

저품위 석회석 활용을 위한 습식 배연탈황 공정 모델링 연구

임중훈*^{****} · 최영렬**^{****} · 김건열***^{*****} · 송호준****^{****} · 김정환****[†]

*동국대학교 화공생명공학과
04620 서울특별시 필동로 1길 30
**울산과학기술원 에너지및화학공학부 화학공학과
44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
***연세대학교 화공생명공학과
03722 서울특별시 서대문구 연세로 50
****한국생산기술연구원 친환경재료공정그룹
44413 울산광역시 중구 중가로 55
(2019년 4월 23일 접수, 2019년 6월 24일 채택)

Modeling of Wet Flue Gas Desulfurization Process for Utilization of Low-Grade Limestone

Jonghun Lim*^{****}, Yeongryeol Choi**^{****}, Geonyeol Kim***^{*****}, Hojun Song****^{****} and Junghwan Kim****[†]

*Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk university, 30, Pildong-ro, 1-gil, Jung-gu, Seoul, 04620, Korea
**Chemical Engineering, Ulsan National Institute Science and Technology, 50, UNIST-gil, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan, 44919, Korea
***Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea
****Green Materials and Processes Group, Korea Institute of Industrial Technology, 55, Jonga-ro, Jung-gu, Ulsan, 44413, Korea
(Received 23 April 2019; accepted 24 June 2019)

요 약

본 연구에서는 저품위 석회석 활용 가능성 향상을 위하여 실제 화력 발전소의 습식 배연탈황설비를 공정 모사 하였고, 품위 별 석회석 혼합 비율에 따른 탈황 석고 품질을 예측하는 모델을 개발하였다. 현재 화력 발전소에서는 판매 가능한 순도(93%)의 탈황 석고를 생산하기 위해 CaCO₃ 함량 93% 이상의 고품위 석회석을 활용하고 있으나 자원 고갈에 대한 해결책이 필요하다. 공정 모델링에 있어서 여러 반응이 모델 개발에 고려되었는데 4단계로 나누어 주었다. 첫 번째로 석회석 용해 반응은 RSTOIC 모델을 사용했고 두 번째로 황산화물 흡수 및 결정화 반응은 RCSTR 모델을 사용했다. 마지막으로 최종 생성물을 SEPERATORS 모델을 사용해 분리해 주었다. 각 반응 단계를 나누어 모델링 하여 부 반응 및 물리적 방해 요인 조절에 용이하도록 했다. 최적화 조건으로는 석고 순도 93%, 탈황효율 94%, 총 석회석 사용량 3710 kg/hr를 제약조건으로 설정해주었다. 제약조건 상에서 저품위 석회석의 mass flow를 최대화하는 것을 목적 함수로 최적화를 진행해 주었다. 최적화 결과 제약조건에 대하여 고품위 석회석 2,100 kg 당 저품위 석회석 1,610 kg 혼합 가능함을 확인했다.

Abstract – This study focuses on the simulation of wet flue gas desulfurization process for improving the production of gypsum by the utilization of low-grade limestone. At present, high-grade limestone with a CaCO₃ content of 94% is used for producing merchantable gypsum. In modeling process, a lot of reactions are considered to develop model. First, the limestone dissolution is simulated by RSTOIC model. Second, SO_x absorption and crystallization is used by RCSTR model. Finally the gypsum is separated by using SEPERATORS model. Modeling steps make it easy to reflect further side reactions and physical disturbances. In optimization condition, constraints are set to 93% purity of gypsum, 94% desulfurization efficiency, and total use of limestone at 3710 kg/hr. Under these constraints, the mass flow of low-grade limestone was maximized. As a result, the maximum blending quantity of low-grade limestone for 2,100 kg of high-grade limestone that satisfies constraints is about 1,610 kg.

Key words: Wet flue gas desulfurization, Limestone, Desulfurization, Gypsum, Optimization

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjh31@kitech.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

현재 많은 화력 발전소에서 발생하는 황산화물(SO_x)은 미세먼지 규제 강화로 인해 배출 허용 농도가 2019년 기준 100 ppm에서 60 ppm으로 강화되며 대기오염의 주원인물질로 꼽히고 있다. 이러한 상황 속에서 SO_x를 저감하기 위해 1995년 이후부터 많은 화력 발전소에 배연탈황설비가 설치되어 왔다[1-3]. 배연탈황이란 흡수, 흡착, 산화, 환원 등 일련의 반응을 거쳐 배기가스 중 SO_x를 제거하는 기술을 뜻한다[4]. 배연탈황기술은 흡수제의 수분 함량에 따라 습식법과 건식법으로 나눌 수 있다[5]. 대부분의 대형 화력발전소에서 주로 적용된 기술은 습식배연탈황법이며 가장 보편화된 기술이다[6,7]. 습식배연탈황법은 석회석을 분쇄하여 물과 함께 혼합해 알칼리성 슬러리 형태로 배기가스와 접촉시켜 기상의 SO₂를 기-액 반응을 통해 흡수하는 방법이다. 이때 생성된 슬러지를 탈수 처리하면 부산물로 재활용이 가능한 석고(CaSO₄)가 생성이 되는데 이를 탈황 석고라고 부른다. 탈황 석고의 품질 기준은 순도 93% 이상이고, 이를 만족하기 위해서 대부분의 습식탈황공정에서는 CaCO₃ 93% 이상의 고품위 석회석을 사용한다. CaCO₃ 93% 미만의 저품위 석회석은 MgCO₃, SiO₂, Al₂O₃, FeO₃ 등의 불순물이 상대적으로 다량 존재하여 공정에 적용 시 탈황효율 및 탈황석고 품질 저하 등이 발생되어 사용하고 있지 않다. 국내의 석회석 매장량은 총 10,690 백만톤 중 고품위 매장량은 2,142 백만톤으로 약 20%밖에 되지 않아서 고품위 석회석 자원고갈에 따른 저품위 석회석의 활용도가 제고되고 있다. 국내에서는 저품위 석회석을 활용하기 위하여 전 처리를 통한 고품위 화 방법이 발전되어 왔다. 김형석 등[8]은 저품위 석회석을 하소시켜 생석회(CaO)로 변화시킨 후 생석회와 불순물 물질들 간의 피분쇄성 차이를 이용해 분쇄기들을 조합해 단체분리 후 건식으로 선별하여 석회석을 정제하는 기술을 개발했다. 안지환 등[9]은 저품위 석회석을 소성한 후 자력 선별을 위한 1차 분급단계를 거친 후 자력선별을 통해 자성을 띠는 불순물인 FeO₃를 제거하고 공기 분급기를 통해 비중 차이가 나는 SiO₂를 제거하여 고품위 화하는 방법을 개발했다. 기존의 저품위의 고품위화 방법에 대한 두 가지 기술 모두 석회석의 소성 과정이 필요하다. 효과적인 석회석 소성을 위해서는 900~1100 °C의 온도로 2~3시간 소성시켜야 하여 에너지 소모량이 엄청난 단점이 있다. 추가로 소성, 분쇄, 자력선별, 공기분급 등을 위한 공정의 설치가 필요하여 추가 비용이 필요하다. 본 연구에서는 전처리 과정을 거치지 않고 저품위 석회석 자체를 활용하기 위하여 기존 습식배연탈황공정에 고품위 및 저품위 석회석 혼합 공정을 추가한 모델을 공정 모사 소프트웨어인 Aspen plus를 사용해 개발했다. 개발한 모델을 활용해 실제 당진화력발전소에 대한 사례연구를 진행하였다. 석고 순도 93% 및 탈황효율 94%를 만족하는 제약조건 상에서 저품위 석회석의 양을 최소화하는 것을 목적함수로 최적화를 진행하여 최대 혼합 비율을 예측하였다.

2. 모델 개발

2-1. 공정 개요

습식배연탈황공정의 주요 과정은 다음과 같다. 첫째로 석회석이 분쇄되어 물과 함께 슬러리 저장 탱크에서 용해가 되고 흡수탑 내부로 액적 형태로 분무된다. 둘째로 흡수탑 내부로 배기가스가 유입되며 알칼리성 슬러리 용액과 만나 산화반응 및 SO₂ 흡수반응이

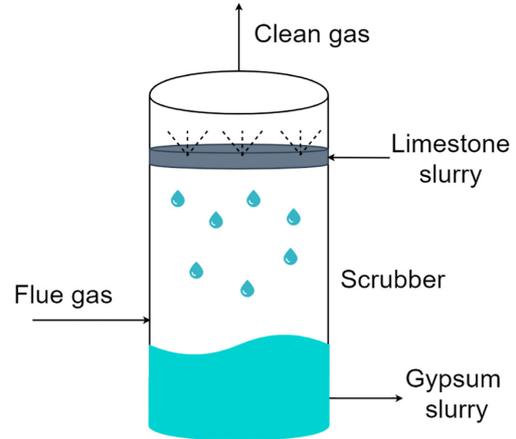


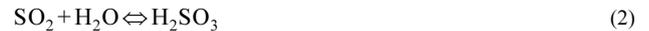
Fig. 1. Simplified diagram of absorber in the wet flue gas desulfurization.

일어난다. 마지막으로 정화 가스 배출 및 결정화 반응을 통해 부산물인 탈황석고가 생산된다.

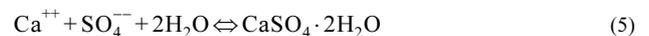
먼저 슬러리 저장탱크에서 일어나는 석회석의 용해 반응식 (1)은 액체-고체간의 반응이며 화학반응 메커니즘은 다음과 같다.



석회석 용해 이후의 일련의 과정은 흡수탑에서 이루어진다. Fig. 1은 기존 습식 배연 탈황 공정의 흡수탑에 대한 다이어그램이다. Fig. 1에서 SO_x가 포함된 배기가스(Flue gas)는 흡수탑 내부로 유입되고 석회석슬러리(Limestone slurry)는 액적 형태로 분무된다. 이때 기체와 액체간의 향류 접촉을 통해 산화반응(4) 및 SO₂ 흡수반응(식 2,3)이 일어나며 반응 메커니즘은 다음과 같다.



위와 같은 반응이 일어나고 최종 단계로 흡수탑 아래의 액체상에서 부산물인 탈황석고가 이수석고 형태로 생성이 된다. 여기서 배기가스에서 흡수된 SO₄²⁻이온은 석회석에서 이온화된 Ca²⁺이온과 반응하며 반응의 메커니즘은 다음과 같다.



마지막으로 이러한 결정수가 두 개 붙은 이수석고는 탈수 과정을 거쳐 무수 석고(CaSO₄) 형태로 상품화되어 재활용하고 있다.

Table 1은 실제 당진화력 발전소에서 운영하고 있는 습식배연탈황공정에서의 재활용이 가능한 탈황석고의 품질 기준이다[10].

Table 1. Quality standards of desulfurized gypsum

Component	Standard	Unit
CaSO ₄ ·2H ₂ O	≥ 93	wt%
CaCO ₃	≤ 1.5	wt%
CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	≤ 0.25	wt%
SiO ₂	≤ 3.0	wt%
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	≤ 1.5	wt%

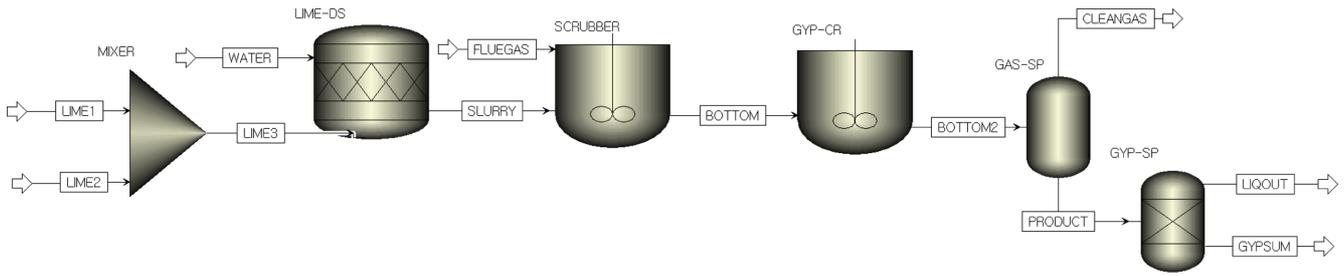


Fig. 2. Process flow diagram of wet flue gas desulfurization.

2-2. 공정 모델링

Fig. 2는 Aspen plus를 통하여 습식배연탈황 공정을 모델링한 다이어그램이다. 공정 모델링에 있어서 일련의 반응들에 대하여 4단계로 나누어 주었으며 열역학 모델은 ELECNRTL을 사용했다. 첫 번째로 기존 공정에는 존재하지 않는 석회석 혼합기(MIXER)이다. 이 MIXER를 통해 저품질 석회석(LIME 1)과 고품위 석회석(LIME 2)이 다음 단계로 혼합되어 들어가게 된다. 둘째로 슬러리 저장 탱크(LIME-DS)인데 LIME-DS에 물과 함께 석회석이 공급된다. 석회석의 용해 과정이 일어나며 Aspen plus 내부의 RSTOIC 모델을 사용하여 모사했다. 다음으로 Fig. 1과 같은 흡수탑(SCRUBBER) 단계를 거친다. RCSTR 모델을 사용해서 공정 모사한 SCRUBBER에서 배기가스(FLUEGAS)와 용해된 알칼리성 슬러리 용액(SLURRY)이 만나 SO_2 흡수 반응 및 산화반응이 일어난다. 실제 공정에서는 부산물인 석고의 결정화반응은 흡수탑 하부 액상에서 일어나지만 공정 모사에 있어 단계를 나누어 결정화반응기(GYP-CR)를 추가해 주었다. GYP-CR에서 용해된 석회석 및 흡수 산화과정을 거친 배기가스로부터 탈황 석고가 생산이 된다. 마지막으로 정화 가스 및 부생 석고 등의 최종 생성물을 Separators 모델(GAS-SP, GYP-SP)을 사용하여 분리해주었다.

Table 2는 각각의 Block에 대한 반응식 및 시뮬레이션을 위한 작동 조건들에 대한 도표이다. 석회석 슬러리 저장탱크는 반응기 내부 온도 30°C 이며 석회석이 완전히 용해되기 위하여 12~16 hr으로 구동되고 있다[11]. 본 공정의 LIME-DS에서는 30°C , 14 hr로 설

정해 주었다. 흡수탑 내부의 액체상 체류시간은 통상 8~15 min이며 반응온도는 60°C 이므로 SCRUBBER에 60°C , 15 min로 입력해 주었다[12]. 다음으로 석고의 결정화 반응은 모사한 공정에서는 단계를 나누었지만 실제 공정에서 흡수탑 내부에서 일어나므로 GYP-CR은 SCRUBBER와 동일한 작동 조건으로 설정해 주었다. 최종 단계인 GAS-SP에서는 기체가 분리되며 그 뒤 GYP-SP에서 탈황석고에 관한 품질기준에 해당하는 성분들에 대하여 분리해 주었다.

본 연구에서는 모사한 공정을 토대로 시뮬레이션 및 최적화를 진행하기 위하여 당진화력 발전소 5~6호기를 사례로 설정 후 실제 현장의 공정 흐름조건을 입력해 주었다. Table 3는 당진화력 발전소에서 제시하고 있는 공정 조건 도표이며 본 모델에서는 허용치의 최댓 값으로 설정해주었다.

저품질 및 고품위 석회석 흐름(LIME1, LIME2)의 조성은 국내 발전소 탈황설비에서 사용하고 있는 서로 다른 광산에서 공급한 석회석에 대한 조성을 참조하여 설정해주었다[13]. Table 4는 각 석회석의 조성 값에 대한 표이다.

배기가스(FLUEGAS) 흐름의 조성은 흡수탑 주요 설계 인자인 흡수제 양론 비(Ca/S ratio)를 이용하여 가정해주었으며 실제 공정에서는 0.7~2.7의 비율로 설계를 한다[14]. 본 공정 모사 과정에서는 흡수제 양론 비를 1.5로 설정해 주었고 Table 4는 가정해준 배기가스의 조성 표이다.

Table 2. Reactions and operation conditions of Block units in simulation

Block	Reaction	ref. Temp	Operating condition
MIXER	-	-	Pressure: 1 bar Valid Phase: Solid-Only
LIME-DS	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	20°C	Temperature: 30°C Pressure: 1 bar Valid Phase: Liquid-Only Residence time: 14 hr
SCRUBBER	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}$	25°C	Temperature: 60°C Pressure: 1 bar Valid Phase: Liquid-Vapor Residence time: 15 min
GYP-CR	$\text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{--} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}^{++} + \text{HSO}_3^- + 0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	20°C	Temperature: 60°C Pressure: 1 bar Valid Phase: Liquid-Vapor Residence time: 15 min
GAS-SP	-	-	Temperature: 60°C Pressure: 1 bar
GYP-SP	-	-	Outlet stream condition (GYPSUM): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3

Table 3. Stream condition of Dangjin thermal Power plant

Category	Stream name	Permissible value	Unit
Water consumption	WATER	$\leq 92,200$	kg/h
Limestone consumption	LIME3	$\leq 3,710$	kg/h
Amount of flue gas	FLUEGAS	$= 1,523,144$	m ³ /h

Table 4. Composition of limestones

Component	LIME1	LIME2	Unit
CaCO ₃	91.7	94.2	wt%
MgCO ₃	5.88	2.97	wt%
SiO ₂	1.07	1.72	wt%
Al ₂ O ₃	1.35	1.11	wt%

Table 5. Composition of flue gas

Component	Molar fraction
SO ₂	0.03832
H ₂ O	9.433
CO ₂	9.384
N ₂	76.25
O ₂	4.896

2-3. 시뮬레이션 결과

모사한 모델을 이용하여 시뮬레이션을 진행함에 있어 공정 조건에 따라 Case를 나누어주었다. Table 3의 사례의 공정 조건을 기본으로 Case1는 저품위 석회석(LIME1)만을 사용하는 조건으로, Case2는 고품위 석회석(LIME2)만을 사용하여 시뮬레이션을 진행했다. 시뮬레이션 결과 탈황효율은 Case1, Case2에서 모두 만족했으나 Case1에서 탈황석고의 순도가 품질기준에 만족하지 못하였으며 주원인으로 불순물인 MgCO₃의 영향으로 인하여 순도가 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 이외에 Case2의 경우 탈황효율 및 탈황석고에 대한 모든 품질기준을 만족하는 결과를 확인했다. 결과를 통해 저품위 석회석의 불순물이 탈황 석고의 순도에 영향을 미침을 확인했다. Table 5는 시뮬레이션 결과에 대한 표이다.

3. 최적화 모델

3-1. 최적화 조건

최적화는 결정되지 않은 변수들에 대하여 일련의 알고리즘을 이용하여 공정의 최적 설정 값을 찾아내는 것이다. 본 연구에서는 Aspen plus에 내장된 SQP (Successive Quadratic Programming) 알고리즘을 사용하여 최적화를 진행했으며 함수식은 다음과 같다.

Maximize: LIME1

Subject to the constraints:

Purity (GYPSUM) ≥ 0.93

Table 6. Results of simulation

Category	Standard	Case1	Case2	Unit
Desulfurization efficiency	≥ 94	99	99	%
CaSO ₄ ·2H ₂ O	≥ 93	91.8	93.9	wt%
CaCO ₃	≤ 1.5	0.811	0.852	wt%
CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	≤ 0.25	0	3.59×10^{-13}	wt%
SiO ₂	≤ 3.0	0.947	1.56	wt%
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	≤ 1.5	1.19	1.00	wt%
MgCO ₃	-	5.20	2.69	wt%

Table 7. Constraints for optimization

Name in model	Specification	Unit
GYPSUM	≥ 93	wt%
LIME3	$= 3,710$	kg/hr

Table 8. Optimization variables

Variables	Low limit	Upper limit	Step size	Unit
LIME1	1	4,000	0.05	kg/hr
LIME2	1	4,000	0.05	kg/hr

Desulfurization efficiency ≥ 0.94

Mass flow (LIME3) = 3,710

Fig. 2의 저품위 석회석의 Mass flow (LIME1)와 고품위 석회석의 Mass flow (LIME2)를 변수로 삼았고 제약 조건 내에서 경제성 및 자원 활용성에 따라 LIME1을 최대화시키는 것을 목적함수로 삼았다. 제약조건으로는 탈황석고의 품질 기준으로 순도 93% 이상을 만족하도록 하였으며 사례에서의 총 석회석 소비량을 고려하여 LIME1과 LIME2가 혼합된 LIME3의 Mass flow를 3,710kg/hr로 설정해주었다. Table 7는 공정모사를 위한 최적화 변수에 대한 표이며 Table 6은 제약조건에 대한 표이다.

3-2. 최적화 결과

최적화된 결과를 비교하기 위하여 초깃값을 기존의 고품위 석회석만을 사용하는 Case2로 잡았다. 제약조건을 만족하는 상에서 최적화 진행 결과 고품위 석회석 2101 kg에서 최대 저품위 석회석 1,610 kg 혼합 가능함을 확인했다. 초깃값과 최적화 후의 값 모두 탈황효율은 99%로 기준을 만족했으며 석고의 순도 및 불순물의 함량이 높아졌지만 품질기준을 만족하였다. 최적화 결과를 통해 자원 활용 가능성 증대 및 경제성 있는 혼합 비율을 확인했다. Table 8은 최적화 진행 결과에 대한 도표이며 Initial value는 고품위 석회석만을 사용한 초깃값이며 Final value는 최적화 진행 후의 결과이다.

3-3. 민감도 분석

최적화는 주어진 제약조건 하에서 얻을 수 있는 목적함수를 최대화 혹은 최소화 시키는 방법이다. 이러한 최적화 설계를 위해서는

Table 9. Results of optimization 1

Variables	Initial value	Final value	Unit
LIME1 mass flow	0	1,610	kg/hr
LIME2 mass flow	3710	2,101	kg/hr
GYPSUM purity	93.90	93.00	wt%
Desulfurization efficiency	99.99	99.99	%

Table 10. Results of optimization 2

Category	Standard	Initial value	Final value	Unit
Desulfurization efficiency	≥ 94	99	99	%
CaSO ₄ ·2H ₂ O	≥ 93	93.9	93	wt%
CaCO ₃	≤ 1.5	0.852	0.834	wt%
CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	≤ 0.25	3.59×10^{-13}	0	wt%
SiO ₂	≤ 3.0	1.56	1.29	wt%
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	≤ 1.5	1.00	1.09	wt%
MgCO ₃	-	2.69	3.79	wt%

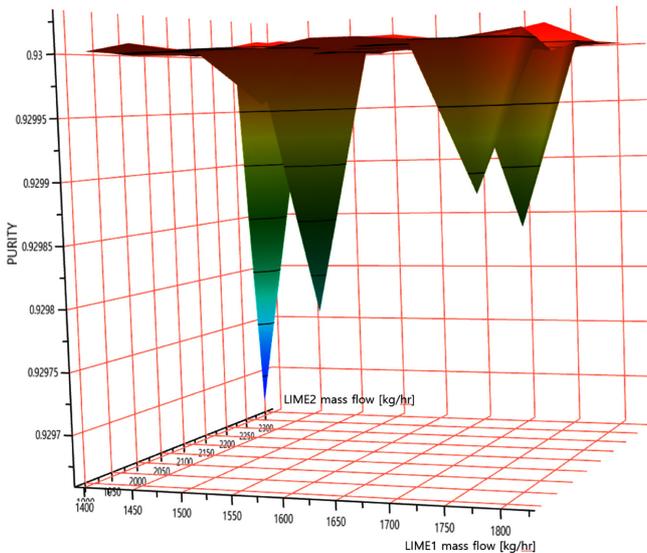
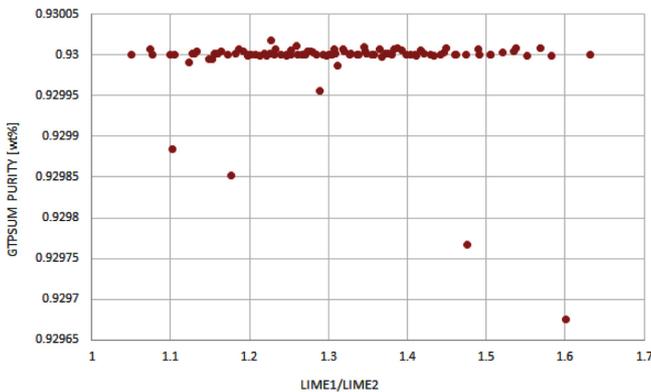
Table 11. Conditions of sensitivity analysis

Vary	Start point	End point	Unit
LIME 1	1,410	1,810	kg/hr
LIME 2	2,301	1,901	kg/hr

각 입력변수가 목표함수에 미치는 영향력을 파악해야한다. 이 영향력을 분석하는 것을 민감도 분석(Sensitivity analysis)이라고 한다. 본 연구에서는 입력변수인 LIME1, LIME2의 mass flow에 대하여 GYPSUM의 순도를 결과변수로 Aspen plus 내부의 Sensitivity analysis tool을 활용해 민감도 분석을 실시했다. Table 10은 민감도 분석에 대한 입력 값이다.

사례연구를 진행한 당진화력 발전소에서는 석회석의 사용량을 3,710 kg/hr로 기준점을 잡았다. 하지만 실제 공정에서는 석회석 채굴량 등과 같은 요인으로 석회석 사용량이 기준점에 대해 오차가 발생할 수 있다. 따라서 본 모델에서는 최적화 결과로부터 얻은 최대 혼합비율을 기준으로 200 kg의 오차 범위를 주어 민감도 분석을 실시하였다. Fig. 3는 민감도 분석 결과에 대한 3차원 그래프 도표이며 범위 내에서 석고순도는 0.92968~0.93002 wt%로 비교적 안정화된 결과를 얻었다.

Fig. 4는 LIME1 및 LIME2의 혼합 비율과 석고 순도에 대한 그래프에 대한 그래프이며 민감도 분석에 대한 변수 범위 내에서의

**Fig. 3. 3D surface plot of sensitivity analysis.****Fig. 4. Gypsum purity graph by limestone blending ratio.**

혼합비율에 따라 석고순도를 높은 확률로 만족하고 있음을 확인하였다.

4. 결론 및 토의

현재 대부분의 화력 발전소에서의 습식배연탈황설비는 원료로서 고품위 석회석만을 사용하고 있다. 고품위 석회석의 자원 고갈에 따라 저품질 석회석의 필요성이 높아지고 있다. 기존의 연구는 주로 저품질 석회석의 고품위 화 방법에 대한 것이고 높은 에너지원과 추가 공정의 설치 등 경제적인 문제가 있어 실현 가능성이 떨어지는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 저품질 석회석을 다른 전처리기를 거치지 않고 활용하기 위해 Aspen plus를 사용해 품위 별 석회석 블렌딩 모델을 개발하여 석고 순도를 예측하였다. 개발한 모델을 활용하여 실제 당진화력발전소에 대한 사례연구를 진행하였다. 시뮬레이션 결과 저품질 석회석만을 사용할 경우 상대적으로 많은 불순물로 인하여 탈황 석고 품질 기준을 만족하지 못하였다. 개발한 블렌딩 모델을 활용하여 주어진 제약조건을 만족하는 범위에서 최적화를 진행한 결과 고품위 석회석 2,101 kg당 최대 저품질 1,610 kg을 혼합 가능함을 확인했다. 또한 최적화 결과로부터 얻은 혼합비율을 기준으로 약 200 kg의 오차 범위로 민감도 분석을 하였다. 민감도 분석 결과 해당 범위 내에서 높은 확률로 석고 순도를 만족하였고 이를 통해 현장 적용에 대한 안정성이 높음을 확인하였다. 본 연구를 통해 개발한 블렌딩 모델은 저품질 석회석의 활용을 위한 혼합 비율에 대한 가이드라인을 제시함으로써 경제적인 효과와 자원 고갈에 대한 대비가 가능할 것이라고 예측된다. 본 연구에서는 슬러지 탱크에서 석회석이 약 99% 용해되었다고 가정해 주고 모델에 반영해 주었다. 석회석의 용해속도 및 용해도는 석회석의 분쇄 정도에 따라 달라지며 석회석이 완전 용해되는데 약 12~16시간 걸린다. 추후 실제 공정에서의 석회석 분쇄정도 및 용해시간에 따른 용해도에 대한 실험 연구를 진행 후 모델에 반영해 주고 이에 따른 민감도 분석을 실시하여 모델을 보정해 주어야 한다. 다음으로 석회석 내부의 불순물들은 그 자체의 함량에 의해서만 순도에 영향을 미친다고 가정해 주었다. 실제 반응에서는 불순물들이 일련의 정반응에 대하여 물리적인 저해작용 및 화학적인 부반응으로서 석고 순도에 대하여 영향을 미칠 수 있으므로 불순물들의 저해작용에 대한 메커니즘에 대한 연구를 진행 후 모델에 반영해 줄 예정이다. 여러 반응들에 대하여 단계를 나누어 모델링을 진행하였기 때문에 추후 실험 연구를 통해 얻은 결과를 모델에 반영하는 것 또한 용이할 것으로 기대된다.

감 사

본 논문은 한국생산기술연구원 “기업체 에너지공정 최적화 지원 사업(kitech UR-19-0042)”의 지원으로 수행한 연구입니다.

References

- Gan, Cheng, Chuanxiang, Zhang., Xiaoming, Zhanga and Kai, Jia., “Desulfurization Offlue Gas by Means of Lignite-derived Potassium Humate,” *FUEL*, **15**(252), 646-652(2019).
- Tongpeng, Ma., Dongli, Yuana., Bailong, Mu., Li, Gao., Xiaojing, Zhang and Hongzhong, Zhang., “Synthesis, Properties and

- Application of Double Salt $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wet Magnesium-ammonia FGD Process," *FUEL*, **1**(219), 12-16(2018).
3. Krzyżyńska, R., Hutson, N. D., Zhao, Y., Szeliga, Z. and Regucki, P., "Mercury Removal and Its Fate in Oxidant Enhanced Wet Flue Gas Desulphurization Slurry," *FUEL*, **1**(211), 876-882 (2018).
 4. Patricia, Córdoba., "Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) Systems from Coal-fired Power Plants: Overview of the Physicochemical Control Processes of Wet Limestone FGDs," *FUEL*, **15**(144), 274-286(2015).
 5. Ma, X., Kaneko, T., Tashimo, T., Yoshida, T. and Kato, K., "Use of Limestone for SO_2 Removal from Flue Gas in the Semidry FGD Process with a Powder-particle Spouted Bed," *Chem. Eng. Sci.*, **22**(55), 464-4652(2000).
 6. Mingyang, Sun., Zimo, Lou., Guanghuan, Cheng., Shams, Ali-Baig., Li, Fang., Xiaoxin, Zhou., Yixia, Shen and Xinhua, Xu., "Process Migration and Transformation of Mercury in Simulated Wet Flue Gas Desulfurization Slurry System," *FUEL*, **15**(140), 136-142(2015).
 7. R, Ochoa González., M, Díaz-Somoano., M. A, López Antón and M.R, Martínez-Tarazona., "Effect of Adding Aluminum Salts to Wet FGD Systems Upon the Stabilization of Mercury," *FUEL*, **96**, 568-571(2012).
 8. Kim, H. S., "Methods for Improvement of Low-quality Limestone and Its Limestone," Korea. Patent No.10, 2012-0018757(2012).
 9. Ahn, J. H., "High-grade Localization Method of Low-grade Limestone for the Manufacture of Raw Lime for Desulfurization," Korea. Patent No.10, 2015-0061150(2015).
 10. Korea Electric Power Research Institute, "Operation Results of 200MW Flame Retaining System Using Wet Limestone Method," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **22**(8), 1407-1416(2000).
 11. Kim, B. N., "Thermal Power Plant Blast Desulfurization Facility," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A.*, 97-103(2003).
 12. Katolicky, J. and Jicha, M., "Optimization of Desulphurization Process in a Flue Gas Absorber by Adjusting Flow Patterns and Rotary Atomizer," *HEFAT2007*, **57**(2), KJ31(2007).
 13. Korea Electric Power Research Institute, "Reaction and Selection Criteria of Limestone for Flame Deformation," *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **2010**(0), 125-127(2010).
 14. Xiaouxun, Ma., Takao, Kaneko., Tsutomu, Tashimo., Tadashi, Yoshida and Kunio, Kato., "Use of Limestone for SO_2 Removal from Flue Gas in the Semidry FGD Process with a Powder-particle Spouted Bed," *Chemical Engineering Science*, **55**(2000), 4643-4652(2000).