

운전조건 및 호파별로 채취한 플라이 애시의 특성

(Properties of fly ash collected from the different electrostatic precipitator hoppers and the combustion condition of boiler)

이 승 현*

Etuo SAKAI · Masaki DAIMON

<군산대 재료공학과>

<Tokyo Institute of Technology>

1. 서 론

최근 에너지문제의 해결책의 하나로서 미분탄을 이용한 화력발전소의 건설이 추진되고 있다. 이에 따른 석탄회의 발생량은 현재 300만 톤에서 2002년에는 500만톤으로 증가할 것으로 예상되어 이에 따른 활용이 절실히 요구되고 있는 실정이다.¹⁾ 외국에서는 석탄회의 유효 이용에 대해서는 1955년 경부터 콘크리트의 혼화재로서 연구가 진행되어 그 결과 댐 등에 활용되기 시작되었다. 현재에는 댐, 가교 및 발전소 등 대형구조물에 다량으로 사용되며, 건축, 도로, 비료, 지반개량 등에도 사용된다. 각국의 플라이 애시 유효 이용률을 보면 1992년 현재 미국이 24.4%, 독일이 62.3%, 일본이 46.2% 이나 우리나라는 4.6%를 나타내고 있어 극히 저조한 실정이다.²⁾ 이렇게 우리 나라에서 석탄회의 이용률이 저조한 데에는 몇 가지 이유를 들 수 있다. 그 중에서도 주된 이유는 NO_x의 저감을 위해 보일러의 연소 온도를 낮춤으로써 미연 탄소량이 많고 구형이 아닌 이형의 입자로 구성된 플라이 애시가 얻어지기 때문이다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 생산된 플라이 애시를 분급하여 미연탄소량을 어느 정도 제거한 후 사용하고 있으며 또한 화력 발전소 자체에 분급기를 설치하여 미연 탄소량이 적은 플라이 애시를 생산하고자 하는 계획이 진행되고 있다. 전기집진장치 내에서의 입자의 거동은 입자의 크기에 크게 의존하므로 입자가 집진되어 떨어지는 호파별로 플라이 애시의 분급의 효과가 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 실험에서는 호파별로 채취한 플라이 애시에 대한 특성을 명확히 하여 분급의 가능성을 검토하고자 한다. 또한 보일러의 운전 조건을 변화시켜 운전 조건에 의한 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 플라이 애시

화력발전소의 미분탄 연소 보일러(600MW급)의 전기집진장치에서 가스의 이동 방향으로 제1 집진단, 제2집진단, 제3집진단의 호파로부터 채취한 플라이 애시를 사용하였다. 보일러의 부하는 600 MW와 300MW(야간)로 하였다. 표 1에 보일러의 연소 상태, 표 2에 실험에 이용한 플라이 애시의 채취 조건과 약호를 나타냈다.

석탄 보일러의 연소 상태

표 1.

부하(MW)	O ₂ (%)	SO _x (ppm)	NO _x (ppm)	가동석탄밀의 수
600	3.3	30	131	6
300	5.6	22	102	

플라이 애시의 채취 조건

표 2.

약호	석탄 종류	부하(채취시/정격)	채취 장소
A - 1	해외탄 혼합	600MW/300MW	제1 집진단
A - 2	해외탄 혼합	600MW/300MW	제2 집진단
A - 3	해외탄 혼합	600MW/300MW	제3 집진단
A' - 1	해외탄 혼합	300MW/300MW	제1 집진단
A' - 2	해외탄 혼합	300MW/300MW	제2 집진단
A' - 3	해외탄 혼합	300MW/300MW	제3 집진단

2.2 플라이 애시의 물리적 성질의 측정

비중, Blaine 비표면적 및 45 μ m체 잔분은 "JIS R 5601"에 준하여 측정하였다. 메틸렌 블루 흡착량 시료 1g을 25ml 가한 후 충분히 혼합하여 여과한다. 이 용액의 일부를 흡수셀에 옮기고

파장 560nm부근의 흡광도를 측정된 검량선으로부터 메틸렌블루 흡착량을 측정하였다. 입도 측정을 이소프로필알콜을 사용하여 시료를 초음파로 충분히 분산시킨 다음 레이저회절법에 의해 측정하였다.

2.3 플라이 애시의 화학적 성질 측정

플라이 애시의 화학분석은 "JIS A 6201"에 의거하여 측정하였으며, 미연 탄소량 측정은 Horiba company의 CHROMATIC-C로 측정 하였다.

2.4 결정 질과 유리 질의 정량

분말X선 회절에 의한 플라이 애시의 동정 결과, 결정 질로서는 α -석영, 물라이트, 마그네타이트 및 헤마타이트가 존재하였다. 결정질은 분말 X선 회절에 의한 내부 표준법으로 구했다. 내부 표준 물질로는 형석을 이용하였고 회석제로는 알루미노실리케이트 유리를 사용하였다. 장치로서는 stepping motor가 부착된 MAC M03회절기를 이용하였으며 $CuK\alpha$, 40kV, 30mA 조건하에서 0.02도의 step scanning 법으로 측정하고 각 step의 측정 시간은 20초로 하였다. 이러한 측정에서 장치 자체의 원인에 의한 재현성을 측정된 결과 0.3%이하인 것을 알았다. 각 결정 질에 대한 측정 조건은 표 3과 같다. 유리 질의 양은 전체에서 결정 질과 강열감량을 빼어서 구했다.

2.5 $Ca(OH)_2$ 반응량 측정

플라이 애시와 $Ca(OH)_2$ 를 $Ca/(Si+Al)=1$ 의 조성으로 배합하고 배합 물에 물/분체를 중량비 0.6으로 혼련한 후 40°C의 양생조에서 3, 7, 28, 56

표 3 결정 질의 측정 조건

결정상	2θ (deg)	2θ 측정범위 (deg)	주사 속도
α -석영	20.8	20.00 - 21.66	0.06
물라이트	16.4	15.57 - 17.23	0.06
마그네타이트	30.1	29.27 - 30.93	0.06
헤마타이트	24.1	23.27 - 24.93	0.06
형석	28.23	27.47 - 29.13	0.06

표 3

일 반응시켰다.

소정시간 반응시킨 시료는 아세톤에 침지시킨 후 110°C에서 24시간 건조시켰다. 건조한 시료는 분말X선 회절로 생성물을 동정하였고 TG-DTA로 미반응 $Ca(OH)_2$ 양을 질소 가스 분위기에서 구했다. 그리고 그 값과 강열감량으로부터 $Ca(OH)_2$ 반응량을 구했다.

2.6 겉보기 점도 측정

보통포틀랜드시멘트에 대해서 플라이 애시의 혼합율을 체적 비로 20% 혼합하고 폴리카르본산계 고성능 AE감수제를 분체 중량의 2.0%가한 후 0.9의 물/분체 체적 비로 3분간 혼합하여 시료로 하였다. 이 페이스트를 응력제어형 회전 2중원통 점도계를 이용하여 20°C에서 전단응력 0Pa로부터 200Pa사이를 상승 및 하강시켜 200Pa에서의 겉보기 점도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 플라이 애시의 물리적 성질

표 4에 플라이 애시의 물리적 성질, 표 5에 화학 조성을 나타냈다. 전반적으로 색조는 밝은 회색을 나타내고 있으며 1단에서 3단으로 갈수록 명도는 밝아졌다. 또한 보일러의 부하에 관계없이 같은 위치의 호파에서 채취한 플라이 애시는 같은 색조를 나타냈다.

플라이 애시의 색깔은 Fe_2O_3 (적색)와 미연카본(흑색)량에 의존한다고 보고되었다.³⁾ 그러나 본

플라이 애시의 물리적 성질

표 4

종류	색조	비중	Blaine (cm^2/g)	45 μm 체 잔분(%)	methylene blue 흡착량 (mg/g)
A-1	밝은회색	2.06	2760	22.8	0.35
A-2	노르스름한 밝은회색	2.22	4180	3.8	0.30
A-3	노르스름한 밝은회색	2.42	7360	1.7	0.40
A-1	밝은회색	2.08	3580	1.6	0.50
A-2	노르스름한 밝은회색	2.23	4980	3.2	0.60
A-3	노르스름한 옅은회색	2.40	7920	0.2	0.30

플라이 애시의 화학 조성(wt%)

표 5

종류	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	C
A-1	63.8	24.8	4.6	2.3	0.9	0.3	1.0	1.2	0.7	0.7
A-2	62.0	25.5	4.3	2.2	1.2	0.4	1.1	1.3	0.8	0.8
A-3	59.5	26.4	4.8	2.3	1.2	1.0	1.1	1.3	0.8	0.3
A'-1	62.5	26.4	4.2	2.0	1.1	0.5	1.1	1.2	0.8	1.5
A'-2	60.9	25.4	4.2	2.3	0.9	0.6	1.1	1.2	0.8	1.3
A'-3	59.6	26.4	4.3	2.3	1.1	1.0	1.1	1.4	0.8	0.1

실험에서는 그러한 경향은 나타나지 않았다.

비중은 2.06 ~ 2.42의 값으로 전반적으로 구성 광물의 이론적인 값보다 낮은 값을 나타냈다. 보일러의 부하에 관계없이 동일한 위치에서 채취한 플라이 애시는 유사한 값을 가지고 있고, 제1단에서 제3단으로 갈수록, 즉 분말도가 클수록 비중은 증가하였다. 그림 1에 비중과 Blaine 비표면적, 그림 2에 밀도와 45 μ m 체잔분과의 관계를 나타냈다. 비중과 Blaine 비표면적은 양호한 직선적인 관계를 나타냈으며 또한 45 μ m 체잔분과는 지수 함수적인 관계가 보여 졌다. 따라서 보일러에서의 연소 조건이 유사할 경우 동일한 석탄에서 산출된 플라이 애시의 비중은 분말도와 상관관계가 있는 것으로 추측된다.

전탄소량, 강열감량 및 메틸렌블루 흡착량은 플라이 애시 중의 미연 탄소량 평가에 이용되는 항목이다. 전탄소량은 0.3-1.5%, 강열감량은 1.1-2.1%의 범위로 채취 장소와 운전 조건에 관계없이 전반적으로 낮은 값을 가지고 있었다.

600MW 운전시가 300MW 운전시 보다 탄소량과 강열감량이 적었다. 이것은 보일러의 용량에 적절한 600MW로 운전할 때가 연소 상태가 안정하기 때문일 것으로 생각된다. 청색 색소인 메틸렌블루의 흡착량이 AE제의 미연 탄소에의 흡착량과 연관이 있는 것으로 보고되어²⁾, 메틸렌 블루 흡착량을 측정하였다. 그러나 본 실험에서는 전반적으로 탄소량이 적었으므로 메틸렌 블루 흡착량과 전탄소량 및 강열감량과는 상관관계가 보여 지지 않았으나, 전탄소량이 제일 큰 A'-1과 A'-2는 강열감량과 메틸렌 블루 흡착량이 컸다.

표 6의 입경범위를 보면 1단 → 3단으로 갈수록 최대입경, 평균입경은 작아진다. 따라서 Blaine 비표면적을 키우고 45 μ m 체잔분의 양은 작아진다. 동일한 호파에서 채취한 플라이 애시는 운전

조건에 의한 분말도의 차이는 그리 크지 않았으나 투입되는 석탄 량이 적은 300MW 운전시가 분말도는 약간 좋았다.

3.2 플라이 애시의 화학적 성질

전반적으로 망목구조를 형성할 수 있는 SiO₂와 Al₂O₃성분의 합계는 85%이상이었고 CaO의 성분은 2.0 ~ 2.3%로 낮은 값을 갖고 있으므로 전형적인 역청탄 회분의 조성을 나타내고 있다.

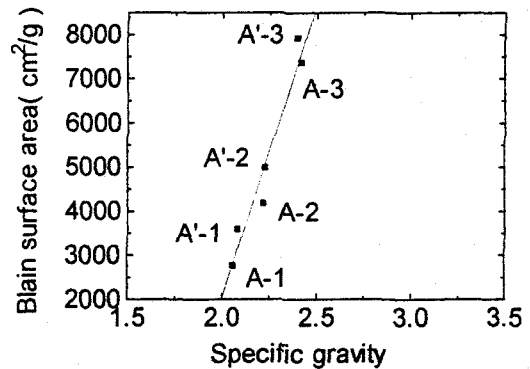


그림 1. 비중과 Blaine 비표면적과의 관계

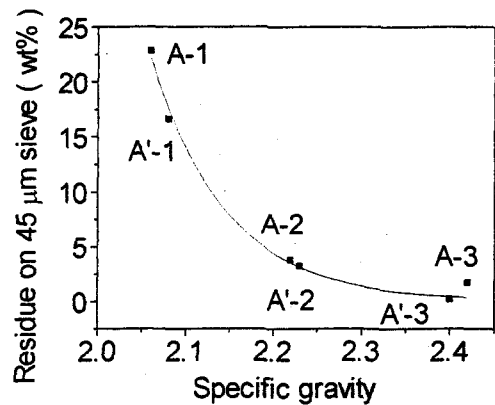


그림 2. 비중과 45 μ m 체 잔분과의 관계

플라이 애시의 입경범위

표 6

종류	입경범위(μm)	평균입경(μm)
A-1	3.3 ~ 114.1	34.6
A-2	1.4 ~ 80.7	18.6
A-3	1.2 ~ 33.9	30.4
A-1	2.3 ~ 114.1	30.4
A-2	1.4 ~ 67.9	15.6
A-3	1.2 ~ 33.9	6.9

MgO성분은 1.0%전후, SO₃성분은 1.0%이하로 시멘트의 물성에 악영향을 미치는 성분의 양으로 함유량이 적었다. 채취 장소에 따른 플라이 애시의 화학 조성을 보면 제1단에서 제3단으로 갈수록 SiO₂ 성분은 감소하였으나 Al₂O₃성분의 양은 증가하였다. 석탄 회분의 용융온도를 저하시키는 Fe₂O₃, 알칼리 및 알카리토족 성분의 합계는 10%전후로 제1단에서 제3단으로 갈수록 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 보일러의 부하 변동에 의한 화학 조성의 차이는 거의 없었다.

플라이 애시의 X선회절결과를 그림 3에 나타냈다. 채취 장소와 보일러의 부하에 관계없이 주 결정상은 물라이트와 α -석영이고 미량 상으로는 마그네타이트와 헤마타이트가 존재하였다. X선회절분석에서는 CaO성분의 함유 결정상은 확인할 수 없었다. 그림 3에서 보듯이 플라이 애시는 비정질상으로서 상당량의 유리상을 포함하고 있으므로 유리상에 기인하는 연속적인 halo가 나타난다.

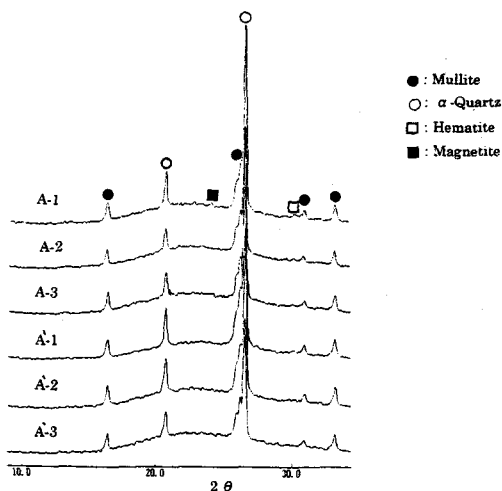


그림 3. 플라이 애시의 분말X선회절 도형

다. 이 halo는 장거리 질서를 잃어 버렸다는 것을 의미한다. 수식산화물인 알카리산화물과 알카리토족 산화물이 불규칙 3차원 망목구조에 들어가면 망목구조를 끊어서 비가교 산소가 생성되므로 구조가 불연속이 되며, 또한 수식 산화물의 양이 증가하면 구조는 더욱더 불연속적이 되어 halo의 최고 위치는 고각도로 이동한다.⁴⁾ X선회절에 의한 halo의 최고 위치는 플라이 애시의 종류에 관계없이 $2\theta=23.3$ 값을 나타내고 있으므로, 기본적으로 유사한 유리 구조를 가지고 있는 것으로 생각된다.

표 5는 분말 X선회절로 구한 유리 질의 양으로, 유리질양은 전체로 부터 결정질과 강열감량을 빼 것을 사용하였다. 유리질의 양은 65.9~76.8% 범위의 값을 가지고 있으며, 제1단에서 제3단으로 갈수록 유리질의 양은 증가하였다. 증가량은 600MW일 때는 6.2% 300MW시에는 8.2%이었다. 즉 입자가 미세할수록 유리질의 함량은 많았다.

용융물에서의 유리화 정도는 냉각 속도에 의존한다.⁵⁾ 냉각속도가 빠르면 결정질의 석출이 억제되어 유리질상이 많아진다. 보일러에서의 미분탄 연소과정을 보면 200mesh 이하로 관리된 미분탄은 연소 온도가 1600°C이상으로 되며, 비연소물질은 일부의 결정을 제외하고 용융되어 표면장력에 의해 구형의 입자가 된다.⁵⁾ 이러한 입자는 연소시 발생한 CO₂, H₂O 등의 가스에 의해 이동되어 냉각되면서 보일러로부터 빠져나온다. 입자의 최소 유동화속도 및 이동속도는 밀도보다는 입경에 크게 의존하므로, 작은 입자는 최소 유동화속도 및 이동속도가 커서 냉각속도가 빠르게 된다.

따라서 미세한 입자로 구성된 제3단의 플라이 애시가 유리질의 양이 많다. 부하 600MW와 300MW를 비교하면 600MW운전시가 유리질의 양이 많다. 이것은 보일러의 부하 감소에 따른 연소 상태의 불안정에 기인되는 것으로 생각된다.

3.3 포졸란 반응성

40°C에서 플라이 애시에 대한 양생기간과 Ca(OH)₂ 반응량과의 관계를 그림 4에 나타냈다.

양생기간이 길수록 Ca(OH)₂ 반응량은 증가하고 28일 이후에는 거의 변화가 없었다. 제1단에서 제3단으로 갈수록 플라이 애시의 Ca(OH)₂ 반응

량은 증가하였고, 같은 장소에서 채취한 플라이 애시는 부하 300MW가 600MW보다 약간 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 반응성이 좋았다. 분말X선회절분석 결과 반응 생성물은 소량의 이수 석고와 C-S-H가 보여졌다. 이수 석고는 플라이 애시 자체에 포함되어 있는 SO_3 성분과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 생성된 것이고, C-S-H는 플라이 애시의 유리질 성분에서 용출한 SiO_2 성분들이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 생성된 것이다.

3.4 겉보기 점도 평가

그림 5에 플라이 애시 혼화량 20v%, 물/분체 체적비 0.9에서 폴리카르본산계 고성능 AE감수제 첨가량과 시멘트 페이스트의 겉보기 점도의 관계를 나타내었다. 혼화제 첨가량 1.6%까지는 플라이 애시의 종류에 관계없이 페이스트의 겉보기 점도는 감소하는 경향을 나타냈고, 그 이상의 첨가량에서는 변화가 없었다. 이것은 혼화제의 첨가량 1.6%부근에서 입자에의 혼화제 흡착량이

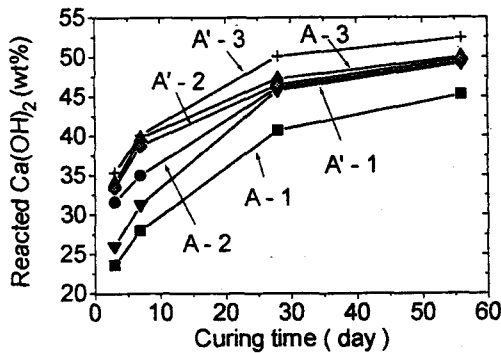


그림 4. 40°C에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량

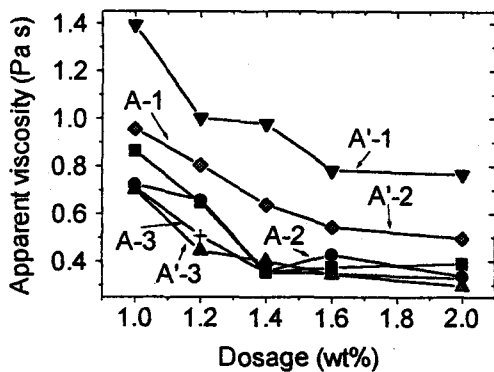


그림 5. 고성능AE감수제 첨가량에 따른 페이스트의 겉보기점도 변화

포화에 도달된 것으로 생각된다. 플라이 애시 중의 미연 탄소는 다른 입자에 비해 많은 양의 혼화제를 흡착하므로 미연 탄소량이 많은 플라이 애시를 혼입한 페이스트는 포화에 도달하기 위한 혼화제 첨가량이 많아지게 된다. 따라서 탄소량을 많이 포함한 플라이 애시를 혼화한 페이스트는 겉보기 점도가 일정하게 되는 혼화제의 첨가량이 많아질 것으로 예상된다.

4. 결 론

- 1) 플라이 애시는 보일러로부터 멀어질 수록 입경은 작고, 비중과 비표면적은 컸으며, SiO_2 성분은 감소하였으나 Al_2O_3 성분은 약간 증가하였다. 또한 결정상은 감소하는 반면 유리질의 양은 증가하였다.
- 2) 보일러를 정상 운전했을 때가 플라이 애시는 유리질의 양이 많았으나, 분말도는 약간 큰 경향을 나타냈다.
- 3) 40°C에서 플라이 애시와 수산화 칼슘과의 반응에서 수산화 칼슘의 반응량과 비표면적, SO_3 량과는 상관관계가 보여졌다.
- 4) 고성능 AE감수제의 첨가량이 1.6%까지는 첨가량과 더불어 시멘트 페이스트의 겉보기 점도는 감소하였고 그 이후에는 변화가 없었으며, 동일 첨가량에서는 탄소량이 많은 플라이 애시일수록 겉보기 점도가 컸다.

<참고 문헌>

1. 이근성, 박성호, 시멘트 심포지엄, 23, 36-48 (1995)
2. T. Tanosaki and K. Nosaki, Characterization of Japanese Coal Ash in Recent Years, Journal of Research of the ChiChibu Onoda Cement Corporation Onoda, 46, 101-125 (1995)
3. 일본 플라이 애시 협회, 석탄회 핸드북, 7-13 (1995)
4. S. Diamond, On the Glass Present in Low-Calcium and in high Calcium Fly Ash, 13, 459-464(1983)
5. R.T. Hemming, Speciation in Size and Density Fractionated Fly Ash, MRS symp. Proc., 85, 81-98(1986)