

## 순환유동층 연소로의 클링커 특성

이준일, 정봉진, 고정민, 선도원<sup>1</sup>, 최정후<sup>2</sup>, 김수섭<sup>3</sup>, 한기홍<sup>4</sup>, 우형관<sup>5</sup>, 서영태<sup>6</sup>

수원대학교 환경공학과, 한국에너지기술연구원<sup>1</sup>, 건국대학교 화학공학과<sup>2</sup>,  
SK화학(주)<sup>3</sup>, LG화학(주)<sup>4</sup>, 부산염색(협)<sup>5</sup>, 두산중공업(주)<sup>6</sup>

## Characteristics of Clinker in Circulating Fluidized Bed Combustor

Jun-II Lee, Bongjin Jung, Jeong-Min Ko, Do-Won Shun<sup>1</sup>, Jeong-Hoo Choi<sup>2</sup>,  
Soo-Sup Kim<sup>3</sup>, Gi-Hong Han<sup>4</sup>, Hyeong-Kwan Woo<sup>5</sup>, Yeong-Tae Seo<sup>6</sup>

Department of Environ. Eng., The University of Suwon, Korea Institute of  
Energy Research<sup>1</sup>, Konkuk University<sup>2</sup>, SK Chemical Co.<sup>3</sup>, LG Chemical Co.<sup>4</sup>,  
Pusan Dyeing Co.<sup>5</sup>, Doosan Heavy Ind.<sup>6</sup>

### 1. 서론

국내 산업체에 열병합 또는 발전용 보일러로 보급되어 있는 순환유동층 연소로는 저렴한 연료비와 높은 열효율, 탁월한 공해저감효과를 나타내는 장점을 가지고 있으나 순환유동층 연소로의 운전기술은 체계적으로 정리된 지침이 마련되어 있지 않으며, 이러한 기술정보의 부재가 신규보일러의 보급에 장애가 되고 있다. 또한 산업체 사용자들은 운전조건, 탄종변동, 배연기준 등 연소환경 변화에 따른 운전방법이 체계적으로 정립되어 있지 않아서 잦은 시행착오로 기술을 습득하는데 어려움에 직면해 있다. 현재 국내 산업체에서 가동되고 있는 순환유동층 연소로 조업에 있어서 가장 빈번하게 발생하고 있는 문제점으로는 전열관의 마모 및 클링커 발생을 들 수가 있으며, 운전 중 이와 같은 장애가 발생할 경우에는 바로 조업중단으로 이어질 뿐만 아니라 장치수명의 연장 및 연소로의 연속적이고 안정적인 조업을 위해서도 반드시 해결되어야 할 문제점으로 인식되고 있다.

산업용 유동층 연소보일러에서 클링커가 주로 발생하는 영역은 크게 노내부와 회재를 포함한 물질이 순환되는 loopseal 부근으로 알려져 있다. 노내부에서 발생하는 클링커의 주요 원인으로는 (1) 노내 local gas 속도저하에 따라서 연소로의 모서리 부근 등에 dead zone의 형성으로 인한 입자들의 응집, (2) 노내석탄입자의 온도가 유동층 온도보다 50-200°C 높아서 생기는 국부적인 과열현상에 의한 입자들의 응집, (3) 열매체로 이용되는 노내 sand의 순환 불량 및 bed material 미교체로 인한 material size 증가, (4) 석탄과 Bunker-C oil 혼소시 Bunker-C oil 연소로 인한 bed 온도 상승 등을 예로 들 수가 있다. 또한 loopseal 부근에서 발생하는 클링커의 주요원인으로는 (1) coal air-lock feeder 위치의 상이함 때문에 입자들의 흐름에 저항이 발생하고, 이 흐름의 저항으로 인한 석탄 누적과 feeding air로 인하여 loopseal에서 석탄의 연소현상으로 인한 국부적인 온도 상승으로 coal air-lock feeder 하부에서의 입자들의 응집, (2) coal feeder의 부적절한 ratio에 따른 각 loopseal의 석탄 투

입량 불균형 및 Bunker-C oil 혼소로 인한 expansion joint 하부에서의 입자들의 응집 등을 예로 들 수가 있다. 따라서 본 연구에서는 순환유동층 연소로에서 가장 빈번하게 발생하고 있는 문제점중의 하나인 클링커 특성에 관한 연구를 통하여 연소로 조업의 애로사항을 최소화함으로써 조업의 안정성 확보 및 설비수명의 연장을 모색하고자 한다.

## 2. 대상시료 분석방법

L사 및 S사의 순환유동층 연소로에서는 연료로서 역청탄 계열의 석탄과 충물질로 모래와 석회석을 사용하고 있다. 대상석탄 시료의 기본적인 물성치를 조사하기 위하여 ASTM Standards에 따라 각 석탄의 공업분석, 원소분석, 발열량분석 등을 실시하였다. 또한 충물질인 모래와 석회석의 입도분석 및 성분분석을 실시하였다. 순환유동층 연소로의 클링커 특성을 파악하기 위해서 XRF를 이용한 회분과 클링커 시료의 성분분석, XRD를 이용한 클링커 형성 화합물의 형태 및 결정구조 파악과 클링커 형상 등을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 시료의 특성

L사 및 S사의 순환유동층 연소로에서 사용된 석탄의 기본적인 물성치는 Table 1에 나타낸 바와 같이 발열량은 6400-6900(cal/g)이며, 특히 S사의 석탄은 L사의 석탄에 비하여 휘발분 함량이 높고 회분 함량이 매우 낮은 특성을 나타내고 있다.

Table 1 Basic properties of coal samples

Dry Basis(wt.%)	L Co.	S Co.
F.C.	45 ~ 55	58
V.M.	28 ~ 34	39
Ash	11 ~ 20	4
S	0.3 ~ 0.5	0.5
N	1.2 ~ 1.8	0.9
Calorific Value (HHV, cal/g)	6400 ~ 6900	6800
Remarks	Medium V.M., Medium Ash	High V.M., Low Ash

현재 L사 및 S사의 순환유동층 연소로에서 충물질로 사용되고 있는 모래의 평균 입도는 0.5mm 이하가 90%, 0.4mm 이하가 50%, 0.034mm 이하가 10% 정도로 각 사 공히 매우 유사한 특성을 나타내고 있다. 또한 석회석의 경우도 평균입도가 0.5mm 이하가 90%, 0.32mm 이하가 50% 정도로 모래와 유사한 입도분포 특성을 나타내고 있음을 알 수가 있다.

### 3.2 클링커의 특성

클링커 형성은 석탄의 회제 성분, 충물질인 모래와 석회석 등의 열적 변화에 큰 영향을

받는다. 즉 클링커의 발생은 회재 및 층물질의 용융 특성이 중요한 요인이 되며, 이와같은 용융특성은 회재 및 층물질에 함유되어 있는 알칼리 금속 산화물의 함유량에 따른 용융온도 강화와 CaO 첨가에 따른 용융온도 강하에 커다란 영향을 받는다. 이와같이 고온영역의 연소소에서 고체물질인 회분 및 층물질들에 함유되어 있는 Na, K 등의 저융점 성분들의 부분적인 용융에 의해서 입자들이 응집되는 현상은 Fig. 1과 같이 Frenkel이 제시한 아래 식에 의해서 정성적으로 설명할 수가 있다.

$$\left(\frac{X}{r}\right)^2 = \frac{3\gamma t}{2\eta r}$$

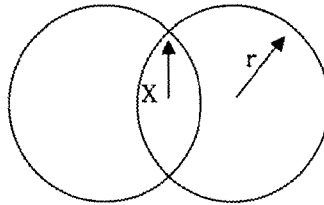


Fig. 1 Frenkel's model for particle agglomeration

여기에서  $r$  = 입자의 반경,  $x$  = 응집된 부분의 반경,  $t$  = 입자의 체류시간,  $v$  = 용융물의 표면장력,  $\eta$  = 용융물의 점도를 나타낸다.

위 식에서 입자의 응집현상은 주어진 시료의 조성, 온도, 체류시간 등에 의해서 주로 영향을 받음을 알 수가 있다. 금속 및 비금속 산화물로 이루어진 시료의 조성은 온도가 상승함에 따라서 시료중에 함유된 저융점성분들이 부분적으로 용융된다. 이때 용융물의 점도는 시료의 조성변화와 온도변화에 변화에 따라서 크게 영향을 받는다. 즉, 온도가 증가함에 따라서 용융물의 점도는 Arrhenius 식에 의해서 지수적으로 감소하게 된다. 그러나, 용융물의 표면장력은 시료의 조성변화와 온도변화에 따라서 점도에 비해서 영향을 매우 적게 받는 것으로 알려져 있다.

L사의 순환유동층 연소소에서 발생한 클링커의 형상을 Fig. 2-a에 나타내었다. 클링커의 형상은 다수의 입자들이 고온에서 응집되어 매우 단단하고 커다란 형태를 이루고 있음을 알 수가 있다. 이러한 클링커가 어떤 입자들이 결합되어 형성되었는지를 파악하기 위해서 클링커 시료에 대해 XRF를 이용하여 실시한 조성분석 및 주요성분의 3성분도를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. L014 클링커 상부(혼합)로 명명된 시료의 경우  $\text{SiO}_2$  성분의 함량이 석탄회의  $\text{SiO}_2$  성분의 함량보다 크게 높으며, 이와같은 현상은 주로 석탄회와 층물질로 사용된 모래의 일부가 열적인 결합을 통해서 형성된 것으로 사료된다. 또한 부분적으로 석탄회와 모래에 함유된 저융점 성분인  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$  성분이 클링커 형성에 기여한 것으로 사료된다. L014 클링커 상부 시료중에서 대부분의 클링커 시료와 상이하게 특별히 회색빛을 나타내는 시료가 있어서 이것에 대한 조성분석을 실시한 결과 L014 클링커 상부(혼합) 시료와 거의 유사한 시료임을 알 수가 있으며, 특별히 회색빛을 나타낸 것은 입자들이 고온에서 응집되면서 일부 특정성분의 열적변화 과정에서 나타난 것으로 사료된다. L014 클링커 하부 시료의 조성분석을 실시한 결과 L014 클링커 상부(혼합) 시료와 거의 동일한 시료임을 알 수가 있다.

L0113 클링커 시료의 경우 L014 클링커 상부(혼합) 시료에 비해서  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  및  $\text{K}_2\text{O}$  성분의 함량이 상대적으로 낮고  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량이 높게 나타났다. 이와같은 현상은 L0113 클링

커의 경우 L014 클링커 상부(혼합) 시료와는 상이하게 대부분 석탄회와 충물질로 사용된 모래의 극히 일부가 열적인 결합을 통해서 형성된 것으로 사료된다.

S사의 순환유동층 연소에서 발생한 클링커의 형상을 Fig. 2-b 및 c에 나타내었다. S사의 클링커 형상은 L사의 클링커 형상과 유사하게 매우 단단하고 커다란 형태를 이루고 있음을 알 수가 있다. 이러한 클링커 시료에 대해 XRF를 이용하여 실시한 조성분석 및 주요 성분의 3성분도를 Table 2와 Fig. 4에 나타내었다. S011 클링커 시료의 경우 SiO<sub>2</sub> 성분의 함량이 석탄회의 SiO<sub>2</sub> 성분의 함량보다 크게 높으며, 이와같은 현상은 주로 석탄회와 충물질로 사용된 모래의 일부가 열적인 결합을 통해서 형성된 것으로 사료된다. 또한 부분적으로 석탄회와 모래에 함유된 저융점 성분인 Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O 성분이 클링커 형성에 기여한 것으로 사료된다. S012 하부회 클링커 시료의 조성분석을 실시한 결과 S011 클링커 시료의 조성분포와 유사하게 석탄회와 모래의 일부가 열적인 결합을 통해서 형성된 것으로 사료되며, 특히 저융점 성분중에서 Na<sub>2</sub>O 성분이 K<sub>2</sub>O 성분보다 더욱 더 클링커 형성에 기여한 것으로 사료된다.

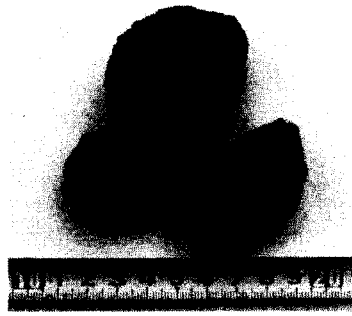
S012 loopseal 클링커의 형상을 Fig. 2-d에 나타내었다. Loopseal 클링커 형상은 로내 클링커 형상과는 매우 상이하게 입자들이 단단하고 응집된 작은 형태의 알갱이 형상을 보여주고 있다. 이러한 loopseal 클링커 시료에 대해 XRF를 이용하여 실시한 조성분석을 Table 2에 나타내었다. Loopseal 클링커의 조성은 로내 클링커 조성과는 매우 상이하게 주로 석탄회와 로내 탈황물질로 사용된 석회석의 일부가 열적인 결합을 통해서 형성된 것으로 사료된다.

Table 2 Chemical compositions of clinker samples

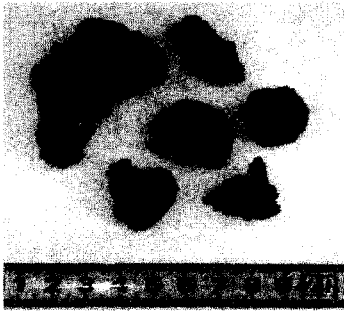
Sample Comp.	L014			L0113	S011	S012	
	Clinker(top)		Clinker (bottom)	Clinker	Clinker	Loop Seal Clinker	Bottom Ash Clinker
	mixed	gray					
Wt%	Dry-basis	Dry-basis	Dry-basis	Dry-basis	Dry-basis	Dry-basis	Dry-basis
SiO <sub>2</sub>	76.1	77.9	74.5	68.5	58.1	21.7	61.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.4	12.5	14.4	19.5	11.7	7.63	13.7
TiO <sub>2</sub>	0.36	0.31	0.41	0.86	0.34	0.47	0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.69	1.02	1.57	4.71	5.32	8.31	4.15
CaO	1.61	1.30	1.61	1.23	17.1	45.3	14.6
MgO	0.29	0.25	0.34	0.69	0.71	1.32	0.91
Na <sub>2</sub> O	2.50	2.55	2.71	0.95	2.29	1.43	3.72
K <sub>2</sub> O	3.97	4.07	4.24	1.58	3.59	0.21	0.96
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.53	13.3	-
MnO	0.03	0.03	0.04	0.07	0.17	0.28	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0.15	-	-	-



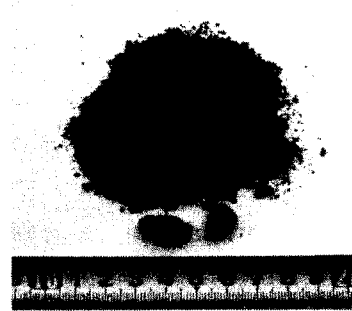
a : L014 clinker



b : S011 clinker



c : S012 bottom ash clinker



d : S012 loopseal clinker

Fig. 2 Clinkers in circulating fluidized bed combustor(L and S Co.)

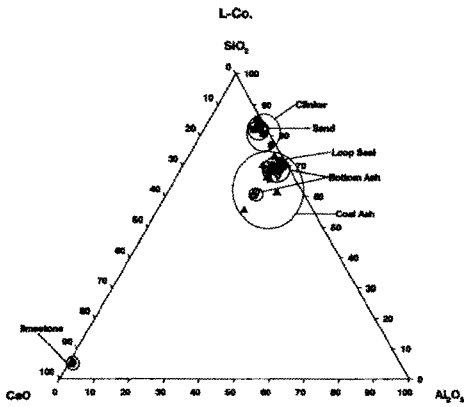


Fig. 3 Triangular diagram of solid samples(L Co.)

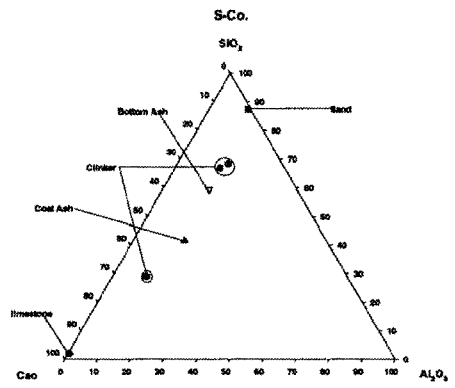


Fig. 4 Triangular diagram of solid samples(S Co.)

#### 4. 결론

L사 및 S사의 순환유동층 연소로에서 발생된 클링커 시료의 조성분석을 통해서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 연소로 내부에서 발생된 클링커는 주로 석탄회와 일부 모래의 열적인 결합에 의해 발생하였다. 석탄회보다 층물질인 모래가 더 많이 클링커 형성에 기여한 것으로 판단되며, 또한 저융점 성분인  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$ 가 상대적으로 증가한 것으로 보아 부분적으로 클링커 형성에 기여한 것임을 알 수가 있다.
2. Loopseal 클링커는 주로 석탄회와 일부 석회석의 열적인 결합에 의해 발생하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 청정에너지개발사업의 일환으로 수행된 것으로 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Benson, S.A., "Laboratory Studies of Ash Deposit Formation During the Combustion of Western U.S. Coals", 1987
2. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05. 05, 307-318, 1990
3. Eric Raask : Mineral Impurities in Coal Combustion - Behavior, Problems & Remedial Measures p.p. 121~160, Hemisphere Publishing Corporation
4. Singer, J.E., "Combustion-Fossil Power Systems", Combustion Engineering, Inc., Windsor, CT, Chap. 3, 1981
5. Reid, W.T. : "Chemistry of Coal Utilization", Elliot; M. A., Ed., John Wiley, New York, Chapter 21, 1389, 1981