

3T/D 석탄가스화기에서 석탄 회분 슬래그의 용융특성 비교

정봉진, 구석보, 이종용, 윤용승*
수원대학교 환경공학과, *고등기술연구원 재료/공정연구실

Comparison of Melting Behavior of Coal Ash Slags in 3T/D Coal Gasifier

Bongjin Jung, Suck Bon Koo, Joongyong Yi, Yongseung Yoon*
Department of Environmental Engineering, The University of Suwon
*Material and Process Laboratory, Institute for Advanced Engineering

1. 서론

최근 국내외적으로 지구온난화, 산성비, 오존층파괴 등의 환경문제가 심각하게 대두되기 시작하면서 화석연료 사용에 대한 규제가 점차적으로 강화되고 있다. 이와같은 상황에서 기존의 미분탄 화력발전시스템에 비해서 NO_x, SO_x, CO₂, 분진 등의 대기오염물질을 현저히 줄일 수 있으며 발전효율도 높아서 석탄 사용에 따른 지구의 환경오염 저감과 에너지의 효율적인 이용 측면에서 석탄가스화 복합발전 시스템은 청정석탄 이용기술로 크게 관심을 모으고 있어서 국내외적으로 관련연구가 활발히 진행중이다. 석탄가스화 복합발전은 미분탄을 산소와 함께 고온·고압의 가스화기에서 가스화하고 이때 발생된 분진 및 유황성분은 각각 집진 및 탈황장치에서 제거하며, 석탄 회분은 용융시켜 슬래그의 형태로 배출하는 방식을 채택하고 있다. 따라서 본 연구에서는 고온·고압의 운전조건에서 1일 3톤의 석탄을 처리할 수 있는 석탄가스화기에 사용된 3가지 종류의 석탄에 대한 기본적인 물성치 분석 및 가스화기로부터 배출된 슬래그의 조성, 형상, 잔존탄소 함량 및 중금속 함량 등을 비교 분석함으로써 석탄가스화 복합발전시스템 설계의 기본자료를 제공하는데 주안점을 두고 있다.

2. 대상탄 시료분석방법

3T/D 석탄가스화기에 사용된 미국의 Cyprus 및 Alaska Usibelli 석탄과 호주의 Curragh석탄을 대상으로 미분탄 및 슬래그 시료를 채취하였다. 대상석탄 시료의 기본적인 물성치를 조사하기 위하여, ASTM Standards에 따라 각 석탄의 공업분석, 원소분석, 발열량분석, 및 회분용융온도 측정 등을 실시하였다. 석탄가스화기에서 배출된 슬래그의 특성을 파악하기 위해서 XRF를 이용한 회분과 슬래그 시료의 성분분석, XRD를 이용한 회분과 슬래그내의 화합물의 형태 및 결정구조 파악, SEM/EDX를 이용한 슬래그의 형상 및 원소별 함량분석 등을 실시하였다. 또한, 슬래그의 매립 또는 재활용의 가능성을 알아보기 위하여 슬래그중의 잔존탄소함량을 분석하였으며, 재활용 시 유해 중금속 성분의 유출로 인한 2차 환경오염의 여부를 평가하기 위하여 슬래그와 슬래그로부터 제조된 용출수내의 중금속 함량분석을 ICP/AES를 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 3T/D 석탄가스화기의 운전 압력까지 메탄버너를 이용하여 가압시킨 후에 미분탄과 산화제를 공급하면서 가스화기내의 온도와 압력을 각각 1350-1570°C 및 12-29기압 범위내에서 운전조건을 변화시키면서 10번의 독립적인 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 석탄의 기본적인 물성치는 Table 1에 나타낸 바와 같이 Cyprus 석탄은 발열량이 약 6500(cal/g), Curragh 석탄은 약 7000(cal/g)으로 Alaska Usibelli 석탄의 5500(cal/g)에 비하여 비교적 높은 발열량을 보이는 것은 상대적으로 고정탄소 함량이 높기 때문이며, 세종류의 석탄 모두 황함유량은 약 0.8% 이하로 낮은 함량을 보이고 있다. 휘발분의 함량은 Curragh 석탄의 경우 약 28%정도로 Cyprus 석탄과 Alaska Usibelli 석탄의 휘발분 함량이 약 46-48% 정도인 것에 비해서 상당히 낮은 함량을 보이고 있다. 또한 회분의 함량에 있어서는 Cyprus 석탄과 Alaska Usibelli 석탄이 약 6~10% 정도를 나타낸 반면 Curragh 석탄의 경우는 약 22.5%로 상당히 높은 함량을 나타내었다.

Cyprus, Curragh, 및 Alaska Usibelli 석탄회분의 용융온도는 각각 1289, 1380, 및 1257°C로 가스화기의 평균조업온도인 약 1400°C 이상보다 낮아서 회분의 용융점을 낮추기 위해 사용되는 flux의 첨가없이 가스화기로부터 슬래그의 원활한 배출이 가능할 것으로 사료된다. 이와같은 현상은 Table 2에서 보는 바와 같이 가스화기에 사용된 세종류의 석탄회분 조성에 있어서 주된 염기성 산화물인 Fe_2O_3 와 CaO 의 함량이 약 15-29%로 상당량 존재하여 용융슬래그를 형성하는 주된 화합물인 aluminosilicate 중합체에 염기성 산화물이 oxide ion을 제공하여 aluminosilicate 중합체 결합을 끊음으로서 polymer breaker로서 작용을 하여 용융슬래그의 온도 및 점도를 감소시키기 때문이다.

세종류의 석탄중 가스화기의 상이한 조업조건에서 배출된 Cyprus 석탄 슬래그의 조성을 Table 3에 나타내었다. 가스화기에서 1400-1550°C의 온도와 12-29 기압의 압력 범위에서 조업조건을 변화시키면서 실험을 한후에 가스화기 외부로 배출된 슬래그의 조성은 각 성분별로 약간의 차이는 있으나, 대체적으로 온도 및 압력변화에 관계없이 유사함을 알 수가 있다. 또한 세종류의 석탄 회분중에 존재하는 SO_3 함량은 알칼리토류(CaO , MgO) 또는 알칼리(Na_2O , K_2O) 화합물 등에 결합되어 있고, 이 화합물들은 약 980°C 이상에서 분해되는 것으로 알려져 있으며, SO_3 함량이 대상석탄 슬래그 모두에서 측정되지 않은 것으로 보아 가스화시 대부분 휘발된 것으로 사료된다. 이와같은 현상은 Curragh 및 Alaska Usibelli 석탄 슬래그의 경우에도 동일한 경향이 나타남을 알 수가 있다.

Fig. 1은 Cyprus 석탄 회분과 슬래그에 대한 XRD 분석결과이다. 회분에 대한 분석결과에서 $CaSO_4$, SiO_2 , Fe_2O_3 등이 주성분을 이루고 있으며 Fe_3O_4 및 $FeAl_2O_4$ 와 같은 성분이 미량으로 존재하였다. 이와같은 결과는 석탄 회분에 대한 성분분석 결과와도 일치하고 있음을 알 수가 있다. 슬래그에 대한 분석 결과에서는 회분중에 존재하는 Fe_2O_3 와 aluminosilicates 화합물의 상호작용으로 인하여 대부분 Fe_2SiO_4 및 $FeAl_2O_4$ 등과 같은 복합화합물을 형성하고 있으며, 미처 반응하지 못하고 남아 있던 SiO_2 가 invariant solid로서 슬래그중에 존재하고 있는 것을 알 수가 있다. Curragh 석탄 회분에 대한 XRD 분석결과에서는 $CaSO_4$, SiO_2 , $FeAl_2O_4$ 가 주성분을 이루고 있으며 $Ca_2Al(Al, Si)_2O_7$ 및 Mg_2SiO_4 와 같은 성분이 미량으로 존재하고 있음을 알 수가 있다. 슬래그의 분석결과에서는 Cyprus 석탄 회분 슬래그의 경우와 동일하게 Fe_2SiO_4 , $FeAl_2O_4$ 와 같은 복합화합물을 형성하고 있음을 알 수가 있다. Alaska 석탄 회분의 XRD 분석결과에서는 $CaSO_4$, SiO_2 , $Ca_2Al_2SiO_7$ 등이 주성분을 이루고 있으며 Fe_2O_3 및 Mg_2SiO_4 와 같은 성분이 미량으로 존재하고

있음을 알 수가 있다. 슬래그에 대한 분석결과에서는 CaO , Fe_2O_3 와 aluminosilicates 화합물의 상호작용으로 인하여 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, Fe_2SiO_4 , FeAl_2O_4 와 같은 복합화합물을 형성하여 슬래그중에 주성분으로 존재하고 있으며 Al_2O_3 가 invariant solid로서 슬래그중에 존재하고 있음을 알 수가 있다.

가스화기에서 용융된 슬래그는 가스화기 하부에서 물에 의해 급냉되어 실험이 종료된 후에 가스화기 하부로 배출되었다. Fig. 2-a에서 보는 바와 같이 Cyprus 석탄 슬래그의 형태는 대부분 구형과 작은 조각 등으로 혼재되어 있으며 크기는 수 mm 이나, 간혹 수 cm에 해당되는 용융된 슬래그의 합체된 형태나 침상 모양이 관찰되기도 하였다. 슬래그의 형상을 분석하기 위하여 실시한 SEM/EDX 분석결과에서는 Fig. 2-b에서 보는 바와 같이 Cyprus 석탄 슬래그는 단면이 매끄럽고 치밀한 구조를 이루고 있으나 크고 작은 기공이 많이 관찰되었다. Curragh 석탄 슬래그의 경우는 단면이 매끄럽고 치밀한 구조를 이루고 있으나 crack이 많이 존재하고 있으며, 기공이 크게 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. Alaska Usibelli 석탄 슬래그에서는 단면이 매끄럽고 치밀한 구조를 이루고 있으며 crack이나 기공이 거의 존재하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 원소함량 분석결과에서는 3가지 대상석탄의 슬래그가 모두 O, Al, Si, Ca, 및 Fe가 주성분을 이루고 있는 것으로 나타났다.

가스화기로부터 배출된 석탄 슬래그의 재활용에 있어서 가장 중요한 요구조건은 슬래그내에 포함되어 있는 미연탄소분의 함량과 슬래그 중에 함유된 중금속 성분의 침출로 인한 2차 환경오염의 가능성이다. 슬래그에 혼재되어 있는 미연탄소분은 특히 콘크리트 분야의 재활용에 있어서 큰 장애요인이 되고 있다. Table 4에서 보는 바와 같이 가스화기에서 배출된 Cyprus, Curragh, 및 Alaska Usibelli 슬래그 모두 잔존탄소함량이 검출되지 않았으며, 이와같은 결과는 건축재나 도로보강재로 재활용하기 위한 기준인 3% 이내에 들어가므로 석탄 슬래그의 재활용이 용이할 것으로 사료된다. 또한 가스화기로부터 배출된 슬래그를 재활용하거나 또는 매립시 슬래그 중에 함유된 중금속 성분의 침출로 인한 2차 환경오염의 가능성을 평가하기 위하여 실시한 중금속성분 분석결과에서 대상탄에 미량으로 존재하던 Cr, Zr, Zn, Ni, Mn, Sr, Ba 등의 중금속성분이 미분탄내에 존재하는 함량보다 슬래그중에 다량으로 존재하는 것은 고온·고압의 가스화 반응중에 미분탄내에 존재하는 중금속이 슬래그로 농축되었기 때문이다. 그러나, 슬래그 용출수에 대한 분석결과에서는 Table 5에서 보는 바와 같이 3가지 대상석탄의 슬래그 모두 용출수중의 중금속 성분이 검출되지 않거나 검출된 성분의 경우는 배출한계 이하의 농도를 나타냄으로써 중금속성분들이 슬래그내에서 안정한 화합물을 이루고 있는 것으로 판단되며, 따라서 중금속성분의 침출로 인한 2차 환경오염은 없을 것으로 사료된다.

4. 결론

3T/D 석탄가스화기에 사용된 Cyprus, Curragh, 및 Alaska Usibelli 석탄 및 회분의 기본적인 물성치를 상호 비교하였다. 회분에 대한 XRD 분석 결과 3가지의 대상석탄이 모두 CaSO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 가 주성분을 이루고 있었다. 슬래그에 대한 XRD 분석결과에서는 3가지 대상석탄의 슬래그가 모두 Fe_2SiO_4 및 FeAl_2O_4 화합물이 주성분으로 존재하고 있었다. 슬래그의 형상분석에서 Cyprus 석탄 슬래그는 단면이 매끄럽고 치밀한 구조를 이루고 있으나 크고 작은 기공이 많이 관찰되었다. Curragh 석탄 슬래그의 경우는 단면이 매끄럽고 치밀한 구조를 이루고 있으나 crack이 많이 존재하고 있으며, 기공이 크게 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. Alaska Usibelli 석탄 슬래그에서는 단면이 매끄럽고 치밀한 구조를 이루고 있으며 crack이나 기공이 거의 존재하지 않는

것을 관찰할 수 있었다. 3가지의 대상석탄 슬래그의 경우 모두 잔존탄소함량이 검출되지 않아 재 활용이 용이할 것으로 판단된다. 또한 가스화기로부터 배출된 슬래그 용출수에 대한 분석결과에서는 3가지 대상탄의 슬래그 모두 용출수중의 중금속 성분이 검출되지 않거나 검출된 성분의 경우는 배출한계 이하의 농도를 나타냄으로써 중금속성분들이 슬래그내에서 안정한 화합물을 이루고 있는 것으로 판단되며, 따라서 중금속성분의 침출로 인한 2차 환경오염은 없을 것으로 사료된다.

후기

본 연구는 고등기술연구원의 “PDU IGCC 발전계통 공정 모사기술 개발 및 BSU 가스화기 슬래그의 거동에 관한 연구” 과제의 지원을 받아 수행한 것으로 이에 고등기술연구원 재료/공정연구실 관계자들에게 감사드립니다.

참고문헌

1. 윤용승 외: "Bench Scale급 건식 석탄가스화기 운전 및 모사기술 개발(II)", 고등기술연구원, 1998-1999
2. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05. 05, 1990
3. 최규철, 수질오염공정시험법, 동화기술, 1994
4. Michael Shapiro, "National Trends in Air Toxics Policy", Managing Hazardous Air Pollutants (State of the Art), 5-9,
5. Eric Raask : Mineral Impurities in Coal Combustion - Behavior, Problems & Remedial Measures p.p. 121~160, Hemisphere Publishing Corporation
6. Singer, J.E., "Combustion-Fossil Power Systems", Combustion Engineering, Inc., Windsor, CT, Chap. 3, 1981

Table 1 Basic Properties of Coal Samples

Samples		Cyprus	Curragh	Alaska Usibelli
Proximate Analysis (dry basis)	V.M	46.64	28.10	48.19
	F.C.	47.30	49.40	41.75
	Ash	6.06	22.50	10.06
Ultimate Analysis (dry, ash free basis)	C	68.22	68.13	63.56
	H	5.25	3.70	5.32
	O (by diff.)	24.55	26.53	30.17
	N	1.19	1.16	0.75
	S	0.79	0.48	0.20
Calorific Value	cal/g	6480	7008	5304
Ash Fusion Temperature	°C	1289	1380	1257

Table 2 Compositions of Coal Ash Samples

Sample Comp.	Cyprus		Curragh		Alaska Usibelli	
	dry-basis	SO ₃ -free basis	dry-basis	SO ₃ -free basis	dry-basis	SO ₃ -free basis
SiO ₂	59.80	62.07	44.22	44.78	44.71	44.95
Al ₂ O ₃	16.22	16.83	19.09	19.34	19.81	19.91
TiO ₂	0.89	0.92	0.80	0.81	0.78	0.78
Fe ₂ O ₃	6.91	7.17	8.74	8.86	6.28	6.31
CaO	8.01	8.31	20.52	20.79	21.98	22.10
MgO	2.07	2.15	2.58	2.61	3.28	3.30
Na ₂ O	1.06	1.10	<0.1	<0.1	0.97	0.98
K ₂ O	1.06	1.10	1.12	1.13	1.32	1.33
P ₂ O ₅	0.34	0.35	1.66	1.68	0.34	0.34
SO ₃	3.64	-	1.27	-	0.53	-

Table 3 Slag Compositions of Cyprus Coal

Sample Comp.	Slag				
	12-16Kg/cm' 1400-1550°C	16Kg/cm' 1400-1550°C	19-23Kg/cm' 1400-1550°C	22-25Kg/cm' 1400-1550°C	25-29Kg/cm' 1400-1550°C
wt%					
SiO ₂	55.56	56.73	57.54	60.61	59.09
Al ₂ O ₃	23.40	19.33	20.94	19.05	20.00
TiO ₂	0.64	0.83	0.92	0.77	0.84
Fe ₂ O ₃	5.56	7.97	7.97	6.50	7.02
CaO	11.28	11.01	8.13	9.11	8.18
MgO	1.95	2.48	2.23	1.93	2.13
Na ₂ O	0.48	0.60	1.08	0.62	1.66
K ₂ O	0.93	0.88	0.99	1.22	0.90
P ₂ O ₅	0.20	0.17	0.20	0.19	0.18
SO ₃	-	-	-	-	-

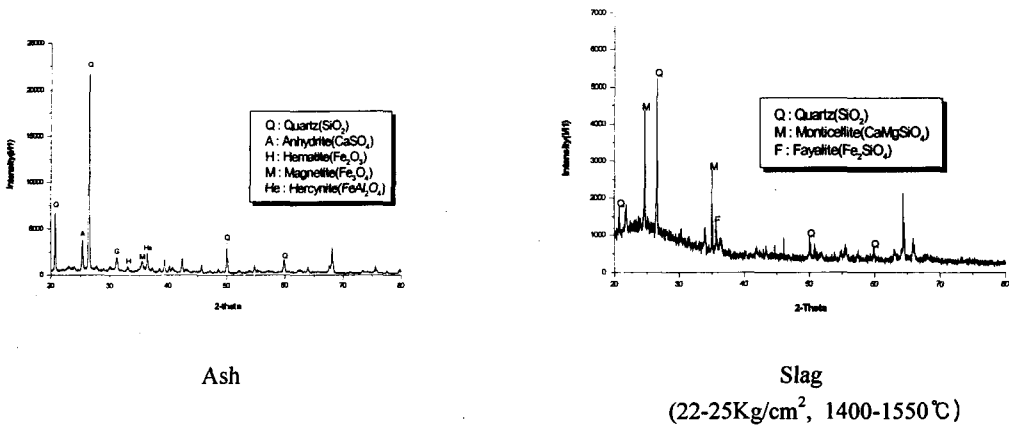


Fig. 1 XRD Analysis of Cyprus Coal Ash and Slag

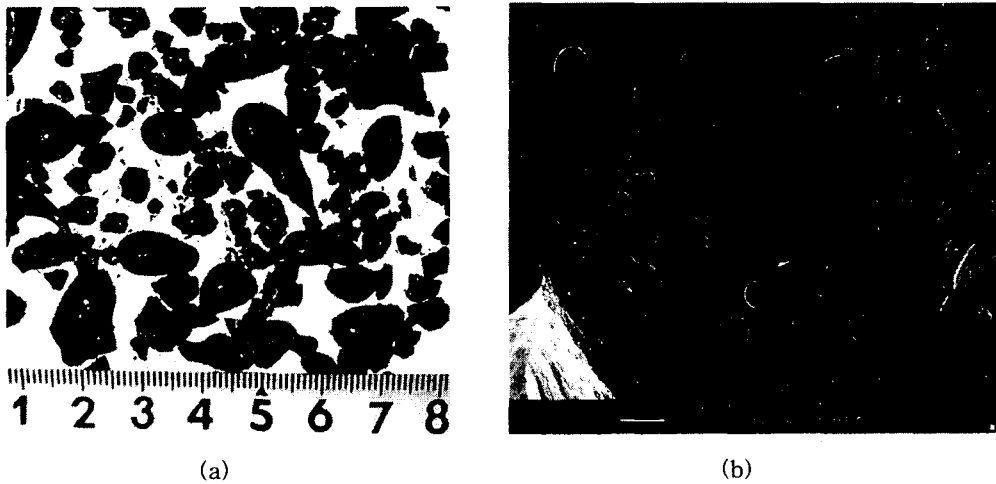


Fig. 2 Digital Photo/SEM Analysis of Cyprus Coal Ash Slag
(12~16Kg/cm², 1400~1550 °C, ×150)

Table 4 Carbon Content in Coal Ash Slags

Sample	Cyprus	Curragh	Alask Usibelli
Operating Condition	12~29Kg/cm ² 1400~1550℃	16~29Kg/cm ² 1400~1550℃	17~25Kg/cm ² 1350~1570℃
Carbon Content	N.D.*	N.D.*	N.D.*

N.D.* : not detected

Table 5 Heavy Metal Contents of Extracted Water from Slags

(unit : ppm)

Sample Element	Cyprus	Curragh	Alaska Usibelli
Cr	0.026	0.03	N.D.*
Zn	0.073	0.031	0.526
Cd	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	N.D.	0.012	N.D.
Ni	0.004	N.D.	N.D.
Co	N.D.	N.D.	N.D.
Mn	0.02	0.009	N.D.
Ga	N.D.	N.D.	N.D.
Cu	N.D.	N.D.	N.D.
Sr	0.013	0.007	N.D.
Ba	0.219	0.018	N.D.
Zr	N.D.	0.015	N.D.
Hg	N.D.	N.D.	N.D.
As	N.D.	N.D.	N.D.
Se	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.* : not detected