

탈황처리 기술

이 성 영
(주) 현대중공업 산업기술연구소
환경 연구실/선임연구원

1. 머리말

지난 수년간에 걸친 급격한 산업의 발전, 생활수준의 향상 등에 의해 연료의 사용량이 증가함에 따라 여기에서 배출되는 오염물질의 증가에 의한 실질적인 환경오염 피해사태도 발생하고 있어 대기오염에 관한 관심이 고조되고 있다.

이에 따라 유럽 미국 일본 등의 선진공업국에서와 마찬가지로 국내에서도 적극적인 환경보전정책을 위해 환경 규제치가 강화되고 있으며 오염물질의 배출을 감소시키기 위한 효율적이고 경제적인 대기오염 방지장치 분야의 기술개발에 많은 관심이 고조되고 있는 실정이다.

환경오염물질 중 대기오염을 유발시켜 인체 및 동·식물에 치명적 피해를 입히는 아황산가스의 배출원은 한 나라의 에너지 정책과 밀접한 관계를 맺고 있다.

석유 의존적이던 에너지공급체계가 석유과동 이후 탈석유정책에 따라 각종 대체에너지 개발이 촉진되는 동시에 한동안 공해물질 다

량 배출연료로 등한시 되어온 석탄이 가격이나 매장량으로 보아 장래의 중요한 에너지원의 하나로 그 활용방안이 모색되고 있다.

국내의 경우 대기오염의 가장 큰 원인이 되고 있는 국내 화력발전소에 있어서 에너지수급 정책에 따라 유류나 원자력에 비해 비교적 안정된 공급원으로 알려진 석탄을 연료로는 발전소의 건설이 주로 계획되고 있는데, 이러한 추세는 표 1과 표 2에서 확인할 수 있다.

이와 같이 황을 다량으로 함유한 석탄의 수요가 점차 증가하고 있으며 공해물질 배출에 대한 규제가 미국, 일본, 서독 등의 선진국에서 강화되고 있듯이 국내에서도 향후 환경오염물질 배출허용기준이 대폭 강화될 것으로 예상된다.

이러한 국내외의 상황변화에 따라 화석연료, 특히 석탄을 사용하는 각종 산업설비에 대해서는 여기에서 발생하는 배가스 중의 황산화물(SO_x)를 제거하기 위한 설비가 반드시 설치되어야 한다.

본고에서는 황산화물의 생성메카니즘과

표 1. 국내 중장기 전력개발 계획안(1991-2006)

에너지원	건설 발전소수	전체시설 용량(MW)	점유율(%)
원자력	18	16,200	36.2
석탄	29	15,240	34.0
L N G	15	8,260	18.4
수력	17	3,628.4	8.1
석유	6	14,900	3.3
합계	85	55,228.4	100

표 2. 국내 에너지원별 발전설비 용량 및 구성비

연도	원자력	석탄	LNG	석유	수력	계
1988	6,666 (33.4)	3,700 (18.5)	2,550 (12.8)	4,792 (24.0)	2,236 (11.2)	19,994 (100.0)
1989	7,616 (36.3)	3,700 (17.7)	2,550 (12.1)	4,795 (22.8)	2,336 (11.0)	20,997 (100.0)
1990	7,616 (36.2)	3,700 (17.5)	2,550 (12.1)	4,795 (22.8)	2,409 (11.4)	21,070 (100.0)
1991	7,616 (36.0)	3,780 (17.5)	2,550 (12.1)	4,795 (22.8)	2,449 (11.8)	21,160 (100.0)
1992	7,616 (34.7)	3,780 (16.8)	3,350 (15.3)	4,795 (21.8)	2,499 (11.4)	21,960 (100.0)
1993	7,616 (32.5)	5,200 (22.1)	3,350 (14.3)	4,795 (20.5)	2,499 (10.6)	23,460 (100.0)
1994	7,616 (30.5)	8,179 (26.9)	3,350 (13.4)	4,795 (19.2)	2,499 (10.0)	24,969 (100.0)
1995	8,616 (32.4)	7,155 (26.9)	3,350 (12.6)	4,406 (16.5)	3,099 (11.6)	26,626 (100.0)
1996	9,616 (34.2)	8,105 (28.9)	3,100 (11.0)	4,186 (14.0)	3,099 (10.9)	28,106 (100.0)
1997	10,316 (35.2)	8,105 (29.4)	3,100 (10.6)	4,186 (14.3)	3,099 (10.5)	29,306 (100.0)
1998	11,316 (36.4)	8,420 (27.1)	3,900 (12.5)	3,861 (12.4)	3,599 (11.6)	31,096 (100.0)
1999	12,316 (36.1)	8,920 (27.4)	3,900 (12.0)	3,860 (11.8)	3,599 (11.0)	32,595 (100.0)
2000	12,316 (36.1)	10,720 (31.4)	3,650 (10.7)	3,845 (10.7)	3,599 (11.3)	34,130 (100.0)
2001	12,316 (34.5)	12,520 (35.0)	3,650 (10.2)	3,640 (10.2)	3,599 (10.1)	35,725 (100.0)

그 발생원, 국내의 배출규제현황, 그리고 황산화물 저감기술의 현황과 추세에 대해 기존 자료를 중심으로 간략하게 설명하고자 한다. 또한, 황산화물 제거에 있어서 가장 경제적이고 효율적인 공정으로 채택되어 적용되고 있는 습식 배가스 탈황법에 대해서도 간략하게 살펴 보기로 한다.

2. 황산화물의 발생원 및 생성 메카니즘

2.1 황산화물의 발생원

황산화물의 발생원은 크게 인위적인 발생원과 자연적인 발생원으로 나눌 수 있는데, 인위적인 발생원에 있어서 가장 큰 비중을

차지하는 것은 석탄을 비롯한 화석연료의 사용을 들 수 있다. 전체 황산화물의 발생원에 대한 분류 및 공정별 발생현황을 표 3 그리고 표 4에 각각 나타내었다.

표 3. 황산화물의 배출원 분류

인 위 적 배 출 (10 ⁴ ton/년)		자 연 적 배 출 (10 ⁴ ton/년)	
석 탄	102	해수중의 SO ₂	148
석 유	28		
비철금속제련	16	토양 중의 H ₂ S	140
기 타 산 업	6		
152		288	

표 4. 산업 공정에서의 황산화물 발생

공 정	연간 황산화물 배출량 (1,000,000 ton)			
	1970	1980	1990	2000
화력 발전소 (석탄, 석유 포함)	20.0	41.1	62.0	94.5
석탄 연소	4.8	4.0	3.1	1.6
석유 연소	3.4	3.9	4.3	5.1
금속 제련	4.0	5.3	7.1	9.6
석유 정제	2.4	4.0	6.5	10.5
기 타	2.0	2.6	3.4	4.5
합 계	36.6	60.9	86.4	125.8

2.2 황산화물의 발생메카니즘

(1) 석탄 중의 황(S) 성분

황(S) 성분은 지각의 0.048%를 차지하는 지구상에서 15번째로 풍부한 원소로서 대부분의 화석연료에 함유되어 있다. 석탄의 경우 탄종 및 채굴지역에 따라 다르지만 0.2~11

wt% 정도의 황(S) 성분을 함유하며 거의 대부분이 5% 이내이다. 또한 석탄 중의 황(S) 성분은 유기 황성분(Organic Sulfur)과 무기 황성분(Inorganic Sulfur)으로 분류할 수 있는데, 여기에서 무기 황성분은 미량의 황산염(Sulfate), 원소상태의 황 그리고 대부분의

황화철 형태의 황(Pyritic Sulfur)으로 이루어져 있다. 전체의 황에 대한 유기황의 비율은 황함량에 반비례하는 반면 황화철 형태의 황은 비례한다. 그리고 일반적으로 석탄의 입자 크기가 작을수록 황산염의 함량비가 증가한다.

가. 황화철 형태의 황(Pyritic Sulfur:FeS₂)

석탄의 황 성분 중 30~70%를 차지하며 비수용성으로 연소시 SO_x 배출, Fe₂O₃로 고온부식을 유발하는데, 유기질(Marcceral)과 무기질(Mineral)에 고루 분포하므로 물리적인 처리로 해결이 곤란하다. 그러나 입자크기가 10 μ m 이상인 경우에는 분쇄(Crushing) 등의 미립화 과정에서 황화철 형태의 황이 제거됨을 알 수 있었는데 그 제거양은 석탄을 미세하게 분쇄할수록 뚜렷하게 증가하는 것으로 알려져 있다.

나. 유기 황성분(Organic Sulfur)

전체 황 성분의 30~70%를 차지하며 유기질 성분에만 결합되어 있는데, 유기 황성분의 40~70%가 이종환형(異種環形) 고리(Heterocyclic Ring) 구조로 반응성이 극히 작아 일반적인 화학처리로 제거가 곤란하며 물리적 처리로도 제거가 불가능하다. 유기황 성분은 전체 황 성분이 감소할수록 전체 황에 대한 비율은 증가한다.

(2) 황산화물(SO_x)의 특성

황산화물의 종류는 황이 특정한 조건에서 산화되어 산소와 결합하는 형태에 따라 SO, SO₂, SO₃, S₂O₃, S₂O, S₂O₇, H₂SO₃, H₂SO₄, CuSO₄, CaSO₄, MgSO₄ 등의 여러가지 형태로 발생하지만 배가스 중의 대부분은 SO₂, SO₃이며 이들을 일반적으로 황산화물(SO_x)이라고 한다. 인위적으로 배출되는 황산화물의

70% 이상이 화석연료의 연소시 발생한다.

또한 황산화물의 대부분인 97~98%는 SO₂로 구성되어 있는데 대기중 수분과 결합하여 황산(H₂SO₄) 또는 아황산(H₂SO₃)을 형성하여 금속 등의 부식을 야기시킨다. SO₃도 물과 친화력이 있어 대기중 수분과 결합하여 황산 또는 아황산을 형성하므로 같은 문제를 발생시킨다.

황산화물이 생물체 및 토양에 미치는 영향으로는 다음과 같은 점을 들 수 있다.

◆ 폐의 순환 장애 → 질식

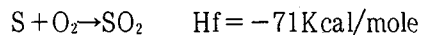
◆ 만성적인 기침 → 점액분비장애

◆ 만성적 폐질환 → 심장장애

◆ 대기중 수분과 결합하여 산성비 → 토양, 식물, 동물에 피해

(3) 황산화물 생성 메카니즘

황산화물은 연료 중에 포함된 여러 종류의 황성분이 연소과정 중에 산화되면서 다양한 형태의 화합물을 형성하지만 대부분은 불안정하여 결국 SO₂ 및 SO₃ 형태로 생성, 배출된다.



3. 황산화물의 국내외 배출규제 동향

70년대 초부터 미국, 일본을 비롯한 선진공업국에서는 대기오염방지를 위하여 과거처럼 법령을 개정하는 등의 소극적인 자세에서 탈피하여 배출규제 강화, 오염방지시설의 개발 및 설치 등의 적극적인 대책을 모색하여 왔다. 배출허용기준은 개개의 오염물질 배출원에 적용되는 규제 기준으로서 오염물질 배출의 최대허용치라 할 수 있다.

표 5. 외국의 SO₂ 배출 허용 기준

국 가	배출시설 및 배출허용치
미 국	1. 석탄연소시설 (1) 63,000,000 kcal/hr 이상 : 653 ppm 이하 (2) 63,000,000 kcal/hr 이하 : 415 ppm 이하 2. 잔사연소설비 - 63,000,000 kcal/hr 이상 : 451 ppm 이하 3. 석유정제시설 : 80 ppm 이하 4. 1차 비철금속 용해로 : 650 ppm 이하 5. 황산제조시설 : 2.0 kg/ton - acid
독 일	1. SO ₂ 제조시설 : 10.5 ppm 이하 2. 천연가스 연소설비 : 17.5 ppm 이하
스 웨 덴	1. 신설 황산제조설비 : 5 kg/ton-acid 2. 기존 황산제조설비 : 20 kg/ton-acid 3. 신설 아황산펄프공장 : 10 kg/ton-pulp 4. 기존 아황산펄프공장 : 20 kg/ton-pulp 5. 300MW 이상 오일 발전소 : 20 kg/ton-fuel
영 국	1. 황산 농축 설비 : 961 ppm 이하 2. 기존 황산제조 설비 : 연소된 황의 2% 이하 3. 신설 황산 제조설비 : 연소된 황의 0.5% 이하 4. 황산제조설비(연실법 제외) : 2,563 ppm 이하
기 타	[SO ₂ 로서] 1. 캐나다 - COG 연소 : 1.3 kg/ton-cokes 2. 덴마크 - 신설 황산제조 설비 : 5 kg/ton-acid - 기존 황산제조 설비 : 20 kg/ton-acid 3. 이탈리아 - 난방시설 : 0.2 % 이하 [SO ₃ 로서] 1. 호주 - 신설공장 : 23 ppm 이하 2. 싱가포르 - 황산제조 설비 : 46 ppm 이하

표 6. 국내 SO₂ 배출 허용기준 현황 및 예상규제 전망

배출시설	적용기간 및 배출 허용기준		
	1994. 12. 31까지	1995. 1. 1 ~ 1998. 12. 31	1999. 1. 1 이후
<u>가. 일반보일러</u>			
(1) 액체연료사용시설			
(가) 저유황 사용지역	850(4) ppm이하	540(4) ppm이하	540(4) ppm이하
(나) 기타지역	1,950(4) ppm이하	1,950(4) ppm이하	540(4) ppm이하
(2) 고체연료 사용시설 (액체연료혼합시설포함)			
(가) 고체연료사용규제지역	500(6) ppm이하	250(6) ppm이하	250(6) ppm이하
(나) 기타지역			
1) 국내에서 생산되는 무연탄 을 사용하는 시설	1,200(6) ppm이하	700(6) ppm이하	500(6) ppm이하
2) 기타 고체연료사용 시설	700(6) ppm이하	850(6) ppm이하	250(6) ppm이하
<u>나. 발전시설</u>			
(1) 액체연료 사용시설 (고체연료 혼합시설 포함)			
(가) 설비용량 500Mw미만	1,200(4) ppm이하	1,200(4) ppm이하	270(4) ppm이하
(나) 설비용량 500Mw이상	1,200(4) ppm이하	540(4) ppm이하	270(4) ppm이하
(2) 고체연료 사용시설 (액체연료 혼합시설 포함)			
(가) 국내에서 생산되는 무연탄 을 사용하는 시설			
1) 부산광역시, 강원도 지역	1,650(4) ppm이하	1,650(4) ppm이하	270(6) ppm이하
2) 기타지역	1,200(6) ppm이하	1,200(6) ppm이하	270(6) ppm이하
(나) 국내에서 생산되는 석유 코크스 사용시설	700(6) ppm이하	700(6) ppm이하	270(6) ppm이하
(다) 기타 고체연료 사용시설	700(6) ppm이하	500(6) ppm이하	270(6) ppm이하
<u>다. 금속의 용융, 제련, 열처리설비 중 배소로, 용광로, 용선로</u>	650 ppm이하	650 ppm이하	650 ppm이하

배출시설	적용기간 및 배출 허용기준		
	1994. 12. 31까지	1995. 1. 1 ~ 1998. 12. 31	1999. 1. 1 이후
라. 황산제조설비			
(1) 황연소 황산제조설비	500(8) ppm이하	300(8) ppm이하	300(8) ppm이하
(2) 기타 황산제조설비	500(8) ppm이하	200(8) ppm이하	200(8) ppm이하
마. 화학비료제조설비 중 혼합, 반응,정제 및 농축설비	350(4) ppm이하	350(4) ppm이하	350(4) ppm이하
바. 석유정제시설 중 가열시설, 탈황시설, 폐가스소각시설	800(4) ppm이하	500(4) ppm이하	300(4) ppm이하
사. 코크스 제조시설	300(7) ppm이하	150(7) ppm이하	150(7) ppm이하
아. 소각시설 또는 소각보일러	300(12) ppm이하	300(12) ppm이하	300(12) ppm이하
자. 기타시설	800 ppm이하	500 ppm이하	500 ppm이하

출의 최대허용치라 할 수 있다.

이는 환경정책의 목표인 환경기준을 달성하기 위하여 적용할 수 있는 오염물질의 직접 규제수단 중 가장 핵심적인 것으로 이와 같은 배출허용기준의 설정은 각 국가의 제반 여건 즉, 인구밀도, 에너지정책, 산업정책 등을 고려하여 신중히 결정되어 국민이 쾌적한 환경에서 생활할 권리를 보장하는 동시에 산업활동을 위축시키지 않는 합리적인 선에서 이루어져야 한다.

외국과 국내에 있어서의 SO₂ 배출허용기준은 표 5, 표 6에 나타난 바와 같다.

4. 황산화물 저감기술의 현황 및 추세

이미 언급된 바와 같이 황산화물 배출의 주요인이 되는 화석연료의 경우, 연료 중에 함유된 황성분이 연소과정에서 형성하는 황화합물은 다양하지만 대부분(97~98%)은 SO₂이고, 나머지는 SO₃(1~2%)이다.

이러한 황산화물을 처리하는 방법으로는 연소전 처리, 연소과정에서의 처리, 연소후 처리(배연탈황) 등을 들 수 있는데 이들을 간략하게 설명하면 다음과 같다.

4.1 연소전 탈황법 (전처리 탈황법)

화석연료를 사용하는 공정에 대한 전처리 탈황법으로, 유류(油類)에 대해서는 주로 중유탈황(수침 반응)법이 사용되고 있으며 석탄의 전처리 탈황법으로는 선탄법(選炭法 : Coal Cleaning)이 주로 적용되고 있다.

석탄은 유기질(Marcceral)과 무기질(Mineral)로 구성되어 있으며 유기질은 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 질소(N), 황(S)으로, 무기질은 주로 회(灰:ash)로 구성되어 있는데, 특히 회성분은 부식, 침식, 슬래깅(Slagging), 용착(Fouling)등을 유발한다. 따라서 이러한 불순물을 제거하기 위하여 선탄법이 적용되었는데 초기에 있어 선탄법의 목적은 무기질 성분과 수분을 제거하고 수송, 취급, 활용이

편리한 크기로 분쇄하는 것이었다. 그러나 70년대 두차례의 석유파동 이후 석탄이 주요 에너지원으로 부각되면서 석탄연소시 발생하는 질소산화물(NO_x) 및 황산화물이 대기 오염물질로 문제시되자 전처리 과정에서 질소(N), 황(S)을 제거하려는 노력이 기울여지면서 선탄법이 탈황법으로 발전하게 되었다. 선탄법에 의한 황성분을 제거방법으로는 물리적 선탄법(P.C.C:Physical Coal Cleaning)과 화학적 선탄법(C.C.C:Chemical Coal Cleaning)을 들 수 있는데 전자는 석탄의 물리적 성질을 이용해서 무기질 성분을 분리 제거하는 것이고 후자는 화학적 결합구조를 이용해서 유기질 성분중의 황까지 제거하는 방법이다.

(1) 물리적 선탄법(P.C.C)

물리적 선탄법은 석탄 전처리(Coal Preparation)라고도 하며 석탄의 물리적 특성(비중, 표면특성)을 이용하여 무기질 성분을 제거하는 공정으로 종래에는 그 목적이 연소설비의 축소, 신뢰성 있는 운전, 수송, 저장비 절감 및 회성분 및 수분제거, 열량조절에 의한 석탄품질의 균일화를 이루고자 하는 것이었으나, 이 과정에서 유기질 성분과 물리적으로 특성이 다른 황화철 형태의 황(Pyritic Sulfur)이 제거되는 것이다.

(2) 화학적 선탄법(C.C.C)

석탄의 황성분 중 30~70%를 차지하는 유기 황성분(Organic Sulfur)은 유기질에 포함되어 있어 물리적인 방법으로 제거가 불가능하다. 화학적 선탄법은 화학반응제를 이용하여 황화철 형태의 황의 거의 전량과 일부의 유기황을 원소황 또는 그 밖의 황 화합물로 변화시켜 제거하는 방법이다.

4.2 연소 중 탈황법 연소로 내에서 탈황법)

이 방법을 연소로 내에 적용할 경우, 유동층(Fluidized Bed Combustion) 보일러와 같은 유동층 방식에 적합하며 연소로내 온도가 840 ~ 860℃ 정도에서 높은 제거효율을 얻을 수 있다.

연소로내에 투입하는 흡수제(Sorbent)는 알칼리성분을 갖는 원소 화합물이지만 비용이나 구입이 용이한 측면에서 석회석(CaCO_3) 또는 석회(CaO)를 주로 사용한다. 이때 입자 크기는 일반적으로 석회석의 경우 325 Mesh 이하가 좋으며 입자가 너무 미세하면 동반배출(Entrainment)이 발생하여 배가스와 함께 방출되는 경우가 있다.

이 시스템에 있어서의 제거원리를 살펴보면, 연소로 내에 석회석이나 석회 등의 흡수제가 투입되어 열분해된 다음 황화합물을 형성하므로써 황산화물을 포집하게 된다. 최종적으로 발생한 반응생성물은 집진기에서 포집되는 탈황법으로서 연소로 자체가 탈황장치이기 때문에 부대설비에 대한 초기투자비가 적다는 잇점이 있다. 하지만 실제 실험결과, 과잉의 석회석을 투입하는 경우 연소로 내부에 마모, 응착 등을 유발하며 또한 후처리 설비의 용량을 증가시켜야 하는 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 통상 운전조건에 있어서 Ca/S의 비를 2 정도로 한정하며 탈황율은 약 40~60% 이다.

4.3 후처리 탈황법(FGD 공정)

물리적 선탄법(P.C.C)에 의해서는 무기질 형태로 존재하는 무기황(Inorganic Sulfur)만이 제거가 가능하며 유기질 형태로 존재하는 황화철 형태의 황(Pyritic Sulfur)의 일부와

전체 황성분의 30~70%를 차지하는 유기황(Organic Sulfur) 성분은 제거하지 못하므로 궁극적인 탈황법으로 적용되기는 어렵다.

또한 물리적 선탄법 공정의 대부분이 습식법이므로 처리된 석탄의 건조 등에 소요되는 추가비용이 많고 처리과정에 사용된 액체에 의한 토양 및 수질오염의 우려도 있으므로 국내에서는 고려대상에서 제외하고 있다.

유기황은 그 종류 및 결합상태가 다양하고 유기황 중 상당량이 결합이 단단하여 화학적으로 처리가 어려운 이종환형(異種環形) 고리(Heterocyclic Ring) 구조의 화합물로 되어 있기 때문에 이들의 분해를 위해서는 적절한 반응제의 선택 이외에도 높은 압력, 높은 온도, 긴 체류시간 등이 요구된다. 여기서 보다 강력한 반응제는 수급에 어려움이 있으며 따라서 고가일 우려가 있고, 또한 궁극적으로는 다양한 황화합물에 대응하기 위한 반응제는 거의 존재하지 않는다는 문제점을 갖고 있다. 또한 물리적 선탄법(P.C.C)과 화학적 선탄법(C.C.C)을 비교해 볼 때 황화철 형태의 황(Pyritic Sulfur)의 제거율이 현저히 높고 유기황도 어느 정도 제거가 가능하지만 황성분의 종류에 따른 제약을 완전히 극복하지 못하고 있으며 기술적으로도 해결할 문제가 많이 남아 있으므로 아직은 실용화에 대한 기대를 갖기 어려운 탈황법이다.

연소로 내에 흡수제를 분사하여 탈황을 할 경우 부대설비에 대한 시설투자가 적다는 잇점이 있으나 연소가 유동층이어야 한다는 점과 연소로내에서의 화학반응에 대해 여러 가지 운전조건들이 제약조건 또는 방해요건으로 작용하기 때문에 흡수제를 어느 한계이상 투입하여도 황산화물 제거율은 이에 비례하

지 않을 뿐만 아니라 여러가지 문제점을 유발하게 된다.

또한 여기서 얻을 수 있는 탈황율 40~60%는 다양한 탄종을 사용하는 설비 또는 화력발전소와 같이 대용량설비, 그리고 환경규제치가 현행 선진국 수준으로 강화되는 경우 배출 규제치를 만족시킬 수 없는 문제점을 안고 있다.

따라서 우리나라도 산업구조가 선진국형태로 변모해 감에 따라 환경규제기준 역시 비슷한 수치로 강화되어 갈 것이 확실하다.

따라서 선탄법(Coal Cleaning)이나 연소로 내 탈황설비를 적용하더라도 규제치를 만족시킬 수 없으므로 앞으로 설치할 황산화물 배출 시설물은 초기의 시설투자면에서 고가이기는 하지만 설계 및 운전조건에 따라 모든 규제치를 만족할 수 있는 FGD 시스템을 설치하게 될 것으로 예상된다.

5. 배가스 탈황법

(FGD : Flue Gas Desulfurization)

배가스 탈황법이란 연소 후에 생성된 황산화물을 흡수, 산화, 환원, 흡착 등의 공정으로 제거하고 깨끗한 가스를 연돌(Stack)로 배출하는 것을 말하며 현재까지 개발된 황산화물 저감 방안 중에 가장 우수한 방법은 50여종이 있다.

5.1 FGD 시스템의 발달 역사

1926년 영국 런던 석탄연소발전소(Battersea Power Station)에 처음으로 125 MW급이 설치되었는데, 이 공정은 Thames 강물에 20%의 석회석을 혼합한 염기성 슬러리

(Alkali Slurry)를 사용하여 SO_2 를 흡수한 후 침전조(Settler)와 산화조를 통과시켜 Thames강에 방류하는 공정으로, 최종 방류수의 pH가 너무 낮아 결국 가동이 중단되었다.

1935년과 1937년에 Swansea발전소 및 Fulham발전소에 FGD 시스템이 설치되었으나 분진 과부하로 인해 스크러버 내부에서의 용착(Fouling)과 스케일을 유발하여 운전 및 유지비가 매우 높아졌을 뿐만 아니라 2차 대전 중 공중정찰에 쉽게 노출된다는 문제점 등으로 폐쇄되었다.

1950년대에 2차 대전으로 중단되었던 연구가 재개되면서 TVA에 의해 소형실험이 실시되었다.

1960년대에는 미국, 일본, 서독이 중심이 되어 많은 연구개발이 이루어졌다.

1964년에 Russia에서 철광제련공장에 FGD 시스템을 적용하였으며, 1965년에 Universal Oil Products사에 의해 2000 ACFM 규모의 파일롯 플랜트(Pilot Plant)로 석회석을 흡수제로 이용하는 스크러버를 설치하였다.

1966년 C.E사에 의해 Detroit Edison 발전소에 연소로내조 석회석을 직접 분사하는 공정이 설치되었으며, 비슷한 시기에 일본은 황산공장에 처음으로 석회를 이용한 스크러버를 설치 운전하기 시작했다.

1968년에 C.E사의 운전결과를 토대로 Union Electric Co.에 140MW급, Kansas Power and Light Co.에 125 MW급의 FGD 시스템이 각각 설치되었다.

또한 이 공정은 71년 Kansas City Power and Light Co.에 의해 100MW 급과 149MW 급 규모로 설치되었으나 석회석의 분사로 인해 보일러 배관의 막힘(Plugging)이 발생하

였으며 또한 낮은 SO_2 흡수율 그리고 집진기의 성능저하로 습식 석회석/석회 스크러버(Wet Lime/Limestone Scrubbing) 시스템으로 전환되었다.

1970년대부터 미국, 일본, 서독이 중심이 되어 본격적으로 FGD 시스템의 실 플랜트를 설치하기 시작하여 오늘날 그들은 최적설계 및 Computer에 의한 자동제어로 운전비 절감 및 효율향상 등 이 분야에 상당한 기술적 노하우를 축적하고 있는 상태이다.

5.2 FGD 시스템의 분류

배가스탈황법은 반응제의 반응형태에 따라 건식법과 습식법으로 분류하고 반응 후 생성물의 처리방법에 따라 재생법과 비재생법으로 분류될 수 있는데 그림 1과 같다.

습식(Wet Type)법은 물이나 알칼리성 용액 또는 슬러리(Slurry)를 사용하여 기상의 SO_2 를 흡수한 후 알칼리 성분과 반응시켜 생성된 슬러지(Sludge)를 탈수처리하고 최종적으로 발생하는 고형성분을 폐기하거나 재생공정을 거쳐서 시장성 있는 부산물을 생산하는 방법이다.

건식법(Dry type)은 배가스를 분말이나 펠릿(Pellet) 형태의 촉매층으로 통과시키거나 고온의 배가스 유로에 건조한 분말형태의 반응제 또는 슬러리 형태의 반응제를 분사하여 SO_2 를 제거하는 방법이다.

재생법(Recovery System)은 폐기물로부터 황이나 황산 등 시장성 있는 상품을 생산하는 시스템을 말하며 비재생법(Throwaway System)은 폐기물을 별도의 처리없이 매립시

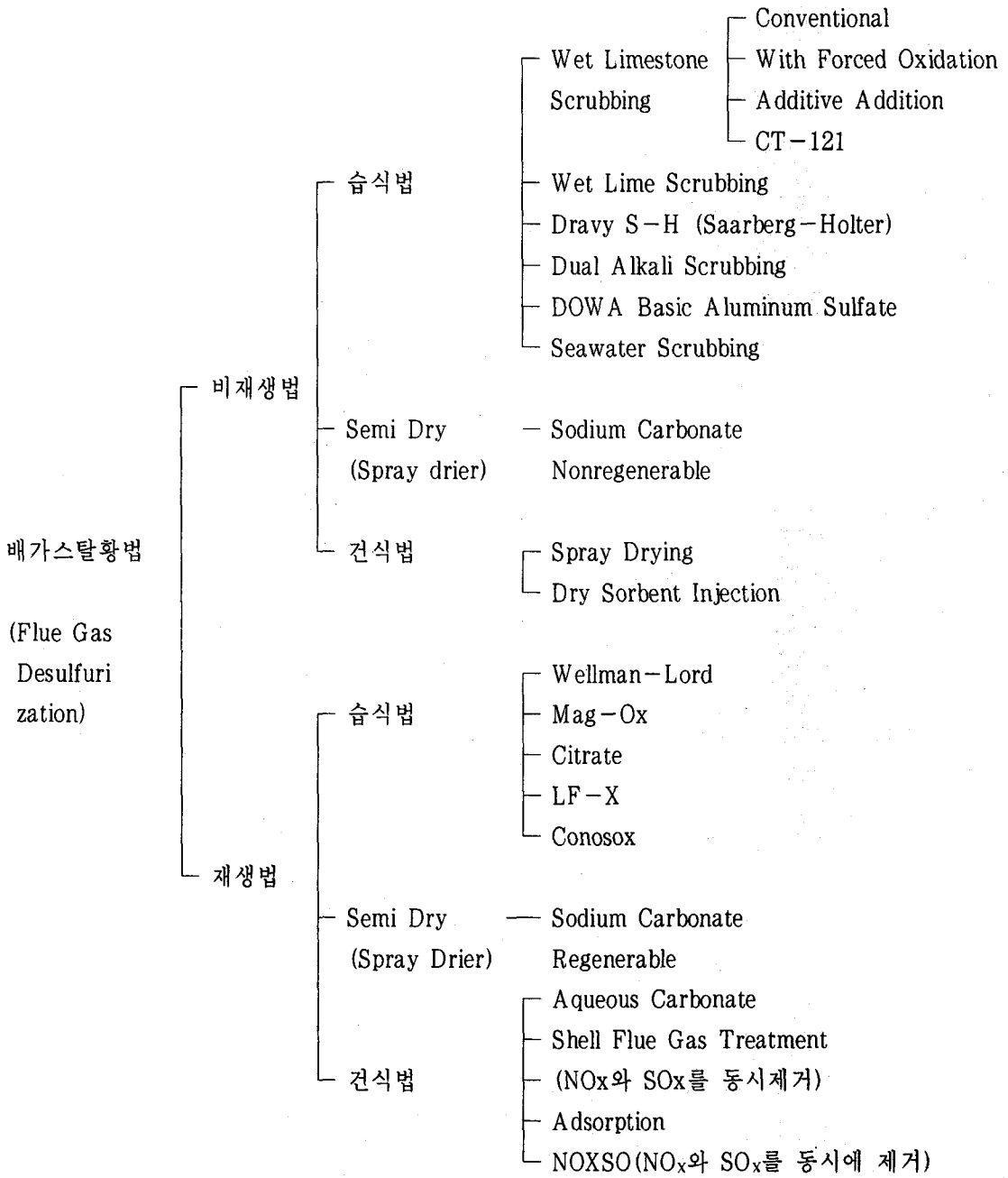


그림 1 배가스 탈황공정의 분류

표 7. 습식과 건식의 비교

	장 점	단 점
습 식	<ul style="list-style-type: none"> - 반응속도가 빨라 SO₂ 제거 효율이 높다. - 장치가 비교적 집적화(compact)되어 있다. - 배가스원의 부하변동에 의한 영향이 적다. - 경제성이 우수하다. - 석탄 보일러에 적용성이 뛰어나다. - 공정의 신뢰도가 높다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 처리된 배가스를 재가열해야 한다. - 일부 공정에서 다량의 폐수를 방출한다. - 용수 소모량이 많다. - 동력소모가 많다.
건 식	<ul style="list-style-type: none"> - 용수 소모량이 거의 없다. - 최종 배가스의 재가열이 불필요하다. - 증기(steam)의 소모가 거의 없다. - 일부 공정에서 질소산화물(NOx) 저감효과도 기대할 수 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> - SO₂ 제거효율이 낮다. - 고가의 흡수제를 사용한다. - 대용량 발전소에 대한 적용성이 떨어진다. - 부하변동에 따른 적응력이 떨어진다.

표 8. 비재생법과 재생법의 비교

	장 점	단 점
비재생법	<ul style="list-style-type: none"> - 전체 공정이 간단하고 초기 시설투자비가 적다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 폐기물 저장 및 매립에 추가 부지가 필요하다. - 반응제를 추가로 투입해야 한다.
재 생 법	<ul style="list-style-type: none"> - 폐기물로부터 반응물을 재생함으로써 상품가치가 높은 황이나 황산을 회수할 수 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 공정이 복잡하다. - 초기 시설투자비가 많이 소요된다. - 많은 에너지가 소비된다.

키는 시스템을 의미하며 특히 석고(gypsum) 생성하는 공정이 여기에 포함된다.

각 공정별 장단점을 비교해 보면 표 7, 표 8와 같다.

5.3 해외 FGD 시스템의 현황 및 추세

현재까지 세계적으로 개발된 배가스탈황시스템은 수십 종류에 이르고 있으나 이들은 각 시스템마다 장단점을 지니고 있어 그 중 장점이 우세한 시스템들만 활발히 이용되고 있으며 이에 대한 기술개발이 진행되고 있다. 장점이 우세한 시스템이란 기술적 완성

표 9. 미국에서 이용되고 있는 탈황방식들의 발전출력기준 이용도 (%)

방 식		부산물	1985년말 기준	199년말 예정	비 고	
부산물 폐기식	습 식	생석회법		23.4	14.0	
		석회석법		45.2	43.9	
		생석회/석탄회법		8.1	4.6	
		석회석/석탄회법		2.8	1.6	
		2중 혼합식		3.6	2.3	
		탄산나트륨 수용액법		2.8	3.3	
	소 계			85.9	67.9	
	건 식	생석회 분무법		7.2	6.0	
		탄산나트륨 분무법		0.8	0.5	
		기타 건식 분무법		-	2.4	
		기타 건식법		-	0.5	
	소 계			8.0	9.4	
폐기식 합계			93.9	79.1		
부산물 판매식	습 식	습식석회-석고법	석 고	1.2	0.8	
		마그네시아법	황 산	1.3	0.8	
		WELLMAN-LORD법	황 산	3.6	2.0	
	소 계			6.1	3.6	
미 정			-	17.4		
합 계			100.0	100.0		

도, 경제성 및 신뢰도 측면에서 앞서가는 시스템을 말하므로 선진국의 현황을 살펴보는 것이 배연탈황장치의 수요증가가 증가하고 있는 국내에 있어 FGD 시스템의 개발방향에 있어 도움이 될 것이다.

(1) 미국

현재 미국에서는 황산화물 배출규제 법규는 배연탈황설비 설치의 의무화를 규정하고 있는데 78년 9월 이후에 신설되는 화력발전소는 FGD 시스템을 의무적으로 갖추어야 하며 기존의 발전소에도 FGD 시스템을 설치하

면 면세 혜택을 부여하고 있다.

특히 세계적으로 석탄사용량이 증대되는 가운데 미국에서도 에너지 공급에 있어서 석탄의존도가 계속 증가 추세이며 따라서 배연탈황설비의 설치도 증가하고 있다.

여기서 중요한 사실은 전체설비의 92% 정도가 습식공정이며 그중 석회석/석회 (Lime/Limestone)를 이용하는 공정이 92% 정도로 습식 석회석/석회를 이용하는 공정이 전체설비용량의 85%나 차지한다.(표 9 참조)

그리고 현재까지 FGD 시스템을 공급한

표 10. 미국의 주요 Engineering사의 FGD 실적

Engineering사	Process		FGD 설치 실적		비 고
			설비수	설비용량 (MW)	
G.E. Environmental Services	Wet	Limestone	35	19,072	- 총 설비수 : 63 - 총 설비용량 : 29,858 MW
		Lime	14	6,996	
		Lime/alkaline flyash	3	615	
		Dual alkali	1	575	
		Lime/limestone	1	10	
		Soda ash	2	1,330	
	Dry	Lime spray drying	4	790	
		MgO	3	470	
Combustion Engineering	Wet	Limestone	24	12,140	- 총 설비수 : 34 - 총 설비용량 : 16,820 MW
		Lime/alkaline flyash	4	2,600	
		Lime	4	1,360	
		Lime/limestone	2	720	
Babcock & Wilcox	Wet	Limestone	9	2,807	- 총 설비수 : 15 - 총 설비용량 : 7,294 MW
		Lime	6	3,470	
	Dry	Lime spray drying	2	1,017	
Research - Cottrell	Wet	Limestone	16	7,198	- 총 설비수 : 17 - 총 설비용량 : 7,258MW
	Dry	Lime spray drying	1	60	
Peabody	Wet	Limestone	8	3,695	
		Lime/alkaline flyash	1	554	
Thyssen/CEA	Wet	Lime/alkaline flyash	5	2,560	
		Sodium carbonate	4	625	
		Lime	1	500	
		Dual alkali	1	299	

Engineering사	Process		FGD 설치 실적		비 고
			설비수	설비용량(MW)	
Air Correction Div. UOP	Wet	Limestone	4	1,634	
		Sodium carbonate	2	880	
		Lime	2	810	
		Lime/limestone	1	60	
Joy MFG/NIRO Atomizer	Dry	Lime spray drying	7	2,730	
M. W. Kellog	Wet	Limestone	4	2,180	
		Lime	1	395	

표 11. 일본의 배연탈황 처리방식별 시설현황

처리 방식		설치기수	처리능력 (10 ³ Nm ³ /hr) (%)	기당 평균 용량 (Nm ³ /hr)	평균 효율 (%)
습식	알칼리 흡수법	983	104,191 (91.88)	105,990	89.4
	산화습식 흡수법	6	407 (0.36)	67,830	94.9
	기 타	157	7,095 (6.26)	45,190	83.5
	소 계	1,146	111,693 (98.50)	97,463	88.6
건식	건식 흡수법	4	416 (0.37)	104,000	58.0
	흡착법	5	767 (0.67)	153,400	86.8
	접촉 산화법	3	258 (0.23)	86,000	98.1
	기 타	12	260 (1.50)	21,000	92.8
	소 계	24	1,701 (1.50)	70,875	86.4
합 계		1,170	113,394 (100.0)	96,918	88.6

Engineering사를 살펴보면 G.E, Combustion Engineering, B&W, Research Cottrell, Peabody등으로 이들이 전체설비의 72%정도를 설치하였다. (표 10 참조)

(2) 일본

일본의 경우 60년대의 경제성장 과정에서 환경오염이 극심할 정도로 진행됨에 따라 70

년대부터 본격적으로 탈황설비를 비롯한 대기오염 방지설비를 갖추게 되었으며 그 결과 현재 SO₂ 배출 규제치도 세계적으로 가장 엄격하며 배연탈황에 대한 기술 또한 가장 앞서가는 국가 중의 하나이다.

우리나라와 자연적, 사회적 조건이 유사한 일본이 선택하고 있는 배연탈황설비의 공정

표 12. 일본의 주요 Engineering사의 FGD 실적

Engineering 사	Process		FGD 설치실적		End Product	비 고
			설비수	설비용량 (MW)		
Mitsubishi Heavy Industry (MHI)	Wet	Limestone	27	8,960	Gypsum	Coal 14, oil 1 3 oil-fired plant
		Lime	8	2,574		
Ishikawajima-harima Heavy Industry (IHI)	Wet	Limestone	14	3,970	Gypsum	coal 9, oil 5 oil-fired plant " " 재생식 " " "
		Ammonia	6	390		
		Lime	3	300		
		Caustic Soda (NaOH)	9	270		
		Magnesium Hydroxide	4	200		
		Waste alkali	9	80		
		Sea water	1	80		
		Sodium carbonate	1	60		
Babcock-Hitachi KK (BHK)	Wet	Limestone	21	4,444	Gypsum	coal 7, oil 13
	Dry	Dry active carbon	1	600	황 산	oil-fired plant
Chiyoda	Wet	CT-121 (limestone)	10	2,060	Gypsum	
		CT-121 (lime)	14	1,470		
		Sulfuric acid	2	850		
Kawasaki Heavy Industries (KHI)	Wet	Dual alkali (sodium sulfite)	6	1,900	Gypsum	재생식 소규모 사업용
		Modified lime/limestone	5	1,128		
		Magnesium hydroxide	7	340		
		Dual alkali (Na ₂ SO ₃ /Na ₂ SO ₃)	4	55		
		Limestone/Na ₂ SO ₃	2	28		

별 분포는 전체 설비용량의 98% 이상이 습식공정이며 특히 부산물인 석고(Gypsum)를 생산하고 있는 공정이 92%에 달하고 있다. 또한 전체설비 중 석회석/석회 계열의 공정이 82%를 차지하며 최근에는 그 비중이 더욱 커지고 있다. 주요 engineering사를 살펴보면, MHI, IHI, BHK, Chiyoda, KHI 등이 있다. (표 11, 표 12 참조)

(3) 서독

서독내 배연탈황설비의 공정은 미국, 일본과 마찬가지로 석회석/석회 계열의 공정이 주류를 이루고 있으며 전체 설비용량의 95% 정도를 차지하고 있다. 또한 그중 70% 정도는 석고를 부산물로 생산하는 공정이므로 그 경향은 미국보다 일본 쪽에 가깝다 하겠다.

주요 Engineering사는 Thyssen Engineering, DBA-KHI, SHU, BISCHOFF 등이 있다.

이상의 주요 3국의 FGD 현황에 대하여 살펴 본 결과 가장 주도적인 공정은 석회석/석회 계열의 습식공정으로 전체설비용량의 80~90% 정도를 점유하고 있으므로 기술적 완성도 및 신뢰도 면에서 가장 뛰어난 공정임을 알 수 있다.

가용 토지면적이 세계적으로 가장 빈약한 나라중의 하나인 우리나라에서 FGD 시스템을 설치해야한다면 그 공정을 선택함에 있어서 상당한 제한을 받게 될 것이며, 결국은 일본과 유사한 방향의 선택이 이루어지리라 본다. 즉, 폐기물이 많지 않아야 하며 가능하면 시장성있는 부산물로 회수할 수 있는 공정 중에서 기술성, 경제성 및 신뢰도가 뒷받침 될 수 있는 공정이어야 한다는 것이다.

5.4 국내 FGD 시스템의 현황 및 추세

현재 SO₂에 대한 국내의 기존 발전소의 규제치는 700 ppm (국내 무연탄 발전소 1200 ppm)인데 일반적으로 과잉공기(Excess air)가 20~25%에서 운전되며 이 조건에서 황(S)성분이 1%의 석탄을 연소시키면 SO₂의 배출농도가 810 ppm정도되므로 1%의 황을 함유한 석탄을 연소시킨다 해도 현재의 SO₂ 배출 기준을 만족시킬 수 없다.

또한 2000년대에는 SO₂의 배출기준이 대폭 강화되어 200~250 ppm이 될 것으로 예상되므로 이러한 경우 황성분이 0.5% 이하의 저유황탄을 사용한다해도 환경 규제치를 만족시키기 어렵게 된다.

물론 이때 탈황율은 낮으나 투자비가 현저히 적은 물리적 선탄법(P.C.C) 등을 사용할 수 있으나 앞에서 언급했듯이 저유황탄은 물리적 선탄법을 적용하기 어렵고 또한 저유황탄의 안정적인 수급이 불투명하므로 결국은 만족스런 탈황대책이 될 수 없다.

연소로 내에 흡수제(Sorbent)를 투입하여 탈황을 하는 방법은 시설투자적 측면에서 잇점이 있으나 그 적용대상이 FBC라는 점과 석탄 역시 황함유량이 적은 것이어야 한다는 제약이 따르고 또한 Ca/S가 2 이상일 때는 탈황율이 증가하는 것보다 시스템 운전상의 여러가지 문제점을 유발시키고 후처리 집진설비의 용량을 증가시킨다.

따라서 위에서 언급한 두가지 방법과 FGD 시스템의 설치 여부는 현행 규제치 만족정도, 설비의 수명, 예상 규제강화에 대처 방법, 탈황설비에 소요되는 투자비 및 운전비, 연료의 수급 등 종합적인 검토 하에 선정하는 것이 타당하다. 따라서 SO_x 규제수준이 선진국화 되어감에 따라 규제치 만족을 위한

보다 적극적인 대책인 FGD 시스템의 채택이 불가피하다.

많은 FGD 공정 중에 국내실정에 적합한 FGD 공정의 선택을 위해서 가장 중요한 인자는 기술적 신뢰성이라 할 수 있는데 습식 석회/석회석 공정(Wet Lime/Limestone Scrubbing Process)이 기술적 신뢰성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

FGD 시스템의 투자비에 있어서 대체로 건식법이 습식법보다 비재생법이 재생법보다 저렴하나 건식법은 흡수제로 석회석(Limestone) 대신 석회(Lime)를 사용하여 운전비가 비싸고 주로 저유황 연료를 사용하는 발전소에 이용되는 공정이며 미국, 일본, 서독 등에서는 슬러지처리규정이 엄격하기 때문에 석고와 같은 부산물을 얻는 비재생공정인 습식 석회석 공정이 대부분의 석탄화력 발전소에 사용되고 있다.

그리고 반응제의 안정적 확보문제로 석회석은 세계적으로 풍부하게 매장되어 있고 국내에도 영남일부를 제외하고는 고르게 분포하며 발전소에서 멀지 않은 곳에서 석회석을 공급받을 수 있는 장점이 있다.

폐기물 생성은 건식보다 습식이, 재생법보다 비재생법이 훨씬 많은데 우리나라와 같이 국토가 좁은 나라에서는 중요한 문제라고 할 수 있다. 그러나 비재생법에서도 슬러지를 처리하여 순도 높은 석고를 생산하여 폐기물 생성량도 줄이고 국내에서 생산되지 않는 천연석고 대신 시멘트 첨가제 및 Wallboard 재료로 사용할 수 있다.

운전특성으로는 부하변동 및 탄중에 대한 적응력을 들 수 있으며 이것으로 역시 습식 비재생법이 뛰어나다. 따라서 미국, 일본, 서

독 등의 화력발전소에 있어서 FGD 시스템의 설치실적 및 추세, 석회석의 공급, 부산물인 석고의 수급관계등을 고려할 때 습식 석회석 - 석고 공정이 화력발전소에 가장 적합한 공정이라 할 수 있다.

6. 습식 탈황법

현행 국내 황산화물 규제기준으로 보면 국내에 적합한 공정은 건식 또는 반건식(Dry Type or Semi-Dry Type)이 될 수도 있으나 장치의 수명에 따른 예상환경 기준치의 강화, 처리가스가 대용량일 경우 및 황산화물 농도가 지나치게 높을 경우는 건식으로는 적합하지 못하며 또한 일부화학 공장에서 황산화물을 회수하여 시장성 있는 황(Sulfur) 및 황산(H_2SO_4)을 생산하기 위한 재생공정이 경제성이 있겠으나 화력발전소의 경우 재생공정의 시설투자에 대한 경제성 및 반응제의 비용 등 종합적인 측면에서 주로 비재생법을 사용하며 이때 발생하는 슬러지의 양을 최소화하기 위해 석고 공정을 도입하였다. 따라서 화력발전소나 황산화물 농도가 높은 공정에는 습식 공정이 적합하므로 본 장에서는 설치실적이나 기술적 신뢰성이 우수한 몇가지 공정들을 소개하기로 하겠다.

6.1 습식 비재생 탈황법

(1) 일반 습식 석회석 공정(Conventional Wet Limestone Scrubbing Process)

이 공정의 물질전달 및 주요반응단계를 살펴보면 SO_2 의 흡수, 슬러리와 반응, 고품분리, 슬러지 처리단계로 나눌 수 있으며 흐름도는 그림 2과 같다.

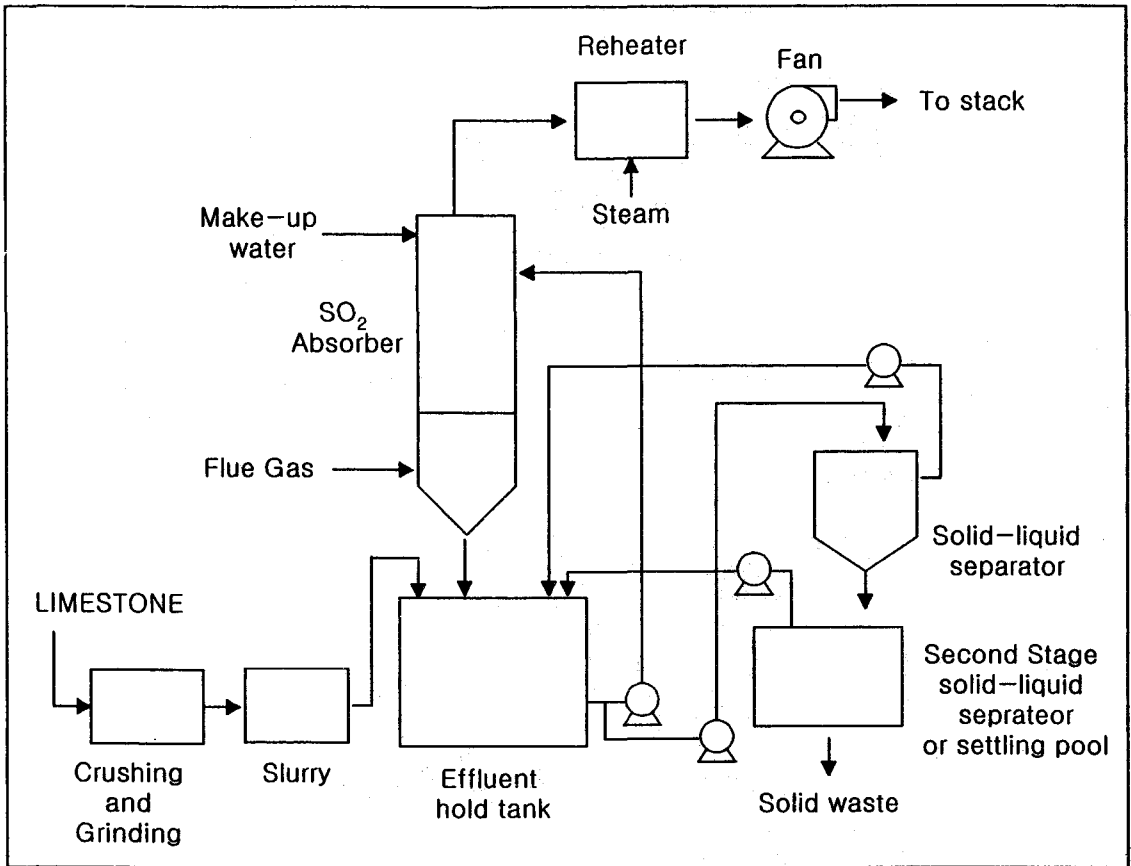
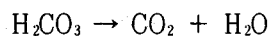
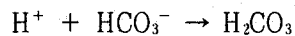
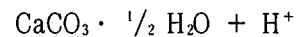
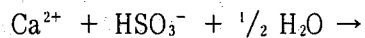
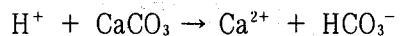
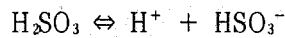
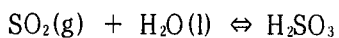


그림 2 일반 습식석회석 공정 (Conventional Wet Limestone Process) 흐름도

흐름도에서 전처리 스크리버 (prescrubber) 를 설치할 수 있는데 전처리 스크리버가 없는 경우 단일 루프 (Single Loop) 라고 하며, 있는 경우를 이중 루프 (Double/Dual Loop) 라고 한다. (그림 3 참조)

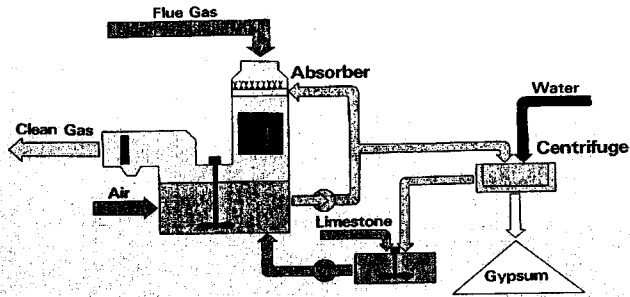
이러한 경우 전처리 스크리버의 기능은 HCl, SO₃ 등을 제거하여 주며, 온도를 저하시켜 SO₂의 흡수에 유리하게 한다.

이 공정의 반응식은 다음과 같다.

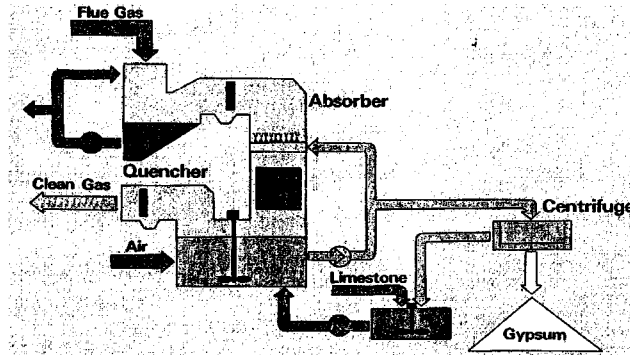


여기에 사용되는 석회석은 325 mesh이며 소성기 (Slaker) 에서 25~60%의 슬러리 상태로 제조된 후 반응탱크에 공급된다.

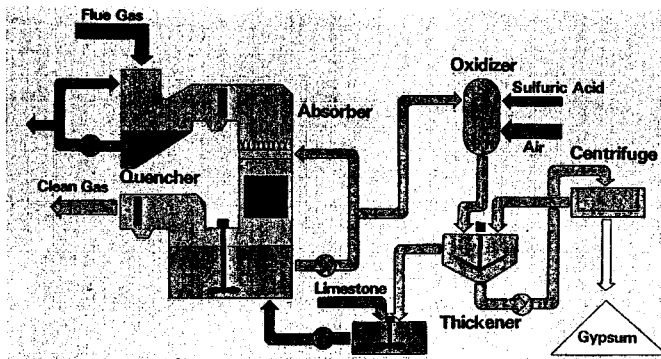
스크리버에서 슬러리의 체류시간은 5~15



(a) 단일 루프 내부산화식 석회석 공정
(Single loop in-situ oxidation limestone FGD process)



(b) 이중 루프 내부산화식 석회석 공정
(Dual loop in-situ oxidation limestone FGD process)



(c) 이중 루프 외부산화식 석회석 공정
(Dual loop ex-situ oxidation limestone FGD process)

그림 3 습식 석회석 공정의 종류

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> - 공정이 간단하며 운전이 용이하다. - 흡수제의 매장량이 풍부하고 가격이 저렴하다. - 모든 종류의 석탄에 대해서 요구되는 SO₂의 제거율을 달성할 수 있다. - 대용량 발전소에도 적용이 가능하고 운전 실적이 가장 많다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 스케일(Scaling), 부식(Corrosion), 침식(Erosion) 등이 발생할 우려가 있다. - 폐기물 생성량이 많아 매립부지가 많이 필요하다. - 처리된 가스의 재가열이 필요하다. - 석고 부산물의 질이 낮다.

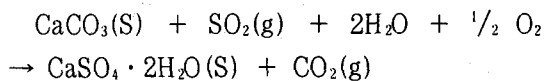
분 정도이며 반응탱크에서 고흡분 10~15% 정도의 슬러리를 분리하여 재순환한다. 고흡분 분리장치로는 원심분리기, 진공여과기, 필터 프레스(Filter Press) 등이 있다.

(2) 강제 산화식 석회석 공정(Wet Limestone Scrubbing With Forced Oxidation)

일반 석회석 공정(Conventional Wet Limestone Scrubbing Process)에서 칼슘 황산염(Calcium Sulfate)의 생성이 스케일 발생의 원인이 되기 때문에 이를 제거하려 했지만 최종부산물로 얻는 것이 유익하다고 판단되어 칼슘 아황산염(Calcium Sulfite)을 강제 산화시켜 칼슘 황산염(Calcium Sulfate)으로

바꾸는 것이 이 공정의 특징이다.

1970년 일본에서 Wallboard Gypsum을 만들어 내는 강제 산화(Forced Oxidation) 공정의 상업적 가치를 인정하였으며 그림 3에서와 같이 산화공기(Forced Air)를 공급하는 장소가 스크러머 내부일 경우 내부 산화방식(Insitu), 외부일 경우 외부 산화방식(Exsitu)으로도 구분되며 강제로 공급된 공기는 CaSO₃ · 1/2 H₂O 보다 CaSO₄ · 2H₂O의 발생이 우세하도록 하는 것으로 반응식은 다음과 같다.



장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> - 부산물 석고는 시멘트 첨가제 및 Wallboard 재료로 사용가능 - 석고는 결정이 크고 조밀하여 침전속도가 크다. 따라서 매립에 필요한 공간이 적다. - 운전비 유지비가 Conventional Wet Limestone Scrubbing 공정보다 12% 정도 저렴하다. 	<ul style="list-style-type: none"> - Conventional Wet Limestone 공정보다 초기 설치비가 약간 높다. - 석회석(CaSO₃)의 제거로 인해 물질전달이 저하된다.

(3) 첨가제 방식 석회석 공정(Wet Limestone Scrubbing With Additives Addition)

첨가제의 역할은 pH 조절에서 완충(Buffering) 효과를 유발하여 흡수효율을 증대한다.

A. 마그네슘 첨가 공정(Wet Limestone Scrubbing With Magnesium Compound Addition)

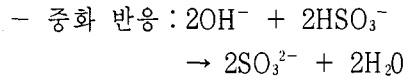
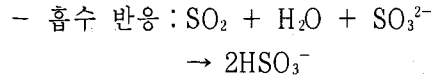
가. 특징

이 공정은 Conventional Limestone Scrubbing 공정에 마그네슘 화합물을 첨가한 공정으로 KHI가 1973년에 낮은 SO₂ 제거효율과 흡수탑 내에서의 스케일 발생의 문제점을 해결하기 위하여 개발하였으며, 흐름도는 그림 4과 같다.

이 공정에서 석회석 흡수제에 마그네슘 화합물의 첨가효과는 pH 변화를 억제시킴으로써 흡수효율을 증가시키고 염기성을 띄는 흡수제인 석회석의 미세한 표면이 반응생성물인 CaSO₃로 도포되었을 때 더 이상 흡수반응이 일어나지 않는 미반응현상이 없다는 것

이다. 이 공정은 흡수, 산화 - 석고분리, 알칼리성 물질제조등 세가지로 구분되며 다음과 같다.

① 흡수 반응



흡수제에서 황산염(sulfate) 이온의 농도가 증가하면 흡수력은 증가하고 중아황산(bisulfite) 이온농도가 증가하면 중화반응율도 증가한다. 마그네슘화합물을 석회석 흡수제에 첨가하면 MgSO₄가 생성되어 흡수탑 내에서 SO₃와 HSO₃ 이온농도가 증가하여 결과적으로 제거효율이 현저히 증가한다.

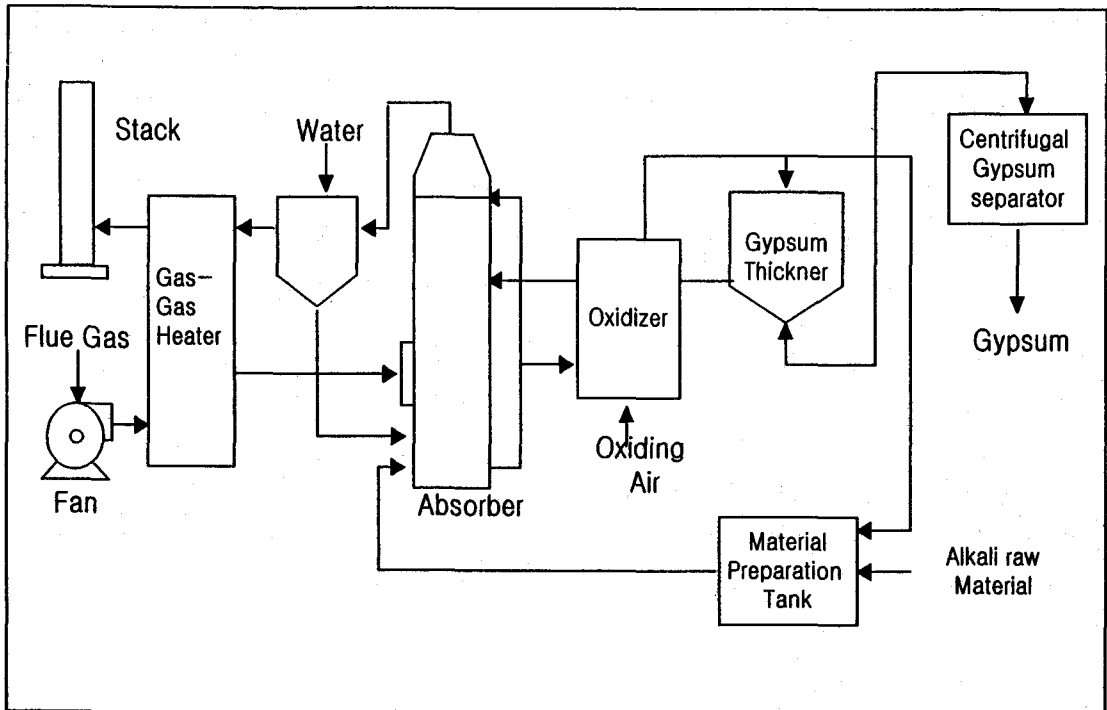


그림 4 마그네슘 첨가 공정(Wet Limestone Scrubbing with Magnesium compound addition) 흐름도

흡수제로 석회보다 반응이 활발하지 않은 석회석을 사용할 경우 용해성이 큰 마그네슘을 첨가하면 이온농도가 증가하여 결과적으로 흡수탑 내에 SO_3 와 HSO_3^- 이온 농도가 석회를 사용할 때와 마찬가지로 현저히 증가하여 흡수능력을 향상한다.

② 산화 - 석고 분리

슬러리가 흡수탑에서 산화탑으로 들어가면 공기중의 산소와 반응하여 Sulfite($\text{CaSO}_3 \cdot \text{MgSO}_3$)가 Sulfate($\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$)로 산화된다. 또한 미반응 석회석은 황산에 의해 중화되어 석고를 생성하며, MgSO_4 를 포함하고 있는 슬러리의 일부는 염기성 물질제조 부분으로 공급되고 나머지는 침전조에 의해 농축 후 석고 분리기에 의해 탈수된다.

③ Alkali성 물질제조

Lime이 산화-석고 분리공정으로부터 공급되는 MgSO_4 를 포함하고 있는 슬러리에 첨가된다. 첨가된 Lime의 일부는 재생반응에 의해 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 변화시키고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 석고를 포함하고 있는 슬러리는 흡수탑으로 재순환되고 MgSO_4 가 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 재생된 후 흡수제로 사용된다. 흡수제로 석회석을 사용하는 경우 산화-석고분리 공정에서 슬러리에 포함된 마그네슘 화합물은 Magnesium 재생반응이 석회석의 낮은 반응성 때문에 거의 일어나지 않아 순환해서 사용할 수 없다. 따라서 석회석 공정의 경우 마그네슘이 계속적으로 공급되어야 하며 마그네슘의 회수 필요성이 있을 경우 폐수에서 마그

네슘화합물을 직접 처리하여야 한다.

나. 장점

낮은 L/G ratio로 운전되는 흡수탑에 있어서 pH가 낮은 경우에도 제거효율이 높다. 일반적으로 할로젠 화합물을 포함하고 있는 석탄연소 배가스가 흡수제에 의해 흡수될 때 SO_2 제거효율은 감소하나 흡수제에 마그네슘을 첨가하면 SO_2 의 흡수력이 할로젠(halogen) 화합물에 의한 영향을 받지 않으므로 전처리 스크러버(Pre-scrubber)가 불필요하다. 그러므로 폐수의 양 및 동력비가 감소한다.

마그네슘화합물들의 높은 용해성으로 인해 흡수제 용액의 pH가 낮게 유지 될 수 있어 흡수탑 내에서의 스케일(Scaling) 문제를 없애준다. SO_2 배출량과 염기성 흡수제의 변화가 심해도 흡수제내의 마그네슘으로 인한 pH의 변화영향이 거의 없어 부하가 심한 조건에서도 안전한 운전조건이 유지될 수 있다.

B. 애디픽 산 첨가공정(Wet Limestone Scrubbing With Adipic Acid Addition)

습식 석회석 공정 이염기산(Dibasic Acid)인 애디픽산(Adipic Acid)을 첨가하면 완충(Buffering) 용액을 형성하여 SO_2 제거효율을 높여주고, 설비 내에서의 스케일이나 막힘(Plugging) 문제를 감소시킬 뿐만 아니라 석회석의 이용율을 증가시켜 액적 제거기(Mist Eliminator)의 응착(Fouling)을 줄여준다(그림 5 참조).

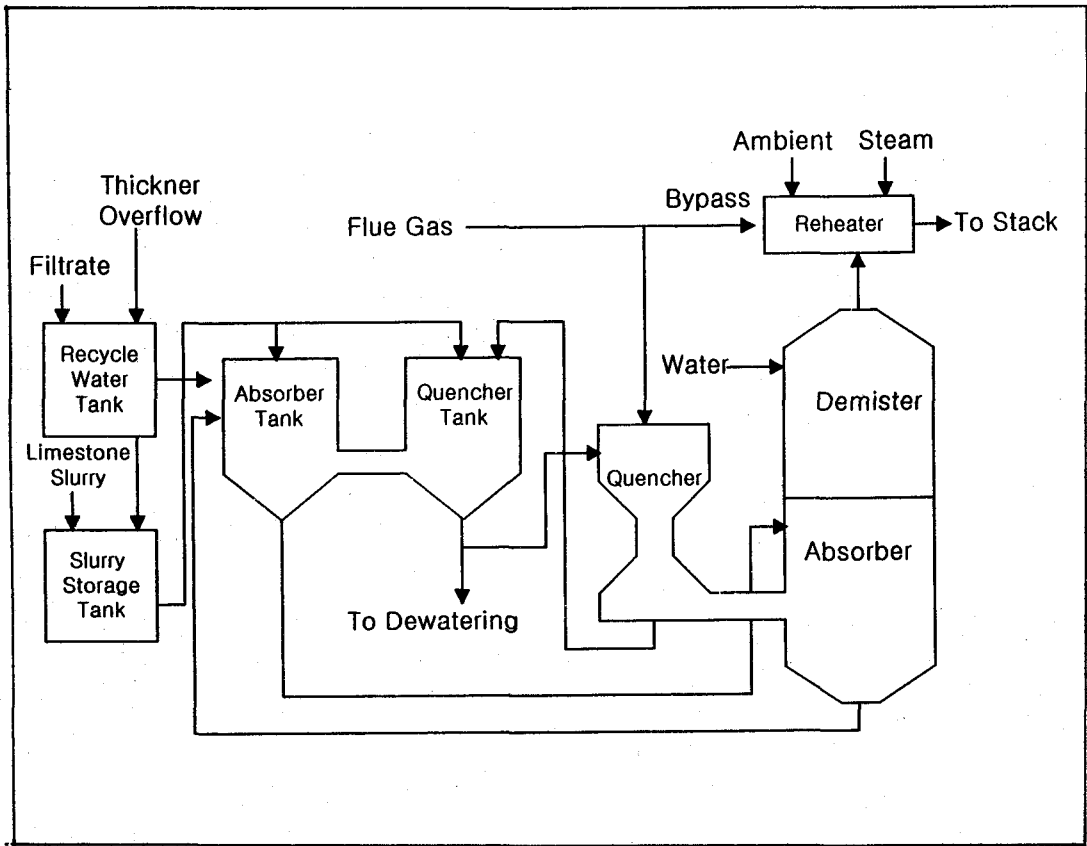
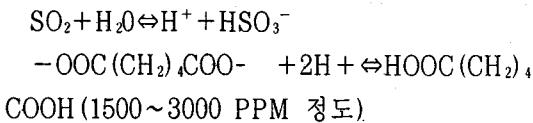
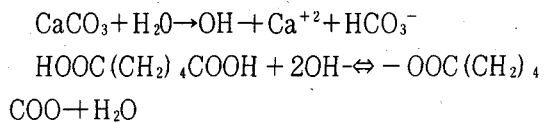


그림 5 애디픽 산 첨가 공정 (Wet Limestone Scrubbing with Adipic acid addition) 흐름도

애디픽 산은 용해성 및 화학적 안정성이 높고 휘발성이 낮으며, 비독성으로 이용율이 높을 뿐 아니라 가격도 저렴하다. 애디픽 산은 다음과 같은 반응식으로 완충반응을 하게 된다.



애디픽 산이 석회석의 용해율을 증가시키는 반응은 다음과 같다.



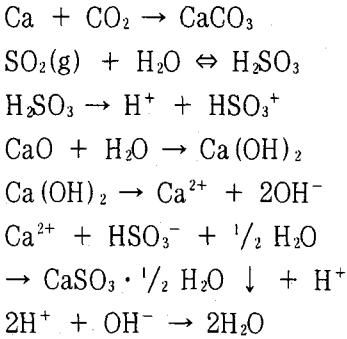
이 공정은 SO₂ 제거 효율과 운전조건의 향상 뿐만 아니라 운전유지비도 30% 정도 감소된다고 보며 경제적인 면에서도 일반 습식 석회석 공정에 비해서 우수하다.

(4) 습식 석회 공정 (Wet Lime Scrubbing Process)

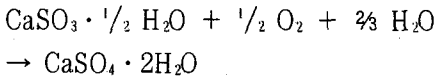
초기에 석회석보다 반응성이 좋은 관계로

관심을 끌었지만 보수유지의 어려움으로 인해 습식 석회석 공정보다 활용하지 못하고 있다.

① 반응식



② Sulfite의 산화에 의한 sulfate 형성 반응식



(5) 이중 알칼리 공정 (Dual Alkali Process)

가. 개요

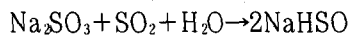
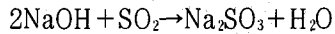
이중 알칼리 공정(Dual Alkali Process)은 칼슘 아황산염/황산염(Calcium Sulfite/Sulfate) 슬러지 형태로 폐기물을 형성한다는 점에서 습식 석회석/석회 공정과 유사하지만 비재생 공정으로서 흡수에 사용되는 활성 알칼리를 재생시켜 사용하며 SO₂ 흡수과정과 폐기물 생성과정이 각각 분리되어 있다. 이 공정의 흐름도는 그림 6과 같으며 여기에 사용되는 알칼리는 Na/Ca, NH₃/K 등이 있는데 Na/Ca가 가장 진보된 공정이다.

이중 알칼리 공정은 NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃와 같은 수용성의 Na 계열 알칼리(Sodium-Based Alkali)를 사용하여 배가스 내의 SO_x를 흡수하고 여기에 석회석이나 석

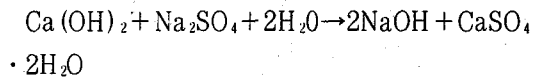
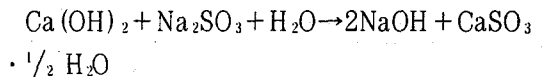
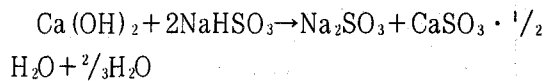
고와 같은 Ca 계열 알칼리(Calcium-Based Alkali)를 투입하여 칼슘 아황산염(Calcium Sulfite)이나 칼슘 황산염(Calcium Sulfate)과 같은 침전물 형태의 폐기물을 생성하고 Na 계열 알칼리를 회수하여 흡수탑으로 순환시키는 공정이다.

① NaOH에 의한 SO₂의 흡수과정

(pH = 6~8.5)

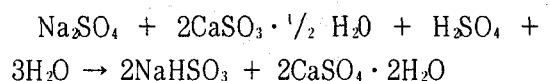


② Na-alkali의 재생과정



이 공정에서 기술적으로 어려운 점은 재생 반응시 필수적으로 수반되는 아황산염(Sulfite)의 산화반응이다. 이 반응에 의해 반응성이 좋은 Na₂SO₃가 비활성인 Na₂SO₄로 산화되어 SO₂의 흡수율이 감소하게 된다는 것이다. 이중 알칼리 공정에서 개선해야 할 가장 큰 문제점은 황산염(Sulfate)의 제거라 할 수 있다.

또한 이 공정은 칼슘 아황산염을 용해시켜 칼슘 황산염이 생성될 수 있도록 하기 때문에 폐기물 처리가 용이해지고 석고의 순도를 높일 수 있지만 석고의 시장성이 불투명 할 경우 Ca의 소모를 증가시키므로 경제성이 떨어진다.



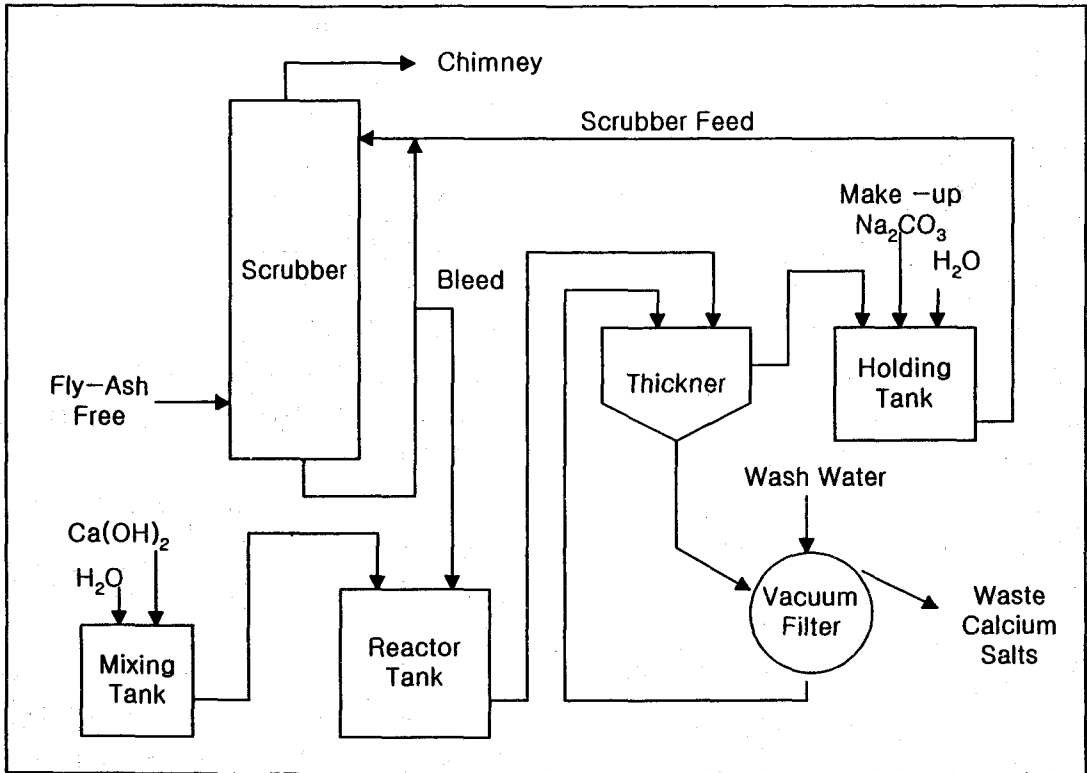


그림 6 이중 알카리 공정 (Dual alkali process) 흐름도

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> - L/G 비가 낮고 장치가 소형이어서 개조가 용이하다. - 흡수제가 슬러리가 아니고 액체이므로 스케일, 막힘 (Plugging) 의 문제가 적다. - 넓은 pH 범위에서 운전이 가능하다. - 고장이 적어 운전이 용이하다. - 고유황연료에서 SO_x 저감효율이 높다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 대용량설비 보다는 산업용 보일러에 적합하다. - Ca 염으로 석회석을 사용하기 어렵다. - 저유황연료에는 부적당하다. - 계통이 복잡하고 운전유지비가 많이 든다.

6-2. 습식 재생탈황법

습식 재생탈황법은 배가스 중 황산화물을

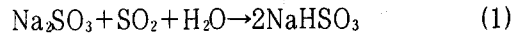
액상으로 흡수하여 흡수제와 반응시킨 후 시
장성있는 부산물로 회수하는 공정으로 화력
발전소나 SO_x 농도가 매우 높은 화학공장에
사용된 공정 중 가장 대표적인 Wellman-
Lord Process에 대해 소개하기로 하겠다.

이 공정은 Na₂SO₃, Na₂CO₃의 용액으로 SO₂
를 흡수하고 이 때 생성된 NaHSO₃로부터
SO₂를 재생시켜 원소황 또는 황산을 제조하
는 공정이다.

그림 7은 공정의 흐름도로서 가스전처리과
정, SO₂흡수과정, Na₂SO₃를 분리해 내는 퍼지
(Pruge)처리과정, 반응생성물로부터 SO₂를

회수해내는 재생과정 그리고 흡수된 SO₂를
원소황 또는 황산으로 전환시키는 과정으로
이루어져 있다.

배가스는 주스크러버(Main Scrubber)로 들
어가기 전단계인 전처리 스크러버에서 비산
재(Fly ash)와 염소성분(Cl)등을 제거하는
과정을 거치며 흡수반응기에서 Na₂SO₃용액과
반응하게 된다.



SO₂는 Na 계열 알칼리를 보충하기 위해
투입되는 Na₂CO₃와 반응하며 이 반응에서 생
성된 생성물인 Na₂SO₃가 식(1)에 공급된다.

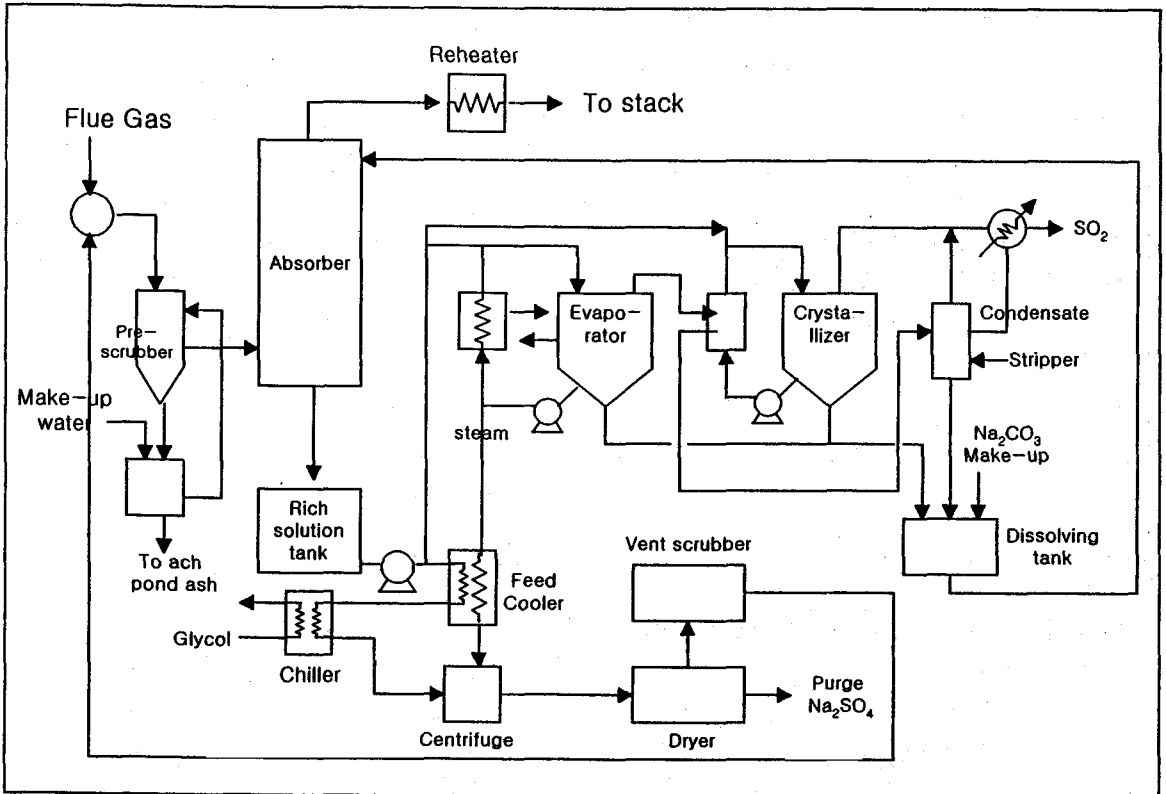
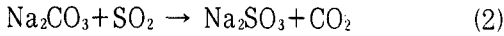
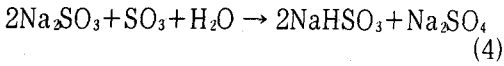
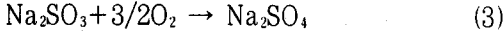


그림 7 Wellman-Lord 공정 흐름도

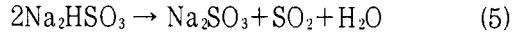


아황산염은 배기가스 중의 산소 또는 SO₃에 의하여 황산염을 형성하게 되며 이것은 제거되어야 한다.

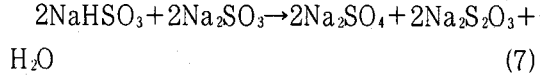
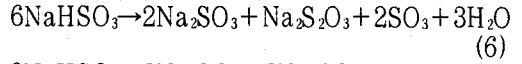


폐지처리 과정에서는 흡수반응기에서 반응한 후 순환되는 세정액 중 15%를 뽑아서 Na₂SO₄의 분리에 사용하며, 냉각기에서 0°C 정도로 냉각시켜 결정을 형성한 후 원심분리기를 사용하여 고형분 40%정도의 Na₂SO₄와 Na₂SO₃의 혼합물을 분리해 내어 수증기로 건조하게 된다.

Na₂SO₃의 재생은 식(1)에 열을 가함으로써 역반응을 하게 하고 재생된 Na₂SO₃는 재용해시켜 흡수탑으로 재순환한다.

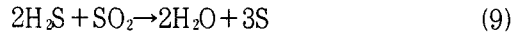
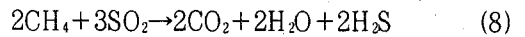


이 과정은 고온으로인해 티오 황산염의 생성을 증가시키기도 한다.



식 (5)에 의해 생성된 SO₂는 압축, 액화시킴으로써 상품화 하거나 촉매산화에 의해 황산으로 만드는 것도 가능하며 환원시켜 원소황을 생산할 수도 있다.

원소황을 얻는 공정은 동류 공정(同類 公 廷 : Allied Process)라고 하는데 천연가스를 이용하여 H₂S를 생성시킨 후 Claus공정을 거쳐서 원소황을 얻는다.



장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> - 흡수제의 수급이 용이하다. - 흡수제가 액체이므로 스케일이 적다 - 다양한 연료에 적용이 가능하다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 증기 소모량이 많아 전력 생산량이 감소한다. - 생성된 Sodium염은 물에 용해되므로 탈수가 어려워 폐기물 처리 용적을 감소시키기가 어렵다. - 공정이 복잡하여 시설투자비가 높다. - 공간의 제한으로 기존시설에 설치가 곤란하다.

6-3. FGD 시스템에서 슬러지(Sludge) 처리

FGD 공정에서 필수적으로 수반되는 문제점은 슬러지의 처리이다. 슬러지를 처리하는 방법에 따라 재생법과 비재생법으로 분류하며 재생법은 반응 후 생성된 슬러지에서 반응제를 회수하여 재사용하고 제거된 SO₂를

원소황, 황산, 액화 SO₂ 등으로 시장성 있는 제품으로 회수하는 방법이고, 비재생법은 이중 알칼리법과 같이 반응제만을 회수하거나 습식 석회석/석회 공정과 같이 황성분을 포함하는 부산물을 얻는 모든 공정을 말한다.

(1) 비재생법의 슬러지 폐기

비재생 FGD 공정에서 생기는 슬러지는 주로 칼슘(Ca)을 포함하는 반응생성물, 과잉의 반응제, 비산재(Flyash), 물 등으로 구성되어 있다. 이러한 슬러지의 처리방법은 습식처리법(Ponding)과 건식처리법(Landfilling)으로 나눌 수 있다.

습식처리법은 유체(Fluid)상태의 슬러지를 매립지로 이송하여 매립하는 방법이고 건식처리법은 슬러지를 고형화하는 몇가지 공정을 설치하여 고형물로 만들어 폐기하는 방법이다.

여기서 습식과 건식법의 특징을 살펴보면 습식처리법은 공정이 간단하며 운전이 쉽고 운전비용이 저렴하며 적용대상이 넓고 소음과 분진발생이 적은 장점이 있는 반면 필요한 부지가 많고 초기 투자비가 높으며 보일러 용량 증가나 수명연장 등에 따라 설비변경이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 소형 매립지를 여러개 설치하는 방법도 있다. 건식처리법은 회분(Ash) 함량이 높은 석탄을 연소하는 경우와 건조지역, 부지확보가 어려운 지역 등에 적합하다.

(2) 비재생법의 석고 부산물 회수

석고를 부산물로 얻는 대표적인 공정으로는 습식 석회석/석회 공정을 들 수 있으며, 이 공정은 현재 세계적으로 FGD 공정의 과반수 이상을 차지하고 있으며 석고 부산물 회수는 매우 중요한 문제로 부각되고 있다.

석고 부산물의 회수는 각 나라마다 그 목적이 약간씩 차이가 있는데 미국의 경우 슬러지 문제를 해결하고자 하는 것이 주목적이고 일본은 부족한 석고자원을 충당하고 폐기물 처리공간을 축소하기 위함이며 서독의 경

우 환경보전이 주된 관점이다.

FGD 공정의 부산물인 석고의 시장성에 영향을 미치는 요소로는 수요-공급관계, 석고의 질, 공급지와 수요지와와의 거리, 그리고 폐기물 처분 가능성등 복합적인 작용이 있다. 선진국의 경우를 살펴보면 미국에서는 현재까지는 FGD 부산물 석고가 판매된 경우는 거의 없으나 몇몇 발전소가 계획 중에 있으며 일본의 경우 FGD 공정 부산물인 석고가 석고시장의 40% 선까지 차지하고 있으며 앞으로 50%까지 담당하리라 예상하고 있으나 이 공정이 계속 증설될 경우 수요-공급관계는 불투명하다.

하지만 현재까지는 슬러지로 처분된 예는 없다. 서독에서는 FGD 공정설치가 증가추세에 있으므로 석고 수요를 충족시킬 수 있으리라 보고 있으나 이 공정에서 석고 공급과잉이 발생할 경우 현재 슬러지 폐기처분이 허용되지 않는 사회적인 여건 하에서 새로운 수요 공급 관계가 이루어져야 한다는 문제점을 안고 있다.

7. 맺음말

본 고에서는 주로 화석연료의 연소과정에서 발생하여 다양한 대기오염 문제를 일으키고 인체 및 동식물에 영향을 끼치는 황산화물에 있어서 그 발생원 및 생성 메카니즘, 그리고 이러한 황산화에 대한 국내와 외국에 있어서의 배출규제 현황에 대해 간략하게 소개하였다.

또한 황산화물의 발생을 억제하고 이차적으로 발생된 황산화물을 제거하기 위해 적용되고 있는 여러가지 공정들 중에서 습식 배

표 13. 배연탈황 기술제휴 현황

업 체	기술보유사(국가)	공 정	부산물	공 정 명
기산 건설(주)	Noell-KRC Umwelttechnik GmbH(독일)	습식 석회석법	석고	
대림 엔지니어링	Haldor Topsoe A/S(덴마크)	건식 촉매법	황산	WAS-SNOX
대 우(주)	Chiyoda Corporation(일본)	습식 석회석법	석고	CT-121
동부건설(주)	SHU(독일)	습식 석회석법 반건식법	석고	
동 아 건 설	Kawasaki Heavy Industries Ltd(일본)	습식 석회석법	석고	
롯데기공	Wheelabrator Air Pollution Control(미국)	습식 석회석법 건식법	석고	Scrubber
삼성중공업(주)	BHK(일본)	습식 석회석법	석고	DeSOx
삼환기업(주)	Steinmüller(독일)	습식 석회석법	석고	
쌍용 중공업	MHI(일본)	습식 석회석법	석고	
선 경 엔지니어링(주)	ABB Environmental System(미국)	습식 석회석법 건식법 해수이용법	석고	
신 화 건 설	Ishikawajima Harima Heavy Industries(일본)	습식 석회석법	석고	
한국 중공업(주)	GEESI(미국)	습식 석회석법 건식법 기 타	석고	WFGDU-FO
한라 중공업(주)	Bischoff(독일)	습식 석회석법	석고	
한기(KOPEC)	B&R(미국) EBASCO(미국)	습식 석회석법	석고	
한진 중공업	Thyssen Engineering GmbH(독일)	습식 석회석법	석고	
현대 중공업(주)	B&W(미국) Kureha Chemical Ind(일본)	습식 석회석법 습식 알칼리법	석고	
효성 중공업(주)	Austin Energy & Environment (오스트레일리아)	습식 석회석법	석고	

가스 탈황법(FGD Process)을 중심으로 각 공정의 개요, 장단점에 대해 소개하였다.

본문에서 언급했듯이 국내의 경우 배출규 제치가 선진국 수준으로 강화될 예정이며 이 에 대한 대책으로서 새로이 설치되고 있는 모든 황산화물 배출설비는 물론 기존의 배출 설비에도 반드시 이를 저감시키기 위한 설비 가 설치되어야 하는 실정이다.

이에 따라 이러한 탈황설비의 수요시장도 상당한 규모로 성장해 있는 상태로서 국내의 많은 기업들이 설치 및 운전 등의 실제 공사 에 참여하고 있다.

하지만 탈황설비 시장에 참여하고 있는 거 의 모든 기업들이 외국의 대형 전문회사들과 의 기술협정을 체결하여 선진기술을 그대로 도입, 적용하고 있다. (표 7 참조)

자체적인 독자기술의 기반이 부족한 현재의 기술수준으로 인한 불가피한 대안이라고 할 수 있지만 이러한 추세가 계속될 경우 기술 종속의 우려가 많을 뿐만아니라 해외시장 참 여에 있어서도 상당한 제약을 받게 된다.

국내의 학계와 많은 기업들이 자체 기술개 발을 위해 상당한 시간과 비용을 투입하고 있으며 어느 정도의 성과를 달성하였지만 만 족할 만한 단계에 도달하였다고는 보기 어렵 다. 국내 시장에 대한 외국기술의 잠식을 방 지하고 해외시장에서의 경쟁력을 제고하기 위해, 기술도입으로 들어온 선진기술의 철저

한 분석과 지속적인 연구개발을 통한 자체기 술확보와 기술력 증대가 시급한 시점이다.

- 참고 문헌 -

1. A.V. Slack "Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases"
2. Darrell C.Fee, "Sorbent Utilization Prediction Methodology: Sulfur Control in Fluidized-bed Combustors"
3. D.J. Naulty, "Economics of Dry FGD by Sorbent Injection"
4. 公害防止の技術編集委 "公害防止の技術と法則"
5. NATO COMMITTEE "Flue Gas Desulfurization Pilot Study"
6. Bechtel Corp. "Flue Gas Desulfurization Systems Design and Operating Consideration"
7. Gary T. Rochelle "Limestone Dissolution in FGD Processes"
8. PEDCo Environmental, Inc. "Major Equipment/Component Classification Problem/Solution Access codes"
9. BULLETIN OF KOREA ENVIRONMENTAL MANAGER FEDERATION (91,1)
10. KOPEC & KIER "화력발전소의 환경종합대책수립 보고서"