

## 고로에서 분의 거동에 미치는 미분탄 투입의 영향

정진경<sup>†</sup> · 허완욱 · 박판욱\*

포항제철 기술연구소

\*부산대학교 화학공학과

(1998년 10월 28일 접수, 1999년 4월 20일 채택)

## Effects of Pulverized Coal Injection on Fines Behaviors in Blast Furnace

Jin-Kyung Chung<sup>†</sup>, Wan-Wook Huh and Pan-Wook Park\*

POSCO Research Laboratories, Kwangyang, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea

(Received 28 October 1998; accepted 20 April 1999)

### 요 약

고로공정에서 미분탄 투입량에 따라 증가되는 노내 발생분의 기원파악과 정량화를 위해서 여러 가지 시험을 실시하였다. 고로내에 퇴적된 분과 고로의로 배출된 분을 채취하여 성분분석과 열중량분석, SEM분석 및 메틸렌 요오드를 이용한 증액분리 방법을 통하여 물리적으로 미연소 미분탄을 선별한 결과 미연소 미분탄과 코크스분이 혼재하는 것을 확인하였다. XRD 분석에 의해 결정질 탄소와 비정질 탄소 피크의 상대강도 크기를 비교분석함으로써 코크스 및 미분탄에서 기원한 탄소의 분류가 가능하였다.

**Abstract** - To investigate on the reasons for the fines increase with PCR, several analyses such as TGA, SEM and separation by heavy medium are carried out for blast furnace wet dust and fines obtained by coke sampling. The results show that the fines are composed of unburned pulverized coal and coke. The contribution of char and carbon contents in char and coke fines changes with coal combustibility. It is concluded that the origin of carbon source, coke or coal, can be discriminated by the relative intensity of graphite peak in XRD carbon analysis.

**Key words:** Oxy-Coal Injection, Blast Furnace, Fines Behavior, PCI

### 1. 서 론

최근 세계 각 일관 제철소에서는 철광석으로부터 용선 생산시 코크스를 대체할 수 있는 연료로서 고로 풍구를 통한 미분탄 투입을 실시하고 있다. 코크스는 점결성이 우수한 강점탄을 주로하여 제조하고 있으나 강점탄의 생산감소로 단가가 상승하고 있다. 코크스는 고로내에서 철광석이 연화 융착하는 경우 가스통로를 유지시켜주는 구실을 한다. 따라서 최소의 통기성을 유지시킬 수 있는 정도의 코크스만 투입하고 나머지는 값싼 일반탄인 미분탄을 최대한 많이 투입하는 것이 고로 조업에서 중요한 기술 중의 하나이다. 고로에서 미분탄 투입은 용선 제조원가의 저감, 코크스로의 조업부하 경감을 통한 수명연장 등의 효과를 기대할 수 있다. 그러나 미분탄 투입량을 증대 시킬 때 따라서 고로내에서 일정 광석층에 대한 코크스량이 상대적으로 감소하기 때문에 통기성 악화현상이 나타나게 된다. 이와 함께 코크스의 고로내 체류시간의 증대와 미분탄의 불완전 연소 등으로 연소대에서 다량의 분이 발생하고 일부는 노내에 축적되고, 일부는 외부로 배출되어 용선생산에 지장을 주거나 연료비의 상승요인으로 작용하기도 한다.

이러한 분이 축적되는 노내 구역으로서 대립 코크스의 충전층인 노심은 고로 중심부에 위치하며 충전상태에 따라서 고로 조업에 큰 영향을 준다. 이중 분과 용융물이 혼재하는 구역을 특별히 버드네스트(bird's nest)라 하며, 고로 반경방향 중에서 이 버드네스트의 위치는 고로조업의 상태를 결정 짓는 매우 중요한 인자이다. 버드네스트로 말미암아 연소대에서 발생한 가스의 흐름이 노심쪽으로 진행하지 못하는 경우 노심의 온도가 저하하여 통기·통액성이 악화되어 생산량이 저하하는 현상이 있으며 또 하나는 노상 측벽부에서 용선의 흐름이 발달하여 내화물의 침식을 촉진하기 때문에 내화물 잔존두께가 감소하여 고로수명을 단축하는 원인이 되고 결과적으로 총 생산량이 줄어 들게 된다. 미분탄 연소성과 송풍에너지는 연소대에서 미연소 미분탄 및 코크스분의 발생량을 결정짓는 중요한 인자이며 고로내 버드네스트의 위치와 크기에 큰 영향을 미친다. 고로에서 연소대는 연료를 연소시키기 위해서 고로 하부 풍구를 통해서 유속 220 m/s, 1,200°C 정도의 고온공기 열풍이 투입되는 곳에 생긴 공동이다. 이것은 열풍이 220 m/s로 유입되는 송풍에너지에 의해서 생기며 중심의 온도는 2,000-2,500°C이고 크기는 지름이 약 1 m 정도이다. 이곳으로 미분탄이 투입되고 동시에 상부에서 장입된 코크스가 연소되기 위해서 선회되므로 raceway라고 한다. 연소대에서 1-1.7 m 지점은 연소대에 유입되기 위해서 대기하는 코크스 충전층으로서 이곳을 연소대에서 받

<sup>†</sup>E-mail: pc543984@smail.posco.co.kr

생한 가스가 지나면서 유속이 감소하게 되고 연소대에서 발생한 미연소 미분탄 및 코크스분이 풍구로부터 1-2 m 사이에 쌓이게 된다. 연소대 주위에서 분의 거동에 관해서 지금까지 여러 연구가 있었으며 실험실적으로는 분의 추적 및 발생 거동을 규명하기 위해서 여러 가지 실험을 행하였다[1-6]. 그러나 코크스에서 발생한 분과 미분탄에서 기원한 분의 구별이 쉽지 않기 때문에 미분탄 취입이 연소대에서 분의 거동에 미치는 영향에 대해서 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 따라서 노내에 축적된 분 및 노외로 배출된 분 중 미분탄 취입으로 발생한 양을 구별하는 것은 노내 분축적의 주요인자인 코크스의 품질 개선과 미분탄 연소성 향상을 위해 취해야 할 조치의 수준을 결정할 수 있는 정보를 제공하기 때문에 매우 중요하다.

본 연구에서는 고로 반경방향의 고로내 내용물을 채취하여 미분탄 취입량 증대에 따른 연소대 주위 및 고로에서 분의 거동을 조사하였다. 또한 연소대 주위의 퇴적물로부터 채취한 분과 노정으로 배출되는 슬러그스트 중 코크스와 미연소 미분탄을 여러 가지로 분리 및 분석하여 고로에서 분의 거동에 미치는 미분탄 취입의 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 고로내 코크스 샘플링

Fig. 1은 분이 발생하는 연소대의 위치와 분의 퇴적 및 배출 상태를

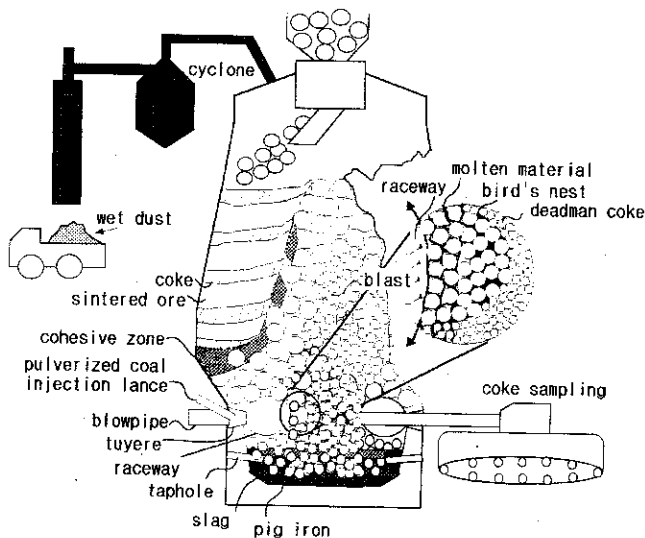


Fig. 1. Inner state of the blast furnace and coke sampling position.

Table 1. Blast furnace operating conditions before coke sampling

No. of sample	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
Blast furnace	3BF	3BF	4BF	4BF	1BF	4BF	4BF
PCI lance type	Single tube	Coaxial	Coaxial	Coaxial	Single tube	Single tube	Coaxial
PCR	129.9	124	132.1	144	86.2	142	150
Ek	856	874	870	911	1027	878	868
PD	8684	8788	8632	8816	8311	8833	8800
VB	5789	5847	6095	5973	6196	6008	5975
Oxen	9600	10000	8000	12000	4570	13560	14900
TB	1224	1227	1179	1185	1166	1197	1196
HMT	1514	1515	1509	1518	1521	1521	1520
MS	49.8	49.8	49.9	51.3	48.9	50.4	49.8

PCR: pulverized coal injection ratio to pig iron(kg/t-p). Ek: blast energy(kg · m/s). PD: pig iron production(T/d). VB: blast volumetric flow rate(Nm<sup>3</sup>/min)  
Oxen: oxygen enrichment flow rate(Nm<sup>3</sup>/hr). TB: blast temperature(°C). HMT: hot metal temperature(°C). MS: coke mean size(mm).

화학공학 제37권 제5호 1999년 10월

나타내고 있다. 고로 상부로는 연료인 코크스와 철광석이 층상으로 장입되며 하부로는 1,200 °C의 열풍이 220 m/s의 유속으로 송풍된다. 장입된 철광석은 연화용착대에서 연화 및 용융되어 용선과 슬래그로 되며, 코크스는 용융된 철광석사이에서 열풍과 용융물의 통로 역할을 한다. 열풍에 의해서 형성된 연소대에서는 미분탄과 코크스의 연소가 이루어지며 이때 미연소된 코크스분과 미분탄은 연소대 부근의 열풍 속도가 낮아지는 곳에 퇴적되거나 상부로 이동하여 연화용착대의 하부에 쌓이게 된다. 퇴적되지 않은 분은 철광석분과 함께 노외로 배출되며 물로 집진처리되어 슬러지 상태인 슬러그스트가 된다. 미분탄 취입량 증가에 따라서 과다하게 발생한 미연소 미분탄분이 노중심인 노내에 쌓이게 되면 가스흐름이 노중심으로 흐르지 못하여 노벽에 열부하를 주게 되며 용착대 근처에 쌓이게 되면 가스 및 용융물의 흐름을 방해하여 통기성 불량을 초래한다.

미분탄 취입량 증가에 따라서 슬러그스트중의 탄소농도는 증가하게 되고 연소대 주위에서 분량은 증가하게 된다. 연소대 주위의 분 퇴적량을 알아보기 위해서 Fig. 1에 나타난 바와 같이 정기수리를 위하여 휴지하는 고로에서 노저로부터 15 m위치에 있는 풍구를 해체한 뒤 직경 0.15 m, 길이 3 m의 파이프를 삽입하여 코크스 샘플링을 실시한다. 이렇게 샘플링된 고로내 코크스 상태를 살펴보면 풍구앞쪽에는 연소대의 공간으로서 성긴 코크스층이 존재하고 그 이후 노심 방향으로 치밀한 조직의 버드네스트 및 소립상태의 코크스로 이루어진 노심으로 구성되어 있다. Table 1에는 조업조건에 따라서 실시한 코크스 샘플링전 5일간의 조업데이터 평균을 나타내었다. 코크스가 연소대로 유입되는 데는 장입후 4-6시간이 소요되나 연소대를 지나 분이 쌓이는 코크스층의 경우 치환 주기가 5일 정도이므로 조업조건과 코크스의 상태와의 상관성을 알아보기 위해서 샘플링전 5일간의 데이터를 평균화하였다. 실험대상으로 한 4개 고로가 생산능력, 설비사양, 크기 등이 모두 같기 때문에 미분탄 취입량(PCR)에 따라서 고로에 상관없이 샘플링하였다. 생산량(PD)과 산소부화량(Oxen)에 따라서 송풍량은 조절이 되므로 산소부화량이 많은 No. 7의 경우 송풍량을 적게, 산소부화량이 적은 No. 5의 경우 송풍량을 많게 조절하였음을 알 수 있다. 시료 채취는 송풍온도(TB)는 1,200 °C, 용선온도(HMT)는 1,515 °C, 장입 코크스의 평균입경(MS)은 50 mm인 때를 기준으로 실시하였다.

샘플링된 코크스의 특징을 간단히 살펴보면 열풍 취입구 근방의 보쉬(bosh) 코크스는 노구부에서 장입된 코크스와 거의 같은 상태를 보이고 있으며 표면은 거의 열화되지 않은 상태이다. 연소대의 코크스는 장입 코크스에 비하여 입도가 1/2정도에 지나지 않으며 표면상태는 지속적인 충격과 용선 및 슬래그의 침입으로 거칠다. 연소대와 노중심사이에 존재하는 버드네스트는 데드맨(deadman)이 시작되는 곳으로 코크스 입도가 크나 코크스 사이에 분이 많이 쌓여 있는 것이 특징이다. 데드맨 코크스는 입도가 거의 균일하고 solution loss 반응

에 의해서만 열화가 이루어지기 때문에 표면이 매우 검게 보이는 특징을 가지고 있다.

## 2-2. 샘플링 코크스 입도분급 및 분 중 탄소의 기원별 분류

풍구에서 구성물 채취후 란스를 절개하여 길이별로 구성물을 구분하고 그 구성물의 물성을 분석하여 고로 반경방향의 코크스층의 특성을 조사하였다. 샘플링 란스내 구성물을 20 cm간격으로 구분한 후 채질하여 코크스 입도분석을 실시한후 각 구간별 코크스 평균입경을 각 입도의 조화 평균으로 구하였다.

버드네스트에 축적된 미분 및 노외로 배출되는 습더스트 중 코크스와 미분탄 기원을 구별하기 위해서 200 mesh 이하의 분에 대해서 증액분리 시험을 실시하였다. 증액으로는 메틸렌요드와 클로로포름을 적당량 혼합하여 밀도 1.5 g/cc, 2.1 g/cc 등의 용액을 제조하여 비중에 의해 코크스 및 미연소 미분탄을 분리 시험하였다. 이와 함께 코크스와 미연소 미분탄은 연소속도에서 차이가 있으므로 열중량분석을 통하여 열 발생량 곡선으로부터 미분탄 및 코크스에서 기원한 탄소량의 소스별 정량화를 시도하였다. 사용된 열중량분석 장치는 SETARAM TG/DTA 92 모델을 사용하였으며 공기량은 0.2 l/min로, heating rate는 10 °C/min의 조건에서 시험하였다. 또한 미연소 미분탄과 코크스의 상태를 관찰하기 위해서 증액 분리된 시료를 써서 LEICA CAMBRIDGE Ltd.사의 모델 S-360의 SEM 기기를 사용하여 상태 관찰 및 성분분석을 실시하였다.

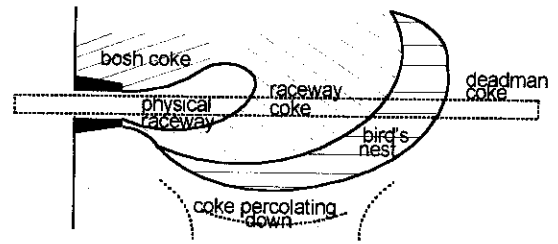
고로에는 미분탄 및 코크스의 연소상태를 관찰할 수 있도록 각 풍구별로 고로내부 상황을 볼 수 있는 peeping hole이 있으며 이곳을 통하여 미국 IRCON사의 two-color pyrometer에 의해 미분탄의 화염온도를 측정하였다.

고로용 코크스는 소프트 카본과 하드 카본의 중간적 성질을 나타내는 비정질 탄소로서 turbostratic 조직(T-component)이 일부 존재하고 있다[7, 8]. 일반적으로 소프트 카본은 고온에서 graphite 조직(G-component)으로 변화하는 것을 의미하며 hard carbon은 graphite 조직으로 변화되지 않는 것을 의미한다. 코크스는 이의 중간형태로서 고온에서 일부 T-component가 G-component로 변화되며 이때 X-ray 회절분석 장치(RIGAKU, 모델 D/MAX III)를 사용하여 X선 회절법으로 (002)면에 해당하는 피크를 확인하면  $2\theta=26.5^\circ$ 로 피크가 이동되는 것을 알 수 있다. 따라서 XRD분석을 통하여 코크스와 미연소 미분탄을 분리하여 분석하고 T,G-component의 상대 강도비로부터 각각을 정량화하는 것을 시도하였다.

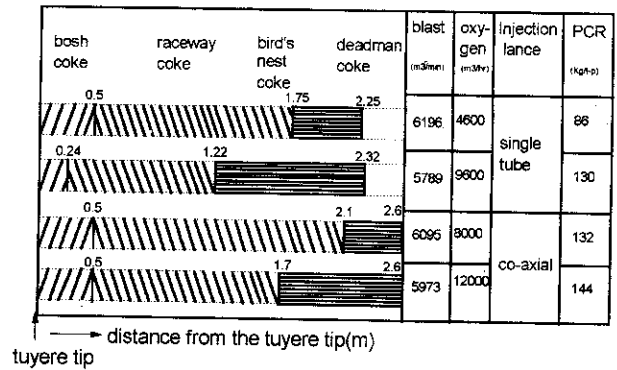
## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 미분탄 취입량 증가시 분발생 기구 및 연소대 주위에서 분 거동

미분탄 취입 고로에서 연소대는 미연소 미분탄과 송풍에너지에 의해 분화된 코크스분이 집중적으로 발생되므로 연소성을 높여 분발생을 최소화하기 위해서 연소대의 온도분포 및 크기 등을 관리한다. Fig. 2의 (a)에 나타난 바와 같이 연소대 주위 코크스는 보쉬부, 레이스웨이부, 버드네스트부, 노심부와 같이 크게 네 부분으로 나눌 수 있다. 이중 연소대 코크스는 고온의 송풍에너지에 의해서 연소대에서 강제 순환되며 물리적, 열적 영향을 많이 받아 입도가 작다. Fig. 2의 (b)에 나타난 바와 같이 미연소 미분탄 및 코크스분의 노내 축적 구역인 버드네스트의 크기는 미분탄 취입량 및 기타 조업조건에 따라서 달라진다. 버드네스트는 충전상태가 가장 치밀한 곳으로 코크스, 슬래그, 용선이 혼재되어 있는 곳이다. 송풍이나 열적인 영향이 적기 때문에 이곳의 코크스 입도는 크나 분코크스나 미연소 미분탄이 이곳에 과잉으로 존재하게 되면 슬래그나 용선이 흐르지 못하고 정체하게 되어 가스가 흐르지 못하므로 중심으로 열전달이 일어나지 못하여 고



(a) schematic inside structure of the blast furnace raceway at tuyere level



(b) share of different coke sampled at tuyere level

Fig. 2. Schematic diagram showing coke sampling points and share of different coke at tuyere level with various PCRs, lance configurations and oxygen enrichment.

로 조업에 열적 불균형을 일으켜 생산성 저하를 가져온다[9].

미분탄 취입량 증가시 산소량의 증대를 통해 미분탄의 연소성을 높일 수 있으나 다량의 송풍량으로 인해서 많은 산소를 송풍 중으로 부화하여도 송풍 중 산소의 농도증가는 3-7%에 불과하다. 미분탄 연소성을 높일 수 있는 방법으로 미분탄 취입란스를 이중관(co-axial)을 사용하여 안쪽에는 미분탄을 바깥쪽에는 순산소를 부화함으로써 미분탄 주위의 산소농도를 국부적으로 높여 미분탄의 연소성을 높이는 방법을 사용하고 있다[10]. Fig. 2의 (b)에 나타난 바와 같이 단일관(single tube) 취입란스를 사용하여 미분탄량을 86 kg/t-p에서 130 kg/t-p로 증가시킨 경우 분축적 구역인 버드네스트의 길이가 대폭 증가하였다. 이중관을 사용하여 연소성을 높인 결과 단일관 130 kg/t-p과 비슷한 이중관 132 kg/t-p의 미분탄 취입량에서 버드네스트의 길이가 감소하였음을 알 수 있다.

고로 중심에 해당하는 노심 코크스는 송풍에 의한 물리적 영향을 받지 않으나 장시간 노내에 체류하기 때문에 입도가 작고 매우 둥그스런 형태를 띠고 있다. 즉 미분탄 취입량이 증가하면 노내에서 코크스의 체류시간이 증가하고 그에 따른 분발생이 증가하여 연소대 주위 노하부에 쌓이게 되므로 통기·통액성을 저해한다. 이곳의 온도 및 코크스 입도는 용융물의 흐름 및 상부에서 가스흐름에 영향을 주어 고로 조업상태를 결정하는 중요한 곳이다[11]. Fig. 2의 (b)에 나타난 것과 같이 이중관을 사용하여도 미분탄 취입량이 증가하면 체류시간 등이 증가하여 코크스분 및 미연소 미분탄의 증가로 버드네스트의 길이가 다시 증가함을 알 수 있다.

연소대 및 상부에서 발생한 분 중 노심충진층에 쌓이지 않은 일부 분은 고로외부로 배출되고 집진 장치에서 수처리되어 습더스트로 된다. 이 습더스트는 코크스분 및 미연소 미분탄 분 등과 광석분 등으로 이루어져 있으며 탄소량의 성분변화가 미분탄 연소성의 지표로 사용되기도 한다.

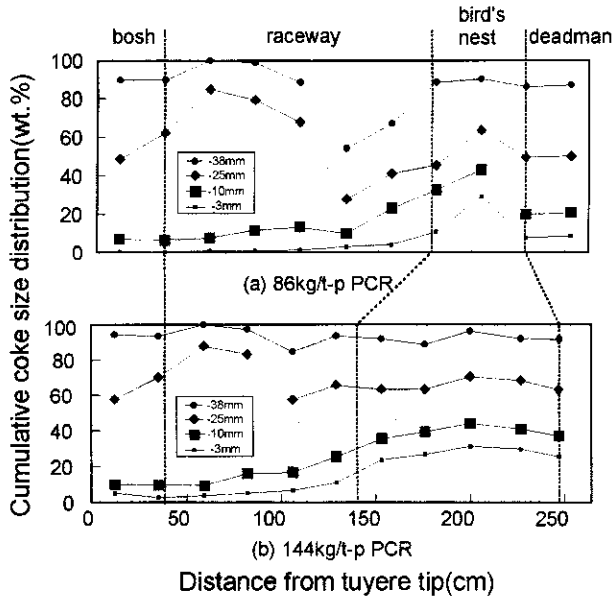


Fig. 3. Cumulative coke size distribution at tuyere level, (a): PCR 86 kg/t-p and (b): PCR 144 kg/t-p.

### 3-2. 풍구레벨 코크스층 상태

풍구레벨에서 코크스 입도분포는 미분탄 취입량 및 장입 코크스의 성상에 따라서 달라지게 된다. Fig. 3에는 샘플링 코크스를 분류하여 3 mm, 10 mm, 25 mm, 38 mm를 분류기준으로 하여 누적분포를 나타낸 것이다. 미분탄 취입량이 86 kg/t-p일 때 버드네스트부에서 입도가 25 mm이하인 코크스는 전체 중에서 50%를 차지하고 있으며 미분탄 취입량이 144 kg/t-p일 때는 25 mm 이하 코크스가 70%로 86 kg/t-p일 때보다 많으며 축적된 버드네스트 범위가 넓다. 이에 대한 원인으로 Table 1에 나타난 바와 같이 144 kg/t-p일 때는 장입 코크스 입경이 51.3 mm로 86 kg/t-p일 때인 48.9 mm보다 오히려 큼에도 불구하고 미분탄 취입량이 144 kg/t-p일 때 풍구상에서 25 mm이하의 코크스가 많은 것은 미분탄 취입량에 따라서 노내 코크스의 체류시간 등이 코크스 분화에 영향을 주어서 풍구상에서 코크스 입도가 적게 된다고 보고한 바가 있다[12]. 이렇게 분화된 코크스는 미연소 미분탄과 함께 풍구에서 1.5-2 m 지점에 형성되는 버드네스트에 쌓이게 되고 이는 통기·통액성을 방해하여 용선의 생산감소를 가져온다.

미분탄의 연소성을 결정하는 요인, 즉 연소대에서 미연소 미분탄량을 결정하는 요소로 미분탄 취입량의 구조를 들 수 있다. 란구조가 미분탄 연소성에 미치는 영향에 대해서는 여러 연구가 있으며[13-16], 특히 미분탄 취입량만 사용하는 단일관과 이중관(co-axial)을 사용하여 미분탄의 연소성을 향상시킨 oxy-coal방법에 대해 자세히 보고된 바가 있다[10, 17]. 버드네스트부분에서 전체 코크스 무게에 대한 3 mm 이하분량의 비는 취입되는 미분탄의 연소성 지표로 사용되기도 하며 Fig. 4에 나타난 바와 같이 분량 10%를 기준으로 버드네스트의 시작점을 구분한다. 기존의 란스를 사용하는 경우 3 mm이하 분은 미분탄 취입량 증가에 따라서 증가하는 반면 이중관 란스를 사용하여 산소부화를 하는 경우 동일 미분탄량 취입시 3 mm이하 분량이 적게 나타났으며 144 kg/t-p에서 이중관란스를 사용하여 미분탄을 취입하는 경우 3 mm 이하 분량은 기존란스를 사용하여 미분탄을 86 kg/t-p 취입하는 경우의 수준과 비슷하였다.

이와 같이 미분탄 취입량 변화시 코크스 샘플링을 통한 입도분포 변화를 측정하여 분의 거동을 파악하는 것은 매우 유용하나 시간이 장기간 소요된다는 점에서 비효율적이다.

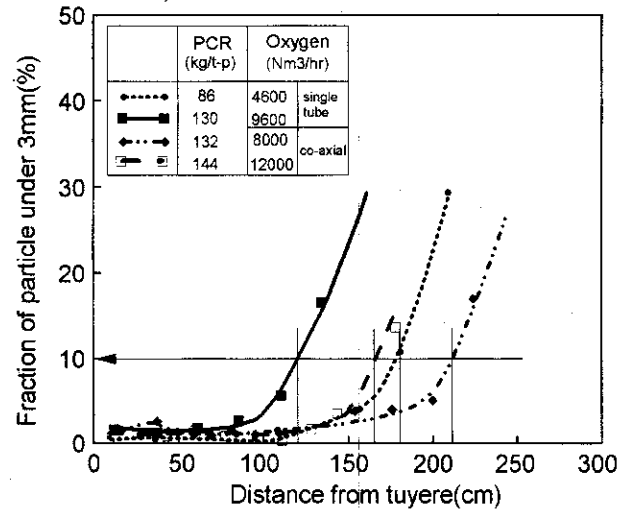


Fig. 4. Difference in fraction of particle under 3 mm size with various PCRs, lance configurations and oxygen enrichment at tuyere level.

### 3-3. 노내 분 중 코크스분과 미연소 미분탄의 분리

Fig. 5는 순수 미연소 미분탄과 고로 장입된 코크스를 각각 열중량 분석(TGA)한 것으로서 방출열량 곡선으로부터 피크(peak) 온도를 조사하였더니 미연소 미분탄의 경우인 (a)는 513 °C 근처에서 피크가 나타났다. 장입코크스의 경우인 (b)는 635 °C 근처에서 최고점이 된다는 것을 알 수 있다.

코크스 샘플러를 이용하여 채취한 노내 시료를 사용하여 고로 풍구레벨에서 분의 퇴적현상을 조사하였으며 특히 이중관 란스(co-axial)

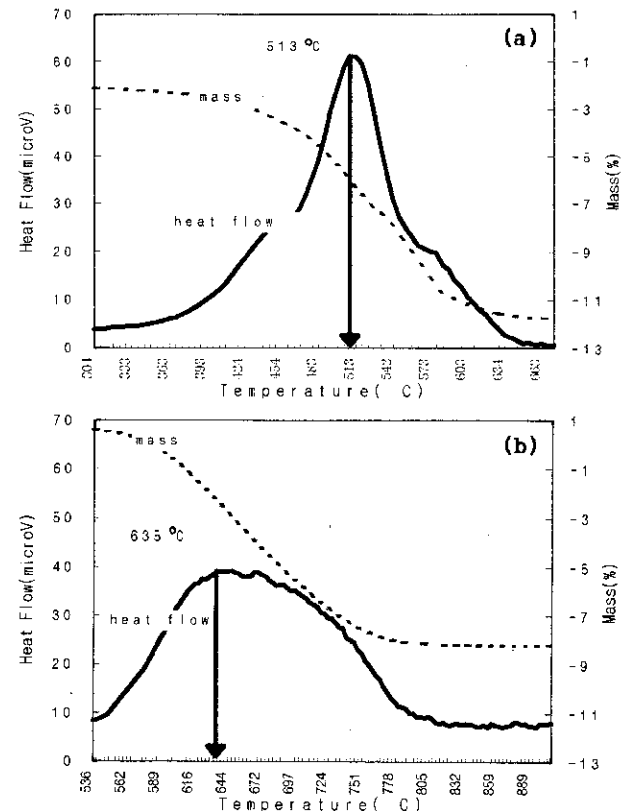


Fig. 5. Results of TG/DTA analyses on unburned coal, (a), and typical coke, (b).

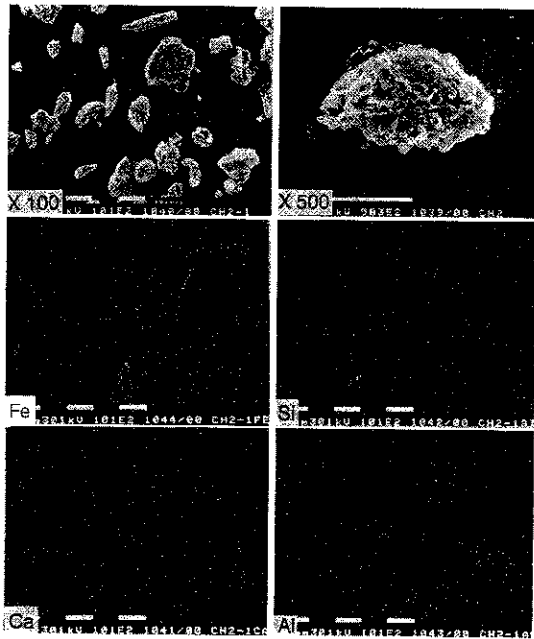


Fig. 6. SEM images of unburnt char obtained by density separation from sampled coke at bird's nest.

를 사용하는 경우와 단일관을 사용하는 경우를 비교대상으로 선정하였다. 채취시료는 구간별로 나누고 200 mesh 이하의 분을 체질한 뒤, 중액 분리를 시도하였다. 중액분리전 시료에 대해 열 시차분석 결과 515 °C와 597 °C의 두 곳에서 피크가 나타났으며 515 °C는 미연소 미분탄을 597 °C는 코크스를 나타내는 것으로 생각된다. Fig. 5의 (b)의 경우와 다르게 코크스에 해당하는 피크점의 온도가 낮게 나타난 것은 노내 코크스의 경우 열이력을 받은후 장입 코크스에 비해서 반응하기 쉬운 조직으로 변화된 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 중액 분리시 부유되어 미분탄으로 추정되는 시료를 SEM 및 EDS로 조직관찰한 결과로서 정성분석의 결과 Fe, Al, Si 및 Ca로 구성되는 회분이 뚜렷이 나타나지 않는 점으로 미루어 다공질의 미연소 미분탄으로 추정된다. 따라서 중액 분리된 것은 순수한 미연소 미분탄이라고 할 수 있겠다.

Fig. 7은 비중 2.2의 용액에서도 부유하지 않는 시료를 SEM 및 EDS로 정성분석한 결과이다. Fig. 6과는 달리 각진 형태의 시료가 많이 나타나며 정성분석결과 회분 성분이 많이 나타난 것으로 미루어 보아 가스화 반응이 많이 진행되어 회분이 많은 코크스와 미연소 미분탄 등으로 이루어진 것으로 추정된다.

Fig. 8은 위와 같은 중액 분리 방법에 의해 이중관 사용전후의 미연소 미분탄량의 전체시료에 대한 무게비를 풍구레벨에서 노반경 방향으로 나타낸 결과이다. 이중관을 사용한 경우는 하지 않은 경우에 비하여 연소성 개선 효과가 있음을 알 수 있다. 이와 같이 상대적인 연소성 평가는 가능하지만 중액 분리된 미연소 미분탄은 절대량으로 1%내외이므로 취입된 미분탄량을 기준으로 연소성을 파악하는 것은 어렵다. 또한 여기서 비중분리된 미연소 미분탄은 높은 탄소 함유량을 나타내지만 Fig. 7에 나타난 바와 같이 실제로 노내에 존재하는 미연소 미분탄은 완전 연소되지 못하고 다량의 회분 성분을 포함한채로 존재하게 되며 코크스분과 혼합되어 존재한다. 따라서 여기서 나타난 바와 같이 중액분리된 미연소 미분탄의 연소성을 평가하는 것은 미분탄 취입량 변화시 미연소 미분탄량 발생에 대한 상대적량 변화에 의한 비교자료로서 사용이 가능한 것으로 생각된다.

버드네스트에 퇴적된 3 mm이하 분을 크게 3-2 mm, 2-1 mm, 1 mm

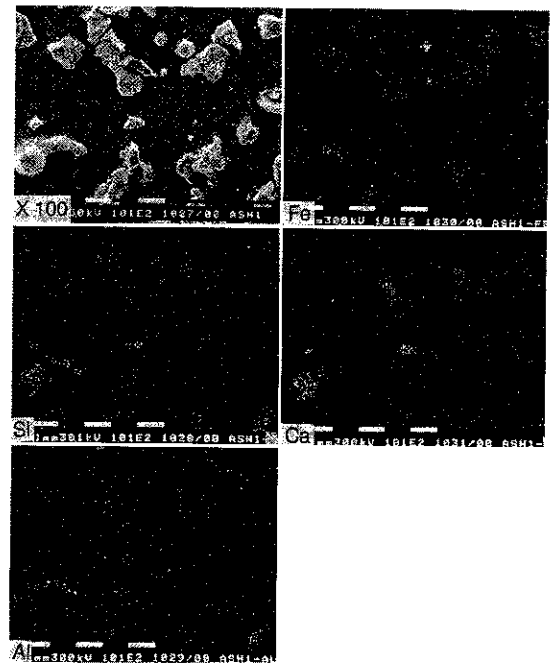


Fig. 7. SEM images of reacted coke(ash rich) obtained by density separation from sampled coke at bird's nest.

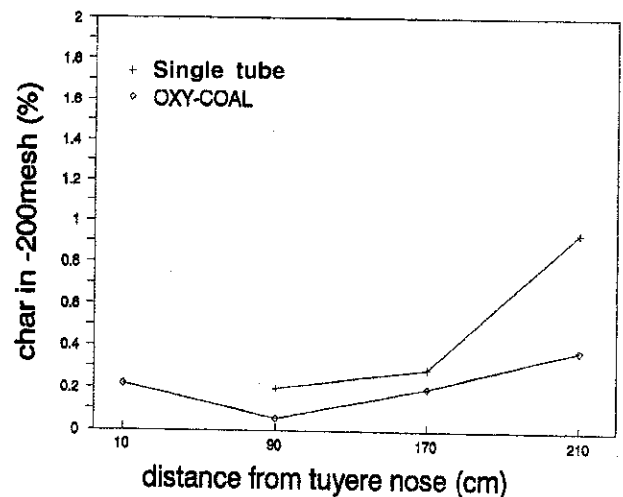


Fig. 8. Changes of unburnt coal obtained by density separation from coke sampled at bird's nest with and without oxy-coal injection.

이하의 세 구역으로 나누면 Fig. 9에 나타난 바와 같이 3-2 mm분 중 탄소량은 모두 2-1 mm분 중 탄소량 보다 큰 것을 알 수 있다. 코크스가 연소하면서 탄소량도 감소하고 동시에 입도도 감소한 것으로 추정된다. 한편 1 mm이하 분 중에는 2-1 mm분 중의 탄소함량보다 많은 탄소함량을 가지는 것을 알 수 있다.

노내 3 mm이하 분 중에서 3-2 mm, 2-1 mm 크기의 분은 72  $\mu$ m 이하의 입도를 가진 미분탄과는 상관이 없다. 코크스 중 카본의 solution loss 반응은 표면에서 일어나는 topo-chemical한 반응이므로 코크스는 입도가 크면 클수록 장입 코크스의 성장과 비슷하며 노내에서 오래 체류할수록 입도도 작고 카본량도 적게 된다. 연소대에 미분탄을 취입하지 않으면 1 mm이하의 분 중 탄소함량은 2-1 mm 분 중 탄소함량과 같거나 적다. 그러나 Fig. 9에 나타난 바와 같이 1 mm 이하 분 중 탄소함량은 PCR에 따라서 2-1 mm사이의 분 중의 탄소함

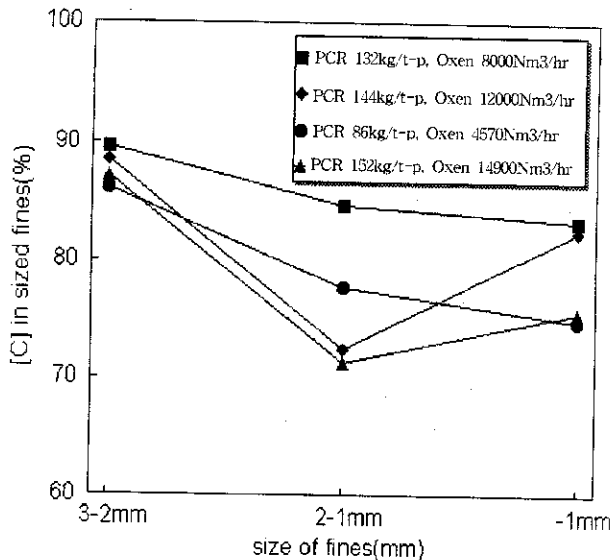


Fig. 9. Carbon contents in the sized fines with different condition of coal combustion.

량보다 높게 나타나는 경우도 있는 것을 알 수 있다. 즉 2-1 mm 분 중 탄소량이 1 mm이하 분보다 많은 경우는 미분탄이 완전 연소되었다고 볼 수 있다. 반면 2-1 mm 분 중 탄소량이 1 mm이하 분보다 적은 경우는 미연소 미분탄이 1 mm이하 분 중에 유입되었다고 볼 수 있고 이 양은 전체 탄소량 중 15%내외를 보이고 있다. 이러한 입도별 탄소 성분분석 방법은 노내 분 중 상당량의 미연소 미분탄이 포함되어 있으리라는 추측이 가능하고 쌓인 양을 어느정도 정량화할 수 있음을 알 수 있다. 다만 고로 휴지 중에만 노내 내용물을 채취할 수 있으므로 조업 중에 연속적인 미분탄 연소성 평가 수단이 되지 못한다.

### 3.4. 슬러스트 중 코크스분과 미연소 미분탄의 분리

연소대에서 미분탄 화염온도의 감소는 미분탄 연소성의 감소를 나타내며 이 경우 미연소 미분탄이 노외로 배출됨으로서 슬러스트 중 탄소량의 증가가 있게 된다. Fig. 10은 미분탄 연소성의 지표로서 사용되는 미분탄 연소시 화염온도를 two-color pyrometer로 측정된 결과와 슬러스트 중 탄소량과의 관계를 나타낸 것으로 데이터의 변화 폭은 크나 화염온도가 감소하는 경우 슬러스트 중 탄소량이 증가하는 경향이 뚜렷이 나타난다.

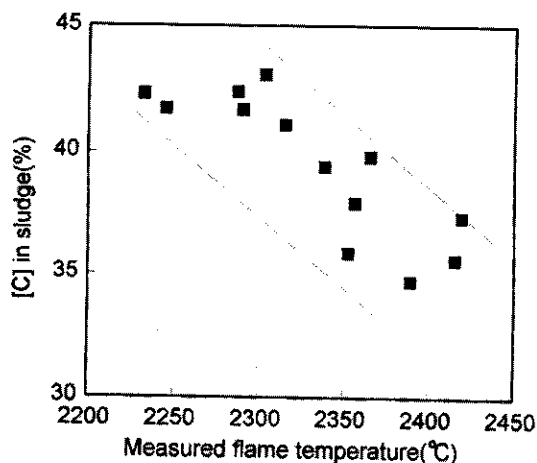


Fig. 10. Carbon contents in sludge sampled under different combustion condition.

화학공학 제37권 제5호 1999년 10월

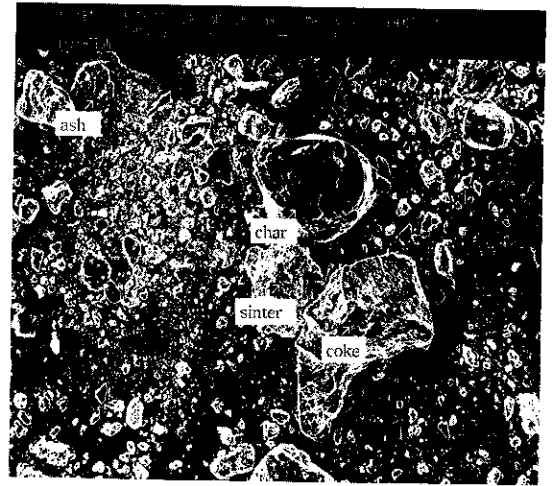


Fig. 11. SEM images of wet dust with abundant char obtained by density separation from wet dust at 160 kg/t-p PCR.

Fig. 11은 PCR 160 kg/t-p시 슬러스트를 비중분리하여 SEM관찰한 결과로서 미연소 미분탄(char), 코크스(coke), 소결광(sinter) 및 회분(ash)의 특징적인 형태가 잘 나타나 있다. 미연소 미분탄은 휘발분의 급속한 방출로 인해서 구멍이 있고, 코크스는 각이 진 단면을 보이고 있으며, 소결광은 표면이 매우 조악하다는 것을 알 수 있다. 회분은 작은 입도로 이루어지는 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 미연소 미분탄, 코크스 및 소결광의 정성분석을 실시한 것으로서 미연소 미분탄은 다량의 탄소를 함유하고 있으며 코크스는 가스화 반응을 거쳤으므로 다소 많은 양의 회분성분을 포함하고 있으며, 소결광은 다량의 Fe를 함유하고 있다. 휘발분이 제거된 미분탄과 코크스의 성분은 거의 동일하여야 하나 코크스의 경우는 노내에서 다소 많은 반응을 거친후 배출되었으므로 가스류를 따라 고로 외부로 배출된 미분탄 보다는 많은 회분을 포함하고 있으리라고 추측되며 이는 Fig. 11에서 육안으로 관찰된 바와 일치한다.

미분탄 취입량에 따른 미연소 미분탄의 거동을 살펴보기 위해서 PCR 90 kg/t-p, 160 kg/t-p일 때 슬러스트의 열중량 분석을 실시한 결과 PCR 90 kg/t-p의 경우는 600 °C 이상에서 하나의 피크만 나타났

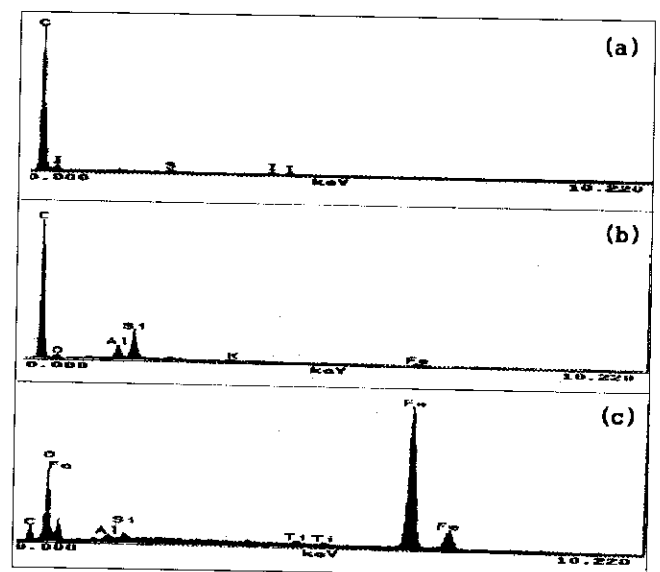


Fig. 12. Results of WDS composition analyses on char, (a), coke, (b), and sintered ore, (c) in wet dust.

으며, PCR 160 kg/t-p의 경우 600 °C이하와 이상에서 각각 하나의 피크가 발생하였다. 미분탄 피크의 경우 Fig. 5의 미분탄 경우와 절대 값이 정확하게 일치하지 않았으나 이것은 노내 분괴는 약간 다른 형태, 즉 약간 코크스화된 미연소 미분탄이거나 또는 소결광 등 다른 물질들의 혼합으로 인한 결과로 생각되며 분명한 것은 미분탄을 다량 투입하는 경우 습더스트 중 미연소 미분탄이 존재한다는 것을 알 수 있다. Fig. 5의 (a), (b)의 피크를 기준으로 PCR 160 kg/t-p일 때 열중량분석시 코크스와 미분탄이 각각 차지하는 부분을 구분하고 무게비를 산정해 본 결과 전체 피크 중 미연소 미분탄의 피크가 차지하는 무게비가 약 14.7%정도를 나타냈다.

이러한 습더스트 중 탄소의 기원을 정량적으로 규명하기 위해서 Fig. 13, 14에서는 노내 코크스와 습더스트의 XRD분석을 실시하였다. Fig. 13의 (a)는 전형적인 코크스의 회절피크를 나타내고 있으며, 5, 6번의 T,G-component가 거의 균일하게 존재하는 것을 알 수 있다. b)는 분코크스의 피크를 나타내고 있으며 G-component가 좀더 발달해 있는 것을 알 수 있다. 일반적으로 코크스가 열화되어 반응이 잘

일어나기 위해서는 G-component가 발달해야 한다는 결과와 잘 일치하고 있다. c)는 고로내 풍구상에서 상대적으로 온도가 낮은 버드네스트의 분코크스를 분석한 결과로서 T,G-component가 아직 공존함을 알 수 있다. 그러나 d)는 고온역인 bosh의 분코크스를 분석한 것으로서 T-component가 거의 존재하지 않으며 2θ=26.5° 근처의 G-component만이 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 고온의 연소대에서 배출된 분코크스 및 미연소 미분탄의 존재는 2θ=26.5° 근처 피크의 상대강도의 크기로 추정할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 14의 a)는 미분탄 투입비 90 kg/t-p시의 습더스트의 XRD분석 결과로서 탄소의 피크는 Fig. 13의 a)와 같은 피크코크스의 경우와 거의 비슷하나 G-component가 좀더 발달되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 14의 b)는 PCR 160 kg/t-p시의 습더스트의 XRD분석결과를 나타낸 것으로서 앞의 경우보다 더욱더 G-component가 발달해 있음을 알 수 있다.

Fig. 15는 미분탄 투입량에 따라서 발생하는 습더스트 중의 탄소함량과 XRD분석피크의 상대강도를 나타낸 것으로서 좋은 상관관계를 나타내는 것을 알 수 있으며 다음식에 의해 T,G-component의 상대강도 크기로부터 탄소량을 유추할 수 있음을 알 수 있다.

$$y = 6.35486 \sqrt{x} \quad (1)$$

$$r^2 = 0.99, \sigma = 2.7\% (r^2: \text{결정계수}, \sigma: \text{표준편차})$$

여기서 y: 탄소함량, x: XRD피크(T+G) 상대강도 크기(I/I<sub>0</sub>)

한편 PCR 90 kg/t-p시의 습더스트의 열시차 분석결과로부터 알 수 있듯이 미연소 미분탄이 거의 없는 시료이므로 이를 기준으로 미연소 미분탄의 양을 정량화하면, Fig. 14의 (a)에서 알 수 있듯이 미분탄 90 kg/t-p 투입시 습더스트 중 G-component 피크에 대한 T-component 피크의 상대강도비(I/I<sub>0</sub>)는 1.143이다. 이를 기준으로 Fig. 14의 (b)시료인 미분탄 160 kg/t-p 투입시 습더스트의 경우에 대해서 미연소 미분탄량을 개략적으로 정량화하면, T-component의 피크 상대강도는 8×1.143=9.1이 되어야 하고 G-component의 나머지 상대강도 14-9.1=4.9는 미연 미분탄에 기인한 강도라고 할 수 있다. T,G-component 피크의 상대강도 합은 22로 이 값을 식 (1)에 대입하면 탄소함량은 29.8%임을 알 수 있으며 미연소 미분탄의 상대강도 4.9로부터 탄소함량을 식 (1)로 계산하면 미연소 미분탄에 기인한 탄소량이 14.1%인 것으로 추정할 수 있다.

## 5. 결 론

(1) 미분탄 투입량 증가에 따라서 노내 코크스 충전층 중에 3 mm 이하의 분량은 증가하였다.

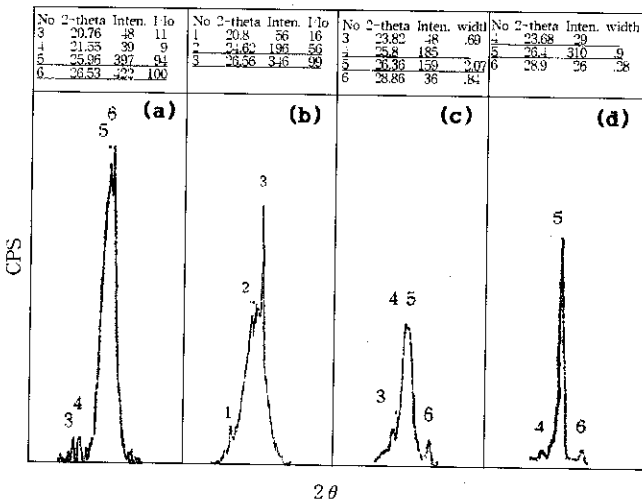


Fig. 13. Results of XRD analyses on charged cokes, (a), breezed coke, (b) sampled at deadman, (c), and at bosh, (d).

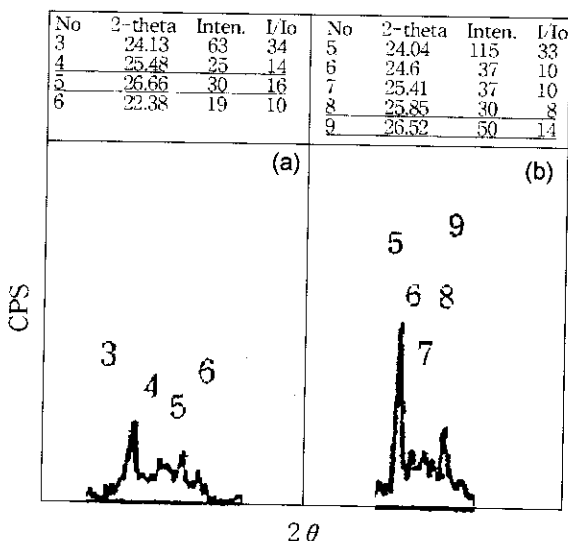


Fig. 14. Results of XRD analyses on wet dust obtained at 90 kg/t-p PCR, (a), and at 160 kg/t-p PCR, (b).

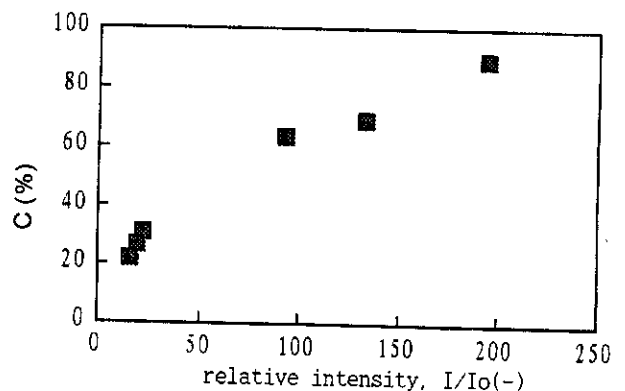


Fig. 15. Changes of carbon weight percentage in wet dust vs. relative intensity of carbon peak by XRD analyses.

(2) TG/DTA, SEM, 성분분석 및 중액분리 등을 통해서 노내의 분 중에는 코크스분과 미연소 미분탄이 혼재하는 것을 확인하였으며 미분탄 취입량 증가시 미연소 미분탄량의 증가와 함께 코크스 노내 체류시간 증가로 코크스 입경도 감소하여 코크스분의 증가가 동시에 이루어짐을 알 수 있었다.

(3) XRD피크 중  $2\theta=26.5^\circ$  근처 카본피크의 상대강도로부터 습터스트 분 중 미분탄과 코크스분의 상대적인 존재량을 파악할 수 있었다.

### 참고문헌

1. Yagi, J.: *ISIJ international*, **33**(6), 619(1993).
2. Sugiyama, T.: *Tetsu to Hagane*, **8**(1), 29(1996).
3. Murai, R., Kishimoto, S., Inoue, H., Mitsufuji, M., Sakurai, M. and Wakai, H.: 1st ICSTI, 505(1994).
4. Kamijo, T., Takahashi, N., Shimizu, M., Yoshida, Y. and Itoh, R.: 1st ICSTI, 505(1994).
5. Chen, J., Nogami, H., Akiyama, T., Takahashi, R. and Yagi, J.: 1st ICSTI, 577(1994).
6. Choi, T. H. and Chung, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 1(1998).
7. Boehm, H. P. and Schoderboek, P.: 20th Biennial Conference on Carbon(1991).
8. Asako, S., Norio, T. and Takahisa, O.: *Solid State Ionics*, **80**(3-4), 291(1995).
9. Ichida, M., Kunimoto, K., Kamiyama, H., Okada, T. and Nishio, K.: 1st ICSTI, 278(1994).
10. Chung, J. K. and Park, P. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 743(1998).
11. Yamaguchi, K.: *Forum*, **3**(6), 43(1998).
12. Chung, J. K. and Hur, N. S.: *ISIJ Int.*, **37**(2), 119(1997).
13. Peters, K. H., Beppler, E., Korthas, B. and Peters, M.: 2nd EIC, 247(1994).
14. Ohno, Y., Furukawa, T. and Matuura, M.: *Tetsu-to-Hagane*, **78**(1), 50(1992).
15. Sato, M.: *CAMP-ISIJ*, **9**(1), 14(1996).
16. Uchiyama, T., Ishiwata, N., Takeda, K. and Itaya, H.: *I&SM*, **12**, 61(1996).
17. Chung, J. K., Han C. H. and Cho, B. R.: *AIME ISS*, **54**, 13(1995).