

국내 석탄회회 용점강하 Modelling 및 Simulation (II)

조진욱¹⁾ · 김재권¹⁾ · 박진서¹⁾ · 안기철¹⁾ · 한성호¹⁾ · 김준석¹⁾ ·
이상훈²⁾ · 이명섭²⁾ · 이봉한³⁾ · 한 춘¹⁾

- 1) 광운대학교 화학공학과
- 2) 대한광업진흥공사
- 3) 쌍용양회공업(주) 기술연구소

Modelling and simulation on Fusion Temperature of Domestic Coal Ash (II)

J. W. Cho · J. K. Kim · J. S. Park · K. C. An · S. H. Han · J. S. Kim · S. H. Lee ·
M. S. Lee · B. H. Lee · C. Han

- 1) Dept. of Chemical Engineering Kwangwoon University
- 2) Korea Resources Corporation
- 3) SsangYong Research Center

서론

무연탄회는 여러 가지 복합염으로 구성되어 있어서 성분의 차이에 의해 용융온도는 차이를 나타낸다.

무연탄에서 발생하는 회분의 용융온도는 대략 1500°C 이상으로 시멘트 클링커 소성온도인 1450°C보다 높으므로 무연탄 회분을 시멘트 원료로 활용시 기존원료와의 반응성이 나빠져 시멘트 품질을 저하시키는 요인이 된다. 따라서 무연탄회분을 시멘트 원료로 활용하기 위해서는 광화제를 활용하여 무연탄회분의 용융온도를 낮추어 기존 원료와의 반응성을 향상시켜야 한다.

따라서, 본 연구에서는 우수한 광화제로 보고된 CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂, K₂CO₃ 등 염기성 산화물의 첨가하여 용점강하실험을 하였으며 최적의 광화제첨가량을 결정하고자 하였다. 아울러 상평형도를 통한 결과해석과 함께 염기성 산화물의 조성과 석탄회 용융온도와의 상관관계를 파악하여 모델식으로 나타내어 용융점 예측 모델을 개발하고자 하였다.

실험방법 및 장치

본 실험을 위하여 태백지역 도계, 철암, 석항 탄광의 무연탄 3종을 사용하였으며 각각의 공업분석 및 원소분석결과를 Table 1에 나타내었다. 분석결과에 의하면 ash의 함량은 33.35~39.90% 정도이고, 휘발분 함량은 3.79~4.56%로서 고회분, 저휘발분의 국내 무연탄 특성을 지니고 있다(Table 1).

석탄회는 KS E 3705 4절(ash정량방법)의 규정에 준하여 electric furnace에서 850°C까지 온도를 올린 후, 온도를 유지하며 10시간동안 연소시켜 제조하였다. 제조된 석탄회는 SiO₂ 52.43~54.80%, Al₂O₃ 30.56~33.39%였으며, 그 외 무기 산화물 및 Ig.loss의 함량은 13.6~17.35%였다(Table 2).

광화제로는 시멘트의 원료로 사용되는 CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂, K₂CO₃(순도 99%이상, 1급시약)를 선정하였다.

실험장치로는 가스분사식 내화로가 사용되었다. 본 내화로는 1700°C 이상까지 온도 상승이 가능하기 때문에 석탄회 용융온도 측정에 적합하다.

가스분사식 내화로에서 석탄회의 용점강하실험을 하기 위하여 4종의 석탄회에 CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂, K₂CO₃를 2, 5, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60wt.% 첨가한 후 10°C/min의 가열속도로 산화성 분위기에서 실험을 실시하였다

결과 및 고찰

본 연구에서는 각 광화제 단독첨가량과 용융온도와의 상관성을 규명하기 위하여, 석탄회에 첨가된 광화제(CaO, MgO, Fe₂O₃)의 함량에 따른 용융온도변화를 모델식으로 나타내고자 하였다.

Fig. 1(a)는 CaO첨가에 따른 용융온도변화를 나타낸 것으로서 X를 석탄회 대비 CaO함유량(wt.%)이라고 할 때 용융온도는 .

$$T(^{\circ}\text{C}) = 0.00028X^4 - 0.03X^3 + 1.53X^2 - 41.85X + 1647 \quad (1)$$

과 같이 표현된다

또한 Fig. 1(b)는 MgO첨가에 따른 용융온도변화를 나타낸 것으로서 Y를 석탄회 대비 MgO함유량(wt.%)이라고 할 때 용융온도는

$$T(^{\circ}\text{C}) = -0.0117Y^3 + 1.77Y^2 - 53.47Y + 1636.14 \quad (2)$$

와 같이 표현될 수 있다.

마찬가지로 Fe₂O₃첨가에 따른 용융온도 변화는 Fig. 1(c)에 나타내었으며, Z를 석탄회 대비 Fe₂O₃함유량(wt.%)이라고 할 때 용융온도는

$$T(^{\circ}\text{C}) = 0.00042Z^4 - 0.06Z^3 + 3.72Z^2 - 91.52Z + 1966.16 \quad (3)$$

과 같이 표현될 수 있다.

상기 세 식에 의한 광화제 첨가량별 용융온도 계산값과 실험값은 상관계수 0.99로서 부합도가 매우 크다.

석탄회에 광화제가 단독 또는 혼합 첨가되었을 때 전체 화학조성과 용융온도와의 상관관계식이 여러 연구자에 의해 제안되었다. 그러나 제안된 상관관계식들을 본 연구결과에 적용시 부합도가 낮아 용융온도 추정에 문제가 있다. 한편 본 연구에서는 국내 석탄회에 포함된 각 산화물들의 용융특성을 고려하여 SiO₂/Al₂O₃ 질량비와 Base/Acid를 곱한 chemical parameter를 변수로 할 때, 용융온도가 종속적인 사실을 Fig. 2와 같이 확인할 수 있었다. 단, 광화제가 40wt.%이상 첨가된 석탄회는 광화제의 첨가량이 석탄회의 주성분인 SiO₂나 Al₂O₃함유량보다 많아져서 첨가제라기 보다는 주원료로 작용하게 되며 광화제로서 의미가 약해지므로 Fig. 2의 data에서 제외하였다. 과거 연구자들도 광화제를 40wt.%이상 투입한 상태에서 모델식을 제안한 적이 없다. Fig. 2의 측정온도는 본 실험에 사용된 3가지 석탄회에 대하여 40wt.%미만의 단독 및 혼합 광화제가 첨가된 모든 data를 수록한 것이다.

따라서 본 연구에서는 chemical parameter를 변수로 하여 측정용융온도를 모사할 수 있는 모델식으로서 1차 역함수(식(4-d))를 제안하게 되었으며 모사결과 또한 Fig. 2에 실선으로 표현하였다. 모사결과에 따른 상관계수는 0.96으로 매우 높아 본 모델식으로 용융온도 추정에 무리가 없다.

$$\text{Base(wt.\%)} = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{I.g.loss} \quad (4-a)$$

$$\text{Acid(wt.\%)} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \quad (4-b)$$

$$S = (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) \times (\text{Base} / \text{Acid}) \quad (4-c)$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{52.06}{S - 0.11} + 1113.8 \quad (4-d)$$

결론

본 연구에서는 각 광화제 단독첨가량과 용융온도와의 상관성을 규명하기 위하여, 석탄회에 첨가된 광화제(CaO, MgO, Fe₂O₃)의 함량에 따른 용융온도변화를 모델식으로 나타내 고자 하였다.

CaO첨가시 용융온도는 $T(^{\circ}\text{C}) = 0.00028X^4 - 0.03X^3 + 1.53X^2 - 41.85X + 1647$ 과 같이 표현된다

또한 MgO첨가에 따른 용융온도는 $T(^{\circ}\text{C}) = -0.0117Y^3 + 1.77Y^2 - 53.47Y + 1636.14$ 와 같이 표현될 수 있다. 마찬가지로 Fe₂O₃첨가에 따른 용융온도 변화는 $T(^{\circ}\text{C}) = 0.00042Z^4 - 0.06Z^3 + 3.72Z^2 - 91.52Z + 1966.16$ 과 같이 표현될 수 있다.

상기 세 식에 의한 광화제 첨가량별 용융온도 계산값과 실험값은 상관계수 0.99로서 부합도가 매우 크다.

또한 석탄회의 경우 ternary equilibrium phase diagram에 적용하여 광화제 효과를 극대화시킬 수 있는 첨가량을 찾아낼 수 있으며, (SiO₂/Al₂O₃)×(Base/Acid)를 변수로 한 모델식으로 광화제가 첨가된 석탄회의 융점추정이 가능하다.

참고문헌

- Joseph G. Singer, " Combustion Fossil power Systems," 3rd edn., Comb. Eng. inc. Am. pp. 5-11(chap. 3), 1981.
- Frank E. Huggins, Gerald P. Huffuman, "Correlation between ash-fusion temperatures and equilibrium phase diagrams," Fuel, Vol. 60, pp. 577-584. 1981.
- Gerald P. Huffman, Frank E. Huggins and George R. Dummyre, "Investigation of high-temperature behaviour of coal ash in reducing and oxidizing atmospheres," Fuel, Vol. 60, pp. 585-597, 1881.
- M.Ashizawa, T.Mimaki, "Development of High-performance Coal Gasification Technology for High Fusion Point Coals by Fulx Addition Method and Coal Blending Method," 火力原子力發電, Vol. 44, No. 6. pp. 57-65, 1993.

Table 1. Proximate and elemental analysis of coal samples

Sample	Chemical analysis (wt.%)							
	Proximate analysis				Elemental analysis			
	F.C	V.M	H ₂ O	Ash	C	H	N	S
Do-gye*	59.35	3.79	3.01	33.35	60.65	0.95	0.33	0.3이하
Chul-am*	57.10	4.12	3.49	35.30	58.30	0.96	0.44	0.3이하
Seok-hang**	55.54	4.56	0	39.90

* : as received base , ** : dry base

Table 2. Chemical analysis of coal ashes

Sample	wt.%	Chemical Analysis (%)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig.loss
Do-gye	100.0	54.80	30.56	4.64	0.78	0.67	5.19	0.34	1.71	0.51
Chul-am	100.0	52.43	33.39	4.56	1.52	0.72	3.78	0.38	1.85	0.60
Seok-hang	100.0	53.87	32.53	4.40	0.52	0.59	4.72	0.52	1.91	0.22

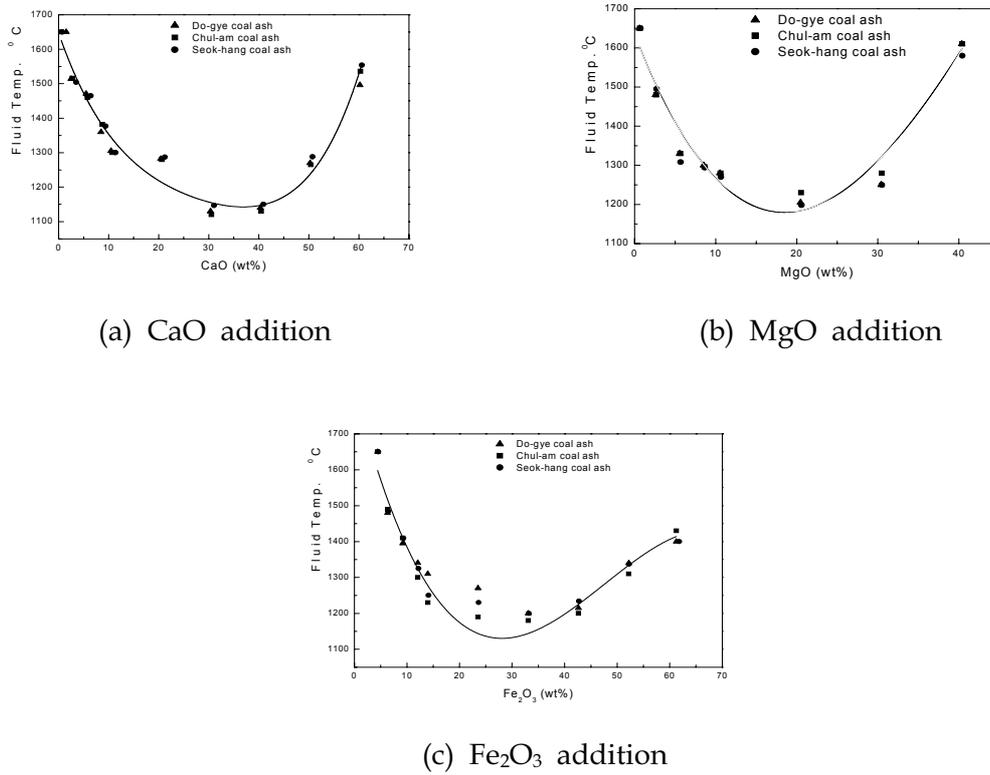


Fig. 1. Effects of mineralizers on AFT.

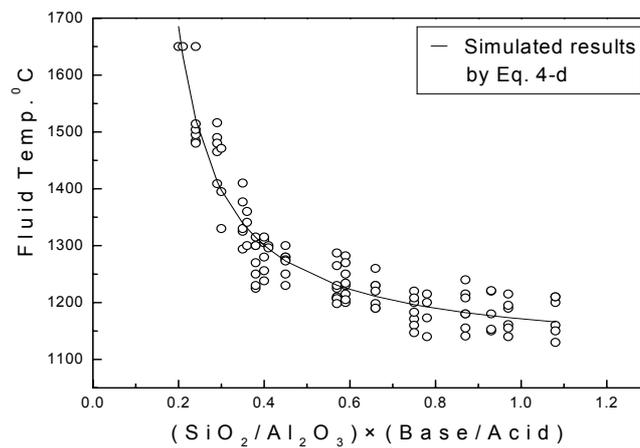


Fig. 2. AFT as a function of $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) \times (\text{Base}/\text{Acid})$.