한국에너지공학회(2000년도)
춘계 학술발표회 논문집 P23~26

가스화 및 연소 조건에서 생성된 슬랙의 특성

이 계 봉, 윤 용 승
고등기술연구원 플랜트엔지니어링센타

Characteristics of Slags Obtained at Gasification and Combustion Conditions

Kyaebong Lee, Yongseung Yun
Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering

서 론

우리나라 산업현장에서 발생되는 폐기물들 중 석탄화력발전소에서 발생되는 석탄회재, 도시폐기물 소각장에서 발생되는 소각회재, 하수처리장에서 발생되는 슬러지등은 폐기물 처리에 있어서 매립 방법에 주로 의존하고 있었으나, 매립지의 부족, 지반 침하, 중금속 용출이라는 2차적인 환경오염문제로 인하여 이들 폐기물의 매립 조건을 강화하고 있는 실정이다. 석탄화력발전소에서 발생되는 석탄회재의 경우에는 연간 발생량이 1995년 265만톤에서 2005년에는 570만톤까지 증가되리라 예상되고, 도시폐기물 소각장에서 발생되는 소각재의 경우에는 1999년 12월 기준으로 일일 발생량이 1,006톤이다. 그리고 2001년부터 직매립을 금하고 있는 하수처리장 슬러지의 경우에는 1998년말 일일 발생량이 3,965톤으로 매년 증가하는 추세이다. 이렇게 매년 증가하는 폐기물들을 매립방법이외의 재활용 방법과 환경적으로 안정한 물질로 배출하는 여러 방법들이 연구 진행되고 있다.

석탄 화력 발전소에서 발생되는 회재의 경우에는 골재로 재활용하는 방법이 연구될 뿐만 아니라, 석탄 회재의 발생뿐만 아니라 발전 효율을 증대시키며, 대기오염물질인 CO_2, SO_2등의 발생량을 감소화시킬수 있는 차세대 발전시스템으로 대두되고 있는 환경 친화적인 가스화 복합발전시스템에서는 회재의 형태가 아닌 고온에서 용융된 슬랙의 형태로 발생시키는 방법이 연구 진행되어지고 있다. 그리고 도시 폐기물 및 하수슬러지의 경우에는 소각하여 처리하고 있지만, 소각회재의 경우에는 다량으로 중금속을 포함하고 있기 때문에 소각회재를 매립할 경우 중금속 용출문제가 발생되어 소각회재를 고온에서 용융시켜 슬랙의 형태로 발생시키기 위한 처리가 추가로 설치되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 환경 친화적 발전시스템인 석탄 가스화 복합발전시스템에서 발생된 석탄 슬랙과 하수처리장에서 발생된 슬러지를 연소과정과 용융과정을 통해 생성된 슬러지 슬랙의 특성을 알아보았다.

실 험

본 연구의 석탄 가스화 반응에서 생성된 슬랙의 경우에는 인도네시아 Adaro탄으로서 휘발분이 34.28%, 회분 함량이 3.08%, 회 유동점은 환원성 분위기에서 1340℃의 특징을 가지고 있으며, 가스화 운전 조건은 16기압, 1450~1550℃에서 운전하여 얻은 석탄 슬랙이다. 그리고 연소과정에서 발생된 하수 슬러지 슬랙의 경우에는 수분 함량이 73.44%, 휘발분이 8.39%, 회분의 함량은 16.59%, 산화성 분위기에서 회유동점이 1320℃의 특성을 가지고 있는 슬러지에 용융 온도를 낮추기 위하여 플럭스인 석회석을 첨가하여 염기도(CaO/SiO_2)를 1.0으로 맞춘 다음 1430~1530℃의 온도에서 운전되어 발생된 슬랙이다. 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬랙과 연소과정에서 발생된 하수슬러지 슬랙의 냉각 방식은 반응로 하부에 냉각수로 채워진 슬랙퀜처로 떨어뜨려 냉각시킨 수냉방식을 모두 사용하였다.

이들 슬랙의 원소분석을 통하여 가스화 반응 및 연소반응 상태를 간접적으로 추정하였고, 슬랙 내의 회분 성분(XRF, X-ray Flurescence Spectrometer)과 SEM(Scanning Electron Microscopy) 그리고 XRD(X-ray Diffraction)분석으로 슬랙의 구조적인 특성을 알아보았다. 또한 슬랙과 슬랙 용출수 내의 중금속을 측정하여 가스화 반응과 연소반응에서 생성된 슬랙의 중금속 용출 여부를 알아보았다.

결과 및 고찰

가스화 반응에서 발생된 석탄 슬랙과 연소과정에서 발생된 슬랙의 형태는 [그림 1]에서 보는 바와 같이 대부분 깨진형태를 보여주고 있는데, 이는 고온의 용융 슬랙을 슬랙 퀜처에 떨어뜨려 급격히 냉각시켰기 때문에 열팽창에 의해 깨진 형태의 슬랙이 발생된 것으로 판단된다. 그리고 연소과정에서 발생된 하수슬러지 슬랙은 석탄 슬랙에 비해 크기가 작게 나타났는데, <표1>의 회분 성분을 보면 가스화 반응에 사용된 Adaro탄의 염기도(CaO/SiO_2)는 0.29이어서 플럭스인 석회를 첨가하지 않고 실험한 반면에 하수 슬러지의 염기도는 0.10으로 매우 낮기 때문에 회유동점을 낮추기 위해 플럭스인 석회를 첨가하여 염기도를 1.0으로 높였으므로 플럭스를 첨가한 하수슬러지 슬랙의 점성이 플럭스를 첨가하지 않은 석탄 슬랙의 점성에 비해 상대적으로 낮아 반응로에서 용융된 슬랙이 가는 형태로 떨어지면서 냉각되어졌기 때문에 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬랙의 크기에 비해 연소과정에서 발생된 슬랙의 크기가 작은 것으로 판단되어진다.

가스화 반응에서 생성된 석탄 슬랙과 연소과정에서 발생된 하수슬러지 슬랙의 미연탄소분은 각각 0.15%, 0.08%으로서 슬랙은 대부분 무기물 성분으로 구성되어진 것을 알 수 있다. 그리고 가스화 반응에서 발생된 석탄 슬랙의 단면을 50배 확대한 SEM 결과와 연소과정을 통하여 발생된 하수슬러지 슬랙 단면을 200배 확대한 SEM 결과는 [그림2]와 같다. [그림 2]에서 보는 바와 같이 석탄 슬랙과 하수슬러지 슬랙의 단면에서는 크고 작은 기포들을 볼 수 있는데, 이는 가스화 반응과 연소반응에서 배출되는 가스가 완전히 배출되지 않은 상태에서 고온의 용융 슬랙이 급격히 냉각되었기 때문에 슬랙 내부에 가스들이 포집한 상태로 냉각되어 슬랙 단면에서 크고 작은 기포들을 볼 수 있는 것이다.

그리고 650℃에서 8시간 이상으로 작열시킨 석탄, 하수슬러지 회재와 가스화 반응과 연소 및 용융과정을 통해 생성된 석탄, 슬러지 슬랙의 결정구조를 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였는데, 그 결과는 [그림3, 4]와 같다. [그림 3]의 결과를 보면 650℃에서 연소시킨 석탄 회재의 경우에는 SiO_2, $CaSO_4$의 결정 구조를 가지고 있고, 슬러지 회재에서는 SiO_2 단일 결정구조를 보여주고 있다. [그림 4]의 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬랙에서는 연소한 회재에서 볼 수 있는 결정구조보다 복잡한 SiO_2, $CaAlSiO_6$, Fe_2SiO_4, $CaFeSiO_4$을 볼 수 있지만 연소, 용융과정에서 발생된 슬러지 슬랙에서는 미세한 SiO_2가 존재하는 무결정한 Amorphous 형태를 보여주고 있다. 이는 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬랙은 연소 용융과정을 통해 발생된 슬러지 슬랙에 비해 온도이외의 압력의 영향을 받았기 때문에 석탄에 존재하고 있는 여러 가지 무기물질들이 서로 반응하여 650℃에서 작열시킨 회재에서 볼 수 없는 결정구조들을 가스화 반응에서 발생된 슬랙에서는 볼 수 있었던 것 같다.

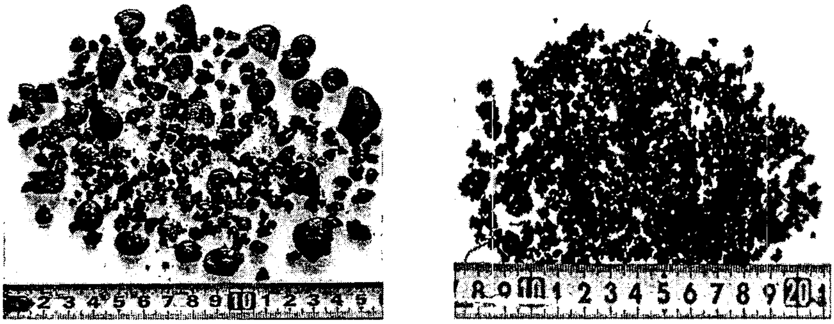
<표2>의 중금속 농도를 보면 Adaro탄에 존재하고 있는 Zn, Fe, Ba등이 가스화 반응에서 생성된 슬랙에서는 수십배에서 수백배까지 농축되어 존재하고 있으나 슬랙 용출수의 경우에서는 중금속이 용출이 되더라도 기준치에 훨씬 못미치는 양이 존재하고 있다. 그리고 하수 슬러지의 경우에는 석탄에 비해 많은 중금속들을 포함하고 있으며 슬러지 슬랙에도 또한 다량의 중금속이 존재하고 있다. 그럼에도 불구하고 슬랙 용출수에서는 거의 중금속들이 용출되지 않았다. 그러므로 가스화 반응 및 연소과정을 통해 생성된 석탄 슬랙과 슬러지 슬랙에는 다량의 중금속을 포함하고 있지만 고온에서 용융된 물질로서 중금속들이 거의 용출이 안되며 용출 되더라도 기준치에 훨씬 못미치는 양의 중금속들이 존재하고 있다.

결 론

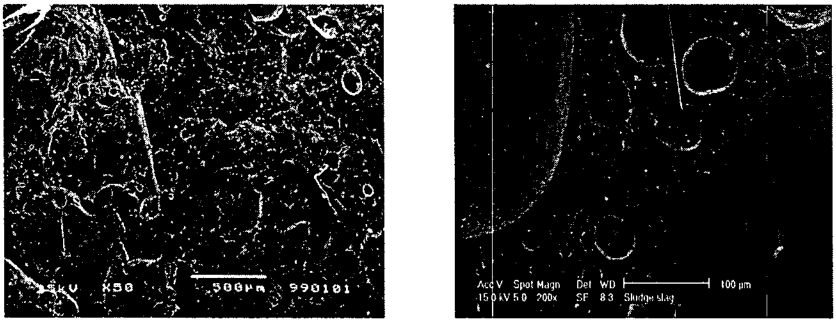
석탄 및 하수슬러지를 환경적 측면에서 안정적인 물질로 발생시키기 위해 회재의 형태가 아닌 슬랙의 형태로 발생시키기 위해 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬랙과 연소과정에서 생성된 하수슬러지 슬랙의 특징을 알아보았다. 가스화 반응에서 생성된 석탄 슬랙과 연소과정에서 생성된

슬랙의 형태는 수냉방식으로 냉각시켰기 때문에 대부분 깨진 형태를 이루고 있고, 가스화 반응과 연소반응에 의해 미연탄소분은 각각 0.15%, 0.08% 존재하고 있다. 그리고 가스화 반응에서 발생된 석탄은 온도 이외의 압력의 영향을 받아 슬랙의 결정구조가 회재에서 볼 수 없던 여러 가지 무기물질들이 복합되어진 SiO_2, $CaAlSiO_6$, Fe_2SiO_4, $CaFeSiO_4$ 등의 결정구조를 가지고 있다. 반면 연소과정에서 발생된 슬러지 슬랙의 경우에는 회재에서 볼수 있던 SiO_2,의 결정구조가 미세하게 존재하고 있는 무결정형 상태인 Amorphous를 보여주고 있다.

가스화 반응과 연소반응에서 생성된 슬랙에는 다량의 중금속들이 농축되어 있는 것을 알 수 있었는데, 슬랙의 용출수에는 중금속이 거의 용출되지 않거나, 용출이 되더라도 기준치에 훨씬 못 미치는 양이 용출되므로 석탄 슬랙 및 슬러지 슬랙을 매립하여도 중금속 용출이라는 2차적인 환경오염문제는 없을 것으로 사료된다.

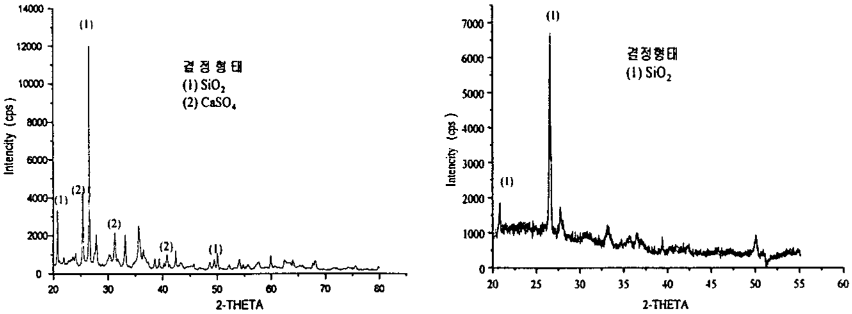


[그림1] 슬랙의 형태(좌:Adaro탄 슬랙(16기압, 1450~1550℃) 우: 슬러지 슬랙(1430~1530℃))

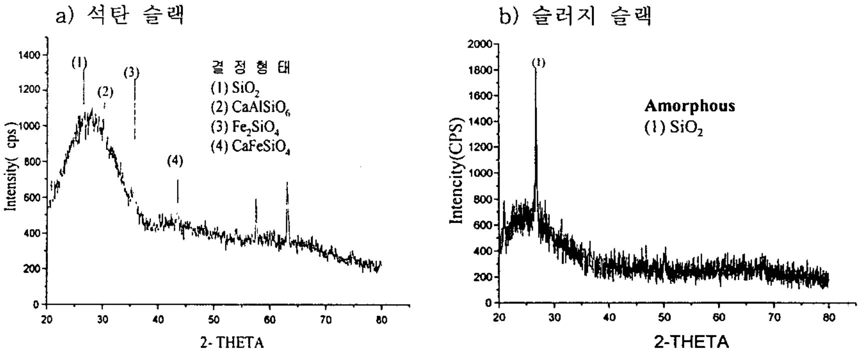


[그림2] 슬랙의 내부 SEM결과(좌:Adaro탄 슬랙(x50), 우:슬러지 슬랙(x200))

a) 석탄 회재 b) 슬러지 회재



[그림3] 650℃에서 작열시킨 회재의 XRD 결과(좌:Adaro탄, 우: 슬러지)



[그림4] 가스화 반응(16기압, 1450~1550℃) 및 연소과정(1430~1530℃)에서 생성된 슬랙의 XRD 결과

<표1> 석탄, 슬러지, 슬랙의 XRF 분석 결과

	Adaro 탄		슬러지	
	원탄	슬랙	슬러지	슬랙
SiO_2(%)	39.18	43.68	41.20	40.18
Al_2O_3(%)	18.78	21.45	20.93	25.71
Fe_2O_3(%)	16.57	7.44	8.54	5.74
TiO_2(%)	0.85	0.79	0.80	0.57
MnO(%)	0.28	0.09	0.32	0.24
CaO(%)	11.25	21.03	4.16	19.61
MgO(%)	2.59	2.52	1.79	1.39
K_2O(%)	1.42	0.74	2.54	1.98
Na_2O(%)	0.80	0.30	0.65	0.93
P_2O_5(%)	2.42	0.95	6.63	2.35
Basicity (CaO/SiO_2)	0.29	0.48	0.10	0.49

<표2> 원시료 및 슬랙, 슬랙 용출수의 중금속 농도

	Adaro			Sludge			기 준*
	원탄	슬랙	슬랙 용출수	Sludge	슬랙	슬랙 용출수	
Cr(ppm)	<5	9470	0.037	645.5	541.8	<0.05	1.5
Zn(ppm)	36.39	12.60	0.035	2221	828.7	<0.05	-
Cd(ppm)	<5	<5	0.011	<5	<5	<0.05	0.3
Pb(ppm)	1.479	<5	<0.005	111.5	<5	<0.05	3.0
Ni(ppm)	4.733	471.8	<0.005	356.2	263.4	<0.05	-
Fe(ppm)	2960	55930	0.209	10210	12000	<0.05	-
Cu(ppm)	<5	32.1	<0.005	2081	1143	<0.05	3.0
Ca(ppm)	-	-	-	4105	33530	3.28	-
Ba(ppm)	44.67	1431	0.108	1752	1365	<0.05	-
Na(ppm)	-	-	-	371.4	301.8	<0.05	-

주 ; * 우리나라 유해물질 평가 기준(중금속)

- 측정하지 않음.

용출수 : 우리나라 공해공정시험방법