

가스화 조건에서 탄종에 따른 석탄 슬래그 점도 거동

문인식 · 조철범 · 오명숙*

홍익대학교 신소재 · 화공시스템공학부

Viscosity of Coal Slags under Gasification Conditions

Insik Moon, Chulbum Cho and Myongsook Oh*

Department of Materials and Chemical Engineering, Hongik University

요 약

분류층 가스화기에서 슬래그의 점도 변화는 가스화기 운전조건을 결정하는 중요한 요소이다. 본 논문에서는 국내 가스화 대상탄으로 선정된 9개 탄의 슬래그 점도를 가스화 조건에서 측정하였고 점도 변화에 영향을 미치는 슬래그내의 결정체의 크기와 종류를 관찰하였다. 시료는 고등기술원 전식 가스화기에서 배출된 슬래그 시료를 사용하였다. 9개탄 중 Alaska Usibelli, Curragh, Drayton, Adaro, Baiduri탄 슬래그는 결정슬래그의 경향을 보여주었고, Datong탄과 Cypurus탄 슬래그는 유리슬래그이었다. 결정슬래그의 경우 $T_{cv}+50^{\circ}\text{C}$ 를, 유리슬래그의 경우 $T_{100\text{poise}}+50^{\circ}\text{C}$ 를 가스화기의 최저운전온도로 정의하였을 때 Denisovsky 탄이 가장 높은 온도를, Drayton 탄이 가장 낮은 온도를 필요로 하였다. 모든 슬래그가 가스화기 내화물 성분인 Cr_2O_3 를 포함하고 있었고, 1320°C 주위에서 T_{cv} 를 갖는 결정슬래그의 경우(Alaska Usibeli, Curragh, Adaro탄) 냉각중에 형성됨을 나타내는 커다란 anorthite이 주 결정상으로 나타나 anorthite의 형성이 점도의 급격한 상승의 원인이 됨을 확인하였다. 또한 기포를 갖고 있는 Denisovsky탄의 경우 기포가 산화철의 환원에 의해 형성됨을 추정할 수 있었다.

Abstract— In the entrained flow gasifiers, the slag viscosity is an important parameter determining the operation conditions. The slag viscosities of 9 coals, which were selected and tested as possible gasification feedstock in Korea, were measured in a high temperature slag viscometer under gasification conditions. The type and size of crystalline phases that were known to affect the slag viscosity behavior were also determined. The slag samples were obtained from the IEA dry-feed gasifier. The slags of Alaska Usibelli, Curragh, Kideco, Adaro, Denisovsky, Baiduri and Drayton coals showed the behavior of crystalline slags, while those of Datong and Cypurus glassy slags. When a recommended minimum operating temperature was arbitrarily defined as $T_{100\text{poise}}+50^{\circ}\text{C}$ for glassy slags and $T_{cv}+50^{\circ}\text{C}$ for crystalline slags, the Drayton slag required the lowest temperature, while Denisovsky slag required the highest. All the slags contained Cr_2O_3 from the refractory. The crystalline slags with T_{cv} at around 1320°C contained large anorthites as the major crystalline phase that would have caused the rapid increase in viscosity. Denisovsky slag contained many pores which were formed by O_2 from Fe_xO reduction.

1. 서 론

석유의 매장량 감소에 따른 공급의 제한과 가격 상승은 에너지원의 다변화 필요성을 더욱 절실하게 하고 있다. 전 세계적으로 매장량이 풍부하며 지역적으로 편재되어 있지 않은 석탄은 에너지 공급원으로서의 중요한 위치에 있으며, 효율적인 전환기술의 개량이 계속되고 있

다.^[1] 특히, 1990년대 이후 환경문제에 대한 관심이 대두되면서, 석탄 연소 시에 발생하는 공해문제를 해소하고, 기존의 석탄 발전보다 10% 이상의 효율 증대 측면에서 가스화복합발전(IGCC)에 관한 관심이 증가하고 있다.^{[2],[4]} 국내에서도 건설, 가동 목적으로 검토되고 있는 IGCC 발전소의 핵심기술은 석탄 가스화이다. 가스화 복합 발전에서는 $1200\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 의 고온, 20~60기압의 고압

에서 작동되는 분류층 가스화기가 널리 쓰이고 있다. 가스화 반응기에 도입되는 석탄의 유기물질은 산소와의 연소, 수증기와의 반응, CO₂와의 반응을 통하여 99% 이상이(recycle 포함) 합성가스로 전환되는 반면, 회성분의 대부분은 용융 슬래그를 형성하여 가스화기 벽을 타고 흘러 내려 가스화기 하부의 냉각 탱크에서 급랭되어 배출된다. 이 슬래그의 원활한 제거는 가스화 공정운전에 중요한 요소이다. 가스화 장치내의 순간적인 온도 강하, 원료 회성분의 변화, 또는 순간적인 결정체 형성 등에 의해 슬래그가 배출구를 막아 조업중단의 원인이 된다. 따라서 가스화기의 연속적 운전과 슬래그 축적에 의한 조업중단을 예방하기 위하여 가스화기에 도입되는 석탄 회성분의 조성 및 가스화기 온도가 용융 슬래그 유동성의 주요 인자인 점도에 미치는 영향을 가스화기의 조업조건에서 정확히 측정하고 예측할 수 있어야 한다.^{[5][6]}

석탄 슬래그의 점도를 예측하는 여러 경험식이 문헌에 보고 되어있다.^[7] 이중 자주 인용되는 모델식은 Watt-Fereday식^[8]과 Urbain식^[9]이다. 1990년 이후에도 Jung 등,^[10] Hurst 등,^[11] Ji 등^[12]에 의한 새로운 예측법을 제안되었다. 그러나 이들 모델중 어느 한 식도 모든 석탄 슬래그의 점도를 예측하지 못한다. 특히 냉각되면서 낮은 점도를 유지하다가 일정 온도에서 점도가 급격히 증가하는 결정슬래그의 경우 예측도는 더욱 더 떨어진다. 따라서 이들 모델은 석탄의 일차적 선별에는 유용하나 가스화기에서의 시험 운전을 위해서는 실험에 의한 석탄 슬래그 점도 측정이 필요하다.

본 논문에서는 국내 가스화 대상탄으로 검토되고 있

는 9개 탄의 슬래그 유동성을 조사하기 위하여 가스화 조건과 동일한 환원 조건에서 측정된 석탄 슬래그의 점도를 보고한다. 결정체 형성이 슬래그 흐름에 미치는 영향을 알아보기 위해 Scanning Electron Microscope (SEM)과 X-ray Diffraction(XRD)을 이용하여 슬래그 내에 생성된 결정상의 종류와 모양 등을 보고한다.

2. 실 험

2-1. 석탄 및 슬래그 성분

점도측정에 사용된 석탄은 국내 가스화 대상탄으로 선정된 9개의 수입 탄으로 슬래그는 수원의 고등기술원의 건식 가스화 실험에서 배출된 슬래그를 사용하였다. 이 9개의 탄의 원소분석, 공업분석 및 열량 분석은 문헌에 자세히 보고 되었다.^[13] 요약하면 9개 탄은 아역청탄과 역청탄류로 탄소의 함량은 Usibelli 탄의 54.4%에서 Denisovsky 탄의 74.2%로 분포되어 있고, 발열량도 Usibelli 탄의 5303 kcal/kg에서 Denisovsky 탄의 7139 kcal/kg에 이른다. 9개탄 모두 저 유황 탄으로 1.4%의 황을 포함한 Baiduri 탄을 제외한 8개 탄은 1% 미만의 황을 포함하고 있었다. 회분의 함량은 Kideco 탄이 1.7%로 가장 낮았고, Denisovsky 탄이 13.2%로 가장 많은 회분을 포함하고 있었다.

각 슬래그의 성분은 본 연구에서 사용한 명칭과 원산지로 표시하여 Table 1에 나타내었다. Table 1의 성분은 위에 인용된 문헌의^[13] 석탄회(ash) 성분 분석치와 많이 다르다. Drayton탄의 경우 flux를 사용하였기 때문에 CaO

Table 1. Coal slag composition (wt%).

Oxide	U.S.A.		Australia		China	Indonesia			Russia
	Alaska usibelli ^a	Cypurus ^b	Drayton ^a	Curragh ^a	Datong ^c	Kideco ^a	Adaro ^d	Baiduri ^b	Denisovsky ^d
Al ₂ O ₃	24.0	18.4	18.9	22.5	17.60	23.0	23.2	22.1	30.5
SiO ₂	37.4	51.9	59.3	35.9	50.89	38.3	38.4	36.8	49.3
Fe ₂ O ₃	9.8	6.3	9.4	11.0	12.16	8.1	9.9	11.0	9.1
TiO ₂	1.1	0.7	1.0	1.1	0.72	1.0	4.0	0.9	1.0
MnO	0.1	0.2	0.5	0.1	0.00	.01	0.1	0.1	0.2
CaO	23.5	8.5	8.3	25.5	7.87	22.9	22.9	16.8	5.6
MgO	2.1	1.9	0.9	2.0	1.14	2.4	2.1	4.3	1.7
K ₂ O	0.7	0.9	0.9	0.7	1.29	1.1	0.8	0.7	1.7
Na ₂ O	0.2	0.8	0.4	0.2	0.59	0.6	0.3	2.9	0.5
P ₂ O ₅	1.1	0.2	0.5	1.2	0.21	0.5	1.1	0.7	0.4
Cr ₂ O ₃	n.d.	4.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.0	n.d.
ZrO ₂	n.d.	0.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	n.d.
Total	100	94.7	100	100	92.5	100	100	100	100

Note : ^aThis study, determined before viscosity measurements.

^bIAE data, average of multiple measurements (Ref. 13).

^cCoal Ash data (IAE).

^dThis study, determined after viscosity measurements.

n.d. Not determined.

의 함량이 높고 다른 성분이 상대적으로 낮아졌다. 또한 고등기술원 전식 가스화기의 내화물의 침식에 의해 Cr_2O_3 와 ZrO_2 가 슬래그에 포함되어 있다. Cr_2O_3 경우 평균 3~4%가 포함되어 있으나 높게는 10% 이상의 Cr_2O_3 를 포함하고 있는 시료도 있었다. ZrO_2 의 경우 0.4~1.5%가 포함되어 있었다. 석탄회와 슬래그 성분 data가 시료별 편차가 높은 것^[13] 두 데이터 차이의 원인이 될 수 있다.

2-2. 슬래그 점도계

슬래그 점도계로는 주로 중앙회전식 점도장치가 쓰인다.^{[5][10][14][16]} 본 연구실에서도 자체 개발한 중앙회전식 점도장치를 사용하였다. 점도 측정 cell은 Searle식의 coaxial 실린더 형으로 밖의 실린더(cup 혹은 crucible로 불린다)는 고정되어 있고 중심에 위치한 rotor가 회전하면서 발생하는 토크를 측정한다. 토크 측정 장치로 고정도용 Brookfield HB-DVIII 점도계를 사용하였다. 점도는 점도계 모터의 최대 허용 토크 값(57496 dyne-cm)의 %로 측정되는 토크에서 계산된다. 점도 측정 crucible과 rotor는 압축 성형 후 고온 소성된 고밀도 알루미늄으로 제작되었다. 알루미늄은 슬래그에 용해되어 슬래그의 알루미늄 함량을 약 1% 정도 높여 주는 단점이 있으나, 탄소 혹은 몰리브덴(molybdenum) crucible에 비해 안정감이 높아 일회용 용기로 가장 보편적으로 쓰이고 있다. 이 alumina crucible을 상자 형 고온전기(최대온도 1600°C)의 중앙에 설치된 저밀도 알루미늄 지지대 위에 위치시키고 시료를 주입한다. 시료 주입과 점도 측정시 환원 분위기를 만들어 주기 위해서 CO/CO₂를 전기로 밑면의 2개의 가스 주입구를 통하여 주입하였다. 온도는 용기 외부에 밀착시킨 B형 열전대를 이용하여 측정하였다. Cell의 크기와 디자인은 Fig. 1에, 고온 점도계의 개

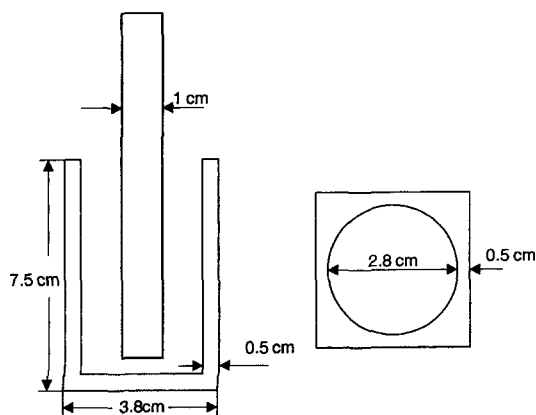
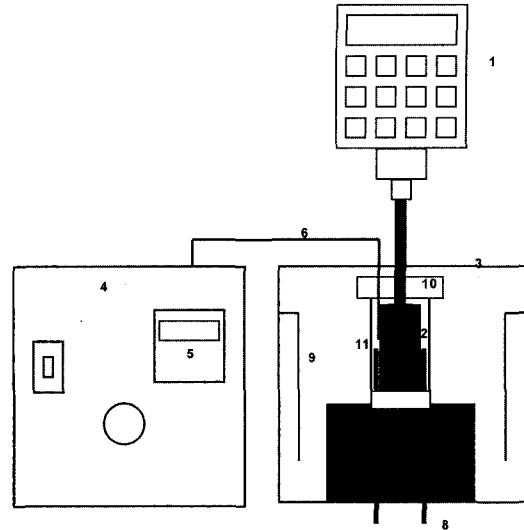


Fig. 1. Viscometer cell design and dimensions.



- 1 : Viscometer (Brookfield HB-DVIII)
- 2 : Alumina cell (Cup & Rotor)
- 3 : Lindberg blue /M furnace
- 4 : Control Box
- 5 : Temperature controller (Eurotherm programmable 4p)
- 6 : B-type thermocouple
- 7 : Alumina support plate
- 8 : Nitrogen gas inlet tube
- 9 : Heating elements
- 10 : Alumina cap
- 11 : Mullite tube

Fig. 2. Schematic of high temperature slag viscometer.

략도는 Fig. 2에 나타내었다. 점도계 설계와 설치 조건의 자세한 설명은 발표된 논문에 설명되었다.^[17]

2-3. 점도 측정 방법

전기로를 900°C까지 7°C/min으로, 900°C부터 1300°C까지 5°C/min으로, 1550°C까지 2°C/min으로 가열시킨다. 1550°C에서 환원가스를 주입하면서 약 2 mm 정도의 크기로 잘게 부순 시료를 충전 한다. 시료는 약 1~2 g 씩 주입된다. 슬래그 멜트 내에 기포가 생기지 않도록 한번 주입한 시료가 모두 용융될 수 있는 충분한 시간을 준 후에 다음 주입을 시행한다. 시료 주입시간은 길게는 약 3시간이 걸린다. 주입이 끝난 시료에 로터를 위치시키고 기포 없이 균일하게 충전 시키기 위해 30 rpm으로 5분 정도 잘 제어준 후에 2°C/min으로 냉각시키면서 30초 단위로 점도를 측정한다. 점도측정이 끝난 후 5°C/min으로 속도를 내려 500°C 이하로 온도를 낮추고, 실험을 종료시킨다. 점도측정은 점도계 보호를 위해 측정한계의 90%까지 측정할 수 있도록 프로그램 하였으며 로터의 회전속도는 시료에 따라 5, 10 rpm을 사용하였다. 10 rpm 조건에서 Brookfield HB-DVIII로 측정 가

능한 최대점도는 5500 poise(1cm 직경의 rotor가 시료에 3.5 cm 잠겼을 경우)이다.

점도측정이 끝나고 형성된 슬래그의 단면을 검사해보면 시료의 주입 속도가 빠를수록 기포가 많이 생기는데 이는 용융된 멜트 내의 기포가 제거되기 전에 다시 시료가 주입되기 때문으로 추정된다. 생성된 기포로 인해 시료의 높이가 높아지고 기포의 크기가 커질수록 rotor에 닿는 시료의 단면적이 틀려지므로 측정되는 점도값에 영향을 준다.

2-4. 점도계 보정

점도계는 Brookfield의 표준용액(585.6 poise at 25°C)을 이용하여 보정하였다. 사용한 cell에서 rotor 밀면에서의 shear stress(τ_{r0})가 옆면의 shear stress (τ_{θ}) 보다 훨씬 작음으로,^[12] τ_{θ} 만이 존재한다고 가정하면, 전체 유체가 안쪽 실린더에 미치는 토크는 충전된 시료의 높이에 비례하게 된다. 시료를 주입할 때 70g의 동일한 양을 주입하여도 시료간의 밀도의 차이, 혹은 같은 시료라도 용융된 시료 안의 공극 정도의 차이로 시료 부피가 변하게 된다. 이 차이를 보정하기 위하여 점도 측정이 끝난 후 알루미늄이나 봉이 실제로 용융 슬래그에 담긴 높이를 구하여 측정된 점도 값을 수정하였다. 즉 rotor의 길이를 L_0 로 가정하고 측정된 토크에서 계산된 점도를 μ 라고 정의하고, 실제 액위 L 을 적용시킨 점도를 μ_0 라고 할 때의 보정식은 다음과 같다.

$$\mu = \mu_0 \frac{L_0}{L} \tag{1}$$

2-5. 점도계 온도보정

점도측정은 측정용기 내에서 이루어지고 온도측정은 측정용기와 보호용기 사이에서 이루어져서 온도 오차가 생길 수 있으므로 오차를 확인하였다. 두 개의 열전대를 사용하여 점도측정 셀 내부와 셀과 보호용기 사이에 위치시키고 점도측정 cycle에 따른 승온과정과 냉각과정에서의 온도 차이를 확인하였다. 실험은 900°C까지는 10°C/min, 1300°C까지는 5v/min, 1550°C까지는 2°C/min으로 승온 시킨 후 1200°C까지 2°C/min으로 냉각시켜서 용기 내부와 용기 외부의 온도 차이를 확인하였는데, Fig. 3에서 보듯이 점도측정 온도구간인 1550~1300°C 구간에서 2~3°C 내의 근소한 오차가 생김을 확인하였다.

또한 열전대의 온도보정을 위해 99.9% 이상의 순도를 갖은 금선을 이용하여 금의 용융점(1064.18°C)을 측정하였다. 측정은 고온 전기로의 온도를 일정하게 고정시킨 후 금선을 thermocouple 옆에 위치시킨 후 육안으로 용융 여부를 확인하였는데, 1063°C에서는 녹지 않았고, 1065°C에서 금선이 동그란 덩어리를 이루면서 용융

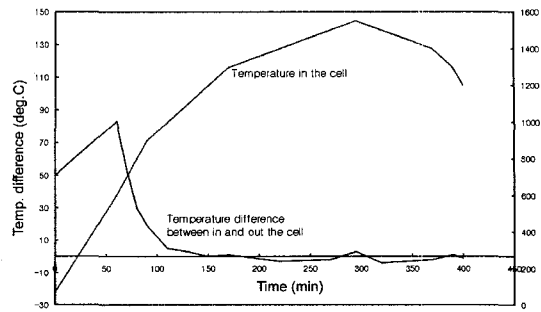


Fig. 3. Temperature difference between inside and outside the cell.

되었다. 이로써 사용된 thermocouple이 1°C 이내의 오차를 갖고 있는 것을 확인하였다.

2-6. 산소분압 측정

비활성 분위기를 형성하기 위해 필요한 sweep 가스의 유량을 계산하기 위하여 질소를 주입하면서 산소의 분압을 측정하였다. 900°C와 1200°C에서 보호관내의 가스를 1000 ml/ 주사기에 포집하고 포집한 가스를 Gas Chromatography(GC)를 이용하여 분석하였다. Fig. 4는 900°C에서 포집한 가스의 분석결과를 보여준다. 사용된 GC에서는 산소 피크가 작아서 감지되지 못하였다. 수동적인 방법으로 두 피크의 무게비를 구하고 산소 피크의 상대적인 면적을 계산하여 900°C, 질소유량 1000 ml/min에서 $P_{O_2}=0.017$ 를 얻었다. 따라서 질소만으로는 실제 가스화 조건인 환원 분위기를 만들어 주지 못함을 알 수 있었고, 환원가스인 CO를 주입하여 전기로 내에 존재하는 산소를 제거해야 됨을 알 수 있었다.

1000 ml/min으로 환원가스를 주입했을 때의 P_{O_2} 를 기준으로 하여 다음의 반응식을 이용하여 CO량을 계산하면 CO를 100 ml/min만 주입하여도 충분히 산소를 제거

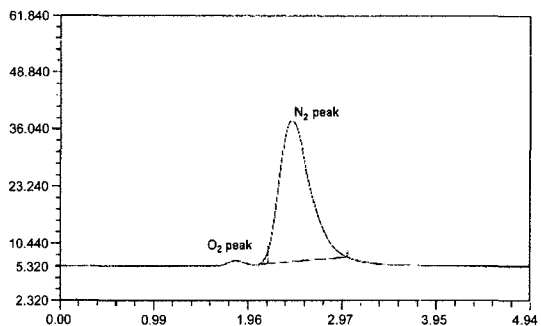


Fig. 4. measurement of P_{O_2} at 900°C by gas chromatography.

할 수 있음을 알 수 있다.



본 논문의 실험에서는 환원조건을 보장하기 위하여 혼합비 20/80인 CO/CO₂ 가스를 1000 ml/min의 속도로 주입하였다.

2-7. 결정체 분석

점도 측정 실험 전의 시료(고등기술원 건식가스화기에서의 슬래그)와 실험이 끝난 후 cell 상부와 하부에서 채취된 시료의 결정체 분석은 SEM(Hitachi Model)와 XRD(기초과학연구소 의뢰)를 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 석탄 슬래그 점도

측정된 9개 탄 슬래그의 온도에 따른 점도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 이중 Kideco, Datong, Cypurus, Denisovsky탄 슬래그는 유리슬래그 거동을 나타내었고, 나머지 5개 탄 슬래그는 결정슬래그 거동을 나타내었다. 각 탄 슬래그의 점도 거동은 다음과 같다.

Alaska Usibelli탄 슬래그는 시료 주입시 특이사항 없이 잘 녹았고, 로터는 10 rpm으로 회전시켰다. Fig. 5(a)에 보여진 것같이 측정된 점도는 1500°C에서 100 poise로 시작하여 1300~1325°C까지 점차 증가하여 300 poise

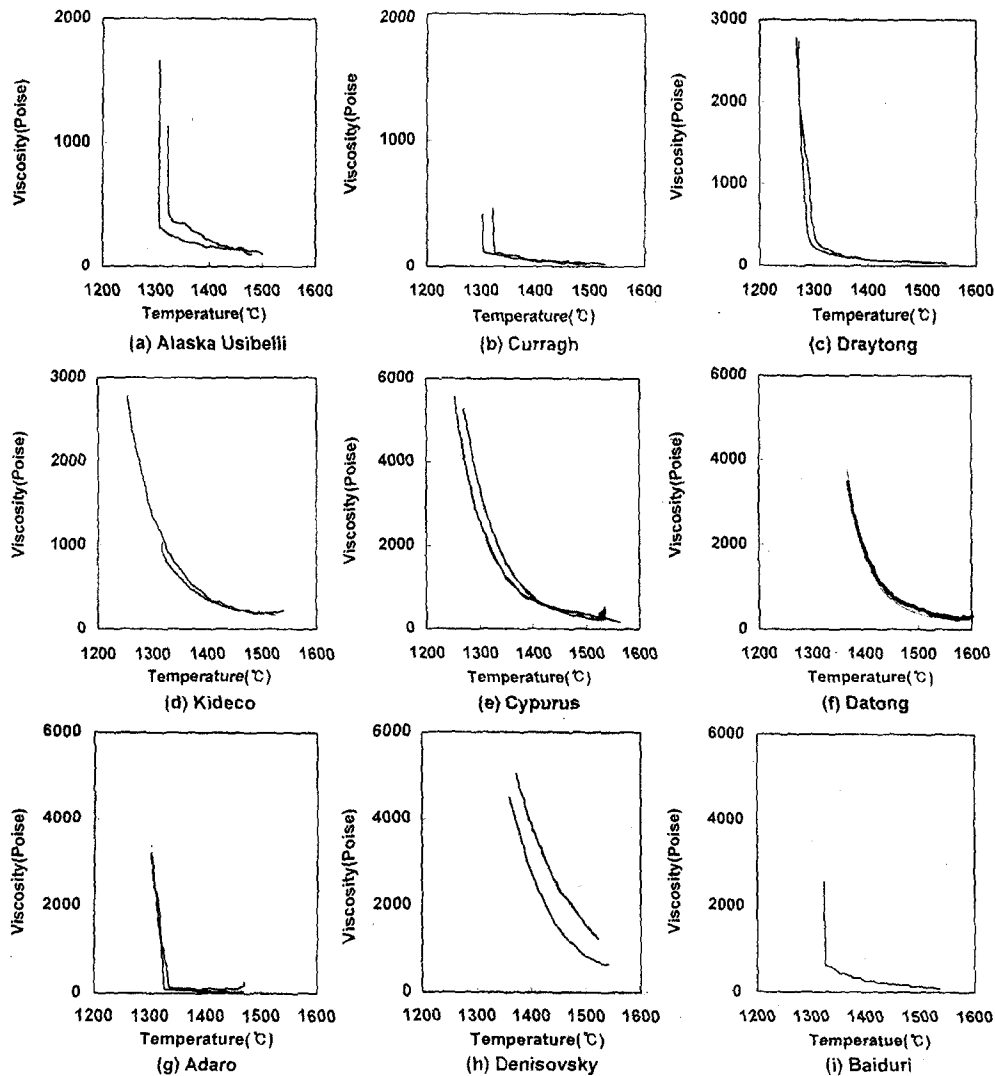


Fig. 5. Viscosities of 9 coal slags as a function of temperature at the cooling rate of 2°C/min.

점도가 된다. 그 후 1분 정도의 시간간격에서 순간적으로 점도가 증가하여 측정한계를 넘어가서 더 이상 점도를 측정할 수 없었다. 두 번의 반복 실험의 $T_{0.1}$ 는 1307°C와 1324°C가 되고 약 17°C의 차이를 보인다.

Curragh탄 슬래그는 시료에 로터가 잠긴 높이가 다른 슬래그에 비해 높은 것으로 보아 밀도가 상대적으로 작았고 측정된 고온 점도도 가장 낮았다. Fig. 5(b)에 보여진 것처럼 1500°C에서 30 poise에서 시작하여 1300°C까지 점차 증가하여 100 poise 정도가 되고 순간적으로 점도가 증가하여 측정범위를 넘어섰다. 점도거동은 Alaska Usibelli탄 슬래그와 유사하였다. 두 번의 반복실험에서 $T_{0.1}$ 는 1304°C와 1326°C로 22°C의 오차를 보였다.

Drayton탄 슬래그는 CaCO_3 의 flux를 포함한 슬래그이다. Fig. 5(c)에서 보듯이 1550°C에 60 poise로 시작하여 1290°C에서 280 poise 정도까지 점차 증가하다가 1290°C 이하의 온도에서 급격한 점도증가를 나타냈고 1260°C 부근에서 3000 poise 정도가 되면서 점도 측정한계를 넘어섰다. 앞의 두 탄과 같이 결정슬래그의 거동을 보여주었으나 $T_{0.1}$ 인 1300°C 부분에서 점도의 증가율이 앞의 두 슬래그보다는 낮아 3000 poise까지 측정이 가능하였다.

Kideco탄 슬래그는 Fig. 5(d)에서 보듯이 1450°C 이상의 고온에서는 200 poise 정도로 일정한 점도를 나타내다가 1400°C 부근의 500 poise까지 점차 증가한다. 그런 후에 세 번 측정된 점도 경향이 일치하지 않았는데, 첫 실험에서는 1400°C 부근에서 순간적으로 점도가 증가하였고, 두 번째 실험에서는 1320°C 부근의 800 poise까지 점진적인 점도증가를 나타내다가 그 후에 순간적인 점도증가를 나타냈고, 세 번째 실험에서는 1255°C, 2780 poise까지 점차적인 점도증가를 보여준다. 실험의 재현성이 낮은 이유는 뒤에서 토의된 바와 같이 슬래그 성분의 비균일성에서 유래한 것으로 보인다.

Cypurus 슬래그도 초기점도 값이 커서 5 rpm으로 측정했고, Fig. 5(e)에서 보듯이 1520°C에서 260 poise로 시작해서 1430°C에서 560 poise까지 점차로 증가하다가 1270°C에서 5280 poise로 빠른 증가를 나타내는 유리 슬래그이었다. 실험이 끝난 후 절단된 시료의 단면은 광택이 있는 유리상을 형성하고 있었다.

Datong탄 슬래그는 1550°C에서 로터를 삽입했을 때, 로터가 회전하는 높은 점도를 보여주었다. 온도를 1660°C까지 올려서 5 rpm으로 점도측정을 시작할 수 있었다. Fig. 5(f)에서 보듯이 1550°C에서 측정된 점도가 260 poise로 측정할 수 없을 만큼의 고점도는 아니어서 이 온도에서 Datong 탄 슬래그는 항복강도가 높은 비뉴턴 유체임을 추정할 수 있다. 또한 시료주입이 끝난 후에 비균일하게 충전된 상태에서 용융되어 더 높은 점도를

나타낼 수도 있다. 측정된 점도는 1600°C에서 200 poise로 시작해서 1450°C, 750 poise까지 점진적으로 증가하다가 1365°C에서 4000 poise까지 빠르게 증가하는 유리 슬래그 형태를 보여주었다. 측정된 점도는 다른 슬래그보다 높았다.

Adaro탄 슬래그의 경우 시료 주입시 끊어서 부풀어 오르는 현상 때문에 시료를 2-3분 간격으로 소량씩 주입해야 했으나 주입된 시료는 잘 녹았다. Fig. 5(g)의 점도 거동은 낮은 점도를 유지하다가 $T_{0.1}$ =1320°C 부근에서 점도가 급격히 증가하는 전형적인 결정 슬래그 거동을 나타냈다. 점도측정 후 전기로에서 측정용기를 제거할 때 용기의 곳곳에 균열이 생겨 있었으며 잘 깨어졌는데 이는 용체가 냉각됨에 따라 결정이 생성될 때 열팽창 계수의 차이가 큰 결정상들이 생성되기 때문이라 생각된다. SEM 분석을 위한 시료 채취 단계에서도 다른 시료들에 비해서 잘 부숩 지는 경향을 나타냈다.

Denisovsky탄 슬래그는 Fig. 5(h)에 나타난 바와 같이 높은 점도를 갖고 있었고 유리 슬래그의 점도 거동을 보여주었다. 2°C/min의 냉각속도에서 점도 측정 후 시료는 많은 구형의 pore를 가지고 있는 것을 볼 수 있었다. 그러나 좀더 높은 냉각속도에서는 점도 측정실험 후 석탄 슬래그가 crucible내에서 부풀어 오르는 현상을 보여 주었다. 즉 10°C/min 냉각 속도에서는 로터가 제거된 후 많은 pore를 생성하면서 로터가 차지하고 있는 공간을 채우고, 슬래그가 알루미늄 crucible 위로 돌출해 올라오는 현상을 보였다. Pore는 구형으로 밀도 낮아 내려갈수록 점점 더 많이 생성되었으며, 크기가 증가하였다. Crucible 윗 쪽으로 돌출해 나온 부분은 약간의 붉은 빛의 코팅이 되었고, 강도가 높았다. 밑의 부분으로 내려갈수록 강도는 약하며 손으로 쉽게 깨어졌다. 이는 다른 가스화 대상탄에서는 관찰되지 않는 현상이다.

Baiduri 탄 슬래그의 경우에 1327°C까지 낮은 점도를 유지하다 1327°C에서 갑자기 점도의 증가를 보이며 결정슬래그의 경향을 보였다[Fig. 5(i)].

3-2. 가스화기 최저 운전 온도

슬래그의 원활한 유동을 위해 슬래그점도에 따른 가스화기 최저운전온도를 임의로 유리슬래그의 경우 $T_{1000\text{poise}}+50^\circ\text{C}$ 로, 결정슬래그의 경우 $T_{0.1}+50^\circ\text{C}$ 로 정의하고 각 탄의 최저운전온도를 비교하면 Table 2와 같다. 가장 높은 온도는 Denisovsky탄으로 1482°C이고 flux를 포함한 상태에서 Drayton탄이 1336°C로 가장 낮았다.

3-3. XRD와 SEM에 의한 결정체 분석

용융 슬래그 내에 결정이 생성되면 측정되는 점도는

Table 2. Recommended minimum gasification temperature for each slag from IAE.

Slags	Slag type	Recommended minimum operation temperature (°C)
Alaska usibelli	C	1364
Curragh	C	1365
Drayton*	C	1348
Kideco	G	1371
Datong	G	1465
Cypurus	G	1475
Adaro	C	1375
Denisovsky	G	1534
Baiduri	C	1376

*Contains flux (CaCO₃), roughly 20% of the coal ash.
 C-Crystalline slag : T_{cv}+50°C.
 G-Glassy slag : T_{1000poise}+50°C.

결정이 생성되기 전과는 다른 거동을 보여주며, 결정의 생성은 점도를 급격히 증가시킨다. 따라서 결정의 종류, 모양과 크기, 배향과 용융 슬래그의 점도와의 관계를 알아야 한다. SEM을 이용하여 점도측정 전·후의 시료에 생성된 결정상의 종류, 모양과 크기 등에 대한 정보를 얻었고, XRD를 이용하여 결정상의 종류를 확인하였다.

Fig. 6은 점도 측정 후 Alaska Usibelli탄 슬래그의 회전부위의 윗부분과 회전부위의 micrograph를 보여준다. 윗부분은[Fig. 6(a)] 점정색의 길쭉한 결정체, 배경부의 크고 작은 각형 결정체(조금 밝은 부분), 무결정인 배경의 유리상으로 나누어져있음을 볼 수 있다. Fig. 6(b)는 점

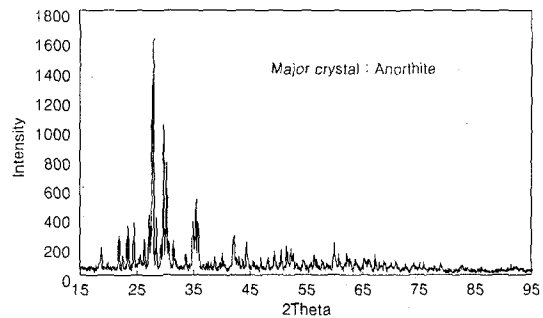
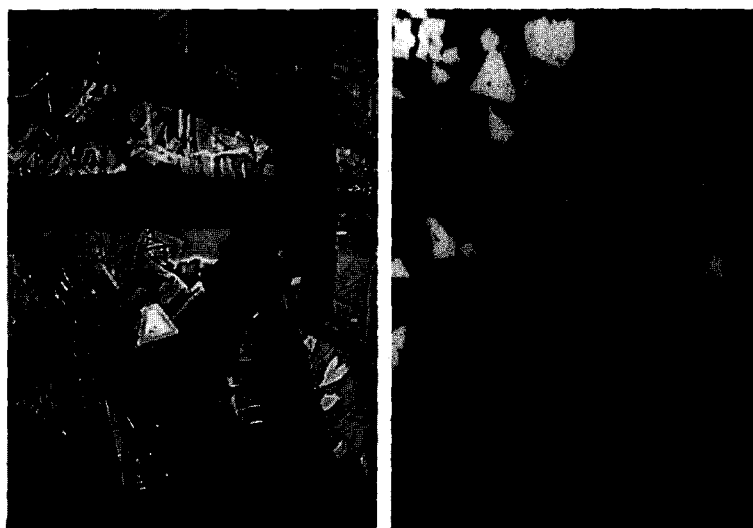


Fig. 7. XRD pattern of Alaska Usibelli slag after viscosity measurement.

도측정 로터 부근, 즉 회전 부위의 시료를 채취한 것으로 Fig. 6(a)와 같이 겹고 길게 자란 결정과 밝게 빛나는 결정들이 뚜렷이 나타나고 배경도 두 상으로 구분됨을 알 수 있다. 이 부분에서는 길게 자란 결정상들이 일정한 방향으로 배향한 것을 볼 수 있는데 이는 결정이 점도측정 중에 생성되어 자란 것으로 보여진다. 즉, 온도를 하강시켜가면서 점도를 측정할 때 시료 내부에서는 결정이 생성되고 낮은 점도에서는 생성된 결정이 로터 회전으로 인해 회전방향으로 배향을 하게 되고 결정은 성장하게 될 것이다. SEM/EDX에 의한 성분분석은 겹고 긴 흑색 결정은 anorthite으로, 밝게 빛나는 부분은 (Cr₂O₃-Al₂O₃-FeO) spinel, 배경의 Ca-Si phase는 pseudowallastonite로 추정된다. 그러나 XRD 분석 결과에서는 주 상인 anorthite만을 확인할 수 있었다(Fig. 7).



(a) Top

(b) Around the rotor

Fig. 6. SEM micrographs of Alaska Usibelli slag after viscosity measurements.



Fig. 8. SEM micrograph of Curragh slag after viscosity measurements.

점도 측정 전 Curragh탄 슬래그 시료는 다른 시료들에 비해 적은 양의 Cr_2O_3 를 포함하고 있었고 무결정의 유리상이었다. SEM 측정을 위한 시료에는 폴리싱에 쓰인 알루미늄이 많이 박혀 있어 전체 matrix가 무르더는 것을 알 수 있었다. 점도측정 후 cell 상부에서 채취한 시료의 결정상은 Fig. 8에 나타냈다. Alaska Usibelli탄

슬래그(Fig. 6)에서 보았던 크고 점계 보이는 anorthite 결정(Ca-Si-Al)이 주된 결정상이고 밝게 보이는 부분의 미세 상들은 Ca-Fe-Si가 결합된 것으로 나타났다. 이 경우에도 XRD 분석으로는 anorthite 만을 확인할 수 있었다.

Alaska Usibelli탄과 Curragh탄 slag은 비슷한 점도거동을 보여주었고 두 slag 모두 커다란 anorthite을 보여 주었는데 anorthite의 형성과 성장, 또한 두 번째 결정상의 석출과 급격한 점도 변화와 관계가 있음을 제시한다.

Drayton탄 슬래그는 Fig. 9(a)에 보여진 바와 같이 많은 구형 기공을 갖고 있는데 기공부근은 주로 Ca로 구성되어 있어 flux인 $CaCO_3$ 가 분해되면서 형성된 기공으로 보인다. $CaCO_3$ 는 약 $650^\circ C$ 에서 분해 되어 CaO 로 슬래그에 남아있게 된다. 또한 시료는 유리상 Matrix에 각형 구조의 spinel과 침상 구조를 볼 수 있는데 이들은 모두 내연제의 Cr 산화물로 판명되었다. 점도 실험 후 시료도[Fig. 9(b)와 (c)] 주로 유리상에 spinel과 침상의 크롬산화물 결정을 포함하고 있었다. 배경 matrix를 고배율($3000\times$)로 확대하였을 때 점계 보이는 결정들이 존재함을 볼 수 있지만 SEM/EDX로는 결정의 성분을 확인할 수 없었으나 XRD는 주 상으로 anorthite을 주어 anorthite의 가능성을 제시하였다.

점도측정 이후 Kideco탄 슬래그 시료는 상분리 현상을 보여주었는데 cell의 윗 부분에는 $CaO-FeO$ 의 상을 보여주며 적은 양의 Cr-oxide를 포함하고 있다. SiO_2 와 Al_2O_3 는 검출되지 않았다. Cell의 아래 부분은 침상의 Cr-

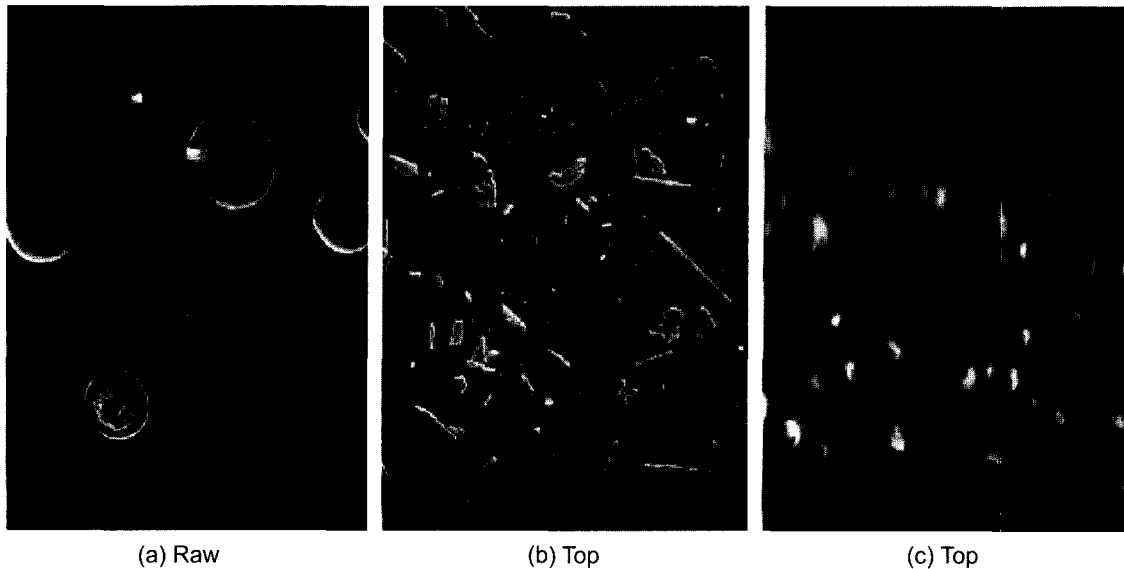


Fig. 9. SEM micrographs of Drayton slag : (a) Raw sample from IAE and (b), (c) Slag after viscosity experiment.

oxide를 보여주었다. XRD 분석은 anorthite와 크롬 spinel 상이 존재함을 나타내었다. 발표된 다른 자료들의 성분 편차도 높아 Table 1의 성분은 이 슬래그의 대표적인 값으로는 보이지 않는다. 또한 상분리 현상이 가스화기에서 일어난다면 점도측정에 쓰이는 시료성분의 변화 폭이 클 수 있다. 따라서 점도측정에 보여진 재현성 문제는 성분의 불균일성에서 유래할 수 있으리라고 추정된다.

Datong탄 슬래그의 경우 많은 양의 Cr_2O_3 가 포함되어 있었다. Fig. 10(a) 결정상들은 모두 spinel과 침상의 크

롬산화물들이었다. 따라서 점도측정 과정에서 $1550^{\circ}C$ 에서 용융되지 않은 성분은 크롬산화물로 추정된다. Fig. 10(b)는 점도 측정 후 cell 상부에서 채취된 샘플의 단면을 보여준다. 크고 작은 기포가 산재해 있고 spinel과 침상을 이룬 결정들이 형성되어 있음을 알 수 있고, 기포 내부에도 밝게 빛나는 결정들이 형성되어 있었다. 기공내부의 미세결정들에는 크롬이 존재하지 않고 SiO_2 (64 wt%)와 CaO , Al_2O_3 , FeO 가 주성분을 이루고 있었다. 시료 밑 부분에는 크고 작은 둥근 모양의 결정상들과 상

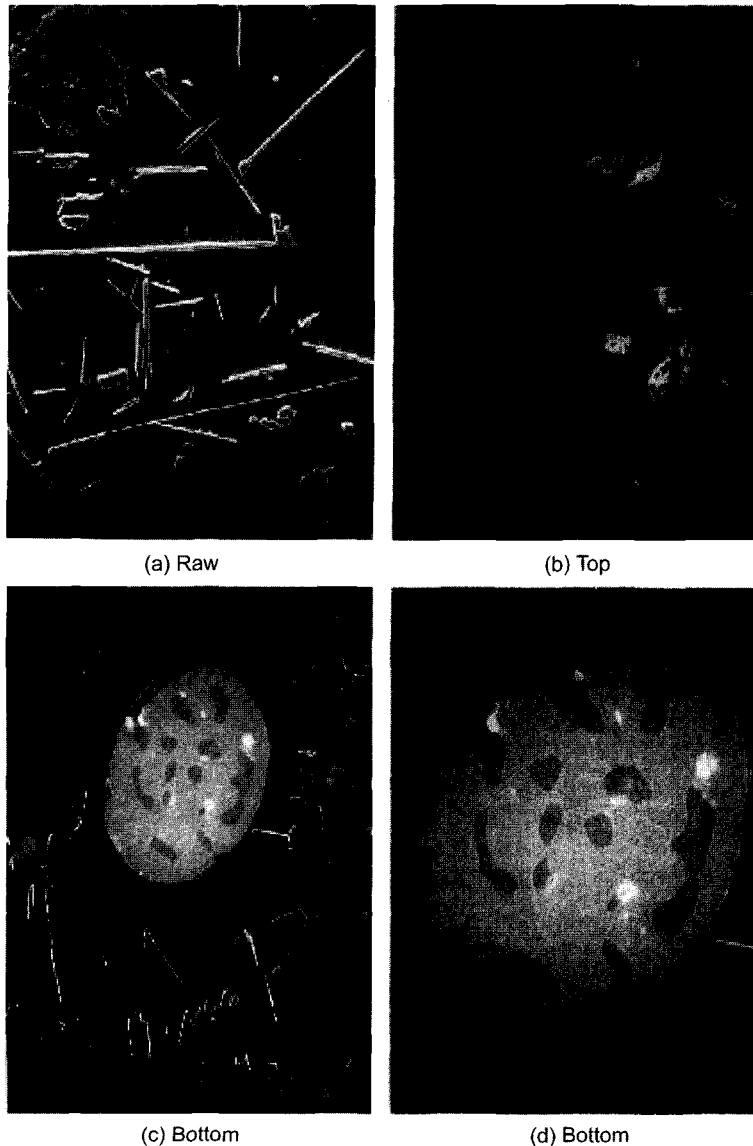


Fig. 10. SEM micrographs of Datong slag : (a) Raw sample from IAE and (c)-(e) Slag after viscosity measurements.

부와 유사하지만 spinel보다는 침상형의 결정들이 산재함을 볼 수 있었다. 침상형은 Cr_2O_3 이 다량 함유된 결정이고, 타원형 구조는 Fig. 10(c)와 (d)에 확대하여 나타났다. 좀더 진한 색으로 보이는 부분이 결정의 표면과 내부에 존재하는데 이는 Fe와 S의 화합물이고 밝은 부분은 금속 철로 확인되었다. Fe와 FeS는 silicate 상에 용해되지 않는다. 밝은 광택이 나는 FeS는 육안으로도 식별이 가능하였다.

Cypurus탄 슬래그는 점도 측정 전, 후 모두 특별한 결정구조를 갖지 않는 유리상을 이루고 있었다. Fig. 11에 보여진 점도 측정 후 Adaro탄 슬래그의 결정상은 Alaska Usibell탄과 비슷하게 주로 검정색 긴 막대형인 anorthite로 형성이 되어 있었으며, 흰색의 밝은 부분은 가스화조업시 녹은 Cr-Fe의 산화물이다. XRD 분석 결과 주상이 anorthite임을 확인하였다. 유리상의 Denisovsky탄의 슬래그에서도 내화물에서 유래된 유리상 matrix에 Al-Cr-oxide의 결정상들이 주로 관찰되었고 윗부분에서 붉은 색

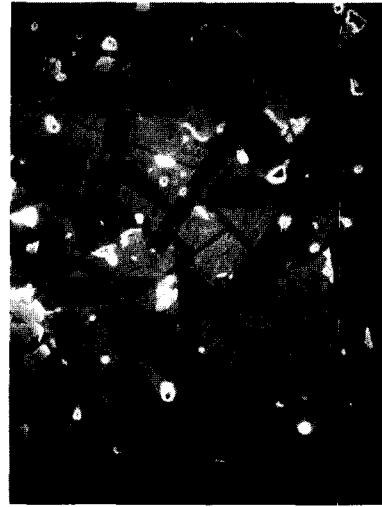


Fig. 11. SEM micrographs of Adaro slag after viscosity measurements.

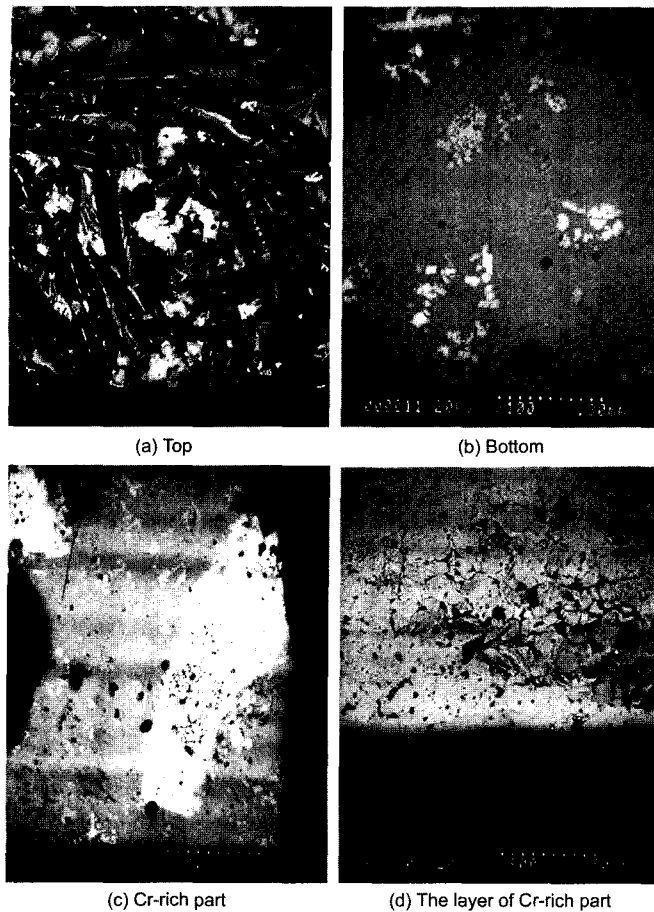


Fig. 12. SEM micrographs of Baiduri slag after viscosity measurements.

으로 코팅된 현상을 보였다. 슬래그 내부에서는 작은 크기의 기포가 형성되어 있었으며 각각의 기포 안에서 금속철이 발견되어, 기포는 철산화물(Fe_xO)이 환원되면서 생성된 O_2 에 의해 형성된 것으로 보인다.

Baiduri 슬래그의 경우 점도 측정 실험이 끝난 후 slag 가 두 부분으로 뚜렷이 나뉘어 있음이 관찰되었다. Fig. 12(a)는 시료의 윗부분의 SEM micrograph를 보여주는데 Si-Ca-Fe의 산화물로 형성이 된 background와 Fe를 제외한 Si-Ca의 산화물로 된 결정으로 구성되어 있었다. Fig. 12(b)의 유리상으로 보이는 밑부분에서는 Al-Si-Ca-Fe 산화물의 유리상 matrix과 밝게 보이는 Al-Cr-Fe의 산화물들이 관찰되었다. 특히 밑의 한 부분에서 밝게 보이는 Cr-oxide들이 뭉쳐있는 것이 관찰되었다[Fig. 12(c)]. Fig. 12(d)는 Cr-oxide들이 뭉쳐있는 곳의 경계면을 찍은 것으로 윗부분의 흰 부분은 Cr-oxide들이고 경계면에서는 Fe를 많이 포함한 Fe-Cr-oxide이다. 이렇게 슬래그에 Cr-oxide가 덩어리로 슬래그에 박혀있는 것으로 보아 내화물의 슬래그에 의한 부식이 심각할 수 있음을 나타낸다.

4. 결 론

본 논문에서는 실험을 통해 가스화 공정평가, 가스화 대상 탄종 선택, 또한 최적공정조건 결정에 필요한 슬래그 점도 자료를 확보하였다. 본 연구실에서 제작된 중앙회전식 고온 슬래그 점도계를 이용하여 국내에서 IGCC 대상탄으로 검토되고 있는 9개 탄의 슬래그 점도를 가스화 조건에서 측정하였다. 9개탄 중 Alaska Usibelli, Caragh, Drayton, Adaro, Baiduri탄 슬래그는 결정슬래그의 경향을 보여주었고, Datong탄과 Cyprus탄 슬래그는 유리슬래그이었다. 결정슬래그의 경우 $T_v+50^\circ C$ 를, 유리슬래그의 경우 $T_{1000poise}+50^\circ C$ 를 가스화기의 최저운전온도로 정의하였을 때 Denisovsky 탄이 가장 높은 온도를 요구하였고 Drayton 탄이 가장 낮은 온도를 필요로 하였다. 점도 변화에 영향을 미치는 슬래그내의 결정체의 크기와 종류를 관찰하였다. 모든 슬래그가 가스화기 내 화물 성분인 Cr_2O_3 를 포함하고 있었고, $1320^\circ C$ 주위에서 T_v 를 갖는 결정슬래그의 경우(Alaska Usibelli, Curragh, Adaro탄) 냉각중에 형성됨을 나타내는 커다란 anorthite이 주 결정상으로 측정되어 anorthite의 형성이 점도 증가의 중요한 요인임을 확인 할 수 있었다. 또한 기포를 갖고 있는 Denisovsky탄의 경우 기포가 산화철의 환원에 의해 형성됨을 추정할 수 있었다.

참고문헌

1. 김상돈: "석탄에너지 변환기술", 197-256 (1986).

2. 윤용승, 정석우, 김원배: "건식 가스화기 시료의 선정 인자 및 변화에 따른 가스화 특성과 주요 운전상 문제점", 에너지공학, 10(2), 90-104 (2001).

3. 박명호, 김종진, 김용희, 김철: "최소 공정연계를 가지는 석탄가스화 복합발전 시스템의 개념설계", 에너지공학, 9(1), 10-18 (2000).

4. 박태준, 김재호, 손성근, 이재구, 홍재창, 김용구, 최영찬: "1 t/d급 습식 분류상 석탄가스화기에서의 석탄 가스화 특성연구", 에너지공학, 8(4), 553-559 (1999).

5. Oh, M.S., E.F. DePaz, D.D. Brooker, J.I. Brady and T.R. Decker: "Effect of Crystalline Phase Formation on Coal Slag Viscosity", Fuel Proc. Tech., 44, 191-199 (1995).

6. Groen, J.C., Brooker, D.D., Welch, P.J. and Oh, M.S.: "Gasification slag rheology and crystallization in titanium-rich, iron-calcium-aluminosilicate glasses", Fuel Processing Technology, 56, 103-127 (1998).

7. 오명숙: "결정체 형성이 합성슬래그 점도에 미치는 영향", 홍익대학교 과학기술연구논문집, 5 (1994).

8. Watt, J.D. and Fereday, F.: "The Flow Properties of Slags Formed from The Ashes of British Coals", Part 1. J. Inst. Fuel., 42, 99-103 (1969).

9. Urbain, G., Cambier, F., Deletter, M. and Anseau, M.R.: "Viscosity of Silicate Melts", Trans. T. Br. Ceram. Soc., 80, 139-141.

10. B. Jung, and H.H. Schobert: Energy Fuel, 6, 387 (1992).

11. H.J. Hurst, F. Novak and J.H. Patterson: "Viscosity Measurements and Empirical Predictions for some Model Gasifier Slags", Fuel, 78, 439-444 (1999).

12. F.-Z. Ji, D. Sichen, and S. Seetharaman: "Viscosities of Multicomponent Silicate Melts at High Temperatures", Int. J. Thermophysics, 20(1), 309-323 (1999).

13. 산업자원부 보고서 1996 N-CO2-P-05, 석탄가스화 복합발전 기반기술 개발, 최종보고서, 192-226 (2000).

14. D.H.H. Quon, S.S.B. Wang, T.T. Chen: Fuel, 63, 939 (1985).

15. S.K. Gupta: "Viscosity of $PbO-SiO_2$ Melts", Metallurgical and Materials Transactions B, Vol 26B, 281-7 (1995).

16. L. Elliott, S.M. Wang, T. Wall, F. Novak, J. Lucas, H. Hurst, J. Patterson and J. Happ: "Dilution of Lime into Synthetic Coal Ash Slag", Fuel Proc. Tech., 56, 45-53 (1998).

17. 오명숙, 조동현, 문인식, 황수연: "High Temperature Slag Viscometry", J. Ind. Eng. Chem., 7(1), pp. 30-37 (2001).