

3T/D 석탄가스화기에서 배출된 Baiduri 석탄 시료의 특성

구석본, 정봉진, 윤용승*

수원대학교 환경공학과, *고등기술연구원 재료/공정연구실

Characteristics of Baiduri Coal Samples discharged from 3T/D Coal Gasifier

Suck Bon Koo, Bongjin Jung, Yongseung Yoon*

Department of Environmental Engineering, The University of Suwon

*Material and Process Laboratory, Institute for Advanced Engineering

1. 서론

전 세계적으로 환경문제에 대한 위기감이 확산되면서 과거에는 국지적인 환경오염문제였던 것이 지구 온실효과, 산성비, 오존층 파괴 등의 형태로 범지구적인 환경오염 문제로서 심각히 대두되고 있다. 지구 환경오염의 주 요인들인 CO₂, SO_x, NO_x의 배출 규제기준은 점점 더 강화되어 기존의 석탄 화력발전기술로는 엄격해지는 환경기준을 만족시키는 데 한계가 있다. 따라서 기존기술을 대체할 수 있는 신 발전기술의 개발이 절실한 실정이다.

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 Baiduri 석탄에 대한 기본적인 물성치 분석 및 가스화기로부터 배출된 슬래그의 조성, 형상, 잔존탄소 함유량, 중금속 함량, 가스화기 각 지점에서 채취한 시료의 특성 및 입도분포 등을 비교 분석함으로써 석탄가스화 복합발전시스템 설계의 기본자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 및 대상탄 시료분석방법

3T/D 석탄가스화기에 사용된 Baiduri 석탄을 대상으로 미분탄, 슬래그 및 가스화기 각 부분에서 고체 시료를 채취하였다. 대상석탄 시료의 기본적인 물성치를 조사하기 위하여 ASTM Standards에 따라 각 석탄의 공업분석, 원소분석, 발열량분석 등을 실시하였다. 석탄 가스화기에서 배출된 슬래그의 특성을 파악하기 위해서 XRF를 이용한 회분과 슬래그 시료의 성분분석, XRD를 이용한 회분과 슬래그내의 화합물의 형태 및 결정구조 파악, SEM을 이용한 슬래그의 형상분석, 석탄가스화기 각 지점에서 채취한 시료의 입도분석, 원소분석, 화·회분무게비, 및 슬래그의 매립 또는 재활용의 가능성을 알아보기 위하여 슬래그중의 잔

존탄소함량을 분석하였으며, 재활용시 유해 중금속 성분의 유출로 인한 2차 환경오염의 여부를 평가하기 위하여 슬래그와 슬래그로부터 제조된 용출수내의 중금속 함량분석을 ICP/AES를 이용하여 실시하였다. 또한 배출된 Baiduri 석탄 슬래그의 용융특성을 파악하기 온도변화에 따른 점도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 3T/D 석탄가스화기의 운전 압력까지 메탄버너를 이용하여 가압시킨후에 미분탄과 산화제를 공급하면서 가스화기내의 온도와 압력을 각각 1450~1500℃ 및 15~17기압 범위내에서 운전조건을 변화시키면서 2번의 단독적인 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 기본적인 물성치는 Table 1에 나타낸 바와 같이 발열량은 6367(cal/g)이며, 황함량이 약 0.8% 함량을 보이고 있다. 휘발분의 함량은 약 48%의 함량을 보이고 있으며, 회분의 함량이 있어서는 약 6%의 함량을 보이고 있다.

Table 1 Basic Properties of Coal Sample (unit : wt%)

Analysis Item	Samples	
		Baiduri Coal
Proximate Analysis (dry basis)	V.M	49.08
	F.C	44.93
	Ash	5.99
Ultimate Analysis (dry basis)	C	69.07
	H	5.16
	O(by diff.)	17.82
	N	1.29
	S	0.79
	Ash	5.87
Calorific Value (HHV)	cal/g	6367.2

가스화기의 상이한 조건에서 배출된 Baiduri 석탄 슬래그의 조성 및 회분 조성을 Table 2에 나타내었다. Baiduri 석탄의 용융슬래그는 운전조건에서 flux첨가없이 가스화기로부터 원활히 배출되었다. 이는 Table 2에서 보는 바와 같이 사용된 Baiduri 석탄회분 조성에 있어서 주된 염기성 산화물인 Fe_2O_3 와 CaO 의 함량이 약 30%정도로 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. 가스화기에서 1450~1500℃의 온도와 15 및 17 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 석탄회분중에 존재하는 SO_3 는 알칼리토류(CaO , MgO) 또는 알칼리(Na_2O , K_2O)화합물 등에 결합되어 있고, 이 화합물들은 약 980℃ 이상에서 분해되는

것으로 알려져 있으며, SO₃ 함량이 두 종류의 대상석탄 슬래그 모두에서 측정되지 않은 것으로 보아 가스화시 대부분 휘발된 것으로 사료된다.

Table 2 Compositions of Coal Ash & slag Samples (dry-basis, wt%)

Sample Comp.	Baidri		
	Ash	Slag 15Kg/cm ² , 1450~1500℃	Slag 17Kg/cm ² , 1450~1500℃
SiO ₂	30.3	37.23	36.79
Al ₂ O ₃	16.8	24.48	24.37
TiO ₂	0.68	0.78	0.72
Fe ₂ O ₃	10.04	9.4	9.93
CaO	20.7	20.04	19.78
MgO	5.02	4.34	4.5
MnO	0.12	0.12	0.1
Na ₂ O	3.73	2.91	3.23
K ₂ O	1.07	0.7	0.58
SO ₃	11.54	n.d.*	n.d.*

n.d.* : not detected

Fig. 1은 Baiduri 석탄 슬래그의 점도 측정 결과이다. 사용된 시료는 17기압, 1450~1500℃의 운전조건에서 배출된 슬래그로 가스화기의 운전온도 범위에서 점도를 살펴보면, 1450℃에서 약 79poise, 1500℃에서 약 46poise로 운전조건에서 가스화기로부터 슬래그 상태로 원활한 배출이 가능한 점성을 갖고 있는 것으로 나타났다.

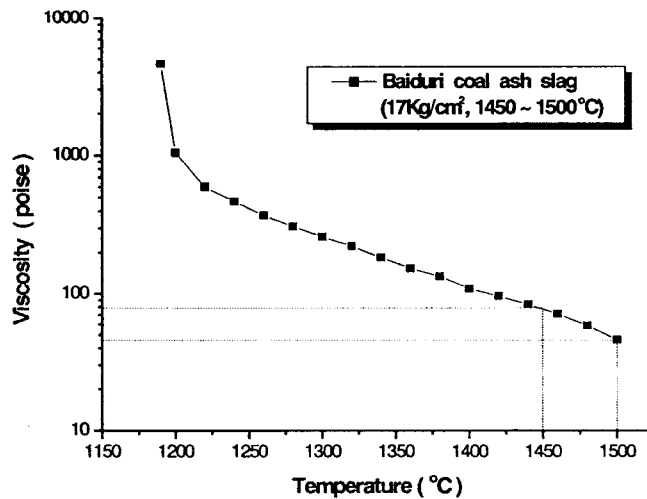
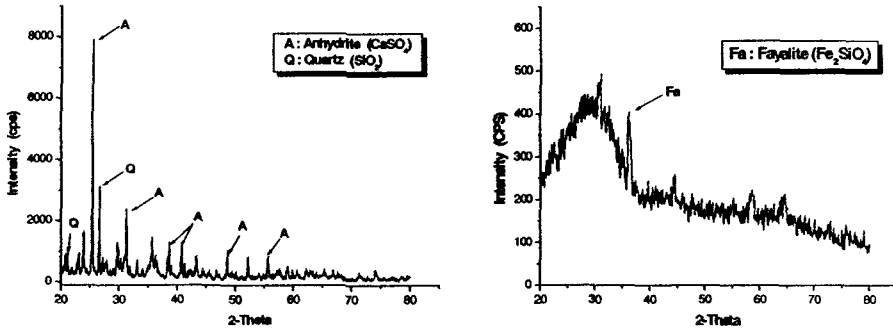


Fig. 1 Viscosity of Baiduri Coal Ash Slag

Fig. 2는 석탄 회분과 슬래그에 대한 XRD 분석결과이다. 회분의 분석결과에서 SiO_2 , CaSO_4 등이 주 결정구조를 이루고 있었다. 슬래그에 대한 분석 결과에서는 알칼리 금속들이 alumino-silicates 화합물과 상호작용으로 인하여 Fayalite가 주된 결정구조를 나타내고 있었다.



< Ash >

< Slag (17Kg/cm², 1450 ~1500℃) >

Fig. 2 XRD Analysis of Adaro Coal Ash and Slag

가스화기에서 용융된 슬래그는 가스화기 하부에서 물로 급냉되어 실험이 종료된 후에 가스화기 하부로 배출되었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 슬래그의 단면(b)은 단면은 매끄럽고 치밀하며, 기공들이 거의 관찰되지 않았으며, 슬래그의 bulk사진(a)을 보면 슬래그의 형태는 주로 button 형태의 구형과 작은 조각들이 혼재되어 있었다.

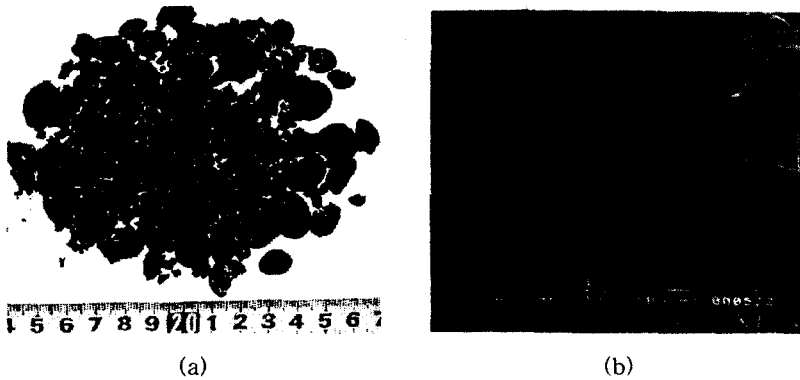


Fig. 3 Digital Photo/SEM Analysis of Adaro Coal Ash Slag
(17Kg/cm², 1450~1500℃, ×75)

가스화기로부터 배출된 석탄 슬래그의 재활용에 있어서 가장 중요한 요구조건은 슬래그 내에 포함되어 있는 미연탄소분의 함량과 슬래그 중에 함유된 중금속 성분의 침출로 인한 2차 환경오염의 가능성이다. Table 3, 4에서 보는 바와 같이 가스화기에서 배출된 Baiduri 석탄 슬래그 모두 잔존탄소함량이 검출되지 않았으며, 이는 건축재나 도로보강재로 재활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 가스화기로부터 배출된 슬래그를 재활용하거나 또는 매립시 슬래그 중에 함유된 중금속 성분의 침출로 인한 2차 환경오염의 가능성을 평가하기 위하여

실시한 중금속 성분분석 결과 원탄내 미량 존재하던 Cr, Mn, Cu, Sr, Ba, Zr, V 등의 양이 증가하였는데, 이는 석탄회분이 슬래그화되면서 중금속 성분들이 농축되었고 일부는 가스화반응중에 내화물 성분이 슬래그 중에 용융되었기 때문으로 판단된다. 그러나 생성된 슬래그로부터의 용출수에 함유된 중금속 분석 결과 검출한계 이하이거나 검출되지 않아서 슬래그의 재활용시 침출수로 인한 2차 환경오염은 없을 것으로 판단된다.

Table 3 Carbon Content in Coal Ash Slags

Experiment	15Kg/cm ² , 1450 ~1500℃	17Kg/cm ² , 1450 ~1500℃
carbon content of discharged slag	N. D.	N. D.

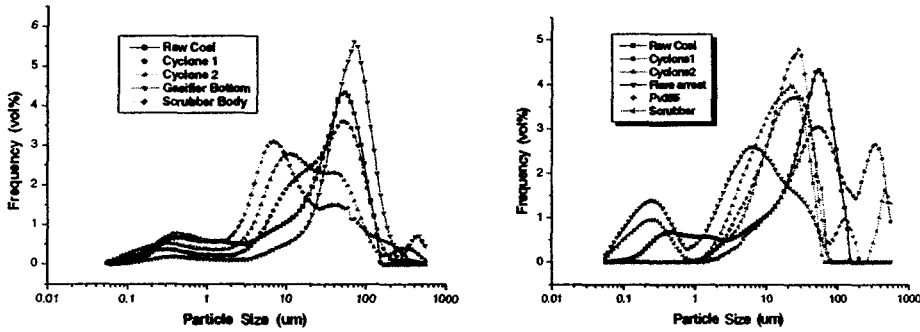
N.D.* : not detected

Table 4 Heavy Metal Contents of Extracted Water from Slags (unit : ppm)

	Baiduri	
	15Kg/cm ² , 1450 ~1500℃	17Kg/cm ² , 1450 ~1500℃
Cr	0.081	0.031
Zn	0.032	0.05
Cd	< 0.005	< 0.005
Pb	< 0.005	< 0.005
Ni	0.018	0.019
Co	< 0.005	< 0.005
Mn	0.008	0.0097
Ga	0.009	0.01
Cu	< 0.005	0.014
Sr	0.091	0.059
Ba	0.2085	0.292
Zr	< 0.005	0.016
Hg	< 0.005	< 0.005
As	< 0.005	< 0.005
Se	< 0.005	< 0.005
Sb	< 0.005	< 0.005
V	< 0.005	< 0.005
Sn	< 0.005	< 0.005

석탄가스화기 각 지점에서 채취된 고체시료의 입도분석을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보느냐와 같이 가스화기에 사용된 미분탄의 평균입도는 약 31 μ m이며, 15기압에서 운전시 가스화기 각 지점의 입도 분포는 원탄의 평균입도 보다 작게 나타났으며 가장 미세한 입도는 Scrubber body로 약 8 μ m로 나타났으며, Gasifier bottom 경우 약 58 μ m로 가장 높게 나

타났다. 이는 가스화기내에서 미연소탄이 응집되어 배출된 것으로 판단된다. 17기압에서 운전시 채취시료의 경우 Cyclone 1의 경우 약 59 μ m로 원탄보다 높게 나타났으며, Cyclone2, Flare arrest, Pv355, Scrubber에서 채취된 시료의 평균입도는 약 5~19 μ m로 가장 낮은 입도 분포를 보이는 곳은 Flare arrest로 나타났다.



(15Kg/cm², 1450~1500°C)

(17Kg/cm², 1450~1500°C)

Fig. 4 Particle Size Analysis of Coal & Solid Samples

석탄가스화기의 각 지점에서 채취된 고체시료의 미연소 정도를 알아보기위하여 원소분석과 촉·회분무게비를 측정하여 Table 6에 나타내었다. 각 시료의 촉 함량은 15기압의 경우 23~67wt%, 17기압의 경우 5~55wt%함량을 나타내었다.

Table 6 Characteristics of Solid Samples at Several Points of 3T/D Coal Gasifier (dry-basis, wt.%)

			C	H	N	S	Fraction of Solid	
							Char	Ash
Baiduri	15Kg/cm ² , 1450 ~1500°C	Raw Coal	69.07	5.16	1.29	0.79	-	-
		Slag	0.18	0.013	n.d.*	0.071	-	-
		Cyclone 1	25.1	0.59	0.2	1.63	23.04	76.96
		Cyclone 2	25.7	0.79	0.25	1.66	24.88	75.12
		Scrubber body	29.08	3.38	0.2	1.61	40.72	59.28
	Gasifier Bottom	67.66	4.35	1.32	1.13	66.78	33.22	
	17Kg/cm ² , 1450 ~1500°C	slag	0.09	0.03	n.d.	0.086	-	-
		cyclone1	18.37	0.59	0.31	2.08	18.36	81.64
		cyclone2	11.24	0.49	0.03	1.76	4.88	95.12
		scrubber	26.68	1.12	0.38	2.96	55.19	44.81

* n.d. : not detected

4. 결론

석탄가스화기에 사용된 Baiduri석탄과 회분의 기본적인 물성치를 살펴보았다. 회분에 대한 XRD 분석 결과 두 대상석탄 모두 Quartz(SiO_2), Anhydrate(CaSO_4)가 주 결정구조를 이루고 있었다. 슬래그에 대한 XRD 분석결과에서는 Fayalite(Fe_2SiO_4)가 주 결정구조를 나타내었고, 점도 측정결과 1450℃에서 약 79poise, 1500℃에서 46poise로 측정되었다. 슬래그의 형상분석에서 단면은 매끄럽고 치밀하며, 기공들이 거의 관찰되지 않았다. 슬래그의 형태는 주로 button 형태의 구형과 작은 조각들이 혼재되어 있었다. 각 운전 조건에서 대상석탄 슬래그의 경우 모두 잔존탄소함량이 검출되지 않아 재활용이 용이할 것으로 판단된다. 또한 가스화기로부터 배출된 슬래그 용출수에 대한 분석결과에서는 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 판단된다. 석탄가스화기의 각 지점에서 채취된 고체시료의 최·회분 무게비 측정결과 최의 함량은 15기압의 경우 23~67wt%, 17기압의 경우 5~55wt%함량을 나타내었다.

후기

본 연구는 고등기술연구원의 “중간사유 가스화 복합 발전계통 및 중소형 가스화 연료전지-열병합 시스템의 공정설계 및 BSU급 가스화기 연료와 슬래그의 특성 평가” 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, 307-318, 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