

**DTF를 이용한 가스화기에서 석탄회의 Slagging 성향  
예측에 관한 연구**  
**Prediction of Slagging Behavior of Coal Ash in Gasifier  
using DTF**

정석우\*, 김형택, 이시훈\*  
아주대학교 에너지학과  
\*한국에너지기술연구소

**요 약**

6종류의 유연탄을 대상으로 석탄회분의 용융온도와 화학적조성을 측정하고, 대상탄 회분에 대해  $R_s$  값과  $F_s$  값을 계산해 봄으로써 각 탄들의 Slagging 성향을 알아보았다. 그리고, 이 자료만으로는 정확한 Slagging 성향의 예측이 어려우므로 분류층 가스화기의 조건을 모사한 DTF(Drop Tube Furnace ; 이하 DTF) 장치를 이용하여 온도와 체류시간을 달리하면서 생성되는 Slag의 화학적조성, 강도, 점착속도 등을 측정하여 Slagging 형태의 가스화기 운전에서 최적조건을 제시하고자 한다.

**1. 서 론**

현재 유연탄을 수입해서 사용하는 국내의 각 화력발전소에서는 석탄회분의 Slagging 성향을 예측하기 위하여 ASTM 회분조성 측정에 근거한 고전적인 방법을 이용하고 있고, 연구도 극히 일부에서 수행한 국내 무연탄의 용융특성에 대한 결과가 있을뿐 지금까지 이에 대해서 이루어진 연구실적이 거의 없는 상태이다.

따라서, 본 연구는 최근에 환경규제가 강화됨에 따라 각광을 받고 있는 석탄 가스화복합발전(IGCC)의 핵심부분이라 할 수 있는 분류층 가스화기의 온도, 체류시간 등의 조건을 모사한 DTF를 이용하여 석탄의 종류를 다양하게 하면서 석탄회의 화학적조성과 용융특성 및 점착강도 등의 상관관계를 고찰함으로써 석탄회의 특성에 대한 기본적인 자료를 구축하고, 석탄회의 물리적·화학적 성질로부터 Slagging 성향을 알 수 있는 방법을 도출하는데 목적이 있다.

그리고, 가스화기내에서 석탄회분의 거동을 예측하여 봄으로써 가스화기 운전시 원활한 Slagging이 이루어지도록 하여, 용융된 Slag의 고형화로 인해 발생하는 가스화기 Slag 배출구의 막힘현상을 미연에 방지할 수 있는 최적의 운전조건을 예측하고자 한다. 또한, 본 연구의 결과는 석탄가스화복합발전에서 사용되

는 연료탄의 탄종 변경시에 그것이 Slagging 형태의 가스화기에 적합할 것인가에 대한 판정에 보다 정확성을 부여할 수 있을 것이다.

## 2. 실험 및 결과

본 연구는 국내 화력발전소에서 사용하는 6종류의 유연탄을 대상으로 하였는데, 대상탄들의 기본분석 결과는 Table 1. 과 같다. 회분의 화학적조성 및 용융온도 측정 등의 회분특성 분석은 석탄의 가스화과정에서 발생하는 석탄회의 Slagging 성향을 예측 할 목적으로 수행되었다.

### 회분의 화학적조성

실험을 위한 회분은 ASTM 방법에 따라 상온으로부터 500℃ 까지 1시간동안 가열한 후 750℃ 까지는 2시간동안 가열, 그리고 더이상의 무게감소가 없을때까지 750℃에서 방치하는 방법으로 제조하였다.

대상탄 회분의 화학적조성은 Table 2. 에 나타내었다. 대체적으로 회분의 조성에서 염기성 산화물인  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  등은 회분의 용융온도를 낮추는 역할을 하고, 산성 산화물인  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  등은 용융온도를 높이는 역할을 한다. 회분의 용융온도가 낮은 석탄이 Slagging 성향이 크다는 점을 고려할 때 Table 2. 에서 산성 산화물의 함량이 적고,  $Fe_2O_3$ 의 함량이 많은 Alaska탄과 ROTO탄의 Slagging 성향이 클 것으로 예측된다.

### 회분의 용융온도

회분의 용융온도는 Ash Fusion Determinator를 이용하여 측정하였는데, 이때 사용하는 Cone은 높이 19mm, 밑변 6.5mm의 삼각뿔 형태로 제작하여 ASTM 방법에 따라 예열온도 390℃, 시작온도 538℃, 최종온도 1600℃, 온도 상승속도 8℃/min 의 조건으로 실험하였다. 그리고, 사용한 가스는 환원성 분위기에서는  $H_2$  와  $CO_2$ 가 각각 50%씩 혼합된 가스를, 산화성 분위기에서는 공기를 사용하였다. 용융온도 측정결과는 Table 3. 에 나타내었다.

## 3. 회분의 Slagging 성향 계산

대상탄들의 Slagging 성향을 예측하기 위하여 다음의 두가지 방법을 사용해서 계산하였다.

### Base/Acid Ratio 이용

석탄회분의 Slagging 성향을 예측하기 위한 지표의 한가지로 사용되는 B/A Ratio는 다음과 같이 정의된다.

$$B/A = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$$

이값을 이용한 Slagging Indicator( $R_s$ )의 계산은 다음과 같다.

$$R_s = B/A \times \text{Total Sulfur}$$

이값에 대한 기준은  $R_s$  값이 <0.5 이면 Slagging 가능성이 적은 것이고, >0.7 이면 가능성이 높은 편이며 >1.0 이면 심각한 정도이다. 대상탄들의  $R_s$  값을 Table 4. 에 나타내었다.

#### 용융온도 이용

Gray & Moore에 의하여 제시된 방법으로 Slagging index( $F_s$ )는 다음과 같이 계산된다.

$$F_s = \frac{4(IDT) + HT}{5}$$

$F_s$  값과 Slagging 가능성을 비교할 때,  $F_s$  값이 1505~1615℃ 이면 Slagging 가능성이 적고, 1325~1505℃ 이면 가능성이 높으며 <1325℃ 이면 심각한 수준으로 제시되고 있다.

대상탄들의  $F_s$  값을 Table 5. 에 나타내었다.

#### 4. 결 론

대상탄들의  $F_s$  값을 계산해 본 결과 Alaska탄과 ROTO탄의 Slagging 성향이 상당히 클 것으로 나타났다. 그리고, NOVA탄의 경우에는 용융온도가 측정장치의 최고 온도범위를 넘어서므로 정확한 용융온도를 측정하지는 못하였지만  $F_s$  값의 계산 결과로 볼때 가스화기내에서 Slagging이 어려울 것으로 계산되었다.

한편, 대상탄들의  $R_s$  값을 계산한 결과는 이 계산 방식으로 얻은 값들을 신뢰할 수 없음을 보여준다. 계산된  $R_s$  값의 결과로는 모든 대상 석탄들이 Slagging 성향이 없음을 나타낸다. 하지만, 용융온도 측정결과와  $F_s$  값, 화학적조성 등을 비교하여 보면 이 계산 결과만을 가지고 석탄의 Slagging 성향을 예측하는 것은 큰 무리가 있음을 알 수 있다.

지금까지의 실험에서는 석탄회를 ASTM 방법으로 제조하여 그것의 화학적 조성

과 용융온도를 측정하여 대상탄의 Slagging 성향을 예측하여 보았다. 하지만, 실제의 가스화기에 있어서는 내부로 유입된 석탄이 1300℃ 까지 온도가 급격히 상승하고, 회분중 휘발성이 강한 물질들의 휘발 등 복잡한 과정이 동시에 수반되므로 생성된 Slag이 ASTM 방법으로 측정한 것과는 다른 결과를 낳으리라 예상된다. 따라서, 향후에는 실제 가스화기의 온도와 가스조성, 가열속도 등을 모사할 수 있는 DTF 장치를 이용하여 생성된 Slag의 화학적조성, 입자크기, 점착속도 등을 측정하여 봄으로써 보다 정확한 Slagging 성향의 예측방법을 제시하고 또한, ASTM 방법에 의한 결과와 비교하여 보고자 한다.

## 5. 향후 연구방향

### DTF(Drop Tube Furnace) 이용

DTF는 분류층 반응기(Entrained Flow Reactor)의 일종으로 실제 연소로에 가까운 가열율( $10^4$ K/sec) 및 분위기온도(최고 1900K)를 얻을 수 있고, 입자의 체류시간 조절이 용이하다는 장점 때문에 발전용 연소로의 설계 및 운전시에 활용될 기초연소특성 평가에 주로 사용되는데, 이 장치의 구성도는 Fig. 1. 과 같다. 하지만, 이 연구에서는 가스화기와 같은 환원성 분위기 조건을 갖추고 실험하기 위하여 증기발생장치를 기존의 장치에 추가로 설치하고 길이 1m, 내경 0.05m의 Tube에서 Slagging되어 나오는 Slag을 받아내기 위하여 Deposit Probe도 설치할 예정이다.

분류층 가스화기의 온도, 가스조성 및 체류시간 등을 모사한 이 장치를 이용하여 환원성 조건하에서 실험하고자 하는 자세한 내용은 다음과 같다.

첫째, DTF에서 체류시간을 달리하면서 Ash를 제조하여 가스화의 초기부터 종료까지 석탄내에 함유되어 있는 무기물질이 겪게되는 전이과정을 해석한다.

둘째, DTF에서 생성된 Molten Ash를 이용하여 석탄내 무기물의 분포상태와 생성된 Ash의 열적, 화학적, 물리적 특성을 고찰하고 Slagging 매카니즘을 규명한다.

셋째, DTF 하부에 Deposit Probe를 설치하여 Slagging 되어 나오는 Molten Slag의 점착속도(Deposition Rate)를 측정하고, Probe에 점착된 회분의 조성, 구조 및 강도를 분석한다.

이상과 같이 측정된 여러가지 자료들을 이용하여 실제 가스화기 운전시에 발생하는 석탄회의 Slagging 성향을 예측하며, 이를 위한 분석에는 SEM, XRD, AIA, TMA, Mossbauer Spectroscopy 등을 이용하고자 한다.

## 참고문헌

1. J. G. Singer, "Combustion Fossil Power Systems", Combustion Engineering Inc., 1981
2. Hidero Unuma, Shohei Takeda, Takashi Tsurue, Saburo Ito and Sago Syama, "Studies of the Fusibility of Coal Ash", Fuel, Vol. 65, November, 1986
3. Clarence Karr, "Analytical Method for Coal and Coal Products", Academic Press, 1978
4. Murray F. Abbott and Leonard G. Austin, "Studies on Slag Deposit Formation in Pulverized-Coal Combusters", Fuel, Vol. 64, June, 1985
5. "유연탄 발전소의 국내탄 혼소특성 연구", 한국에너지기술연구소, 1993
6. Harold H. Schobert, Robert C. Streeter, "Flow Properties of Low-Rank Coal Ash Slags", Fuel, Vol. 64, November, 1985
7. "Inorganic Transformations and Ash Deposition during Combustion" edited by S. A. Benson, 1991

Fig. 1. DTF 장치의 구성도

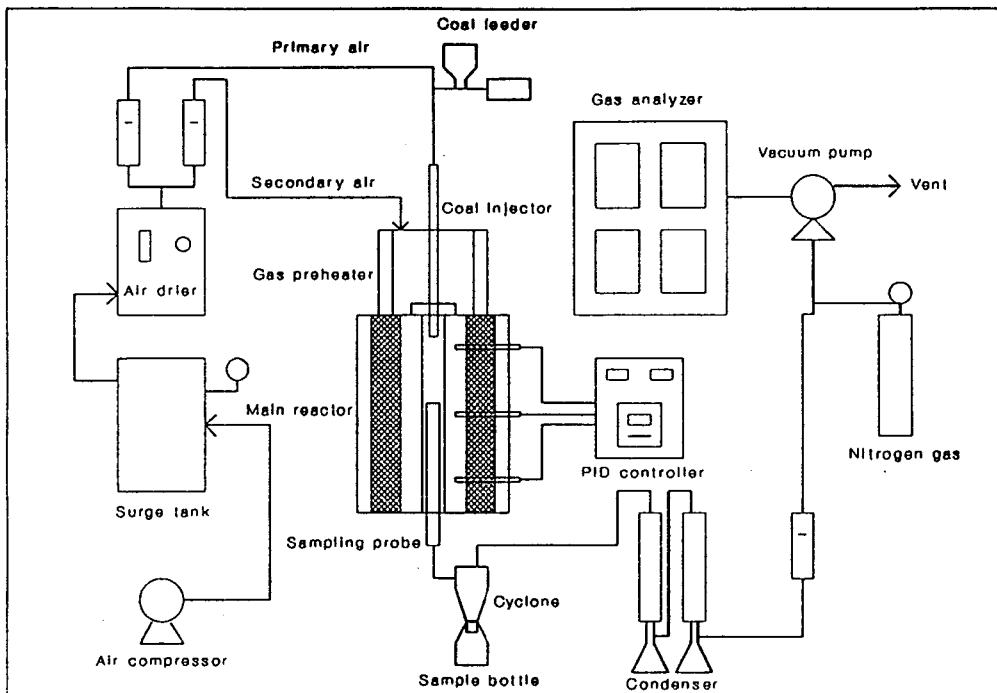


Table 1. 대상탄의 공업분석 및 원소분석

Coal	Proximate Analysis				Ultimate Analysis				
	M.	V.M.	F.C	Ash	C	H	O	N	S
ULAN	2.4	30.6	51.3	15.8	81.1	5.0	10.8	1.78	0.86
Palmco	2.6	18.7	63.8	15.4	86.3	4.3	8.2	0.47	0.32
NOVA	2.4	26.6	55.9	15.1	82.8	3.9	9.7	1.88	0.71
C&A	2.4	31.7	51.7	14.0	80.0	5.0	12.6	1.74	0.62
Alaska	16.67	35.1	35.1	8.7	60.5	5.9	30.8	2.19	0.24
ROTO	5.61	46.71	51.76	1.5	69.3	4.7	24.4	1.32	0.27

Table 2. 대상탄 회분의 화학적 조성

#	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1	ULAN	74.2	15.78	0.8	0.13	3.45	1.69	0.5	0.28	0.66
2	Palmco	66.9	20.52	0.92	0.26	4.56	1.49	0.51	0.25	0.72
3	Alaska	49.23	18.13	0.82	0.35	6.08	12.17	2.28	0.47	1.32
4	NOVA	62.53	28.64	1.21	0.29	1.19	0.25	0.26	0.07	1.88
5	C&A	57.75	23.00	1.02	0.44	4.1	2.23	0.94	0.41	1.52
6	ROTO	32.58	27.49	0.25	0.24	21.23	4.11	1.85	0.24	0.87

Table 3. 대상탄 회분의 용융온도

	ULAN		Palmco		Alaska		NOVA		C&A		ROTO	
	Ox	Re	Ox	Re	Ox	Re	Ox	Re	Ox	Re	Ox	Re
IDT	1423	1423	1446	1414	1199	1154	>1600	>1600	1452	1373	1395	1204
ST	1478	1457	1494	1478	1222	1197	>1600	>1600	1489	1474	1424	1236
HT	1517	1476	1520	1499	1249	1217	>1600	>1600	1520	1498	1430	1257
FT	1566	1502	1538	1516	1283	1243	>1600	>1600	1541	1523	1437	1271

Table 4. 대상탄의 R<sub>s</sub> 값

Coal	R <sub>s</sub>
ULAN	0.062
Palmco	0.027
Alaska	0.232
NOVA	0.024
C&A	0.027
ROTO	0.127

Table 5. 대상탄의 F<sub>s</sub> 값

Coal	F <sub>s</sub>
ULAN	1434
Palmco	1431
Alaska	1167
NOVA	>1600
C&A	1398
ROTO	1215