

고유황 보일러에서의 Sulfur Trioxide의 억제에 대한 연구

최성부[†]

용인대학교 자연과학대학 환경과
(2011년 11월 13일 접수 ; 2011년 12월 8일 채택)

Study on the Suppression of Sulfur Trioxide in High Sulfur Boiler

Sung-Bu Choi[†]

*Department of Environmental Science, University of YongIn, YongIn, 449-714, Korea
(Received November 13, 2011 ; Accepted December 8, 2011)*

Abstract : The average sulfur content of crude oil is 2.2%. Coal is about 0.3 to 4.0 percent of the sulfur gases or particles being discharged into the atmosphere through the chimney as 1 to 2% SO₃(Sulfur trioxide) and about 95% of the SO₂ is reported. SO₃ gas, which has many different causes of, as the combustion of sulfur containing fuel during the air due to the excess SO₂ gas is oxidized to SO₃ gas. Sulfur trioxide emitted from high sulfur heavy oil fired boiler caused white plume in stack and high temperature and cold end corrosion of facilities. So, in order to control sulfur trioxide concentration of Fuel gas in boiler, various of additives are used in other foreign. They are injected to Fuel Oil and consumed in boiler and reduce ash and the conversion rate of sulfur trioxide. In domestic, MgO compounds are used as additives but the total volume of them are made from other foreign company. In this study, MgO compounds were developed with liquid MgO compounds and field application was accomplished. The effect of newly developed chemicals and process were nearly equal to foreign products. In Consequent, the chemicals and process produced by newly developed technology can be substituted for foreign products and reduce the cost of plant operation.

Keywords : Sulfur trioxide, high sulfur heavy oil, Magnesium oxide, white plume.

1. 서론

현재 에너지원의 가장 중요한 수단은 화석연료이다. 사용되는 화석연료는 대부분 액체연료와 석탄인데 우리나라의 액체연료는 대부분 중등의 고유황 연료유이며 정제된 원유의 평균 황 함유량은 2.2%이다. 석탄 중의 황은 0.3~4.0%

정도인데 가스 또는 입자로서 굴뚝을 통하여 대기 중에 배출되고, 1~2%가 SO₃(Sulfur trioxide, 삼산화황)가 되며 약 95%가 SO₂가 된다고 보고 있다[1, 2]. 대형 고유황 보일러에서는 화석연료를 연소시킴으로써 생성되는 유해 가스를 배연탈황 설비에서 처리하게 되지만 연소가스 성분 중 SO₃ 가스는 미세한 입자와 결합하거나 또는 자체가 응결핵이 되어 수 마이크로 크기의 입자상 물질로 전환되어 배연탈황 설비에서 포집되지 않고 연돌로 배출되어 시각

[†]주저자 (E-mail : waoeh@hanmail.net)

적 환경오염을 유발하는 가시백연 현상을 일으키고 있다[2, 3].

SO₃ 가스의 발생원인은 여러 가지가 있는데, 연료 중에 포함된 유황이 연소되면서 과잉공기로 인하여 SO₂ 가스가 SO₃ 가스로 산화된다. 또한, 연료에 섞여 있는 바나듐과 나트륨등이 촉매 역할을 하여 SO₂ 가스의 산화율을 높게 하여 SO₃ 가스의 생성이 증가되기도 한다. 이렇게 생성된 SO₃ 가스는 중유회(ash)에 함유되어 있는 나트륨과 반응하여 Na₂SO₄가 생성됨으로써 응집이 저하되고 튜브 외면에 단단한 slag로 부착된다. 부착된 slag는 Water zet cleaning, Soot blowing 등의 물리적인 처리방법으로 제거를 하고 있지만 슬래그 자체가 단단해서 어려움이 있다. 배출가스 중 SO₃ 가스가 40~80 ppm 정도만 포함 되어도 저온부에서 황산이 되어 배출가스 duct를 포함한 설비의 재료부식을 발생시키고 있으며, SO₃은 비중이 무겁기 때문에 멀리 확산되지 않고 연돌 부근에 집중적으로 오염을 발생시키며, 미연탄소는 검댕으로 부근을 오염시킨다. 이러한 이유로 현재 중유보일러에서는 배출가스 중의 SO₃ 농도가 70.0ppm이면 A/H 출구의 가스온도를 약 150 °C 이상 유지하여 가스의 응축으로 인한 부식을 방지하고 있는 실정이다[4-7]. 만약 배출가스 중 SO₃ 농도를 10.0ppm 정도로 낮추어 배출할 수 있다면, 가스의 응축으로 인한 부식을 방지할 뿐만 아니라 가스 온도를 약 110 °C 이하로 낮출 수 있으므로 열효율이 증가되고, SO₃ 가스로 인해 발생하는 가시백연을 제거함으로써 지역주민들의 민원을 해소할 수 있을 것이다. 또한, SO₃ 가스는 탈질설비가 설치되었을 경우 과잉 주입된 암모니아 가스 혹은 요소가 분해되어 생성된 암모니아가스와 반응하여 황산암모늄이나 ammonium-bisulfate가 생성되는데 특히 ammonium-bisulfate는 260°C 이하에서 아주 견고하게 부착되는 특성 때문에 A/H 전열면이나 전기집진기 hopper에 부착되어 배출가스의 유로를 방해하므로 운전이 지장을 초래한다. 따라서 SO₃ 가스로 인해 발생하는 설비의 부식방지와 가시백연 현상을 제거하기 위한 체계적인 연구가 이루어져야 한다 [8-11].

본 연구에서는 고유황 연소 보일러에 의해 발생하는 삼산화황을 연구 분석하였고, 이에 대한 억제 방법으로 산화마그네슘을 이용한 액상

SO₃ 억제제를 제조하여 적용해 봄으로서 삼산화황의 발생 억제로 설비 수명연장과 보수비용을 절감 그리고 가시백연으로 인한 환경문제를 해결하는데 있다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 분석 기기

실험에 이용한 산화마그네슘(MgO)은 국산인 삼산화황을 이용하였으며, 크기는 10~50 μm 및 함량 98%이상을 이용하였다. 액상 SO₃ 억제제 제조에 사용한 노말헵탄, 노말옥탄, 노말펜탄, 메틸셀룰로오브, 에틸셀룰로오브, 부탄올, 프로판올, 프로필알코올(IPA)는 모두 석산화학의 공업용 시약을 그대로 사용하였다. 그밖에 첨가제로 사용한 비이온계면활성제(Polyoxyethylene ether류)는 미원상사 제품을, 미강유, 현미유, 대두유, PE wax, TiO₂, Na₂CO₃, CaCO₃, KOH 및 MnO₂등은 삼전화학의 공업용 시약을 이용하였다. 성분을 분석하기 위해 부성분을 진기로 1100°C에서 회화시켜 제거한 다음 유도결합 플라즈마 원자방출 분광기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Spectro-P, HP)로 정량정성 분석하였으며, 회화시킨 MgO를 200mesh의 크기로 분쇄하여 X-선 회절분석기(X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-7000S)로 결정구조를 분석하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 슬래그 생성원인 규명

슬래그의 생성원인을 파악하기 위하여 중유보일러 튜브외면에 부착된 슬래그를 발취하여 구성성분과 결정구조를 분석하였다. 시료의 전처리 방법으로 슬래그는 110°C에서 건조한 다음 100mesh 크기로 걸러서 constant weight 될 때까지 건조한 다음 일정량을 취하여 왕수로 용해하였다. 완전히 용해될 때까지 온도를 유지하여 일정용량으로 조제하였다. 완전 분해한 용액은 필터로 이물질을 완전히 거른 다음 화학성분은 ICP-AES로 검정 곡선법에 의하여 화학성분을 정량하였다.

2.2.2. 삼산화황 액상 저감제 제조

MgO에 대해 입도, 입자분석을 통해 약품 제조에 적합한 입도를 가진 제품을 선정하였고, 고유황 보일러에 주입함으로써 SO₃를 저감시키는데 그 목적이 있다. 따라서 개발된 재료는 SO₃와의 반응성과 약품의 주입 용이성 그리고 장시간 보관에 따른 약품의 보존성을 고려하여 개발하였다. 여기에 약품의 용해성과 분산성을 고려하여 첨가제를 선정하였다. 단순, 분말형태의 MgO 원료 자체로는 사용할 때 많은 문제점이 있다[12]. 첫째, MgO는 흡습성이 매우 강하기 때문에 공기 중의 습기와 결합하여 큰 덩어리로 엉김으로써 직접 주입할 때 많은 어려움이 있다. 둘째 분말상태로 주입되기 때문에 중유와 잘 섞이지 않고 일정한 농도로 주입하기가 어렵다. 셋째 만약 주입의 용이성과, 일정한 양을 주입하기 위해 물과 교반하여 주입하면 분말은 중유와 섞이지 않고 MgO가 가지고 있는 입자의 비중 때문에 침전이 일어난다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 본 연구에서는 삼산화황 제거효율이 뛰어나고 현장에서 주입이 용이하며 중유와도 잘 섞이도록 여러 조건들을 고려하여 조제하였으며 일정시간의 경과 후에도 MgO 입자가 침전되어 엉키지 않도록 고려하였다. 먼저 주입의 용이성을 위해 저감약품이 공기 중의 습기를 흡착하지 않도록 MgO를 유기용제와 계면활성제를 통하여 완전 분산하였다. 이렇게 제조한 SO₃ 액상 저감제는 일정시간이 지나도 MgO 입자 등과 침전되지 않도록 분산제를 일정량 주입하였다.

2.2.3. 삼산화황 저감 시험

고유황 연료를 연소할 때 배출되는 SO₃는 보일러 노 내와 배기가스의 유로에서 생성되는데 원인은 노 내의 조건(과잉공기량, 연소조건)과 장치의 설계에 따른 구조가 많은 영향을 끼친다. 이렇게 생성된 SO₃는 배기가스 저온부에서

응축되어 금속을 부식시키고 A/H의 운전온도를 높임으로써 에너지 효율을 저하시키며, 탈황 설비를 거친 후 연돌에서 가시백연을 일으키는 등 많은 악영향을 미치고 있다. SO₃를 제거하기 위하여 많은 방법들이 시도되었으며, 본 연구에서는 연료에 액상 형태의 저감제를 주입하는 방법을 선택하였다. SO₃ 저감 시험에 사용한 MgO 화합물은 주성분인 MgO가 70~72%정도 포함되었고 그 이외에 중유와의 혼합이 용이한 용매와 분산제로 혼합되어 있었다. SO₃ 억제제의 특성상 주입라인은 순환이 되도록 배치하였고 장기간 주입이 정지되면 경유 등으로 flushing이 가능하도록 line을 구성하였다. SO₃ 억제제의 주입농도는 500 ppm으로 설정하였고, 출력의 변화에 따른 FO의 변동에 따라 연동되도록 설정하였다. 주입 전·후의 효과는 배기가스 중 SO₃ 측정과 보일러의 설정치 변화여부, 미연탄소분 및 보일러 튜브외면 슬래그의 조성 변화로 관찰하였다. 본 연구에서는 Fig. 1과 같이 400MW 고유황 중유보일러의 연료유에 일정량의 액상 SO₃ 억제제와 물을 혼합하여 보일러로 이송시켜 연소하는 방법을 선택하여 약 2개월 간 현장적용 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬래그 성분분석 결과

3.1.1 고온부 분석 결과

Table 1의 분석결과는 보일러 튜브의 각 부위별 슬래그의 화학성분을 나타낸 것으로 보일러 I의 배기가스 고온부(S/H, R/H)에서 채취한 슬래그의 성분함량을 보면 산화바나듐과 산화니켈성분이 30~45%를 점유하고 있고, 황산화물이 약 30%, 그 이외에 산화규소와 산화철로 구성되어있다. 이러한 고온부 튜브 부착 슬

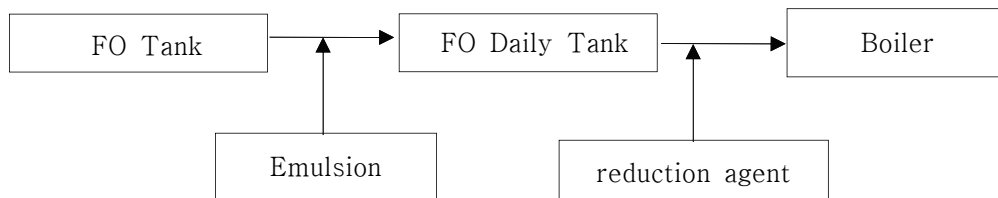


Fig. 1. Injection Schematic of SO₃ Reduction Agent.

Table 1. Results of Slag Composition for Boiler I .

(unit : W/W%)

Site	Extract Region	V ₂ O ₅	SO ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	MgO
I	S/H	32.11	28.25	11.07	2.18	1.25	5.51	1.02	0.62
		24.23	0.55	12.05	6.36	8.71	17.29	0.39	1.01
		13.16	3.16	22.29	15.34	5.43	15.60	1.20	1.20
	R/H	14.41	33.02	10.74	3.24	1.35	7.14	1.88	0.84
		25.54	31.25	15.61	1.46	2.03	3.77	1.27	0.50
	ECO	29.36	24.10	11.35	10.85	1.45	8.29	1.63	0.88
		1.21	18.98	0.97	26.50	1.39	2.84	1.35	0.33
	W/W	2.55	15.49	2.05	19.53	1.01	24.79	1.24	0.35
	Bottom	5.78	2.22	7.71	1.77	1.34	69.51	0.71	0.82

래그는 용점이 낮은 화합물로 구성되어있고 매우 단단하게 결합되어 정지 시 제거작업이 용이하지 않은 어려움이 있다. 이상의 결과로서 튜브 고온부 슬래그의 주성분은 산화바나듐과 바나듐염, 산화니켈과 황산염으로 구성되어 있었다. 바나듐염은 저용점 화합물로서 슬래그화를 촉진하여 보일러튜브의 열전달을 방해하고 부식을 촉진하여 과열에 의한 튜브의 파손사고를 일으키는 것으로 알려져 있다.

3.1.2. 중·저온부 슬래그 성분분석 결과

보일러 II의 경우를 Table 2에 나타내었다. 보일러 II의 배기가스 중온부(ECO)에서 채취한 슬래그의 성분함량을 보면 산화바나듐과 산화니켈성분이 40~50%를 점유하고 있고, 그 이외에 황산화물과 산화규소, 산화철로 구성되어 있고 마그네슘화합물은 0.3 %내외로 나타났다. 중온부 튜브 부착슬래그는 고온부와 마찬가지로 용점이 낮은 화합물로 구성되어있고 매우 단단하게 결합되면 보일러를 정지하여 튜브 외관의 슬래그를 제거하는 작업이 용이하지 않은 어려움이 있다. 그러나 고유황유를 연소하면서 중유에 포함된 황, 바나듐, 나트륨성분에 의한 슬래그가 저유황유에서 보다 많이 생성되고 또한 더 단단하게 결합하여 설치한 장비로는 슬

래그의 성장과 제거를 할 수 없는 경우가 많이 발생하였다. 보일러 II의 경우 ECO 슬래그의 성분함량이 보일러 I과 유사하게 나타났다. 저온부(A/H)에서 채취한 슬래그의 성분함량은 산화바나듐과 산화니켈의 함량이 10%, 황산화물이 약 20%이나 산화철과 산화규소의 함량이 60 %를 차지하고 있다. 이상의 결과로서 중·저온부의 주성분은 산화철, 산화규소와 황산화물로 구성되어 있는 것으로 황산염은 저온부에서 응축하여 황산이 되어 철 구조물의 부식을 촉진한다. 무수황산의 농도가 높을수록 A/H의 운전 온도가 상승하여 전체적인 열효율을 감소시키고 구조물의 부식을 일으켜 강도를 저하시킨다. 즉, 마그네슘화합물을 주입하기 전에 보일러 중·저온부 튜브의 슬래그는 황산염으로 이루어져 부식이 발생할 확률이 높은 것으로 생각된다. A/H 후단에 위치한 SCR의 상부에서 채취한 deposit의 화학성분을 알아보았다. 결정구조를 XRD로 분석해 본 결과 황산화물은 주로 FeSO₄ 이었으며, 황산철은 약 45~90%로 구성되어있고, 이외에 산화바나듐과 산화니켈의 함량이 5~30%로 주로 황산철로 이루어져 있다. 이는 황산화물에 의한 철의 부식으로 생성된 것으로 삼산화황에 의한 영향이 타 설비에도 영향을 미치는 것으로 알 수 있다[7].

Table 2. Results of Slag Composition for Boiler II.

(unit : W/W%)

Site	Extract Region	V ₂ O ₅	SO ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	MgO
II	SH	28.29	12.63	12.07	7.79	3.91	27.86	3.09	0.77
		58.92	18.21	7.44	2.80	3.99	1.26	2.75	6.11
	RH	33.81	4.75	16.22	13.59	1.38	22.56	2.03	0.73
		42.14	19.27	7.46	9.31	2.88	2.80	3.26	7.60
	ECO	22.61	22.30	11.01	8.86	2.46	12.13	2.44	0.37
	Bottom	5.45	0.03	12.71	42.19	11.78	15.84	0.98	1.04
		51.60	12.74	9.64	4.19	3.75	1.40	2.85	2.56
	AH	3.91	31.41	1.04	32.56	0.71	1.16	0.29	1.90
		4.42	37.98	1.26	33.64	1.02	0.49	0.60	3.01
	SCR	28.32	22.86	5.02	22.27	2.51	8.88	1.08	7.15
		3.37	21.49	1.08	64.66	0.91	2.06	0.81	1.32

3.2. 삼산화황 저감제 평가

3.2.1 삼산화황 제어를 위한 최적처리 실험

SO₃ 억제제의 주입은 FO 탱크에 직접주입하지 않고 보일러의 최상단 버너에 투입하였다. 이는 SO₃ 억제제의 주입에 따라 수냉벽에 흰색의 MgO가 코팅됨으로써 발생하는 배기가스 후단부의 온도상승을 방지하기 위함이다. 즉 보일러 노 내에서 열 흡수가 제대로 이루어지지 않고 반사에 의해 후단부의 복사열이 증가하게 되어 튜브금속의 온도가 상승되어 운전의 안정성을 저해하는 White effect의 발생을 차단하기 위함이었다. MgO 원료는 가공하지 않고 그대로 주입하거나 물이나 기타 용매에 분산시킨 Slurry 형태와 유기금속화합물의 형태로 주입하는 등 여러 가지 방법이 있다. 그러나 MgO는 입자의 크기와 표면적에 따라 반응성이 차이가 난다[6,7]. 주로 고온부에서 높은 반응효율을 얻기 위해서는 표면적이 넓어야 하므로 입자의 미세도와 형태가 아주 중요한 변수가 된다. 그러므로 주성분인 MgO은 해수 전해법으로 제조하고 그 크기가 일정하며 표면적이 넓은 것만을 골라서 실험하였다. 주입 시험 전 S/H

deposit 성분은 V₂O₅ > SO₃ > NiO > MgO로 나타나며 바나듐과 황산의 화합물이 주류를 이루고 있다. 부식에 의한 강도변화는 고온부와 저온부에서 심하게 나타나는데 고온부에서는 산화바나듐의 성분이 많고 중온부와 저온부에서는 황산화물이 많이 발생된다. 또한 저온부에서는 황산화물이 응축된 황산에 의해 철부식이 발생되어 철산화물이 많이 검출된다. 시험전후 보일러 각 부위별 화학성분과 조성을 분석하였으며, 시험 후 보일러의 S/H deposit 성분의 함량이 MgO > SO₃ > V₂O₅ > NiO로 변화되었으며, 특히 산화바나듐이 급격하게 감소하였다. 주입시험 후 생성된 산화물은 손으로 만지면 쉽게 떨어지고 푸석푸석하였다. 배기가스에 SO₃가 존재하면 H₂SO₄로 되어 노점이 130~160℃로 급상승하게 되어 배기가스의 저온 영역인 A/H, Eco, duct 등이 노점이아가 되면 황산으로 삼산화황증기가 응축되어 부식을 일으키게 된다. 저온부식의 주원인인 황산화물은 A/H에서 FeSO₄로 되는데, 시험 후 황산철 혼합물은 줄어들고 마그네슘 화합물이 증가하였다. 이는 저온부에서의 철 구조물의 부식율이 낮아짐을 의미한다.

3.2.2. 저감제 투입 후 조성변화 결과

보일러 튜브 슬래그의 조성변화에서 높은 함량의 바나듐, 황 및 나트륨 등을 함유하는 중유의 연소는 결과적으로 매우 높은 부식성 deposit을 생성한다. 연소시 발생하는 슬래그는 저융점 화합물로 고온(450°C 이상)의 금속표면에 부착된다. 특히 바나듐염은 극히 부식성이 강하며 금속표면의 고온부식을 일으킨다. 그러므로 이러한 부식성 deposit을 방지하기 위해 나트륨과 바나듐염의 낮은 융점을 높이는 것이 필요하다. 고온부식은 주로 연소 중에 형성되는 ash의 조성과 농도에 의존한다. 황, 바나듐, 나트륨 그리고 칼륨이 부식과 deposit을 일으키는 주성분이며, 이들은 연소시 결합하여 융점이 낮은 화합물을 형성한다. 황은 고온부식을 일으키는 주성분으로 Alkali Sulfate(Na_2SO_4 , K_2SO_4)는 Alkali iron trisulfates와 더불어 용해되면 부식성이 매우 높아진다. 연소 보일러에서 보일러 튜브 외면 슬래그의 생성원인 및 SO_3 억제제 투입 전후의 조성변화를 파악하기 위하여 중유 보일러에서 튜브외면에 부착된 슬래그를 채취하여 성분과 결정 구조를 분석하였다. 분석결과

는 첨가제 투입 전 각 부위별 슬래그의 조성성분을 나타낸 것으로 Table 3~5에 나타내었다. 시험 전 배기가스 고온부(SH, RH)에서 채취한 슬래그의 성분함량을 보면 산화바나듐과 산화니켈성분이 45~65%를 점유하고 있고, 그 이외에 황산화물과 산화규소와 산화철로 구성되어 있다. 마그네슘산화물은 0.5%내외였다. 2개월간의 현장시험 후 슬래그의 조성은 마그네슘화합물 + 황산화물이 50~55%, 바나듐과 니켈 등의 금속산화물이 15~20%로 나타났다. Fig. 2의 결정구조 분석결과를 보면 첨가제를 사용하기 전 주로 오산화바나듐(V_2O_5)이었던 결정구조는 첨가제 사용 후 바나듐과 마그네슘 화합물로 변화였고, 이것은 슬래그의 융점을 높이는 효과를 얻을 수 있었다. 이상의 결과로서 SO_3 억제제의 투입시험에 의해 보일러 튜브 고온부의 주성분이 산화바나듐의 저융점 화합물(670°C)과 산화니켈 등의 금속산화물에서 고융점 화합물인 바나듐과 마그네슘 화합물 [6,7,8], 특히 $3\text{MgO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ (융점 1,071°C)로 전환되었음을 확인할 수 있었다. 즉, 바나듐염 등 저융점 화합물이 보일러튜브의 열전달 방해와

Table 3. Results of Slag Composition According to Sampling Location after Injection of SO_3 Reduction Agent.

(unit : W/W%)

Extract Region	Site	V_2O_5	SO_3	NiO	Fe_2O_3	Na_2O	SiO_2	CaO	MgO
SH	Before injection	45.77	15.66	10.05	8.48	5.31	6.84	1.08	0.51
	After injection	12.71	35.92	3.45	2.31	11.11	2.86	2.27	18.79

Table 4. Results of Slag Composition According to Sampling Location after Injection of SO_3 Reduction Agent.

(unit : W/W%)

Extract Region	Site	V_2O_5	SO_3	NiO	Fe_2O_3	Na_2O	SiO_2	CaO	MgO
RH	Before injection	41.24	14.59	10.18	7.72	2.65	12.80	1.86	0.45
	After injection	5.78	22.56	3.25	2.23	6.31	2.74	3.12	28.74
ECO	Before injection	16.81	20.34	5.16	17.48	1.45	5.60	1.51	0.62
	After injection	7.28	31.07	1.99	2.24	2.91	5.33	2.52	24.13

Table 5. Results of the Crystal Structure for Slag According to Sampling Location before and after Injection.

(unit : W/W%)

Collection Time	Sample	Crystallographic structures from XRD
Before injection	W/W slag	CaSO ₄ , V ₂ S ₄ O ₁₇ ·2H ₂ O, Al ₂ O ₃ , V ₂ S ₃ , (Na,K) _x V _x O ₁₅
	S/H slag	SiO ₂ , V ₂ O ₅ ·H ₂ O, NiOOH, Fe ₂ SiO ₄ , Fe ₃ O ₄
After injection	Bottom slag	Ca ₅ Mg ₄ (VO ₄) ₆ (Calcium Magnesium Vanadium Oxide) MgO(periclase, syn), Mg ₂ SiO ₄ (Forsterite, syn)
	Screen slag	Mg ₃ (VO ₄) ₂ (Magnesium Vanadium Oxide), Mg ₂ V ₂ O ₇ (Magnesium Vanadium Oxide), MgO(periclase, syn), CaMg ₃ (SO ₄) ₄ (Calcium Magnesium sulfate),
	SH slag	MgSO ₄ (Magnesium sulfate), CaMg ₃ (SO ₄) ₄ (Calcium Magnesium sulfate), CaMgV ₂ O ₇ (Calcium Magnesium Vanadium Oxide)
	RH slag	CaMgV ₂ O ₇ (Calcium Magnesium Vanadium Oxide), Mg ₃ (VO ₄) ₂ (Magnesium Vanadium Oxide), CaMg ₃ (SO ₄) ₄ (Calcium Magnesium sulfate) MgSO ₄ (Magnesium sulfate),

부식을 일으키고 과열에 의한 튜브의 파손사고를 일으키는 것을 방지할 수 있으며, 오산화바나듐에 의한 삼산화황의 전환율을 낮추는 역할을 하여 발전소 배기가스 중 삼산화황의 량을 저감할 수 있었다.

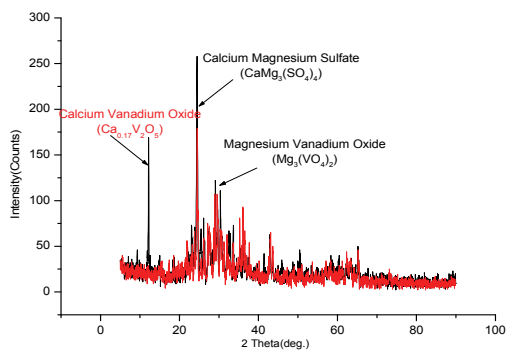


Fig. 2. Results of the crystal structure change After injection at Screen tube slag.

배기가스 중온부(ECO)에서 채취한 슬래그의 성분함량을 보면 산화바나듐과 산화니켈성분이 40~60%를 점유하고 있고, 마그네슘산화물은 0.3%내외로 나타났다. 저온부(AH)에서 채취한 슬래그의 성분함량은 산화바나듐과 산화니켈의 함량이 10%, 황산화물이 약 20%이나 산화철과 산화규소의 함량이 60%였다. 시험 후 ECO 슬래그는 금속산화물(바나듐, 니켈)이 40%대로 저하되었고, 그외 마그네슘화합물이 15%이상이었다. 저온부는 산화마그네슘의 함량이 15%이상 증가하였다. 이상의 결과로서 중·저온부의 주성분은 금속산화물에서 마그네슘화합물로 전환되었고, 황산에 의한 철 구조물의 부식(황산염)이 상대적으로 감소되었음을 알 수 있었다. 그리하여 A/H의 운전 온도를 낮게 유지할 수 있어 전체적인 열효율을 증가시키고 구조물의 부식을 저감하여 재료의 강도저하를 방지할 수 있었다. 즉, SO₃ 억제제를 주입하기 전에 보일러 튜브의 슬래그는 산화바나듐과 황산염으로 이루어져 부식이 발생할 개연성이 매우 높았으나 시험 후 안정적인 화합물로 전환되어 보일

러의 안정적인 운전과 설비부식을 방지할 수 있었다.

튜브외면 슬래그 변화관찰에서 보일러 내 마그네슘 산화물을 주입하고 있는 보일러의 슬래그를 채취하여 그 조성변화를 관찰하였다. 전체적으로 보면 산화바나듐량은 현저히 줄어들었고 산화마그네슘과 황산화물의 함량이 주를 이루는 것으로 나타났다. 또한 철산화물도 매우 낮았다. 현장에서 확인한 결과에 의하면 마그네슘 산화물을 주입했을 경우 주입전보다 보일러 튜브외면 슬래그의 굳기도 변화가 있는 것으로 나타났다. 마그네슘은 황산화물 특히 삼산화황을 현저히 저감시킴으로써 고온부에서 황화합물의 양을 감소시키는 것으로 생각된다. 저온부에서는 삼산화황이 감소하여 황산으로의 전환율이 현저히 적어져 구조물의 부식을 감소시키며, 여분의 황산화물도 마그네슘과 반응하여 마그네슘화합물로 석출하여 부식에 영향을 적게 끼치는 것으로 생각된다. 저온부의 부식감소는 슬래그의 성분분석에서도 알 수 있다. 즉 보통 고온부에서 철산화물이 수 %에 불과한 것이 ECO나 저온부에서는 10.0%이상이었으나 SO₃ 억제제를 주입한 후의 결과를 보면 ECO 영역의 철산화물이 현저히 감소하고 있다. SO₃ 억제제의 주입 전 마그네슘화합물이 약 0.3%, 주성분인 바나듐, 황화합물의 함량도 60%이었던 것이 노 내 주입 후 상당기간 지난 후의 마그네슘산화물은 약 20%로 증가하였고 바나듐, 황화물의 함량은 40%대로 낮아졌다. SO₃ 억제제 주입 전후 결정구조 변화를 Fig. 3~4에 나타내었다.

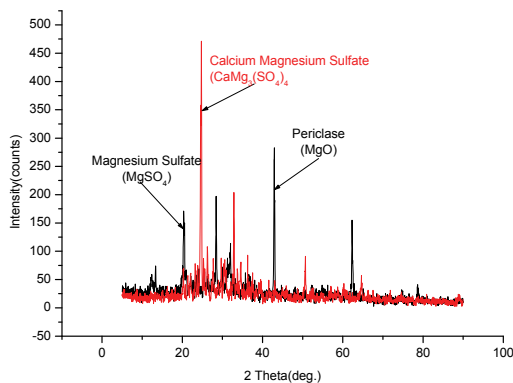


Fig. 3. Results of the crystal structure change After injection at ECO tube slag.

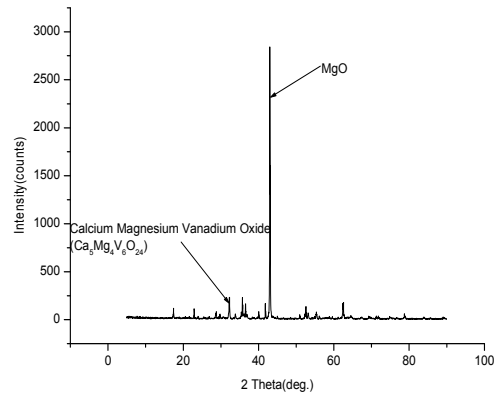


Fig. 4. Results of the crystal structure change After injection at Bottom slag.

SO₃ 억제제의 주입전의 결정구조는 저융점의 바나듐과 황화합물로 이루어져 있으나, SO₃ 억제제의 주입후의 결정구조를 보면 고융점의 마그네슘화합물이 많이 발견되는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고유황 중유 보일러에서 연소함에 따른 삼산화황을 슬래그의 조성을 분석하여 관찰하였다. 배기가스의 고온영역의 슬래그는 바나듐의 양이 많았고 저온영역은 삼산화황의 응축에 의해 황산이 생성되어 부식을 일으키는 것을 철산화물의 함량으로 확인할 수 있었다. 또한 고온영역에서는 슬래그의 굳기가 매우 단단함을 확인하였다.
2. 본 연구에서 제조한 SO₃ 억제제 주성분은 MgO이고, 주성분의 침전 방지와 주입의 용이성을 위해 액상 MgO 화합물로 제조하였으며 보일러내로 약품을 주입함에 따른 문제점을 없애기 위해 첨가제를 혼합하였다.
3. 현장에 적용한 결과, 보일러 튜브외면 슬래그의 성분이 변하여 발생량이 적어지고 굳기 또한 덜 단단하여 제거가 쉬우며 슬래그의 조성의 변화로 이산화황이 삼산화황으로 전환되는 비율을 저하시켜 결론적으로 보일러 배기가스 중 삼산화황의 농도를 저감하

는 효과를 보였다.
 이상으로 액상의 SO₃ 억제제 사용으로 설비 수명연장과 보수비용을 절감 그리고 가시백연으로 인한 환경문제를 해결할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 용인대학교 2010년도 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Liu, "Sulfur dioxide: a novel gaseous signal in the regulation of cardiovascular functions", *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, **10**, 1039-1045(2010).
2. J. R. Century, Key geologic risks and opportunities. *The Leading Edge*, Vol. 27, No. 9, 1202-1204(2008).
3. R. David and Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 356(2006).
4. A. F. Holleman, Wiberg, E. *Inorganic Chemistry*, San Diego: Academic Press, 137(2001).
5. a b Greenwood, N Norman. Earnshaw and Alan, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Oxford, Butterworth-Heinemann, 700(1997).
6. A. F. Holleman and E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, San Diego: Academic Press, 68(2001).
7. F. Albert and Cotton, Wilkinson, Geoffrey, Murillo and A. Carlos, Bochmann, Manfred, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., New York, Wiley-Interscience, 213(1999).
8. A. Mark and Shand, *The chemistry and technology of magnesia*. John Wiley and Sons. Retrieved 10 September 2010, 23(2006).
9. Phil and McKenna "Emission control: Turning carbon trash into treasure", *New Scientist*, **2779**, 48-51(2010).
10. Nolan and S. Paul, *Flue Gas Desulphurization Technologies for Coal-Fired Power Plants*, The Babcock & Wilcox Company, U.S., presented by Michael X. Jiang at the Coal-Tech 2000 International Conference, November, Jakarta, Indonesia, 79(2000).
11. E. S. Rubin, S. Yeh, D. A. Hounsell and M. R. Taylor, Experience curves for power plant emission control technologies, *Int. J. Energy Technology and Policy*, **Vol. 2**, Nos. 1/2, 88(2004).
12. Beychok and R. Milton, Comparative economics of advanced regenerable flue gas desulphurization processes, EPRI CS-1381, Electric Power Research Institute, March, 134(1980).