

석탄 회분의 용착성향 예측

이시훈 · 박주식

한국에너지기술연구소 에너지전환연구부

Prediction of Slagging Propensity of Coal Ash

Si Hyun Lee and Chu Sik Park

Energy Conversion Research Department, Korea Institute of Energy Research

요 약

준역청탄에서 무연탄까지의 등급을 갖는 8개탄을 대상으로 ASTM 방법으로 회분을 제조하였으며 회분조성과 용융온도를 측정하여 각 시료의 용착성향을 비교하였다. 보다 간단한 방법으로 정확하게 용착성향을 예측하기 위한 방법을 찾는것을 목적으로 시료의 색을 측정하였으며 TGA를 이용하여 회분중 휘발량을 측정하였다. 또한 1600°C에서 회분을 용융시키고 다시 응고시켜 제조한 연마시료를 대상으로 표면에 형성된 공동크기를 분석하였으며 회분의 색, 휘발량, 공동크기 등과 용착성향과의 관계를 고찰하였다. 분석결과 회분의 색은 회분의 용착성향을 크게 구분할 수 있는 지표로써 사용될 수 있으며 TGA에 의한 회분중 휘발량의 측정은 회분의 용융온도와, 그리고 용융후 응고시편의 공동크기는 1600°C에서 계산된 점도와 밀접한 상관성을 갖고 있어 이들을 석탄회분의 용착성향 예측에 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract— Eight coal samples from sub-bituminous to anthracite were ashed according to ASTM ashing procedure. Slagging and fouling indices calculated from chemical composition and fusion temperatures were compared for each coal ash. To find the more simple and the more correct method than the method used at present for prediction of slagging, color indices were measured and the volatile amounts in coal ash were also determined by using the TGA. Furthermore, ashes were melted at 1600°C and then resolidified by cooling to room temperature. Total pore size on polished surface of sample were measured, and the relationships between color, volatile amounts and total pore size with slagging propensity were investigated. From the results, it was found that the color index is likely to be used as an index that discriminates roughly the slagging propensity of coal ash. And it was also found that the volatile amounts in coal ash and the pore size on polished surface of molten and resolidified sample have close relationships with fusion temperatures and calculated viscosity of coal ash, so they are also likely to be used as a new prediction method of slagging propensity.

1. 서 론

석탄회분의 용착성향 예측방법으로는 지금까지 회분의 화학조성을 이용한 방법과 용융온도를 측정하여 비교하는 방법의 두가지가 이용되어 왔다¹⁻⁹⁾. 회분의 화학조성은 알칼리 성분인 Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O 등과 산성분인 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ 등으로 구성되어 있다. 이의 ratio인 'Base/Acid ratio', 1426°C에서 계산된 점도인 'η₁₄₂₆', Watt와 Fereday의 점도 예측방법³⁾으로

부터 계산된 용착지수 'R_{TS}', 그리고 fouling을 예측하기 위한 'total alkali' 등이 비교되고 있다¹⁾. η₁₄₂₆, R_{TS}, total alkali 등의 정의를 부록에 요약하였다.

Base/Acid ratio의 경우에는 0.4~0.7 사이에서 용융온도가 낮아지고 이외의 수치에서는 용융온도가 높아지는 것이 실험적으로 밝혀졌으며 실제 미분탄 보일러에 적용할 수 있는 최대치는 0.5인 것으로 알려져 있다¹⁾. 그리고 회분의 조성에 따라 차이는 있겠지만 대부분의 회분은 1426°C 이상의 온도에서 newtonian

fluid 성질을 따르는것으로 알려져 있다⁸⁾. 따라서 이 온도 이상에서는, 비록 대상탄의 등급은 국한되지만, 비교적 정확하게 점도의 예측이 가능한 것으로 알려져 있으며 따라서 회분의 화학조성으로부터 η_{1420} 을 계산하여 비교하고 있다. Watt와 Fereday의 점도예측방법⁹⁾으로부터 제안된 용착지수 R_{TS} 는⁹⁾ slag removal temperature로 알려져 있는 점도 250 poise의 온도 T_{250} 과, 점도 10000 poise일때의 온도 T_{10000} 으로부터 계산된 지수이다. R_{TS} 가 20 이상이면 용착성향이 너무 커서 사용하지 못한다고 알려져 있으며 10 이상이면 위험한 상태이고 5 이하에서는 안전한 것으로 알려져 있다⁹⁾. 대류열전달영역에서의 fouling 용착 예측은 회분조성중의 주 휘발성분인 Na_2O 와 K_2O 에 의해 지배되는 것으로 알려져 있다. 비록 이들이 전체 알칼리 성분은 아니지만 이들 함량을 기준으로 'total alkali'라 명명하여 판단한다⁹⁾.

용융온도의 경우, 용융온도가 낮으면 용융성과 흐름성이 증가하여 상대적으로 단단한 용착물을 형성하게 되므로 실제 발전용 보일러에서는 실험적으로 측정된 초기 용융온도(IDT: Initial Deformation Temperature)가 1420°C 이상 되는 회분의 탄을 선정하여 사용하고 있다.

ASTM 방법으로 제조된 회분은 실제 연소과정에서 형성되는 회분과는 조성 및 입자크기가 달라서 ASTM 회분의 화학조성 비교는 회분의 bulk property를 비교할 수 있으나 각개 입자의 용착거동을 정확하게 예측하기는 어렵다. 이러한 이유로 최근에는 연소과정에서의 무기물의 전이과정을 추적하는 방법으로 연소과정에서 시료를 채취하여 입자들의 무기물 분포를 CCSEM (Computer Controlled Scanning Electron Microscope)으로 분석하고 부착속도를 측정하여 modelling 하기 위한 연구가 수행되고 있으나 아직 실제 보일러에 적용할 단계는 아니다¹⁰⁾.

본 연구에서는 국내화력발전소에서 사용하고 있는 석탄들과 국내무연탄 등을 대상으로 이들의 회분 특성을 고찰하였다. 화학조성 및 용융온도를 측정하여 용착성향을 비교하였으며 보다 간단한 방법으로 용착성향을 예측할 수 있는 분석방법을 찾고자 하였다.

2. 실험

2-1. 대상탄 선정

대상탄은 국내 화력발전소에서 사용되고 있는 유연탄 및 준연청탄을 발전소에서 채취하였으며 최근에 국내에 도입되어 사용단계에 있는 인도네시아 준연청탄과 국내탄 중에서는 비교적 생산량이 많은 장성

탄과 동원탄 등 총 8개 시료를 대상으로 하였다. 이들 각 시료의 공업분석, 원소분석, 발열량 측정 결과와 이들을 근거로 하여 분류한 시료의 석탄등급을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 시료명(Sample Name)은 각 석탄명(Coal Brand)의 머리글자를 따서 나타내었다.

2-2. 회분제조

회분제조는 ASTM 방법에 따라서 석탄 5~10g을 자기도가니에 깊이 6mm 이하로 채우고 공기분위기에서 상온에서부터 500°C까지 1시간 동안 승온한 후 다시 750°C까지 2시간 동안 승온하고 이 온도에서 더 이상 무게감소가 없을 때까지 유지하여 제조하였다. 일반적으로 회분제조에는 7~8시간이 소요되었다. 제조한 회분의 화학조성을 XRD와 습식분석법으로 분석하여 Table 2에 나타내었다.

2-3. 용융온도 측정

회분의 용융온도 역시 ASTM 방법에 따라 측정하였다. ASTM 회분제조방법으로 제조된 회분을 산소분위기에서 850°C까지 승온하여 완전히 산화시킨후 두께 9mm, 높이 16mm의 cone을 제작하여 시작온도 538°C, 승온속도 8°C/min로 1600°C까지 승온하면서 cone의 형태변화를 기준으로 측정하게 된다. 용융온도는 산화성 분위기인 공기분위기와 환원성 분위기인 H_2/CO_2 (1:1 vol.%) 또는 CO/CO_2 (1:1 vol.%) 분위기에서 측정하게 되는데 본 연구에서는 공기분위기와 H_2/CO_2 분위기에서 측정하였다. 측정은 LECO model AF 600 Ash Fusion Determinator를 이용하였으며 온도에 따른 시료의 형태변화에 따라 IDT(Initial Deformation Temperature), ST(Softening Temperature), HT(Hemispherical temperature), FT(Fluid Temperature)등 4가지 온도를 측정하게 된다. 용융온도중에서 FT와 IDT의 차이 ΔT 는 용착회분의 강도를 나타내는 지표가 되기도 한다¹¹⁾. ΔT 가 작으면 로빅에 형성되는 용착회분의 두께가 얇고 견고하게 형성되어 제거가 용이하지 않은 것으로 알려져 있다.

2-4. 회분의 색 측정

색은 화학약품이나 식품의 상태를 비교할 수 있는 가장 간단하면서도 정확한 방법으로 최근에 관심의 대상이 되고 있는 분석방법이다¹²⁾. 지금까지 석탄회분을 대상으로 색을 측정한 예는 없으나 ASTM 방법으로 회분을 제조하면 모든 회분의 색은 다르게 나타난다. 색도는 국제조명위원회(CIE: Commission Internationale de L'Eclairage)의 규정에 따라 역시 KS와 ASTM에서 정한 방법으로 분광광도계를 이용하여 분

Table 1. Proximate, ultimate analysis and calorific values of sample coals.

Coal Brand	Sample Name	Proximate Analysis(Air dry basis, wt %)			Ultimate Analysis(Dry basis, wt %)					Calorific Value (kcal/kg (dry basis)	Rank	
		Moisture	Volatiles Matter	Fixed Carbon	Ash	C	H	O	N			S
ULAN	U	2.4	30.5	51.3	15.8	68.3	4.6	9.1	1.5	0.7	6,896	High Volatile A Bituminous
NOVA	N	2.4	26.6	55.9	15.1	70.3	4.0	8.2	1.6	0.6	6,912	High Volatile A Bituminous
C & A	C	2.4	31.7	51.7	14.2	68.8	4.3	10.8	1.4	0.5	7,038	High Volatile A Bituminous
Palmco	P	2.6	18.7	63.3	15.4	72.6	3.8	7.1	0.6	0.5	6,955	Low Volatile Bituminous
Alaska	A	10.0	43.5	37.8	8.7	55.2	5.4	28.2	2.1	0.3	5,918	Sub-Bituminous A
ROTO	R	14.2	42.1	42.3	1.4	72.0	5.3	20.2	1.0	0.1	6,810	Sub-Bituminous A
DongWon	D	3.7	5.7	50.3	40.3	53.4	1.1	4.2	0.5	0.5	4,340	Anthracite
JangSung	J	3.0	5.8	55.2	36.0	57.7	1.1	4.1	0.5	0.6	4,710	Anthracite

Table 2. Chemical composition of sample coal ashes.

Sample Name	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	SrO	SO ₃
U	74.2	15.78	0.8	0.13	3.45	1.69	0.5	0.28	0.66	0.05	0.03	0.07
N	62.53	28.64	1.21	0.29	1.19	0.25	0.26	0.07	1.88	0.19	0.06	0.34
C	57.75	23.0	1.02	0.44	4.1	2.23	0.94	0.41	1.52	0.15	0.05	3.29
P	66.9	20.52	0.92	0.26	4.56	1.49	0.51	0.25	0.72	0.08	0.03	1.54
A	49.23	18.13	0.82	0.35	6.08	12.17	2.28	0.47	1.32	0.56	0.12	0.71
R	32.58	27.49	1.25	0.24	21.23	4.11	1.85	0.24	0.87	0.17	0	1.63
D	52.18	32.67	1.71	0.23	3.79	0.66	0.73	0.3	5.12	0.1	0.03	
J	52.11	31.53	1.46	0.24	4.41	1.0	0.89	0.17	3.61	0.09	0.03	

석하게 된다. CIE의 분류에 의하면 모든색은 크게 적색, 녹색, 자색으로 나타낼 수 있으며 이들의 적절한 조합으로 모든 물질의 색을 표현 할 수 있다. 이들 적, 녹, 자색을 각각 X, Y, Z로 표현하여 tristimulus value로 정의하고 있으며 다음 식 (1)과 같이 이들 각각을 세 값의 합으로 나눈 값들이 만들어내는 좌표를 chromaticity coordinate라 하고 이들 세값의 합이 1이므로 일반적으로 chromaticity x, y의 두값만으로도 물질의 색을 구별할 수 있다.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}, z = 1-x-y \quad (1)$$

회분과 같은 고체 분말시료의 분석은 액체시료에 비해 정확도가 조금 낮기는 하나 두개의 유리판 사이에 분말시료를 밀착하여 넣은 시료를 백색 면을 기준으로 하여 분석한다¹²⁾.

2-5. TGA에 의한 회분중 휘발량의 측정

회분의 용착은 회분중의 알칼리 성분들간의 반응 또는 이들과 실리카가 반응하여 silicate를 만들고 이들이 초기 용착 layer를 형성하여 로벽 용착의 원인이 되는 것으로 알려져 있는데 이 반응은 주로 고온에서 휘발된 알칼리 성분들사이의 기상반응이거나 혹은 이들과 실리카 입자의 기-고 반응으로 알려져 있다¹³⁻¹⁶⁾. 결국 고온영역에서의 알칼리 성분중의 휘발량이 용착과 관계가 있을것으로 판단되어 휘발량을 TGA로 분석하였다. 사용한 TGA는 SETARAM model TGDTA 92 이며 ASTM방법으로 제조된 회분을 agate motor에서 200 mesh 이하로 분쇄한 후 시료 10±0.5mg을 백금 crucible에 넣고 질소분위기에서 400℃에서부터 1600℃까지 10℃/min로 가열하면서 휘발량을 측정하였다. TGA system은 TGA와 동시에 DTA(Differential Thermal Analyzer)를 분석할 수 있으나 DTA를 이용한 회분분석은 이미 알고있는 조성의 열적거동을 분석하기 위한

방법이므로 본 연구에서는 해석하지 않았다.

2-6. 용융시편 제조 및 공동크기 분석

보일러 운전온도와 유사한 온도인 1600℃에서 회분을 용융시켜 실제 보일러의 열전달면의 표면에 용착되는 회분과 유사한 시편을 만들어 비교하기 위한 목적으로 수행하였다. ASTM방법으로 제조된 회분 5~10g을 자기도가나에 채운후 1700℃까지 승온 가능한 전기로에 넣고 상온에서부터 1600℃까지 공기분위기에서 20℃/min로 승온하였으며 1600℃에서 1시간 유지한 후 질소를 주입하여 냉각하였다. 냉각후 용고된 시료를 예폭시 수지에 넣고 연마하여 분석시편을 만들었으며 LECO 2001 Image Analyzer를 이용하여 Image에 나타나는 단위면적당 공동크기를 분석하였다. 자료는 수회의 반복 측정에 의한 평균값이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학조성으로 계산된 시료의 용착성향

회분의 용착지수들을 대상탄에 적용하여 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 계산된 Base/Acid ratio, η₁₄₂₆, R_{TS}로부터 판단하면 준역청탄 계열인 시료 A, R이 용착성향이 강한것으로 계산되며 특히 시료 R이 가장 용착성향이 강하게 계산되고 있다. 이들을 종합하여 보면 준역청탄 A, R, 국내무연탄 D, J, 유연탄 C, P 그리고 유연탄 U, N순으로 용착성향이 낮아지며 국내무연탄의 용착성향이 높게 계산되는 것이 특이하나 이에 대해서는 다음절에 토론하고자 한다.

석탄회분의 용착성향은 조성중의 Fe와 Ca, Na, Mg등 주로 알칼리 성분에 의해 지배되는 것으로 알려져 있는데 이 중에서도 Fe와 Ca가 중요한 fluxing agent, 즉 용융온도를 낮추는 물질로 알려져 있다^{17,18)}. Figure 1에 각 시료의 SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃, SiO₂-Al₂O₃-CaO의 삼성분계 조성을 나타내었다. Figure 1과 Table 2에서

Table 3. Calculated slagging/fouling indices of sample coal ashes.

Sample Name	Base/Acid	$\eta(1426)$	R_{TS}	Total Alkali
U	0.0725	3390.1	4.82	0.71
N	0.0395	6105.4	5.198	1.294
C	0.1125	1959.2	6.107	1.389
P	0.0852	2644.2	5.442	0.719
A	0.3274	172.4	9.707	1.329
R	0.4615	20.3	14.272	0.806
D	0.1224	2608.9	6.437	3.633
J	0.1184	2065.0	6.61	2.52

Table 4. Fusion temperatures of sample coal ashes at oxidizing and reducing atmosphere.

Sample Name	Oxidizing					Reducing				
	IDT	ST	HT	FT	ΔT	IDT	ST	HT	FT	ΔT
U	1427	1474	1496	1563	136	1423	1457	1476	1502	79
N	>1600				-	>1600				-
C	1452	1489	1520	1541	89	1373	1474	1498	1523	150
P	1446	1494	1520	1538	92	1414	1478	1499	1516	102
A	1199	1222	1249	1283	84	1154	1197	1217	1243	89
R	1395	1424	1430	1437	42	1204	1236	1257	1271	67
D	>1600				-	>1600				-
J	<1600				-	1591	>1600			-

ΔT : FT - IDT

확인되듯이 시료 A는 CaO, 그리고 시료 R은 Fe₂O₃가 특히 많음을 알 수 있다. 이 외의 탄들은 유사한 CaO, Fe₂O₃의 함량을 보이고 있고 실리카나 알루미늄의 양이 차이를 보이고 있다. 전술한대로 실리카는 알칼리 성분들과의 반응으로 silicate를 만들어 용융온도를 낮추는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 이에 비해 알루미늄은 상대적으로 용융온도를 높이는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 조성들은 서로 다른 형태로 회분의 용융성에 영향을 미치기 때문에 시료 A, R과 같이 뚜렷한 조성 차이를 보이는 경우를 제외하고는 화학조성으로부터 융착성향을 정확하게 비교하는 것은 쉬운 일이 아니다.

Table 3의 회분 융착지수중에서 'total alkali'는 대류열전달영역에서의 융착인 fouling을 비교하는 지수가 된다. 이 지수를 비교하여 보면 국내무연탄인 시료 D, J등이 가장 큰 fouling 지수를 보이고 있는데 이는 Table 2에서 보는바와 같이 국내무연탄중에 K₂O가 다른 시료에 비해 특히 많기 때문이다.

3-2. 용융온도

산화성 분위기와 환원성 분위기에서 측정된 용융

온도를 Table 4에 나타내었다. 일반적으로 환원성 분위기에서 측정된 용융온도가 회분 각 조성들의 산화 정도가 낮기 때문에 산화성 분위기에서 측정된 용융온도보다 낮게 측정된다. 결과중에서 특이한것은 시료중에서 유연탄 N과 국내무연탄인 D, J는 온도를 1600°C까지 승온하여도 용융온도가 관측되지 않으며 시료 J만이 환원성 분위기에서 초기온도가 관측될 뿐이라는 것이다. 이는 Figure 1에서 보는바와 같이 이들 시료들이 다른 유연탄들과 비교하여 특히 알루미늄의 함량이 많아서 이들이 용융온도를 높이는 역할을 하기 때문이다. 알루미늄의 영향은 시료 R에서도 볼 수 있는데 시료 R은 Table 3에서는 전체적으로 모든 지수에서 시료 A보다 강한 융착성향을 보이지만 Table 4에서는 시료 A보다 높은 용융온도를 갖고 있음을 알 수 있다. 이는 Figure 1에서 보듯이 시료 R의 알루미늄의 함량이 국내무연탄과 유사한 정도로 많기 때문에 나타나는 현상이다.

융착회분의 상대적인 강도를 나타내는 ΔT 를 보면 환원성 분위기와 산화성 분위기에서의 값이 약간의 차이를 보이는데 석탄가스화기는 환원성 분위기, 그리고 일반 미분탄 연소보일러는 산화성 분위기이다.

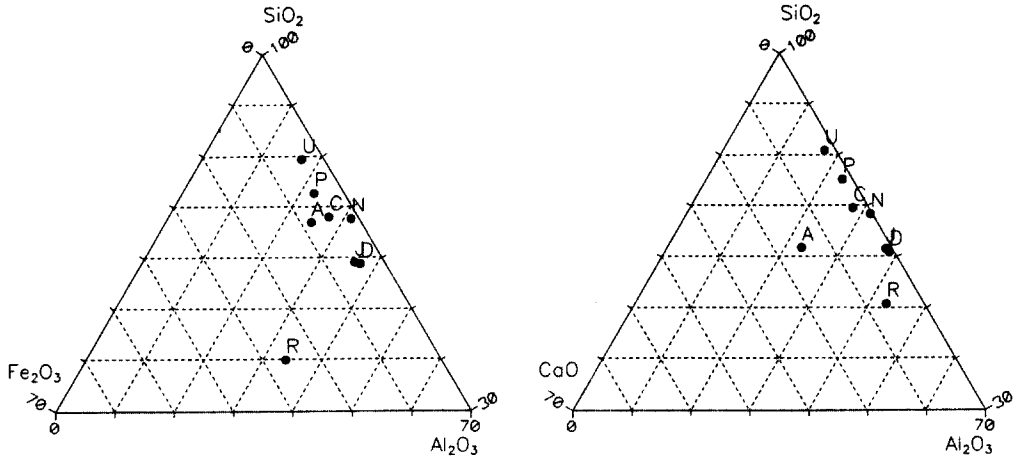


Fig. 1. Fe_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 , CaO - SiO_2 - Al_2O_3 ternary diagram for the sample coal ashes.

Table 5. Measured colour indices of sample coal ashes.

Sample Name	chromaticity		C.I.E. XYZ		
	x	y	X	Y	Z
U	0.348	0.342	44	43.2	39.3
N	0.351	0.342	55.4	54.1	48.4
C	0.363	0.348	37.7	36.2	30.1
P	0.386	0.357	35.3	32.6	23.6
A	0.355	0.352	43.0	42.6	35.5
R	0.409	0.377	30.5	28.2	16.0
D	0.35	0.345	45.2	44.6	39.3
J	0.348	0.341	44.2	43.3	39.6

산화성 분위기에서의 값을 비교하면 역시 시료 R, A, C, P, U의 순서로 %T가 커지는 것을 알 수 있다. 단지 국내무연탄과 시료 N은 용융온도가 1600°C 이상이므로 계산되지 않으나 용융온도가 1600°C 이상이면 용착성향은 매우 낮은 것으로 평가할 수 있다. 따라서 국내 무연탄의 경우에는 앞절에서 화학조성으로 계산한 용착성향과, 용융온도로부터 측정된 용착성향이 서로 다른 결과를 보이고 있을 것을 알 수 있다. 그러나 화학 조성으로부터의 예측을 이끌어낸 모든 실험식들이 모두 유연탄 및 준역청탄을 대상으로 한 실험식이라는 것을 고려하면 국내무연탄의 경우에는 화학조성에 의한 예측보다는 실제 측정값인 용융온도가 보다 정확하게 적용될 수 있다고 판단된다. 따라서 지금까지의 결과를 종합하여 보면 대상시료의 용착성향은 R, A, C, P, U, J, D ≒ N 순으로 작아지는 것을 알 수 있으며 이를 기준으로 본 연구에서 새로이 수행하는 다음의

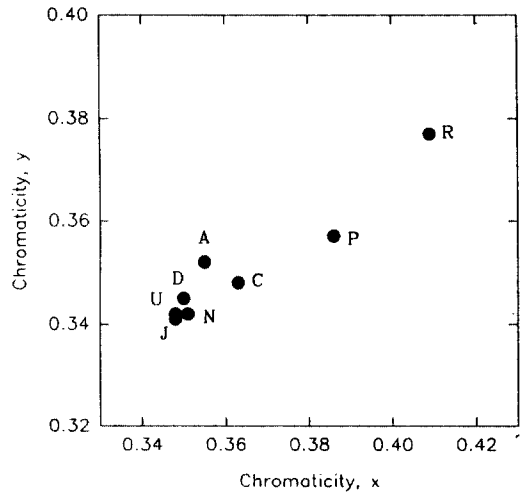


Fig. 2. Chromaticity diagram for the sample coal ashes.

Table 6. Correlation coefficients(R^2) of color indices with other slagging/fouling indices.

	x	y
Fe ₂ O ₃	0.697151	0.855102
R _{TS}	0.471225	0.724674
Base/Acid	0.407427	0.679703
$\eta(1426)$	0.228691	0.393923
total alkali	0.235242	0.176825

Table 7. Volatile amounts in sample coal ashes.

Sample Name	Volatile amounts in Ash(wt.%)
U	1.38
N	0.42
C	2.58
P	1.94
A	5.43
R	4.46
D	0.31
J	0.77

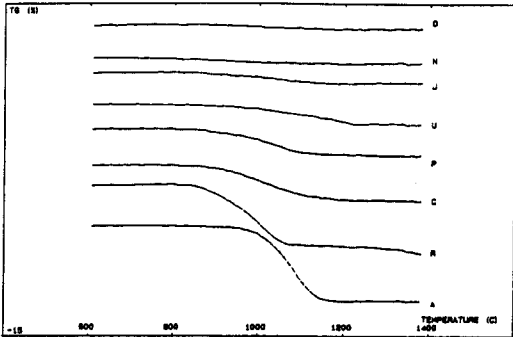


Fig. 3. TGA thermograms for the sample coal ashes.

여러가지 분석결과와 비교하고자 한다.

3-3. 색 도

각시료의 색도 측정 결과를 Table 5에 나타내었으며 chromaticity diagram을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보면 8개의 시료탄중에서 국내무연탄인 D, J 그리고 유연탄 중에서 U, N 등은 거의 한 point에 그룹을 이루어 집중되어 있으며 용착성향이 상대적으로 크게 예측된 탄들, 즉 시료 R, A, C, P 등은 이로부터 벗어나는 것을 알 수 있는데 실제로 이들 4개의 탄들은 육안으로도 쉽게 식별이 가능할 정도로 뚜렷한 색(황적 색)을 띄고 있다.

이러한 색의 차이는 석탄 시료중의 Fe의 양과 관련이 있다. 회분을 구성하는 각 산화물중에 색을 띄고 있는 물질은 유일하게 산화철 성분이기 때문이다. 물론 이들 철성분중에서도 철의 산화상태에 따라서 색은 조금씩 달라지겠지만 시료들간의 전체적인 구별은 철성분의 함량만으로도 구별될 수 있다.

위에서 계산된 각 시료의 용착성향과 색도와의 관계를 정확화 하기 위하여 chromaticity x, y와 이들 지수와의 상관성, 그리고 조성중에 Fe₂O₃ 와의 상관지수 R² (R squared)을 구하였으며 이를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보는바와 같이 chromaticity y값이,

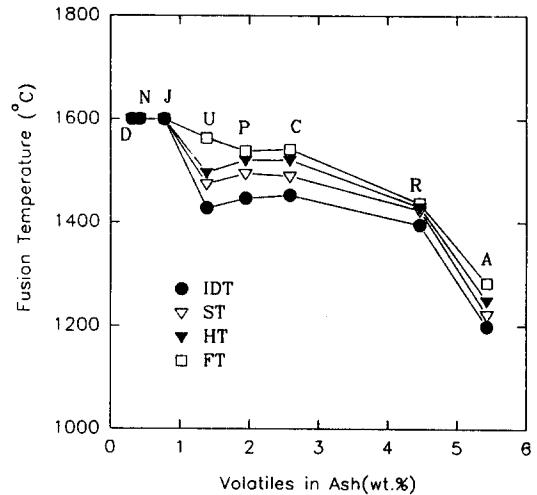


Fig. 4. Trend of fusion temperatures vs. volatile amounts in ash.

시료의 조성중에서 유일하게 색을 띄고 있으면서 용착성향을 지배하는 조성인 Fe₂O₃ 의 함량과 가장 큰 상관지수를 갖고 있음을 알 수 있으며 따라서 역시 이들 회분조성으로부터 계산된 용착지수 R_{TS} 와의 상관지수도 상대적으로 큰것을 알 수 있다. Table 6에서의 상관지수 0.8 이상은 석탄을 대상으로 하는 결과들간의 상관지수로는 매우 높은 결과이다.

따라서 회분의 색은 정확하게 시료의 용착지수를 제시하지는 못하지만 용착성향을 크게 구분짓는 역할을 할 수 있는것으로 판단된다.

3-4. TGA에 의한 회분중 휘발량 측정

각 시료의 TGA thermogram을 휘발량이 적은것에서부터 많은 순서로 하여 Figure 3 에 나타내었다. Figure 3 에서 보는바와 같이 휘발온도는 800°C~1200°C 사이인것을 알 수 있는데 이렇게 측정된 각 시료의

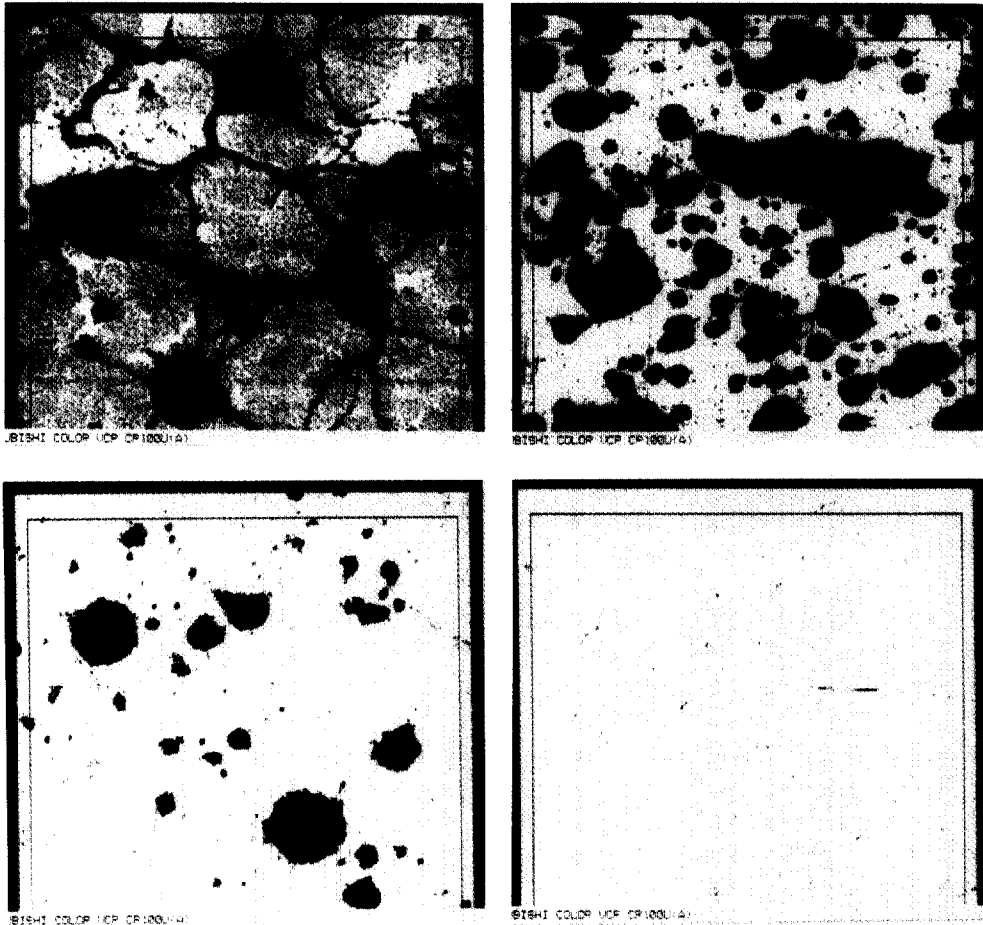


Fig. 5. Typical photographs of polished surface for the molten slags.

U	D
C	A

휘발량을 Table 7에 나타내었다. Figure 3과 Table 7에서 알 수 있는것은 용착성향이 강하게 예측된 시료 A, R이 역시 휘발량이 많다는 것이며 앞에서 용융온도가 측정되지 않은 시료들인 D, N 등은 휘발량이 매우 적어 Figure 3에서 보는바와 같이 그림상으로는 거의 관측되지 않으며 시료 J역시 시료 D, N 보다는 많으나 비교적 적은량이 관측되고 있다. 이 결과는 앞의 용융온도 측정결과 중에서 시료 D, N은 용융온도가 전혀 관측되지 않고 시료 J는 초기용융온도(IDT)만이 관측된 사실과 비교될 수 있는 결과이다. 전술한 바와 같이 회분중 휘발성분들이 기상반응 또는 기고반응에 의해 용착의 initial layer를 형성하여 용착을 지배하므로 휘발량이 많은 시료가 용착성향이 클 것이다.

결국 용융온도와 휘발량과는 관계가 밀접할 것으로

Table 8. Total pore area for polished samples of molten slag and the calculated viscosity at 1600°C.

Sample Name	Viscosity (1600°C)	Total Pore Area(mic ²)
U	602.8	4814
N	349.2	4110
C	203.1	1874
P	351.2	3945
A	32.3	32.4
R	7.02	36.3
D	135.1	4660
J	124.5	7440

Total Area Surveyed: 13745.811mic²

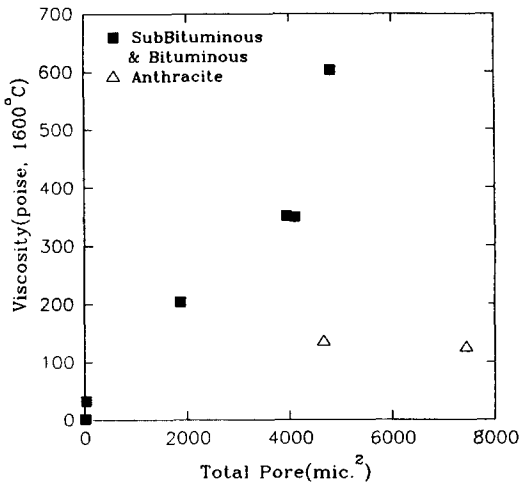


Fig. 6. Trend of calculated viscosity vs. total pore of molten ashes.

판단되는데 산화성 분위기에서 측정된 용융온도(Table 4)와의 관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는바와 같이 회분중 휘발량이 많은 시료는 용융온도가 모두 낮은 것을 알 수 있다. 물론 시료 U, P 등이 약간의 편차를 보이고 있으나 용융온도중에서 FT 즉, 최종용융온도는 비교적 정확한 관계를 보이고 있다. 결국 TGA에 의한 휘발량 측정은 상대적인 용융온도의 크기와 이로부터 융착성향을 비교적 정확하게 예측해 줄 수 있는 분석방법으로 판단되는데 TGA와 같은 열분석의 장점은 시료의 전처리 및 분석이 간단하다는 것이므로 휘발량 측정에 의한 용융성 예측은 매우 편리한 분석방법으로 제안할 수 있다.

3-5. 용융시편의 공동크기

1600°C는 발전용 보일러의 운전온도와 유사한 온도이다. 따라서 이 온도에서 용융 및 응고시킨 시료는 비록 보일러내의 각 부분에 형성되는 융착회분을 정확하게 모사한다고 볼 수는 없지만 응고시편의 표면상태 관찰을 통하여 회분의 고온에서의 융착현상을 간접적으로 관측할 수는 있다고 판단된다.

용융시편중에서 표면상태가 크게 다른 대표적 시료의 표면사진을 Figure 5에 나타내었으며 각 시료의 공동크기를 분석하여 Table 8에 나타내었다. Figure 5에서 보는바와 같이 각 시료의 표면에 형성된 공동크기 및 형태가 서로 다른것을 볼 수 있는데 시료 D는 매우 많은 공동을, 그리고 용융온도가 낮은 시료 A는 공동이 거의 관측되지 않는것을 알 수 있다. 시료의 공동은 용융후 응고과정에서 형성된 것으로, 용융온도인 1600

°C에서의 시료의 상균일성과 조성에 따라 달라질 수 있다. Table 8에는 1600°C에서 Watt와 Fereday 방법⁹⁾으로 계산된 점도를 같이 나타내었다. 1600°C에서 시료 A, R과 같이 점도가 낮아 충분한 흐름성을 갖는 시료는 이 온도에서의 상균일성이 비교적 높아 응고과정에서 깨끗한 면을 유지할 수 있으나 점도가 높거나 시료 N, D, J등과 같이 이 온도에서도 완전히 용융되지 않고 부분용융상태인 시료들은 이를 냉각하게 되면 시료 각 부분의 냉각속도 차이로 많은 crack이나 공동을 형성하게 된다.

결국 표면의 전체공동크기는 이 온도에서의 점도와 관계가 있다고 판단되어 Table 8에 같이 표현한것이며 이의 관계를 Figure 6에 나타내었다. 점도 계산을 위한 식들이 앞에서 발한바와 같이 유연탄 및 준연청탄의 화학조성을 기준으로 한 것이어서 국내무연탄에 적용되지 않을것으로 판단되므로 국내무연탄에 대해 계산된 점도는 정확한 예측값이 될 수 없다. 따라서 이들 두개의 국내무연탄을 별도로 표현하면 Figure 6에서 보는바와 같이 1600°C에서의 점도와 공동크기와는 비교적 정확한 상관성을 갖고 있다고 볼 수 있다. 물론 대상시료의 수가 많아야 정확한 상관식을 제시할 수 있겠으나 지금까지의 결과만으로도 회분조성 분석 및 점도의 계산없이 용융시편의 공동크기 관측에 의해 융착성향의 비교가 가능하다는 것을 의미한다.

3-6. 종합토의

지금까지 융착성향을 예측하는 방법으로 사용되고 있는 조성 및 용융온도 측정은 과정이 복잡하고 대상이 제한되어 있으며 재현성이 결여된 분석방법들이다. 본 연구에서 제안하고 있는 회분의 색, 회분중 휘발량 측정, 용융시편의 공동크기를 이용한 방법은 회분제조후 직관에 의한 색의 판단에 의해 융착성을 크게 구분할 수 있으며 동일 시료를 1600°C까지의 용융과정에서 휘발량을 측정하고 모두 용융된 후에 표면상태를 관측하는 일련의 관측작업을 동시에 수행할 수 있는 방법이다. 단지 현재까지의 실험결과가 정확한 지수값을 제시하기에는 대상시료의 수가 적어 어려우나 보다 간단한 예측방법으로 가능성을 보였다고 판단되어 제안하고자 한다.

4. 결 론

준연청탄, 유연탄, 국내무연탄등을 대상으로 ASTM 방법으로 회분을 제조하고 회분조성을 분석하였으며 용융온도를 측정하였다. 이들을 이용하여 각 시료의 융착성향을 비교하였다. 본 연구는 융착성향을 보다

간단한 방법으로 정확하게 비교 판단하기 위한 방법을 찾고자 수행되었다. 이를 위하여 시료의 색을 측정하였으며 TGA를 이용하여 회분중 휘발량을 측정하였고 1600°C에서의 molten slag을 만들고 이를 응고시켜 표면에 형성된 공동크기를 분석하여 이들과 융착성향과의 관계를 고찰하였다.

실험결과 회분의 색은 회분중 Fe의 함량과 밀접한 관계를 갖고 있어 직관적으로 회분의 융착성향을 크게 구분할 수 있는 지표로써 사용될 수 있으며 TGA에 의한 회분중 휘발량의 측정은 회분의 용융온도와, 그리고 응고시편의 공동크기는 1600°C에서의 점도와 밀접한 관계를 갖고 있어 이들을 이용하여 간단하면서도 정확하게 보일러내에서의 석탄회분의 융착성향 예측이 가능한 것으로 판단되었다.

부 록

(I) $\log\eta = (0.05784)(\text{silica percentage}) - 1.8452$ (A-1)
 where $\eta = \text{viscosity in poises at } 1426^\circ\text{C}$

$$\text{silica percentage} = \left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}} \right) (100)$$

(II) $R_{75} = \left(\frac{T_{250} - T_{1000}}{9.75 \times fs} \right)$ (A-2)

$$\log\eta = \frac{10^7 M}{(T-150)^2} + C$$

Based on $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} = 100\%$
 $M = 0.00835 \text{ SiO}_2 + 0.00601 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.109$
 $C = 0.0415 \text{ SiO}_2 + 0.0192 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.0276 \text{ Fe}_2\text{O}_3$
 $+ 0.016 \text{ CaO} - 3.92$
 fs: severity factor

T_{2000} (°C)	fs
1000	0.9
1100	1.3
1200	2.0
1300	3.1
1400	4.7
1500	7.1
1600	11.4

(III) Total Alkali = $\text{Na}_2\text{O}(\text{as } \%) + 0.6509 \text{ K}_2\text{O}(\text{as } \%)$ (A-3)

참고문헌

- Singer, J.G. ed.: "Combustion Fossil Power Systems" Chap. 3, Combustion Engineering Inc.(1981).
- Sage, W.L. and Mcilroy, J.B.: *J. Eng. Power*, 82, 1 45(1960).
- Watt, J.D. and Fereday, F.: *J. Inst. Fuel*, 99, XLII(338), 99(March 1969).
- Winegartner, E.C. and Rhodes, J.: *J. Eng. Power*, 97, 395(1975).
- Unuma, H., Takeda, S., Tsurue, T., Ito, S. and Sayama, S.: *Fuel*, 65, 1505(1986).
- Lloyd, W.G., Riley, J.T., Risen, M.A., Gillerand, S.R. and Tibbitts, R.L.: *Energy & Fuels*, 4, 360(1990).
- Lloyd, W.G., Riley, J.T., Zhou, S., Risen, M.A. and Tibbitts, R.L.: *Energy & Fuel*, 7, 490(1993).
- Reid, W.T.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, 10, 159(1984).
- Bott, T.R.: "The Assessment of Fouling and Slagging Propensity in Combustion Systems" in "Inorganic Transformations and ash Deposition during Combustion" edited by Benson S.A. et. al., United Engineering Trustees Inc., 499(1992).
- Benson S.A. ed.: "Inorganic Transformations and Ash Deposition during Combustion" United Engineering Trustees, Inc.(1992).
- Benson, S.A., Jones, M.L. and Harb, J.H.: "Ash Formation and Deposition" in "Fundamentals of Coal Combustion: for Clean and Efficient Use" edited by Smoot, L.D., Elsevier Science Publishers, 299(1993).
- Pomeranz, Y. and Meloan, C.E. ed.: "Food Analysis: Theory and Practice" AVI publishing Co., 72(1978).
- Benson, S.A. and Harb, J.A.: *Energy & Fuel*, 7, 74 3(1993).
- Benson, S.A., Hurley, J.R., Zygarlicke, C.J., Steadman, E.N. and Erickson, T.A.: *Energy & Fuel*, 7, 746(1993).
- Srinivasachar, S., Helble, J.J. and Boni, A.A.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, 16, 281(1990).
- Srinivasachar, S., Helble, J.J., Boni, A.A., Shah, N., Huffman, G.P. and Huggins, F.E.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, 16, 293(1990).
- Huggins, F.E., Kosmack, D.A. and Huffman, G.P.: *Fuel*, 60, 577(1981).
- Huffman, G.P., Huggins, F.E., Shah, N. and Shah, A.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, 16, 243(1990).