한국에너지공학회 (1998년도)
춘계학술발표회 논문집 pp.37-42

냉각상태에 따른 슬랙의 형상 및 내부구조 비교

이 계 봉, 정 석 우, 조 성 수, 박 석 근, 윤 용 승
고등기술연구원 에너지/환경연구실

Comparison of the Shape and Inner-structure in Slags with Quenching Conditions

G.B. Lee, S.W. Chung, S.S. Cho, S.K. Park, Y. Yun
Energy/Environment Lab., Institute for Advanced Engineering

1. 서 론

석탄가스화복합발전(IGCC; Integrated Gasification Combined Cycle) 공정이 80년대 들어 선진외국을 중심으로 석탄발전기술로 많이 연구되고 실용화를 위해 막대한 자금을 국가주도로 투입하고 있는 이유는 IGCC공정이 고체시료인 석탄을 가장 환경적합적으로 쓸 수 있는 방법이라고 판단하였기 때문이다. 또한, 장기적으로 연료전지에 석탄가스를 연계시키면 플랜트효율이 60%에 달하면서 현재까지 알려진 석탄이용 발전기술의 모든 idea중에서 가장 환경오염을 저감시킬 수 있는 향후 50년 이상을 내다볼 수 있는 발전기술이기 때문에 기술개발에 선진각국이 국가적으로 노력하고 있는 것이다.

IGCC공정중 중요한 부위인 가스화기에서 이러한 환경적합적인 적용이 가능해지는 이유가 있는데, 이는 반응이 산소가 불충분한 환원분위기에서 일어나기 때문에 기존의 연소반응에 기초한 미분탄연소 발전때 생성되는 SO_x, NO_x가 가스화기내에서는 근본적으로 생성이 안되고 대신 정제가 용이한 H_2S, NH_3의 형태로 석탄내 S와 N성분이 발생되기 때문이다. 다만 가스터빈에서 석탄가스를 연소시켜 발전을 하는 과정에서 일부 SO_x, NO_x가 발생되나 미분탄연소 발전시보다는 90%이상 저감이 가능하다.

본 연구의 목적은 석탄가스화기의 운전상태를 측정하기 위한 방안의 하나로서, 30분내지 2시간간격으로 가스화기 하부의 슬랙냉각기를 통하여 배출되는 슬랙의 형상 및 내부구조를 점검함으로써 가스화반응이 가스화기내에서 적절히 진행되고 있는지를 파악하기 위한 것이다. 슬랙의 형상은 곧 판별이 가능하고, 슬랙의 내부구조는 분석기기들의 특성상 on-line으로 측정할 수는 없어도 슬랙시료를 채취한 후 30분 이내에는 분석하여 가스화기 운전에 지침을 줄 수 있을 것이다. 이러한 관점에서 슬랙이 어떤 과정을 거쳐서 생성되는지에 대한 연구와 슬랙의 내부구조와 운전상태와의 관계도출을 위한 자료가 필요한 상황이다. 운전상태가 좋았던 3톤/일급의 가스화기 운전결과로부터 얻은 슬랙의 내부구조를 보면 크기와 분포정도는 다르나 모두 구형의 수포(vesiculation)형태를 보여주고 있는데, 이러한 수포형태가 어떤 과정을 통하여 생성되는지를 조사하는 것은 슬랙의 내부구조를 이해하는데 큰 도움이 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 수포의 형성은 용융슬랙이 냉각수와 접촉할 때 열수축이 일어나면서 일부가스가 수축과

정에서 포집되어 생성된 것인지 아니면 가스화기 반응영역에서 석탄내 회분이 녹을 때 mineral matter중의 일부성분에서 고온에 가스로 분해되는 성분이 이미 용융슬랙내에 포집되어 슬랙냉각기로 흘러가는지를 규명하고자 하는 것이다.

2. 실 험

본 시험에 사용된 석탄은 호주산 드레이톤(Drayton) 유연탄과 중국산 유연탄인 대동(Datong)탄으로 세라믹 도가니에 각각의 미분탄을 넣고 muffle furnace에서 750℃의 온도에서 6시간 대기 공기중에서 연소시켜 석탄 회재를 제조하였다. 그리고 연소된 석탄 회재를 직경 5.2 cm, 높이 5 cm의 철판 파이프에 15 mm 두께로 외벽면을 따라 내화재를 충진시킨 용기에 넣고, 2개의 산소 torch의 고온에 노출시켜서 회재를 녹인 후 서냉(slow cooling)과 급냉(fast quenching)의 두 가지로 구분하여 슬랙을 제조함으로서 슬랙이 슬랙 냉각기의 물과 접촉시 슬랙 내부구조에의 영향을 살펴보고자 하였다.

서냉은 용융 슬랙을 대기중의 상온표면에 떨어뜨려서 응고되도록 한 것을 말하며, 급냉은 용융 슬랙을 상온의 물에 떨어뜨려 슬랙이 열수축에 의해 응고되도록 한 상태를 의미한다. 서냉과 급냉으로 생성된 슬랙과 비교를 위하여 3톤/일급 석탄가스화기에서 생성된 슬랙을 분석한 자료와도 일부 비교하였는데, 이 결과들은 15기압 이상의 고압 가스화조건에서 얻은 슬랙에 대한 자료들이다.

그리고, 슬랙내에 함유된 중금속 용출 여부는 우리나라 폐기물 관리법에 유해폐기물로 선정하기 위한 방법으로 사용되는 용출시험 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

용융슬랙을 냉각시키는 방법에 따라 생성된 슬랙의 형상은 Fig.1에서 보여주고 있다. 냉각방법은 석탄회재를 용융시키고 천천히 대기중에서 식힌 서냉(slow cooling)과 상온의 물에 녹은 슬랙을 떨어뜨려 급격히 냉각이 일어나도록 한 급냉(fast quenching)으로 구분하였다. Fig.1에서 보는 바와 같이 드레이톤탄, 대동탄 2종류의 용융된 슬랙이 서서히 냉각된 슬랙들은 중력에 의해 녹아 떨어지는 형태가 그대로 반영된 타원형의 형태로 주로 응고되었음을 볼 수 있고, 반면에 급냉시킨 경우의 슬랙은 물과 접촉시 열충격에 의해 슬랙입자가 잘게 쪼개진 형태임을 볼 수 있다. 실제 가스화기 내부에서는 용융된 슬랙이 슬랙탭을 거쳐서 밑으로 흘러내리면서 슬랙탭 하부에 설치되어 있는 슬랙냉각기내의 물로 떨어져 급냉의 형태로 슬랙이 대부분 발생하게 되고, 일부는 냉각기의 물표면에 떨어져 있는 일부 미립 촤의 위로 떨어지게 되어서 크기가 큰 둥근 타원형태의 슬랙 형태로 발생되기도 한다. 본 시험에서 얻은 서냉된 슬랙은 강도가 꽤 높아 사람의 손힘으로는 깨기 어려운 정도이나 실제 가스화기에서 서냉에 의해 생성된 타원형 슬랙의 경우는 일반적으로 사람의 손으로 누르면 작은 단단한 크기의 입자로 깨지는 특성을 보이는데, 이는 실제 가스화기 운전 때에는 반응기내에 많은 촤입자들이 날아다니면서 용융슬랙안에 박히게 되고 이들이 용융슬랙간의 결합력을 낮추게 되어 약한 기계적인 강도를 보이는 것으로 사료된다. 그러나, 이러한 경우에서도 발생하는 작은 조각들은 급냉에 의해 생성된 슬랙만큼 단단한 특성을

보여준다.

원탄 및 연소에 의한 회재 그리고 냉각방식에 따른 슬랙의 원소분석 결과를 Table 1에 요약하였다. 슬랙내 미연탄소분이 0.3%이하인 수치를 보여주고 있는데, 실제 3톤/일급 BSU (Bench Scale Unit) 가스화기와 상업용급 2,000톤/일 규모 가스화기에서 생성된 드레이톤탄 슬랙을 분석한 결과에 의하면 미연탄소분은 0.03%, 0.28%로 0.3%미만이었으므로 본 연구에서 생성된 슬랙과 같은 수준의 수치를 보여주고 있어 본 연구에서의 슬랙제조 방법이 타당함을 보여주고 있다.

Fig. 2는 냉각방식에 따라 생성된 슬랙내부를 500배 확대한 SEM 결과들인데 이들 결과를 보면, 서서히 냉각시킨 슬랙이나 급냉시킨 슬랙이나 드레이톤탄, 대동탄 슬랙 모두 슬랙 내부 구조속에 원형의 수포형태를 보여주고 있다. 이는 결국 슬랙 내부의 수포 형태는 슬랙이 용융된 상태때 이미 생성되어 있었던 것이지 냉각 상태에 따라 생긴 것이 아님을 보여주고 있다.

그리고 Table 2의 각 시료들에 대한 중금속 함유량과 용출시험 결과를 보면, 드레이톤탄, 대동탄에는 다량의 Cr, Zn, Ni, Ba, Mn, Sr, Zr 등이 함유되어 있고, 서냉, 급냉의 슬랙의 경우에는 원탄에 비해 수배에서 수백배의 고농도의 중금속을 포함하고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 고농도의 중금속을 함유한 슬랙의 용출수에는 중금속이 거의 측정되지 않는 수준이며 측정되더라도 환경규제치에 비해 무시할만한 수준임을 보여주고 있다.

Fig. 3은 연소에 의한 회재와 용융된 슬랙의 내부구조 형태를 XRD로 분석한 결과인데, 회재의 경우는 SiO_2, $CaSO_4$, Fe_2O_3, CaO 등 결정형태가 그대로 남아있는데 반해 슬랙의 경우는 서냉과 급냉의 경우 모두 무정형(amorphous) 상태로 슬랙의 내부구조가 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 석탄회재가 고온에 충분히 노출되어 모든 결정구조가 녹은 상태임을 나타내고 있는 것으로 판단되어진다. 실제 BSU 가스화기와 상용급 Shell가스화기에서 생성된 슬랙들의 XRD결과도 무정형의 Fig. 3과 같은 특성곡선을 보여주고 있다.

4. 결 론

서냉한 슬랙은 단단한 타원형의 형태를 이루고 있는 반면에 급냉한 슬랙은 열적 팽창에 의해 깨진 형태를 이루고 있음을 알 수 있었다. 그리고 슬랙의 내부구조는 냉각 방식과는 무관하게 수포 형식의 구형 구멍이 존재하게 되는데, 이는 녹은 슬랙이 냉각물에 떨어지면서 슬랙내부의 기체가 응축되면서 생성되는 것이 아니고, 회분내의 고온에서 가스로 변화하는 성분이 가스화 조건의 고온에서 가스를 방출하고 이 가스가 슬랙내부에 포집되기 때문임을 알 수 있었다. 또한 미연탄소분이 0.3% 미만을 함유하고 있고 내부 결정 구조가 무정형인 슬랙은 다량의 중금속으로 농축되어 있으나 슬랙내의 중금속 용출이 거의 없으므로, 고온에서 생성된 슬랙의 재활용 측면에서는 긍정적인 평가를 보여주고 있다.

참고문헌

1. 윤용승 등: "Bench Scale급 건식 석탄가스화기 운전 및 모사기술 개발(II)," 연차보고서 (1998).

2. Kuhnel, R.A. and Eylands, K.: "Deviation of Thermal Transformation in Open, Multicomponent Systems: Effects of Mineralizers," Inorganic Transformations and Ash Deposition During Combustion, ASME, pp. 449-458 (1992).

감 사

본 연구는 산업자원부산하 에너지자원기술개발지원센터에서 지원한 'Bench Scale급 건식 석탄가스화기 운전 및 모사기술개발(II)' 연구의 일부로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

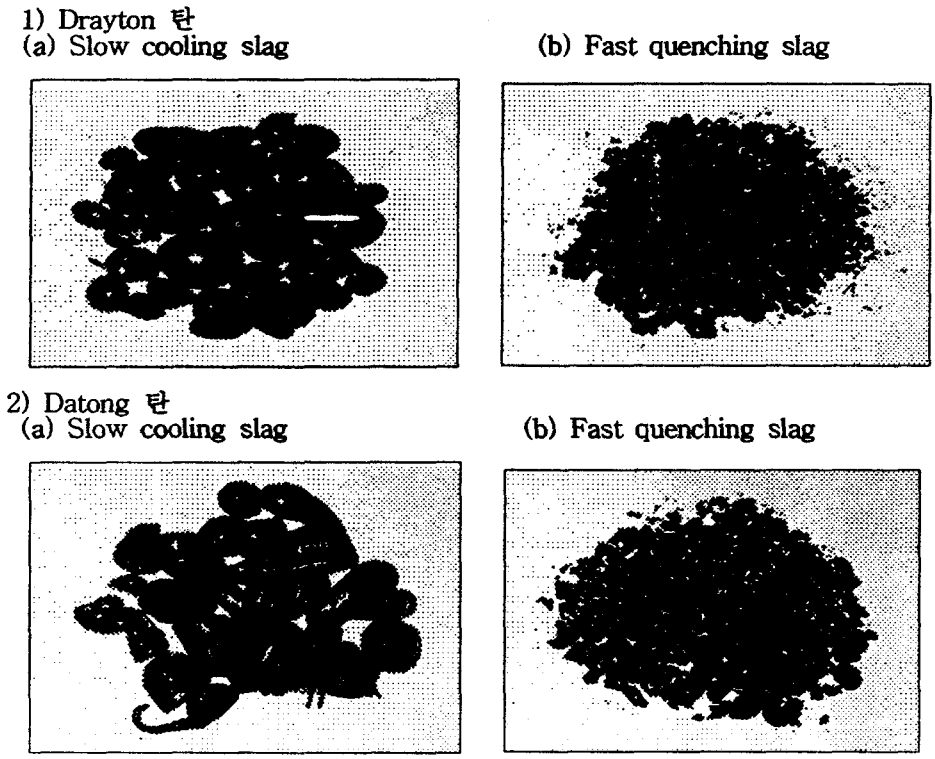


Fig. 1. 냉각 방법에 따라 생성된 슬랙의 형태

Table 1. 각 시료들의 원소분석 결과

Sample \ Element		C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
드레이톤탄	원탄	68.76	4.69	1.62	0.58
	회재	0.44	0.20	-	-
	서냉슬랙	0.21	0.09	-	-
	급냉슬랙	0.20	0.11	-	-
대동탄	원탄	70.80	4.60	1.08	0.70
	회재	0.35	0.18	-	0.78
	서냉슬랙	0.24	0.11	-	-
	급냉슬랙	0.27	0.12	0.11	-

Table 2. 각 시료들의 중금속 및 슬랙 용출수 분석 결과

ppm	Drayton Coal								Standard
	Coal		서냉 슬랙		급냉 슬랙		BSU 슬랙		
	원탄	용출수	슬랙	용출수	슬랙	용출수	슬랙	용출수	용출수
Cr	32.14	N.D.	27920	0.363	14840	0.131	43640	N.D.	1.5
Zn	18.03	0.009	29.39	N.D.	36.56	0.006	<10	N.D.	-
Cd	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<10	N.D.	0.3
Pb	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<10	N.D.	3.0
Ni	18.92	N.D.	324.0	N.D.	280.4	N.D.	34.50	N.D.	-
Ba	209.1	0.336	1297	N.D.	1286	0.014	740.1	0.13	-
Co	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D	N.D.	<10	N.D.	-
Mn	46.6	N.D.	373.0	N.D.	336.1	N.D.	274.8	N.D.	-
Cu	<10	N.D.	20.35	N.D.	23.43	N.D.	<10	N.D.	3.0
Sr	151.7	1.79	874.1	0.024	874.1	0.038	645.8	N.D.	-
As	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21.23	N.D.	1.5
Hg	<15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<15	N.D.	0.005
Se	<15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<15	N.D.	-
Sb	<15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<15	N.D.	-
Zr	56.17	N.D.	3164	N.D.	2196	N.D.	2560	N.D.	-

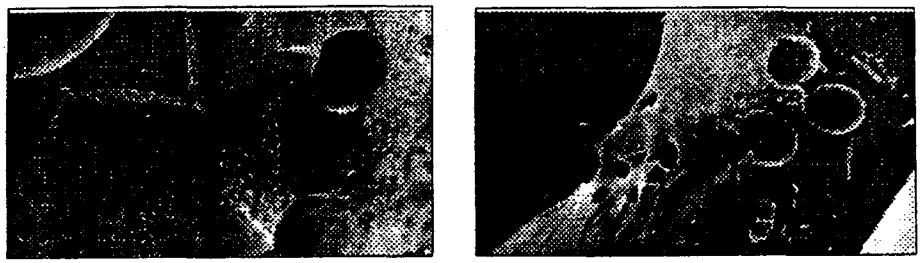
ppm	Datong Coal								Standard
	Coal		서냉 슬랙		급냉 슬랙		BSU 슬랙		
	원탄	용출수	슬랙	용출수	슬랙	용출수	슬랙	용출수	용출수
Cr	130.3	N.D.	3099	0.060	17200	0.060	74630	N.D.	1.5
Zn	14.15	0.049	105.3	N.D.	56.09	N.D.	N.D.	N.D.	-
Cd	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3
Pb	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.0
Ni	13.54	N.D.	196.1	N.D.	161.2	N.D.	96.13	N.D.	-
Ba	243.9	0.097	2233	N.D.	2159	0.009	1406	0.06	-
Co	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
Mn	130.9	N.D.	405.5	N.D.	405.7	N.D.	231.85	N.D.	-
Cu	<10	N.D.	110.2	0.008	71.33	0.003	N.D.	N.D.	3.0
Sr	123.4	0.341	2101.6	N.D.	2180.6	0.021	694.1	N.D.	-
As	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15.39	N.D.	1.5
Hg	<10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
Se	<15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
Sb	<15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
Zr	35.50	N.D.	589.3	N.D.	1340	N.D.	4211	N.D.	-

주) 1. N.D. : Not Detected
2. 용출수 : 우리나라 폐기물 공해법(1994.7.21 고시)
3. Standard : 환경관계법규(폐기물관리법)
4. BSU(Bench Scale Unit) 드레이톤탄 슬랙: 고등기술연구원의 BSU 가스화기에서 생성된 슬랙(15.5 기압, 1600℃)
5. BSU대동탄 슬랙: 고등기술연구원의 BSU 가스화기에서 생성된 슬랙 (18.0~20.5 기압, 1600℃)

1) Drayton탄

(a) Slow cooling slag

(b) Fast quenching slag



2) Datong탄

(a) Slow cooling slag

(b) Fast quenching slag

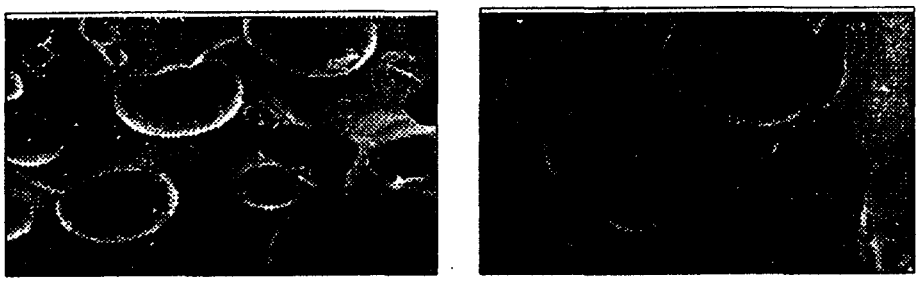


Fig. 2. 냉각 방식에 따라 생성된 슬래들의 단면 500배 확대 SEM 결과

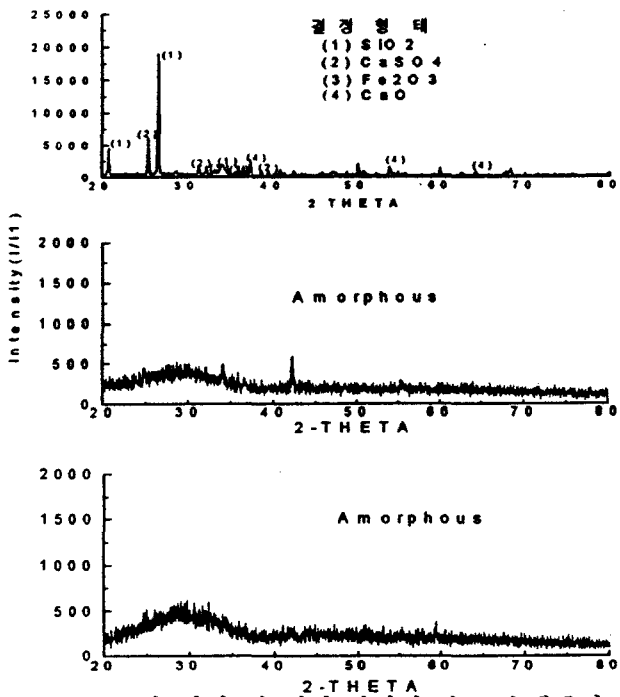


Fig. 3. Drayton 탄 회재 및 냉각 방법에 따른 슬래들의 XRD 결과
(상:Ash, 중: Slow cooling slag, 하: Fast quenching slag)