J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 12, No. 1, 2003, 41-47
≫ 研究論文 ≪

生石灰 炭酸化를 위한 回轉爐 배가스 再循環이 燃燒 및 NOx發生量에 미치는 影響

†李晩承 · 李始衡*

†木浦大學校 新素材工學科, *포스코 技術硏究所

Effect of Recirculation of Rotary Kiln Exhaust Gas for the Carbonation of Lime on the Combustion Conditions and the Amounts of NOx

†Man-Seung Lee and Si-Hyunh Lee*

†*Dept. of Advanced Materials Science & Eng., Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea*
**Technical Research Laboratories, Pohang Iron & Steel Co., LTD., Kwangyang 544-090, Korea*

요 약

대기에 방치된 생석회의 상온에서 내수화성을 향상시키기 위해 생석회의 탄산화반응과 수화반응실험을 수행하였다. 제강공정에서 사용시까지 수화반응을 억제시키기 위해서는 생석회 표면을 약 6% 정도 탄산화시킬 필요가 있었다. 생석회의 탄산화를 위한 회전로 배가스 재순환이 평형연소온도 및 NOx농도에 미치는 영향을 열역학적으로 계산한 결과, 배가스 부피 백분율이 증가함에 따라 연소온도와 NOx농도는 감소하였다.

주제어 : 생석회, 탄산화, 수화반응, 배가스 재순환, 연소온도, NOx

ABSTRACT

In order to improve the hydration resistance of lime in the air at room temperature, carbonation and hydration experiments have been conducted. Carbonation of the surface of lime by about 6 wt% was needed to suppress the hydration of lime used in steelmaking. The effect of recirculation of rotary kiln exhaust gas for the carbonation of lime on the combustion temperature and NOx concentration was analyzed by thermodynamics. From the thermodynamic calculation results, it was found that the equilibrium combustion temperature and NOx concentration decreased with increasing volume percentage of exhaust gas.

Key words : Lime, Carbonation, Hydration, Exhaust gas recirculation, Combustion temperature, NOx

1. 서 론

제철소에서는 회전로와 shaft로에서 석회석(Limestone)을 분해시켜 생석회(Lime)를 생산하고 있다. 생석회는 제강공정에서 융제(Flux)로 사용된다. 생석회가 실제로 제강공정에 투입되기까지 약 60시간정도 대기중에 방치되는데, 이때 대기중의 수분에 의해 생석회 표면이 수화된다. 따라서 수화된 생석회의 표면이 분화되어 생석회의 투입량이 감소할 뿐만 아니라 수화층에 존재하는 수소가 용강(Molten steel)에 첨가된다. 용강에 수소가 미량 존재하면 강의 연신율이 감소하고 수소취성등을 일으키므로 탈가스처리등을 통해 반드시 제거해야 한다. 따라서 생석회 표면의 수화에 의해 용강에 첨가되는 수소함량이 증가하면, 용강에 함유된 수소를 제거하기 위한 처리비용이 증가하게 된다.

대기중의 수분에 의한 생석회의 수화반응을 억제하기 위한 방법으로 생석회 생산시 석회석의 분해온도를 높이면 생석회 표면의 소결현상으로 인해 표면적이 감소

† 2002년 10월 24일 접수, 2003년 1월 15일 수리
† E-mail: mslee@mokpo.ac.kr

하면서 수화반응율이 감소된다. 그러나 이 방법을 적용시키기 위해서는 연료를 과다하게 사용해야 하므로 제조원가가 상승한다. 대기중에서 생석회의 수화반응을 억제하기 위한 다른 방법으로 생석회 표면에 $CaCO_3$층을 형성시키는 탄산화반응에 대한 연구결과가 발표되었다.[1-4]

본 연구에서는 회전로에서 생산된 생석회가 냉각기에서 냉각되는 동안 회전로 배가스를 재순환시켜 배가스에 함유된 이산화탄소로 생석회의 표면을 탄산화시켜 생석회의 내수화성을 향상시키는 기술에 대해 배가스 재순환이 연소반응 및 NOx발생량에 미치는 영향을 열역학적으로 계산하여 검토하였다.

2. 이론적 배경

회전로의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 회전로에서 석회석의 분해반응은 COG(Coke Oven Gas)와 공기의 연소열에 의해 진행되며 버너를 통해 COG와 1차공기가 유입되고, 냉각대에서는 고온의 생석회가 2차공기에 의해 냉각된다. 회전로의 연료로 사용되는 COG에는 H_2, N_2, O_2, CH_4, CO, CO_2 및 C_2H_4가 함유되어 있으며, 조성을 Table 1에 나타냈다.

공기에 의한 COG의 평형연소온도와 NO발생량을 열역학적으로 계산하기 위해 고려한 화학반응을 식(1)부터 (7)에 나타냈다. 이때 CH_4, C_2H_4, NH_3는 2000K이

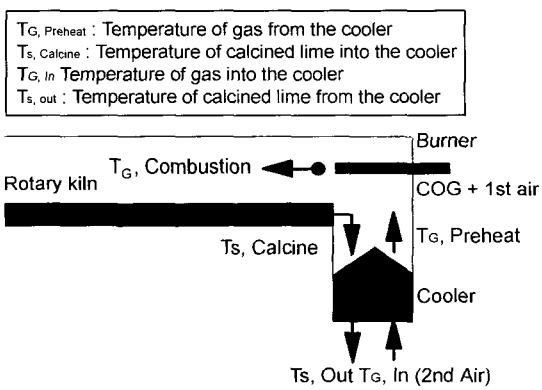


Fig. 1. Schematic diagram of rotary kiln.

Table 1. Chemical composition of COG (Vol%)

H_2	CH_4	CO	N_2	C_2H_4	CO_2	O_2
59.38	24.98	6.62	4.18	2.85	1.72	0.27

상의 고온에서는 불안정하여 존재하지 않으므로 이에 대한 반응은 고려하지 않았다.

$$H_2(g) + 0.5O_2(g) = H_2O(g) \quad (1)$$

$$CO(g) + 0.5O_2(g) = CO_2(g) \quad (2)$$

$$H_2O(g) = 0.5H_2(g) + OH(g) \quad (3)$$

$$H_2(g) = 2H(g) \quad (4)$$

$$O_2(g) = 2O(g) \quad (5)$$

$$N_2(g) = 2N(g) \quad (6)$$

$$0.5N_2(g) + 0.5O_2(g) = NO(g) \quad (7)$$

연소 후 존재하는 11개의 화학종(H_2, H_2O, OH, H, N_2, N, NO, CO, CO_2, O_2, O)의 몰수와 평형연소온도를 구하기 위해 필요한 12개의 독립적인 식은 상기 7개의 화학반응식과 C, H, O, N에 대한 4개의 물질수지식 및 에너지수지식으로부터 구할 수 있다. C, H, O 및 N에 대한 물질수지를 식(8)부터 (11)에 나타냈다. 연소반응의 반응물과 생성물에 대해 단열조건을 적용하면 에너지수지는 식(12)와 같다.[5]

$$N_{C,\,input} = N_{CH4,\,COG} + N_{CO,\,COG} + N_{CO2,\,COG} + 2N_{C2H4,\,COG} + 2N_{CO2,\,W} = N_{CO,\,P} + N_{CO2,\,P} \quad (8)$$

$$N_{H,\,input} = 2N_{H2,\,COG} + 4N_{CH4,\,COG} + 4N_{C2H4,\,COG} = 2N_{H2,\,P} + 2N_{H2O,P} + N_{OH,\,P} + N_{H,\,P} \quad (9)$$

$$N_{N,\,INPUT} = 2N_{N2,\,COG} + 2N_{N2,\,1air} + 2N_{N2,\,2air} + 2N_{N2,\,W} = 2N_{N2,\,P} + N_{N,\,P} + N_{NO,\,P} \quad (10)$$

$$N_{O,\,INPUT} = 2N_{O2,\,COG} + N_{CO,\,COG} + 2N_{CO2,\,COG} + 2N_{O2,\,1air} + 2N_{O2,\,2air} + 2N_{O2,\,W} = N_{H2O,\,P} + N_{OH,\,P} + N_{NO,\,P} + N_{CO,\,P} + 2N_{CO2,\,P} + 2N_{O2,\,P} + N_{O,\,P} \quad (11)$$

상기 식들에서 N은 몰수를, 하첨자 P는 연소생성물을 나타낸다. 또한 하첨자 1air와 2air 및 W는 각각 1차공기, 2차공기 및 배가스를 나타낸다.

$$\Sigma\left[N_{p,i}\left\{H_{pi,298} + \int_{298}^{Teq} C_{p,pi}dT\right\}\right] = Q_{COG}\Sigma\left[\frac{V_{i,COG}}{22400}\left\{H_{Ri,298} + \int_{298}^{TCOG} C_{P,Ri}dT\right\}\right] + Q_{1air}\Sigma\left[\frac{V_{1air}}{22400}\left\{H_{Ri,298} + \int_{298}^{T_{1air}} C_{P,Ri}dT\right\}\right] +$$

$$Q_{2air}\Sigma\left[\frac{V_{2air}}{22400}\left\{H_{Ri,298}+\int_{298}^{T_{2air}}C_{P,Ri}dT\right\}\right]+Q_w\Sigma$$

$$\left[\frac{V_{W,i}}{22400}\left\{H_{Ri,298}+\int_{298}^{T_{2air}}C_{P,Ri}dT\right\}\right] \quad (12)$$

상기식에서 Q_{COG}, Q_{1air}, Q_{2air}, Q_W는 각각 COG 및 1, 2차 공기와 배가스의 유량(Ncm^3/sec)을, $V_{i,COG}$는 COG에서, V_{1air}은 1차공기에서, V_{2air}은 2차공기에서, $V_{W,i}$는 배가스에서 i 성분의 부피분율을, C_P는 열용량을 나타낸다. 또한 T_{COG}, T_{1air}, T_{2air}, T_{eq}는 COG와 1차 공기의 입력온도 및 2차공기의 예열온도, 평형연소온도를 나타낸다.

3. 실험재료 및 방법

본 실험에서는 생석회의 탄산화와 수화반응실험을 위해 광양제철소 회전로에서 생산된 생석회를 채취하여 사용하였다. 채취한 생석회를 입도별로 정립한 결과 15-20 mm의 입도를 지닌 생석회의 비율이 가장 높았다. 따라서 15-20 mm의 입도를 지닌 생석회를 진공상태에서 저장하여 실험에 사용하였으며, 생석회의 성분분석 결과를 Table 2에 나타냈다.

생석회 100 g을 20 kg Load cell이 장착된 수직전기로에 장입한 후 질소분위기에서 900°C까지 승온시킨 다음 탄산화 반응온도인 600°C까지 냉각시켰다. 반응온도에 도달하면 이산화탄소의 분압을 조절한 이산화탄소와 질소의 혼합가스를 주입하면서 반응시간에 따른 생석회의 무게변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 탄산화율이 생석회 수화반응에 미치는 영향

생석회의 탄산화반응에서 CaO와 $CaCO_3$가 순수한 고체라고 가정하면 200°C와 1200°C사이의 온도범위에서 탄산화반응의 자유에너지변화는 이산화탄소의 분압에 의존하며 다음과 같다.[6]

$$\Delta G=\Delta G^o+RT\ln\left(\frac{1}{P_{CO_2}}\right)$$

$$=-168,400+144T-RT\ln(P_{CO2})\ J/mol \quad (13)$$

상기식에서 ΔG^o는 탄산화반응의 표준자유에너지변화를, P_{CO2}는 이산화탄소의 분압을 각각 나타낸다. 이산화탄소의 분압이 0.2 atm인 경우 800°C이하의 온도에서 탄산화반응이 일어날 수 있는 것을 식(13)으로부터 알 수 있다.

생석회 100 g을 수직전기로에 장입한 다음 900°C까지 승온 후 600°C에서 이산화탄소의 분압을 조절한 이산화탄소와 질소의 혼합가스를 167 Ncm^3/sec의 유량으로 수직전기로에 주입하면서 탄산화를 시켰다. 탄산화반응 시간에 따른 시료의 무게변화를 측정한 다음 식(14)로 탄산화 백분율을 구하여 Fig. 2에 나타냈다.

$$\Delta W(wt\%)=\frac{W_t-W_{ini}}{W_{ini}}\times 100 \quad (14)$$

식(14)에서 W_t는 t시간에서 시료의 질량을, W_{ini}는 초기질량을 각각 나타낸다.

반응가스에서 이산화탄소의 분압이 증가함에 따라 생

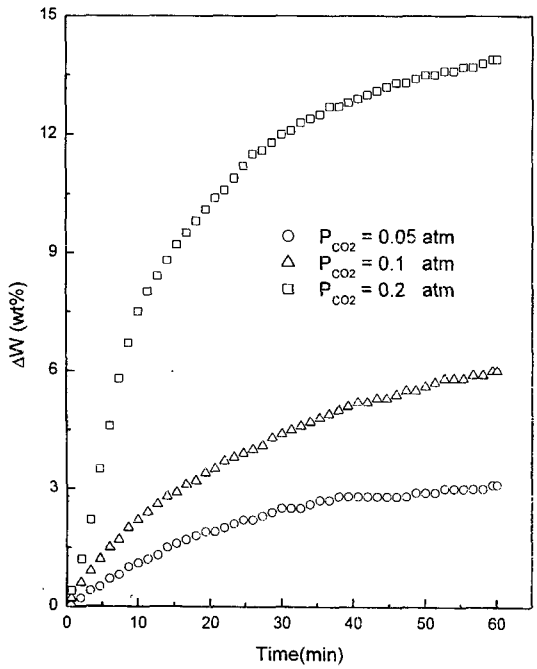


Fig. 2. Variation of weight change of lime with the partial pressure of CO_2 by carbonation at 600°C.

Table 2. Chemical composition of lime (wt%)

Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	SiO_2	TiO_2	Total Fe	Ignition loss
0.66	75.77	4.20	0.055	1.63	0.034	0.27	17.38

석회의 탄산화율이 증가하며, 일정반응시간 후 반응시간에 따라 생석회의 탄산화율이 완만하게 증가하는 것을 Fig. 2로부터 알 수 있다. 이와 같이 일정반응시간 후 생석회의 탄산화율이 완만하게 증가하는 것은 생석회 표면에 생성된 탄산화층을 통한 이산화탄소의 물질전달이 탄산화반응속도에 큰 영향을 미치기 때문이다.

생석회의 탄산화율이 생석회의 수화반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 표면이 탄산화된 생석회를 이용하여 온도와 습도조절이 가능한 항온항습기에서 수화실험을 하였다. 수화실험시 600°C에서 표면을 탄산화시킨 생석회 100 g을 항온항습기에 장입한 다음 100시간까지 방치하면서 시간별로 생석회의 질량변화를 측정하였다. 수화반응조건은 온도를 28°C로, 상대습도를 65%로 유지하였다. 탄산화율이 다른 생석회를 상기 수화조건에 노출시 반응시간에 따른 수화반응율을 Fig. 3에 나타냈다. 수화반응시간에 따라 수화반응율이 직선적으로 증가하며, 탄산화율이 클수록 수화반응율이 감소하는 것을 Fig. 3으로부터 알 수 있다. 일반적으로 제철소의 회전로나 shaft로에서 생산된 생석회가 제강공정에서 사용될 때까지 2~3일이 소요된다. 따라서 제강공정에서 사용시까지 대기중의 수분에 의한 생석회의 수화반응을

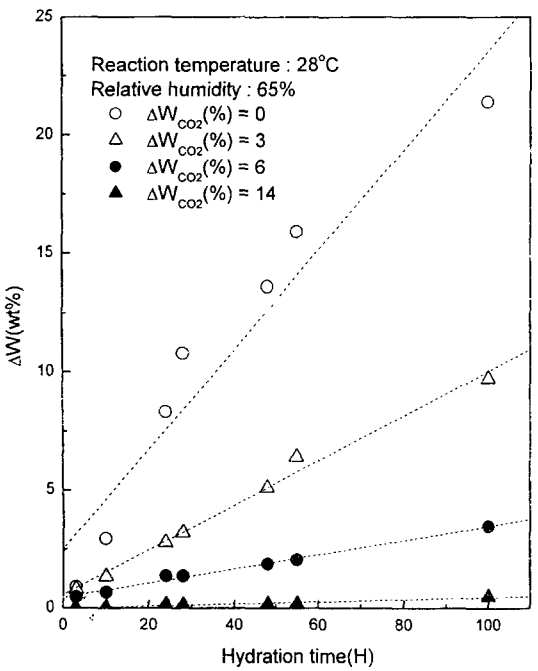


Fig. 3. Variation of weight change of carbonized lime with the hydration time at various degree of carbonation.

2 wt%이하로 억제시키기 위해서는 생석회 표면을 적어도 6%이상 탄산화시키는 것이 바람직하며, 생석회 표면이 14%정도 탄산화된 생석회의 경우 수화반응시간 100시간내에서 거의 수화되지 않는 것을 Fig. 3으로부터 알 수 있다.

생석회표면을 6%이상 탄산화시키기 위해서는 이산화탄소의 분압이 0.2 atm인 조건에서는 10분정도의 반응시간이, 이산화탄소의 분압이 0.1 atm인 조건에서는 60분정도의 반응시간이 필요한 것을 Fig. 2로부터 알 수 있다. 또한 생석회표면을 14%이상 탄산화시키기 위해서는 반응가스에서 이산화탄소의 분압을 0.2 atm정도로 유지해야 하는 것을 Fig. 2로부터 알 수 있다.

4.2. 평형연소온도 및 NOx 발생량

회전로 배가스에는 COG에 함유된 탄소의 연소생성물인 이산화탄소가 존재한다. 따라서 생석회의 표면을 탄산화시켜 생석회의 수화반응을 억제시키는 공정에서 이산화탄소원으로 회전로 배가스를 생각할 수 있다. 회전로에서 배출되는 배가스의 일부를 냉각공기와 혼합하여 생석회의 표면을 탄산화시키는 기술에 대해 배가스 재순환이 연소반응 및 NOx발생량에 미치는 영향을 열역학적으로 계산하여 검토하였다.

생석회의 탄산화반응은 발열반응이므로 탄산화반응이 진행함에 따라 2차공기의 예열온도가 증가할 것으로 예상된다. 그러나 재순환시키는 배가스양에 따른 2차공기의 예열온도를 정확하게 계산하기 위해서는 생석회의 탄산화반응을 고려하여 냉각기에서 일어나는 열전달을 해석해야 하므로, 2차공기의 예열온도는 평상시의 조업온도인 600°C로 일정하다고 가정하여 연소온도를 계산하였다. 광양제철소 회전로에서 400 T/D의 속도로 생석회를 생산하기 위한 조업조건을 Table 3에 나타냈다. 회전로에서 배출되어 세정탑(Scrubbing)을 통과한 배가스에는 부피백분율로 13%의 탄소, 72%의 질소와 15%의 이산화탄소가 함유되어 있다. 따라서 냉각공기와 혼합하려는 배가스 조성으로 상기 배가스 조성의 측정값을 이용하였다.

Table 3. Opearting conitions of Rotary kiln at Kwangyang Steel Works

	Flow rate (Ncm^3/sec)	Temperature (°C)
COG	9.7×10^5	25
First air	4.2×10^5	25
Second air	4.6×10^6	600

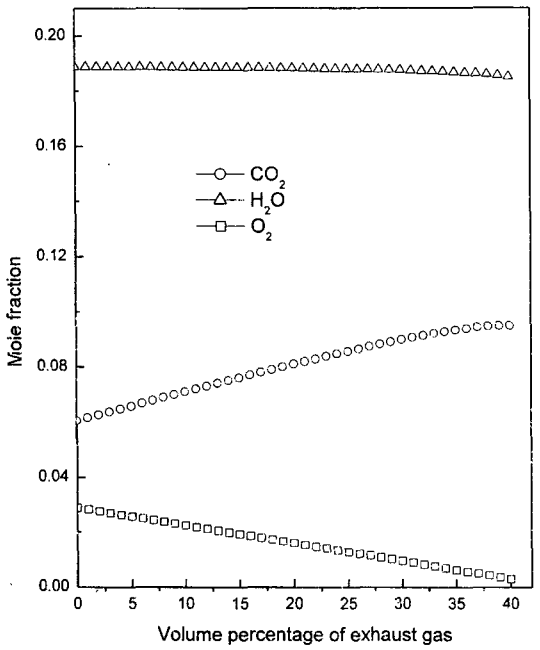


Fig. 4. Variation of mole fraction of gas species with the volume percentage of exhaust gas.

2차공기에 대한 배가스의 부피백분율을 0에서 40%까지 변화시키는 경우 수증기, 이산화탄소 및 산소의 몰분율의 변화를 계산한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 배가스의 부피백분율이 증가함에 따라 이산화탄소의 몰분율은 증가하나, 산소의 몰분율은 감소하고 수증기의 몰분율은 일정한 것을 Fig. 4로부터 알 수 있다. Fig. 5에는 배가스의 부피백분율에 따른 CO, OH, H_2, O 및 H의 몰분율의 대수값의 변화를 나타냈다. 배가스 부피백분율이 증가함에 따라 CO와 H_2의 몰분율은 증가하고, H의 몰분율은 서서히 감소하며 OH와 O의 몰분율은 급격히 감소하는 것을 Fig. 5로부터 알 수 있다. 이와 같이 배가스 부피백분율이 증가함에 따라 OH와 O의 몰분율이 급격히 감소하는 것은 회전로에 주입되는 산소몰수가 감소하기 때문이다.

일반적으로 공기에 의한 연소시 이론공연비(Stoichiometric air-ful ratio) 이상으로 공연비가 증가하면 과잉공기로 인해 연소온도가 감소한다.[7] 따라서 배가스 부피백분율이 0에서 40%로 증가하면 이산화탄소의 몰수는 증가하고 산소몰수는 감소하면서 공연비가 이론공연비와 비슷해지므로 연소온도와 NO농도가 증가할 것으로 예측된다. 배가스 부피백분율에 따른 평형연소온도와 NO농도를 열역학적으로 계산한 결과를 Fig.

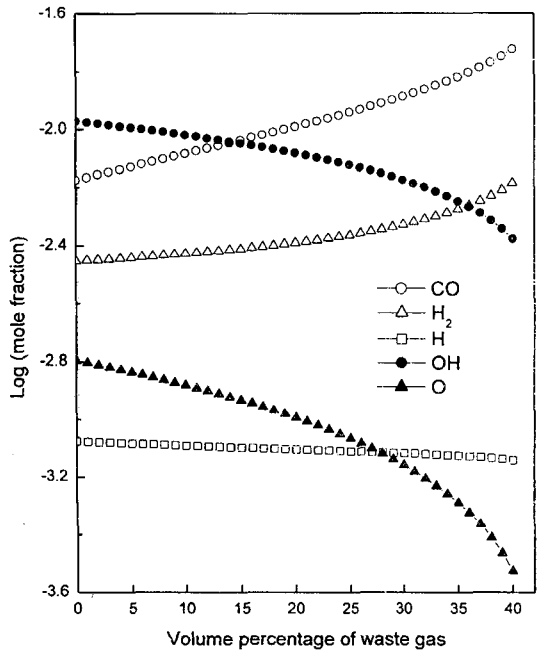


Fig. 5. Variation of mole fraction of minor gas species with the volume percentage of waste gas.

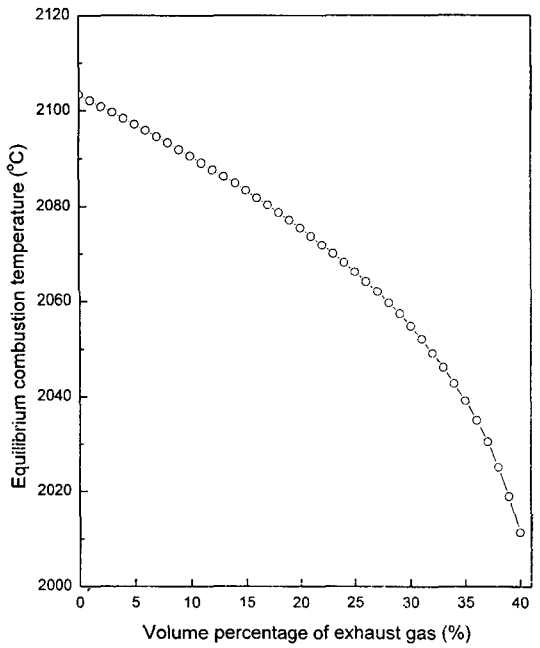


Fig. 6. Variation of equilibrium combustion temperature with the volume percentage of exhaust gas.

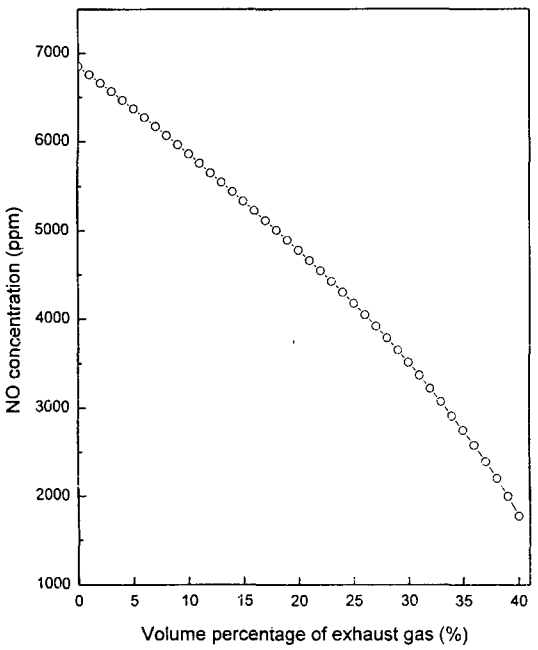


Fig. 7. Variation of NOx concentration with the volume percentage of exhaust gas.

6과 7에 나타냈으며, 배가스 부피백분율이 증가함에 따라 평형연소온도와 NO농도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 배가스 부피백분율이 증가함에 따라 공연비가 이론공연비와 비슷한 값을 가지는데도 불구하고 연소온도가 감소하는 것은 질소와 이산화탄소의 열용량 차이를 이용하여 설명할 수 있다.[8)]

$$C_{P,CO_2}=44.31+9.07\times10^{-3}T-\frac{8.57\times10^{5}}{T^{2}}\ \text{J/K/mol} \quad (15)$$

$$C_{P,N_2}=27.97+4.28\times10^{-3}T\ \text{J/K/mol} \quad (16)$$

식 (15)와 (16)으로부터 이산화탄소의 열용량이 질소의 열용량보다 큰 것을 알 수 있다. 배가스의 부피백분율을 증가시키면 산소와 질소의 몰수는 감소하나, 이산화탄소의 몰수는 증가한다. 따라서 배가스의 부피백분율이 증가하면 열용량이 큰 이산화탄소의 몰수가 증가하므로 연소온도는 감소하게 된다. 또한 배가스의 부피백분율을 0에서 40%까지 증가시키면 연소온도의 감소로 인해 NO농도가 약 74%정도 저감되는 것을 Fig. 7로부터 알 수 있다.

배가스와 2차공기의 혼합가스를 냉각기에 주입하면 발열반응인 생석회의 탄산화반응으로 인해 2차공기의 예열온도와 생석회의 냉각온도가 변하며, 이산화탄소의 몰수도 감소한다. 따라서 회전로 배가스 재순환이 COG 연소 및 NO발생량에 미치는 영향을 정량적으로 정확하게 예측하기 위해서는 냉각기에서 일어나는 탄산화반응을 고려하여 생석회와 혼합가스간에 일어나는 열전달과 물질전달을 해석하는 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

5. 결 론

표면이 탄산화된 생석회의 수화실험결과와 회전로 배가스 재순환이 COG연소와 NOx발생량에 미치는 영향을 열역학적으로 계산하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 생석회를 제강공정에서 융제로 사용시까지 대기중의 수분에 의한 생석회의 수화반응을 2 wt%이하로 억제시키기 위해서는 생석회 표면을 적어도 6%이상 탄산화시킬 필요가 있었다.

2) 배가스 부피백분율에 따른 평형연소온도와 NOx농도를 열역학적으로 계산한 결과 배가스의 부피백분율이 증가함에 따라 평형연소온도와 NOx농도는 감소하였다.

기호설명

C : Heat capacity
H : Enthalpy
N : Number of moles, mol
Q : Volumetric flow rate, Ncm^3/sec
T : Temperature, K
V : mole fraction of gas species

Subscripts

COG : Coke oven gas
eq : Equilibrium
P : Product
R : Reactant
W : Exhaust gas
1air : First air
2air : Second air

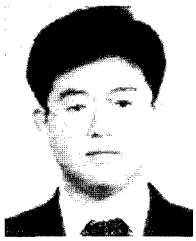
참고문헌

1. A. Silaban and D.P. Harrison : "High temperature capture of carbon dioxide : Characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO_2(g) ", Chem. Eng. Comm., 137,

177-190 (1995).
2. A. Maciel and H. Rodrigues : "Hydration kinetics of lime ", ISIJ International, 37, 468-476 (1997).
3. A. Maciel and H. Rodrigues : "Hydration kinetics of recarbonized lime", ISIJ International, 37, 477-483 (1997).
4. S.H. Lee and M.S.Lee : "Improvement in hydration resistance of lime by recarbonization", J. Kor. Inst. Met. & Mater., 40(6), 706-710 (2002).
5. S.R. Turns : "An introduction to combustion", McGraw-Hill International Editions, 18-50 (1996).
6. D.R. Gaskel : "Introduction to metallurgical thermodynamics", Tower press, 585 (1981).
7. S.R. Turns : "An introduction to combustion", McGraw-Hill International Editions, 18-50 (1996).
8. O. Kubaschewski and C.B. Alcock : "Metallurgical thermochemistry", Pergamon press, 337-342 (1983).

李 晩 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수.
- 본 학회지 제11권 1호 참조.



李 始 衡

- 1991년 연세대학교 금속공학과 대학원 졸업
- 1991년~1994년 산업과학기술연구소
- 1994년~현재 포스코기술 연구소 제선연구 그룹 책임연구원