

결정슬래그의 T_{cv} 측정 시 실험변수에 따른 영향

*김 유나¹⁾, **오 명숙²⁾

Effects of Experimental Variables on the Measurement T_{cv} of Crystalline slags

*Yuna Kim, **Myongsook S. Oh

Key words : Crystalline slag(결정슬래그), Temperature of Critical Viscosity(임계점도온도), Cooling rate(냉각속도), Equilibrium viscosity(평형점도), Transient viscosity(과도점도)

Abstract : For crystalline slags, of which the viscosity rapidly increases at T_{cv} due to the formation of crystalline phases, the T_{cv} is affected by measurement conditions. In this study, we investigated the effect of cooling rate, and alumina dissolution on the determination of T_{cv} . Using synthetic slag samples based on the composition of Alaska Usibelli slag, T_{cv} were determined under a constant cooling rate of 2 °C/min, and under rapid cooling with holding time to allow the slag to reach thermal and rheological equilibrium. The effect of alumina dissolution was investigated using platinum lined crucibles. The constant cooling resulted in lower T_{cv} by 33 °C as compared to the equilibrium measurements. Under 2 °C/min cooling, the blocking alumina dissolution resulted in lower T_{cv} by 23 °C. When the T_{cv} was measured under 2 °C/min cooling using an alumina crucible, therefore, the effects of a constant cooling is somewhat offset by the alumina dissolution effect, and bring the measured value closer to the true value.

1. 서 론

석탄가스화복합발전은 저급한 에너지원으로 인식되던 석탄의 단점을 보완하여 개발된 대표적인 석탄청정이용기술로 선진국에서는 이미 상용화 되어 있으며, 국내에서도 현재 실증플랜트 도입을 위한 연구단계에 있다. 석탄가스화는 IGCC 시스템에서 가장 핵심이 되는 부분으로, 1200~1500°C의 고온, 20~60기압의 고압조건에서 작동되는 분류층 가스화기가 주로 쓰이고 있다. 고온, 고압조건에서 석탄의 유기물질은 합성가스로 전환되고, 석탄의 회성분은 용융슬래그를 형성한다. 용융슬래그는 가스화기의 내벽을 타고 흘러내려 가스화기 하부에서 급랭되어 배출된다.

가스화기에서 슬래그의 흐름은 온도와 성분의 함수이다. 또한 결정체 형성은 슬래그 점도를 급격히 증가시킨다. 높은 점도로 인해 제대로 제거되지 못한 슬래그는 가스화기 배출구를 막아 가스화 조업 중단을 초래할 수 있다. 따라서 석탄을 가스화 조업에 사용하기 위해서는 석탄 슬래그 유동성 데이터의 확보가 선행되어야 한다. 특히 결정체 형성에 의해 점도가 급격히 증가하는 결정슬래그의 경우 점도가 급격히 증가하기 시작하는 온도, T_{cv} (임계점도온도)가 정확히 측정되어야 한다.

본 논문에서는 결정슬래그의 정확한 T_{cv} 를 측정하기 위하여 점도 측정 방식에서 T_{cv} 에 영향을 줄 수 있는 실험 변수를 선정하여, 실제 T_{cv} 에 대한 실험 변수의 영향을 규명하고 기존의 측정 방법을 보완하여 정확도 높은 T_{cv} 측정 방법을 정립하고자 하였다.

본 연구실의 점도 측정 방법 중, 점도 측정 시 냉각속도와 도가니와 로터로부터 슬래그로 용해되는 산화알루미늄을 T_{cv} 에 영향을 줄 수 있는 변수로 보았다. 기존의 방식이 지속적인 냉각조건에서 평형에 도달하지 못한 상태의 점도를 측정하여, 실제 평형조건에서 측정된 T_{cv} 와 차이를 보일 수 있는 점을 고려하여 평형상태의 슬래그의 T_{cv} 를 측정하기 위하여 측정 시 냉각속도를 변화시켰다. 한편, 산화알루미늄 성분은 슬래그의 점도를 높이는 조성으로, 용해된 산화알루미늄 성분으로 인해 측정 점도가 상승될 가능성이 있어, 용해 여부에 따른 T_{cv} 의 변화를 비교하였다.

-
- 1) 홍익대학교 화학공학과
E-mail : kyunas@naver.com
Tel : (02)3143-0880 Fax : (02)3143-0880
 - 2) 홍익대학교 화학공학과
E-mail : ms0h@hongik.ac.kr
Tel : (02)320-1480 Fax : (02)3143-0880

2. 실험

2.1 시료 준비

가스화 대상탄으로 검토된 석탄 중, 결정슬래그인 Alaska Usibelli의 합성슬래그를 점도측정에 사용하였다. 합성에 사용된 조성은 고등기술 연구원의 BSU 가스화기에서 배출된 슬래그의 성분 분석값을 이용하였다.¹⁾

시료는 Table 1의 성분표를 기준으로 실험에 사용될 55 g 으로 환산하여 각 성분들을 혼합한 후, 주입을 용이하게 하기 위해 초순수를 혼합해 펠렛 형태로 제조하였다.

Table 1 Alaska Usibelli slag composition(wt%)

Oxide	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
	18.93	42.73	6.00	1.27	21.01	0.74	3.13	0.93	0.33

2.2 Factsage 평형계산에 의한 실험 온도 영역 선택

평형계산 프로그램인 Factsage를 이용하여, 슬래그의 조성으로부터 결정이 형성되는 온도인 액상선온도와 결정상의 종류를 예측하였다. Factsage로 예측된 액상선온도는 결정슬래그의 점도 실험에서 측정된 T_{cv}와 비교적 유사한 수치를 보여주고 있어, 점도 측정 이전에 평형계산을 실시하여 T_{cv} 측정을 위한 실험 온도 범위를 설정하는데 활용하였다. 본 연구에 사용한 Usibelli 탄 슬래그는 평형 계산 결과, Fig. 1에서와 같이 약 1363℃에서 anorthite이 형성되어, 급격한 점도 증가를 보일 것으로 예측되었다. 예측된 액상선온도를 바탕으로, 결정 형성의 가능성이 있는 1300~1400℃ 구간에서 평형을 위한 유지시간을 주는 실험 방법을 채택하였다.

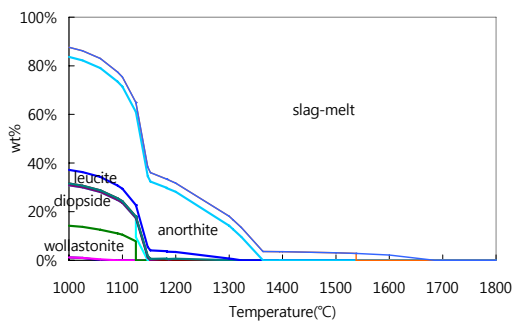


Fig. 1 Factsage simulation of Alaska Usibelli synthetic slag.

2.3 점도 및 T_{cv} 측정

2.3.1 점도 측정 방법

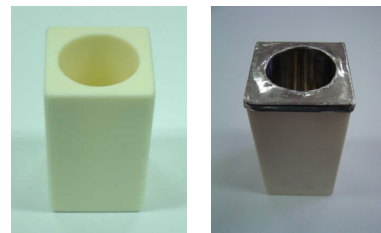
슬래그의 점도 측정은 중앙회전식 실린더형 점도장치를 사용하였다. 점도 측정용 도가니와 로터는 압축 성형 후 고온 소성된 고밀도 산화알루미늄으로 제작되었다.²⁾ 고온전기로의 중앙의

저밀도 알루미늄 지지대위에 도가니를 위치시킨 후, 전기로를 1600 ℃까지 단계적으로 가열시킨다. 1600 ℃에 도달하면 CO/N₂ 가스를 1000 ml/min로 주입하여 환원분위기를 조성해주고, 준비된 합성슬래그를 도가니에 2시간정도에 걸쳐 천천히 주입한다. 주입이 끝나면 시료가 충분히 용융되도록 한 후, 토크 측정을 위한 로터를 장착한다. 토크 측정 장치는 Brookfield HB-DVIII를 사용하였으며, 회전속도는 10 rpm을 유지하였다. 초기에 1600 ℃에서 온도를 유지하면서 로터를 회전시켜준 후, 토크가 안정화되면 일정한 속도로 온도를 떨어뜨리면서 12초마다 1회씩 토크를 측정한다. 낮은 수준의 점도를 유지하다가 점도가 급격히 상승하기 시작하는 점의 온도를 T_{cv}로 정하고, T_{cv}가 측정되면 전기로를 냉각시킨 후 실험을 종료한다.³⁾

2.3.2 실험 조건 변화

우선, 2 ℃/min의 냉각조건에서 실험을 실시한 후, 기존의 방식에서 냉각 중 일정 간격으로 냉각을 멈추는 유지시간을 추가로 줌으로써 평형을 유도해주는 방법으로 측정을 실시하였다. 한편, Factsage에서 예측된 액상선 온도를 기초로 1400℃까지 각각 100 ℃/min과 40 ℃/min의 속도로 빠르게 냉각시키고 충분한 유지시간을 준 후, 다시 냉각시키며 10℃구간마다 유지시간을 주어 평형점도를 측정하는 방법을 채택하여 총 4가지 냉각조건에서 측정된 T_{cv}를 비교하였다.

다음으로, 산화알루미늄의 용해에 대한 영향 비교를 위해, 백금으로 제작한 lining으로 도가니 내부를 씌워 실험을 실시하여 도가니와 슬래그의 직접 접촉을 차단하여 산화알루미늄의 용해를 방지하였다. 로터로부터의 용해는 비교적 접촉 면적이 작으므로 무시하였다.



(a) Alumina crucible (b) Pt-lined crucible

Fig. 2 Crucible for slag viscosity measurements.

2.4 결정상 분석

실험이 끝난 후, 냉각된 시료를 가로축으로 절단하여 시편을 제작하였다. SEM/EDX 분석을 통해 결정상의 형상과 크기, 성분을 확인하고 XRD를 이용해 결정상의 종류를 확인하였다.

3. 결과

3.1 T_{cv} 측정 결과

선정한 두 실험 변수에서 조건을 달리하며 측정한 점도의 거동을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나

타내었다. Fig. 3은 각기 다른 냉각 방식으로 측정된 Alaska Usibelli탄의 합성슬래그의 점도 거동을 보여준다. 실험 결과, 기존의 2°C/min의 냉각속도 조건에서 슬래그가 더 낮은 온도까지 유동성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

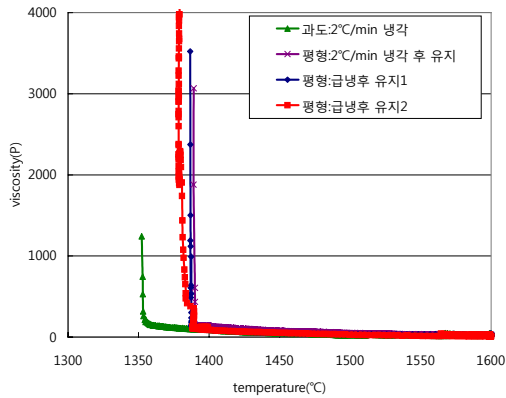


Fig. 3 Viscosity behavior of Alaska Usibelli slag by cooling rate.

Table 2에 각 조건에서 측정된 T_{cv} 와 Factsage에서 예측되었던 액상선온도를 비교하였다. 먼저 측정된 T_{cv} 와 액상선온도를 비교해보면 점도측정 실험에서 발생할 수 있는 오차를 감안할 때 비교적, T_{cv} 와 유사한 온도를 보이고 있음을 다시 확인할 수 있다. 평형점도를 측정할 세 가지 조건에서의 T_{cv} 는 평균 1388.5°C 수준으로 매우 근사한 값을 보였다. 반면, 과도점도를 측정할 2°C/min의 냉각조건에서의 T_{cv} 는 1355.1°C로 약 33°C정도 낮게 나타났다. 즉, 지속적인 냉각조건에서 평형상태에 도달하지 못한 슬래그 분자로서 결정형성이 더 늦게 일어났음을 추측할 수 있다.

Table 2 T_{cv} from different measurement conditions and Liquidus temperature predicted by Factsage.

Factsage : liquidus temp	1363°C
2°C/min 냉각 : 과도점도	1355.1°C
2°C/min 냉각 후 유지 : 평형점도	1388.9°C
급냉 후 유지 1 (100°C/min 냉각) : 평형점도	1387.5°C
급냉 후 유지 2 (40°C/min 냉각) : 평형점도	1389.2°C
Pt-lined crucible	1332.4°C

Fig. 4는 산화알루미늄 용해의 차단여부에 따른 점도 거동과 앞서 보인 급랭 조건(산화알루미늄 도가니, 100°C/min 냉각)에서의 점도 거동을 함께 보여준다. 먼저, 산화알루미늄 용해의 차단여부에 따른 영향만을 비교해보면 백금을 씌운 도가니를 사용한 경우의 T_{cv} 는 1332.4°C로 일반 산화알루미늄 도가니를 사용하였을 때보다, 약

23°C T_{cv} 가 낮아졌다. 즉, 슬래그에 용해된 산화알루미늄이 실제로 T_{cv} 를 높여 점도 거동에 영향을 주는 것을 확인할 수 있다. 다음으로, Fig 4.에서 냉각속도와 산화알루미늄 용해에 의한 영향을 비교하면 기존의 방식으로 측정된 결과를 중심에 두고 결과가 양쪽으로 분포한 것을 볼 수 있다. 즉, 지속적으로 2°C/min으로 냉각하는 조건에서 T_{cv} 를 측정하는 방식은 실제 평형점도 측정 시보다 T_{cv} 가 더 낮게 나타나고, 동시에 실험시 도가니의 산화알루미늄이 슬래그에 용해되면 실제 슬래그의 T_{cv} 보다 더 높게 나타났다. 따라서 두 실험변수의 영향은 반대의 효과를 가지므로, 두 영향이 서로 상쇄되어 기존의 측정 방식으로도 비교적 실제와 가까운 T_{cv} 및 점도 거동을 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

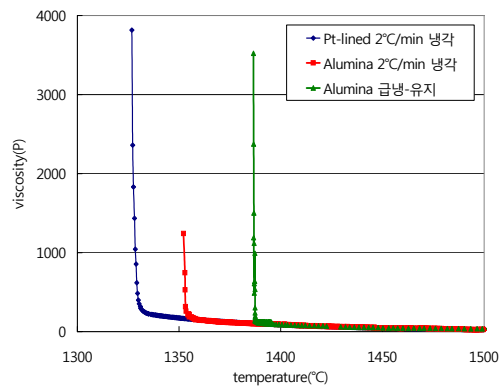


Fig. 4 Viscosity behavior of Alaska Usibelli slag by experimental conditions.

3.2 SEM/EDX와 XRD에 의한 결정상 분석

슬래그의 점도를 급격히 증가시키는 결정의 종류와 형상을 확인하기 위하여 SEM/EDX 분석을 수행하였으며, XRD 분석을 의뢰하였다. 냉각속도의 영향에 의한 결정상의 차이를 비교하기 위하여 2°C/min의 냉각조건에서 과도점도를 측정할 시료와 40°C/min의 급랭조건에서 실험된 시료를 이용하였다. Fig. 5는 급랭조건에서 실험된 시료의 SEM micrograph로 검고 길쭉한 형태의 결정상들이 빼곡히 채워져 있으며, 급격히 결정이 생성되면서 결정상 주변으로 갈라진 틈들이 생긴 것을 볼 수 있다. EDX 분석 결과, 검은 결정상은 anorthite로 추정되었고 아래 XRD 분석에 의해 확인되었다. 2°C/min로 냉각된 시료도 급랭조건의 시료의 결정상과 비슷한 형상을 보였으며 결정의 크기와 형상은 냉각속도의 직접적인 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 그러나 한 시료 내에서도 알루미늄 도가니와 직접 접촉한 가장자리부분과 비접촉부분의 결정상의 형상을 비교한 결과 Fig. 5(b)에서와 같이 도가니 벽과 직접 접촉한 부분의 결정상의 크기가 비교적 큰 것을 확인할 수 있었다. 불균일 결정핵생성에 의해 벽과 접촉한 부분에서부터 결정핵이 형성되었음을 추측해 볼 수 있다.

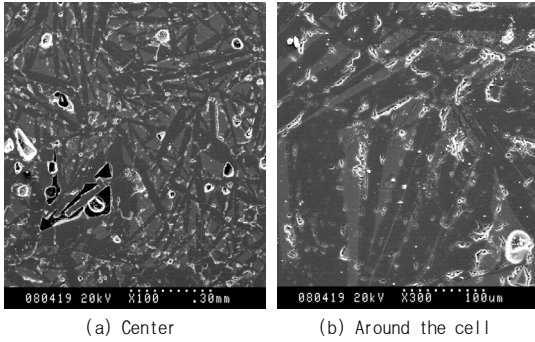


Fig. 5 SEM micrographs of Alaska Usibelli slag after viscosity measurement.

Fig. 6은 위 시료의 XRD 분석 결과를 보여준다. SEM 분석에서 관찰된 검고 긴 결정상은 EDX로 추정된 바와 같이 anorthite임을 확인하였다.

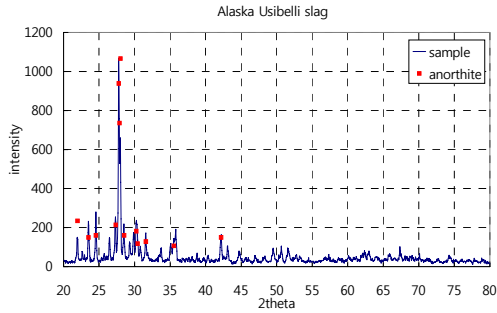


Fig. 6 XRD pattern of Alaska Usibelli slag after viscosity measurement.

4. 결론

본 연구실에서 수행되던 점도 측정 방법으로 결정슬래그의 T_{cv} 를 측정할 때 T_{cv} 에 영향을 줄 수 있는 실험 변수를 선정하여 측정 조건을 변화시켜 실험하였다. 점도 측정시의 지속적인 냉각은 한 온도에서의 슬래그분자의 평형도달을 방해하여, 실제 평형조건에서보다 낮은 온도에서 결정이 형성되게 하였다. 반면, 점도 측정을 위해 사용되는 산화알루미늄 도가니로부터 슬래그로 용해된 산화알루미늄은 슬래그의 점도를 상승시키며, T_{cv} 를 상승시키는 것을 확인하였다.

실험 후 냉각된 시료에 대해서 SEM/EDX 및 XRD 분석을 실시한 결과, 공통적으로 anorthite 결정이 발견되었으며 결정상의 크기나 형상은 실험 조건의 영향을 크게 받지 않았다.

T_{cv} 에 대한 두 실험변수는 서로 반대의 영향을 미치므로, 본 연구실의 기존의 점도 측정 방식으로 측정된 T_{cv} 와 점도거동이 실제와 유사한 값을 주는 것으로 판단된다. 가스화 대상탄으로 고려된 결정슬래그에 대한 점도 및 T_{cv} 측정을 통해 원활한 가스화 조업을 위한 자료를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국전력 전력연구원 주관의 “한국형 IGCC 기술확보를 위한 300MW급 IGCC 실증플랜트 설계기술 자립 및 건설”의 제 4과제 소속의 “석탄 가스화 공정에서 슬래그 특성 및 내화재 내구성 평가” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] 유영돈, 유희중, 윤용승, 정광국, 안달홍, 1998. “분류층 건식 가스화기에서 유시벨리탄의 가스화 특성”, **한국에너지공학회 추계학술대회 논문집**, pp3-8.
- [2] D.H Cho, I.S Moon, S.Y Whang, M.S Oh, 2001, “High Temperature Slag Viscometry”, **J. Ind. Eng. Chem.**, 7(1), pp.30-37
- [3] 정봉진, 1995, “산화성 분위기에서 석탄회분 슬래그의 고온 점도 측정”, **에너지공학**, 4(3), pp.324-330.
- [4] 문인식, 조철범, 오명숙, 2002. “가스화 조건에서 탄종에 따른 석탄 슬래그 점도 거동”, **에너지공학**, 11(2), pp.149-159.