

산화성 및 환원성분위기에서 석탄회분의 용융성

박 주 식 · 이 시 훈 · 최 상 일 · 양 현 수*

한국에너지기술연구소, *충남대학교 정밀공업화학과
(1996년 8월 23일 접수, 1997년 2월 1일 채택)

Studies of the Fusibility of Coal Ashes in Oxidizing and Reducing Conditions

Chu-Sik Park, Shi-Hun Lee, Sang-Il Choi, and Hyun-Soo Yang*

Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

*Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry, Chungnam National Univ., Taejeon 305-764, Korea

(Received August 23, 1996, Accepted February 1, 1997)

요 약 : 준역청탄, 유연탄, 무연탄 및 국내 무연탄을 포함하는 54종의 석탄회분을 대상으로 화학조성 및 광물분석 그리고 용융 온도를 측정하여 화학조성이 용융온도에 미치는 영향을 고찰하였다. 석탄회의 구성 산화물중 CaO와 MgO, 그리고 Fe₂O₃가 용융 온도를 낮추는 산화물임을 알 수 있었다. Fe₂O₃에 의한 용융온도 감소 효과는 환원성분위기에서 증가되었다. 산-염기도에서 염기 성분의 함량이 증가할수록 용융온도는 감소하였다. 그러나 산-염기도와 용융온도와의 상관관계는 Fe₂O₃/CaO비가 증가함에 따라 낮아졌다. 산화성분위기보다는 환원성분위기에서 용융온도가 낮았으며 이때 분위기 변화에 따른 용융온도차는 Fe₂O₃의 함량보다는 SiO₂/Al₂O₃비와 밀접한 상관성을 보여주었다. 석탄회의 용융온도(연화)를 예측하기 위한 다중회귀분석결과 산화성분위기에서는 Base/Acid, Fe₂O₃/CaO, SiO₂/Al₂O₃, (SiO₂/Al₂O₃) · (Base/Acid) 그리고 환원성분위기에서는 Base/Acid, Fe₂O₃/CaO, SiO₂, TiO₂ 등을 독립변수로 사용함으로써 비교적 상관성이 높은 관계식을 얻을 수 있었다.

Abstract : To study the effects of chemical composition on the fusion temperatures of coal ashes, the chemical composition, mineral matter, and fusion temperature were studied with 54 kinds of coal ash samples including Korean anthracite coals. CaO, MgO and Fe₂O₃ were observed to be major fluxing elements in reducing and oxidizing atmosphere. The fluxing effect of Fe₂O₃ was increased more in reducing atmosphere. In a base/acid ratio, the fusion temperature decreased with increasing amounts of basic components. Nevertheless, the correlation between a fusion temperature and base/acid ratio was not shown well in a higher ratio of Fe₂O₃/CaO. The differences of fusion temperatures between oxidizing and reducing atmosphere showed close relationship with SiO₂/Al₂O₃ ratio rather than with Fe₂O₃ contents. Multiple regression was used to predict the fusion temperature of coal ashes, and it was established that the major predictors in oxidizing atmosphere were Base/Acid, Fe₂O₃/CaO, SiO₂/Al₂O₃, and (SiO₂/Al₂O₃) · (Base/Acid) and Base/Acid, Fe₂O₃/CaO, SiO₂, and TiO₂ were major ones in reducing atmosphere.

1. 서 론

석탄회의 용융은 석탄화력발전소의 water wall 및 super heater나 reheater에서 발생하는 융착현상의 원인이 된다. 이중 water wall에 석탄회분이 융착되는 현상을 슬래깅(slugging)이라 하며 super heater 또는 reheater

에 휘발된 무기물로 인하여 융착되는 현상을 화울링(fouling)이라 한다. 이러한 슬래그의 형성은 열전달효율을 감소시키고 심각한 경우 발전소의 운전 중단을 초래한다. 슬래깅성을 예측하는 방법으로는 비록 유일한 판단 지표는 아니라 할지라도 석탄회의 용융온도가 가장 범용으로 사용되어지고 있다[1]. 석탄회의 용융온도를

예측하기 위한 연구는 석탄 연소분야뿐만 아니라 석탄 회의 용융이 발생하는 석탄 개스화 그리고 비산회(fly ash)의 재활용 분야 등에서 지속되어져 왔다. 이들 많은 연구 결과에서 석탄회의 용융온도를 석탄에 함유되어 있는 무기물의 화학조성에 기초하여 예측하고자 하였다 [2-4]. 석탄내 무기물의 화학조성은 통상적으로 산화물의 형태로 표현되며 석탄회분을 구성하는 주요 원소는 Lewis의 산-염기 정의에 따라 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 는 산성 산화물로 Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O 등은 염기성 산화물로 분류된다. 석탄회의 용융성 예측에 가장 기본적으로 사용되는 산-염기도(Base/Acid ratio)는 Nicholls와 Selvig 등에 [5] 의하여 연화온도(Softening Temperature)를 예측하는 지표로 사용되었는데 염기성산화물의 증가에 따라 용융온도는 낮아진다고 주장하였다. Schaefer는 미국 동부 지역 석탄을 대상으로한 용융온도 측정 실험으로부터 산성산화물인 SiO_2 와 Al_2O_3 중 SiO_2 함량의 상대적 증가에 따라 용융온도가 낮아짐을 밝혀내고 산-염기도와 함께 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비의 영향을 고려한 Schaefer's correlation을 제안하였다 [6]. Bryers와 Taylor는 산화성 및 환원성 분위기하에서 석탄회분중 염기성 산화물이 30wt%~50wt%의 함량이 될 때 용융온도가 가장 낮음을 보고하였다 [3]. Hidero Unuma 등은 석탄회가 단순히 무기산화물의 혼합물이 아닌 광물형태로 존재함에 착안하여 구성 광물에 기초한 화학조성과 용융온도와의 상관성을 보고하였다. Huffman과 Huggins 등은 산화성분위기에서는 K_2O 가 1200°C 이하인 비교적 저온에서 석탄회분의 부분 용융을 주도한다는 것과 분위기에 관계없이 1200°C 이상의 온도에서는 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$, CaO 가 용점강하를 주도하는 산화물임을 주장하였다 [7]. 또한 석탄회의 용융온도가 산화성분위기에서 보다는 환원성분위기에서 일반적으로 낮아지며 그 원인은 석탄회분의 구성원소중 Fe가 산화성분위기에서는 Fe^{3+} 로, 환원성분위기에서는 Fe^{2+} 로 산화물형태를 취하여 용융거동을 달리하기 때문인 것으로 보고되었다 [8, 9].

그러나 석탄회분의 용융온도 예측을 위해 석탄회 화학조성을 근거하여 제안된 많은 지표들과 예측식들이 대상시료에 따라 상관성이 상이하고 특히 국내 석탄회분의 용융성 예측에 적용하기는 어려웠다. 따라서 국내 유일의 부존자원인 무연탄의 효과적인 사용을 위하여 국내무연탄을 포함한 다양한 석탄회분을 대상으로 상관성을 규명할 필요가 있다.

본 연구에서는 국내무연탄 42종과 수입석탄 12종을 대상으로 X선 회절분석과 화학조성을 분석하였고 산화성 및 환원성 분위기하에서 용융온도를 측정하였다. 실

험 결과의 비교 분석으로부터 석탄회분의 화학조성과 용융온도와의 상관관계를 밝히고자 하였으며 용융분위기의 변화시 보다 정확한 용융온도 예측을 위하여 용융온도차 ($\Delta T_{\text{Ox-Re}}$)에 영향을 미치는 인자를 밝히고자 노력하였다.

2. 실험

2.1. 시료탄의 선정

대상탄으로는 삼척탄전, 충남탄전, 문경탄전, 정선탄전, 강릉탄전, 호남탄전으로부터 채취한 국내 무연탄 42종과 수입탄 12종을 선정하였다. 비트리나이트 반사율 측정(Vitrinite reflectance)과 원소분석 결과로부터 수입탄은 각각 준역청탄 2종, 유연탄 4종, 무연탄 6종으로 분류되었고 국내탄은 탄화정도가 높은 무연탄으로 분류되었다.

2.2. 시료회의 제조

석탄의 회화 방법으로는 저온회화(Low temperature ashing)와 고온회화(High temperature ashing)방법이 있다. 화학조성분석과 용융온도측정을 위하여 고온회화법(ASTM D3174)을 사용하여 시료를 공기분위기하에서 750°C를 유지하고 항량이될 때까지 회화하였다. X선 회절분석을 위한 시료는 석탄에 함유된 광물질이 가열과정중에 열분해되어 광물의 변화가 일어나므로 저온회화 방법(산화온도 : 250°C 이하)으로 제조하였다. 저온회화시 반응기압은 2torr, 산소유량 100ml/min, 회화시간은 36시간이었다.

2.3. X선 회절 분석

저온회화된 시료회의 구성광물은 Philips PW1730을 이용하여 분석되었다. 분석기기의 운전조건으로 scanning speed는 2°/min, 2θ 의 범위는 5°~65°, Full scale counter는 400cps(counts per seconds)이었다.

2.4. 화학조성분석

화학조성분석을 위하여 고온회화된 시료 0.1g을 백금도가니에 넣고 LiBO_2 를 사용 공용시킨후 질산으로 용해하여 수용액을 제조하였다. 분석기기로는 Inductively coupled plasma spectrometer(Jobin Yvon 38 plus)를 사용하였으며 석탄회분의 주요 구성 원소인 Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti를 분석하였다.

2.5. 석탄회의 용융온도 측정

석탄회의 용융온도 측정은 ASTM(ASTM D1857) 방

Table 1. Chemical Analyses of Coal Ashes(wt%)

Coal Name	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Rank
HSB2	55.49	30.36	5.48	0.23	0.52	1.04	5.86	0.82	Korean Anthracite
GAB	50.72	30.21	9.09	0.38	1.83	1.21	5.48	0.94	
GAC	54.77	31.63	4.09	0.74	1.92	1.73	3.20	0.93	
DGB1	46.14	39.73	4.54	1.92	0.70	1.39	3.52	1.89	
DGB2	48.65	25.64	16.52	0.77	0.92	1.14	4.51	1.52	
SDB4	44.04	27.98	15.58	2.01	1.00	0.67	5.74	1.31	
DWB2	61.88	27.38	2.10	0.5	0.42	0.90	6.11	0.54	
DWC1	49.73	29.07	13.79	0.5	0.64	0.96	3.76	1.21	
HTB1	37.76	29.30	21.81	0.64	2.62	1.30	4.42	1.92	
HTB2	50.70	38.67	4.55	0.41	0.69	1.09	3.25	0.43	
BMB1	56.43	24.18	11.71	1.53	1.11	0.36	3.59	0.89	
BMB2	57.61	22.63	6.38	4.29	1.26	0.85	5.75	1.02	
DCA1	62.52	23.89	4.45	0.69	1.23	0.40	6.07	0.56	
DCA2	61.01	25.43	3.31	1.31	1.17	0.45	6.35	0.70	
DCA3	64.13	22.50	4.76	1.76	0.11	0.45	5.25	0.84	
DCA4	70.17	16.80	3.15	2.45	0.82	0.29	4.22	1.41	
DCA5	58.15	26.97	3.47	1.72	1.20	0.49	6.69	0.79	
DJB1	65.66	12.31	14.39	1.26	4.45	0.31	0.35	1.11	
DJB2	59.04	25.50	6.88	1.30	1.58	0.69	3.60	1.21	
DJB3	47.36	33.34	5.70	1.71	1.20	0.64	7.29	2.16	
DJB4	60.34	21.15	12.87	1.08	1.18	0.59	2.44	0.22	
ESB2	48.48	28.90	9.99	1.35	2.99	1.60	5.28	1.22	
GRB1	58.93	24.79	10.85	0.46	0.64	0.20	3.39	0.55	
GRB2	65.67	9.05	22.77	0.56	0.49	0.18	0.98	0.15	
HMB	88.65	3.73	6.00	0.2	0.41	0.1	0.56	0.14	
MKA1	55.57	21.56	10.82	4.0	2.99	0.74	3.05	1.14	
MKA2	54.12	29.14	4.41	3.8	1.39	2.27	3.40	1.17	
MKB	47.91	29.66	7.87	4.0	3.23	1.42	4.45	1.14	
MKC	57.95	27.77	4.53	1.34	1.76	1.80	3.41	1.22	
NJB2	64.22	18.27	10.93	1.82	1.21	0.40	2.27	0.70	
SLA	55.76	27.56	5.96	0.42	1.35	0.30	7.50	0.95	
SYB1	60.01	20.42	9.17	2.33	3.52	0.26	3.22	0.94	
SYB2	59.42	26.87	5.22	0.76	1.62	0.31	4.22	1.31	
SYB3	62.97	22.82	5.70	1.14	1.71	0.31	4.03	1.17	
SYB4	60.45	27.13	3.50	1.82	1.60	0.24	4.00	1.08	
WSB	58.95	24.39	8.20	0.32	0.83	0.28	5.89	0.91	
HSB2	44.00	40.36	6.06	1.78	0.33	1.07	5.27	0.99	
HSB3	55.90	29.87	6.24	0.98	0.84	0.60	4.05	1.41	
HSB5	50.07	34.84	5.30	1.22	0.86	0.78	4.99	1.76	
EYC7	63.63	23.20	5.83	1.08	0.76	0.55	3.81	0.99	
EYB8	67.26	21.50	4.99	0.45	0.60	0.58	3.73	0.83	
EYC9	56.53	31.34	3.85	2.34	0.70	0.74	2.87	1.48	
Ulan	74.20	15.78	3.45	1.69	0.50	0.28	0.66	0.80	
Nova	62.53	28.64	1.19	0.25	0.26	0.07	1.88	1.21	
C&A	57.75	23.00	4.10	2.23	0.94	0.41	1.52	1.02	
Palmco	66.90	20.52	4.56	1.49	0.51	0.25	0.72	0.92	
Alaska	49.23	18.13	6.08	12.17	2.28	0.47	1.32	0.82	
Roto	32.58	27.49	21.23	4.11	1.85	0.24	0.87	0.25	
VT	59.57	25.44	5.47	1.95	1.47	0.33	4.74	0.84	
NK	56.07	28.57	5.64	1.59	1.07	1.23	4.08	1.42	
RU	62.82	25.50	4.90	1.53	0.76	0.76	2.00	1.08	
CH	52.61	29.95	6.73	4.49	1.22	1.00	2.10	1.04	
US	62.20	24.02	6.83	1.76	0.81	0.96	2.60	1.57	
SA	50.14	28.23	5.18	8.99	1.57	1.55	1.49	1.40	
Min.	32.58	3.73	1.19	0.23	0.11	0.07	0.35	0.14	
Mean	57.14	25.61	7.56	1.89	1.29	0.73	3.74	1.04	
Max.	88.65	40.36	22.77	12.17	4.45	2.27	7.50	2.16	

법을 사용하였다. ASTM 측정법에서는 석탄회분을 높이 8mm, 밑변 2.7mm의 삼각추로 성형하여 용융온도측정에 사용한다. 용융온도측정결과가 가열에 따른 시료추의 변형형태에 따라 IDT(Initial Deformation Temperature), ST(Softening Temperature), HT(Hemispherical Temperature), FT(Fluid Temperature)로 구분되어 얻어진다. 석탄회의 용융온도 측정시 산화성분위기의 조성을 위하여 압축공기를 사용하였으며 환원성분위기에서는 CO/CO₂ (60:40 vol%)의 혼합가스를 사용하였다. 용융온도 측정 장비로는 LECO AF-600을 사용하였다. 이때 승온속도는 8°C/min이었으며 측정 한계 온도는 1650°C이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 화학조성 및 광물분석 그리고 용융온도 측정 결과

3.1.1. 석탄회의 화학조성 분석 결과

석탄회분의 화학조성분석결과를 산화물형태로 정리하여 Table 1에 나타내었다. 주요 구성 산화물인 SiO₂는 국내무연탄인 HMB와 유연탄인 ULAN탄에서 함량이 각각 88.65wt%와 74.20wt%로 높게 측정되었고 준역청탄으로 분류되는 ALASKA와 ROTO탄에서는 49.23wt%와 32.58wt%의 낮은 조성을 보여주었다. SiO₂보다 석탄회의 용점 상승 효과가 큰 Al₂O₃는 3.73wt%에서 40.36wt%까지 넓은 조성분포를 보여주었다. 염기성 산화물중 비교적 함유량이 많은 Fe₂O₃는 평균조성이 7.56wt%로 나타났지만 GRB2와 ROTO 등의 일부 석탄회분에서는 20wt% 이상의 높은 함량을 보여주었다. 석탄회분의 구성 성분 중 미량 산화물로 알려진 K₂O가 유연탄이나 준역청탄에서는 2wt% 이하로 나타났지만 국내무연탄과 수입무연탄에서는 평균 3.74wt% 이상의 높은 조성을 보여주었다. Fig. 1은 화학조성분석 결과를 삼성분계(Base-Al₂O₃-SiO₂)로 나타낸 것이다. 삼성분계로 도시된 석탄회분의 화학조성에서 염기성 산화물은 4wt%에서 42wt%까지 다양한 분포를 보여주고 있으며 국내석탄회분과 수입석탄회분의 뚜렷한 차이점은 찾아 볼 수 없었다. 그러나 Al₂O₃의 함량비교에서 국내석탄회분이 3wt%에서 41wt%까지의 폭넓은 분포를 보인 반면 수입석탄회분은 20wt%에서 30wt%까지 상대적으로 좁은 범위에 분포되어 있음을 알 수 있었다.

3.1.2. 석탄회의 광물 분석 결과

XRD 분석결과 주요광물종은 일라이트(illite: K₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O), 고령토(kaolinite: Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O),

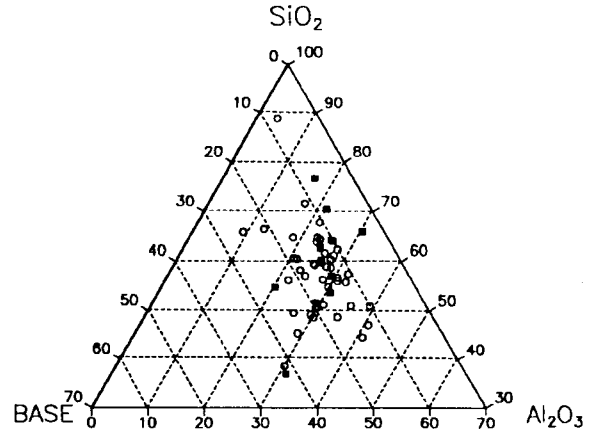


Fig. 1. Pseudo-ternary diagram(Base-Al₂O₃-SiO₂) of coal ash samples ; (Base : Fe₂O₃+CaO+MgO+K₂O+Na₂O, ○ : domestic coal ashes, ■ : imported coal ashes).

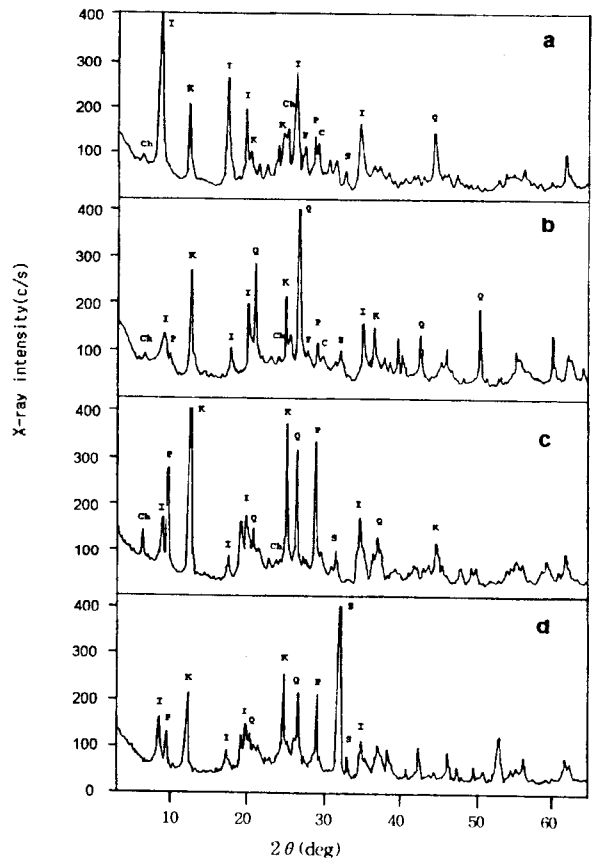


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of low temperature ashes ; (a: DGB1, b: DWB1, c: GAB, d: SDB4, I: illite, K: kaolinite, Ch: chlorinite, P: pyrophyllite, F: feldspar, Q: quartz, S: siderite, C: calcite).

Table 2. Ash Fusion Temperatures(°C)

Coal Name	Oxidizing Condition					Reducing Condition				
	IDT	ST	HT	FT	ΔT	IDT	ST	HT	FT	ΔT
HSB2	<	<	<	<	-	<	<	<	<	-
GAB	<	<	<	<	-	1411	1521	1563	1569	158
GAC	1376	1521	1557	1572	196	1093	1107	1229	1262	169
DGB1	1570	<	<	<	-	<	<	<	<	-
DGB2	1244	1294	1391	1434	190	1232	1283	1377	1445	213
SDB4	1359	1409	1431	1454	95	1132	1191	1314	1373	241
DWB	<	<	<	<	-	<	<	<	<	-
DWC1	1476	1503	1537	1549	73	1382	1434	1531	1591	209
HTB1	1375	1411	1440	1448	73	1210	1278	1366	1428	218
HTB2	<	<	<	<	-	<	<	<	<	-
BMB1	1350	1351	1396	1414	64	1305	1323	1368	1407	102
BMB2	1161	1263	1287	1327	166	1147	1261	1307	1323	176
DCA1	1342	1425	1486	1524	182	1209	1436	1463	1521	312
DCA2	1335	1521	1600	1650	315	1411	1464	1491	1508	97
DCA3	1244	1376	1434	1475	231	1300	1374	1435	1487	187
DCA4	1333	1383	1484	1508	175	1220	1406	1461	1518	298
DCA5	1337	1413	1482	1517	180	1175	1355	1416	1496	321
DJB1	1371	1491	1512	1517	146	1189	1302	1388	1394	205
DJB2	1340	1419	1451	1499	159	1348	1445	1473	1494	146
DJB3	1223	1350	1399	1436	213	1088	1141	1297	1386	298
DJB4	1323	1406	1437	1454	131	1334	1343	1385	1401	67
ESB2	1154	1299	1369	1433	279	1133	1277	1328	1396	263
GRB1	1344	1433	1493	1600	256	1205	1397	1473	1547	342
GRB2	1352	1389	1401	1432	80	1378	1413	1421	1432	54
HMB	<	<	<	<	-	<	<	<	<	-
MKA1	1183	1249	1280	1323	140	1172	1201	1256	1316	144
MKA2	1270	1352	1403	1457	187	1273	1336	1381	1441	168
MKB	1183	1281	1304	1420	237	1246	1269	1284	1310	64
MKC	1334	1407	1460	1486	152	1331	1382	1451	1492	161
NJB2	1216	1322	1387	1388	172	1167	1288	1271	1351	184
SLA	1276	1489	1499	1600	324	1301	1494	1518	1523	222
SYB1	1252	1293	1333	1351	99	1203	1253	1304	1337	134
SYB2	1352	1427	1488	1600	248	1332	1424	1501	1529	197
SYB3	1339	1395	1452	1521	182	1309	1400	1457	1481	172
SYB4	1286	1315	1346	1363	77	1373	1476	1519	1561	188
WSB	1349	1413	1454	1492	143	1266	1374	1433	1497	231
HSB2	1180	1486	1600	<	-	1111	1381	1498	1600	489
HSB3	1318	<	<	<	-	1231	1546	1559	1569	338
HSB5	1228	1600	<	<	-	1084	1176	1569	1600	516
EYC7	1229	1410	1456	1489	260	1189	1396	1428	1468	279
EYB8	1254	1432	1523	1600	346	1164	1397	1482	1538	374
EYC9	1248	1600	<	<	-	1225	1517	1552	1567	342
Ulan	1427	1474	1496	1563	136	1423	1457	1476	1502	79
Nova	<	<	<	<	-	<	<	<	<	-
C&A	1452	1489	1520	1541	89	1373	1474	1498	1523	150
Palmco	1446	1494	1520	1538	92	1414	1478	1499	1516	102
Alaska	1199	1222	1249	1283	84	1154	1197	1217	1243	89
Roto	1395	1424	1430	1437	42	1204	1236	1257	1271	67
VT	1153	1429	1449	1476	323	1116	1235	1413	1446	330
NK	1156	1461	1503	1515	359	1116	1374	1456	1496	380
RU	1279	<	<	<	-	1467	1521	1543	1550	83
CH	1191	1241	1486	1494	303	1147	1417	1442	1460	313
US	1264	1446	1487	1508	244	1129	1386	1447	1516	387
SA	1191	1327	<	<	-	1241	1312	1320	1326	85
Min.	1153	1222	1249	1283	42	1088	1107	1217	1243	54
Mean	1299	1393	1442	1480	182	1241	1346	1403	1445	387
Max.	1476	1521	1600	1650	359	1423	1494	1531	1591	203

Table 3. Correlation Coefficients between Chemical Composition and Fusion Temperature of Coal Ashes

Oxides	Oxidizing condition					Reducing condition				
	IDT	ST	HT	FT	ΔT (FT-IDT)	IDT	ST	HT	FT	ΔT (FT-IDT)
SiO ₂	0.184	0.161	0.114	0.122	0.032	0.322	0.365	0.310	0.292	0.100
Al ₂ O ₃	0.000	0.235	0.316	0.344	0.445	0.063	0.045	0.187	0.226	0.422
Fe ₂ O ₃	-0.063	-0.283	-0.359	-0.400	-0.420	-0.224	-0.375	-0.415	-0.412	-0.265
CaO	-0.424	-0.497	-0.330	-0.362	-0.170	-0.303	-0.378	-0.506	-0.559	-0.245
MgO	-0.307	-0.430	-0.469	-0.474	-0.205	-0.365	-0.503	-0.566	-0.609	-0.288
K ₂ O	-0.161	-0.032	0.032	0.045	0.420	-0.195	-0.077	0.055	0.141	0.397
Na ₂ O	-0.145	-0.017	0.095	0.084	0.212	-0.125	-0.126	-0.110	-0.095	0.095
TiO ₂	-0.237	-0.063	0.032	0.022	0.100	-0.285	-0.221	-0.063	0.000	0.358

석영(quartz : SiO₂), 녹니석(chlorite : 9MgO·3Al₂O₃·5SiO₂·8H₂O) 등이었으며 방해석(CaCO₃), 능철광(FeCO₃), 장석(K₂O·Al₂O₃·6SiO₂), 엽랍석(Al₂O₃·4SiO₂·H₂O) 등도 미량 함유되어 있었다. Fig. 2는 각각 일라이트, 석영, 고령토, 능철광을 주성분으로 하는 4종의 상이한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 삼척탄전과 호남탄전의 대부분의 석탄회분과 수입탄 회분에서 일라이트가 주성분으로 검출되었다. 문경, 정선, 강릉, 충남 탄전에 채취된 석탄회분과 수입탄중 US 석탄회분에서는 석영이 주성분으로 검출되었다. 삼척탄전의 GAB, HTB2 등과 수입탄중 CH탄에서는 고령토가 주성분으로 나타났다. 화학조성분석결과 Fe₂O₃의 함량이 높게 측정된 SDB4와 HTB1의 회분에서는 능철광이 주성분으로 검출되었으며 GAC에서는 녹니석이 주성분으로 검출되었다. 석영이 주성분으로 검출된 석탄회분과 규산알미늄광물이 주성분인 석탄회분을 대상으로 화학조성과 비교 분석한 결과 SiO₂함량 비교에서는 뚜렷한 차이점을 찾기 어려웠다. 그러나 SiO₂/Al₂O₃비의 비교에서 석영을 주성분으로 하는 석탄회분의 SiO₂/Al₂O₃비가 2.5 이상으로 규산알미늄광물이 주성분으로 검출된 석탄회분보다 상대적으로 높은 값을 보여 주었다.

3.1.3. 석탄회의 용융온도 측정 결과

석탄회분의 용융온도 측정 결과 일부 석탄회분에서는 용융온도가 높아 실험에서 설정된 한계온도인 1650°C이하에서 시료추의 변형을 관찰할 수 없었다. 용융온도의 측정결과를 Table 2에 나타내었다. 용융온도가 측정된

석탄회분을 대상으로 산화성분위기하에서 IDT와 FT의 평균온도는 각각 1299°C와 1480°C로 측정되었으며 환원성분위기하에서는 IDT가 1241°C, FT는 1445°C로 측정되었다. Bryers 등이 환원성분위기하에서의 용융온도가 산화성분위기하에서와 비교하여 약 50°C 정도 낮음을 보고하였는데 본 실험에서의 용융온도 결과에서도 평균 산화성분위기하에서 보다는 환원성분위기하에서 IDT는 58°C, ST는 47°C, HT는 39°C, FT는 35°C로 각각 낮게 측정되었다.

3.2. 화학조성과 용융온도의 상관성

석탄회분의 구성 산화물중 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ 등의 산성산화물은 용융온도를 상승시키는 구성분으로 인식되어졌으며 Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O 등의 염기성 산화물은 주요 구성분인 SiO₂, Al₂O₃ 등과 공용염을 형성하여 상대적으로 용융온도를 낮추는 것으로 보고되었다 [2-4]. 석탄회분을 구성하는 각각의 산화물과 용융온도와의 상관관계를 선형회귀(Linear regression)법을 이용하여 분석하여 보았다. 분석결과에서 표현된 상관계수는 양과 음의 값에 관계없이 ±1에 근접할수록 상관성이 높으며 양의 값은 용융온도의 증가, 음의 값은 용융온도의 감소를 나타낸다.

3.2.1. 산화성분위기하에서의 상관관계

Table 3에 나타낸 상관계수의 비교로부터 산화성분위기하에서 석탄회분의 용점을 높이는 산화물은 산성산화물인 SiO₂과 Al₂O₃임을 알 수 있었으며 용융이 진행됨에

따라 Al_2O_3 와의 상관관계가 높아지는 것으로 나타났다. 그러나 산성산화물로 분류되는 산화물 중 TiO_2 는 IDT와의 비교에서는 음의 상관계수로 산출되어 예상밖의 결과를 보여주었으며 상대적으로 높은 온도에서의 용융현상을 보여주는 FT와의 비교에서도 용융온도에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다.

염기성 산화물인 Fe_2O_3 , MgO , CaO 가 용융온도의 강하를 주도하고 있음을 상관계수로부터 알 수 있다. Fe_2O_3 의 영향은 용융이 진행됨에 따라 증가하는 것으로 나타나 저온(IDT_{mean} 1299°C)보다는 고온(FT_{mean} 1480°C)에서 용점강하 효과가 큼을 보여주었다. 또한 MgO 에 의한 용점강하효과도 온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다. 용융온도와의 상관성이 Fe_2O_3 보다는 MgO 가 높은 값을 보여주었지만 석탄회분중에 함유된 Fe_2O_3 의 평균조성이 7.56wt%인데 비교하여 MgO 는 1.29wt%로써 석탄회분의 용융온도에 미치는 영향이 Fe_2O_3 보다 크다고 판단되지는 않는다. 그러나 CaO 는 용융온도중 HT, FT에 비교하여 IDT와 ST에서 높은 상관성을 보여주었다.

염기성 성분중 고온에서의 휘발특성으로 인하여 석탄회의 화울링성(fouling property) 분석에 중요한 인자로 사용되어지는 K_2O 와 Na_2O 가 용융온도에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다. 이들 두 산화물과 용융온도와의 비교에서 상대적으로 낮은 온도인 IDT와 ST에서는 용융온도를 낮추는 성분으로, HT와 FT에서는 용융온도를 증가시키는 성분으로 분석되었다. K_2O , Na_2O 가 보여주는 이러한 결과는 이들 성분이 분위기 온도가 증가함에 따라 휘발하여 고온에서는 용점강하제로서 작용할 수 없었기 때문으로 판단된다.

3.2.2. 환원성분위기하에서의 상관관계

환원성분위기하에서도 석탄회분의 용점을 상승시키는 산화물은 SiO_2 와 Al_2O_3 임을 알 수 있었다. 그러나 SiO_2 의 상관계수는 산화성분위기의 결과와 비교하여 증가하였고 Al_2O_3 의 경우에는 산화성분위기보다 낮아졌다. 따라서 환원성 분위기에서 석탄회의 용융온도를 증가시키는 주요한 산화물은 SiO_2 임을 알 수 있었다.

환원성 분위기에서도 용융온도를 낮추는 산화물은 염기성 산화물로 나타났으며 그 중 Fe_2O_3 , MgO , CaO 가 비교적 높은 상관관계를 갖는 것으로 나타났다. 전반적으로 염기성산화물이 용융온도에 미치는 영향이 산화성분위기하에서 보다는 증가되었음을 회귀분석결과에서 알 수 있었다. Fe_2O_3 는 용융온도가 FT로 진행되면서 상관관계가 증가되었고 산화성분위기하에서 보다는 환원

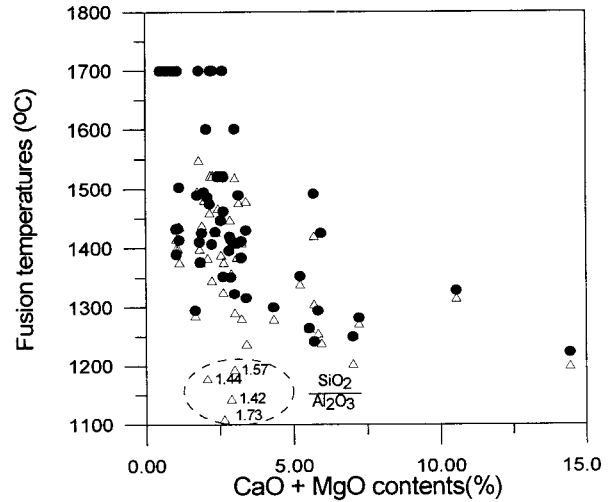


Fig. 3. Comparison of ash fusion temperatures under reducing and oxidizing atmosphere for CaO+MgO contents; (ash fusion temperature: ST, ○: oxidizing, △: reducing).

성 분위기하에서 회분의 용점강하에 기여함이 큼을 보여 준다. 이러한 결과는 환원성분위기하에서는 철산화물이 망목 형성제(network former)로 작용하는 Fe_2O_3 (ferric)에서 망목 수식제(network modifier)인 FeO (ferrous)로 환원되어 용점강하 효과(fluxing effect)가 증가한다는 연구 보고와 일치한다[9].

Fig. 3은 석탄회분의 용융온도와 밀접한 상관관계를 갖는 CaO 와 MgO 의 함량변화에 따른 용융온도변화를 나타낸 그림이다. 그림에서는 산화성 및 환원성분위기하에서 $CaO+MgO$ 의 함량이 증가함에 따라 용융온도가 감소하는 용점강하효과를 보여주고 있다. $CaO+MgO$ 의 함량이 2.5% 내외인 시료들 중에서 산화성분위기에 비교하여 환원성분위기하에서 용융온도가 크게 감소되는 시료를 확인 할 수 있었다. 화학조성과의 비교분석에서 이들 시료에서 보여주는 용융온도의 감소는 SiO_2/Al_2O_3 비와 밀접한 상관성이 있음을 알 수 있었다. 이들 시료의 SiO_2/Al_2O_3 비 분포범위는 1.42~1.73으로서 실험에서 사용된 시료들의 평균 SiO_2/Al_2O_3 비인 2.23보다 낮은 값을 알 수 있다. 따라서 이들 시료에서 보여주는 용융온도의 감소현상은 환원성분위기에서의 용점상승효과가 큰 것으로 밝혀진 SiO_2 의 함량이 Al_2O_3 와 비교하여 상대적으로 적기 때문에 일어난 결과로 생각된다.

3.3. 연화온도와 예측지표의 상관성

석탄 보일러에서 회분의 슬래깅(slugging)성 예측에 용융온도중 연화온도가 가장 많이 사용되어졌고 회분의

화학조성에서 얻어진 많은 지표가 연화온도를 예측하기 위하여 개발되었다. 이들 지표중에 대표적인 것으로 다음과 같은 산-염기도((1)식)를 들 수 있다. 그러나 산-염기도는 단순히 용융온도를 높이는 산화물과 낮추는 산화물을 구분하여 조합한 것임을 알 수 있다. 이 지표에서 용융온도에 미치는 각각의 산화물에 대한 영향을 명확히 구분하고 있지 않음에도 석탄회분의 일차적인 용융성 예측에 보편적으로 사용되어져 왔다. 산-염기도에 근거한 예측지표 중에는 Schaefer's Index((2)식)와 Kovitskii Index((3)식)가 있다. Schaefer 등은 실험식에서 산-염기도를 수용하면서 염기성산화물중에 Fe_2O_3 가 용융온도에 미치는 영향을 기준하여 다른 염기성산화물에 의한 영향을 0.6의 비중으로 평가하였고, 또한 산-염기도에 SiO_2/Al_2O_3 비를 조합함으로써 SiO_2 보다 Al_2O_3 에 의한 용점상승효과를 큰 비중으로 구분하여 나타내었다[6]. Kovitskii 등은 러시아 석탄을 대상으로한 실험에서 염기성 산화물중 K_2O 와 Na_2O 가 용융온도에 미치는 영향이 적다고 판단하여 산-염기도지표에서 이들 산화물을 제외하였다[10]. Unuma 등은 석탄회분의 용융온도는 회분을 구성하는 광물의 종류에 영향을 받는다고 주장하고 화학조성 분석결과를 토대로 주요 구성광물에 대하여 정량화하고 (4)식과 같이 제안하였다.[11].

$$\frac{Base}{Acid} \text{ ratio} = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O} \quad (1)$$

$$Schaefer \text{ index} = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \times \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{FeO + 0.6(CaO + MgO + K_2O + Na_2O)} \quad (2)$$

$$Kovitskii \text{ index} = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO} \quad (3)$$

$$Unuma \text{ index} = \frac{Al_2O_3 - 2.192 CaO - 3.14 MgO}{1.7 SiO_2 - Al_2O_3 - 1.26 MgO} \times 100 \quad (4)$$

그러나 제안된 식들이 한정된 시료(유연탄, 준역청탄)를 대상으로 얻어진 실험결과에서 도출된 것으로 Table 4에 나타낸 바와 같이 본 연구에서 사용된 석탄회분의 용융온도와는 상관성이 낮은 것으로 나타났다. 산화성분위기에서는 Kovitskii지표의 상관성이 비교된 지표중에 가장 높게 나타났으나 상관계수가 -0.534로서 이 지표를 이용한 용융온도의 예측결과는 오차가 클 것으로 생각된다. Kovitskii의 지표가 산-염기도와 비교하여 높은 상관관계를 보여준 것은 석탄회분의 구성산화물과 용융온도와 선형회귀분석에서 보여준 바와 같이 용융온도와 상관성이 적은 K_2O , Na_2O , TiO_2 등의 산화물이 지표에서 제외되었기 때문으로 생각된다. 광물의 조성으로부

Table 4. Correlation Coefficients between Fusion Temperatures(ST) and Indexes

Index Fusion Temperature	Base/Acid ratio	Schaefer Index	Kovitskii Index	Unuma Index
ST in oxidizing condition	-0.480	0.529	-0.534	0.424
ST in reducing condition	-0.566	0.476	-0.583	0.190

터 얻어진 Unuma 지표는 상관성이 가장 낮았고 특히 환원성 분위기하에서는 상관성($R=0.190$)을 찾기 어려웠다.

Fig. 4는 산화성 분위기하에서 산-염기도에 따른 연화온도의 변화를 나타낸 그림이다. 산-염기도가 증가하면서 연화온도가 낮아지는 것을 알 수 있는데 이 값이 0.4~0.7의 범위에 위치할 때 가장 낮은 용융온도를 보인다고 알려졌다[3]. 용융온도곡선에서 산-염기도가 증가함에도 용융온도가 낮아지지 않는 석탄회분군을 확인 할 수 있었다. 이러한 회분시료들은 Fe_2O_3/CaO 비가 5 이상인 것들로서 Fe_2O_3 의 함량이 증가함에도 용점강하 효과가 적은 것은 공융을 일으키는 CaO의 양이 상대적으로

적기 때문에 발생된 결과로 생각된다[1, 5].

현재 용융온도를 예측하기 위하여 사용되어지는 대부분의 지표들은 환원성분위기하에서의 연구결과를 토대로 만들어진 것으로 본 실험 결과에서도 산화성 분위기에서 보다는 환원성 분위기에서 상관성이 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 각 지표에서 고려된 Fe_2O_3 의 용점강하효과가 산화성분위기하에서는 적은 반면 환원성 분위기하에서는 증가되기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 환원성분위기에서 용융온도와 산-염기도와의 관계를 나타낸 것이다. 산화성분위기에서는 Fe_2O_3/CaO 비의 변화시 뚜렷하게 이분화된 용융경향을 보인 반면 환원성분위기에서는 산-염기도의 변화에 따라 용융온도

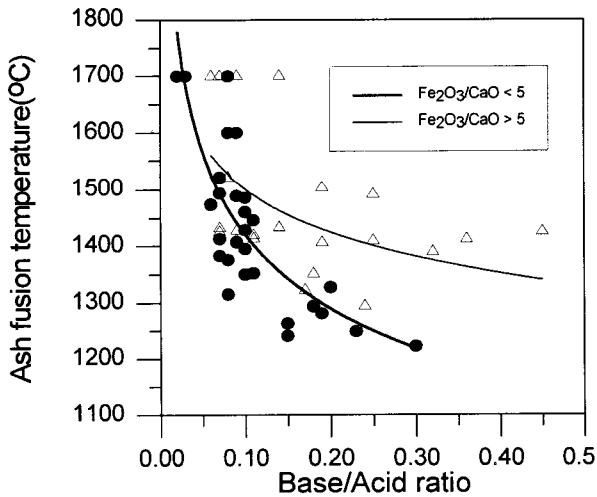


Fig. 4. Ash fusion temperatures for coal ashes plotted against Base/Acid ratio under oxidizing atmosphere; (○: $Fe_2O_3/CaO < 5$, △: $Fe_2O_3/CaO > 5$).

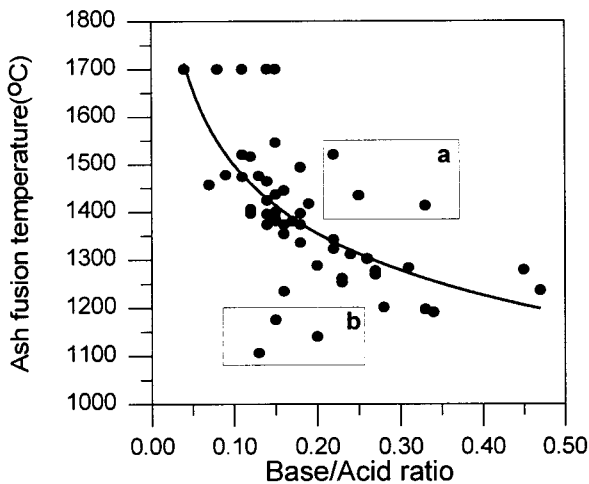


Fig. 5. Ash fusion temperatures for coal ashes plotted against Base/Acid ratio under reducing atmosphere; (a: $Fe_2O_3/CaO > 20$, b: $Fe_2O_3/CaO < 5$).

의 변화가 일정한 상관성을 보여주고 있다. 그러나 환원성 분위기하에서도 도시된 회귀곡선 보다 용융온도의 실측치가 높은 경우에는 Fe_2O_3/CaO 비가 20 이상이었고 용융온도가 낮은 경우에는 Fe_2O_3/CaO 비가 5 이하임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 석탄회의 용융온도와 산염기도의 관계에서 Fe_2O_3/CaO 비의 변화에 따른 선형회귀시 상관계수($|R|$)를 나타낸 그림이다. 산화성분위기에서 Fe_2O_3/CaO 비의 증가에 따라 상관성이 낮아지고 있으며 Fe_2O_3/CaO 비가 5 이상인 경우 상관성이 0.2로 급격히 낮아져 이후 낮

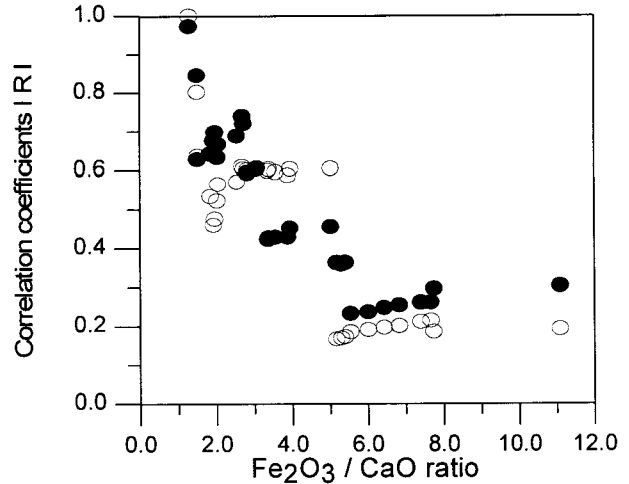


Fig. 6. Variation of correlation coefficients between a Base/Acid ratio and ash fusion temperature with Fe_2O_3/CaO ratio; (○: oxidizing, ●: reducing atmosphere).

은 상관성이 유지됨을 보여준다. 또한 환원성분위기에서도 Fe_2O_3/CaO 비의 증가에 비례하여 상관성이 낮아지며 Fe_2O_3/CaO 비가 5 이상인 경우 낮은 상관성이 유지되었다. 따라서 산-염기도에 의한 용융온도 예측시 보다 정확한 예측을 위하여 Fe_2O_3/CaO 비 5 이하인 경우로 적용 범위를 국한하는 것이 좋을 것임을 알 수 있었다. Fe_2O_3/CaO 비가 5 이하인 시료를 대상으로 한 선형회귀 분석에 의한 상관성 비교에서 산화성분위기에서의 상관계수(R)는 -0.74 이었으며 환원성분위기에서는 -0.72 로 비교적 높은 상관관계를 보여주었다.

3.4. 석탄회분의 용융온도차 $\Delta T(Ox.-Re.)$

석탄회분의 용융온도는 산화성분위기보다는 환원성분위기하에서 약 $50^\circ C$ 낮은 것으로 알려져 있다[4]. 분위기에 따른 석탄회분의 용융온도 변화는 석탄회분을 구성하는 원소중 Fe가 산화성분위기하에서는 Fe_2O_3 산화물로, 환원성분위기에는 Fe로 산화물의 형태를 달리하여 용융특성이 변화된다는 것에 근거하여 Fe의 함량과 상관성이 있는 것으로 알려졌다[9]. 본 연구결과에서도 석탄회분의 용융온도가 일반적으로 산화성분위기보다는 환원성분위기에서 낮게 나타났다. 분위기에 따른 용융온도차를 Fe_2O_3 의 함량과 비교한 Fig. 7에서 Fe_2O_3 의 함량 증가시 용융온도의 차가 증가하고는 있음을 보여준다. 그러나 Fe_2O_3 의 함량이 5wt% 내외인 석탄회분에서는 분위기 변화에 따른 용융온도차의 변화에 있어 일정한 경향을 보여주고 있지 않았다. 따라서 분위기에 따른 석

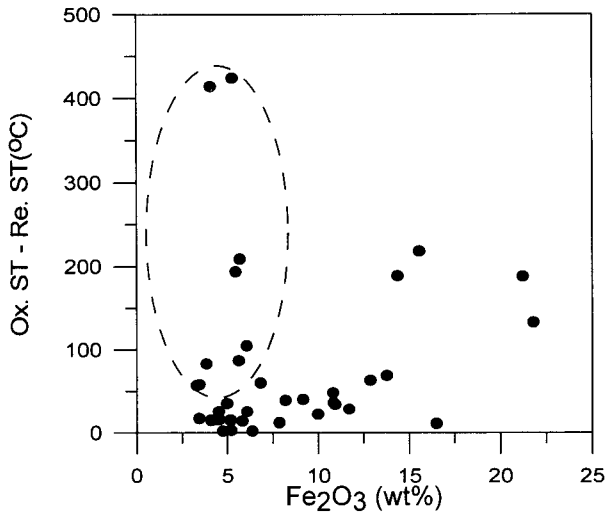


Fig. 7. Correlation between the $\Delta T(\text{Ox.}-\text{Re.})$ and the Fe_2O_3 contents.

탄화분의 용융온도변화는 Fe_2O_3 의 함량에 의해서만 설명되어질 수 없음을 알 수 있었다.

용융분위기 변화시 Fe_2O_3 와 함께 석탄화분의 용융온도에 영향을 미치는 인자를 찾기 위하여 용융온도차와 구성산화물 및 석탄화분의 용융온도 예측에 사용되어진 지표와의 상관관계를 분석하여 보았다. 분석결과로부터 사용된 지표중 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 용융분위기 변화시 석탄화분의 용융온도차와 상관성을 갖는 것을 알 수 있었다. Fig. 8은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비의 변화에 따른 산화성 분위기와 환원성분위기의 온도차를 나타낸 것이다. 그림에서 보여진 바와 같이 분위기에 따른 용융온도차는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 1~2의 범위값을 보일 때 증가하며 동 비의 값이 2 이상으로 증가하는 경우 용융온도차는 감소함을 알 수 있다.

석탄화분에 대한 XRD 분석결과 주성분으로 검출된 고령토와 일라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 산출하면 1.18이며 녹니석은 0.98이므로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비의 산출치가 2 이상인 석탄화분은 규산 알루미늄 광물중 상대적으로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 높은 장석 및 랩석과 규석 등이 높은 비율로 함유되어 있음을 알 수 있다. 따라서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 변화에 따른 상이한 용융온도차는 Fe 산화물에 의한 용점강화효과가 규산알루미늄광물과 규석에 각각 상이하게 작용하기 때문으로 생각할 수 있다. 이러한 Fe 산화물의 상이한 용점강화효과는 $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 삼성분계 상평형도[12]와 SiO_2-FeO 의 이성분계 상평형도[13]로부터 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 시료의 평균 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비(2.23)의 조성범위에서 환원성분위기하에서의 Fe 산화물

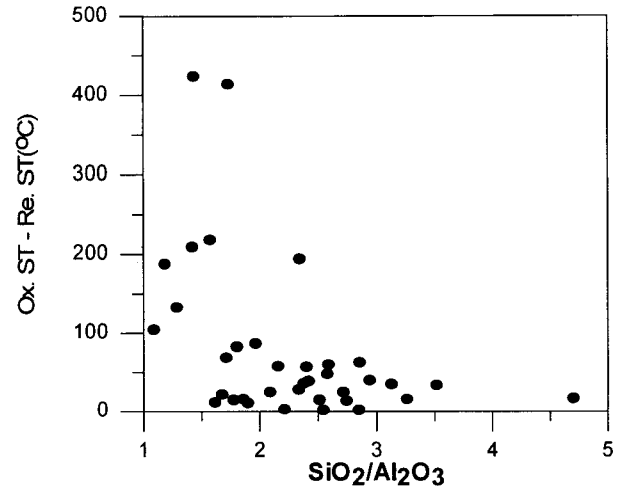


Fig. 8. Correlation between the $\Delta T(\text{Ox.}-\text{Re.})$ and the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

의 형태인 FeO 의 조성이 증가함에 따라 용융온도는 감소하나 상대적으로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 높은 경우에는 FeO 의 조성이 증가하더라도 용융온도에 미치는 영향이 적음을 삼성분계 상평형도에서는 보여주고 있다. 또한 FeO 의 조성이 50wt%까지 증가함에도 FeO 에 의한 용융온도의 감소효과는 없음을 이성분계 상평형도로부터 확인할 수 있었다. 또한 이 등[14, 15]은 석탄화분에 함유되어 있는 Fe가 고온에서의 용융염을 형성할 때 산화성 분위기하에서는 Fe^{3+} Silicate의 형태로, 그리고 환원성분위기하에서는 Fe^{2+} Mullite의 형태를 갖는 것으로 보고하고 있어 Fe^{2+} 로 작용하는 환원성분위기하에서 SiO_2 와 용융염형성이 어려움을 알 수 있다. 따라서 용융분위기변화에 따른 용융온도차의 예측을 위하여 사용되어진 Fe산화물의 조성에 의한 예측방법은 석탄화분의 주요 구성광물이 규산알루미늄광물(일라이트, 고령토)인 경우에는 실측치와의 오차가 적을 것으로 판단되지만 본 연구의 대상시료와 같이 비교적 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 높은 규석, 장석, 랩석 등이 주요 구성광물인 경우에는 Fe 산화물의 함량에 의한 용융온도차의 예측이 부정확함을 알 수 있었다.

3.5. 다중회귀(multiple regression)법에 의한 용융온도 예측

화학조성 및 예측지표와 용융온도와의 상관성 비교에서 석탄회를 구성하는 성분들이 독립적이기 보다는 복합적으로 석탄회의 용융에 작용하고 있음을 알 수 있다. 따라서 용융결과(data) 분석에서 종속변수를 용융온도(ST)로 놓고 석탄회 성분을 독립변수로하는 단일 독립

Table 5. Multiple Regressions on the Ash Softening Temperatures

Multiple regression equations	R ² _{adj} ([R])
(Oxidizing)	
y ₁ =1779.65-1788.64X ₁ +3101.77X ₁ ² +15.14X ₂ -0.33X ₂ ² -804.68X ₄ +526.60X ₄ ² -0.015X ₅ ²	0.618(0.786)
y ₂ =2458.70-5926.95X ₁ +7327.30X ₁ ² +14.30X ₂ -0.35X ₂ ² -400.01X ₃ +42.61X ₃ ² +1049.52X ₄ -307.93X ₄ ²	0.605(0.778)
y ₃ =1911.38-2648.25X ₁ +3874.39X ₁ ² +16.62X ₂ -0.45X ₂ ² -157.62X ₃ +21.98X ₃ ²	0.560(0.748)
(Reducing)	
y ₄ =1488.70-1752.75X ₁ +2174.86X ₁ ² +0.14X ₂ ² +0.47X ₆ +174.73X ₇ -101.01X ₇ ²	0.426(0.653)
y ₅ =1421.30-1542.76X ₁ +1863.57X ₁ ² +0.104X ₂ ² +2.25X ₆	0.363(0.603)
y ₆ =1579.62-1689.93X ₁ +1795.41X ₁ ² +0.12X ₂ ²	0.363(0.602)

y = Softening temperature

$$X_1 = \frac{Base}{Acid}, X_2 = \frac{Fe_2O_3}{CaO}, X_3 = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}, X_4 = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \cdot \frac{Base}{Acid}, X_5 = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \cdot \frac{Fe_2O_3}{CaO}, X_6 = SiO_2, X_7 = TiO_2$$

변수 선형회귀분석으로는 상관성 높은 예측식을 얻기 어렵다. 분석결과에 대한 상관성을 향상시키기 위한 방법으로 다음과 같이 2차 다중회귀분석을 사용하였다.

$$y = c + aX_1 + bX_1^2 + dX_2 + eX_2^2 + fX_3 + gX_3^2 \dots \quad (5)$$

y = Softening temperature

a, b, c, ... = constant

X₁, X₂, X₃... = base/acid, SiO₂/Al₂O₃, Fe₂O₃/CaO...

다중 회귀분석에서는 석탄회를 구성하는 각각의 산화물과 구성 원소간 상호작용을 고려한 변수를 모두 다룬 복잡한 예측식보다는 간편하게 사용되어질 수 있도록 사용되는 변수를 적게한 예측식을 얻고자 하였다. 앞선 상관성 분석에서 상관성이 높게 나타난 산-염기도와 실리카-알루미나비, Fe₂O₃/CaO 등을 주요변수로 정하고 구성분중 주요 산화물 및 예측지표를 단계적으로 대체하여 보정값을 점진적으로 증가시켰다. 다중회귀분석에서 용융온도와 상관성을 같은 일부 독립변수에서는 제곱치를 사용함으로써 상관성을 높일 수 있었다.

Table 5는 다중회귀분석결과 산화성 및 환원성분위기의 연화온도(ST)와 상관성이 높게 나타난 관계식을 나타낸 것이다. 산화성 및 환원성 양 분위기에서 산-염기도와 함께 Fe₂O₃/CaO비를 변수로 사용할 때 상관관계가 증가하였다. 산화성분위기에서는 SiO₂/Al₂O₃비를 독립변수로 사용함으로써 상관성이 증가된 반면 환원성분위기에서는 SiO₂ 조성만을 고려할 때 상관성이 증가하였다. 이러한 결과는 화학조성과 연화온도와의 선형회귀분석결과에서 나타난 바와 같이 산화성분위기에서는 SiO₂와 Al₂O₃에 의하여 연화온도의 상승이 주도되지만 환원성분위기

에서는 Al₂O₃보다는 Fe 산화물과 용융염 형성이 어려운 SiO₂의 함량에 의하여 연화온도의 상승이 주도되기 때문으로 생각된다. 또한 산화성분위기에서는 (SiO₂/Al₂O₃) · (Base/Acid)를 환원성분위기에서는 TiO₂를 변수에 추가함으로써 상관성을 증가시킬 수 있었다.

산화성분위기에서는 연화온도와 비교적 상관성(R²=0.618)이 높은 예측식을 얻을 수 있었지만 환원성분위기에서는 그 보다 상관성(R²=0.426)이 낮은 예측식을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

석탄회분의 용융온도에 대한 정확한 예측과 용융분위기의 변화시 용융특성 변화에 영향을 미치는 인자를 밝히는 것은 석탄회분의 용융으로 발생하는 역기능적인 문제점을 해결하기 위하여 매우 중요하다. 본 연구에서는 수입된 준역청탄, 유연탄, 무연탄 및 국내 무연탄을 포함하는 54종의 다양한 석탄회분을 대상으로 화학조성과 용융온도와의 상관성을 밝히고자 하였다. 이러한 목적으로 시료회분에 대한 원소분석(ICP)과 광물분석(XRD) 그리고 ASTM의 방법에 따른 용융온도를 측정하였다.

실험 결과 석탄회의 용융온도 예측에 사용되어진 기존의 지표들은 상관성이 낮게 측정되었다. 이러한 결과는 Fe₂O₃에 의한 융점강화 효과가 낮게 나타난 본 실험 결과와는 달리 대부분의 지표에서 Fe₂O₃에 의한 공용효과를 비중 있게 다루고 있기 때문으로 생각 된다. 그러나 Fe₂O₃/CaO비가 5 이하의 제한적 범위에서는 산-염기

도와 용융온도와의 관계에서 선형회귀법에 의한 상관계수(IRI)가 산화성 및 환원성분위기에서 각각 0.74와 0.72로 산출되어 비교적 높은 상관성을 보여주었다.

산화 및 환원의 용융분위기변화에 따른 용융온도차 ($\Delta T_{Ox.-Re.}$)는 Fe의 산화물 형태 변화에 기인한다는 기존 연구결과와는 달리 Fe산화물의 함량과는 상관성이 낮게 분석되었다. 용융온도차와 구성산화물과의 상관관계 분석에서 용융온도차는 SiO_2/Al_2O_3 비와 밀접한 상관성을 갖음을 알 수 있었다. SiO_2/Al_2O_3 비가 2 이상으로서 SiO_2 가 상대적으로 높은 조성을 갖을 때 Fe 산화물의 함량변화에 관계없이 용융온도차는 적었으며 SiO_2/Al_2O_3 비가 낮은 경우에 용융온도의 변화폭이 증가함을 알 수 있었다. 따라서 분위기 변화에 따른 용융온도차의 예측에는 Fe 산화물의 조성뿐만 아니라 SiO_2/Al_2O_3 비가 고려되어야 할 것으로 판단되었다.

용융온도의 예측식을 얻기 위하여 석탄회분의 구성산화물을 독립변수로 사용한 다중 회귀분석결과에서 산화성분위기에서는 산-염기도와 함께 Fe_2O_3/CaO , SiO_2/Al_2O_3 , $(SiO_2/Al_2O_3) \cdot (Base/Acid)$ 등이 석탄회의 용융에 영향을 미치는 주요한 인자임을 알 수 있었다. 또한 환원성 분위기에서는 $Base/Acid$, Fe_2O_3/CaO , SiO_2 , TiO_2 등이 주요 변수로 사용됨으로서 비교적 상관성이 높은 관계식을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. G. Singer, "Properties of Coal Ash", Combustion Fossil Power System, chap. 3, Combustion Engineering(1981).
2. W. G. Lloyd, J. T. Riley, S. Zhou, and R. L. Tibbitts, "Ash Fusion Temperatures under Oxidizing Conditions", Energy & Fuels, 7, 490, American Chem. Society(1993).
3. R. W. Bryers and T. E. Taylor, "Examination of the Relationship between Ash Chemistry and Ash Fusion Temperatures in Various Coal Size and Gravity Fractions Using Polynomial Regression Analysis", Journal of Engineering Power, 98, 528-539, ASME(1976).
4. E. C. Winegartner and B. T. Rhodes, "An Empirical Study of the Relation of Chemical Properties to Ash Fusion Temperatures", Journal of Engineering for Power, 365-406(1975).
5. P. Nicholls and W. A. Selvig, "Clinker Formation as Related to the Fusibility of Coal Ash", U. S. Bureau of mines Bulletin 364, U. S. Bureau of mines(1932).
6. R. L. Schaefer, "The Relation between the Chemical Constituents and the Fusibility of Coal Ash", M. S. Thesis., The Ohio State University(1933).
7. F. E. Huggins, G. P. Huffman, and G. R. Dunmyre, "Investigation of the High-temperature Behavior of Coal Ash in Reducing and Oxidizing Atmospheres", Fuel, 60, 585, IPC Business Press(1981).
8. M. A. Elliott, Ed., "Combustion Process Technology", Chemistry of Coal Utilization, 2nd suppl., chap. 20(1981).
9. F. E. Huggins and G. P. Huffman, "Correlation between Ash-Fusion Temperatures and Ternary Equilibrium Phase Diagrams", Fuel, 60, 577, IPC business press(1981).
10. N. V. Kovitskii, N. V. Karagodina, and M. I. Martinorva, "Investigation of the Influence of the Chemical Composition of the Ash of Power Coals in Its Fusibility and Viscosity", Solid fuel chemistry, 9, 59(1975).
11. Hidero Unuma and Sogo Sayama, "Studies of the Fusibility of Coal Ash", Fuel, 65, IPC business press(1986).
12. R. S. Roth, J. R. Dennis, and H. F. McMurdie, "FeO-Al₂O₃-SiO₂ diagrams of Oxide system", Phase diagrams for ceramists, 1, 241(Fig. 696), The American Ceramic Society(1964).
13. R. S. Roth, J. R. Dennis, and H. F. McMurdie, "FeO-SiO₂ diagrams of Oxide system", Phase diagrams for ceramists, 1, 59(Fig. 80), The American Ceramic Society(1964).
14. 이시훈, 박주식, 임영준, 김형택, "석탄회분의 용착형성 연구", 화학공학, 34, 8(1996).
15. 정석우, 김형택, 이시훈, 박주식, "DTF를 이용한 가스화기에서 석탄회분의 Slagging성향에 관한 연구", 에너지공학, 4, 203(1995).