

## 석탄 화력발전소에서 발생하는 석탄회 특성과 형성 분석에 관한 연구

이정연 · 이재근\*

부산대학교 공과대학 대학원, \*부산대학교 기계공학부

### Physical, Morphological, and Chemical Analysis of Fly Ash Generated from the Coal Fired Power Plant

Jung Eun Lee and Jae Keun Lee\*

Graduate School, College of Engineering, Pusan National University

\*School of Mechanical Engineering, Pusan National University

#### 요 약

석탄을 연소한 후 형성되는 석탄회는 미세한 분말상태로 입자의 형상은 다공성이며 단단한 구형입자로 이루어져 있다. 본 연구에서는 국내 발전소에서 생성된 9종의 석탄회의 물리적, 형태적 및 화학적 조성 분석을 통해 국내 석탄회 데이터 베이스화, 연소효율 개선, 석탄회 집진설비인 전기집진기의 성능향상과 석탄회의 재활용에 기여하고자 한다. 석탄회의 물리적 특성은 입도분포와 비중을 입자카운터와 한국공업규격(KS L-5110)에 따른 비중 측정계를 이용하였으며, 형태적 특성은 입자의 구형성 정도, 표면특성 그리고 색상변화 등을 전자현미경(SEM)과 광학현미경을 이용하였다. 그리고 화학적 특성을 파악하기 위해 유도결합 플라즈마방출 분광기(ICP)와 에너지스펙트럼 분석기(EDXA)를 이용하여 석탄회의 구성성분을 분석하였고 한국공업규격 KS L-5405에 따른 석탄회에 함유된 미연탄소분을 측정하였다. 삼천포 화력발전소 전기집진기에서 포집한 석탄회에 대한 질량평균입경은 각각 15~25  $\mu\text{m}$ 로 나타났다. 석탄회 입자의 형상은 석탄 입자가 보일러의 연소 영역에 노출되는 정도에 따라 구형성, 투명성 및 색변화가 다양하게 나타나는데 완전 연소에 가까울수록 무색의 구형입자가 형성되었다. 석탄회는 보일러 내의 연소 조건과 원탄의 성분에 따라 구형, 무정형, Cenosphere 그리고 Plerosphere와 같은 유형의 입자를 형성하며 입자 간의 상호 작용에 의해 집괴, 응집 그리고 결정형의 입자군들을 형성한다. 석탄회는 산화광물질로 이루어져 있으며 주성분은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 약 85% 이상을 차지하였으며 10% 정도는 미연탄소분으로 이루어져 있었다.

**Abstract**— Fly ash produced in coal combustion is a fine-grained material consisting mostly of spherical, glassy, and porous particles. A physical, morphological, and chemical characteristic of fly ash has been analyzed. This study may contribute to the data base of domestic fly ash, the improvement of combustion efficiency, ash recycling and ash collection in the electrostatic precipitator. The physical property of fly ash is determined using a particle counter for the measurement of ash size distribution and gravimeter. Morphological characteristic of fly ash is performed using a scanning electron micrograph and an optical microscope. The chemical components of fly ash are determined using an inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP). The distribution of fly ash size was ranged from 15 to 25  $\mu\text{m}$  in mass median diameter. Exposure conditions of flue gas temperature and duration within the combustion zone of the boiler played an important role on the morphological properties of the fly ash such as shape, relative opacity, coloration, cenosphere and plerosphere. The spherical fly ash might be generated at the condition of complete combustion. The size of fly ash was found to be increased the with particle-particle interaction of agglomeration and coagulation. Fly ash consisted of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with 85% and carbon with 3~10% of total mass.

## 1. 서 론

산업의 발달과 더불어 에너지의 사용량이 증가하여 60년대 초에 1~2%에 불과하던 전력소비 증가율이 80년대 이후부터 10%를 넘어선 수준으로 계속 증가하고 있다. 97년 현재 국내전력의 사용량은 4천만 KW를 넘어섰으며, 앞으로 계속 증가하여 2006년까지 5천만 KW까지 증가할 전망이어서 화력발전소의 증가가 두드러지고 있다. 석탄을 발전연료로 사용하고 있는 화력발전소에서 생성되는 석탄회는 보일러 수명감소, 대기오염, 해양매립의 문제를 발생시킨다.

석탄회의 발생으로 보일러에 영향을 미치는 현상은 파울링 현상으로 석탄회에 함유되어 있는 무기질 성분이 연소영역에서 용융되어 유동개스를 따라 보일러 내 대류열전달 영역을 통과하면서 튜브의 표면에 침전, 냉각됨에 따라 튜브의 표면에 고착시켜 보일러의 수명을 저하시킨다<sup>1)</sup>. 현재 발전소에서 배출하는 대부분의 석탄회는 전기집진기나 습식 스크루버와 같은 장치를 통해 제거되지만 직경이 2  $\mu\text{m}$  이하인 미세입자는 포집효율이 낮아 대기오염을 일으킬 뿐만 아니라 집진기에서 포집한 석탄회는 발전소 주변의 바다를 매립하는 방식으로 폐기하여 해양오염을 유발하는데, 이를 해결하기 위해 석탄회를 콘크리트혼화재, 성토재와 같은 재활용 원료로 이용하는 연구가 활발히 진행중이다<sup>2)</sup>.

본 연구는 정격출력 560 MW인 삼천포 화력발전소의 전기집진기 하부 호퍼에서 석탄회를 포집하여 석탄회의 물리적, 형태적 및 화학적 특성을 분석하여 국내 석탄회 데이터 베이스 확보, 연소효율개선, 전기집진기의 성능향상 그리고 석탄회 재활용 등의 연구에 기여하고자 한다.

## 2. 석탄회의 일반적인 특성

Fig. 1은 석탄 화력발전소에서 석탄회의 발생 분포를 나타낸 것으로 석탄회는 비산회(Fly Ash)와 저회(Bottom Ash)로 분류한다. 비산회는 연소 보일러 내에서 석탄이 연소한 후 유동개스를 따라 이동하여 절탄기의 하부 호퍼, 공기 예열기의 하부호퍼 그리고 전기집진기에서 포집되는 것이고 저회는 보일러 본체 하부 호퍼에서 포집된다. 저회는 총 석탄회 발생량 중 15% 정도에 지나지 않을 뿐더러 보일러의 성능에 큰 영향을 미치지 않는 반면 비산회의 발생량은 85%로 절탄기와 공기예열기에서 포집되는 양은 5%에 불과하지만 전기집진기에서 80% 정도를 포집한다<sup>3)</sup>. 따라서 보통 석탄회라고 할 때 비산회를 의미하며 본 연구는 전기집진기 하부 호퍼에서 포집한 석탄회를 분석하고자 한다.

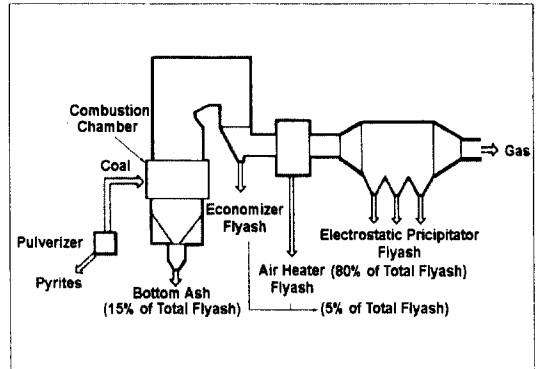


Fig. 1. Mechanism of ash generation in the pulverized coal power plant.

석탄회는 석탄 내에 함유되어 있던 무기질 성분이 연소되지 않고 남은 미세한 입자상의 물질로 입자의 크기 분포는 0.1~200  $\mu\text{m}$  까지 매우 광범위하다. 2  $\mu\text{m}$  이하의 입자를 미세입자(Fine Particle), 2  $\mu\text{m}$  이상을 조대입자(Coarse Particle)라고 하며, 그 형성과정과 특성이 다르다. 미세입자들은 보일러 내의 연소영역에서 연료의 체류시간이 길어 완전 연소된 입자들로서 광물질 성분들이 응축과 증발과정을 반복하면서 형성된 것으로 미세입자의 입경이 매우 작기 때문에 집진장치에 포집되지 않아 대기로 방출되어 심각한 대기오염을 일으킨다. 반면 큰 입자들은 연소 시 석탄 내에 함유되어 있던 유기질 성분이 열해리에 의해 방출된 후 미연탄소분과 무기질 성분의 덩어리(Burning Char)가 부서지면서 형성된 입자로서 입자의 크기분포는 주로 10~30  $\mu\text{m}$ 에 집중되어 나타나 있다. 조대입자들은 전체 회발생량의 99%로 대부분을 차지하고 있으며 주로 집진장치에서 포집되며 주성분이 실리카, 알루미나와 같은 무기질 성분들이다<sup>3)</sup>.

연소 중에 형성된 입자의 형상은 대부분 구형으로 이루어져 있으며 이 구형의 입자들이 독립적으로 존재하는 것이 아니라 입자들끼리 서로 부착되어 고리모양을 이루고 있거나 큰 입자의 표면에 작은 입자들이 부착되어 있는 형상을 이루고 있다. 연료가 보일러 내에서 연소되면서 유기질 성분은 열해리 현상에 의해 열량을 방출하는 반면 무기질 성분은 회분으로 남아 유동가스에 부유하면서 보일러 전단부의 화염부위 온도와 보일러 후단부의 온도차로 인하여 증발과 응축과정을 받게 된다. 회분은 브라운 확산운동을 하면서 서로 충돌하거나 입자표면에서 증발현상을 일으키는 응집과정(Coagulation)을 겪으면서 입자의 크기가 증가한다. 응집과정을 통해 성장한 입자들은 보일러 후단부에서 온도 강하로 인해 응축과정을 겪으면서 비구형의 입자들이 구형의

입자로 형성된다. 증발과 응축과정을 통해 성장한 최분 입자들은 집괴과정(Agglomeration)을 통해 서로 부착되어 입자의 덩어리 혹은 고리모양으로 형성된다. 입자의 형성과정에서 중요한 요소로 작용하는 응고와 집괴과정은 입자의 형상과 크기 분포에 강한 영향을 미친다<sup>9)</sup>.

석탄회는 산화 광물질로 이루어져 있으며 실리카, 알루미늄이나 그리고 철산화물이 대부분을 차지한다. 실리카 성분은 석탄회를 유리질 모양의 투명한 입자로 나타나게 하며 알루미늄이나 광택을 띠게 한다. 그리고 산화철은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 존재하는데 석탄회를 부풀리게 할뿐만 아니라 황갈색이나 옅은 붉은색을 띠게 하고 자성을 지닌다<sup>9)</sup>. 그 외 CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O와 같은 성분들도 함유되어 있으나 이들 각 성분들은 미량으로 존재하며 불완전 연소로 남아있는 미연탄소분도 존재한다.

### 3. 석탄회 분석방법

본 연구에서 분석하고자 하는 석탄회는 삼천포 화력 발전소의 전기집진기 하부 호퍼에서 채취한 것으로, 다양한 석탄회의 특성을 파악하기 위해 70% 이상의 석탄회가 포함되는 1단호퍼에서 채취하였다. 석탄회는 호주산탄, 캐나다산탄, 동진탄(중국산탄) 그리고 남아공산탄 등의 유연탄을 혼합하여 연소한 후 형성된 것으로 Drayton과 Nova혼합탄, Douglas와 Alled혼합탄, Macquarie와 MPCC혼합탄, BHP와 Alled혼합탄, Kideco와 AM혼합탄, Kideco와 Nova혼합탄, Kideco와 Bayswater혼합탄, LCR과 Drayton혼합탄, Nova와 MPCC혼합탄에서 발생한 9종류의 석탄회를 1994년 9월부터 1995년 5월까지 삼천포 화력발전소의 정격출력(500 MW)시 형

성된 것을 채취하였다.

석탄회의 물리적 특성인 입자크기분포는 입자카운터(API사, Aerosizer)로 입도분포 및 누적분포를 측정하였으며 석탄회 입자의 비중은 한국공업규격(KS L-5110)에 따라 분석하였다. 석탄회의 형태적 분석은 전자현미경(Jeol, JSM-5400)과 광학현미경(MicroMate, M650)을 사용하였으며 시료를 진공증발기로 백금(Au)도금하여 입자의 형상뿐만 아니라 표면특성 그리고 입자간의 부착성 등을 분류하여 3차원적으로 파악하였다. 그리고 광학현미경을 이용하여 실리카, 철, 알루미늄성분의 함유 정도에 따른 색상변화, 투명성 정도 그리고 구형 및 비구형성 입자의 특성을 분석하였다. 석탄회가 무기산화물과 미연탄소분으로 이루어져 있으므로 무기산화물의 특성은 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP: Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry)와 에너지 스펙트럼 분석기(EDXA: Energy Dispersive X-ray Analysis, NORAN, TN-5500)를 통해 비교 분석하였다. 미연탄소분의 함량은 한국공업규격 KS L-5405에 따라 일정량의 시료를 전기로에서 750°C까지 가열하여 미연탄소분을 연소한 후 가열 전후의 무게 차로 측정하였다.

### 4. 석탄회 분석결과

#### 4-1. 물리적 특성

Table 1과 Fig. 2는 Nova(60%)와 MPCC(40%)혼합탄, Macquarie(50%)와 MPCC(50%)혼합탄, Drayton(50%)과 Nova(50%)혼합탄으로부터 생성된 3종류의 석탄회에 대하여 입도를 분석한 것으로 Nova와 MPCC혼합 호주탄으로부터 생성된 석탄회는 평균 질량직경이 23.2 μm

**Table 1. Frequency and cumulative size distribution of fly ash generated from the combustion of field blending coal.**

Size Range (μm)	Ash Type	Ash from NOVA(60%) & MPCC(40%) Blending Coal		Ash from Macquarie(50%) & MPCC(50%) Blending Coal		Ash from Drayton(50%) & NOVA(50%) Blending Coal	
		Frequency Distribution	Cumulative Distribution	Frequency Distribution	Cumulative Distribution	Frequency Distribution	Cumulative Distribution
<2		0.55	0.5	1.94	1.94	1.99	1.99
<4		1.51	2.01	4.12	6.06	3.44	5.43
<6		1.88	3.89	5.44	11.5	5.87	11.3
<8		4.72	8.61	9.8	21.3	10.1	21.4
<10		4.59	13.2	7.3	28.6	7.7	29.1
<20		20.1	43.3	37.3	65.9	34.8	63.9
<30		20.8	64.1	16.2	82.1	17.1	81.0
<50		18.4	82.5	6.1	88.2	8.0	89.9
<70		8.1	90.6	4.4	92.6	7.7	96.7
<100		9.4	100	7.4	100	3.3	100
MMD*		23.2		15.7		16.0	

\*MMD: Mass Median Diameter.

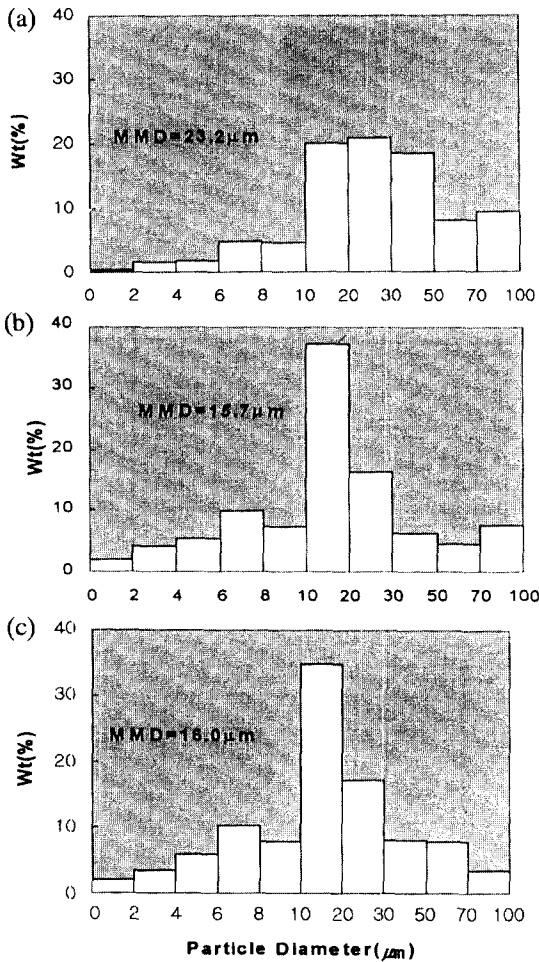


Fig. 2. Size distribution of fly ash generated from bituminous coal: (a) Mixture of Nova and MPCC coal ash, (b) Mixture of Macquaire and MPCC coal ash, (c) Mixture of Drayton and Nova coal ash.

이다. 2 μm 이하의 질량분포는 0.5% 이하이며 대부분의 입자는 10~30 μm 영역에서 주로 분포하고 있었다. 3종류의 석탄회 특성을 분석할 때 2 μm 이하의 미세입자 석탄회의 경우 0.5~2% 정도로 분포되어 있는 반면 10 μm 이상의 조대입자가 차지하는 비중은 약 70% 이상으로 파악되었다. 이들 입자의 크기 분포 영역이 20 μm 근처에서 집중적인 분포로 나타나는 것은 석탄이 연소하면서 파쇄과정을 겪으면서 입자가 형성되고 연소영역에서 형성된 입자가 증발과 응축과정을 통해 성장하기 때문이다<sup>9)</sup>. 그리고 측정된 석탄회에서 2 μm 이하의 미세입자가 차지하고 있는 비중은 전체 석탄회 중 아주 적은 양으로 파악되었는데, 이는 미세입자가 전기 집진기에 잘 포집되지 않았으며 미세입자의 상당량이

조대입자에 부착된 채로 존재하기 때문이다.

석탄의 진비중은 약 1.2인 반면 석탄회의 비중은 2.2로 나타나는데, 석탄의 경우 비중이 낮은 이유는 석탄을 구성하고 있는 주성분이 탄소이기 때문이다. 반면 석탄회는 무기질로 구성되어 있으며 입자 형성시 주위의 온도 구배에 따른 증발과 응축의 현상으로 미세입자들이 서로 결합하여 조대입자를 형성하는 과정에서 비중이 증가한 것이다.

4-2. 형태적 특성

석탄회의 형태는 형상에 따라 구형과 비구형, 그리고 투명도에 따라 투명한 입자와 불투명한 입자로 분류하며 각 입자의 형성 메카니즘과 구성성분의 함량 정도에 따라 색의 변화가 뚜렷하게 나타난다. 또한 입자의 표면적 특성 및 입자간의 결합 유형에 따라 분류할 수 있다. 입자의 형태적 특성을 분석하기 위해 광학현미경은 입자의 형상과 투명도 및 색상의 변화를 파악하는데 이용하였으며 전자현미경으로는 입자의 표면적 특성 및 입자간의 결합형태를 관찰하였다. 입자의 형태적 특성을 분석하기 위해 사용된 시료로는 Douglas와 Alled혼합탄, BHP와 Alled혼합탄, Kideco와 AM혼합탄, Kideco와 Bayswater혼합탄, LCR과 Drayton혼합탄, Nova와 MPCC혼합탄을 연소한 후 생성된 석탄회를 사용하였다.

Fig. 3은 Douglas와 Alled혼합탄, BHP와 Alled혼합탄, Kideco와 AM혼합탄에서 생성된 석탄회를 광학현미경으로 분석하여 입자의 투명도에 따른 비구형 입자의 형상을 나타낸 것인데 Fig. 3(a)와 (b)는 약간 둥근 무정형 투명 입자(Amorphous Opaque Particle)로서 석탄이나 실리카가 고온에서 노출된 상태에서 형성된 것이다. Fig. 3(c)는 무정형 불투명 입자로서 완전히 연소하지 않은 미연탄소분이다. 입자의 형상은 연소영역에서 노출된 정도에 따라 다르다. Fig. 3(d)와 (e)는 가장 자리가 둥글며 소포(小胞)를 갖는 무정형 입자로서 석탄이나 실리카가 상당히 긴 시간동안 연소영역에서 체류함에 따라 형성된 것이다. 보통 불투명한 입자들은 자철광이나 미연탄소분인데 불투명한 구형입자는 자철광을 함유하고 있으며 비구형인 경우는 미연탄소분이다. Fig. 3(f)는 산화되지 않은 탄소성 물질이나 철산화물로 이루어져 있는 불투명한 입자이며 입자의 표면에 구멍이 형성된 것은 완전 연소된 후 산화광물 입자들이 형성되어 떨어져 나간 다음 남은 부분이다.

Fig.4는 비구형 입자를 분석하기 위하여 사용된 동일 시료에 대해 구형의 입자에 대한 형태학적 분석으로 Fig. 4(a), (b), (c), (d)는 유리질이며 대부분 투명한데 이는 규산염 광물질이 완전히 연소하면서 형성된 것이며 Fig. 4(e)는 철산화물이 함유된 불투명한 입자들이다.

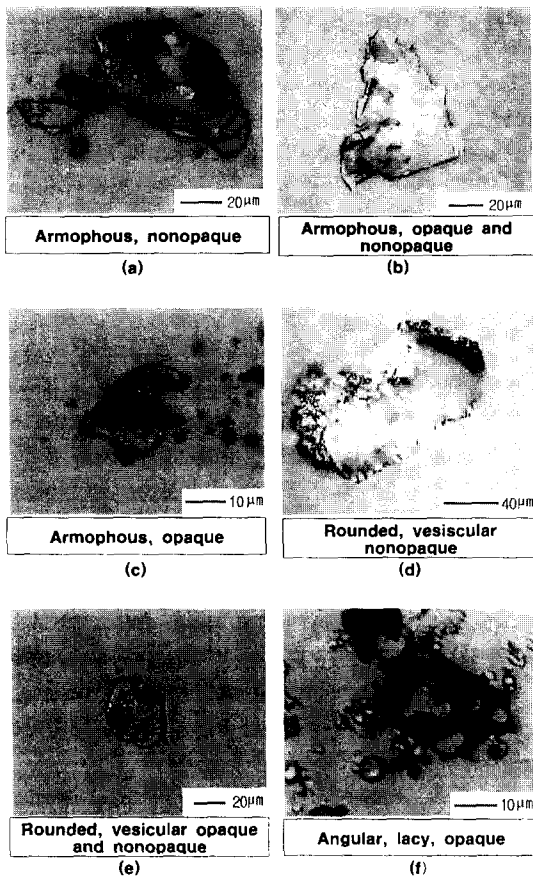


Fig. 3. Morphological analysis of nonspherical fly ash by the optical microscopy.

Fig. 4(a)는 속이 빈 Cenosphere 입자이며, Fig. 4(b)는 미세한 입자가 가득차 있는 Plerosphere 입자로 연소 중 석탄회 입자의 내부에서 발생한 가스가 밖으로 분출되면서 형성된 것이다. Fig. 4(c)는 석탄회 중 대부분을 차지하고 있는 입자의 형상으로 실리카 입자들이 연소중 용융되면서 형성된 투명한 구형의 입자이다. 그리고 Fig. 4(d)는 결정형으로 바늘모양의 입상을 갖는 무색입자이다. 바늘모양의 결정이 단단한 유리질 구형입자에 압착되어 박혀 있는데, 그 이유는 용융된 규소입자 표면에서 불균일 핵화(Heterogeneous Nucleation)현상 때문이다<sup>9)</sup>. Fig. 4(e)는 철광석과 철산화물로 이루어진 구형의 불투명한 입자로 무색, 노란색, 오렌지색, 검붉은색으로 다양하게 분포하고 있는데, 이는 유리질내 혹은 입자표면에 철산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 함유 정도가 다르기 때문이다<sup>9)</sup>. 따라서 Fig. 4의 분석에 따르면 미연탄소분과 규소산화물은 서로 섞여 있으므로 색 분포는 무색과 검은색으로

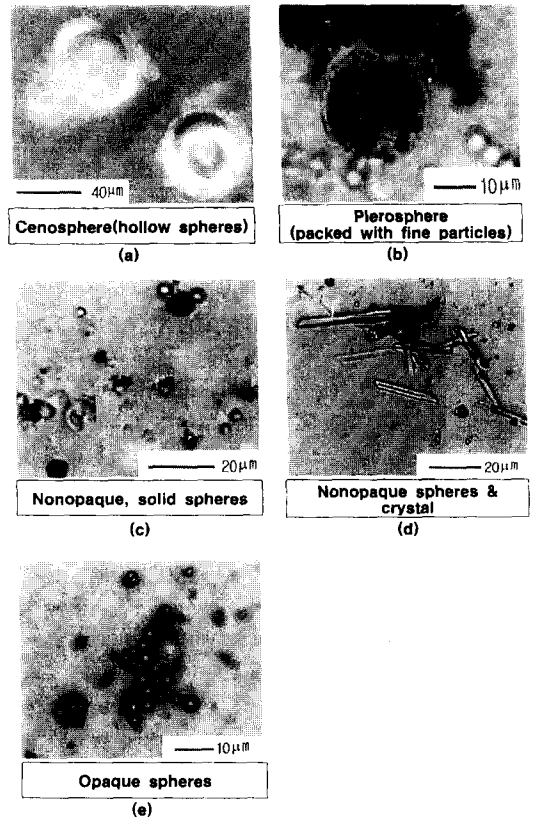


Fig. 4. Morphological analysis of spherical fly ash by the optical microscopy.

이루어져 있는데, 무색은 규소산화물의 함유 때문에 나타나며 검은색은 미연탄소분의 함유량에 의해 결정된다. 비구형 입자는 연소영역에서 노출시간이 짧아 미연탄소분이 많이 함유된 불투명한 입자가 대부분인 반면 구형입자는 연소영역에서 노출정도가 길어 완전 연소에 따라 응축및 증발과정을 겪으면서 투명한 구형입자를 형성한다<sup>9)</sup>. 즉 원탄에 함유되어 있는 점토성 광물질이 보일러 온도에 노출되어 광물질 분해와 연속적인 가스 방출로 기포를 포함하게 되는데 이 입자에 계속 열이 가해지면 결국 둥근 입자를 형성하게 된다.

Fig. 5는 Kideco와 Bayswater혼합탄, LCR과 Drayton 혼합탄에서 생성된 석탄회 입자의 표면 구조 및 입자간에 서로 작용한 구조적 관계를 관찰하기 위해 전자현미경을 이용하여 다양한 형태의 석탄회 입자를 표현하였다. 보통 미세입자는 구형인 반면 조대입자는 비구형일 뿐만 아니라 입자간에 응집 현상이 두드러지게 나타나고 있다. Fig. 5(a)는 석탄회에서 가장 많은 부분을 차지하고 있는 구형입자로서 석탄 연소 시 완전 연소된 후

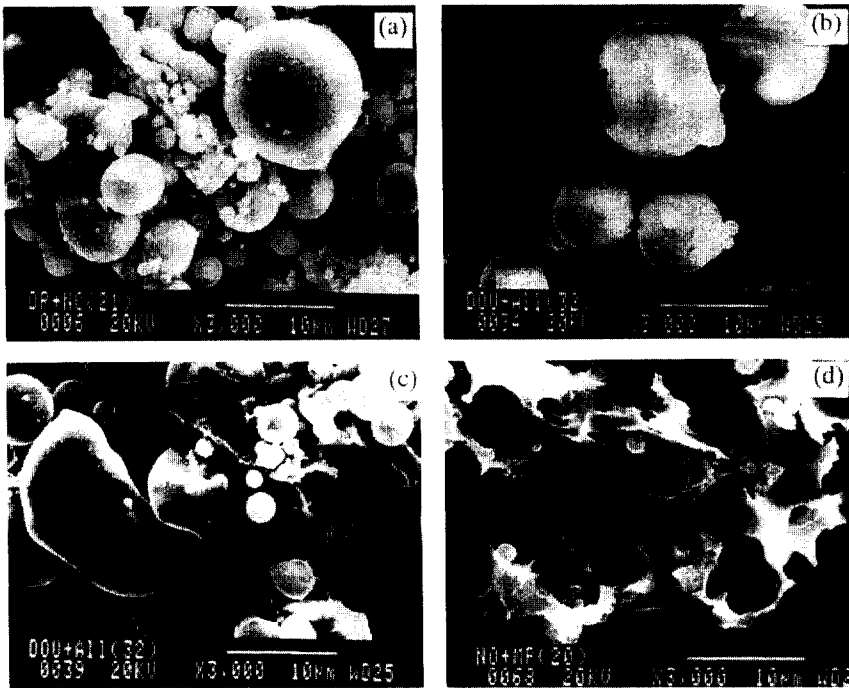


Fig. 5. Scanning electron micrographs of fly ash.

석탄 내에 함유되어 있던 광물질들이 용융과 응집과정을 겪으면서 형성된 것이다. Fig. 5(b)는 구형의 입자의 표면이 부서진 형상으로 연소중 입자의 내부에서 형성된 개스가 밖으로 분출되면서 표면이 부서진 것이다. Fig. 5(c)는 비구형 입자의 대표적인 형상으로 미연탄소분과 점토성 광물질이 서로 혼합되어 형성된 것이다. 비구형 형상의 미연탄소분은 표면이 거칠거칠한 반면 점토성 광물질과 섞여 형성될 경우 입자의 표면이 부드럽게 된다. 또한 Fig. 5(d)의 경우 점토성 광물질에서 구형의 입자들이 연소 중에 형성되고 난 후 둥근 모양의 공간이 남아 있는 형태이다.

Fig. 6은 Douglas와 Alled혼합탄, BHP와 Alled혼합탄, Kideco와 AM혼합탄에서 생성된 석탄회 입자의 표면구조에 대하여 분석한 전자현미경 사진으로 Fig. 6(a)는 미연탄소분의 입자로 표면이 거칠거칠하며 입자 크기가 100  $\mu\text{m}$  이상으로 상당히 크다. Fig. 6(b)와 Fig. 6(c)는 입자 형성 시 입자의 내부에서 발생한 개스가 밖으로 분출하면서 형성된 입자들이다. Fig. 6(b)는 입자 내부의 개스가 분출하면서 입자의 표면이 부서지지 않고 별집 모양의 형상이고 Fig. 6(c)는 가스 방출시 입자의 표면이 부서진 Cenosphere 입자의 형상이다. Raask(1985)에 따르면, Cenosphere는 입자의 내부에서 형성된 가스가 입자 표면을 뚫고 밖으로 방출되면서 석탄에 함유되어 있

는 탄화성 광물질과 점토성 광물질이 입자의 표면에서 용융되고 입자의 내부에서 형성된  $\text{CO}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 가 밖으로 방출됨으로써 입자가 형성되는 것으로 파악하였다. 동시에 외부에서 형성된  $\text{CO}_2$ 가 광물질로 주입됨으로써 석탄-회분의 혼합된 슬래그가 용융되면서  $\text{SO}_2$ 와  $\text{N}_2$ 가 방출하게 된다.  $\text{SO}_2$ 의 방출원인은 황산의 분해 때문이고  $\text{N}_2$ 의 방출은 용융면에 부착된 공기 때문으로 파악하였다. 계속 열이 가해지면  $\text{CO}$ 가스가 방출되는데 이  $\text{CO}$ 는 철 혹은 철산화물을 용융입자에 부착하게 하는 작용을 촉진시킨다. 즉 철산화물과 반응하여  $\text{CO}$ 는  $\text{CO}_2$ 로 된다. 석탄이 연소하면서 형성된  $\text{CO}_2$ 가 용융된 광물 속으로 주입되어 탄화성 광물질을 분해함으로써 입자를 형성하는 것이다. 결국 이들 입자를 형성하는데 주요 변수로 작용하는 힘은 탄화성 및 점토성 광물질이 석탄회의 내부 혹은 외부에서 분해하여 발생하는  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 영향에 의한 것이다. Fig. 6(d)는 Plerosphere 석탄회에 대한 형상을 나타낸 것으로 조대입자 내부에 미세입자들이 형성되어 채워져 있는 모양이다. 입자의 표면은 부서지지 않은 상태에서 내부에 미세입자가 채워져 있는 상태를 관찰할 수 있다. 이러한 입자의 형성 메커니즘은 Cenosphere 형성과정과 유사한 점이 많은데 입자 중 알루미늄 실리케이트 성분이 계속 열을 받게 됨에 따라 입자중심에 용융표면층이 발달하게 된다. 탄화성 및 점토

성 광물질이 분해하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 방출되어 입자의 중심 주위에 기포를 형성하게 된다. 이 기포가 용융표면

층에 부착된 채로 남아 있게 되면서 계속 열이 가해짐에 따라 개스가 계속 형성되어 입자중심을 뚫게 하여 기포

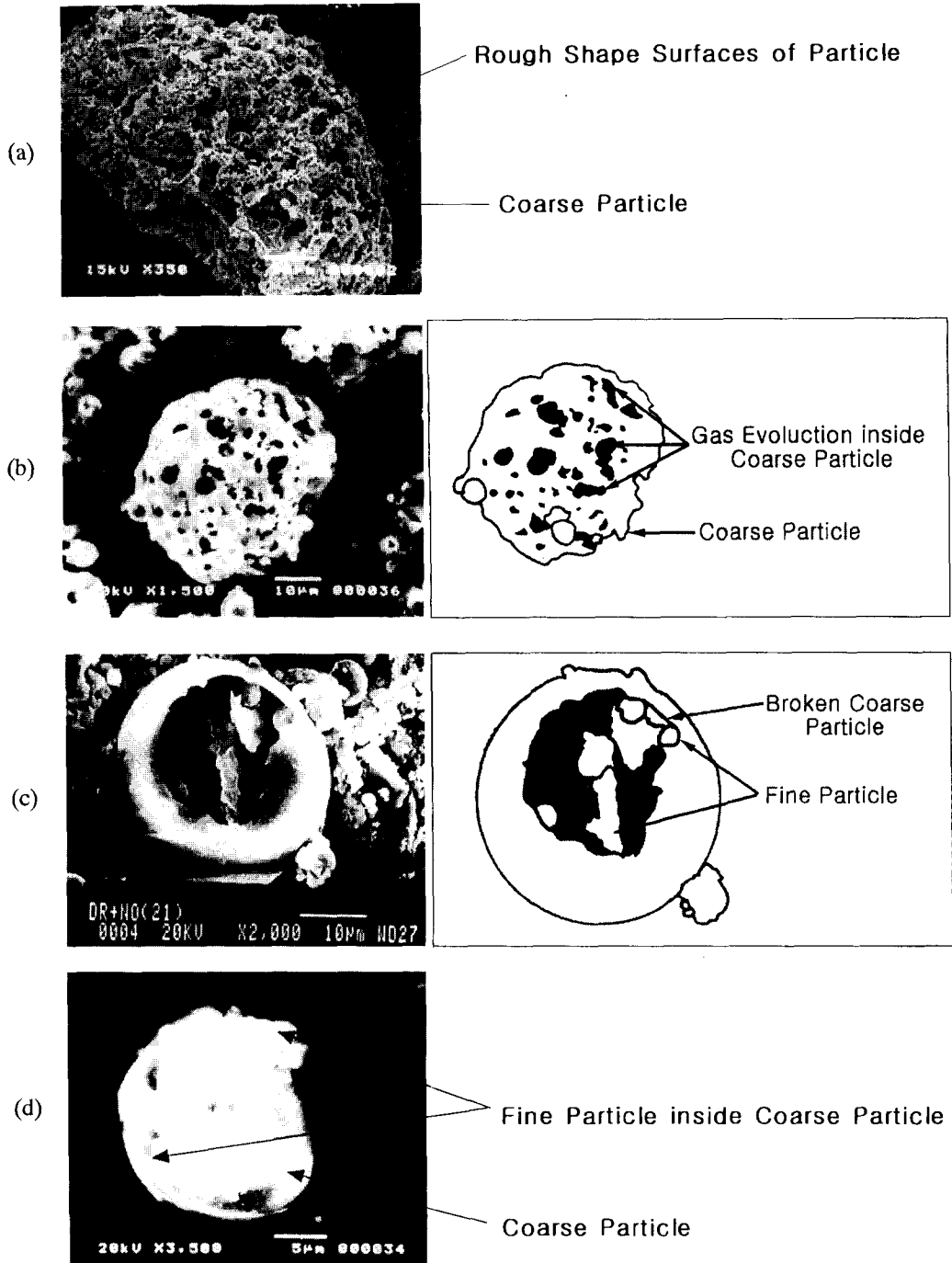


Fig. 6. Scanning electron micrographs of fly ash: (a) unburned carbon particle, (b) honeycombed structure, (c) cenosphere particle, (d) plerosphere particle.

를 입자의 표면으로부터 떨어져 나가게 하여 미세입자가 형성되는 것이다<sup>9)</sup>. 이런 과정은 입자 내부에 또 다른

Plerosphere 혹은 구형입자로 가득 찰 때까지 또는 입자가 냉각될 때까지 반복한다.

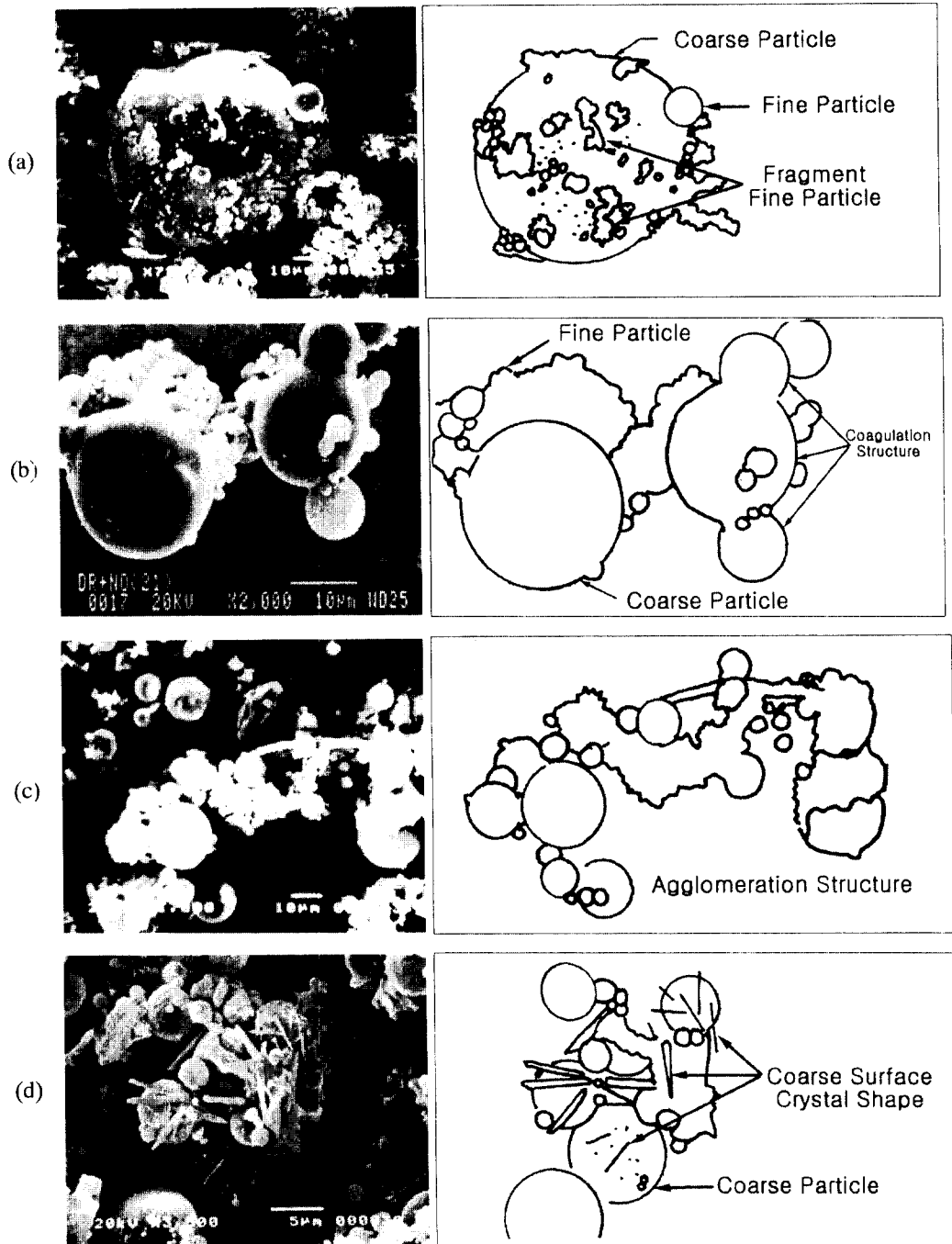


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fly ash: (a) fragment attached on coarse particle, (b) honeycombed structure, (c) cenosphere particle, (d) crystal surface structure.



Fig. 7은 Kideco와 AM혼합탄, Kideco와 Nova혼합탄, Kideco와 Bayswater혼합탄, LCR과 Drayton혼합탄에서 생성된 석탄회를 큰 입자와 작은 입자 또는 큰 입자간의 상호작용에 의해 입자의 성장 및 부착 상태를 분석한 것인데 Fig. 7(a)는 조대입자 주위에 미세입자들이 부착되어 있는 형상으로 조대입자는 구형의 입자인 반면 미세입자들은 파편의 모양을 띄고 있다. 파편의 모양을 띤 미세입자는 연소 중 Char상태의 입자들이 계속 열을 받으면서 부서져 형성된 것으로 유동개스를 따라 이동하면서 큰 입자의 주위에서 확산현상에 의해 부착된 것이다. Fig. 7(b)는 조대입자 주위에 미세입자들이 용융되어 서로 부착하여 형성된 응집을 나타낸 것으로 입자가 서로 합쳐져 하나의 입자로 되는 구조이다. Fig. 7(c)는 구형과 비구형의 입자들이 서로 그 형상을 유지하며 단순히 부착되어 있는 집괴구조로서 응집현상과 다른 점은 입자들이 서로의 고유형상을 유지하고 있다는 것이다. 입자들이 서로 부착하는 메카니즘은 입자의 표면이 연소영역에 노출되어 표면에 있는 휘발성 광물이 용융되어 난류유동을 따라 이동하면서 서로 충돌하여 부착되는 것이다. Fig. 7(d)는 입자의 표면에 바늘 모양의 결정이 박혀

있는 형상을 볼 수 있는데, 회 입자의 표면에서 수화현상과 산화반응이 일어났기 때문이다. 즉 이러한 석탄회 입자의 형성과정을 Fisher(1980)는  $SO_2$ 의 수화반응( $SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + H_2$ )과 석탄회 표면에서의 연속적인 산화반응으로부터 일어난다고 했다<sup>9)</sup>. 이러한 산화는  $H_2SO_4$ 가 산화물질인 CaO와 반응하거나 입자주위의  $NH_3$ 와 반응하여  $CaSO_4$ 나  $(NH_4)_2SO_4$ 와 같은 화학성분을 갖는 결정을 형성한다. 이러한 형상의 입자의 형성에 소요되는 시간은 다른 종류의 입자들이 형성되는 시간보다 많으므로 보통 보일러의 후단부에서 많이 관찰된다.

4.3. 화학적 특성

석탄회의 화학적 성분은 석탄의 종류, 연소 전 석탄의 정제정도에 따라 다양하게 나타난다. Table 2는 4종류의 호주 혼합탄을 연소한 후 형성된 석탄회의 화학적 구성 성분을 나타낸 것이다. 석탄회의 성분중  $SiO_2$ 와  $Al_2O_3$  성분이 주종을 이루고 있는데, Nova(60%)와 MPCC(40%) 혼합탄의 석탄회에 대한 성분함량은 85%, Macquarie (50%)와 MPCC(50%)혼합탄의 석탄회는 79%, Drayton (50%)과 Nova(50%)혼합탄의 석탄회는 81% 그리고

Table 2. Chemical composition of fly ash from the pulverized coal power plant.

Ash Component (%)	Ash Type	Ash from NOVA & MPCC Blending Coal	Ash from Macquarie & MPCC Blending Coal	Ash from Drayton & NOVA Blending Coal	Ash from LCR & Drayton Blending Coal
	$SiO_2$		64.52	62.89	59.09
$Al_2O_3$		15.63	16.98	22.03	25.60
$Fe_2O_3$		5.33	5.71	6.47	6.89
CaO		2.17	2.97	2.86	2.15
MgO		1.02	1.62	1.75	0.58
$Na_2O$		0.22	0.23	0.24	0.70
$K_2O$		0.19	0.20	0.21	0.55
MnO		0.15	0.15	0.43	-
C		8.11	8.64	7.04	8.40

Table 3. Chemical composition of fly ash from coal combustion in the electric furnace.

Ash Component (%)	Coal Type								
	MPCC	Allied	Drayton	NOVA	Macquarie	BHP	AMCOL	Kideco	
$SiO_2$	64.45	69.95	64.42	61.61	55.81	63.26	52.23	49.85	
$Al_2O_3$	23.95	20.44	23.48	26.52	24.26	24.53	37.77	26.24	
$Fe_2O_3$	5.04	4.37	6.24	3.15	5.21	4.52	3.69	9.25	
CaO	0.95	1.12	3.27	1.46	2.72	0.54	0.95	1.91	
MgO	0.73	0.93	0.65	0.96	1.15	0.62	0.38	1.32	
$Na_2O$	0.23	0.30	0.28	1.07	0.42	0.21	0.89	0.39	
$K_2O$	1.30	0.97	0.68	1.68	0.58	0.84	0.92	0.73	
MnO	0.17	0.15	0.15	0.08	0.08	0.18	0.05	0.18	

LCR(50%)과 Drayton(50%)혼합탄의 석탄회는 80%로 나타났다. 즉 석탄회에 함유되어 있는 성분 중  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  성분이 차지하는 비중은 약 80~85% 정도인데, 석탄회에서 규소산화물의 형태로 존재하는 규소 성분은 석탄회를 유리질 모양의 투명한 입자로 나타나게 한다. 다음으로 많은 성분을 차지하고 있는 산화철은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 존재하는데  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 석탄회를 부풀리게 할뿐만 아니라 황갈색이나 옅은 붉은색을 띠게 하고  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 마그네타이트로 자성을 띠며 검붉은색을 띠는데 석탄회 입자에 철 성분이 함유되어 있는 정도에 따라 붉은색에서 검은색까지 다양하게 분포한다. 그 외  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ 와 같은 성분들도 함유되어 있으나 이들 각

성분들은 미량으로 5% 정도로, 무기질 성분중  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mn}$ 과 같은 성분의 함량이 매우 적은 것은 이들 원소가 휘발성이므로 연소 중 용융되거나 휘발되기 때문이다. 또한 연소 중 불완전연소로 잔류되어 남아 있는 미연탄소 성분이 약 8% 이상이 포함되어 있어 석탄회를 콘크리트혼화제로 재활용할 경우 제거해야 된다. Table 3은 본 연구에서 사용된 8종류의 탄종을 전기로에서 연소한 후 형성된 석탄회를 분석한 것으로 혼합탄의 석탄회와 구성성분의 함량이 비슷한 경향성을 보이고 있다.

Fig. 8은 석탄회 중 대부분을 차지하고 있는 구형의 석탄회에 대한 에너지 스펙트럼 분석기(EDXA)를 이용하여 분석한 것으로  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ 이 주종을 이루고 있으며  $\text{Fe}$ 가 약간 함유되어 있음을 관찰할 수 있다. 그 외의 성분들은 거의 나타나고 있지 않으며  $\text{Au}$ 성분은 EDXA분석과 SEM분석시 사용하는 재질이다.

### 5. 결 론

삼천포 화력발전소의 전기집진기 하부 호퍼에서 석탄회를 포집하여 입자카운터, 전자현미경, 에너지 스펙트럼 분석기, 광학현미경, 유도결합 플라즈마방출 분광기를 이용하여 석탄회에 대한 물리적, 형태적, 화학적 특성을 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 석탄회의 질량평균 입경은 각 시료에 따라 15~25  $\mu\text{m}$ 로 나타났다. 그리고 2  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자인 석탄회의 경우 0.5~2% 정도로 분포되어 있는 반면 10  $\mu\text{m}$  이상의 조대입자가 차지하는 비중은 약 70% 이상으로 나타났다.

2. 구형과 비구형의 입자 형상은 고온의 연소영역에서 노출시간에 따라 좌우되는데 노출 정도가 클수록 구형성의 입자를 형성한다. 또한 비구형의 입자들은 미연탄소와 규소산화물의 결합으로 이루어지므로 무색과 검은색이 서로 뒤섞여 있는 반면 구형의 입자는 완전히 연소되어 형성된 회분으로 이루어져 있으며 자철광의 함유 정도에 따라 다양한 색변화를 한다.

3. 석탄회는 다양한 형상을 이루고 있으며 주종을 이루고 있는 부분은 규소산화물이 많이 함유된 구형이고 투명하나 미연탄소분 및 철산화물의 함유량에 따라 투명성은 줄어들었다. 그리고 석탄 연소시 연소영역에서 노출된 정도에 따라 미연탄소분, Cenosphere, Plerosphere와 같은 입자들이 형성되며 입자간의 상호작용에 의해 집괴(Agglomeration), 응집(Coagulation) 그리고 결정형의 입자군들이 형성되었다.

4. 석탄회에 함유되어 있는 주성분은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 약 80~85% 정도를 차지하였으며 주로 투명한 구형 입

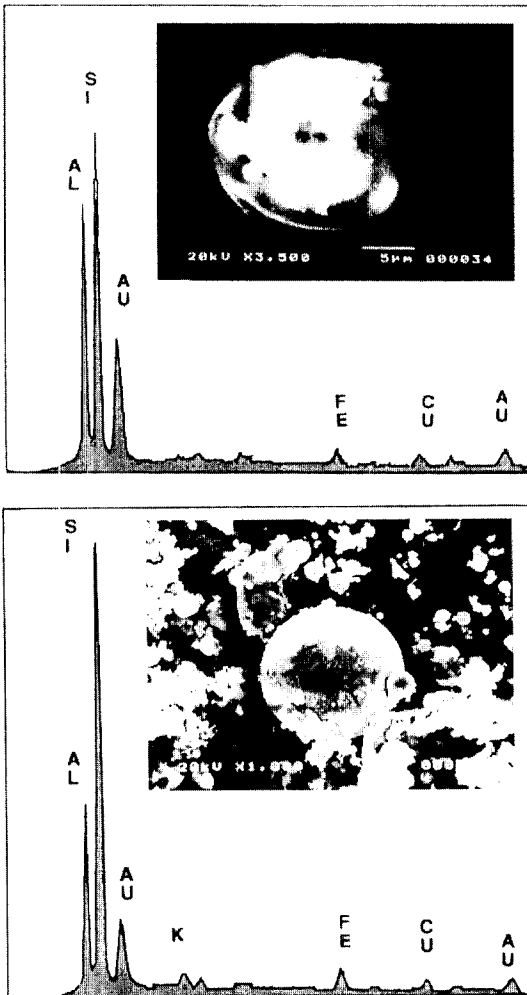


Fig. 8. Scanning electron micrographs and energy dispersion X-ray analysis of fly ash: (a) plerosphere particle and (b) spherical particle.

자의 주성분이다. 그 외 미연탄소분,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  등의 성분이 미량 함유되어 있으며 이들 중 미연탄소분은 주로 비구형 입자에 포함되어 있다.

### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술 연구조성비(기계공학 ME-96-F-02)에 의하여 연구되었으며 깊은 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. Frank, R.K., Christopher, J.K., David, W.B.: "New Analysis Techniques Help Control Boiler Fouling", *Power Engineering*, 35-38 (1984).
2. 남호기: "석탄회 이용가치와 재활용 기술", 한국전력공사 (1994).
3. Fisher, G.L., Prentice, B.A., Silverman, D. and Ondov, J.M., Biermann, A.H., Ragain, R.C. and McFarland, A.R.: "Physical and Morphological Studies of Size-Classified Coal Fly Ash", *Journal of the American Chemical Society*, 12(4) (1978).
4. Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H.: "Fundamentals of Air Pollution Engineering", Prentice-Hall, 358-390 (1988).
5. Flagan, R.C. and Friedlander, S.K.: "Particle Formation in Pulverized Coal Combustion - a Review", 26-56 (1988).
6. Kaufherr, I. and David, L.: "Comparison of Micron and Submicron Fly Ash Particles Using Scanning Electron Microscopy and X-ray Elemental Analysis", *Journal of the Environ. Sci. Technol.*, 18(7), 544-547 (1984).
7. Raask, E.: "Mineral Impurities In Coal Combustion", 61-84, 103-118 (1985).
8. Sarofim, A., Howard, J.B., Padia, A.S.: "The Physical Transformation of the Mineral Matter in Pulverized Coal Under Simulated Combustion Conditions", *Journal of Combustion and Technology*, Vol.16, 187-204 (1977).
9. Fisher, G.L.: "Size-Related Chemical and Physical Properties of Power Plant Fly Ash", Generation of Aerosol and Facilities for Exposure Experimentes, Klaus, W.(Ed.), 203-214 (1980).
10. Carpenter, R.L., Ronald, D.C. and Yin, F.S.: "Fly Ash from Electrostatic Precipitators: Characterization of Large Spheres", *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30(6), 679-681 (1980).
11. Davison, R.L., David, F.S. and John, R.W.: "Trace Elements in Fly Ash Dependence of Concentration on Particle Size", *Journal of the Environ. Sci. Technol.*, 8(13), 1107-1112 (1974).
12. Furuya, K., Yoshihiro, M., Tohru, C. and Tadashi, K.: "Elemental Characterization of Particle Size-Density Separated Coal Fly Ash by Spectrophotometry, Inductively Coupled Plasma Emission Spetrometry, and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Analysis", *Journal of the Environ. Sci. Technol.*, 21(9), 898-903 (1987).
13. Harris, S. J. and Anita, M.W.: "Surface Growth of Soot Particles in Premixed Ethylene Air Flames", *Journal of the Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, 155-167 (1983).
14. Mueller, S.F. and Robert, E.I.: "Estimates of Particle Formation and Growth in Coal-fired Boiler Exhaust-I, II Observations", *Journal of the Atmospheric Environment*, 28(4), 595-602 (1984).