

모사 탈황흡수탑을 이용한 Spray Type 탈황설비 최적운전 방안에 관한 연구

안희수[†] · 박승수 · 김기형 · 김영호*

한국전력공사 전력연구원, *충남대학교
(2006년 8월 24일 접수, 2007년 1월 4일 채택)

A Study on Optimization of Spray Type Flue Gas Desulfurization (FGD) System

Hi-Soo An[†], Seung-Soo Park, Ki-Hyoung Kim, and Young-Ho Kim*

Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

*Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 24, 2006; accepted January 4, 2007)

현재 국내 화력발전소에서 운영중인 일부 배연탈황설비는 건설비 절감을 위해 설계시 여유율을 축소하여 비정상상태에 대응이 어렵고, 노후화 등으로 탈황효율이 저하하는 등 일부의 문제점이 제기되고 있다. 이러한 문제점에 대응하기 위해, 본 논문에서는 흡수액의 pH, 입구 SO₂ 농도, 운전 단수 변경 및 liquid distribution ring (LDR) 등의 탈황설비의 운전 조건 변경에 따른 탈황율을 검토하였으며, sulfite 이온 및 Al/Fx 이온이 석회석의 blinding에 미치는 효과에 대해 실험하였다. 흡수액 재순환 펌프를 3대 운전하였을 때는 2대 운전했을 때와 비교하여 탈황율이 최대 12% 향상하였고, LDR을 설치함에 따라 탈황효율은 약 2~7%가 향상하였다. Limestone blinding 현상이 발생한 흡수액에 dibasic acid (DBA)를 500, 1,000 ppm 주입하였을 때 흡수액 용존산소가 0.5 ppm 이상 증가하며, limestone blinding 현상을 완화하였다. 흡수액 중에 Al³⁺, F⁻ 이온이 공존한 경우 석회석 용해속도는 20% 감소하였다.

Recently, due to narrow margin on design factor of flue gas desulfurization (FGD) systems or aging of systems, some problems such as decrease of SO₂ removal efficiency and difficulty on coping with unstable state are arising on FGD systems. On this study, to cope with these problems several methods such as adjustment of reagent pH, inlet SO₂ concentration, variation of units of operation pump, installation of liquid distribution ring (LDR) were attempted to increase the SO₂ removal using spray type simulated FGD system. Also, sulfite and Al/Fx ion effects on limestone blinding were experimented. When three absorber recirculation pumps were operated, SO₂ removal was increased by 12% in comparison with that of two pumps operation. SO₂ removal was increased by 2~7% after installation of LDR. Dissolved oxygen increased up to 0.5 ppm and limestone binding effect was alleviated after injection of dibasic acid (DBA) with the concentration of 500 and 1,000 ppm. When Al³⁺ and F⁻ ions were coexisting, the dissolution rate of limestone was decreased by 20%.

Keywords: FGD, optimization, SO₂ removal, limestone, blinding

1. 서 론

배연탈황 기술은 1960년대부터 미국, 일본, 독일 등 선진국을 중심으로 활발하게 연구개발이 진행되어 왔으며, 기술개발 초기부터 현재에 이르기까지 수많은 종류의 배연탈황 공정이 개발되었으나 이들 중 경제성, 신뢰성 측면에서 기술적인 우위를 나타낸 소수의 공정들만이 상용화에 성공하였다.

배연탈황 공정은 흡수제의 형태에 따라 습식과 건식, 반응생성물로부터 흡수제의 회수여부에 따라 재생법과 비재생법으로 분류할 수 있으며, 현재 전 세계적으로 가장 널리 상용화되어 있는 처리공정은 비재생 습식 석회석-석고 공정으로서 전체 설치용량의 80% 이상을 점유하고 있는 것으로 알려져 있다. 국내 화력 발전소에 설

치되어 있는 배연탈황 설비는 모두 비재생 습식 석회석-석고 공정이다. 습식 배연탈황 설비의 건설비용은 90년대 초반까지만 해도 150~280 \$/kW에 이르렀으나 기술적인 완성도가 높아지면서 점차 낮아지고 있는 추세에 있고, 1995년도에는 약 130 \$/kW까지 낮아졌다[1].

최근 설치된 flue gas desulfurization (FGD) 설비는 초기 투자비용을 감소시키기 위하여 흡수탑을 단일화, 대용량화하였고 흡수탑내에서의 가스의 공탑속도를 증가시켜 흡수탑의 크기를 감소시켰으며 고가의 합금강을 clad carbon steel이나 섬유강화 플라스틱 등으로 대체해 왔다. 또한 기-액 접촉방식을 기존의 향류식에서 병류식으로 변경함으로써 흡수탑내에서의 압력강하를 감소시키고 노즐의 배열을 최적화하여 기-액 접촉 효율을 증가시키는 것이 가능해 졌다. 탈황설비에서 자주 발생하는 문제점들의 근본적인 해결을 통해 탈황

[†] 주 저자 (e-mail: niffy@kepri.re.kr)



Figure 1. 13 Nm³/h spray type simulated FGD system.

설비의 운전 신뢰도를 높이고 공정을 최적화하여 운전비용을 절감시킬 수 있는 설계 자료의 도출을 위해 수치해석 방법을 이용하는 사례도 늘고 있다[2].

배연탈황 기술이 거의 완성단계에 도달한 기술임에도 불구하고 화력발전소에 설치된 배연탈황설비는 설치과정에서 뿐만 아니라 설치 후 운전과정에서도 일부 문제점들이 발생하고 있다. 그러나 국내 탈황설비의 운영 과정에서 발생한 대부분의 문제점들을 분석해보면 이미 선진국에서 오래전에 겪었던 탈황기술의 문제점을 그대로 답습하는 경우도 많이 있었고, 건설비용을 낮추기 위하여 지나치게 설계 여유율 없이 설계했기 때문에 발생한 경우도 많았다. 그러나 전자의 경우에는 운전경험이 쌓이면서 어느 정도는 해결이 되었다고 볼 수 있으나, 후자의 경우에는 근본적인 해결이 어려운 실정이다. 특히 설계 여유율이 적은 경우, 실제 처리해야 할 배가스 유량이 설계 배가스 유량보다 증가하게 되면 탈황 공정 전체에 심각한 문제를 일으킬 수도 있다. 이러한 문제는 이미 가동 중인 발전소에 새로이 탈황설비를 설치하는 경우에 발생할 가능성이 크다. 배가스 유량이 설계치보다 증가하게 될 경우 발생할 수 있는 가장 대표적인 문제는 탈황율의 저하이다. 이는 탈황설비로 유입되는 SO₂ 농도가 설계치보다 훨씬 낮은 석탄화력 발전소에서는 큰 문제가 되지 않으나 유입 SO₂ 농도가 높은 유류전소 발전소에서는 상황에 따라 문제를 일으킬 수도 있다. 향후 황산화물 배출기준이 대폭 강화될 경우 특히, 중유전소 발전소는 입구의 황산화물 농도가 높아 배출규제농도를 준수하는데 어려움이 예상된다. 또한 일부 중유전소발전소에서 실제 배가스량이 설계 사양을 초과함으로써 탈황율이 저하되었고, 이를 해결하기 위해 흡수탑의 차압을 증가시킴으로써 동력소비가 증가되었을 뿐만 아니라, 송압 송풍기의 용량부족으로 탈황설비가 정지되는 사례도 발생하였다.

본 연구에서는 모사 탈황흡수탑을 이용하여 흡수탑의 운전조건을 최적화함으로써 spray type 배연탈황설비의 문제점을 최소화함은 물론 탈황설비의 운영비용을 절감할 수 있는 방안을 도출하고자 하였다. 도출된 연구결과를 현장 적용 시 현재 운영상 어려움을 겪고 있는 국내 배연탈황설비에 직접 활용되어 운영비를 절감할 수 있고, 향후 건설될 예정인 배연탈황설비의 설계제안서에 적용함으로써 동

일한 문제의 재발을 막는데 활용이 가능할 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 모사 탈황설비는 실제 발전소에 설치되어 운전되고 있는 spray type 탈황설비의 최적 운전 조건을 도출할 수 있도록 제작되었다. 설비의 구성은 Figure 1에서와 같이 배가스 생성 및 주입설비, 이산화황가스 주입 장치, 흡수제 주입설비, 흡수탑, 세정수 주입장치, 흡수액 순환펌프, 산화용 공기 주입장치, 제어장치 등으로 구성하였다. 연소가스를 얻기 위하여 경유보일러에서 발생하는 배가스를 이용하였고, 모사 탈황흡수탑의 처리유량은 최대 13 Nm³/h로 하였으며, 배가스가 90 °C 이하의 온도로 흡수탑으로 유입되도록 하였다. 유량조절계를 이용하여 원하는 농도의 SO₂ 가스가 배가스에 혼합되어 흡수탑에 유입되도록 조절하였다.

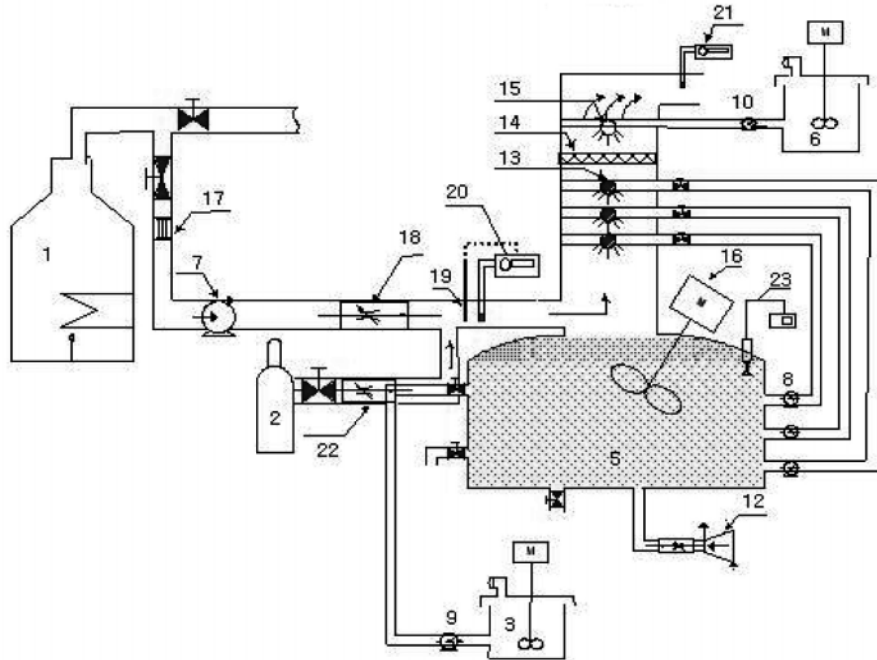
모사 FGD 시스템으로 유입되는 배가스의 흡수탑내 체류시간(retention time)은 5.5 sec로 설계하였고, 흡수탑 상부에 있는 액적을 제거하기 위한 습분제거기는 철망을 사용하여 제작하되, 습분제거기를 막고 있는 액적은 용수(raw water)를 사용하여 제거할 수 있도록 제작하였다.

흡수탑의 하부 retention tank 부피는 반응하여 생성된 석고 체류시간이 25 h 이상 유지 될 수 있도록 설계하였다. 흡수탑에 장착되어 있는 흡수액 슬러리 노즐의 성능은 유입된 배가스를 충분히 반응시킬 수 있도록 설치하였고, 흡수액 슬러리 노즐로부터 분출된 흡수액이 부딪히는 벽면은 스테인리스 스틸로 제작하였으며, 슬러리 노즐을 쉽게 교체하기 위하여 슬러리 노즐이 장착되는 부분은 플랜지를 사용하였다. 제어판에는 SO₂ 유량조절계, 흡수액의 pH 및 온도를 표시했으며, 흡수액 순환장치 펌프, 세정수 펌프, 흡수제 주입 펌프, 블로어, 보일러, agitator 및 데이터 기록장치 등이 구동될 수 있도록 하였다. Figure 2에 장치의 세부명칭을 기술하였다. 흡수탑에 들어가는 산화용 공기는 흡수탑 retention tank에 골고루 들어갈 수 있도록 고리 모양의 스테인리스 스틸 튜브를 이용하여 ϕ 1 mm의 구멍을 뚫었고, 특히 흡수액에 들어 있는 석고 입자가 분배관을 막지 않도록 제작하였다. Liquid distribution ring (LDR)의 내경은 흡수탑의 직경인 150 mm로 하였으며, 흡수탑내에 부착하기 위하여 플랜지 부위를 고려하여 외경은 170 mm로 하였다.

LDR 내부는 직경 5 mm의 다공을 약 152개를 뚫어 개구비는 0.2로 하였다. 또한, LDR의 폭(L)은 흡수탑 단면적의 약 20%를 차지할 수 있는 정도의 길이를 고려하여 7 mm로 하였다. Figure 1에 LDR의 설계치를 나타내었다.

2.2. 실험방법

본 연구에서는 3단의 흡수액 슬러리 분사 노즐을 갖는 spray type의 모사 탈황흡수탑을 설계, 제작하여 흡수탑 입구 SO₂ 농도, pH, 슬러리 분사 노즐 단수변경 및 LDR 설치 유무에 따른 탈황효율의 변화를 실험하였고, 또한 sulfite 및 Al/Fx 이온의 영향 등 흡수탑 내부에서 발생하는 화학반응이 적절하지 않아 발생하는 limestone blinding과 탈황효율 및 석회석 반응성변화를 실험하였다. sulfite이온에 의한 blinding 실험을 위해 배가스 유량은 9.0 Nm³/hr, 흡수탑 pH는 5.2 및 입구 SO₂ 농도는 1,165 ppm로 하였으며, sulfite 이온은 iodine-thiosulfate titration 방법으로 분석하였다. Sulfite 이온에 의한 limestone blinding 완화 정도를 검토하기 위해 dibasic acid를



- | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Boiler | 14. Mist Eliminator (M/E) |
| 2. SO ₂ gas cylinder | 15. M/E wash water nozzle |
| 3. Limestone slurry tank | 16. Side entering agitator |
| 5. Scrubber | 17. Flue gas cooler |
| 6. M/E wash water tank | 18. Flue gas MFC |
| 7. Blower | 19. Thermocouple |
| 8. Recirculation pump | 20. Inlet SO ₂ Analyzer |
| 9. Limestone slurry pump | 21. Outlet SO ₂ Analyzer |
| 10. M/E washing water pump | 22. SO ₂ gas MFC |
| 12. Air compressor | 23. pH, Temp meter |
| 13. Slurry nozzle | |

Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

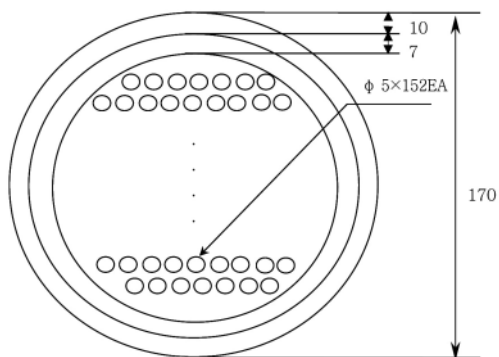


Figure 3. Size of LDR installed in simulated FGD system.

첨가제로 사용하여 0, 500, 1000 ppm으로 주입농도를 변경하면서 용존산소의 농도를 측정하였다. Al³⁺ 이온과 F⁻ 이온이 석회석의 용해속도에 미치는 영향을 파악하기 위하여 슬러리 내의 Al³⁺ 이온의 농도를 1 mM로 고정시키고 F⁻ 이온의 농도를 0~5.0 mM로 변경하면서 석회석의 용해속도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 운전조건 변경에 따른 탈황효율 변화

3.1.1. 흡수액 pH 및 입구 SO₂ 농도 변화에 따른 탈황효율 변화
 습식 석회석-석고 공정에서 SO₂ 흡수반응은 산-알칼리 중화반응이므로 흡수액의 pH가 높을수록 SO₂ 제거율은 증가하지만 반대로 석회석의 용해속도가 감소하게 되므로 흡수제인 석회석 이용률과 부산석고의 순도가 저하된다는 단점이 있다. 모사 탈황설비 운전결과, pH가 높을수록 SO₂ 제거율도 증가했으며, 특히 입구 SO₂ 농도가 300~400 ppm의 일정한 범위로 유지하며 흡수탑의 pH를 4.8에서 5.6까지 상승시킨 경우 SO₂ 제거율은 90%에서 98%까지 8% 상승하였다. 이는 발전소 FGD system에서 일반적으로 나타나는 현상으로, 본 모사설비 상사성이 신뢰도가 높음을 입증하는 결과이다. 다만, 발전소 FGD system의 경우 흡수탑에 유입되는 배기가스 단위부피에 대한 기-액 접촉에 사용되는 액상 슬러리 유량의 비(L/G 비)의 통상 설계치가 10~12 L/Nm³인데 비해, 본 설비에서는 상사성의 한계에 따라 12~36 L/Nm³로 높아 다소 탈황효율이 증가함을 알 수 있었다.

입구 SO₂ 농도 역시 SO₂ 제거율에 적지 않은 영향을 미친다. 흡

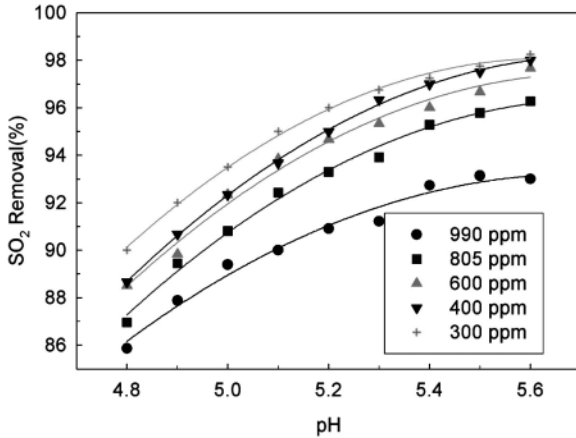


Figure 4. SO₂ removal as a function of slurry pH for various inlet SO₂ concentration.

수탑 재순환 펌프 3대를 운전한 경우에, 입구 SO₂ 농도가 300~990 ppm으로 변경하였을 때 SO₂ 제거율은 86%에서 98%까지의 변화를 보이고 있다. 일반적으로 spray type 흡수탑에서 시험 조건과 같이 비교적 낮은 입구 SO₂ 농도 조건하에서는 SO₂ 제거율은 증가한다. Figure 4는 흡수탑 재순환 펌프를 3대 운전하는 경우, 흡수액 pH 및 입구 SO₂ 농도 변경에 따른 탈황율 변화를 나타내었다.

3.1.2. 흡수탑 슬러리 운전 단수 변경에 따른 탈황효율 변화

Spray type FGD system에는 일반적으로 흡수탑 1기당 흡수탑 재순환 펌프 4대가 설치되어 1개를 예비로 운영하면서, 각각 다른 3개의 level에서 흡수액을 분사하거나, 또는 2개씩 한 조를 이루어 2개 level에서 분사한다. 500 MW급 발전소의 FGD system에 설치되어 있는 흡수탑 재순환 펌프 1개당 전력소모량은 약 400~500 kW 정도로 산화용 공기 블로어, booster fan과 함께 FGD system을 구성하는 설비 중 가장 큰 전력을 소모한다. 따라서 최적의 운전조건을 도출하여 흡수탑 재순환 펌프의 운전을 최소화하면 발전소 운영 측면에서 경제적인 절감효과가 크다. Figure 5는 모사 탈황흡수탑의 spray 노즐 운전 단수별 탈황효율을 나타낸 것이다. 아래부터 1, 2, 3단으로 설치되어 있는 흡수탑 재순환 펌프 노즐을 1-2단, 2-3단 및 1-2-3단 운전하는 각종 조건에 따라 탈황효율을 차이를 나타낸다. 이중 1-2-3단을 운전하는 경우가 다른 두 경우에 비해 최대 12%까지 탈황율이 높는데, 이는 배가스와 접촉하는 흡수액의 양이 많아 L/G비가 높기 때문이다.

또한 1, 2, 3단의 높이 차이는 각각 100 mm로 2-3단 운전일 때를 1-2단 운전과 비교하면, 1단 노즐이 3단 노즐로 변경되며 분사 노즐의 높이가 200 mm 높아져서 하부에서 유입되는 가스와의 접촉 시간이 증가하게 되어 탈황율이 약 7% 높아졌다.

3.1.3. LDR 설치 전·후 탈황효율 변화

흡수탑 내부에 LDR은 폴리에틸렌 재질의 판을 가공하여 spray 노즐 1단과 2단 사이에 설치하였다. Figure 6은 흡수탑 재순환 펌프를 2대 운전하였을 때, 입구 SO₂ 농도가 400, 1,500 ppm에서 LDR을 설치한 경우와 설치하지 않은 경우의 탈황효율을 나타내었다. 입구 SO₂ 농도가 400 ppm일 때 흡수탑 내에 LDR을 장착했을 경우는 그렇지 않은 경우보다 탈황효율이 약 2~7% 정도 향상되는 것으로 나타났고, 1,500 ppm의 고농도에서도 2~3% 정도 탈황효율

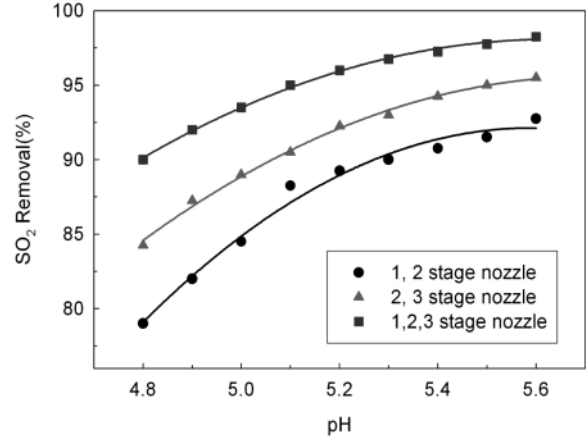


Figure 5. SO₂ removal as a function of slurry pH for operating options of spray nozzle (inlet SO₂ concentration 400 ppm).

이 향상하였다. 이는 LDR을 설치함으로써 흡수탑 벽 부근에서 흡수액 슬러리와 접촉하지 않고 배출되는 SO₂ 가스가 감소하기 때문이다. Figure 5에서 입구 SO₂의 농도가 높을수록 탈황효율이 감소하는 경향이 나타나는 것에서 알 수 있는 바와 같이, LDR을 설치해도 SO₂의 농도가 높을 때는 탈황효율이 감소함을 알 수 있다.

한편 FGD system의 L/G 비는 처리 가스량, 배가스 중 SO₂ 가스 농도 등에 따라 매우 유동적으로 조절하는데, 보통 현장에서 8~14 L/Nm³으로 운전되고 있으며, LDR 설치 여부와 관계없이 일정한 값을 유지하므로 LDR의 추가 설치에 따른 L/G 비의 변경이나 스케일 발생 등의 문제는 없을 것으로 판단된다.

3.2. Limestone Blinding

배연탈황 흡수탑 내에 존재하는 석회석은 액경막(liquid film)으로 둘러싸여 있으며, 석회석의 용해속도는 액경막 내에서의 proton (H⁺) 이온의 석회석 입자 표면으로의 확산에만 의존한다[3]. 하지만 용액 중에 특정 이온이 존재하면 석회석의 용해속도는 H⁺ 이온의 확산과 동시에 표면반응 속도(surface reaction kinetics)에도 영향을 받게 된다. 석회석의 액경막 내에서 표면반응 속도가 석회석의 용해속도에 영향을 미치게 되는 경우 액경막에서의 화학반응에 의해 석회석 blinding 현상이 발생할 가능성이 매우 높다. 현재까지 석회석의 blinding은 크게 두 가지 경우에 발생하는 것으로 알려져 있는데, 흡수액 내에 Al³⁺ 이온과 F 이온이 공존하는 경우 AlFx 이온 complex를 형성하여 석회석의 표면에 흡착됨으로써 더 이상의 석회석 용해를 방해하는 AlFx blinding이 가장 보편적으로 알려져 있다 [4]. AlFx blinding은 흡수액 내에 Al 이온과 F 이온이 수 ppm 정도만 존재하여도 발생하는 것으로 알려져 있다. 또 다른 하나는 흡수액 내에 sulfite 이온이 다량 존재하는 경우 석회석의 표면에 sulfite 이온이 흡착되어 석회석의 용해를 방해하는 sulfite blinding이다. Blinding의 정도는 흡수액 내 sulfite 이온 농도에 비례한다.

sulfite 이온은 분압을 가지지 않기 때문에 SO₂ 흡수반응의 저장으로 작용하지 않으며, H⁺이온과 반응하여 pH 완충작용을 하기 때문에 SO₂의 흡수능을 증가시키는 역할을 한다는 점에서는 바람직하다고 볼 수도 있다. 그러나 sulfite 이온이 흡수액내에 적정량 이상 존재하는 경우 용해되고 있는 석회석 표면에 코팅되어 석회석의 용해를 방해하기 때문에 흡수액의 pH가 감소하고 pH를 회복시키기 위하여 석회석 슬러리의 공급량을 늘려도 pH는 지속적으로 감소하

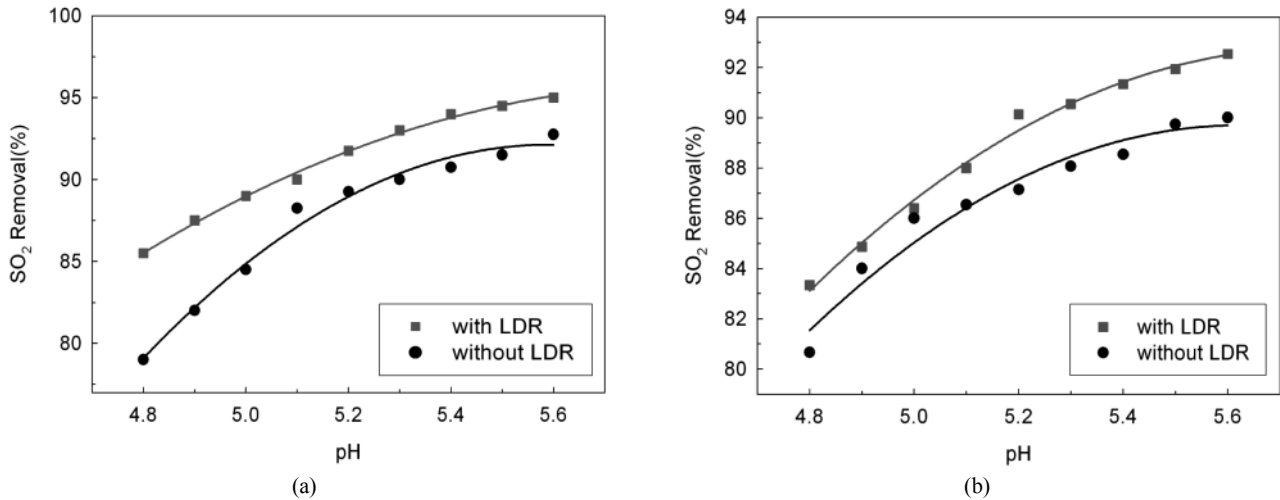


Figure 6. SO₂ removal as a function of slurry pH with LDR installation at inlet SO₂ concentration (a) 400 ppm (b) 1,500 ppm.

Table 1. Composition of DBA

Chemicals	Composition (wt%)
Nitric acid	3.4
Total DBA	16.6
Succinic acid	3.5
Glutaric acid	10.3
Adipic acid	2.8
Copper	149 ppm
Vanadium	209 ppm

게 되어 결국 pH 조절이 불가능하게 된다. 이렇게 sulfite 이온에 의한 석회석의 blinding으로 인해 흡수탑 내에 고상의 반수석고가 생성되면 추가적인 산화용 공기의 공급만으로는 반수석고를 이수석고로 전환시키는 것이 거의 불가능하기 때문에 흡수탑 내의 슬러리를 전부 회수하여 폐기처분하거나, 황산을 첨가하여 슬러리의 pH를 낮춰 CaSO₃·½H₂O를 Ca(HSO₃)₂(aq) 상태로 용해시킨 다음 산화시키는 방법에 의해서만 문제를 해결할 수 있다. Sulfite 이온에 의한 석회석의 blinding은 아직까지 정확한 메카니즘이 밝혀지지 않았지만 sulfite 이온이 석회석 표면에 존재하는 활성점에 흡착되어 더 이상의 용해를 방해하는 것으로 추측되고 있다.

3.2.1. Sulfite 이온에 의한 Limestone Blinding

Figure 7은 흡수액 중의 sulfite 이온과 용존산소와의 상관관계를 나타낸 것이다. 실험 결과 흡수탑 내에서의 sulfite 이온 농도와 용존산소 농도는 서로 반비례 관계가 있었으며, 용존산소의 농도가 0.1 ppm 이하 또는 sulfite 이온 농도가 100 ppm 이상에서는 석회석 blinding 현상이 발생하였다. 따라서 흡수탑 내에서 석회석 blinding의 발생을 방지하기 위해서는 흡수액 내의 용존산소 농도가 0.1 ppm 이상으로 유지되도록 충분한 양의 산화 공기를 주입하는 것이 필수적이다. 일단 석회석 blinding 현상이 발생해서 고체상태의 CaSO₃·½H₂O가 생성되면 추가적인 산화용 공기의 주입만으로는 blinding이 해소되지 않았다. 석회석 blinding이 발생한 흡수탑 내의 슬러리를 폐기하지 않고 운전 중 석회석 blinding을 해소할 수 있는

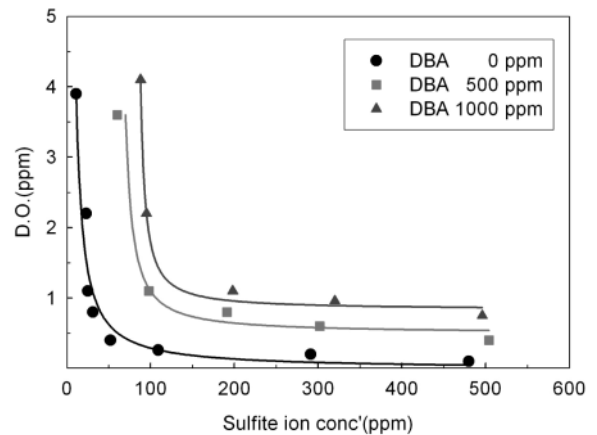


Figure 7. Relation between dissolved oxygen (D.O.) concentration and sulfite ion concentration at various DBA concentration.

첨가제로 dibasic acid (DBA)가 탁월한 효과를 발휘하였다. DBA는 아디프산을 제조하는 공정에서 발생하는 부산물이며 그 조성분은 Table 1과 같다.

Figure 7에서와 같이 석회석 blinding이 발생한 흡수탑에 각각 DBA 500 ppm과 1,000 ppm을 첨가한 경우 sulfite 이온의 농도가 비교적 높은 영역에서도 흡수액 중의 용존산소 농도가 0.5 ppm 이상을 유지하였으며, 석회석 blinding 현상이 신속하게 해소되었다. 따라서 sulfite 이온에 의한 석회석 blinding이 발생하는 경우 DBA를 이용하는 방법도 고려해 볼 수 있을 것으로 판단된다. 다만 DBA를 사용하는 경우 폐수중의 COD 농도가 증가하기 때문에 이 문제에 대한 해결 방안이 선결되어야 하는 것이 필수적이다. 첨가제로 DBA를 사용하는 경우 석회석 blinding 문제의 해결뿐만 아니라 동일한 운전 조건하에서 SO₂ 제거율도 평균 3~4% 정도 증가시킬 수 있다는 장점이 있다.

3.2.2. Al/Fx 이온에 의한 Limestone Blinding

Figure 8은 Al³⁺ 이온과 F⁻ 이온이 석회석의 용해속도에 미치는 영향을 파악하기 위하여 슬러리 내의 Al³⁺ 이온의 농도를 1 mM로

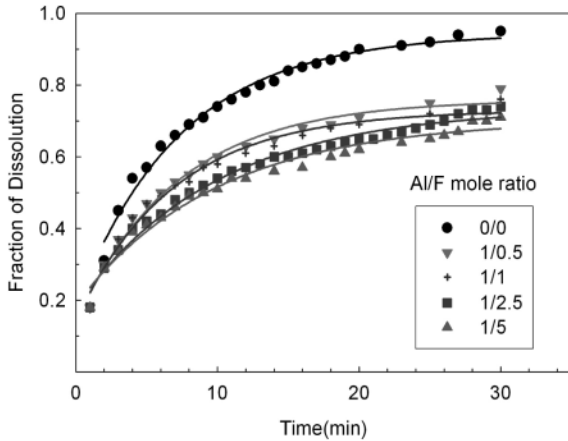


Figure 8. Effect of Al/F mole ratios on limestone dissolution rate.

고정시키고 F 이온의 농도를 0~5.0 mM로 변경시킨 경우에 시간의 경과에 따른 석회석의 용해속도를 도시한 것이다.

F 이온의 농도가 증가할수록 석회석의 용해속도는 감소하였으나, F 이온의 농도변화에는 크게 민감하지 않았다. 발전소에서 일반적으로 운용되고 있는 건식 전기집진기는 먼지의 제거효율이 99.9% 이상으로 매우 높은 효율을 유지하고 있으나, 일부 포집되지 않는 먼지는 집진기 후단으로 이송된다. 이 먼지는 대부분 석탄연소 후 발생하는 fly ash로, SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃가 주성분을 이루고 있다. 슬러리 중에 Al³⁺ 이온이 단독으로 존재하는 경우에는 석회석의 용해속도는 영향을 받지 않으나, Al³⁺ 이온과 F 이온이 공존하는 경우에는 석회석의 용해속도는 약 20% 정도 감소하는 경향을 나타내었다. Farmer 등은 유사한 실험에서 Al³⁺ 이온과 F 이온이 공존하는 경우 Al/F의 Mole Ratio가 2~4일 때 가장 현저하게 석회석의 용해속도가 감소하였다고 보고하였으며[5], Mori 등은 Al/F의 Mole Ratio가 5일 때 석회석의 표면에 CaAlF₃(OH)₂·CaF₂ 형태의 apatite가 생성되어 더 이상의 용해를 방해하는 blinding 현상이 발생하였다고 보고하였다[6]. 그러나 본 실험에서 F 이온의 농도가 0.5 mM 즉, 10 ppm 정도로 매우 낮은 경우에도 석회석의 용해속도가 현저하게 낮아진 점으로 미루어 보아, 전체 석회석의 표면에 apatite가 형성되었다고 생각하는 것은 무리한 것으로 보인다.

Al 이온과 F 이온이 공존하여 수용액상의 AlF₃ 또는 AlF₂⁺ 형태로 존재하게 되고, 이러한 물질이 석회석 결정격자의 노출된 표면에 존재하는 활성점에 흡착되어 석회석의 용해를 방해한다[6]. Figure 9는 Al/F의 Mole Ratio와 pH와의 관계를 나타낸 것이다[7]. 그림으로부터 pH 약 5.0 이하에서는 대부분의 Al은 AlF₂⁺, AlF₃로 존재하는 등 화합물의 형태가 매우 다양하고, pH가 높은 범위에서는 CaF₂로 침전하는 특징을 가지고 있다.

4. 결 론

본 연구는 국내에 설치 운영되고 있는 spray type 배연탈황설비의 최적운전 조건을 도출하기 위하여 모사 탈황설비를 설계, 제작하여 탈황효율에 영향을 미치는 흡수액 pH, 탈황설비 입구 SO₂ 농도, 슬러리 분사노즐 단수 및 LDR 설치 등 각종 변수별 운전조건에 따른 탈황효율 변화를 실험하였다. 또한 흡수액 내부의 화학반응 제어가 적절하지 않아 발생하는 limestone blinding 현상을 sulfite 이온과 Al/Fx 이온의 두 가지 측면에서 실험하였다. 탈황흡수탑 입구 SO₂

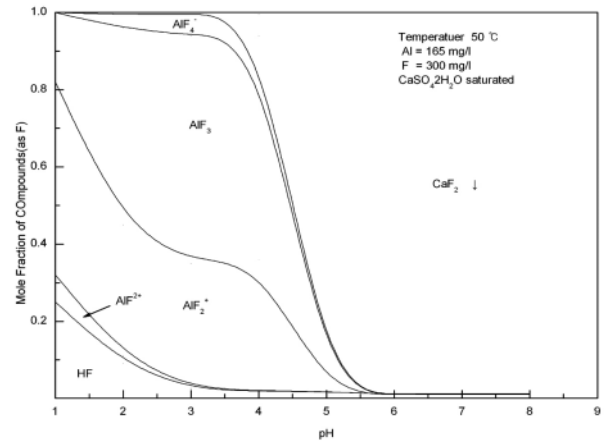


Figure 9. Calculated species distributions of AlFx and fluoride.

농도가 300~400 ppm으로 일정한 범위로 유지하면서 흡수탑의 pH를 4.8에서 5.6까지 상승시킨 경우 SO₂ 제거율은 88%에서 98%까지 10% 상승하였으며, pH 증가에 따라 탈황효율도 증가하였다. 이는 국내에서 운전되고 있는 탈황설비의 일반적인 현상으로서, 본 실험 장치의 실제 설비에 대한 상사성이 매우 높음을 의미한다. 탈황흡수탑 입구 SO₂ 농도가 990 ppm으로 높을 때 탈황효율은 300 ppm 일 때 보다 약 4~6% 정도 탈황효율이 감소하는데, 이는 향후 황 함량이 높은 석탄을 사용하거나 황산화물의 배출허용기준이 더욱 엄격해졌을 때 등 여건의 변동에 대비하여 별도의 탈황효율 향상 방안을 강구해야 함을 의미한다. 흡수액 재순환 펌프를 3대 운전하였을 경우, 2대 운전한 것보다 탈황율이 최대 12%까지 증가한 것은 흡수탑의 L/G 비가 증가한 때문이다. 또한 흡수탑 상부 2대를 운전할 경우, 하부 2대를 운전할 때보다 탈황율이 약 7% 증가한 것은 기-액 접촉시간이 길어졌기 때문이다. 모사 탈황흡수탑 내부에 LDR을 설치하여 실험한 결과 탈황설비 SO₂ 농도가 1,500 ppm으로 높을 때에 설치전보다 약 2~3% 정도의 탈황효율 향상효과가 있었고, 따라서 탈황효율 향상 방안의 하나로 고려해볼 수 있을 것이다. 흡수탑 내부의 산화용 공기 부족 등 화학반응이 적절치 않을 경우 sulfite 이온이 급격히 증가하며 limestone blinding 현상을 유발한다. Limestone blinding 현상은 석회석의 반응성을 급격히 감소시켜, 흡수탑의 pH 조절능력을 떨어뜨리고 결과적으로 석회석의 사용량을 늘리는 등 운영비가 증가의 요인이 된다. 흡수탑 내부의 산화용 공기주입을 감소시켰을 때, sulfiteion 농도가 100 ppm에서 용존산소 농도가 0.1 ppm 이하로 감소하며 blinding 현상이 나타났다. 이때 DBA를 500, 1,000 ppm 주입한 결과 sulfite ion 농도가 100 ppm에서도 용존산소가 0.5 ppm 이상 존재하여 blinding 현상이 완화되었다. 이와 같이 DBA와 같은 첨가제를 이용하여 적은 비용으로도 limestone blinding 현상을 해소할 수 있으며, 부수적으로 탈황율의 향상효과를 얻을 수 있다. 그러나 DBA에 의한 폐수에서의 COD 증가문제는 추가적으로 검토해야 할 문제이다. 흡수액에 Al³⁺, F 이온이 공존하는 경우 석회석의 용해속도는 약 20% 정도 감소하였다. 흡수액 중에 함유된 Al/Fx 이온은 석회석의 표면에 흡착되어 반응성을 떨어뜨리므로 sulfite 이온이 과다하게 존재할 때와 마찬가지로 limestone blinding 현상이 발생한다. Al, F 이온의 발생원은 보일러에서 연소 후 전기집진기에서 포집되지 않고 유입된 fly ash가 대부분이다. Al 성분은 감소하기 어려우므로 가급적 F 이온의 함량이 적은 석탄을 이용하는 것이 좋으며, 불가능한 경우 전기집진기에서

유입되는 fly Ash 량을 최소화해야 한다. 또한 Al^{3+} 이온과 F^{-} 이온은 흡수액의 pH에 따라 화합물의 형태가 매우 다양하고, 특히 Al^{3+} 이온과 F^{-} 이온이 공존할 경우 낮은 pH에서는 limestone blinding 현상을 유발할 가능성이 높으므로 흡수액의 pH를 적정범위로 유지해야 한다.

감사의 글

본 연구는 전력산업기술개발사업의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. R. Taylor, E. S. Rubin, and D. A. Hounsell, Proc. 2001 MEGA Symp., 253, Chicago, USA (2001).
2. S. A. Dudek, W. E. Gohara, and J. A. Rogers, 1999 EPRI-DOE-EPA combined utility air pollutant control symp., Atlanta, USA (1999).
3. J. B. Frandsen, S. Kiil, and J. E. Johnsson, Chem. Eng. Sci., **56**, 3280 (2001).
4. K. Sendelin, R. Backman, U. Wämstöm, and H. Siikavirta, VGB PowerTech, **7/99**, 42 (1999).
5. R. W. Farmer, J. B. Jarbis, and R. Moser, 1987 Spring National AIChE Meeting, Houston, USA (1987).
6. T. Mori, S. Matsuda, F. Nakagima, T. Nishimaru, and Y. Arikawa, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **20**, 147 (1981).
7. N. Ukawa, S. Okino, T. Iwaki, M. Oshima, and Y. Watanabe, J. Chem. Eng. Jpn, **25**, 151 (1992).