

Bunker C유 회분의 물리적, 화학적, 전기적 특성분석

(A Characteristic Analysis of Physical, Chemical and Electrical Property for Bunker C Fly Ash)

이재근^{*}, 이정언, 안영철(부산대학교 분체공학과)
J.K. Lee, J.E. Lee, Y.C. Ahn (Pusan National University),

KEYWORDS : Bunker-C유, Fly Ash(회분), Size Distribution(크기분포), Chemical Composition
(화학적 조성), Resistivity(비저항성), Electrostatic Precipitator(전기집진기),
Collection Efficiency(집진효율)

ABSTRACT : The characteristic analysis of fly ash generated from a fired power plant using bunker-C oil has been investigated. Ash size distribution by an optical microscopy with image processing technique, morphological shape by a scanning electron microscope(SEM) and microscope, chemical composition by the inductively coupled plasma emission spectrometry(ICP), and resistivity measurement as a function of temperature and moisture content by the resistivity meter are performed. A study of physical, chemical and electrical characteristics of bunker-C fly ash plays an important role of improving the performance of an electrostatic precipitator and protecting air pollution. The samples of bunker-C fly ash for analysis were collected from the electrostatic precipitator hopper of Ulsan Power Plant Unit 1 and Pusan Power Plant Unit 1. Mass median diameter(MMD) of bunker-C fly ash was measured 12.7 μm , while MMD of fly ash generated from the mixture of bunker-C oil(40%) and domestic anthracitic coal(60%) was 25.7 μm . The morphological structure of bunker-C fly ash consisted of fine particles of non-spherical shape. The primary chemical components of bunker-C fly ash were composed of SiO₂(2.36%), Al₂O₃(4.91%), Fe₂O₃(14.33%) and C(11.84%). Resistivity of bunker-C fly ash was found to be increased with increasing temperature at the range of 100~150°C and was measured 10³~10⁴ ohm·cm.

1. 서 론

급속한 산업의 발달과 더불어 에너지의 사용은 점점 증가하는 추세에 있다. 에너지의 사용 증가는 생활의 편리함을 수반하는 동시에 에너지를 생성하는 주원료가 화석연료이므로 심각한 대기 오염을 일으킬 뿐만 아니라 기술적으로 상당한 문제점을 유발하고 있다. 에너지 생성에 주로 사용되는 화석연료중 Bunker-C유는 가격이 저렴할 뿐아니라 열효율이 석탄에 비해 높아 Bunker-C유만을 연료로 사용할뿐 아니라 열량이 낮은 무연탄과 혼소하여 많이 사용하고 있다. 현재 국내 화력 발전소에서 연료로서 유류가 차지하는 비중은 34.5%정도로⁽¹⁾ 상당부분을 점유하고 있는 반면 이 회분에 대한 분석 자료연구가 많이 진행되고 있지 않은 실정이다. 또한 Bunker-C유 및 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료를 연소함에 따라 상당량의 회분이 발생함에도 불구하고 이에 대한 처리기술은 유연탄의 처리기술을 그대로 이용하고 있어 회분의 특성에 맞게 처리 기술을 설계하여야 한다는 당위성이 등장하고 있다. 즉 화력 발전소의 보일러에서 Bunker-C유 또는 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료를 연소시킨 후 발생되는 회분은 주로 전기집진기에서 제거된다. 이때 집진 시설은 회분의 전기적 특성 및 입자의 크기분포 정도에 따라 설계되어야만 최적효율을 얻을 수 있다는 측면에서 회분의 특성을 파악하는데 중요한 의의가 있다. 더욱이 Bunker-C유 또는 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료의 회분에 대하여 회분의 형태적 및 화학적 특성을 파악함으로서 대기 환경에 미치는 영향 등을 예측할 수 있을 뿐만 아니라 방지 대책을 위한 기초연구자료로서 충분

히 활용될 수 있다.

따라서 본 연구는 Bunker-C유를 발전 연료로 사용하는 울산화력 발전소 1호기와 부산화력 발전소 1호기에서 포집한 회분에 대한 물리적, 화학적, 전기적 특성을 분석함으로써 최적의 집진효율을 얻을 수 있는 집진기 설계 및 대기오염 방지 대책 기술을 위한 기초 분석 연구로서 큰 의의가 있다.

2. Fly Ash의 일반적인 특성

Fly Ash의 특성은 입자의 크기분포, 형상, 비중 등을 나타내는 물리적 특성과 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 등과 같은 광물질이 연소중에 산화하여 생성된 산화물의 성분분포를 나타내는 화학적 특성, 그리고 분진의 집진 성능에 강한 영향을 미치는 인자인 비저항성(resistivity)을 나타내는 전기적 특성과 같이 크게 3가지로 분류할 수 있다.

입자의 물리적 특성중 입자의 크기분포는 연소시 사용되는 연료의 종류, 보일러의 운전조건 등에 따라 매우 다양하게 분포되어 있다. $1\mu\text{m}$ 이하의 미세입자들은 Flue Gas를 따라 집진기에서 포집되지 않고 Stack을 통해 배출되는 반면 $10\mu\text{m}$ 이상의 큰 입자는 쉽게 포집된다. 이는 입자의 크기에 따라 집진기에서 대전되는 정도도 다를 뿐아니라 Gas의 흐름에 따라 입자의 운동 특성이 다르기 때문이다. 연소중에 형성된 입자의 형상은 대부분 구형으로 이루어져 있으며 이 구형의 입자들이 독립적으로 존재하는 것이 아니라 입자들끼리 서로 부착되어 고리모양을 이루고 있거나 큰 입자의 표면에 작은 입자들이 부착되어 있는 형상을 이루고 있다. 연료가 보일러 내에서 연소되면서 유기질 성분은 열해리 현상에 의해 열탕을 방출하는 반면 무기질 성분은 회분으로 남아 Flue Gas에 부유하면서 보일러 전단부의 화염부위 온도와 보일러 후단부의 온도차로 인하여 증발과 응축과정을 받게 된다. 즉 화염부위에서 회분은 응융과정을 하면서 Flue Gas상에 부유하는 미세 입자들이 브라운, 확산운동을 통해 입자의 표면에서 증발현상을 일으키는 Coagulation과정을 겪으면서 입자의 크기가 증가한다. Coagulation과정을 통해 성장한 입자들은 보일러 후단부에서 온도 강화로 인해 응축과정을 겪으면서 비구형의 입자들은 구형의 입자모양을 형성하게 된다. 증발과 응축과정을 통해 성장한 회분 입자들은 Agglomeration과정을 통해 서로 부착되어 입자의 덩어리 혹은 고리모양으로 형성된다. 입자의 형성과정에서 중요한 요소로 작용하는 Coagulation과 Agglomeration과정은 입자의 형상에 영향을 주는 변수로 작용할 뿐만아니라 입자의 크기에서 강한 영향을 미친다.⁽²⁾ 즉 이러한 현상이 많이 작용할 경우 입자의 크기는 증대하게 된다.

입자의 구성성분은 연료에 함유되어 있던 무기질 성분이 보일러내에서 연소중에 산화하여 형성된 산화물질이다. 즉 회분 입자를 이루고 있는 구성성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , TiO_2 , P_2O_5 등과 같은 무기질 성분으로 이루어져 있다. 회분의 성분중 많은 양의 탄소성분이 함유되어 있는데 이 성분은 미연탄소로서 연소중 미연소되어 형성된 성분이다.

전기적인 특성인 비저항성(Resistivity)은 주로 정전기력을 이용하여 Fly Ash를 제거하고 또한 높은 집진율을 갖는 전기집진기의 성능에 크게 영향을 주는 중요한 특성이다. 회분의 비저항성이 영향을 주는 인자중에서 Fly Ash의 수분 함유량, 황성분, 온도 등이 가장 중요하다. 전기집진기에서 집진효율이 좋은 비저항성의 범위가 $10^7 \sim 10^{10} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 정도의 범위 내에서는 코로나 방전이 안 정되어 집진효율이 높으나 이 범위를 벗어나면 집진효율은 매우 낮아지는 경향이 있다. 따라서 보일러에서 발생하는 회분의 특성에 따라 집진의 성능에 상당한 영향을 미치는 것이다.⁽³⁾

3. 회분의 특성 분석 방법

본 연구에서 사용한 시료는 Bunker-C유를 발전연료로 사용하며 벤손형의 보일러로 이루어져 있는 울산화력발전소 1호기와 무연탄과 Bunker-C유를 60:40으로 혼소하여 사용한 자연순환형 보일러로 이루어져 있는 부산화력 발전소의 전기집진기 호퍼하부 샘플링 흘을 통해 회분을 포집하였

다. 이렇게 포집한 Ash입자의 특성을 파악하기 위하여 Fig. 1에서 보는 바와 같이 입자의 물리적 특성, 화학적 특성 그리고 전기적 특성을 파악하기 위하여 광학현미경의 화상 이미지 처리기법, 전자현미경(SEM), ICP (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry)장비를 이용한 ASTM D2790 방법, 비저항성 실험장치등 4가지 분석방법을 사용하였는데 이 분석 방법은 다음과 같다.

입자의 크기 분포를 파악하기 위해 광학 현미경의 화상 이미지 처리기법을 사용하였다. 우선 발전소에서 포집한 회분을 슬라이드에 균일 분포로 뿐린 후 광학 현미경으로 관찰 한다. 이때 관찰된 회분을 비디오 모니터에 나타나게 한 후 화상에 나타난 입자를 입자크기 분포 측정용 소프트웨어가 설치된 컴퓨터를 이용하여 입자의 크기 분포를 파악하는 것이다. 회분의 형태적 특성 및 입자의 표면형상을 파악하기 위해서는 전자현미경을 사용하여 입자의 모양을 10,000배까지 확대하여 분석한다. 입자의 구성성분을 파악하여 화학적 특성을 분석하기 위해 ASTM D2795방법을 채택하였는데 이 방법은 탈수과정을 통해 무게법에 의한 정량법을 이용한 ICP장비를 이용하여 분석하여 퍼센테이지로 표현한다. 전기적 특성을 파악하기 위해 입자의 전기적 특성을 결정짓는 중요한 인자인 전기적 비저항성 측정은 Fig. 2 에서와 같이 회분층(두께 : L)에 2000볼트 정도의 고전압(V)을 인가하여 회분층위에 전극(단면적 : A)을 얹어 회분층을 통과하여 흐르는 전류(I)를 받아 전류계로 측정한다. 그 결과로서 다음과 같은 식에 의해 비저항성(ρ)을 계산한다.

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{---(1)}$$

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} = \left(\frac{V}{I}\right) \cdot \left(\frac{A}{L}\right) \quad \text{---(2)}$$

즉 위의 식에서 V, A, L의 값은 실험입력 값이므로 전류(I)를 측정하므로서 비저항성(ρ)을 구할 수 있는 것이다. 이러한 원리로 구성한 측정 장치를 Fig.2에 나타내었다.⁽²⁾

4. 분석 결과

회분 입자의 특성은 입자의 크기분포, 형태적, 전기적, 화학적 특성 등과 같이 4가지의 특성을 파악하여 서로 비교 검토함으로써 알 수 있다. 두 종류의 회분 즉 Bunker-C유 회분(Fly Ash I)과 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료 회분(Fly Ash II)에 대한 분석 결과를 서로 비교하여 이들 시료에 대한 특성을 명확히 파악하고자 한다.

Fig.3에서 보여주고 있는 그래프는 광학 현미경 이미지 기법(이치화)을 이용하여 분석한 Bunker-C유 회분에 대한 입자크기 분포를 나타낸 것이고 Fig.4는 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료 회분에 대한 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig.3(a)은 입자의 크기 분포를 나타낸 반면 Fig.3(b)은 입자의 크기 누적분포도를 나타낸 것으로, Bunker-C유 회분의 질량평균입경(MMD)이 12.7 μm 정도인 반면 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료 회분의 경우는 25.7 μm 정도로 일반 석탄회 분의 분포와 유사하였다. Fig.3(a)을 보면 입자의 크기 분포 영역이 2~6 μm 정도인 경우 분포가 10~13%정도인 반면 Fig.4(a)의 경우 같은 크기 영역에서 분포는 2~6%로 낮게 나타났다. 그리고 Bunker-C유 회분의 경우 입자의 크기 분포 영역이 대체로 고르게 분포되어 있는 반면 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료 회분의 경우 입자의 크기 분포 영역이 20 μm 이상에서 집중적으로 분포되어 있다. 이러한 사실을 바탕으로 Bunker-C유 회분의 입자 크기 분포가 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료 회분의 경우에 비해 직경이 작은 영역에 많이 분포되어 있다. 즉 Bunker-C유를 연료로 사용하여 형성된 회분의 경우보다 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료를 사용하여 형성된 회분의 경우에 Agglomeration과 같은 회분 입자의 성장 과정이 활발하게 이루어진다. 따라서 이와 같은 사실을 통해 Bunker-C유 회분은 입자의 성장을 하지 않음으로 해서 입자의 크기가 작게 나타났다. 입자의 크기가 작음에 따라 전기집전의 효율이 떨어진다는 사실을 감안하여 보면 Bunker-C유 회분을 전기 집전기로 집전하고자 할 경우 효율이 낮다는 사실을 알 수 있다.

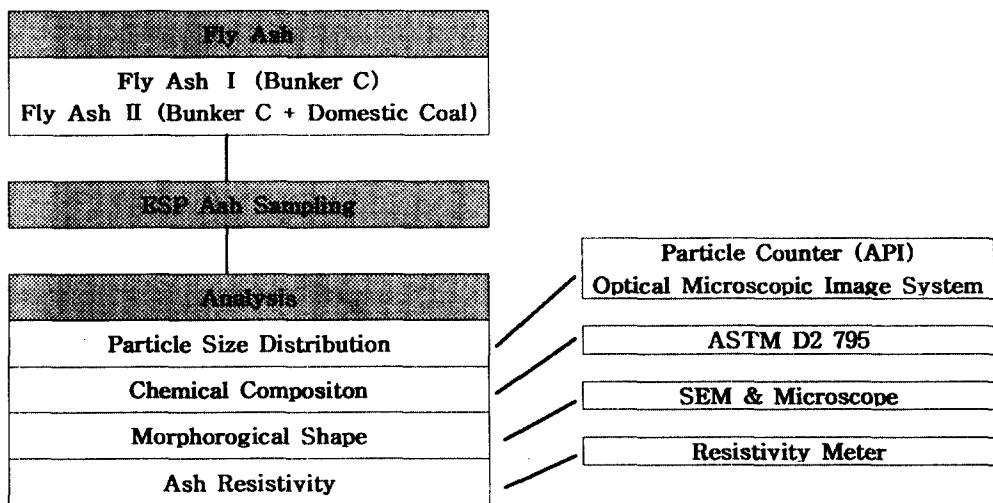


Fig. 1 Fundamental concepts of the analysis for bunker-C fly ash

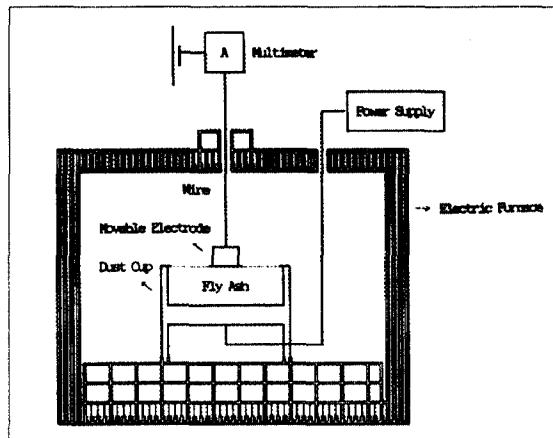


Fig. 2 Schematic diagram of measuring the resistivity of fly ash (Resistivity Meter)⁽³⁾

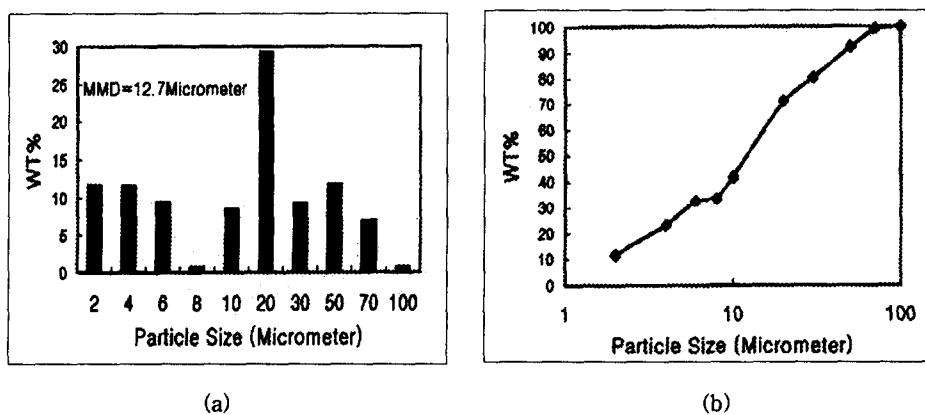


Fig. 3 Ash size and accumulative distribution of bunker-C fly ash I
 (a) size distribution, (b) accumulation

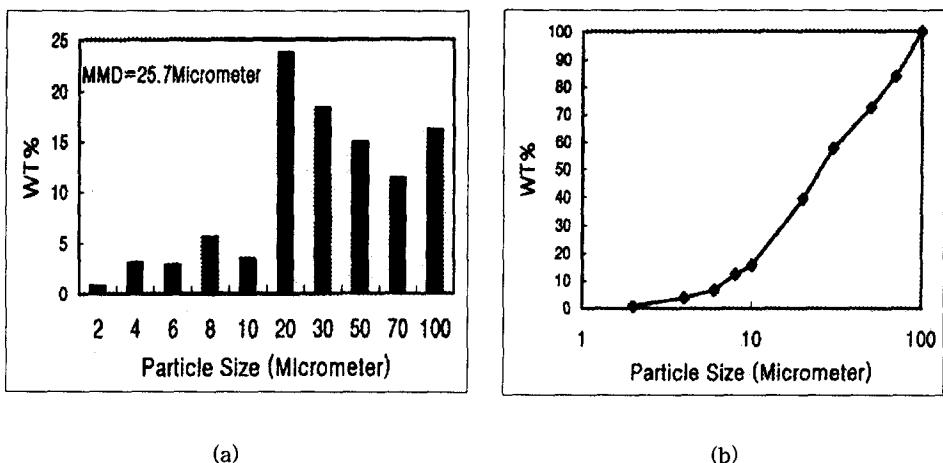


Fig. 4 Ash size distribution of fly ash II generated from the mixture of both bunker-C oil and domestic coal (a) individual size distribution, (b) accumulation

회분의 형상을 파악하기 위해 SEM을 사용하여 촬영한 것을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5는 Bunker-C유 회분에 대한 SEM사진이며 Fig. 6은 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료에 대한 SEM사진이다. Fig. 5를 보면 입자의 형상은 주로 비구형이며 입자의 표면은 결정질 미세 입자가 부착되어 있어 표면이 꺠칠꺼칠한 모양을 띠고 있으며 미세 입자들은 서로 얹혀 집괴현상으로 인한 형상을 이루고 있다. 반면 Fig. 6은 주로 구형의 입자들로 이루어져 있으며 입자의 표면 또한 매우 매끄러운 형상을 이루고 있다. 이 두 사진에서 나타나는 입자의 형상차이가 생기는 이유는 입자의 구성성분의 차이 때문이다. 즉 Fig. 6의 경우 입자의 형상에 주요한 영향을 끼친 것은 무연탄으로서, 무연탄 연소시 형성되는 무기질 성분중 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등과 같은 성분에 의해 강한 영향을 받았기 때문이다. 따라서 Bunker-C유 회분의 형상이 미세 입자로 이루어진 비구형성의 미세 입자이므로 대기로 배출될 경우 광범위한 영역까지 확산될 우려가 있으며, 또한 입자의 형상이 비구형으로 이루어져 있어 강도가 약하기 때문에 재활용할 수가 없다라는 사실을 예측할 수 있다.

Table 1은 두 회분에 대한 화학적 조성 분석에 대한 것으로 Bunker-C유 회분(Fly Ash I)의 화학적 구성성분을 보면 Fe_2O_3 가 가장 많이 차지하며 그 외 주종을 이루고 있는 성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , C로 33%를 점유하고 있다. Bunker-C유의 회분이 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료 회분(Fly Ash II)에 비해 규소산화물의 함량이 매우 낮은 반면 철산화물의 함량이 높게 나타나는데 이는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Bunker-C유의 회분의 색이 검게 나타나는 이유이다. 따라서 Bunker-C유의 회분의 화학적 특성은 규소산화물, 알루미늄산화물 그리고 철산화물이 주종을 이루고 있으며 이들 중 철산화물의 함량이 가장 많으므로 회분의 색이 검게 나타나는 것이다. 무연탄과 Bunker-C유의 혼합연료 회분의 경우 SiO_2 성분이 가장 많으며 그 외 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , C가 주종을 이루고 있는데 이 성분들이 차지하고 있는 비중은 97% 이상을 차지하고 있다. 이들 성분중 C는 미연탄소분이므로 이 성분을 제외한 무기질 성분이 차지하는 비중은 70%정도를 차지하고 있는데 이 성분들이 회분 형성에 상당한 영향을 끼친다. 그 외 미량으로 함유되어 있는 성분들 또한 인체에 상당히 해로운 물질로 알려져 있는 것이다.

Fig. 7과 Fig. 8은 각 시료에 대하여 수분 함유량과 온도 분포에 따라 전기적 비저항성을 나타낸 것이다. 회분의 비저항성은 집진효율을 결정하는 가장 큰 변수로 Fig. 7을 보면 각 수분 함량에 따른 Bunker-C Fly Ash I의 비저항성의 분포를 나타낸 것으로 주로 $10^3 \sim 10^4 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 로 낮게 나타났다. 반면 Fig. 8은 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료 회분의 전기저항값 분포범위가 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 로 비교적 높게 나타났다. 그런데 일반적으로 회분이 전기 집진기에서 집진되기 위해서는 비저항성의 범위가 $10^7 \sim 10^{10} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 인 점을 감안하면 Bunker-C유 회분은 전기집진기내에서 집진되기가 매우 어려운 특성을 안고 있다. 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료 회분의 비저항성의 값이 높게 나타나는 이유는 무연탄에 많이 함유되어 있는 무기질 성분 때문이다. 따라서 Bunker-C유 회분의 집진 성능을 향상시키기 위해서는 전기집진기의 비저항성 집진 영역 범위를 낮추어 설계하여야 한다.

5. 결론

Bunker-C유 회분은 입자의 크기가 작은 비구형성 입자로서 입자의 구성성분중 철산화물이 많이 함유되어 있어 회분의 색깔이 검게 나타난다. 그리고 회분의 비저항성은 매우 낮아 전기집진기의 효율이 떨어져 회분배출로 인한 환경오염이 대두된다. 회분의 각 특성에 대한 결론을 상세히 기술하면 다음과 같다.

- (1) Bunker-C유 회분의 질량평균 입경($12.7 \mu\text{m}$)은 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료 회분의 평균 입경($25.7 \mu\text{m}$)에 비해 작게 분석되었다. 따라서 Bunker-C유 회분의 집진효율이 낮게 나타난다.
- (2) 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료 회분의 형상은 표면이 부드러운 구형의 입자 형상을 이루고 있는 반면 Bunker-C유 회분 표면이 꺠칠한 비구형의 입자들로 이루어져 있다. 회분을 재활용

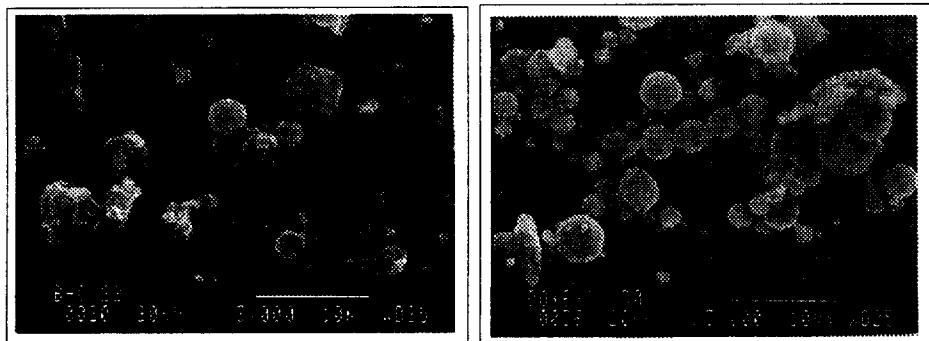


Fig. 5 SEM micrograph of Bunker-C fly ash I

Fig. 6 SEM micrograph of fly ash II
(Domestic Coal(60%)+Bunker-C Oil(40%))

Table 1. Chemical Analysis of Fly Ash I and II (ICP Analysis)

Ash Component (WT%) \ Fuel Type	Fly Ash I (Bunker-C oil)	Fly Ash II (국내무연탄+Bunker-C) (60 : 40)
SiO ₂ %	2.36	42.16
Al ₂ O ₃ %	4.91	25.43
Fe ₂ O ₃ %	14.33	4.33
CaO%	2.24	1.84
MgO%	0.60	0.15
Na ₂ O%	0.72	0.05
C%	11.84	24.28
SO ₃ %	0.20	0.25
TiO ₂ %	0.72	0.07
P ₂ O ₅ %	0.05	0.86
Ni,V,Zn ^a %	40~50	-

a : based on EDXA Analysis

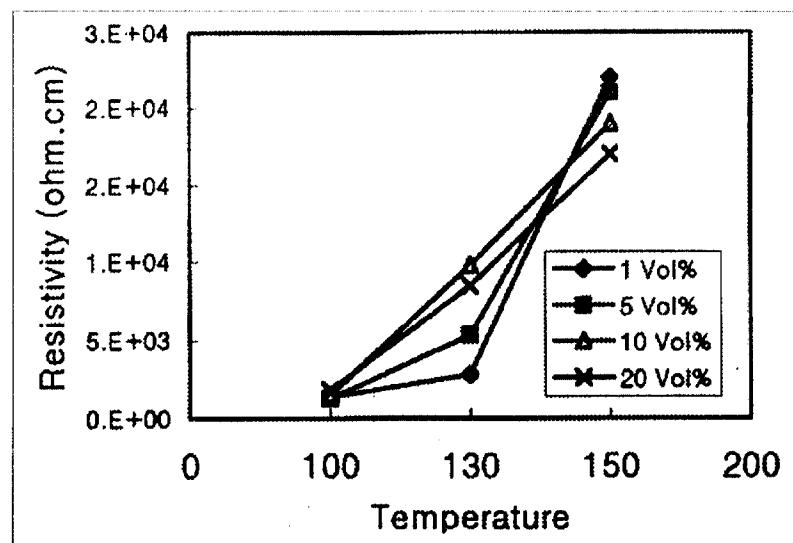


Fig. 7 Resistivity measurement of fly ash I of bunker-C oil as a function of temperature and moisture content

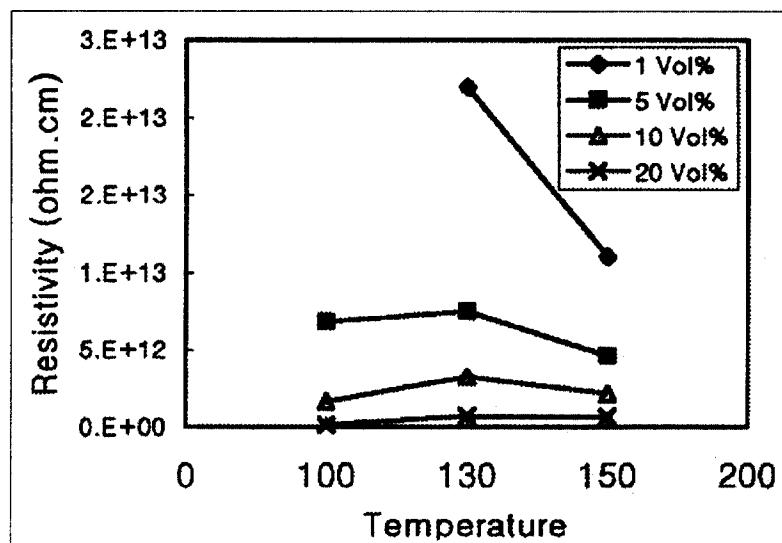


Fig. 8 Resistivity measurement of fly ash II from the mixture of both bunker-C oil and domestic coal as a function of temperature and moisture content

하고자 할 경우 사용되는 회분의 형상이 구형의 입자임을 감안 할 때 Bunker-C유 회분은 재 활용으로 사용하기에 적합하지 않다.

- (3) 회분의 구성성분중 대부분을 차지하고 있는 성분은 Bunker-C 유 회분의 경우 Fe_2O_3 인 반면 무연탄과 Bunker-C유 혼합 연료 회분의 경우는 SiO_2 , Al_2O_3 이다. 이러한 구성 성분의 특성은 입자의 형상에 많은 영향을 끼친다.
- (4) Bunker-C유 회분의 비저항성의 범위는 $10^9 \sim 10^{10} \Omega\text{-cm}$ 정도로 낮은 반면 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료 회분의 비저항성의 범위는 $10^{11} \sim 10^{12} \Omega\text{-cm}$ 정도로 높게 나타났다. 전기집전기의 최적 효율 비저항성의 범위가 $10^7 \sim 10^{10} \Omega\text{-cm}$ 인 점을 감안 할 때 Bunker-C유 회분의 집전효율은 매우 낮아 회분제거를 위한 대책이 요구된다.
- (5) 무연탄과 Bunker-C유 혼합연료의 회분특성은 석탄회분의 특성과 매우 유사하게 나타났다.

6. 참고문헌

- (1) 한국전력공사 발전사업단, "1995년도 발전 업무결산", 1996
- (2) Fisher, G.L. and K. Willeke(1980), "Size-Related and Physical Properties of Power Plant Fly Ash", edited by Generation of Aerosols and Facilities for Exposure Experiments, K. Willeke, Ann Arbor Science
- (3) 이재근, 하만영, 김경천, 김귀순, 구재현(1995), "온도와 수분 함유량 변화에 의한 Fly Ash의 비저항성 특성연구", 대한기계학회 춘계학술대회 논문집 PP.517-522
- (4) Meij,R., H.A. van der Sloot, J.M. Koppius-Odink, L.J. Clemat(1986), "Emission and Control of Particulate Matter from Coal-Fired Power Plants", edited by S.D.Lee, T.Schneider, L.D. Grant and J. Verkerk, Aerosol, Lewis Pulverisher, pp.427-438.
- (5) Pietersen, H.S., L.A. Fraay, and J.M. Bijen(1990), "Reactivity of Fly Ash at High pH", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Materials Research Society, Vol.178, pp.139-143.
- (6) 강동구, 박형근, 문차석, 김봉환(1995), "석탄연소방법에 따른 발생 분진의 전기 집전 특성에 관한 연구", 대한기계학회 추계학술대회 논문집 pp.361-366.
- (7) 한국전력공사, "발전운전원 교육 지침서", 1990