는 점도를 높여주는 요인( $T_{200}$ 의 증가의 요인)으로 작용한 것으로 보인다.

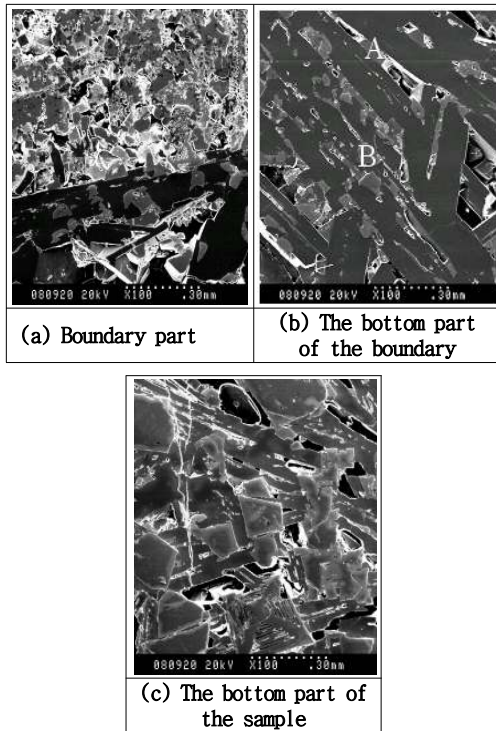


Fig. 5 SEM/EDX micrograph of Coke:Usibelli coal mixture ash(96.5:3.5)

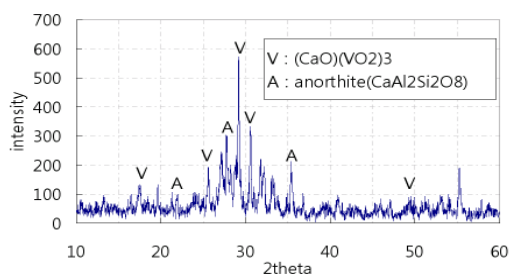


Fig. 6 XRD pattern of 96.5:3.5 Coke:Usibelli Coal mixture ash (V 10.3%)

#### 4. 결론

수입유연탄인 Alaska Usibelli는 석유 코크스와 혼합하였을 때, 혼합비에 따른 슬래그의 점도 변화를 조사하였다. 혼합시료에서 석유코크스의 비가 증가할수록 점도가 증가하여  $T_{cv}$ 가 높아지는 것을 확인하였고, 혼합비가 90:10 이상일 경우에는 급격한 상변화와 상분리 현상에 의해 정확한 점도측정이 수행되지 않아 신뢰성 있는  $T_{cv}$ 를 확보하기 어려웠다.  $T_{cv}$ 와는 달리  $T_{80}$ 은 90% 혼합비 까지는 혼합비가 증가할수록 낮아지는 경향을 보여주었고,  $T_{200}$ 의 경향은  $T_{cv}$ 와 유사하였다.

냉각시료의 SEM/EDX 분석결과 모든 시료에서 주 결정상이 anorthite로 분석되었다. 낮은  $V_2O_3$  농도에서 바나듐은 예상과는 다르게 슬래그에 용해되어 있다가 냉각되면서 일부는 Al-Si-Ca-Fe를 주성분으로 하는 상의 일부로 결정을 형성하고, 일부는 유리상으로 남아있었다. 높은  $V_2O_3$  농도에서 바나듐은  $(CaO)(VO_2)_3$ 상을 형성하여 슬래그에서 분리되는 현상을 보여주었다. 또한 석유 코크스의 FeO는 spinel을 형성하여 슬래그에서 FeO의 농도를 낮추어 점도를 오히려 증가시킬 수 있는 것으로 나타났다.

따라서 Usibelli 탄과 석유코크스 혼합물의 점도는  $V_2O_3$ 의 농도뿐만 아니라 FeO 농도의 영향을 받으므로, 혼합슬래그의 점도 특성을 이해하기 위해서는 온도에 따른 Ca-V 산화물의 형성과 FeO에 의한 spinel상 형성이 점도 변화에 미치는 영향이 조사되어야 할 것으로 보인다.

#### 후기

본 연구는 에너지기술연구원 과제 '석유 코크스 가스화 공정에서 바나듐회분의 거동연구'의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] W. Park, M.S. Oh, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 350-356.
- [2] Cho, D. H., Moon, I. S., Whang, S. Y., and Oh, M. S., *J. Korean Ind.Eng.Chem.*, 7(2001), 30-37.
- [3] 윤용승, *가스화복합 시스템 연계 실증 및 모사기술 개발, 산업자원부 보고서* 2000-N-CO2-P-05, 2000
- [4] B. Nagai, O. Matsumoto, T. Isobe and Y. Nishiumi, "Wear Mechanism of Castable for Steel Ladle by Slag," *Taikabutsu*, 42(2), 72-80(1997)