

석회석 입도의 변화가 석탄회의 성상에 미치는 영향에 관한 연구

정진도·김장우·하준호*

호서대학교 환경공학과, *호서대학교 디지털디스플레이공학과, **한국동서발전(주) 동해화력발전소
(2004년 11월 5일 접수; 2006년 5월 23일 채택)

A Study on Characteristics of Fly and Bed Ash in Circulating Fluidized Bed Combustion Boiler According to Particle Size of Limestone

Jin-Do Chung, Jang-Woo Kim* and Joon-Ho Ha**

Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

*Department of Digital Display Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

**Donghae Thermal Power Plant, Korea East-West Power co., Ltd, Seoul 135-791, Korea

(Manuscript received 5 November, 2004; accepted 23 May, 2006)

The advantage of CFBC(Circulating fluidized bed combustor) is that it can apply to various fuel sources including the lower rank fuel and remove SO_x by means of direct supply of limestone to the combustor without additional desulfation facility.

In this paper, we denote characteristics of fly and bed ash to reuse finer limestone usually abandoned(used spec[Coarse LS] 0.1mm under 25%, new spec[Fine LS] 0.1mm under 50%).

According to the results, the chemical composition of fly ash was as follows; SiO₂ 40.8%, Al₂O₃ 31.9%, CaO 10.7%, K₂O 4.46% in the case of coarse limestone and SiO₂ 41.1%, Al₂O₃ 31.3%, CaO 10.9%, K₂O 4.66% in the case of fine limestone. The chemical composition of bed ash was as follows; SiO₂ 54.2%, Al₂O₃ 33.1%, CaO 1.56%, K₂O 4.34% in the case of coarse limestone and SiO₂ 53.8%, Al₂O₃ 32.6%, CaO 2.21%, K₂O 4.45% in the case of fine limestone. It showed that there was no significant change in chemical composition. And it is conformed that there was no significant change in particle size and shapes.

Key Words : CFBC, Particle Size of Limestone, Fly Ash, Bed Ash

1. 서론

산업 규모의 팽창에 따른 연료 및 에너지 사용량의 증가는 연료 정책에 의존한 배기가스 오염도 개선에는 한계성을 지나고 있음이 인식되고 있는 가운데, 현재 기본적인 정책면이나 기술적인 면에서 그 전환기를 맞고 있는 실정이다¹⁾.

특히, 화석연료의 연소시 발생하는 아황산가스는 인체의 호흡기 계통 질병 유발 및 식물의 성장 장애는 물론, 대기중의 수분과 결합하여 산성비가 되어 토양의 질을 악화시키고, 건물을 부식시키는 등

사회적으로 미치는 영향이 크다. 또한 아황산가스는 주변 지역 대기질 악화뿐만 아니라 장거리 이동에 의하여 인근 지역 및 국가들에도 산성비를 일으키는 등 분쟁의 요인으로도 작용하고 있다. 이러한 국제적인 상황변화는 화석에너지 사용 증가비율이 높은 우리나라에 많은 영향을 미치고 있으며, 이에 정부에서는 대기오염 물질의 배출허용기준을 대폭적으로 강화시키고 있다²⁾.

이러한 허용기준의 강화라는 조건 하에서 저급 연료를 원료로 사용하기 위한 기술로서 순환유동층보일러(CFBC ; circulating fluidized bed combustion boiler)가 각광을 받고있다. 순환유동층보일러는 높은 고체 혼합율과 긴 노내 체류시간으로 인해 비교적 높은 연소효율을 보장하므로, 보조연

Corresponding Author : Jin-Do Chung, Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea
Phone: +82-41-540-5743
E-mail: jdchung@office.hoseo.ac.kr

료의 도움 없이 회분의 함량이 비교적 높은 저급 연료 연소에 적용시킬 수 있으며, 별도의 탈황장치 설치 없이 연소로에 직접 석회석을 투입하여 연소 중 탈황반응을 시킬 수 있다. 게다가 기존의 기포 유동층 보일러에 비해 기-고체 접촉효율이 매우 높아 같은 비율의 석회석 투입으로 더 높은 탈황효율을 갖는 특징이 있는 연소 신기술 분야이다³⁻⁷⁾.

하지만 순환유동층보일러에 대한 연구는 양질의 미분탄에 대한 연구가 대부분이며 보일러 운전 성능에 큰 영향을 미치는 증물질의 입도분포에 대한 연구는 전무하여 석회석 입도 변화에 따른 특성에 대한 정립이 필요하다. 또한, 연소후 발생하는 석탄회는 시멘트 부원료로 재활용하고 있어, 탈황용 석회석 미립화가 석탄회 성상에 영향을 미친다면 시멘트에 문제점이 발생할 수 있으므로, 이에 따른 석탄회의 특성연구도 필요하다^{8,9)}.

본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 실증설비에서의 실험을 통해 순환유동층보일러의 운전시 투입되는 석회석 입도 변화가 연소후 석탄회의 성상에 미치는 영향을 조사하여 보일러 연소 환경의 고 효율화 및 폐자원 재활용에 적용하고자 한다.

2. 실험설비 및 방법

2.1. 실험설비

유동층 보일러 제작기술을 보유한 회사는 미국의 Foster wheeler, ABB-CE Bobcock & Wilcox, 독일의 Lurgi, 핀란드의 Ahlstrom 등 전세계적으로 10여개 회사가 있다. 전 세계에 설치된 유동층 보일러는 발전용과 일반 산업용을 포함하여 200여개 이상에 이르고 있고, 현재 우리나라에도 일반 산업용 보일러가 D화학, S합섬, K정유 등에 10여기 정도 설치, 운영되고 있으나 발전용으로는 국내 D화력의 보일러가 세계에서 용량이 가장 큰 순환유동층 발전소 중의 하나이다¹⁰⁻¹²⁾. 보일러의 연소방식은 연소로내에서 주 연료인 무연탄이 유동매체와 혼합되어 순환 유동층을 형성하면서 연소하며 연소가스는 연소로와 열교환기를 지나면서 전열계통에 열전달을 함으로써 터빈 및 계통에 필요한 증기를 공급한다. 유동매체는 사이클론(cyclone)에서 대부분이 포집되어 고체 재순환 계통을 통하여 연소로 내에 재투입되어 무연탄과 혼합된다. 본 연구에 이용된 D 화력의 유동층보일러는 상압 순환유동층보일러로서 보일러 형식은 옥내형 자연순환 평형통풍식 순환유동층 보일러이며, 증발량은 시간당 693 톤, 주증기의 압력은 176 kg/cm², 온도는 541°C 이다¹²⁾.

실험은 발열량(건식)이 5,104kcal/kg, 총수분이 8.40%, 유황분이 0.51%, 고유수분이 4.02%, 휘발분이 7.23%, 회분이 32.33%이고, 고정탄소가 56.37%

Table 1. Particle size of coarse and fine limestone

Particle size(mm)	Coarse limestone(%)	Fine limestone(%)
1.0~0.7	1	1
0.7~0.5	8	7
0.5~0.1	70	45
0.1 under	21	47

인 석탄을 이용하였으며, 노의 하부온도가 870°C, 상부의 온도가 880°C인 조건하에서 실시하였다.

2.2. 석회석의 입도 및 분석법

본 연구를 수행하기 위하여 Table 1과 같은 입도 분포를 갖는 두 종류의 석회석을 이용하여 황산화물 배출농도 100ppm에서 실험을 실시했다.

Table 1과 같은 입도분포를 갖는 석회석을 투입하여 연소 후 발생하는 석탄회를 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku, D/Max-2200, Japan)와 XRF(X-ray fluorescence spectrometer, Rigaku, ZSX100e, Japan)를 이용하여 분석하였고, 석탄회 입도 분석은 입도분석기(particle size measurement, CILAS 1064 N.125, France)를 사용했다.

연소 후 석탄회 미세구조를 관찰하기 위해서 각각의 시료에 은 코팅을 하였으며, SEM(scanning electron microscope, JEOL, JSM- 54100, Japan)을 사용하여 관찰하고, 석탄회 비표면적 측정은 automatic chem-physisorption analyzer (Quantachrome, model autosorb-1-c, USA)를 사용했다.

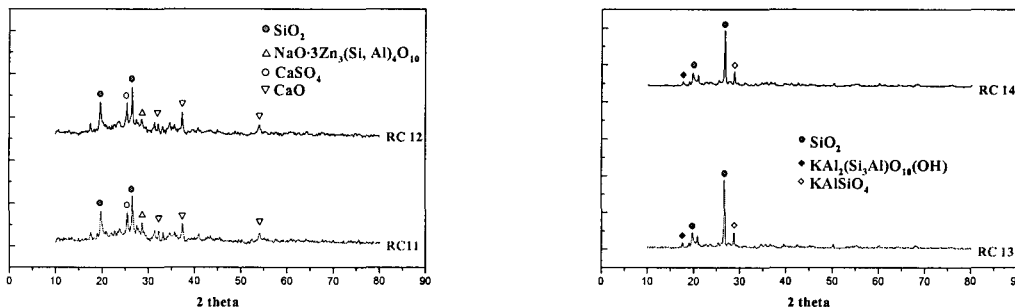
3. 실험결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 성분

Fig. 1은 연소 후 발생한 비회(fly ash)와 저회(bed ash)의 XRD 분석 결과이다. 비회는 조대 석회석과 미세 석회석 사용시 모두 실리카, Na₂O₃Zn₃(Si,Al)₄O₁₀, 황산칼슘, 산화칼슘으로 구성되어 있으며, 저회는 모두 실리카, KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH), KAlSiO₄의 형태로 나타났다.

Table 2와 3은 각각 비회와 저회에 대한 XRF 분석 결과이다. 비회의 경우, 조대 석회석 사용시 성분함량은 실리카 40.8%, 알루미늄 31.9%, 산화칼슘 10.7%, 산화칼륨 4.46%, 산화철 4.22% 이며, 이외 21종의 산화물로 구성되어 있고, 미세 석회석 사용시에는 실리카 41.1%, 알루미늄 31.3%, 산화칼슘 10.9%, 산화칼륨 4.66%, 산화철 4.27% 이며, 이외 21종의 산화물로 구성되어 있어, 각각의 석회석 사용시 발생된 비회의 성분함량에 변화는 거의 없었다.

저회의 경우는 조대 석회석 사용시 실리카 54.2%, 알루미늄 33.1%, 산화칼슘 1.56%, 산화칼륨 4.34%,



(a) fly ash using coarse (RC11) and fine (RC12) limestone (b) bed ash using coarse (RC13) and fine(RC14) limestone

Fig. 1. Results of XRD analysis for fly ash and bed ash.

산화철 3.32% 이며, 이외 20종의 산화물로 구성되어 있고, 미세 석회석 사용시 실리카 53.8%, 알루미늄 32.6%, 산화칼슘 2.21%, 산화칼륨 4.45%, 산화철 3.25% 이며, 이외 19종의 산화물로 구성되어 있어 저회율의 경우에도 미립화에 따른 성분함량 변화는 거의 없었다.

본 연구에서 발생된 비회는 조대 석회석을 사용할 경우 산화마그네슘이 0.972%, 미세 석회석을 사용할 경우 0.713%를 함유하고 있기 때문에 시멘트 제조시의 재활용에는 아무런 문제가 없는 것으로 판단된다. 특히 미세 석회석을 사용할 경우에 산화마그네슘의 함유량이 0.259% 낮았다. 저회는 조대 석회석을 사용할 경우 산화마그네슘 0.705%, 미세 석회석을 사용할 경우 0.645% 함유하고 있으며, 미세 석회석을 사용할 때 0.06% 낮은 것으로 나타났다.

Table 2. Results of XRF analysis for fly ash using coarse and fine limestone(LS)

Component	Result(%)		Component	Result(%)	
	coarse LS	fine LS		coarse LS	fine LS
F	0.154	0.156	NiO	0.0071	0.0082
Na ₂ O	0.108	0.118	CuO	-	0.0144
MgO	0.972	0.713	ZnO	0.0066	0.0091
Al ₂ O ₃	31.9	31.3	Ga ₂ O ₃	0.0074	0.0071
SiO ₂	40.8	41.1	SeO ₂	0.0034	0.0039
P ₂ O ₅	0.284	0.294	Rb ₂ O	0.0221	0.0233
SO ₃	4.28	4.19	SrO	0.0383	0.0419
Cl	0.0053	0.0062	ZrO ₂	0.0368	0.0942
K ₂ O	4.46	4.66	BaO	0.0569	0.061
CaO	10.7	10.9	OsO ₄	-	0.0059
TiO ₂	1.78	1.84	Tm ₂ O ₃	0.0551	-
V ₂ O ₅	0.151	0.149	PbO	0.0167	0.0176
MnO	0.0441	0.0427	ThO ₂	0.0032	0.0036
Fe ₂ O ₃	4.22	4.27	U ₃ O ₈	0.0013	-

비회에 함유된 염소의 함유량은 조대 석회석을 사용할 경우 0.0053%, 미세 석회석을 사용할 경우 0.0062%이며, 저회는 미세 석회석을 사용할 경우만 0.0008% 함유되어 있어서 그 함유량이 미소하기 때문에 시멘트 제조설비에 영향이 없을 것으로 판단된다.

3.2. 석탄회의 입도

Fig. 2는 연소 후 비회의 입도 분포를 나타낸 것이다. flyash1u는 조대 석회석 사용시 누적 입자, flyash2u는 개별 입자, flyash1s는 미세 석회석 사용시 누적 입자, flyash2s는 개별 입자 함유량을 나타낸다.

조대 석회석 사용시 누적 입자는 입경 10 μ m이하 19.69%, 50 μ m이하 76.39%, 100 μ m이하가 100%로 나타났다. 미세 석회석을 사용했을 때의 누적 입자는

Table 3. Results of XRF analysis for bed ash using coarse and fine limestone(LS)

Component	Result(%)		Component	Result(%)	
	coarse LS	fine LS		coarse LS	fine LS
F	0.0899	0.039	Fe ₂ O ₃	3.32	3.25
Na ₂ O	0.0905	0.096	NiO	0.0063	0.0071
MgO	0.705	0.645	ZnO	0.0096	0.0079
Al ₂ O ₃	33.1	32.6	Ga ₂ O ₃	0.0058	0.0061
SiO ₂	54.2	53.8	Rb ₂ O	0.0198	0.0206
P ₂ O ₅	0.108	0.127	SrO	0.0168	0.0207
SO ₃	0.689	0.969	ZrO ₂	0.0484	0.0449
Cl	-	0.0008	Nb ₂ O ₅	0.0017	-
K ₂ O	4.34	4.45	BaO	0.0785	0.0842
CaO	1.56	2.21	Tm ₂ O ₃	0.0334	0.0357
TiO ₂	1.33	1.41	PbO	0.006	0.0055
V ₂ O ₅	0.163	0.172	ThO ₂	0.0025	0.0023
MnO	0.0364	0.0379	U ₃ O ₈	0.0012	-

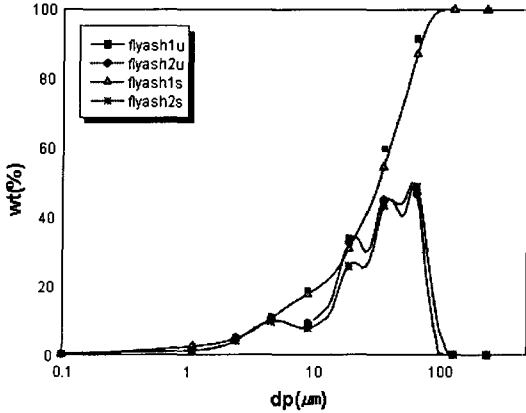


Fig. 2. Particle size distribution diagram of fly ash. (1u : accumulated particle size of coarse limestone LS), 2u: individual particle size of coarse LS, 1s : accumulated particle size of fine LS, 2s : individual particle size of fine LS)

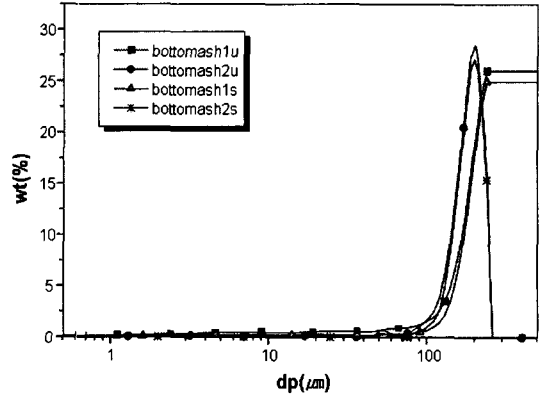


Fig. 3. Particle size distribution diagram of bed ash. (1u : accumulated particle size of coarse limestone LS), 2u : individual particle size of coarse LS, 1s : accumulated particle size of fine LS, 2s : individual particle size of fine LS)

입경 10 μm 이하 18.59%, 50 μm 이하 71.52%, 100 μm 이하가 99.67%로 나타났다.

Fig. 3은 저희의 입도 분포를 나타낸 것으로, bedash1u는 조대 석회석 사용시 누적 입자, bedash2u는 개별 입자, bedash1s는 미세 석회석 사용시 누적 입자, bedash2s는 개별 입자 함량이다. 조대 석회석을 사용했을 때의 누적 입자는 입경 10 μm 이하 0.419%, 50 μm 이하 0.678%, 100 μm 이하 1.525%, 200 μm 이하 18.84%, 300 μm 이하 26.00%로 나타났다. 미세 석회석을 사용했을 때의 누적 입자는 입경 10 μm 이하 0.183%, 50 μm 이하 0.250%, 100 μm 이하 0.691%, 200 μm 이하 17.67%, 300 μm 이하가 24.96%로 나타났다.

비회와 저희 모두 연소 후의 입경분포에는 거의 변화가 없었으며, 미세 석회석의 미세한 입자들로 인하여 저희에서 클링커 발생이 예상되었으나 이러한 문제가 발생되지 않았다. 이것은 Table 3의 결과에서 알 수 있듯이 Na₂O 및 K₂O의 함량이 매우 낮아서 클링커 발생에는 영향이 없었던 것으로 판단된다.

3.3. 석탄회 미세구조

연소 후 발생된 석탄회의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 Fig. 4에 나타났다. 비회의 미세구조는 배울에 약간의 차이가 있지만 구조상 약간 각이진 구형을 나타내고 있다. 또한 미세 석회석이 미분의 함유율이 높지만 비회의 입자 크기는 큰 변화가 없었다. 이것은 연소 과정에서 큰 입자의 석탄이나, 석회석이 열분해 과정에서 균열이 발생되고, 충격과 마모 등에 의하여 미세분말 상태로 전기 집진기에 포집되기 때문으로 판단된다.

다. 또한 미세 석회석의 경우 확실한 구상을 형성하고 있다. 따라서 비회의 구상 입자끼리 서로 미끄러져 유동성 개선에도 유리할 것으로 판단된다. 이런 이유 때문에 콘크리트에 필요한 단위수량을 감소시키고 작업성의 향상도 도모하게 될 것으로 사료된다.

저희의 경우는 Fig. 4의 미세구조처럼 구형 형상을 보이고 있으며, 구형의 석탄회 입자는 연소로내의 순환에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 일반적으로 유동층 연소로에서 유동매체는 모래를 사용

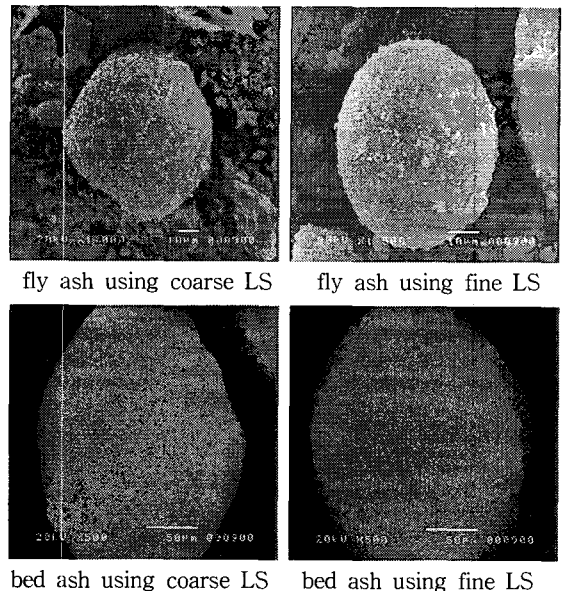


Fig. 4. Results of SEM analysis for ash using coarse and fine limestone(LS).

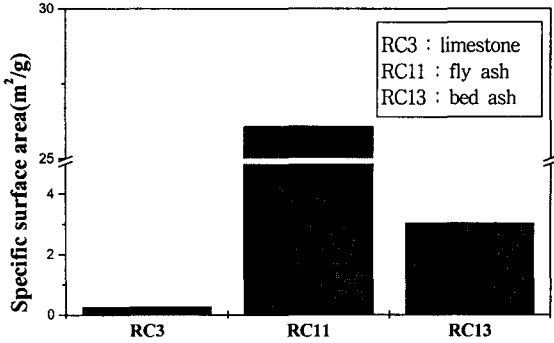


Fig. 5. Specific surface area of fly and bed ash using coarse limestone.

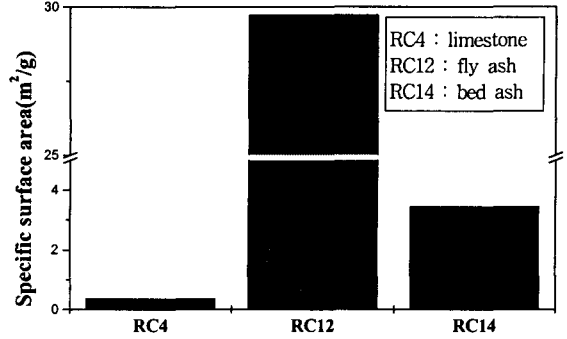


Fig. 6. Specific surface area of fly & bed ash using fine limestone.

하고 있으나, 무연탄과 석회석을 사용하는 순환유동층 보일러에서는 구형의 석탄회가 유동매체로 사용되는 것이 가능토록 하는 것이다. 이러한 석탄회를 구형만을 선택하여 유동매체로 사용할 경우에는 연소효율에도 더욱 큰 효과가 있을 것으로 판단된다.

3.4. 석탄회의 비표면적 측정

Fig. 5와 6은 각각 조대 석회석과 미세 석회석을 사용하였을 때의 석탄회의 비표면적을 측정한 것이다.

조대 석회석의 비표면적은 $0.27\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 비회의 비표면적은 $26.08\text{m}^2/\text{g}$, 저회의 비표면적은 $3.03\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 석회석의 비표면적이 증가한 것은 석회석의 열분해 반응결과 생성되는 이산화탄소가 석회석 결정구조에서 빠져 나간 것과 석탄과 석회석의 연소과정에서 균열이 많이 발생하여 입자가 미세화된 것이 원인으로 판단된다.

미세 석회석의 비표면적은 $0.38\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 비회의 비표면적은 $29.74\text{m}^2/\text{g}$, 저회의 비표면적은 $3.45\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

조대 석회석 보다 미세 석회석이 더 높은 비표면적을 갖는 것은 석회석 원료 자체가 더 미세한 입자의 함유율이 높기 때문이다. 이러한 현상은 미세 석회석을 사용할 경우 탈황효율을 높여주는 요인이 될 것으로 예측된다. 유동층 연소로에서 탈황효율은 석회석의 종류, 입도, 미세 기공의 크기 및 분포, 로내 체류시간 등에 따라 크게 영향을 받으며, 특히 비표면적은 탈황에 가장 큰 영향을 미치는 요소이다.

4. 결 론

본 연구에서 탈황 목적의 석회석 입도를 Table 1과 같이 조대와 미세로 구분하여 사용하였을 때 석탄회를 비교하여 석탄회 성상에 미치는 영향을

조사하였다. 이를 위하여 석탄회의 성분과 입도분석, 미세구조변화 및 비표면적분석 등을 검토, 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 비회와 저회 각각의 경우, 조대 석회석과 미세 석회석을 사용하였을 때 성상에는 큰 변화가 없었다.
- 2) 시멘트 크링커 생성과정의 탈탄산에 영향을 미치는 마그네슘의 함량이 모든 경우에 8% 이하로 나타나 재활용에 문제가 없는 것으로 판단되며, 시멘트 제조설비에 악영향을 미치는 염소의 함유량 또한 미소하다.
- 3) 각 석회석을 사용했을 때의 석탄회의 누적 입도분포 및 입자 크기는 큰 변화가 없었으며, 미세 석회석 사용시 확실한 구상을 형성하고 있어, 연소효율에 영향을 미치는 석탄회의 유동성이 개선된다.

참 고 문 헌

- 1) 동종인, 최병선, 송영훈, 한범수, 1995, 가스상 오염물질처리 신기술, 한국대기보전학회, 31pp.
- 2) 남인식, 최병선, 1997, 배연탈황·탈질 동시처리 기술, 환경부, 21pp.
- 3) Grace, Z. R., 1995, Circulating Fluidized Bed, British Columbia, 240pp.
- 4) 流動層燃燒技術, 1990, 燃燒と設計理論と實際, オーム社, 162pp.
- 5) Modern Power systems, 1993, CFB combined DeNOx/DeSOx process, Miller Freeman Publication, 13, 196pp.
- 6) Sun, D. W., 1996, Operation Characteristics of Commercial Circulating Fluidized Bed Boilers, Theory and Applications of Chemical Engineering, 2(1), 809-812.
- 7) Rajaram, S., 1999, Next Generation CFBC,

- Chemical Engineering Science, 54(12), 5565-5571.
- 8) 이희상, 2000, 석탄회 재활용 현황, 한국전력 중부발전사업단, 자원활용 전문가그룹 기술세미나발표문집, 9pp.
 - 9) 김경숙, 1999, 동해화력 크링커 생성원인 규명, 한국전력공사 전력연구원, 10pp.
 - 10) 지평삼, 위영호, 안달홍, 정진도, 이정수, 박호영, 1994, 국내무연탄의 순환 유동층 연소특성 연구, 전력연구원, 78pp.
 - 11) 최정후, 손재익, 한근희, 배달희, 조성호, 1986, 저공해 유연탄 보일러 보급확대를 위한 순환유동층 기술 개발(I), 동력자원부, 140pp.
 - 12) 하준호, 1996, 동해화력 1호기 보일러 시운전 및 정비, 한국전력공사, 27pp.