

코크스 오븐 내 열분해 가스 거동에 관한 연구

김균태*, 신순모**, 김만영*

*전북대학교 항공우주공학과, **현대제철

*e-mail: manykim@jbnu.ac.kr

A Study on Behavior of the Pyrolysis Gas in the Coke Oven

Kyun Tae Kim*, Soon Mo Shin**, Man Young Kim*

*Dept. of Aerospace Eng., Jeonbuk National University, **Hyundai Steel Co.

요약

본 연구에서는 상업 코크스 제조 공정시 내부 열분포 및 열분해 가스의 유동을 해석하기 위한 모델을 개발하였다. 그 중에서 물리적인 현상을 모사할 수 있는지를 확인하기 위해 수분(H₂O)의 영향만을 고려하였다. 그 결과 수분의 증발이 발생하는 373.15K 구간에서 내부 온도는 유지되면서 증발된 H₂O의 유동 경향을 확인하여 물리적인 현상을 예측할 수 있음을 확인하였다. 그러나 H₂O만을 고려하였기 때문에 유동 발생시의 속도 값에서 큰 차이를 보였으며 추후 연구에서는 이를 보완하기 위해 다른 화학종을 고려한 모델 해석을 수행할 것이다.

1. 서론

상업 코크스 제조 공정에는 불순물의 양이 최소화된 최고의 코크스 품질을 요구하고 있다. 또한 표준 에너지 절약 요구 사항과 관련하여 열분해 공정 시 발생하는 부산물 회수 및 대기오염 요구 사항에 대해 코크스 오븐 내의 산소를 최소화하여 석탄을 탄화시키는 과정이 매우 중요하다. 과거부터 코크스 공정의 기술이 발전하면서 제철소의 고로가 대형화되었고 이에 따라 코크스 오븐 내에서 발생하는 열분해 현상 및 물리적 물성치 변화를 예측하는 수치해석 모델 개발의 필요성이 대두되었다.

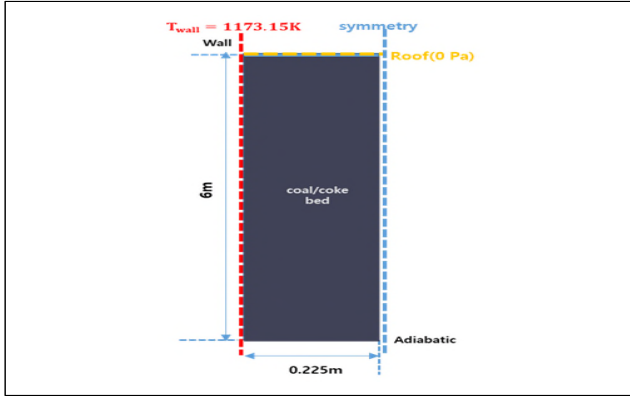
일반적인 코크스로 구조는 탄화실(coke oven), 가열실(flue), 그리고 재생실(regenerator)로 이루어져 있다. 에너지와 공간 절약을 위해 하나의 코크스 공장은 100개 이상의 탄화실로 이루어져있으며 원료인 석탄의 경우는 0.3mm 이하의 역청탄을 사용한다. 우선 코크스화가 시작되면 벽면으로부터 가열이 시작되어 내부로 전달되는 열에 의해 석탄의 온도가 상승한다. 석탄의 온도가 100℃에 도달하면 내부 수분의 영향으로 온도는 유지되면서 수분의 증발이 발생한다. 수분이 모두 증발하면 다시 온도가 상승하고 300℃ ~400℃에 도달하면 소성단계에 접어들어 휘발성 가스를 방출하기 시작한다. 이 과정에서 석탄은 plastic 상태가 되며 이후 더 가열이 되어 550℃에 도달하면 석탄 구조의 재증합화가 일어나면서 다공성의 semi-coke를 생성한다. 이후 석탄 내부 온도가 900℃이

상이 되 최종적으로 코크스가 생성된다.

Merrick[1-3]는 석탄의 온도에 따른 물리적 물성치 변화에 대한 수학적 모델을 연구하였고 Atkinson and Merrick[4]는 위 연구를 토대로 코크스 오븐 내 장입탄의 코크스화 과정에 따른 1차원 열전달 모델을 개발하였다. 또한 Voller *et al.*[5]은 Atkinson and Merrick[4]의 열전달 모델과 Ergun Equation을 통합하여 내부 압력변화에 따른 내부 열분해가스의 유동 특성을 연구하여 코크스 오븐의 수학적 모델을 제시하였다. Guo and Tang[6]은 PHOENIX 소프트웨어를 이용하여 Atkinson and Merrick[4]의 연구 모델을 기반으로 한 열분해 가스의 유동 해석 모델을 개발하였다. Lin *et al.*[7]은 Guo and Tang[6]의 연구 결과를 바탕으로 Fluent 소프트웨어를 활용하여 석탄의 코크스화 모델을 개발하였다. 국내에서도 Lee *et al.*[8]의 연구에서 Atkinson and Merrick[4]의 연구를 기반으로 배합탄 활용을 통한 코크스화에서 필요로 하는 소비 열량을 예측하는 연구를 수행하였으며 Yang *et al.*[9]은 다중 고체상을 고려한 코크스로에서의 열유동 특성을 수치적으로 연구하였다.

본 연구에서는 실제 코크스 공정을 단순화하기 위해 이중에서 코크스화가 진행되는 탄화실을 중심으로 해석을 수행한다. 탄화실의 형상은 일반적인 크기를 고려해 높이 6m, 폭 0.45m로 가정한다. 기존의 선행 연구에서는 폭 방향으로의 열전달을 1차원 열전달로 가정한 모델을 많이 사용하였다. 그

러나 실제 사용되는 원료 내의 수분과 휘발분의 증발 및 방출을 고려하기 위해서는 2차원 해석이 필요하다. 본 연구에서는 2차원 열전달 및 유동 해석 모델을 제시하고 그 결과를 해석하고자 한다. 그 중에서 물리적 현상을 잘 도출하는지를 검증하기 위해 수분의 상변화 및 열분해 기체 중 H₂O만을 고려하여 결과를 도출하였다.



[그림 1] 코크스 오븐 모델 개념도

2. 모델링

2.1 모델 가정

본 연구에 필요한 해석 모델을 개발하기 위해 다음과 같은 가정이 필요하다.

- (1) 열분해 가스는 이상 기체이다.
- (2) 석탄 내부의 수분 확산 현상은 무시한다.
- (3) 탄화실 벽면 온도는 가열로의 온도와 동일하다.
- (4) 장입탄의 층은 균일한 기공율을 가지며 이 고체상의 높이, 형상은 변하지 않는다.

2.2 지배 방정식

지배 방정식은 열분해 화학종을 고려한 기체상 방정식과 내부 장입된 석탄을 고려한 고체상에 대해 각각 2차원 미분방정식으로 나타내었다. 고체 및 기체상의 부피 분율을 각각 ϵ_s, ϵ_g 이라고 표현하여 각 상에 대한 지배방정식은 아래와 같이 표현된다.

고체상(Solid phase)

Mass :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_s \rho_s) = -\dot{m}_{sg}$$

Momentum :

$$\vec{u}_s = 0$$

Energy :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_s \rho_s H_s) = -\epsilon_s \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\epsilon_s k_{s,e} \nabla T_s) - h_{gs}(T_g - T_s) - S_{H_2O}$$

Chemical species :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_s \rho_s Y_{s,i}) = -\sum_{j=1}^M \dot{m}_{s'g^j}$$

기체상(Gas phase)

Mass :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \vec{u}_g) = \dot{m}_{sg}$$

Momentum :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g \vec{u}_g) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) = \epsilon_g \nabla p + \epsilon_g \rho_g g + \beta_{gs}(\vec{u}_s - \vec{u}_g) + \dot{m}_{sg}(\vec{u}_s - \vec{u}_g) + S_i$$

Energy :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g H_g) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \vec{u}_g H_g) = -\epsilon_g \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\epsilon_g k_{g,e} \nabla T_g) - h_{gs}(T_s - T_g) + S_{H_2O}$$

Chemical species :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g Y_{g,i}) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \vec{u}_g Y_{g,i}) = -\nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g D_{i,m} \nabla Y_{g,i}) + \sum_{i=1}^M \dot{m}_{s'g^i}$$

2.3 생성항 및 석탄 열분해 모델

2.3.1 각 항의 생성항

2.2에서 기술한 지배방정식의 각 생성항에는 반응, 열분해가스 생성, 등에 대한 영향을 반영한다. 석탄 열분해 모델의 경우 Arrhenius식을 통해 pyrolysis kinetic model로 정의되며 각 생성항 식 모델은 아래와 같다. 각 생성항의 세부사항은 참고문헌[10]에 기술되어있다.

$$\dot{m}_{sg} = \dot{m}_{H_2O} + \sum_{i=1}^M \dot{m}_{coal \rightarrow pyrolysis}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = c_{ev} \left[\epsilon_l \rho_l \frac{T_l - T_{sat}}{T_{sat}} \right] T_l > T_{sat}$$

$$c_{con} \left[\epsilon_v \rho_v \frac{T_v - T_{sat}}{T_{sat}} \right] T_v < T_{sat}$$

$$\dot{m}_{coal \rightarrow pyrolysis} = \frac{dv}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_i}{RT_s}\right)$$

$$S_{H_2O} = 4.4 \times 10^7 \quad \text{J/kmol}$$

$$S_i = \frac{\mu 150(1-\epsilon_s)^2}{d_p^2 \epsilon_s^3} - \frac{1.75(1-\epsilon_s)}{d_p \epsilon_s^3} \rho |v_i| v_i$$

2.4 초기 조건 및 경계 조건

실제 코크스 과정 조건을 고려하면, 초기 장입된 석탄과 가스의 온도는 300.15K(27°C)이다. 가열되는 좌측 벽면의 온도는 균일하며 온도 제어가 가능하다고 가정하여 코크스가 최종적으로 완성되는 1173.15K(900°C)로 설정한다. 탄화실의

바닥 벽은 단열되어 있으며, 중심부를 기준으로 대칭성을 고려하여 $x = 0.225m$ 부근은 symmetry조건을 사용한다. 탄화실의 윗면은 실제로 외부와 통해있어 열분해 기체 및 공기 출입이 가능하므로 대기압 조건(outlet)을 설정한다. 위 조건을 정리하여 그림.1 에 도시하였다.

본 연구에 사용된 장입된 석탄의 성분에 대한 원료 및 공업분석(elementary and proximate analysis) 및 열분해 가스의 구성 성분은 표1에 정리하였다.[7]

[표 1] 장입탄의 물성치 및 열분해 화학종의 성분

원료 분석(wf%-daf)						
C	H	O	N	S		
83.6	5.1	2.2	0.7	8.7		
공업 분석(wt%-db)						
fixed-carbon	Volatile matter	Ash	Mousture			
48.5	34.3	7.2	10			
열분해 화학종 성분						
구성	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
%	65.19	7.39	1.52	23.52	1.87	0.51

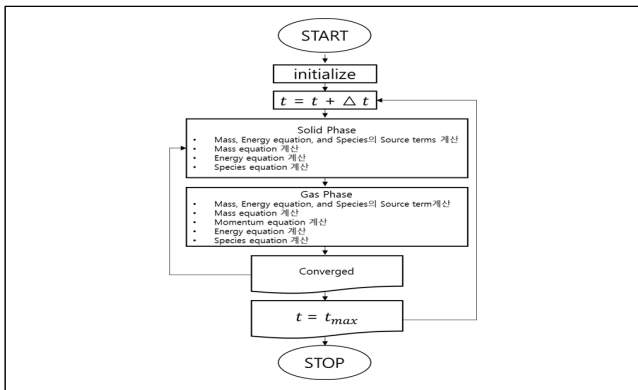
3. 계산 결과 및 고찰

3.1 계산 알고리즘

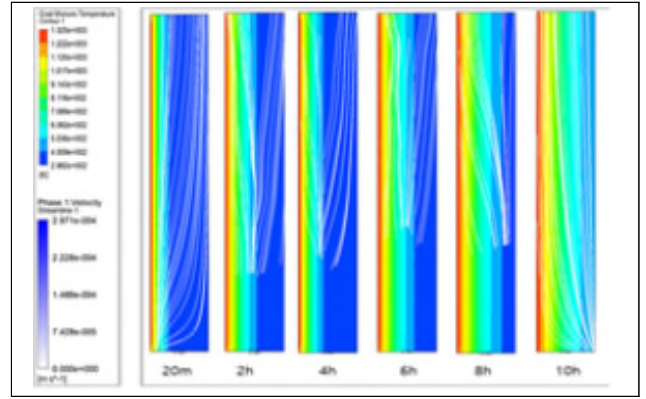
각 지배방정식의 Mass, Momentum, Energy, 그리고 Species equation을 계산하기 위해 second-order upwind scheme을 사용하였다. 유동장 해석을 위해 SIMPLE 알고리즘을 사용하였다[9]. 전체적인 계산 과정은 그림.2에 표시하였다.

3.2 계산 결과

그림.3 에서는 코크스 오븐 해석 시간에 따른 온도분포 및 이에 따른 유동 형상을 나타내었다. 오븐의 폭에 비해 높이가 매우 크기 때문에 y축 방향으로의 온도 변화는 거의 없음을 확인할 수 있다. 또한 온도 분포의 경우 수분이 함유되어 있는 10시간까지는 온도의 변화가 천천히 진행되지만, 수분이 모두 증발한 그 이후부터는 내부 온도가 급격히 변하는 것을 확인할 수 있다. 유동 형상은 해석 초기에는 중심부



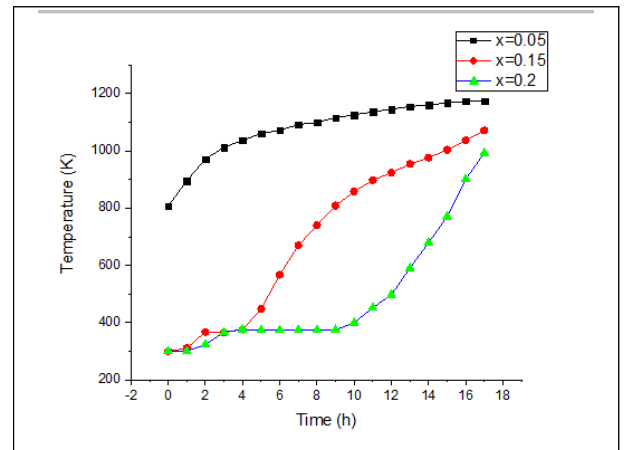
[그림 2] 코크스 모델 해석 과정



[그림 3] 코크스 내부의 온도 분포 및 유동 경향

방향과 y축 방향으로 유동이 상승하는 경향을 보인다. plastic layer가 생성되는 4시간 이후에는 유동이 벽면 쪽과 중심부 양쪽으로 나뉘어지는 경향을 보인다. 이후 수분함유량이 거의 없어지는 12시간 이후부터는 유동이 벽면쪽으로 진행되는 경향을 보인다. 그러나 열분해 가스의 속도의 경우 타당하지 않은 값을 보인다. 본 연구에서는 H₂O의 영향만을 고려하였기 때문에 정확한 속도값을 예측할 수 없었다.

그림.4는 x방향으로의 각 위치별 온도 변화를 시간에 따라 나타낸 결과이다(x=0.05, 0.15, 0.2). 다른 참고 문헌과 비교하였을 때 수분의 영향이 고려되는 구간이 잘 나타나 있다. 그러나 모델의 검증에 위해 추가 설정 지점 또는 다른 장입탄 조건 등에 대한 실험 자료와의 검증이 필요하다.



[그림 4] 코크스 내부의 시간에 따른 온도 분포

4. 결론

본 연구에서는 코크스 오븐 공정시 내부의 열분포 및 열분해 가스의 유동 형상을 해석할 수 있는 2차원 모델을 제시하여 결과를 나타내었다. 계산 결과로써 내부 온도 분포에 대해 수분의 영향과 열분해 가스 발생에 대한 유동 발생 현상 예측이 가능하였다. 그러나 현 모델은 H₂O에 대한 영향만을 고려하여 가스 발생시 속도 값에 대한 타당한 결과를 얻을 수 없었다. 향후 연구에서는 추가적인 열분해 화학종의 반응을 고려

하여 타당한 결과를 얻을 수 있도록 보완되어야 한다.

후 기

본 연구는 현대 엔지비(주)의 재원으로 현대제철의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한, 2018년 정부(미래창조 과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. NRF2018R1D1A1B07048355)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] D. Merrick, "Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 1. The evolution of volatile matter," *Fuel* 62, pp. 534-539, July, 1982.
- [2] D. Merrick, "Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 2. Specific heats and heats of reaction," *Fuel* 62, 540-546, July, 1982.
- [3] D. Merrick, "Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 3. Density, porosity and contraction behaviour," *Fuel* 62, 547-552, July, 1982.
- [4] B. Atkinson and D. Merrick, "Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 4. Heat transfer and temperature profiles in a coke-oven charge," *Fuel* 62, pp. 553-56, July, 1982.
- [5] V. R. Voller, M. Cross, and D. Merrick, "Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 5. Distribution of gas flow in a coke oven charge," *Fuel* 62, pp. 562-566, July, 1982.
- [6] Z. C. Guo and H. Q. Tang, "Numerical simulation for a process analysis of a coke oven," *China Particuology* 3, pp. 373-378, November, 2005.
- [7] W. Lin, Y. Feng, and X. Zhang, "Numerical study of volatiles production, fluid flow and heat transfer in coke ovens," *Applied Thermal Engineering* 81, pp. 353-358, February, 2015.
- [8] 이해평, 이성철, 김기홍, 이용국, "배합탄을 사용하는 코크스로의 열전달 모델에 관한 연구," *한국에너지공학회지*, 제6권 2호, pp. 152-161, 9월, 1997년
- [9] 양광혁, 양원, 최상민, "코크스 공정에서의 열유동 현상 모델링," *대한기계학회 춘추학술대회*, 제2004권 11호, pp. 1184-1189, 11월, 2004년
- [10] Y. Qian, Y. Yu, G. Xu, and X. Liu, "CFD modeling of coal pyrolysis in externally heated fixed-bed reactor," *Fuel* 233, pp. 685-694, June, 2018.