



오성원

한전 보령화력본부 환경관리부장,
서울산업대 산업대학원 석사논문

미연탄소분 분리를 위한 플라이애쉬의 공기분급 <1>

목 차

1. 서론

2. 이론적 배경

- 2.1 석탄회(Fly Ash)의 특성과 용도
- 2.2 석탄회 중 미연탄소의 분리방법
- 2.3 공기분급기에 의한 입도분리

3. 실험방법

- 3.1 실험개요와 분석방법
- 3.2 Static Cyclone 분리실험
- 3.3 Dynamic Cyclone 분리실험
- 3.4 상업용 공기분급기 성능시험

4. 결과 및 고찰

- 4.1 Static Cyclone 실험결과
- 4.2 Dynamic Cyclone 실험결과
- 4.3 상업용 공기분급기 성능시험결과
- 4.4 분급과 미연탄소분 분리에 관한 고찰

5. 결론

※ 참고문헌

1. 서론

본 연구는 석탄화력발전소 보일러에서 석탄연소시 발생 하는 대부분 구형의 미세한 플라이애쉬(fly ash)를 전기집진기로 포집하여 이를 매립하지 않고 미연탄소분을 분리함으로서 산업에 유용하게 이용하기 위한 자원이용기술에 대한 고찰이다.

석탄은 세계적으로 풍부한 매장량과 저렴한 가격, 공급의 안정성 등으로 환경관리에 까다로움과 불편함에도 불구하고 화력발전연료로서 계속 사용량이 증가되고 있으며, 우리 나라 전체 전력설비 구성비의 26.1%를 차지할 만큼 중요한 에너지자원이다. 1998년도 화력발전용 석탄은 경기불황으로 전력수요감소에도 불구하고 2,821만 톤을 사용하였고, 이에 따라 석탄회는 366만 톤이 발생되어 112만 톤을 재활용하였다. 일본이나 유럽 국가들의 경우, 발생된 석탄회는 50~60% 이상 재활용하고 있으나 우리나라에서는 작년에 30%를 상회하는 정도였지만, 최근에 기술개발과 더불어 급격하게 증가되고 있는 실정이다.

석탄을 유동층으로 연소하는 동해화력을 제외한 우리나라의 석탄화력은 미분탄으로 연소하므로 미분탄에서 발생하는 석탄회는 대부분(약 80%) 미세한 분말형태로

배연가스와 함께 비산 배출되어 전기집진기에서 포집된다. 이러한 비회를 플라이애쉬라고 하고, 나머지 20%는 보일러 하부로 낙하되어 괴상 또는 입자상의 底灰(bottom ash)로 배출된다. 특히 플라이애쉬는 콘크리트 혼화제와 시멘트 제조시 실리카이트나 알루미나 원료 인점토 대용으로 많이 사용되고, 또 석탄회의 대부분은 성토재, 지반재, 그라우팅제, 토양개량제 등 다양한 용도로도 이용된다.

일정한 품질을 갖춘 역청탄 플라이애쉬는 콘크리트 혼화제로서 그 유용성이 널리 알려져 있고 포틀랜드 시멘트에 혼합하여 사용되는 플라이애쉬 콘크리트는 장기강도 발현과 내구성 등에서 여러 가지 장점이 있다. 우리나라에서 1997년도에 레미콘 혼화제로서 사용된 플라이애쉬는 59만톤이었고 1998년의 극심한 건설경기 불황에도 재 활용량은 15만톤이 증가되어 74만톤을 사용하였다. 이는 콘크리트에 플라이애쉬를 혼화하면 일반 콘크리트에 비해 훨씬 경제적인 뿐만 아니라 역학적인 성질 또한 크게 향상되기 때문이다.

통상 플라이애쉬는 콘크리트 작업시 워커빌리티를 높이고 작업후에도 블라인딩 및 재료분리 현상이 감소된다. 또한 콘크리트가 굳는 과정에서 발생하는 수화열이 저감되며 굳은 후에도 수밀성 및 내구성을 증가시켜 해수뿐만 아니라 유해한 화학물질에 대한 저항성이 증가되는 장점이 있고 인장강도도 크게 증진되어 장기강도가 향상된다.

그러므로 콘크리트 업계에서는 pozzolonic activity가 크고 각종 특성이 우수한 품질의 플라이애쉬를 요구하는데, 이는 미연탄소분(LOI, loss on ignition) 함량과 알칼리성분이 적고 특히 입도가 미세하며 균일하여야 반응성이 좋아진다. 그러나 화력발전소에서 발생하는 플라이애쉬는 가동정지나 부하변동 그리고 저 NOx 연소 등 연소상황에 따라 미연탄소분의 함량이 불균일하고 때에 따라서는 다량의 미연탄소가 함유되기도 한다. 다행히도 플라이애쉬 중의 미연탄소분은 입자경이 큰 쪽에 상대적으로 많이 분포되어 있기 때문에 분급과정을 거쳐 입자경이 굵은 粗粉을 버리고 보다 미세한 細粉을 채취하면 플라이애쉬 중의

본 연구에서는 플라이애쉬를 두 개의 cyclone을 이용하여 건식분급할 때 입도와 미연탄소분의 거동을 실험실적으로 관찰하고, 우리나라에서 상용화되어 있는 자연와류와 강제와류의 두가지 형태의 건식분급기에서 현장시험을 통하여 입도분리과 미연탄소분의 저감효과를 비교하였다.

미연탄소분 함량도 저감할 수 있고 입도도 조절할 수 있다.

현재까지 보편적으로 알려진 플라이애쉬 중 미연탄소분을 저감하는 기술은 건식분급법(screening, air classification), 정전분리법(electrostatic separation), 부유선별법(floatation) 등이 있다. 이들 중에서 건식분급법은 분급효과는 다소 떨어지나 장치가 단순하고 대용량화가 가능하므로 이미 상용화되어 있으며 靜電分離法은 건식분급법보다 분리성능은 다소 우수하나 아직 완전하게 실용화하지 못하여 지속적으로 정전분리기술을 연구개발하고 있다. 또한 부유선별법은 많은 기술이 개발되어 분리효과도 아주 좋고 고순도, 고부가가치의 플라이애쉬를 얻을 수 있으나 탈수 건조설비가 필요하고 폐수처리 등 분리비용이 많이 들어 실제 응용하기는 곤란하다.

본 연구에서는 플라이애쉬를 두 개의 cyclone을 이용하여 건식분급할 때 입도와 미연탄소분의 거동을 실험실적으로 관찰하고, 우리나라에서 상용화되어 있는 자연와류와 강제와류의 두가지 형태의 건식분급기에서 현장시험을 통하여 입도분리과 미연탄소분의 저감효과를 비교하였다.

2. 이론적 배경

2.1 석탄회(Fly Ash)의 특성과 용도

2.1.1 플라이애쉬의 분류

플라이애쉬는 사용된 탄종에 따라 물리 화학적인 성상

이 다르고 특성 또한 다르다. ASTM에서는 포졸란 사양으로 플라이애쉬를 분류하는데 통상적으로 역청탄과 무연탄의 플라이애쉬는 Type F, 갈탄이나 아역청탄은 Type C, 자연 포졸란(화산재 등)은 Type N으로 다음 표 2.1과 같이 분류하는데 대개 CaO 함량이 10%이하는 F급이고 10%이상은 C급이다.¹⁾

표 2.1 포졸란의 화학적 조성(ASTM C - 618)

구분		TYPE F	TYPE C	TYPE N
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	min%	70	50	70
SO ₃	max%	5	5	4
Moisture	max%	3	5	3
LOI	max%	6	5	10
Alkali Component	max%	1.5	1.5	1.5

2.1.2 물리 화학적 성상

1) 입자의 모양

플라이애쉬는 단단한 다공성의 구형입자와 부정형 입자의 혼합물이며, 이중 가벼워 물에 뜨는 세노스피어(cenosphere)도 2%정도 발생한다. 플라이애쉬는 산화칼슘, 물과 함께 경화되는 포졸란 특성이 있는데 다른 포졸란보다 미세한 구형이기 때문에 콘크리트 혼합시 볼 베어링 작용으로 유동성이 증가되고 골재 사이의 공극을 치밀하게 충전시켜 콘크리트 양생에 좋은 영향을 미친다.

2) 입도

플라이애쉬의 입도는 포졸란 활성을 지배하는 중요한 인자이며 콘크리트의 작업성(workability)과 수밀성에도 큰 영향을 미친다. 입도는 325mesh(44μm) 통과분으로 측정하는 체분리법과 blaine 비표면적법이 있다. 평균입경은 대개 20~30μm이고 blaine 비표면적으로 약 3000cm²/g 이상으로서 시멘트와 비슷하다.²⁾

3) 비중

광물구성비, 미연탄소분, 다공질 입자의 비율, 표면의 두께 등 탄종, 입도, 연소상태에 따라 비중이 달라지나 역청탄의 경우에 대개 1.9~2.3으로 시멘트보다 훨씬 가벼

워 시멘트 비중의 약 2/3정도이다. 입자가 미세할수록 비중이 낮은 유리질 함량이 많고 화학성분에서도 알루미늄이나 알칼리성분의 양이 많으면 표면이 용융되어 표피가 두터워 진다.

4) 색상

대개 밝은 회색이 주종을 이루지만 옅은 황색에서 암갈색까지 다양한 색상을 나타낸다. 플라이애쉬의 색상은 산화철의 적색과 미연탄소의 흑색에 주로 의존된다고 하나 포졸란 특성에는 큰 영향이 없다.

5) 강열감량(LOI)

거의 미연탄소분인 강열감량이 많으면 보일러의 연소상태가 좋지 못하고 이러한 미연탄소분은 콘크리트 혼화과정에서 몰탈에 첨가된 공기연행제(air entraining agent)나 가소제(plasticizer)같은 고가의 첨가제를 흡수하여 콘크리트 강도에 영향을 미치므로 이들의 비용을 증가시키고 품질관리를 곤란하게 한다. 콘크리트에 이용되는 플라이애쉬 중에 강열감량은 ASTM에 6%이하, JIS나 KS에 5%이하로 규정하고 있으나 현장에서서는 콘크리트 품질유지에 무리가 없는 3%이하를 요구하고 있다.

6) 화학조성

플라이애쉬의 화학조성은 표 2.2와 같고 주성분인 가용성 SiO₂와 Al₂O₃는 콘크리트 수화시 서서히 생성된 유리된 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 상온에서 포졸란반응을 일으켜 불용성의 안정된 규산칼슘 수화물(3CaO · 2SiO₂ · 3H₂O) 및 알루미늄산염 수화물(3CaO · Al₂O₃ · 6H₂O)을 생성시켜 장기압축강도를 증진시킨다. 이때 SO₃는 반응성이 양호한 Ettringite(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O)를 생성시켜 시멘트 수화반응을 조절하지만 MgO는 수산화 마그네슘을 생성시켜 콘크리트의 팽창을 일으키므로 그 함량을 5%이하로 규정하고 있다. 또한 알칼리 성분은 콘크리트골재 중의 규산 성분과 반응하여 규산소다(물유리)를 생성하고 이것이 주위의 수분을 흡수하여 팽창됨으로서 콘크리트 균열의 원인이 되므로³⁾ 이러한 알칼리의 함량을 1.5%이하로 규정하고 있다.

표 2.2 국내 석탄회의 화학적 조성범위 (평균치) 4)

구분	국내 무연탄	수입 역청탄
SiO ₂	50.0-56.5(52.6)	46.7-69.3(59.9)
Al ₂ O ₃	30.7-34.8(33.4)	18.7-24.8(23.3)
Fe ₂ O ₃	4.3-5.9(4.6)	3.6-9.5(7.3)
CaO	0.5-1.2(0.7)	1.0-6.0(3.6)
MgO	0.6-1.0(0.7)	0.5-2.2(1.1)
Na ₂ O	0.4-0.8(0.6)	0.1-0.7(0.5)
K ₂ O	3.5-5.1(4.5)	0.4-1.3(0.8)
SO ₃	0.1-0.8(0.3)	0.8-3.2(1.7)
TiO ₂	1.2-1.4(1.3)	0.6-1.3(1.0)
etc	1.3-1.7(1.5)	0.5-1.5(1.1)

2.1.3 석탄회의 용도

1) 콘크리트 혼화제

콘크리트 수화반응시 플라이애쉬의 효과는 포졸란 반응, 미세구형, 물의 요구량이 적어진다는 것 등으로 요약될 수 있다. 포틀랜드 시멘트의 수화반응이 일어나는 동안 방출된 유리된 석회성분과 결합하여 시멘트성 화합물을 추가적으로 만든다.

이와 같은 반응은 플라이애쉬가 시멘트의 일부분과 대체할 수 있고 비용절약뿐만 아니라 다양한 기술적 이익이 있다. 예를 들면 수화열의 감소를 가져와 댐이나 원자력 발전소의 돔 등의 대형 콘크리트 구조물에서 균열 문제를 아주 쉽게 해결할 수 있다.

플라이애쉬는 포틀랜드 시멘트와 비교할 때 콘크리트 작업에서 동일한 워커빌리티를 유지하기 위하여 필요한 요구량을 줄여 주는데, 요구수량이 감소되면 대개 굳지 않는 콘크리트의 분리현상 즉 블리딩(bleeding) 발생을 억제하는데 도움이 되고 콘크리트의 균질성을 유지시키고 강도와 내구성도 증가된다. 특히 시멘트 성분중에서 황산염과 팽창반응을 일으키는 유리석회를 제거함으로써 구조물의 손상위험을 줄여 준다. 또한 미세한 구형은 콘크리트의 유동성을 증가시키고, 골재 사이의 공극을 치밀하게 충전시켜 부식을 막고 유해한 화학성분의 침투를 막는다.

2) 시멘트 원료

시멘트는 주원료인 석회석과 함께 점토, 규석, 석고, 산

화철 등의 부원료로 제조되므로 석탄회는 점토, 규석 및 산화철을 대신 사용할 수 있는 양호한 대체재이다. 그러나 국내 무연탄 석탄회에 많이 함유된 K₂O나 Na₂O는 클링커 소성시 로타리 킬른에서 내부 응착문제가 생긴다. 또한 시멘트 중에 알칼리성분이 높아지게 되면 비정질 실리카가 함유된 콘크리트 골재와 알칼리 골재반응을 일으켜 콘크리트 경화체에 균열을 일으키는 원인이 되므로 시멘트의 품질에 나쁜 영향을 미친다.

3) 그라우팅제

기초용 또는 구조용 목적으로 공간을 메우기 위하여 순수한 플라이애쉬 및 시멘트와 잘 혼합하여 그라우트로 사용할 수 있다. 플라이애쉬 그라우트의 주된 이점은 부드러운 구형이 그라우트의 흐름을 증가시키고 플랜트의 마모를 감소시키며 다른 그라우트 보다 가볍고 또한 유리석회와 포졸란 반응으로 황산염 저항성을 증가시킨다. 플라이애쉬 그라우트는 영국에서 널리 이용되고 있는데 사용 사례는 댐하부 커튼, 기초, 제방, 철로, 교각, 교대 및 붕괴를 막기 위하여 버려진 굴, 하수거 등의 공간을 메우는 목적으로 쓰여진다.

4) 성토재 등 토목분야

성토재로서 석탄회는 아주 중요한 두가지 특성이 있다. 첫째, 가볍기 때문에 다져진 석탄회는 부피밀도가 1,300~1,600kg/m³으로 종전의 성토재 밀도보다 훨씬 작아서, 충분한 수분을 함유한 석탄회가 적당한 두께층으로 다져지면 하중 지지력이 우수한 성토재가 된다. 특히 석탄회로 만들어진 도로제방은 무게가 가볍기 때문에 하중 지지력이 나쁜 지반에 유용하다.

두번째, 석탄회는 자체 경화작용이 있어 강도가 시간경과에 따라 증가한다는 점이 다른 재료와의 차이점이다. 적당히 다져진 석탄회 성토재는 내부에서 가라앉는 현상이 거의 없고, 자체 경화작용으로 다리교대 뒷면과 같은 구조물에 수평압력 감소를 가져오기 때문에 더욱 경제적으로 설계할 수 있는 이점이 있다.

또한 석탄회는 지반안정제, 아스팔트 충전재, 노반재, 노상재 등으로 쓰여지며, 이미 유럽각국의 대형 토건공사

에서 연간 수백만 톤씩 활용되고 있다.

5) 경량골재

고층빌딩의 콘크리트 구조, 프리캐스트 구조용 패널, 콘크리트 블록 등에는 경량건축재나 골재가 이용된다. 플라이애쉬를 이용하여 질 좋은 경량골재나 건축재를 만들 수 있고, 천연골재보다 무게가 2/3정도로 가볍고 단열성 또한 2배 가량 좋아진다.

6) 농수산분야

소성된 플라이애쉬는 농업용으로 토지배수용, 식물성장제 외에도 바다 및 지붕의 절연재, 차량과 비행기의 미끄럼 방지용 아레스트 베드(arrester bed) 등으로 이용되기도 한다.

플라이애쉬는 단독으로 또는 유기폐기물과 혼합하여 토양개량제, 규산질 비료, 퇴비의 수분조절제(bulking agent) 5) 등으로 이용할 수 있고, 수지나 모래와 함께 성형하여 인공어초로 활용하기도 한다.

2.2 석탄회 중 미연탄소의 분리방법

2.2.1 습식분리법

1) 비중선별법

액상에서 석탄회와 미연탄소분을 비중차이를 이용하는 방법으로 비중이 큰 석탄회와 침강속도가 빠른 성질을 이용하는 jig선별법이 있고 비중이 큰 미립자를 물에 섞어 미연탄소분과 석탄회의 중간 비중액을 만들고 이 비중액에 석탄회를 투입하여 미연탄소분은 부상시키고 석탄회는 침전시켜 분리하는 중액선별법이 있다. 이 방법들을 석탄정제에 사용할 때 분리율이 85%이상 되는 것으로 보고되어 있으나 대상물질의 입도가 0.5mm이하인 경우에 적용하면 입자의 비중보다는 상승류의 영향을 크게 받게되어 비중차에 의한 분리가 어렵기 때문에 플라이애쉬와 같이 평균 입경이 53 μ m이하인 경우에는 기술응용이 곤란하다.

2) 부유선별법

친유성을 갖는 미연탄소분과 친수성을 갖는 석탄회의 가용성(wetability) 차이를 이용하여 분리하는 방법이다. 부유선율을 높이기 위하여 불용성의 유분과 계면활성제를

포집제(collector)와 기포제(frother)로 이용하는데 이들은 미연탄소 입자의 친유성을 증가시키고 광액의 표면장력을 저하시켜 미립 기포의 생성을 원활하게 한다. 이때 생성된 미립의 기포는 친유성을 띤 미연탄소 입자에만 선택적으로 부착하여 미연탄소입자를 수중에 공기층으로 이동시키므로 석탄회는 수중에 분산된 상태로 남게되어 분리된다.

이러한 부유선별법은 석탄회의 선별처리법 중 가장 우수한 것으로 알려져 있으며 석탄회 및 석탄정제뿐만 아니라 금속 및 비금속 광물처리에 폭넓게 이용되고 있다. 한편 부유선별기술은 기포를 생성시키는 방법에 따라 mechanical flotation과 column flotation으로 구분된다.

6)

Impeller를 회전시켜 기포를 생성시키는 방법이 mechanical flotation이며, column내부 혹은 외부에서 기포발생기에 의해 기포를 생성시키는 방법이 column flotation이다. 근래에는 대부분이 mechanical flotation공정을 사용하였는데 미연탄소의 제거효율을 높이는데 한계가 있기 때문에, 1970년대 후반부터 탑형부선(column flotation)공정이 개발되었다. 탑형부선의 경우 기포의 크기를 미립화하여 부력을 낮춤으로써 석탄회의 동반상승을 방지하고, 비선택적으로 기포에 결합되어 미연탄소 입자 내에 혼입된 미세한 석탄회 입자를 세척수에 의해 하부로 제거시킬 수 있다. 따라서 미연탄소 제거율 향상을 위해서는 미립자인 석탄회의 경우 탑형부선공정에 의한 정제교화를 크게 높일 수 있다. 현재 탑형부선공정은 이미 상용화되어 흑연 정제분야 등에 적용한 예가 있다. 미국의 켄터키대학에서는 최근에 석탄회중 미연탄소 분리용 포집제를 개발하여 mechanical flotation으로 실험한 결과 90% 수율에서 미연탄소분 함량 2%의 수준으로 회수할 수 있었다고 보고한 바 있다. 그 밖에 호주에서 개발된 James Cell과 Virginia Polytech에서 개발 중인 14.6ton/hr규모의 micro flotation, Multi-gravity Separator(MGS)가 있다.

3) 기름응집법

기름응집법에 의한 석탄회 정제기술은 이미 1920년경

미국에서 가정용 난방 연료제조를 목적으로 개발되었다. 미세한 미연탄소 입자에 기름을 사용하여 고품으로 응집시키면 동시에 석탄회의 제거가 가능하기 때문에 탄광 폐수처리 등에 활용되며, 특히 석탄회의 탈회는 물론 탈황, 탈수에 탁월한 효과가 있다. 기름응집법은 순수한 미연탄소 입자와 불순물 입자가 기름에 대하여 갖고 있는 친화도(affinity)차이에 의해 분리하는 방법으로써 미연탄소 입자만이 분산된 기름에 의해 선택적으로 응집되어 덩어리를 형성하여 체(screen)로 거르면 응집된 미연탄소 덩어리와 물 중에 분산되어 있는 석탄회 입자가 분리되어 정제된 석탄회를 회수할 수 있다. 기름응집법을 석탄정제공정

에 활용할 경우 정제된 석탄의 활용목적에 따라 각기 다른 특징을 가지고 있으며, Otisca공정(미국), NRCC공정(캐나다), SPS공정(일본), Olifa공정(독일) 그리고 CFRI공정(인도) 등이 알려져 있다. 7) 기름응집법은 석탄의 회분뿐만 아니라 유황제거에도 탁월한 효과가 있으나, 사용되는 기름의 회수 및 재이용이 본 공정의 경제성을 좌우하는 요인이 되고 있다.

이상 표 2.3과 같이 습식분리법의 경우 분리효율이 거의 80% 이상으로 우수하고 대부분 실용화되었으며 고순도의 석탄회를 생산할 수 있는 장점이 있는 반면, 탈수건

조를 위한 부대장치 설비가 높고 폐수발생으로 인한 2차 오염이 유발될 수 있으며 회수된 석탄회의 활성이 저하되는 단점이 있다.

표 2.3 습식분리법을 이용한 석탄회 분리실험결과 6)

구 분	Method	Raw feed, Size(mm)	Clean Coal		Refuse	
			Yield(%)	Ash(%)	Yield(%)	Ash(%)
비중선별	Jig 선별	10~0.5	90.8	7.7	9.2	78
			89.6	14.1	10.4	79.8
	중액선별	6.0~0	85.2	10.5	14.8	74.9
			81.3	11.7	18.7	70
			95.2	8.4	4.8	72
부유선별	Microcell	-	80.1	7.62	19.9	67.3
	MGS	-	84.33	14.1	15.67	46.6
	Combined	-	77.7	5.58	22.3	80.7

'환경관리인의 배움마당'에서 주인을 찾습니다.

월간 <환경관리인>에서는 공부하는 환경인을 찾습니다. 어려운 현실에도 아랑곳하지 않고 현장을 지키는 환경파수꾼의 배움흔적을 찾아 '환경관리인의 배움마당'에 소개하고자 하니 환경업무에 종사하면서 석·박사 과정을 이수한 환경인은 학위논문(석·박사)을 보내 주십시오. 여러분의 학위논문을 소중하게 다루어드리는 '환경관리인의 배움마당'에 환경인 여러분의 많은 참여 바랍니다.

- ♣ 원고는 수시로 받습니다.
- ♣ 학위논문 발표기간은 상관하지 않습니다.
- ♣ 보내주신 원고는 돌려드리지 않습니다.