

발전용 배연탈황 기술개발



최병선
한국전력공사 전력연구원

I. 서론

화석연료의 연소시 배출되는 아황산가스(SO₂)는 인체의 호흡기 계통의 질병유발, 식물의 성장장애, 그리고 대기중 수분과 결합하여 산성우가 되어 토양악화, 건물의 부식 등으로 환경에 미치는 영향이 크다. 이와 같은 환경문제의 해결을 위해 선진국에서는 1960년대부터 배연탈황 기술개발에 주력하여 1970년대 중반에 이미 실용화에 성공하였으며 개량과 발전을 거듭하여 현재는 기술적 신뢰성 및 경제성 측면에서 상당한 수준에 와 있다. 현재 미국, 일본, 독일등 환경공학기술이 발달된 선진국들은 자체기술을 확보하여 대부분 배연탈황설비를 발전 및 산업설비에 설치, 운전하고 있으며 우리나라에서도 70, 80년대의 경제성장과 함께 대두되기 시작한 환경오염문제를 완화하고 지속적인 경제성장을 가능토록 환경규제정책을 점차적으로 강화하기에 이르렀으며 1999년부터는 SO₂ 규제기준이 선진국 수준인 270ppm으로 적용될 예정이다. 이러한 정책의 변화와 함께 1980년대 후반부터 배연탈황에 대한 기술개발이 관련 연구소 및 기업연구소를 중심으

로 수행되었으나 소규모적인 연구수준이었으며 1990년대 초반부터 범 국가적인 기술개발 프로젝트인 G-7 선도기술개발사업에 포함되므로써 본격적인 기술개발이 시도되어 2000년 경에는 실용화가 가능할 것으로 전망되고 있다.

II. 배연탈황기술

배연탈황기술은 크게 흡수제의 형태에 따라 습식법과 건식법으로 나누어지고 흡수된 부산물의 처리방법에 의해 재생법과 비재생법으로 분류된다. 습식법은 물, 알칼리용액 등으로 배기가스를 세정하여 SO₂를 흡수하는 방법으로 1차생성물이 용액 또는 슬러리 형태로 되며 기체와 액체간의 반응으로써 반응속도가 빠르고 장치도 비교적 간단하여 필요한 부지가 적은 이점이 있으나 제거 후 배출되는 가스의 온도가 낮아 연돌에서 상승력을 가지기 위해서는 재가열이 필요하고 폐수가 생성된다는 단점이 있다. 건식법은 배기가스를

Table 1. Technical classification of FGD process

Cassification		FGD process
Wet	Throwaway	<ul style="list-style-type: none"> o Wet Limestone Scrubbing o Wet Lime Scrubbing o Davy S-H(Saarberg-Holter) o Dual Alkali Scrubbing o DOWA Basic Aluminium Sulfate o Seawater Scrubbing
	Recovery	<ul style="list-style-type: none"> o Wellman-Lord o Magnesium Oxide o Citrate o SULF-X o COSONOx
Dry	Throwaway	<ul style="list-style-type: none"> o Spray Drying o Dry Sorbent Injection
	Recovery	<ul style="list-style-type: none"> o Aqueous Carbonate o Shell Flue Gas Treatment(SOx/NOx 동시제거) o Adsorption o NOXSO

분말이나 펠렛 형태의 촉매층을 통과시키거나 노내 또는 덕트에 반응제를 분사하는 방식으로 건식 반응제를 사용하므로 습식법에 비해 용수사용량이 적고 아황산가스가 제거된 후 배기가스의 온도저하가 거의 없어 재가열이 필요없다는 장점이 있으나 반응속도가 느리고 장치가 대형으로 되며, plugging, 집진기 성능저하 등의 문제점으로 현재 연구개발 단계에 있다. 최근에는 배기가스 중에 알카리의 슬러리를 주입하여 아황산가스를 흡수하고 건조된 고형폐기물을 집진설비로 포집하는 방식을 반건식법으로 분류하기도 하며 비교적 높은 효율을 얻을 수 있어 개발이 활발히 진행 중이다. 비재생법은 아황산가스 제거 후에 생성되는 고체폐기물을 매립하거나 ponding하는 방법으로 전체적인 공정이 간단하여 시설투자비가 적게 드는 장점이 있지만 저장 및 매립을 위한 추가적인 부지가 필요하고 흡수제를 계속적으로 투입해야 하는 단점이

있다. 재생법은 비재생법과는 달리 폐기물로부터 반응물을 재생해내고 상품가치가 높은 황이나 황산을 회수할 수 있다는 장점이 있으나 공정이 복잡하여 시설투자비가 많이 들고 황이나 황산 회수공정에서는 많은 에너지가 필요하며 회수공정에 사용하는 H₂S, CO, H₂와 같은 환원가스의 확보도 장애요소로 작용한다. 다음 Table 1.은 현재 개발된 각 분류별 배연탈황 공정의 종류이다.

III. 배연탈황기술개발 개요

전력연구원은 정부가 2000년대 초 기술선진국의 진입을 목표로 '92년부터 추진하고 있는 G-7프로젝트의 환경공학기술개발분야 "배연탈황·탈질기술개발 및 실용화" 연구에 주관연구기관으로 선정되어 '92년 11월

부터 연구에 착수하고 있다. 이 프로젝트의 총연구기간은 10년으로 최종연구개발 목표는 "최적 고효율 배연탈황·탈질 기술개발 및 실용화"이며 단계별 연구 목표는 다음과 같다.

1단계('92.11~'95.11) : 200MW 급 탈황공정 개발 및 설계기술 확보

2단계('95.11~'98.11) : 500MW 급 탈황설비 실용화 및 설계표준화

3단계('98.11~2002. 11) : 고효율 배연탈황·탈질 동시처리 기술개발

현재는 1단계 연구개발이 완료된 상태이며 년도별 연구내용은 다음과 같다.

1차년도('92년)에는 기존의 습식 배연탈황공정들의 분석을 통해 각 공정의 특성 및 장,단점을 비교, 검토하였으며 검토결과를 토대로 국내여건에 적합하고 경제적인 FGD 모델을 선정하였다. 0.4MW 규모의 mini-pilot 실험장치를 구성하여 구조개선 등을 통해 독자적인 공정개발을 시도하여 gas dispersion 방식으로 비교적 반응공간이 적고 기/액 접촉 효율이 높은 특성을 가지고 있는 공정을 개발 모델로 확정하고 운전 조건별로 물리 및 흡수반응실험을 수행하여 공정 및 장치개선을 이루었다.

2차년도('93년)에서는 이 공정의 현장 적용성을 확인하기 위해 pilot plant 및 200MW급 실증설비 설치 예정지인 영동화력 발전소의 연도에서 배출되는 실제 배기가스에 대한 흡수시험을 실시하였으며 이 결과를 토대로 pilot plant 설계자료를 획득하고, 흡수탑 설계조건을 확립하기 위하여 기/액접촉 방법의 개선에 대한 연구도 별도의 시험장치를 구성하여 수행하였다. Pilot plant는 흡수탑의 모듈간 영향실험 및 scale-up 연구가 용이하도록 용량이 결정되었으며 핵심기술 분야인 흡수탑에 대한 실험이 중점적으로 수행될 수 있도록 설계, 설치하였다. 개발 중인 공정은 실용화 가능성이 높은 것으로 판단되어 국내특허('94. 5) 및 해외특허('95. 5)가 출원된 바 있다.

3차년도('94년)에는 영동화력발전소에 설치된 10MW

pilot plant의 운전을 통해 scale-up에 따라 운전변수들이 system 성능에 미치는 영향을 검토하고 장기적인 연속운전을 통해 발생하는 제반 문제점들의 해결방안을 검토하여 이 결과를 통해 200MW급 실증설비의 기본설계를 완성하고 200MW 실증설비의 상세 설계 및 제작, 설치에 착수하였으며 '97년말 준공 예정이다.

IV 개발 공정 설명

현재 우리가 채택하고 있는 습식배연탈황공정의 기본 원리는 집진기에서 분진이 제거된 배기가스가 scrubber 내에서 흡수반응제인 액상의 알칼리슬러리와 접촉하고 여기에서 아황산가스와 알칼리가 반응하여 calcium sulfite(CaSO_3), calcium sulfate(CaSO_4)와 같은 고형침전물을 포함하는 슬러지를 생성시켜 탈수공정을 거쳐 매립되거나 재활용된다. 따라서 이 공정은 주요반응이 일어나는 아황산가스 흡수과정, 반응후 생성된 침전물을 슬러리로 부터 분리하는 분리과정과 분리된 고형분을 처리하는 폐기물 처리과정의 3단계로 분류된다.

개발중인 배연탈황공정의 흡수탑내에 특유의 기/액접촉 장치인 one stage의 sieve plate를 설치하여 흡수액 중에 일정깊이로 잠기도록 하고 sieve plate와 연결된 가스유입관을 통해 유입된 가스가 sieve plate 하부에서 가스층을 형성하여 sieve plate의 무수한 gas hole을 통해 상부로 분사되면서 sieve plate 상부에서 우수한 기/액접촉 특성을 갖는 기포층을 형성하여 SO_2 가스가 제거된다. Sieve plate 가장자리에는 상부쪽으로 일정높이의 월류판(weir)이 설치되어 배기가스의 통과로 기포층이 상부로 팽창되면서 기/액접촉이 완료된 후 월류판을 넘어 액하강통로를 통해 하부로 순환되도록 하며 sieve tray의 하단부에는 흡수액 상승관(liquid riser)을 설치하여 월류판 안쪽과 바깥쪽의 수두(water column)차를 추진력으로 sieve

tray 하부의 흡수액 슬러리가 상승하게 되어 매우 빠른 속도로 자연순환 하게 된다.

일반적인 공정은 배기가스의 냉각 및 흡수반응을 저해하고 부식을 야기하는 산성가스인 HCl과 HF를 사전 제거하기 위해 흡수탑 전단에 prescrubber를 설치하고 흡수탑 내에서의 scale을 방지하기 위해 gypsum 산화용 탱크를 별도로 설치하나 본 개발공정은 SO₂ 흡수성능이 우수하여 prescrubber 대신 배기가스를 duct에서 직접 냉각하는 duct cooler를 설치하고 산화공기를 흡수탑에 직접 주입하는 강제산화 방식을 채택하여 하나의 흡수탑에서 흡수, 산화, gypsum의 결정화 및 성장이 완결되어 설치 부지가 축소되고 설치비도 감소한다. Spray tower등 기존의 흡수탑 방식은 가스 중에 슬러리를 분사하는 liquid dispersion 방식이나 개발공정은 흡수액슬러리에 가스를 분사하는 gas dispersion 방식이므로 기/액 접촉 공간이 적어 반응기 체적이 기존의 80% 정도로 감소한다.

아황산가스는 산성가스이므로 일정한 제거성능을 얻기 위해 일반적으로 흡수액슬러리의 pH를 높혀(pH 5.8이상) 운전하여야 하나 개발공정은 scale 생성이 적은 낮은 pH 영역(pH 3.5~5.0)에서도 우수한 아황산가스 제거성능을 갖고 있어 scale 생성이 없으며, 낮은 pH에서의 운전은 흡수제로 사용하는 석회석의 이용율을 높히는 효과를 나타낸다.

기존의 spray tower 방식의 흡수탑에서는 흡수액슬러리를 spray nozzle을 통해 분사하기 위해 대용량의 슬러리 순환펌프를 사용하나 개발공정은 자연순환 원리를 이용하므로 순환펌프가 필요 없고 이에 따라 동력소모도 적다. 기존설비에 비해 prescrubber, 슬러리 순환펌프, 슬러지 농축조등이 필요하지 않아 공정이 단순화되고 흡수탑이 소형화되어 설치면적이 기존 설비의 80% 정도이다.

특히 폐기물처리가 문제가 되고 있는 우리나라의 여건을 고려하여 부산되는 석고는 95% 이상의 순도로 생산될 수 있도록 설계됨으로써 전망 석고보드용이나

시멘트첨가제로 재활용될 전망이다.

V Pilot Plant 운전결과

Pilot plant는 핵심기술 분야인 흡수탑에 대한 연구개발이 이루어질 수 있도록 흡수탑 실험에 중점을 두었으며 주요 구성설비는 duct, booster fan, ductcooler, absorber, demister, stack gas 계통과 limestone silo, limestone slurry tank, limestone slurry feeding pump 등의 석회석 주입계통, gypsum draw off pump, gypsum pond, recirculation water tank 등 gypsum 처리설비, oxidation air blower 등으로 이루어져 있다. pilot plant의 가스처리용량은 영동화력발전소의 배기 가스량을 기준으로 하여 약 1/20 인 38,350 Nm³/hr 이다.

Pilot plant 운전의 주요내용은 200MW급 실증설비의 설계자료 도출이며 이를 위해 운전변수별 실험, 장치 및 구조개선 실험, 장기 연속운전시 발생하는 문제점의 도출을 위한 실험을 수행하였다.

실험결과 SO₂ 제거효율에 영향을 미치는 대표적인 운전변수인 흡수탑의 운전 pH와 P 중 SO₂ 제거효율은 pH 보다는 P에 더 의존적이었다. SO₂ 제거효율은 pH와 ΔP가 높을 수록 증가하였으며 전 실험범위에서 비교적 높은 탈황효율을 나타냈으며 경제적인 운전조건으로 판단되는 P 270mmAq, pH 4.5에서 95%의 높은 탈황율을 얻을 수 있었다. 이 결과는 mini-pilot plant 규모의 실험결과와 거의 유사하였으며 이와 같은 실험결과는 흡수탑의 성능이 기술적으로 매우 우수하다는 것을 보여준다.

다음의 Fig. 1, 2에 각각 다른 pH와 ΔP에서의 SO₂의 제거효율을 나타내었다.

흡수탑에 주입되는 oxidation air 물비에 대한 SO₂ 제거효율은 동일한 pH에서 5 mole 이하에서는 효율이 감소하는 경향을 나타내었으나 5mole 이상에서는 큰 변화가 없었다. 또한 흡수탑 하부 liquid의 DO 측정결

기획시리즈 - 1

과에서도 5mole 이상에서는 거의 포화상태를 유지하였다. 또한 oxidation air의 주입에 의한 강제산화율과

배기가스중의 O₂에 의해 이루어지는 자연산화율을 측정된 결과 oxidation air에 의한 산화율은 약 45% 정도인 것으로 나타났다. Natural oxidation rate를 최대한 증가시키기 위해서는 기/액 접촉면적을 증가시키거나 gas retention time을 증가시켜야 하며 이를 위해서는 적절한 설계를 통해 sloshing 현상을 최대한 억제하여 froth zone을 안정화 시켜야 만 할 것으로 판단된다.

흡수제로 사용되는 분말석회석 입도의 영향을 분석하기 위해 일반적으로 사용되는 325mesh under 90% 외에 200mesh under 90%를 비교 실험 하였다. 325mesh under 90%의 석회석을 사용할 경우 SO₂ 제거효율은 pH 4.0, p 300 mmAq 에서 96~98%를 유지하였으나 200mesh under 90%를 사용할 경우 약 3~4% 정도 낮게 나타났다. 본 공정에서 SO₂ 제거효율은 물리적으로는 ΔP에 가장 큰 영향을 받으며, 화학적으로는 산화반응과 중화반응에 크게 영향을 받기 때문에 중화반응속도에 큰 영향을 미치는 석회석의 입도에 따라 민감한 영향을 받은 것으로 판단된다. Gypsum의 particle size는 흡수탑에서의 gypsum solid의 residence time에 의해 좌우되며 탈수설비의 설계에 직접적인 영향을 미친다. 일반적으로 spray type의 FGD 에서 생성되는 gypsum의 크기는 40~60 m 정도로 알려져 있으나 실험결과로 얻어진 gypsum particle의 평균 size는 120~150 m로 훨씬 양호한 결과를 얻었다. 이는 순환 펌프를 사용하지 않아 자연순환을 통해 결정성장이 유리한 공정의 순환특성상의 결과로 판단된다. Gypsum의 순도에 가장 큰 영향을 미치는 물질은 미반응 석회석과 fly ash이다. Gypsum의 순도는 흡수탑의 pH가 낮을수록, 석회석의 미분도는 높을수록 증가하였으며 이는 미반응 limestone의 감소에 기인한다. 따라서 gypsum의 순도를 향상시키기 위해서는 미분도가 높은 석회석을 사용하는 것이 유리할 것으로 판단된다. Pilot plant 실험결과 prescrubber 대신 ductcooler를 설치한 경우에도 gypsum의 순도는 wallboard로 사용이 가능

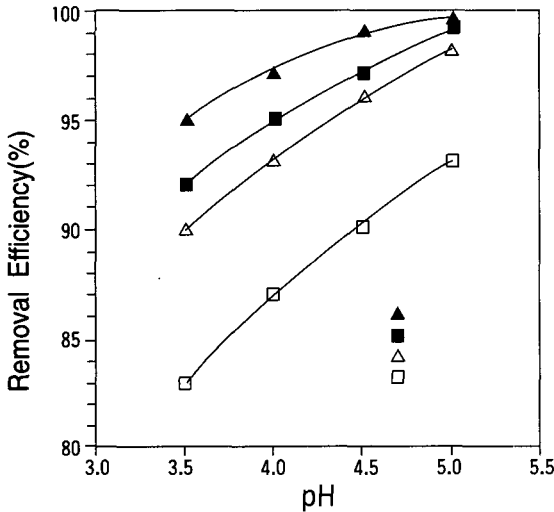


Fig. 1 Effect of pH on SO₂ removal efficiency at different pressure drop.

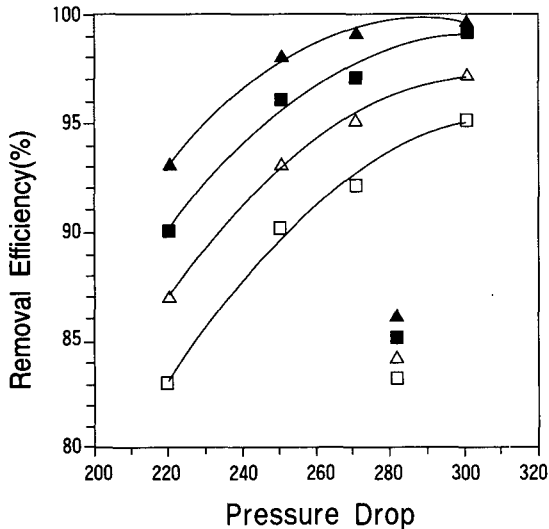


Fig. 2 Effect of pressure drop on SO₂ removal efficiency at different pH.

한 95% 이상을 유지하였다. 다음 Fig. 3, 4는 각각 gypsum 입도분포와 반응시간에 따른 입자의 크기변화를 나타낸 것이다.

흡수탑의 scale-up은 모듈개념으로 이루어지며 흡수탑의 기본적인 dimension인 직경은 공정의 개념상 배기가스의 유량에 의해 결정된다. 흡수탑의 높이는 흡수탑 liquid zone의 깊이에 의해 결정된다. Liquid zone의 깊이는 gypsum solid residence time에 의하여 구해진 슬러리 보유량이 결정되면 계산될 수 있으며 다른 값은 배기가스 유량, Duct의 구조, 슬러리 비산방지를 위한 free board 확보 등에 의해 정해진다. 따라서 이 공정은 처리가스량에 따라 단위모듈을 비례적으로 증가시켜 대응시키므로써 설계측면에서 매우 용이한 scale-up 특성을 가지고 있다.

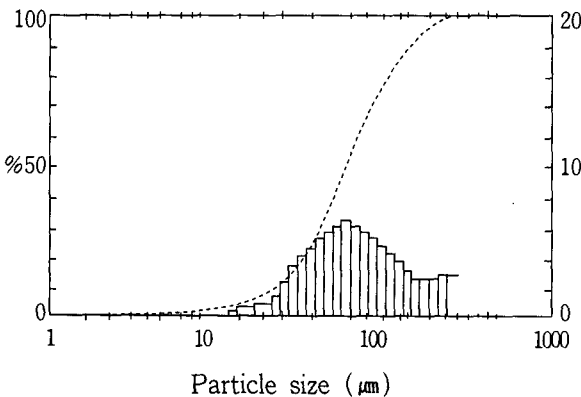


Fig. 3 Particle size distribution of by-product gypsum.

VI 결론

습식 배연탈황 기술수준은 기술적 개념의 정립, 탈황 효율의 향상등으로 거의 정착단계에 있는 기술이다.

그러나 여러 요소기술들이 적용되는 설비들이 복합적으로 결합되어 있으므로 부분적인 기술발전과 개선을 통해 FGD시스템의 전체적인 성능을 향상시키는 것은 지속적으로 이루어질 것으로 판단된다. 습식 배연탈황 기술의 개발방향은 어느 상용화 기술개발에서와 마찬가지로 비용이 적게 들고 성능이 우수하며 신뢰성이 높은 기술을 추구하는 경제적인 원리에 입각하는 것이며 또한 2차적으로 발생하는 폐기물 및 폐수의 재활용 또는 최소화의 개념도 기술개발에 부과되는 중요한 과제가 되고 있다.

전력연구원에서의 배연탈황 기술개발의 방향은 이와 같이 경제적 개념에 입각하여 기/액 접촉이 우수한 공정개발을 통해 장치를 소형화하고 공정을 단순화하여 설치부지 축소 및 설치비 절감에 초점을 맞추었다. 이러한 연구의 결과로 새로운 개념의 공정을 개발할 수 있었으며 실증시험을 통해 개발기술이 성공적으로 평가되어 국내의 기존 및 신설 발전소에 확대 보급되면 설치비 및 기술료의 절감은 물론 수입대체 효과등을 통해 무역역조 개선에 상당한 기여가 예상되며 국내 환경오염방지기술 분야의 기술개발을 촉진함으로써 관련산업의 발전이 기대된다.