

소규모 반응로를 이용한 감압 잔사유의 연소실험

박호영[†] · 김영주 · 김태형 · 서상일

한전 전력연구원 연소열공학그룹

(2005년 9월 27일 접수, 2005년 10월 26일 채택)

The Experimental Studies of Vacuum Residue Combustion in a Small Scale Reactor

Ho Young Park[†], Young Ju Kim, Tae Hyung Kim and Sang Il Seo

Combustion & Thermal Engineering Group, Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

(Received 27 September 2005, Accepted 26 October 2005)

요 약

액체연료(중유) 공급량 기준 20 kg/hr 규모의 반응로에서 증기분무 내부 혼합식 노즐을 이용하여 잔사유의 연소실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용한 감압 잔사유는 점도가 높고 황함량, 잔류탄소와 금속성분의 함량도 높았다. 잔사유의 착화를 위해서는 반응로를 일정온도까지 예열하여야 했으며 이는 LPG를 이용하였다. 잔사유 공급량을 변화시키면서 축방향 및 반경방향의 로내 가스 온도, 주요 가스농도 및 채집된 고체 입자를 분석하였다. 잔사유의 주변응영역은 버너 팁으로부터 약 1 m 근방에서 형성되었으며 이는 축방향 가스 온도, 농도 분포 및 입자의 크기로부터 확인할 수 있었고 반응로의 하류에서는 완전 확립된 온도분포를 보여주고 있었다. 고체 입자의 SEM 분석으로부터 잔류 탄소입자는 기공이 많은 형태를 띠고 있었다.

주요어 : 감압 잔사유, 내부혼합, 연소, 잔류탄소

Abstract — Vacuum Residue (VR) combustion tests were carried out with a 20 kg/hr (fuel feed rate) small scale reactor. The nozzle used was a steam atomized, internal mixing type. Compared to heavy oil, vacuum residue used in this work is extremely high viscous and contains high percentages of sulfur, carbon residue and heavy metals. To ignite atomized VR particles, it was necessary to preheat the reactor, and it has been done with LP gas. The axial and radial gas temperature, major species concentrations and solid sample were analyzed when varying the fuel feed rate. The main reaction zone of atomized VR-air flame in a reactor was anticipated within about 1 m from the burner tip by considering the profiles of gas temperature, species concentration and particle size measured along with the reactor. At downstream, the thermally, fully developed temperature distribution was obtained. SEM photographs revealed that VR carbon particles collected from the reactor are porous and have many blow-holes on the particle surface.

Key words : Vacuum residue, internal mixing, combustion, carbon residue

[†]To whom correspondence should be addressed.
Combustion & Thermal Engineering Group, Korea Electric
Power Research Institute, KEPCO
Tel: 042-865-5483
E-mail: hypark@kepri.re.kr

1. 서 론

갑압 잔사유(Vacuum Residue)는 일반적으로 석유, 중유, 또는 비튜멘이 진공상태에서 증류되지 않고 남은 부분을 말한다. 이러한 잔사유는 대기압하에서 525°C를 상회하는 비등점을 갖고 있으며 정유공장의 갑압증류탑에서 하부에 남은 물질로 쉽게 정의할 수 있다. 대개의 원유(Crude oil)는 전 세계적으로 잔사유 비율이 약 10~30%인 것으로 알려져 있다^[1]. 잔사유 연소는 높은 점도와 잔류 탄소분이 기존의 석유계 연료보다 높고 황이나 질소성분등이 연료에 많이 함유되어 있어 연료로서의 적합성은 좋은 편이 아니다.

이러한 갑압잔사유는 현재 이태리를 비롯한 몇몇 국가에서 가스화 연료로도 사용되어지고 있다. 한편 일본에서는 잔사유를 보일러의 연료로 사용하기 위한 시도가 이미 1980년대부터 이루어져 2001년을 기준으로 잔사유의 연료 이용은 연간 100만톤인 것으로 알려져 있다. 잔사유 직접 연소관련 연구는 미쯔비시 중공업에서 주로 수행되었으며 잔사유를 연료로 하는 산업용 보일러를 약 25개소 건설한 것으로 알려져 있다. 2004년부터 일본 오사카근교 마리부 정유공장에서는 475 ton/hr (스팀기준) 규모의 잔사유 연소 보일러가 운용되어지고 있다^[2]. 이러한 잔사유를 연료로 사용하기에는 여러 문제점이 있는데 이는 주로 잔사유 특성에서 기인한다. 우선 연료로 사용하기에는 점도가 매우 높아 일부 잔사유의 경우 약 240°C까지 온도를 높여야 분무에 필요한 점도를 얻을 수 있으며 중유와 비교 질소, 황 및 V, Na, Ni 같은 금속성분의 함량이 높은 것으로 알려져 있다^[3]. 그밖에는 주로 잔사유의 연료특성 및 반응성에 관한 기초 연구가 수행되어지고 있으나^{[4][5]} 잔사유의 연소 관련 연구는 그리 많이 보고되어지고 있지 않다. 미쯔비시 중공업의 Fusimura 등^[6]이 파이롯 규모의 연소로에서 수행한 잔사유 연소실험 결과, 높은 연료 질소와 잔류탄소등 많은 문제점을 보고 한바 있다.

본 연구에서는 액체연료(중유) 공급량 기준 20 kg/hr 규모의 소규모 반응로를 이용하여 연소실험을 수행하여 기본적인 연소특성, 로내 온도, 주요 농도등을 측정하고 잔사유 분무입자의 샘플을 통하여 입자특성을 분석하였다. 본 실험 결과는 잔사유를 산업용 보일러에 적용하기 위한 사전 실험으로서 연료공급 조건, 연소조건, 고체 입자의 특성등 기본 데이터 취득에 역점을 두었다.

2. 실험

2-1. 연료특성

본 연구에서 사용한 잔사유의 물리, 화학적 특성을 No.

Table 1. Properties of VR and #6 heavy oil.

Properties	Vacuum residue #6 Heavy oil	
C (wt.%)	85.304	86.5~90.2
H (wt.%)	10.339	9.5~12.0
N (wt.%)	0.4520	0.2
S (wt.%)	3.7740	0.7~3.5
O (diff., wt.%)	0.1310	
Carbon residue (wt.%)	20.765 (7~22) ^[1]	5~20 ^[12]
Density (kg/m ³)	1.037	1.002~0.92
Heating value (kcal/kg)	10,100	29,648~10,523
Ni (ppm)	120	80 ^[3]
V (ppm)	210	10 ^[3]
Na (ppm)	110	30 ^[3]
Asphaltene (wt.%)	13.1 (6-38) ^[1]	1~18 ^[12]
viscosity in Cs at 38°C		
at 40°C		260~750
at 93°C	2,100	585 ^[11]
at 100°C	600	40 ^[11]
at 120°C	225	17 ^[11]
at 127°C		
at 140°C		

Cs=centistokes.

6 중유의 특성들과 비교하여 Table 1에 나타내었다. 중유에 대한 특성치는 Basu 등^[10]의 다른 문헌^{[11][12]}에서 인용한 것이다. 잔사유의 특성은 문헌^[11]에 나타난 것과 비슷한 값을 보여주고 있으며, No. 6 중유와 비교하여 점도가 매우 높고 황과 질소성분의 함량이 높으며, 또한 잔류탄소(resident carbon)와 금속성분의 함량이 비교적 높음을 알 수 있다.

2-2. 시험설비

본 연구에서 사용한 시험설비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었으며 반응로, 연료 및 증기 공급, 그리고 연소용 공기 공급, 예열 시스템, 배가스 처리부등으로 구성되어 있다. 반응로는 원통형, 하향식으로 내경이 200 mm이고 축방향 길이가 3,200 mm이다. 본 반응로는 원래 가스화 기용으로 설계, 제작되어진 것으로 내화벽과 절연체의 두께가 각각 200, 147 mm이며 2 mm 두께의 스테인레스 강판으로 둘러싸여 있다. 반응로내 가스 온도를 반경방향으로 측정할 수 있도록 열전대가 Fig. 2에서 보는 바와 같이 축방향 5개소에 설치되어 있으며, 2개의 열전대로 이루어진 열유속 측정용 프로브도 동일 위치에 설치되어 있다. 반응로 길이별로 가스 농도와 입자 채집을 위한 샘플링 포트도 온도측정 포트와 동일한 높이에 마련되어있다(Fig. 2 참조).

잔사유용 버너는 로의 상부에 설치되어지며 내부 혼합식 증기분무 노즐을 사용하고 있다. 연소용 공기는 노즐과 버너 원통(105 mm) 사이로 공급되어진다. 노즐건

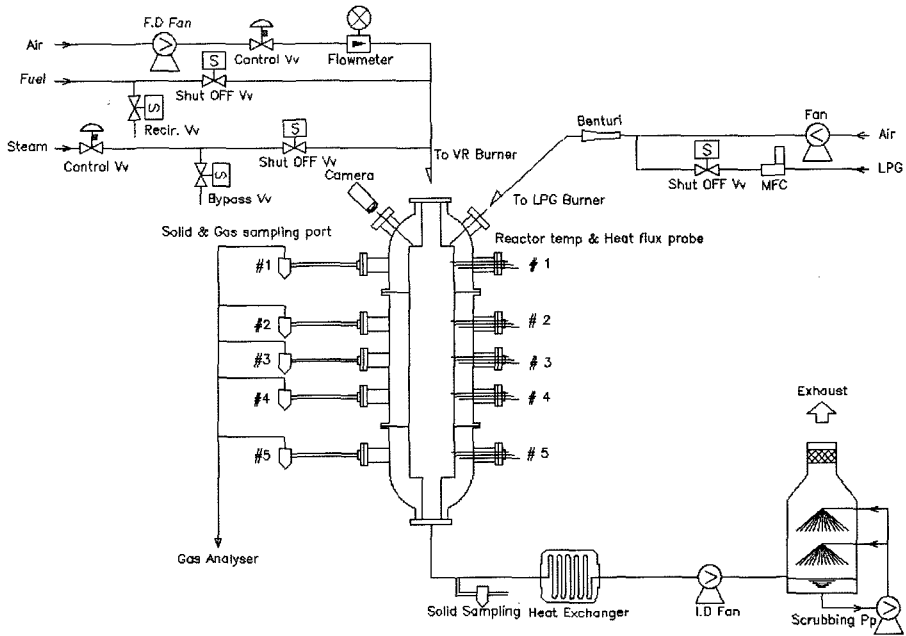


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

의 직경은 35 mm이며, 본 연구에서 사용한 노즐은 한 개의 분무 구멍(hole, 지름 2.5 mm)으로 되어 있고 노즐 중심축을 따라 공급되는 연료와 원주방향으로 공급되어지는 증기가 내부 혼합실에서 서로 혼합되어진 후 분무 구멍(hole)을 통해 반응로로 분사되어진다(Fig. 2 참조). 분무용 증기와 연료의 압력은 각각 약 1기압, 온도는 145°C와 163°C이었으며 이 조건에서 독일 Sympatec 사의 Helos system을 사용하여 SMD(Sauter Mean Diameter)를

측정하였다. Table 2의 실험조건 1, 2, 3에 대하여 노즐로부터 약 200 mm 거리에서 측정된 SMD는 각각 68.4, 71.3, 84.9 μm 이었다. 노즐에서 멀어질수록 SMD가 증가하고 입자의 광학적 농도가 감소하고 있음을 볼 수 있었다. 스프레이 각도(spray angle)는 세 조건 모두 약 20°임을 보여주었다. 반응로를 예열하고 잔사유 분무입자를 착화하기 위하여 예혼합 LP 가스를 사용하였는데 LP 가스와 연소용 공기는 벤츄리 타입의 믹서에서 혼합되어져 저압 가스버너에서 화염을 형성하여 반응로를 예열한다. 예열버너는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응로 측에 대해 약간 기울어져 설치되어진다.

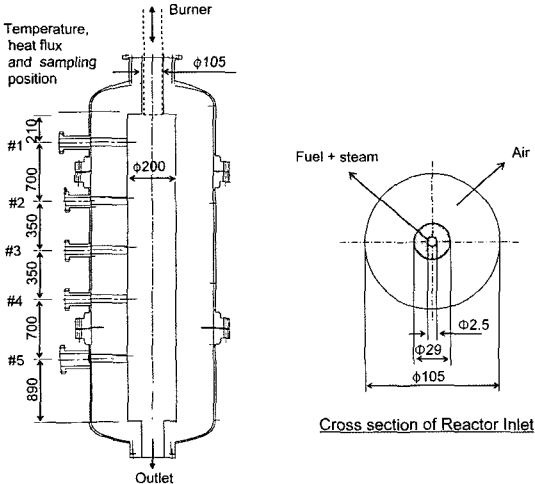


Fig. 2. A small scale reactor and inlet geometry.

반응로의 하부는 배가스 처리부로 연결되어 있으며 연소생성물은 가스냉각기와 속도 가변형 흡입 팬을 통과 후 wool 타입 필터를 장착한 습식 스크러버를 거쳐 대기로 방출된다. 이때 로내 압력은 부압 약 20 mmH₂O로 유지되도록 흡입 팬의 회전수를 조절한다.

Table 1에서와 같이 잔사유의 점도는 매우 높아서 연료 온도를 약 120°C까지 승온하여야만 버너로의 이송이 가능하였다. Ichinose 등¹³⁾에 의하면 잔사유의 효율적인 분무를 위해서는 20~40 cP의 점도가 필요한 것으로 보고되어지고 있으며 본 연구에 사용한 잔사유의 경우 온도를 적어도 160°C 이상 올려야 함을 알 수 있었다. 본 연구의 연료의 승온은 열매체유(Thermia oil B, shell)를 사용하는 간접가열식 방법을 채택하였다. 연료공급 계통의 개략도는 Fig. 3와 같다. 가열기에서 약 230°C 정도

Table 2. Experimental conditions.

Test No.	Fuel feeding rate (kg/hr)	Air feeding rate (Nm ³ /hr)	Equivalence ratio, ϕ	Steam feeding rate (kg/hr)
1	10.9	97.5	1.169	4.685
2	12.01	97.5	1.288	4.685
3	14.21	97.5	1.525	4.685

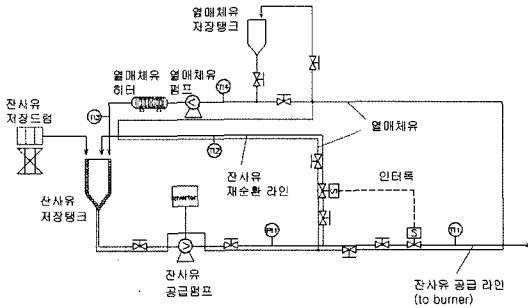


Fig. 3. Fuel feed and steam supply system.

로 승온된 열매체유는 나선형의 파이프를 따라 연료 탱크 내부를 순환하면서 탱크내 잔사유 온도를 약 120°C 까지 올린다. 탱크로부터 버너까지의 연료공급라인, 그리고 재순환라인은 이중 동심원으로 구성되어 있으며 이중 동심원의 바깥쪽으로는 가열된 열매유가 흐르면서 내부 원관을 흐르는 잔사유를 약 160°C까지 승온시킨다. 모든 이중 동심원관은 전기 가열선을 사용하여 보온시키고 있다. 사용된 잔사유 이송펌프는 고온, 고압(250°C, 20기압)의 기어펌프로서 잔사유 공급량은 펌프 회전수에 따라 조절하였다.

분무용 증기의 공급을 위하여 12 kW급 전기 보일러를 사용하였으며 15기압에서 12 kg/hr까지의 증기를 생산할 수 있다(Fig. 3 참조). 연소용 공기의 공급은 7.5 kW급 원심 팬을 사용하였다(Fig. 1 참조). 분무용 증기와 연소용 공기의 량은 보일러와 송풍기 후단에 설치된 공압 컨트롤 밸브의 위치에 따른 각각의 량을 캘리브레이션한 후 이를 사용하였다.

2-3. 실험방법 및 조건

잔사유 연소전에 반응로를 일정온도까지 LPG 예열 버너를 이용하여 승온하였다. 반응로의 두 번째 열유속 프로브중 첫 번째 열전대(내벽으로부터 50 mm 깊이에 설치된)의 온도가 약 600°C에 도달할 때 까지 승온하였으며 LPG 화염으로 대략 6시간이 걸렸다. 이 온도에 도달후 분무용 증기와 잔사유를 투입하여 안정적인 잔사유 화염을 확인한 후 점차적으로 LP 화염을 소화시킨다. 이후 실험 조건에 따라 잔사유/증기/공기량을 실험 조건에 맞게 조절하였다.

실험조건 도달후 반경방향으로의 가스온도를 5개의 측정방향 지점에서 측정하였으며 각 측정방향에서는 반경방향으로 6지점 측정하였다. 첫 번째 측정 포트에서는 단지 벽면으로부터 10 mm 지점에서만 측정할 수 밖에 없었는데 이는 세라믹 튜브로 쌓여진 열전대가 노즐 분무시 부러질 위험이 있어 벽면으로부터 10 mm인 지점에서만 측정하였다. 벽면에서의 온도는 K 타입 열전대를 사용하여 측정방향 5개소에서 측정하였다(Fig. 1 참조). 내경 4 mm, 외경 8.2 mm의 스테인레스 스틸 튜브로 만들어진 수냉각 이중 동심원관을 사용하여 가스샘플과 입자를 채취하였으며 가스상의 입자를 분리하기 위하여 5 μm 이상 입자를 걸러주는 트랩을 사용하였다. 샘플된 가스는 가스 컨디셔너(Baldwin M5210)를 사용하여 수분을 제거하였으며 샘플 가스중 O₂, CO, CO₂, NO 그리고 SO₂ 분석을 위하여 IMR 3000(Environment Equipment Inc.)을 사용하였다.

본 실험에서는 로내 유동장의 복잡성과 주유동에 직각인 방향에서의 샘플링으로 인하여 등속흡인(Isokinetic sampling)은 불가능하였으며 샘플링 유량과 로내 평균속도간의 간단한 체적 평형(Volumetric balance)으로부터 프로브 팁에서부터 약 10 mm 부근의 가스가 샘플되어지는 것으로 계산되어졌다^[13].

실험조건은 Table 2에 나타내었다. 연소용 공기를 97.5 m³/hr를 유지하면서 잔사유의 공급량을 10.90, 12.01, 14.21 kg/hr로 변화시켰으며 잔사유의 원소 분석치로부터 계산되어진 당량비는 각각 1.169, 1.288, 1.525이다. 세 가지 실험조건은 모두 연료 과잉조건이며 증기유량 3~6 kg/hr일 때, 본 실험의 연료공급량 범위에서 잔사유의 분무 상태가 양호함을 분무입경 측정실험으로부터 알 수 있었으므로 증기 분무량을 4.68 kg/hr로 고정하고 연소 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 측정방향 온도 및 벽 온도 분포

Fig. 4는 실험 조건 1, 2, 3의 경우 로내 중심부(r=0)에서 측정된 가스 온도를 보여주며 조건 2에서 로벽에서 측정된 온도(로 내벽으로부터 50 mm와 100 mm에 설치된)도 함께 나타내었다. 세 조건에서 최대 온도는 버너팁으로부터 910 혹은 1260 mm인 지점에서 발생하고

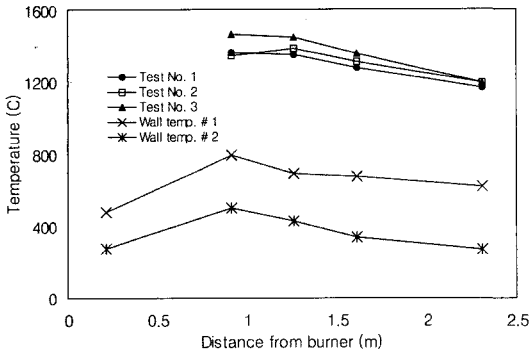


Fig. 4. Gas temperatures along the reactor axis and wall temperatures at test No. 2.

있으며 각각의 측정된 최대 온도는 1365, 1385, 1464°C 이었다. 이미 논의한바 대로 축방향 거리 210 mm인 지점에서의 로내 중심부 온도는 측정하지 못하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 하류에서의 온도분포는 약간씩 감소하지만 로 출구에서 가까운 곳의 가스온도 상승률은 높을 것이라는 것을 쉽게 예측할 있다. 조건 1, 3에서의 벽온도 분포는 Fig. 4과 비슷하였으며 단지 그 값에서만 차이를 보여주고 있다. 본 실험에서 화염을 길이 별로 관측할 수는 없었지만 최대 가스온도 분포를 살펴 볼 때 화염면은 버너 팁으로부터 약 910 mm 정도에 형성되는 것을 예측할 수 있다. 최대 벽면 온도도 화염의 위치를 확인할 수 있는 지표가 될 수 있지만¹⁴⁾, 본 실험에서 나타난 벽면 온도 분포는 장시간 계속된 예열의 영향을 반영하고 있다. 즉, 예열 기간에 LP 화염이 이 부분에 위치하고 있어 이미 Fig. 4과 같은 벽 온도분포를 보여주고 있었다. 따라서 로내 가스 농도분포를 살펴 보는 것이 화염의 위치를 예측할 수 있는 다른 방법이 될 것이다.

3-2. 반경방향 온도 분포

Fig. 5는 각 실험조건에서의 온도 측정 포트 2, 3, 4, 5(x=910, 1260, 1610, 2310 mm)에서의 반경방향으로 측정된 가스온도를 보여준다. 모든 실험 조건에서 연료공급량이 증가 할수록 측정된 반경방향 온도가 전반적으로 높은 것을 알 수 있다. 최대 가스온도는 세 실험조건 모두 x=910에서 발생되고 있으며 그 값은 각각 1400, 1433, 1483°C이었다. 특히, x=910 mm에서 로 중심축에서 반경방향으로 갈수록 온도가 증가하여 최대가 되었다가 다시 벽면쪽으로 갈수록 다시 감소함을 보여준다. 이 현상은 세 실험 조건 모두 나타나고 있으며 최대 온도 발생점은 연료공급량 증가에 따라 벽면쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 실험조건 1, 2, 3에 대하여 최대 가

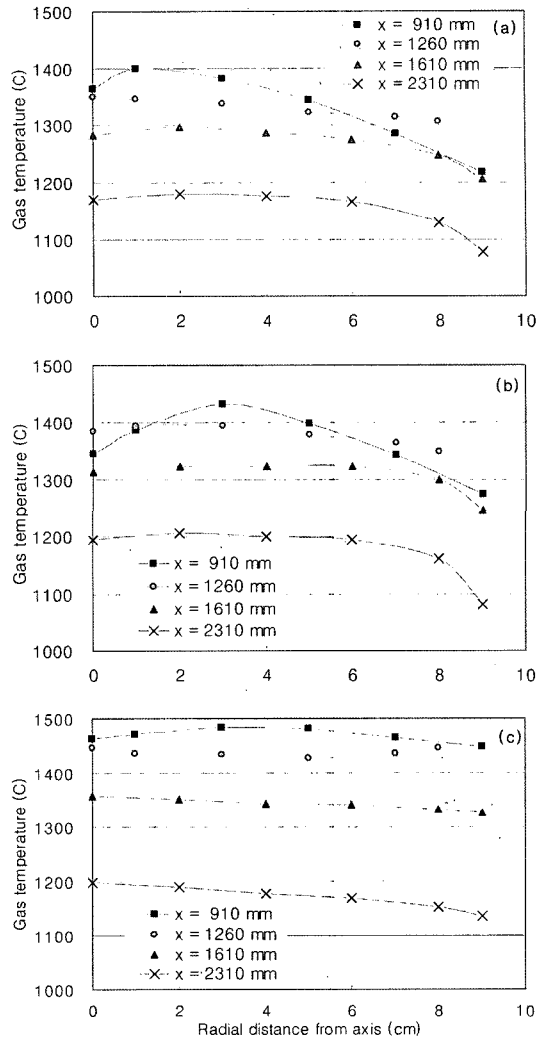


Fig. 5. Radial gas temperature distribution : (a) test No. 1, (b) test No. 2, (c) test No. 3.

스온도 발생 지점은 중심축으로부터 각각 10, 30, 40 mm 이었으며 최대온도와 r=90 mm에서의 온도차는 각각 183, 159, 36°C이었다. 이것은 아마도 연료공급량이 증가함에 따라 로내 반경방향에서의 분무 입자 분포가 다르거나 버너 근처에서의 재순환영역이 다를 수 있기 때문으로 예측되어진다. 축방향 거리 1260 mm인 지점에서 반경방향 온도분포는 좀 더 평탄해지는 것을 볼 수 있으며 그 이후에는 온도분포가 완전발달된(thermally fully developed) 분포에 가까워 지는 것을 볼 수 있다. 실험 조건 3의 경우에 있어 반경방향 변화폭이 다른 조건에서의 것들과 비교하여 적은 것을 볼 수 있다. 이는 아마도 연료의 양이 증가함에 따라 분무 잔사유 입자로부터

터의 더 많은 가연성 휘발분과 탄소입자(carbon particle)가 생성되어 반응로 단면에서 균일하게 분포함을 예측할 수 있고 이로부터 반경방향 가스 온도분포가 평평할 것이라 예측되어진다. 실제로 연료과잉 조건인 조건 3의 경우 다른 조건에서 보다 월등히 많은 고체 입자를 샘플링할 수 있었다.

3-3. 가스농도 분포

Fig. 6은 세가지 실험조건에 대하여 축방향에서 측정된 O₂, CO, CO₂, NO, SO₂ 농도를 보여주고 있다. 샘플링 지점은 반응로 내벽으로부터 20 mm 떨어진 지점, 즉 r=80 mm인 곳이다. 앞서 논의한대로 측정값들은 비등속 흡인되어진 가스의 농도로서 샘플링 프로브 팁으로부터 10 mm 부근의 가스에 대한 농도 값으로 생각할 수 있다. 산소농도는 버너 근처에서부터 x=910 mm까지 급격히 감소 후 평평한 값을 보이고 있으며 CO₂의 경우도 버너 근처에서 증가 후 910 mm에서 배가스

농도와 비슷한 값을 보이고 있다. 가스온도와 이들 분포를 살펴 볼 때 주변영역은 910 mm 이전으로 예측되어진다. 당량비가 1.169인 Fig. 5(a)의 경우 하류에서 산소농도가 약 5%인 반면 당량비가 1.525인 Fig. 5(c)의 경우 측정된 산소의 량은 0% 이었다. CO의 경우 연료-공기비의 영향을 보여주고 있다. 즉, Fig. 5(c)의 CO는 다른 조건에 비하여 큰 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 사용한 분석기(IMR 3000)은 원래 배가스 분석용으로 CO 6000 ppm, CO₂ 15.9%까지 측정 가능하여 CO와 CO₂ 농도는 실제로는 Fig. 5(c)에서의 값들보다 높을 것이다. NO 농도도 반응영역에서 증가하여 x=910 mm에서 최대가 되고 이후 하류에서는 큰 변화를 보이지 않고 있다. 하류에서의 NO 농도는 조건 1, 2에서 서로 비슷한 값을 보여주며 가장 연료과잉조건인 조건 3의 경우 가장 낮은 NO 농도를 보여주고 있다. 연료 과잉조건에서의 낮은 NO 레벨에 관한 연구는 많이 알려져 있으며^{[15][17]}, 이는 환원성 분위기하에서 NO 생성을 보다 N₂ 생성율이 더 높기 때문이다. 또한, 연료과잉 조건에서 연료-NO의 생성은 산소농도에 크게 의존한다. 중유 연소의 경우 연료희박 혹은 이론 당량비 조건에서는 Fuel-NO 생성이 비교적 크고 연료 과농조건에서는 적은 것으로 알려져 있다^[17].

전형적인 중유 연소조건에서 연료중 황성분은 쉽게 SO₂로 전환되는 것으로 알려져 있다^[3]. Fig. 5에서 보는 바와 같이 조건 1, 2의 경우 SO₂ 농도는 하류에서 서로 비슷한 값을 보여주고 있는데 이는 충분한 산소량으로 인해 황성분이 쉽게 SO₂로 산화되었기 때문이다. 반면 조건 3의 SO₂ 배출농도는 조건 1, 2의 약 절반 수준으로 연료과농 조건의 경우 SO₂ 이외에도 H₂S, S₂, SH, S 등과 같은 황성분이 화염내에 존재하기 때문이다^{[18][19]}.

3-4. 샘플된 입자의 특성

반응로의 축방향 길이별로 채집된 고체 입자에 대하여 입자크기 분포, SEM, EDX 분석, 그리고 입자의 원소분석을 수행하였다. 채집된 입자의 샘플량이 부족하여 원소분석은 일부분에 대하여만 이루어졌다. 채집된 입자는 대부분 연료 과농인 조건 3에서 대부분 얻어진 것이다. 독일 Sympatec사의 HELOS/RODUS system에 의하여 입자의 분포를 측정하였으며 샘플링 포트 1, 2, 3, 4, 5에서 채집된 시료의 체적평균 직경(VMD : Volume Mean Diameter)는 각각 23.3, 30.6, 4.72, 3.67, 2.78 μm 이었다. 여기서 버너에서 가장 가까운 x=210 mm에서 채집된 샘플의 크기(23.3 μm)는 910 mm에서의 값보다 작은 것을 알 수 있다. 이는 1번 샘플링 포트 근처에서 분무된 잔사유중 작은 입자들이 재순환시에 채집된 것으로 생각할 수 있다. x=910 mm에서 채집된 입자의 크기

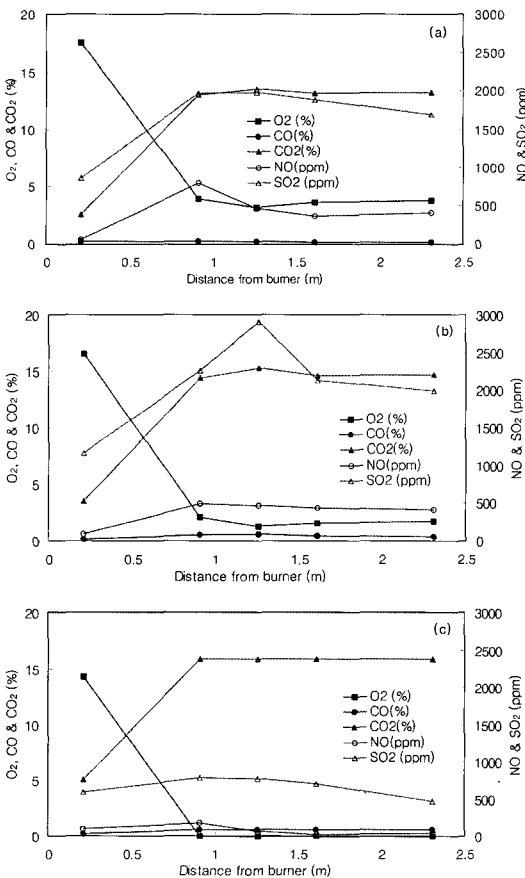
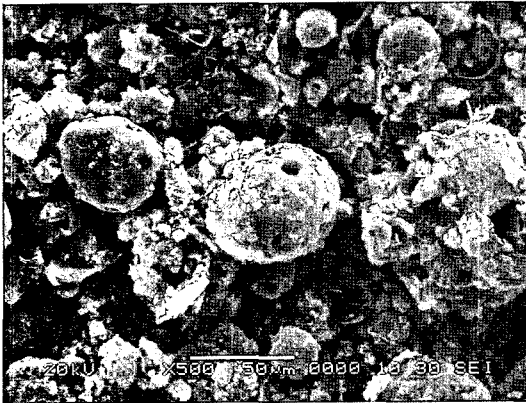
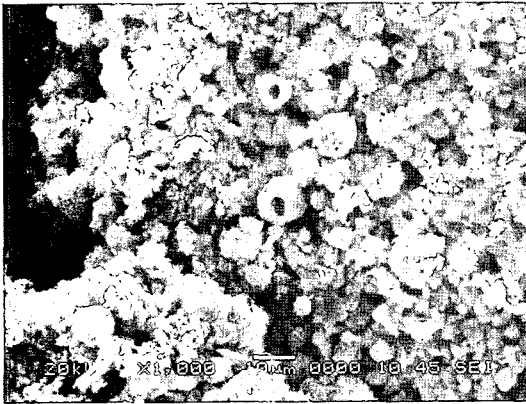


Fig. 6. Profiles of species concentration: (a) test No. 1, (b) test No. 2, (c) test No. 3.



(a) Photograph of particles collected at x=210mm (port No. 1)



(b) Photograph of particles collected at x=2310mm (port No. 5)

Fig. 7. (a) Photograph of particles collected at x=210 mm (port No. 1), (b) Photograph of particles collected at x=2310 mm (port No. 5).

가 1번 포트의 것보다 좀 더 큰 것을 알 수 있고 이후 반응이 진행됨에 따라 입자의 크기가 작아져 910 mm에서 4.72 μm 까지 작아지는 것을 볼 수 있다. 이후의 하류에서 크기가 약간 감소함을 보여주었다.

JEOL사의 JSM 6360 전자주사 현미경(SEM)을 사용하여 고체 입자의 표면을 분석하였다. Fig. 7(a) 와(b)는 샘플링 포트 1과 4에서 채집된 입자들을 보여주고 있다. Fig. 7(a)에 보여지는 입자들은 대개 구형이고 표면에 많은 분출구(blow-hole)를 가지고 있으며 이들이 내부의 기공들로 연결되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 구형 입자들을 세노스피어(cenosphere)로 불리며 본 실험에서 얻은 입자의 형상은 중유의 그것과 매우 유사함을 알 수 있다^{[20],[22]}. 큰 입자의 분출구의 크기는 대략 1~9 μm 정도였으며 입자 표면에 매우 작은 알갱이들이 묻혀져 있는 것을 확대한 SEM 분석으로부터 확인할 수 있었다. 묻혀진 입자들은 soot로 생각되어진다. Ichinose 등^[1]

의 잔사유 연소실험에서도 배가스에서 채집한 고체 시료의 경우 카본 화와 수트(soot)가 혼재함을 알 수 있었는데 본 실험에서도 이를 확인할 수 있었다. Fig. 7에서 보는바와 같이 작은 입자의 경우 좀 더 작은 기공을 가지고 있으며 경우에 따라 스펀지와 같은 구조를 보여준다. 또한 깨어진 입자들을 살펴보면 층을 이루고 있는 경우가 있다. Fig. 7(b)의 경우 구형입자의 크기가 전반적으로 작아졌으며 스펀지와 같은 작은 기공이 발달되어있는 것을 볼 수 있다. 이러한 잔사유 카본 입자는 반응이 진행됨에 따라 기공이 발달하면서 그 크기가 줄어드는 형태를 보이는 것을 볼 수 있다. 따라서 이러한 입자의 반응은 기공 발달에 따른 입자의 산화과정을 고려한 비균일기공 모델(Random pore model)^[23]로 잘 묘사가 될 것으로 보여진다.

각 포트에서 채집된 입자들의 EDX 분석 결과 탄소가 72~84 wt.%, 산소가 6~13 wt.%, 황성분이 3~6 wt.%인 것으로 분석되었으며 미량의 금속성분도 분석되어졌다. 이러한 EDX 결과는 분석 대상 시료의 개략적인 성분을 정성적으로 나타내 주는 것으로 고체 입자의 주성분은 탄소이고 황성분이 아직도 입자내에 존재하는 것을 나타낸다.

시료의 원소분석은 샘플링 포트 1과 5에서 채집된 시료만을 대상으로 분석되었다. 1번 포트에서 채집된 시료의 C, H, N, S와 미확인 물질은 각각 68.17, 3.40, 1.29, 5.16 wt.%이었으며 5번 포트의 경우는 43.54, 1.45, 1.55, 10.35, 43.11 wt.%이었다. 산소분석은 수행되어지지 않았다. 이들 원소분석치만으로 의미있는 분석을 하기는 어렵지만 연료 과농 조건에서의 고체 입자중에 질소와 황성분이 포함되어 있다는 것은 분무된 잔사유 입자가 휘발화하면서 이들 성분이 완전히 방출되지 않고 입자에 일부 남아 있다는 것을 보여준다.

4. 결 론

이상의 잔사유에 대한 증기 분무 연소시험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 본 실험에서 사용한 잔사유는 중유와 비교하여 황 성분과 잔류탄소, 금속성분의 함량이 상대적으로 높았으며, 약 120°C까지 승온후 원활한 연료 이송을 보여주었다.
- 본 연소실험 조건하에서 로 중심부 최대 가스 온도는 버너 팁으로부터 약 1 m 내외에서 발생하고 있으며 화염면은 버너 팁으로부터 약 910 mm 근처에서 형성되는 것으로 예측되어졌다.
- 모든 실험조건에서 최대 가스온도는 x=910 mm에서 발생되고 있었으며 이 지점에서 로 중심축에서 반경방향으로 갈수록 가스 온도가 증가하여 최대가 되었다가

다시 벽면쪽으로 갈수록 다시 감소함을 보여준다. 이는 연료공급량의 변화에 따라 로내 반경방향에서의 분무 입자 분포가 다르거나 버너 근처에서의 재순환영역이 다를 수 있기 때문으로 생각되어지며 유동측정이나 가시화를 통한 검증이 필요할 것이다.

- 축방향 거리 1260 mm인 지점에서 반경방향 온도분포는 좀 더 평탄해지는 것을 볼 수 있으며 그 이후에는 온도가 완전 발달된(thermally fully developed) 분포에 가까워지는 것을 볼 수 있다.

- O₂와 CO₂ 분포를 살펴 볼 때 주반응영역은 910 mm 이전으로 예측되어진다. 본 연구에서 사용한 반응로의 경우 온도 및 농도 측정 포트가 이부분에 설치되지 않아 측정이 불가능하였지만 좀 더 정확한 화염구조 분석을 위해서는 주반응 영역에서의 온도, 농도 측정이 필요할 것으로 사료된다. 당량비가 높아질수록 NO, SO₂ 농도는 다른 조건에 비해 상대적으로 낮은 값을 보여주고 있다.

- 반응로 축방향 길이에 따라 채집된 시료의 체적평균 직경은 반응이 진행됨에 따라 입자의 크기가 작아지고 있으며 특히, x=1260 mm에서 부터는 크기가 급격히 작아지고 있어 입자의 반응은 1260 mm 이전에 주로 일어나고 있는 것으로 추정된다.

- 반응로에서 채집된 입자들은 대개 구형이고 표면에 많은 분출구(blow-hole)를 가지고 있으며 이들이 내부의 기공들로 연결되어 있음을 볼 수 있어 중유의 그것과 매우 유사함을 알 수 있었다. 이러한 잔사유 고체 입자는 반응이 진행됨에 따라 기공이 발달하면서 그 크기가 줄어드는 형태를 보이고 있어 기공 발달에 따른 입자의 산화과정을 고려한 비균일기공 모델(Random pore model)로 반응과정을 묘사하는 것이 바람직할 것이다.

참고문헌

1. Gray, M.R. "Upgrading petroleum residues and heavy oils", Narcel Dekker, INC., 1994, 1-3.
2. Minoru, H. "Demonstrative operation plan of asphalt burning power plant in oil refinery", 17th WEC congress, 1998.
3. Ichinose, T.; Fujimura, K.; Takeno, K.; Motai, T.; Arakawa, Y.; Fuki, H. "Combustion characteristics and pollution minimum technology for VR (Vacuum Residue) fired boiler", JSME International Journal, 1998, 41, 1055-1060.
4. Tokarska, A. "Investigation on the processing of oil vacuum residue and its mixture with coal and tars", Fuel, 1996, 75, 1094-1100.
5. Yutai, C.; Watkinson, A.P. "Pyrolysis of pith", Fuel, 1998, 77, 695-711.

- 6: Schucker, R.C. "Thermogravimetric determination of the coking kinetics of Arab heavy vacuum residue", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1983, 22, 615-619.
7. Martinez-Escandell, M.; Torregrosa, P.; Marsh, H. "Pyrolysis of petroleum residues : I. Yields and products analysis", Carbon, 1999, 37, 1567-1582.
8. 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, 1981, 60, 961-966.
9. Fujimura, K.; Mastumoto, H.; Arakawa, Y.; Fujii, H.; Mizoguchi, T. Development and operation results of VR firing boiler. Mitsubishi Juco Giho, 1999, 36. (See also <http://www.mhi.co.jp/tech/hm/9362/e936211a.htm>.)
10. Basu, P.; Kefa, C.; Jestin, L. Boilers and Burners. 2000, 23-24.
11. Lefebvre, A.H. Atomization and sprays. Hemisphere Publishing Corporation, 1989, 14-18.
12. Urban, D.L.; Huey, S.P.C.; Dryer, F.L. "Evaluation of the coke formation potential of residual fuel oils", 24th symposium (International) on combustion, 1992, 1357-1364.
13. Cho, H.C.; Shin, H.D. "The behavior of flame front with heating mechanism in two entrained-bed coal reactors", Fuel, 1999, 78, 953-961.
14. Villasenor, R.; Escalera, R. "A highly radiative combustion chamber for heavy fuel oil combustion", International journal of heat and mass transfer, 1998, 41, 3087-3097.
15. Bowman, C.T. "Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion", in Progress in engineering and combustion science. Pergamon press Ltd. 1979.
16. Pfefferle, L.D.; Churchill, S.W. "NOx production from the combustion of ethane doped with ammonia in a thermally stabilized plug flow burner", Combustion Science and Technology, 1986, 49, 235-249.
17. Moleo, L.J. "Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels", Phd Thesis, University of London, 2004.
18. Cullis, C.F.; Mulcahu, M.F.R. "The kinetics of combustion of gaseous sulphur compounds", Combustion and Flame, 1972, 18, 225-292.
19. Burgess, A.R.; Molero, L.J. "Combustion generated NOx and SO₂ from heavy liquid fuels", Joint meeting of the Portuguese, British, Spanish and Swedish Sections of The combustion Institute, 1999, section 6.7.1-6.7.4.
20. Clayton, R.M.; Back, L.H. "Physical and chemical

- characteristics of cenospheres from the combustion of heavy fuel oil”, *Journal of engineering for gas turbines and power*, 1989, 111, 679-684.
21. Northrop, P.S.; Gavalas, G.R.; Levendis, Y.A. “Combustion characteristics of carbonaceous residues from heavy oil fired boilers”, *Energy and Fuel*, 1991, 5, 587-594.
 22. Marrone, N.J.; Kennedy, I.M.; Dryer, F.L. “Cokes formation in the combustion of isolated heavy oil droplets”, *Combustion Science and technology*, 1984, 36 149-170.
 23. Bhatia, S.K.; Perlmutter, D.D. “A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control”, *AIChE Journal*, 1980, 26, 379-385.