

GGH 스케일 분석을 통한 생성 원인 규명

이승민[†] · 김경숙 · 양석란 · 정년호

한전 전력연구원 발전연구실 수화학분석그룹
(2000년 2월 29일 접수, 2000년 9월 5일 채택)

Analysis of the Scale Formed in GGH

Seungmin Lee[†], Kyeongsook Kim, Sukran Yang and Nyeonho Jeong

Water Chemistry & Materials Analysis Group, KEPRI, Taejeon 305-380, Korea
(Received 29 February 2000; accepted 5 September 2000)

요 약

50만 kW급 유연탄 발전소의 배연 탈황설비의 GGH(gas gas heater) 스케일의 생성원인을 규명하여 원활한 탈황설비의 운전을 도모하고자 성능시험중인 두 발전소(T와 H로 명명)의 GGH에서 채취한 스케일에 대한 성분분석, 형상 및 결정구조분석을 실시하였다. 우선 저배율 입체 현미경에 의한 외형관찰 결과를 보면, 흡수탑 스케일은 판위에 스케일이 쌓여있는 형상을 보이고 손으로 쉽게 부서지는 반면에 GGH 스케일은 직육면체의 덩어리 모양으로 아주 단단하여 강도가 강한 것으로 관찰되었다. 또한 EDX 및 성분분석결과, Si, Al 및 Ca를 많이 포함하고 있으며, XRD에서 mullite와 quartz 결정구조가 관찰되고, SEM에서 크기가 1 μm 이하로 아주 미세하고 석탄회와 전형적인 구형 모양이 관찰된 것으로 볼 때, 이는 흡수탑을 거치지 않은 미처리된 배가스에서 나온 석탄회일 것으로 추정된다. 그 이외에 SEM과 XRD에서 관찰되는 석고의 크기는 수 μm 에서 10 μm 사이로 일반적인 탈황설비에서 생성되는 석고의 크기인 40 μm 에 비해 상당히 작았다. 두 발전소의 스케일의 특성에는 약간의 차이가 있지만 GGH 스케일의 생성원인은 배연 탈황설비 반응기에서 과포화 석고 슬러리가 비산되어 수 μm 의 액적들이 M/E(mist eliminator)에서 제거되지 않고 GGH 설비에 유입되어 습분은 제거되고 포화되어 스케일이 발생하고 여기에 보일러에서 유입되는 미처리된 배가스 중의 석탄회가 엉겨 붙게 되고 습분이 제거되면서 스케일화를 촉진한 것으로 판단된다.

Abstract – During the commission period of flue gas desulfurization(FGD), a considerable amount of scale was formed in GGH at 2 bituminous coal power plants which were named as T and H. Various attempts have been studied to identify the causes of the scale formed in GGH, for example, concentration analysis, surface morphology, and crystal structure of scale, gypsum and ash. According to the results of stereozoom microscopy, GGH scale was severely harder than absorber scale. In addition, Si, Al and Ca were observed from concentration analysis, and quartz and mullite crystal structure were identified from XRD, and very fine(size: less than 1 μm) and spherical-shaped particles were shown from SEM. In addition, the size of gypsum particle observed from XRD and SEM was 1-10 μm , and this size was very minute compared to the typical size of gypsum(size: about 40 μm) particle produced in FGD process. Although small differences were found between 2 power plants, the causes of scale formed in GGH were deduced that some saturated gypsum slurry was scattered in the reactor of FGD and that the slurry droplets were not eliminated properly in M/E. And then they arrived in GGH water or mist in them was eliminated, and finally formed the scale in GGH. The scale in turn got entangled with coal ash of untreated flue gas from boiler, and so the formation of scale was accelerated.

Key words: Gas Gas Heater(GGH), Flue Gas Desulfurization(FGD), Ljungstrom Type, Compact Type, Scale, Heating Element, Waste Heat Recovery, Dolomite, Mullite

1. 서 론

근래에 들어 대기오염문제를 포함한 환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 선진국이 중심이 되어 발전소에서 배출되는 배가스의 탈황공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 한전에서는 발전소 29호기에

대해 SO_x 를 흡수, 산화, 환원 및 흡착에 의해 제거하기 위한 배연탈황(Flue Gas Desulfurization, FGD) 설비가 운전되거나 설치 중에 있다. 탈황설비 흡수탑에서 처리된 배가스는 굴뚝을 통해 바로 외부에 내보내기도 하지만 폐열 가스로 처리된 가스의 온도를 높여줌으로써 연료를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 FGD 설비의 흡수탑을 통과한 가스는 수분을 많이 함유하고 있어서 가스 덕트(gas duct)와 굴뚝에 대한 부식을 초래할 수 있으므로 이를 방지하고 배연 가스의 확산성을 향상시켜 주

[†]E-mail: lsm3467@kepeco.co.kr

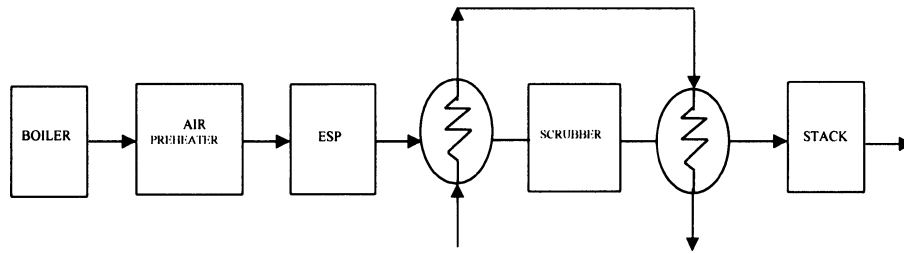


Fig. 1. Schematic diagram of waste heat recovery method.

변 기기 및 주민들에 대한 환경오염 방지를 위해서 재가열 방식을 채택한다. Fig. 1에 현재 한전에서 채택하고 있는 흡수탑을 거치지 않은 고온 배가스의 현열을 이용하여 흡수탑을 거친 저온 배가스를 가열하는 방식인 배가스 재가열 설비에 대한 개략도를 나타내었다. 이 방식은 흡수탑 전단의 배가스 열을 이용하는 것으로 하나의 열교환기가 흡수탑 전·후단에서 배가스가 순환하도록 설치되어 있다. 직접적인 가스/가스 방식의 열교환기를 설치할 경우 온도차가 크지 않으므로 전열 면적을 증가시켜야 하며, 물이나 유체 등의 열 매체 방식은 전열 면적은 줄어드나 산의 응축에 의한 부식의 우려가 있다[1].

배가스 재가열을 위한 열교환기에는 대표적인 열교환 소자가 회전하는 Ljungstrom 방식과 고정식의 Compact 방식의 여러 방식이 있다. Fig. 2(a)에 Ljungstrom 방식을 나타내었는데 horizontal type과 vertical type 두 형태가 있다. 이 방식은 유입되는 고온의 배가스와 유출되는 저온의 처리가스가 열교환되는 방식으로 GGH 전·후단까지는 각각 다른 유로를 통하여 유입, 유출되며 GGH에서 열교환 소자에 의하여 열교환이 이루어진다. 이러한 방식은 열교환 소자가 회전하여 처리 가스와 미처리 가스의 혼합이 수반되므로 스케일 발생의 개연성이 크다.

반면에 Fig. 2(b)에 나타낸 Compact 방식은 열소자가 고정되어 있어 누설의 문제가 없다는 장점이 있는 반면에 설치가 어려울 뿐만 아니라 설치비용도 많이 소요된다는 단점이 있다. 한편 Ljungstrom 방식은 각 열전달 소자에 처리되지 않은 배가스와 처리된 배가스가 접하므로 부식성이 가혹한 조건을 충족할 수 있는 재질을 선정해야 한다. 예를 들면 설비재질은 hot side의 경우는 저합금강 및 기타 유사 재질을 사용하여도 무방하나, cold side는 고합금강을 사용하는 것이 필요하다. 한편 석탄용 화력발전소의 경우 Ljungstrom 방식에 porcelain enamel 코팅된 열소자를 사용하고 있다.

내부에는 탈황설비 반응기의 운전에 따른 처리된 배가스 중의 비산 석고와 처리되지 않은 가스중 미세한 석탄회 등이 내부 및 소자에 축적되어 스케일로 성장하여 열교환율을 저하시키고, 배기가스의 흐름을 방해하는 등 운전에 지장을 초래할 우려가 있다. 또한 부식방지를 위한 유기 코팅제에 물리적, 화학적으로 손상을 입혀 코팅제 수명을 낮추고 설비재질의 부식을 증가시킬 수 있으므로 이를 방지하기 위한 세척 설비인 GGH soot blower 등의 장치를 사용중이나 soot blower의 steam 압력이 과다하여 GGH 소자가 손상되거나 소자의 막힘 현상이 발생하는 등 여러 요인들로 인하여 실제 운전상황에서 GGH에 많은 스케일이 발생된다. Fig. 3에 H 화력의 GGH 내부에 스케일이 쌓여 있는 모습을 나타내었다. 한편의 (a)는 GGH 내부 전체에 대한 스케일 현상을, (b)는 GGH 내부 한 부분을 확대한 모습을 나타낸 것으로 스

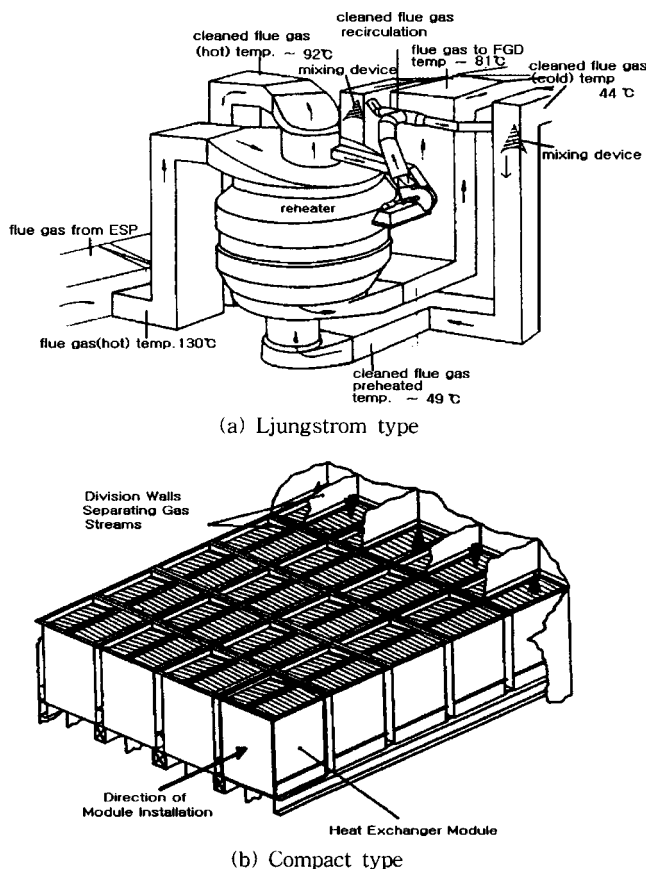


Fig. 2. Two types of heat exchange method.

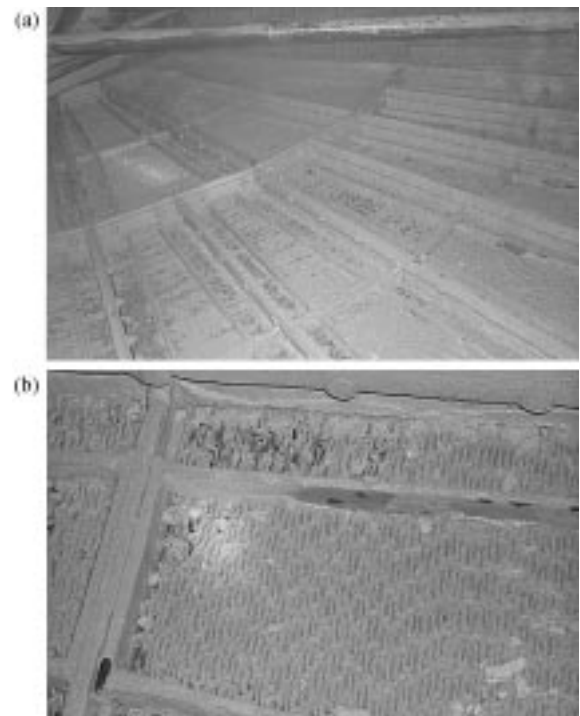


Fig. 3. Scale on GGH inner surface.

케일이 부착되어 있는 것을 볼 수 있다.

여기서 배연 탈황설비의 운전조건을 간략히 언급하면 다음과 같다. 첫째, 일반적인 배연 탈황설비의 운전인자는 흡수제 양론비(Ca/S ratio=1.02), 액기비(L/G ratio=13.4 l/m³, 기상측에서 액상측으로 물질전달 조절), 슬러리 pH 4.5-6.0, 배가스 속도 및 압력강하, 분무액적의 크기 및 기/액분배 등이다. 둘째, 슬러리 pH 조정과 유입 유황의 농도를 고려한 체류시간(15-20시간)의 조정을 위하여 흡수액의 높이 조절, 슬러리의 순환 및 배출 등이 주기적으로 이뤄지고 있다. 셋째, 석회석의 특성을 고려할 수 있는데, 발전소에서 구입한 석회석은 CaCO₃ 순도가 95% 이상인 것을 사용하며, MgCO₃ 농도는 4%이하인 것을 사용한다. 발전소에서 구입하는 석회석에 대한 분석시 불용성 마그네슘(돌로마이트)가 포함되어 있는 것으로 확인되고 있으며, 여타 사용 가능한 석회석 검수시 돌로마이트 성분이 과다하게 많은 것은 사용승인을 하지 않고 있다[2].

보일러 운전에서 배가스 유동이 원활하지 못하면 발전소는 급전정지할 수밖에 없고 이에 따른 경제적 및 설비운전의 안정적인 손해는 엄청나다. 배연 탈황설비에서 GGH 설비는 배가스가 유동하는 중간에 위치하고 있어 만약 이것이 스케일로 막히거나 유로 형성이 편류가 일어난다는 등의 문제가 생기면 전체 발전설비를 정지시켜야 하는 중요한 설비이다. 현재 한전의 배연 탈황설비의 운전은 초기단계에 있으며, 본격적인 운전이 이루어짐에 따라 여러 가지 문제가 발생하고 있다. 그 중의 하나가 GGH 문제이며 이의 해결을 위하여 지속적인 연구와 아울러 제거방안 등이 수립되어야 하는 시점에 있다. 본 논문은 흡수탑의 형태가 spray type으로 동일하면서 현재 성능시험중인 T와 H 화력발전소의 GGH에서 채취한 스케일에 대한 성분분석, 형상 및 결정구조분석을 통한 GGH 스케일의 원활한 배연탈황설비의 운전을 목적으로 현상파악과 분석 등을 통하여 GGH에 생성된 스케일의 발생원인과 나아가서는 제거방안을 찾아서 원활한 탈황설비의 운전에 기여하고자 본 실험을 실시하였고 그 결과를 발표하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약, 기구 및 측정 기기

성분 분석을 위한 표준용액은 Perkin-Elmer에서 구입한 ICP용 1,000 ppm 용액을 희석하여 사용하였고, 용제로 사용한 LiBO₂는 Scientifique Claisse Inc.에서 구입한 특급 시약을, 질산은 동우 제품의 만도체 제조용 특급 시약을 사용하였다. 전처리 후 성분분석은 유도결합플라스마 원자광분광계(ICP-AES; Spectro-P, Spectro Co.)로 분석하였고, 형상 분석은 에너지 분산 분광계(EDX)가 부착된 주사전자현미경(SEM; JSM 6400, Jeol Co.)을 사용하였고, 결정구조분석은 X-선 회절분석기(XRD; Ultima+2200, Rigaku Co.)를 사용하였다.

2-2. 시료 전처리 및 실험방법

성분 분석용 시료는 불순물이 혼입되지 않도록 주의하면서 막자 사발을 이용하여 74 µm 이하로 미분쇄한 후 45 °C로 조절된 오븐에서 향량이 될 때까지 건조하여 수분을 완전히 제거하였다. 그 외 비교시험으로 사용되는 연소시험탄은 800 °C로 조절된 전기로에서 ash를 만들어서 사용하였고, 석고는 성분 분석용 시료와 동일하게 전처리를 실시하였다. 시료 약 0.25-0.3 g의 무게를 정확히 측정하여 백금 도가니에 넣고, 용제로써 LiBO₂를 시료의 3배 정도를 가한 다음, 시료와 용제를 잘 혼합하였다. 미리 1,000 °C로 조절된 전기로에 백금 도가니를 넣고, 약 30분간 용융하였으며 이때 1-2회 정도 백금 도가니를 잘 흔들어 주면서 시료의 용융 상태를 관찰하여 흑시 용융이 미흡하면 약간의 용제를 더 가하였다. 용융이 끝나면 증류수 175 ml와 진한 질산 10 ml의 용액이 담겨 있는 400 ml 비이커에 백금 도가니를 넣고, 1-2시간 교반

하면 맑은 상태의 용액이 되었다. 거름종이 5중 C를 이용하여 폴리프로필렌 재질의 1 l 부피플라스크에 흑시 있을 수 있는 불순물을 거르고, 증류수로 눈금까지 채운 후 ICP-AES로 성분의 농도를 측정하였다[3-5].

황분석은 자동유황분석기로 정량하였고, 부착수분은 습분이 제거된 시료를 260 °C에서 1시간 전후의 무게차에 의해서 측정하였다.

형상분석은 내부 퇴적물 bulk 시료를 형상관찰 및 성분분석을 위해 카본 테이프(carbon tape)위에 부착하고 100배 이상의 배율로 SEM 관찰이 용이하도록 금(Au)으로 표면을 코팅한 후 EDX로 미세부위의 성분을 관찰하였다.

결정구조는 막자 사발을 이용하여 약 74 µm 이하로 미분쇄한 분말 시료를 plate에 압착하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 스케일의 성분분석

3-1-1. T 발전소

Table 1에 T 발전소 GGH 스케일(1월, 4월, 6월)과 비교를 위해 본 스케일의 형성 시기에 사용된 연소 시험탄{BHP: ADARO(6:4), Table 1에서 ash라 명명}의 석탄회와 FGD에서 생성된 석고(7월)에 대한 분석결과를 함께 나타내었다. 1월에 채취한 스케일의 성분은 연소 시험탄의 석탄회(ash) 성분과 함량이 유사하였으나, 4월과 6월에 대한 분석결과 1월의 분석 결과나 연소 시험탄의 석탄회(ash) 성분에 비해 칼슘(Ca), 황(S) 및 마그네슘(Mg)의 함량이 많은 것으로 나타났다. 1월에 채취한 스케일의 성분분석 결과에서는 본 성능시험 기간 중에는 상당량의 석탄회가 GGH로 비산된 반면에 석고의 영향은 적은 것으로 판단되었다. 반면에 4월과 6월에 채취한 스케일에 대한 성분분석 결과에서는 Ca와 S의 함량으로부터 본 성능시험 기간 중에는 석탄회와 더불어 상당량의 석고가 GGH로 비산되었음을 알 수 있었다. 특히 이 시기의 스케일에는 Mg의 함량이 5.75와 5.59%로 석탄회(1.22%)와 석고(0.19%)에 함유된 농도보다 상당히 높게 나타났다. 이런 결과로부터 GGH 스케일 특성의 변화의 요인을 고려해보면 배가스 성분변화, 주입 석회석의 변화, 운전조건의 변화(pH, 석회석농도, 슬러리 농도) 등으로 다양한 변수가 있다. 배가스 성분변화는 거의 없을 것으로 예상되나, GGH 전단에서 배가스의 입자상 물질을 제거해주는 EP(electrostatic precipitator)의 효율변화와 발전소 출력(MW) 변화에 따른 분진량의 증가 및 M/E의 효율 등에 따라 GGH에서 스케일화되는 성분 원소량의 변화가 달라질 것으로 예상되나 주입 석회석 중의 돌로마이트 성분이 몇 %인지에 대한 정확한 자료는 없고, 운전조건은 항상 일정한 범위내에서 유지하였다. 그러므로 시운전 기간 동안의 성분변화는 주입된 석회석중 불용성 마그네슘의 양의 변화와 스케일 제거용 스팀압력의 변

Table 1. Results of the concentration analysis by ICP-AES

(unit: wt%)					
Sample Items	99. 1 (GGH)	99. 4 (GGH)	99. 6 (GGH)	Ash	Gypsum
Ca as CaO	2.03	13.70	13.81	2.43	31.53
S as SO ₃	4.08	13.75	19.48	1.90	44.36
Combined water	3.49	8.83	7.70	—	19.96
Si as SiO ₂	49.34	29.13	29.93	64.18	0.70
Al as Al ₂ O ₃	22.67	16.38	16.51	20.35	0.47
Fe as Fe ₂ O ₃	3.76	3.73	4.21	5.40	0.14
Na as Na ₂ O	0.42	0.94	0.48	0.38	—
Mg as MgO	3.09	5.75	5.59	1.22	0.19
Ti as TiO ₂	1.04	0.76	0.76	1.03	—
Carbon	0.39	0.85	0.27	—	—

Table 2. Results of the concentration analysis by ICP-AES

Period Sample Items	(unit: wt%)					
	`99. 10		`99. 8		Ash	Gypsum
	Wall side (GGH)	Inner side 1 (GGH)	M/E	Inner side 2(GGH)		
Ca as CaO	20.60	10.21	20.43	17.56	0.31	31.81
S as SO ₃	30.50	19.10	32.05	28.32	0.18	43.69
Combined water	15.12	7.46	19.09	5.57	—	19.66
Si as SiO ₂	17.33	32.63	17.19	20.20	75.71	1.31
Al as Al ₂ O ₃	7.68	16.91	7.63	12.36	5.32	0.28
Fe as Fe ₂ O ₃	2.01	4.16	2.00	3.87	5.32	0.11
Na as Na ₂ O	0.15	0.38	0.15	0.40	0.10	—
Mg as MgO	0.50	2.82	0.50	9.26	0.18	0.25
Ti as TiO ₂	0.51	0.96	0.50	0.63	0.88	—
K as K ₂ O	0.46	0.69	0.46	0.63	0.81	—

화에 의하여 조금씩 스케일 특성이 변화된 것으로 추정되나 정확한 데이터를 산출하기는 어려웠다.

3-1-2. H 발전소

Table 2에 H 발전소 GGH 스케일(벽면, 내부)과 비교를 위해 M/E 부착물 및 본 스케일의 형성 시기에 사용된 연소 시험탄의 석탄회(Table 2에서 ash라 명명)와 FGD에서 생성된 석고에 대한 분석결과를 함께 나타내었다. 같은 시기(99년 10월)에 M/E와 GGH 벽면에서 채취한 시료의 경우 성분이 거의 유사한 것으로 나타났으며, GGH 벽면과 내부를 비교해 볼 때, 벽면에서는 칼슘, 황성분이 내부보다 높은 농도로 측정되었으나, 내부에서는 실리카(Si), 알루미늄(Al), 철(Fe) 및 Mg 성분이 벽면에 비해 높게 측정되었다. 이 결과로부터 M/E와 GGH 벽면에서는 석고의 함량이 높은 것으로 판단되는 반면에, GGH 내부에서는 석고 외에도 상당량의 석탄회가 함유되어 있음을 알 수 있었다. 특이한 가지 특이한 사실은 GGH 내부의 Mg의 함량이 9.26%로서 매우 높았던 99년 8월의 분석결과와는 달리 이번 분석(99년 10월)에서는 2.82%로 비교적 낮게 나타났지만, M/E(0.50%), 석탄회(0.18%)와 석고(0.25%)에 함유된 농도와 비교해 볼 때 여전히 높게 나타났다. 이는 앞서서 언급한 T 발전소의 결과와 마찬가지로 GGH로 유입되는 석탄회 성분과 흡수탑에서 비산되는 석고 슬러리가 반응할 때 농축되어 스케일의 성장을 촉진시키는 것으로 추측된다.

3-2. 표면관찰 결과

3-2-1. 저배율 입체현미경 관찰결과

T와 H 발전소에서 채취한 GGH 스케일의 형상을 각각 Fig. 4의 (a, T 발전소)와 (b, H 발전소)에, 그리고 비교를 위해 (c)에 H 발전소

FGD 흡수탑 스케일의 형상을 나타내었다. 사진 (c)에서 알 수 있듯이 흡수탑 스케일이 판모양으로 판 위에 석고와 미량 석탄회가 연속적으로 붙어있는 형상을 보여주는 반면, 사진 (a)와 (b)의 GGH 스케일은 동일하게 직육면체 덩어리 모양으로 각각의 스케일 덩어리들이 GGH 설비내에 쌓여있는 형상을 보여 주었다. 전체적으로 보아 흡수탑 스케일이 손으로 쉽게 부서지는데 비하여 GGH 스케일은 쉽게 부서지지 않을 정도로 강도가 더욱 강한 것으로 관찰되었다. 세부적으로 두 발전소 GGH 스케일을 비교해보면, T 발전소 GGH 스케일 표면은 외관상으로 층상으로 거칠게 보여지나, H 발전소 GGH 스케일 표면은 매끄러우며, T 발전소의 스케일보다 밝은 황색을 나타내었다[2, 6].

여기서 간략하게 흡수탑내에서의 스케일 발생원인을 살펴보면, calcium sulfite의 산화시, pH의 급격한 저하로 인한 고형물질의 용해시, L/G가 부족하여 슬러리 부피당 제거되는 SO₂ 양이 과다한 경우, 흡수탑 반응 용기가 충분하지 못하여 석고 과포화도가 높을 경우, 배가스와 슬러리 분배가 적절치 않을 경우이거나 석탄회중의 미량금속 성분 내지는 흡수탑내의 산화조건 등으로 생각할 수 있다. 현재 한전에서 채택하고 있는 강제 산화방식에서의 흡수탑에서는 석고 고체만을 생성하게 되고 이는 hard scale로서 위에서 언급한 흡수탑내에서 스케일 발생원인중 하나의 원인 또는 체류시간이 일정하지 않거나 운전조건이 맞지 않으면 결정화 성장이 제대로 이루어지지 않고 2차 핵생성에 따른 석고 스케일로 장치벽면에 엉겨 붙게 된다. 흡수탑 스케일과 GGH 스케일의 비교해보면, 흡수탑 스케일의 주성분은 석고이고 이는 흡수탑내의 운전조건에 따라서 스케일화 되는 경향이 있는 것으로 판단되고, 향후 실험에서 흡수탑내의 스케일물과 GGH 스케일화의 관계를 고찰할 계획이다.

3-2-2. SEM 및 EDX 관찰결과

(1) T 발전소의 결과

스케일을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 5의 (a)와 (b)로 구별하여 나타내었다. (a) 부분은 스케일중의 평면부위에 대한 사진으로서 입상모양의 석고 성분이 주로 관찰되었고, (b) 부분은 스케일중의 구형부위에 대한 결과로서 스케일중의 석탄회가 주로 관찰되었다. 한 가지 특이한 사항은 (b)에서 관찰되는 석탄회의 크기가 약 1 μm 이하로 아주 미세할 뿐만 아니라, (a)에서 관찰되는 석고 크기가 수 μm에서 10 μm 사이로 일반적인 탈황설비에서 생성되는 석고의 크기에 비해 상당히 작다는 점이다. 이와 같은 미세 석고가 존재한다는 것은 스케일화가 쉽다는 의미와 연관성이 있는 것으로 보여진다. 스케일이 발생하는 원인은 석고 슬러리의 체류시간과 여러 운전 변수와의 관계에서 결정화 단계를 완전히 거치지 못한 석고는 미세해지면서 스케일화가 될 가능성이 높다. 흡수탑에서는 석회석 슬러리 등을 용해하면서 일정농도로 유지하기 위한 교반기가 있고, 석회석 슬러리들이 유입 배가스에 분산(spray)되고 석회석 슬러리로 유입되는 과정에서 부분적으로 충분한 체

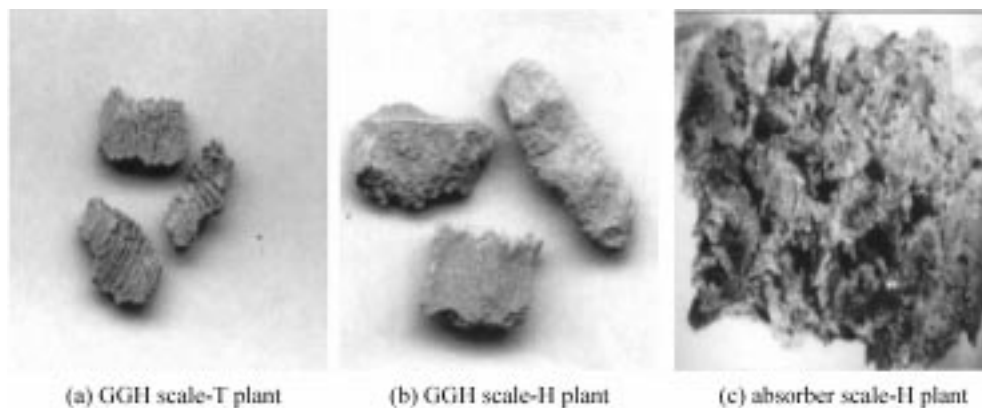


Fig. 4. Stereozoom microscope feature of scale.

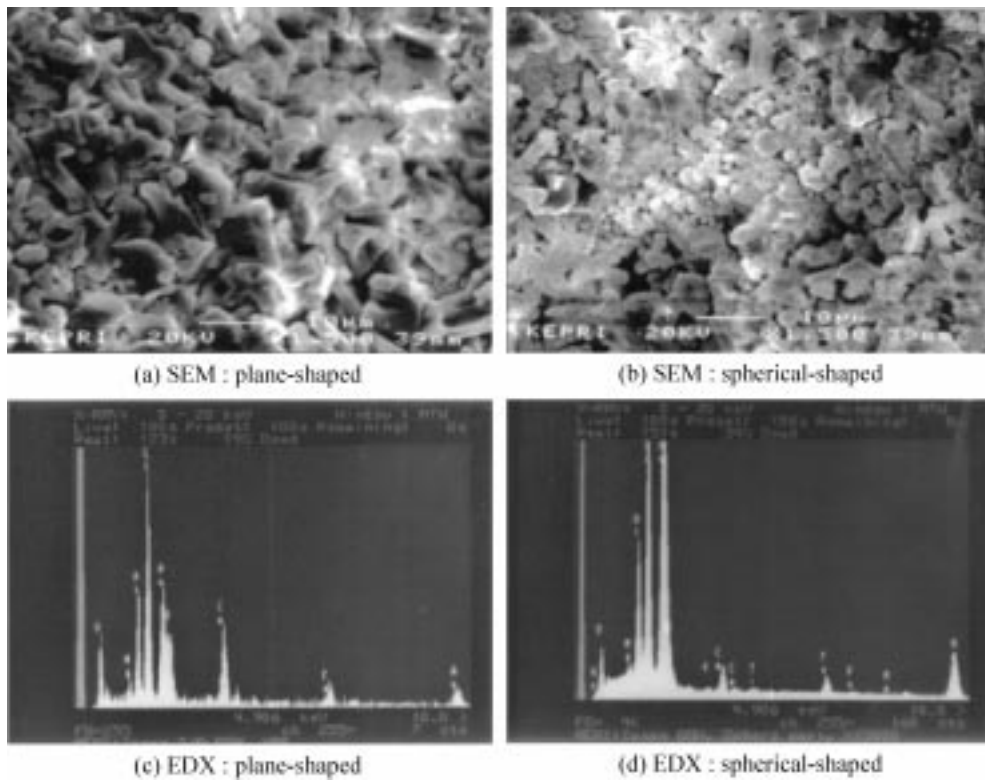


Fig. 5. Results of SEM and EDX analysis of scale for T plant.

류시간을 갖지 못한 석고 슬러리가 미세화되면서 유출되는 배가스속에 함께 포함되어 GGH로 유입될 개연성은 충분하다고 생각된다.

이들에 대한 EDX 결과를 평면부위와 구형부위 각각에 대해 그림 (c)와 (d)에 나타내었다, 평면부위에 대한 (c)를 살펴보면, Si, Al, Ca,

S, 및 Mg 성분이 관찰되고, 구형부위에 대한 (d)에서는 Si와 Al 성분이 주성분으로 나타났다. 두 EDX 결과의 큰 차이점은 Ca과 S 성분으로 평면부위에는 석고 성분이 다량 함유되어 있음을 알 수 있었다.

(2) H 발전소의 결과

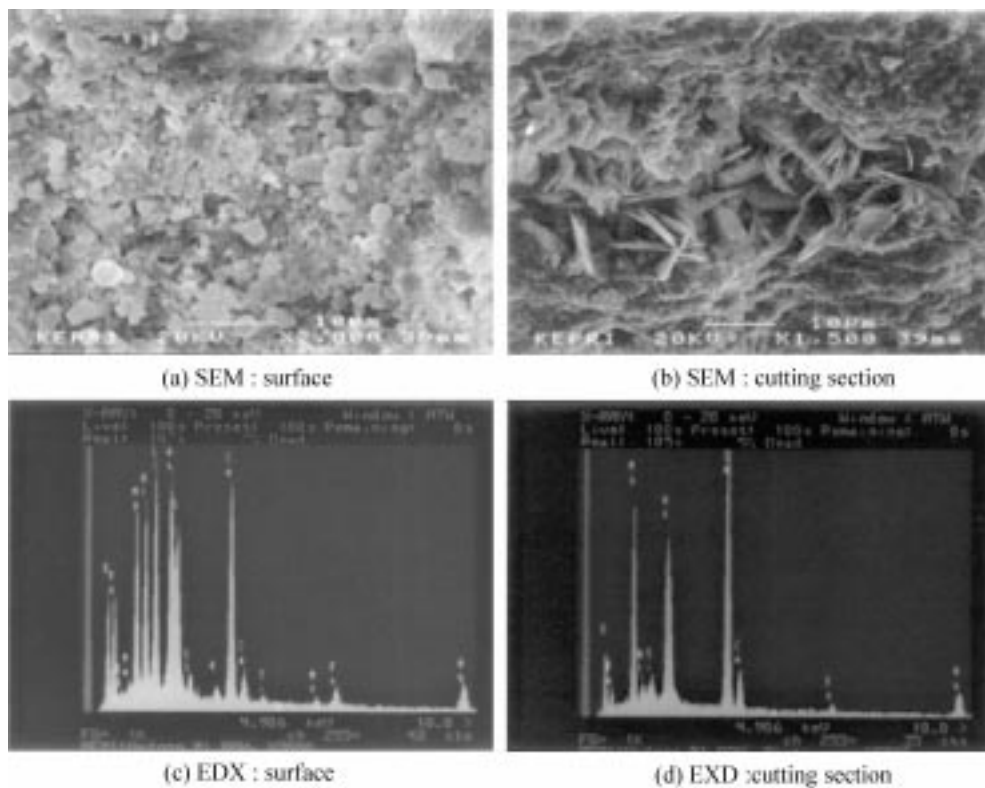


Fig. 6. Results of SEM and EDX analysis of scale for H plant.

Table 3. Results of XRD

Sample(date)	Site	Crystallographic structures from XRD
T plant('99. 6)	Inner side	Gypsum, syn($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), calcium sulfate(CaSO_4), quartz, syn(SiO_2), mullite, syn($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
H plant('99. 10)	Inner side	Quartz, syn(SiO_2), dolomite{ $\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ }, gypsum, syn($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
	Limestone	Calcite(CaCO_3), dolomite{ $\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ }

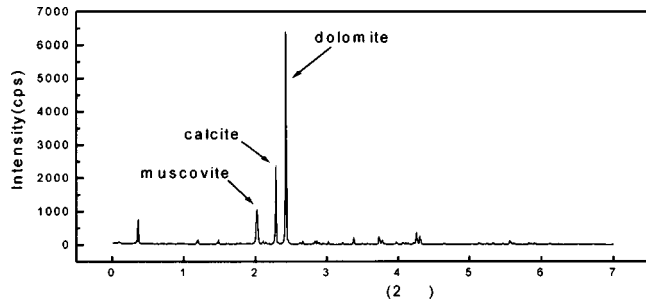


Fig. 7. Result of XRD analysis of limestone(H plant).

여러 GGH 스케일중 가장 특징적인 '99년 8월에 inner side에서 채취한 GGH 스케일에 대한 SEM 결과를 Fig. 6의 (a)와 (b)로 구별하여 나타내었다. (a) 부분은 스케일의 자체 표면을 관찰한 결과로서 석탄화가 약 $1\mu\text{m}$ 이하로 관찰되고 나머지는 석고로 추정되나 특이한 것은 배연탈황 석고의 전형적인 입상모양이 관찰되지 않는다는 점이다. 좀 더 자세히 관찰하기 위해 스케일을 자른 절단면에 대한 결과를 (b)에 나타내었다. 절단면의 형상을 보면 층상으로 되어 있으며 가운데 부분에 가는 입상의 석고가 층상면에서 binder 역할을 하고 그 양측으로 구형의 석탄화가 쌓여있는 것을 볼 수 있었다. 이들에 대한 EDX 결과를 자체 표면과 절단면 각각에 대해 (c)와 (d)에 나타내었다. 자체 표면에 대한 EDX 결과인 (c)를 살펴보면, Si, Al, Ca, Mg, S 및 Fe 성분이 관찰되었고, Mg의 함량이 많은 점이 T 발전소의 GGH 스케일과 뚜렷한 차이점이었다. 절단면에 대한 EDX 결과인 (d)를 살펴보면, Ca, S, Mg이 주성분으로 관찰되었고 그 외 Si, Al이 소량으로 관찰되었다. 참고로 '99년 10월에 채취한 스케일의 경우 앞서 언급한 Fig. 5의 T 발전소에 대한 결과와 매우 유사하게 관찰되었다.

3.3. 결정구조 분석

결정구조 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 두 발전소의 스케일에서 공통적으로 석고 성분인 이수석고와 유연탄 고온연소 후 발생하는 석탄화 성분인 mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)와 quartz(SiO_2)에 대한 결정구조가 공통적으로 관찰되었으나, H 발전소의 GGH 내부에서는 특징적으로 dolomite($\text{Ca} \cdot \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$)가 나타났다[7, 8]. 석회석에 dolomite성인 불용성 Mg이 존재하는 것은 확인된 사실이고 성능시험 초기에는 발전소에 입하된 석회석의 불용성 Mg에 대한 정량분석을 실시하였으나 현재는 일반적인 석회석의 성분분석과 열분석을 행하고 있는 실정이다. 불용성 Mg의 분석법은 석회석중 용해되는 성분을 제거한 다음 무게중량법으로 정량할 수 있다. Dolomite에 대한 원인을 규명하고자 H 발전소의 흡수탑 슬러리에 사용한 석회석을 산처리하여 대부분의 석회석을 제거한 후 XRD로 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 여기에서 dolomite, calcite(CaCO_3) 및 muscovite 결정 구조가 관찰됨에 따라 H 발전소에서 나타나는 특징적인 dolomite 성분은 흡수탑 슬러리에 사용된 석회석에서 유래된 것임을 알 수 있었다[6, 9, 10].

4. 결 론

두 발전소에서 채취한 GGH 스케일에 대한 분석결과는 대부분 유사

한 양상을 나타내었다. 우선 저배율 입체 현미경에 의한 외형관찰 결과를 보면, 흡수탑 스케일은 관위에 스케일이 쌓여있는 형상을 보이고 손으로 쉽게 부서지는 반면에 GGH 스케일은 직육면체의 덩어리 모양으로 아주 단단하여 강도가 강한 것으로 관찰되었다. 또한 EDX 및 성분분석결과, Si, Al 및 Ca를 많이 포함하고 있으며, XRD에서 mullite와 quartz가 관찰되고, SEM에서 크기가 $1\mu\text{m}$ 이하로 아주 미세하고 석탄화의 전형적인 구형 모양이 관찰된 것으로 볼 때, 이는 흡수탑을 거치지 않은 미처리된 배가스에서 나온 석탄화일 것으로 추정된다. 그 이외에 SEM과 XRD에서 관찰되는 석고의 크기는 수 μm 에서 $10\mu\text{m}$ 사이로 일반적인 탈황설비에서 생성되는 석고의 크기인 $40\mu\text{m}$ 에 비해 상당히 작았다. 이는 배연 탈황석고의 결정화과정에서 결정성장이 완결되지 않은 석고들이 흡수탑에서 비산하여 GGH로 유입되는 것으로 추측된다.

한편, 두 발전소의 스케일은 약간 다른 특성을 나타내었다. XRD 분석결과, H 발전소에서는 특징적으로 "dolomite"가 관찰되었는데 이는 석회석에서 기인된 것인 불용성 Mg 성분으로 일반적인 용해성 Mg 성분과는 달리 dolomite중의 Mg 이온은 석회석의 표면을 차단(blinding)하여 석회석의 용해도를 낮추는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. H 발전소와는 달리 T 발전소의 경우는 XRD에서 "dolomite" 구조가 관찰되지 않는 것으로 보아 성분분석결과에서 관찰되는 Mg은 용해성으로 간주할 수 있고, 이는 석고의 Ca 자리를 대신 차지하여 MgSO_4 등의 형태로 공침할 것으로 추정된다. 그 외 M/E의 통과율은 100 mg/Nm^3 정도로서 미세한 입자성분 및 용해성 무기성분이 액적에 포함되어 일정량이 통과하게 되어있으며 배가스중의 입자 관성력을 이용하여 가스 유로의 강계 전환방식으로 미스트를 제거하고 있으며, 이를 위해 여러 형태의 zigzag가 설치된다. 현재 설치된 M/E 액적 통과율을 정확하게 측정할 수 있는 장비는 없으며, 일정 비율은 통과하는 것으로 보고 있다. 또한 운전중 M/E내의 블레이드의 탈락 등에 기인하여 처리가스중의 입자상 물질의 통과율이 많아지는 경우도 있다.

위 분석결과를 종합해 볼 때, 약간의 차이는 있지만 두 발전소 GGH 스케일의 생성원인은 배연 탈황설비 반응기에서 과포화 석고 슬러리가 비산되어 수 μm 의 액적들이 M/E에서 제거되지 않고 GGH 설비에 유입되어 습분은 제거되고 포화되어 스케일이 발생하고 여기에 보일러에서 유입되는 미처리된 배가스 중의 석탄화가 엉겨 붙게 되고 습분이 제거되면서 스케일화를 촉진한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Chang, K.: Report of Kepco, "The Design of FGD Facilities," 214 (1995).
2. Lee, H.-K., Choi, W.-K., Jo, H.-D., Kim, J.-G., Yoon, H.-S., Lee, W.-S. and Kim, I.-W.: Ministry of Trade, Industry & Energy, 1(1997).
3. Thompson, M.: "Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry," 2nd. Ed., Chapman & Hall, 93(1989).
4. KS L9003-1996: "Method for Chemical Analysis of Gypsum," KS, 1 (1996).
5. ASTM C471-76: "Chemical Analysis of Gypsum and Gypsum Products," 1(1985).

6. Kim, K., Park, H., Lee, T. and Jeong, N.: *Analytical Science & Technology*, **13**, 5(2000).
7. Kim, K., Yang, S., Park, H. and Lim, C.: *Analytical Science & Technology*, **13**, 158(2000).
8. Lee, H.-K.: "Studies on Characterization of Wet FGD Processes and Limestone Utilization," Seminar at Boryung Power Plant, Kepco, Nov. 1(1998).
9. Oki, Y., Ichikawa, K., Ashizawa, M. and Inumaru, J.: Report of CREPI, W97004(1997).
10. Han, B.(translation): "X-ray Diffraction," Bando press(1990).