

열역학적 평형에 의한 점도 거동 이해

박윤경*, 오명숙
홍익대학교 공과대학 화학공학과

Thermodynamic equilibrium study of viscosity

Y. K. Park*, M. S. Oh
Department of Chemical Engineering, Hong-ik University

서론

석유의 매장량 감소에 따른 공급의 제한과 가격 상승은 에너지원의 다변화를 더욱 절실하게 필요하고 있다. 전 세계적으로 매장량이 풍부하고 지역적으로 편재되어 있지 않은 석탄은 에너지 공급원으로서 중요한 위치에 있어, 효율적인 전환기술의 개량이 계속되고 있다.^[1] 기존의 석탄 발전보다 10% 이상 효율이 높고, 연소시 공해 문제를 해소한 가스화 복합 발전(IGCC)은 현재 국내에서도 건설 및 가동 목적으로 검토되고 있다.^{[2],[4]} 특히 석탄의 가스화는 IGCC 발전소의 핵심기술이다. 가스화 반응기에 도입되는 석탄의 유기 물질은 99%이상(recycle포함)이 합성 가스로 전화되는 반면, 대부분의 회성분은 용융 슬래그를 형성하여 가스화기 벽을 타고 흘러 내려 가스화기 하부의 냉각 탱크에서 급냉되어 배출된다. 이 슬래그의 원활한 제거는 가스화 공정 운전에 중요한 요소이다. 순간적인 결정체 형성, 원료 회성분의 변화, 또는 가스화 장치내의 순간적인 온도 강하 등으로 슬래그가 배출구를 막아 조업중단의 원인이 된다. 따라서 연속 운전을 위해서는 용융 슬래그 유동성의 주요 인자인 점도를 예측할 수 있어야 한다.

본 논문에서는 국내 가스화 대상탄으로 검토되고 있는 대동탄 회분을 가스화 조건과 동일한 환원 조건에서 점도를 측정하고 또한 점도 거동에 미치는 Flux의 영향을 알아보기 위해 대동탄 회분에 CaO 첨가하여 점도를 측정하였다. 또한 위의 결과들을 열역학적 프로그램인 Factsage를 사용하여 예측된 결정체 형성 온도와 생성량을 비교하여 결정체 형성이 슬래그 흐름에 미치는 영향도 알아보았다. Factsage는 현재 평형 예측에 보편적으로 사용되는 평형 프로그램이다.

실험

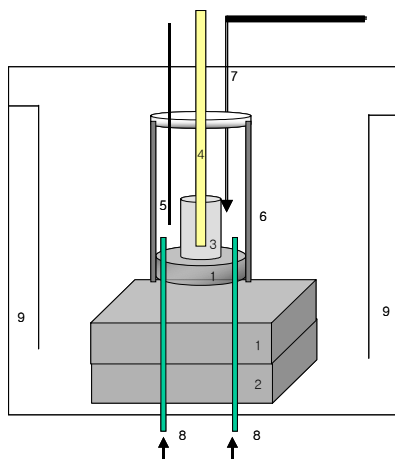
본 연구에 사용된 점도 측정 장치는 자체 개발한 중앙 회전식 점도 장치로 점도 측정 cell이 고정되어 있고 중심에 위치한 rotor가 회전하면서 발생하는 토크를 측정한다. 점도는 점도계 모터의 최대 허용 토크 값의 %로 측정되는 토크에서 계산된다. 점도 측정 cell과 rotor는 고밀도 알루미늄 재질로 제작되었다. 이 알루미늄 cell을 저밀도 알루미늄 지지대 위에 위치시키고 상자형 고온 전기로의 중앙에 설치된 고밀도 알루미늄 지지대 위에 설치하여 슬래그의 넘침등으로 인한 전기로 손상을 방지하였다. 고온 점도계의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

전기로를 1550°C까지 가열시킨 후 환원가스를 주입하면서 시료를 주입한다. 환원가스는 CO/CO₂ 혼합 가스로 전기로 밑면의 2개의 가스 주입구를 통해 유입된다. 한 번 주입된 시료가 모두 용융될 수 있게 3시간 동안 천천히 주입한다. 시료 주입이 끝난 후 rotor를 삽입시켜 기포없이 균일하게 충전 시키기 위해 측정 속도보다 빠른 rpm으로 5분이상 잘 저어준다. 그 후 2°C/min으로 냉각시키면서 30초 단위로 점도를 측정한다. Rotor의 회전 속도는 10rpm으로 측정 가능한 최대 점도는 5500poise이다.

Flux 농도에 따른 점도 변화를 알아보기 위해 대동탄을 ashing하여 CaO를 시료 60g에 대한 Flux의 무게비를 10, 20, 30%로 증가시키면서 점도를 측정하였다. 대동탄 성분은 표1에 나타내었다. 프로그램에서는 아래의 SiO₂, Al₂O₃, FeO, CaO 사성분과 환원가스인 20:80의 CO/CO₂ gas조건에서 실험온도인 1600~1000℃까지 결정의 생성과 그 양에 대해 알아보았다.

<Table 1. Composition of Datong ash >

Element	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	ZrO ₂	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Total
Datong ash	33.21	11.16	7.87	4.38	0.04	0.60	0.14	0.46	0.80	0.43	0.05	60.00

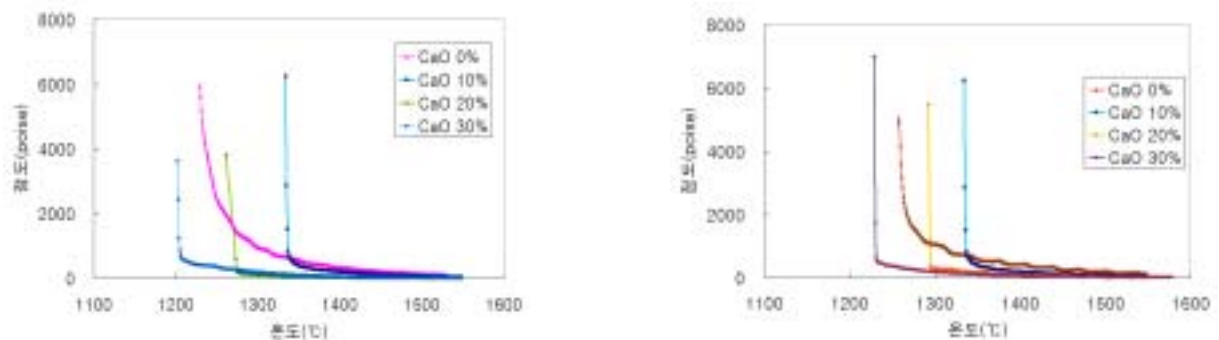


- 1. Low Density Alumina Support Plate
- 2. High Density Alumina Support Plate
- 3. Alumina Cell
- 4. Alumina Rod
- 5. B-type Thermocouple
- 6. Mullite Tube
- 7. Alumina Cooling Tube
- 8. CO/CO₂gas Inlet Tube
- 9. Heating Element

< Fig 1. High temperature viscometer >

결과 및 토론

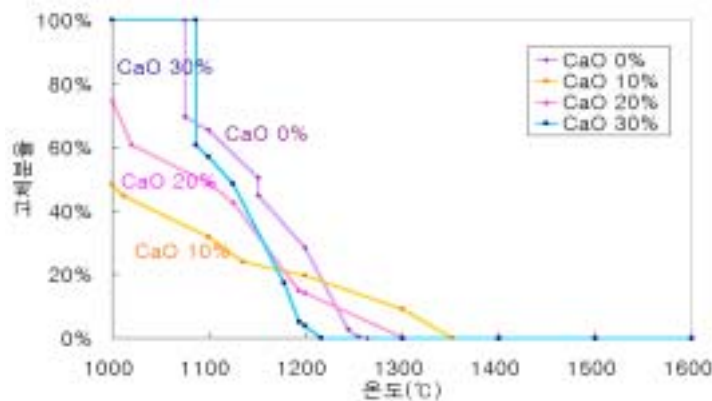
측정된 대동탄의 온도에 따른 점도 변화를 그림 2에 나타냈다. 두 그래프는 반복 실험의 결과를 보여준다. 그림 2에서 Flux가 첨가되지 않은 대동탄회는 전형적인 유리 슬래그 거동을 보인 반면 CaO가 첨가한 대동탄 회의 경우에는 결정 슬래그 거동을 보였다. 그림 2의 왼쪽 그래프에서의 Flux가 첨가되지 않은 대동탄 회에서는 1527℃부터 1419℃까지는 낮은 점도를 보이다가 1418℃부터는 점도가 서서히 증가하기 시작하였다. 1251℃부터는 점도의 증가율이 커지면서 1229℃에서 점도 측정이 불가능하였다.



< Fig 2. viscosity of Datong ash>

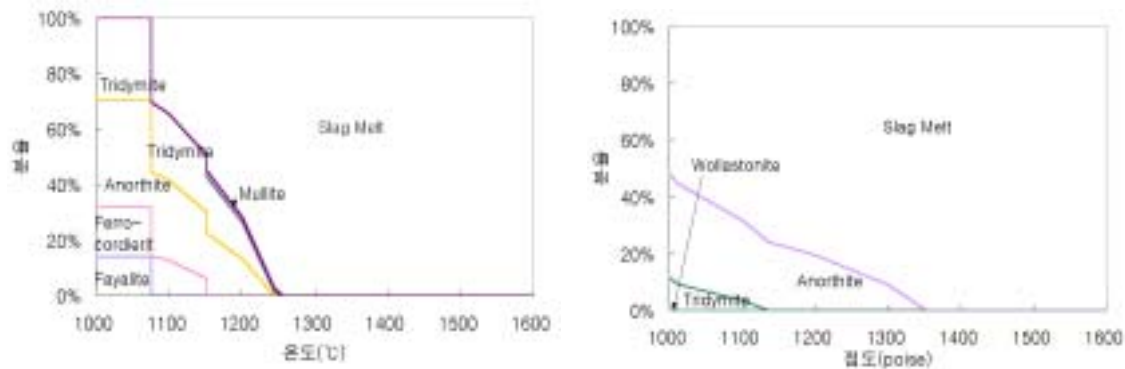
CaO 10, 20% 첨가한 대동탄 회에서는 상이한 결과를 나타낸다. 즉 초기의 점도는 낮아 지나 갑자기 점도가 급변하여 Flux를 넣지 않았을때 보다 높은 온도에서 점도 측정이 끝났다. CaO 10%를 첨가한 경우는 1337°C에서 급변하여 1334°C에서 종결되었고, 20%인 경우에는 1273°C에서 갑자기 점도가 증가하여 1258°C에서 끝났다. 이런 결과는 일반적으로 고점도 슬래그에서 점도가 낮아지기를 기대하며 Flux를 넣는 것과는 다른 것이다. 2번의 반복 실험을 하였으나 역시 같은 경향을 나타내었다. Flux 10%일때는 Tcv가 1차 실험보다 6°C 낮은 1331°C이었고 종결온도는 9°C 높은 1325°C이었다. 20%일때는 21°C 높은 1294°C이었고, 종결온도는 1292°C이었다. 반면, Flux 30%에서는 역시 낮은 초기값을 보이거나 Tcv는 1206°C로 Flux를 첨가하지 않았을때보다 약 65°C 정도가 낮았다.

그림 3은 실험과 같은 조건에서 SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO의 4성분만 고려하여 평형 프로그램인 Factsage를 사용하여 예측한 고체 분율을 온도의 함수로 보여준다. 처음 결정이 생성되는 온도는 10%의 Flux첨가, Flux 20% 첨가, Flux를 첨가하지 않은 경우, Flux 30% 인 순서로 낮아진다.

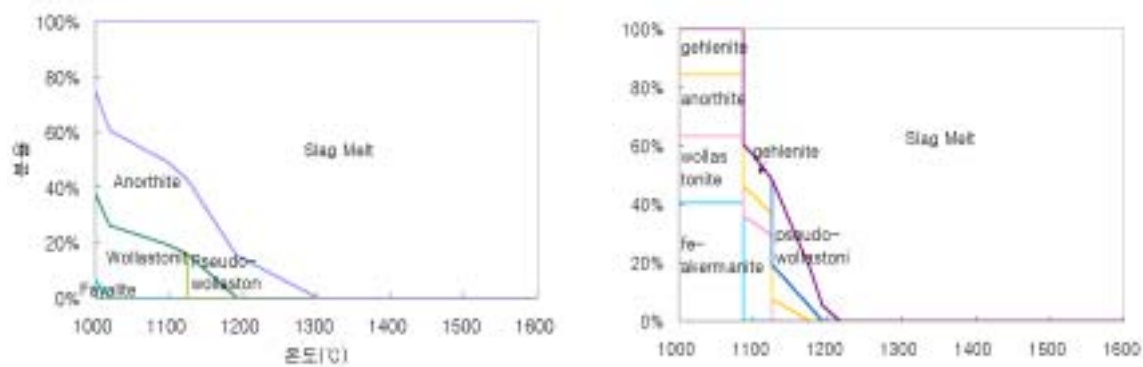


<Fig 3. Crystalline phase formation in Datong ash as a function of temperature>

그림 4, 5는 온도에 따른 결정체의 종류를 보여준다. 그림 4는 Flux를 첨가하지 않은 경우로 1264°C에서 Al, Si로 이루어진 mullite이 처음 생성되어 성장하여 1255°C에서는 Si로 된 tridymite이 형성되고 1245°C에서는 mullite이 사라지고 Ca를 포함하는 anorthite이 생성된다. 1152°C에서 fe를 포함한 ferrocordierite이 1075°C에서는 slag melt가 모두 고상화되면서 fayalite이 형성된다. 그림 5는 Flux 10%일때로 1352°C에서 첫 결정인 anorthite이 생성되고 1136°C에서는 tridymite이 형성되며 1012°C에서는 Ca와 Si로 이루어진 wollastonite이 나타난다. 그림 6은 Flux 20%인 경우로 1301°C에서 첫 결정인 anorthite이 생성되고 1193°C에서 Ca, Si로 된 pseudo-wollastonite이 나타나며 이 결정이 1125°C에서 wollastonite으로 변한다. 그림 7에서처럼 Flux 30%일때는 1217°C에서 pseudo-wollastonite이 생성되고 1178°C에서는 Ca를 포함한 gehlenite이 나타난다. 이 프로그램 결과를 점도 변화 데이터와 비교해보면 no Flux에서 점도의 변화가 크게 증가하는 1251°C에서는 고체 분율이 1.3%이고, 종결온도인 1229°C에서는 13.3%이었다. Flux 10%인 경우에는 점도가 급격히 변하는 Tcv 1337°C에서 고체분율이 3%이고, 실험이 끝나는 1334°C에서는 4%이었다. Flux 20%일때는 빠른 점도 변화가 나타나는 1273°C에서 5%이고, 종결온도 1258°C에서는 7%였다. Flux 30%일때는 1206°C에서 2%, 1202°C에서는 3%였다. Flux 20% 이하의 첨가되면서 슬래그가 결정 슬래그로 변하고 결정형성 온도가 높아지는 것이 Flux 첨가에도 불구하고 높은 점도를 보여주는 것으로 보인다.



<Fig 4. Crystalline phase formation in CaO 0 and 10% Flux as a function of temperature>



<Fig 5. Crystalline phase formation in CaO 20 and 30% Flux as a function of temperature>

결론

일반적으로 점도를 낮추기 위해 Flux를 첨가하는데 원하는 낮은 점도를 얻기 위해서는 CaO의 양을 잘 조절해야 한다. CaO의 함량이 결정 슬래그의 거동을 하므로 유의해야 한다. 본 실험에서 사용한 유리 슬래그인 대동탄 회분의 경우 CaO가 높아지면서 낮은 점도 거동을 보임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 김상돈, “석탄 에너지 변환 기술”, 179-256(1986)
2. 윤용승, 정석우, 김원배, “건식 가스화기 시료의 선정인자 및 변화에 따른 가스화 특성과 주요 운전상 문제점”, 에너지 공학, 10(2), 90-104(2001)
3. 박윤경, 조철범, 오명숙, “합성슬래그에서 열역학적 평형에 의한 결정체 형성 경로예측”, 에너지 공학, 203-208, (2002)
4. 박태준, 김재호, 손성근, 이재구, 홍재창, 김용구, 최영찬, “1 t/d급 습식 분류상 석탄가스화기에서의 석탄 가스화 특성 연구”, 에너지 공학, 8(4), 553-559(1999)