

## CaCO<sub>3</sub>를 flux로 사용시 ash와 slag의 용융 특성에 미치는 영향

이재구 · 김재호 · 이효진 · 박태준 · 김상돈\* · 김종진\*\*

한국에너지기술연구소, \*한국과학기술원, \*\*한국전력연구원

### Effects of CaCO<sub>3</sub> Addition as a Flux on the Melting of Ash and Slag

Jae Goo Lee, Jae Ho Kim, Hyo Jin Lee, Tae Jun Park,  
Sang Done Kim\* and Jong Jin Kim\*\*

Korea Institute of Energy Research, \*Department of Chemical Engineering, KAIST

\*\*Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

#### 요 약

분류층 석탄 가스화 반응온도에서 slag의 배출 조건을 원활하게 유지하기 위하여 CaCO<sub>3</sub>를 flux로 사용한 용융특성을 파악하였다. 첨가에 의한 용융온도는 flux 주입량에 따라 감소하다가 증가하였다. 최저 용융온도의 범위는 ash중 CaO 농도기준 30-40%의 범위에서 나타났으며, Base/Acid ratio에 따라 최소 용융온도는 ash중 무기물간의 eutetic effect가 작용함을 알 수 있었다. 고온에서의 slag 조성은 ash의 조성과 비교시 알칼리 산화물의 휘발화와 SO<sub>3</sub>의 감소를 보여주고 있으며, slag중 환원성 가스가 증가함에 따라 금속 산화물의 환원에 의해 SiO<sub>2</sub> 조성은 증가하였다. CaCO<sub>3</sub>를 혼합한 시료를 질소 분위기하에서 조제하여 점도를 측정된 결과, low silica ash의 경우 낮은 점도치를 보여주나, 250 poise 이하의 범위에서 고화되는 현상이 발생하였다. high silica ash에서는 CaCO<sub>3</sub> 투입에 의해 slag 점도는 감소하였는데, slag 분석 결과 CaO가 산소 제공물질(oxide doner)로 작용하여 silicate의 응집현상을 억제하는 것으로 나타났다.

**Abstract**—The characteristics of ash melting and slag viscosity with addition of CaCO<sub>3</sub> as a flux were investigated to maintain the slag tapping condition at the reaction temperature in entrained flow coal gasifier. As flux addition increased, ash fusion temperature decreased to minimum value around 30-40% (CaO content, ash basis) and then increased. The minimum range of ash fusion temperature shows that there is an eutectic effects acting between base and acid components. Compared the ash by ASTM method with the slag formed in a gasifier, it shows a sensible reduction in base oxide and volatilization of SO<sub>3</sub>. As a result, SiO<sub>2</sub> content in formed slag increased with the amounts of reducing gas. The slag for viscosity measurement was prepared in N<sub>2</sub> atmosphere. Low silica slag has a low viscosity but it shows the critical point lower than 250 poise. As to high silica coal, the slag viscosity decreased with the addition of flux, it is appeared that CaO as a oxide donor acts on preventing the silicate from crystallization.

#### 1. 서 론

석탄 가스화 반응시 무기물 성분은 대부분 가스화 반응의 잔유물로 남게 되며, 이러한 무기 잔유물은 공정에서 따라 다르지만 건조한 입자상의 fly ash나 sintered ash 또는 molten slag형태로 제거된다. 석탄을 회분의 용융

온도 이상에서 가스화 반응을 하는 고온 slag에 의한 방법은 dry ash에 의한 가스화 방법보다 비산 분진 발생량이 적고, ash가 용착되어 용출 성분(leachable component)이 적은 고품질로 배출되는 안정성을 지니고 있다<sup>1,2)</sup>.

분류층 가스화 반응 온도는 slag의 용융점 이상으로

온도를 유지하여야 하는데, 석탄회의 용융 온도가 상승하는 것은 가스화 시스템 효율을 저하시키며, 극단적으로 반응온도를 내화물 용융온도 이상으로 유지하는 것은 바람직하지 못하다. 따라서, 반응온도는 회유점에 따라 달라지고, 용융 상태에서의 점도 특성은 slag 배출을 결정하는 주요 인자가 된다. 원활한 slag 배출을 위한 온도 유지는 반응물 투입비(H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>)와 단열 및 열회수 방법에 따라 결정되며, slag 흐름 상태는 ash의 특성, 가스 유량, slag tapping design에 따라 달라진다<sup>4</sup>.

Slag의 용융 온도와 점도 특성을 결정하는 인자는 석탄의 회분에 포함된 무기물의 성분과 조성에 따라 달라지는 것으로 알려져 있으며<sup>5</sup>, 구성 성분의 조성과 용융온도의 관계를 이용한 회분의 용융온도를 낮추는 flux 투입 방법에 대하여 다수의 연구 결과가 발표된 바 있다<sup>11-15</sup>.

본 연구에서는 석탄가스화 반응시 회유점이 높은 석탄의 slag tapping을 원활하게 유지하기 위하여 limestone 투입량에 따른 영향을 파악하였다. CaCO<sub>3</sub> 투입량 변화에 따른 ash의 용점 변화를 측정하였고, 혼합시료와 가스화 반응기에서 생성된 slag의 조성을 비교하였다. 용융 상태의 slag 점도를 측정하여 CaO 첨가량에 따른 점도와 임계 온도(T<sub>0</sub>)를 파악하고자 하였다.

## 2. 용융 특성에 관한 이론

Ash를 구성하는 성분은 크게 산성으로 작용하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>와 염기성으로 작용하는 CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO로 구성되어 산성 성분이 증가하면 용점이 상승하고 염기성 성분이 증가하면 용점이 낮아진다<sup>9</sup>. 따라서, flux 주입에 의한 회유점 강하 방법은 acidity를 저하시키도록 basic oxide의 함량을 증가시키는 방법이 주된 연구로 알려져 있다<sup>11</sup>. Flux에 의한 용융온도의 영향은 ash를 구성하는 주성분인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO계의 pseudo-ternary phase diagram상에서 flux 종류에 따라 다른 영향을 보여주고 있다. Flux로써 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 투입량이 많아져야 하며, MgO의 경우에는 극히 좁은 범위에서 낮은 온도 특성을 유지할 수 있는 반면, CaO에 의한 영향은 비교적 넓은 범위에 걸쳐 용융 온도를 낮출수 있어, CaO의 투입방법이 효과적인 것으로 발표된 바 있다<sup>11</sup>.

용융 상태에서 slag가 유동적으로 되는 정도는 온도에 따라 달라지게 되는데, 용융상태에서 점차 냉각됨에 따라 Newtonian 유체 특성을 보인다. 그러나 온도가 임계 전이 온도(T<sub>0</sub>) 이하로 냉각되는 경우 급격한 증가를 보이며, 이 범위에서 고체상태가 액체상태로부터 분리 결정화되는 것으로 알려져 있다<sup>5</sup>. Watt와 Fereday<sup>7</sup>)에 의하면, 반응기의 형태나 가스 유속에 따라 다르기는 하지만 slag tapping을 위해 점도는 최대 250 poise가 되도록

변면 온도를 유지하여야 한다고 알려져 있다. 온도와 조성의 함수인 slag 점도를 예측하기 위하여 측정값을 근거로한 실험식이 제시되었는데, Hoy<sup>6</sup>)와 Watt 등<sup>7</sup>)에 의한 Arrhenius flow식 형태의 모델에서 Weymann 또는 Frenkel식을 근거로 한 Riboud<sup>8</sup>), Urbain<sup>9</sup>) 및 modified Urbain 모델<sup>10</sup>)이 제시되었고, Ashizawa 등<sup>11</sup>)은 점도를 낮추기 위한 flux량에 대한 연구 결과를 발표하였다. 다양한 탄종에 적용하기 위하여 이러한 모델식은 여러 연구자들에 의하여 계속적으로 수정되고 있으며, 특히 silica 함량이 많은 경우에는 실험치와 잘 맞지 않는 취약점을 지니고 있다. 고온에서의 silica-alumina의 휘발화 및 분리 현상과 알카리 및 알카리토금속 산화물과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 환원성 분위기에서 환원이 이루어지므로 특정 성분이 많은 경우에는 실험치와 예측치는 다소의 차이를 보인다. 최근에 Jung과 Schobert<sup>12</sup>)는 석탄의 ash 조성에 따른 적합한 적용 모델 선정을 위한 기준을 제시하였다.

가스화 조건에서의 점도 측정은 반응성 분위기하에서 crucible의 종류, bob의 재질과 형태에 따라 차이를 보여주고 있다. 석탄 가스화시 slag는 Pt용기를 사용하는 경우 용융철의 침식에 관여하며, aluminium의 경우에는 부분적인 용융에 의한 silica와의 반응이 문제가 되며, graphite의 경우에는 산화철과 반응하여 CO가스를 생성하게 된다. Mills<sup>13</sup>)는 molybdenium이 재질의 용융에 의한 영향이 매우 적다고 발표하였다.

## 3. 실험

### 3-1. 시료 조제

4종류 석탄(Alaska, Datong, Drayton, Roto)에 대하여 ASTM 방법에 의해 회분을 조제하여 ICP에 의해 조성을 분석하였으며, Ash Fusion Determinator(LECO사, 모델 AF600)를 사용하여 환원성 분위기(H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)에서 회유점을 측정하였다. Ash와 CaO의 혼합시료 조제는 석탄과 CaCO<sub>3</sub>(동양화학, CaCO<sub>3</sub>: 99.0%)를 혼합하여 muffle furnace에서 810°C에서 3시간 유지하여 연소하였다. 혼합비율은 석탄에 포함된 ash량을 기준으로 하여 CaCO<sub>3</sub>를 CaO로 환산한후 다음식과 같이 계산되었다.

$$\text{CaO content (wt. \%)} = \frac{\text{Amount of CaO in ash}}{\text{Amount of ash (including amount of CaO added)}} \times 100$$

분석 결과와 base-acid ratio, silica ratio 계산한 결과는 Table 1과 같다. 분류층 석탄가스화 반응에서 중요한 변수로 작용하는 것은 ash 용융점(T<sub>f</sub>: Fluid Temperature)으로서, 선정된 탄의 경우 1291°C~1649°C 온도범위를

Table 1. Analysis of coal ash.

Coal		Alaska	Drayton	Datong	Roto
Mine		USA	Australia	China	Indonesia
Ash Composition (wt.%)	K <sub>2</sub> O	1.57	0.45	0.12	0.87
	Na <sub>2</sub> O	1.05	0.21	0.48	0.24
	SiO <sub>2</sub>	44.30	54.02	53.40	32.58
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.05	34.04	22.60	27.49
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.63	4.26	7.41	21.23
	CaO	17.63	4.35	6.34	4.11
	MgO	3.77	0.32	0.52	1.85
	SO <sub>3</sub>	2.24	1.99	3.35	2.30
	TiO <sub>2</sub>	0.71	1.82	1.63	1.38
Ash Fusion Temperature (°C)	T <sub>i</sub>	1,192	1,480	1,275	1,484
	T <sub>s</sub>	1,227	1,649	1,300	1,504
	T <sub>h</sub>	1,274	1,649	1,420	1,508
	T <sub>f</sub>	1,291	1,649	1,460	1,511

나타내고 있다.

점도 측정을 위한 slag 시료를 조제하기 위하여 ash를 고온로에서 질소 분위기하에서 용융하였다. ASTM 방법으로 조제된 ash가 용융시 입자상 물질과 기포를 생성하는 휘발성 물질을 사전에 제거하여 혼합 ash를 용융 온도 이상으로 가열하였다.

### 3-2. 실험 장치 및 방법

#### 3-2-1. 장치

점도계는 Haake-1700 high temperature rotational viscometer로써, 질소 분위기하에서 시료를 molybdenum crucible에 넣고 측정한다. 산화성 분위기로부터 방지하기 위하여 graphite holder를 설치하였고, 점도 측정을 위한 slag 용기(crucible)는 graphite 내부에 위치하는데, crucible과 rotor의 재질은 Mo 금속으로 제작하였다. Mo 용기를 사용한 이유는 graphite나 alumina는 용융 slag 또는 분위기 gas와 반응하기 때문에 이러한 영향을 배제하기 위함이다. Rotor speed, torque 및 B-type thermocouple에 의해 측정되는 온도는 Rotovisco software에 의하여 기록, 처리한다. 점도계와 crucible 및 rotor의 개략도는 Fig. 1과 같다.

#### 3-2-2. 실험 방법

점도 측정은 사용하는 crucible과 bob의 재질 및 크기에 따라 달라지므로 사전에 보정하였다. 점도계의 보정은 온도에 따른 점도 자료가 알려져 있는 표준시료 NBS glass710을 1500-1800 K의 범위에서 bob 회전수에 따른 torque를 측정하여 다음과 같은 식에 의하여 instrument factor를 계산하였다.

$$\text{Viscosity} = (\text{Instrument factor} \times \text{Torque reading}) / \text{Bob speed}$$

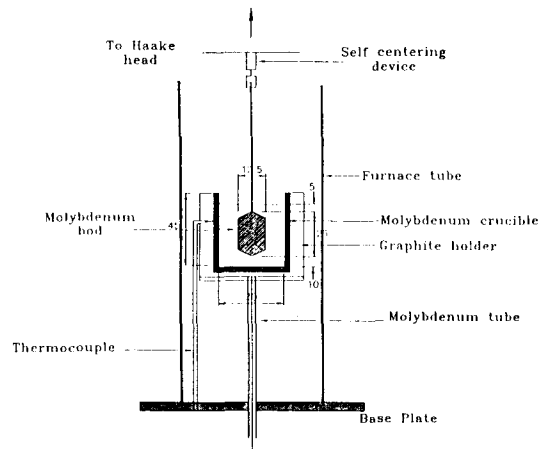


Fig. 1. Schematic drawing of viscometer.

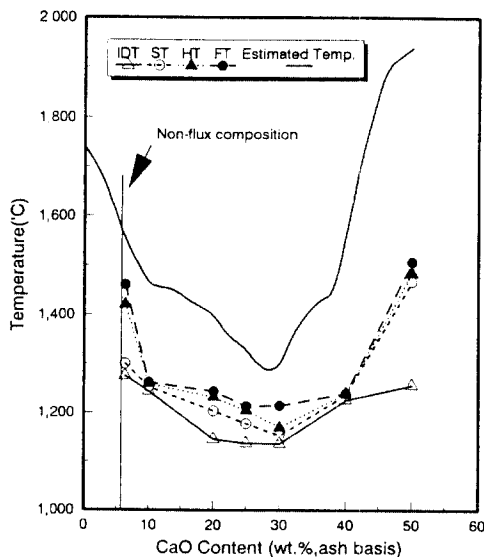
고온에서의 점도 측정은 실제 melting point보다 100°C 이상까지 가열한 후 rotor를 용융 slag내에서 일정 토오크로 회전하면서 측정하는데, 온도를 30°C 간격으로 낮추면서 점도를 측정한다. 가스화 조건인 환원성 분위기하에서는 slag의 조성이 변화될 수 있어 점도의 변화가 측정 중에 발생할수 있으며, B-type thermocouple의 사용이 어렵다. 따라서, N<sub>2</sub> 가스 분위기하에서 측정하였고, 일정 온도에서 측정 시간은 안정화되도록 30분간 유지하였다. 점도 측정시 온도를 낮추면 slag는 Newtonian fluid 상태에서 점차 점도가 상승하고 이후 고화되기 시작하면, 다시 가열하여 각 온도에 따른 점도를 측정한다.

## 4. 결과 및 고찰

**4-1. CaCO<sub>3</sub> 혼합비에 따른 ash의 용융점**

Ash의 시료 분석 결과로부터 Alaska탄을 제외한 silica함량이 높은 다른 탄은 용융점 강하를 위한 flux의 투입이 필요하였다. CaO를 용점 강하용 flux로 사용하여 측정된 결과 용점 강하 특성은 ash중 CaO의 조성이 30~40% 범위까지 감소하다가, 다시 증가하는 성향을 보인다. Flux 첨가에 따라 용융점이 감소후 증가하는 요인은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-염기성 성분(CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO)계에서 무기물의 composite가 어떠한 crystalline를 지니는가 따라서 달라지는 결과이다. Pseudo-ternary phase diagram<sup>18)</sup> 상에서 CaO의 첨가량이 증가함에 따른 용융점을 파악할 수 있는데, Fig. 2에는 CaO flux첨가시 Datong탄의 ASTM 방법에 의한 회용점의 측정치와 phase diagram에서 예측되는 값의 변화를 나타내었다. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>의 계에서 Datong탄에 CaO의 투입에 따라 ash의 무기물은 Mullite(ash) → Anorthite → Pseudowollastonite → Gehlenite → Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 상태 변화 과정을 거친다. CaO 첨가에 의한 용점 변화는 ash 성분중 미량 성분의 상대적인 량이 감소하므로 첨가제 투입이 없는 ash의 용점 예측 결과보다 더 잘 맞는 경향을 보여준다. Ternary phase diagram로부터의 결과보다 실제 측정치는 150°C 정도 낮은 값을 보이는데 이는 다른 미량 성분중 base oxide 성분에 의하여 용융온도를 낮게 작용하는 것으로 볼 수 있다.

가스화 반응 특성과 반응기 재질 등을 고려하여 가스화 온도 범위를 1400-1500°C로 선정하는 경우, flux의



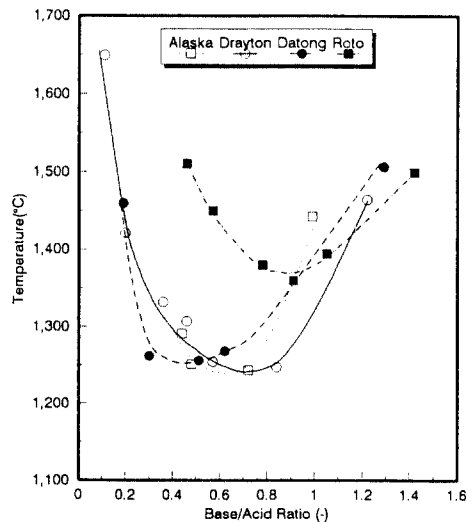
**Fig. 2. Ash fusion temperature of Datong coal with CaCO<sub>3</sub> addition.**

첨가 범위는 ash중 CaO농도를 20~30%의 범위까지로 보아야 할 것으로 나타난다. 투입 flux의 최소점을 보여주는 범위 부근에서 용점 변화를 Base/Acid와의 관계로 파악해보면 Fig. 3과 같은 변화를 보이는데 이는 무기물의 composite 화합물상에서 acid성분과 base 성분간의 eutectic effect가 작용함을 볼 수 있다.

**4-2. 석탄가스화 반응시 Slag의 조성**

석탄 가스화 반응시 반응온도에 따라 열적 변화를 거치면서 무기물의 분리 또는 실리카 성분인 유리질에 둘러싸여 환원성 분위기에서 어떠한 형태로 존재하는가를 소규모 가스화 장치에서 형성된 Roto탄의 slag 조성은 Table 2와 같다. 석탄을 ASTM 방법에 의해 조제된 온도 이상의 범위에서 알카리 계통의 성분(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO)과 SO<sub>2</sub>의 휘발화에 의한 감소가 뚜렷하게 보이며, Roto탄의 벽면에 부착된 slag의 Fe형태는 가스화 반응시 산화물의 형태에서 환원성 분위기 및 미반응 char의 해 환원되어 metallic iron이 형성되어진다. metallic iron의 생성은 내화물과 slag tap부분에서 고화될 수 있으며, 조성의 변화에 따라 slag의 점도를 변화시킬 수 있음을 알 수 있다.

가스화 반응에 의해 생성된 slag는 고온에서 알카리 성분(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO)과 SO<sub>2</sub>가 휘발화되어, ASTM 방법에 의한 ash 조성과는 다른 결과를 보여준다. Slag를 구성하는 주성분(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)중 SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가되고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성이 감소되는 것은 온도 증가시 환원성 분위기에서 oxide donor로 작용



**Fig. 3. Characteristics of ash fusion temperature with base-acid ratio.**

**Table 2. Compositions of Roto slag from entrained flow coal gasifier.**

Samples		Ash (ASTM)	Slag 1	Slag 2	Slag 3
CaCO <sub>3</sub> /Ash (%)		20	20	20	20
Temperature (°C)		810	1510	1540	1550
Gas composition (%)	H <sub>2</sub>	-	6.58	7.95	19.44
	CH <sub>4</sub>	-	1.47	0.83	2.26
	CO	-	49.00	47.25	46.19
	CO <sub>2</sub>	-	42.94	43.90	32.00
	Air	100	-	-	-
SiO <sub>2</sub>		31.88	50.25	70.32	75.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		27.47	15.17	9.80	9.39
CaO		15.03	8.23	5.52	4.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		20.84	22.00	12.32	9.26
K <sub>2</sub> O		0.85	0.26	0.17	0.14
MgO		1.82	0.47	0.25	0.14
Na <sub>2</sub> O		0.24	0.18	0.13	0.09
TiO <sub>2</sub>		1.50	1.44	0.17	0.11
SO <sub>3</sub>		2.26	0.01	tracer	tracer

**Table 3. Compositions of premelt slag in N<sub>2</sub> atmosphere with the addition of CaCO<sub>3</sub>.**

CaCO <sub>3</sub> / Ash	Alaska		Datong						Drayton					
	0	0	15	15	25	25	40	40	25	25	40	40	112	112
	ash	slag	ash	slag	ash	slag	ash	slag	ash	slag	ash	slag	ash	slag
SiO <sub>2</sub>	44.3	45.5	49.26	54.8	46.9	49.5	42.6	45.2	47.4	51.7	44.1	46.7	33.1	34.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.0	23.8	20.85	23.5	19.8	21.1	18.1	19.3	29.9	23.3	27.8	21.6	20.8	16.0
CaO	17.6	17.6	13.6	14.8	17.8	19.3	25.2	23.1	16.1	15.3	21.9	22.9	41.4	40.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.63	5.36	6.84	1.91	6.50	3.76	5.92	5.83	3.74	3.31	3.48	3.28	2.61	3.21
K <sub>2</sub> O	1.57	0.75	0.44	0.48	0.42	0.44	0.38	0.40	0.39	0.52	0.28	0.47	0.28	0.32
MgO	3.77	3.81	0.42	0.59	0.40	0.57	0.37	0.54	0.28	0.49	0.20	0.47	0.20	0.50
Na <sub>2</sub> O	1.05	0.6	0.11	0.12	0.11	0.13	0.10	0.11	0.18	0.11	0.13	0.10	0.13	0.07
TiO <sub>2</sub>	0.71	0.79	1.63	1.74	1.62	1.57	1.62	1.43	1.67	1.75	1.55	1.62	1.10	1.18
SO <sub>3</sub>	2.24	1.59	3.09	0.59	2.94	0.68	2.68	0.83	1.75	0.55	1.62	0.72	1.22	0.28

하는 것으로 다른 연구자들의 경우와 동일한 결과를 보여준다<sup>11-16</sup>. 가스화 분위기에서 형성된 slag는 CaO의 투입량 증가에 따라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상대적인 변화량은 적게 나타나고 SiO<sub>2</sub>의 조성은 현저하게 증가하게 되는데, 이는 flux에 의한 실리카의 결정화 현상을 방지하는 역할을 하는 것으로 볼 수 있다.

#### 4-3. CaCO<sub>3</sub> 투입량에 따른 Slag의 점도 변화

일반적으로 석탄의 slagging 특성 평가 방법에 의하면, Datong과 Drayton탄은 B/A값이 0.4 이하이고, silica ratio의 값이 크므로 slagging 특성이 매우 작고 용융시 점도가 높은 것으로 나타난다. Table 3은 점도 측정을 위하여 질소 분위기하에서 조제된 slag의 조성 변화를 보여주고 있는데, 환원성 분위기하에서 형성되는

slag보다 base oxide의 감소량이 적게 측정되었다.

Fig. 4는 Alaska탄의 slag viscosity를 측정한 결과를 나타낸 것으로 분류층 가스화 반응 온도하에서 flux 투입이 필요하지 않는 것으로 나타났다. Flux를 투입하지 않은 경우 Alaska slag의 점도는 250 poise 보다 낮은 값의 범위에서 Newtonian fluid 특성을 보이며, 1300°C 이하의 온도에서 부분적으로 응고되는 현상이 일어남을 알 수 있다. Low silica slag의 경우에는 metal의 형성이 slag의 점도에 많은 영향을 주지 못함을 보여주는 결과인데, 환원성 분위기하에서 철분의 형태는 Fe(II)형태로 존재하여 aluminosilicate polymer 형태의 slag에 oxide donor로 작용하여 용융액체 상태를 더욱 유동적으로 하여 점도를 감소시킨다. 환원반응이 더욱 진행되면 FeO는 Fe형태로 되어 oxide donor량이 감소하게 되어,

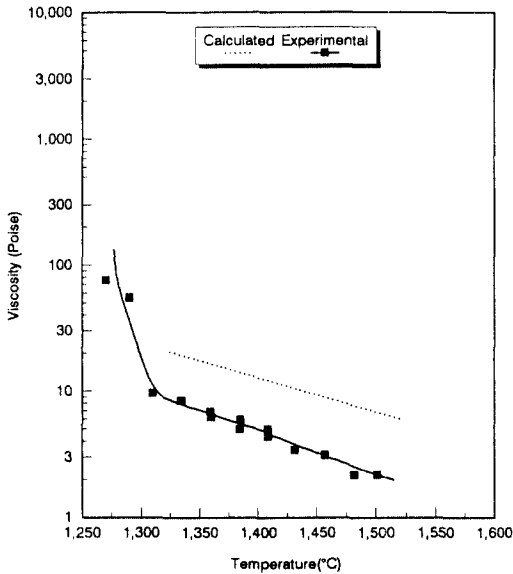


Fig. 4. Slag viscosity from Alaska coal without flux addition.

1300°C 이하의 온도에서 급격하게 고화되어 점도를 증가시키게 된다. 따라서 Alaska탄의 경우에는 slag 배출을 위하여 1350°C 이상으로 온도를 유지해야 할 것으로 나타났다.

Slag의 조성에 따른 여러가지 인자로 분류한 모델 적용성에 관한 연구는 Jung과 Schobert<sup>10)</sup>에 의해 제시되었다. 본 실험에서 사용된 Datong, Drayton탄의 경우 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하여 측정된 결과와 하나의 예로 Urbain이 제시한 모델에 의해 계산된 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 측정치와 모델에 의한 예측 결과는 Datong 탄과 Drayton의 경우가 Alaska탄에서 보다 잘 일치하는 결과를 보여주고 있는데, 모델에 의한 계산치는 측정치와 비교시 첨가량에 따라 다르게 18-62%의 편차를 보여주고 있다. CaCO<sub>3</sub>의 첨가량 증가에 따라 slag 점도의 변화는 온도에 따라 감소하였으며, T<sub>0</sub>값도 낮아짐을 알 수 있다. Datong탄의 T<sub>0</sub>는 15%에서 40%로 증가함에 따라 1375°C, 1350°C, 1325°C로 나타났으나, 250 poise를 유지하기 위한 온도는 15%, 25% 첨가시 1400°C 이상의 온도를 유지해야 될 것으로 나타났다. Drayton탄의 경우에는 25% 이상으로 첨가시 용융 특성을 보이는데, 많은 량의 flux 투입이 필요하며, 1400°C 온도 범위에서 slag tapping을 위해서는 최소한 40% 이상의 CaCO<sub>3</sub> 첨가가 필요함을 보여주고 있다.

Drayton탄의 경우에는 high silica이므로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형태의 산화물이 환원성 분위기하에서 metallic iron을 형성하게 되므로 CaO를 첨가한 결과 용융특성이 나타났다. Scho-

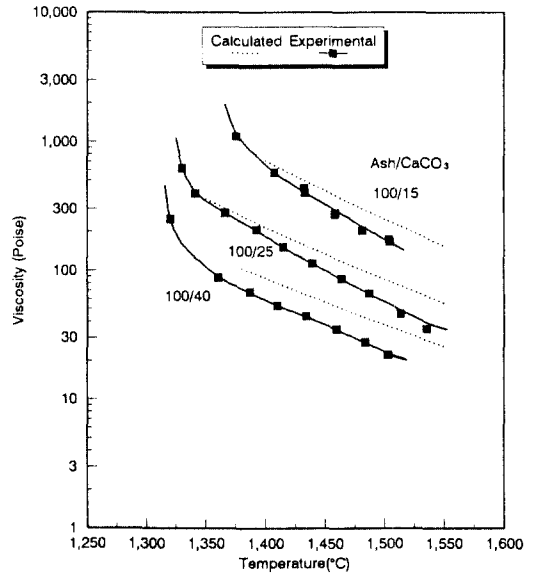


Fig. 5. Slag viscosity from Datong coal with flux addition.

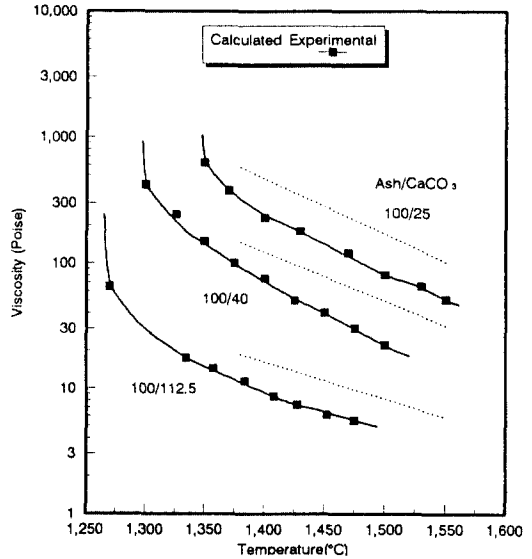


Fig. 6. Slag viscosity from Drayton coal with flux addition.

bert와 Withhoeft<sup>10)</sup>은 이러한 요인을 CaO가 산소 제공물질 (oxide doner)로 작용하여 silicate의 응집현상을 억제하는 것으로 파악하였다. 본 실험의 결과 4가지 종류의 석탄의 가스화를 위하여 알라스카탄은 불필요하지만, flux가 필요한 석탄의 경우 투입할 적정 CaCO<sub>3</sub>량은 Drayton 40%, Datong 25%, Roto 20% 수준으로 나타났다.

## 5. 결 론

고유점 석탄의 가스화 반응온도를 낮추기 위하여 CaO Flux 투입에 의해 회유점은 flux 주입량에 따라 감소하다가 증가하였다. 최저 용융온도의 범위는 ash중 CaO 농도기준 30-40%의 범위에서 나타났으며, Base/Acid ratio에 따라 최소 용융온도는 ash중 무기물간의 eutectic effect를 보여주고 있다. 고온에서의 slag 조성은 ash의 조성과 비교시 알카리 산화물의 휘발화와 SO<sub>2</sub>의 감소가 뚜렷하게 나타나고 있으며, 조성은 반응성 가스의 종류에 따라 다르게 나타난다. CaCO<sub>3</sub>를 혼합한 시료를 질소 분위기하에서 조제하여 점도를 측정된 결과, low silica ash의 경우 낮은 점도치를 보여주나, 250 poise 이하의 범위에서 고화되는 현상이 발생하였다. 고유점 회분에서 CaO 투입에 의한 slag 점도는 감소하였는데, slag 분석 결과 CaO가 산소 제공물질(oxide donor)로 작용하여 silicate의 응집현상을 억제하는 것으로 나타났다.

## 참고문헌

1. T.T. Chris Maude: "Coal gasification for IGCC power generation", IEACR/37 March (1991).
2. Lee B Clarke: "Management of by-product from IGCC power generation", IEACR/38 May (1991).
3. D.R. Sinbeck, *et al.*: "Coal Gasification Systems: A Guide to Status, Applications & Economics" EPRI Report AP-3109 (1983).
4. Hoy, H.R. *et al.*: Paper presentation at the joint conference of the institution of gas engineers and the institute of fuel, on "gasification process", at Haslington, C-11~C-22 (1962).
5. Singer, J.G. ed: "Combustion fossile power systems" chap.3, 16, 17, Combustion Engineering Inc., (1981).
6. Hoy, H.R., Robert, A.G. and Wilkins, D.M.: I.G.E.J., Comm. 672, 444-469 (1965).
7. Watt, J.D. and Fereday, F.: J. Inst. Fuel, 42, 99-103 (1969).
8. Riboud, P.V., Roux, Y., Lucas, D. and Gaye, H.: Fach berichte Huttenpraxis Metallweiterverarbeitung, 19, 859 (1981).
9. Urbain, G., Cambier, F., Deletter, M. and Anseau, M.R.: Trans. brit. Ceramic Soc., 80, 35-43 (1981).
10. Schobert, H.H., Streeter, R.C. and Diehi, E.K.: Fuel, 64, 1611-1617 (1985).
11. Ashizawa, M. *et al.*: "Development of high-performance coal gasification technology for high ash fusion coals by flux addition method.", CRIEPI report EW90003 (1990).
12. Hurst, H.J., Novak, F. and Patterson, J.H.: 6th Australian Coal Science Conference, Newcastle, 222-229 (1994).
13. Mitsuho Hirato, *et al.*: 燃料協會誌, 65(8), 670-677 (1986).
14. Schobert, H.H. and Witthoef, C.: Fuel Processing Technology, 5, 157-164 (1981).
15. Lin, S. *et al.*: J. of Fuel Society of Japan, 74(6), 394-401 (1995).
16. Hurst, H.J., Novak, F. and Patterson, J.H.: Proc. 28th Newcastle Symposium on -Advances in the study of the Sydney Basin, Newcastle, NSW, Australia, 352-359 (1994).
17. Mills, K.C.: "Slags" - a computer program for calculating physio-chemical properties of slags, National Physical Laboratory, Teddington, UK (1991).
18. Kalmanovitch, D.P., Sanyal, A. and Williamson, J.: 3rd. International conference on slagging and fouling due to impurities in combustion gases, Copper Mountain, Colorado, USA, 537-553 (1984).
19. Jung, B.J. and Schobert, H.H.: Energy & Fuel, 6, 387-398 (1992).
20. Nowok, J.W., Hurley, J.P. and Stanley, D.C.: Energy & Fuel, 7, 1135-1140 (1993).