

## 발전용 신종액체 연료의 연소반응성 해석

박호영<sup>†</sup>, 서상일\*, 김영주\*, 김태형\*, 정재화\*, 이성호\*, 안광익\*, 정영갑\*\*

\*한진 전력연구원, \*\*한국남동발전(주)

## Study on the Combustion Reactivity of Residual Oil as a New Fuel for Power Generation

HOYOUNG PARK<sup>†</sup>, SANGIL SEO\*, YOUNGJOO KIM\*, TAEHYUNG KIM\*, JAEHWA CHUNG\*,  
SUNGHO LEE\*, KWANGICK AHN\*, YOUNGGAP JEONG\*\*

\*Korea Electric Power Research Institute 105 Munj-Ro Yusunggu, Daejeon, 305-380, Korea

\*\*Korea South-East Power Co. 167 Samsung-Dong Gannang-Gu, Seoul, 135-791

### ABSTRACT

This paper describes the evaluation of kinetic parameters for pyrolysis and carbon char oxidation of residual oil. The non-isothermal pyrolysis of residual oil was carried out with TGA (Thermo-Gravimetric Analyzer) at heating rate of 2, 5, 10 and 20°C/min up to 800°C under N<sub>2</sub> atmosphere. The first order and nth order pyrolysis models were used to fit the experimental data, and the nth order model was turned out to follow the experimental data more precisely than the first order model. For carbon char oxidation experiment, TGA and four heating rates used in pyrolysis experiment were also adapted. The kinetic parameters for the residual carbon char particle were obtained with three char oxidation model, that is, volume reaction, grain and random pore model. Among them, the random pore model described the char oxidation behaviour quite well, compared to other two models. The non-linear regression method was used to obtain kinetic parameters for both pyrolysis and carbon char oxidation of residual oil.

**KEY WORDS** : Residual oil(중질잔사유), Pyrolysis(열분해), Gasification(가스화), Activation energy(활성화 에너지), residual carbon(잔류탄소)

### Nomenclature

$a$  : heating rate, K·min<sup>-1</sup>  
 $E$  : activation energy, J·mol<sup>-1</sup>  
 $i$  : number of experimental data

$k_0$  : rate constant defined by eq 1, min<sup>-1</sup>  
 $k_g$  : rate constant defined by eq 13, min<sup>-1</sup>  
 $k_p$  : rate constant defined by eq 17, min<sup>-1</sup>  
 $k_v$  : rate constant defined by eq 11, min<sup>-1</sup>  
 $L_0$  : pore length of char, m·kg<sup>-1</sup>  
 $m$  : heating rate, K·min<sup>-1</sup>  
 $a$  : heating rate, K·min<sup>-1</sup> or K·s<sup>-1</sup>  
 $N$  : number of data points in data fitting

<sup>†</sup>Corresponding author : hypark@kepri.re.kr

[ 접수일 : 2011.7.22 수정일 : 2011.8.17 게재확정일 : 2011.8.22 ]

- $n$  : reaction order, [-]
- $P$  : parameters in data fitting
- $R$  : gas constant,  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- $S$  : pore surface area of char at  $t$ ,  $m^2 \cdot kg^{-1}$
- $SD$  : standard deviation
- $S_0$  : pore surface area of char at  $t_0$ ,  $m^2 \cdot kg^{-1}$
- $t$  : time, min
- $t_0$  : initial time for heating, min
- $T$  : temperature, K
- $T_0$  : temperature where heating is started, K
- $V$  : volatile remained in the particle, [-]
- $V^*$  : ultimate volatile during the pyrolysis, [-]
- $W$  : sample weight, kg
- $W_0$  : sample weight at  $t_0$ , kg
- $W_{ash}$  : ash weight in the sample, kg
- $X_i$  : experimental data at  $i$  th temperature
- $X_{i,calc}$  : modelled data at  $i$  th temperature
- $x$  : conversion, [-]
- $\Psi$  : pore structure parameter, [-]
- $\varepsilon_0$  : porosity, [-]

## 1. 서 론

석유 잔사유(petroleum residues, residual oil)는 원유의 증류과정시 열분해가 일어나지 않는 623 K (350°C) 이하의 조업온도에서 휘발성 물질이 모두 제거되고 남은 잔유를 말하며, 아스팔트분(asphaltic fraction) 이라고도 한다. 원유를 상압 또는 감압하에서 증류하는 대표적인 공정도는 Fig. 1과 같다.

이 공정에서 증류탑 하단으로 분리되는 석유잔사유의 형상은 원유의 성상에 따라 약간의 차이는 있으며, 상압 잔사유는 상온에서 액체상태이고 감압 잔사유(vacuum residue)는 거의 고체에 가깝다. 일반적으로 상압잔사유는 비점이 623K(350°C) 이상, 감압잔사유는 비점이 838K(565°C) 이상으로 정의된다. 감압잔사유는 다시 RFCC(축매분해), thermal cracking, hydro-cracking 공정등과 같은 분해공정을 거쳐 경질 유분으로 전환될 수 있다<sup>1)</sup>.

전세계적으로 중질잔사유는 현재 이탈리아를 비롯한 여러나라에서 가스화 복합발전(IGCC : integrated gasification combined cycle)의 연료로 사용되고 있

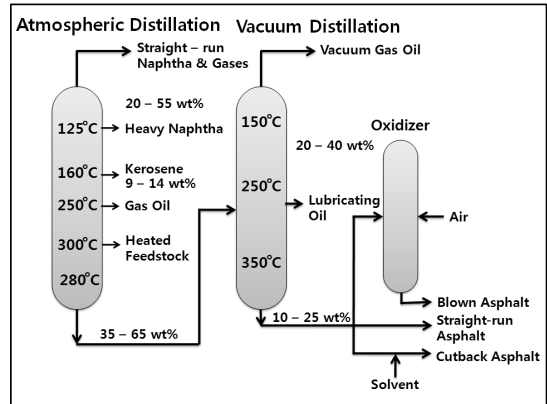


Fig. 1 Schematic flow diagram of petroleum distillation

다<sup>2)</sup>. 중질 잔사유 IGCC는 2000년대부터 건설 및 운영이 급격히 증가되고 있으며 대표적인 잔사유 IGCC 플랜트로는 이탈리아의 Falconara(234MW), Priolo-Gargallo ISAB(521MW), Saras(550MW) 발전소, 네덜란드의 Pernis(125MW) 발전소, 일본의 Negishi(431MW) 발전소 등이 있다. 중국은 990톤/일급 가스화 플랜트를, 싱가포르는 630톤/일, 1019톤/일급 중질잔사유 IGCC 플랜트를 2000년부터 가동중에 있다<sup>3)</sup>.

중질잔사유는 직접연소용 에너지원으로 1980년대 초부터 일본에서 사용되고 있으며 2000년대 중반 8개 회사에서 보일러 및 발전용으로 사용하는 잔사유의 양은 약 100만톤/년의 규모에 달한다. 일본 미쓰비시 중공업에서 잔사유를 사용한 스팀 생산 보일러를 25개소 건설한 바 있으며 Koa oil company의 경우 1998년부터 잔사유를 직접 연소하는 발전용량 149MW규모(보일러기준 475t/h)의 발전소를 운전하고 있다<sup>4,5)</sup>. 동아석유(주) 미즈에 발전소(274,190kW)는 2003년 6월 1일부터 상업 운전 시작하였으며 잔사유 및 부생가스 혼소용 콤비네이션 버너의 채용으로 보일러 효율이 91.8% 이상의 계획치를 상회하는 양호한 결과를 얻은 바 있다<sup>6)</sup>. 미국의 경우 Foster Feeler사에 의해 1993년 이후 스팀발생량 기준 14만 lb/h(4.9MPa, 430°C) 발전소에서 잔사유를 이용한 스팀 및 전력생산한 것으로 알려져 있다.

국내의 경우 신재생에너지 개발·이용·보급·촉진법 제 2조에 의거하여 중질잔사유 가스화는 현재 신재생에너지로 분류되어 있으며 석탄가스화와 더불어 중질잔사유의 가스화는 상업적으로 대용량화가 가능한 신연료 및 신에너지원으로 활용될 수 있는 큰 잠재력을 가지고 있다. 최근 국제 유가의 가격 상승으로 인하여 저가 연료의 필요성이 대두되고 있으며 연료원의 다변화가 필요하여 중질잔사유와 같은 부산물을 신중 액체 연료로 활용하는 기술이 필요하다. 국내 4개 정유사에서의 중질잔사유(특히, 감압 잔사유)의 발생량은 일일 15만 배럴로 추산되어지며 국내 가격은 황함량 4.0% 중유대비 약 62%의 가격으로 산정할 수 있다.

이러한 중질잔사유는 신중 액체연료 에너지원으로서 1990년대 중반 국내 한 정유회사에서 잔사유 IGCC에 대한 타당성 검토를 수행한 바 있으며 연구소 중심의 1톤/일 규모의 잔사유 가스화실험과 0.5톤/일 규모의 연소실험 사례가 있다<sup>7-9)</sup>. 잔사유의 연료특성 및 연소실험에 관한 논문이나 정보는 매우 제한 적이나 몇몇 연구자들이 이에 대한 실험을 수행하였다<sup>1,5,8-12)</sup>. 잔사유의 열분해에 대한 연구도 그리 많은 편이 아니다<sup>13-16)</sup>.

잔사유는 연료내 수분이 없으므로 보일러 내에서 연소시 분무 입자가 가열됨에 따라 휘발분이 곧바로 방출되고 뒤 이온 휘발분의 연소, 그리고 잔류 탄소분의 기-고 반응이 일어난다<sup>17,18)</sup>. 열분해나 잔류탄소의 반응은 석탄의 그것과 매우 흡사하며 실제 기존의 연구에 있어서도 석탄과 비슷한 반응 모델을 사용하여 해석하고 있다<sup>10,17-22)</sup>.

잔사유 연소시 고체 덩어리인 잔류 탄소(char)의 함량은 일반 중유보다 일반적으로 높다. 중유의 경우 연소시 발생하는 코크(coke) 또는 세노스피아(Cenosphere)는 유류 발전소의 분진(Particulate matter)의 대부분을 차지하는 것으로 주로 연료중 아스팔텐(Asphaltene)이나 잔류탄소(carbon residue)와 같은 성상에 따라 달라진다. Urban et al. (1992)은 40종의 residual oil에 대하여 코크의 생성량과 연료의 성상과의 관계를 도출한 바 있다<sup>23)</sup>. 잔사유의 경우도 중유와 마찬가지로 미연분의 대부분을 이루는

잔류 탄소(char)에 대한 반응성을 살펴보는 것이 필요하다. 또한, 잔사유를 발전용 연료로서 보일러에 적용하기 위하여 연소로 내에서의 연소특성 해석 및 보일러내 거동특성을 파악하여야 하며, 이를 위하여는 무엇보다 먼저 미분탄과 마찬가지로 잔사유의 열분해와 잔류탄소(char)의 반응특성을 먼저 분석할 필요가 있다.

본 논문에서는 국내 정유공장의 중질잔사유를 대상으로 열중량분석기(TGA : thermo-gravimetric analyzer)를 이용하여 열분해 및 char 반응특성을 분석하였다. 잔사유의 열분해거동을 분석하기 위하여 1차 및 n차 열분해모형을 사용하였으며 열분해 후의 잔류탄소(char)의 연소반응성 분석을 위하여 기존의 세 가지 char 반응모형을 사용하여 반응성을 분석하였다. 본 연구에서는 기존의 중질 잔사유의 열분해연구와는 달리 n차 열분해모형을 사용하였으며 열분해 잔류물인 잔류탄소에 대한 TGA 반응성 연구는 지금까지 보고된 바가 없었다.

## 2. 열분해 및 char 반응 모델

일반적으로 잔사유의 열분해 및 잔류 탄소의 반응성은 TGA 실험 결과를 바탕으로 분석할 수 있다. 본 장에서는 열분해 모델과 char 반응 모델에 대하여 간략히 살펴보고 TGA 열분해 및 char 반응성 실험으로부터 모델별 반응성 지수(kinetic parameter)를 구하는 방법에 대하여 살펴보기로 한다.

### 2.1 열분해 모델

잔사유는 석탄과 달리 휘발분의 함량이 상대적으로 높으며 잔류 탄소의 양이 적고 수분의 함량이 거의 없는 편이지만 기본적인 성상이나 연소 메커니즘이 석탄연소와 유사하다. 석탄에 적용되었던 열분해에 대한 모델은 잔사유의 열분해에 대하여도 적용할 수 있으며 기존의 잔사유 연구에서도 이를 많이 채택하고 있다.

Van Heek and Junsten(1983)은 n차 반응 모델을 제시하였는데 열분해 속도가 남아있는 휘발분 량의 n 제곱에 비례한다는 것으로 다음과 같이 쓸 수 있다<sup>24)</sup>.

$$\frac{dV}{dt} = k_0 \exp^{-E/RT} (V^* - V)^n \quad (1)$$

V : t 시점까지 방출된 휘발분질량  
 V\* : 석탄의 실질적인 휘발분 질량

여기서 A는 빈도 계수, E는 활성화에너지, R은 가스상수, T는 입자의 온도를 나타낸다. n은 반응지수(reaction order)로서 위의 식을 아레니우스 플롯하였을 경우 선형인 경우 1차가 되며, 1차 반응 모델은 그 단순성 때문에 수많은 연구자들이 사용되어 왔다.

한편, 본 연구에서 채택한 비등온 열분해 실험의 경우 승온시키는 온도(T)는 다음과 같은 식이 성립한다.

$$T = mt + T_0 \quad (2)$$

여기서 m은 승온율 (K/min)이며 T<sub>0</sub>는 초기온도이다.  $dT = mdt$ 의 관계가 성립하므로 식 (1)은 아래와 같이 된다.

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} \exp^{-E/RT} (V^* - V)^n \quad (3)$$

n=1 인 경우 위의 식을 적분하면 방출된 휘발분(V)와 온도에 따른 휘발분 방출율 (dV/dT)는 각각 다음과 같이 주어진다.

$$V = V^* \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{k_0 RT^2}{mE} \exp^{-E/RT} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] \right\} \quad (4)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0 V^*}{m} \exp \left[ -\frac{E}{RT} - \frac{k_0 RT^2}{mE} \exp^{-E/RT} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] \quad (5)$$

n차 열분해모델인 경우 V와 dV/dT의 값은 다음과 같이 주어진다.

$$\left[ \frac{k_0 RT^2}{mE} \exp^{-E/RT} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] = X \quad (6)$$

$$V = V^* - [(V^*)^{-n+1} + (n-1)X]^{1/(1-n)} \quad (7)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} \exp^{-E/RT} [(V^*)^{-n+1} + (n-1)X]^{n/(1-n)} \quad (8)$$

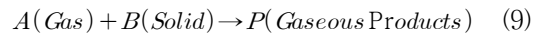
일반적으로 열분해 반응지수인 A, E의 값은 위의 식들을 아레니우스 플롯하여 그 기울기와 y 절편으로부터 지수를 구할 수도 있으며 실험 데이터를 regression method로 fitting 하여 구한다. 본 연구에서는 후자의 방법을 택하였다.

## 2.2 char 반응 모델

탄소 고체 덩어리의 반응은 고체-기체계의 반응은 일반적으로 다음과 같은 여러 단계들로 나눌 수 있다.

- 고체입자 주위의 기체막을 통한 반응물의 확산(film diffusion)
- 다공성 고체입자 내부로의 반응물의 확산(pore diffusion)
- 고체 표면에서의 기체반응물의 흡착
- 고체표면과의 화학반응(chemical reaction)
- 고체 표면으로부터 생성물의 탈착
- 다공성 고체입자와 입자 주위의 기체막을 통한 생성기체의 확산

이상의 기체-고체 반응식은 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.



TGA 실험에 있어 고체 입자의 전환율 (x)와 반응속도 (dx/dt)는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$x = \frac{(W_0 - W)}{(W_0 - W_{ash})} \quad (10)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dW}{dt} \frac{1}{(W_0 - W_{ash})} \quad (11)$$

여기서 W<sub>0</sub>, W 그리고 W<sub>ash</sub>는 시료의 최초 무게,

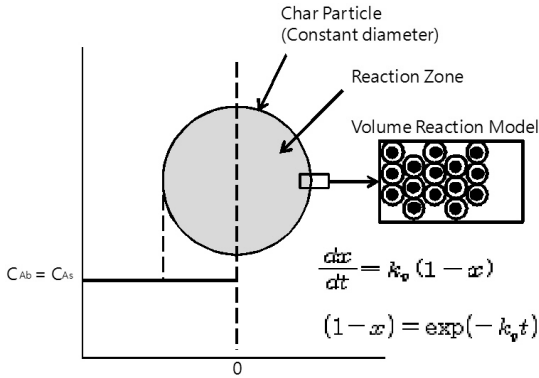


Fig. 2 Explanation of volume reaction model

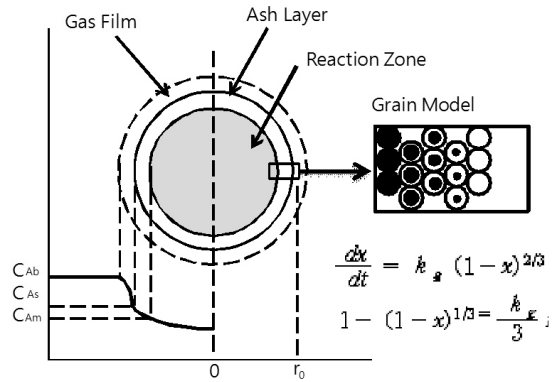


Fig. 3 Explanation of grain model

반응중 시료의 무게, 회분의 무게를 각각 나타낸다. 고체 입자의 반응성 해석은 여러 가지 모델로 해석되어지고 있는데 이를 간단히 살펴보면 다음과 같다.

### 2.2.1 용적반응모델(Volumetric reaction model)

기체 반응물의 입자내로의 확산속도가 반응속도에 비해 충분히 빨라서 고체 입자내에서도 일정하게 분포하여 고체 입자는 이 기체 반응물과 연속적이고 점진적으로 반응한다. 이 과정을 Fig. 2에 보여준다. 이 경우 반응이 진행되는 동안 기체 반응물과 생성물은 고체 입자내로 자유로운 출입을 하여 기체 반응물의 농도,  $C_A$ ,  $[kmol/m^3]$ 는 고체입자 전체에 걸쳐 균일하게 분포한다. 따라서 기체와 고체 사이의 반응이 고체상 전체를 통하여 균일하게 일어나며 반응속도는 기체-고체간의 화학반응에 의해서 결정되어진다. 반응이 진행됨에 따라 직경,  $d$ ,  $[m]$ 는 일정하게 유지되며 입자의 겉보기 밀도(apparent density,  $kg/m^3$ )는 감소한다. 반응속도,  $dx/dt$ 와 전환율,  $x$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dx}{dt} = k_v(1-x) \quad (12)$$

$$(1-x) = \exp(-k_v t) \quad (13)$$

### 2.2.2 그레인 모델(Grain model)

기체반응물과의 반응에 따라 고체입자의 직경,  $d$ , 는 줄어든다. 이때 회층(ash layer)에 의한 영향은 없으며 입자 표면에서의 가스막(gas film)을 통한 기체반응물의 확산은 매우 빨라서 입자 표면에서의 기체반응물의 농도는 외부영역(bulk stream)에서의 농도와 같다고 가정한다. 기체반응물의 농도  $C_A$ 는 일정하며 반응속도는 입자 외부 표면 근처의 미세한 조직, 즉 그레인(grain)에서의 기체 반응물과의 화학반응에 의해 결정되어진다. 이 과정을 Fig. 3에 보여주며 고체 입자의 밀도는 일정하게 유지된다. 이 모델은 고체입자 표면 근처의 그레인에서의 표면 반응(surface reaction)이라 말할 수 있다. 반응속도,  $dx/dt$ 와 전환율,  $x$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dx}{dt} = k_g(1-x)^{2/3} \quad (14)$$

$$1 - (1-x)^{1/3} = \frac{k_g t}{3} \quad (15)$$

### 2.2.3 Random pore model

Bhatia and Perlmutter(1980)에 의해 제안된 모델로서 어떤 주어진 전환율에서 반응 표면적을 초기 기공구조변수(pore structure parameter),  $\psi$ , 의 함수로 나타낼 수 있다<sup>25)</sup>. 세 개의 파라미터, 기공체적(pore volume), 기공표면적(pore surface area), 기

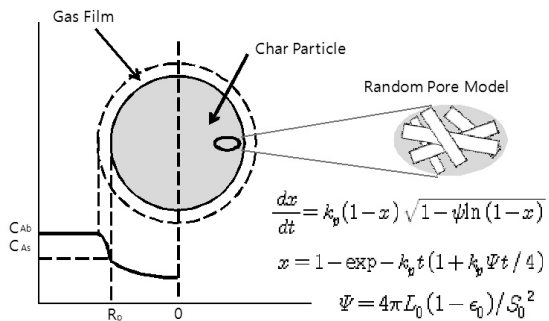


Fig. 4 Explanation of random pore model

공 길이(pore length)는 임의의 기공 크기 분포(pore size distribution)를 규정짓는데 필요하게 된다. 반응 초기 반응속도의 증가는 기공(pores)의 증가로 인한 반응 표면적이 성장하기 때문이며 나중에는 증가된 기공들의 표면적이 겹침으로 인한 반응 표면적의 감소로 반응속도는 감소하게 된다. 고체 입자 B의 등온 화학반응(isothermal chemical reaction)에 대하여 반응은 고체 입자내 기공들의 표면에서 발생한다. 반응이 진행됨에 따라 고체 입자 B의 반응표면은 증가하게 되고 가스반응물 B는 화학반응(chemical reaction)이 일어나는 반응표면(reaction surface)으로 확산되어 접근한다. 확산저항이 작다면 반응은 화학반응영역(kinetic region)에서 일어나게 되고 기공이 micropore인지 macropore인지를 구별할 필요가 없게 된다. 반응이 진행됨에 따라 반응 표면(reaction surface)은 이웃하는 표면들과 서로 서로 교차하게 된다(Fig. 4 참조).

이 모델에 있어서 고체 단위체적당 반응 표면적 \$S [m^2/m^3]\$는 아래와 같이 주어진다.

$$S = S_0(1-x) \sqrt{1-\psi \ln(1-x)} \quad (16)$$

여기서 \$S\_0\$는 고체의 초기 단위체적당 표면적, \$\psi = 4\pi L\_0(1-\epsilon\_0)/S\_0^2\$는 초기 기공구조변수(pore structure parameter), \$L\_0\$는 단위체적당 기공(pore)의 길이, \$\epsilon\_0\$는 기공도(porosity)를 각각 나타낸다. 이때 \$\psi\$의 값은 porosimeter, 혹은 BET 표면적으로 구해질 수 있으며 식 (15)를 변환하면 다음과 같이 된다.

$$\left[\frac{S}{1-x}\right]^2 = S_0^2 - S_0^2 \psi (1-x) \quad (17)$$

식 (16)을 사용하여 전환율 \$x\$에 따른 BET 표면적 \$S\$와의 관계로부터 \$\psi\$를 구할 수 있다. Random pore 모델의 반응속도, \$dx/dt\$, 전환율, \$x\$, 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = k_p(1-x) \sqrt{1-\psi \ln(1-x)} \quad (18)$$

$$x = 1 - \exp[k_p t (1 + k_p \psi t / 4)] \quad (19)$$

잔류탄소(char)의 비등온 반응실험의 경우 반응 온도는 승온율, \$a(K/min)\$와 초기온도 (\$T\_0\$)로 나타낼 수 있다.

$$T = at + T_0 \quad (20)$$

이 관계를 이용하면 상기의 세 가지 모델에 대한 반응속도 식들을 적분하면 아래와 같은 전환율, \$x\$, 에 대한 식을 얻을 수 있다.

- Volume reaction model :

$$X \approx 1 - \exp\left(-\frac{RT^2}{aE} k_0 e^{-E/RT}\right) \quad (21)$$

- Grain model :

$$X \approx 1 - \left[1 - \frac{RT^2}{3aE} k_0 e^{-E/RT}\right]^3 \quad (22)$$

- Random pore model :

$$X \approx 1 - \exp\left[-\frac{RT^2}{aE} k_0 e^{-E/RT} \left\{1 + \frac{\psi}{4} \left(\frac{RT^2}{aE}\right) k_0 e^{-E/RT}\right\}\right] \quad (23)$$

이상의 모델에 대한 석탄 char의 기-고 반응에 대한 기존의 비등온 TGA 반응성 연구에 따르면 다른 모델보다도 random pore model로부터 만족할 만한 결과를 보여주었다<sup>26)</sup>. 본 연구에서도 중진잔사유 잔류탄소에 대하여 3개의 모델을 적용하고 적합성에 대하여 살펴보고 모델별로 char의 반응성 지수를

Table 1 Properties of residual oil for this study

C (wt. %)	84.1
H (wt. %)	10.3
N (wt. %)	0.15
S (wt. %)	3.76
difference (wt. %)	1.69
Heating rate (kcal/kg)	10,100
Flach point (°C)	316
Residual carbon (wt. %)	20.765
Viscosity (cP) at 100°C	2,100
at 120°C	600
at 140°C	225.1
Ni (ppm)	120
V (ppm)	210
Na (ppm)	110
Solubility (%)	
Asphaltene (wt.%)	13.1
Heptane-insoluble (vol.%)	13.5
Toluene-soluble (wt. %)	99.36

구하였다. 한편, 위의 식들은 levenberg-marquardt 알고리즘을 사용한 비선형 regression method로 fitting에 의하여 반응지수인  $k_0$ , A의 값을 얻을 수 있다<sup>16)</sup>. 비선형 피팅시 모델과 실험값과의 편차(SD: standard deviation)는 아래와 같이 주어진다.

$$SD = \left[ \sum_i^N (X_i - X_{calc,i})^2 / (N - P) \right]^{1/2} \quad (24)$$

여기서,  $X_i$ 와  $X_{i,calc}$ 는  $i$  번째 온도에서의 실험값과 모델 피팅값,  $N$ 은 데이터 개수,  $P$ 는 피팅시 파라미터 값을 나타낸다.

### 3. 실험 및 결과

#### 3.1 연료 분석

본 연구에서는 현대오일뱅크에서 입수한 중질잔사유를 사용하였으며 원소분석기, 발열량, 점도 및 미량 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

#### 3.2 실험장치 및 방법

본 연구에서 잔사유의 열분해 및 잔류탄소의 반

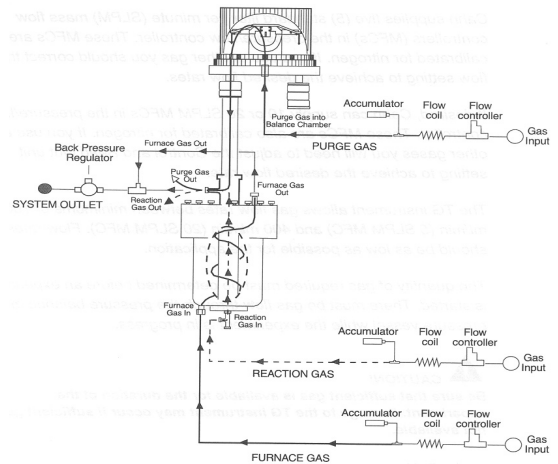


Fig. 5 Schematic diagram of TGA

응속도 측정을 위하여 미국 CHAN 사의 열중량 분석기(TGA, TG 151)를 사용하였다. 본 분석기는 최대 25°C/min의 가열속도와 1µg의 무게측정 정확도를 가지고 있으며 반응온도는 1,100°C까지 승온 가능하다. 본체는 시료의 무게 변화를 검출하는 천칭부, 고온의 분위기에서 시료의 반응이 일어나는 반응관, 전기기능과 운영 소프트웨어로 구성된 계측/



Fig. 6 Photo of TGA

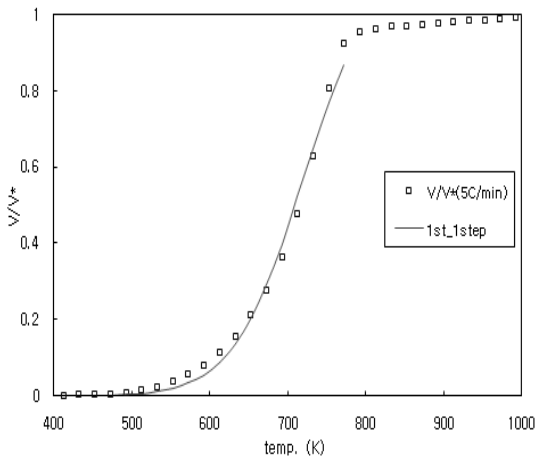


Fig. 7 Model prediction and experimental data at 5°C/min with the first order model

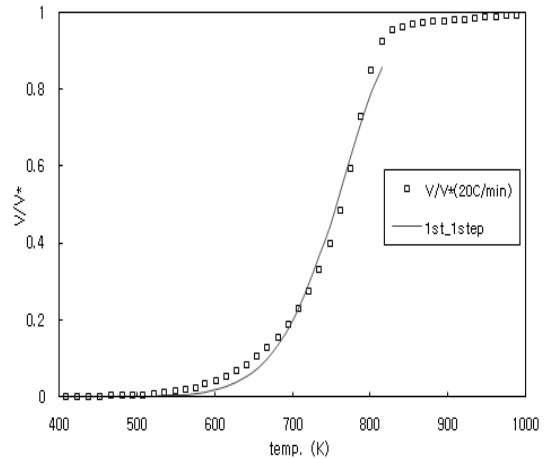


Fig. 8 Model prediction and experimental data at 20°C/min with the first order model

제어부, 그리고 공급가스의 흐름조절을 담당하는 유량조절부로 이루어진다. Fig. 5는 TGA 주요부위의 흐름도를 나타내며, Fig. 6은 TGA 설치 사진이다.

열분해 반응성 측정실험은 약 30mg의 시료를 천칭에 연결되어 있는 Ceramic Bowl에 넣는다. 열분해 실험에 앞서 TGA는 반응가스 ( $N_2$ ), 로 가스 ( $N_2$ ) 및 퍼지가스 ( $He$ )를 각각 500, 500, 550ml/min로 공급하면서 승온율 2, 5, 10, 20°C/min로 최종온도인 800°C까지 올리고 10분간 유지하였다.

잔사유의 잔류탄소(char)의 연소반응성 실험은 온도 승온율 2, 5, 10, 20°C/min에서 열분해 실험후에 얻어진 잔류탄소(char)를 세라믹 도가니에서 뿜아서 다시 36~63 $\mu$ m로 sieve를 이용하여 분류하여 사용하였다. 반응가스인 공기의 양을 50ml/min으로 흘려주며 시료의 양은 약 5mg을 TGA의 바울에 장착하였다. 시료의 승온율은 열분해 승온율과 동일하게 유지하였다. 즉, 2°C/min에서 생성된 잔사유 잔류탄소(char)의 공기와의 반응 시 반응온도를 2°C/min로 승온하였다.

### 3.3 열분해 반응속도 지수의 평가

본 연구에서는 비선형 regression method를 이용하여 1차와 n차 열분해 모델을 적용하여 승온율에 따른 각각의 반응지수를 구하였다. 각 승온율에 따른 실험데이터는 1차 열분해 모델과 n차 모델로 구

분하여 피팅하였다. 이때 피팅은 무게 변화(전환율, x)가 90% 이하 데이터만을 사용하였다.

Fig. 7과 Fig. 8은 네 가지의 승온율중에서 대표적으로 5, 20°C/min에서의 휘발분 방출량을 온도에 대하여 1차 열분해 모델을 사용하여 나타낸 것이다. 휘발분 방출에 대한 그래프는 이전의 연구(Schucker, 1983)와 비슷한 형상을 가지고 있다. 1차 열분해 모델은 열분해 시 휘발분 방출량을 제대로 모사하지 못하고 있음을 볼 수 있다. 이는 이전의 연구자들(Schucker, 1983, Yue and Watkinson, 1998, Yutai, 2000)이 논의 한대로 휘발분 방출구간에 대하여 여러 단계(multiple step)로 열분해가 나타나고 있음을 보여준다. 실제 Scucker(1983)는 잔사유의 여러 가지 성분들, 아스팔텐, aromatics, saturates 성분에 대하여 다른 kinetic parameter를 제시한 바 있다. Yutai(2000)의 경우 잔사유의 산화과정에 대하여 연속적인 반응이 일어나는 kinetic model (serial reaction model)을 제시한 바 있다. Yue and Watkinson(1998)의 경우 pitch의 열분해 연구에서 1차 반응 모델을 사용한 2 step 모델이 pitch의 열분해 거동을 잘 모사하고 있음을 보여준 바 있다. 그러므로 열분해 속도가 잔류 휘발분량에 따라 달라지는 특성, 즉 열분해 속도가 잔류 휘발분의 양에 선형적(n=1)으로 비례하지 않는 n차 열분해 모델로도



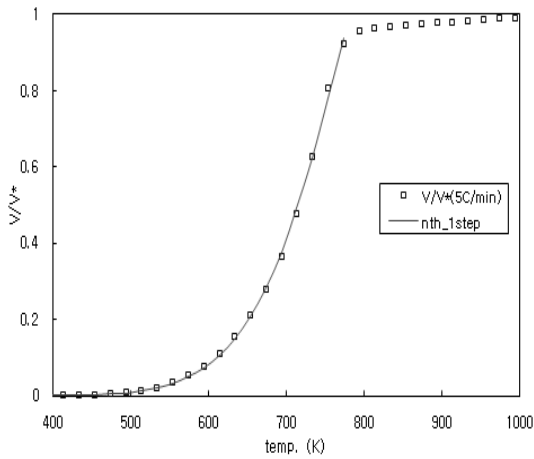


Fig. 9 Model prediction and experimental data at 5°C/min with the nth order model

해석이 가능하리라 예상되어진다.

Fig. 9과 Fig. 10은 5, 20°C/min에서의 휘발분 방출량을 온도에 대하여 n차 열분해 모델을 사용하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 n차 모델의 경우 잔사유의 열분해시 무게 감량을 잘 묘사하고 있음을 보여준다. Table 2는 본 연구에서 1차, n차 열분해 모델을 사용하여 얻어진 잔사유 열분해 반응성 지수 (kinetic parameter)를 나타낸 것이다. 승온율 20°C/min에서의 활성화 에너지와 빈도계수의 값은 Yue

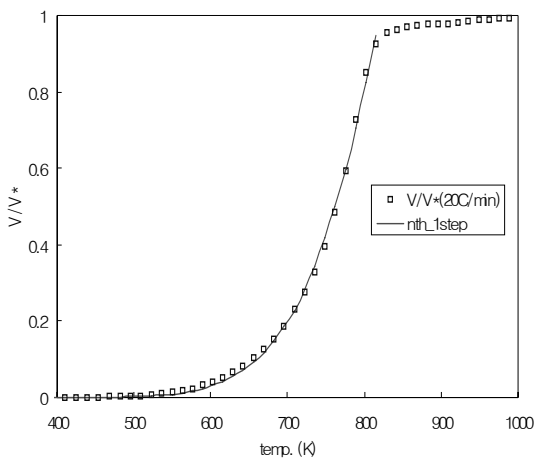


Fig. 10 Model prediction and experimental data at 20°C/min with the nth order model

Table 2 Pyrolysis kinetic parameter

Heating rate	First order model	nth order model
2°C/min	$k_0 = 427$ $E = 57.255$	$k_0 = 29$ $E = 44.764$ $n = 0.39247$
5°C/min	$k_0 = 1291$ $E = 64.994$	$k_0 = 31$ $E = 46.898$ $n = 0.22231$
10°C/min	$k_0 = 2862$ $E = 72.149$	$k_0 = 58$ $E = 52.288$ $n = 0.19446$
20°C/min	$k_0 = 5483$ $E = 78.032$	$k_0 = 77$ $E = 55.610$ $n = 0.13378$

and Watkinson(1998)이 pitch를 사용하여 얻어진 값들과 같은 범위에 있었으나 Arab 잔사유를 사용한 Schucker(1983)이 얻은  $E = 153 \sim 252$  [kJ/mol K]와  $k_0 = 3.7 \times 10^{10} \sim 5.31 \times 10^{17}$  [l/min]의 값과는 차이가 큰 것을 알 수 있었다. 이는 아마도 잔사유의 성상에 따른 것으로 생각되어지는데 본 실험에서 사용된 잔사유의 경우 아스팔텐 성분이 약 13%이나 Arab 잔사유는 약 24%에 달하고 있다. 따라서 Arab 잔사유보다는 본 실험에서 사용된 잔사유의 열분해 방출이 더 빨리 일어나므로 반응성이 더 좋을 것으로 예측할 수 있다.

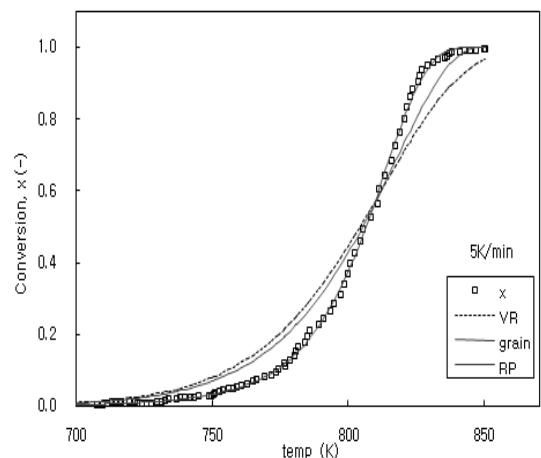


Fig. 11 Model prediction and experimental data at 5°C/min with three oxidation models

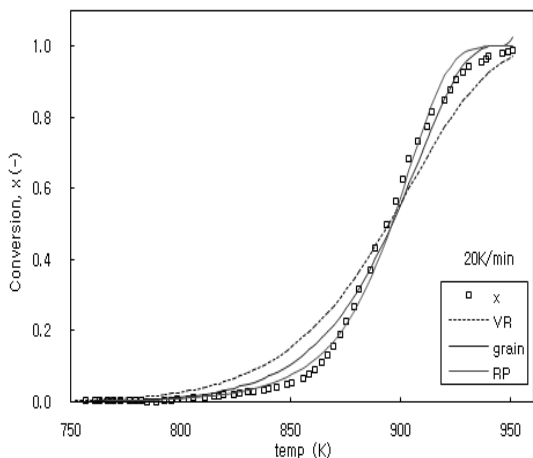


Fig. 12 Model prediction and experimental data at 20°C/min with three oxidation models

### 3.4 잔사유 char의 연소반응성 평가

Fig. 11과 Fig. 12는 5, 20°C/min에서 세 가지 모델에 의하여 fitting된 결과를 보여주고 있다. 용적 반응모델(VR : volume reaction model)이나 그레인 모델(grain model)은 실험결과를 잘 맞추지 못함을 알 수 있으나 비균일 기공모델(RP : random pore model)의 경우 실험 데이터를 잘 모사하고 있다. 각 모델은 고체-가스의 반응 시 각기 다른 가정을 사용하여 얻어진 것으로 고체 입자 내부에서 균일한 반응(VR model)이나 입자 표면 근처의 그레인(grain)에서의 반응(grain model)이 일어나거나 입자 내부에서의 기공 표면적이 반응이 일어남에 따라 발달, 병합되면서 그 반응표면적이 반응 진행에 따라 변하는 것을 고려한 모델(random pore model)

로 구분되어진다. Fig. 11과 Fig. 12로부터 보면 random pore 모델이 가장 적합한 것으로 나타났다. char 반응에 따른 기공 구조 변화를 살펴보려면 시료의 SEM 사진이나 N<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub> BET 표면적, 혹은 시료의 격자구조 분석을 위한 XRD 분석 및 기공분포의 분석이 필요할 것이다<sup>27)</sup>. 그러나 본 연구에서는 약 500mg의 잔사유를 열분해 후 생성된 잔류탄소분을 가지고 연소 반응성을 측정하였다. 고체 시료의 양이 약 100mg 내외로서 상기의 여러 가지 분석을 수행하기에는 시료가 매우 부족하였다. 4개 승온율에 대하여 얻어진 전환율 - 온도 곡선을 위의 3가지 모델로 fitting 하여 얻은 kinetic parameter를 Table 3에 정리하였다.

Random pore model의 경우 활성화에너지는 187 ~ 213kJ/mol의 범위에 있으며  $\psi$ 의 값은 4~25로 비교적 그 편차가 크다.  $\psi$ 는 기공구조 변수(pore structure parameter)로서 고체 시료의 기공구조와 크게 관련이 있다. 본 연구에서는 TGA 열분해 실험후 생성된 char를 빻아서 다시 45~63 $\mu$ m 로 분류하여 고체의 반응성 실험에 사용하였다. 아마도 이러한 과정에서 char의 기공구조에 변화가 있었을 가능성이 있으며, 열분해 승온율이 다른 차이로도 기인할 수 있을 것이다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 국내 정유공장에서 발생하는 중질 잔사유의 열분해 및 잔류 탄소의 반응성을 분석하였다. 열중량분석기(TGA)를 사용한 열분해 및 char 반응성 실험으로부터 연료의 반응특성과 반응성 지

Table 3 Kinetic parameters for residual carbon oxidation

Heating rate [K/min]	VR model		Grain model		Random pore model		
	$k_0$ [1/min]	$E$ [kJ/mol]	$k_0$ [1/min]	$E$ [kJ/mol]	$k_0$ [1/min]	$E$ [kJ/mol]	$\psi$
2	$5.16 \times 10^{10}$	176.9	$4.82 \times 10^{10}$	177.4	$7.43 \times 10^{12}$	211.0	5.16
5	$9.69 \times 10^{10}$	183.4	$9.62 \times 10^{10}$	184.3	$6.58 \times 10^{12}$	187.7	25.0
10	$9.15 \times 10^{10}$	185.9	$4.71 \times 10^{10}$	182.5	$3.32 \times 10^{12}$	213.2	4.05
20	$4.20 \times 10^{10}$	188.8	$3.74 \times 10^{12}$	222.2	$9.97 \times 10^{10}$	201.7	19.9

수를 얻을 수 있었다.

열분해 특성 분석을 위하여 1차, n차 열분해모델을 사용하였으며 각 모델별로 실험 데이터를 regression method에 의하여 반응성 지수를 구하였다. 1차 모델보다는 n차 모델이 4가지 승온율에서 얻어진 열분해 전환율 실험 데이터를 더 양호하게 모사함을 알 수 있었다. 중질잔사유의 열분해 잔류탄소(char)에 대한 연소반응성 TGA 실험 결과 세 가지 모델에 따른 반응 특성과 반응성 지수를 획득하였다. 잔류탄소의 연소전환율(x)에 대한 모델 적합성은 random pore 모델이 다른 두 개의 모델과 비교 시 우수한 것으로 나타났으며 이는 기존의 석탄 char 반응성 연구에서의 결과와도 일치한다.

본 반응성 데이터는 중질잔사유를 기존의 발전용 보일러에 중유 대체 연료로 사용하는 경우 보일러 내 연소특성 평가의 기초 자료로 사용될 수 있을 것이며 연료다변화 차원에서 새로운 연료로서의 기본 특성 평가 자료로 활용될 수 있을 것이다.

## 참 고 문 헌

- 1) Gray, M.R., "Upgrading petroleum residues and heavy oils", Narcel Dekker, INC. 1994, pp. 1-3.
- 2) Wolff, J., Radtke, K., Karg, J., Gunster, W., "Refinery residue based IGCC power plants and market potential", Gasification Technologies 2001 conference, San Francisco, 2001.
- 3) 박태준, "중잔유 IGCC 플랜트의 건설 및 시운전 현황", IGCC W/S, RIST, Pohang, Korea, 2000.
- 4) Fujimura, K., Mastumoto, H., Arakawa, Y., Fujii, H., Mizoguchi, T., "Development and operation results of VR firing boiler", Mitsubishi Juco Giho, 32, 1999, pp. 36-37. (See also <http://www.nhi.co.jp/tech/htm/9362/e936211a.htm>)
- 5) Minoru, H., "Demonstrative operation plan of asphalt burning power plant in oil refinery", 17th WEC congress, CA, 1998.
- 6) Aoki, H., Fukusima, H., Yoshida, D., "감압잔사유 연소보일러의 계획과 운전 실적", 화력원자력발전, Vol. 12, 2004, pp. 1-10.
- 7) Choi, Y.C., Lee, J.G., Yoon, S.J., Park, M.H., "Experimental and theoretical study on the characteristics of vacuum residue gasification in an entrained flow reactor", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 24, 2006, pp. 60-66.
- 8) 박호영, 김영주, 김태형, 서상일, "소규모 반응을 이용한 감압잔사유의 연소실험", 에너지공학, 14, 2005, pp. 268-276.
- 9) Park, H.Y., Kim, Y.J., "Combustion characteristics of vacuum residue in a test furnace and its utilization for utility boiler", Korean Journal of Chemical Engineering, 24, 2006, pp. 83-92.
- 10) Tokarska, A., "Investigation on the processing of oil vacuum residue and its mixture with coal and tars", Fuel, 75, 1996, pp. 1094-1100.
- 11) Schucker, R.C., "Thermogravimetric determination of the coking kinetics of Arab heavy vacuum residue", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22, 1983, pp. 615-619.
- 12) Ichinose, T., Fujimura, K., Takeno, K., Motai, T., Arakawa, Y., Fujii, H., 1998. Combustion characteristics and pollution minimum technology for VR (Vacuum Residue) fired boiler. JSME International Journal. 41, 1998, pp. 1055-1060.
- 13) George, R., Ritche, S., Roche, R. S., and Steedman, W., "Pyrolysis of Athabasca tar sands : analysis of the condensable products from Asphaltene", Fuel. Vol. 58, 1979, pp. 523-529.
- 14) Martinez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., "Pyrolysis of petroleum residues : I. Yields and products analysis", Carbo, 37, 1999, pp. 1567-1582.
- 15) Torregrosa-Rodriguez, Martinez-Escandall, M. et al., "Pyrolysis of petroleum residue II. Chemistry of pyrolysis", Carbon, 38, 2000, pp. 535-546.
- 16) Park HY, Kim TH, "Non-isothermal pyrolysis of vacuum residue (VR) in a thermogravimetric

- analyser”, Energy conversion and management, Vol. 47, 2006, pp. 2118-2127.
- 17) Inumaru, J., “초중질유 가스화로 수치해석 기술의 개발”, 전력중앙연구소, 2001.
  - 18) Inumaru, J., “초중질유 가스화 복합발전의 실용화를 향한 가스화특성의 해명”, 전력중앙연구소, 2002.
  - 19) Suzuki, M., Itoh, M., Mishima, M., Watanabe, Y., Tategami, Y., “Two stage pyrolysis of heavy oils: 1. Pyrolysis of vacuum residue for olefin production in a batch type reactor”, Fuel, 60, 1981, pp. 961-966.
  - 20) Itoh, M., Suzuki, T., Tshihiko, Y., Yoshii, K., Takegami, Y., Watanabe, Y., “Two-stage pyrolysis of heavy oils: 3. Pyrolysis of tar bitumens”, Fuel, 62, 1983, pp. 98-101.
  - 21) Yue C., Watkinson A. P., “Pyrolysis of pith”, Fuel, 77, 1998, pp. 695-711.
  - 22) Yutai Q., “Investigation of serial reaction kinetics
  - 23) Urban DL, Huey SPC, Dryer FL, “Evaluation of the coke formation potential of residual fuel oils”, 24th symposium (International) on combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992, pp. 1357-1364.
  - 24) Juntgen H, Van Heek KH, “An update of German non-isothermal coal pyrolysis work”, Fuel Processing Technology, Vol. 2, 1979, pp. 261-293.
  - 25) Bhatia, S.K. and Perlmutter, D.D., “Random pore model for fluid-solid reactions”, AIChE Journal, 26, 1980, pp. 379-389.
  - 26) Miura, K. and Silveston P.L., “Analysis of gas-solid reactions by use of a temperature-programmed reaction technique”, Energy and Fuel, 3, 1989, pp. 243-249.
  - 27) 남현우, 강경수, 배기광, 김창희, 조원철, 김영호, 박주식, “TGA를 이용한  $Fe_2O_3/ZrO_2$ 의 환원/물 분해/공기산화 kinetic 연구”, 한국수소 및 신에너지학회, 22, 2011, pp.168-177.