

BSU 석탄가스화기(3T/D)에서 배출된 Kideco탄 고체시료의 특성

김영찬, 정봉진, 이준일, 박종경, 윤용승*
수원대학교 환경공학과, 고등기술연구원 플랜트 엔지니어링 센터*

Characteristics of Kideco Coal Samples discharged from BSU Coal Gasifier(3T/D)

Young-Chan Kim, Bongjin Jung, Jun-Il Lee, Jong-Kyung Park, Young-Seung Yoon*
Department of Environmental Engineering, The University of Suwon
*Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering

1. 서론

전 세계적으로 환경문제에 대한 위기감이 확산되면서 과거에는 국지적인 환경오염문제였던 것이 지구 온실효과, 산성비, 오존층 파괴 등의 형태로 범지구적인 환경오염 문제로써 심각히 대두되고 있다. 지구 환경오염의 주 요인들인 CO₂, SO_x, NO_x의 배출 규제기준은 점점 더 강화되어 기존의 석탄 화력발전기술로는 엄격해지는 환경기준을 만족시키는 데 한계가 있다. 따라서 기존기술을 대체할 수 있는 신 발전기술의 개발이 절실한 실정이다.

기존의 미분탄 화력발전시스템에 비해서 NO_x, SO_x, CO₂, 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 Kideco 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 제공하고자 한다.

2. 실험 및 대상탄 시료분석방법

3T/D 석탄가스화기에 사용된 Kideco 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. 석탄 가스화기에서 배출된 슬래그의 특성을 파악하기 위해서 XRF를 이용한 회분의 성분분석, Heating Microscope를 이용한 회분의 용융점 분석, XRD를 이용한 회분과 슬래그내의 화합물의 형태 및 결정구조 파악, SEM을 이용한 슬래그의 형상분석, 석탄가스화기 각 지점에서 채취한 시료의 입도분석, 원소분석, 좌·회분무게비, 슬래그의 매립 또는 재활용의 가능성을 알아보기 위하여 슬래그중의 잔존탄소함량을 분석하였으며, 재활용시 유해 중금속 성분의 유출로 인한 2차 환경오염의 여부를 평가하기 위하여 슬래그와 슬래그로부터 제조된 용출수 내의 중금속 함량분석을 ICP/MS를 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 3T/D 석탄가스화기의 운전 압력까지 메탄버너를 이용하여 가압시킨후에 미분탄과 산화제를 공급하면서 가스화기내의 온도와 압력을 1450℃, 8Kg/cm²로 유지시키면서 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 Kideco 석탄은 아역청탄 계열로서 기본적인 물성치는 Table 1에 나타내었다. 석탄 가스화의 초기 반응단계에서 석탄의 반응성과 밀접한 연관을 가지는 휘발분의 함량은 약 44.0wt.%로써 높은 특성을 나타내었고, 회분함량은 약 5.43wt.%로써 낮았으며, 발열량은 약 5900(cal/g)을 나타내었다.

Table 1 Basic Property Analysis of Kideco Coal (unit : wt%)

Item	Samples	Kideco Coal
	Proximate Analysis (dry basis)	V.M.
F.C.		50.66
Ash		5.43
Ultimate Analysis (dry, ash-free basis)	C	67.49
	H	5.39
	O(by diff.)	25.88
	N	1.10
	S	0.14
Calorific Value (HHV, dry basis)	cal/g	5865.24

Kideco 석탄 회분 조성을 Table 2에 나타내었다. 아역청탄 계열의 Kideco 석탄 회분의 성분중 산성산화물과 염기성산화물의 함량이 각각 약 70%와 30%정도로 분배되어 있어 염기성 산화물의 함량이 다소 높은 것으로 분석되었는데, 용융슬래그를 형성하는 주된 화합물인 aluminosilicate 중합체에 염기성 산화물이 oxide ion을 제공하여 aluminosilicate 중합체 결합을 끊음으로서 polymer breaker로서 작용을 하여 용융슬래그의 온도 및 점도를 감소시키기 때문에 회분의 용점이 역청탄 계열의 석탄 회분보다 낮을 것으로 예측된다.

Table 2 Compositions of Kideco Coal Ash (dry basis, wt%)

Sample Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃
Ash	49.1	19.6	1.17	11.5	8.65	2.4	1.2	1.5	0.087	0.098	4.76

Fig. 1에 보이는 Heating Microscope(Misura 3, ES.)를 사용하여 Kideco 석탄 회분에 대한 용융 특성을 Table 3에 나타내었으며, 산화성 분위기에서 회분의 용융현상을 관찰한 결과 softening temperature로부터 fluid temperature까지의 범위는 1166 ~ 1300℃로 나타났다.

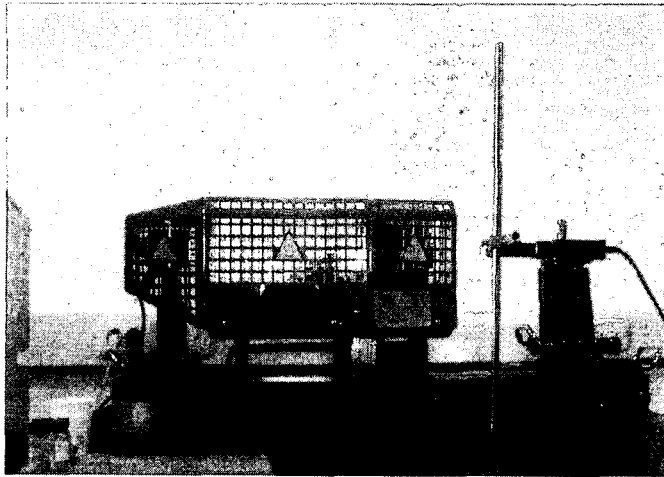







Fig. 1 Heating Microscope(Misura 3, E.S.)

Table 3 Fusibility Behavior of Kideco Coal Ash

Sample Type					
	Starting	Softening	Hemispherical	Flow	Fluid
Temperature	20	1166	1265	1284	1300
Height Change	100	90	58.12	32.64	15.40
Remarks	Softening ~ Fluid : 1166 ~ 1300℃				

따라서, 석탄가스화기 내부에서 용융물의 원활한 배출을 유도하기 위해서는 용융물의 최저 온도를 1300℃이상으로 유지해 주어야 할 것으로 판단된다.

Table 4는 석탄가스화기에 공급된 총석탄량에 비해서 극히 미량이지만 석탄가스화기 각 지점에서 채취된 고체시료의 미연소 정도를 알아보기 위하여 화와 회분의 무게비를 측정 한 결과이다. 슬래그 quencher 시료는 약 93% 정도의 화함량을 나타낸 반면 비산재 호퍼 시료는 약 28% 정도의 화함량을 나타내었다.

Table 4 Char/Ash Ratio at Each Sampling Point

Item	Char:Ash Ratio(wt.%)
슬래그 quencher 시료	92.8 : 7.2
비산재 호퍼 시료	27.5 : 72.5

Table 5는 가스화기 각 부위에서 채취한 고체시료의 원소분석 결과를 나타내었다.

Table 5 Ultimate Analysis of Solid Sample

Sample	Operating Condition	C	H	N	S	(dry basis, unit : wt%)	
						Fraction of Solid	
						Char	Ash
Coal	8Kg/cm, ² 1450℃	67.49	5.39	1.10	0.14	-	-
비산재 Hopper		20.16	1.12	0.16	0.55	27.5	72.5
슬래그 Quencher		58.18	5.47	1.01	0.15	92.8	7.2
Scrubber		20.46	0.82	0.15	0.52	-	-
집진설비전단		4.24	0.08	0.0	0.28	-	-

석탄가스화기 각 지점에서 채취된 고체시료의 원소분석을 실시한 결과 슬래그 quencher에서 채취한 시료의 경우 탄소함량이 약 58% 정도로 비산재 호퍼와 스크러버 부위에서 채취한 시료에 비해서 확연히 높음을 알 수가 있다. 집진설비 전단에서 포집한 시료의 경우 탄소함량이 약 4%정도로 회분이 거의 대부분을 차지하고 있음을 알 수가 있다.

Table 6에 Kideco탄 슬래그의 미연탄소 함량을 나타내었다. 가스화기로부터 배출된 슬래그내의 잔존탄소는 검출되지 않았으며, 이는 슬래그의 재활용을 위하여 산업계에서 요구되는 3%이내에 들어가므로 슬래그의 도로보강재 또는 건축자재로의 재활용이 가능할 것으로 판단된다.

Table 6 Carbon Content of Kideco Coal Slag

대상탄	실험조건		잔존탄소 함량(wt%)
	압력(Kg/cm ²)	온도(℃)	
Kideco	8	1450	N.D.*

N.D.* : not detected

Fig. 2는 석탄 회분과 슬래그에 대한 XRD 분석결과이다. 회분의 분석결과에서 SiO₂가 주성분을 이루고 있는 것을 볼 수 있으며, 슬래그에서는 SiO₂와 Fe₂SiO₄가 주종을 이루고 있다.

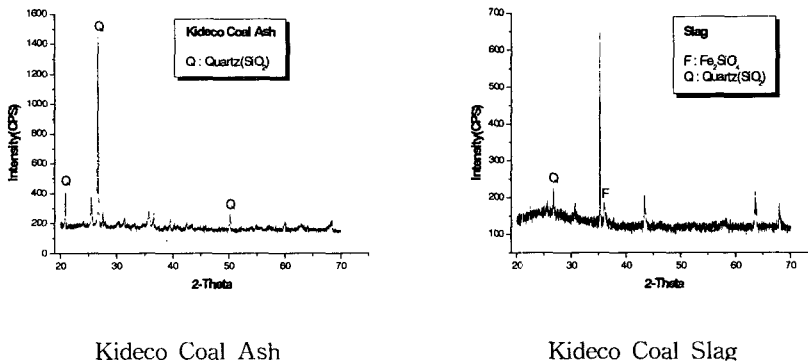


Fig. 2 XRD Analysis of Kideco Coal Ash and Slag

석탄가스화기 각 지점에서 채취된 Kideco탄의 고체시료의 입도분포를 Fig. 3에 나타내었다. Kideco 석탄 시료와 슬래그 quencher에서 채취한 시료의 평균 입도분포는 50~60μm이

며, 원탄의 입도분포보다 가스화기의 비산재 호퍼, 스크러버 및 집진설비 전단에서 채취한 입도가 더 미세하였으며, 평균 입도분포는 10~30 μm 를 나타내었다.

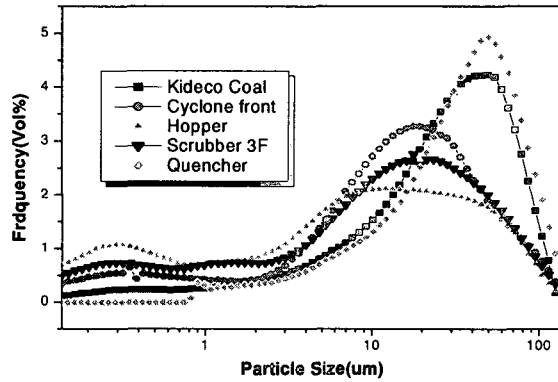
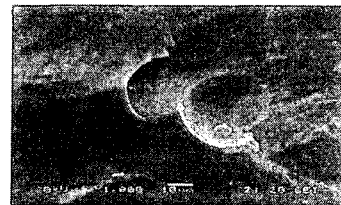


Fig. 3 Particle Size Analysis of Coal & Solid Samples

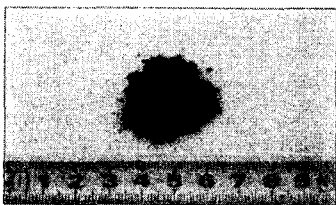
Kideco 석탄 슬래그의 SEM 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 가스화기로부터 배출된 슬래그의 단면은 치밀하고 단단한 형상을 나타내고 있으며, Bulk 형상에 있어서는 수mm 크기~수cm크기의 작은 조각으로 이루어져 있었다. 집진설비 전단에서 채취한 시료는 대부분 회분으로 구형을 유지하고 있으나, 슬래그 quencher에서 채취한 시료는 대부분 불규칙한 형상을 나타내고 있다. 또한 비산재 호퍼와 스크러버(3F)에서 채취한 시료는 대부분 구형을 나타내고 있다.



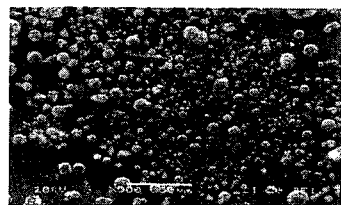
(a) Bulk Sahpe



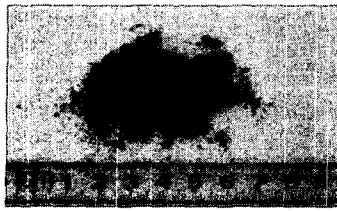
<SEM $\times 1000$ >



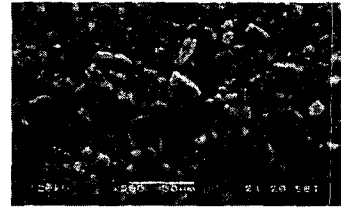
(b) 집진설비 전단



<SEM $\times 500$ >



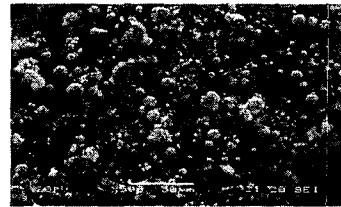
(c) Slag quencher



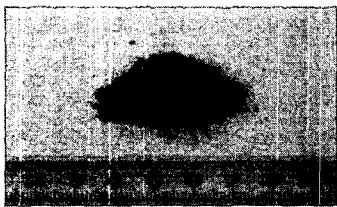
<SEM ×500>



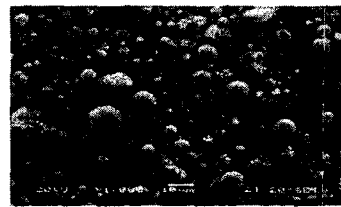
(d) 비산재 호퍼



<SEM ×500>



(e) 스크리버(F3)



<SEM ×1000>

Fig. 4 Photographs of Solid Samples

슬래그 재활용 및 매립시 슬래그 중에 포함된 중금속으로 인한 2차 환경오염의 가능성을 평가하기 위하여 슬래그중에 포함된 중금속성분 및 슬래그로부터 용출수를 제조하여 중금속 성분의 분석 결과를 Table 7에 나타내었다. 가스화기에서 석탄회분이 슬래그화되면서 중금속 성분들이 농축되어 일부 성분들의 중금속 함량이 다소 높은 값을 보이고 있으나, 슬래그 용출수 성분 분석결과에서는 대부분의 성분이 검출되지 않거나 검출된 성분의 경우 배출한계 이하의 농도를 보임으로써 중금속 성분이 안정한 화합물의 형태로 슬래그 중에 존재하고 있는 것으로 생각되며, 중금속 침출로 인한 2차 오염은 없을 것으로 판단된다.

Table 7 Heavy Metal Contents of Extracted Water from Slags

(unit : ppm)

Sample Element	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb	U
슬래그	35315	17765	491.1	39.28	58.2	34.53	46.84	70.65	66.1	3.22	6.88	1.66	541.5	5.53	12.05	13.74
용출수	0.017	0.014	<0.00	0.011	0.027	0.023	0.001	0.019	0.009	<0.00	<0.00	0.003	0.030	0.002	0.015	<0.00

4. 결론

석탄가스화기에 사용된 Kideco석탄과 회분의 기본적인 물성치를 살펴보았다. 회분에 대한 용융점 분석 결과 S.T.부터 F.T.까지의 온도범위는 1166~1300℃로 나타났다. 극히 소량 배출된 석탄가스화기의 각 지점에서 채취된 고체시료의 화·회분 무게비 측정결과 화의 함량은 슬래그 quencher 시료의 경우 약 93wt.%, 비산재 호퍼 시료의 경우 약 28wt.%함량을 나타내었다. 운전 조건에서 대상석탄 슬래그의 경우 잔존탄소함량이 검출되지 않아 재활용이 용이할 것으로 판단된다. XRD 분석 결과 Quartz(SiO₂)가 주 결정구조를 있는 것에 반해 슬래그에 대한 XRD 분석결과에서는 Quartz(SiO₂)와 Fayalite(Fe₂SiO₄)가 주 결정구조를 나타내었고, 가스화기 각 지점에서 채취된 고체시료의 입도분석 결과 Kideco 석탄 시료와 슬래그 quencher에서 채취한 시료의 평균입도 분포가 50~60 μ m인 반면에 비산재 호퍼, 스크러버 및 집진설비 전단 시료의 입도분포는 10~30 μ m로 미세하였다. 슬래그의 형상분석에서 가스화기로부터 배출된 슬래그의 단면은 치밀하고 단단한 형상을 나타내었으며 슬래그 quencher에서 채취한 시료는 불규칙한 형상을 나타낸 반면 집진설비 전단, 비산재 호퍼 그리고 스크러버(3F)에서 채취한 시료는 대부분 구형을 나타내었다. 또한 가스화기로부터 배출된 슬래그 용출수에 대한 분석결과에서는 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 기대된다.

후기

본 연구는 고등기술연구원의 "IGCC 가스연료 연소 특성 전산 해석 및 BSU급 가스화기 연료와 슬래그의 특성 평가" 과제의 지원을 받아 수행한 것으로 이에 고등기술연구원 플랜트 엔지니어링 센터 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, 307-318, 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