Korean Chem. Eng. Res., 52(2), 233-239 (2014)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2014.52.2.233
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

TMA를 이용한 국내 발전용 탄의 용융점 변화에 대한 연구

이순호 · 임 호 · 김상도* · 전충환†

부산대학교 기계공학부 에너지변환시스템연구실/화력발전에너지 분석기술센터
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
*한국에너지기술연구원 청정석탄센터
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152
(2013년 11월 1일 접수, 2014년 1월 4일 수정본 접수, 2014년 1월 9일 채택)

A Study on Ash Fusibility Temperature of Domestic Thermal Coal Implementing Thermo-Mechanical Analysis

Soon-Ho Lee, Ho Lim, Sang Do Kim* and Chung-Hwan Jeon†

Energy Conversion System Lab / Pusan Clean Coal Center, Department of Mechanical Engineering, Pusan National University, 30 Jangjun-dong, Kumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
**Clean Coal Center, Korea Institure of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Deajeon 305-343, Korea*
(Received 1 November 2013; Received in revised form 4 January 2014; accepted 9 January 2014)

요 약

석탄 연소 시 발생하는 회가 보일러 벽면에 부착되어 일어나는 슬래깅 현상은 보일러의 열효율을 감소시키고 보일러 안정성에도 악영향을 준다. 이러한 슬래그의 유동 특성은 회의 용융 특성과 관련이 있는데 이는 회의 화학적 조성에 영향을 받는다. 본 연구에서는 회의 용융특성을 TMA(Thermo-Mechanical Analysis) 장비를 이용하여 분석하였다. 이 테스트는 회의 수축률에 따른 용융온도(T25%, T50%, T75%, T90%)를 정량적으로 측정 하는 방법이다. TMA에서 측정된 각각의 온도는 용융단계별 특성을 나타낸다. TMA로 분석된 결과 값에 XRF 장비를 이용하여 분석한 회의 성분 조성이 미치는 영향을 분석하였다. 회에 포함된 성분 중 refractory, fluxing contents가 회분의 용융온도에 미치는 영향을 확인할 수 있었다. Refractory contents 성분인 SiO_2, Al_2O_3의 함량이 많을수록 전체적인 용융온도가 올라가며 SiO_2/Al_2O_3가 커질수록 고온에서의 용융온도인 T75%, T90%가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이와 달리 fluxing contents 성분인 Fe_2O_3, K_2O, CaO의 함량이 많아질수록 전체적인 용융온도가 낮아지며 이중 K_2O, CaO는 초기 용융 온도인 T25%를 낮추는데 큰 역할을 하는 것으로 판단되었다. TMA 분석과 회의 조성 비교를 통하여 회의 용융 특성을 예측하고 설명할 수 있었다.

Abstract – The slagging which generated from ash deposition on furnace wall and tube in boiler reduces the heat transfer efficiency and damages to safety of boiler. The slag flow behavior in boiler is affected by melting temperature which is related to ash compositions. In this study, the behavior of slag is researched by using ash fusibility test, called TMA (Thermo-Mechanical Analysis). The technique measures the percentage shrinkage as the function of temperature, T25%, T50%, T75%, T90%. These temperatures indicate different stages of melting. Then, the effect of ash chemical compositions measured from XRF (X-ray Fluorescence Spectrometer) to ash fusion temperatures is discussed. Among the chemical compositions, refractory and fluxing influence on ash fusibility is described. High levels of refractory component and limited amount of fluxing components (Fe_2O_3, K_2O, CaO) increase overall melting temperatures. High SiO_2/Al_2O_3 ratio decrease high melting temperatures (T75%, T90%). Meanwhile, the presence of reasonable levels of fluxing components reduces overall melting temperature. A presence of fluxing component such as K_2O and CaO is found to decrease the T25% values significantly. From this research, it is possible to make a reasonable explanation and prediction of ash fusion characteristic from analysis of TMA results and ash chemical compositions.

Key words: Slagging, Thermo-mechanical Analysis, Ash Fusibility Temperature, Ash Component

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chjeon@pusan.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

최근의 에너지 동향을 살펴보면 석유 매장량 감소에 따른 공급의 제한과 가격의 상승으로 인해 원자력과 함께 에너지로서의 중요한 역할을 담당하고 있는 석탄이 대두하고 있다. 석탄은 전 세계적으로 매장량이 풍부하고 지역적으로 골고루 분포되어 있어 중요한 수급 안정적인 에너지원이다[1]. 하지만 발전용 석탄 화력 보일러에서는 석탄 연소 시 발생하는 회분으로 인해 슬래깅(slagging), 파울링(fouling)과 같은 현상이 발생하여 열효율 감소를 일으키고 보일러 안전성에 악영향을 주고 있다[2-5].

석탄의 연소과정에서 최종적으로 발생하는 비회(fly ash)는 여러 종류의 무기물이 함유되어 있는데 이중 약 95%가 Kaolinite $\{Al_2Si_2O_5(OH)_4\}$, Pyrites(FeS_2), Calcite($CaCO_3$)로 구성되어 있다[6]. 보일러의 내부에서 연소하지 않은 회는 일부 또는 전부가 회 융점보다 높은 영역에서 용융되어 가스 흐름을 따라 배출되다가 보일러 튜브표면에 응고, 부착되어 슬래깅을 형성한다. 회로 인해 발생하는 또 다른 문제인 파울링은 회 성분 중 알칼리 및 휘발성 성분이 휘발하여 연소가스 중의 비회와 함께 과열기, 재열기 등의 대류 전열면에 응축, 부착되어 발생하는 현상이다. 이는 전열면을 부식, 연소가스의 흐름과 전열면으로의 열전달을 나쁘게 하여 열효율 저하, 보일러 튜브의 과열로 인한 파열 사고 등의 문제를 일으키며 발전소의 운전제한 또는 정지까지 일으킬 수 있다. 위의 현상을 피하기 위해서 회가 용융되지 않고 비회 형태로 보일러에서 원활하게 배출되어야 한다. 따라서 보일러 내에서 사용되는 석탄의 회 슬래깅 특성 분석은 석탄 화력 보일러의 안정적인 운전을 위해 반드시 필요한 연구이다[7].

슬래깅은 노내 온도, 부착 면의 성질, 회의 융점 및 융착 특성 등에 의해 발생하며, 일반적으로 슬래깅을 예측하기 위한 지표로는 회 성분의 비율, 회 융점 등이 있다[8,9]. 이 지표 중 회 성분 비율에 따른 연구는 Stanislav V. Vassilev가 다양한 회 성분이 회의 용융 온도에 미치는 영향을 분석하였다[8]. 또한 다양한 실험을 통한 회 융점 분석을 하였으며 그 방법의 하나인 ASTM test는 Cone 형태의 회를 (815 ºC muffle furnace에서 준비된) 1000 ºC에서부터 1600 ºC까지 분당 5 ºC/min 또는 10 ºC/min으로 승온시키면서 형태의 변화에 따른 용융온도를 측정하는 방법이다. 이 테스트를 통하여 용융 단계에 따른 4가지 온도를 측정한다. DT(Deformation Temperature)는 용융이 시작되어 Cone의 꼭대기가 약간 둥글게 변하는 온도, ST(Sphere Temperature)는 Cone의 높이가 너비와 같아지는 온도, HT(Hemispherical Temperature)는 Cone의 높이가 너비의 반이 되는 온도, FT(Flow Temperature)는 Cone의 높이가 너비의 16분의 1이 되는 온도를 말한다. 이때 HT와 FT는 슬레깅 문제를 피하고자 설계자가 반드시 고려해야 하는 온도이다[10].

ASTM test는 실험자가 눈으로 형태 변화를 측정해야 하기 때문에 ASTM test보다 정량적으로 회 용융온도를 측정할 수 있는 Thermo-Mechanical Analysis(TMA)가 제안되고 있으며 실제 발전소 보일러 내에서의 회 융착(deposition) 현상을 잘 모사하는 것으로 보고 되고 있다[11,12]. TMA test는 용융되는 회분의 수축률을 정량적으로 측정하여 회 용융 특성을 분석하는 방법으로 호주CSIRO에서 개발되었다. 측정 방법은 알루미나 홀더에 시료를 담은 도가니를 놓아 두고 그 위에 알루미나 로드를 올려 놓고 질소 분위기에서 1600 ºC까지 가열하면서 회분의 수축률을 측정한다. 이 때 수축률은 전체 수축 변위에서 각 온도별 수축률로 나눈 값을 의미한다. 실험결과 값은 TX%로 표시하며 이는 수축률이 X%일 때의 온도를 의미한다.

TMA에서 측정된 결과 값 중 T25%, T50%, T75%, T90%가 대표적으로 용융 특성을 나타내는 온도이다. T25%는 25%의 수축이 시작될 때 온도이며 이때 회분의 연화와 소결로 인해 액체 상이 25%(±15%)가 나타난다. T50%은 회가 용융되어 50%의 수축이 일어날 때 온도를 말하며 약 60%(±15%)의 용융이 발생한다. T75%는 80% 이상의 용융이 일어나며 이 온도를 용융이 완전히 일어난 용융점이라고 본다. T90%는 용융이 일어나는 마지막 단계(용융상 > 90%)라고 보며 이 온도는 회분의 슬래그 유동(또는 유체 유동)특성을 나타낸다[13]. 회가 용융되지 않고 비회형태로 보일러에서 원활하게 배출하기 위해서는 T75%의 온도 이하에서 보일러가 작동되어야 한다.

본 논문에서는 국내 발전용으로 사용되는 석탄인 ECM, Glencore, Wira, Collie, Baramulti, Berau, KPU, Rotosouth를 선별하여 회분을 제작하고 TMA 장비를 이용하여 제작된 회의 용융특성을 분석하였다. XRF 장비를 이용하여 측정한 각 회분이 포함한 산화물 비율을 정량화하고 산화물의 비율 중 회 용융 특성에 많은 영향을 미치는 refractory contents(SiO_2, Al_2O_3), fluxing contents(Fe_2O_3, K_2O, CaO)의 영향을 분석하였으며 각각의 성분이 TMA의 용융특성에 어떤 영향을 미쳤는지 비교분석 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 시료 준비

TMA 실험을 위해 사용되는 회의 샘플은 국내 화력 발전소에서 활용되는 대표탄(ECM, Glencore, Wira, Collie, Baramulti, Berau, KPU, Rotosouth)의 회로 선정하였다. 선정된 탄을 이용하여 회를 제작하였다. 알루미나 도가니에 75~90 μm 크기로 분류된 석탄 2 g을 넣고 질소 분위기에서 107 ºC까지 6 ºC/min으로 승온하여 수분을 제거하고 같은 질소 분위기에서 107 ºC에서 950 ºC까지 43 ºC/min으로 승온하여 휘발분을 제거하였다. 600 ºC까지 온도를 낮춘 뒤 산소 분위기에서 600 ºC에서 750 ºC까지 15 ºC/min으로 승온하면서 고정탄소를 제거하여 최종적으로 회를 제작하였다.

2-2. TMA 실험

Fig. 1에서는 TMA 개략도를 나타내었고, Fig. 2에서는 TMA 실험 절차를 나타내었다. 제조된 석탄 회 시료를 약 200 mg을 도가니에 충진한 후, tapping을 통하여 시료의 윗부분을 평평하게 하였다. Ram을 일정 하중하에서 시료 위에 위치시킨 후, 노(furnace) 내부에 넣는다. 이렇게 준비된 시료를 질소 분위기에서 가열한다. 가열 순서는 먼저 노의 온도를 600 ºC까지 50 ºC/min으로 약 12분간 급속도로 승온한 후 600 ºC에서 1600 ºC까지는 5 ºC/min로 천천히 승온시켰다. Fig. 2에서 확인할 수 있는 것처럼 회가 용융되면서 ram이 가라앉고, 용융이 진행되면서 ram과 도가니의 빈 공간 사이를 흐르게 된다. Ram이 가라앉은 변위는 레이저 변위계를 이용해서 측정한다. 이렇게 측정된 변위를 수축률(% shrinkage)로 변환한 후 온도에 따른 수축률 그래프를 통해 회 용융 특성을 분석할 수 있다.

2-3. 회 성분 분석

회의 성분 분석은 한국 기초과학 연구소(대구)에 의뢰하여 Netherland Philip사 PW2400 파장 분광형 X-ray Fluorescence Spectrometer

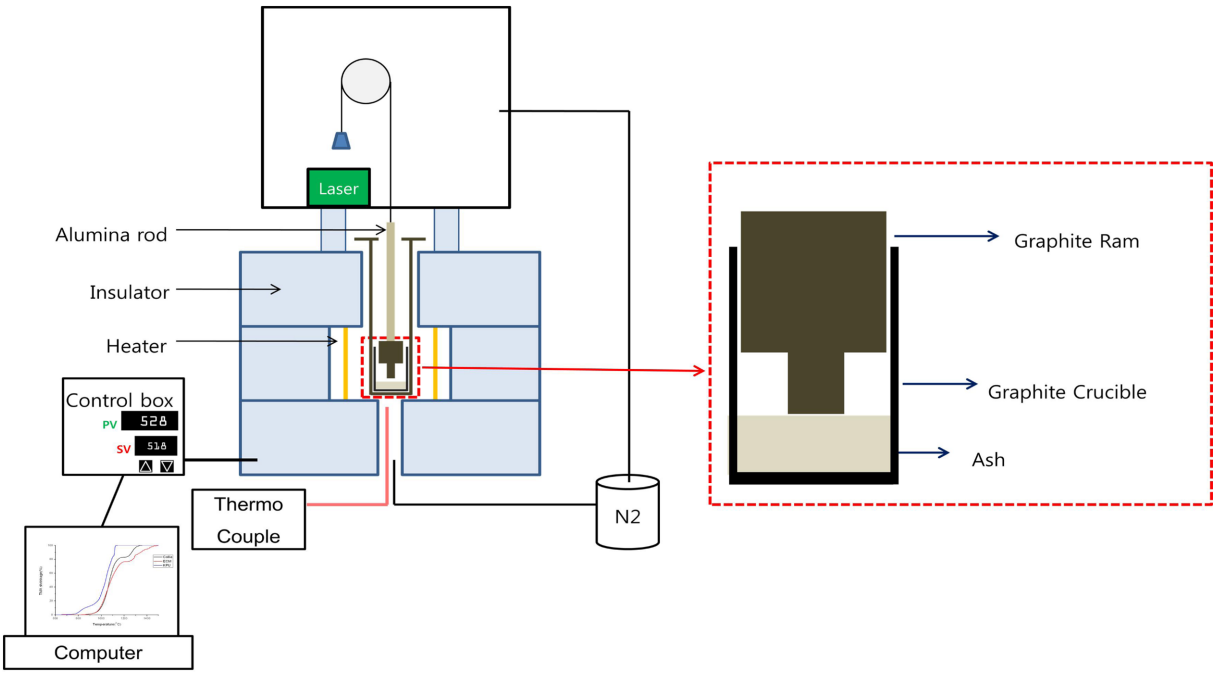

Fig. 1. Experimental schematic of TMA.

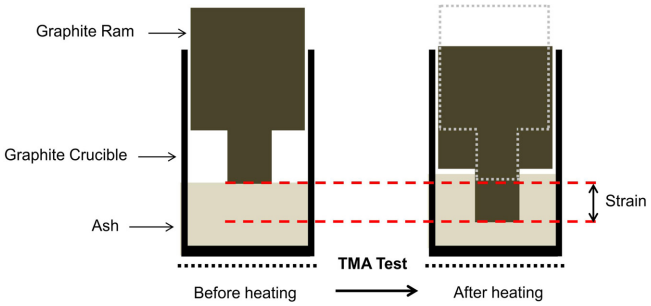

Fig. 2. Experimental procedure of TMA.

(XRF)를 이용하여 분석하였으며 결과는 Table 1에 나타내었다. 시료 전처리 절차는 측정용 시편을 분말시료 1 g에 바인더(Wax) 0.6 g의 비율로 혼합하여 알루미늄 dish(Ø32 mm)에 담아 12ton/in^{2}로 가압하여 pellet을 만들었다. XRF 분석조건은 정성 및 준정량 분석은 XRF 전용 소프트웨어인 Semi-Q를 이용하여 분석 하였으며 진공분위기(2.5 Pa) 하에서 가속전압 24~50 Kv 범위 전류 50~80 mA를 가하여 분석하였다. 준 정량분석용 표준시편은 Philips 사에서 공급하는 준정량용 표준시료를 이용하여 1개의 포인트를 이용한 검량선을 작성하여 준정량 분석을 하였다.

회 성분 분석 결과 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, K_2O, SO_3가 성분 대부분을 차지함을 알 수 있었다. 이러한 회 성분은 석탄의 미네랄 성분인 Clay($Al_4Si_4O_{10}${OH}), Carbonate($CaCO_3$), Quartz(SiO_2), Pyrites (FeS_2), $BaSO_4$, TiO_2가 가열됨에 따라 분해되거나 유기물질과 결합하여 산화물을 형성한 것이다. 선정된 회분의 대표적인 성분의 함량은 ECM, Glencore, Wira의 경우 refractory contents의 함량이 70% 이상을 차지하며 나머지 성분인 fluxing contents는 각각 10% 이하였다. refractory contents의 함량이 70% 이하인 회는 Collie, Baramulti, Berau, KPU, Rotosouth이며 fluxing contents 중 Fe_2O_3, CaO 함량이 많은 것을 확인할 수 있다. Collie, Baramulti, Berau, KPU, Rotosouth의 Fe_2O_3의 함량은 10~20%의 범위이며 Berau, KPU, Rotosouth의 CaO 함량은 10~20%의 범위인 것을 알 수 있었다. 이러한 대표적인 함량을 기준으로 8개의 회를 3가지 그룹을 나누고 각 성분이 회의 용융특성에 미치는 영향을 분석했다.

Table 1. Chemical compositions of ash samples

Composition (%)	ECM	Glencore	Wira	Collie	Baramulti	Bearu	KPU	Rotosouth
Na_2O	0.41	0.20	0.30	0.00	1.90	3.03	4.03	0.00
MgO	0.64	1.18	0.58	1.16	2.69	4.21	2.60	7.58
Al_2O_3	25.47	20.87	29.34	30.34	21.29	17.14	14.75	13.98
SiO_2	61.84	60.37	46.81	41.95	40.91	30.04	32.35	31.82
P_2O_5	0.50	0.49	0.60	0.51	1.24	0.18	0.38	0.00
SO_3	0.96	3.16	4.29	2.27	4.01	9.81	19.93	4.67
K_2O	1.74	2.65	1.06	0.55	1.99	1.27	1.30	0.94
CaO	1.67	3.84	5.26	1.86	6.52	21.13	11.42	21.63
TiO_2	1.68	0.86	2.58	1.77	1.06	0.94	0.75	0.90
Fe_2O_3	4.93	6.26	8.92	19.47	18.18	11.78	12.13	18.36
SrO	0.15	0.13	0.27	0.12	0.21	0.47	0.36	0.11

3. 결 과

3-1. 성분에 따른 분류

Table 1의 결과를 바탕으로 회에 포함된 전체 성분 중 refractory contents와 fluxing contents의 함량에 따라 TMA 실험 결과를 분석하고자 한다. 다양한 무기질 성분 중에서 ash의 용융에 영향을 미치는 성분들이 refractory와 fluxing contents이며 각 성분의 변화에 따른 회 용융특성의 변화에 대한 연구가 진행됐다[14]. Refractory contents의 경우는 SiO_2, Al_2O_3의 전체 함량(SiO_2+Al_2O_3)과 SiO_2와 Al_2O_3의 비율(SiO_2/Al_2O_3), fluxing contents는 K_2O, CaO, Fe_2O_3의 함량에 따라 재구성하였으며, Table 2에 이를 나타내었다.

Table 2에서 확인할 수 있는 것처럼 refractory contents인 SiO_2+Al_2O_3 함량이 가장 높은 회는 ECM이며 가장 낮은 회는 Rotosouth이다. 그리고 SiO_2/Al_2O_3가 가장 높은 회는 Glencore이며 반대로 가장 낮은 값은 Collie에서 나타난다. Fluxing contents인 CaO 함량이 가장 높은 회는 Rotosouth이고 Fe_2O_3은 Collie가 가장 높은 값을 나타낸다. K_2O의 경우 Glencore가 가장 큰 함량을 차지했다. 이러한 분석 결과를 통해서 refractory contents의 함량이 증가할수록 전반적인 용융온도가 증가하며 Fluxing contents가 증가할수록 전반적인 용융온도가 감소할 것으로 예상할 수 있다.

3-2. TMA 결과와 회 성분의 비교분석

TMA 실험 결과를 TX%에 따라 Table 3에 나타내었다. 전체적으로 Wira의 용융 온도가 높은 것을 확인할 수 있다. 결과 가운데 유동적 특성을 가지는 T90의 결과를 Fig. 3에 정리하여 3.1에서 분류한 성분과의 관계를 확인하였다. Fig. 3를 보면 SiO_2+Al_2O_3의 함량이 높아질수록 고온(T90%)에서의 용융 온도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이와 반대로 SiO_2+Al_2O_3의 함량이 적을수록 fluxing component인 CaO, Fe_2O_3, K_2O의 함량이 증가하여 전체적인 용융온도가 SiO_2+Al_2O_3의 함량이 높은 회에 비해서 낮은 것을 확인할 수 있었다.

3-3. 시료 분류

3.1에서 이루어진 내용을 바탕으로 본 연구에 사용된 8개 종의 탄을 SiO_2+Al_2O_3와 K_2O, CaO, Fe_2O_3의 비율이 회의 용융특성에 미치는 영향을 확인하기 위해서 3그룹으로 나누었으며, 나눈 기준은 다음과 같이 된다.

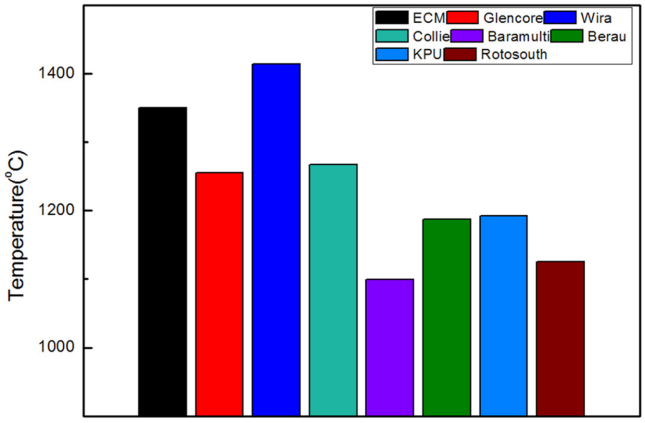

Fig. 3. Comparison of TMA temperature at T90%.

3-3-1. Group A

Group A는 SiO_2+Al_2O_3의 함량이 75% 이상(ECM: 87.31%, Glencore: 81.24%, Wira: 76.14%)으로 많은 양의 refractory component를 포함하며 CaO, Fe_2O_3, K_2O의 비율은 큰 차이를 보이지 않는 ECM, Glencore, Wira 탄의 회를 선정하였다. 선정된 세 가지 회는 SiO_2/Al_2O_3(ECM: 2.43, Glencore: 2.89, Wira: 1.60)에서 차이를 보이며 SiO_2/Al_2O_3에 따른 회 용융특성을 분석할 수 있었다.

3-3-2. Group B

Group B는 SiO_2+Al_2O_3의 함량이 50% 이하(Berau: 47.18%, KPU: 47.10%, Rotosouth: 45.80%)로 적은 양의 refractory component를 포함하며 SiO_2/Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3의 비율이 서로 다른 Berau, KPU, Rothsouth탄의 회를 선정하였다. 선정된 회의 SiO_2/Al_2O_3(Berau: 1.75, KPU: 2.19, Rotosouth: 2.28%)로 차이를 보이며 CaO의 함량도 Berau(21.13%), Rotosouth(21.63%)에 비해 KPU(11.42%)가 약 10% 낮았다. Fe_2O_3의 비율은 Berau(11.78%), KPU(12.13%)에 비해 Rotosouth (18.36%)가 약 10% 높았다. 이를 통해서 SiO_2/Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3의 비율이 회 용융특성에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

3-3-3. Group C

Group C는 SiO_2+Al_2O_3의 함량이 75% 이하 50% 이상(Collie: 72.29%, Baramulti: 62.20%)이며 K_2O, Fe_2O_3의 비율의 차이가 적은 Collie,

Table 2. Primary chemical composition related to ash melting characteristic

	ECM	Glencore	Wira	Collie	Baramulti	Berau	KPU	Rotosouth
SiO_2+Al_2O_3	87.31	81.24	76.14	72.29	62.20	47.18	47.10	45.80
SiO_2/Al_2O_3	2.43	2.89	1.60	1.38	1.92	1.75	2.19	2.28
CaO	1.67	3.84	5.26	1.86	6.52	21.13	11.42	21.63
Fe_2O_3	4.93	6.26	8.92	19.47	18.18	11.78	12.13	18.36
K_2O	1.74	2.65	1.06	0.55	1.99	1.27	1.30	0.94

Table 3. TMA results of ash samples

	ECM	Glencore	Wira	Collie	Baramulti	Berau	KPU	Rotosouth
T25%	1032	1008	1001	1037	896	1047	1086	1012
T50%	1088	1094	1106	1073	1026	1087	1117	1072
T75%	1181	1170	1269	1123	1077	1164	1157	1118
T90%	1350	1255	1414	1267	1099	1187	1192	1125

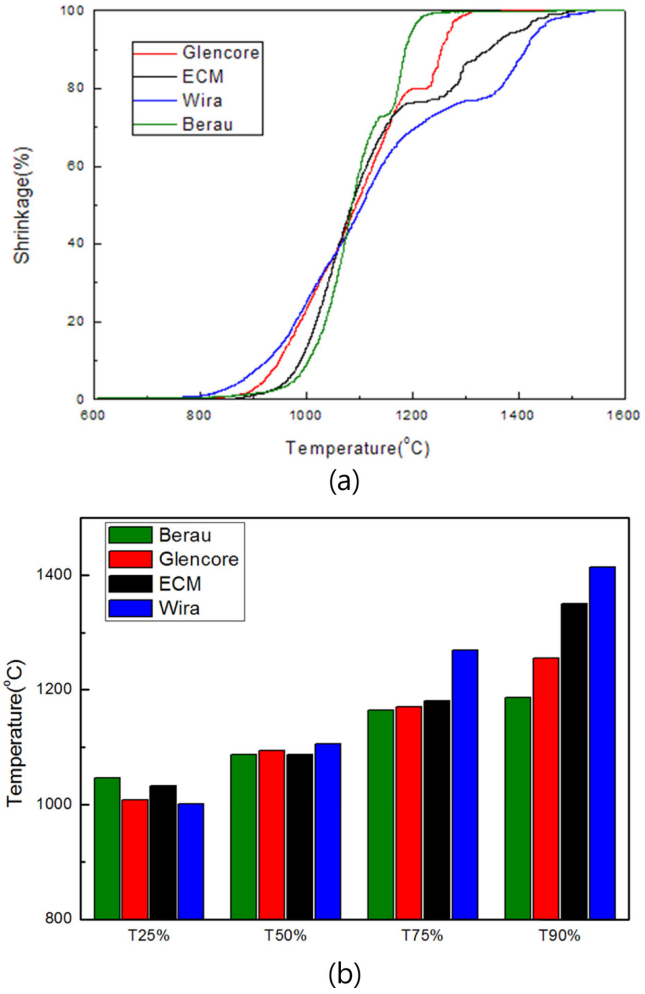

Fig. 4. (a) Comparison of TMA shrinkage curves from some ashes that contain high refractory components(Glencore, ECM, Wira) and low refractory component(Berau) and (b) TMA temperatures (T25%, T50%, T75%, T90%).

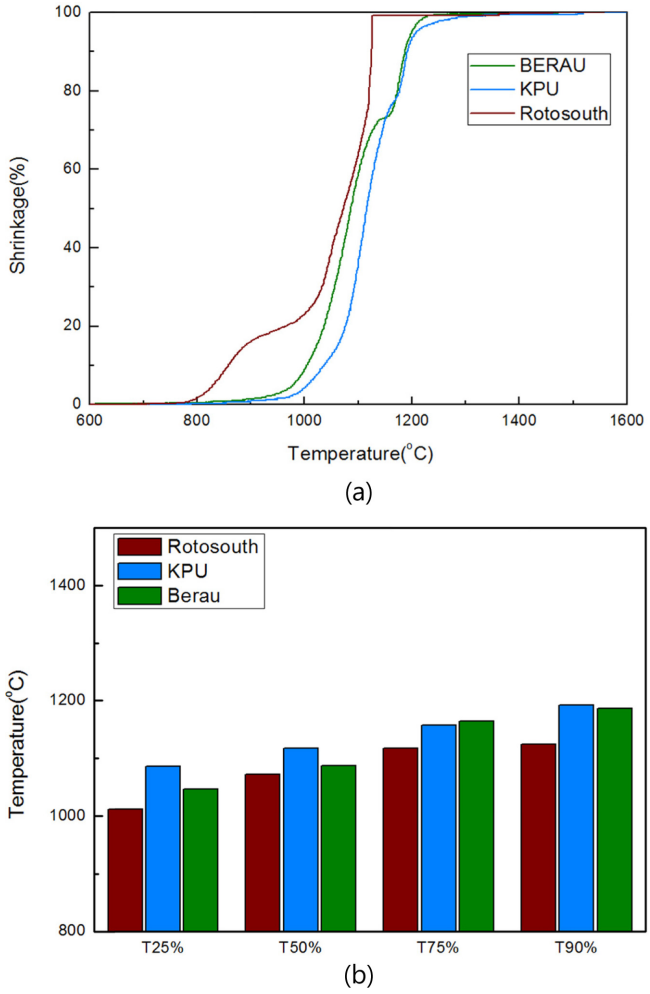

Fig. 5. (a) Comparison of TMA shrinkage curves from some ashes that contain low refractory components (Rotosouth, KPU, Berau) and (b) TMA temperatures(T25%, T50%, T75%, T90%).

Baramulti 탄의 회를 선정하였다. 두 회의 K_2O, Fe_2O_3의 비율이 거의 유사하여 SiO_2/Al_2O_3, CaO 비율의 변화에 따른 회 용융특성 분석할 수 있었다.

3-4. ECM, Glencore, Wira, Berau 비교분석

Fig. 4에서 $SiO_2+Al_2O_3$>70%의 많은 내화물 성분을 포함하고 있는 회인 ECM(87.31%), Glencore(81.24%), Wira(76.14%)를 $SiO_2+Al_2O_3$ 함량이 적은 회 중 대표적인 Berau(47.18%)와 T90%을 비교해 보면 Glencore(1255 ℃), ECM(1350 ℃), Wira(1414 ℃)에 비해 Berau(1187 ℃)가 낮은 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 SiO_2, Al_2O_3의 용융온도가 1700, 2020 ℃로 높아서 두 성분이 회의 용융온도를 높이는 역할을 하기 때문이다[15]. ECM, Glencore, Wira의 CaO, K_2O, Fe_2O_3의 함량은 많은 차이를 보이지 않기 때문에 영향 분석할 수 없었다. SiO_2/Al_2O_3의 경우 Glencore(2.89) > ECM(2.43) > Wira(1.60) 순으로 값이 큰 것을 볼 수 있고 이 비율에 따라 고온에서의 용융온도인 T75%는 Glencore(1170 ℃) < ECM(1181 ℃) < Wira(1269 ℃), T90%는 Glencore(1255 ℃) < ECM(1350 ℃) < Wira(1414 ℃) 순서로 낮은 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향성이 나타나는 이유는 SiO_2/Al_2O_3가 높을수록 SiO_2의 비율이 커지는데 이때, SiO_2의 용융 온도(1700 ℃)가 Al_2O_3(2020 ℃)의 용융 온도보다 낮으므로 SiO_2/Al_2O_3가 커질수록 고온에서의 용융 온도인 T75%, T90%가 낮아짐을 알 수 있다.

3-5. Berau, KPU, Rotosouth 비교분석

Fig. 5에서는 $SiO_2+Al_2O_3$의 비율이 50% 이하를 나타내는 Berau (47.18%), KPU(47.10%), Rotosouth(45.80%)의 TMA 결과를 나타내었다. 이 경우 전체적인 용융 온도가 1200 ℃ 이하인 것을 확인할 수 있는데 이는 높은 용융온도를 가지는 refractory component SiO_2, Al_2O_3의 함량이 적고 낮은 용융온도를 가지는 fluxing component CaO, Fe_2O_3, K_2O의 함량이 증가했기 때문이다.

Refractory component인 SiO_2, Al_2O_3의 함량이 약 45~47%로 유사해서 이 성분의 영향을 제외한 fluxing component CaO, Fe_2O_3, K_2O의 함량이 각각의 용융온도에 미치는 영향을 분석할 수 있었다. 먼저 CaO가 용융온도에 미치는 영향을 분석하기 위해 CaO 함량이 약 21%로 유사한 Berau, Rothsouth와 11.42%인 KPU를 비교 분석하였다. KPU의 CaO의 함량이 Berau, Rotosouth 보다 약 10% 낮으며 이 차이 때문에 KPU의 초기용융 온도인 T25%에서 많은 차

이를 보인다. KPU의 T25%는 Berau에 비해 39 ℃ 높고 Rotosouth에 비해 74 ℃ 높다. 따라서 CaO의 함량은 초기 용융온도 T25%에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다[16].

SiO_2/Al_2O_3는 Rotosouth(2.28) > KPU(2.19) > Berau(1.75)의 경향성을 보인다. 고온에서의 용융온도를 비교해 보면 T75%는 Rotosouth (1118 ℃) < KPU(1157 ℃) < Berau(1164 ℃)로 SiO_2/Al_2O_3의 값이 클수록 온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. T90%는 Rotosouth (1153 ℃) < Berau(1187 ℃) < KPU(1192 ℃)의 경향을 보이며 T75%의 경향성과 다르게 Berau의 온도가 KPU 보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 Berau의 CaO 함량이 상대적으로 높아서 전체적인 용융온도가 감소했기 때문으로 판단할 수 있다.

3-6. Baramulti, Collie 비교분석

Fig. 6에서 50% < SiO_2+Al_2O_3 < 75%의 내화물 성분을 포함하고 있는 탄인 Collie(72.29%)와 Baramulti(62.20%)의 TMA 결과를 나타내었다. 두 탄은 Fe_2O_3의 값은 유사하나 SiO_2/Al_2O_3, CaO, K_2O의 함량이 서로 다른 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 SiO_2/Al_2O_3, CaO, K_2O의 함량이 각각의 용융온도에 미치는 영향을 분석할 수 있다. 각각의 성분과 TMA 실험 결과를 비교해 보면 Collie가 Baramulti에 비해 CaO는 4.66% 작고 K_2O는 1.44% 작은 것을 확인할 수 있었다. CaO, K_2O의 함량이 증가할수록 용융초기 온도인 T25%가 낮아지기 때문에 Baramulti의 T25%는 Collie 탄에 비해 141 ℃가 낮은 것으로 보인다. SiO_2/Al_2O_3는 Baramulti(1.92)가 Collie(1.60) 보다 0.32 높아 고온에서의 용융 온도가 더 낮음을 알 수 있다. Baramulti의 T75%는 Collie에 비해 46 ℃가 낮으며 T90%는 168 ℃가 낮다.

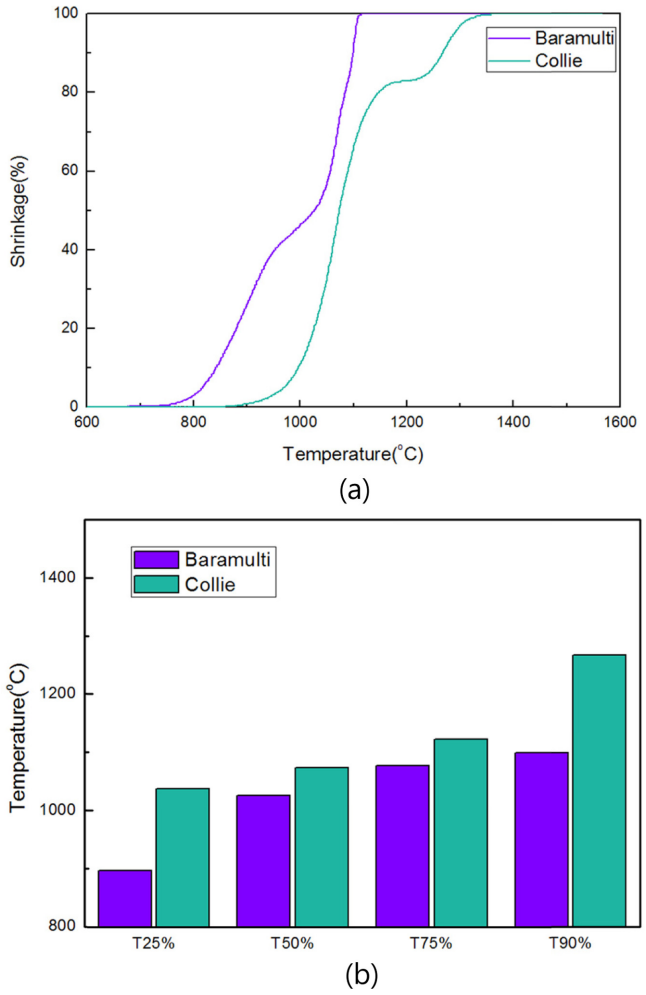

Fig. 6. (a) Comparison of TMA shrinkage curves from some ashes that contain middle refractory components (Baramulti, Collie) and (b) TMA temperatures (T25%, T50%, T75%, T90%).

4. 결 론

본 논문에서는 국내 발전용으로 사용되는 석탄인 ECM, Glencore, Wira, Collie, Baramulti, Berau, KPU, Rotosouth의 회를 제작하고 회분에 포함된 산화물을 XRF 장비를 통하여 정량화하였다. TMA를 이용하여 각 탄의 회 용융 특성을 나타내는 T25%, T50%, T75%, T90%의 온도를 구하였으며 회의 산화물 중 refractory contents, fluxing contents가 각각의 회 용융온도에 미치는 영향을 분석하였다.

(1) XRF 분석을 통하여 각 회의 산화물 함량을 알 수 있었으며 회 대부분에서 refractory contents인 SiO_2, Al_2O_3의 함량이 가장 높음을 나타냈다. 이 가운데 회 용융특성에 많은 영향을 미치는 refractory contents(SiO_2, Al_2O_3), fluxing contents(Fe_2O_3, K_2O, CaO)에 따라 3가지 그룹으로 나눈 후 SiO_2+Al_2O_3, SiO_2/Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, CaO의 함량 변화에 따른 용융특성을 분석하였다.

(2) Refractory contents 함량이 높은 Group A의 경우 고온에서의 회 용융온도(T90%)가 Glencore(1255 ℃), ECM(1350 ℃), Wira(1414 ℃)로 높았고 반면 fluxing contents의 함량이 많은 Group C중 대표적인 탄 Berau는 1192 ℃로 낮은 값을 보였다. 이를 통해서 refractory contents(SiO_2, Al_2O_3)는 회 용융 온도를 높이는 역할을 하며 fluxing contents(Fe_2O_3, K_2O, CaO)는 회 용융 온도를 낮추는 역할을 함을 알 수 있었다.

(3) Group A에서 SiO_2/Al_2O_3는 Glencore(2.89) > ECM(2.43) > Wira (1.60) 순으로 높으며 고온에서의 회 용융온도는 이와 반대로 T75%에서 Glencore(1170 ℃) < ECM(1181 ℃) < Wira(1269 ℃), T90%에서 Glencore(1255 ℃) < ECM(1350 ℃) < Wira(1414 ℃)인 것을 확인할 수 있다. 따라서 SiO_2/Al_2O_3가 증가함에 따라 고온의 회 용융온도 T75%, T90%가 감소하는 경향을 볼 수 있었다.

감 사

이 논문은 한국에너지기술연구원 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다(B3-2423).

References

1. Choi, B. C., Kim, H. T. and Chun, W. G., "A Study on the Slagging Behavior with Various Composition of Coal Ash," *Journal of Energy Engineering*, **8**(3), 445-451(1999).
2. Korea Electric Power Cooperation, Combustion Management Practices, Korea Power Learning Institute(1998).
3. Couch, G. R., Understanding Slagging and Fouling in Pf Combustion, IEA Coal Research, London(1994).
4. Scott D. H., Ash Behaviour during Combustion and Gasification, IEA Coal Research, London(1999).
5. Mohanty, D. K. and Singru, P. M., "Numerical Method for Heat

Transfer and Fouling Analysis of a Shell and Tube Heat Exchanger using Statistical Analysis," *Korean J. Chem. Eng*., **29**(9), 1144-1150(2012).
6. Tomeczek, J., Coal Combustion, Krieger Pub Co., Malabar, FL(1994).
7. Park, H. Y., Kim, E. H., Kim, Y. J., Im, H. S., Kim, K. S. and Lee, J. E., "Advanced Slagging Propensity of Coal and its Assessment with the Conventional Indices," *Journal of Energy Engineering*, **21**(4), 427-434(2012).
8. Park, Y. K. and Oh, M. S., "Prediction of Tcv for Coal Slags under Reducing Condition," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **44**(6), 623-630(2006).
9. Vassilev, S. V., Kitano, K., Takeda, S. and Tsurue, T., "Influence of Mineral and Chemical Composition of Coal Ashes on their Fusibility," *Fuel Process. Technol*., **45**, 27-51(1995).
10. Standards Association of Australia, Coal and Coke Analysis and Testing, Part 15: Higher Rank Coal Ash and Coke Ash fusibility, 3rd ed., Standards Australia, Homebush, NSW(1995).
11. Rushdi, A., Sharma, A. and Gupta, R., "An Experimental Study of the Effect of Coal Blending on Ash Deposition," *Fuel*, **84**, 495-506(2004).
12. An, K. J., Lee, B. H., Kim, S. I. and Jeon, C. H., "Study on Slagging Characteristic of Hybrid Coals using the Thermo-Mechanical Analysis," Spring conference on KSME, May, Yeongheung(2013).
13. Gupta, S. K., Wall, T. F., Creelman, R. P. and Gupta, R. P., "Ash Fusion Temperatures and the Transformations of Coal Ash Particles to Slag," *Fuel Process. Technol*., **56**, 33-43(1998).
14. Huggins, F. E., Kosmack, D. A. and Huffman, G. P., "Correlation between Ash-Fusion Temperatures and Ternary Equilibrium Phase Diagrams," *Fuel*, **60**, 577-584(1981).
15. Gupta, R. P., Wall, T. F. and Baxter, L., Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY(1999).
16. Lowry, H. H., Chemistry of Coal Utilization, J. Wiley & Sons, New York, NY(1947).