

석탄회분의 융착형성 연구

이시훈* · 박주식 · 임영준 · 김형택*

한국에너지기술연구소
*아주대학교 에너지학과
(1995년 1월 24일 접수, 1995년 7월 24일 채택)

A Study on the Deposit Formation of Coal Ash

Si-Hyun Lee[†], Chu-Sik Park, Yeoung-Jun Yim and Hyeong-Taek Kim*

Korea Institute of Energy Research

*Dept. of Energy, Ajou University

(Received 24 January 1995; accepted 24 July 1995)

요 약

본 연구에서는 DTF를 이용하여 준역청탄인 Alaska탄의 회분과 deposit을 제조하고 조성을 분석하여 각각의 조성이 용융성에 미치는 영향을 고찰하였으며 ASTM 회분의 결과와 비교하였다. ASTM 회분은 alumina, silica, mullite, Ca-compound 등이 결정성으로 존재하는 반면 DTF 회분은 표면에 K, Fe, Ca 등이 농축된 구형의 drop이 만들어지는 것을 알 수 있었다. 또한 DTF 회분에는 mullite만이 결정성으로 존재하였다. Deposit은 용융후 고형화된 glass phase로 만들어 졌는데 Fe는 Fe^{3+} silicate로 전이되고 deposit하부에 Si가 농축되는 것으로부터 석탄 내의 무기물 조성 중에 용융을 지배하는 것은 Si인 것을 알 수 있었다. Alaska탄은 ASTM 회분분석결과로부터는 용융성이 강하게 예측되었으나 DTF에서 형성된 deposit 분석결과 표면에 부착강도를 낮게 하는 Ca가 농축되어 열전달면에서의 제거는 용이한 것으로 판단되었다.

Abstract—Ash and deposits were made using Alaska sub-bituminous coal in a drop tube furnace(DTF) and the effects of their compositions on fusion were compared with those of the ashes prepared from the ASTM ashing procedure. It has been found that the ASTM ash includes alumina, silica, mullite, and Ca compounds as crystalline phases, whereas the DTF ash includes spherical drops with K, Fe, and Ca condensed on the surface. In a DTF ash, only mullite existed as crystalline phase. The deposits existed as glass phases which were formed by solidification from melts, and Fe was transformed to Fe^{3+} silicate and Si was concentrated on the lower part of the deposit. This fact indicates that, among various inorganic elements in coal, Si controls the fusion. Although it was initially predicted that Alaska coal ash have strong slagging propensity based on the results of ASTM ash characterization, the results of analysis of the DTF deposits shows that the deposits can be easily removed from the heat transfer area because it is enriched with Ca which reduces the strength of its adhesion to the solid surface.

Key words: Coal Ash, Ash Deposit, Drop Tube Furnace, Slagging

1. 서 론

석탄은 다양한 유기물과 무기물 그리고 광물로 구성되어 있는 복잡한 물질이다. 본 고에서는 이들 무기물과 광물을 모두 무기물로 명명하기로 한다. 석탄에서 무기물이 차지하는 비율은 상대적으로 작지만 연소 및 가스화 공정 등에 미치는 영향은 매우 커서 보일러의 설계나, 기존 보일러에 사용하기 위한 석탄을 선정하고 혼합하는데 가장 중요한 기준이 되고 있다.

석탄 연소과정에서 무기물들이 야기시키는 문제는 크게 두 가지가 있다. 열전달면에 융착되어 열전달을 막고 설비효율을 감소시킨다는 것과 비산재를 형성하여 대기로 배출되는 문제이다. 석탄 회분은 보일러의 효율 및 환경문제를 지배하는 인자가 되고 있는 것이다.

지금까지 석탄 내의 무기물로부터 야기되는 문제를 예측하기 위해

사용되어온 방법은 회분을 ASTM 방법(750℃)으로 제조하여 화학적 조성을 분석하고 용융온도를 측정하여 이로부터 계산된 slag-ging/fouling index 등을 비교하는 방법이었다[1, 2]. 이러한 index들은 지금까지 석탄회분의 bulk property를 비교하는 지수로써 이용되어 왔고 석탄 회분의 용융성을 크게 구별짓는 역할을 하여 왔다. 그러나 실제로 보일러에서 형성되는 융착 slag 및 비산재는 서로 다른 조성 및 크기의 입자들로 구성되어 있기 때문에 각 입자가 서로 다른 slag-ging/fouling 성향을 보이고 있다. 따라서 ASTM 회분으로부터 예측한 slag-ging/fouling과는 다른 경향을 보이는 경우가 자주 있는 것으로 알려지고 있다[3].

석탄 내의 무기물들이 열전달면에 융착되고 배출되기까지 무기물들은 다양한 물리·화학적 전이과정을 겪는다. 이러한 무기물들의 전이과정을 이해하기 위해서 지금까지 많은 연구가 수행되었으며

이 중에서도 특히 회분의 용융성을 낮추는 Na, Ca, Fe 등의 거동에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. Na의 경우에는 보일러 운전온도에서 휘발되어 보일러의 부식에 영향을 미치며 보일러의 수관벽에 용착의 초기 layer를 형성하는 주 요인이 되는 물질이다[4]. 또한 Ca는 slag의 drop을 만들어 초기 layer를 형성하거나 quartz 내의 용융된 Si와 결합하여 Ca-aluminosilicate를 형성하여 비산재의 주 조성이 되는 물질이다[5, 6]. 그리고 Fe는 석탄 내에 주로 pyrite (FeS_2)로 존재하는데 연소과정에서 다른 물질들과 공융염을 형성하거나 iron oxysulfide를 형성하여 입자들을 응집시키는 역할을 하기도 하는 등[7] 석탄 내의 알칼리 물질들이 용착을 지배하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 전이과정은 원탄 내의 무기물의 조성 및 입자크기에 의해 지배되며 또한 연소조건 즉, 분위기 및 온도 등에 의해 전이경로가 바뀌게 된다[3]. 무기물로부터 야기되는 문제들을 해결하기 위한 많은 연구결과들이 발표되고 있는데 연소조건에 따라 형성되는 deposit과 비산재를 분석하여 deposit의 성장속도가 가장 낮고 또한 집진설비에서 가장 collectability가 좋은 비산재를 형성하는 연소조건을 찾는 것이 회분관련 연구들의 최종 목적이다[8]. 이러한 과정을, 조성이 매우 복잡한 모든 등급의 석탄에 적용하기 위해서는 석탄 조성에 따른 회분형성 특성이 또한 연구되어야 하고 이를 modelling하고 model을 검증하기 위해서는 bench-, pilot-, commercial scale의 실험결과들이 뒤따라 주어야 한다[9].

최적연소조건을 찾는다는거나 배기가스 저감을 위하여 혼합탄을 사용하는 경우에 이들로부터 야기될 수 있는 문제들을 신속하고 정확하게 판단하기 위하여 많은 실험장치들이 개발되어 이용되고 있다. 이 중에서 DTF(Drop Tube Furnace, 또는 entrained flow reactor, laminar flow reactor)는 실제 보일러에서의 가열속도(10^4 °K/sec)와 온도를 모사할 수 있어 연료특성평가에 효과적으로 이용되고 있으며 deposition probe를 이용하여 용착회분의 초기상태에서부터 최종단계까지를 추적할 수 있고 실험방법이 간단하여 많은 실험결과를 짧은 시간 동안에 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다[10-12].

본 연구도 회분의 용착거동을 추적하기 위한 목적의 일환으로 국내에 수입되고 있는 탄 중에서 Alaska 준역청탄을 선정하여, DTF를 이용하여 회분과 deposit을 제조하고 이를 분석하여 ASTM 회분과의 차이점을 비교하는 것을 목적으로 한다. 이러한 연구와 함께 각 조성의 전이과정에 대한 정량적 연구결과들이 축적되게 되면 국내에 수입되는 탄회분의 용착정도를 정확하게 비교할 수 있을 뿐만 아니라 나아가서는 다른 탄들의 회분에 대해서 용착을 예측할 수 있는 모델을 개발할 수 있게 될 것이다.

2. 실험

우리 나라에 수입되고 있는 탄 중에서 기존에 사용되고 있던 ASTM 회분에 대한 화학분석결과 상대적으로 용융성이 큰 것으로 알려져 있는 Alaska 준역청탄을 대상으로 하였다[13]. Table 1에 Alaska탄의 공업분석, 원소분석, 발열량 측정결과와 ASTM 방법으로 제조한 회분의 화학조성 및 용융온도를 나타내었다. ASTM 회분제조방법은 석탄시료를 자기도가니에 6 mm 이하로 채우고 상온에서부터 500°C까지 1시간 동안 승온시키고 다시 750°C까지 2시간 동안 승온한 후 이 온도에서 무게변화가 없을 때까지 방치하는 방법으로 회분을 제조한다. 그리고 용융온도는 두께 9 mm, 높이 16 mm의 cone을 제작하여 model AF 600 Ash Fusion Determina-

Table 1. Basic analytical results of Alaska sub-bituminous coal

Proximate analysis (air dry basis)	Moisture	16.7
	Volatile matter	35.1
	Fixed carbon	39.5
	Ash	8.7
Ultimate analysis (Dry ash free basis)	C	63.84
	H	4.71
	O	30.84
	N	0.48
	S	0.13
Gross calorific value(Kcal/kg, air dry basis)		6050
Ash analysis	SiO_2	49.23
	Al_2O_3	18.13
	TiO_2	0.82
	P_2O_5	0.65
	Fe_2O_3	6.08
	CaO	12.17
	MgO	2.28
	Na_2O	0.47
	K_2O	1.32
	BaO	0.56
Ash fusion temperature(°C)	Reducing condition	
	IDT	1154
	ST	1197
	HT	1217
	FT	1243
		Oxidizing condition
		1199
		1222
		1249
		1283

wt%

IDT(Initial Deformation Temperature), ST(Softening Temperature), HT(Hemispherical Temperature), FT(Fluid Temperature)

tor를 이용하여 산화성 분위기(공기)와 환원성 분위기(CO/H_2 , 1:1)에서 초기용융온도(IDT)에서부터 최종용융온도(FT)까지 측정하였다. Alaska탄은 등급으로 보면 준역청탄(sub-bituminous) 계열에 속하며 다른 석탄에 비하여 회분조성 중에 Ca가 상대적으로 많은 것이 특징적이다. 일반적으로 유연탄 및 갈탄에는 Ca가 평균 2-5% 정도 함유되어 있다. 용융온도는 국내에 수입되고 있는 대부분의 유연탄들이 초기용융온도(IDT)가 1,420°C 이상이라는 것과 비교하면 매우 낮은 온도이다.

2-1. 실험장치

사용된 DTF 실험장치는 크게 석탄공급장치, 가스예열기, 주반응기, injector 및 probe, 주변장치 등으로 이루어져 있다. DTF 실험장치의 개략적인 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 석탄공급장치로부터 공급된 석탄입자들은 소량의 운반가스(primary air)와 함께 injector를 통하여 주반응기로 공급되고 반응가스(secondary air)는 가스예열기에서 900°C로 예열되어 주반응기로 공급된다. 주반응기에서 생성된 가스와 취 입자는 sampling probe와 연결된 진공펌프에 의해 유도되어 cyclone에서 분리된 후 나머지는 filter를 사용하여 최종 분리하였다. 분리된 취 입자로부터 회분추적법에 의하여 전환율을 계산하였다.

석탄공급방식은 screw형으로써 내부에서 석탄입자가 응축되는 것을 방지하기 위하여 hopper 주위를 전열선으로 감싸 60°C 정도로 유지되게 하였다. 가스예열기의 반응가스는 900°C로 운전되도록 하였는데 발열체는 Khathal A-1을 사용하였고 공기가 충분히 예열될 수 있도록 공기의 흐름 경로를 길게 제작하였다. 예열된 반응가스는 층류유동장 형성을 위하여 가스예열기와 주반응기 사이에

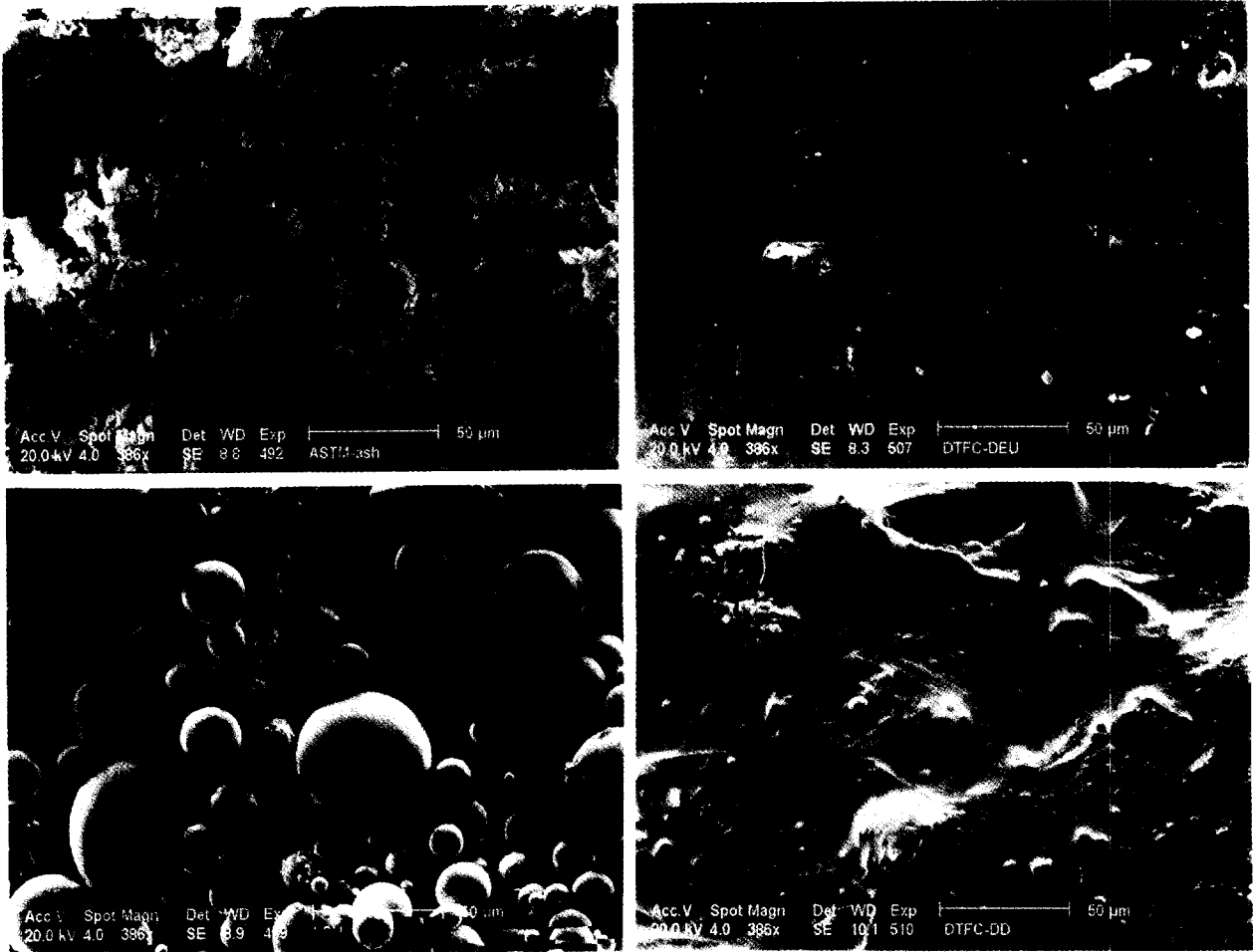


Fig. 3. SEM view of ash and deposits.

ASTM-ash	DTF-deposit(upper part)
DTF-ash	DTF-deposit(lower part)

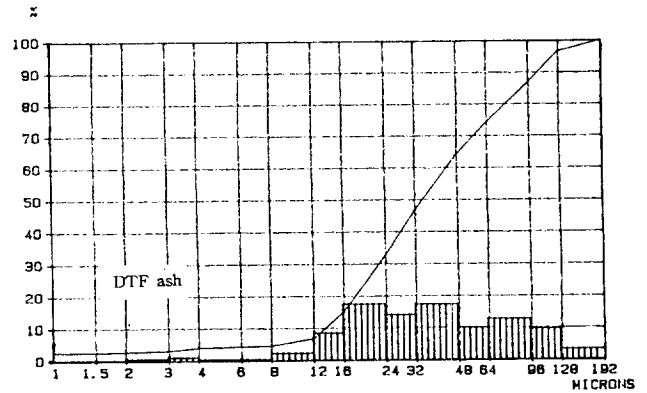
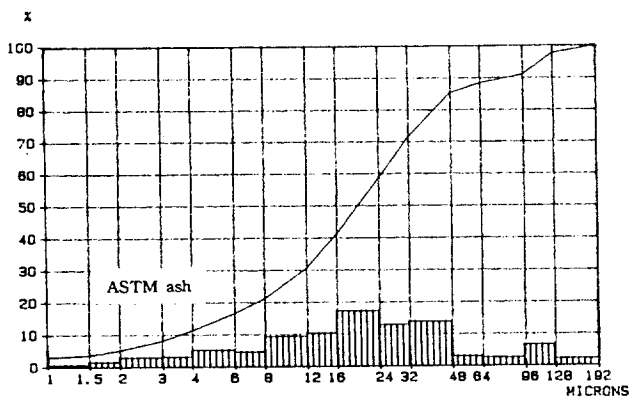


Fig. 4. Comparison of particle size distribution for ASTM and DTF ash.

ASTM 회분과 DTF에서 제조한 회분, 그리고 deposit의 표면 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 750°C에서 제조된 ASTM 회분은 약간의 부분적 용융상태를 보이면서 전체적으로 매우 불균일한 모습을 보이고 있다. 이에 비해 DTF에서 제조한 회분은 전체적으로 구형의 입자들로 형성된 것을 알 수 있는데 용융상태를 거친 것을 증명하는 것이다. 일반적으로 발전용 보일러에서 형성되는 비산재

역시 구형으로 형성된다. Deposit은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 상부와 하부로 나누어 비교하였는데 상부와 하부가 모두 용융후 응고된 상태로 존재하며 상부가 보다 균일한 용융상태를 보이고 있다.

ASTM 회분과 DTF에서 제조한 회분의 입도분포 측정결과를 Fig. 4에 비교하였다. 평균입도를 비교하여 보면 DTF회분은 34.9 µm로써 ASTM 회분의 20.1 µm 보다 큰 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 3의

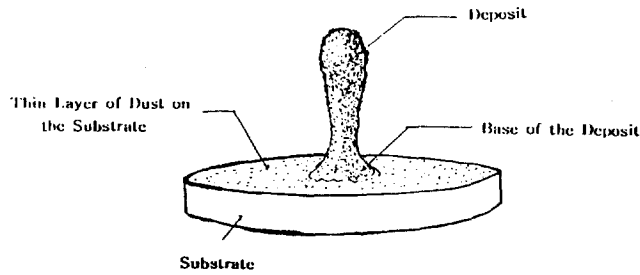


Fig. 5. Typical deposit formed from a Alaska sub-bituminous coal.

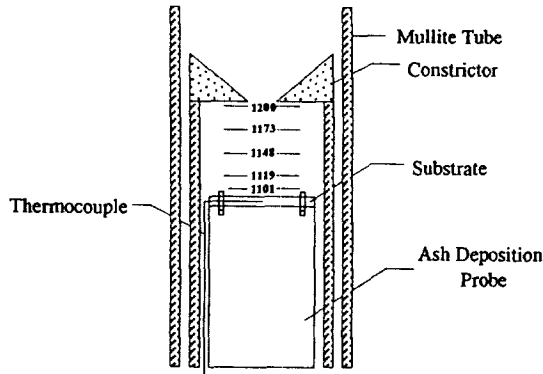


Fig. 6. Temperature distribution between constrictor and substrate.

SEM사진에서 보는 바와 같이 DTF 회분이 용융과정을 거쳐 구형의 liquid drop으로 응집되는 과정을 거쳤기 때문에 판단된다.

Deposition probe의 substrate에 형성된 deposit의 대표적 형상을 Fig. 5에 나타내었으며 Fig. 6에는 substrate 윗부분과 constrictor 사이에서 측정된 분위기의 온도분포를 1 cm 간격으로 하여 나타내었다. Fig. 6의 분위기 온도분포는 deposit이 성장하면서 겪는 온도구간을 나타내므로 deposit의 용융에 큰 영향을 미치게 되는데 실제 보일러에서 수관 표면으로부터의 온도분포를 모사한 것이다. Fig. 5의 deposit은 용착초기에는 substrate 바로 위의 비교적 낮은 온도(1,100°C, substrate 자체온도는 500°C)에서 약한 용착물을 형성하였으나 시간이 경과하면서 용착물의 높이가 증가하고 Fig. 6에 나타난 것과 같이 substrate 상부의 온도가 높기 때문에 높이가 증가할수록 보다 많이 용융되었으며 따라서 겉보기에도 강한 용착물이 상부에 형성되었다.

용착물의 강도 또는 substrate에 대한 부착강도는 보일러에서 용착물을 제거하기 위한 soot-blowing의 압력과 관계가 있으며 deposit의 성장속도, 그리고 deposit이 성장하는 동안의 substrate의 표면 온도변화는 deposit에 의한 열전달과 깊은 관계가 있다. 실험에서 제조된 deposit의 압축강도를 측정하기 위하여 Fig. 7에 나타난 것과 같은 압축강도 측정기를 제작하였다. 압축강도 측정기는 100 kgf까지 측정할 수 있는 load cell이 부착되어 있고 대상물에 힘을 가하기 위하여 직경 3 mm의 steel rod를 사용하였으며 최저 8 mm/min의 속도로 전진 및 후진할 수 있게 하였다. Fig. 8에 용착시간을 달리하여 제조한 deposit의 상·하부에 대한 압축강도 그리고 substrate에 대한 부착강도(bottom)를 나타내었다. Deposit을 상·하로 나눈 것은 deposit이 겪는 온도구간이 다르기 때문에 용융정도의 차이에 의한 강도의 차이가 예측되었기 때문이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 substrate에 대한 deposit의 부착강도는 매우

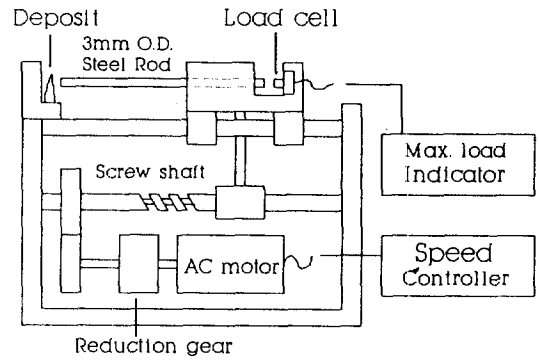


Fig. 7. Deposit strength measuring device.

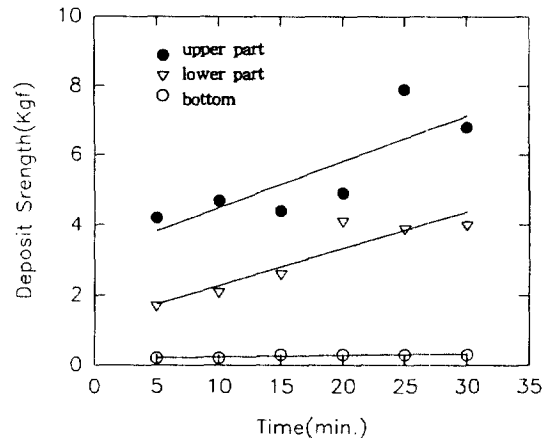


Fig. 8. Deposit strength versus time for three part of deposit.

약한 것을 알 수 있는데 이는 실제 보일러에서의 용착물의 부착 강도가 크지 않을 것이라는 것을 예측하게 해 준다. Alaska탄은 ASTM 회분의 화학분석결과로부터 예측되는 용융성은 매우 크다 [13]. 조성 중에 주요 fluxing element인 Fe와 Ca가 상대적으로 많기 때문인데, 따라서 부착강도가 강할 것으로 예측되었으나 실제 부착강도 측정결과는 약하게 나타났다. 또한 deposit 하부는 강도가 약하며 이에 비해서 상부는 약간 강하게 나타나고 있다. Benson[14]의 연구결과에서는 여러 석탄회분의 deposit에 대해 측정한 결과 10-70 kgf의 값을 보이고 있는데 이와 비교하면 본 연구에서 제조한 deposit의 압축강도는 매우 낮은 값이다. Alaska탄의 deposit은 내부에 공동을 갖고 있는 원형의 deposit이 만들어지는 것을 알 수 있었다. 이러한 내부의 공동은 deposit 초기에 형성되는 것으로서 Fig. 6에서 보는 바와 같이 초기에 substrate 바로 위의 비교적 낮은 온도에서 미처 용융되지 못한 deposit 위로 새로운 회분이 쌓이기 때문에 형성되는 것으로 판단된다. 이 온도는 Table 1의 용융온도와 비교하여 볼 때 역시 초기용융온도보다도 낮은 온도이다. 따라서 이 때 형성된 공동에 의해 압축강도가 약하게 측정된 것으로 판단된다. 그러나 deposit 자체(wall)의 강도는 매우 커서 약 40-50 kgf의 높은 값을 나타낼 수 있었다.

Fig. 9에 시간에 따른 deposit weight의 변화와 substrate 표면의 온도변화를 나타내었다. Fig. 9에서 20분에 0.3 g 정도가 쌓이는 것은 Benson[14]의 연구결과와 비교하여 보면 일반적인 갈탄 회분보다는 낮고 준연질탄 회분의 경우와 유사한 결과인데 Alaska탄의 회분함량 8.7%는 그리 많지 않은 양이며 따라서 용착성장속도 역시

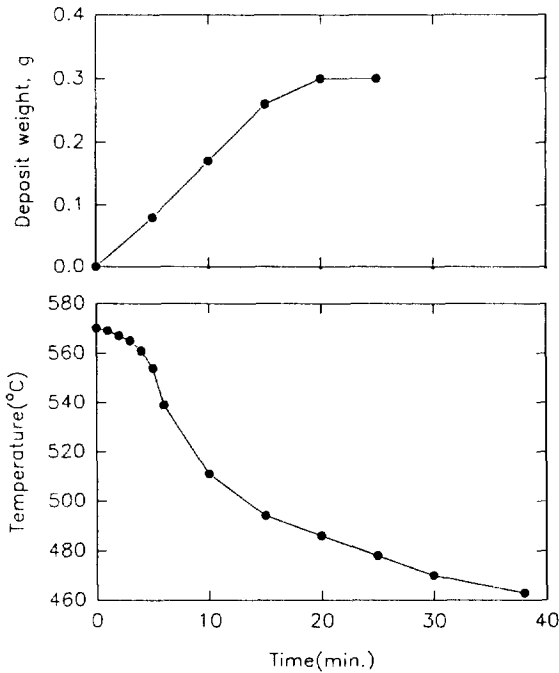


Fig. 9. Variations of deposit weight and substrate temperature with deposition time.

Table 3. EDX results of ash and deposit

Sample type	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
ASTM	3.8	22.8	52.9	1.7	13.8	4.9
DTF-Ash	4.27	19.77	41.6	2.67	26.57	5.11
Deposit-upper	-	15.13	54.15	3.32	21.03	6.36
Deposit-lower	1.53	13.82	61.54	2.33	17.53	3.15

atomic %

크지 않은 것으로 나타났다. 30분 이후에는 deposit의 상부에 너무 많은 회분이 쌓여 노즐을 막는 경우가 있어 더 이상의 실험은 하지 않았다. 시간에 따라 substrate 표면온도가 낮아지는 것은 시간이 경과하면서 deposit이 쌓이고 이들이 열전달을 방해하기 때문인데 이러한 자료는 보일러 열전달면에서의 열전달감소속도를 비교할 수 있는 기준으로 사용될 수 있다.

3-2. 회분과 deposit의 조성분석

ASTM 회분과 DTF 회분, deposit의 EDX 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 여기에서 EDX는 현미경의 배율을 약 50배로 하여 시료의 대부분을 화면에 띄운 상태에서 표면을 분석한 결과이므로 비록 정확하게 전체 시료의 조성을 대표한다고 볼 수는 없지만 전체적인 비교는 가능하다고 판단된다. Table 3에서 6개의 조성만을 분석한 이유는 이들 조성이 회분의 주요조성이기 때문이며 ASTM 회분의 조성은 다른 시료들과 비교를 위하여 앞의 Table 1의 화학분석결과를 Table 3의 6개 조성을 100으로 하여 atomic %로 환산하여 나타낸 것이다.

Table 3에서 DTF 회분을 ASTM 회분과 비교하여 볼 때 Al과 Si는 감소하고 Ca, Fe, K, Mg는 증가하는 것을 알 수 있다. 산성분은 감소하고 알칼리 성분이 증가한 것인데 앞에서도 언급하였지만 회분조성 중에 알칼리 성분들은 용융온도를 낮추는 fluxing element로 작용한다. 따라서 DTF에서 고온을 거치면서 이들 알칼리

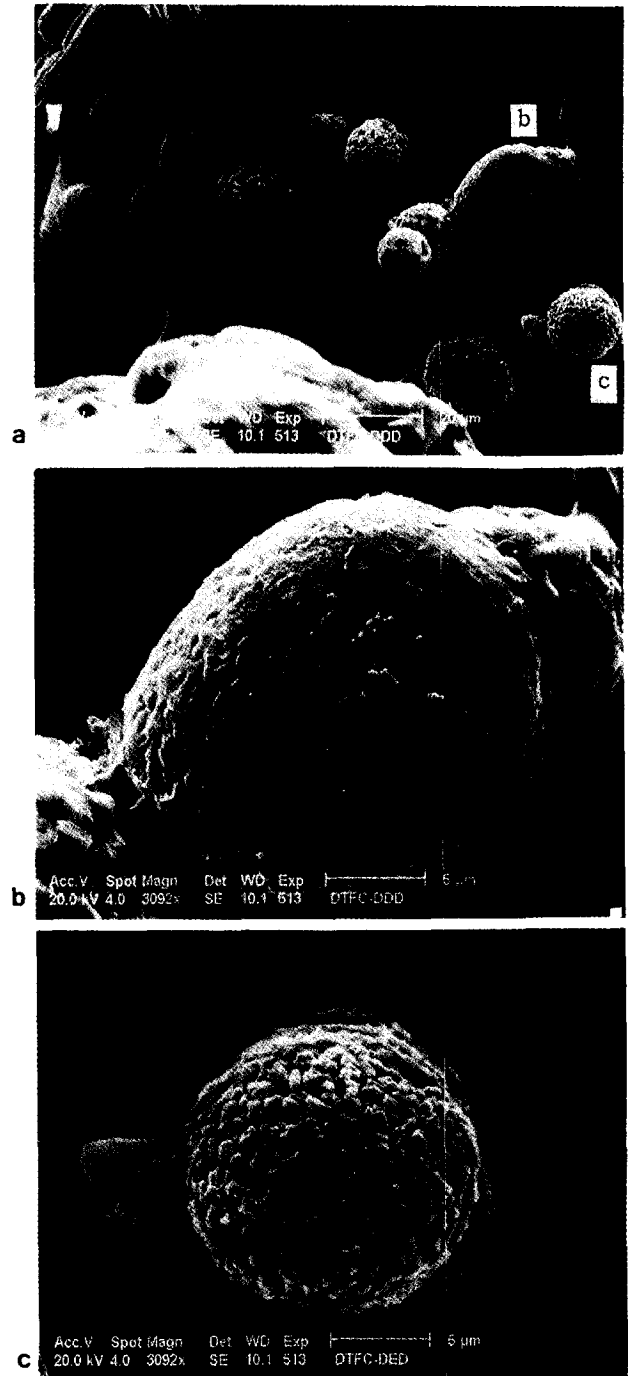


Fig. 10. SEM view of deposit inside.

a: Inside, b & c: as identified in a

성분들이 용융되어 Fig. 3에서 보는 바와 같이 구형의 drop을 만들고 이의 표면에 농축되기 때문에 EDX 분석결과 증가되는 결과를 보인 것으로 판단된다.

Deposit의 경우에는 회분과 약간 다른 경향을 갖는다. Deposit은 Si가 감소하지 않고 오히려 증가하는 경향인데 특히 상부보다는 하부에서의 증가경향이 뚜렷하다. Si는 다른 알칼리 성분들과 결합하여 silicate를 만들고 이들이 초기 용착을 지배하는 것으로 알려져 있는데[3] 따라서 deposit의 상부보다는 하부에 보다 농축되는 결과를 보이고 있다.

Table 4. EDX results of sample of Fig. 10(b & c)

Sample	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Fig. 10b	4.7	16.09	28.92	4.26	40.23	4.82
Fig. 10c	13.54	30.85	17.62	1.39	23.51	13.09

Benson[14]의 연구결과에 의하면 부착 및 압축강도가 가장 강하게 되는 경우는 Fe-Si의 화합물이 농축되는 경우이며 두번째는 Fe-S, 그리고 가장 부착강도가 낮은 경우는 Ca가 농축되어 있는 경우이다. 이들 결과와 본 연구의 EDX 결과(Table 3) 및 압축강도 측정결과(Fig. 8)와 비교하여 볼 때 deposit 하부에 Fe 보다는 Ca의 농축이 두드러져서 deposit의 부착강도가 낮게 측정된 것으로 판단된다.

또한 deposit에는 용융온도를 높이는 것으로 알려져 있는 Al이 현저히 감소한 것을 알 수 있는데 Al의 영향을 고찰하기 위하여 deposit을 파쇄하여 파쇄된 deposit의 내부를 분석하였다. Fig. 10에 파쇄된 deposit 내부의 SEM사진(Fig. 10a)을 나타내었으며 이 중에서 전형적인 두 개의 입자를 선정하여 확대한 사진을 나타내었다. Fig. 10b에는 두 개의 입자가 용융되어 달라붙는 상태, 즉 용착의 기본적인 mechanism인 viscous sintering[3]이 일어나고 있는 입자를 보였으며 Fig. 10c에는 용융되지 않고 있는 입자를 보였다. 또한 Table 4에는 이들 두 개입자에 대한 EDX 분석결과를 나타내었다. Table 4의 EDX 분석결과를 보면 공통적으로 Si가 현저히 감소한 것을 알 수 있으며 sintering이 일어나고 있는 부분(Fig. 10b)에서는 Ca가, 그리고 용융되지 않고 남아있는 입자(Fig. 10c)에서는 특히 Al과 Mg의 농축이 두드러진 것을 알 수 있다. 즉, 용융이 덜된 상태인 deposit 내부에는 Si가 적고 Al이 농축되면서 sintering에는 Ca가 기여하고 있는 것을 의미하는데 이러한 결과들과 함께 용융된 deposit 표면에 Si가 농축되는 것(Table 3)으로부터 용착은, 결국 Si가 지배하며 여기에 Fe, Ca 등이 용착을 촉진시키는 역할을 하고 있는 것으로 판단된다.

Si는 산화물(SiO_2) 자체의 용융온도는 높지만 Fe, Ca 등과 결합하여 역시 초기 용착을 지배하는 것으로 알려져 있는데[3] Alaskatan 회분의 용착 역시 이들이 지배하고 있는 것이다.

3-3. Mössbauer 분석결과

Fe성분은 회분의 용착에 가장 큰 영향을 미치는 조성이다[7]. 앞서서도 언급하였지만 석탄 회분 중에 석탄의 용융성을 촉진시키는 조성이 바로 Fe이다. Fe는 스스로의 용융성도 크지만 다른 조성과의 반응성이 강하여 공융염을 형성하고 용융온도를 낮추는 주된 fluxing element이다[7]. 이러한 Fe의 거동을 분석하는 방법으로 Mössbauer가 많이 이용되고 있다[15-18].

Fig. 11에 ASTM 회분, DTF 회분, deposit에 대한 Mössbauer 분석결과를 나타내었다. ASTM 회분은 14°K에서 측정한 결과이며 다른 시료들은 상온에서 측정한 결과들이다. ASTM 회분을 14°K에서 측정한 것은 상온에서는 peak의 분리가 어려울 정도로 매우 넓게 분석되었기 때문이다. 분석결과로부터 Mössbauer parameter를 계산하여 Table 5에 나타내었다.

Fig. 11과 Table 5에서 알 수 있는 것은 ASTM 회분은 약 6개의 peak이 만들어져 분석결과 hematite, calcium aluminoferrite, Fe^{3+} mullite 등이 공존하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 750°C에서는 pyrite 등은 hematite로, ferrous clay계열은 ferric glass로, 그리고 ankerite 등은 ferrite phase로 전이되는 것으로 알려져 있는데[15]

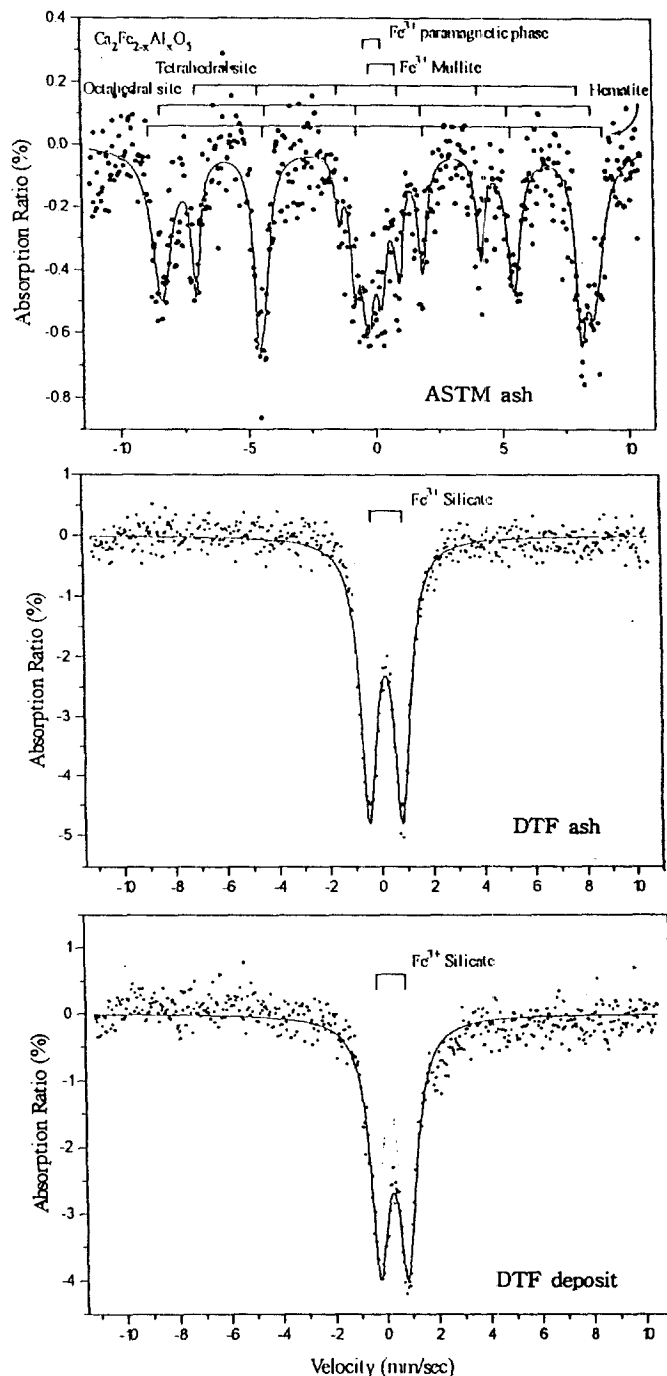


Fig. 11. Mössbauer spectra of ash and deposit.

Table 5. Mössbauer parameter of sample coal ash and deposit

Sample	Isomer shift	Quadrupole splitting	Assignment
ASTM-ash (14°K)	0.36	-0.41	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ (Octahedral)
	0.17	0.74	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ (Tetrahedral)
	0.4	-0.2	Hematite
	0.22	1.14	Fe^{3+} mullite
	-0.004	0.49	Fe^{2+} paramagnetic phase
DTF-ash	0.278	1.08	Fe^{3+} silicate
DTF-deposit	0.19	1.28	Fe^{3+} silicate

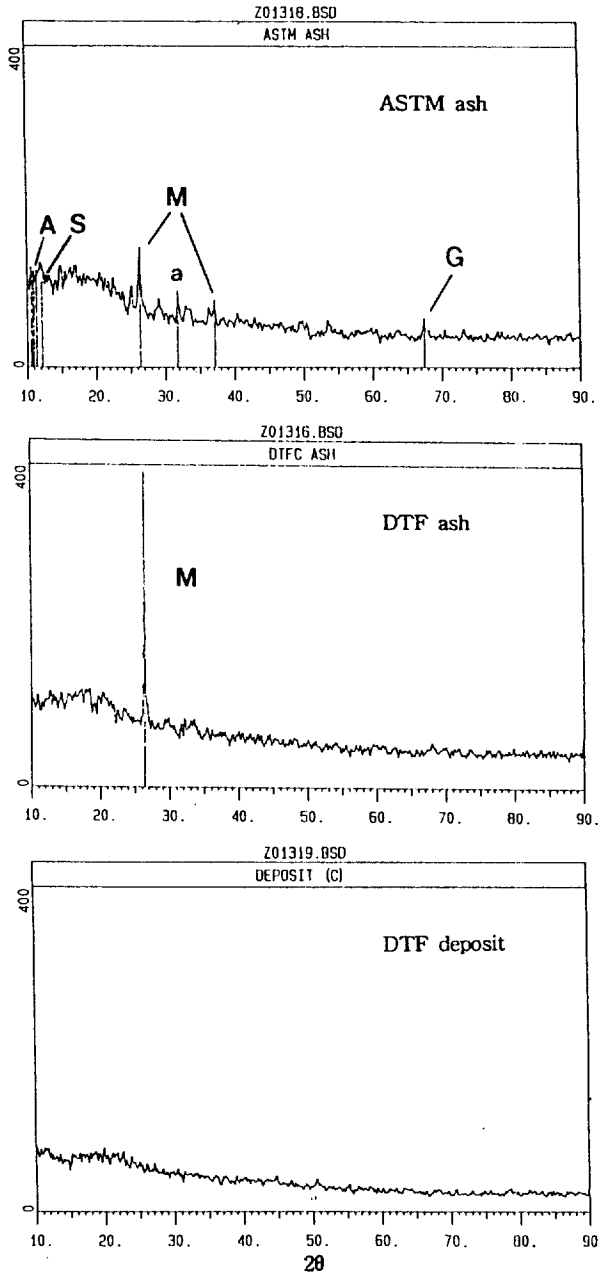


Fig. 12. XRD patterns of ash and deposit.

a: anorthite, A: alumina, G: gehlenite, M: mullite, S: silica

본 연구결과에서도 이와 유사한 결과를 얻었다. 결국 ASTM 회분은 750℃에서 장시간(6-8시간) 동안 만들어진 것이므로 Fe의 전이가 다양하게 만들어졌다는 것을 의미한다.

이에 대해서 DTF 회분 및 deposit은 2개의 peak으로 나타나는 분석결과 Fe가 모두 Fe^{3+} silicate(ferrous silicate)로 존재하는 것을 알 수 있었다. 750℃에서 회분의 철성분으로부터 전이된 hematite 등이 1,300℃ 이상의 고온을 거치게 되면 용융과정을 거쳐 ferric, ferrous glass가 형성되는 것으로 알려져 있으며 Huffman 등[15]은 온도에 따른 실험을 통해 온도가 증가할수록 이들의 전이가 더욱 진행되는 것을 보였다. 그리고 Patil 등[17]은 발전용 보일러에서도 주로 고온 영역을 거친 bottom ash부분에 Fe-silicate가 많이 형성되는 것을 보인 바 있다. 즉 고온에서 용융을 거치게 되면 주로 Fe-

Table 6. Crystalline phases in sample ash and deposit

Sample type	Crystalline phase
ASTM	Al_2O_3
	SiO_2
	Mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
	Gehlenite($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$)
	Anorthite($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
DTF-Ash	Mullite
DTF-Deposit	No peaks

silicate가 형성되는 것이므로 본 연구에서도 상대적으로 용융온도가 낮은 Alaska탄 회분이 DTF 운전온도인 1,450℃에서 충분히 용융되어 Fe^{3+} silicate가 형성된 것을 의미한다. 형성된 ferrous silicate는 Fe와 Si가 반응하여 silicate가 만들어진 것이므로 고온의 산화성 분위기에서는 Fe가 대부분 Si와 반응하였다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 제조한 각 시료는 glass phase 즉, amorphous phase와 crystalline phase로 구성되어 있다. 물론 deposit의 경우에는 SEM 사진에서 관측되듯이 대부분이 glass phase로 되어 있지만 Mössbauer 분석결과에서 ferrous silicate의 존재상태를 알기 위해서도 XRD 분석이 필요하다. Fig. 12에 각 시료의 XRD 분석 결과를 나타내었으며 이를 요약하여 Table 6에 비교하였다. Table 6에서 알 수 있는 것은 ASTM 회분에서는 crystalline phase로 존재하는 것은 alumina, silica(quartz), mullite와 조성에 Ca가 상대적으로 많은 이유로 해서 Ca가 결합된 물질들(gehlenite, anorthite)이 주로 결정형태로 존재한다는 것을 알 수 있다.

DTF 회분과 deposit을 보면 회분에는 다른 조성들은 모두 용융 상태로 존재하며 peak의 크기로 봐서 상당량의 mullite만이 결정성으로 존재하는 것을 알 수 있고 deposit은 peak이 하나도 없어서 모두 용융되어 glass phase로 존재하는 것을 알 수 있다. Mössbauer와 XRD 자료를 종합하여 보면 DTF에서 제조한 회분 및 deposit에서 Fe는 모두 silicate와 결합된 glass phase로 존재하여 모든 Fe가 용융되었다는 것을 의미한다.

4. 결 론

석탄 회분이 만들어내는 문제를 정확하게 예측하고 이로부터 최적의 연소조건 및 운전조건을 제시하고 나아가서는 일반이론을 정립하여 회분거동에 대한 모델을 만들어 모든 종류의 석탄에 적용하는 것이 회분관련 연구들의 최종목적이다. 이러한 작업들이 완료되어 적용되면 deposit을 최소화하여 보일러의 효율을 최대화 시키며 입자상 물질 및 유해가스의 배출을 최소화하는 연소조건이 제시될 수 있다.

본 연구도 이러한 목적의 일환으로 연구를 수행하였다. 실제 발전용 보일러를 모사한 실험장치인 DTF를 이용하여 Alaska 준역 청탄의 회분과 deposit을 제조하고 조성을 분석하여 각각의 조성이 용융성에 미치는 영향을 고찰하였으며 ASTM 회분과 비교하였다.

ASTM 회분은 alumina, silica, mullite, Ca-compound 등이 결정성으로 존재하는 불균일한 회분이 만들어진 반면 DTF 회분은 고온에서 용융을 거쳐 표면에 K, Fe, Ca 등이 농축된 구형의 drop 형태로 만들어지는 것을 알 수 있었다. 또한 DTF 회분에는 mullite만이 결정성으로 존재하였다.

Deposit은 XRD 분석결과 모두 glass phase로 만들어졌으며 Mössbauer 분석결과 ash와 deposit 모두 Fe^{3+} silicate를 형성하였고 용착의 초기상태를 나타내는 deposit 하부에 Si가 농축되는 등 실제 보일러 연소조건에서 용융을 지배하는 조성은 Si인 것을 알 수 있었다.

Alaska탄은 ASTM 회분분석결과로부터는 용융성이 강하게 예측되나 DTF에서 deposit 분석결과 표면에 부착강도가 낮은 Ca가 농축되는 이유로 substrate에 대한 부착강도는 크지 않아서 쉽게 제거되었으며 따라서 각 열전달면에서의 제거는 용융성에 비하면 그렇게 어렵지 않을 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 과학기술처에서 지원하는 기본연구과제로 이루어진 결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Reid, W. T.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **10**, 159(1984).
2. 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., p. 499, United Engineering Trustees Inc., New York, NY (1992).
3. Benson, S. A., Jones, M. L. and Harb, J. N.: "Ash Formation and Deposition" in "Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use", edited by Smoot, L. D., p. 299, Elsevier, New York, NY(1993).
4. Srinivasachar, S., Helble, J. J., Ham, D. O. and Domazetis, G.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **16**, 303(1990).
5. Helble, J. J., Srinivasachar, S., Boni, A. A., Kang, S. G., Graham, K. A., Sarofim, A. F., Beer, J. M., Gallagher, N. B., Bool, L. E., Peterson, T. W., Wendt, J. O. L., Shah, N., Huggins, F. E. and Huffman, G. P.: "Mechanisms of Ash Evolution-A Fundamental Study Part I: Low Rank Coals and the Role of Calcium", in "Inorganic Transformations and Ash Deposition during Combustion", edited by Benson, S. A., p. 209, United Engineering Trustees Inc., New York, NY(1992).
6. Zygarlicke, C. J., Steadman, E. N. and Benson, S. A.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **16**, 195(1990).
7. Srinivasachar, S., Helble, J. J. and Boni, A. A.: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **16**, 281(1990).
8. Benson, S. A. ed.: "Inorganic Transformations and Ash Deposition during Combustion", United Engineering Trustees Inc., New York, NY(1992).
9. Benson, S. A., Hurley, J. P., Zygarlicke, C. J., Steadman, E. N. and Erickson, T. A.: *Energy & Fuel*, **7**, 746(1993).
10. Clarke, G., Hampartsoumian, E. and Sipahutar, R.: *J. Inst. Energy*, **66**, 79(1993).
11. Artos, V. and Scaroni, A. W.: *Fuel*, **72**(7), 927(1993).
12. McCollor, D. P., Zygarlicke, C. J., Allan, S. E. and Benson, S. A.: *Energy & Fuel*, **7**, 761(1993).
13. Chung, S. W.: M. S. Dissertation, Ajou University, Suwon, Korea(1994).
14. Benson, S. A.: "Laboratory Studies of Ash Deposit Formation during the Combustion of Western U.S. Coals", Ph.D. Dissertation, The Pennsylvania State University(1987).
15. Huffman, G. P., Huggins, F. E. and Dunmyre, G. R.: *Fuel*, **60**, 585(1981).
16. Taneja, S. P. and Jones, C. H. W.: *Fuel*, **63**, 695(1984).
17. Patil, M. D., Eaton, H. C. and Tittlebaum, M. E.: *Fuel*, **63**, 788(1984).
18. Aikin, T. L. H., Cashion, J. D. and Ottrey, A. L.: *Fuel*, **63**, 1269(1984).