

## Bench Scale급 기류층 석탄가스화기에서 회분의 용융 특성

정봉진 · 이종용 · 이계봉\* · 윤용승\*

수원대학교 환경공학과, \*고등기술연구원 에너지환경연구실

### Characteristics of Coal Ash Melting in Bench Scale Entrained Coal Gasifier

Bongjin Jung, Joongyong Yi, Kye-Bong Lee\* and Yongseung Yun\*

Department of Environmental Engineering, The University of Suwon

\*Energy and Environmental Laboratory, Institute for Advanced Engineering

#### 요 약

Bench Scale급 기류층 석탄가스화기에서 배출된 슬래그의 특성을 파악하기 위해서 Drayton 석탄과 Kideco 석탄으로부터 생성된 슬래그의 조성, 형상, 잔존탄소함량 및 중금속 성분들을 분석하였다. Drayton 석탄 슬래그의 형상은 표면이 매끄럽고 단단하며 다공성을 띄면서 crack이 거의 없고 결정구조가 비정형인 반면에, Kideco 석탄 슬래그의 경우는 표면이 거칠고 crack이 상당히 많이 존재하며 주결정상은 pyroxene과 anorthite 등으로 이루어져 있다. 슬래그의 재활용시 판단 기준이 되는 잔존탄소함량은 두 대상탄 모두 1% 이하를 나타내어 재활용이 가능하며, 슬래그의 용출수 분석결과 석탄중에 함유된 중금속은 슬래그중에 용융되어 안정한 화합물로 존재하므로 중금속 유출로 인한 2차적인 환경오염 문제는 없을 것으로 판단된다.

**Abstract**—Drayton and Kideco coals in the bench scale entrained coal gasifier were used to study the characteristics of coal ash melting, such as carbon content in slag, XRD analysis of ash and slag, component analysis of ash and slag, shape and element analysis of slag, heavy metal components in slag and extracted water from slag. Shape of Drayton coal ash slag shows smooth and dense surface, few cracks and amorphous phase, whereas that of Kideco coal ash slag shows rough surface, lots of cracks and pyroxene and anorthite as major crystalline phases. Carbon content of each coal ash slag using as standard of reutilization of slag was less than 1 wt.% and so these slag could be appropriated for reutilization of slag. Hazardous heavy metal components contained in extracted water from slag were not nearly found in slag leaching test and so the environmentally safe reutilization of slag might be thought to be possible.

#### 1. 서 론

최근 환경오염문제가 국제적으로 대두되기 시작하면서 화석연료 사용으로 인한 지구온난화, 산성비 및 오존층파괴 등의 문제가 심각하게 거론되고 있다. 이에 부응하여 청정 석탄이용기술로 관심을 모으고 있는 석탄가스화복합발전(IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle) 시스템은 기존의 미분탄 화력발전시스템에 비해서 환경친화적이며, 고효율 발전시스템으로 널리 알려

져 있으며 관련 연구가 활발히 진행 중이다<sup>1,2,4)</sup>. 기존의 미분탄 화력발전시스템에서는 석탄내에 함유된 무기물 질들이 연소 후에 대부분 바닥재와 비산재 형태로 배출되지만, 본 설비가 장시간 운전되는 동안에 회분중의 일부가 용융되어 연소로 내벽에 점착되는 슬래깅(slagging) 현상이나 열교환기 튜브에 점착되는 화물링(fouling) 현상이 가속화되면 이로 인하여 점차적으로 연소로의 열전달 효율이 감소되며 궁극적으로는 연소로 가동을 중단하여야 하는 심각한 문제를 야기시키게 된다<sup>3)</sup>. 반면

에 석탄가스화복합발전 시스템 중의 기류층 가스화기는 고온, 고압의 운전방식으로 석탄의 회분을 용융시켜 가스화기 하부에서 슬래그의 형태로 배출하는 방식을 채택하므로서 미분탄 화력발전시스템에서 야기되고 있는 회분의 용착에 의한 문제점을 최소화 하고자 하였으며, 배출된 슬래그 또한 건축자재 등으로 재활용할 수 있는 방안을 모색하고 있다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 고온고압의 운전조건에서 1일 3톤의 석탄을 처리할 수 있는 Bench Scale급 기류층 석탄가스화기에서 배출된 슬래그의 특성을 파악하므로써 석탄가스화복합발전시스템 설계의 기본데이터를 제공하는데 주안점을 두고 있다.

## 2. 석탄 내 무기물질의 용융거동

석탄 내에 존재하는 무기물질은 clays, silicates, carbonates 및 sulfides 화합물로 크게 구분할 수가 있다. 석탄에 함유되어 있는 무기물질 중에서 clay 화합물은 약 60~70%, silicates 화합물은 약 20~30%를 차지하며 나머지 carbonates 및 sulfides 화합물이 석탄중에 미량 함유되어 있다. Kaolinite가 주성분을 이루고 있는 clay 화합물은 약 500°C 이상으로 가열되면 화학적으로 결합되어 있는 수분이 분리되어 나오기 시작하며, mullite나 free silica를 형성하는 변화과정을 거치게 된다. 이때 분리되어 나온 free silica는 Na, K, Ca 및 Fe 산화물 등의 존재 하에서 aluminosilicates 중합체를 형성하는 frameworker로서 작용하게 된다. Pyrite는 sulfide 화합물의 주성분으로 대부분의 슬래그에서 용융점을 낮추는 주된 역할을 하는 원인물질이다. Calcite와 dolomite가 주성분을 이루고 있는 carbonate 화합물을 800°C 이상의 온도로 가열하면 CO<sub>2</sub>를 방출하며 calcium oxide 또는 magnesium oxide로 남게 된다. 이들 calcium oxide 또는 magnesium oxide는 각각 높은 용융점을 가지나 석탄의 연소 또는 가스화시 고온에서 이미 액상으로 존재하는 다른 화합물들과 빠르게 반응하며 flux로서 작용을 하게 된다<sup>3,5,6,7)</sup>.

이러한 무기물질들은 연소 및 가스화 과정에서 물리적 및 화학적 변화과정을 거친 후에 미연소 잔유물인 회분을 형성하며, 회분조성 중에서 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 등은 산성산화물, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 등은 염기성산화물로 분류한다. 회분은 iron oxide의 함량에 따라 bituminous type ash와 lignitic type ash로 구분할 수 있다. bituminous type ash는 CaO+MgO의 함량 보다 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 많은 경우이고, 반면에 lignitic type ash는 CaO+MgO의 함량이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 보다 많은 경우이다. 일반적으로 high-rank 석탄은 bituminous type ash의 경향을 보이며, low-rank 석탄은 lignitic type ash의 경향

을 나타낸다. 따라서 이들은 계의 온도가 상승할수록 고온에서 서로 다른 슬래그의 특성을 나타내며, 회분의 용융으로 인하여 스토키오에서의 클링커, 유동층 반응기에서의 회분 응집, 미분탄 연소로에서의 슬래그 및 화올링 등의 문제를 야기하므로써 공정의 효율을 감소시키는 주요한 원인이 되고 있다.

## 3. 대상탄의 시료분석 방법

Bench Scale급 기류층 석탄가스화기에 사용된 역청탄 계열의 호주 Drayton 석탄과 아역청탄계열의 인도네시아 Kideco 석탄의 기본적인 물성치를 파악하기 위해서, ASTM 표준시험방법<sup>8)</sup>에 따라 공업분석, 원소분석, 발열량, 회분용융온도 분석 등을 각각의 시료에 대해서 3회 분석을 수행하여 그 평균값을 취하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 아역청탄인 Kideco 석탄이 역청탄인 Drayton 석탄에 비하여 휘발성분이 높은 반면에, 회분함량은 1.68%로 Drayton 석탄의 회분함량에 비하여 상대적으로 적었으며 발열량도 낮은 특성을 보였다. 환원성분위기에서 회분용융온도(Ash Fusion Determinator, LECO Co.)의 경우 Drayton 석탄 및 Kideco 석탄의 초기변형온도는 각각 1260°C 및 1265°C로 유사한 결과를 보인 반면에, 유동화온도는 Drayton 석탄이 1600°C 이상으로, Kideco 석탄이 1408°C

Table 1. Basic properties of coal samples.

Proximate Analysis (dry basis)		
	Drayton (wt.%)	Kideco (wt.%)
V. M	38.72	49.19
F. C	50.29	49.13
Ash	10.99	1.68
Ultimate Analysis (dry, ash-free basis)		
	Drayton (wt.%)	Kideco (wt.%)
C	79.33	64.12
H	5.55	5.20
N	0.38	0.24
S	1.01	0.53
O (by diff.)	13.73	29.91
Calorific Value (dry basis, HHV)		
	Drayton	Kideco
Calorific Value (cal/g)	6555.92	5670.26
Ash Fusion Temperature (reducing atmosphere)		
	Drayton	Kideco
I. T (°C)	1260	1265
S. T (°C)	1580	1295
H. T (°C)	1590	1326
F. T (°C)	>1600	1408

인 것에 비하여 약 200°C 이상 높은 것으로 나타났다.

Bench Scale급 기류층 석탄가스화기에서 용융된 슬래그는 가스화기 하부에서 물에 의해 급냉되어 실험이 종료된 후에 가스화기 하부로 배출하였다. 배출된 슬래그의 형태는 대부분 구형과 작은 조각 등으로 혼재되어 있으며 크기는 수 mm이나, 간혹 수 cm에 해당되는 용융된 슬래그의 합체된 형태나 침상 모양이 관찰되기도 하였다. 이와 같이 다양한 형태로 존재하는 슬래그를 모두 모아서 혼합한 후에 그 중에서 약 500 g 정도를 채취하여 200 메쉬 이하로 분쇄한 후에 105°C에서 약 1일 정도 건조시킨 후에 분석시료로 사용하였다. 배출된 슬래그의 특성을 파악하기 위해서 슬래그 중의 잔존탄소 함량 분석, XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer, Philips PW1480, 기초과학연구원연구소)를 이용한 회분과 슬래그 시료의 성분분석, XRD(X-ray Diffractometer, Mac Science M18XHF)를 이용한 슬래그 내 화합물의 형태 및 결정구조 파악, SEM(Scanning Electron Microscopy, Leica/Stereo Scan 440)을 이용하여 슬래그의 표면과 단면의 미세구조 및 형상을 분석하였으며, SEM을 통하여 관찰된 영역에 대한 슬래그의 원소별 함량은 EDX(Energy Dispersive X-ray Analysis)를 이용하여 분석하였다. 한 원탄중에 함유되어 있는 중금속의 슬래그내로의 용융여부 및 매립시 침출로 인한 2차적인 중금속 오염의 영향을 살펴보기 위해서 수질오염 공정시험법상의 용출시험방법<sup>9)</sup>을 통하여 용출수를 제조한 후 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma, Perkin Elmer 40, 기초과학연구원연구소)를 이용하여 중금속 함량분석을 실시하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서는 Bench Scale급 기류층 석탄가스화기의

Table 2. Operating conditions of BSU entrained coal gasifier.

Coal Samples	Operating Conditions	
	Pressure (Kg/cm <sup>2</sup> , gauge)	Temperature (°C)
Drayton #1	12	1610
Drayton #2	14.5	1600
Kideco #1	8	1616
Kideco #2	16.8	1640

운전압력까지 메탄버너를 이용하여 가압시킨 후에 미분탄과 산화제를 공급하면서 매 실험시 가스화기의 운전조건인 압력과 온도를 변화시켜가면서 실험을 실시하였다<sup>4)</sup>. 이때 각각의 대상탄에 대해서 일정한 온도와 압력 하에서 독립적으로 수행된 가스화기 운전조건을 Table 2에 나타내었다. Drayton 석탄의 실험시에는 Drayton 석탄 회분의 용융온도가 높아서 용융온도를 낮추어 가스화기로부터 슬래그를 원활히 배출하기 위하여 원탄기준으로 매번 실험시 flux로써 CaCO<sub>3</sub>를 약 5 wt.% 첨가하여 실험을 실시하였으며, 이때 회분의 용융온도 감소폭은 약 200°C로 예측되었다<sup>3)</sup>. 이와 같은 현상은 용융슬래그를 형성하는 주된 화합물인 aluminosilicate 중합체에 염기성 산화물인 CaO가 oxide ion을 제공하여 aluminosilicate 중합체 결합을 끊음으로서 polymer breaker로서 작용을 하여 용융물의 점도를 감소시키기 때문이다. 그러나, Kideco 석탄의 경우는 Drayton 석탄에 비하여 상대적으로 회분의 용융온도가 낮아서 flux를 첨가하지 않고 실험을 실시하였다.

4-1. 석탄 회분 및 슬래그 성분 분석

Drayton 석탄회분 및 Kideco 석탄회분 조성과 Bench Scale급 기류층 석탄가스화기의 운전조건에서 배출된

Table 3. Chemical compositions of coal ash and slag samples (wt.%).

Sample	Drayton			Kideco		
	ash	slag		ash	slag	
		#1	#2		#1	#2
Components	ASTM	12 Kg/cm <sup>2</sup> , 1610°C	14.5 Kg/cm <sup>2</sup> , 1600°C	ASTM	8 Kg/cm <sup>2</sup> , 1616°C	16.8 Kg/cm <sup>2</sup> , 1640°C
SiO <sub>2</sub>	52.59	41.85	37.77	44.36	48.36	47.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.38	23.28	32.31	16.36	24.48	25.74
TiO <sub>2</sub>	0.81	0.56	0.85	0.78	0.74	0.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.21	3.59	2.10	11.59	6.70	7.49
CaO	17.32	27.63	25.50	16.79	15.67	15.83
MgO	0.76	1.57	0.70	1.57	2.17	1.06
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.53	0.36	0.19	0.51	0.57
K <sub>2</sub> O	0.66	0.74	0.24	0.95	1.10	0.84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.35	0.25	0.17	0.29	0.27	0.16
SO <sub>3</sub>	6.66	N.D.*	N.D.*	7.12	N.D.*	N.D.*

\*N.D.: not detected.

슬래그의 화학적 조성을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 Drayton 석탄 및 Kideco 석탄의 회분중에 함유된 주요한 산성산화물인  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 의 함량은 각각 70.78 wt.% 및 61.50 wt.%로, Drayton 석탄 회분의 경우가 Kideco 석탄회분에 비해서 산성산화물의 함량이 약 9.28 wt.% 정도 높은 것으로 나타났으며, 이 결과는 석탄회분의 용융시 Drayton 석탄 회분의 용융온도가 Kideco 석탄 회분의 용융온도 보다 높다는 사실을 반증하며 Table 1의 결과와도 일치함을 알 수가 있다. Drayton 석탄 및 Kideco 석탄회분 슬래그의 경우 Table 3에 나타낸 바와 같이 모두  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 회분 중에 함유된 양보다 증가하였는데, 이것은 주성분이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 구성된 가스화기 내부의 내화물이 가스화기 내부의 일시적인 고온 국부현상으로 인하여 부분적으로 용융되어 슬래그 중에 포함된 것으로 추측되나, 최적의 가스화기 조업조건에서는 이와 같은 현상이 거의 발생되지 않을 것으로 사료된다. 또한 Drayton 석탄 슬래그의 경우 CaO의 함량이 회분에 함유된 CaO양에 비해서 높게 나타난 것은 가스화기에서 슬래그의 원활한 배출을 목적으로 회분의 용융온도를 낮추기 위해서 매질형 시  $\text{CaCO}_3$ 를 첨가하였기 때문이다. 또한 Drayton 석탄 및 Kideco 석탄 회분 중에 존재하는  $\text{SO}_3$  함량은 알칼리 토류(CaO, MgO) 또는 알칼리( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) 화합물 등에 결합되어 있고, 이 화합물들은 약 980°C 이상에서 분해되는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>.  $\text{SO}_3$  함량이 대상탄 슬래그 모두에서 측정되지 않은 것으로 보아 가스화시 대부분 휘발된 것으로 사료된다.

**4-2 슬래그 잔존탄소함량**

선진국가에서는 이미 석탄가스화기로부터 배출되는 석탄회분 슬래그를 도로보강재나 건축자재등으로 일부 재활용을 하고 있으며 관련 연구가 활발하게 추진되고 있으나<sup>11)</sup>, 국내에서는 아직까지 석탄회분 슬래그 재활용 연구가 초보단계에 머물고 있는 실정이다. 석탄회분 슬래그의 재활용에 있어서 가장 중요한 요구조건은 슬래그내에 포함되어 있는 미연탄소분의 함량이다. 슬래그에 혼재하는 미연탄소분은 특히 콘크리트 분야 재활용에 있어서 큰 장애요인이 되고 있다. 한국 및 미국에서는 석탄회분 슬래그에 대한 감열감량의 함량을 6% 이하로 규정하고 있으나 실제 산업계에서는 3% 이하를 요구하고 있다<sup>12)</sup>. 따라서 동일 분야에 슬래그를 재활용하게 될 경우 슬래그 또한 이 기준을 만족하여야 한다. 이에 본 연구에서는 슬래그의 재활용에 대한 가능성을 평가하기 위해서 두 대상탄의 가스화기 실험으로부터 배출된 슬래그에 대해서 슬래그 내에 존재하는 미연탄소분의 함량을 분석하였으며 그 결과를 Table 4에 나타

**Table 4. Unburnt carbon content of discharged slags (wt. %).**

Coal	Drayton		Kideco	
	#1	#2	#1	#2
operating conditions	12 Kg/cm <sup>2</sup> , 1610°C	14.5 Kg/cm <sup>2</sup> , 1600°C	8 Kg/cm <sup>2</sup> , 1616°C	16.8 Kg/cm <sup>2</sup> , 1640°C
carbon content of discharged slag	0.77	1.23	0.87	0.98

내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 두 대상탄의 슬래그 내에 존재하는 미연탄소분의 함량은 각 석탄에 대해서 조업 온도 및 압력에 따라서 약간의 차이를 보여주고 있으나, 기류층 석탄 용융 가스화기에서 조업온도 및 압력 변화에 대한 슬래그 내의 미연탄소분과의 상관관계를 도출하기 위해서는 향후 데이터의 보완이 요구된다. 슬래그 내에 존재하는 미연탄소분의 함량 대부분이 평균 1% 이하를 보임으로써 석탄회분 슬래그 재활용시 산업계에서 요구하는 감열감량 3% 이하의 기준을 만족하고 있음을 알 수 있다. 따라서 가스화기로부터 배출된 슬래그를 재활용할 경우 특정한 물리적 및 화학적 미연탄소저감과정을 거치지 않고 직접적으로 재활용할 수 있을 것으로 사료된다.

**4.3. 석탄회분 및 슬래그의 XRD 분석**

Drayton 석탄 및 Kideco 석탄의 두가지 대상탄에 대하여 ASTM 방법에 따라 제조한 회분의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 두 대상탄의 회분은 동일하게  $\text{CaSO}_4$ 와  $\text{SiO}_2$ 가 주된 결정상을 이루고 있고, 기타성분으로  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등이 존재함을 알 수가 있다. 이는 ASTM 회분에 대한 성분분석 결과 회분의 주성분을 이루고 있는  $\text{SiO}_2$ 와 CaO가 각각 silicate 및 sulfate 화합물로 존재하고 있음을 나타내고 있다. Fig. 2는 가스화기 운전실험을 통하여 배출된 Drayton 석탄회분 슬래그의 XRD 분석 결과이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 실험에서 형성된 슬래그가 비정형의 유리질(amorphous) 결정을 형성하고 있음을 알 수 있다. 이러한 비정형 유리질의 슬래그 형성에 관한 해석은 여러 가지가 있으나, 그 중 가장 일반적인 것으로 받아들여지고 있는 것은 불규칙 망목 모델(random network model)이다<sup>13)</sup>. 이 모델은 슬래그의 결정구조를 3차원 망목 또는 대칭성 및 격자의 일정성이 결여된 배열로 이루어진 유리질로 보는 것이며, 유리질의 슬래그는 슬래그의 냉각속도에 비하여 결정화속도가 느린 경

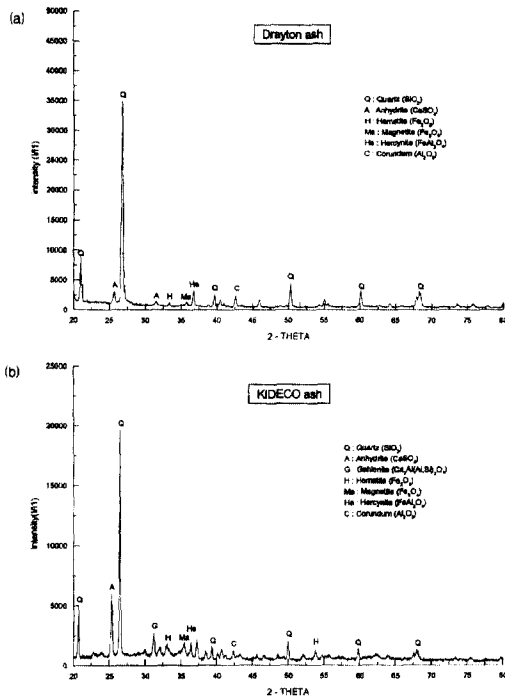


Fig. 1. XRD analysis of ASTM ashes of coal samples (a) Drayton coal ash (b) Kideco coal ash.

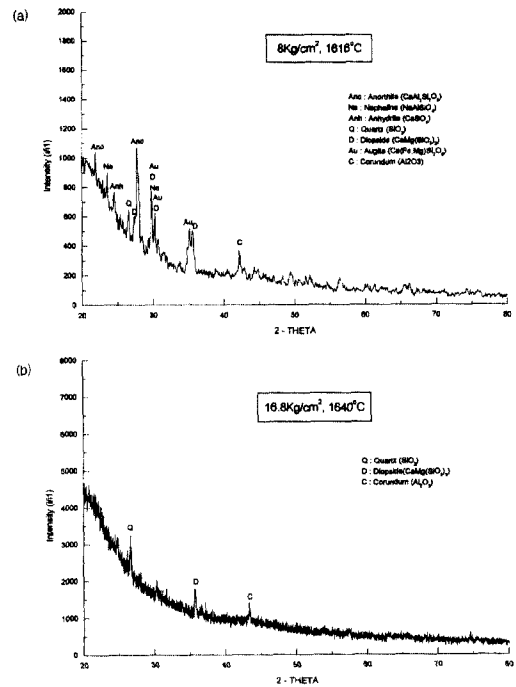


Fig. 3. XRD analysis of Kideco coal ash slags (a) 8 Kg/cm<sup>2</sup>, 1616°C (#1 sample) (b) 16.8 Kg/cm<sup>2</sup>, 1640°C (#2 sample).

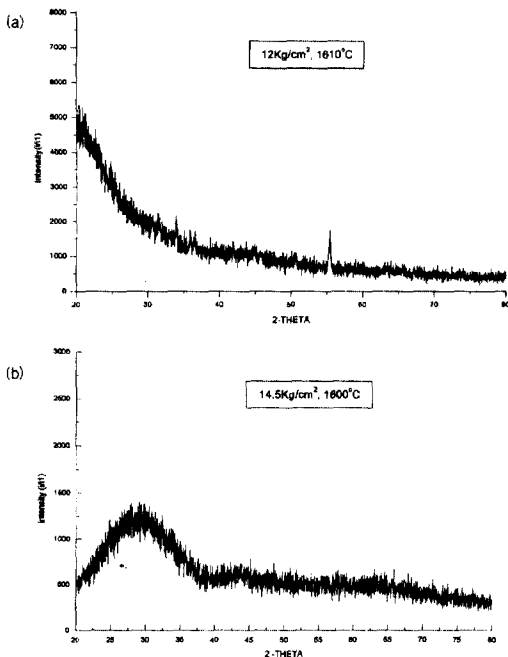


Fig. 2. XRD analysis of Drayton coal ash slags (a) 12 Kg/cm<sup>2</sup>, 1610°C (#1 sample) (b) 14.5 Kg/cm<sup>2</sup>, 1600°C (#2 sample).

우에 잘 형성되는 것으로 알려져 있다.

Fig. 3은 가스화기 운전실험을 통하여 배출된 Kideco 석탄회분 슬래그의 XRD 분석 결과로서 회분의 XRD 분석 결과와는 차이점을 보이고 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 회분 중에 존재하는 무기물질들은 고온에서 주로 silicates와 알칼리나 알칼리토류 금속산화물과의 직접적인 상호작용에 의하여 pyroxene 계열의 diopside와 augite 화합물 등을 형성하였다. 또한 석탄 중에 함유된 무기물질 중에서 가장 많은 부분을 차지하는 clay minerals의 주성분인 kaolinite는 고온에서 anorthite 등의 aluminosilicates 중합체를 형성하는데 기여하였으며 슬래그 내에 invariant solids로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>가 결정상으로 존재하고 있음을 알 수가 있다. 즉 회분 중에 함유된 CaO는 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 aluminosilicates 중합체를 형성하면서 슬래그의 용융온도를 감소시키고, 이때 반응이 되지 않고 남아있는 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 일부가 화학적 변화과정을 겪지 않고 슬래그 내에 잔존하여 invariant solids를 형성한 것으로 사료된다.

#### 4-4. 슬래그의 SEM/EDX 분석

석탄회분의 용융 특성은 회분조성, 온도 및 가스분위기 등에 영향을 받는다. 이와같은 회분의 용융 특성은

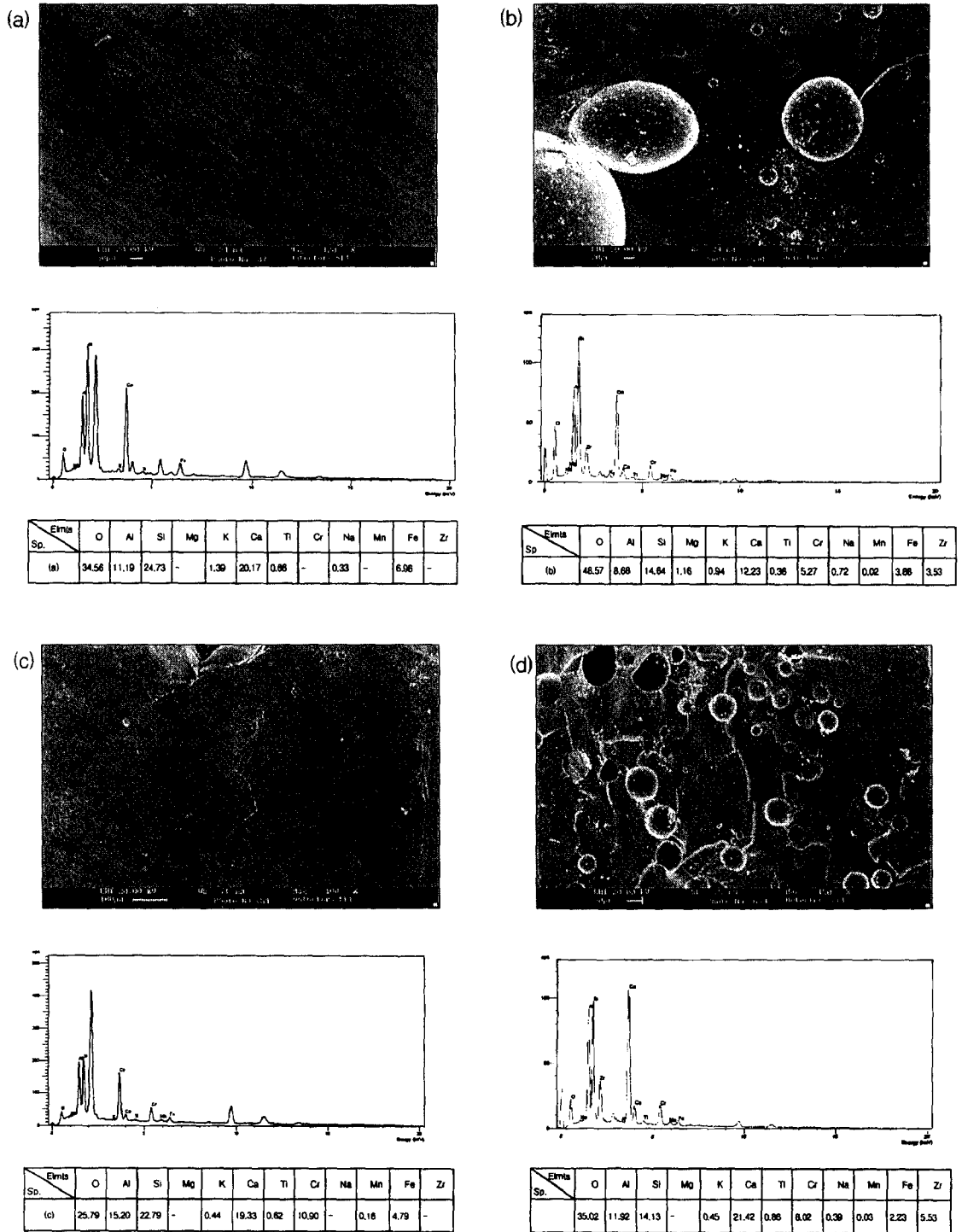
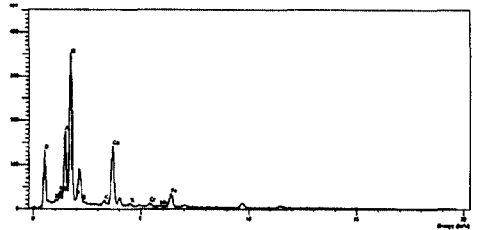
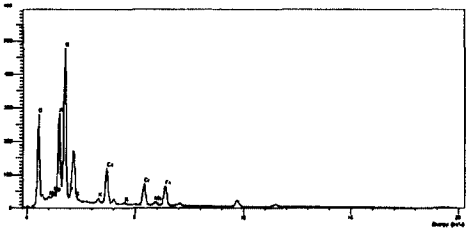
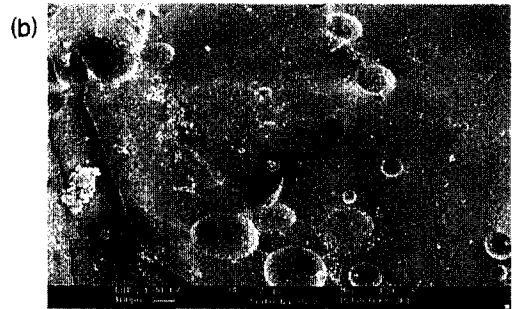
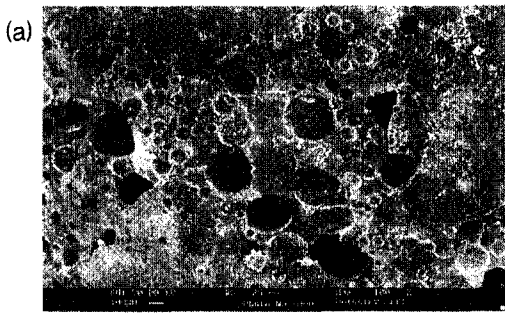
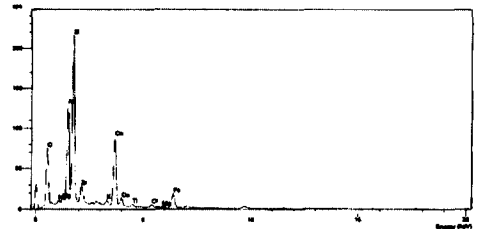
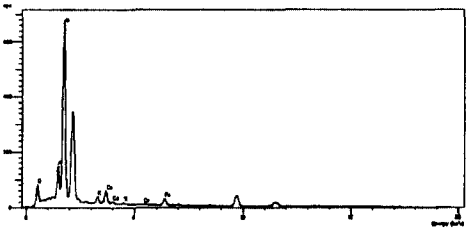
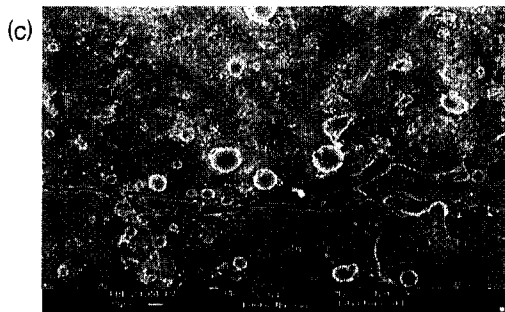


Fig. 4. SEM/EDX analysis of Drayton coal ash slags. (a) surface area of slag at 12 Kg/m<sup>2</sup>, 1600°C (#1) (b) cross section of slag at 12 Kg/cm<sup>2</sup>, 1610°C (#1) (c) surface area of slag at 14.5 Kg/cm<sup>2</sup>, 1600°C (#2) (d) cross section of slag at 14.5 Kg/cm<sup>2</sup>, 1600°C (#2).



Elms		O	Al	Si	Mg	K	Ca	Ti	Cr	Na	Mn	Fe	Zr
Sp.													
(a)		48.53	9.58	20.35	-	0.81	5.53	0.32	6.21	0.36	0.25	6.06	-

Elms		O	Al	Si	Mg	K	Ca	Ti	Cr	Na	Mn	Fe	Zr
Sp.													
(b)		47.04	9.33	23.08	-	0.96	11.07	0.60	0.87	0.27	0.13	6.52	-



Elms		O	Al	Si	Mg	K	Ca	Ti	Cr	Na	Mn	Fe	Zr
Sp.													
(c)		33.39	5.77	46.82	-	2.67	4.57	0.58	0.05	0.29	-	5.85	-

Elms		O	Al	Si	Mg	K	Ca	Ti	Cr	Na	Mn	Fe	Zr
Sp.													
(d)		49.97	9.79	17.76	0.11	1.14	10.10	0.70	1.00	0.76	-	6.82	2.03

Fig. 5. SEM/EDX analysis of Kideco coal ash slags. (a) surface area of slag at 8 Kg/cm<sup>2</sup>, 1616°C (#1) (b) cross section of slag at 8 Kg/cm<sup>2</sup>, 1616°C (#1) (c) surface area of slag at 16.8 Kg/cm<sup>2</sup>, 1640°C (#2) (d) cross section of slag at 16.8 Kg/cm<sup>2</sup>, 1640°C (#2).

회분조성에 의해서 가장 크게 영향을 받으며, 각 회분조성에 있어서는 온도의 의존성이 크다. 온도가 상승하면서 회분으로부터 슬래그가 형성되는 과정은 회분입자에 큰 기공의 형성, 기공의 수축, 용융된 액상슬래그의 회분입자로의 확산 등의 단계로 진행되는 것으로 알려져 있다<sup>19)</sup>. 이와같은 석탄회분의 용융과정에서 회분조성에 따라서 용융온도가 높아질 수록 액상으로 존재하는 슬래그의 양이 많지 않으므로, 이때는 회분입자 사이에 형성된 기공의 수축이 용융과정의 주요 메카니즘이 된다. 회분의 용융온도가 낮아 액상슬래그가 많이 존재하는 경우에는 액상슬래그의 확산으로 인해 기공을 배움으로써 용융과정이 진행되고 조밀한 슬래그가 형성된다. 이와 같이 슬래그의 형성 메카니즘은 기공의 수축과 액상슬래그의 확산에 의해서 정도의 차이는 있으나 거의 동시에 영향을 받으며, 최적의 가스화 조업을 위해서는 회분의 용융온도가 낮을 수록 유리하기 때문에 이때 슬래그의 형성은 액상슬래그의 확산에 의해서 주된 영향을 받을 것으로 사료된다.

Fig. 4로부터 Drayton 석탄회분 슬래그의 형상은 표면과 단면이 매끄럽고 치밀한 구조를 이루고 있음을 볼 수 있다. 슬래그 표면의 경우는 기공이 거의 보이지 않

으나 단면을 분석한 결과 크고 작은 기공들이 골고루 분포하고 있음을 알 수가 있다. 이로부터 Drayton 석탄회분 슬래그는 액상슬래그의 입자간 확산속도 보다 기공으로부터의 기체확산속도가 더 빨리 일어남으로써 구형슬래그의 내부에 기공이 많이 존재하고 있는 것으로 미루어 보아, 슬래그의 주된 형성메카니즘이 기공의 수축에 의해 많이 진행된 것으로 사료된다. EDX를 이용한 원소함량 분석결과에서는 표면과 단면이 동일하게 O, Al, Si, Ca 및 Fe가 주성분을 이루고 있음을 알 수가 있다.

Kideco 석탄회분 슬래그의 형상은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 표면과 단면이 거칠고 갈라진 틈이 많이 보이며 크고 작은 기공들이 함께 분포하고 있음을 알 수가 있다. 이로부터 Kideco 석탄회분 슬래그는 Drayton 석탄회분 슬래그와는 다르게 액상슬래그가 충분히 존재함으로써 기공의 수축으로 인한 메카니즘 보다는 액상슬래그의 확산에 의해서 주로 슬래그가 형성되었을 것으로 추측된다. 이와 같은 상이한 메카니즘은 탄종에 따른 회분조성의 변화에 우선적으로 의존하지만, 두 대상탄 슬래그의 표면 및 단면에 대한 SEM 분석결과로부터 이러한 슬래그 형성과정을 지배하는 메카니즘은 사실상

**Table 5. Results of heavy metal contents in Drayton coal samples (unit: ppm).**

Sample elements	pulverized raw coal	#1		#2	
		slag (12 Kg/cm <sup>2</sup> , 1610°C)	extracted water from slag (12 Kg/cm <sup>2</sup> , 1610°C)	slag (14.5 Kg/cm <sup>2</sup> , 1600°C)	extracted water from slag (14.5 Kg/cm <sup>2</sup> , 1600°C)
Cu	N.D.*	10.04	N.D.	N.D.	N.D.
Zn	18.03	15.94	N.D.	N.D.	N.D.
Co	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ni	18.92	62.53	N.D.	34.50	N.D.
Mn	46.6	341.8	N.D.	274.8	N.D.
Cr	32.14	36980	N.D.	43640	N.D.
Sr	151.7	742.6	N.D.	645.8	N.D.
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ba	209.1	1275	N.D.	740.1	0.13
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Se	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As	N.D.	13.83	N.D.	21.23	N.D.
Sb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Be	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
V	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zr	56.17	3487	N.D.	2380	N.D.
Ga	23.7	190.9	0.65	160.3	0.72
Mo	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
U	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

\*N.D.: not detected.



거의 동시에 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>13)</sup>. EDX를 이용한 원소함량분석결과에서는 Drayton 석탄회분 슬래그와 마찬가지로 표면과 단면이 동일하게 O, Al, Si, Ca, Fe가 주성분을 이루고 있음을 알 수가 있다.

#### 4-5. 슬래그 용출수의 ICP/AES 분석

1990년 발효된 미국의 대기청정법(Clean Air Act)에는 189가지의 유해 중금속원소에 대한 배출허용기준을 규정하고 있으며, 그 중에서 Be, Cr, Mn, Co, Ni, As, Cd, Se, Sb, Hg 및 Pb 등 11가지 중금속을 환경적으로 가장 유해한 금속물질로 규제하고 있다<sup>14)</sup>. 따라서, 본 연구에서는 미분탄 내에 함유되어 있는 유해 중금속 성분들의 함량과 가스화 반응을 거쳐 배출된 슬래그 중의 중금속 성분들의 함량을 분석하여 비교함으로써 가스화 반응 중 석탄 내에 미량으로 함유되어 있는 유해 중금속 성분들을 고온, 고압의 반응조건 하에서 슬래그 중으로 용융시켜 제거할 수 있는가에 대한 슬래그의 유해 중금속 제거능을 평가하여 보았다. 또한 가스화기로부터 배출된 슬래그는 건축자재 또는 도로보강재 등으로 재활용 할 경우에 슬래그의 재활용 또는 매립시 슬래그 중에 함유된 중금속의 침출로인한 토양오염 등의 2차

환경오염의 위해성을 평가하기 위하여 수질오염공정시험법에 고시된 용출수 제조 방법<sup>15)</sup>에 따라 슬래그로부터 용출수를 제조하여 용출수 내의 중금속성분의 함량 분석을 실시하였다.

Table 5와 6의 결과로부터 Drayton 석탄 및 Kideco 석탄회분 슬래그의 경우 Cr 및 Zr 등의 성분이 미분탄 내에 존재하는 중금속성분의 함량 보다 슬래그 중에 존재하는 함량이 높게 나타난 것은 가스화기 내부의 일시적인 고온 국부현상으로 인하여 가스화기 내부의 내화물이 부분적으로 용융되어 슬래그 중에 포함된 것으로 추측되나, 최적의 가스화기 조업조건에서는 이와 같은 현상이 거의 발생되지 않을 것으로 사료된다. 그러나, 슬래그 중에 존재하는 중금속 성분의 침출로 인한 토양오염 등의 2차 환경오염의 가능성을 평가하기 위하여 실시한 용출수의 성분분석 결과에서는 대부분의 중금속성분이 검출되지 않거나 검출된 성분의 경우 침출한계 이하의 농도를 보이고 있다. 따라서 가스화 반응 중 석탄 내에 존재하던 대부분의 중금속 성분이 슬래그 내에 그대로 용융되어 안정한 화합물의 형태로 슬래그 중에 존재하고 있음을 알 수가 있다. 결과적으로 이들 중금속 성분들은 슬래그의 매립 또는 재활용시 침출되지 않을

Table 6. Results of heavy metal contents in Kideco coal samples (unit: ppm).

Sample elements	pulverized raw coal	#1		#2	
		slag (8 Kg/cm <sup>2</sup> , 1616°C)	extracted water from slag (8 Kg/cm <sup>2</sup> , 1616°C)	slag (16.8 Kg/cm <sup>2</sup> , 1640°C)	extracted water from slag (16.8 Kg/cm <sup>2</sup> , 1640°C)
Cu	N.D.*	92.49	N.D.	N.D.	N.D.
Zn	10.26	18.58	N.D.	50.92	N.D.
Co	N.D.	22.93	N.D.	34.36	N.D.
Ni	N.D.	170.4	N.D.	74.65	N.D.
Mn	39.9	1934	N.D.	641.9	N.D.
Cr	5.469	75890	N.D.	22160	N.D.
Sr	31.83	2913	N.D.	551.0	N.D.
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ba	70.42	6364	0.14	1055	0.06
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Se	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As	N.D.	N.D.	N.D.	15.11	N.D.
Sb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Be	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
V	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zr	11.83	4862	N.D.	2628	N.D.
Ga	19.7	N.D.	2.66	416.5	0.24
Mo	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
U	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

\*N.D.: not detected.

것으로 생각되며, 슬래그로부터의 중금속 침출로 인한 2차 환경오염은 없을 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

본 연구의 Bench Scale급 기류층 석탄가스화기로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 석탄가스화기로부터 배출된 슬래그의 경우 Drayton 석탄 및 Kideco 석탄회분 슬래그 모두 잔존탄소함량이 1% 이하로써 건축재 등으로 재활용이 용이할 것으로 판단된다.

2. XRD 분석 결과 Drayton 석탄 및 Kideco 석탄회분 모두  $\text{CaSO}_4$ 와  $\text{SiO}_2$ 가 주요 결정상을 이루고 있다. Drayton 석탄회분 슬래그의 경우 비정형으로 나타났으나, Kideco 석탄회분 슬래그의 경우는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 invarient solid로서 존재하고 주결정상은 pyroxene과 anorthite 등으로 존재하고 있음을 알 수가 있다.

3. SEM/EDX 분석 결과 Drayton 석탄회분 슬래그의 경우 표면은 매끄럽고 crack이 거의 존재하지 않으나 단면은 기공이 상당히 많이 존재하는 것을 알 수가 있으며, Kideco 석탄 슬래그의 경우는 표면이 거칠고 기공이 상당히 많이 존재하나 단면은 매끄럽고 기공이 많이 존재하지 않는 것을 알 수가 있다. EDX를 이용한 원소 함량 분석결과에서는 대상시료 모두 표면과 단면이 동일하게 O, Al, Si, Ca 및 Fe가 주성분을 이루고 있었다.

4. ICP/AES을 이용한 슬래그의 용출수 분석결과 환경적으로 유해한 중금속이 대부분 검출되지 않았으며, 검출된 중금속 성분도 환경규제치 이하의 안정적인 화합물을 형성하고 있어 슬래그의 재활용 또는 매립시 중금속 성분의 용출로 인한 2차 환경오염은 발생하지 않을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 고등기술연구원의 "PDU IGCC 발전계통 공정 모사기술 개발 및 BSU 가스화기 슬래그의 거동에 관한 연구" 과제의 지원을 받아 수행한 것으로 이에 고등기

술연구원 에너지환경연구실 관계자들에게 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 김종영 외: "석탄가스화 복합발전 기술개발(I)", 41-42, 한국전력연구원 (1997).
2. Ahn, Y.K.: "제1회 석탄가스화 복합발전기술 워크샵", 5-18, 한국전력연구원 (1996).
3. Singer, J.E.: "Combustion-Fossil Power Systems", Combustion Engineering, Inc., Windsor, CT, Chap. 3 (1981).
4. 윤용승 외: "Bench Scale급 건식 석탄가스화기 운전 및 모사기술 개발(II)", 58-63, 고등기술연구원 (1997).
5. Jenkins, R.G. and Walker, P.L., Jr.: "Analysis of Mineral Matter in Coal", Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol. 2, AP, 265 (1978).
6. Bryers, R.W.: "Influence of the Distribution of Mineral Matter in Coal on Fireside Ash Deposition", ASME paper No.78-WA/CD-4 (1978).
7. Mitchell, R.S. and Gluskoter, H.J.: "Mineralogy of Ash of Some American Coals -Variation with Temperature and Source", Fuel, 55(90) (1976).
8. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05. 05 (1990).
9. 최규철: 수질오염공정시험법, 동화기술 (1994).
10. Reid, W.T.: "Coal Ash-Its Effect on Combustion Systems", in Chemistry of Coal Utilization, Elliot, M.A., ed., John Wiley, N.Y., Chapter 21 (1981).
11. KEPCO: "International Workshop on Utilization of Fly Ash and FGD-Gypsum" (1997).
12. Richardson, F.D.: "Physical Chemistry of Melts in Metallurgy", Academic Press, N.Y. (1974).
13. Nowok, J.W., Benson, S.A., Jones, M.L. and Kalmanovitch, D.P.: "Sintering Behavior and Strength Development in Various Coal Ashes", Fuel, 69(8) (1990).
14. Shapiro, M: "National Trends in Air Toxics Policy", Managing Hazardous Air Pollutants (State of the Art), 5-9 (1990).