

석탄 화력발전소의 공기에열기 막힘 제거를 위한 CO₂ 드라이아이스 세정

CO₂ dry-ice cleaning for the removal of air preheater plugging in coal-fired power plant.

주재롬^a, 김경민^{b*}, 김도중^c, 김동원^b

^a경기대학교 SDM, ^{b*}경기대학교 신소재공학(E-mail:kemee5280@nate.com), ^c한모기술(주) 환경마케팅

초 록 : 석탄 화력발전소에는 연소가스의 질소산화물(NOx) 저감을 위한 SCR(selective catalytic reduction)설비가 운전되고 있으며, SCR은 환원제인 암모니아(NH₃)를 이용하여 연소가스 내에 질소산화물을 물과 질소로 분해하는 역할을 한다. 그러나, 연소가스 중의 일부 삼산화황(SO₃)과 미반응 암모니아가 결합하여 황산암모늄염(Ammonium bisulfate; NH₄HSO₄)을 생성하며, 이는 후단 APH(air preheater)의 열소자에 정착된 후 분진들과 함께 성장하여 막힘을 야기한다. 막힘이 발생된 APH는 연소가스의 흐름을 방해하기 때문에 차압을 증가시키며, 이는 발전효율의 감소뿐만 아니라 급전정지를 초래한다. 이를 해결하기 위하여 CO₂ 드라이아이스 세정 방법을 적용하였으며, pilot-scale plant에서 실험을 수행하였다. 또한, 드라이아이스 공정변수인 분사압력과 분사시간을 제어하여 pilot-scale plant의 APH 열소자 표면에 생성되어있는 오염물질들의 제거효율을 관찰한 결과 95 %의 높은 제거효율을 보였다.

1. 서론

현재 공기에열기의 세정방법은 Soot blower 방식으로 고압의 물 또는 스팀을 분사하는 습식 세정방법이 적용되고 있다. 그러나 습식세정 방식은 세정 대상의 구분 없이 적용이 용이한 반면, 다량의 폐수발생으로 인한 환경오염, 공기 출구 온도의 하강, 추가적 건조시간 필요, 세정 효율감소 및 코팅 층의 탈락 등의 여러 문제점들을 가진다[1-2]. 이에 본 연구에서는 친환경적인 기술로 각광받고 있는 CO₂ 드라이아이스 세정을 적용하였고, 공정변수를 조절하여 기존 세정방법의 문제점들을 해결하고자 하였다. 그러나, 모든 발전소들은 현재 발전효율의 향상을 위해 주기적으로 Soot blower를 병행하고 있어, APH 막힘이 발생되기까지는 장시간을 필요로 한다. 따라서, 본 연구에서는 pilot-scale plant 실험을 통해 APH 막힘을 지연하여 열소자 표면에 생성된 오염물질들을 규명하였으며, 변수에 따른 오염물질들의 제거효율을 관찰하였다.

2. 본론

본 연구에서는 석탄 화력발전소의 APH 막힘을 유발하는 오염물질들의 제거를 위한 CO₂ 드라이아이스 세정을 적용하기 위해 pilot-scale plant 실험을 수행하였다. 그림 1은 pilot-scale plant의 보일러를 포함한 전단의 개략도를 나타내었다. 연료로 사용된 갈탄은 석탄의 한 종류로써, 연소 시 발생된 연소가스에는 많은 양의 질소 산화물(NOx), 황산화물(SOx)이 포함되어있다. 연소가스에 포함된 일부 SO₃는 반응기 전단에서 주입된 암모니아(NH₃) 및 수증기와 결합하여 황산암모늄염(Ammonium bisulfate, ABS)와 황산암모늄(Ammonium sulfate, AS)를 생성시킨다. ABS는 매우 끈적한 산성물질로 반응기 후단에 위치한 APH의 열소자(300W×300L×820H (mm), 96.2 kg)의 표면에 정착된 후 AS 및 분진들과 함께 성장하여 막힘을 발생시킨다[3-4]. Pilot-scale plant의 연소가스 유량은 평균 100 Nm³/h이고 반응기 전·후단의 온도는 평균 200 °C로 유지하였다.

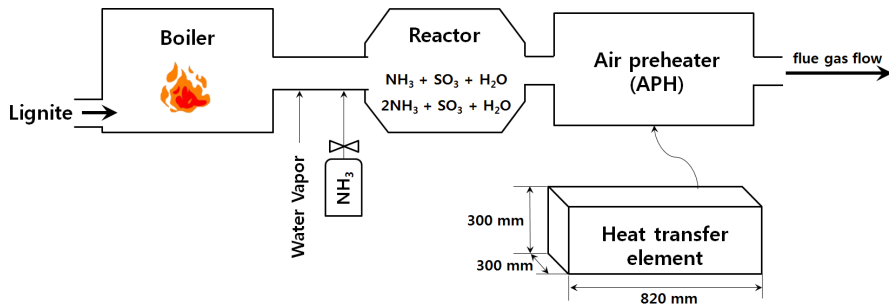


Fig. 1. Schematic diagram of the pilot-scale plant.

360 시간의 pilot-scale plant 운전 후 막힘이 발생된 열소자 전·후단의 차압은 4.7 mmH₂O이었으며, 보다 높은 세정효율을 얻기 위해 열소자 표면에 생성되어있는 오염물질들의 특성을 규명하였다. 그림 2는 오염물질들의 미세구조, 조성, 결정상을 FE-SEM, EDS, 및 XRD 분석하여 나타내었다. FE-SEM에 의해 관찰된 오염물질들은 여러 형상의 입자들이 결합해 있는 미세구조를 가진다. 이와 같은 복합-오염물질들의 주성분은 C(15.2 %), N(14.9 %), S(12.7 %), O(51.9), and S(12.49 %)이

며, 이외에 Al(0.5 %), Si(0.3 %) Fe(4.8 %)이 미량으로 존재하였다. 또한, XRD 분석결과 복합-오염물질들의 결정상은 NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, C, 및 Fe_2O_3 이었다. 따라서, FE-SEM, EDS, and XRD 분석을 통해 복합-오염물질들은 많은 양의 ABS와 AS, 적은양의 fly ash로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 오염물질의 대부분을 차지하는 ABS와 AS는 암모니아와 flue gases에 포함된 삼산화 황(SO_3)이 결합하여 생성된 물질이고, 그 중 ABS 앞서 언급한 바와 같이 점성이 매우 강한 산성물질들이다. 또한, fly ash는 보일러 내에서 연료의 연소시에 발생하고 대표적으로 cenosphere type의 입자로 구성되어 있다. 발전운전 조건과 포집 위치에 따른 조성차이는 존재하나 주성분은 O, C, Al, and Si로 동일하다. 결과적으로, ABS의 강한 점성에 기인하여 ABS, AS, and fly ash가 결합된 complex-contaminants로 인해 APH 막힘이 발생하였으며, 실제 발전소의 APH 막힘을 유사하게 재현된 것으로 사료된다.

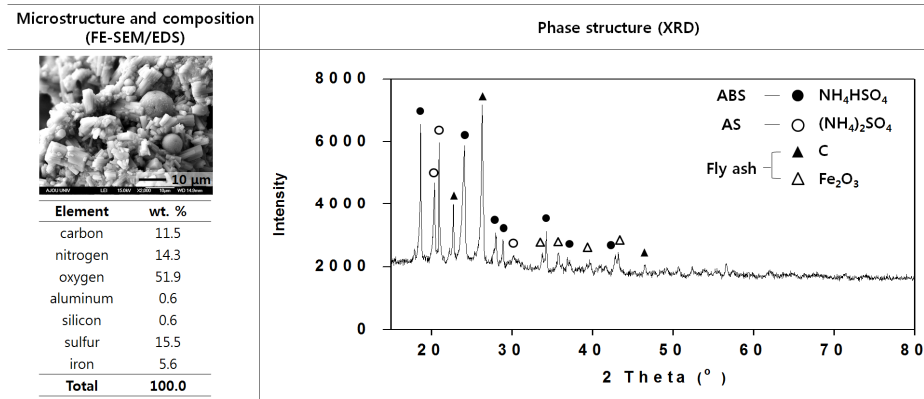


Fig. 2. Microstructure, composition, and phase structure of contaminants formed on substrates.

이와 같이 복합-오염물질들에 의해 오염된 열소자를 시편화 하여 dry-ice 세정의 가장 효과적인 변수인 분사 압력을 2, 4, 6 bar로 변화시켜 세정하였다. 이 때, 노즐과 기판간의 거리는 150 mm, 질량속도는 1.5 kg/min으로 고정하였으며, 세정 효율은 오염물질의 무게 변화량으로 측정하였다. 그 결과, 2 bar의 비교적 낮은 분사압력일 때는 100 %의 효율을 갖기까지 15초, 4 bar에서는 10초, 그리고 6 bar에서는 5초가 소요되었다.

이와 같은 결과를 바탕으로, 6 bar의 분사압력 하에서 5분 동안 실제 pilot-scale plant의 APH 열소자를 세정 하였으며, dry-ice 세정 전·후 열소자 전단의 실제 형상을 그림 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 세정 후 열소자는 많은 양의 복합-오염물질들이 제거되어 매끄러운 표면을 가지며, 세정 전후의 무게를 비교한 결과 총 2.1 kg의 오염물질들 중 2.0 kg이 제거되어 95 %의 높은 제거효율을 가졌다.

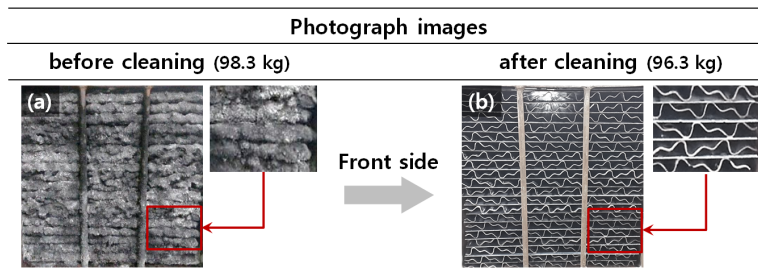


Fig. 3. Removal of complex-contaminants accumulated on the actual APH heat transfer element of pilot-scale plant.

3. 결론

현재 발전소 공기에 열기는 막힘현상의 제거를 위한 세정방법으로, 주로 습식/화학식 세정방법이 적용되고 있으나, 이러한 세정방법은 환경오염, 출구 온도의 하강, 추가적 건조시간 필요 및 수명감소 등의 문제점들을 가진다. 이에 본 연구에서는 친환경 CO_2 드라이아이스 세정방법을 적용하였으며, pilot-scale plant의 운전을 통해 실제 화력발전소와 유사한 APH 막힘을 재현하여 막힘의 원인인 오염물질들의 특성을 규명하였다. 또한, dry-ice의 가장 효과적인 매개변수인 분사압력 조절을 통해, 실제 pilot-scale plant의 APH 열소자를 세정한 결과, 6 bar의 분사압력 하에서 95%의 높은 제거효율을 가졌다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.
(No. 2012T100100461)

참고문헌

1. Mayer, P., Westwood, H. J., & Manolescu, A. V. (1980). Corrosion related problems in fossil fired boilers. *Journal of Materials for Energy Systems*, 2(1), 55-64.
2. Sandberg, J., Sand, U., & Fdhila, R. B. (2006). Long time investigation of the effect of fouling on the super-heaters in a circulating fluidized biomass boiler. *International journal of energy research*, 30(13), 1037-1053.
3. Wilburn, R. T., & Wright, T. L. (2004). SCR Ammonia Slip Distribution in Coal Plant Effluents and Dependence upon SO₂. *PowerPlant Chemistry*, 6, 295-314.
4. Menasha, J., Dunn-Rankin, D., Muzio, L., & Stallings, J. (2011). Ammonium bisulfate formation temperature in a bench-scale single-channel air preheater. *Fuel*, 90(7), 2445-2453.