

## 3T/D 석탄가스화기에서 배출된 고체시료의 특성

구석본, 정봉진, 윤용승\*

수원대학교 환경공학과, \*고등기술연구원 재료/공정연구실

### Characteristics of Solid Samples discharged from 3T/D Coal Gasifier

Suck Bon Koo, Bongjin Jung, Yongseung Yoon\*

Department of Environmental Engineering, The University of Suwon

\*Material and Process Laboratory, Institute for Advanced Engineering

#### 1. 서론

기존의 미분탄 화력발전시스템에 비해서 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, 분진 등의 대기오염물질을 현저히 줄일 수 있으며 발전효율도 높아서 석탄 사용에 따른 지구의 환경오염 저감과 에너지의 효율적인 이용 측면에서 석탄가스화 복합발전 시스템은 청정석탄 이용기술로 크게 관심을 모으고 있어서 국내외적으로 관련연구가 활발히 진행중이다. 석탄가스화 복합발전은 미분탄을 산소와 함께 고온·고압의 가스화기에서 가스화하고 이때 발생된 분진 및 유황성분은 각각 집진 및 탈황장치에서 제거하며, 석탄 회분은 용융시켜 슬래그의 형태로 배출하는 방식을 채택하고 있다. 따라서 본 연구에서는 고온·고압의 운전조건에서 1일 3톤의 석탄을 처리할 수 있는 석탄가스화기에 사용된 2가지 종류의 석탄에 대한 기본적인 물성치 분석 및 가스화기로부터 배출된 슬래그의 조성, 형상, 잔존탄소 함유량, 중금속 함량, 가스화기 각 지점에서 채취한 시료의 특성 및 입도분포 등을 비교 분석함으로써 석탄가스화 복합발전시스템 설계의 기본자료를 제공하는데 주안점을 두고 있다.

#### 2. 대상탄 시료분석방법

3T/D 석탄가스화기에 사용된 인도네시아의 Adaro 석탄과 러시아의 Denisovsky 석탄을 대상으로 미분탄, 슬래그 및 가스화기 각 부분에서 고체 시료를 채취하였다. 대상석탄 시료의 기본적인 물성치를 조사하기 위하여 ASTM Standards에 따라 각 석탄의 공업분석, 원소분석, 발열량분석 등을 실시하였다. 석탄가스화기에서 배출된 슬래그의 특성을 파악하기 위해서 XRF를 이용한 회분과 슬래그 시료의 성분분석, XRD를 이용한 회분과 슬래그내의 화합물의 형태 및 결정구조 파악, SEM을 이용한 슬래그의 형상분석, 석탄가스화기 각 지점에서 채취한 시료의 입도분석, 원소분석 및 최·회분무게비 등을 실시하였다. 또한, 슬래그의 매립 또는 재활용의 가능성을 알아보기 위하여 슬래그중의 잔존탄소함량을 분석하였으며, 재활용시 유해 중금속 성분의 유출로 인한 2차 환경오염의 여부를 평가하기 위하여 슬래그와 슬래그로부터 제조된 용출수내의 중금속 함량분석을 ICP/AES를 이용하여 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 3T/D 석탄가스화기의 운전 압력까지 메탄버너를 이용하여 가압시킨후에 미분탄과 산화제를 공급하면서 가스화기내의 온도와 압력을 각각 1530~1550℃ 및 15~26기압 범위내에서 운전조건을 변화시키면서 5번의 단독적인 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 기본적인 물성치는 Table 1에 나타낸 바와 같이 Adaro 석탄은 6750(cal/g)로 Denisovsky 석탄의 약 7140(cal/g)보다 비교적 낮게 나타난것은 상대적으로 고정탄소의 함량이 낮기 때문이며, 두종류의 석탄 모두 황함량이 0.4% 이하로 낮은 함량을 보이고 있다. 휘발분의 함량은 Denisovsky 석탄의 경우 약 26%로 Adaro석탄의 휘발분 함량이 약 50%인 것에 비해서 상당히 낮은 함량을 보이고 있다. 또한 회분의 함량에 있어서는 Adaro 석탄이 약 3%인 반면 Denisovsky 석탄은 약 13%로 비교적 높은 함량을 나타내었다.

Table 1 Basic Properties of Coal Samples

Properties	Samples		Adaro	Denisovsky
	Proximate Analysis (dry basis, wt%)	V.M.		48.45
F.C.			48.54	60.98
Ash			3.01	13.19
Ultimate Analysis (dry, ash-free basis, wt%)	C		72.73	85.6
	H		5.38	5.16
	O(by diff.)		20.89	7.75
	N		0.81	1.13
	S		0.19	0.36
Calorific Value (dry basis)	cal/g		6748.36	7138.89

Adaro 및 Denisovsky 석탄의 용융슬래그는 운전조건에서 flux첨가없이 가스화기로부터 원활히 배출되었다. 이는 Table 2에서 보는 바와 같이 사용된 두 종류의 석탄회분 조성에 있어서 주된 염기성 산화물인  $Fe_2O_3$ 와 CaO의 함량이 Adaro 석탄은 약 29%이며, Denisovsky 석탄은 약 13% 정도로 상당량 존재하여 용융슬래그를 형성하는 주된 화합물인 aluminosilicate 중합체에 염기성 산화물이 oxide ion을 제공하여 aluminosilicate 중합체 결합을 끊음으로서 polymer breaker로서 작용을 하여 용융슬래그의 온도 및 점도를 감소시키기 때문이다.

Table 2 Compositions of Coal Ash Samples

Sample Comp.	Adaro		Denisovsky	
	dry-basis	SO <sub>3</sub> -free basis	dry-basis	SO <sub>3</sub> -free basis
SiO <sub>2</sub>	40.3	42.72	54.93	55.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.32	20.48	26.54	26.70
TiO <sub>2</sub>	0.87	0.92	0.99	1.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.04	18.06	8.34	8.47
CaO	11.57	12.27	4.42	4.5
MgO	2.66	2.82	1.90	1.91
Na <sub>2</sub> O	0.82	0.87	0.43	0.43
K <sub>2</sub> O	1.47	1.55	1.7	1.71
MnO	0.29	0.31	0.12	0.12
SO <sub>3</sub>	5.66	-	0.63	-

가스화기의 상이한 조업조건에서 배출된 Adaro석탄과 Denisovsky석탄 슬래그의 조성을 Table 3에 나타내었다. 가스화기에서 1530~1550℃의 온도와 15~26 기압의 압력 범위에서 조업조건을 변화시키면서 실험을 한후에 가스화기 외부로 배출된 슬래그의 조성은 각 성분 별로 약간의 차이는 있으나, 대체적으로 온도 및 압력변화에 관계없이 유사함을 알 수가 있다. 또한 석탄회분중에 존재하는 SO<sub>3</sub>는 알칼리토류(CaO, MgO) 또는 알칼리(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O)화합물 등에 결합되어 있고, 이 화합물들은 약 980℃ 이상에서 분해되는 것으로 알려져 있으며, SO<sub>3</sub> 함량이 두 종류의 대상석탄 슬래그 모두에서 측정되지 않은 것으로 보아 가스화시 대부분 휘발된 것으로 사료된다.

Table 3 Compositions of Coal Ash Slag Samples

Sample Comp.	Adaro			Denisovsky	
	15Kg/cm <sup>2</sup> 1550℃	25Kg/cm <sup>2</sup> 1550℃	26Kg/cm <sup>2</sup> 1530℃	15Kg/cm <sup>2</sup> 1550℃	25Kg/cm <sup>2</sup> 1550℃
wt%					
SiO <sub>2</sub>	44.53	50.56	48.92	54.71	52.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.88	24.14	29.43	23.62	27.05
TiO <sub>2</sub>	0.81	0.88	1.02	0.84	1.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.59	11.48	10.82	9.75	10.28
CaO	21.45	8.25	6.09	5.71	5.51
MgO	2.57	2.28	1.86	2.14	1.64
Na <sub>2</sub> O	0.31	0.7	0.53	0.88	0.44
K <sub>2</sub> O	0.76	1.52	1.18	2.06	1.80
MnO	0.1	0.19	0.15	0.29	0.28
SO <sub>3</sub>	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*

n.d.\* : not detected

Fig. 1은 Adaro 석탄 회분과 슬래그에 대한 XRD 분석결과이다. 회분의 분석결과에서 SiO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> 등이 주 결정구조를 이루고 있었다. 슬래그에 대한 분석 결과에서는 알칼리 금



재로 재활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 가스화기로부터 배출된 슬래그를 재활용하거나 또는 때립시 슬래그 중에 함유된 중금속 성분의 침출로 인한 2차 환경오염의 가능성을 평가하기 위하여 실시한 중금속 성분분석 결과 원탄내 미량 존재하던 Cr, Zn, Ni, Mn, Sr, Ba 등의 양이 증가하였는데, 이는 석탄회분이 슬래그화되면서 중금속 성분들이 농축되었고 일부는 가스화반응중에 내화물 성분이 슬래그 중에 용융되었기 때문으로 판단된다. 그러나 생성된 슬래그로부터의 용출수에 함유된 중금속 분석 결과 검출한계 이하이거나 검출되지 않아서 슬래그의 재활용시 침출수로 인한 2차 환경오염은 없을 것으로 판단된다.

Table 4 Carbon Content in Coal Ash Slags

Sample	Adaro	Denisovsky
Operating Condition	15~26Kg/cm <sup>2</sup> 1530~1550℃	15~25Kg/cm <sup>2</sup> 1550℃
Carbon Content	N.D.*	N.D.*

N.D.\* : not detected

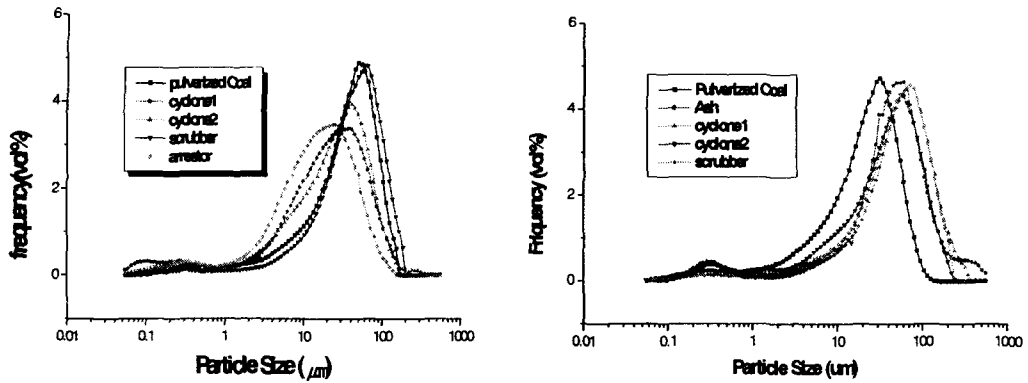
Table 5 Heavy Metal Contents of Extracted Water from Slags

(unit : ppm)

Sample Element	Adaro 15Kg/cm <sup>2</sup> , 1550℃	Denisovsky 15Kg/cm <sup>2</sup> , 1550℃
Cr	0.037	0.027
Zn	0.035	<0.01
Cd	0.011	<0.01
Pb	<0.005	<0.01
Ni	<0.005	0.013
Co	<0.005	<0.01
Mn	0.011	0.005
Ga	<0.005	<0.01
Cu	<0.005	<0.01
Sr	0.009	0.005
Ba	0.108	0.05
Zr	<0.005	<0.01
Hg	<0.005	<0.01
As	<0.005	0.008
Se	<0.005	<0.01

석탄가스화기 각 지점에서 채취된 고체시료의 입도분석을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 가스화기에 사용된 Adaro 석탄 시료의 평균입도분포는 20~40 $\mu$ m이며, 원탄의 입도분포보다 가스화기에서 채취된 cyclone1,2나 arrestor의 입도가 더 미세하며, scrubber의 입도는 입자들의 부분적인 응집으로 약간 큰 입도 분포를 나타내었다. 가장 낮은 입도분포를 보이고 있는 곳은 arrestor이며, 가장 큰 입도분포를 보이는 곳은 scrubber로

분석되었다. Denisovsky 석탄의 경우 원탄 시료의 평균입도 분포는 20 ~ 52 $\mu\text{m}$  정도이며, 가장 낮은 크기의 입도분포를 이루는 것은 원탄이며, 가장 큰 입도분포를 보이는 곳은 scrubber와 cyclone1으로 분석되었다.



(Adaro)

(Denisovsky)

Fig. 3 Particle Size Analysis of Coal & Solid Samples

석탄가스화기의 각 지점에서 채취된 고체시료의 미연소 정도를 알아보기 위하여 원소분석과 촉·회분무게비를 측정하여 Table 6에 나타내었다. Adaro 석탄의 경우 각 지점에서 약 46~78wt% 정도의 촉 함량 변화를 보이고 있으며 cyclone2가 가장 높은 함량을 보였다. Denisovsky 석탄은 약 38~64wt%의 촉 함량을 나타냈으며, scrubber의 촉 함량이 가장 높게 나타났다.

Table 6 Characteristics of Solid Samples at Several Points of 3T/D Coal Gasifier (dry-basis, wt.%)

		C	H	N	S	Fraction of Solid	
						Char	Ash
Adaro (15Kg/cm <sup>2</sup> , 1550°C)	raw coal	70.56	5.22	0.79	0.18	-	-
	slag	n.d.	n.d.	0.09	n.d.	-	-
	gasifier bottom	77.73	1.17	0.95	0.22	58.39	41.46
	cyclone 1	45.11	1.04	0.66	1.2	51.72	48.28
	cyclone 2	65.64	1.46	0.75	0.68	78.76	21.24
	scrubber	46.78	0.51	0.74	1.03	46.76	53.24
Denisovsky (15Kg/cm <sup>2</sup> , 1550°C)	raw coal	74.56	4.49	0.97	0.31	-	-
	slag	n.d.*	n.d.	0.08	n.d.	-	-
	gasifier bottom	55.18	0.5	0.71	0.2	59.26	40.74
	cyclone1	44.47	0.93	0.7	0.52	52.33	47.67
	cyclone2	34.08	0.31	0.41	0.63	38.37	61.63
	scrubber	43.35	0.28	0.56	0.63	63.9	36.1

\* n.d. - not detected

#### 4. 결론

3T/D 석탄가스화기에 사용된 Adaro 및 Denisovsky 석탄과 회분의 기본적인 물성치를 상호 비교하였다. 회분에 대한 XRD 분석 결과 두 대상석탄 모두 Quartz( $\text{SiO}_2$ ), Anhydrate( $\text{CaSO}_4$ )가 주 결정구조를 이루고 있었다. 슬래그에 대한 XRD 분석결과에서는 Adaro 석탄 슬래그의 경우 Quartz( $\text{SiO}_2$ )와 Fassait( $\text{CaAlSiO}_6$ ), Fayalite( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), Kirsohsteinite( $\text{CaFeSiO}_4$ )등이 주 결정구조를 나타내었고, Denisovsky 석탄 슬래그는 quartz( $\text{SiO}_2$ )와 Fe, Al, Si화합물인 Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Hercynite( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), Fayalite( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) 등이 주 결정구조를 이루고 있었다. 슬래그의 형상분석에서 Adaro 석탄 슬래그는 단면이 거칠고 다수의 crack이 존재하며 크고 작은 기공이 있는 것으로 관찰되었다. Denisovsky 석탄 슬래그의 경우에는 단면이 매끄러운 반면 상당량의 크고 작은 기공들이 존재하고 있는 것으로 관찰할수 있었다. 두가지의 대상석탄 슬래그의 경우 모두 잔존탄소함량이 검출되지 않아 재활용이 용이할 것으로 판단된다. 또한 가스화기로부터 배출된 슬래그 용출수에 대한 분석결과에서는 두가지 대상탄의 슬래그 모두 용출수중의 중금속 성분이 검출되지 않거나 검출된 성분의 경우는 배출한계 이하의 농도를 나타냄으로써 중금속성분들이 슬래그내에서 안정한 화합물을 이루고 있는 것으로 판단되며, 따라서 중금속성분의 침출로 인한 2차 환경오염은 없을 것으로 판단된다. 석탄가스화기의 각 지점에서 채취된 고체시료의 최·회분 무게비 측정결과는 Adaro 석탄의 경우 각 지점에서 약 46~78wt%정도의 최 함량 변화를 보이고 있다. Denisovsky석탄의 경우 약 38~64wt%의 최 함량을 나타냈다.

#### 후기

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

#### 참고문헌

1. 윤용승 외: "Bench Scale급 건식 석탄가스화기 운전 및 모사기술 개발(II)", 고등기술연구원, 1998-1999
2. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05. 05, 1990
3. 최규철, 수질오염공정시험법, 동화기술, 1994
4. Michael Shapiro, "National Trends in Air Toxics Policy", Managing Hazardous Air Pollutants (State of the Art), 5-9,
5. Eric Raask : Mineral Impurities in Coal Combustion - Behavior, Problems & Remedial Measures p.p. 121~160, Hemisphere Publishing Corporation
6. Singer, J.E., "Combustion-Fossil Power Systems", Combustion Engineering, Inc., Windsor, CT, Chap. 3, 1981