

Bench Scale급 건식 가스화기에서 생성된 Slag의 분석

이계분, 조성수, 유화중, 윤용승
고등기술연구원 전력에너지연구소

요 약

Bench Scale급 건식 가스화기에서 중국 Datong탄과 미국 Alaska Usibelli탄으로 부터 생성된 Slag의 구조적인 특성과 화학적인 특성을 조사하였다. Datong slag은 표면이 매끄럽고 검으며 속이 약간 비어 있는 구형을 띄고 있고 Alaska Usibelli탄으로 부터의 slag은 속이 조밀하게 차여 있는데, 이들 slag의 내부는 Datong, Alaska Usibelli탄 두 경우 다 회분이 결정화된 형상의 특징을 보여주고 있다. 그리고 Cu, Zn의 11가지 중금속이 slag에 다량으로 농축되어 제거되었음을 알 수 있었으며, slag들의 침출여부를 조사하기 위하여 용출시험을 수행한 후 용출액에 대하여 중금속 분석을 한 결과 대부분 중금속들은 검출되지 않았다. 내화재의 주성분인 Cr이 slag에 포함되어 나오는 것으로 측정되었으나 용출시험 결과 검출이 안되어 2차오염에는 전혀 문제가 없음이 입증되었다. 따라서, 건식 가스화기로 부터 생성된 slag을 재사용할 때, 용출되는 중금속에 관한 2차 환경오염이 유발되지 않을 것으로 확인되었다.

1. 서론

최근 청정 석탄 이용 기술로 대두되고 있는 석탄가스화복합발전시스템(IGCC: Intergrated Coal Gasification Combined Cycle)은 종래의 미분탄 화력발전을 대체할 수 있는 신기술로 열효율, 환경 및 경제적인 측면에서 유리하여 최근 미국, 일본 및 유럽을 중심으로 활발히 연구가 진행되고 있다. IGCC 공정은 석탄 가스화 반응의 주성분인 CO, H₂ 가스로 발생시켜 이들 가스를 이용하여 가스 터빈을 돌려 발전할 수 있는 시스템이므로 기존의 화력발전소에 비해 대기오염문제가 적게 발생되고, 또한 석탄의 회분을 발생시키는데 있어서 건식 회분이 아니라 회분을 용융시킨 slag 형태로 발생되기 때문에 slag을 건축자재 및 아스팔트 보강재로 재이용할 수 있는 장점이 있다. 기존의 미분탄화력발전의 경우는 많은 양의 회분이 연소로의 후단에서 flyash의 형태로 사이클론에 의해 채취되는데 이 flyash는 많은 빗물 등에 의해 침출가능한 중금속성분들을 포함하고 있다. 그러나, 석탄회재가 용융된 후 생성된 slag은 표면이 녹은 회분으로 공극이 거의 막혀있는 형태이므로 slag 내부의 중금속이 빗물 등에 의해 침출되는 확률을 거의 다 없앨 수 있다. 이점이 IGCC 발전기술이 기존의 연소방식에 의한 발전기술보다 환경적합적일 수 있는 한 특징이다.

본 연구에서는 Bench Scale급인 하루 3톤까지의 석탄을 처리할 수 있는 건식 가스화기로 부터 생성된 slag에 대한 구조적, 화학적 특성을 조사하였고 침출수문제가 있는지 등에 대한 중금속 함량조사도 병행하였다.

2. 시료 및 분석방법

건식 석탄 가스화기에서 사용된 두 시료인 중국 Datong탄과 미국 Alaska Usibelli탄의 특성은 표 1에 나타나 있다. 유연탄인 Datong탄의 경우에는 휘발분이 아역청탄인 Alaska Usibelli탄에 비해 적게 포함되어 있고 회분 함량이 적으며 발열량이 높은 특성을 보여주고 있다. 그리고 Datong탄의 경우는 회분중에 SiO₂가 56.8% 다량 함유하고 있고 Usibelli탄의 경우는 회재의 용융점이 낮은 특성을 갖게 하는 CaO, Na₂O, MgO가 23.3%, 3.6%, 3.8%로 다량 함유되어 있음을 알 수 있다.

시료탄인 중국 Datong탄과 미국 Alaska Usibelli탄에 대해서는 공업분석, 원소분석, 발열량, 회

분분석, 그리고 중금속 농도를 측정하였고 석탄 가스화반응에 의해 생성된 slag에 대해서는 원소 분석, 중금속 농도를 측정하여 slag의 특성을 파악하였다. Slag의 구조를 자세히 파악하기 위해서는 SEM(Scanning Electron Microscopy)/EDX (Energy Dispersive X-ray analysis)를 사용하여 분석하였다.

석탄 가스화 후 생성된 slag는 건축자재, 아스팔트 보강재 등으로 재이용이 가능한데, 이로인하여 2차적인 중금속에 관한 오염 여부를 알기 위하여 우리나라 수질오염공정 시험법^[1]에 고시된 용출 실험 방법을 통하여 slag를 용출하여 중금속 농도를 또한 측정하였다. 표 2는 석탄, slag 그리고 용출액 분석항목 및 기관, 분석 기기에 대하여 보여주고 있다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서의 건식 가스화기 운전은 가스화기를 원하는 압력까지 메탄 비너를 사용하여 가압시킨 다음 미분탄과 산화제를 공급하여 원하는 압력조건에서 운전하였는데, Datong탄의 경우에는 1340-1380°C에서 10기압으로 운전하였고, Alaska Usibelli탄은 1360°C에서 17기압으로 운전하였다. 이같은 운전 조건에서 생성된 slag는 사진 1에서 보여주는 바와 Alaska Usibelli slag이 중국 Datong탄의 slag에 비해 좀 더 크며 Usibelli탄으로 부터의 생성 slag이 더 단단하였다, 이들 slag를 원소 분석한 결과 Datong탄 slag과 Alaska Usibelli탄 slag의 탄소함량이 각각 0.189%, 0.024%로서 미연탄소는 거의 존재하지 않았고 질소, 수소, 황은 검출되지 않았다. 이로부터 석탄의 유기성분들은 모두 가스화반응을 거쳐 반응하였음을 알 수 있다.

Datong탄과 Alaska Usibelli탄의 slag는 모두 표면이 매끄럽고 구형을 이루고 있었으나, Datong탄 slag는 크기가 5-8 mm로 Usibelli탄으로 부터 생성된 slag는 8-9 mm의 직경에 비해 상대적으로 작고 가끔 속이 비어 있었다. 반면에 Alaska Usibelli탄 slag는 속이 꼭 차 있고 단단한 특성을 보여주고 있다. 좀 더 자세히 slag의 구조를 알아보기 위하여 표면과 단면을 SEM으로 측정된 결과는 사진 2, 3에서 보여주는 바와 같이 표면의 경우에는 거칠고 이물질이 많아 보이나, 내부단면의 SEM 결과를 보게 되면 회분성분들이 결정체의 형태를 보여주고 있음을 알 수 있다. SEM으로 측정된 면들을 EDX로 분석한 결과는 표 3에 요약하였는데, Datong탄 slag의 경우에는 내부단면과 표면의 원소 함량이 약간씩 다른 O, Al, Si, Ca, Cr, Fe, Zr 등 7개 원소들이 측정되었다. 특히 Al의 경우에는 내부단면과 생성 slag 표면의 함량에서 큰 차이가 보이는데, 이는 slag형성시 Al이 내부의 결정 구조를 이루는데 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. Alaska Usibelli탄 slag의 경우에도 O, Al, Si, K, Ca, Cr, Fe 등이 측정되었는데, slag내부의 Al함량이 줄어드는 결과를 보여 Datong탄 slag과 대비가 되고 있고 Fe성분은 slag내부에 더 모여있음을 알 수 있다.

1990년 발효된 미국의 Clean Air Act에는 Be, Cr, Mn, Co, Ni, As, Cd, Se, Sb, Hg Pb등 11가지 중금속을 환경적으로 가장 유해 금속물질로 규제하고 있는데^{[2],[3]}, 이들 중금속은 석탄에서 다량으로 존재하고 있으므로 석탄 가스화할 경우에도 이들 중금속에 관한 오염이 실제 일어날 수 있는지를 파악할 필요가 있다. 일반적으로 용융된 상태로 배출된 회재는 중금속의 침출문제가 발생되지 않는 것으로 보고되고 있다. 그러나, 사용석탄과 가스화의 온도 및 압력에 따라 생성 slag의 형상이 달라질 수 있으므로 생성된 slag로부터 침출수 등의 2차오염이 없는지가 확인될 필요가 있다. Slag이 충분히 용융된 상태로 배출되지 않을 경우에는 slag를 그대로 건축용 자재 및 아스팔트 보강재 등으로 재이용할 경우 중금속 용출에 의한 오염이 발생할 우려가 있다. 따라서 Datong탄과 Alaska Usibelli탄의 원탄내 중금속 함량, 석탄 가스화에 의해 생성된 slag, 그리고 slag 용출액의 중금속 농도를 표 4에서 보여주는 바와 같이 US Clean Air Act에서 규제한 11가지 항목 이외에 Cu, Zn, Sr, Ba, V, Zr등 6가지 항목을 더 추가하여 분석하였다.

원탄의 경우에는 Cu, Zn, Co외 8가지 중금속을 함유하고 있는데, 특히 Mn, Sr, Ba이 다량으로

존재하고 있음을 알 수 있다. 반면 석탄에 비해 slag내 중금속 농도는 몇배로 부터 수십배까지 증가된 농도를 보여주고 있는데, 이는 석탄 가스화로 석탄에 있는 유기성분들은 모두 가스화 되었고, 무기물질인 회재가 slag으로 생성시 중금속 성분들이 농축되어 제거되는 것으로 보인다. 그런데 석탄에 비해 slag의 경우에서 Cr이 10,000ppm 이상이 발생되었고, Se, Sb는 석탄에는 존재하지 않은 중금속이 다량 포함된 것으로 나타났다. 이는 가스화기에 사용된 내화재에 의한 slag이 오염되었을 것이라고 판단된다. 가스화기에 사용된 내화재는 본 연구팀에서 성분 및 사양 조건을 주고 국내에서 제조한 것으로 높은 온도에서 일부성분이 용융침출되어 slag에 포함되는 것으로 보인다. 그러나, Cr이 침출수에 포함되는 등 2차오염원으로 될 확률은 표4의 침출시험결과에서 보듯이 전혀 없다. 즉, 국산내화재로 부터 일부 유출된 Cr성분도 용융상태를 거치면서 slag의 구조에 결합됨으로서 다시 녹이기 전에는 Cr성분도 재침출되지 않음을 볼 수 있다. 내화재 성분이 slag내로 유출되는 문제를 비교하기 위해 외국의 상용급 가스화기에 사용되는 내화재가 입수되어 이를 시공한후 생성되는 slag의 중금속농도를 측정하여 국산 내화재를 사용하였을 경우와 비교할 예정이다.

다량의 중금속을 포함하고 있는 slag을 재이용하는데 있어서는 2차적 중금속 오염을 유발시킬 우려가 있으므로 생성slag으로 부터의 용출액 중금속 농도를 분석한 결과 (표4 참조), 우리나라 폐기물 공해 공정시험법에 고시된 용출수 환경규제치와 비교하여 기준 이상으로 검출되는 항목은 하나도 없었다. 따라서 건식 가스화로 발생된 slag을 재 사용할 경우 2차적인 중금속 오염이 없을 것으로 판단된다.

4. 결론

Datong탄과 Alaska Usibelli탄을 사용하여 석탄 가스화반응을 거쳐서 생성된 slag은 표면이 매끄럽고 짙은 회색의 색깔을 보이며 구형을 띄고 있다. 좀 더 자세한 구조를 보기위하여 SEM으로 분석한 결과 표면은 거칠고 이물질이 많아 보였으나, 내부단면의 경우에는 조직 결정체를 이루고 있음을 볼 수 있었다. 그리고 석탄, slag, slag을 용출한 액에 대하여 중금속 농도를 측정 한 결과, 석탄에서는 Cu, Zn외 9가지 중금속이 측정되었고, 가스화반응을 거친 slag의 경우에는 석탄에 비해 다량의 중금속이 농축되어 제거됨을 알 수 있었다. Slag에 의한 2차적인 중금속 오염을 우려하여 용출액의 중금속 농도를 분석한 결과를 보게되면 우리나라 용출수 환경 규제치 이하로 나타났을 뿐만 아니라 거의 모든 중금속이 용출되지 않음을 알 수 있었다. 그러므로 고온고압하의 가스화반응을 거쳐 생성된 slag에 의한 중금속 용출문제는 발생되지 않을 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 통상산업부 에너지자원기술개발센터에서 지원하고 전력연구원에서 주관하는 “석탄 가스화 복합발전기기술개발”과제의 지원을 받아 수행된 것으로 이에 센터 및 전력연구원 관계자들에게 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. 최규철, “수질오염공정시험법”, 동화기술, 1994
2. Andrew J.B., Jim Williamson, “Fate of trace elements in UK coals during gasification process”, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 1996, 41(3), 791-795.
3. Robert M. Davidson and Lee B. Clarke, “Trace elements in coal”, IEL Coal Research, 1996.
4. 서영두, “환경관계법규(폐기물관리법)”, 홍문관, 1994.

표 1. 가스화시험에 사용된 시료탄의 특성

분석항목 \ 시료탄	Datong	Alaska Usibelli
공업분석 (wt%)		
수 분	6.87	5.09
휘발분	29.30	44.85
회분	9.18	14.42
고정탄소	54.65	35.64
원소분석 (wt%)		
Carbon	67.08	54.40
Hydrogen	4.31	4.55
Nitrogen	0.66	0.64
Sulfur	0.60	0.17
Oxygen(by diff.)	18.17	25.82
발열량(kcal/g)	6,510	5,240
회분 분석(wt%)		
Al ₂ O ₃	22.58	20.55
SiO ₂	56.80	38.78
TiO ₂	1.10	1.69
Fe ₂ O ₃	3.59	4.31
CaO	5.32	23.28
Na ₂ O	1.39	3.57
K ₂ O	0.87	0.62
MgO	1.33	3.77
P ₂ O ₅	0.27	0.60
SO ₃	6.72	2.81

표 2. 분석 방법 및 분석 기관

시료	분석항목	분석기기	분석기관
Coal	원소분석	C,H,N-1000 Element Analyzer(Leco, Co.) SC-432DR Sulfur Analyzer(Leco, Co.)	에너지 기술연구소
	공업분석	TGA-501 Thermogravimetric Analyzer(Leco, Co.)	에너지 기술연구소
	발열량	Parr 1261 Calorimeter	에너지 기술연구소
	회분분석	ICP	에너지 기술연구소
	중금속	ICP/AES	기초과학지원센터
Slag	원소분석	EA 118(Fisions Instruments)	아주대학교
	중금속	ICP/AES	기초과학지원센터
	SEM	Stereo Scan 440 (LEICA)	경희대학교
	EDX	LINK ISIS(OXFORD)	경희대학교
Extrated water of slag	중금속	ICP/AES	기초과학지원센터

표 3. 생성 Slag의 EDX 측정결과

Atomic %	Datong		Alaska Usibelli	
	Surface Area	Cross Sectional Area	Surface Area	Cross Sectional Area
O	67.12	63.67	53.36	57.52
Al	14.26	23.33	30.20	22.91
Si	12.23	9.13	11.44	11.70
K	-	-	0.32	0.24
Ca	2.81	0.89	2.05	2.04
Cr	1.51	2.08	1.12	1.96
Fe	1.15	0.79	1.52	3.63
Zr	0.92	0.11	-	-

표 4. 석탄 및 Slag에 함유된 중금속 농도

중금속 함유농도	Datong탄			Alaska Usibelli탄			Standard* (ppm, 국내)
	원탄	Slag	Extracted Water	원탄	Slag	Extracted Water	Extracted Water
Cu(ppm)	8.78	11.24	불검출	8.51	24.60	불검출	3.0
Zn(ppm)	13.93	14.89	0.08	12.76	19.13	0.08	-
Co(ppm)	4.54	27.04	불검출	3.95	12.15	불검출	-
Ni(ppm)	10.30	76.88	불검출	9.72	546.7	불검출	-
Mn(ppm)	101.5	583.4	불검출	99.06	968.9	불검출	-
Cr(ppm)	19.99	10970	불검출	8.81	11970	불검출	1.5
Sr(ppm)	148.1	692.8	0.03	155.3	189.5	0.01	-
Pb(ppm)	53.61	534.8	0.08	47.71	917.3	불검출	3.0
Ba(ppm)	357.4	1146.0	0.15	395.0	144.6	0.04	-
Cd(ppm)	0.91	4.25	불검출	0.30	1.82	불검출	0.3
Se(ppm)	불검출	2048.0	불검출	불검출	2836.8	불검출	-
As(ppm)	0.91	14.59	불검출	불검출	불검출	불검출	1.5
Sb(ppm)	불검출	182.3	불검출	불검출	182.2	불검출	-
Hg(ppm)	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	0.005
Be(ppm)	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	-
V(ppm)	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	-
Zr(ppm)	36.34	197.5	불검출	30.39	75.93	불검출	-

주: * Ref [4]

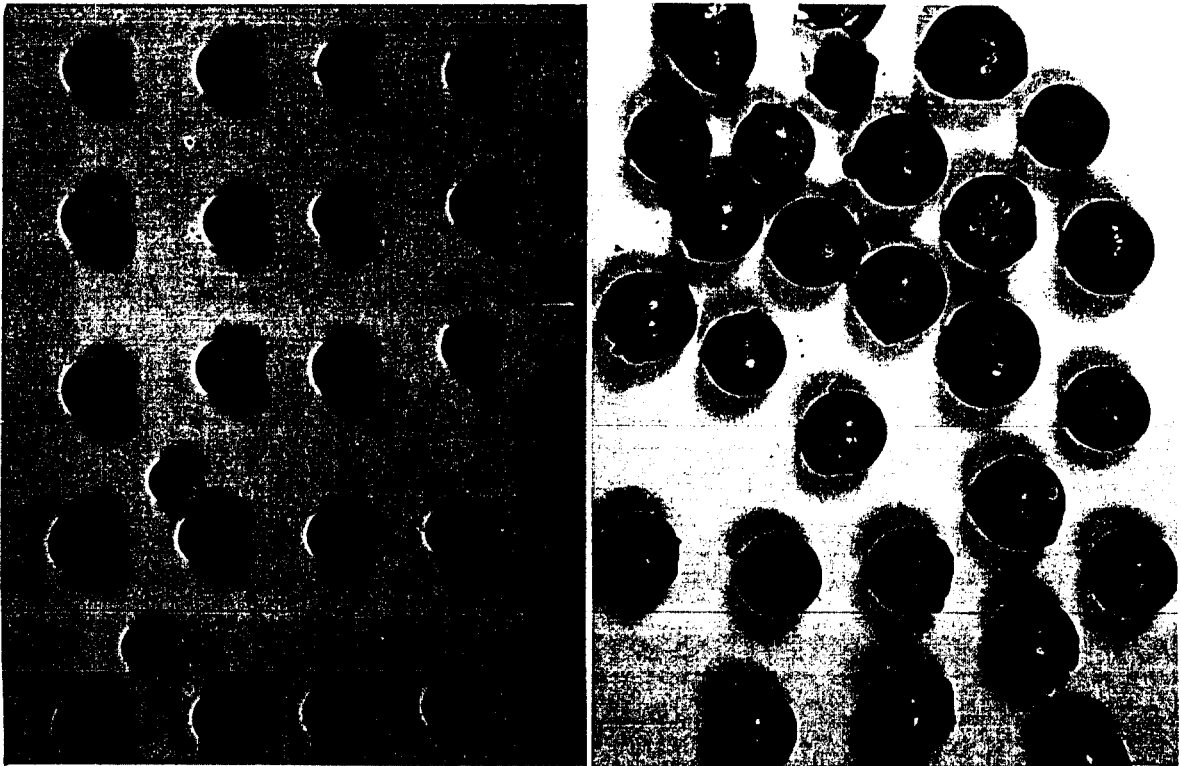
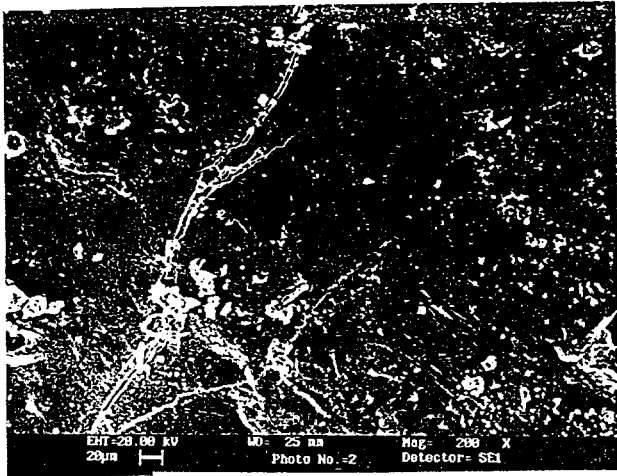
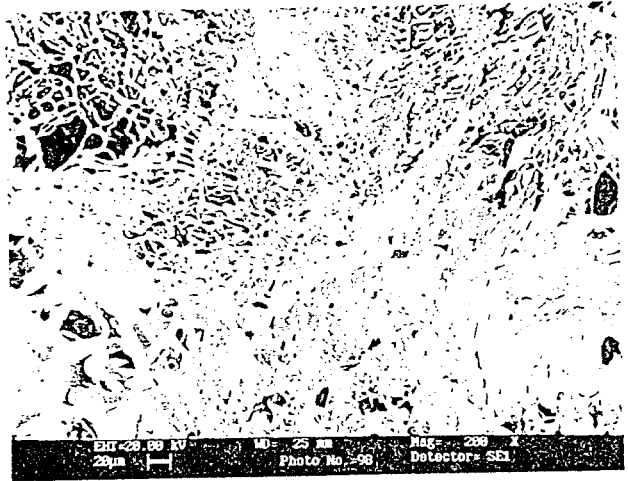


사진 1. 석탄 가스화로 인하여 발생된 Slag(좌 : Datong, 우 : Alaska Usibelli)

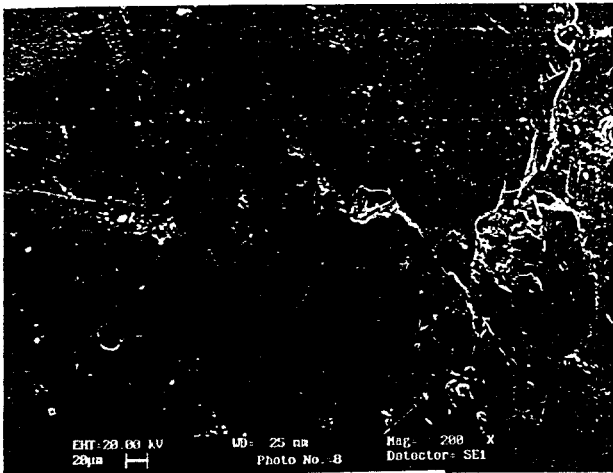


표면

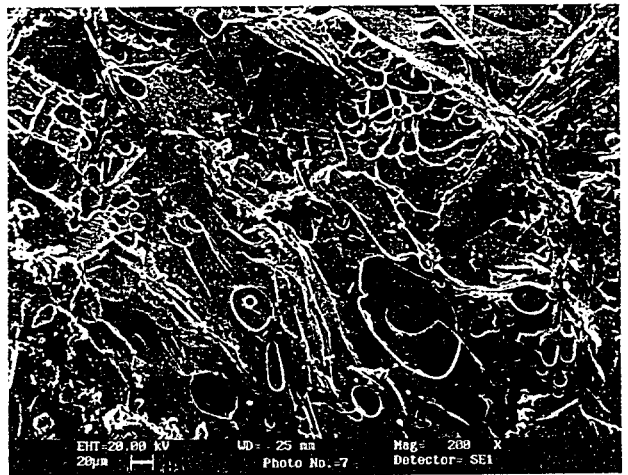


단면

사진 2. 석탄 가스화로 인하여 발생된 Slag의 표면, 단면의 SEM 결과(Datong)



표면



단면

사진 3. 석탄 가스화로 인하여 발생된 Slag의 표면, 단면의 SEM 결과(Alaska Usibelli)