

## Bench Scale급 석탄가스화기 Slag의 거동

정봉진, 이중용, 이계봉\*, 윤용승\*

수원대학교 환경공학과, \*고등기술연구원 전력에너지연구소

### 요 약

Bench Scale급 석탄가스화기에서 배출된 slag의 거동을 살펴보기 위해서 Drayton탄(호주)과 Kideco탄(인도네시아)으로부터 생성된 slag의 조성, 형상, 잔존탄소함량 및 중금속 성분들을 분석하였다. Drayton탄 slag는 표면이 매끄럽고 다공성을 띄며 crack이 거의 없었고 결정구조가 비정형(amorphous)인 반면에, KIDECO탄 slag의 경우는 표면이 거칠고 crack이 상당히 많이 존재하는 것으로 나타났다. Slag중에 함유된 잔존탄소함량은 두 대상탄 모두 1% 이하를 보임으로써 slag의 재활용 기준인 3%를 만족하였다. Slag 재활용시 중금속의 2차적인 환경오염을 우려하여 석탄중에 포함된 중금속 함량 분석결과 대부분의 중금속이 slag중에 용융되어 안정한 화합물로 존재하고 있었으며, slag의 용출수 분석결과 중금속으로 인한 2차 환경오염 문제는 없을 것으로 판단된다.

### 1. 서론

최근 환경문제가 국제적으로 심각하게 대두되기 시작하면서 화석연료 사용으로 인한 지구온난화, 산성비, 오존층파괴 등의 문제가 거론되고 있다. 이에 부응하여 청정 석탄이용기술로 관심을 모으고 있는 석탄가스화복합발전(IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle)은 기존의 미분탄 화력발전시스템에 비해서 환경친화적이며, 고효율 발전시스템으로 널리 알려져 있으며 관련 연구가 활발히 진행 중이다. 기존의 미분탄 화력발전시스템에서는 석탄 연소후 회분을 dry ash 형태로 배출시키는 반면, 석탄가스화복합발전 시스템중의 기류층 가스화기는 고온, 고압의 운전방식으로 석탄의 회분을 용융시켜 slag의 형태로 배출하는 방식을 채택하고 있다. 본 연구는 하루 3톤의 석탄을 처리할 수 있는 Bench Scale급 석탄가스화기에서 발생하는 slag의 조성, 형상, 잔존탄소함량 및 중금속 함량을 분석함으로써 가스화기로부터 배출된 slag의 특성 및 slag 재활용시 환경유해성을 평가하고자 하였다.

### 2. 대상탄 시료분석방법

Bench Scale급 석탄가스화기에 사용된 호주 Drayton탄과 인도네시아 KIDECO탄의 기본적인 물성치를 파악하기 위해서, ASTM Standards<sup>1)</sup>에 따라 공업분석, 원소분석, 발열량, 회분용융온도 분석 등을 실시하였다. 석탄가스화기에서 배출된 slag의 특성을 파악하기 위해서 slag중의 잔존탄소함량 분석, XRF를 이용한 회분과 slag 시료의 성분분석, XRD를 이용한 slag내의 화합물의 형태 및 결정구조 파악, SEM/EDX를 이용한 slag의 형상 및 원소별 함량분석 등을 실시하였다. 또한 원탄중에 함유되어 있는 중금속의 slag내로의 용융제거여부 및 매립시 침출로 인한 2차적인 중금속 오염의 영향을 살펴보기 위해서 수질오염공정시험법<sup>2)</sup>상의 용출시험방법을 통하여 용출수를 제조한 후 ICP/AES를 이용하여 중금속 함량분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Bench Scale급 석탄가스화기의 운전 압력까지 메탄버너를 이용하여 가압시킨 후에 미분탄과 산화제를 공급하면서 가스화기내의 운전조건을 15기압, 1400℃로 유지하면서 실험을 실시하였다. 대상탄의 기본적인 물성치는 Table 1에 나타낸 바와 같이 준역청탄인 KIDECO탄이 역청탄인 Drayton탄에 비하여 휘발성분이 높은 반면에, 회분함량은 1.68%로 Drayton탄의 회분함량에 비하여 상대적으로 적었으며 발열량도 낮은 특성을 보였다. 환원성분위기에서 회분용융온도의 경우 Drayton탄 및 KIDECO탄의 초기변형온도는 각각 1260℃ 및 1285℃로 유사한 결과를 보인 반면에, 유동화온도는 Drayton탄이 1600℃ 이상, KIDECO탄이 1408℃로 Drayton탄이 약 200℃ 이상 높은 것으로 나타났다. Drayton탄의 경우 회분의 용융점을 낮추어 가스화기에서 slag의 원활한 배출을 위하여 매 실험시 flux(CaCO<sub>3</sub>)를 5wt.% 첨가하였으며, KIDECO탄의 경우는 flux를 첨가하지 않았다.

Drayton탄 및 KIDECO탄의 회분 및 가스화기에서 배출된 slag의 조성을 Table 2에 나타내었다. Drayton탄 및 KIDECO탄의 회분중에 함유된 주요산성산화물(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>)의 함량은 각각 70.39% 및 60.52%로, Drayton탄 회분의 경우가 KIDECO탄 회분에 비해서 산성산화물의 함량이 약 10.0% 정도 높은 것으로 나타났으며, 이 결과는 석탄회분의 용융시 Drayton탄 회분의 유동온도가 KIDECO탄 회분의 유동온도보다 높다는 사실을 반증하고 있다. Drayton탄 및 KIDECO탄 slag의 경우 모두 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 회분중에 함유된 양보다 증가한 것은 가스화기 내부의 내화물이 고온으로 인하여 부분적으로 용융되어 slag중에 포함된 것으로 사료된다. 또한 Drayton탄 slag의 경우 CaO의 함량이 회분의 경우에 비해서 높게 나타난 것은 회분의 용융온도를 낮추기 위해서 매 실험시 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하였기 때문이며, Drayton탄 및 KIDECO탄 회분중에 존재하는 SO<sub>3</sub> 함량이 slag중에서 측정되지 않는 것으로 보아 거의 휘발된 것으로 사료된다.

Bench Scale급 석탄가스화기의 개략도 및 slag중에 존재하는 잔존탄소함량을 Fig. 1과 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 가스화기에서 생성된 slag의 경우 Drayton탄 slag와 KIDECO탄 slag 모두 잔존탄소함량이 1% 이하를 보임으로써 건축재나 도로보강재로 재활용하기 위한 기준인 3% 이내에 들어가므로 재활용이 용이할 것으로 사료된다. Figs. 2 및 3은 Drayton탄 및 KIDECO탄 회분중에 존재하는 화합물의 형태를 파악하기 위해서 XRD 분석을 실시한 결과를 나타낸 것으로서 Drayton탄 및 KIDECO탄 회분 모두 CaSO<sub>4</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 주성분을 이루고 있음을 알 수가 있다.

Figs. 4 및 5는 Drayton탄 및 KIDECO탄 slag에 대한 XRD 결과를 보여주고 있다. Slag의 XRD 결과는 회분 결과와는 상이하게 Drayton탄 slag의 경우 결정구조가 비정형(amorphous)을 이루고 있으며, KIDECO탄 slag의 경우는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 invariant solid로서 존재하고 회분 성분중에서 다소 많은 함량을 보인 CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 slag 중에서 Mellilite 화합물 계열[gehlenite(Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>), sodium mellilite(NaCaAlSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) etc.]로 존재하고 있는 것으로 나타났다. Figs. 6과 7에 Drayton탄 slag와 KIDECO탄 slag의 표면에 대한 SEM 사진을 나타내었으며, Table 4는 각각의 SEM 사진에 대한 원소함량분석결과를 보여주는 것이다. Drayton탄 slag의 경우 slag의 표면이 매끄럽고 다공성이며 crack이 거의 관찰되지 않은 반면에, KIDECO탄 slag의 표면은 거칠고 기공의 크기가 작은 것보다 큰 것이 골고루 관찰되었으며 crack 또한 많이 존재하고 있음을 알 수가 있다. 또한 원소함량의 경우 Drayton탄 slag와 KIDECO탄 slag 모두 Al, Si, O, Ca가 주성분을 이루고 있으나, KIDECO탄 slag의 경우 다량의 Cr 함량이 검출된 것으로 보아 실험시 Cr 함유 내화물로 만들어진 slag tap중

의 일부가 용융되어 slag중에 포함된 것으로 사료되며, 이와같은 현상은 Table 5에서 대상탄에 함유된 Cr 함량이 매우 미량으로 존재하는 것으로부터 확인이 된다.

1990년 발효된 미국의 Clean Air Act에는 189가지의 유해 중금속원소를 규정하고 있으며<sup>3)</sup>, 그 중 Be, Cr, Mn, Co, Ni, As, Cd, Se, Sb, Hg, Pb등 11가지 중금속을 환경적으로 가장 유해한 금속물질로 규제하고 있는데<sup>3)</sup>, Drayton탄과 KIDECO탄에 함유되어 있는 중금속이 slag에 용융되어 제거되는지의 여부와 slag의 매립이나 재활용시 중금속 오염의 가능성을 평가해보기 위하여 Zn, As, Cd, Cr, Pb, Hg 등을 포함한 20가지의 중금속 분석을 실시한 결과를 Table 5에 나타내었다. 원탄 내에 미량으로 함유되어 있는 Zr, Ni, Mn, Cr, Ba 등이 slag 중에서 양이 증가하였는데, 이는 석탄 회분이 slag화되면서 중금속 성분들이 농축되었고 일부는 가스화반응중에 내화물 성분이 slag 중에 용융되었기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 slag는 건자재 또는 노면의 보강재로 재활용하거나 매립을 시킬 수 있는데, 이 때 가스화기로부터 배출된 slag의 중금속 용출로 인한 2차 환경오염의 여부를 알아보기 위하여 용출수내의 중금속함량을 조사하였으나, 내화재 성분으로부터 오염된 것으로 보이는 Zr, Cr 등의 원소를 비롯한 대부분의 성분들이 검출되지 않아 slag의 매립 또는 재활용시에 2차환경오염의 우려가 없을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

Bench Scale급 석탄가스화기에서 생성된 slag의 경우 Drayton탄 및 KIDECO탄 slag 모두 잔존탄소함량이 1% 이하를 보임으로써 건축재나 도로보강재로 재활용하기 위한 기준인 3% 이내에 들어가므로 재활용이 용이할 것으로 판단된다. Slag의 결정구조에 있어서는 Drayton탄 slag의 경우 비정형(amorphous)이었으나, KIDECO탄 slag의 경우는  $\text{SiO}_2$  와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 invariant solid로서 존재하고 회분 성분중에서 다소 많은 함량을 보인  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 slag 중에서 Melilitte 화합물 계열로 존재하고 있는 것으로 나타났다. SEM 사진으로부터 Drayton탄 slag는 표면이 매끄럽고 다공성이며 crack이 거의 관찰되지 않았으며, KIDECO탄 slag의 경우는 표면이 거칠고 기공이 작은것과 큰 것이 골고루 분포하며 crack이 상당히 많이 존재하고 있었다. Slag 재활용시 중금속 용출로 인한 2차 환경오염의 우려는 용출수 분석 결과 대부분이 검출되지 않았으며 검출된 중금속 성분도 환경규제치 이하의 안정적인 화합물을 형성하고 있기 때문에, 석탄가스화기로부터 배출된 slag의 재활용시 2차적인 중금속 오염은 발생하지 않을 것으로 판단된다.

#### 후기

본 연구는 고등기술연구원의 "PDU IGCC 발전계통 공정 모사기술 개발 및 BSU 가스화기 슬래그의 거동에 관한 연구" 과제의 지원을 받아 수행한 것으로 이에 고등기술연구원 전력에너지연구실 관계자들에게 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05. 05, 1990
2. 최규철, 수질오염공정시험법, 동화기술, 1994
3. Michael Shapiro, "National Trends in Air Toxics Policy", Managing Hazardous Air Pollutants (State of the Art), 5-9, 1993

Table 1. Analytical data of coal samples

Proximate Analysis (mois.-free basis)		
	Drayton (wt%)	KIDECO (wt.%)
V. M	38.72	49.19
F. C	50.29	49.13
Ash	10.99	1.68
Moisture	2.69	7.63
Ultimate Analysis (ash-free basis)		
	Drayton (wt%)	KIDECO(wt.%)
C	70.61	63.04
H	4.94	5.11
N	0.34	0.24
S	0.90	0.52
O (by diff.)	12.22	29.41
Calorific Value (mois.-free basis)		
	Drayton	KIDECO
Calorific Value (cal/g)	6555.92	5670.26
Ash Fusion Temperature (reducing atmosphere)		
	Drayton <sup>주1)</sup>	KIDECO <sup>주2)</sup>
I. T (°C)	1260	1265
S. T (°C)	1580	1295
H. T (°C)	1590	1326
F. T (°C)	1600	1408

주1) Certificate of sampling and analysis from DRAYTON COAL(SALES)PTY.LTD.

주2) Certificate of sampling and analysis from P.T. CARSURIN LTD.

Table 2. Ash and Slag Compositions of Coal Samples (wt.%)

Sample Composition	Drayton		KIDECO	
	Ash	Slag	Ash	Slag
SiO <sub>2</sub>	52.30	37.72	43.65	32.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.28	32.27	16.10	38.19
TiO <sub>2</sub>	0.81	0.84	0.77	0.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.19	2.10	11.39	4.56
CaO	17.22	25.47	16.52	21.82
MgO	0.76	0.70	1.54	0.95
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.36	0.19	0.22
K <sub>2</sub> O	0.66	0.24	0.93	0.37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.35	0.17	0.29	0.18
SO <sub>3</sub>	6.62	N.D.	7.01	N.D.
L.O.I	0.55	0.13	1.61	0.94

주) N.D. : Non detected

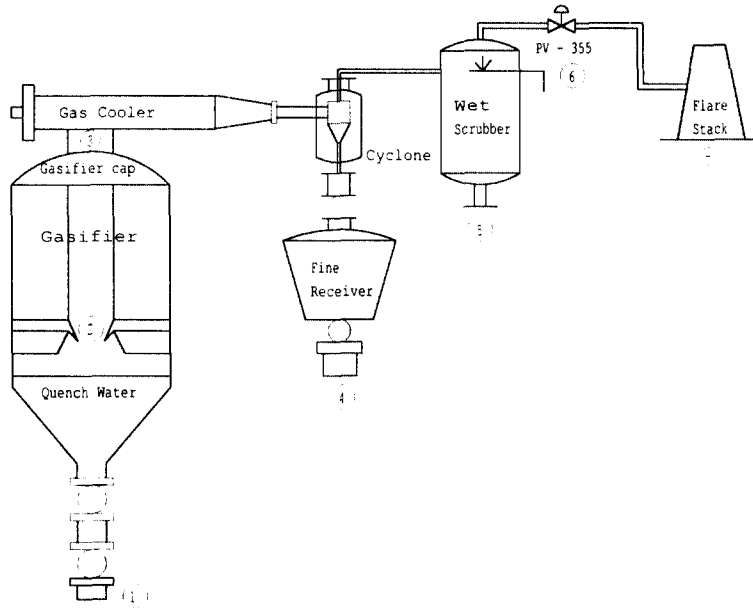


Fig 1. Schematic diagram of BSU Coal Gasifier

Table 3. Unburnt carbon contents in each of sampling port (wt.%)

sample		Drayton		KIDECO	
		#97-6 (97. 6. 13)	#97-11 (97. 10. 1)	#97-3 (97. 4. 16)	#97-4 (97. 5. 3)
②	Discharged slag	1.227	0.045	0.17	0.57

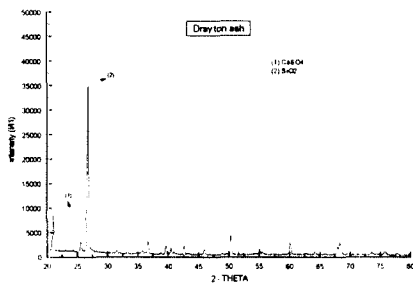


Fig 2. XRD analysis of Drayton ash

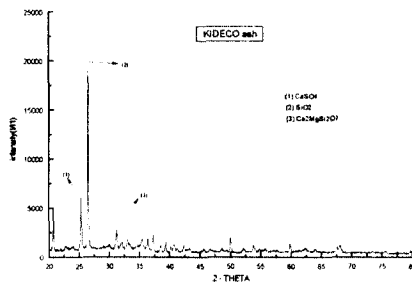


Fig 3. XRD analysis of KIDECO ash

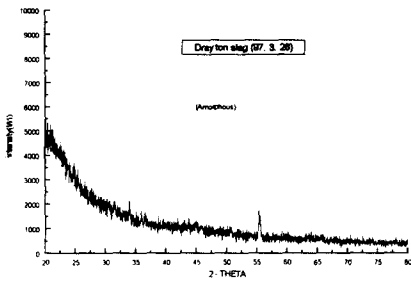


Fig 4. XRD analysis of Drayton slag

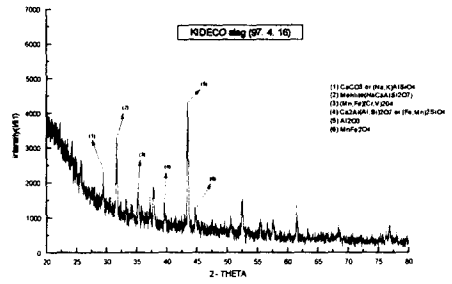


Fig 5. XRD analysis of KIDECO slag

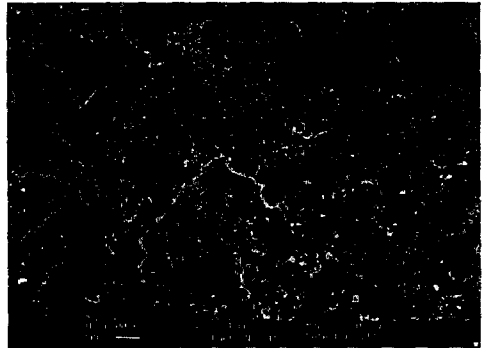


Fig 6. SEM photograph(200×) of Drayton slag Fig 7. SEM photograph(200×) of KIDECO slag

Table 4. EDX analysis of Drayton and KIDECO slags (wt.%)

element sample	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cr
Drayton slag	33.30	0.91	15.06	22.37	0.53	15.19	0.58	1.57	-
KIDECO slag	35.33	0.08	19.12	14.32	0.41	3.81	0.27	5.05	21.61

Table 5. Results of heavy metal contents of coal samples (ppm)

sample element	Drayton			KIDECO			Standard <sup>4)</sup>
	raw coal	slag	extracted water	raw coal	slag	extracted water	extracted water
Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.0
Zn	18.03	N.D.	N.D.	10.26	N.D.	N.D.	-
Co	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
Ni	18.92	34.50	N.D.	N.D.	24.72	N.D.	-
Mn	46.6	274.8	N.D.	39.9	268.5	N.D.	-
Cr	32.14	43640	N.D.	5.469	98310	N.D.	1.5
Sr	151.7	645.8	N.D.	31.83	109.4	N.D.	-
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.0
Ba	209.1	740.1	0.13	70.42	352.3	0.08	-
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.3
Se	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
As	N.D.	21.23	N.D.	N.D.	11.65	N.D.	1.5
Sb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
Hg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
Be	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
V	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
Zr	56.17	2380	N.D.	11.83	11930	N.D.	-
Ga	23.7	160.3	0.72	19.7	17.4	0.28	-
Mo	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
U	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-

주) N.D. : Non detected