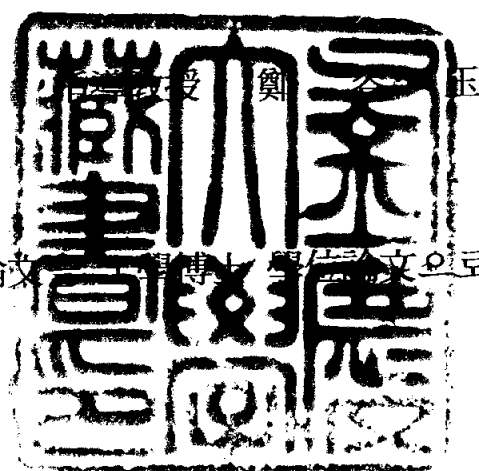


工学博士 學位論文

不均一化學反應系에서 微粉炭 吹入
高爐 및 有機酸의 活性炭 固定層
吸着에 대한 數値模寫



이 論文은 工学博士 學位論文으로 提出함

2003年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

金 貞 姬

金貞姬의 工學博士學位論文을 認准함

2002年 12月 26日

主 審 工學博士 千 再 基



副 審 工學博士 朴 板 煜



委 員 工學博士 李 碩 熙



委 員 工學博士 李 民 圭



委 員 工學博士 鄭 容 玉



목 차

목 차	i
List of Figures	v
List of Tables	x
Abstract	xi
제 1 장 서 론	1
사용기호	7
제 2 장 고로에 대한 미분탄 취입의 영향	8
2.1 고로 공정의 개요	8
2.1.1 고로 반응기	8
2.1.2 미분탄 취입의 배경	11
2.1.3 미분탄 취입에 따른 영향	12
2.1.4 기존 연구에 대한 고찰	13
2.1.5 연구 목적	16
2.2 고로의 특성	17
2.2.1 고로조업 조건	17
2.2.2 화학반응과 속도식	20
2.2.3 철광석의 환원을	24

2.3 수학적 모델	26
2.3.1 주요 가정	26
2.3.2 지배 방정식	28
2.3.3 경계 조건	33
2.3.4 유한요소법의 정식화	36
2.3.5 Newton-Raphson Method	40
2.3.6 환원을 계산을 위한 전진차분법	40
2.4 연구 방법	41
2.4.1 유한요소망	41
2.4.2 요소 내부의 물질 종류와 물리적 성질	44
2.4.3 화학반응과 주요 기체성분	46
2.4.4 경계 조건값	49
2.4.5 계산 과정	51
2.5 결과 및 고찰	54
2.5.1 계산결과 고찰	54
2.5.2 데드맨 기체흐름저항 변화	62
2.5.3 연소대 심도 변화	68
2.5.4 버드네스트 위치 변화	80
2.5.5 연소대 심도와 데드맨 기체흐름저항 변화	85
2.5.6 노심 코크스컬럼 반경 변화	88
2.5.7 노심 코크스 입경 변화	89

2.5.8 노심 코크스킬럼 반경과 노심 코크스 입경 변화	94
2.6 요약	97
사용기호	99
제 3 장 고정층에서 활성탄의 유기산 흡착특성	102
3.1 연구 배경	102
3.1.1 Bayer process	102
3.1.2 연구 배경	104
3.1.3 연구 목적	106
3.2 실험	107
3.2.1 재료 및 시약	107
3.2.2 실험 장치	111
3.2.3 실험 방법과 운전 조건	113
3.2.4 농도 분석	115
3.3 수학적 모델	118
3.3.1 흡착 모델	118
3.3.2 지배 방정식	121
3.3.3 평형흡착	123
3.3.4 무차원식	126
3.3.5 유한요소망	128

3.3.6 계산 방법	128
3.4 결과 및 고찰	130
3.4.1 고정층 연속식 흡착실험	130
3.4.1.1 단일성분계 흡착	130
3.4.1.2 1M NaOH용액에서 단일성분계 흡착	135
3.4.1.3 두성분 혼합계 흡착	138
3.4.1.3 치환 흡착	140
3.4.2 고정층 흡착관 모델의 수치해석	142
3.4.2.1 단일성분계 흡착	142
3.4.2.2 1M NaOH용액에서 단일성분계 흡착	147
3.4.2.3 두성분 혼합계 흡착	150
3.4.2.3 치환 흡착	153
3.4.3 DCBR 설계를 위한 모사	156
3.4.3.1 단일성분계 흡착	156
3.4.3.2 두성분계 혼합계 흡착	159
3.5 요약	161
사용기호	163
제 4 장 결 론	165
참고문헌	167
부록	174

List of Figures

Figure 2.1.	Schematic diagram of a blast furnace. -----	10
Figure 2.2.	Size of a blast furnace [unit:mm]. -----	19
Figure 2.3.	Three interface reaction models for ore. -----	23
Figure 2.4.	Transport phenomena of heat and mass in a blast furnace. -----	27
Figure 2.5.	An example of size of a blast furnace and element mesh. -----	42
Figure 2.6.	An example of element, node, and equation numbering for a lower part of a blast furnace. -----	43
Figure 2.7.	Flow chart for program procedure. -----	53
Figure 2.8.	Distributions of gas velocity and solid velocity in a blast furnace. ----	57
Figure 2.9.	Distributions of gas temperature and solid temperature in a blast furnace. -----	58
Figure 2.10.	Distributions of CO and CO ₂ in a blast furnace. -----	59
Figure 2.11.	Distributions of H ₂ and H ₂ O in a blast furnace. -----	60
Figure 2.12.	Comparison with the calculated and measured solid temperature around raceway at void fraction of deadman 0.15, raceway depth 1.12 m, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [●: calculated, ○: measured, —: regression of calculated solid temp, and ---: ± 5 % error bound from measured line].	61
Figure 2.13.	Gas velocity for three air permeabilities of deadman at raceway depth 1.49 m, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [void fraction of deadman: (a) 0.25, (b) 0.20, and (c) 0.15]. -----	64
Figure 2.14.	Pressure drop versus size of raceway depth for varying void fraction of deadman at no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [void fraction of deadman: ◆: 0.25, ○: 0.20, and ▲: 0.15]. -----	65
Figure 2.15.	Gas temperature for three air permeabilities of deadman at raceway depth 1.49 m, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [void fraction of deadman: (a)	

0.25, (b) 0.20, and (c) 0.15]. -----	66
Figure 2.16. Gas temperature for three air permeabilities of deadman at raceway depth 1.49 m, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [void fraction of deadman: $\diamond$: 0.25, $\bullet$: 0.20, and $\triangle$: 0.15]. -----	67
Figure 2.17. Element mesh around raceway of a blast furnace [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m]. -----	69
Figure 2.18. Gas velocity distribution for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m]. -----	70
Figure 2.19. Gas velocity versus furnace radius at the upper verge of raceway for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [$\bullet$: 1.49 m, $\triangle$: 1.12 m, and $\blacksquare$: 0.75 m]. -----	71
Figure 2.20. Gas temperature for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m]. -----	74
Figure 2.21. Solid temperature for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m]. -----	75
Figure 2.22. Solid temperature for varying size of raceway depth, green section; 1323~1423 K cohesive zone at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m]. -----	76
Figure 2.23. Difference of gas temperature between raceway depth of 1.49 m and 0.75 m along center line of blast furnace at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column. -----	77

Figure 2.24. Solid temperature on raceway verge for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column. -----	78
Figure 2.25. Length ratio of cohesive zone for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column. -----	79
Figure 2.26. Element mesh for various position of birdnest at raceway depth 1.49 m, and cokes column radius 1.33 mm [distance of birdnest from raceway; (a) no birdnest, (b) 0.75 m, (c) 0.37 m, and (d) 0.00 m]. -----	82
Figure 2.27. Gas velocity for various position of birdnest at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [distance of birdnest from raceway: (a) no birdnest, (b) 0.75 m, (c) 0.37 m, and (d) 0.00 m]. -----	83
Figure 2.28. Gas temperature for various position of birdnest at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [distance of birdnest from raceway: (a) no birdnest, (b) 0.75 m, and (c) 0.37 m, (d) 0.0 m]. -----	84
Figure 2.29. Typical computational results of a blast furnace at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter of 50 mm at cokes column [(a) gas temp., (b) solid temp., (c) CO mole fraction, and (d) CO ₂ mole fraction]. -----	86
Figure 2.30. Typical computational results of a blast furnace at raceway depth 0.75 m, void fraction of deadman 0.15, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [(a) gas temp., (b) solid temp., (c) CO mole fraction, and (d) CO ₂ mole fraction]. -----	87
Figure 2.31. Element mesh for various cokes column radius at raceway depth 1.49 m and no birdnest [cokes column radius: (a) 0.80 m, (b) 1.07 m, and (c) 1.33m]. -----	90
Figure 2.32. Gas temperature for various cokes column diameter at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, and cokes diameter 50 mm at cokes column [cokes column radius: (a) 0.80 m,	

(b) 1.07 m, and (c) 1.33m]. -----	91
Figure 2.33. Gas velocity for various cokes diameter at cokes column at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, and cokes column radius 1.33 m [cokes diameter at cokes column: (a) 20 mm, (b) 30 mm, (c) 40 mm, and (d) 50 mm]. -----	92
Figure 2.34. Gas temperature for various cokes diameter at cokes column at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, and cokes column radius 1.33 m [cokes diameter at cokes column: (a) 20 mm, (b) 30 mm, (c) 40 mm, and (d) 50 mm]. -----	93
Figure 2.35. Typical computational results of a blast furnace at cokes column at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 0.8 m, and cokes diameter 20 mm at cokes column [(a) gas temp., (b) solid temp., (c) CO mole fraction, and (d) CO ₂ mole fraction]. -----	95
Figure 2.36. Typical computational results of a blast furnace at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 m, and cokes diameter 60 mm at cokes column [(a) gas temp., (b) solid temp., (c) CO mole fraction, and (d) CO ₂ mole fraction]. -----	96
Figure 3.1. Bayer process depicting its cyclic nature -----	103
Figure 3.2. The schematic diagram of fixed-bed adsorption experiment [(1) feed tank, (2) stirrer, (3) pump, (4) water bath, (5) reactor, (6) sampler, and (7) computer to control sampling]. -----	114
Figure 3.3. The flow chart for measuring surfactant solution concentration using GC [extraction: (a)~(d), derivation: (f)~(g), and concentration: (h)]. --	117
Figure 3.4. Concentration profiles in fixed bed for adsorption. -----	119
Figure 3.5. The four steps of adsorption. -----	120
Figure 3.6. Elements and nodes for finite element discretization. -----	129
Figure 3.7. Breakthrough curve for P1300 and Picazine on single component adsorption. -----	133
Figure 3.8. Correlation of the amount of surfactant(C ₁₂) plateau adsorbed with oxygen content on active carbons and [●:P1300, ▲: Decol, and ■: Picazine]. -----	134

Figure 3.9.	Breakthrough curve for C_8 and C_{12} adsorption by P1300 in H_2O solution and in 1M NaOH solution on single component adsorption. --	136
Figure 3.10.	The surface charge of activated carbones versus pH range from 3 to 10 [◆: P1300 and ▲: Picazine]. -----	137
Figure 3.11.	Breakthrough curve for C_8 and C_{12} adsorption on two component adsorption. -----	139
Figure 3.12.	Breakthrough curve for C_8 desorption and C_{12} adsorption on displacement adsorption. -----	141
Figure 3.13.	Breakthrough curve simulated for C_8 and C_{12} on single component adsorption. -----	145
Figure 3.14.	Concentration profiles simulated of C_8 and C_{12} of inside of a particle at inlet and outlet on single component adsorption. -----	146
Figure 3.15.	Breakthrough curve simulated for C_8 and C_{12} adsorption by P1300 in H_2O solution and in 1M NaOH solution on single component adsorption. -----	148
Figure 3.16.	Breakthrough curve simulated for C_8 and C_{12} adsorption on two component adsorption. -----	151
Figure 3.17.	Concentration profiles simulated of C_8 and C_{12} of inside of a particle at outlet on two component solution. -----	152
Figure 3.18.	Breakthrough curve simulated for C_8 desorption and C_{12} adsorption on displacement adsorption. -----	154
Figure 3.19.	Concentrations profile simulated of C_8 and C_{12} of inside of a particle at outlet on displacement adsorption, -----	155
Figure 3.20.	The schematic diagram of Differential Column Batch Reactor [(1) feed tank, (2) magnetic stirrer, (3) pump, (4) reactor, and (5) water bath]. -----	157
Figure 3.21.	Decrease of concentration of C_{12} in the tank of DCBR. On single component adsorption -----	159
Figure 3.22	Concentration of C_{12} and C_8 in the tank of DCBR on two component solution. -----	160

List of Tables

Table 1.1.	Comparison of models between homogeneous and heterogeneous -----	3
Table 1.2.	Comparison between a blast furnace and a fixed-bed adsorption for modeling -----	6
Table 2.1.	Actual operating condition based on the production of 8800 ton-pig/day -----	18
Table 2.2.	Material number of elements representing material kinds and properties -----	45
Table 2.3.	Reaction number of chemical reactions and kinetics -----	47
Table 2.4.	Counts for differential equations, reactive components, and reaction indices -----	48
Table 2.5.	Boundary values for calculation -----	50
Table 3.1.	The physical and chemical properties of activated carbons -----	103
Table 3.2.	Chemicals list used -----	110
Table 3.3.	The operating conditions in continuous adsorption experiment -----	113
Table 3.4.	The conditions for gas chromatograph -----	115
Table 3.5.	The adsorption capacity of activated carbons in H ₂ O solution on single component adsorption -----	132
Table 3.6	Mass transfer coefficients and surface diffusivities of C ₈ and C ₁₂ in H ₂ O solution and in NaOH solution [adsorbent: 10mg P1300 and initial concentration of adsorbate: 2.0mg/L]. -----	149
Table A.1	Kinetic constants, equilibrium constants, and heat of reaction -----	173
Table A.2	Enthalpy for a blast furnace -----	175

Numerical Simulation of Blast Furnace Injected with Pulverized Coal and Fixed-Bed Adsorption of Organic Acids by Activated Carbon in Heterogeneous Chemical Reaction Systems

Jung-Hee Kim

Department of Chemical Engineering, Graduate School

Pukyong National University

Abstract

Two different chemical reacting systems were modeled and numerically formulated by using FEM(finite element method) and Forward Euler method. Two systems were different in reactor structures, solid materials in the systems, flow patterns, and controlling mass transfer steps, we dealt them separately.

The blast furnace were modeled with gas and solid flow, chemical reactions, mass transfer, heat transfer, and ore reduction indices models, and tested for the effects from a pulverized coal injection(PCI). The PCI have intensified accumulation of fines in a blast furnace. Especially, the accumulation of coal in the lower part of the blast furnace have diminished the size of the raceway depth and gas flow into the deadman to affect the steady state condition of the blast furnace. The decrease in both size of the raceway depth

and gas flow into the deadman resulted in increasing pressure drop and lowering the average temperature in the blast furnace. However the reduction of gas flow into deadman acted only in the lower part of the furnace, but the diminution of the raceway depth decreased the average temperature in the entire furnace, even though solid on the upper raceway became hotter due to increasing gas flux through the raceway. Therefore, the position of melting ore near the axial center appeared lower and near the furnace wall upper the raceway appeared higher. As a result the length of the cohesive zone was shortened to give permeability resistance on the gas and made the furnace operation unstable. Increase of the zone packed with only cokes in axial center of the blast furnace and the radius of cokes in it gave good influence on the gas flow and the furnace operation.

The activated carbon P1300 with more hydrophobic property had larger adsorption capacity for organic acids (C_8 and C_{12}) than the other activated carbon Picazine. C_{12} with longer molecular dimension was adsorbed more than C_8 by the activated carbons. The amounts of C_8 and C_{12} adsorbed by P1300 were lower in NaOH solution in which P1300 had negative surface charge, than in H_2O solution. Therefore, the degree of hydrophobicity of activated carbons and organic acids affected the amount of organic acids adsorbed in adsorption system.

A fixed-bed adsorption column was modeled in two independent coordinate systems(mixed coordinate), one represented liquid phase for the bulk and the other solid phase for the activated carbons. The longer molecular dimension led to a faster external mass transfer rate onto the activated carbons and a slower surface diffusion rate inside the

narrow pore in them. Also, the surface diffusion rates of C_8 and C_{12} were slower in NaOH solution than in H_2O solution. On mixed component adsorption the external mass transfer rates and the surface diffusion rates for organic acids were consistent with that on single component adsorption, but on the adsorption system displacing C_8 by C_{12} the surface diffusion rate of C_{12} was slower than on that on single component adsorption.

제 1 장 서 론

화학반응계의 모형화는 운동량수지식, 에너지수지식 및 물질수지식에 입각하여 미소계 내의 축적량을 대류와 확산에 의한 출입량과 화학반응에 의한 생성 혹은 소멸량과 동치시킴으로서 이루어진다. 화학반응계는 상의 수에 따라 크게 균일계(homogeneous)와 불균일계(heterogeneous)로 나누어지며, 균일계반응은 단일상에서 반응이 일어나는 경우이고, 불균일계반응은 적어도 2종류 이상의 상에서 반응이 진행되는 경우이다.

균일화학반응계의 수지식은 일반적으로 Brodkey 등 [1], Bird 등[2] 및 Welty 등[3]이 저술한 서적에 다음과 같이 잘 정립되어져 있다.

$$\frac{\partial(\Psi)}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{u}\Psi + \nabla \cdot (k \cdot \nabla \Psi) + \dot{S}_G \quad (1.1)$$

여기서, t 는 독립변수이고, Ψ 는 운동량, 에너지 및 물질을 나타내는 종속변수이며, $\bar{u}$ 는 운동속도이고, k 는 확산계수이다. $\dot{S}_G$ 는 마찰손실을 무시하고 주로 화학반응($\mathfrak{R}$)에 의한 에너지와 물질의 생성 혹은 소멸속도항을 나타낸다.

$$\dot{S}_G = f(\mathfrak{R}) \quad (1.2)$$

실제 화학반응공정에 있어서 균일계보다는 불균일계가 많이 사용된다. 불균일계에서는 각 상의 거동이 다르므로 계를 모형화하기 위하여 각 상에 대한 독립된 수지식이 필요하다. 불균일화학반응계 중에서 유체-고체계에는 고체연료의 연소와 철광석의 환원과 같이 고체가 반응물이 되는 경우, 나프타개질, 첨

촉분해, 탈수소반응 및 자동차 배기가스정제와 같이 촉매가 고체인 경우 및 혼합기체의 분리정제, 폐수중의 유해성분제거나 지하 암반층의 잔존 원유 회수와 같이 흡착제가 고체인 경우등이 있다.

이와 같이 유체-고체 불균일계는 고체와 유체간 접촉, 반응, 물질전달 및 열 전달에 관한 중요한 문제들을 포함하고있다. 유체-고체 불균일계의 해석은 (1) 충전층을 통하여 이동하는 다양한 형태의 유체흐름, (2) 고체입자 표면에서의 화학종의 확산, 흡착 및 반응, (3) 고체입자 표면에서 흡착 및 반응기구의 선형성과 비선형성 및 (4) 고체입자의 형상구조(구형, 원통형, 육면체)와 같은 수송현상과 전달현상이 추가로 고려되어져서 균일계보다 더욱 복잡해진다. 그래서 불균일계를 모형화하는데 있어서 다음과 같은 복잡한 2개의 요소를 고려하여야한다. 첫째로는 하나 이상의 상이 존재하므로 상사이의 전달현상을 고려해야한다. 그래서 일반적으로 물질전달속도를 화학반응속도와 더불어 수지식의 속도항 $\dot{S}_G$ 에 복합시킨다. 둘째로는 두 상계의 접촉방식을 고려하여야 한다. 즉, 각 상들이 이상적으로 접촉하여 연속상인 경우와 적어도 한 상이 고체입자나 액적(droplet)처럼 불연속상인 경우가 있다. 그래서 불균일계 수지식은 두 종류 이상의 상들의 접촉방식에 대한 특정한 형태를 갖게 된다.

불균일화학반응계에서는 반응을 통하여 균일한 온도, 압력, 조성을 유지하여야 하는 균일화학반응계와는 달리 두 종류 이상의 상이 포함되므로 모형화하는데 있어서 상 갯수에 해당하는 수지식에 필요하며, 또한 상과 상사이의 전달현상이 고려된다. 따라서 화학반응계를 모형화하는데 있어서 균일화학반응계와 불균일화학반응계의 대표적인 특성들을 Table 1.1에 나타내었다.

Table 1.1. Comparison of models between homogeneous and heterogeneous

	Homogeneous	Heterogeneous
Number of equation for each dependent variable	one	two
Source term	reactions	reactions transfer between phases
Phase	continuous	continuous or discontinuous

본 연구에서는 쇳물을 생산하는 고로(blast furnace)와 유기물 제거를 위한 활성탄 고정층 흡착계를 대상 불균일계로 선정하여 불균일화학반응계의 거동해석을 위한 하나의 모형을 제시하였다.

고로를 모형화하기 위하여 크게 기체상과 고체상으로 나누었다. 기체와 고체는 모두 연속상으로 가정하여 기체상에 대한 수지식인 식(1.3)과 고체상에 대한 수지식인 식(1.4)는 같은 좌표계를 사용하여 모형화하였다. 각 수지식에는 상사이의 상관관계를 고려하기 위하여 상간의 전달속도를 화학반응속도와 함께 식(1.5)의 $\dot{S}_G$ 항에 추가시켰다.

$$\frac{\partial(\Psi_1)}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{u}_1 \Psi_1 + \nabla \cdot (k_1 \cdot \nabla \Psi_1) + \dot{S}_{G1} \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial(\Psi_2)}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{u}_2 \Psi_2 + \nabla \cdot (k_2 \cdot \nabla \Psi_2) + \dot{S}_{G2} \quad (1.4)$$

$$\dot{S}_{G1} = \dot{S}_{G2} = f(h_{12}, \mathfrak{R}) \quad (1.5)$$

여기서, h_{12} 는 상간의 전달속도이다.

또 다른 고정층 흡착계를 모형화하기 위하여 액체상은 연속상으로 가정하고 고체상은 불연속상으로 가정하여 각 상에 독립된 좌표계를 부여하여 액체상의 수지식은 식(1.3)으로 표현하였고 고체상의 수지식은 한 개의 고체입자에 대한 식(1.6)으로 표현하였다. 액상과 고체상사이의 물질전달속도는 액체상에서는 물질수지식의 $\dot{S}_{G1}$ 에 포함하였고 고체상에서는 식(1.8)과 같이 고체입자 표면의 경계 조건으로 주었다. 단, 흡착계에 있어서 화학반응은 무시하였다.

$$\frac{\partial(\Psi_1)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{u}_1 \Psi_1 + \nabla \cdot (k_1 \cdot \nabla \Psi_1) + \dot{S}_{G1} \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial(\Psi_2)}{\partial t} = \nabla \cdot (k_2 \nabla \Psi_2) + \dot{S}'_{G2} \quad (1.6)$$

$$\dot{S}_{G1} = f(h_{12}, \mathfrak{R}) \quad (1.5)$$

$$\dot{S}'_{G2} = f(\mathfrak{R}) \quad (1.7)$$

$$-k_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial r} = k_f A(\Psi_1 - \Psi_2) \quad \text{at solid surface} \quad (1.8)$$

여기서, A 는 고체입자의 외부 표면적이고, k_f 는 외부물질전달계수이다.

본 연구에서 취급한 불균일화학반응계인 고로와 고정층 흡착관은 계의 구조, 장치 내 고체장입물의 종류와 분포, 유체의 흐름, 화학반응 및 고체상과 유체상 사이의 전달현상 등이 매우 복잡하지만 독특한 점이 많아서 계의 특성에 따라 각기 모형화하고 해석하였다. 두 불균일계의 모형화에 있어서 상이점들을 Table 1.2에 나타냈고 각 계에 대한 세부적인 모형화와 계산방법은 연구 목적과 함께 각각 제2장과 제3장에 수록하였다.

Table 1.2. Comparison between a blast furnace and a fixed-bed adsorption for modeling

	Blast furnace	Fixed-bed for adsorption.
System	fluid-solid	fluid-solid
Model	heterogeneous for energy homogeneous for mass	heterogeneous for mass
Bed	moving bed	fixed-bed
Solid	two materials with many reduction levels	one material
Time	steady	transient
Solid phase	continuous	discontinuous
Coordinate	single = (2 dimensional cylindrical)	mixed = (1 dimensional cartesian) + (1 dimensional spherical)
Source term	chemical reaction energy transfer between phases	mass transfer between phases
ependent variables	concentrations temperatures	concentrations

사용기호

A	External surface area of a particle [m^2]
h	Rate of properties transferred between phases [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$ for momentum, $\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$ for heat, or $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ for mass]
k	Diffusivity of properties [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
k_f	External transfer coefficient [m s^{-1}]
r	Radial distance inside the particle of adsorbent [m]
$\Re$	Reaction rate [kmol m^{-3}]
$\dot{S}_G$	Rate of generation of energy, mass, or momentum in a unit volume [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$ for momentum, $\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$ for heat, or $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ for mass]
t	Time [s]
$\vec{u}$	Velocity vector [m s^{-1}]
Ψ	Generalized concentration of property such as energy, mass, or momentum [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ for momentum, J m^{-3} for heat, or kmol m^{-3} for mass]

제 2 장 고로에 대한 미분탄 취입의 영향

2.1 고로 공정의 개요

2.1.1 고로 반응기

고로(高爐)는 소결철광석(sinter)을 환원시켜 쇳물을 생산하는 일종의 화학반응기로써 흔히 용광로(鎔鑪)라 불린다. 그 주요 공정은 Figure 2.1과 같이 원료인 철광석과 연료인 코크스가 상부에서 연속적으로 번갈아 장입되어 하부로 이동되고, 고온의 열풍은 하부에서 취입되어 상승하면서 코크스 연소반응과 철광석 환원반응을 거쳐 상부로 배출되며, 환원된 용융철은 슬래그와 함께 하부로 배출된다. 따라서 고로는 일종의 연속식 충전층 향류반응기이다.

코크스는 철광석의 환원에 필요한 열과 일산화탄소(CO)를 발생시키는 연료인 동시에 기체의 통로 역할을 하여 노 내의 통기성을 유지하는 매우 중요한 물질로 알려져 있다. 코크스의 기체화를 위하여 1200 °C의 열풍은 고로 하부 수십 개의 풍구를 통하여 도입된다. 이렇게 고속으로 취입되는 기체의 운동에너지에 의해서 풍구 말단의 코크스층에 직경 1.0 ~ 1.5 m 크기의 공동이 생기는데 이를 연소대라고 한다. 이 곳에서 고온의 열원 가스가 선회하면서 코크스를 연소시키므로 레이스웨이(raceway)라고도 불린다. 연소대는 철광석 환원에 필요한 환원가스와 열을 고로 전체에 공급하는 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 철광석으로부터 환원된 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 와 Fe가 1100 °C부근에서 용융초기 연화융착되어 기체의 흐름을 막는 영역이 생기는데 이를

연화용착대(cohesive zone)라 부른다. 이 부근의 기체는 연화용착대 상하부에 존재하는 코크스층을 통과하여 이동하게 된다. 그래서 연화용착대의 길이가 수직방향으로 길어질수록 기체의 흐름방향에 대한 코크스층의 수직단면이 커져서 고로 전체의 기체 흐름이 원활해진다. 고로 내부의 원활한 기체흐름은 온도분포에 영향을 주어서 고로의 성능을 호전시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 연화용착대의 형태는 고로의 상태를 결정짓는 주요 인자가 된다. 고로 하부의 중심에서는 물리적 및 화학적 변화가 매우 느리게 일어나는 코크스의 정체영역이 생기는데 이를 데드맨(deadman)이라 한다. 이곳을 통하여 용융철과 슬래그가 흘러내릴 뿐만 아니라 연소대에서 생긴 고온의 기체가 일부 통과한다. 연소대에서 선회하면서 분화된 코크스분과 미연소 미분탄은 기체와 함께 이동하면서 일부 데드맨의 속도가 낮은 곳에 쌓이게 되어 기체의 이동을 저하시키는데 이곳을 버드네스트(birdnest)라 한다. 이 버드네스트가 커지면 연소대의 심도를 축소시켜 고로조업에 악 영향을 미치게 된다[4~6].

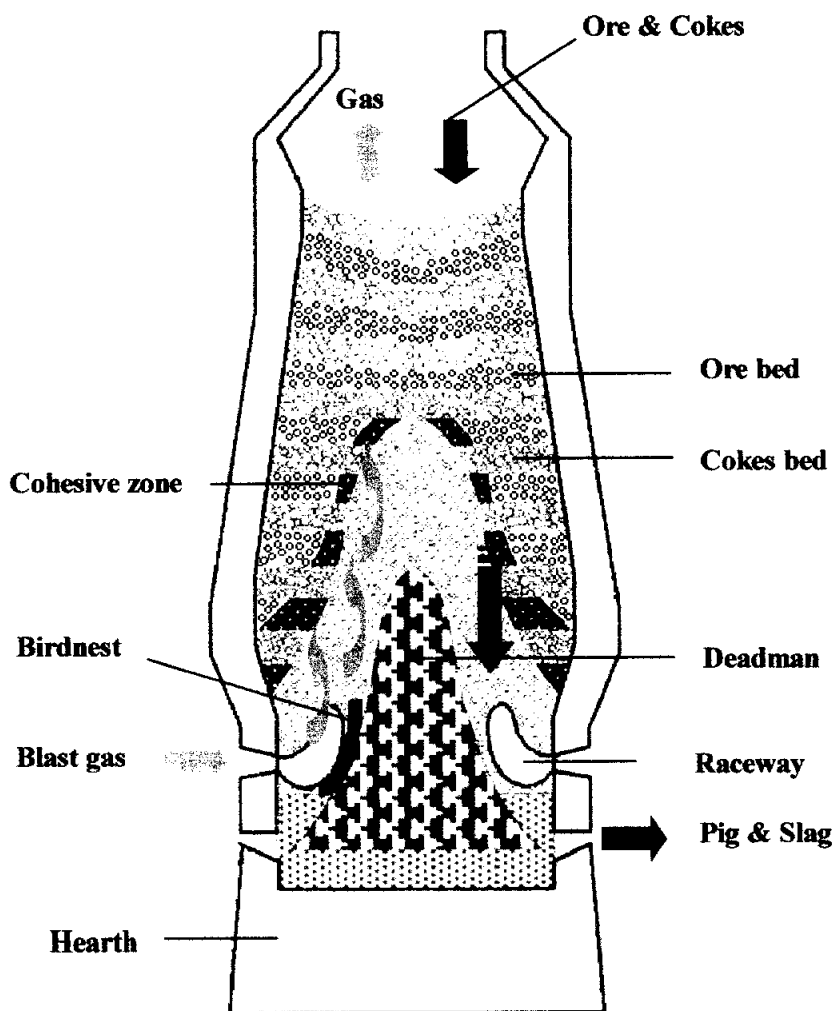


Figure 2.1. Schematic diagram of a blast furnace.

2.1.2 미분탄 취입의 배경

코크스 제조에 사용되는 강점결탄의 생산 감소로 인하여 코크스의 가격이 점차 인상되었다. 고가 연료인 코크스의 사용량을 줄이고자 1970년대 초반에 코크스의 일부를 중유로 대체하여 노 하부에 취입하기 시작하였다. 그러나 1970년대 중반에 발생한 두 차례의 오일 쇼크로 중유의 가격이 급등하여 용선(pig)의 생산가격 안정을 도모하기 어려워졌다. 그래서 일부 연료를 저가 탄종으로 대체하고자하는 노력의 일환으로 미분탄(pulverized coal; PC)을 연소대에 직접 취입하기 시작하였다. 이러한 미분탄 취입(pulverized coal injection; PCI)은 코크스의 사용량을 감소시켜 용선의 생산원가를 절감할 수 있어 오늘날 그 양을 점차 증가시키고 있는 실정이다[4~6].

1998년까지 유럽 고로는 160~180 kg/ton-pig의 PC가 취입된 것으로 보고하였고, 중국 보산철광에서는 연료와 원료의 성상을 개선하고 장입물 제어기술을 개발하여 252 kg/ton-pig정도의 PCI를 성공적으로 달성한 것으로 알려져 있다. 또한 영국, 네델란드 및 이탈리아는 3국 공동으로 PC 취입량의 한계를 시험하여 최고 400 kg/ton-pig까지 가능한 것으로 보고하였으나 실제 고로조업에 악 영향을 주지 않고 안정적으로 취입이 가능한 미분탄의 최대량은 약 300 kg/ton-pig라고 발표하였다. 한편 한국은 100~200 kg/ton-pig의 연료를 PC로 대체하고 있는 실정이다[5].

2.1.3 미분탄 취입에 따른 영향

다량의 PC 사용으로 용선의 생산원가를 절감하는 이익을 얻을 수 있었으나, 이로 인하여 고로 조업에 좋지 못한 변화를 가져왔다. PCI로 인하여 코크스의 장입량 감소와 코크스의 노내 체류 시간이 길어져 그 평균입경이 감소하였고 이는 노 내의 통기성을 저하시키는 원인이 되었다. 이러한 통기성 감소는 고로조업에 불안정을 초래하게 되었다.

또한 연소하지 못한 미연소 미분탄이 노 하부 기체의 유속이 느린 곳에 축적하게 되어 노 내의 통기성과 통액성은 더욱 악화되었다. 그 중 테드맨에서의 분 축적은 노 하부의 기체흐름과 액체흐름을 감소시켰고, 버드네스트에서의 분 축적은 연소대의 심도를 축소시켜 철광석 환원에 필요한 열과 환원가스의 발생을 저해하여 고로 조업에 악 영향을 미치는 것으로 알려져있다.

2.1.4 기존 연구에 대한 고찰

PCI 증가시 고로 조업의 주된 장애는 미분량에 따른 통기성 악화이다. 고로 충전층에서 미연소 미분탄의 축적거동 및 기체와 분의 흐름 거동을 이해하는 것은 매우 중요하다. 기본적으로 고로 내에서 미연소 미분탄의 거동을 이해하지 않고는 미분탄의 다량 취입시 안정조업을 기대하기가 어렵다고 알려져 있다[5].

이러한 미연소 미분탄의 발생을 억제할 수 있는 한 수단은 연소대 내에서 미분탄의 완전연소를 유도하는 것이다. 연소대에서 미분탄의 연소성을 조사하기 위하여 세계의 각 제철사에서는 여러 가지 연소장치들을 제작하여 연소시험을 실시하였다. 국내에서는 이와 같은 연구로는 정 등[6]은 이중관 형태의 oxy-coal 미분탄 취입랜스를 사용할 경우 미분탄의 연소성이 개선되었으며 주로 분 축적을 일으키는 3 mm이하의 미연소 미분탄량이 감소되었다고 보고하였다.

고로 내부에서는 두 종류의 분이 존재하게 된다. 상부에서 장입된 철광석과 코크스가 하부로 이동하면서 내부 장입하중과 반응에 의해 그 강도가 점점 약해져 분화된 분과, PCI로 인하여 연소대에서 완전 연소되지 않으므로서 발생하는 미연소 미분탄이 그것이다. 이러한 분은 기체와 함께 노 외부로 배출되거나 노 내부에 축적되게 된다. 고로 내외부에서 분을 채취하여 분석한 결과 코크스에서 분화된 분과 미연소 미분탄이 존재함을 확인하였고, 이것을 분리하여 정량화한 연구가 보고 되어 있다[6].

정 등[7]은 고로 내 분의 농도분포를 추정하기 위하여 Ergun식으로부터

계산된 기체속도와 압력분포를 실험적으로 구한 분의 속도 추정식과 결합시켜 고로 내의 분 거동에 대하여 조사하였다. 그 결과 분 농도가 노심 내부에서 20 ~ 30 %로 가장 컸으며, 다음으로 연화용착대의 직상 벽장 부분에서 10 ~ 20 %로 나타났다고 보고하였다.

복잡한 고로 내부의 상태현상을 파악하기 위하여 많은 검색장치들이 발달되어 왔으나 이것들로 얻어지는 자료의 한계로 인하여 노 내부의 전 상태를 설명하기에는 거의 불가능하였다. 고로는 복잡한 구조, 다양한 물리적 성질과 여러가지 화학반응이 동반되어 그 내부상태의 측정이 어려워서 볼렉박스라 불리기도 한다. 이러한 대안책으로 고로 내부 현상을 수학적인 모델로 수치해석하고자 하는 많은 연구들이 시도되었다[8~16].

노 내부에서 고체장입분포는 노 상태를 결정하는데 매우 중요한 인자이다. 노 내의 장입분포는 초기 장입방법에 따라서 결정될 뿐만 아니라, 고체가 하강운동할 때 데드맨과 같이 데드존(dead zone)의 존재가 노 내부의 장입분포를 결정짓는 한 인자가 된다고 알려져 있다. Chen 등[10]은 상온에서 입경 1~2 mm인 모래 입자를 사용하여 데드존이 존재하는 이동층(moving bed)에서 고체유동을 연구하였으며, 고로와 같은 고체와 기체의 향류흐름에 대하여서도 Navier-Stokes 방정식을 적용하여 수치모사하였다. Austin 등[11]은 $Fe_{0.95}O$, Fe 및 슬래그를 액체로 정의하고 미분탄과 코크스분을 분으로 정의한 4상의 수학적인 유동 모델을 개발하였으며, 분의 거동은 연소대 내 연소 과정에 굉장히 민감하다고 보고하였다. 1100 °C에서 용융된 $Fe_{0.95}O$ 와 Fe는 연화용착대로부터 노저로 하강하면서 기체와 접촉하게 되는데, 이 액체흐름과

기체흐름의 상호 작용은 안정조업에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져있다. Wang 등[12]은 액체와 기체의 2상에 대한 모델을 세워서 노 하부에서 발생하는 액체흐름에 대하여 연구하였다. Austine 등[11]은 고로의 4상의 운동과 열전달에 관한 수학적 모델을 만들었고, 노저로 흐르는 액체흐름은 코크스와 철광석의 분포 및 연화융착대의 형태와 강한 연관성을 가진다고 보고하였다. 이러한 고로의 수치적 모사들은 대부분 1982년 Yagi 등[8,9]에 의해 개발된 2차원 모델에 기본을 두었다. 그러나 최근 1999년에는 Takatani 등[13]에 의해 3차원 고로의 blow-in/off 운전에 따른 고로의 동적 거동들이 수치해석 되었으며, 고로 내 압력강하와 연료비등을 최소화하고자 벨리(belly)부의 반경과 노저의 반경비에 따른 고로 형태에 대한 연구가 보고되었다. 이렇게 코크스와 철광석의 장입분포, 데드맨, 연화융착대, 고로의 모양, 버드네스트, 및 연소대크기등과 같은 구조들은 상호연관성을 가지고 있으며 노의 성능을 결정하는 중요한 인자가 된다.

이러한 고로 반응기 해석을 위한 국내의 수치적인 연구로써는 윤 등[14]이 고로모양을 원통형으로 좌표변환 후, orthogonal collocation방법으로 수치해석 하였으며, 그 이후 이 등[15,16]은 기체온도, 기체조성, 고체온도, 압력 분포 및 철광석 환원반응을 표현하는 수식들을 정립하였고, 복잡한 구조를 가진 고로를 해석하는 데에는 유한요소법(Finite Element Method; FEM)이 적합하다고 주장하였다.

2.1.5 연구 목적

다량의 PCI로 인하여 발생된 코크스의 입경 감소와 여러 영역에서 PC 축적은 통기성과 통액성을 감소시켰다. 데드맨의 통기성 저하, 버드네스트 형성과 연소대 심도 축소들은 고로조업을 원활하지 못하게 하여 용선의 생산량을 감소시키게 되었다. 그리고 연소대에서 연소성 개선을 위한 연구는 노의 국부적인 조업개선을 가능하게 하였으나 노 전체를 진단하고 정확한 개선책을 제시하는데는 여전히 어려움이 따랐다. 이러한 노 내의 분축적, 버드네스트 및 연소대와 같은 구조 변화로 인한 고로 내부의 상태변화를 파악하는 것은 PCI로 인해 야기된 문제를 해결하기 위한 근본적인 대책을 세우는데 도움이 되리라 생각된다. 그러나 기존의 문헌조사에서 부분적인 분축적과 연소대 심도 축소가 고로 내부에 미치는 현상에 관한 연구들은 아직도 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 PCI로 인하여 변화된 다음과 같은 조건들이 고로의 정상상태에 미치는 악 영향을 조사하였다.

- (1) 데드맨 기체흐름 감소
- (2) 연소대 심도 축소
- (3) 버드네스트 형성 위치

또한, 고로 조업의 개선을 목적으로 다음 조건들을 변화하여 고찰하였다.

- (4) 노심 코크스킬럼 반경 증가
- (5) 코크스 입경 증가

2.2 고로의 특성

2.2.1 고로조업 조건

본 연구는 광양제철소에서 조업중인 실제 고로를 대상으로 하였다. 그 크기는 Figure 2.2에서 보이는 바와 같이 높이 33.9 m, 노구의 직경 9.6 m, 벨리(belly)의 직경 14.4 m, 노저의 직경 13.3 m이다.

하루에 8800 ton 용선 생산을 목표로 하는 한 고로의 조업조건은 다음과 같았다. 고체 중 철광석은 144,388 kg/day의 속도로 노 상부에서 장입되고, 연료인 코크스와 미분탄의 총 장입량은 508.20 kg/ton-pig이었다. 그 중 코크스는 325.50 kg/ton-pig가 상부에서 장입되고 나머지 182.70 kg/ton-pig는 미분탄으로 하부에서 취입되었다.

용선 8800 ton/day 생산시 필요한 열풍은 $5,947 \text{ Nm}^3/\text{min}$ 속도로 도입되었다. 풍량을 조절하기 위해 열풍이 취입되는 풍구에서의 압력은 $4.000 \times 10^5 \text{ Pa}$ 로 일정하게 하고 노정에서의 기체압력을 변화시켰다. 이 때 노정에서의 압력은 $2.614 \times 10^5 \text{ Pa}$ 이었으며, 연소대 근처 노벽 보쉬(bosh) 영역의 압력은 $3.500 \times 10^5 \text{ Pa}$ 로 측정되었다.

또한 열풍에는 9 g/Nm^3 의 수분이 포함되어 철광석 환원에 필요한 수소가스를 발생시키고, $17,000 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 의 산소가 열풍과 함께 공급되어 미분탄 연소를 돕는다. 도입 전 열풍의 온도는 1196°C 였지만 탄소반응 후 연소대의 온도는 약 $2000\sim 2500 \text{ K}$ 가 되었다. 노정에서 배출되는 기체온도는 축 중심부에서 높고 가장자리에서는 낮으나 그 평균온도는 455°C 이었다. 또한 노정에서 측정된 기체 CO와 CO_2 의 분율은 각각 0.23와 0.22이었다. 그래서

용선 8800 ton/day 생산시 고로 조업조건들은 Table 2.1에 나타내었다.

Table 2.1. Actual operating condition based on the production of 8800 ton-pig/day

Ore rate	144,388 ton/day
Cokes ratio	325.50 kg/ton-pig
Pulverized coal ratio	182.70 kg/ton-pig
Blast volume rate	5,947 Nm ³ /min
O ₂ volume rate	17,000 Nm ³ /hr
H ₂ O rate	9 g/ Nm ³ - blast gas
Pressure at bosh	3.500×10^5 Pa
Pressure at top	2.614×10^5 Pa
Temperature at raceway	2000~2500 °C
Temperature at top	455 °C
CO fraction at top	0.23
CO ₂ fraction at top	0.22

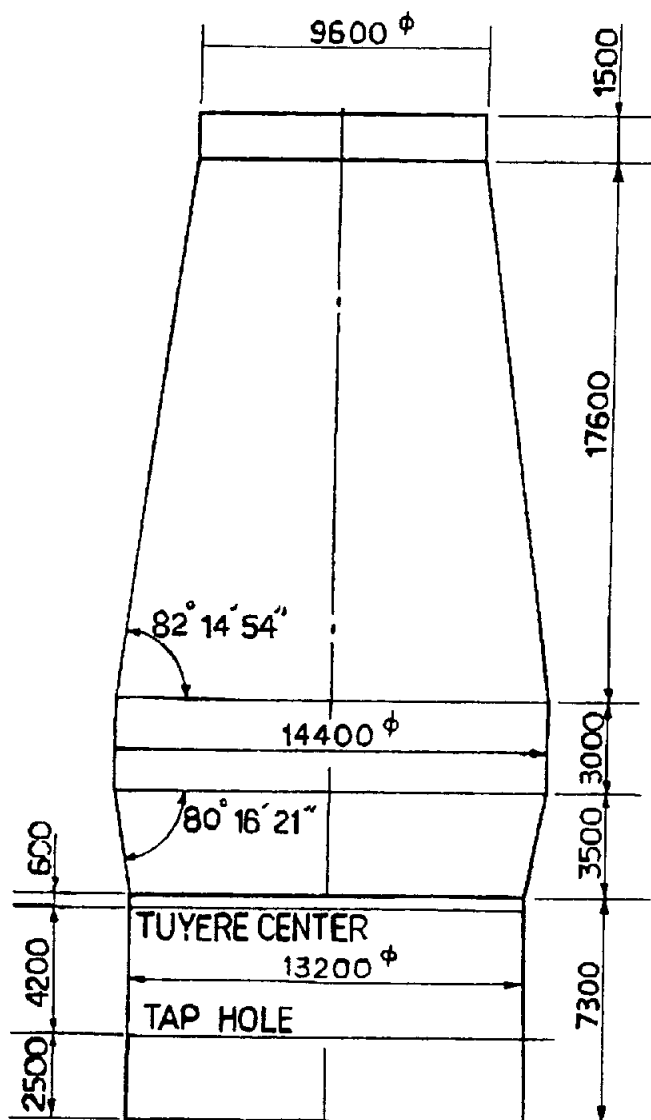


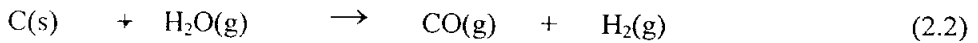
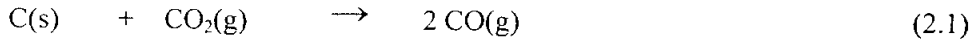
Figure 2.2. Size of a blast furnace [unit: mm].

2.2.2 화학반응과 속도식

고로 내부에서 일어나는 반응은 크게 코크스의 연소반응과 철광석의 환원반응으로 나눌 수 있다.

(1) 코크스의 연소반응

코크스의 주요 연소반응은 다음 CO_2 와 H_2O 에 의한 반응을 고려한다.



코크스의 연소반응속도는 열전달, 세공확산을 포함한 물질전달속도 및 코크스표면에서의 화학반응속도 등에 영향을 받게 된다. 코크스 연소반응은 비가역 1차반응이고 기체경막 내의 물질전달이 반응율속단계이며 코크스 표면에서만 반응이 일어난다고 가정하면, 단일 코크스 입자에 대한 기체성분 j 의 소멸 속도(v_j)는 다음과 같다[13,17,18,19].

$$v_j = 4\pi r_c^2 k_{f,j} C_j \quad (2.3)$$

여기서 j 는 CO_2 또는 H_2O 를 말한다. C_j 는 반응물 j 의 농도, r_c 는 코크스 반경이고 $k_{f,j}$ 는 기체성분 j 의 경막내 물질전달계수를 의미한다. 반응물의 농도 C_j 는 반응온도는 기체온도와 고체온도의 평균값을 취하면 다음과 같다.

$$C_j = PY_j \frac{2}{T_g + T_s} \times \frac{273}{22.4}$$

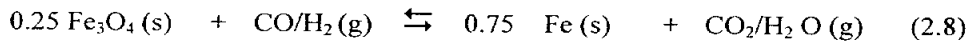
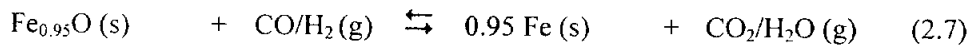
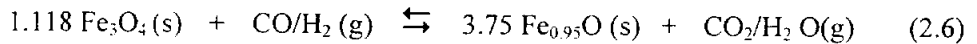
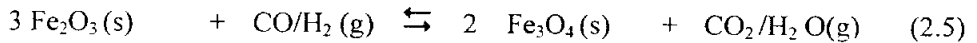
단일 코크스 입자에 대한 기체성분 j 의 소멸속도(v_j)에 코크스층(bed)의 단위 체적당 코크스 입자의 갯수($M = 6(1-\varepsilon_c)/(\pi d_p^3)$)를 곱하면 단위 체적당 기체성분 j 의 소멸속도($\Re_j$)를 얻을 수 있다.

$$\Re_j = \frac{146.3(1-\varepsilon_c)k_{fj}PY_j}{d_p(T_g + T_s)}, \quad j; \text{CO}_2 \text{ or H}_2\text{O} \quad (2.4)$$

여기서 P 는 기체압력, T_g 는 기체온도, T_s 는 고체온도, Y_j 는 경막 내 반응물 j 의 분율 및 ε_c 는 코크스의 공극률이다.

(2) 철광석 환원반응

CO와 H₂가스에 의하여 일어나는 철광석의 환원반응은 다음과 같다[13,16,20,21].



철광석 반응이 가역적이라면 철광석 한 개당 i 성분의 기체의 소멸속도식(v_i)은 다음과 같다.

$$v_i = 4\pi r_o^2 k_{fi} \frac{P}{R_g T_g} \left(Y_i - \frac{Y_j}{K_i} \right) \quad (2.9)$$

여기서 i 는 CO 또는 H_2 를, j 는 CO_2 또는 H_2O 를 말한다.

철광석 1개당 기체성분 i 의 소멸속도(v_i)에 철광석층의 단위 체적당 철광석 입자의 갯수($M = 6(1-\varepsilon_o)/(\pi d_p^3)$)를 곱하면 단위 체적당 기체성분 i 의 소멸속도($\mathfrak{R}_i$)를 얻을 수 있다.

$$\mathfrak{R}_i = \frac{6(1-\varepsilon_o)}{d_p} k_i \frac{P}{R_g T_g} \left(Y_i - \frac{Y_j}{K_i} \right) \quad (2.10)$$

여기서, ε_o 는 철광석의 공극률이다. 각 반응에 필요한 속도상수와 평형상수는 Appendix I에 나타내었다.

철광석 반응은 반응온도에 따라서 환원경로가 달라진다. 848 K이상에서 식(2.5), 식(2.6) 및 식(2.7) 순으로 반응되어 적철광(hematite: Fe_2O_3) $\rightarrow$ 자철광(magnetite: Fe_3O_4) $\rightarrow$ wustite($Fe_{0.95}O$) $\rightarrow$ 철(Fe)순으로 환원되며, 848 K이하에서는 식(2.5)와 식(2.8)순으로 반응되어 적철광 $\rightarrow$ 자철광 $\rightarrow$ 철순으로 환원된다.

철광석은 Figure 2.3과 같이 환원가스가 철광석 표면으로부터 내부로 확산되어 들어가면서 차례로 환원된다. 그래서 철광석은 환원정도에 따라서 1계면 모델에서 3계면 모델까지 존재한다. 1계면 모델은 $Fe_2O_3 \parallel Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \parallel Fe_{0.95}O$ 및 $Fe_{0.95}O \parallel Fe$ 이고, 2계면 모델은 $Fe_2O_3 \parallel Fe_3O_4 \parallel Fe_{0.95}O$ 와 $Fe_2O_3 \parallel Fe_3O_4 \parallel Fe$ 이며, 3계면 모델은 $Fe_2O_3 \parallel Fe_3O_4 \parallel Fe_{0.95}O \parallel Fe$ 가 된다 [16,20,21].

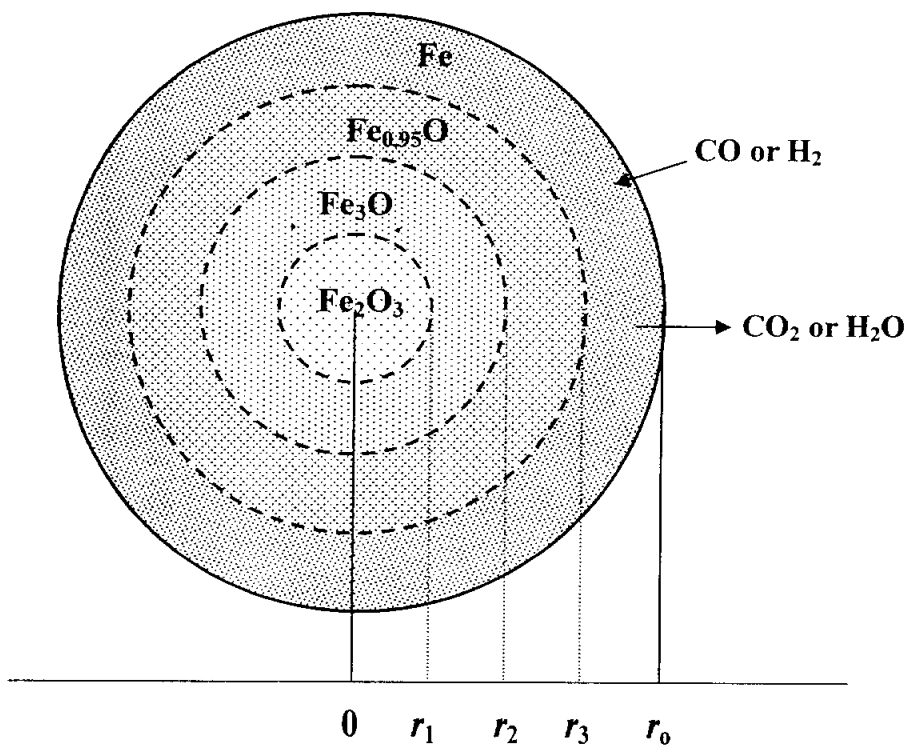


Figure 2.3. Three interface reaction models for ore.

2.2.3 철광석의 환원율

철광석의 환원율은 “초기 적철광의 부피와 해당 철광석 성분으로 변환된 부피의 비”로 정의하였다. Figure 2.3과 같이 철광석 반응은 표면으로부터 일어나서 각 철광석 성분의 계면이 점차 안쪽으로 이동한다고 생각한다. 초기 광석의 반경을 r_o 라 하고 각 성분이 차지하는 반경이 $r_o - r_H$ 가 하면 그 환원율(F_H)은 다음식과 같이 표시된다[20,21].

$$F_H = \frac{\frac{4}{3}\pi r_o^3 - \frac{4}{3}\pi r_H^3}{\frac{4}{3}\pi r_o^3} = 1 - \left(\frac{r_H}{r_o}\right)^3 \quad (2.11)$$

여기서, H는 M, W 혹은 F로서 각각 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 혹은 Fe를 가리킨다. 철광석의 온도가 848 K보다 높은 경우에는 식(2.5)반응에 의하여 F_M 이 변하고, 식(2.6)과 식(2.7)반응에 의하여 각각 F_W 와 F_F 값이 변한다.

$$F_M = 1 - \left(\frac{r_1}{r_o}\right)^3 \quad F_W = 1 - \left(\frac{r_2}{r_o}\right)^2 \quad F_F = 1 - \left(\frac{r_3}{r_o}\right)^2$$

또 고체온도가 848 K 보다 낮은 경우에는 (2.5), (2.8)반응이 주로 일어나서 철광석의 환원율 F_W 와 F_F 가 동시에 변화한다. 광석 중의 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 및 Fe의 분율은 각각 $(1 - F_M)$, $(F_M - F_W)$, $(F_W - F_F)$ 및 F_F 가 된다.

또한 총괄 환원율(F_T)은 “초기 적철광상태의 철광석과 결합되어 있던 산소 중에서 환원된 산소의 분율”로 정의된다. 총괄 환원율은 고체온도가 848 K 보다 높은 경우에는

$$F_T = 0.1111 F_M + 0.1871 F_W + 0.7018 F_F \quad (2.12)$$

가 되고, 고체온도가 848 K 보다 낮은 경우에는

$$F_T = 0.1111 F_M + 0.8889 F_F \quad (2.13)$$

가 된다. 그래서 각각의 환원율이 모두 1이 되면 결국 총괄 환원율이 1이 된다.

2.3 수학적 모델

고로 내부의 물질과 에너지의 이동현상은 Figure 2.4와 같이 기체의 상승운동과 고체의 하강운동, 확산, 화학반응, 고체입자와 기체사이의 열전달과 물질전달이 일어나며, 노 벽에서 냉각수와 노저에서 용선 유출에 의한 열량 제거가 이루어진다.

2.3.1 주요 가정

고로를 모형화하기 위하여 다음과 같은 사항들을 가정하였다.

(1) 노 내의 현상을 2차원적으로 해석하였다.

노 내의 유동 중 원주 방향의 변화는 무시하고 반경방향과 길이 방향의 변화만 고려하였다.

(2) 노 내의 현상을 정상상태로 간주하였다.

노내 상황이 급변하는 특별한 경우를 제외하고 일반적으로 정상적인 조업이 진행될 때 발생하는 약간의 상황변화는 무시하였다.

(3) 기체흐름과 고체흐름은 포텐셜 흐름이다.

(4) 화학반응은 고체표면에서만 일어난다.

(5) 고체모양은 완전 구형이다.

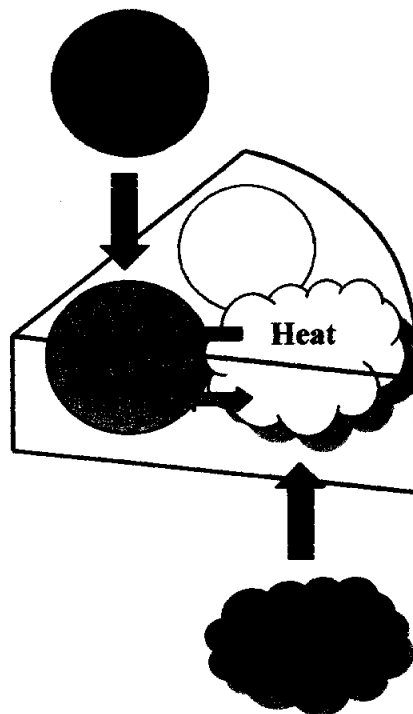


Figure 2.4. Transport phenomena of heat and mass in a blast furnace.

2.3.2 지배 방정식

고로의 내부현상은 기체흐름, 고체흐름, 기체 에너지수지, 고체 에너지수지, 기체성분의 물질수지식 및 열광석 환원율로 각각 나누어서 다음과 같이 모형화하였다.

(1) 기체상의 흐름

기체속도는 충전층에서 적용되는 Ergun식을 2차원으로 확장하여 사용하였다[8,9,20].

$$-\nabla P = (f_1 + f_2 |\bar{G}_g|) \bar{G}_g \quad (2.14)$$

여기서, $f_1 = 150 \frac{(1-\varepsilon_m)^2 \mu_g}{(\varphi_m dp_m)^2 \varepsilon_m^3 \rho_g}$, $f_2 = 1.75 \frac{(1-\varepsilon_m)}{\varphi_m dp_m \varepsilon_m^3 \rho_g}$ 이다. P 는

기체압력, $\bar{G}_g$ 는 기체질량플럭스, ρ_g 는 기체밀도이고, μ_g 는 기체점도이다.

dp_m , ε_m 및 φ_m 은 각각 물질번호(material number)가 m 인 고체입자의 직경, 공극률 및 형상계수이다(2.4.2절 참조).

식(2.14)의 일부 우변을 식(2.15)와 같이 기체흐름저항(a_g)으로 정의하면 식(2.15)는 식(2.16)이 된다.

$$a_g = \frac{1}{f_1 + f_2 |\bar{G}_g|} \quad (2.15)$$

$$-a_g \nabla P = \bar{G}_g \quad (2.16)$$

식(2.16)에 미분(divergence)을 취하여 식(2.17)을 얻고, 기체의 생성과 소멸을 무시한 식(2.18)을 S_1 이라 설정하였다.

$$\nabla \cdot (-a_g \nabla P) - \nabla \cdot \vec{G}_g = 0 \quad (2.17)$$

$$S_1 = -\frac{\partial}{\partial z} \left(a_{g,z} \frac{\partial P}{\partial z} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(a_{g,r} \frac{\partial P}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.18)$$

식(2.18)을 계산하여 각 절점에서 압력을 구하고, 이 압력구배를 계산하여 식(2.16)에 대입하여 각 요소 내부에서의 기체속도를 구하였다.

(2) 고체상의 흐름

고체속도는 고체속도 포텐셜의 구배에 비례하여 하강한다고 가정하였다 [10].

$$-a_s \nabla \psi = \vec{G}_s \quad (2.19)$$

여기서, ψ 는 고체속도 포텐셜, a_s 은 고체흐름저항이고, $\vec{G}_s$ 는 고체질량 플럭스이다.

식(2.19)도 기체상의 운동속도식과 마찬가지로 미분을 취하고 고체의 소멸량을 무시한다는 가정에 의해 식(2.21)로 나타냈고 이것을 S_2 로 설정하였다.

$$\nabla \cdot (-a_s \nabla \psi) - \nabla \cdot \vec{G}_s = 0 \quad (2.20)$$

$$S_2 = -\frac{\partial}{\partial z} \left(a_{s,z} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(a_{s,r} r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.21)$$

(3) 기체 에너지수지식과 물질 에너지수지식

고로 내의 온도분포와 기체성분분포를 조사하기 위하여, 다음과 같이 모형화하였다. 에너지수지식은 기체상과 고체상으로 나누어 모형화하고 기체와 고체사이의 상간의 열전달을 고려하였다[22,23,24]. 그리고 반응은 고체상에서만 일어난다는 가정에 의해 철광석 반응열과 코크스 반응열은 고체상의 에너지 수지식에 포함시켰다.

따라서 기체상에 대한 에너지수지식은 다음과 같이 확산항, 전도항 및 상간 열전달을 고려하여 S_3 라 설정하였다.

$$S_3 = -D_g \left[\frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) \right] + C_{p_g} \left[G_{g,z} \frac{\partial T_g}{\partial z} + G_{g,r} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right] - h_{gs} \frac{6(1-\varepsilon_m) \phi_m}{dp_m} (T_g - T_s) = 0 \quad (2.22)$$

여기서, T_g 와 T_s 는 기체온도와 고체온도, D_g 는 기체의 열전도도, C_{p_g} 는 기체상의 평균열용량, 그리고 h_{gs} 는 기체상과 고체상간의 열전달계수이다.

고체상에 대한 에너지수지식은 다음과 같이 확산항, 전도항 및 상간 열전달 외에도 반응열을 고려하여 S_4 라 설정하였다.

$$S_4 = -D_s \left[\frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \right] + C_{p_s} \left[G_{s,z} \frac{\partial T_s}{\partial z} + G_{s,r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right] + h_{gs} \frac{6(1-\varepsilon_m) \phi_m}{dp_m} (T_g - T_s) + \sum (-\Delta H_N) \mathfrak{R}_N = 0 \quad (2.23)$$

여기서, D_s 는 고체의 열전도, Cp_s 는 고체상의 평균열용량, $-\Delta H_N$ 는 N 반응의 반응열, $\mathfrak{R}_N$ 은 N 반응의 화학반응속도 및 N 은 반응번호(reaction number)이다(2.4.3절 참조). 또한 각반응에 필요한 표준반응열, 열용량, 엔탈피 및 반응열의 계산방법들은 Appendix I ~ Appendix III에 모두 수록하였다,

(4) 기체 물질수지식

기체상에서 기체성분의 농도는 고체표면에서 그 성분의 농도와 평형에 있다고 가정하고 각 기체성분의 농도만 기체상에서의 물질 수지식에 고려하고, 화학반응에 의한 생성·소멸은 고체표면에서의 반응속도를 환산하여 S_k 라 설정하였다.

$$S_k = -D_k \frac{P}{RT_g} \left[\frac{\partial^2 Y_k}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial Y_k}{\partial r} \right) \right] + \left[G_{g,z} \frac{\partial Y_k}{\partial z} + G_{g,r} \frac{\partial Y_k}{\partial r} \right] + \sum \mathfrak{R}_N = 0,$$

$$k = 5 \sim 9 \quad (2.24)$$

여기서, $Y_k, k=5 \sim 9 = Y_{O_2}, Y_{CO}, Y_{CO_2}, Y_{H_2}, Y_{H_2O}$ 이고, D_k 는 기체성분 k 의 확산 계수, Y 는 기체성분의 분율이며 R 은 기체상수이다.

(5) 철광석 환원율

철광석 환원이 각 요소의 반응량에 의해 고로 상부에서 하부로 축 Z방향으로만 변화한다고 가정하면, 각 철광석 환원율(F_H)은 식(2.25)과 같이 나타낼 수 있다[20].

$$S_H = \frac{dF_H}{dz} = \frac{6(1-\epsilon_m)}{\pi d_{p_m}^3} \frac{\sum V_N}{G_o X_H}, \quad F_H, \quad H=10 \sim 12 \quad F_M, \quad F_W, \quad F_F \quad (2.25)$$

여기서, V 는 철광석 1개당 환원반응속도, G_o 는 철광석 질량플럭스이다. X_H 는 적철광 1 kg 환원시 각 H 환원 단계에서 떨어져나간 산소의 kg-atom 수이다. 식(2.5)의 반응단계에서 X_M 은 2.087×10^{-3} kg-atom_O/kg_{Fe₂O₃}이고, 철광석온도 848K 이상인 경우 식(2.6)의 반응단계의 $X_W = 1.684 X_M$ kg-atom_O/kg_{Fe₂O₃}이며, 식(2.7)의 반응단계의 $X_F = 6.317 X_M$ kg-atom_O/kg_{Fe₂O₃}이고, 철광석온도 848K 이하에서 식(2.8)의 반응단계의 $X_F = 8.000 X_M$ kg-atom_O/kg_{Fe₂O₃}이다.

2.3.3 경 계 조 건

고로의 경계는 상부에서 고체층의 표면, 하부에서 용선의 출선구 높이의 수평단면, 노벽, 축 중심 및 연소대 경계로 설정하였다.

(1) 기체속도와 고체속도의 경계조건

A. 기체속도를 위한 경계조건

기체는 노정에서 압력이 노의 반경방향에 따라 일정하고, 기체의 도입부인 연소대 경계에서도 일정하다고 가정하였다.

$$P = P_{in} \quad \text{on raceway} \quad (2.26)$$

$$P = P_{out} \quad \text{on top} \quad (2.27)$$

$$-\nabla P = 0 \quad \text{on other surfaces} \quad (2.28)$$

B. 고체속도를 위한 경계조건

노정에서 장입되는 고체속도는 노의 반경방향에 관계없이 일정하다고 가정하였고, 연소대에서의 고체속도 포텐셜은 영(zero)으로 두었다.

$$\psi = 0 \quad \text{on raceway} \quad (2.29)$$

$$-a_s \nabla \psi = G_{s,in} \quad \text{on top} \quad (2.30)$$

$$-\nabla \psi = 0 \quad \text{on other surfaces} \quad (2.31)$$

(2) 에너지수지식의 경계조건

기체는 고로 상부 경계에서는 기체 열속이 영인 노이만 경계조건을

사용하였다. 고체온도는 고로 상부에서 상온인 고체의 장입에 의한 열전달이 일어나고 연소대 경계에서는 온도구배가 영인 Dankwert's condition을 적용하였다. 그리고 노벽에서는 냉각수로 매 시간당 약 10,000 Mkal의 열량을 제거하고, 고로 하부에서는 용선유출에 의한 열량손실이 일어나므로, 기체와 고체 모두 총괄열전달계수를 사용하여 계 외부로 열전달이 이루어지도록 설정하였다.

A. 기체 에너지수지식을 위한 경계조건

$$T_g = T_{g,in} \quad \text{on raceway} \quad (2.32)$$

$$-D_g \nabla T_g \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{on top and center} \quad (2.33)$$

$$-D_g \nabla T_g \cdot \mathbf{n} = U_{g,w}(T_g - T_w) \quad \text{on wall} \quad (2.34)$$

$$-D_g \nabla T_g \cdot \mathbf{n} = U_{g,b}(T_g - T_b) \quad \text{on bottom} \quad (2.35)$$

B. 고체 에너지수지식을 위한 경계조건

$$-D_s \nabla T_s \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{on raceway and center} \quad (2.36)$$

$$-D_s \nabla T_s \cdot \mathbf{n} = Cp_s G_s (T_s - T_{s,in}) \quad \text{on top} \quad (2.37)$$

$$-D_s \nabla T_s \cdot \mathbf{n} = U_{s,w}(T_s - T_w) \quad \text{on wall} \quad (2.38)$$

$$-D_s \nabla T_s \cdot \mathbf{n} = U_{s,b}(T_s - T_b) \quad \text{on bottom} \quad (2.39)$$

(3) 물질수지식의 경계조건

풍구를 통하여 연소대에 취입된 열풍은 산소, 수증기 및 질소를 포함하고, 이 중에서 산소와 수증기는 연소대 내에서 취입된 미분탄과 모두 반응하여 이산화탄소와 수소로 전환되었다고 가정하였다. 그래서 연소대 경계에서

기체의 조성은 Table 2.5와 같고, 그 외의 다른 계면에는 농도구배가 영인 조건을 사용하였다.

$$Y_i = Y_{i,in} \quad \text{on raceway} \quad (2.40)$$

$$-\nabla Y_i \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{on other surfaces} \quad (2.41)$$

여기서, T_w 와 T_b 는 벽의 온도와 노저의 온도이고, U_g 와 U_s 는 기체와 고체의 총괄열전달계수이다.

(4) 환원율의 경계조건

환원율은 노 상부에서 장입되는 철광석의 성분분율을 경계조건에 적용하였다.

$$F_H = F_{H,in} \quad \text{on top} \quad (2.42)$$

2.3.4 유한요소법의 정식화

식(2.18), 식(2.21)~식(2.24)의 9개 미분방정식($\bar{S}$)에 가중함수($\bar{W}$: weighting function)를 곱하여 계의 전구간(Ω)에 대하여 적분하면 Weak form인 식(2.43)이 된다. 이 때 가중함수는 함수값이 주어진 경계에서는 영(zero)이 되는 모든 함수군에 해당한다[25].

$$\int (\bar{W}_k \cdot \bar{S}_k) d\Omega = 0, \quad k = 1 \sim 9 \quad (2.43)$$

예를 들어 철광석 요소에 해당하는 고체의 에너지수지식인 식(2.23)에 대하여 구체적으로 나타내어보자. Table 2.3의 $N=3 \sim 10$ 의 철광석 반응식은 식(2.44)와 같이 나타낼 수 있다(2.4.3절참조).

$$\mathfrak{R}_N = \frac{6(1-\varepsilon_m)}{dp_m} \left(\frac{P}{RT_g} \right) k_{o,N} \exp \left(\frac{E_N}{RT_s} \right) \left(Y_i - \frac{Y_{i+1}}{K_{o,N} \exp(E'_N/RT_s)} \right),$$

$i = 6 \text{ if } N \text{ is odd or } i = 8 \text{ if } N \text{ is even}$ (2.44)

식(2.23)의 2계 미분을 포함한 항에 divergence theorem ($\int_{\Omega} \nabla f d\Omega = \int_{\Gamma} f \cdot n d\Gamma$)을 적용하면 식(2.45)와 같다.

$$\begin{aligned} \int [W_4 \cdot S_4] d\Omega &= \int \left[\frac{\partial W_4}{\partial z} \cdot D_s \frac{\partial T_s}{\partial z} + \frac{\partial W_4}{\partial r} \cdot \frac{1}{r} D_s \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \right] d\Omega \\ &- \int \left[W_4 \cdot D_s \frac{\partial T_s}{\partial z} + W_4 \cdot \frac{1}{r} D_s \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \right] d\Gamma \\ &+ \int \left[W_4 \cdot C p_s G_{s,z} \frac{\partial T_s}{\partial z} + W_4 \cdot C p_s G_{s,r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right] d\Omega \\ &+ \int \left[W_4 \cdot h_{gs} \frac{6(1-\varepsilon_m)\phi_m}{dp_m} (T_g - T_s) \right] d\Omega \end{aligned}$$

$$+ \int \left[W_4 \cdot \sum_N \{ (-\Delta H_N) \mathfrak{R}_N \} \right] d\Omega = 0 \quad (2.45)$$

여기서, Γ 는 계의 경계를 의미한다.

계를 유한개의 절점으로 나누고, 각 적분점에서의 가중함수와 미지변수는 절점들 사이에서 구간 연속 함수인 보간함수를 내삽하여 사용한다. 보간함수로는 Lagrange 쌍1차 함수를 사용하였다. 이 때 가중함수와 미지변수를 동일한 보간함수로 사용하면 Galerkin법이라 한다. 계의 전 절점을 η 라 하고 계의 경계에 위치한 절점들 중에서 k 식의 경계조건이 Dirichlet Condition($\Gamma_{g,k}$)인 절점을 $\eta_{g,k}$ 라 하면, 가중함수의 선택 조건에 의하여 다음 조건[$W_k^h = 0$ on $\eta_{g,k}$]이 성립된다. 따라서 구간 연속 가중함수(W^h)와 미지변수(u^h)는 다음과 같이 표시된다.

$$W_k^h = \sum_{A \in \eta - \eta_{g,k}} N_A C_{A,k} \quad (2.46)$$

$$u_k^h = \sum_{B \in \eta - \eta_{g,k}} N_B d_{B,k} + \sum_{B \in \eta_{g,k}} N_B g_{B,k} \quad (2.47)$$

여기서, $\bar{u} = \{u_k\} = \{P, \psi, T_g, T_s, Y_{O_2}, Y_{CO}, Y_{CO_2}, Y_{H_2}, Y_{H_2O}\}$ 이다. N_A 와 C_A 는 A 절점에서의 보간함수와 상수이고, N_B, d_B 및 g_B 는 각각 B 절점에서의 보간함수, 미지수들 및 기지수들이다.

식(2.46)와 식(2.47)를 식(2.45)에 대입하고 식(2.36)~식(2.39)의 경계조건들을 적용하면 식(2.48)와 같이 미지수가 포함된 항(K_{A_4B})인 식(2.49)과 기지수의

항(F_{A_4})인 식(2.50)으로 표현할 수 있다.

$$\int [W_A \cdot S_4] d\Omega = K_{A_4 B} + F_{A_4} = 0 \quad (2.48)$$

식(2.48)의 $K_{A_4 B}$ 와 F_{A_4} 는 각각 식(2.49)와 식(2.50)과 같다.

$$\begin{aligned} K_{A_4 B} = & \int \left(\frac{\partial N_A}{\partial z} \cdot D_s \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} \frac{\partial N_B}{\partial z} d_{B,4} \right) d\Omega \\ & + \int \left(\frac{\partial N_A}{\partial r} \cdot \frac{1}{r} D_s \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} r \frac{\partial N_B}{\partial r} d_{B,4} \right) d\Omega \\ & + \int \left(N_A \cdot C p_s G_{s,z} \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} \frac{\partial N_B}{\partial z} d_{B,4} \right) d\Omega \\ & + \int \left(N_A \cdot C p_s G_{s,r} \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} \frac{\partial N_B}{\partial r} d_{B,4} \right) d\Omega \\ & + \int \left(N_A \cdot h_{gs} \frac{6(1-\varepsilon_m)\varphi_m}{dp_m} \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} N_B d_{B,3} \right) d\Omega \\ & - \int \left(N_A \cdot h_{gs} \frac{6(1-\varepsilon_m)\varphi_m}{dp_m} \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} N_B d_{B,4} \right) d\Omega \\ & - \int \left(N_A \cdot \sum_N \{ -\Delta H_N \mathfrak{R}_N \} \right) d\Omega + L_{A_4 B} \quad \text{on } A \in \eta - \eta_{g,4} \quad (2.49) \end{aligned}$$

$$\text{여기서 } L_{A_4 B} = \int \left(N_A \cdot C p_s G_s \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} N_B d_{B,4} \right) d\Gamma_t, \quad \text{on } A \in \Gamma$$

$$\begin{aligned}
L_{A_4B} &= \int \left(N_A \cdot U_{s,w} \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} N_B d_{B,4} \right) d\Gamma_w, & \text{on } A \in \Gamma_w \\
L_{A_4B} &= \int \left(N_A \cdot U_{s,b} \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} N_B d_{B,4} \right) d\Gamma_b, & \text{on } A \in \Gamma_b \\
L_{A_4B} &= 0, & \text{on } A \in \Gamma_a \text{ \& inside nodes} \\
F_{A_4} &= - \int \left(N_A \cdot Cp_s G_s \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} N_B T_{s,in} \right) d\Gamma_t, & \text{on } A \in \Gamma \\
F_{A_4} &= - \int \left(N_A \cdot U_{s,w} \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} N_B T_w \right) d\Gamma_w, & \text{on } A \in \Gamma_w \\
F_{A_4} &= - \int \left(N_A \cdot U_{s,b} \sum_{B \in \eta - \eta_{g,4}} N_B T_b \right) d\Gamma_b, & \text{on } A \in \Gamma_b \\
F_{A_4} &= 0, & \text{on } A \in \Gamma_a \text{ \& inside nodes} \quad (2.50)
\end{aligned}$$

2.3.5 Newton-Raphson Method

식(2.48)을 풀기 위하여 선형화하면 식(2.51)와 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{A_4B} + F_{A_4} = K_{A_4B}(\bar{d}_o) + \left[\frac{\partial K_{A_4B}}{\partial \bar{d}} \right]_{\bar{d}_o} \Delta \bar{d} + F_{A_4} = 0 \quad (2.51)$$

초기에 해를 가정하여 $\bar{d}_o$ 로 놓고, 식(2.51)을 변형하면 다음과 같다[26].

$$\left[\frac{\partial K_{A_4B}}{\partial \bar{d}} \right]_{\bar{d}_o} \Delta \bar{d} = -K_{A_4B}(\bar{d}_o) - F_{A_4} \quad (2.52)$$

식(2.52)을 풀어서 $\Delta \bar{d}$ 를 구한 다음, $\bar{d}_o = \bar{d}_o + \Delta \bar{d}$ 로 수정하고, 식(2.52)의 우변이 허용오차 범위 이내가 될 때까지 반복 계산하였다.

2.3.6 환원율 계산을 위한 전진차분법

식(2.25)는 전진차분법(Forward Euler method)으로 계산하였다. 탑 상부에서 장입되는 철광석의 환원율을 초기 조건으로 하였고, 철광석 요소에서 생성된 CO_2 와 H_2O 의 몰수로부터 얻어진 환원된 산소의 kg-atom수를 해당요소 상부 절점의 환원율에 누적하여 하부 절점의 환원율 값을 계산하였다[26].

2.4 연구 방법

2.4.1 유한 요소망

유한 요소망은 2.2.1절의 고로의 크기와 2.3.3절에서 설정한 경계에 입각하여 계를 설정하고, 횡 방향으로 19개의 절점과 축방향으로 65개의 절점으로 나누어서 Figure 2.5와 같이 구성하였다.

절점번호(node number)와 요소번호(element number)는 노 하부 축 중심에서 반경방향으로 Figure 2.6과 같이 부여하였다. 그래서 총 절점의 갯수는 (행의 절점갯수)×(축의 절점갯수)-(연소대 내부 절점갯수)가 되고, 총 요소의 개수는 (행의 요소갯수)×(축의 요소갯수)-(연소대 내부 요소갯수)이 되었다. 유한 요소망은 연소대의 크기 변화에 따라 1231~1233의 격자점과 1144~1148개의 요소를 가졌다.

또한 각 절점은 기체압력, 고체속도 포텐셜, 기체온도, 고체온도, 기체성분의 농도들 및 철광석 환원율인 12개의 종속변수를 가졌다. Figure 2.7에서 보이는 바와 같이 에너지수지식들과 물질수지식들을 동시에 계산할 때 각 절점은 기지값을 가지는 경우를 제외하고 각 7개의 방정식을 가졌다. 그 때의 방정식번호(equation number)는 Figure 2.6과 같이 부여하였으며 총 방정식은 $7 \times (\text{절점의 갯수}) - \sum_{\text{node}} (\text{각 절점에서 가지는 기지값을 가지는 종속변수의 갯수})$ 가 되므로 전체의 방정식의 개수는 약 7943~8000개가 되었다[27].

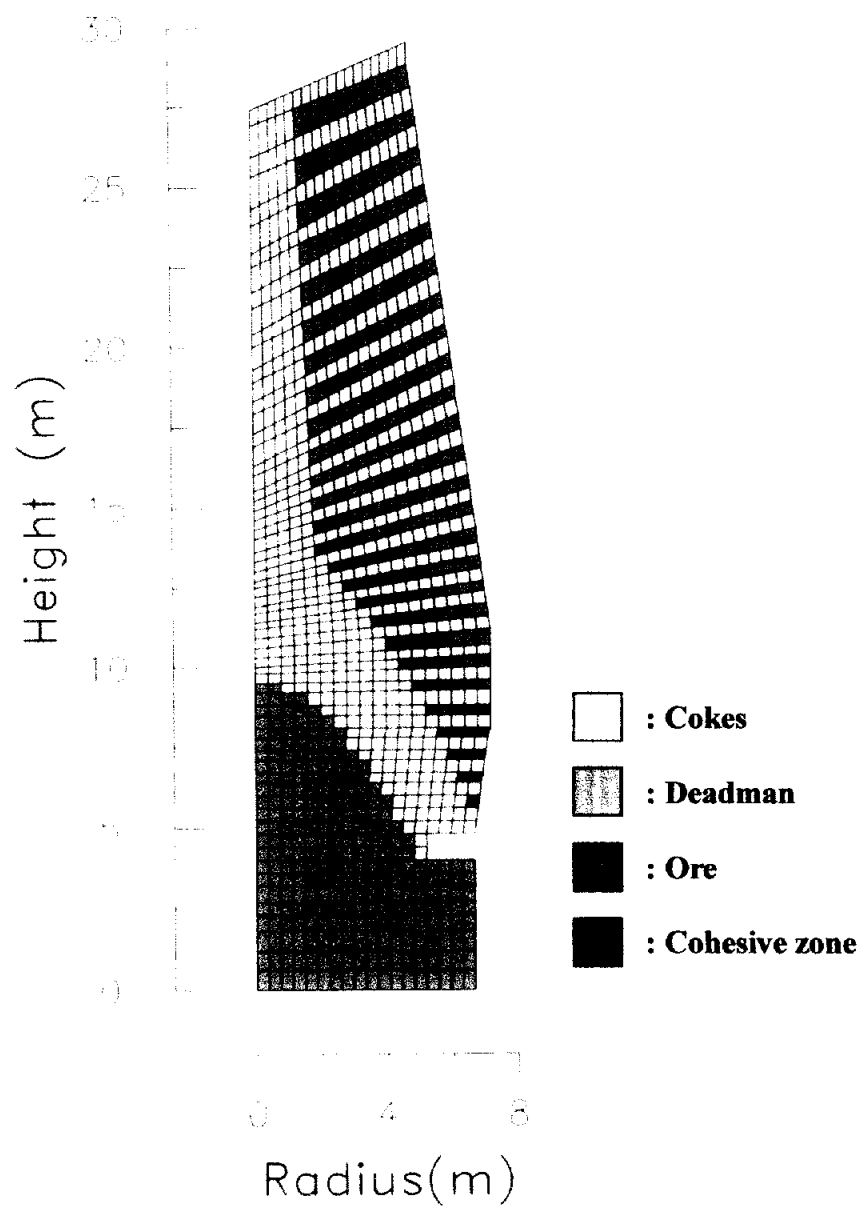


Figure 2.5. An example of size of a blast furnace and element mesh.

	.	.	.	.	.	.	.	.	.	...	.	
	.	.	.	.	.	.	.	.	.	...	.	
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	...	36	
Element #	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	..	38
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	...	18	
Node #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...	19
Equation #	1	8	15	22	29	36	43	50	57	64	...	127
	2	9	16	23	30	37	44	51	58	65	...	128
	3	10	17	24	31	38	45	52	59	66	...	129
	4	11	18	25	32	39	46	53	60	67	...	130
	5	12	19	26	33	40	47	54	61	68	...	131
	6	13	20	27	34	41	48	55	62	69	...	132
	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	...	133

Figure 2.6. An example of element, node, and equation numbering for a lower part of a blast furnace.

2.4.2 요소 내부의 물질 종류와 물리적 성질

각 요소에서 각기 다른 고체종류, 고체입자크기와 기체흐름저항은 기체속도분포와 반응속도에 영향을 준다. 각 요소마다 계산시 이러한 성질들을 고려하기 위하여 먼저 내부 요소를 크게 코크스층과 철광석층으로 나누었다. 실제 고로 내부와 유사하게 코크스층의 입경을 정의하기 위하여 고로 상부에서 연화용착대 윗층까지 위치한 요소의 코크스 입경은 50 mm로 동일하게 설정하였고 연화용착대 아래에서 풍구높이까지는 50~20 mm로 등 간격으로 점차 감소시켰으며 그 아래는 20 mm로 일정하게 설정하였다. 코크스층 중 데드맨 영역과 버드네스트 영역은 코크스의 입경과 병행하여 그 통기성을 다르게 정의하였다[28,29,30,31]. 철광석층의 입경은 노전체에서 모두 19.1 mm로 동일하게 정의하였지만, 연화용착대 영역의 철광석의 통기성은 다르게 설정하였다. 각 요소에 정의된 파라미터들은 Table 2.2에 나타내었다.

또한 기체흐름, 화학반응 및 상간의 열전달 등의 방정식을 계산할 때 고체물질의 물성들을 용이하게 사용할 수 있도록 요소에 물질번호(material number: m)들을 부여하였다. Figure 2.5에서 푸른색 요소는 물질번호 11과 12로 정의된 철광석 영역이며, 붉은색 요소는 물질번호가 10인 연화용착대 영역을, 흰색 요소는 물질번호 1~6으로 정의된 코크스 영역을, 녹색요소는 데드맨 영역의 요소를 표시한 것이다.

Table 2.2. Material number of elements representing material kinds and properties

Bed	Material number(m)	Position	Diameter d_m [mm]	Void fraction	Shape factor
				ε_m	ϕ_m
Cokes	1	cokes column	50.0	0.45	0.90
	2	top ~ cohesive zone	50.0	0.43	0.90
	3	cohesive zone ~ tyere	42.5	0.43	0.90
	4	”	35.0	0.43	0.90
	5	”	27.5	0.43	0.90
	6	”	20.0	0.43	0.90
	7~9	deadman	27.5	0.10~0.25	0.90
	8	”	20.0	0.10~0.25	0.90
	9	birdnest	20.0	0.10	0.90
Ore	10	cohesive zone	19.1	0.10	0.84
	11	ore bed	19.1	0.35	0.84
	12	”	19.1	0.30	0.84

2.4.3 화학반응과 주요 기체성분

각 요소에서 코크스 반응은 식(2.1)과 식(2.2)의 반응이 모두 일어나지만, 철광석 반응은 고체온도와 철광석 환원율들에 따라 식(2.5)~식(2.8) 중에서 선택적으로 일어난다[20,21]. 식(2.23)의 에너지수지식과 식(2.24)의 기체성분 물질수지식의 복잡한 반응항의 계산을 용이하게 하기위하여 Table 2.3에서와 같이 각 반응에 반응번호(reaction number; N)를 부여하여 사용하였다.

풍구에서 공기와 미분탄과 함께 취입된 O_2 는 연소대 내부에서 모두 코크스 혹은 미분탄과 반응하여 CO로 변한다고 가정하여 계산시 사용된 반응성 기체성분은 CO, CO_2 , H_2 , H_2O 및 N_2 로 보았다. 이 중 질소성분의 분율은 계산된 다른 기체 성분 분율의 합으로부터 계산하였다. 그래서 본 연구에서 고려한 기체성분, 고체성분 및 방정식번호들을 Table 2.4에 수록하였다.

Table 2.3. Reaction number of chemical reactions and kinetics

Reaction number (N)	Reaction	Kinetics
1 / 2	$\begin{array}{l} \text{C} \\ \rightarrow \text{CO} \end{array} + \begin{array}{l} \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO} / \text{H}_2 \end{array}$	$\mathfrak{R}_N = \frac{146.3(1-\varepsilon_m)k_N P Y_i}{dp_m(T_g + T_s)}, i = 7, 9$
3 / 4	$\begin{array}{l} 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 \end{array} + \begin{array}{l} \text{CO} / \text{H}_2 \\ \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$V_N = \pi dp_m^2 k_N \frac{P}{R_g T_g} (Y_i - \frac{Y_{i+1}}{K_N})$
5 / 6	$\begin{array}{l} 1.188 \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \rightarrow 3.752 \text{Fe}_{0.95}\text{O} \end{array} + \begin{array}{l} \text{CO} / \text{H}_2 \\ \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\mathfrak{R}_N = \frac{6(1-\varepsilon_m)V_N}{\pi dp_m^3}, i = 6, 8$
7 / 8	$\begin{array}{l} \text{Fe}_{0.95}\text{O} \\ \rightarrow 0.95 \text{Fe} \end{array} + \begin{array}{l} \text{CO} / \text{H}_2 \\ \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} \end{array}$	
9 / 10	$\begin{array}{l} 0.25 \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \rightarrow 0.75 \text{Fe} \end{array} + \begin{array}{l} \text{CO} / \text{H}_2 \\ \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O} \end{array}$	

Table 2.4. Counts for differential equations, reactive components, and reaction indices

Counts	Number	Differential equation	Dependent variable
i, j, k	1	(2.18)	P
	2	(2.21)	ψ
	3	(2.22)	T_g
	4	(2.23)	T_s
	5	(2.24)	Y_{O_2}
	6	"	Y_{CO}
	7	"	Y_{CO_2}
	8	"	Y_H
	9	"	Y_{H_2O}
	—	—	$Y_{N_2} = 1 - \sum Y_k$
H	10	(2.25)	F_M
	11	"	F_W
	12	"	F_F
	—	(2.12) or (2.13)	$F_T = \sum a_H F_H$

2.4.4 경계 조건값

고로의 경계조건에 필요한 값들은 Table 2.1의 실조업치를 기초로 하여 계산한 값을 Table 2.5에 수록하였다.

철광석은 초속 166.53 kg/s로 공급되며, 코크스와 미분탄을 합한 연료 공급량은 초속 51.78 kg/s로 이는 용선 1 ton당 연료 508.20 kg의 연료공급을 의미한다. 그래서 고체의 총 장입속도는 218.31 kg/s가 되고 이것을 고로 최상부 고체층의 표면적으로 나누어서 고로 상부에서 고체장입 플럭스 3.017 kg/m²s를 얻었다.

연소대 경계에서 압력과 기체온도는 각각 3.50×10^5 Pa과 2300 K인 실측값을 사용하였다. 공기와 함께 도입되는 산소와 수분은 연소대 내부에서 모두 반응한다고 가정하여 연소대 경계에서의 기체성분의 농도를 계산하였다.

장입되는 철광석은 58.6 %의 Fe₂O₃와 25.3 %의 Fe₃O₄를 함유하고 있으며 나머지는 모두 불순물로 가정하여 Fe_{0.95}O와 Fe는 없는 것으로 간주하여 철광석의 환원율을 계산하여 고로 상부에서 경계값으로 적용하였다.

Table 2.5. Boundary values for calculation

$G_{s,in}$	3.017 kg/m ² sec
P_{in}	3.50×10^5 Pa
P_{out}	$2.59 \sim 2.71 \times 10^5$ Pa
$T_{g,in}$	2300 K
$Y_{CO,in}$	0.396
$Y_{CO_2,in}$	0.000
$Y_{H_2,in}$	0.047
$Y_{H_2O,in}$	0.000
$F_{M,in}$	0.302
$F_{W,in}$	0.000
$F_{F,in}$	0.000

2.4.5 계산 과정

전 계산 과정을 Figure 2.7에 나타내었다. 우선 초기의 기체속도($\vec{G}_{g,old}$) 값을 임의로 결정하고, 식(2.15)에 의해서 a_g 를 구한 다음, 식(2.17)을 풀어서 각 절점에서의 압력을 구하였다. 이 압력값의 각 방향에 대한 미분값을 취하여 다시 식(2.16)에 의해 요소내부의 적분점에서의 새로운 기체속도($\vec{G}_{g,new}$)를 계산하였다. 이렇게 계산된 기체유속은 수렴조건 ($\sum_i^{element} \left| \vec{G}_{g,new}^i - \vec{G}_{g,old}^i \right|$)이 허용오차 범위 이내가 될 때까지 $\vec{G}_{g,new}$ 값을 $\vec{G}_{g,old}$ 값으로 사용하여 반복 계산하였다. 고체속도도 식(2.21)을 풀어서 고체속도 포텐셜을 구하고 이것을 미분하여 식(2.19)에 의해 요소 내부 적분점에서의 고체속도를 구하였다.

에너지수지식과 물질수지식은 동시에 계산하였다. 기체속도값과 고체속도값은 이미 구해진 각 적분점의 값을 사용하였고 철광석 환원율은 임의로 가정하여 계산을 시작하였다. 코크스층 계산시 코크스 반응은 Table 2.3 중의 $N=1/2$ 반응을 모두 선택하여 계산하였고, 철광석층 계산시 반응은 각 요소마다 고체온도 848 K이상에서 $N = 3\sim 8$ 반응 중에서, 848 K이하에서 Table 2.3의 $N = 3/4$ 와 $9/10$ 반응 중에서 철광석 환원율에 따라 선택하였다. 선택된 반응의 반응속도는 요소마다 정의된 물질번호에 해당하는 입자의 파라미터들을 사용하여 화학반응식에 적용하여 계산하였다. 기체온도, 고체온도 및 기체농도는 허용오차 범위 이내로 수렴할 때까지 반복 계산하였다.

철광석 환원율은 물질수지식과 에너지수지식에서 이미 계산된 식(2.9)에

의해 계산된 철광석에서 환원된 산소의 kg-atom수의 합을 식(2.25)에 대입하여 계산하였다. 고체온도, 기체온도 및 기체성분농도는 계산된 환원율을 사용하여 계산하고, 온도, 농도 및 환원율의 모든 변수값을 허용오차 범위 내로 수렴할때까지 반복 계산하였다.

기체속도식, 고체속도식, 에너지수지식과 물질수지식은 Newton's method로 반복 계산하였고, 철광석 환원율은 전진차분법으로 계산하였다. 계산은 FORTRAN언어를 사용하여 모든 수렴 척도를 10^{-10} 이하로 설정하였으며, 계산시간은 Kayak XA series 0503에서 5분 정도 소요되었다.

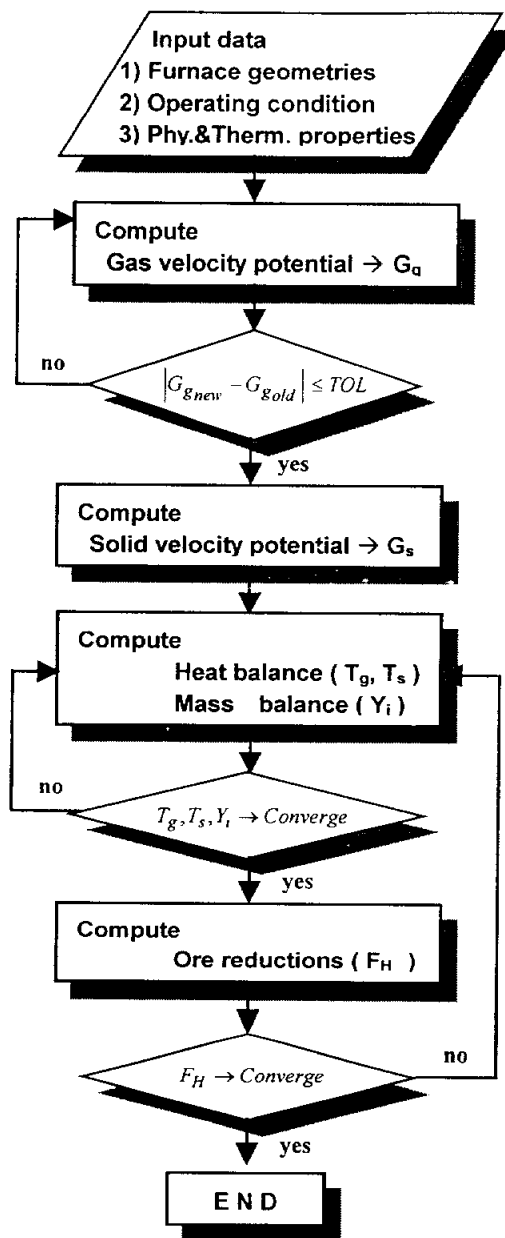


Figure 2.7. Flow chart for program procedure.

2.5 결과 및 고찰

고로의 미분탄 취입은 고체장입물 두께, 송풍 조절, 연소대 심도 크기, 데드맨 공극률, 버드네스트 등 고로 내의 여러가지 요인들을 변화시켰다. 본 연구는 미분탄 축적에 의한 연소대 심도 축소, 데드맨의 통기성 저항 증가, 및 버드네스트의 형성위치에 따른 고로의 상태를 분석하고, 또한 이렇게 악화된 고로의 성능을 개선할 목적으로 노 축중심에서 코크스만 장입된 영역인 노심 코크스컬럼의 반경을 변화시키고 그 내부 입경을 증대하여 노 내 상태를 분석하고자 하고자 하였다.

2.5.1 계산결과 고찰

이 절은 2.3절에서 행한 고로 모형화에 대한 수치해석 결과들의 신뢰성을 확인하고자하였다. 모사조건은 주로 데드맨의 공극률을 0.25, 연소대 심도 크기를 1.49 m, 무(無) 버드네스트, 노심 코크스컬럼의 반경을 1.33 m 및 노심 코크스컬럼 내 코크스입경을 50 mm로 설정하였고, 그 계산한 결과들을 실제 조업 측정치와 비교하여 검토하였다.

기체흐름 계산시 연소대 경계에서 압력은 실 측정치인 3.500×10^5 Pa로 일정하게 하였고 상부에서의 압력을 조절하여 기체양을 177.418 kg/s로 도입하였다. 본 절의 조건에서 나타난 상부에서의 압력은 2.708×10^5 Pa 이었고, 본 연구의 다양한 모사조건에서 177.418 kg/s인 동량의 기체도입시 계산된 고로 상부에서 압력은 2.591×10^5 Pa ~ 2.708×10^5 Pa의 범위였다. 이것은 Table 2.1에서 보여준 고로 상부에서 실측한 압력 2.614×10^5 Pa과 비슷하여 계산된 압력

손실량의 결과가 신뢰할 수 있는 것임을 보여주었다.

Figure 2.8의 (a)는 기체속도분포를 나타낸 그림으로 화살표는 기체의 속도를 나타내었다. 기체흐름은 철광석층과 코크스층의 통기성에 따라 지그재그(zigzag) 흐름으로 나타났고 이 결과는 Yagi 등[8,9]의 연구결과와 동일한 경향을 보였다. 기체흐름은 코크스만 장입된 노 중심부의 코크스컬럼영역에서 상당히 빠른 속도를 나타냈다.

Figure 2.8의 (a)는 고체흐름을 나타낸 그림으로 상부에서의 고체는 Table 2.5에 나타난 $3.017 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 속도로 도입시켰다. 고체흐름은 기체흐름과 달리 하부로만 일정하게 흘렀으며 이것은 문헌[22]와 동일한 경향을 보였다.

Figure 2.9의 (a)는 기체온도분포를 나타낸 그림으로, 기체온도는 축 중심부에서 높고 노벽측에서 상당히 낮아져서 반경방향의 기체온도경사가 큰 것으로 나타났다. 이것은 고온인 기체속도가 노 축중심부에서 크고 냉각수에 의한 열량손실이 노벽에서 일어났기 때문이었다. 이러한 경향은 Takatani 등[13]과 Adilson 등[24]의 연구결과와 유사하였다.

Figure 2.9의 (b)는 고체온도분포를 나타낸 그림으로, 반경방향의 고체온도 경사는 기체온도경사만큼 크지는 않았지만 축 중심부에서 높고 노 벽에서는 낮아져서 문헌[24]의 결과와 유사하였다. 노 하부에서 고체온도는 1500°C 로 알려져 있는데 계산결과 노 하부에서 고체온도는 조업 측정치와 매우 유사하였다. 또한 계산결과 중 풍구에서 고로 반경방향으로 1.5 m에 위치한 연소대 경계에서 고체온도는 1745 K이고 기체온도는 2299 K이었다. 이 계산된 고체온도는 Chung 등[4,27]이 보고한 같은 위치에서 실측한 코크스 온도

1600~1800 K의 범위 내의 값이었다. 또한 1745K인 고체온도는 기체온도의 75.9 %에 달하고, 이것은 일반적으로 연소대 내부의 코크스 온도가 기체온도의 약 75 %라는 수치에 근접한 값이었다[27].

Figure 2.10의 (a)와 (b)는 각각 CO와 CO₂의 농도분포이고, 계산된 고로 상부에서 각 농도는 약 0.20와 0.19이었으며 고로 상부에서 배출되는 실측값인 23%와 22%와 비슷한 경향을 보였다. Figure 2.11의 (a)와 (b)는 각각 H₂농도분포와 H₂O의 농도분포이다.

Figure 2.12는 테드맨 공극률이 0.15 m, 연소대 심도 1.12 m, 무 버드네스트, 노심 코크스컬럼 반경 1.33m 및 노심 코크스컬럼 내 코크스 입경 50 mm으로 설정된 조건에서 계산결과 중 실제 고체온도가 측정된 연소대 부근의 값들을 선택하여 실측치와 비교한 그림으로 이 조건에서 계산치는 측정치의 약 5% 이내의 오차를 가지는 것으로 나타났다.

전반적으로 본 연구에서 행한 고로의 모형화와 수치해석결과는 조업 측정치와 잘 일치하고 있으므로 신뢰할 수 있음을 확인하였다.

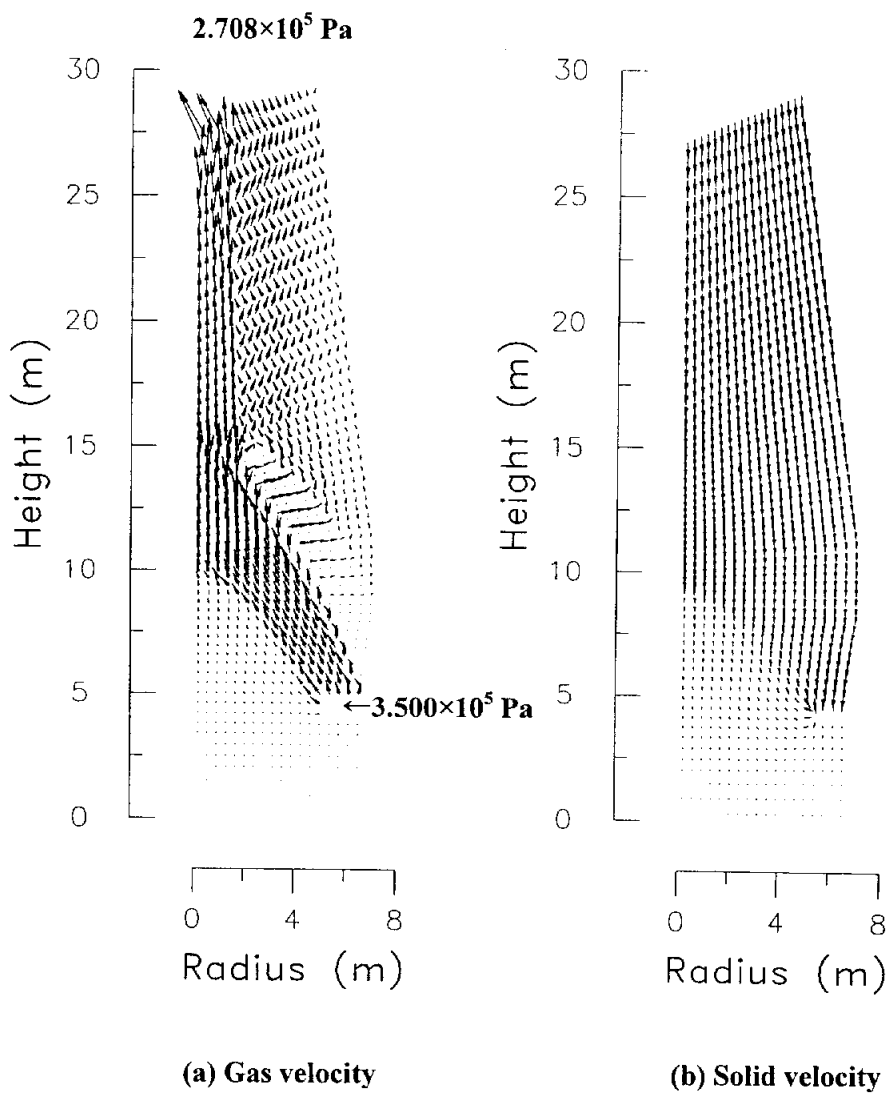


Figure 2.8. Distributions of gas velocity and solid velocity in a blast furnace.

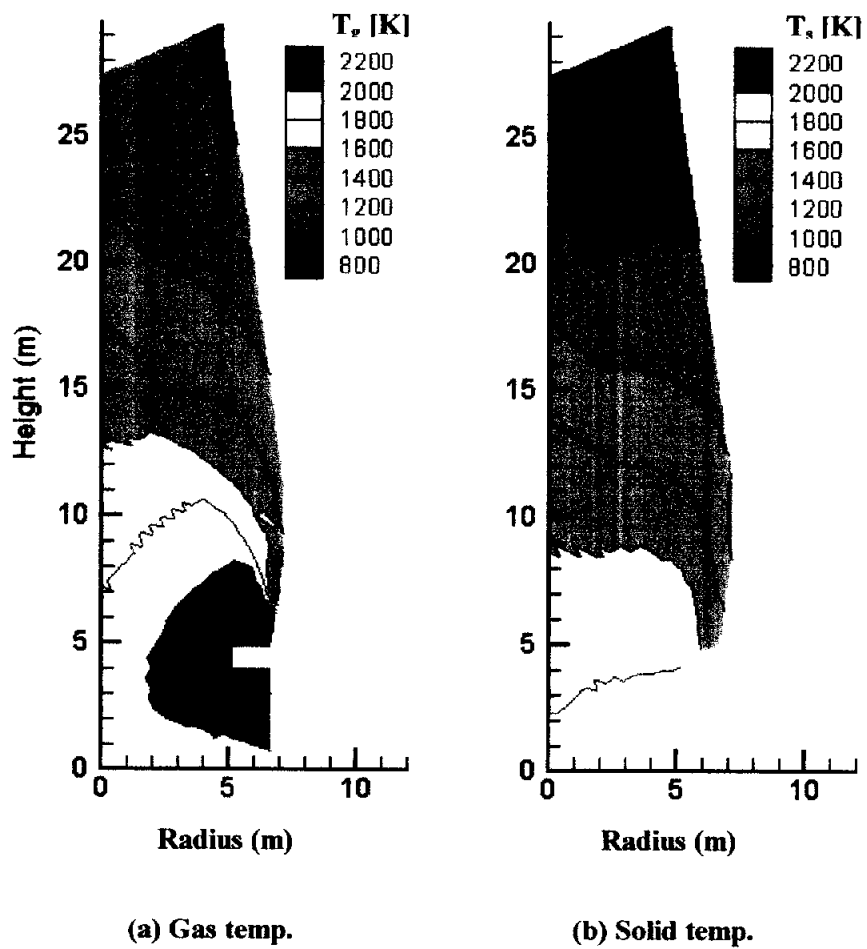


Figure 2.9. Distributions of gas temperature and solid temperature in a blast furnace.

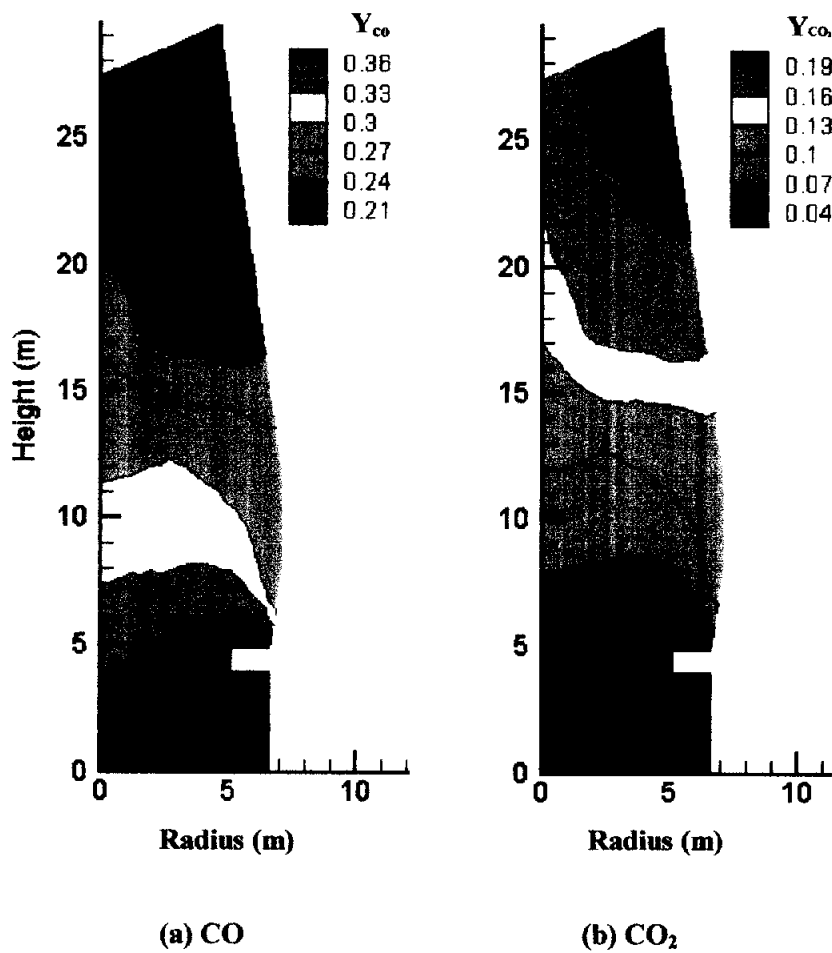


Figure 2.10. Distributions of CO and CO₂ in a blast furnace.

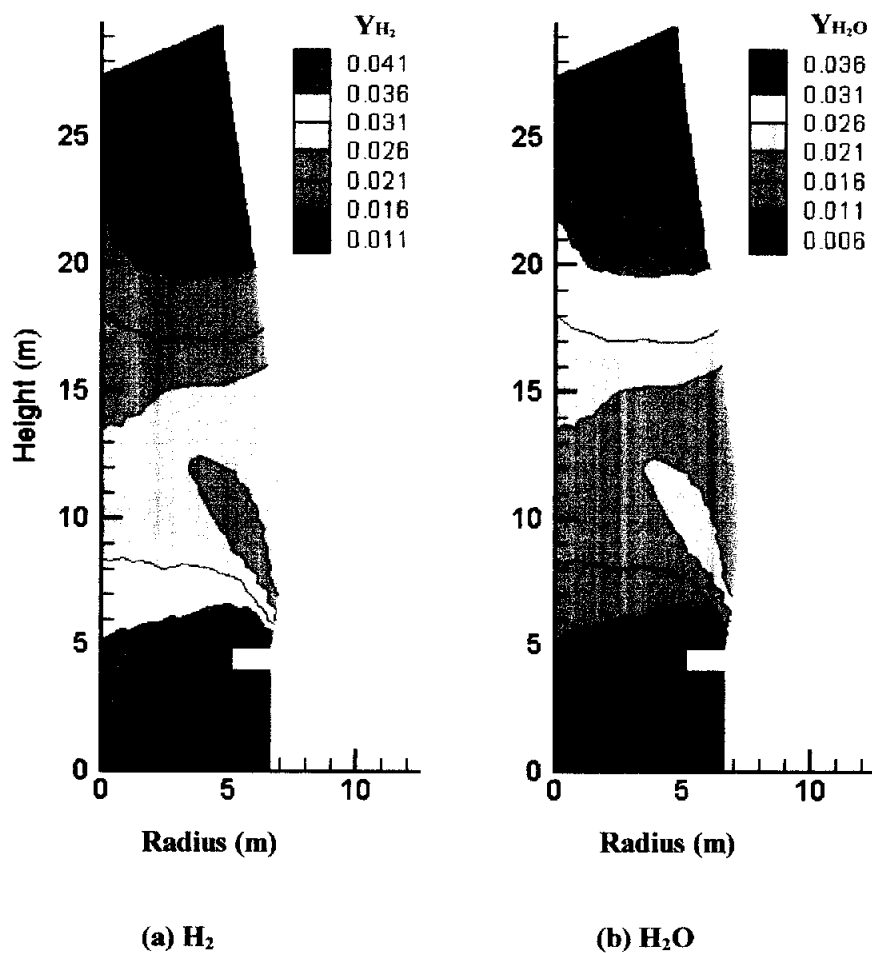


Figure 2.11. Distributions of H_2 and H_2O in a blast furnace.

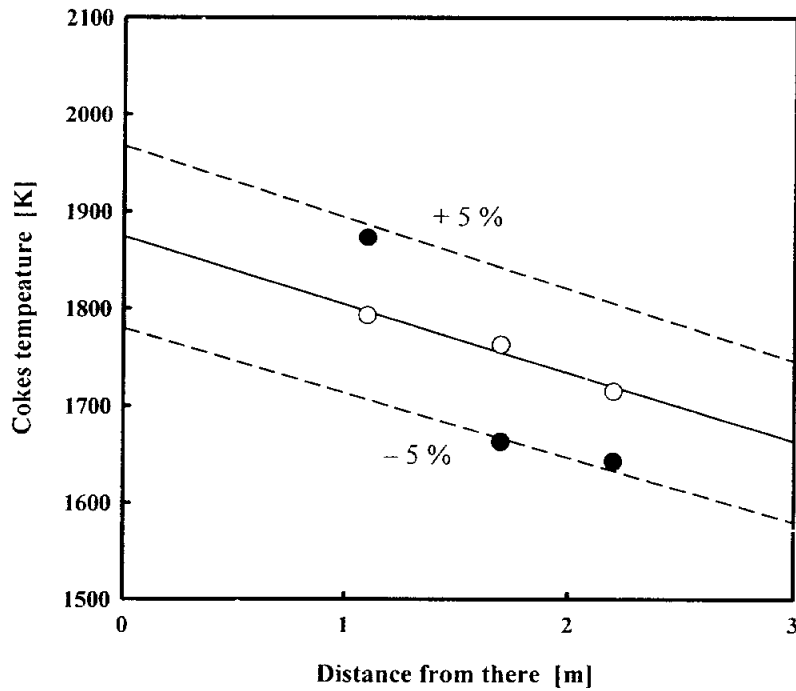


Figure 2.12. Comparison with the calculated and measured solid temperature around raceway at void fraction of deadman 0.15, raceway depth 1.12m, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [●: calculated, ○: measured, —: regression of calculated solid temp, and ---: $\pm 5\%$ error bound from measured line].

2.5.2 데드맨 기체흐름저항 변화

미분탄 취입에 의해 일부 미연소 미분탄이 고로 하부의 데드맨 영역에 축적됨에 따라서 데드맨에서 기체흐름저항이 증가하였다. 본 절에서는 데드맨의 기체흐름저항 증가에 따른 고로 내부 변화를 살펴보기 위하여 모사조건을 연소대 심도 1.49 m, 무 버드네스트, 노심 코크스컬럼 반경 1.33 m 및 노심 코크스컬럼 내 코크스입경 50 mm로 설정하고 데드맨 영역의 코크스 공극률만을 (a) 0.25, (b) 0.20 및 (c) 0.15로 감소시켜 계산하였다.

기체량과 고체량은 각 모사조건에서 모두 동일한 177.418 kg/s와 2.017 kg/m²s를 각각 도입하였다. 이 때 노정에서의 압력은 각각 (a) 2.708×10^5 Pa, (b) 2.700×10^5 Pa 및 (c) 2.692×10^5 Pa이었고 노 내의 압력강하는 (a) 조건에서 7.920×10^4 Pa, (b) 조건에서 8.000×10^4 Pa 및 (c) 조건에서 8.080×10^4 Pa로 증가하였다. Figure 2.14는 연소대 경계의 압력과 고로 상부에서 압력의 차($\Delta P = P_{in} - P_{out}$)를 데드맨 공극률 변화와 2.5.3절의 연소대 심도크기와 따라 표현한 그림으로, 데드맨의 공극률과 연소대의 심도크기가 감소할수록 압력강하가 증가되는 결과를 보였다. 본 절에서 설정된 데드맨의 통기성 변화는 대략적으로 0.153×10^4 Pa 정도의 통기저항을 증가시켰다. 이것은 미분탄 취입량을 200 kg/ton-pig로 증가시킨 경우, 연소율은 20 % 감소하고, 노 내 공극률이 감소하여 통기성 저항이 증가한다는 결과와 비슷한 경향을 보여주고 있다. 따라서 본 연구결과는 미분탄 취입량 증대시, 통기성 저항을 정량화하고 대책을 마련하는데 유용하리라 생각되어진다[27]. Figure 2.13은 데드맨 통기성 변화에 따른 기체흐름분포를 나타낸 그림으로, 고로 하부 데드맨 영역을

통과하는 기체속도는 데드맨 통기성저항이 증가할수록 현저히 감소하였다.

Figure 2.15은 데드맨영역의 공극률을 변화시켜 계산한 기체온도 분포이다. 기체온도는 데드맨의 공극률이 작아질수록 주로 고로 하부에서 급격히 저하하였고 이것은 Figure 2.13에서 보여준 데드맨영역의 기체흐름 감소에 기인한 것이다. 그러나 데드맨 기체흐름 감소가 상부의 온도에 미치는 영향은 미비하였다. Figure 2.16는 기체온도 모사 결과 중 풍구 높이에서 기체온도를 고로 반경방향에 따라 나타낸 그림이다. 노 하부에서 데드맨 통기성 저항은 노 중심부로 갈수록 커져서 축중심의 데드맨영역에서는 최고 약 200 K의 온도차를 보였다.

고로 높이 방향 15 m위치에서 확인한 고체온도는 공극률 감소에 따라 고로 중심측은 약간 저하하고 노 벽측의 온도는 소폭 상승하는 것을 확인하였다. 이것은 데드맨 영역의 기체흐름 저항이 증가함에 따라 노벽으로 발달된 기체가 고체로의 열전달을 증가시킨 것으로 생각되어진다.

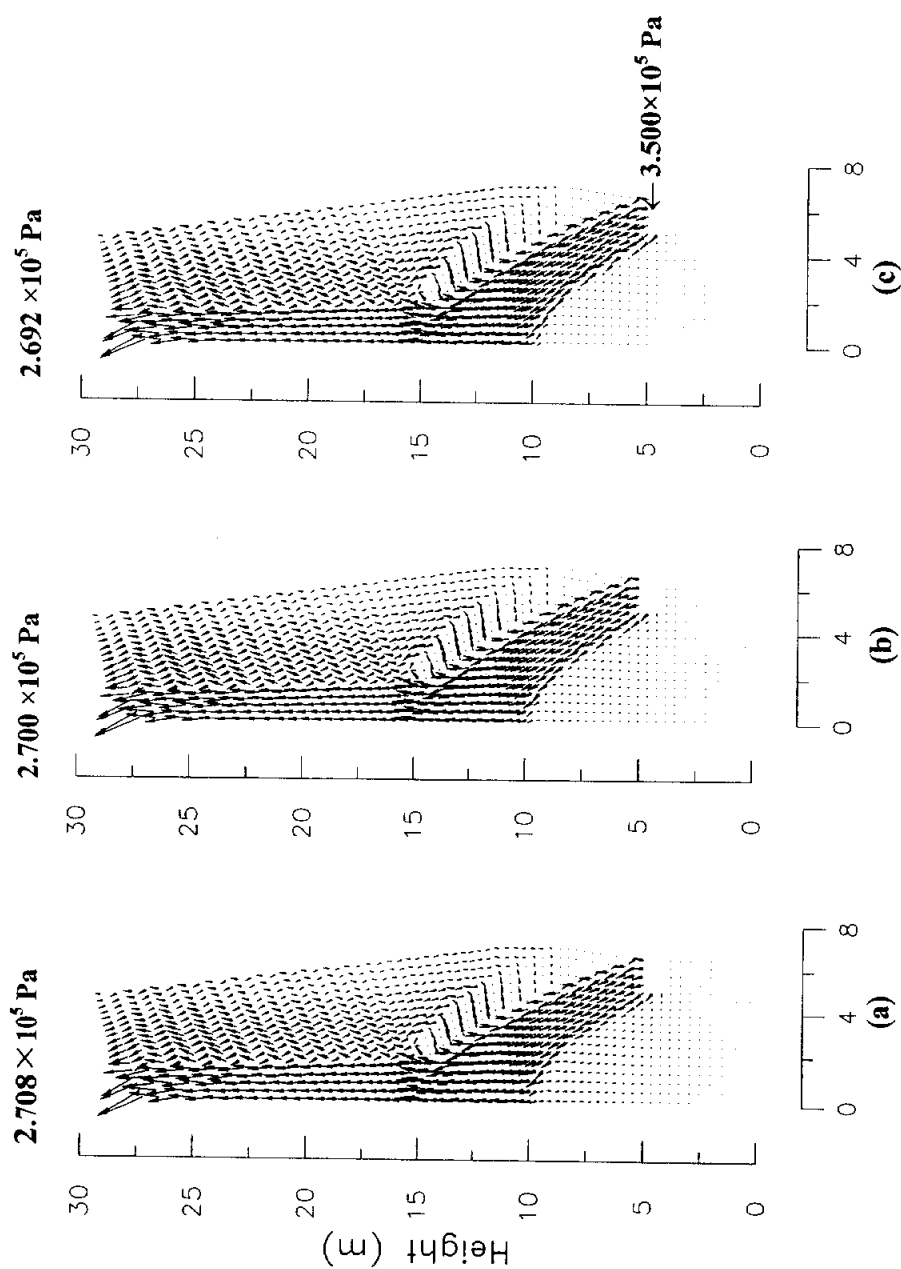


Figure 2.13. Gas velocity for three air permeabilities of deadman at raceway depth 1.49 m, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [void fraction of deadman: (a) 0.25, (b) 0.20, and (c) 0.15].

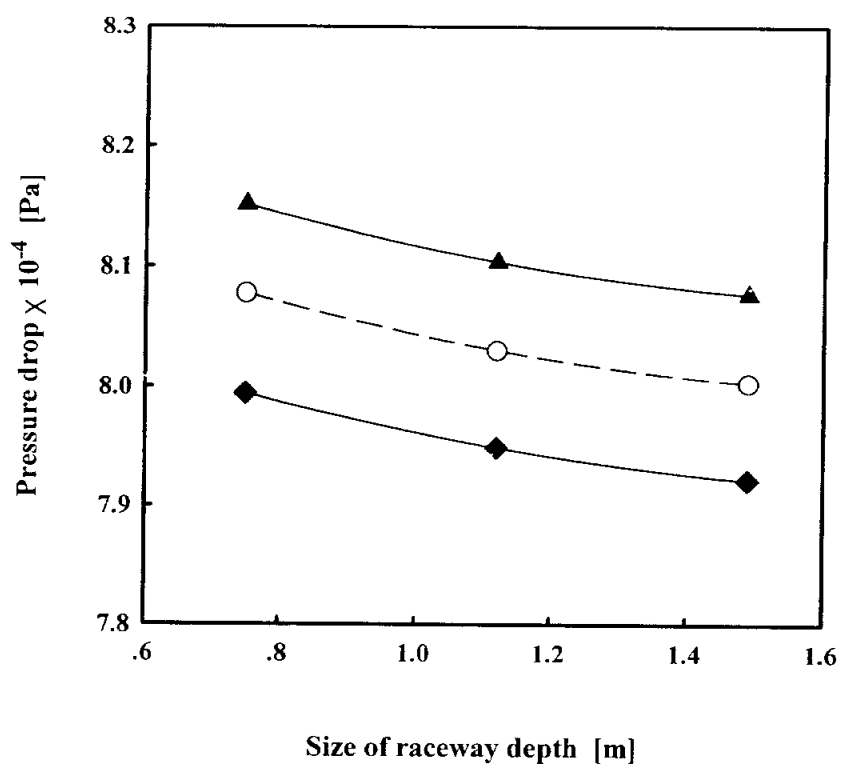


Figure 2.14. Pressure drop versus size of raceway depth for varying void fraction of deadman at no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [void fraction of deadman: ◆: 0.25, ○: 0.20, and ▲: 0.15).

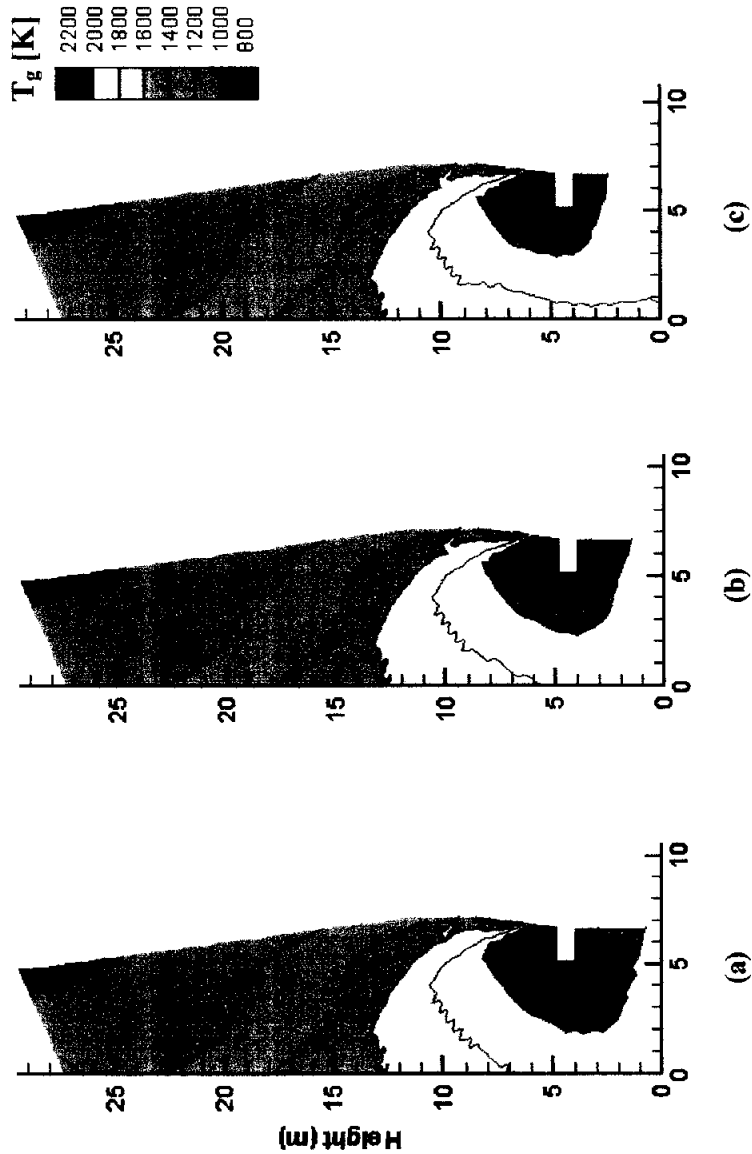


Figure 2.15. Gas temperature for three air permeabilities of deadman at raceway depth 1.49 m, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [void fraction of deadman: (a) 0.25, (b) 0.20, and (c) 0.15].

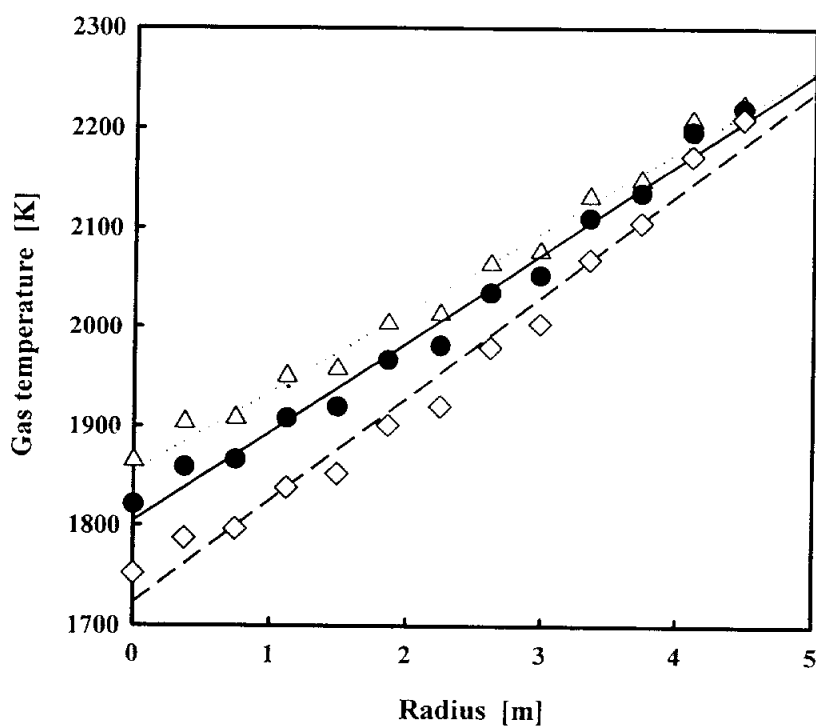


Figure 2.16. Gas temperature for three air permeabilities of deadman at raceway depth 1.49 m, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [void fraction of deadman: $\diamond$: 0.25, $\bullet$: 0.20, $\triangle$: 0.15].

2.5.3 연소대 심도 변화

연소대 심도 크기 변화에 따른 고로 내부 상태 변화를 고찰하기 위하여, 모사조건들을 데드맨의 공극률 0.25, 무 버드네스트, 노심 코크스컬럼 반경 1.33 m 및 노심 코크스컬럼 내 코크스입경 50 mm로 동일하게 설정하였으며, 연소대 심도 길이를 변화시키기 위하여 연소대의 축 방향의 크기를 0.8 m로 일정하게 하고 반경 방향의 크기만 (a) 1.49 m, (b) 1.12 m 및 (c) 0.75 m로 각기 설정하였다. 연소대 심도 크기에 따른 고로 하부 요소는 Figure 2.17과 같이 재구성하였다.

기체유속의 계산결과로 노 상부에서의 압력은 각각 (a) 2.708×10^5 Pa, (b) 2.705×10^5 Pa 및 (c) 2.701×10^5 Pa이었고 연소대 심도가 축소함에 따라 압력손실이 증가하였다. Figure 2.14는 연소대 경계의 압력과 고로 상부의 압력차 ($\Delta P = P_{in} - P_{out}$)를 연소대 심도 크기에 따라 표현한 그림으로, 연소대의 심도가 감소할수록 압력강하가 증가되는 결과를 보였다. 이는 일반적으로 고로 조업시 미분탄의 취입을 증가시킴에 따라 고로 상부의 압력을 감소시켜야 동량의 기체의 흐름량을 유지할 수 있다는 것을 보여주었다.

Figure 2.18은 연소대 심도 변화에 따른 기체속도 분포 결과들이고 화살표의 크기는 기체의 속도크기를 나타낸다. 타원형으로 표시한 빈 요소 부분이 연소대 영역으로 연소대 경계에서 기체 속도는 연소대 심도 길이가 축소함에 따라 증가함을 보여 주었다. 이는 기체는 동량으로 도입되었으나 연소대 심도 길이의 축소로 연소대 표면적이 감소한데 기인한 것이다.

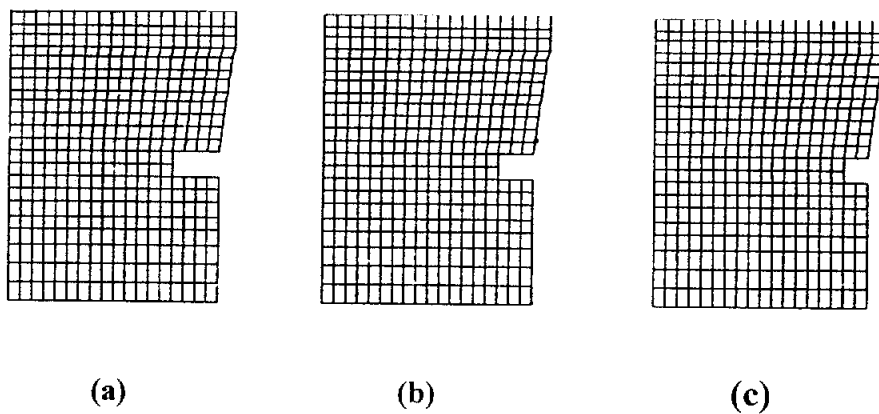


Figure 2.17. Element mesh around raceway of a blast furnace [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m].

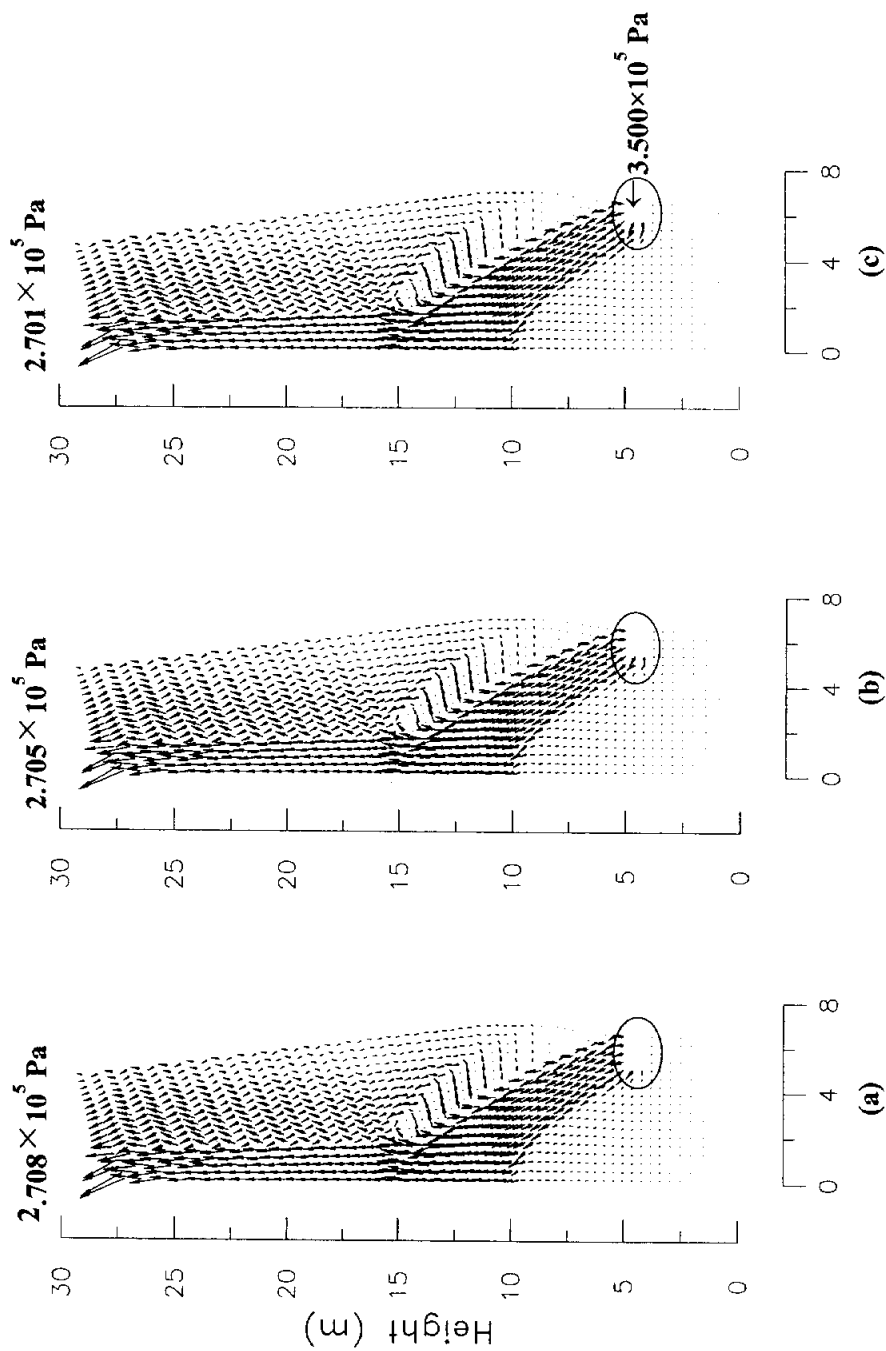


Figure 2.18. Gas velocity distribution for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m].

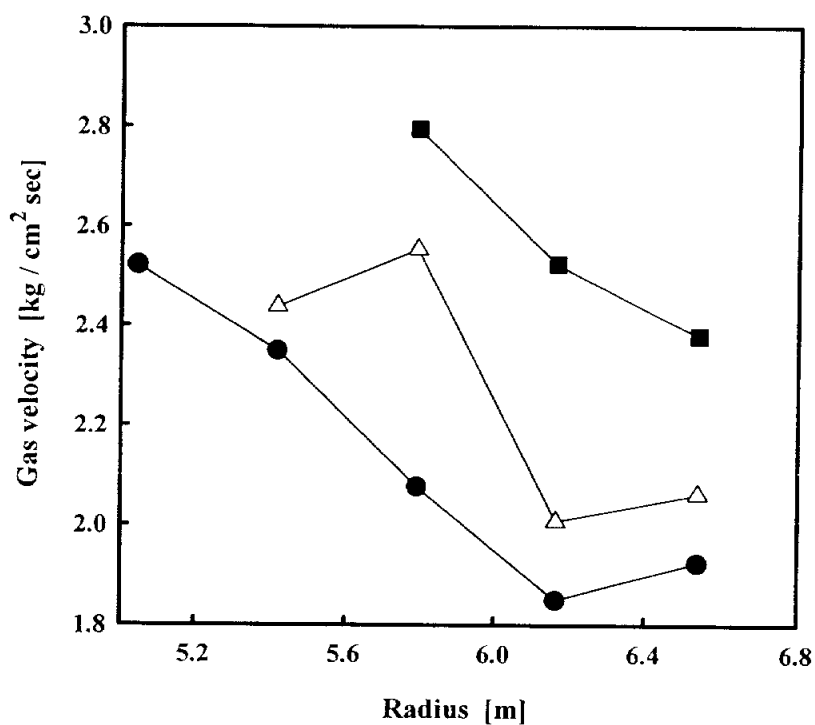


Figure 2.19. Gas velocity versus furnace radius at the upper verge of raceway for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [●: 1.49 m, △: 1.12 m, and ■: 0.75 m].

Figure 2.19는 연소대 경계중 직상부에 위치한 요소의 기체속도를 노 반경방향에 대하여 나타낸 그림으로 연소대 경계에서 기체속도는 노 내부로 갈수록 증가하였고 본 절의 모사조건에서 연소대 심도 축소는 연소대 직상부의 기체속도를 약 64 % ~ 74 % 증가시켰다.

Figure 2.20은 연소대 심도 크기 변화에 따른 기체온도 분포를 나타낸 그림이다. 연소대 심도 길이가 감소함에 따라 고로 하부에서 반경 중심으로의 열전달이 현저히 감소하였다. 축 중심에서 1,800 K인 등온선이 연소대 심도 크기가 1.49 m인 조건(a)에서는 높이 방향으로 7 m지점에 형성되었는데 반하여, 조건(b)에서는 6.3m지점, 조건(c)에서는 5.8 m지점으로 낮아져서 형성되었다. 그래서 고로 전체의 기체온도가 낮아지는 것을 보여주었다. 연소대 심도 변화에 따른 축 중심에서 온도감소폭을 살펴보고자 연소대의 심도 크기 1.49 m와 0.75 m일 때의 고로 축 중심의 기체온도의 차($\Delta T_g = T_{g1.49m} - T_{g0.75m}$)를 고로 높이에 따라 Figure 2.23에 나타내었다. 연소대 심도 크기가 기체온도에 주는 영향은 고로의 하부에서 상부로 갈수록 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 연소대에서 발생한 고온의 기체가 고로 내부를 통과하기 위하여 저항을 크게 받게 되는데 그 이유가 있는 것으로 생각된다.

Figure 2.21는 고체온도의 분포를 나타낸 그림으로, 고체온도는 기체와 마찬가지로 노 전체에서 감소하였고 특히 노하부에서 현저히 감소하였다. Figure 2.24는 고로 중심방향의 연소대경계에서 고체온도를 확인하여 연소대의 심도 길이에 대하여 나타낸 그림이다. 본 수치해석시 연소대 경계에서 기체온도는 모두 같은 2300 K로 설정되었고 연소대 경계에서 도입된 기체량이

동일함에도 불구하고 연소대 심도가 축소됨에 따라 연소대 경계에 위치한 고체온도는 감소되는 것으로 나타났다. 이는 미분탄 취입량 증가에 따라 연소대 내부에서 측정된 코크스의 온도가 감소하였다는 문헌의 내용과 일치하였다[4,6].

Figure 2.22는 고체온도 1100 °C부근에서 형성되는 철광석의 연화융착이 시작되는 위치변화를 확인하고자 고체온도 1,050~1,150 °C구간을 녹색영역으로 나타낸 그림이다. 기억자 모양의 좁은 녹색영역은 연소대 심도가 축소함에 따라 축 중심부에서 보다 하부에서 형성되고 노벽측에서 보다 상부에 위치하는 것으로 나타나 노의 성능에 영향을 주는 연화융착대의 길이가 짧아질 것으로 생각된다. Figure 2.25는 Figure 2.22에서 나타난 연화융착대 길이를 측정하여 연소대 심도 1.49 m일 때의 융착대 길이 비로 나타낸 그림으로, 연소대 심도 0.75 m에서 생성되는 연화융착대의 길이는 연소대 심도 1.49 m의 융착대 길이의 7.3%가 감소할 것으로 나타나 노의 통기성을 저하시킬 것으로 생각된다. 노벽측의 고체온도가 상승하는 원인으로는 Figure 2.19에서 보여주는 것과 같이 연소대 심도가 짧아짐에 따라 연소대 직상부에서 증가된 고온의 기체속도가 연소대 직상부에 위치한 고체로의 열전달을 증가시킨 것으로 보인다. 미분탄 취입 증가시 미분탄 연소율 85%이하에서는 미연소 분이 고로 중심부에 쌓여서 실제 용선과 용융 슬래그가 노벽쪽으로 흐르게 되어 노벽의 온도를 상승시켜 고로의 수명을 단축시킨다는 문헌[4,6]의 결과와 더불어, 실제 고로에서는 연소대 심도길이가 감소함에 따라 노벽측의 온도가 훨씬 증가할 것으로 생각되어진다.

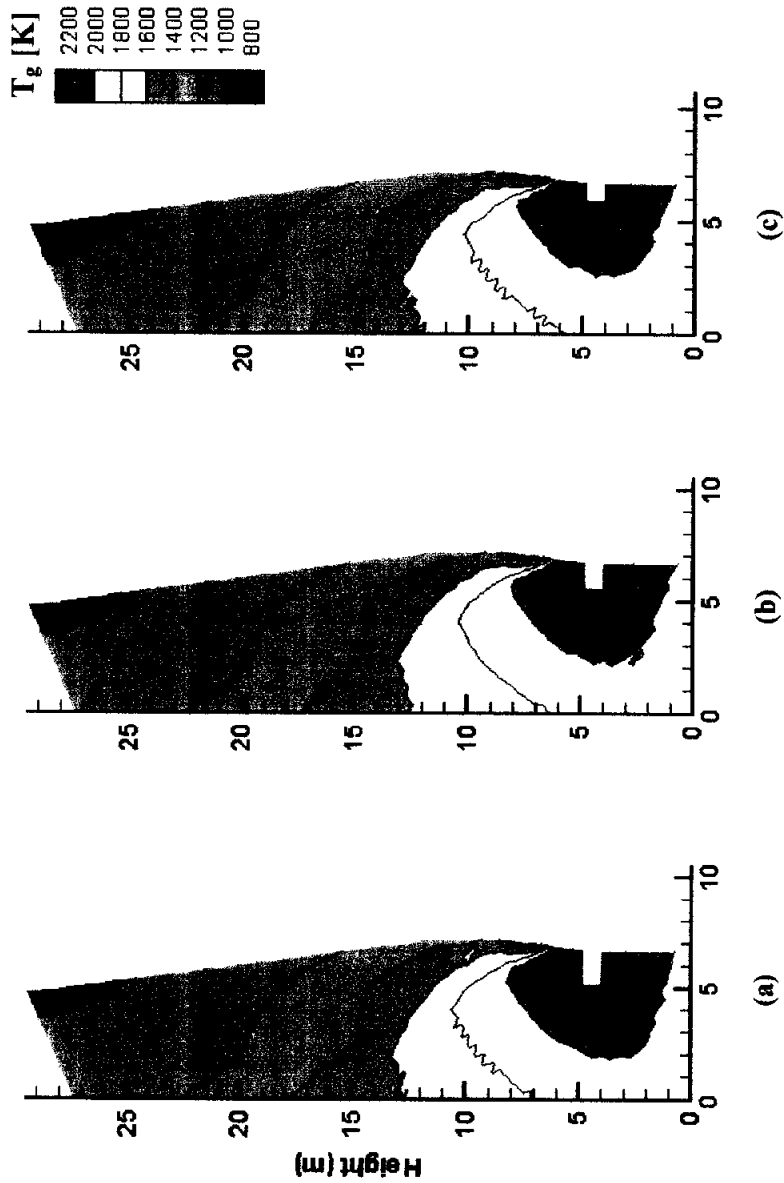


Figure 2.20. Gas temperature for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m].

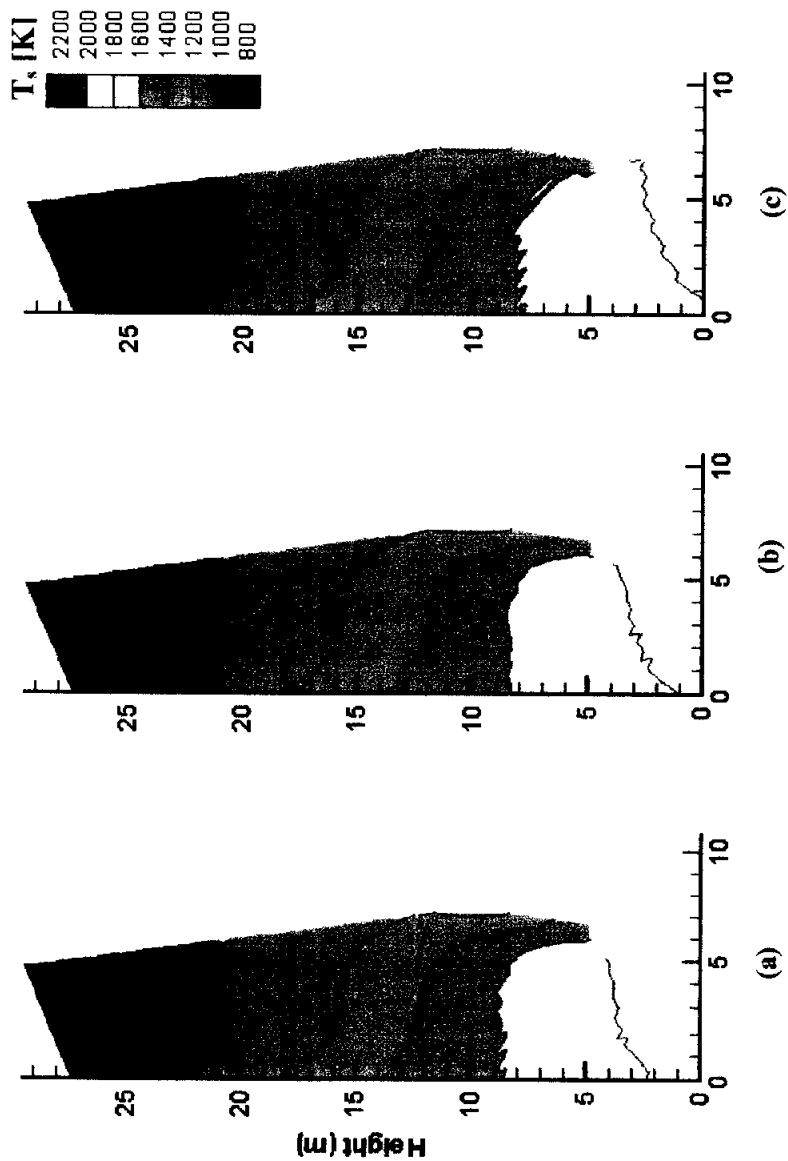


Figure 2.21. Solid temperature for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m].

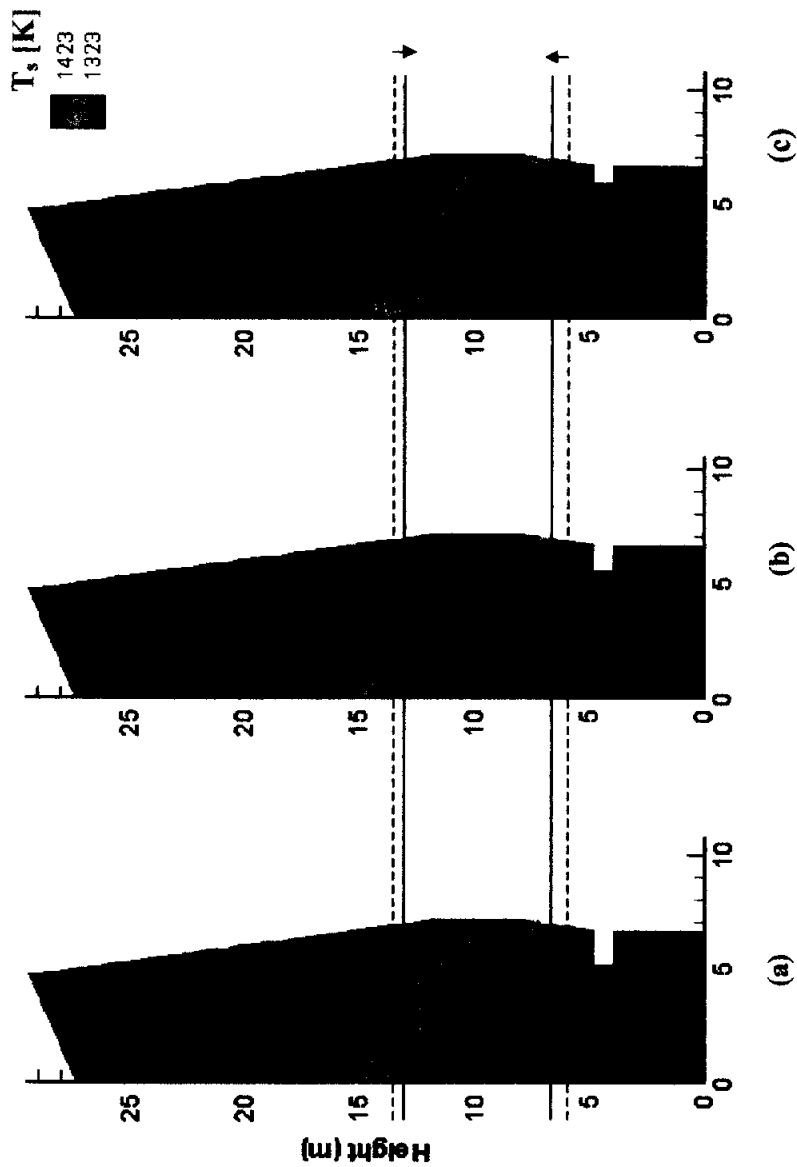


Figure 2.22. Solid temperature for varying size of raceway depth, green section; 1323~1423 K cohesive zone at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [size of raceway depth: (a) 1.49 m, (b) 1.12 m, and (c) 0.75 m].

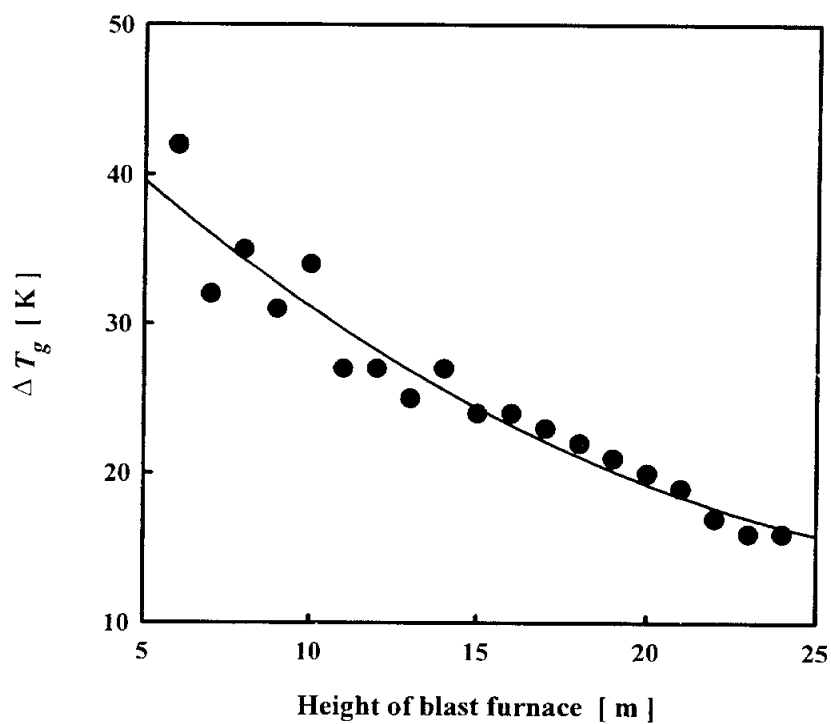


Figure 2.23. Difference of gas temperature between raceway depth of 1.49 m and 0.75 m along center line of blast furnace at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column.

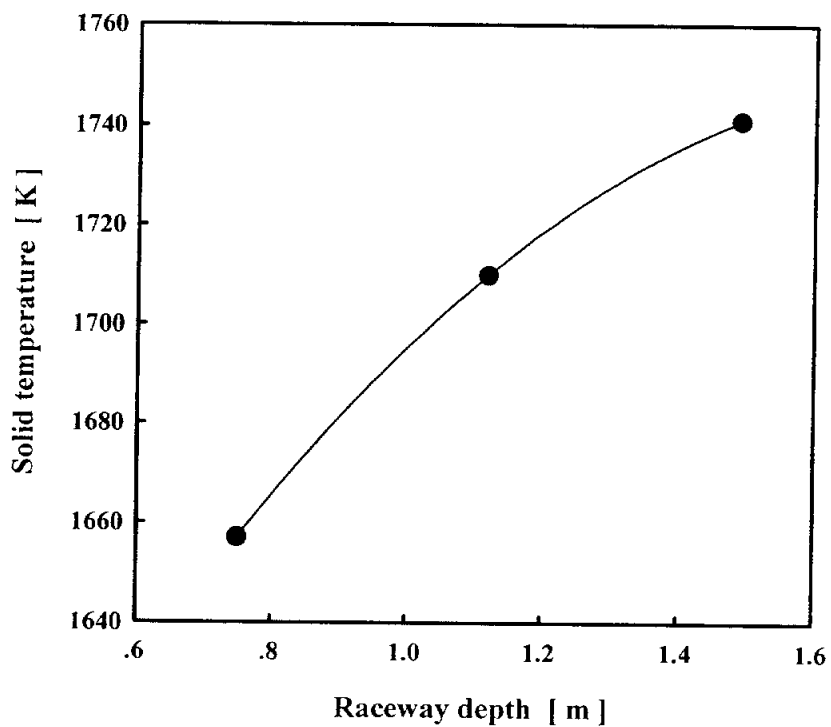


Figure 2.24. Solid temperature on raceway verge for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column.

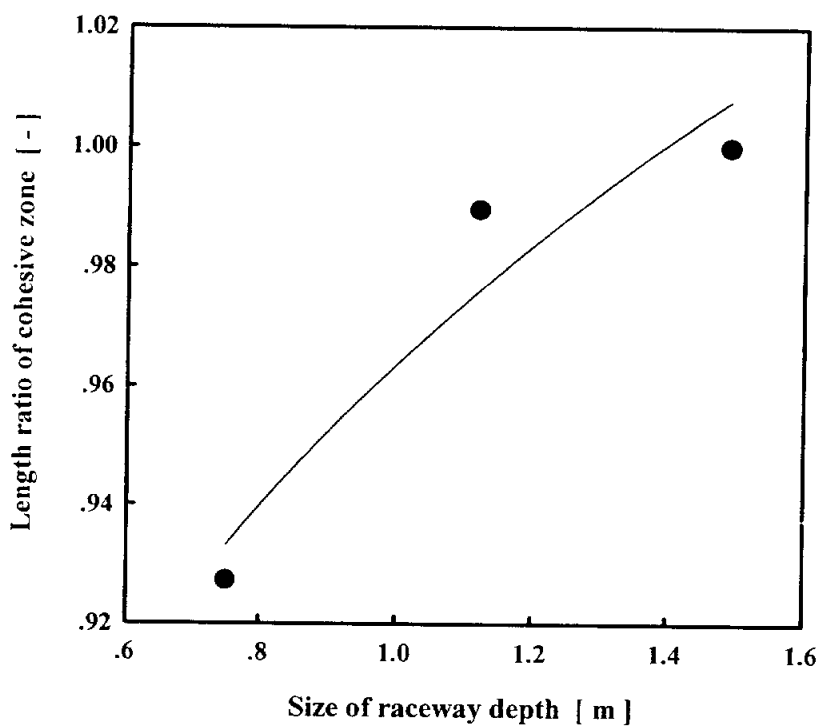


Figure 2.25. Length ratio of cohesive zone for varying size of raceway depth at void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column.

2.5.4 버드네스트 위치 변화

미분탄 취입이 증가함에 따라 미연소 미분탄의 일부가 기체유속이 약한 연소대 주위에 축적되어 버드네스트가 생기기 시작하였다. 버드네스트의 형성 위치에 따른 영향을 추정하기 위하여 모사조건을 데드맨의 공극률 0.25, 연소대 심도 1.12 m, 노심 코크스컬럼 1.33 m 및 노심 코크스컬럼 내 코크스입경 50 mm으로 설정하고, 버드네스트가 없는 (a)의 경우와 함께 버드네스트가 연소대 심도로부터 (b) 0.75 m, (c) 0.37 m 및 (d) 0.00 m에 떨어진 위치에 형성된 것으로 설정하였다. Figure 2.6의 유한요소망에서 보이는 바와 같이 버드네스트는 연소대 주위의 보라색 요소의 위치에 존재하는 것으로 지정하였고 버드네스트 요소 내 공극률은 0.1로 지정하였다.

기체속도 계산시 노 상부에서의 압력은 (a) 2.624×10^5 Pa, (b) 2.618×10^5 Pa, (c) 2.610×10^5 Pa 및 (d) 2.595×10^5 Pa이었으며 버드네스트의 형성이 연소대와 가까워질수록 압력손실이 증가하였다.

Figure 2.27은 기체속도분포이며 버드네스트가 연소대와 인접한 (d)의 경우에 특히 기체속도가 연소대의 노 상하부로 현저히 발달됨을 알 수 있었다.

Figure 2.28은 버드네스트 위치 변화에 따른 기체온도 분포를 나타낸 그림으로, 버드네스트가 연소대 가까이에 형성될수록 연소대로부터 노중심 방향으로 기체온도는 소폭 감소하였고, 연소대 직하부에서 기체온도는 상승하였다. 그 이유는 Figure 2.27에서 기체유속이 버드네스트가 형성된 노중심 방향으로 발달하지 못하고 연소대 직하부로 발달되었기 때문이다. 노하부의 온도는 반경방향의 열전달 감소와 연소대 하부의 열전달 상승은 노

상부에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

고체의 온도는 버드네스트가 연소대에 인접한 (d)의 경우에 노하부에서는 상승되었고 노 상부에서는 전반적으로 소폭 감소되었다. 이것은 기체의 일부 흐름은 연소대 하부로 발달하여 노 하부의 온도를 상승시켰고, 연소대 상부로 도입되는 기체의 양이 감소하여 노 중상부의 온도에 영향을 미친 것으로 보인다. (d)의 경우 노하부에서 고체온도와 기체온도의 상승에 따라 노 상부에서 CO와 H₂의 농도는 상승한 것을 알 수 있었다.

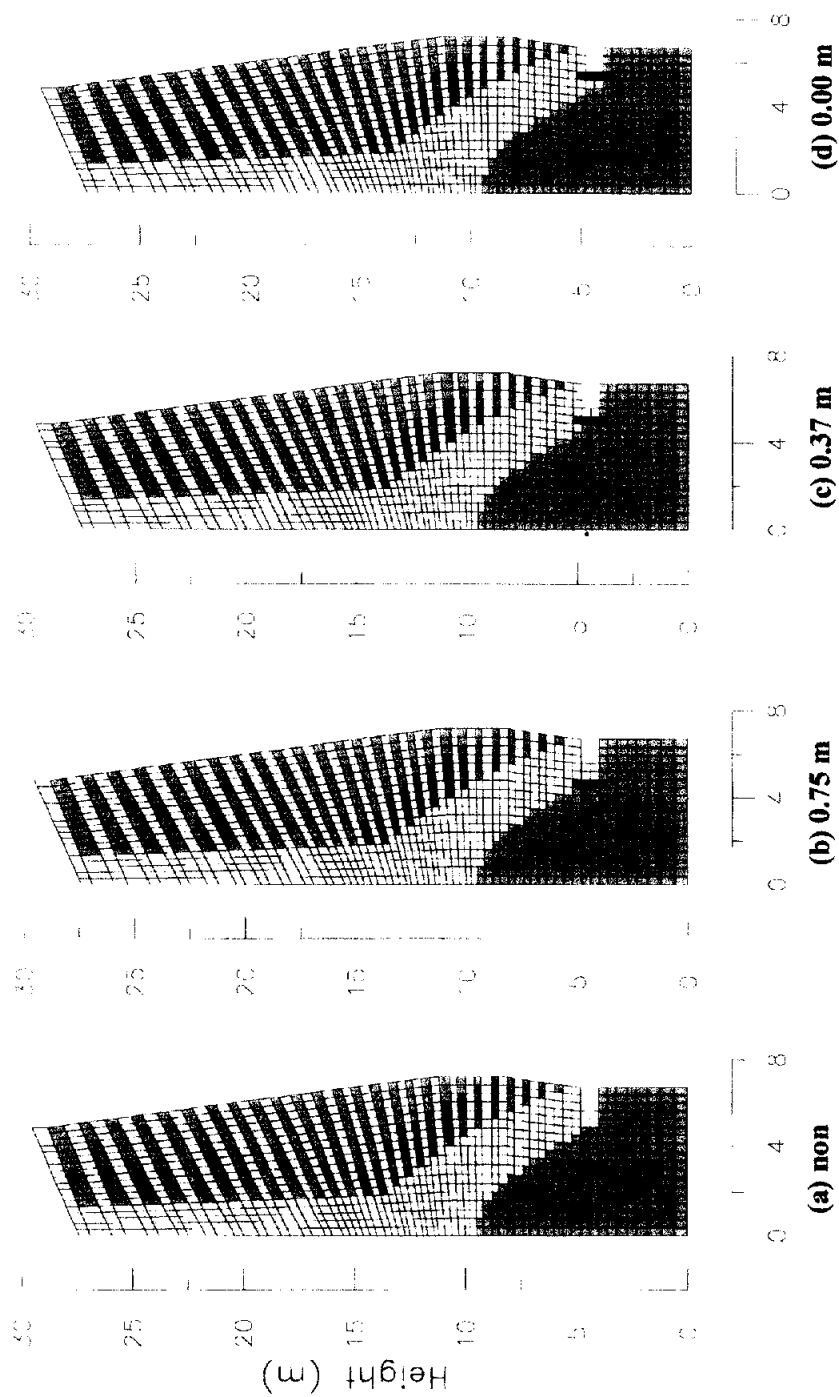


Figure 2.26. Element mesh for various position of birdnest at raceway depth 1.49 m and cokes column radius 1.33 mm [distance of birdnest from raceway: (a) no birdnest, (b) 0.75 m, (c) 0.37 m, and (d) 0.00 m].

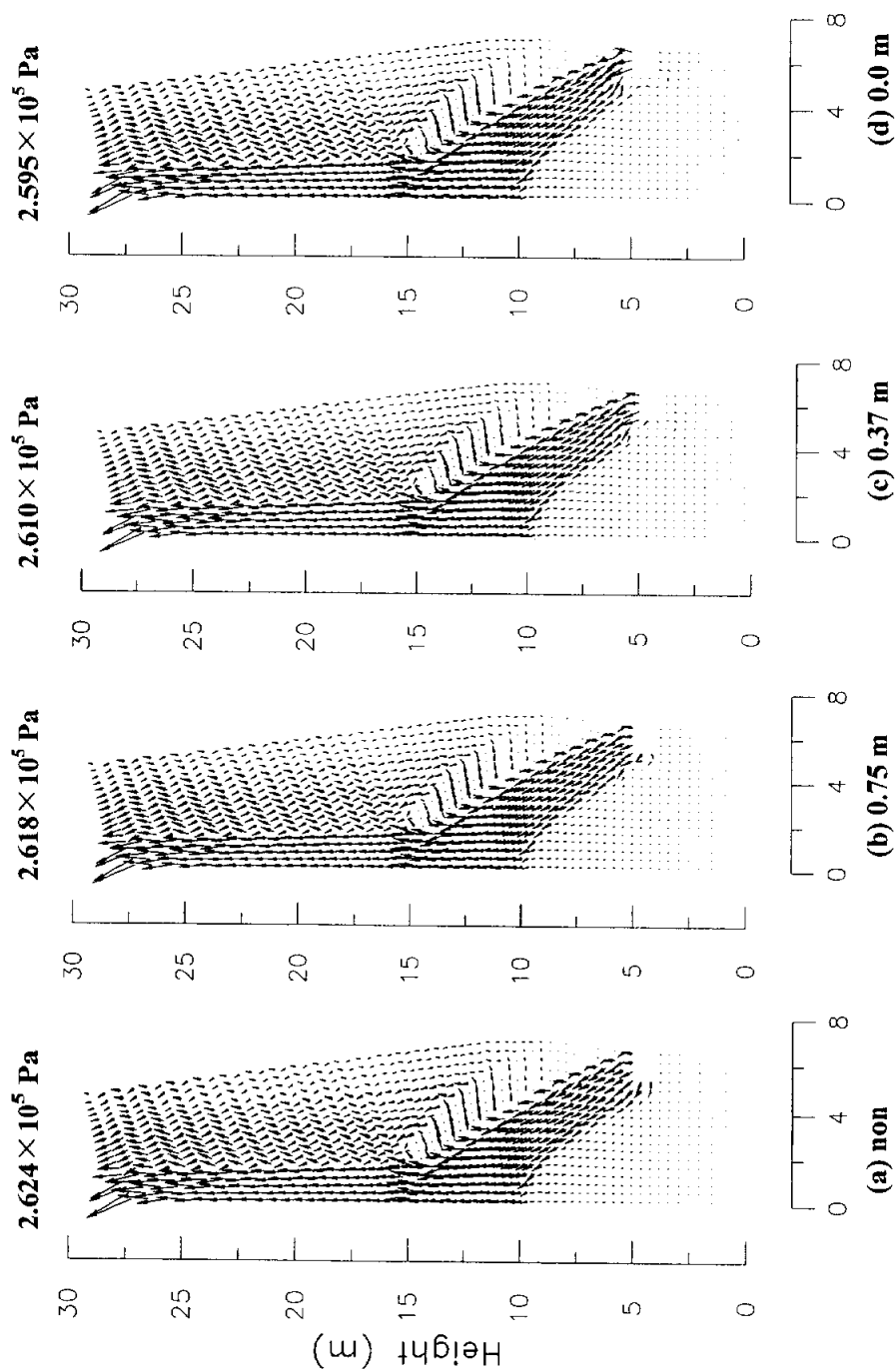


Figure 2.27. Gas velocity for various position of birdnest at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [distance of birdnest from raceway: (a) no birdnest, (b) 0.75 m, (c) 0.37 m, and (d) 0.00 m].

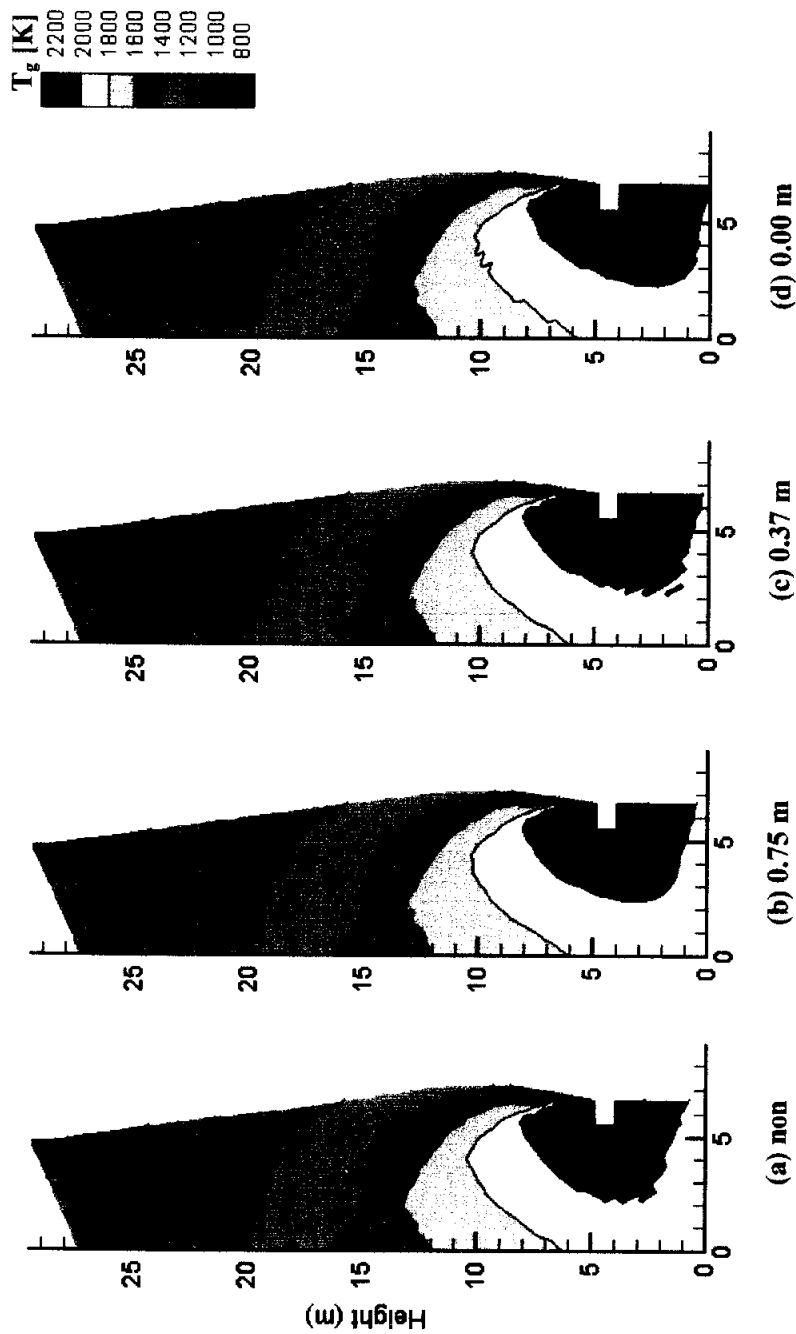


Figure 2.28. Gas Temperature for various position of birdnest at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [distance of birdnest from raceway: (a) no birdnest, (b) 0.75 m, (c) 0.37 m, and (d) 0.00 m].

2.5.5 연소대 심도와 데드맨 기체흐름저항 변화

앞 2.5.2절과 2.5.3절의 연소대 심도 축소와 데드맨의 통기성 감소에 대한 노내부 상태에 대하여 각각 고찰하였다. 그러나 연소대 심도 축소와 데드맨의 통기성 저하는 동시에 존재하여 노 상태에 영향을 준다. 따라서 이 절에서는 연소대 심도 축소가 데드맨의 통기성 저하와 더불어 노 내부에 어느 정도의 영향을 주는가에 대하여 고찰하기로 하였다.

연소대 심도 축소와 데드맨의 통기성 저하가 함께 노내에 미치는 영향을 모사하기 위하여 무 버드네스트, 노심 코크스킬럼 반경 1.33 m 및 노심 코크스킬럼 내 코크스입경 50 mm로 고정하였고 조건(1)에서는 연소대 심도 크기 1.49 m와 데드맨의 공극률 0.25로 설정하고 조건(2)에서는 연소대 심도크기 0.75 m로 감소하였고 데드맨의 공극률 0.15로 설정하였다.

조건(1)의 계산결과는 Figure 2.29에 나타냈고 조건(2)의 결과는 Figure 2.30에 나타냈다. 본 절의 연소대 심도 감소와 데드맨 통기성 감소가 함께 존재한 계산결과는 기체온도 분포와 고체온도 분포에서 약 200 K의 온도가 하강하는 것으로 나타났다. 이것은 2.5.2절의 데드맨 통기성 감소와 2.5.3절의 연소대 심도 축소의 각각의 영향보다 고로의 온도를 더욱 심각하게 감소시켜서 냉입사고의 위험을 현저히 가지고 있음을 보여주었다.

또한 조건(1)보다 조건(2)에서 CO가 감소하였고 CO₂농도는 증가하였다. 이것은 노하부의 온도강하에 따른 코크스반응이 현저하게 줄어든 것에 기인한 것으로 생각되며 이러한 경향은 철광석의 반응속도를 감소시켜 용선의 생산량을 감소시킬 것으로 사료된다.

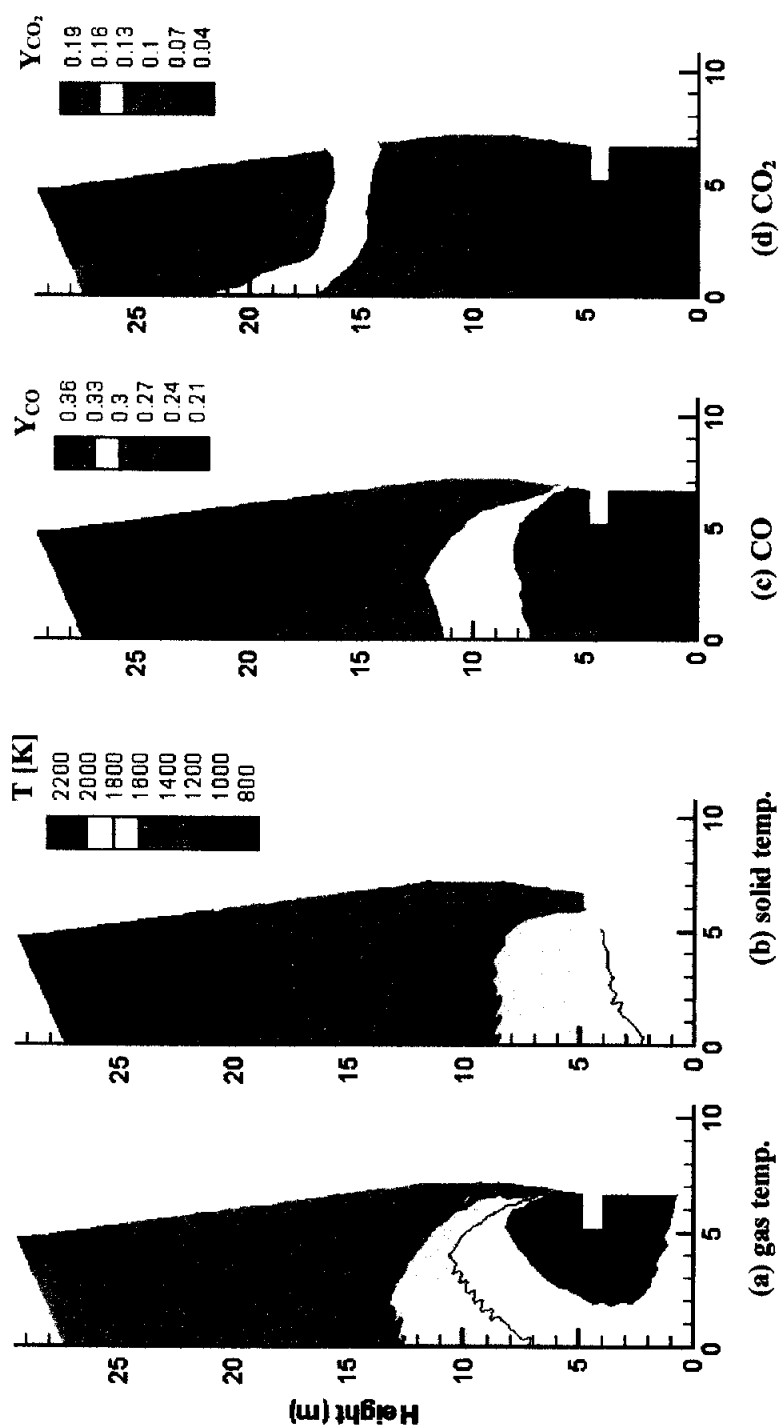


Figure 2.29. Typical computational results of a blast furnace at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column [(a) gas temp., (b) solid temp., (c) CO mole fraction, and (d) CO₂ mole fraction].

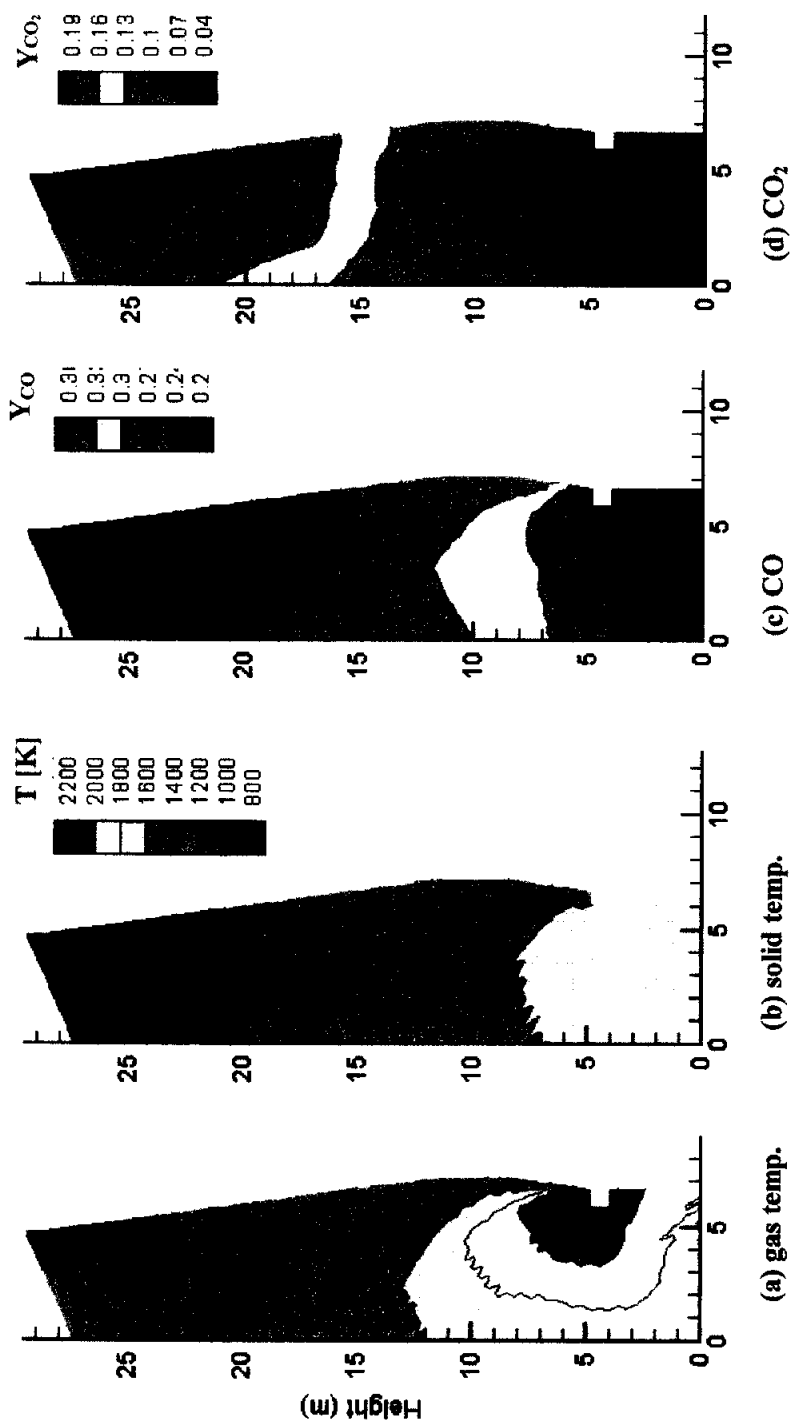


Figure 2.30. Typical computational results of a blast furnace at raceway depth 0.75 m, void fraction of dead man 0.15, no birdnest, cokes column radius 1.33 mm, and cokes diameter 50 mm at cokes column 50 mm [(a) gas temp., (b) solid temp., (c) CO mole fraction, and (d) CO₂ mole fraction].

2.5.6 노심 코크스컬럼 반경 변화

미분탄의 취입으로 인하여 고로 내의 코크스입경이 감소하여 통기성이 저하하게 되었다. 따라서 일관 제철소에서는 기체 흐름을 원활하게 하기 위하여 노 축중심부($r=0$)는 철광석을 충전하지 않고, 기체통기 역할을 하는 코크스로만 충전하게 되었다. 이 부분을 노심 코크스컬럼이라고 정의하였다.

이 절에서는 노심 코크스컬럼 반경을 변화하며 노 내부의 상태를 분석하고자 하였다. 데드맨의 공극률 0.25, 연소대 심도 1.12 m 및 무버드네스트 및 노심 코크스컬럼 내 코크스입경 50 mm의 조건을 동일하였고, 이 노심 코크스컬럼 반경만 (a) 0.80 m, (b) 1.07 m, 및 (c) 1.33 m로 설정하여 각 조건에 해당하는 요소의 물질번호를 Figure 2.31과 같이 재구성하였다.

노 상부에서의 압력은 (a)의 경우에 2.626×10^5 Pa, (b)의 경우에 2.665×10^5 Pa 및 (c)의 경우에 2.708×10^5 Pa로 증가하여 노 내부 압력 손실이 감소하였다.

Figure 2.32에서 축 중심부와 노벽측에 생성된 기체온도 1,200 K 등온선의 변화를 실선과 점선으로 연결하여 나타내었다. 노심 코크스컬럼의 반경이 증가할수록 축 중심부의 온도는 증가하고 노벽은 소폭 감소하였다. 고체의 온도는 기체와 그 경향이 동일하여 그 차이는 소폭 증가에 머물렀으나 반경방향의 고체온도 경사는 노심 코크스컬럼 반경이 커질수록 증가하여 연화융착대의 길이에 영향을 주어서 고로의 상태를 호전시킬 것으로 생각되어진다. 또한 노 중심의 CO와 H₂는 증가하였고, CO₂와 H₂O는 감소하였다. 이것은 노 반경중심에서의 통기성 증가로 인하여 기체흐름량이 증가하여 코크스반응이 증가한 것으로 생각된다.

2.5.7 노심 코크스 입경 변화

PCI로 인하여 악화된 노의 상태를 호전시키기 위한 일환으로 노심 코크스층의 코크스 입경을 증가시켜 노내 상태를 분석하고자 테드맨의 공극률 0.25, 연소대 심도 1.49 m, 무 버드네스트 및 노심 코크스컬럼 반경을 1.33 m로 동일하고, 노심 코크스컬럼 내 코크스 입경만 각기 (a) 20mm, (b) 30mm, (c) 40mm, (d) 50 mm로 설정하였다.

기체흐름의 계산결과 노 상부에서의 압력은 (a)의 경우 2.629×10^5 Pa, (b)의 경우 2.663×10^5 Pa, (C)의 경우 2.688×10^5 Pa 및 (d)의 경우 2.708×10^5 Pa로 압력 손실이 감소되었으며, Figure 2.32에서 보여진 기체속도가 코크스입경이 커질수록 노중심부에서 증가하였다.

Figure 2.34은 코크스컬럼 내 코크스입경 변화에 따른 기체온도 분포를 보여준다. 기체온도는 코크스입경이 증가할수록 노 중심부에서는 상승되고 노벽에서 소폭 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 또한 고체온도 분포에 영향을 주어 연화용착대의 길이를 호전시키리라 생각된다.

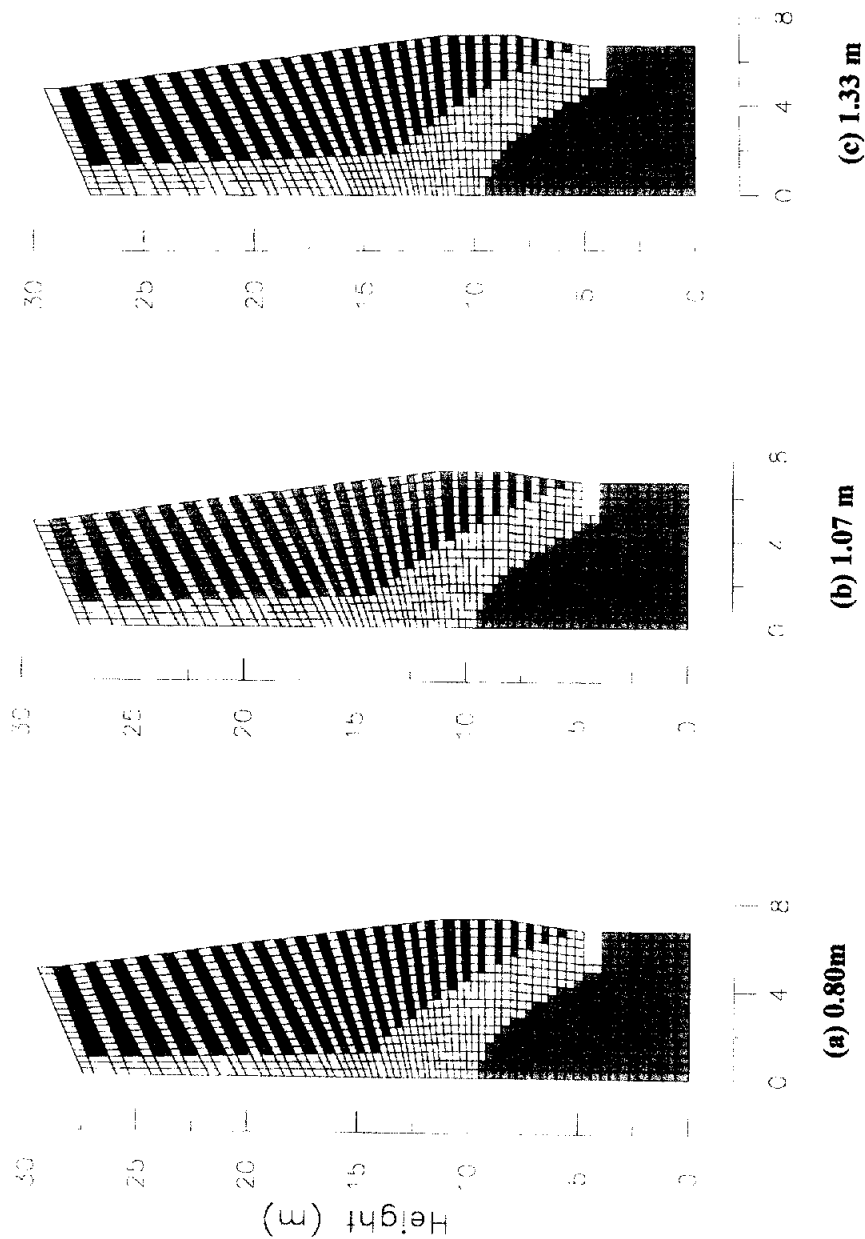


Figure 2.31. Element mesh for various cokes column radius at raceway depth 1.49 m and no birdnest [cokes column radius: (a) 0.80 m, (b) 1.07 m, and (c) 1.33 m].

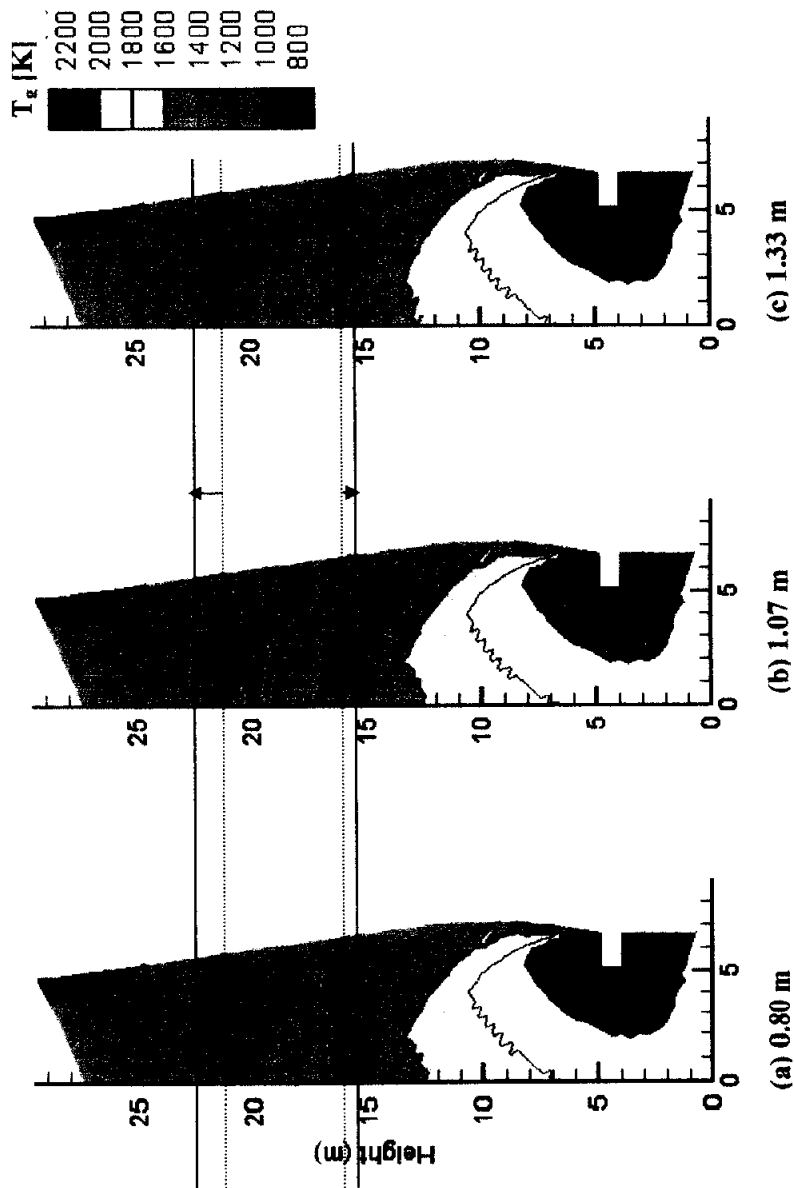


Figure 2.32. Gas Temperature for various cokes column diameter at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, and cokes diameter 50 mm at cokes column [cokes column radius: (a) 0.80 m, (b) 1.07 m, and (c) 1.33 m].

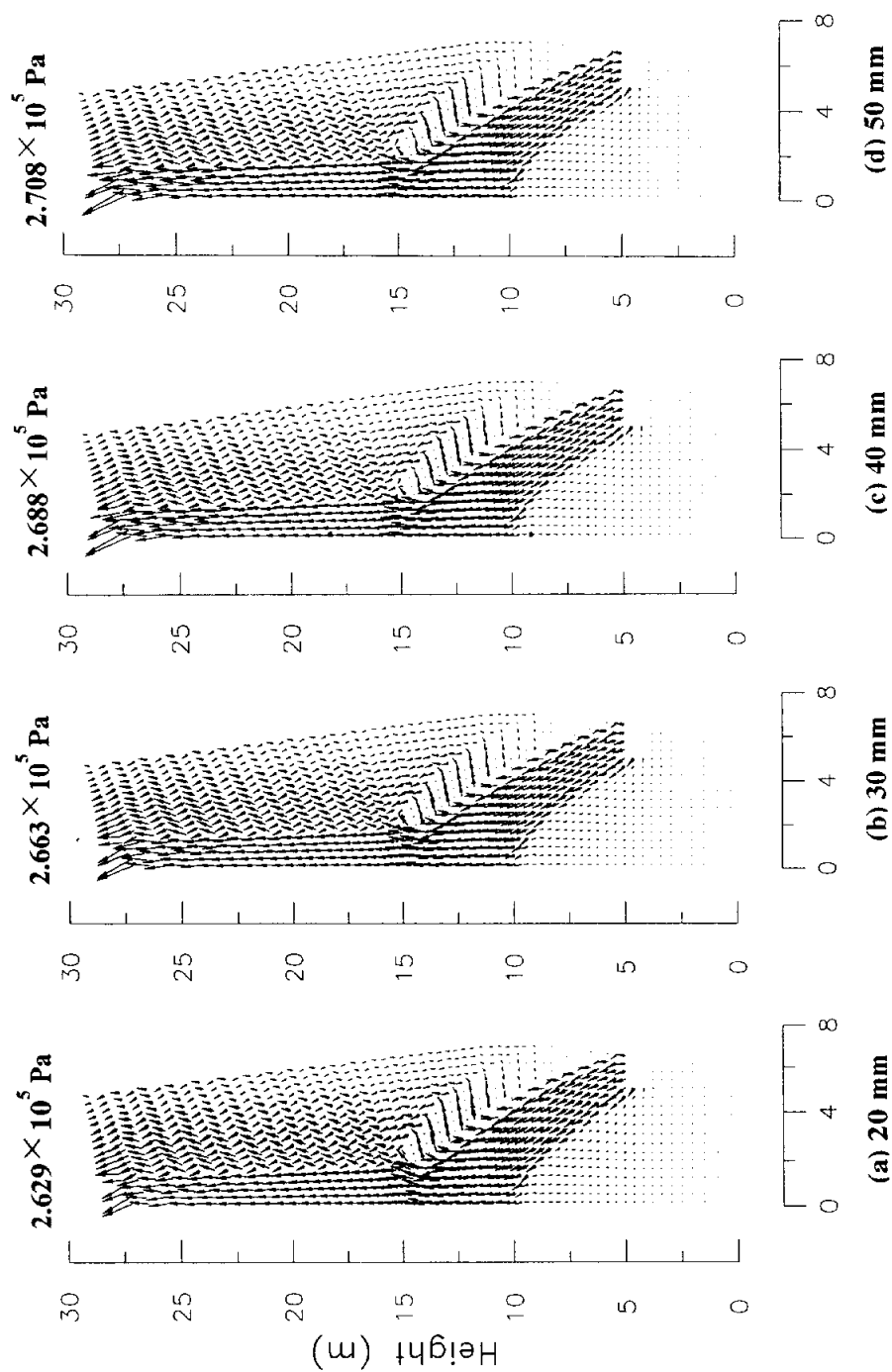


Figure 2.33. Gas velocity for various cokes diameter at cokes column at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, and cokes column radius 1.33 m [cokes diameter at cokes column: (a) 20 mm, (b) 30mm, (c) 40mm, and (d) 50 mm].

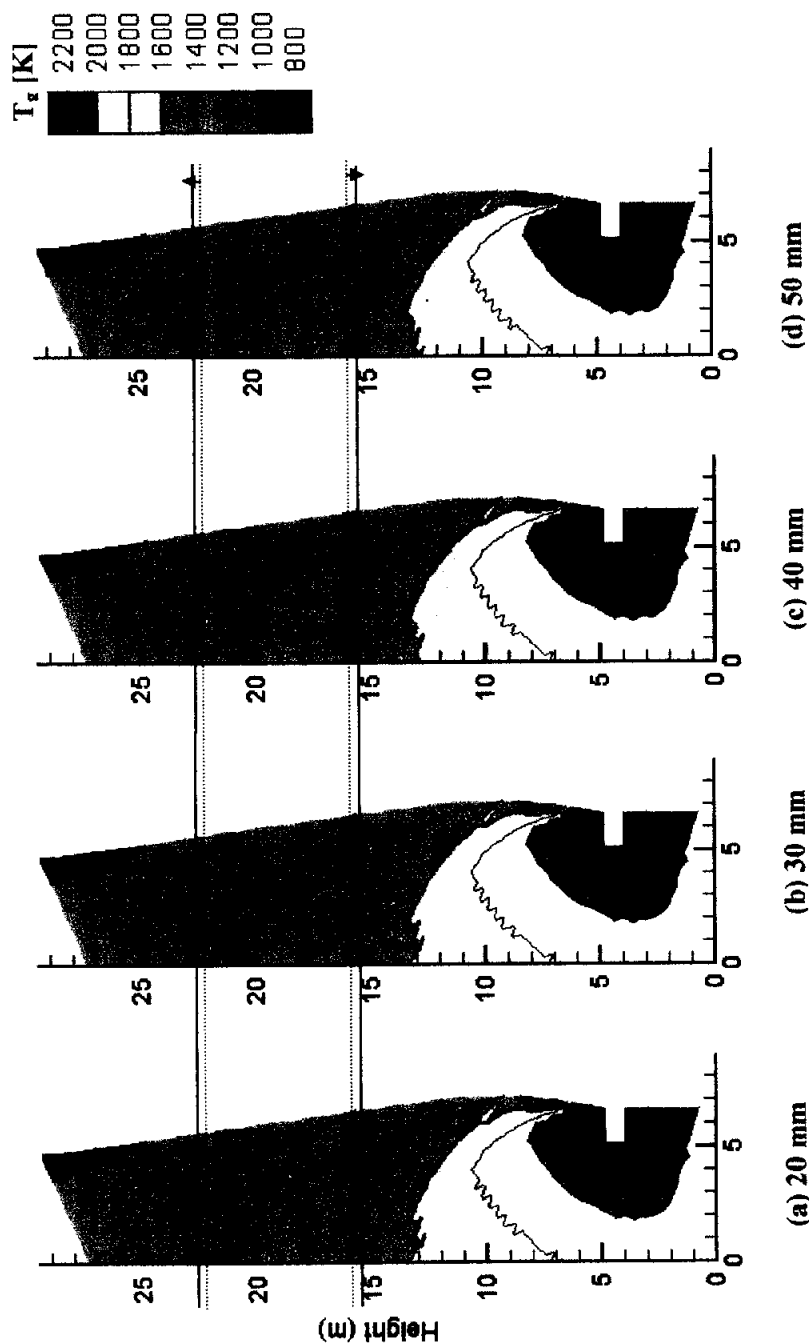


Figure 2.34. Gas temperature for various cokes diameter at cokes column at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, and cokes column radius 1.33 m [cokes diameter at cokes column: (a) 20 mm, (b) 30 mm, (c) 40 mm, and (d) 50 mm].

2.5.8 노심 코크스컬럼 반경과 노심 코크스 입경 변화

이 절에서는 앞 2.5.6절과 2.5.7절의 조건을 동시에 변화시킬 경우 어느 정도의 성능개선효과를 볼 수 있을지 확인하고자 하였다. 데드맨의 공극률 0.25, 연소대 심도 1.49 m, 무 버드네스트를 일정하게 고정하고, 조건(1)은 노심 코크스층 반경은 0.8 m로 하고 노심 코크스컬럼 내의 코크스입경은 20 mm로 설정하였고, 조건(2)에서는 노심 코크스층 반경 1.33m로 확장하고 그 내부의 코크스입경 60 mm으로 증가시켜서 모사조건을 설정하였다.

조건(1)의 결과를 Figure 2.35에 나타내었고, 조건 (2)의 결과를 Figure 2.36에 나타내었다. 그 결과 조건(2)에서의 노 중상부에서 기체온도와 고체온도는 조건(1)보다 상승하고 특히 기체와 고체의 온도경사가 반경방향으로 급격해졌다. 조건(2)에서 조건(1)에서 보다 급격해진 고체의 온도경사는 연화융착대의 길이를 증가시켜 노의 성능을 상당히 호전시키리라 기대된다.

또한 조건(2)에서는 조건(1)에서 보다 증가된 CO농도와 감소된 CO₂농도는 철광석의 환원반응속도를 증가시켜 용선의 생산량을 증가시킬 것으로 사료되었다.

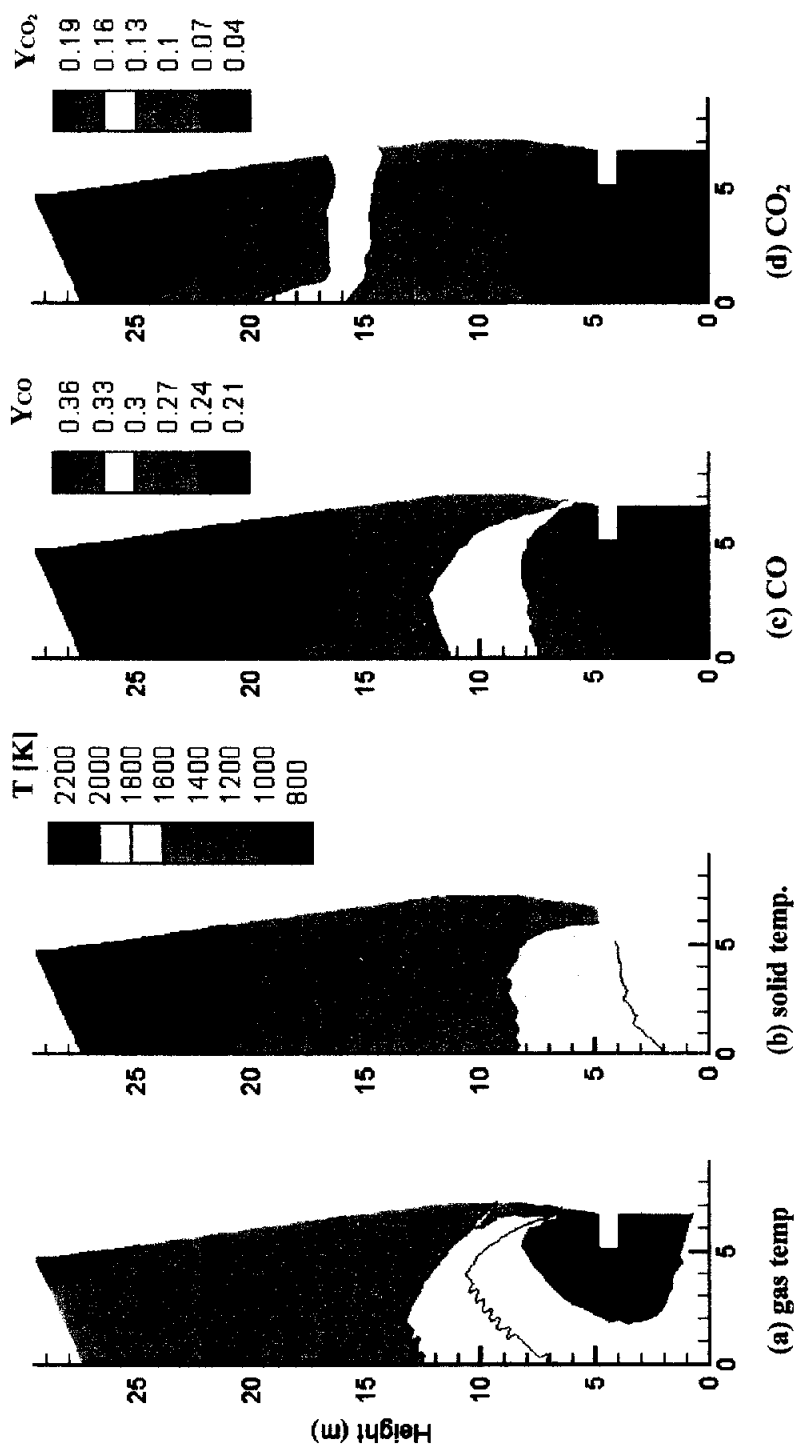


Figure 2.35. Typical computational results of a blast furnace at cokes column at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 0.8 m, and cokes diameter 20 mm at cokes column [(a) gas temp, (b) solid temp, (c) CO mole fraction, and (d) CO₂ mole fraction].

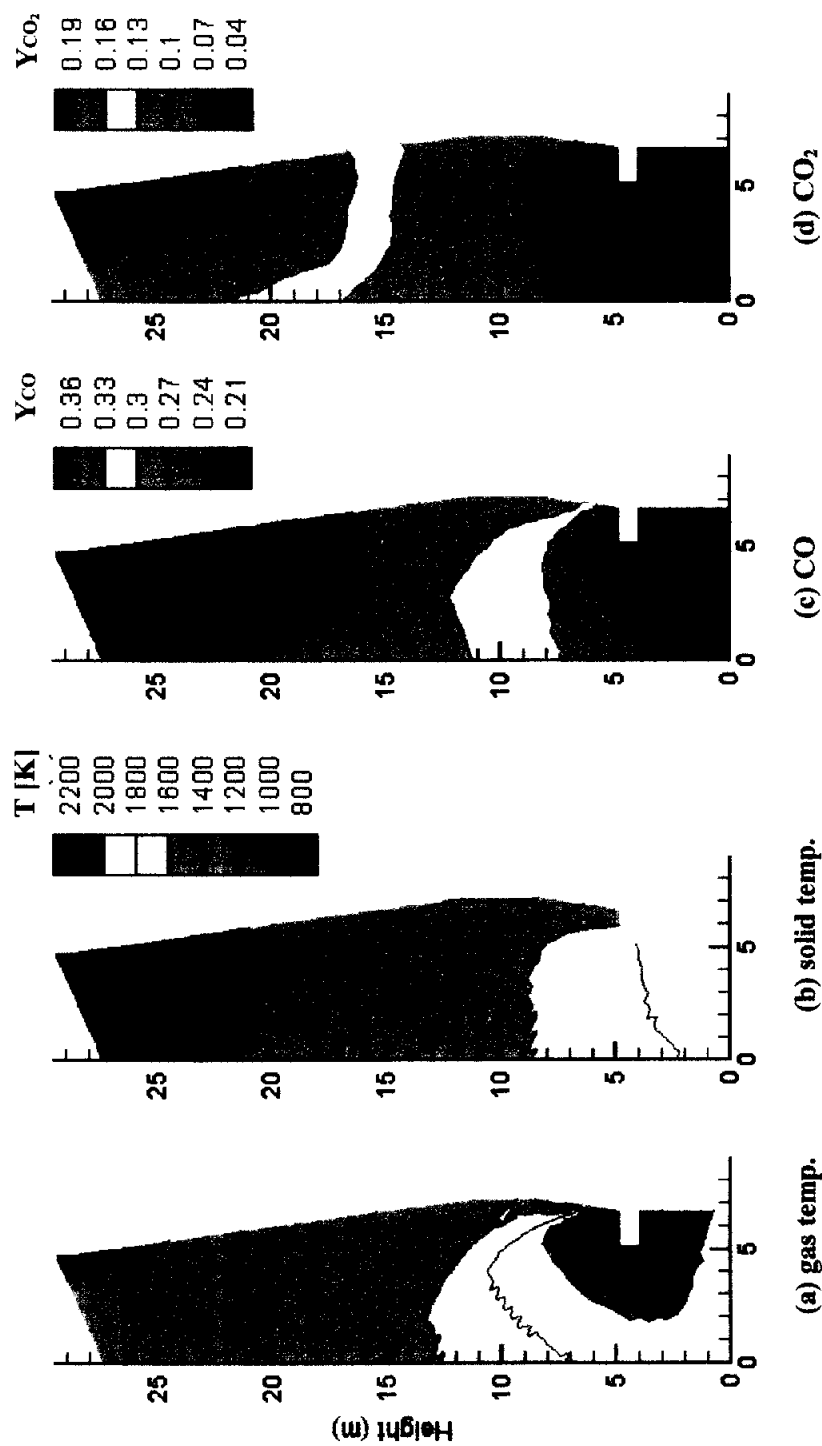


Figure 2.36. Typical computational results of a blast furnace at raceway depth 1.49 m, void fraction of deadman 0.25, no birdnest, cokes column radius 1.33 m, and cokes diameter 60 mm at cokes column [(a) gas temp. (b) solid temp. (c) CO mole fraction, and (d) CO₂ mole fraction].

2.6 요약

미분탄 취입으로 인한 고로 하부의 미연소 미분탄 축적으로 데드맨의 기체흐름 감소, 연소대의 심도 크기 축소 및 버드네스트의 위치 변화가 고로의 정상상태에 미치는 악 영향을 고찰하였다. 그리고 노의 상태를 개선할 목적으로 노심 코크스컬럼의 반경 변화와 노심 코크스컬럼 내 코크스입경 변화에 대하여 고찰하였다.

- (1) 고로 내부 현상들은 기체흐름, 고체흐름과 각 고체층에 상당하는 반응을 고려한 열전달과 물질전달로 모형화하였다. 이를 풀기위하여 계를 분할하고 Newton-Raphson method로 반복 계산하였다. 또한 철광석 환원을 모형은 전진차분법을 사용하여 수치해를 얻었다.
- (2) 이렇게 계산된 결과들은 실제 조업 측정치와 유사하여 신뢰할 만하였다.
- (3) 데드맨 통기성 저하는 충전층 내의 압력강하를 증가시켰으며, 주로 고로 하부의 온도를 감소시키는 것으로 나타났다.
- (4) 분 축적에 의한 연소대 심도 크기 축소는 전반적인 고로 전체의 온도를 감소시켰다. 연소대 경계에서 증가된 기체속도는 노벽 bosh위치의 고체 온도를 상승시킨 반면에 노 축중심부의 온도는 감소시켜서 연화융착대의 길이를 감소시켜 고로 조업에 좋지 못한 영향을 준 것으로 나타났다.
- (5) 버드네스트의 형성은 주로 고로 하부의 온도에만 영향을 주는 것으로 나타났다.

- (6) 연소대 심도감소와 데드맨 통기성 저하는 동시에 고로의 온도를 심각하게 감소시키는 것으로 나타났다.
- (7) 노 축중심 코크스컬럼의 반경 증가와 노심 코크스입경 증가는 노 축중심의 기체의 흐름을 원활히하여 기체온도와 고체온도의 반경방향의 경사를 크게 하였다. 고체온도 경사는 연화융착대의 길이를 증가시켜 고로 조업을 호전시킬 것으로 사료되었다.

사용기호

C_p	Heat capacity [kcal kg ⁻¹ K ⁻¹]
d	Constant unknown
d_p	Mean diameter of solid [m]
D	Thermal conductivity [kcal m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹]
D	Diffusivity [m ² s ⁻¹]
E	Activation energy [kcal kmol ⁻¹]
F	Reduction index of ore [-]
F_T	Total reduction index of ore [-]
g	Constant known
G	Mass flux [kg m ⁻² s ⁻¹]
h_{gs}	Heat transfer coefficient between gas and solid [kcal kgmol ⁻¹ K ⁻¹]
ΔH	Heat of reaction [kcal kgmol ⁻¹]
k_f	External mass transfer coefficient [m ² s ⁻¹]
k_o	Arrenius pre-exponential factor [various]
K_o	Equilibrium pre-exponential constant [-]
n	Outward unit normal vector to the boundary
P	Pressure [Pa]
r	Radius coordinate [m]
r_p	Solid radius [m]
R	Gas constant
$\Re$	Reaction rate [kmol m ⁻³ s ⁻¹]
S	Equation
T	Temperature [K]
u	Variable

U	Overall heat transfer coefficient [kcal m ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹]
v	Reaction rate of gas for each solid [kmol s ⁻¹ EA ⁻¹]
W	Weighting function
X_H	kg-atom of oxygen removed from unit kg of hematite to H state [kg-atom _O /kg _{Fe₂O₃}]
Y	Mol fraction of gas [-]
z	Axial coordinate [m]

그리스문자

ρ	Density[kg m ⁻³]
μ	Viscosity [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
η	Node
ε	Void fraction [-]
ϕ	Shape factor [-]
ψ	Solid velocity potential [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
Ω	Domain
Γ	Boundary

하침자

a	Axial center
b	Bottom
c	Cokes
g	Gas
i, j	Number for gas
k	Equation number or material number
in	Input

<i>m</i>	Material number
<i>N</i>	Reaction number
<i>o</i>	Ore
<i>out</i>	Output
<i>r</i>	Radial direction
<i>s</i>	Solid
<i>t</i>	Top
<i>w</i>	Wall
<i>z</i>	Axial direction

제 3 장 고정층에서 활성탄의 유기산 흡착특성

3.1 연구 배경

3.1.1 Bayer process

Bayer process는 보크사이트로부터 알루미늄의 중도체인 용융상태의 알루미나를 정제하는 한 공정이다. 이 공정에서 Figure 3.1과 같이 분쇄한 보크사이트를 진한 NaOH용액에 용해시켜 비용해성 잔류물을 침전과 여과단계에서 제거한 뒤, 수산화 알루미늄(gibbsite; $\text{Al}(\text{OH})_3$)을 얻는다. 수산화 알루미늄은 세척되고 난 뒤 소성되어 일루미나로 전환되고 나머지 용액은 재순환된다. 재순환되는 공정용액에는 불순물들이 축적하게 되는데 그 중 원료인 보크사이트로부터 용출된 유기물과 이러한 정제과정에서 투입된 계면활성제를 포함한다. 이러한 유기물들은 수산화 알루미늄에 색을 띄게하고 높은 불순물함량을 가진 알루미나를 생산하게한다. 뿐만 아니라 유기물들은 침전단계에서 수산화 알루미늄의 용해성을 높여서 그 수율을 현저히 감소시킨다. 따라서 이러한 유기물들이 제어되지 않으면 알루미늄의 생산량과 순도를 저하시킨다[37].

알루미나의 수율을 높이고 양질의 알루미늄을 얻기 위해서 비교적 극한 조건인 NaOH용액에 잘 견디는 값싼 유기물 흡착제로써는 주로 활성탄을 사용하고 있다. 호주의 Alcoa사의 알루미늄 생산공장에서 사용하고 있는 활성탄의 사용량은 하루에 4~5 ton에 달하고 있으며, 이 공정에 투입된 활성탄은 4시간 후 여과를 거쳐서 제거되고 있다[38]. 따라서 알루미나 생산 공정에서는 체계적인 유기물농도를 제어할 수 있는 활성탄 흡착공정에 대한 연구가 절실히 요구된다.

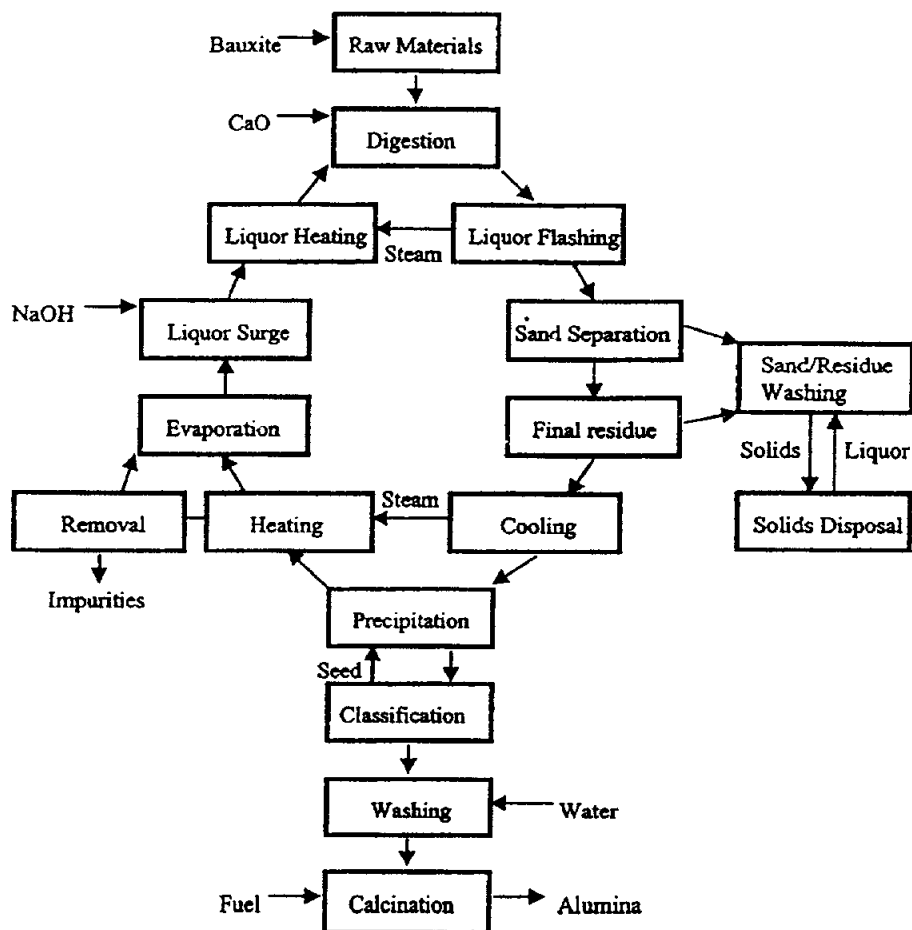


Figure 3.1. Bayer process depicting its cyclic nature [37].

3.1.2 유기물 흡착 제거

계면활성제는 산업 혹은 상업적인 제품으로 전세계적으로 널리 사용되는 유기물로써 일상생활에 사용하는 비누나 세제 외에도 콜로이드 안정, 금속 처리, 미네랄 flotation, 오일 생산, 에멀전 중합 및 살충제와 같은 산업공정에서 그 수요가 증가되어 왔다[39,40]. 다양한 계면활성제의 사용은 일상 생활에서 없어서는 안 되는 부분이지만 환경과 산업공정에 부정적인 면을 초래해왔다. 방대한 양의 계면 활성제의 사용은 환경오염을 야기시켜 폐수 처리공정에서 일련의 문제점을 만들어냈으며, 또한 Bayer process와 같이 계면활성제는 결정표면에 쉽게 흡착하여 결정 성장을 저해하여 그 수율을 떨어뜨리므로 산업공정의 최종 정제 단계에서 불순물로서 제거되어져왔다[37].

유기물 제거에 관한 광범위한 연구와 함께 흡착제로서 여러가지 물질들이 검토되어져왔다. 흡착제로서 제올라이트, 실리카, 알루미늄, 고분자, 합성섬유 및 활성탄 등이 사용되고 있으며[41,42], 이 중 저가이고 탄소함량이 높은 코크넛 껍질, 석탄 및 나무를 원료로해서 얻어진 활성탄은 경제적이면서 탁월한 흡착 능력을 가져서 수처리 공정과 식품, 제약 및 화학 산업 공정의 최종 생산 단계에서 양질의 제품을 생산하기 위하여 불순물인 유기물 제거를 위한 흡착제로서 널리 사용되고 있다[40,47].

흡착분리와 흡착정제과정은 상평형에 입각한 것으로 입체적 기구와 속도론적 기구를 모두 포함한다. 입체적 분리기구에는 흡착질 분자의 크기와 형태가 흡착질 세공확산에 관여하는 기공률 특성에 기초를 둔 것이다. 속도론적 기구는 분자 이동속도에 기인한 것으로 흡착속도와 확산속도는 어떤 흡착과정의 효율을

제어하는 주요 요인이다. 흡착질의 세공크기와 표면의 화학적인 성질과 같은 흡착제의 물리 화학적인 성질들은 흡착 평형과 흡착속도에 영향을 준다 [43]. 이러한 모든 요인들은 유기물 제거 과정에서 검토되어야 할 사항이다.

오늘날 흡착제인 활성탄 표면의 화학적 성질들은 물리적 성질 뿐만 아니라 계면활성제의 흡착 메커니즘에 영향을 준다. 즉 높은 비표면적, 넓은 세공 분포, 표면의 소수성, 표면에서의 다양한 작용기등들은 계면활성제의 농도를 줄이거나 혹은 제거하는 흡착제의 기능을 유지하게 한다. 따라서 오늘날에는 활성탄 표면의 화학적인 성질에 대한 연구가 많이 행해지고 있다[39,40,44~46]. 활성탄 내의 탄소격자는 산소 질소 소수 황 등의 성분을 가지고 있으며 그 중 활성탄의 화학적인 성질들을 살펴보면, 탄소 끝에 결합된 카르복실산, 카르보닐기 및 페놀과 같은 작용기를 형성하는 산소는 흡착을 형성하는 가장 중요한 원소중의 하나이다[46]. 표면에서의 작용기의 비율과 농도는 그 원료물질과 활성화 방법에 의한다. 이러한 농도는 활성탄 표면의 소수성에 영향을 주며 흡착량과 흡착메커니즘에 큰 영향을 준다[39,40]. 따라서 Bayer 용액인 강 알칼리에서의 활성탄 표면의 변화는 흡착 특성에 영향을 줄 것으로 사료된다. pH에 의존하는 활성탄의 표면전하는 계면활성제의 메커니즘에 영향을 준다. 오늘날 활성탄 표면의 물리적 화학적 성질들에 관한 많은 연구가 이루어져왔다[39,40]. 산업 공정과 환경적인 면에서 효율적이며, 경제적이고 안정한 계면활성제의 제거를 위하여 적합한 흡착제를 선택하고, 최적 흡착 과정을 정의하는 것은 매우 중요한 일이라 하겠다.

3.1.3 연구 목적

본 연구에서는 흡착제로는 Bayer 용액에 존재하는 계면활성제 중에서 대표적인 두 유기산 octanoic acid ($\text{CH}_3(\text{CH})_6\text{COOH}$; C_8)와 dodecanoic acid ($\text{CH}_3(\text{CH})_{10}\text{COOH}$; C_{12})을 선택하였고[39], 흡착제로는 Pica Carbon사에서 공급된 활성탄들을 사용하였다. 고정층 연속식 흡착실험으로 활성탄의 종류, 용액의 특성, 유기산의 종류 및 단일성분계와 혼합성분계에 대한 활성탄에 의한 유기산 흡착실험을 수행하였다. 또한 연속식 비정상상태 물질수지 모델식을 이용하여 계산된 유기산의 파과곡선과 흡착실험에서 구한 실측 파과곡선으로부터 얻어진 결과를 비교 검토하였다.

따라서 본 연구에서는 활성탄, 유기산, 용액의 종류 및 성분계의 변화에 따른 활성탄에 의한 유기산의 흡착 특성을 연구하여 Bayer process의 연속적인 흡착공정의 기초자료를 얻고자 하였다.

구체적인 연구 내용은 다음과 같다.

- (1) 단일 성분계 흡착실험
- (2) NaOH용액에서 흡착실험
- (3) 2성분계 경쟁흡착실험
- (4) C_8 흡착 후 C_{12} 에 의한 치환흡착실험
- (5) 모델링을 통한 실험결과와 이론 결과와의 비교
- (6) 가상적인 시스템인 differential column batch reactor(DCBR)을 설계하여 운전 조건들의 분석이 행해졌다.

3.2 실험

3.2.1 재료 및 시약

(1) 활성탄

활성탄 P1300은 코코넛을 주 원료로한 증기 활성화(steam activated)된 것이고 활성탄 Picazine은 나무를 원료로한 phosphoric acid 활성화된 제품이며, 두 활성탄은 Pica Carbon(Australia)로부터 공급 받았다. 각 활성탄에 대한 비표면적, 세공분포, 산소함량 및 수증기흡착량과 같은 물리적 화학적 물성치를 Table 3.1에 나타내었다[47]. Table 3.1에 나타난 3종류의 유기산 중에서 P1300의 산소함량이 가장 적고 수증기 흡착량이 가장 적은 것으로 나타났고, 그 다음이 Delco와 Picazine 순으로 증가하였다. 다시 말하면 수증기 흡착이 가장 적은 P1300의 상대적 소수성이 큰다는 것을 의미한다. 활성탄의 표면적과 기공률은 Picazine이 가장 큰 수치를 나타낸다.

실험에 사용하기 전, 활성탄은 초순수 증류수로써 24 hr 동안 연속적으로 세척한 후 105 °C 건조기 내에서 24시간동안 건조시켰다. 활성탄 10 mg을 정밀하게 칭량하여 컬럼에 옮긴 후, 23 cm의 관을 사용하여 흡착관을 수직으로 250회 하강시켜 충전하여 채널링현상을 방지하였다.

Table 3.1. The physical and chemical properties of activated carbons

	P1300	Picazine	Decol
Surface area [m ² /g]	1369	1738	1149
Mean particle size [μ m]	15.00	15.00	-
Density [g/cm ³]	0.66	0.38	-
Total pore volume [cm ³ /g]	0.73	1.30	0.87
Micropore volume	0.69	0.48	0.44
Mesopore volume	0.04	0.82	0.43
Oxygen [%]	5.30	15.90	8.80
Water vapor adsorbed [molecular/nm ²]	0.08	0.42	0.18
Manufacture	PICA (Australia)	PICA (Australia)	Western Australia
Raw material	Coconut	Wood	Coal
Activated	Steam	Phosphoric acid	Steam

(2) 유기산 용액제조와 시약

흡착질로는 octanoic acid ($\text{CH}_3(\text{CH})_6\text{COOH}$: C_8)와 dodecanoic acid ($\text{CH}_3(\text{CH})_{10}\text{COOH}$: C_{12})의 두 유기산을 사용하였다. C_8 와 C_{12} 는 Riedel-DeHaen와 Sigma-Aldeich (U.S.A)사의 99 % 순도 제품을 정제없이 그대로 사용하였다.

증류수에서의 C_8 의 용해도는 약 1 mg/L이고 C_{12} 의 용해도는 약 0.4 mg/L이므로 2 mg/L 농도의 유기산용액을 제조하기 위하여 iso-propyl alcohol (IPA)을 사용하였다. 유기산 용액을 제조하기 위하여 2 mg의 유기산과 50 mL의 IPA를 1 L의 플라스크에 넣고 혼합한 후, 전체 용액부피의 80 %의 초순수 증류수를 넣어서 sonic bath에서 20분간 완전히 용해시키 뒤 1 L용액을 만들었다[39,47]. 1M NaOH의 유기산 용액도 동일한 방법으로 1 L의 플라스크에 2 mg의 유기산과 50 mL의 IPA를 넣고 혼합 후, 전체 용액부피의 80 %의 1M NaOH용액을 넣어서 sonic bath에서 20분간 완전히 용해시키 뒤 1 L용액을 만들었다[40,47]. 앞으로 전자 용액을 H_2O 용액이라하고, 후자의 용액을 NaOH용액이라 한다.

그 외의 시약은 Table 3.2와 같이 전부 특급시약으로써의 시판품을 더 이상의 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

Table 3.2. Chemicals List used

Name	Abbreviated form	Chemical	Manufacture
N-methyl-N-nitroso-p-toluene sulfonamide	Diazald	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}-(\text{CH}_3)\text{NO}$	Aldrich (Australia)
Di(ethylene glycol) ethyl ether		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich (U.S.A)
Ethyl ether		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	CHEM-SUPPLY
Iso-propyl alcohol	IPA	$\text{CH}_3\text{CHOH CH}_3$	CHEM-SUPPLY Pty.LTD (Australia)
Methyl-t-butyl ether	MTBE	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	Fluka Sigma-Adrich, (Switzerland)
Octanoic acid	C_8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Riedel-DeHaen
Dodecanoic acid	C_{12}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Sigma-Aldeich (U.S.A)
Capric Acid Methyl Ester	C_{10}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$	Sigma (U.S.A)
Methyl decanoate	C_{14}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Aldrich (Australia)
Copper(II) sulfate hydrate		$\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich (U.S.A)
Potassium hydrate		KOH	CHEM-SUPPLY Pty. LTD (Australia)
Sodium hydrate		NaOH	Asia Pacific Specialty Chemical (Australia)

3.2.2 실험 장치

고정층 연속 실험 장치는 Figure 3.2에 나타내었다. 장치는 용액의 공급조, 펌프, 항온조, 흡착관, 샘플장치 및 컴퓨터로 구성되었다.

(1) 흡착관

흡착관은 직경 3 mm와 길이 13 mm인 크기의 스테인레스 제품으로 Brownlee사(USA)에서 생산되었다. 흡착관은 동일사에서 제공된 cartridge를 사용하여 용액의 출입을 위한 연결관을 연결시켰다. 흡착관은 항온조 속에 설치하여 항온상태를 유지하였다.

(2) 용액 공급조

용액 공급조 5 L의 Pyrex glass 제품으로 상부에는 뚜껑이 있어서 유기산의 용해도를 증가시키기 위하여 사용된 IPA의 증발을 막았고, 용액의 혼합을 위하여 사용한 마그네틱 bar는 유리로 코팅하여 유기산의 흡착을 방지하였다. 공급용액을 장시간 보관시 용기표면에 부착되어 오염될 가능성이 있으므로, 실험이 끝난 뒤에 세척한 후 초순수 용액으로 깨끗이 행구었다.

(3) 샘플장치와 제어

샘플장치는 컴퓨터와 연결하여 시료채취시간, 시료량 및 시료채취횟수를 조절하였다. 시료를 담는 용기로는 유리병을 사용하였고 장시간 대기 중에 노출된 시료의 증발로 인한 유기산 농도변화를 방지하고 시료채취를 돕기 위하여 유리 깔대기를 사용하였다. 예비 실험으로 채취되어진 시료가 대기 중에 24시간 방치되었을 때 시료농도의 변화가 있는지 확인하였으며 증발에

의한 농도변화는 미량으로 무시할 수 있다고 판단하였다. 유리병과 깔대기는 세척한 뒤 초순수 증류수로 헹구었고, 그 중 유리병은 세척한 후 450 °C 오븐에서 4시간 동안 잔류 유기물들을 모두 제거하였다.

(4) 항온조

흡착관의 온도를 유지하기 위하여 NESLAB Instruments Inc(USA)사의 항온조를 사용하였다.

(5) 펌프

용액의 공급은 Water사(USA)의 펌프를 사용하였고, 펌프는 실험전에 검량선을 만들어 1 mL/min의 유량을 정확히 유지할 수 있도록 하였다.

(6) 기타

유기산이 접촉하는 장치의 모든 부품은 스테인레스 혹은 유리로 제작하여, 흡착제 아닌 다른 영역에서 유기산의 흡착을 방지하였다. 실험종료 후 잔류 IPA를 공급하여 장치내 잔류하는 유기산을 모두 제거하였고, 그 후 초순수 증류수로 재 세척하였다.

3.2.2 실험 방법과 운전 조건

활성탄의 사용량은 모든 실험에서 10 mg을 사용하였고 흡착관의 온도는 모두 25 °C로 유지하였다. 2 mg/L의 유기산 용액은 유속 1 mL/min으로 흡착관에 공급하였다. 연속 실험을 위한 조건들은 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.3. The operating conditions in continuous adsorption experiment

Flow rate	1.0 cm ³ /min
Temperature	25 °C
AC mass	10.0 mg
Feed concentration	2.0 mg/L
Solution volume	1.5~4.5 L
Duration	24~72 hr

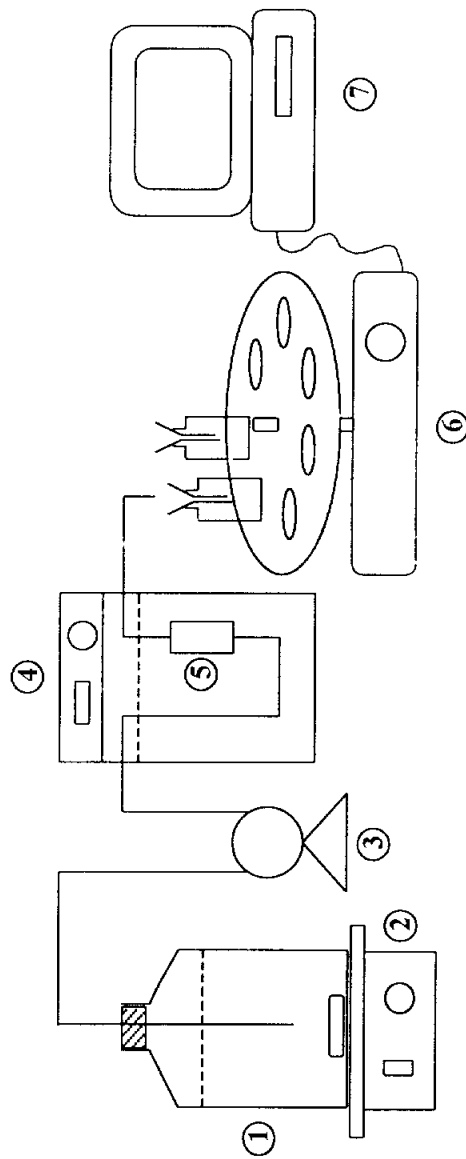


Figure 3.2. The schematic diagram of fixed-bed adsorption experiment [(1) feed tank, (2) stirrer, (3) pump, (4) water bath, (5) reactor, (6) sampler, and (7) computer to control sampling].

3.2.3 농도 분석

(1) 분석기기와 조건

Gas chromatograph (GC)는 flame ionization detector (FID)가 부착된 Hewlett Packard사의 HP 5890 Series II의 사용하였고, GC 컬럼은 SGE (Australia)사의 비극성 GC 컬럼을 사용하여 명확한 피크를 만들어냈다. GC의 분석조건과 컬럼조건들은 Table 3.4에 나타내었다.

Table 3.4. The conditions for gas chromatograph

Oven temp.	40 °C for 1 min, then up to 280 °C with 50 °C/min
Injector temp.	240 °C
Detector temp.	280 °C
Carrier gas	N ₂ gas with 40 mL/s at 40 °C
GC column	BPX5 column (SGE, Australia) with 25 m of length and 0.22 mm of diameter

(2) 시료 전처리

유기산을 분석하기 위해서는 먼저 유기산을 추출한 다음 유기산을 비극성 분자로 전환 및 농축하는 전처리 과정이 필요하다.

시료 전처리 과정은 아래에 요약하였다.

1. 유기산 시료용액 10 mL를 깨끗한 15 mL vial에 옮긴다.
2. 12M HCl을 가하여 pH 1~2 사이에 맞춘다.
3. $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 2 g을 가한다(이것은 용액중의 잔류 수화물을 흡수하여 다음 단계에 진행할 유기상과 무기상 사이에서 상 분리를 명확히 하여 시료 채취를 용이하게 한다).
4. 2 mL의 MTBE를 가한다.
5. MTBE에 용해된 0.2 g/L 농도의 C_{14} 를 0.1 mL 가한다(C_{14} 는 다음 단계에서 C_8 (또는 C_{12})의 유기산이 CH_2N_2 와 완전히 반응했는지의 여부를 나타내는 지시 자료로 사용된다).
6. 뚜껑을 닫고 10분간 혼합 시킨 뒤 MTBE 유기상과 무기상이 뚜렷한 경계를 나타내며 분리될 때까지 약 10분간 정체시킨다 (추출 완료).
7. MTBE를 1 mL 정확히 취하여 calibration test tube에 옮긴다. diazomethan (CH_2N_2)용액 0.5 mL를 가하고 뚜껑을 닫고 30분간 C_8 (또는 C_{12})와 C_{14} 를 반응시킨다(이것은 GC column에서 명백한 피크를 얻기 위함).
8. 4.0 mg/L의 capric acid methyl ester (C_{10}) 0.1 mL를 정확히 가한다(C_{10} 은 GC 분석시 내부 표준 농도로 사용된다). 고 순도의 N_2 가스를 250 mL/min의 속도로 시료를 환기시켜 0.1~0.2 mL로 농축시킨다.

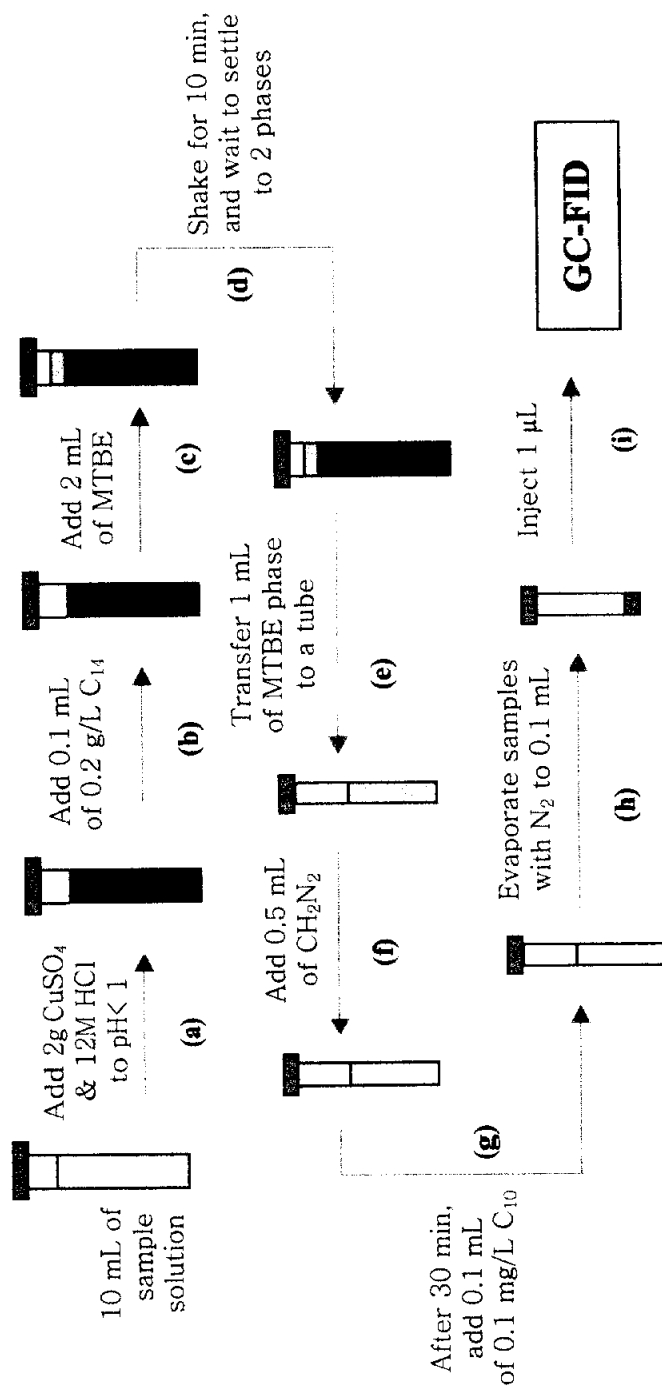


Figure 3.3. The flow chart for measuring surfactant solution concentration using GC [extraction: (a)-(d), derivation: (f)-(g), and concentration: (h)].

3.3 수학적 모델

고정층 흡착공정의 개념도는 Figure 3.4와 같다. 고정층 흡착관의 수학적 모델은 흡착관의 축방향과 반경방향에 따른 벌크상의 농도변화, 고체상의 반경방향의 농도변화 및 고체 표면에서의 상평형등을 고려하여 유도하였다.

3.3.1 고체상의 흡착 모델

고체입자에서 흡착질의 이동 과정을 Figure 3.5에서 나타낸 바와 같이 일련의 4단계로 표현할 수 있다. 고체입자의 흡착모델은 벌크 용액에서 고체의 경계층까지의 대류와 확산에 의한 물질전달, 고체입자의 경계층에서 고체표면까지의 물질전달(k), 고체내부에서는 흡착, 그리고 표면확산(surface diffusion; D_s) 혹은 세공확산(porous diffusion; D_p)에 의한 물질전달로 이루어진다[48]. 표면확산이란 고체표면에 이미 흡착된 흡착질이 고체표면을 따라서 고체내부로 확산되는 것을 의미하며, 세공확산이란 흡착질이 세공내 유체를 통하여 확산되는 것을 의미한다. 이러한 고체입자의 흡착 메커니즘은 크게 흡착평형, 외부물질전달과 내부확산에 영향을 받는다.

고정층(fixed-bed) 흡착모델을 세우기 위하여 다음과 같이 가정하였다.

- (1) 흡착관내 유체흐름은 플러그 흐름(plug-flow)이다.
- (2) 흡착관은 등온상태이다.
- (3) 고체의 외부물질전달은 선형이다.
- (4) 고체의 내부물질전달은 표면확산에만 영향을 받는다.
- (5) 고체는 완전 구형이다.

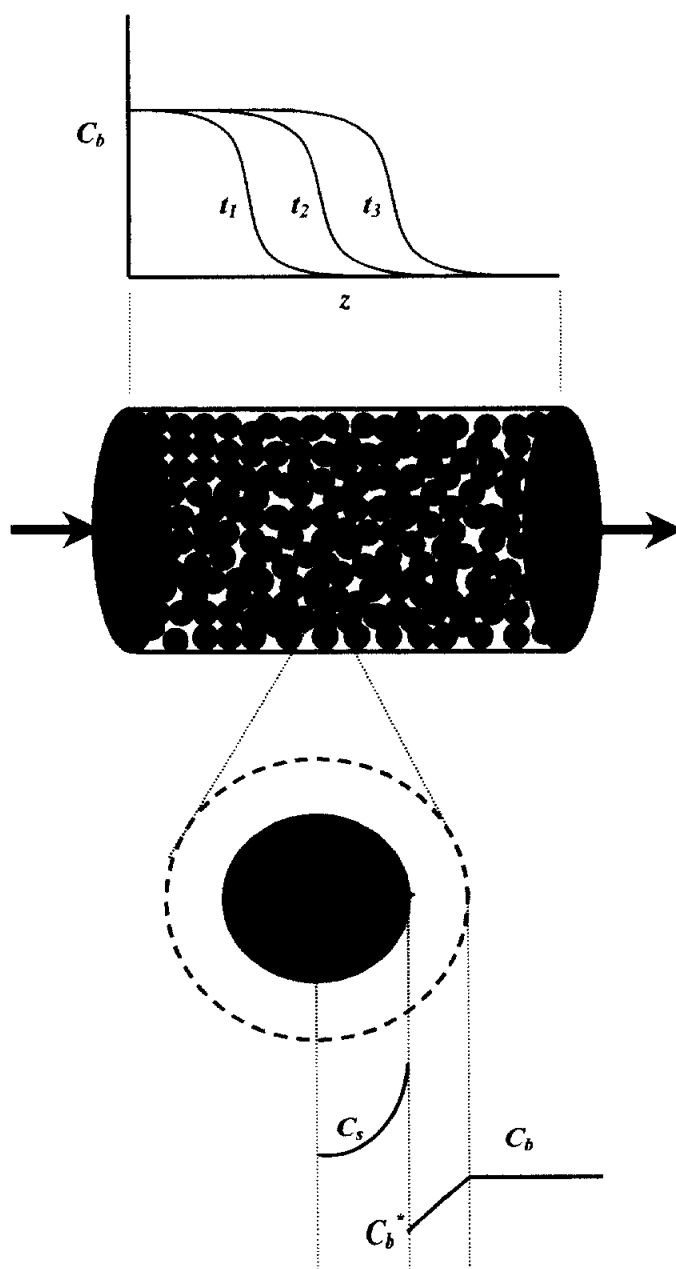
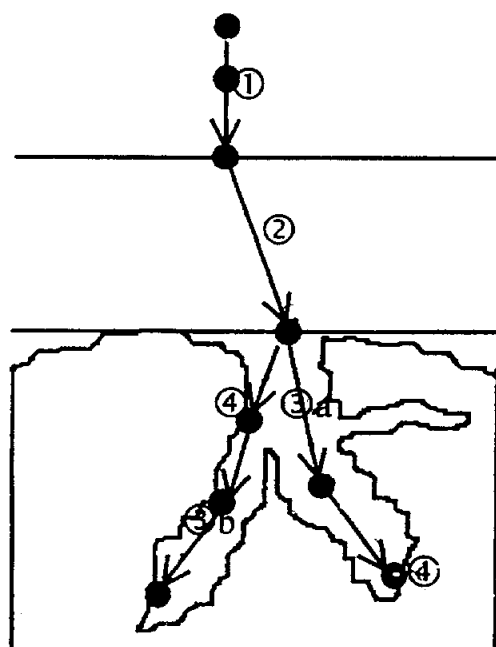


Figure 3.4. Concentration profiles in fixed bed for adsorption.



Position	Phenomenon	Coefficient
Bulk of solution	① Diffusion/Convection	Fast
Outer layer	② External Mass Transfer	k_f
GAC particle	③a Porous Diffusion	D_p
	③b Surface Diffusion	D_s
	④ Adsorption	Instantaneous

Figure 3.5. The four steps of adsorption[48].

3.3.2 지배 방정식

벌크상에서 흡착질의 농도는 시간과 층(bed)의 축 방향의 함수로 표시하였다. 벌크상에서 흡착질의 소멸·생성 속도는 벌크상과 고체표면 간의 물질전달속도에 의해 이루어진다. 또한, 흡착제 표면에서 흡착질의 농도는 벌크상에서 고체 표면으로의 외부물질전달속도, 고체표면에서 흡착평형, 및 고체내부로 확산속도에 영향을 받는다. 따라서, 벌크상과 고체상의 물질 수지식들은 동시에 계산된다.

(1) 벌크상과 고체상의 물질수지식

고정층 내 벌크에 대한 물질수지식은 다음과 같다[49~52].

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_b}{\partial t} = -\varepsilon_b u \frac{\partial C_b}{\partial z} + \varepsilon_b D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} - \frac{3(1-\varepsilon_b)}{r_p} k_f (C_b - C_b^*) \quad (3.1)$$

C_b 는 벌크 내 흡착질의 농도, C_b^* 는 고체상과 평형에 있는 액상에서 흡착질의 농도, k_f 는 외부 물질전달계수, D_b 는 층 내 확산계수, ε_b 는 의 공극율, u 는 벌크 유속, z 는 층의 축 방향 길이 및 t 는 시간 및 r_p 는 고체반경이다.

고체상에서 표면확산을 고려하고 세공확산은 무시하여 흡착제의 물질 수지식은 다음 식(3.2)로 표현된다.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (3.2)$$

C_s 는 고체상에서 흡착된 흡착질의 농도, D_s 는 표면확산계수, r 는 고체반경방향의 길이이다.

(2) 경계 조건

벌크상의 물질수지식을 위한 경계 조건은 다음과 같다.

$$-D_e \frac{\partial C_b}{\partial z} = u(C_{in} - C_b) \quad \text{at } z=0, \text{ for all } t \quad (3.3)$$

$$-\frac{\partial C_b}{\partial z} = 0 \quad \text{at } z=L, \text{ for all } t \quad (3.4)$$

여기서, C_{in} 은 흡착관의 유입농도이고, L 은 흡착관의 길이이다.

고체상의 물질수지식을 위한 경계 조건은 다음과 같으며, r_p 는 고체반경이다.

$$D_s \frac{\partial C_s}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0, \text{ for all } t \quad (3.5)$$

$$D_s \frac{\partial C_s}{\partial r} = k_f(C_b - C_b^*) \quad \text{at } r=r_p, \text{ for all } t \quad (3.6)$$

(3) 초기 조건

벌크상의 미분방정식과 고체상의 미분방정식을 위한 초기 조건들은 다음과 같다.

$$C_b = 0 \quad \text{at } t=0, \text{ for all } z \quad (3.7)$$

$$C_s = 0 \text{ or } C_s = Q_{\max} \quad \text{at } t=0, \text{ for all } r \quad (3.8)$$

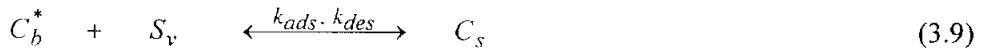
여기서 $Q_{\max}$ 는 고체상의 최대 흡착농도이다.

3.3.3 평형흡착

식(3.1)과 식(3.6)의 고체상과 평형에 있는 액상에서 흡착질 농도(C_b^*)는 다음의 Langumir 평형흡착으로부터 얻었다.

(1) 단일성분계의 흡착등온식

고체표면에서 액상의 흡착질 농도를 C_b^* 라 하고, 흡착점에 흡착된 고체상의 흡착질 농도를 C_s 라 한다. 총 흡착점에 흡착 가능한 흡착질의 농도를 $Q_{\max}$ 라 하고, 빈 흡착점에 흡착 가능한 흡착질의 농도를 S_v 라 한다. 만약 흡착점과 흡착질 분자가 1:1로 흡착이 이루어지면 $Q_{\max}$ 는 곧 총 흡착점의 농도가 된다. 단일성분계에 대한 흡착식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[52].



이 과정이 가역적이라면 흡착속도(r_{ads})는 흡착질의 농도와 빈 흡착 site의 농도에 비례하며, 탈착속도(r_{des})는 고체상의 흡착질 농도에 비례하게 된다.여기서, $S_v = (Q_{\max} - C_s)$ 가 된다. k_{ads} 는 흡착속도상수이며, k_{des} 는 탈착속도상수이다.

$$r_{ads} = k_{ads}(Q_{\max} - C_s)C_b^* \quad (3.10)$$

$$r_{des} = k_{des}C_s \quad (3.11)$$

흡착속도와 탈착속도는 평형에서 같아지므로 식(3.12)가 된다.

$$k_{ads}(Q_{\max} - C_s)C_b^* = k_{des}C_s \quad (3.12)$$

k_{ads}/k_{des} 를 평형상수 K 로 정의하고 C_b^* 에 대하여 나타내면 식(3.13)이 된다.

$$C_b^* = \frac{C_s}{K(Q_{\max} - C_s)} \quad (3.13)$$

식(3.13)을 식(3.1)과 식(3.6)에 대입하여 계산하였다. 또한 식(3.12)를 Langumiur 흡착등온식으로 나타내면 식(3.14)가 된다.

$$C_s = \frac{Q_{\max} K C_b^*}{1 + K C_b^*} \quad (3.14)$$

(2) 두성분 혼합계의 흡착등온선

혼합계에서 두 성분의 흡착속도는 빈 흡착점과 각 흡착질의 농도에만 의존하고 탈착속도는 흡착된 해당성분의 농도에만 비례한다고 가정하였다. 고체 표면에서 액상의 흡착질 A와 B의 농도를 각각 $C_{b,A}^*$ 와 $C_{b,B}^*$ 라 하면 흡착속도식과 탈착속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[52].

$$C_{b,A}^* + S_v \xrightleftharpoons{k_{adsA}, k_{desA}} C_{s,A} \quad (3.15)$$

$$C_{b,B}^* + S_v \xrightleftharpoons{k_{adsB}, k_{desB}} C_{s,B} \quad (3.16)$$

여기서 성분 A와 B의 $Q_{\max}$ 가 다르다면,

$S_v = (Q_{\max A} - C_{s,A} - \alpha C_{s,B})$ 로 나타낼 수가 있다. 여기서 $\alpha = \frac{Q_{\max A}}{Q_{\max B}}$ 이다.

흡착과정이 가역적이고 평형상태에 있다면 식(3.17)과 식(3.18)이 성립된다.

$$k_{adsA}(Q_{\max A} - C_{s,A} - \alpha C_{s,B})C_{b,A}^* = k_{desA}C_{s,A} \quad (3.17)$$

$$k_{adsB}(Q_{\max A} - C_{s,A} - \alpha C_{s,B})C_{b,B}^* = k_{desB}C_{s,B} \quad (3.18)$$

$k_{ads,A}/k_{des,A}$ 와 $k_{ads,B}/k_{des,B}$ 를 각각 평형상수 K_A 와 K_B 로 정의하고 흡착질 표

면에서의 농도 $C_{b,A}^*$ 와 $C_{b,B}^*$ 에 대하여 나타내면 다음과 같다.

$$C_{b,A}^* = \frac{C_{s,A}}{K_A(Q_{\max,A} - C_{s,A} - \alpha C_{s,B})} \quad (3.19)$$

$$C_{b,B}^* = \frac{C_{s,B}}{K_B(Q_{\max,A} - C_{s,A} - \alpha C_{s,B})} \quad (3.20)$$

식 (3.17)과 식 (3.18)을 확장형 Langmuir 흡착등온식으로 나타내면 다음과 같이 식(3.21)과 식(3.22)이 된다.

$$C_{s,A} = \frac{Q_{\max,A} K_A C_{b,A}^*}{(1 + K_A C_{b,A}^* + K_B \alpha C_{b,B}^*)} \quad (3.21)$$

$$C_{s,B} = \frac{Q_{\max,A} K_B C_{b,B}^*}{(1 + K_A C_{b,A}^* + K_B \alpha C_{b,B}^*)} \quad (3.22)$$

3.3.4 무차원식

방정식의 무차원화는 하기위하여 무차원변수와 파라미터는 다음과 같다.

$$\text{벌크의 축 방향 길이의 무차원: } Z = \frac{z}{L} \quad (3.23)$$

$$\text{고체 반경방향의 반경길이의 무차원: } R = \frac{r}{r_p} \quad (3.24)$$

$$\text{벌크상의 농도의 무차원: } X = \frac{C_b}{C_{in}} \quad (3.25)$$

$$\text{고체상의 농도의 무차원: } Y = \frac{C_s}{C_{in}} \quad (3.26)$$

$$\text{시간의 무차원: } T = \frac{u}{L} t \quad (3.27)$$

무차원 변수와 파라미터 식(3.23)~식(3.27)을 식(3.1)~식(3.8)와 식(3.13), 식(3.19) 및 (3.20)에 대입하여 다음의 식(3.28)~식(3.38)의 무차원식을 얻었다.

(1) 벌크상의 물질수지식, 경계 조건 및 초기 조건

$$\frac{\partial X}{\partial T} = -\frac{\partial X}{\partial Z} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} - 3St(X - X^*) \quad (3.28)$$

$$-\frac{\partial X}{\partial Z} = Pe(1 - X) \quad \text{at } Z=0, \text{ for all } T \quad (3.29)$$

$$-\frac{\partial X}{\partial Z} = 0 \quad \text{at } Z=1, \text{ for all } T \quad (3.30)$$

$$-X = 0 \quad \text{at } T=0, \text{ for all } Z \quad (3.31)$$

(2) 고체상의 물질수지식, 경계 조건 및 초기 조건은

$$R^2 \frac{\partial Y}{\partial T} = \frac{1}{P_s} \frac{L^2}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial Y}{\partial R} \right) \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = 0 \quad \text{at } R=0, \text{ for all } T \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial R} = Bi (X - X^*) \quad \text{at } R=1, \text{ for all } T \quad (3.34)$$

$$Y = 0 \quad \text{at } T=0, \text{ for all } R \quad (3.35)$$

여기서 $P_e = \frac{uL}{D_b}$, $P_s = \frac{uL}{D_s}$, $St = \frac{(1-\varepsilon_b)Lk_f}{\varepsilon_b u r_p}$ 및 $Bi = \frac{r_p k_f}{D_s}$

(3) 평형 흡착식

$$X^* = \frac{Y}{K(Q_{\max} - YC_{in})} \quad (3.36)$$

$$X_A^* = \frac{Y_A}{K_A(Q_{\max A} - Y_A C_{A,in} - \alpha Y_B C_{B,in})} \quad (3.37)$$

$$X_B^* = \frac{Y_B}{K_A(Q_{\max A} - Y_A C_{A,in} - \alpha Y_B C_{B,in})} \quad (3.38)$$

3.3.5 유한요소망

다음 식(3.28)~(3.38)을 해석하여 각 지점에서의 농도를 구하기 위하여 흡착관의 유한요소망을 Figure 3.6과 같이 만들었다. 우선 벌크를 위한 방정식과 고체를 위한 방정식은 각각 1차원 좌표계로 표시하였다. 벌크는 Figure 3.4에서 보여주는 바와 같이 유체의 유입구에서 출구인 길이 L 까지를 Figure 3.6의 z 축 방향으로 설정하였고, 고체입자는 고체 중심에서 반경까지를 설정하여 Figure 3.6의 r 방향으로 설정하였다. 그리고 두 상은 고체 표면에서 접촉이 일어나므로 각 액상의 절점과 고체 표면에 해당하는 절점이 연결한 혼합 좌표계를 사용하였다.

본 연구에서는 Figure 3.6과 같이 고체입자에 대해서는 9개의 절점으로, 벌크에 대한 절점은 100개로 분할하고 각상을 연결한 요소를 합하면 유한요소망은 총 999개의 요소와 1000개의 절점을 가졌다.

3.3.6 계산방법

고정층 흡착관을 해석하기 위하여 식(3.28)~식(3.38)을 계산하기 위하여 2.3.4절과 동일한 방법으로 유한요소법을 정식화하였으며 2.3.5절의 Newton-Raohson Method으로 계산하여 해를 구하였다.

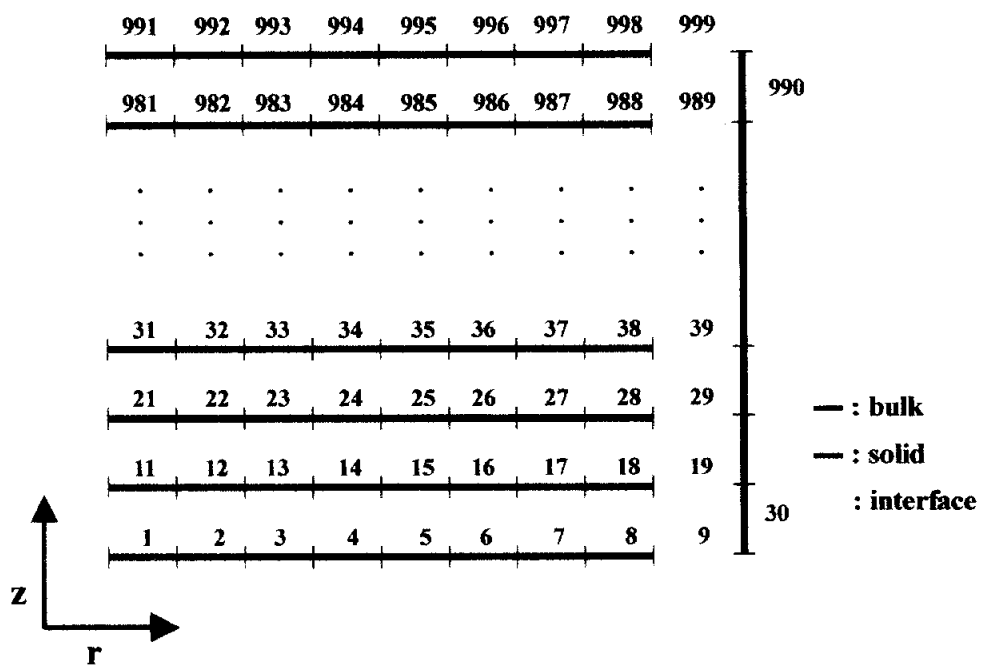


Figure 3.6. Elements and nodes for finite element discretization.

3.4 결과 및 고찰

3.4.1 고정층 연속식 흡착실험

3.4.1.1 단일 성분계 흡착

연속식 고정층 흡착관에 10 mg 활성탄 P1300 을 충전시키고, 5 % IPA 용액으로 제조된 2 mg/L 농도의 C_8 과 C_{12} 의 H_2O 용액을 1 mL/min 속도로 각각 흡착관에 유입시켰다. 일정 시간 간격의 유출수의 농도를 분석하여 유출수의 농도를 유입수의 농도로 나눈 값(C/C_m)을 시간의 함수로 나타낸 파과곡선을 Figure 3.7 에 나타냈다. 또한, 활성탄 종류에 따른 영향을 살펴보기 위하여 활성탄 Picazine 에 대해서도 동일한 실험을 행하였다. 각 경우에 대하여 시간 $t = 0$ 에서 $C/C_m = 1$ 인 지점에 이르는 파과곡선을 적분하여 파과용량을 구하였으며, 그 결과들을 Table 3.5 에 나타내었다. Table 3.5 에서 보여주는 것과 같이 P1300 에 흡착된 C_8 는 0.71×10^{-3} mol/g 이었으며 C_{12} 는 1.69×10^{-3} mol/g 이었으며, 또 Picazine 에 흡착된 C_8 는 0.20×10^{-3} mol/g 이었으며 C_{12} 는 1.40×10^{-3} mol/g 이었다.

두 유기산 C_8 와 C_{12} 에 대한 P1300의 흡착능은 Picazine의 흡착능 보다 높았다. 그 이유로는 Figure3.8에서 보여주는 것과 같이 흡착제 표면에서 산소의 함량이 적을수록 즉, 흡착제의 소수성이 클수록 유기산의 흡착이 감소하였다는 Pendleton[39,40]의 결과로서 설명될 수 있었다.

두 활성탄 P1300과 Picazine은 모두 C_{12} 의 흡착량이 C_8 보다 우세한 결과를 얻었다. 이것은 C_8 보다 50 %의 소수기를 더 가진 C_{12} 의 활성탄 흡착이 C_8 보다

우세한 것으로 보인다[40]. P1300에서 유기산들의 흡착량에 대하여 고찰해 보면, Table 3.5에서 C_{12} 는 C_8 의 2.37배의 분자가 P1300에 흡착된 것으로 나타났다. 이것은 두 종류로 생각할 수 있다. 하나는 각 유기산이 흡착에 필요한 흡착점의 수가 다르거나, 또 다른 하나는 흡착점의 세기로 설명할 수 있다. 전자는 C_{12} 보다 흡착 결합력이 약한 C_8 가 흡착하기 위하여서는 C_{12} 보다 많은 흡착점이 필요하였으며 P1300에 C_8 흡착시 필요한 흡착점의 수는 C_{12} 가 흡착시 필요한 흡착점 수의 2.37배가 필요한 경우이며, 후자는 C_{12} 에 의해 흡착가능한 흡착점들 중에서 상대적으로 결합력이 약한 C_8 를 흡착할 수 있을 정도로 강한 흡착점은 1/2.37 배에 불가함을 의미한다.

Table 3.5에서 본 절의 연속식 실험결과와 Wu[47]에 의해 행해진 회분식 실험에서 얻은 두 유기산의 최대흡착량을 함께 나타냈다. 연속식 실험과 회분식 실험에서 모두 두 유기산 C_8 와 C_{12} 에 대한 P1300의 흡착능은 Picazine의 흡착능 보다 높았으며, 두 활성탄에 대해서는 C_{12} 의 흡착량이 C_8 보다 큰 것으로 나타났다. 그러나 회분식실험에서 흡착량은 본 연구 결과와 다소 차이를 보였다. 그 이유는 용액의 농도, 활성탄량 및 IPA 사용량등의 실험조건이 달랐기 때문으로 생각된다. 즉 회분식 실험에서는 유기산의 초기 농도가 0.1~1.0 mg/L이었고 사용한 활성탄의 양은 0.7~1.1 mg 범위이었으며 C_8 용액 제조시에는 IPA가 사용되지 않았으며, C_{12} 용액에는 IPA가 2 %만이 사용되었다. 반면에 본 연구의 연속식 실험에서는 5 %의 IPA를 사용하여 2.0 mg/L의 유기산용액을 제조하였으며, 사용된 활성탄량은 10 mg이었다.

Table 3.5. The adsorption capacity of activated carbons in H₂O solution on single component adsorption

Activate Carbon	Amount adsorbed $Q_{\max}$	Fixed-bed		Batch*	
		C ₈	C ₁₂	C ₈	C ₁₂
P1300	Weight base(mg/g)	102.8	342.3	31.85	285.7
	Mole base $\times 10^3$ (mol/g)	0.71	1.69	0.22	1.41
Picazine	Weight base(mg/g)	28.5	282.5	29.35	234.0
	Mole base $\times 10^3$ (mol/g)	0.20	1.40	0.20	1.16

* an initial concentration of 0.1~1.0mg/L in H₂O without IPA for C₈ and with 2% IPA for C₁₂, and carbon dosage of 0.7~1.1mg.

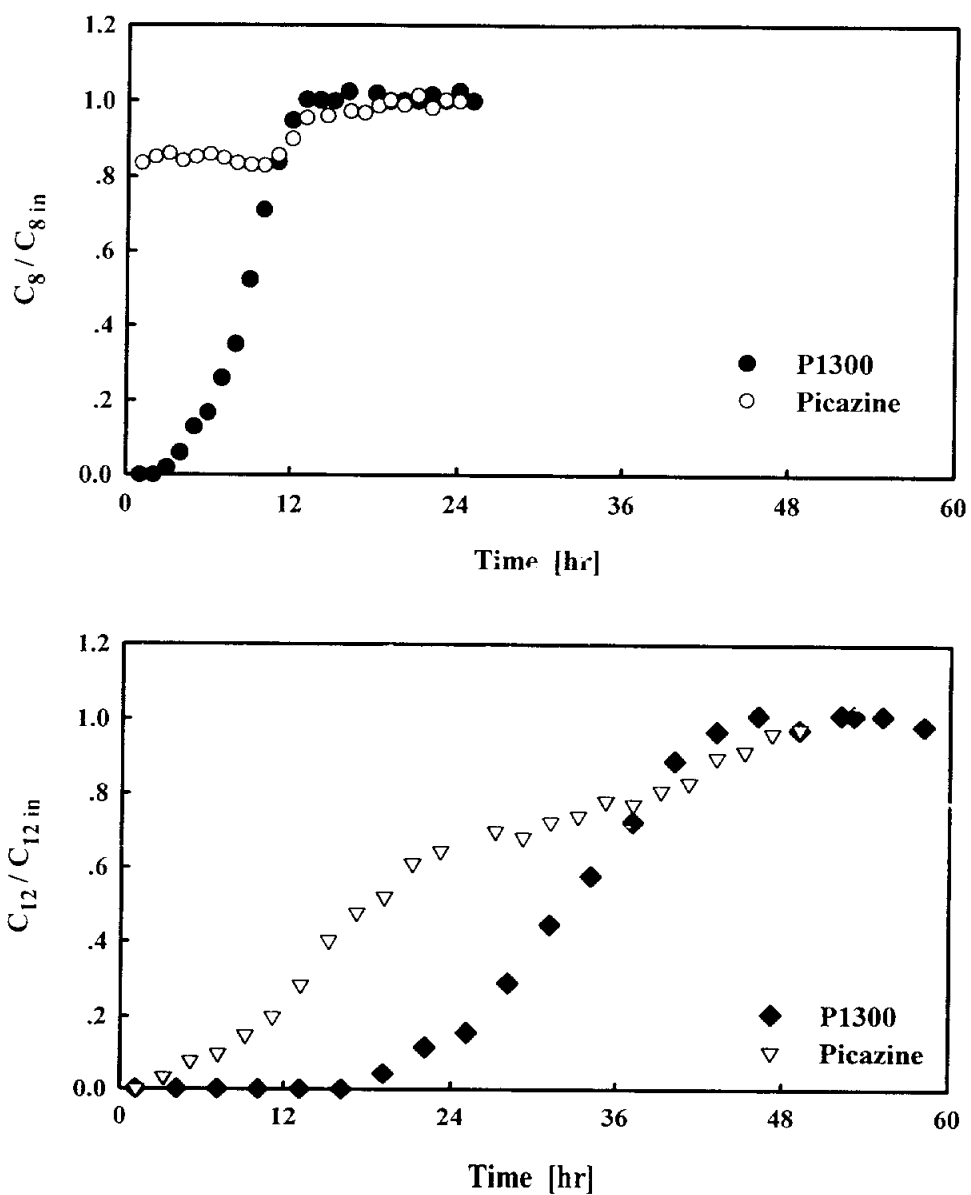


Figure 3.7. Breakthrough curve for P1300 and Picazine on single component adsorption.

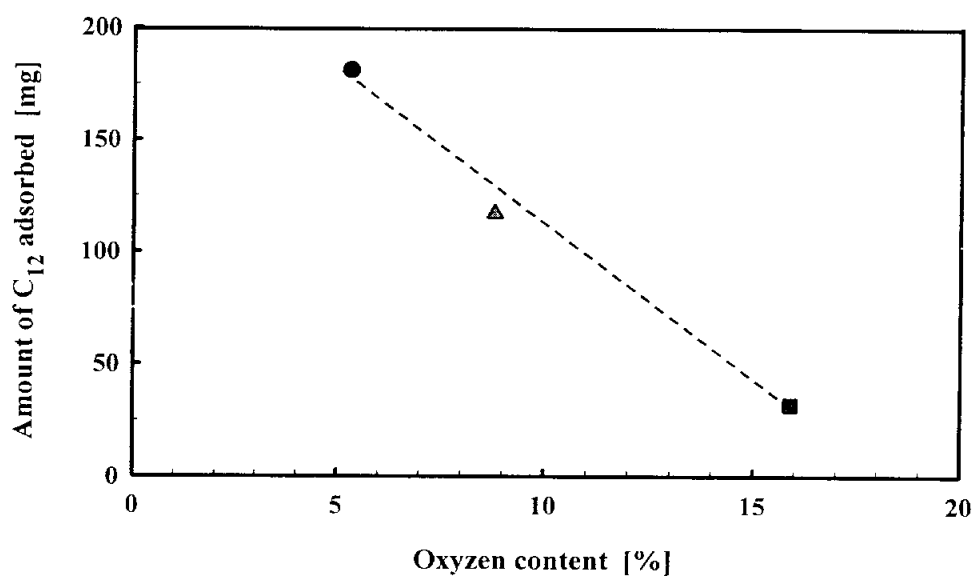


Figure 3.8. Correlation of the amount of surfactant(C₁₂) plateau adsorbed with oxygen content on activated [●: P1300, ▲: Decol, and ■: Picazine].

3.4.1.2 1M NaOH용액에서 단일성분계 흡착

본 절에서는 5 % IPA 용액 대신에 5 % IPA를 함유한 1M NaOH용액을 사용하여 2 mg/L농도의 유기산 용액을 제조하였다. 5 % IPA의 H₂O용액을 이용하여 제조한 유기산 용액의 경우는 pH가 약 6이었으며, 5 % IPA를 함유한 1M NaOH용액의 유기산 용액의 경우는 pH가 약 13이었다. 유기산 용액을 1 mL/min 유량으로 유입시켜 운전하여 시간에 따른 유출수의 농도를 유입수의 농도로 나눈 값을 3.4.1.1절의 5 % IPA 용액을 사용한 H₂O용액을 사용한 실험결과와 함께 Figure 3.9에 나타내었다.

각 파과곡선을 적분한 계산결과 NaOH용액에서의 C₈와 C₁₂의 파과용량은 각각 90.2 mg/g과 266.9 mg/g이었으며, 3.4.1.1절의 H₂O용액에서의 C₈와 C₁₂인 파과용량인 102.8 mol/g와 342.3 mol/g인 보다 낮은 흡착능을 가졌다. 그 이유는 활성탄 표면 전하로 설명할 수 있었다. Figure 3.10에서 보여주는 바와 같이 pH 7이하에서의 P1300의 표면전하는 양전하를 띄었으며, pH 7이상에서의 P1300의 표면전하는 음전하를 띄었다[47]. 따라서 pH > 13 인 1M NaOH용액의 유기산 용액에서의 P1300의 표면전하는 음전하를 띄게 되고 유기산 C₈와 C₁₂도 pH > 13 인 용액상에서 동일한 음성 전하로 해리되므로, 유기산과 P1300의 표면의 반발력으로 인하여 1M NaOH용액에서 유기산의 흡착량이 수용액에서 흡착량 보다 적어졌다고 생각된다.

또한 Figure 3.10에서 H₂O용액에서 Picazine의 표면은 음성전하를 띄는 것으로 나타났다. 이것으로 Picazine의 유기산의 흡착량이 P1300보다 적었던 원인을 Picazine표면의 음성전하로 설명할 수 있다.

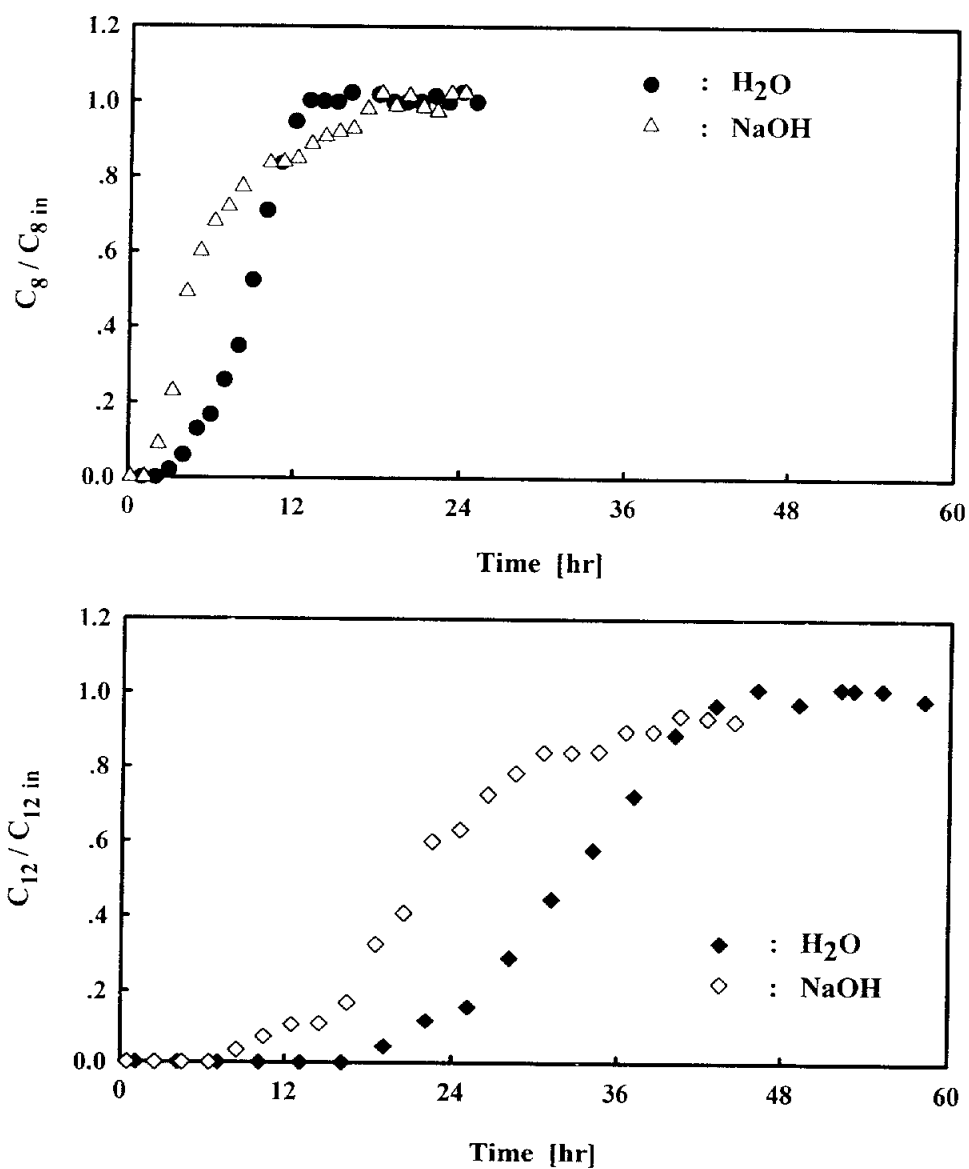


Figure 3.9. Breakthrough curve for C_8 and C_{12} adsorption by P1300 in H_2O solution and in 1M NaOH solution on single component adsorption.

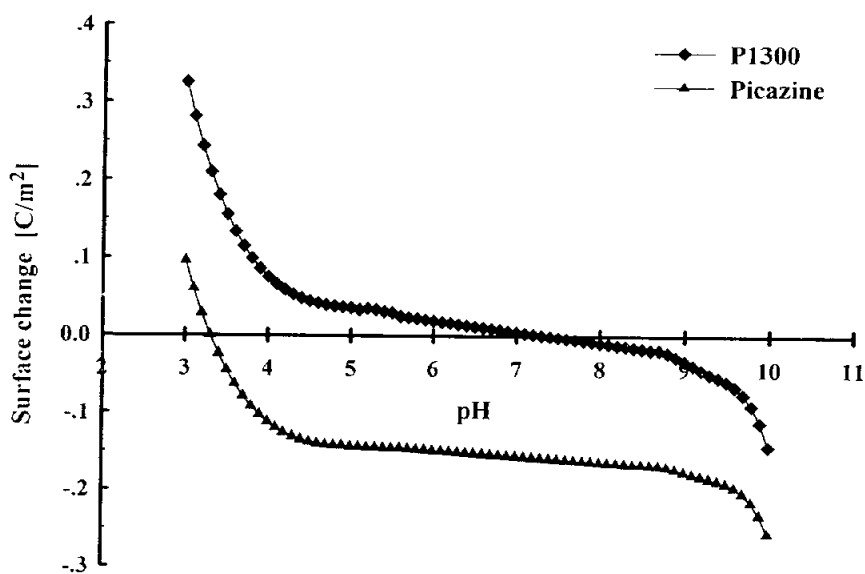


Figure 3.10. The surface charge of activated carbons versus pH range from 3 to 10 [◆: P1300 and ▲: Picazine].

3.4.1.3 두성분 혼합계 흡착

실제 계에서는 단일성분이 아닌 복잡한 유기물들이 다성분으로 혼합되어 존재하는 경우가 많다. 혼합액에서 흡착질들은 흡착제 표면의 흡착점을 경쟁적으로 차지하게 된다. 따라서 흡착점 경쟁으로 인한 간섭현상으로 인하여 혼합성분계의 흡착량은 단일성분계에서와 다르게 되므로 C_8 와 C_{12} 가 함께 혼합된 용액에서 경쟁흡착에 대하여 조사하였다.

두성분 혼합계에 대한 흡착실험으로, 2 mg/L의 C_8 와 2 mg/L의 C_{12} 가 혼합된 용액을 유속 1 mL/min로 충전된 10 mg의 P1300에 연속적으로 흡착시켰다. 유입수에 대한 유출수의 농도를 시간에 대하여 Figure 3.11에 나타냈다. 초기 흐름에서는 두 성분 모두 흡착 속도가 우세하였으나 10시간 이후에서는 C_8 의 탈착속도가 흡착속도 보다 우세하여 탈착이 일어났다.

두성분 혼합계에서 최종적으로 남은 C_8 의 흡착량은 약 1.0 mg/g이었고, 이것은 3.4.1.1절의 단일성분계에서 C_8 의 총 흡착량인 102.8 mg/g의 약 1 %미만이 두성분 혼합계에서 흡착되었다. C_{12} 의 흡착량은 340.0 mg/g이었고 3.4.1.1절의 단일성분계에서 342.3 mg/g이었으므로, 본 절에서 최종적으로 남은 C_{12} 의 흡착량은 단일성분계에서의 흡착량과 거의 비슷하였다. 그래서 두 성분의 총 흡착량은 단일 성분계의 C_{12} 의 최대 흡착량을 넘지 않는 것으로 나타나서 C_8 와 C_{12} 는 동일한 흡착점에 대하여 경쟁하는 것으로 나타났다. 결국 대부분의 C_8 는 C_{12} 에 의해 탈착되는 것으로 보아서 C_8 의 P1300에 대한 친화성이 C_{12} 보다 월등히 약한 것으로 생각되었다.

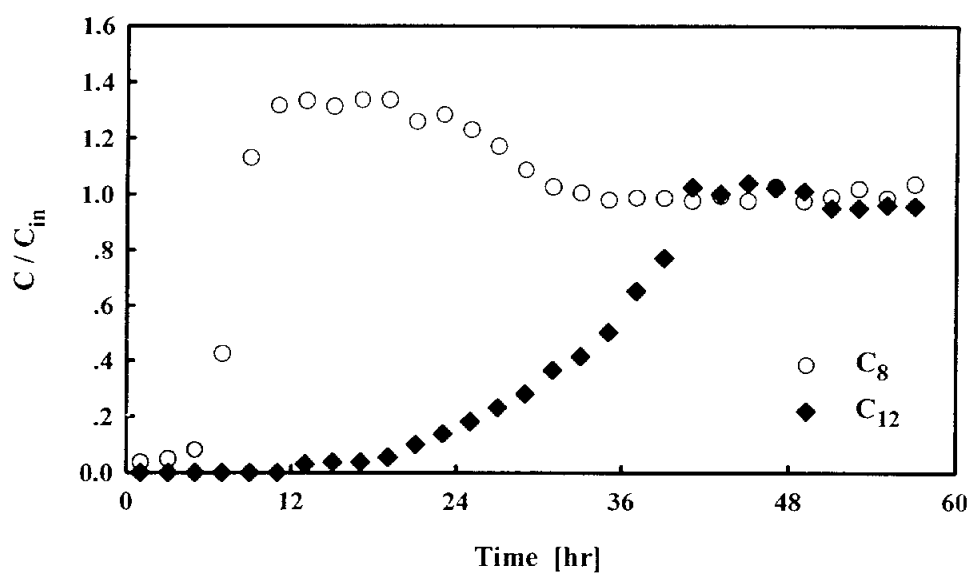


Figure 3.11. Breakthrough curve for C_8 and C_{12} adsorption on two component adsorption.

3.4.1.4 치환 흡착

한 성분이 다른 성분에 의해 치환된다는 것은 치환된 성분이 흡착제와의 상호작용이 더 약하거나 용매와의 상호작용이 더 강하다는 의미를 가진다. 치환 흡착은 흡착엔탈피의 직접적인 측정없이 흡착질과 흡착제간의 상대적인 흡착세기의 차를 가늠할 수 있다.

본 절에서는 활성탄 P1300을 먼저 유기산 C_8 에 포화 흡착시킨 뒤, 2 mg/L의 C_{12} 용액을 1 mL/min의 유속으로 공급하여 C_8 치환을 유도하였다. 일정 시간 간격으로 유출수의 농도를 측정한 결과를 Figure 3.12에 나타냈다.

본 절에서 치환흡착에서 C_8 는 약 76 mg/g이 탈착되어서 26.8 mg/g (0.19×10^{-3} mol/g)이 P1300에 잔류하였고, C_{12} 는 259 mg/g (1.28×10^{-3} mol/g)이 흡착되었다. 3.4.1.1절에서 언급한 바와 같이 P1300에 C_8 가 C_{12} 보다 2.37 배의 흡착점을 차지한다면 실제 흡착된 0.19×10^{-3} mol/g의 C_8 가 차지한 흡착점들에 흡착 가능한 C_{12} 의 분자량은 0.19×10^{-3} mol/g의 2.37배인 0.44×10^{-3} mol/g이 된다. 그래서 총 흡착가능한 C_{12} 의 흡착량은 1.28×10^{-3} mol/g와 0.44×10^{-3} mol/g의 합으로 모두 1.72×10^{-3} mol/g가 되어서 단일성분계에서 C_{12} 의 흡착량 1.69×10^{-3} mol/g와 거의 비슷한 수치를 가진다. 이것은 약 1.7%의 오차를 가졌으나 C_8 와 C_{12} 는 동일한 흡착점에 대하여 경쟁하는 것으로 것으로 보인다.

치환실험에서는 C_8 의 상당량이 잔존한 것으로 나타는 데 이것은 이미 흡착된 세공내의 일부 C_8 가 탈착을 유도하지 못한 것으로 보인다.

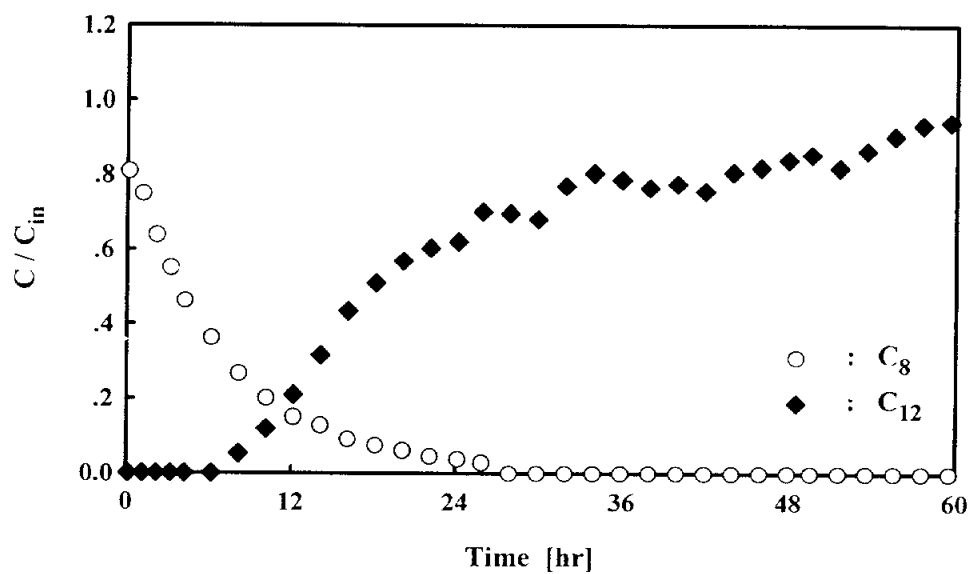


Figure 3.12. Breakthrough curve for C_8 desorption and C_{12} adsorption on displacement adsorption.

3.4.2 고정층 흡착관 모델의 수치해석

3.4.2.1 단일성분계 흡착

흡착평형식은 평형에 도달하였을 때의 제거 가능한 유기산의 최대 흡착량을 제공하지만, 연속공정에서 장치나 작업조건에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간을 결정하는데 필요한 단위 시간당 유기산의 제거량에 대한 자료를 제공하지 못한다. 유기산의 외부물질전달속도와 세공내 표면확산속도는 흡착속도를 결정하는 파라미터가 된다.

본 연구에서 사용한 고정층 연속식 반응기에서 단일 성분계 유기산 흡착에 대한 실험결과와 비정상상태 모델식을 이용하여 유기산들의 외부물질전달계수와 세공내 표면확산계수를 구하였다. 파라미터 추정(data fitting)에 의해 구한 C_8 과 C_{12} 의 외부물질전달계수(k_f)는 각각 3.0×10^{-3} cm/s 와 3.5×10^{-3} cm/s 이었고, C_8 과 C_{12} 의 표면확산계수(D_s)는 각각 5.0×10^{-11} cm²/s와 1.5×10^{-11} cm²/s이었다.

구해진 물질전달계수와 표면확산계수를 이용한 모델식으로부터 구한 농도 분포와 실험에서 구한 결과를 Figure 3.13에 나타내었다. Figure 3.13에서 보여지는바와 같이 실험결과와 계산결과가 잘 일치하였다. 또 고체내부의 유기산 농도분포의 모사결과는 Figure 3.14에 나타냈다.

본 연구에서 구한 외부물질전달계수 $k_f = 3.0 \sim 3.5 \times 10^{-3}$ cm/s와 세공내 표면확산계수 $D_s = 1.5 \sim 5.0 \times 10^{-11}$ cm²/s는 Yuasa 등[49]의 고정층 활성탄에 의한 비이온성 계면활성제의 흡착연구에서 구한 $k_f = 7.70 \sim 12.91 \times 10^{-3}$ cm/s와 $D_s =$

$0.65 \sim 6.51 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와, Baup 등[48]의 differential column batch reactor (DCBR) 의한 atrazine, bromoxynil 및 diuron 흡착연구에서 homogeneous surface diffusion model (HSDM)을 사용하여 구한 $k_f = 2.6 \sim 2.75 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ 와 $D_s = 6.5 \sim 4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 값과 유사한 결과를 보였다.

P1300에 의한 C_8 과 C_{12} 의 흡착과정에서 각 단계의 속도를 살펴보면 외부물질전달속도는 C_{12} 가 C_8 보다 빨랐으며, 표면확산속도는 C_8 가 C_{12} 보다 빠른 결과를 보이고있다.

일반적으로 고정층 흡착에서 널리 사용되고있는 Wakao와 Funazkri(1978)에 의해 제안된 식(3.23)의 반 경험식을 사용하면 외부물질전달계수값을 구할 수있다[49]. 이 식에서 얻어지는 경향과 본 연구결과의 경향을 비교해 보기로한다.

$$N_{Sh} = \frac{k_f D_p}{D_{mol}} = 2 + 1.1 N_{Re}^{0.6} N_{Sc}^{1/3} \quad (3.23)$$

$$D_{mol} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{a^{1/2} M_w^{1/2} T}{\mu V_m^{0.6}} \quad (3.24)$$

$$N_{Re} = \frac{D_p G}{\mu}, \quad N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{mol}} \quad (3.25)$$

여기서, N_{Sh} , N_{Re} 및 N_{Sc} 는 Sherwood, Reynolds 및 Schmidt number이고, M_w 는 용매의 분자량, V_m 은 끓는점에서 용질의 부피, μ 는 용매의 점도, a 는 회합상수로서 물의 경우 2.6의 값을 가진다.

분자확산계수를 알고 N_{Sh} , N_{Re} 를 구하면 식(3.23)에서 외부물질전달계수를

구할 수 있다. 일반적으로 동일한 용매를 가지는 액상에서 유기물의 분자량이 작을 수록 분자확산계수는 커지므로 C_8 는 C_{12} 보다 큰 분자확산계수를 가지는 결과가 주어진다. 식(3.24)에서 구한 분자확산계수를 사용하여 고정층에서 적용되는 식(3.23)~식(3.25)에 동일한 흡착제와 용매의 물성치를 대입하면 분자확산계수만이 외부물질전달계수의 값에 영향을 주는 변수가 된다. 따라서 분자확산계수가 큰 C_8 가 C_{12} 보다 큰 물질전달계수를 가지게 된다.

그러나 본 연구에서 얻어진 외부물질전달계수는 C_{12} 가 C_8 보다 큰 것으로 나타나서 Wakao와 Funazkri의 반경험식에서 얻어진 외부물질전달계수의 경향과 상반된 관계를 보이고 있다. 일반적으로 외부물질전달속도는 식(3.23)~(3.25)를 구성하는 유체의 물리적인 성질과 고체의 입경 뿐만 아니라 고체표면의 화학적 성질과도 깊은 관계가 있다[39,40,44~46]. 따라서 본 연구에서 사용한 활성탄 표면의 소수성 특성은 상대적으로 소수성이 약한 C_8 보다 소수기가 긴 C_{12} 의 화학적인 특성들이 외부물질전달속도에 영향을 준 것으로 보인다.

표면확산계수에 있어서는 C_8 가 C_{12} 보다 큰 값을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 상대적으로 약한 소수성을 가지는 C_8 의 흡착점과의 결합력은 C_{12} 의 결합력보다 약한데 기인한 것으로 보인다. 즉, 흡착점과의 결합력이 강한 C_{12} 는 흡착 후 다음 흡착점으로 이동이 어려운 반면 결합력이 약한 C_8 는 그 결합을 쉽게 벗어나 다른 흡착점으로의 이동이 더 용이했기 때문으로 생각되며, 또한 C_8 의 내부확산속도가 큰 이유로는 크기가 작은 C_8 가 P1300의 세공 내부로 이동하는데 C_{12} 보다 유리했기 때문으로 생각된다.

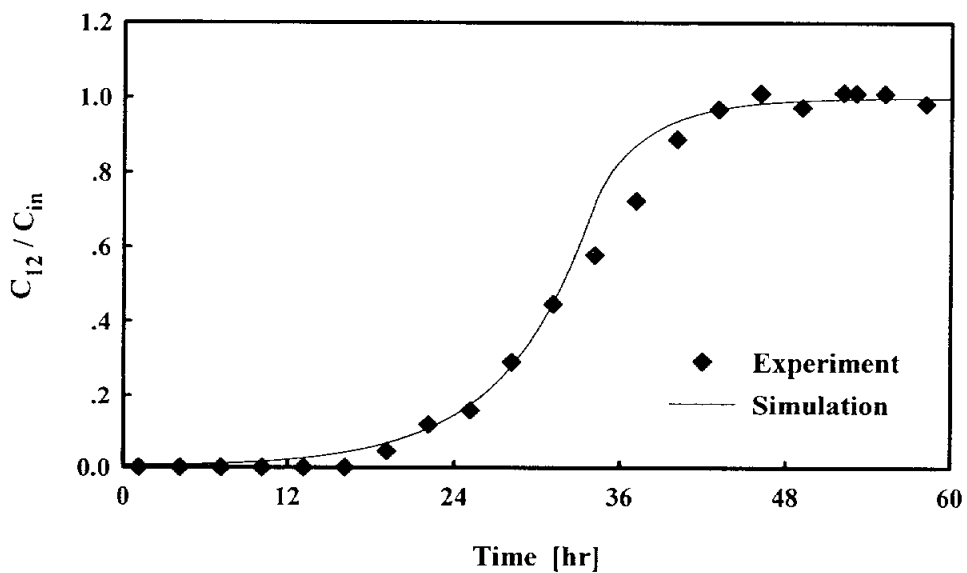
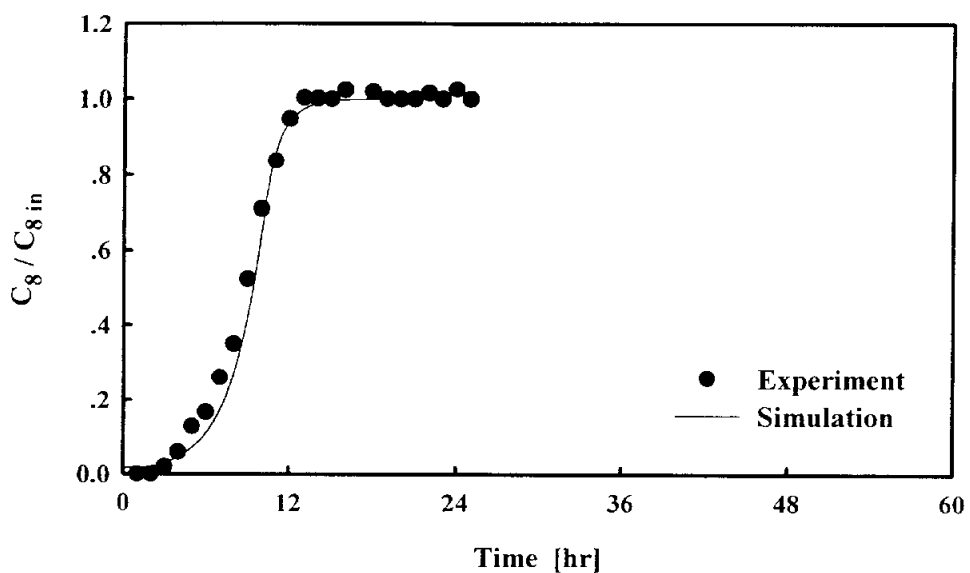


Figure 3.13. Breakthrough curve simulated for C_8 and C_{12} on single component adsorption.

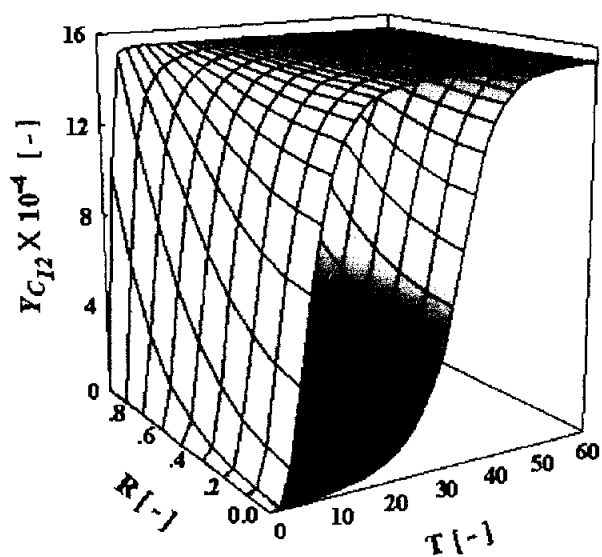
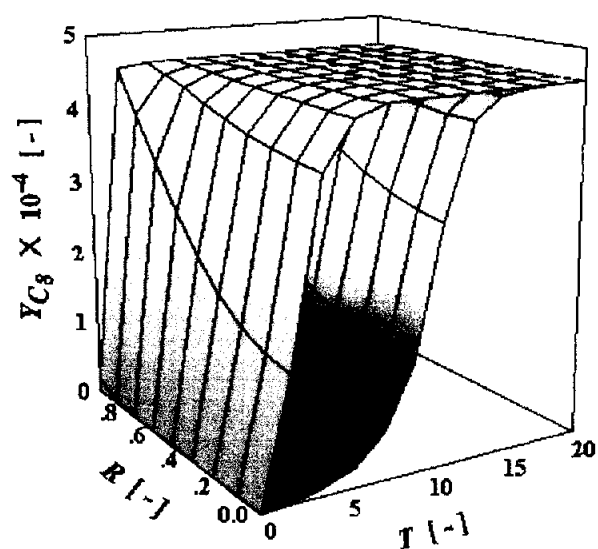


Figure 3.14. Concentration profiles simulated of C_8 and C_{12} of inside of a particle at inlet and outlet on single component adsorption [$\square$: Inlet and $\square$: Outlet].

3.4.2.2 1M NaOH용액에서 단일성분계 흡착

1M NaOH용액의 단일성분계에서 수학적 모델을 실측치와 데이터 추정하여 계산한 결과 C_8 과 C_{12} 의 물질전달계수는 $2.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이고 C_8 과 C_{12} 의 표면확산계수는 $1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $0.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었다. 계산결과를 3.4.1.2절의 실험결과인 유출수에서의 농도분포와 함께 Figure 3.15에 나타냈다.

Table 3.6에는 본 절의 1M NaOH용액에서 구한 물질전달계수와 표면확산계수는 3.4.2.1절의 H_2O 용액과 Wu[47]에 의해 행해진 2M NaOH용액의 회분식에서 구해진 값들과 함께 수록하였다. 1M NaOH용액에서 구한 C_8 과 C_{12} 의 물질전달계수는 H_2O 용액에서 구한 C_8 과 C_{12} 의 외부물질전달계수 값과 거의 비슷하게 나타났으나, 표면확산계수에 있어서는 1M NaOH용액에서 구한 C_8 과 C_{12} 의 $1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $0.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 값은 H_2O 용액에서 구한 C_8 과 C_{12} 의 표면확산계수 $5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 에 비하여 상당히 감소한 것으로 나타났다.

본 절에서 연속식에서 구한 1M NaOH용액에서 구한 값은 Wu가 회분식에서 2M NaOH용액에서 구한 C_8 과 C_{12} 의 유효확산계수 $6.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $5.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 물질전달계수 $2.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $3.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값과 비교하였다. 내부확산계수는 비슷하게 나타났고, 외부물질전달계수값은 본 연구와 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 실험조건들 예를 들면 용액의 농도, 입자주위의 유체의 속도에 의한 Reynold number등의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 결론적으로 Table 3.6에는 나타난 모든 조건에서 외부물질전달속도는 $C_{12} > C_8$ 이었고, 입자내부 확산속도는 $C_8 > C_{12}$ 로 나타나 그 경향이 모두 일치하였다.

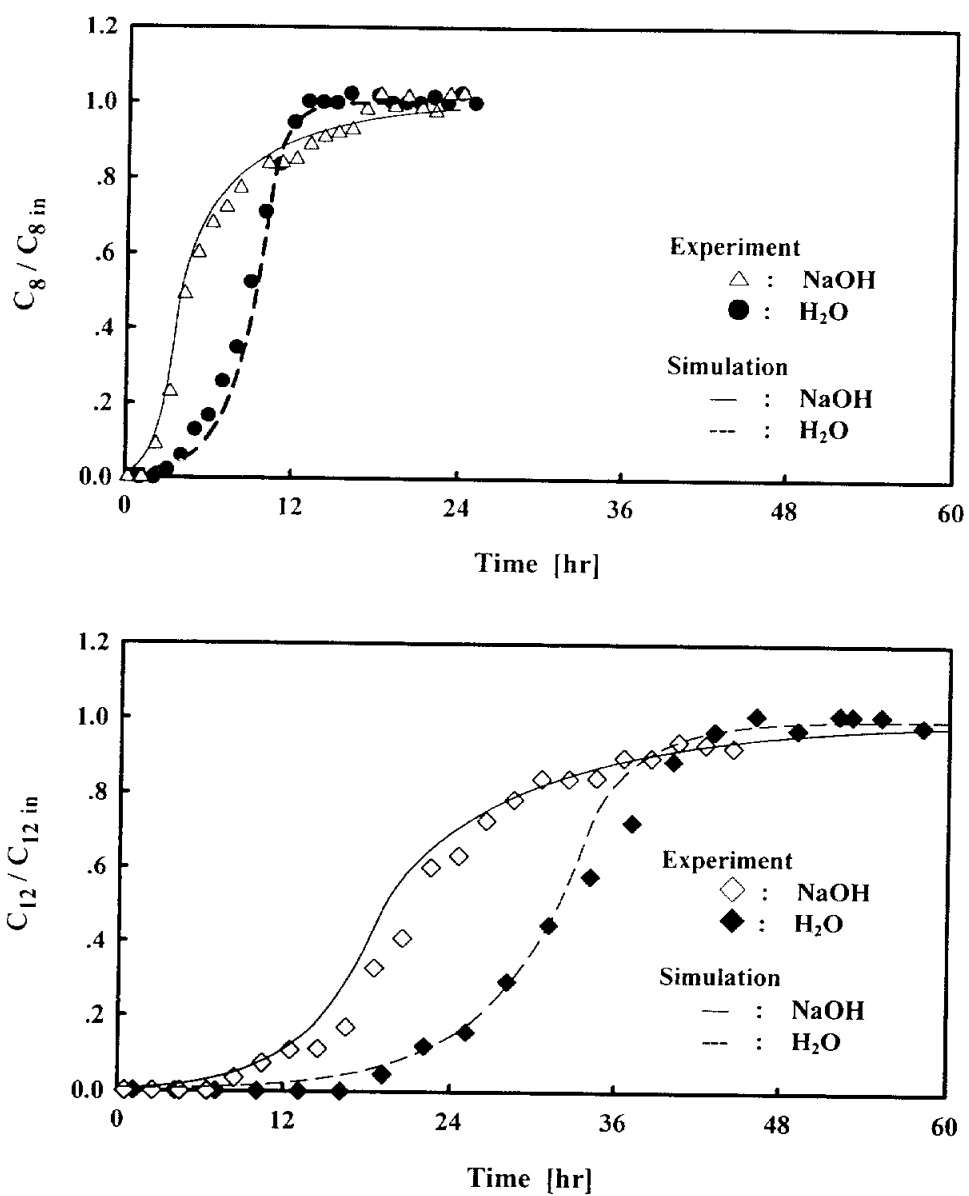


Figure 3.15. Breakthrough curve simulated for C_8 and C_{12} adsorption by P1300 in H_2O and in 1M NaOH solution on single component adsorption.

Table 3.6. Mass transfer coefficients and surface diffusivities of C₈ and C₁₂ in H₂O solution and in 1M NaOH solution [adsorbent: 10mg P1300 and initial concentration of adsorbate: 2.0mg/L]

Adsorbate	H ₂ O in fixed-bed $k_f \times 10^3$ (cm/s) $D_s \times 10^{11}$ (cm ² /s)	1M NaOH in fixed-bed $k_f \times 10^3$ (cm/s) $D_s \times 10^{11}$ (cm ² /s)	1M NaOH in batch* $k_f \times 10^8$ (cm/s) $D_e \times 10^{12}$ (cm ² /s)
C ₈	3.0 5.0	2.9 1.0	1.4 6.6
C ₁₂	3.5 1.5	3.4 0.5	3.2 5.9

* an initial concentration of 0.4mg/L in 2M NaOH and carbon dosage of 0.16mg.

3.4.2.3 두성분 혼합계 흡착

각 유기산 성분의 외부물질전달속도와 표면확산속도는 두성분 혼합계에서 어떤 영향을 받는지 확인하고자 식(3.28)~식(3.35)로 구성된 수학적 모델과 평형흡착식 식(3.36)와 식(3.38)을 사용하여 계산하였다. 두성분 혼합계에서의 실험결과와 흡착관 모델을 계산하여 데이터 추정 결과 C_8 과 C_{12} 의 외부물질전달계수(k_f)는 각각 3.0 cm/s 와 3.5 cm/s 이었고, C_8 과 C_{12} 의 표면확산계수(D_s)는 각각 5.0×10^{-11} cm²/s와 1.5×10^{-11} cm²/s로 얻어졌다. 그 결과 중 출구체서의 유출수와 유입수의 농도비는 Figure 3.16에, 흡착관 출구에 존재하는 고체입자내 농도분포는 Figure 3.17에 나타냈다.

본 절의 두성분 혼합계에서 구한 외부물질전달계수와 표면확산계수는 외부물질전달속도와 표면확산속도값은 2.4.2.1절의 단일 성분계에서의 값과 동일하였고 각 유기산의 흡착량은 흡착평형만이 영향을 준 것으로 나타났다. 즉 C_8 에 대하여 예를 들면, C_8 의 흡착속도에는 C_8 의 농도와 빈 흡착점에 비례하며, 혼합 성분계에서는 C_8 의 흡착이 가능한 빈 흡착점은 단일성분계에서의 빈흡착점 보다 C_{12} 에 의해 점유된 $\alpha C_{b.B}^*$ 만큼 부족하게된다. 따라서 혼합성분계에서의 C_8 의 흡착속도는 단일성분계의 흡착속도보다 $k_{ads.A} \alpha C_{b.B}^*$ 만큼 느리게 되어서 식(3.21)에서 분모항이 커져서 결국 고체상과 기체상상의 흡착평형이 달라진 것으로 생각된다.

$$C_{s.A} = \frac{Q_{\max A} K_A C_{b.A}^*}{(1 + K_A C_{b.A}^* + K_B \alpha C_{b.B}^*)} \quad (3.21)$$

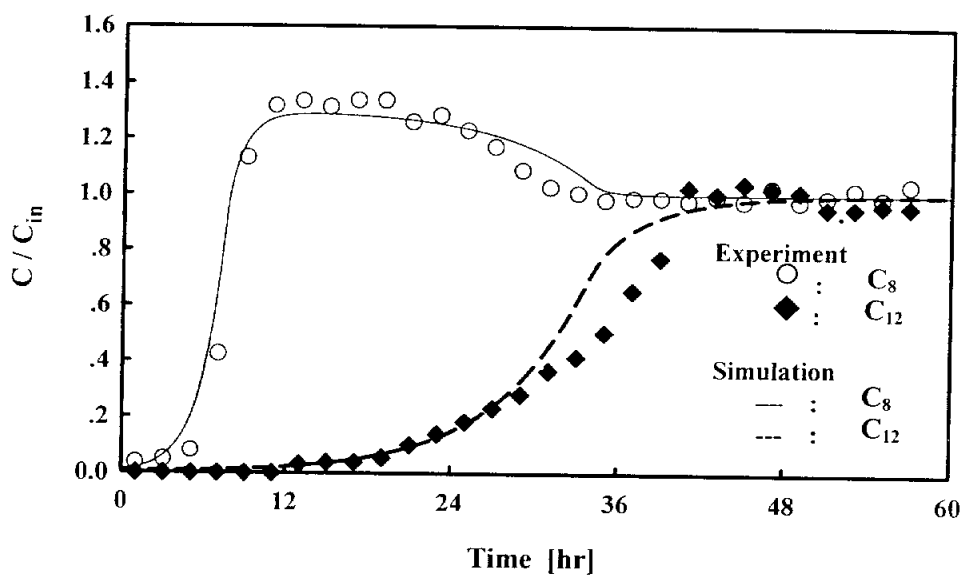


Figure 3.16. Breakthrough curve simulated for C_8 and C_{12} adsorption on two adsorption.

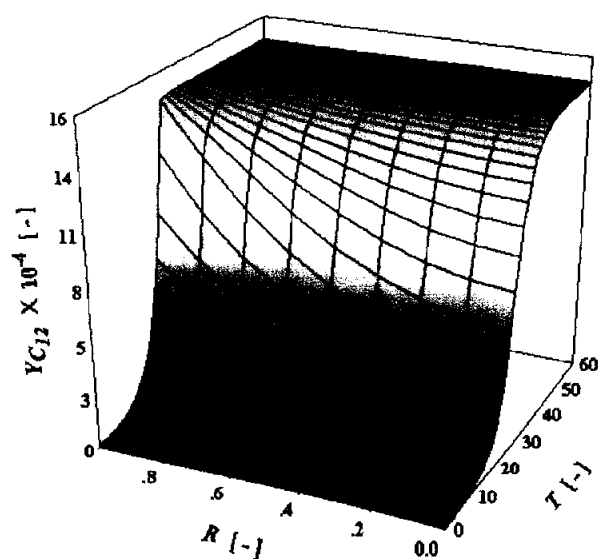
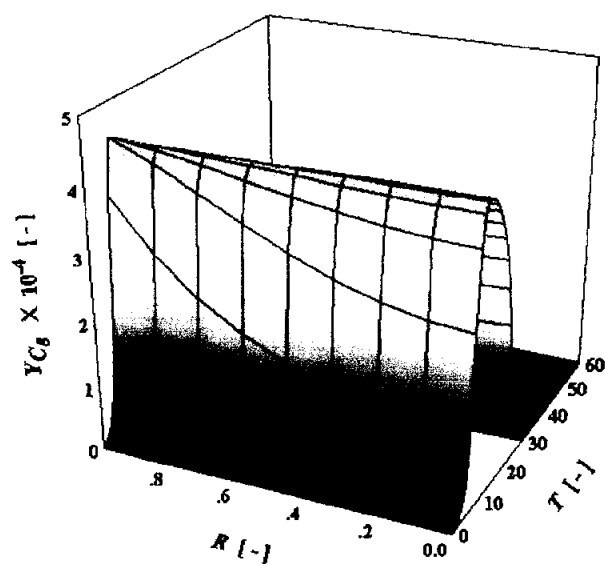


Figure 3.17. Concentration profiles simulated of C_8 and C_{12} of inside of a particle at outlet on two component adsorption.

3.4.2.4 치환 흡착

Figure 3.18에 나타낸 실험결과는 초기의 C_8 의 유출수의 농도가 일정하여 시간에 따라 수평적일 것으로 생각한 기대와는 달리, 탈착되는 C_8 유출 농도는 급격히 감소하는 형태로 나타났다. 이러한 흡착 특성을 이해하고자 두 성분계의 모델을 사용하여 초기에는 C_8 의 농도가 포화된 상태에서 2 mg/L의 C_{12} 만을 유입시켜 시뮬레이션한 결과 중 유입수의 농도비에 대한 유출수의 농도비를 실험결과와 함께 Figure 3.18에 나타내었고, 입구에 존재하는 고체 내부의 농도분포를 Figure 3.19에 나타냈다. 모사 결과 C_{12} 의 D_s 는 0.4×10^{-11} cm²/s로 단일 성분계와 혼합 성분계의 결과 보다 현저히 감소하였다. 그 원인으로는 입자의 세공 내에 잔류된 C_8 가 세공내의 C_{12} 확산을 방해하기 때문으로 추측된다.

C_8 의 유출농도 분포를 고찰하기 위하여 여러 조건을 변화시켜 모사하였다. 그 결과, 초기 유출 되는 C_8 의 농도는 C_{12} 의 D_s 값이 단일성분계나 혼합성분계에서의 값(1.5×10^{-11} cm²/s)을 가질 때 보다 증가되었다. 그 이유는 본 연구에서 사용된 모형화에서 고체 입자로의 C_{12} 의 외부물질전달속도는 거의 변화가 없는데 비하여 입자내로의 확산속도가 현저히 감소하기 때문에 P1300 표면에서의 흡착점을 차지하는 C_{12} 농도($C_{s,B}$)가 다른 경우보다 증가하게 되었다. 이것은 식(3.19)에서 $C_{b,A}^*$ 를 증가시켜 외부물질전달속도를 증가시킨 것으로 생각되었다.

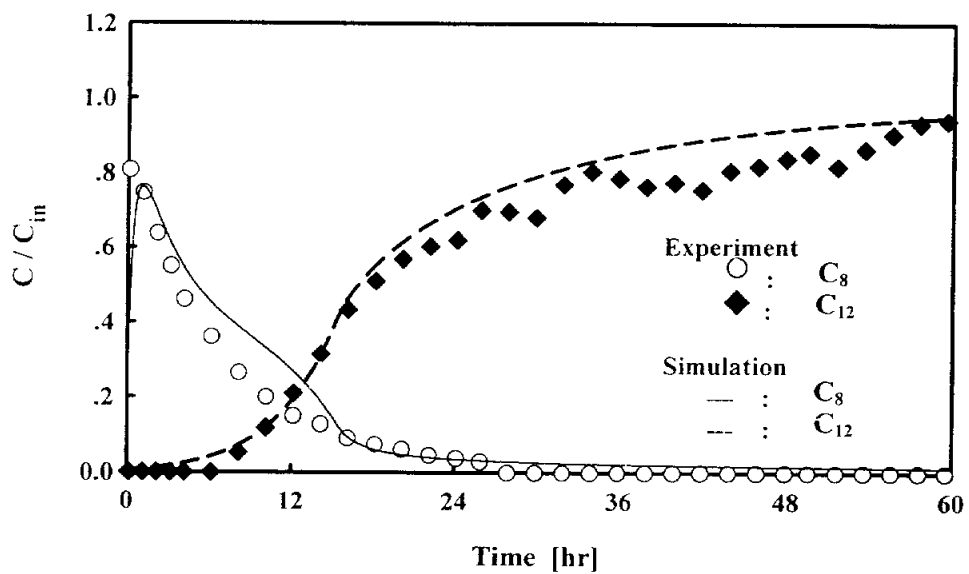


Figure 3.18. Breakthrough curve simulated for C_8 desorption and C_{12} adsorption on displacement adsorption.

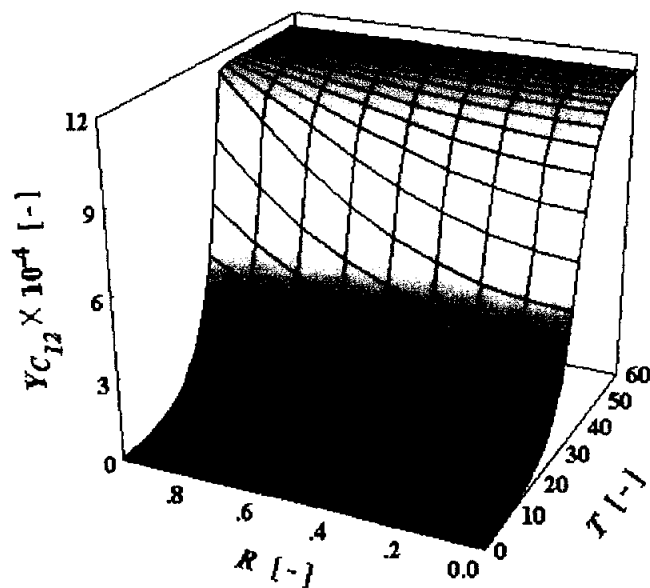
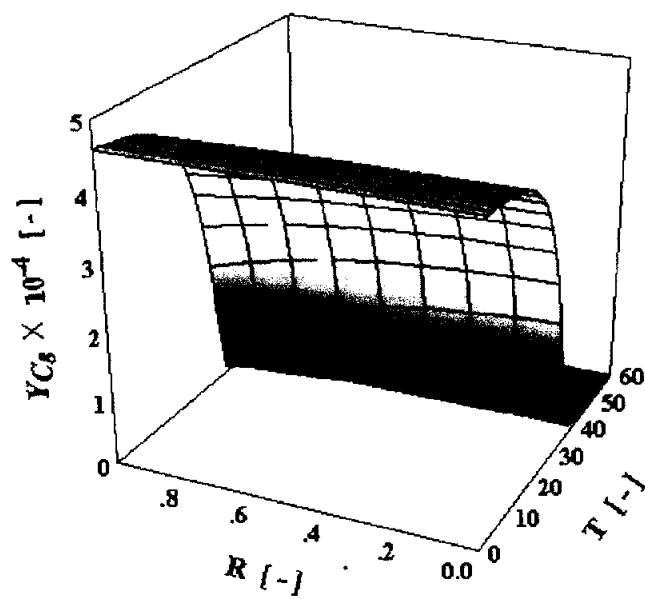


Figure 3.19. Concentrations profile simulated of C_8 and C_{12} of inside of a particle at outlet on displacement adsorption.

3.4.3 DCBR 설계를 위한 모사

3.4.3.1 단일성분계 흡착

Bayer 액은 침전 단계 후 재순환되므로 연속적인 유기불제거를 위하여 고정층 흡착관을 사용할 경우 고정층을 통과하는 Bayer 용액은 흡착 후 다시 용액조에 모이게 되는 재순환방식의 시스템이 필요하다. 고정층흡착관에서 확장된 가상적인 시스템으로 Figure 3.20에서 보여주는 differential column batch reactor(DCBR)을 선택하여 설계에 필요한 기초인자들을 얻고자 하였다.

연속적인 공정은 처리용액에서 유기산의 잔존농도를 설정하여 목표치에 맞게 운전된다. Figure 3.21은 P1300의 고정된 흡착관에서 구한 외부물질전달 계수와 표면확산계수를 사용하고, 10mg의 P1300, 초기용액조 내의 C_{12} 의 2 mg/L의 농도(C_0) 및 유속 1.0 mL/min을 고정하고 용액조의 부피만을 변화시켜 DCBR을 운전하였을 때 용액조 내의 C_{12} 의 농도 변화를 예측하였다.

Figure 3.21에서 용액조 내의 농도제거율을 80 %로 설정하였을 때 용액조의 부피를 3 L를 사용한 경우에는 처리 시간이 무한대가 되었고, 적어도 용액조의 부피는 약 2.5 L이하로 설정해야 함을 알 수 있다. 또한 6 시간내에 C_{12} 의 농도를 80 %제거하고자 할 때 용액의 부피를 200 cm^3 이하로 설정해야함을 알 수 있다.

$$\frac{Vol. of solution}{Amt. of P1300 used} = \frac{200cm^3}{10mg} = 20cm^3 / mg$$

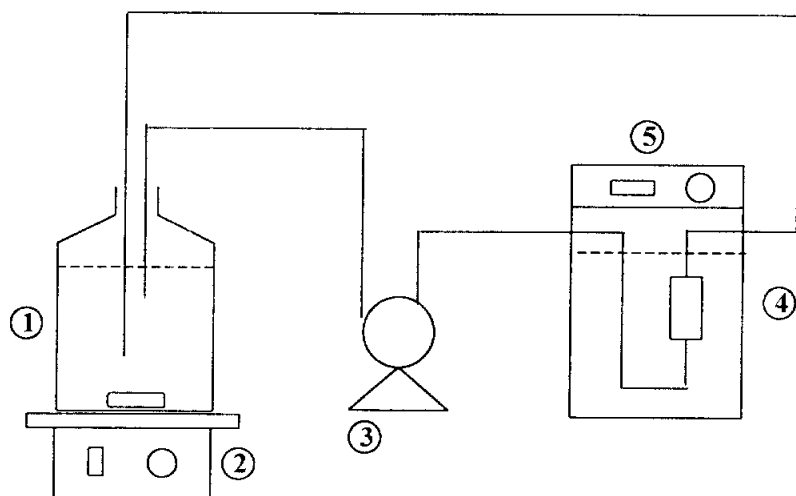


Figure 3.20. The schematic diagram of Differential Column Batch Reactor [(1) feed tank, (2) magnetic stirrer, (3) pump, (4) reactor, and (5) water bath].

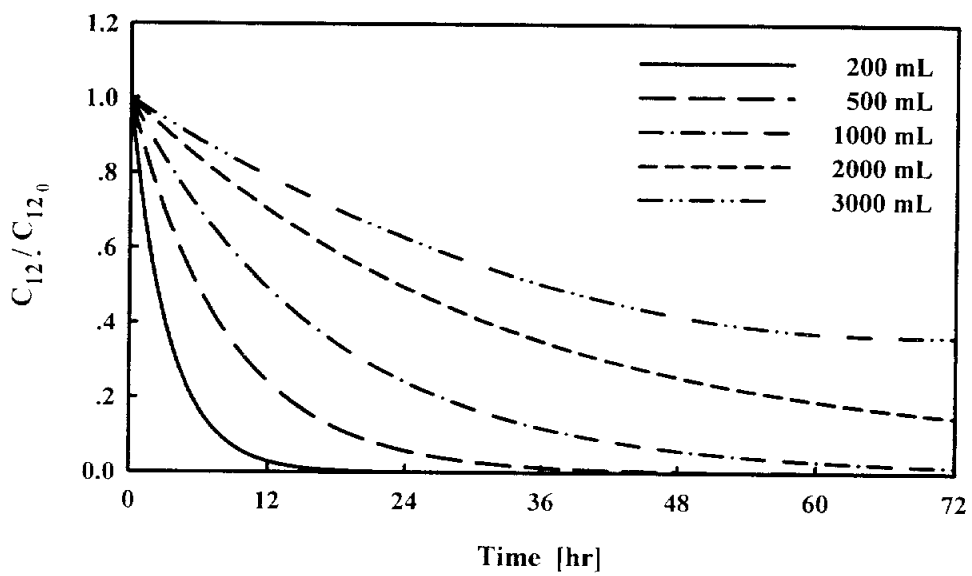


Figure 3.21. Decrease of concentration of C_{12} in the tank of DCBR on single component adsorption.

3.4.3.2 두성분 혼합계 흡착

실제 계에서는 다성분의 유기물들이 존재하는 경우가 많으므로 본 절에서는 두성분 혼합계에 대한 DCBR 운전시 용액조 내의 C_8 와 C_{12} 의 농도거동을 살펴보고자하였다.

3.4.2절의 고정층 혼합계에서 구해진 외부물질전달계수와 표면확산계수를 사용하고, 10mg P1300, 각 농도 2 mg/L의 C_{12} 와 C_8 의 혼합액의 유속 1.0 mL/min, 용액조의 부피 200 mL로 설정하여 DCBR 운전시 시간에 따른 용액조 내의 두 유기산의 농도 변화를 Figure 3.22에 나타내었다.

Figure 3.22에서 용액조내의 C_8 의 농도는 초기에는 감소하다가 약 10 시간을 기점으로 다시 상승하였다. 이것은 앞 3.4.2절에서 설명한 바와 같이 두 성분계의 흡착평형으로 인하여 C_8 의 탈착 속도가 약 10 시간을 기점으로 빨라짐에 의한 것으로 생각된다. 따라서, 혼합용액에서 두 유기산 C_8 와 C_{12} 의 제거를 목적으로 할 경우 약 10시간 이상의 흡착을 지속하는 것은 C_8 제거에 있어서 오히려 역효과가 일어남을 의미한다. 따라서 효과적인 다 성분 흡착제거를 위하여, 흡탈착이 반복적으로 일어나는 concentration swing adsorption (CSA)법이 요구되는 것으로 사료되었다.

또한 Figure 3.22의 C_8 와 C_{12} 의 혼합성분계에서 C_{12} 의 농도가 초기 농도의 80 %를 제거하는 데 걸린 시간은 60시간이상이 소요되는 것으로 나타났다. 이것은 Figure 3.21의 단일 C_{12} 성분계에서 동일 조건에 도달하는데 걸리는 시간 6시간에 비해 10배 이상의 운전시간이 필요한 것으로 나타났다.

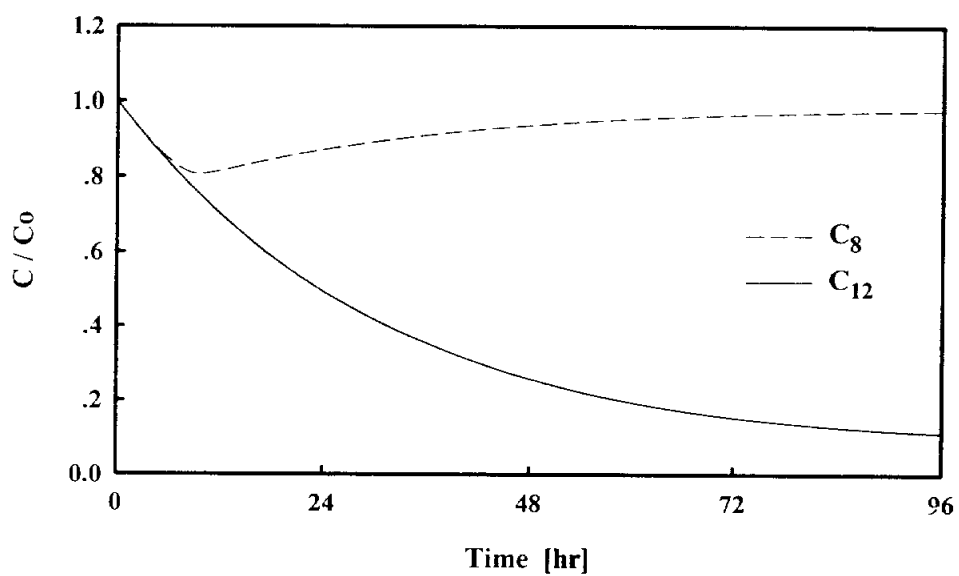


Figure 3.22. Concentration of C_{12} and C_8 in the tank of DCBR on two component adsorption.

3.5 요약

고정층 내 활성탄을 사용한 연속적인 유기산 제거를 위한 흡착거동을 연구하고자 흡착관에 대한 벌크상과 고체상의 물질 수지식으로 구성된 불균일 모델을 유한 요소법과 Newton-Raohson Method을 병행하여 계산하였다. 실험 결과와 계산결과는 다음과 같다.

- (1) 활성탄 P1300은 활성탄 Picazine 보다 소수성이 강하였으며, 활성탄의 표면 전하에 있어서 Picazine이 P1300보다 강한 음전하를 가졌다.
- (2) P1300이 Picazine보다 유기산 C_8 와 C_{12} 의 흡착에 있어서 우세하였으며, 두 활성탄에 있어서 C_{12} 의 흡착량이 C_8 보다 우세하였다.
- (3) P1300의 표면전하가 음전하를 가지는 NaOH용액에서의 두 유기산의 흡착량이 H_2O 용액에서 보다 감소하였다.
- (4) 혼합성분계 흡착실험에서 대부분 C_{12} 가 활성탄에 흡착되었고, C_8 의 흡착은 미량에 불과하였다.
- (5) 활성탄에 이미 흡착된 C_8 를 C_{12} 가 치환하는 흡착실험에서 C_8 의 60 %만이 치환되었다.
- (6) 단일성분계 흡착모델에 의한 계산한 C_8 의 외부물질전달 계수와 표면확산계수는 각각 3.0×10^{-3} cm/s와 5.0×10^{-11} cm²/s이었고, C_{12} 의 외부 물질전달계수와 표면확산계수는 각각 3.5×10^{-3} cm/s 및 1.5×10^{-11} cm²/s였다.
- (7) 외부물질전달속도에 있어서 C_{12} 가 C_8 보다 우세하였으며, 표면확산속도에 있어서 C_{12} 가 C_8 보다 감소하였다.

- (8) 1M NaOH 용액에서의 유기산들의 표면확산속도는 수용액에서의 표면확산속도 보다 작았다.
- (9) 혼합성분계 용액에서의 외부물질전달계수와 표면확산계수의 값들은 단일성분계에서 구한 흡착 결과와 일치하였다.
- (10) C_{12} 에 의한 C_8 의 치환흡착에서 C_{12} 의 표면확산속도만 단일성분계에서 보다 느려졌다.

사용기호

A	Specific surface area of a particle [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
C	Concentration of titrant [mol m^{-3}]
C_b	Liquid concentration in the bulk [mol cm^{-3}]
C_b^*	Liquid concentration on the adsorbent [mol cm^{-3}]
C_{in}	Liquid concentration on inlet [mol cm^{-3}]
C_s	Adsorbate load [mol cm^{-3}]
D_b	Mass diffusivity for bulk [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
D_p	Pore diffusivity [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
D_s	Surface diffusivity [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
k_{ads}	Rate constant of adsorption [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]
k_{des}	Rate constant of desorption [s^{-1}]
K	Equilibrium constant [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]
k_f	External mass transfer coefficient across the fluid-pellet interface [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
L	Axial height of adsorber [cm]
$Q_{\max}$	Value of C_s corresponding to complete monolayer converge [mol cm^{-3}]
r	Radial distance inside the particle of adsorbent [cm]
r_{ads}	Rate of adsorption [$\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$]
r_{des}	Rate of desorption [$\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$]

S_v	Concentration of vacant site [mol cm ⁻³]
u	Superficial velocity [cm s ⁻¹]
ε	Bed porosity
ρ	Density [g cm ⁻³]
t	Time [s]
z	Axial distance [cm]

제 4 장 결 론

고로반응기와 흡착탑은 유사한 유체-고체계를 가지고 있으면서도 반응기의 구조, 고체 장입물, 유체의 흐름, 상간 전달현상 및 화학반응이 매우 독특하였다. 본 연구는 이러한 복잡한 특성을 가지는 두 불균일계 반응기에 대하여 각각 모형화 하였고, 유한 요소법과 Newton Raphson method을 병행하여 수치해석하였다.

고로의 내부 현상들을 기체흐름, 고체흐름 및 각 고체층에 상당하는 반응을 고려한 물질전달과 열전달로 모형화하였다. 미분탄 취입은 고로내부의 분축적을 가중시켰다. 특히 고로 하부에서 축적된 미분탄은 연소대 심도를 축소시키고 테드맨의 기체흐름을 저하시켜 고로의 정상상태에 영향을 주었다. 연소대의 심도 축소와 테드맨의 기체흐름 저하는 모두 충전층 내의 압력강하를 증가시키고 고로 내부의 온도를 감소시킨다는 점에서는 비슷하였다. 그러나 테드맨의 기체흐름 감소와 버드네스트형성은 단지 고로하부 온도만 감소시켰다. 이에 반해 연소대의 심도 감소는 고로의 전체 평균온도를 저하시키고 연소대경계의 기체흐름을 증가시켜 노벽측 보쉬 부근의 고체온도를 상승시켰다. 그로 인하여 연소대 심도가 짧을수록 철광석의 연화융착대가 축 중심부에서 보다 하부에서 형성되고 노벽 측에서 보다 상부에서 나타나 연화융착대의 길이를 감소시켜 고로조업에 악 영향을 주었다. 반면에 노심 코크스컬럼의 반경과 노심 코크스 입경의 증가는 기체흐름을 원활히 하여 고로의 상태를 호전시켰다.

연속적인 유기산(C_8 와 C_{12})제거를 위한 고정층 흡착실험에서 활성탄 Picazine 보다 상대적으로 소수성이 강한 활성탄 P1300의 두 유기산의 흡착능이 뛰어났으며, 두 활성탄의 유기산 흡착에서 긴 탄소길이를 가진 C_{12} 의 제거량이 C_8 보다 많았다. 활성탄의 소수성과 유기산의 소수성은 유기산의 활성탄 흡착능에 영향을 주었다. 활성탄의 표면이 음전하를 가지는 NaOH용액에서 유기산들의 흡착량이 H_2O 용액에서 보다 감소하였다. 두성분 혼합계에서 C_8 의 흡착량이 거의 미비하여 C_{12} 가 거의 모든 흡착점을 차지하였으나, 치환흡착에서는 C_8 가 활성탄에 잔존하여 C_{12} 와 공존하였다.

연속적인 유기산(C_8 와 C_{12})제거를 위한 흡착거동을 연구하고자 고정층 흡착탑은 벌크상의 1차원 좌표와 고체상의 1차원 좌표를 연결한 혼합 좌표계를 사용하여 모형화하였다. 흡착관 모델의 계산에서 외부물질전달속도는 C_{12} 가 C_8 보다 우세하였으며, 세공내 표면확산속도는 C_8 가 C_{12} 보다 빨랐다. NaOH용액에서 유기산의 표면확산계수는 수용액의 결과 보다 감소하였다. 두성분 혼합계에서 C_{12} 와 C_8 의 외부물질전달속도와 표면확산속도는 단일성분계와 일치하였으나, 치환흡착에서 C_{12} 의 표면확산속도는 단일성분계에서보다 감소하였다.

참고문헌

1. Brodkey, R. S. and Hershey, H. C.: "Transport Phenomina", McGraw-Hill, Inc., U.S.A.(1988).
2. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomina", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.(1960).
3. Welty, J. R., Wilson, R. E. and Wicks, C. E.: "Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.(1984).
4. Chung, J. K., Huh, W. W., and Park, P. W.: "Effects of Pulverized Coal Injection on Fines Behaviors in Blast Furnace", HWAHAK KONGHAK, **37**, 767-774(1999).
5. Chung, J. K.: "Fines Behavior Analysis with Finite Element Method in Fluidized Coke Bed of Blast Furnace", Ph. D. Dissertation, Pusan Nat. Univ., Korea(2001).
6. Chung, J. K. and Park, P. W.: "Effects of Oxy-coal Injection on Blast Furnace Raceway Temperature", HWAHAK KONGHAK, **36**, 743-750(1998).
7. Chung, J. K., Kim, J. H., Jeong, Y. O. and Park, P. W.: "Fines Behavior Analysis in Blast Furnace with Finite Element Method", HWAHAK KONGHAK, **39**, 96-102(2001).
8. Yagi, J. I., Takeda, K. and Omori, Y.: "Two-dimensional Simulation on the Gas Flow and Heat Transfer in the Blast Furnace", Transactions ISIJ, **22**, 884-892(1982).
9. Yagi, J. I., Takeda, K. and Omori, Y.: "Two-dimensional Mathematical Analysis on Gas Flow and Heat Transfer in Blast Furnace by the Application of Finite Element Method", Tetsu-to-Hagane, **66**, 1888-1897(1980).
10. Chen, J., Akiyama, T., Nogami, H., Yagi, J. I. and Takahashi, H.: "Modeling of Solid Flow in Moving bed", ISIJ International, **33**, 664-671(1993).
11. Austin, P. R., Nogami, H. and Yagi, J. I.: "A Mathematical Model of Four Phase Motion and Heat Transfer in the Blast Furnace", ISIJ International, **37**, 458-467(1997).
12. Wang, G. X., Chew, S.J., Yu, A.B. and Zulli, P.: "Model Study of Liquid Flow in the Blast Furnace Lower Zone", ISIJ International, **37**, 573-582(1997).
13. Takatani, K., Inada, T. and Ujisawa, Y.: "Three-dimensional Dynamic Simulator for Blast Furnace", ISIJ International, **39**, 15-22(1999).

14. Yun, C. K., Shim, J. D., Cho, Y. S., Kang, I. S. and Shim, Y. T.: "Mathematical Modeling of Fluid Flow and Temperature Profile in a Blast Furnace", KAIST, Korea(1983).
15. Lee, K. S. and Kim, H. S.: "Analysis of Steady State Behavior of a Blast Furnace using a Two Dimensional Model", Sogang Univ.(1986).
16. Lee, I. O., Choi, T. W., Kim, H. S. and Lee, K. S.: "Analysis of Steady State Behavior of a Blast Furnace using a Two Dimensional Model", HWAHAK KONGHAK, **28**, 243-254(1990).
17. Yagi, J. I. and Muchi, I.: "Theoretical Estimations on the Longitudinal Distributions of Process Variables in the Blast Furnace and on Its Productivity", Transactions ISIJ, **10**, 392-450(1970).
18. Miyasaka, N. and Kondo, S. I.: "The Rate of Cokes Casification by Gas Consisting of CO_2 , H_2O , CO , H_2 and N_2 ", Tetsu-to-Hagane, **54**, 1427-1431(1968).
19. Hashimoto, M., Yamada, M. and Kataoka, K.: "Computer-Aided Scale-Up and Thermal Design of Coke Combustion Furnaces", J. Chem. Eng. Japan, **25**, 361-366(1992).
20. Hara, Y., Sakawa, M. and Kondo, S. I.: "Mathematical Model of the Shaft Furnace for Reduction of Iron-Ore Pellet", Tetsu-to-Hagane, **62**, 315-323(1976).
21. Hara, Y., Tsuchiya, M. and Kondo, S. I.: "Intraparticle Temperature of Iron-Oxide Pellet during the Reduction", Tetsu-to-Hagane, **60**, 1261-1270(1974).
22. Yagi, J. I.: "Mathematical Modeling of the Flow of Four Fluids in a Packed Bed", ISIJ International, **33**, 619-639(1993).
23. Aoki, H., Nogami, H., Tsuge, H., Miura, T. and Furukawa, T.: "Simulation of Transport Phenomena around the Raceway Zone in the Blast Furnace with and without Pulverized Coal Injection", ISIJ International, **33**, 646-654(1993).
24. Adilson, O., Nogami, H. and Yagi, J. I.: "Transient Mathematical modeling of Blast Furnace based on multi-fluid concept", CAMP-ISIJ, **12**, 93-96(1999).
25. Jeong, Y. O.: "Thermal Effects on Single-Well Chemical Tracer Tests for Measureing Residual Oil Saturation", Ph. D. Dissertation, Houston Univ., Houston, U.S.A.(1989).
26. Burden, R. L. and Faires, J. D.: "Numerical Analysis", Brooks/Cole Publishing

Company, U. S. A(1997).

27. Kim, J. H., Park, P. W., Chung, J. K. and Jeong, Y. O.: "Effects of Pulverized Coal Injection on Blast Furnace at Steady State", *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 169-178(2002).
28. Ohno, Y., Yamada, Y., Kondo, K. and Takebe, T.: "Mathematical Model Analysis on Three-dimensional Gas Flow in Blast Furnace", *Tetsu-to-Hagane*, **73**, 2036-2043(1987).
29. Shibata, K., Shimizu, M., Inaba, S. I., Takahashi, R. and Yagi, J. I.: "Two-dimensional Analysis on the Flow Characteristics of Powders around Cohesive zone in a Blast Furnace", *Tetsu-to-Hagane*, **77**, 1267-1273(1991).
30. Takahashi, H., Tanno, M. and Katayama, J.: "Burden Descending Behaviour with Renewal of Deadman in a Two Dimensional Cold Model of Blast Furnace", *ISIJ International*, **36**, 1354-1359(1996).
31. Hashimoto, M., Yamada, M. and Kataoka, K.: "Three-dimensional Modeling and Simulation of an Ash Melting Furnace for Design of Sludge Melting Furnaces", *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 422-428(1993).
32. Kang, H. W., Chung, W. S. and Murayama, T.: "Effect of Iron Ore size on Kinetics of Gaseous Reduction", *ISIJ International*, **38**, 109-115(1998).
33. Kang, H. W., Chung, W. S., Murayama, T. and Ono, Y.: "Gas-Solid Reaction Model for Non-spherical Iron Oxide", *ISIJ International*, **38**, 324-331(1998).
34. Chen, J., Akiyama, T., Nogami, H. and Yagi, J. I.: "Behavior of Powders in a Packed Bed with Lateral Inlets", *ISIJ International*, **34**, 133-139(1994).
35. Austin, P. R., Nogami, H. and Yagi, J.: "A Mathematical Model for Blast Furnace Reaction Analysis Based on the Four Fluid Model", *ISIJ International*, **37**, 748-755(1997).
36. Austin, P. R., Nogami, H. and Yagi, J. I.: "Analysis of Actual Blast Furnace Operations and Evaluation of Static Liquid Holdup Effects by the Four Fluid Model", *ISIJ International*, **38**, 246-255(1998).
37. Hind, A. R., Bhargava, S. K. and Grocott, S. C.: "The surface chemistry of Bayer process solids: a review", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **146**, 359-374(1999).

38. Alcoa.1998, "Alcoa Annual Report", www.alcoa.com.au
39. Wu, S. H. and Pendleton, P.: "Adsorption of Anionic Surfactant by Activated Carbon: Effect of Surface Chemistry, Ionic Strength, and Hydrophobicity", *J. Colloid and Interface Science*, **243**, 306-315(2001).
40. Pendleton, P., Wu, S. H. and Badalyan, A.: "Activated Carbon Oxygen Content Influence on Water and Surfactant Adsorption", *J. Colloid and Interface Science*, **246**, 235-240(2002).
41. Pavan, P. C., Crepaldi, E. L., Gomes, G. A. and Valim, J. B.: "Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic Strength", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , **154**, 339-410(1999).
42. Huang, L. and Somasundaran, P.: "The charge in structure of surfactant aggregates during adsorption / desorption processes and its effect on the stability of alumina suspension", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , **117**, 235-244(1996).
43. Dabrowski, A.: "Adsorption from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**, 135(2001).
44. Pendleton, P., Wong, S. H., Schumann, R., Levay, G., Denoyel, R., and Rouquerol, J.: "Properties of Activated Carbon Controlling 2-Methylisoborneol Adsorption", *Carbon*, **35**, 1141-1149(1997).
45. Considine, R., Denoyel, R., Pendleton, P., Schumann, R. and Wong, S. H.: " The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , **179**, 271-280(2001).
46. Salame, I. I. and Bandosz, T. J.: "Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation", *Journal of Colloid and Interface Science*, **210**, 367-374(1999).
47. Wu, S. H.: "The influence of activated carbone surface chemistrry and physical properties, and solution properties on anionic surfactant adsorption from dilute solution", Ph. D. Dissertation, Univ. South Australia, Adelaide, Australia(2002).
48. Baup, S., Jaffre, C., Wolbert, D. and Laplanche, A.: "Adsorption of Pesticides onto

- Granular Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments”, *Adsorption of Pesticides*, **6**, 219-228(2000).
49. Yuasa, A., Li, F. and Matsui, Y.: “Adsorption Isotherms of Nonionic Surfactants onto Activated Carbon: Alkylphenol Polyethoxylates and Alcohol Polyethoxylates”.
 50. Li, F., Yuasa, A. and Matsui, Y.: “Removal of Nonionic Surfactants in Activated Carbon Bed -Parameter Estimation and Breakthrough Prediction-”
 51. Tien, C.: “Adsorption Calculations and Modeling”, Butterworth-Heinemann, U.S.A(1994).
 52. Sontheimer, H., Crittenden, J. C. and Summers, R. S.: “Activated Carbon for Water Treatment”, DVGW-Forschungsstelle, U.S.A.(1988).
 53. Hu, X. and Qiao, S.: “Binary adsorption kinetics of ethane and propane in a large heterogeneous microporous particle”, *Separation and Purification Technology*, **16**, 261-271(1999).
 54. Guijarro, M. I., Mendioroz, S. and Munoz, V.: “Effect of Morphology of Sulfurized Materials in the Retention of Mercury from Gas Streams”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1088-1094(1998).
 55. Badalyan, A., Wu, S. H., Pendleton, P.: *Journal of Colloid and Interface Science*, **246**, 235(2002).
 56. O'Brien, J. A. and Myers, A. L.: “Rapid Calculations of Multicomponent Adsorption Equilibria from Pure Isotherm Data”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1188-1191(1985).
 57. Moon, H. and Tien, C.: “Further Work on Multicomponent Adsorption Equilibria Calculations Based on the Ideal Adsorbed solution Theory”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2042-2047(1987).
 58. Brauch, V. and Schlunder, E. U.: “The Scale-up of Activated Carbon Columns for Water Purification, Based in Results from Batch Tests-II”, *Chemical Engineering Science*, **30**, 539-548(1975).
 59. Schmidt, J. L., Pimenov, A. V., Lieberman, A. I. and Chen, H. Y.: “Kinetics of Adsorption with Granular, Powdered, and Fibrous Activated Carbon”, *Separation Science and Technology*, **32**, 2105-2114(1997).
 60. Spahn, H. and Schluder, E. U.: “The Scale-up of Activated Carbon Columns for

- Water Purification, Based in Results form Batch Tests-I", Chemical Engineering Science, **30**, 529-537(1975).
61. Leyva-Ramos, R. and Geankoplis, C. J.: "Model simulation and Analysis of Surface Diffusion of Liquid in Porous Solids", Chemical Engineering Science, **40**, 799-807(1985).
 62. McKay, G., Allen, S. J., McConvey, I. F. and Otterburn, M. S.: "Transport Processes in the Sorption of Colored Ions by Peat Particles", Journal of Colloid and Interface Science, **80**, 323-339(1981).
 63. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouqurol, J. and Siemieniewska, T.: "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", Pure & Appl. Chem., **57**, 603-619(1985).
 64. Ma, Y., Tong, W., Zhou, H. and Suib, S. L.: "A review of zeolite-ilke porous materials", Microporous and Mesoporous Material, **37**, 243-252(2000).
 65. Badalyan, A., Pendleton, P. and Wu, H.: "Development of an automated gas adsorption apparatus for the characterization of the surface area, pore size distribution and density of powdered materials", Rev. Sci. Instrum, **72**, 3038-3045(2001).
 66. Lee, E. M. and Koopal, L. K.: "Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Metal Oxide Surfaces: Surface Charge Adjustment and Competition Effects". Journal of Colloid and Interface Science, **177**, 478-489(1996).
 67. Paxeus
 68. Komiyama, H. and Smith, J. M.: "Surface Diffusion in Liquid-Filled Pores", AIChE J., **20**(6), 1110(1974).
 69. Weber, W.J. and Smith, J.M.: "Simulation and Design Models for Fixed-Bed Adsorber", Environ. Sci. Technol., **21**, 1040(1987).
 70. De Keizer, A., Böhmer, M. R., Mehrian, T. and Koopal, L. K.: "Adsorption of organic ions at the solid-electrolyte interface, Interpretation of common intersection points", Colloids and surfaces, **51**, 339-357(1990).
 71. Pavan, P. C., Crepaldi, E. L. and Valim, J. B.: "Sorption of Anionic Surfactants on Layered Double Hydroxides", Journal of Colloid and Interface Science, **229**, 346-

- 352(2000).
72. Hoeft, C. E. and Zollars, R. L.: "Adsorption of Single Anionic Surfactants on Hydrophobic Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, **177**, 171-178(1996).
 73. Palla, B. J. and Shah, D. O.: "Stabilization of High Ionic Strength Slurries Using the Synergistic Effects of a Mixed Surfactant System", *Journal of Colloid and Interface Science*, **233**, 102-111(2000).
 74. Daley, M. A., Mangun, C. L., Debarr, J. A., Riha, S., Lizzio, A. A., Donnals, G. L. and Economy, J.: "Adsorption of SO₂ onto Oxidized and Heat-treated Activated Carbon Fibers(ACFS)", *Carbon*, **35**, 411-417(1997).
 75. Dai, M.: "Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon", *Journal of Colloid and Interface Science*, **198**, 6-10(1998)

부 록

Appendix I. 반응속도정수, 평형정수 및 표준반응열

Table A.1. Kinetic constants, equilibrium constants, and heat of reaction

Reaction number (N)	Kinetic constant (k_N)	Equilibrium constant (K_N)	ΔH_{298}° [kcal/kmol]
1	EXP(27.201-35900/ T_s)	-	41108
2	EXP(22.355-26360/ T_s)	-	31309
3	EXP(11.35- 9526.7/ T_s)	EXP(7.260 + 3720.0/ T_s)	-11233
4	EXP(11.92-8000.0/ T_s)	EXP(10.32 + 362.0/ T_s)	-1434
5	EXP(15.76-14501.5/ T_s)	EXP(5.290 - 4711.0/ T_s)	48099
6	EXP(11.29-9000.0/ T_s)	EXP(8.98 - 8580.0/ T_s)	57899
7	EXP(16.28-15060.4/ T_s)	EXP(-3.127 + 2879.0/ T_s)	-13623
8	EXP(16.50-14000.0/ T_s)	EXP(1.30 - 2070.0/ T_s)	-3824
9	EXP(11.35- 9526.7/ T_s)	EXP(-1.032 + 981.5/ T_s)	-657
10	EXP(12.90- 8000.0/ T_s)	EXP(3.72 - 4101.0/ T_s)	-116.64

Appendix II. 열용량과 반응열

(1) 열용량

노 내의 각 성분의 열용량은 온도 1500 K를 기준으로 하여 Table A.2에서의 식을 사용하여 다음과 같이 구하였다.

$$C_p = \frac{H_T^o - H_{298}^o}{T - 298}$$

(2) 철광석의 평균열용량

철광석의 열용량은 각 요소에서 변화된 환원율을 기준으로 각 철광성분의 몰분율을 고려하여 다음 식을 사용하여 철광석의 평균열용량을 구하였다.

$$C_{p_o} = \frac{\frac{(1-F_M)C_{p_{Fe_2O_3}}}{Mw_{Fe_2O_3}} + \frac{(F_M-F_W)C_{p_{Fe_3O_4}}}{Mw_{Fe_3O_4}} + \frac{(F_W-F_F)C_{p_{FeO}}}{Mw_{FeO}} + \frac{F_F C_{p_{Fe}}}{Mw_{Fe}}}{\frac{(1-F_M)}{Mw_{Fe_2O_3}} + \frac{(F_M-F_W)}{Mw_{Fe_3O_4}} + \frac{(F_W-F_F)}{Mw_{FeO}} + \frac{F_F}{Mw_{Fe}}}$$

(3) 기체상의 평균열용량

기체의 열용량은 각 요소에서의 기체의 성분의 몰분율을 고려하여 다음 식에서 기체의 평균열용량을 구하였다.

$$C_{p_g} = \sum_i (C_{p_i} C_{p_i})$$

(4) 반응열

각 반응의 반응열은 Table A.1의 표준반응열과 Table A.2에 첨부된 엔탈피값으로 부터 각 반응의 ΔC_p 를 계산하여 아래와 같이 구하였다.

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Table A.2. Enthalpy for a blast furnace

Temp Components	298 - 800 K Top gas	800 - 1100 K	1100 - 1360 K Wustite reduction	1100 - 1900 K Bosh & Hearth	1800 - 2800 K Flame temp
O ₂	31.6T - 9600	34.3T - 11500	-	36.2T - 13500	-
C	15.3T - 4600	20.7T - 8700	22.7T - 11000	23.5T - 11800	-
CO	32.2T - 9100	32.5T - 10800	34.2T - 12600	35.3T - 14000	36.6T - 16400
CO ₂	45.6T - 14100	52.8T - 19200	56.3T - 23100	58.6T - 26000	61.0T - 30500
H ₂	29.3T - 8800	29.9T - 9200	30.9T - 10300	32.5T - 12200	35.2T - 17200
H ₂ O	35.8T - 10800	40.0T - 13800	43.7T - 17900	47.4T - 22200	-
N ₂	30.0T - 9000	32.1T - 10500	-	34.4T - 13000	36.4T - 16500
Fe ₂ O ₃	135.0T - 40200	158.0T - 58800	142.0T - 40600	144.0T - 43000	-
Fe ₃ O ₄	202.0T - 60000	227.0T - 82000	201.0T - 53200	201.0T - 53200	-
Fe _{0.95} O	52.2T - 15600	56.4T - 18900	58.6T - 21400	61.1T - 24100	-
Fe(s)	30.8T - 9200	48.9T - 23700	-	38.4T - 11400	-
Fe(l)	-	-	-	44.0T - 5800	-

감사의 말씀

새로운 시작으로 참으로 행복하다고 느껴왔습니다. 이러한 날들이 있기까지 자상하고 세심하게 이끌어주신 정용옥 교수님께 머리숙여 감사드리며 언제나 건강하시길 기도합니다. 이 논문의 부족한 부분을 지적하여 심사해 주신 천재기교수님을 비롯하여 박판옥, 이석희, 이민규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 학업 중에 많은 도움을 주신 주창식교수님, 친근함을 아끼지 않으신 홍성수, 임준혁교수님, 명강의를 하신 서근하, 김용하, 우희철교수님께도 감사의 마음을 전하고자 합니다. 또한, 이국생활에서 따뜻하게 감사주며 도움을 아끼지 않았던 Phillip Pendelton 교수님, Sophie와 Alex에게도 감사의 말을 전하고 싶습니다. 그리고 학위과정 동안 위로와 격려를 아끼지 않았던 진영씨, 병진씨와 만식선배와 논문수정에 도움을 아끼지 않았던 주호후배님께도 고마운 마음을 전합니다.

가사일과 육아를 아낌없이 지원하신 어머니, 어머님, 아버님과 제 마음속에 함께 하시는 아버지께 머리숙여 감사드리며, 외할머니와 여러 친지들에게도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 단란한 가정을 이루고 있는 언니, 형부, 태정, 혜경이와 일본에서 생활하는 시누 수희와 성일씨, 특히 연욱이에게 엄마의 빈자리를 채워주었던 순희, 지훈씨, 대건, 채은이의 가족들에게 행복이 깃들기를 기도합니다. 따뜻한 마음을 가진 인근, 건석, 은아에게도 좋은 일만 함께 하길 바랍니다.

오랜 기간동안 함께하지 못하는 아내의 입장을 묵묵히 이해하며 지원을 아끼지 않았던 광일씨에게도 두고두고 고마움을 갚을 것을 전합니다. 그리고 어린 나이에든 엄마의 상황을 잘 이해하며 많은 임내심을 보여주었던 지혜로운 꼬마 연욱이에게도 사랑을 전하며 남은 시간동안은 최선을 다하는 엄마가 될 것을 약속합니다.

2003년 1월 김 정 희 올림