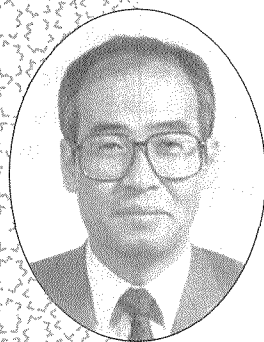


# 석유의 정치와 그 제품의 이용

## 석유제품의 품질 (Ⅳ)



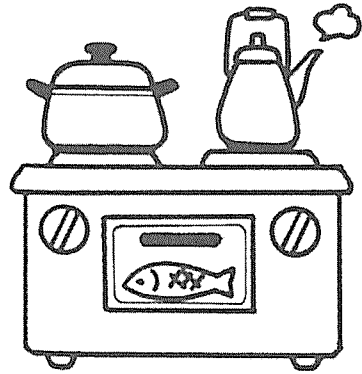
신 세 희  
〈중앙대 화공과 교수〉

**연**료로 사용되는 석유제품은 LPG, 등유(kerosene), 가정용 난방유(domestic heating oil), 중질연료(residual fuels)의 네 종류로 구분할 수 있으며 중질연료를 제외한 다른 연료들은 가정에서 난방, 온수, 취사용으로 사용되기 때문에 가정용 버너연료(domestic burner fuels)라고 부른다. 반면에 중질연료는 공장, 발전소, 선박 등에 사용된다.

LPG는 3.5~10기압의 압력용기에 보관되어 가정에 배달된다. 사용시에는 용기속의 액화된 LPG의 압력이, 압력조절장치에 의하여, 대기압으로 떨어지면서 주위에서 열을 빼앗아 기체로 변환하여 가스버너에서 연소된다. 가스레인지와 같은 대부분의 가스버너는 대기압에서 작동되며 연소에 필요한 공기가 가스레인지관의 입구에서 연료와 혼합되어 주입된다. LPG는 프로판과 부탄으로 구성되어 있으며 LNG에 비하여 기체 부피당의 열량이 프로판의 경우에 2.5배 부탄의 경우에는 3.5배가 높다. 또한 LPG는 100정도의 옥탄가를 갖고 연소성이 우수하여 내연기관의 연료로도 사용될 수 있다.

LPG는 프로판 LPG, 부탄 LPG, 또는 이들이 혼합된 혼합 LPG로 구분되어 시판되기도 한다. LPG가 가정에서 사용될 경우 수분과 황의 함량이 낮아야 된다. 이는 수분에 의한 얼음의 형성과 황에 의한 냄새, 부식때문이다. 따라서 LPG에는 수분과 황의 함량이 제한된다. 뿐만아니라 올레핀의 총함량과 분자량이 높은 올레핀의 허용치도 제한된다. 가정용 LPG에는 가스의 누출식별을 위하여 미량의 황화합물을 첨가하여 냄새를 나게한다.

등유는 초기에는 조명을 위한 중요한 석유제품이었으나 현재는 그 용도가 소규모 난방용으로 전환된 상태이다. 연소장치는 심지를 사용하는 버너를 사용하거나 많은 구멍이 뚫린 원통형의 금속으로 제조된 레인지 버너를 사용한다. 레인지 버너는 발화용 심지가 있고 연소시에는 등유가 휘발하여 청색의 불꽃이 발생하며 연기가 거의 발생하지 않는다. 대형용량의 Pot버



너는 연료가 일정하게 버너 허부로 공급되고 등유가 휘발하여 연소가 진행된다. Pot버너는 가정용 온수기에 사용되기도 한다. 이 버너는 등유보다 비등점이 높은 연료를 사용할 수 있도록 설계가 개선되었으나 사용되는 연료중의 아로메틱의 함량은 항상 낮아야 한다.

등유는 연소성이 우수하여 가격이 보통 난방용 연료보다 높으며 이에 따르는 품질상의 조건들이 수반된다. 이중 중요한 것은 Smoke Point로서 연소시 그 얼음과 관련이 있다. 아로메틱의 함량이 높은 등유는 이 값이 낮아서 연소성이 나쁘다. 분해공정에 의하여 생산된 등유는 아로메틱의 함량이 높기때문에 보편적으로 등유는 상업중류탑에서 직접 얻어지는 virgin유분에서 얻어진다. 등유의 적절한 휘발성은 점화의 용이성을 위하여 필요하다. 등유의 비등점범위는 대략 165~270℃인데 204℃ 이상의 비등점을 갖는 유분의 함량이 품질을 저하시키는 중요한 요인이 될 수 있다. 또한 등유의 연소 잔재물은 심지에 탄소물질층을 축적하여 버너의 기능을 저하시킨다. 따라서 일정 연소조건하에서 심지에 축적되는 연소잔재물을 측정하는 Wick Char 테스트를 사용하여 품질관리에 이용할 수 있다. 비등점이 높은 유분은 등유에 소량 포함되어 있어도 침전물의 양은 상당히 증가할 수 있다. 황은 연



소시 냄새가 나며 그 함량을 약 0.05% 정도로 줄이는 것이 효과적이다. 등유는 소비자가 직접 볼 수 있는 연료이기 때문에 등유의 색깔, 냄새는 다른 연료보다 중요시된다. 따라서 수첨처리공정과 기타의 화학처리를 수행하여 이들을 제거한다. 등유의 발화점은 38~52℃ 이상으로 조절하여 우발적인 점화에 의한 사고를 방지한다.

난방유는 중앙난방식 가정의 연료로 사용되며 공기, 熱水, 스팀이 난방의 매질로 사용한다. 더운 공기를 발생시키는 연소장치는 난방로 (furnace)라고 부르고 온수와 스팀을 만드는 장치는 보일러라고 부른다. 이들 연소장치에서는 연료를 기화하거나 또는 미세한 방울로 분무하여 공기와 혼합하여 연소시킨다. 온수는 연소장치와 연결된 코일을 사용하여 얻을 수 있다. 연소장치인 버너는 여러 종류가 있으며 그중 단순한 형태는 고압 gun burner로서 연료펌프와 fan을 사용하여 연료는 5-8 기압의 고압으로 노즐을 통하여 일정하게 분무되고 공기는 fan에 의하여 노즐에서 분무된 연료와 혼합되며 점화는 전극장치에 의하여 이루어진다. 이들 버너에서는 연료와 공기의 충분한 혼합이 중요하여 혼합방법에 따라 버너의 유형이 달라진다.

난방유의 연소성이 우수하려면 연료의 분무와 점화가 용이하고, 연기의 발생과 검댕형성이 적어야 한다.

연료의 점도는 노즐에 의한 분무의 용이성과 밀접한 관계가 있기 때문에 점도의 상한값이 규제된다. 그리고 연소 잔재물이 적어야 하기 때문에 비등점이 높은 유분(예를 들면 10%)에 대한 Carbon Residue 측정을 수행하여 품질관리에 이용하고 있다. 황은 배연가스 (flue gas)에 의한 산성 부식을 유발하는 요인으로 작용한다.

난방유는 가정에서 사용되기 때문에 냄새가 없어야 된다. 보편적으로 냄새는 연료중의 황화합물인 mercaptan에 의한 것이다. mercaptan은 유분을 소다용액에 의하여 처리한 후 물로 세척하고 건조하여 제거할 수 있다. 또한 연료는 색깔이 투명하고 물의 함유에 의한 탁함이 없어야 하는데 이는 소비자들은 직접 연료를 볼 수 없지만 중간 상인들이 볼 수 있기 때문이다. 그리고 취급의 안전을 위하여 발화점에 대한 난방유의 품질관리도 필요하며 추운 날씨에 연료의 펌프에 의한 이송을 위하여 pour point의 관리도 필요하다.

난방유는 비교적 비등점이 높은(165~355℃) 유분을 사용하기 때문에 저장중에 침전물이 생성될 가능성이 높다. 침전물은 연소장치의 필터와 노즐을 막을 수 있기 때문에 이에 대한 품질관리도 필요하다. 연소중 침전물은 비교적 소량이 생성되므로 시료를 실제보다 가혹한 열, 공기 조건하에서 노화(aging)하여 침전물의 양을 인위적으로 증가시켜 측정한다. 특히 침전물의 생성은 분해에 의하여 제조된 유분에서 그 경향이 심하다. 침전물의 형성을 억제하기 위하여 산화방지제 계열의 첨가제를 사용할 수 있고 이미 생성된 침전물은 분산제를 첨가하면 필터를 통과할 수 있다. 그밖에 연료탱크의 부식을 방지하기 위하여 물에 용해되는 부식방지제를 첨가하기도 한다. 가정용 난방유는 virgin 유분 중질유의 촉매분해 또는 열분해에 의하여 제조된 유분들을 혼합하여 생산한다. 분해에 의하여 제조된 유분에는 올레핀과 기타의 불안정한 화합물이 존재하기 때문에 수첨처리에 의하여 이들을

최소화한다.

ASTM에서는 등유를 #1연료, 가정용 난방유를 #2 연료로 구분하고 #4에서 #6연료를 중질연료로 구분한다. 이 구분에 의하면 #4연료는 예열장치가 없는 연소장치에서 사용되는 연료이며, #5연료는 예열장치가 있는 연소장치에서 사용되는 연료이다. #6연료는 고점도 연료를 취급할 수 있는 예열장치를 구비한 산업체 보일러에서 사용되며 보통 *Bunker C*라고 부르기도 한다. 이들 중질연료를 구분하는 중요지표는 연료의 점도이다. 중질연료는 각종 공정의 잔사유를 혼합하여 제조되며 점도를 조절하기 위하여 각종 가스오일을 희석유로 섞는다. #4연료에는 잔사유의 함량이 매우 낮고 #6 연료는 거의 대부분 잔사유로 구성된다.

유분에서는 보편적으로 점성계수를 밀도로 나눈 *kinematic viscosity*를 점도로 사용하며 단위는 *centistokes(cSt)*이다. 물의 점도는 약  $1cSt$ 이다. 경질유분은  $38^{\circ}C$ , *Bunker C*와 같은 중질유분은  $50^{\circ}C$ 에서 점도를 표시하는 것이 상례이다. 또한 *Saybolt* 점도를 사용하기도 하는데 이 점도의 단위는 초이다. 액체를 용기에서 작은 구멍을 통하여 비우는데 필요한 시간은 점도가 높을수록 길기 때문에 이러한 원리를 이용하여 시간의 단위로 측정되는 점도이다. 두가지 종류의 *Saybolt* 점도가 통용되며 경질유에 대하여  $38^{\circ}C$ 에서 초단위로 측정되는 *Saybolt Universal(SU)*과 중질유에 대하여  $50^{\circ}C$ 에서 초단위로 측정되는 *Saybolt Furol(SF)*이 있다. 중질연료의 연소장치는 연료를 분무하여 공기와 혼합하는 방법에 따라서 구별되며 분무장치에서 연료의 점도는 약  $100\sim 200SSU(Seconds\ SU)$ 가 되도록 예열되는 것이 보편적이다. 예를들면 점도가  $50^{\circ}C$ 에서  $175\ SSF(Seconds\ SF)$ 인 #6 연료는 약  $90\sim 110^{\circ}C$  온도로 예열되면 위의 점도범위를 갖게 된다.

중질연료의 분무장치들은 고압의 펌프를 사용하는 기계분무식 버너, 스팀을 사용하는 스팀분무식 버너,

공기를 사용하는 공기분무식 버너, 회전식 버너, 초음파 버너등 여러 종류들이 있다. 이들 버너에서는 조작 조건을 변화하여 분무되는 연료입자의 크기를 어느 정도 조절할 수 있다. 예를 들면 기계분무식 버너에서의 연료방울의 크기는 연료의 분사속도와 점도가 증가함에 따라 증가하고 압력이 증가하면 감소한다. 발전소 또는 선박에서 사용되는 가스터빈은 2차 대전말경 터보 *jet*엔진의 개발과 더불어 실용화되어 그 후 대형화되었다. 가스터빈에서는 연소에 소요되는 4배 이상의 과량의 공기가 약 10기압의 압력으로 압축되어 분무된 연료와 혼합되어 연소된다. 연소실에서 배출된 가스는 처음에 공기압축기를 구동하는 터빈을 회전하고 다음에 발전기 동력용 터빈을 회전한다. 연소실 배출가스의 최고온도는  $815^{\circ}C$ 정도로서 그 이상이 되면 터빈날개의 재질이 고온에 견디지 못하게 된다. 만약 터빈날개에 냉각장치를 설치하면 연소온도를  $1100^{\circ}C$  정도까지 증가하여 열효율을 높일 수 있다. 일반적으로 가스터빈의 연소온도를 증가할수록 열효율은 증대된다. 그러나 터빈재질 등 제약조건들이 연소온도를 제한하는 요소로 작용한다. 예를들면 중질연료의 바나듐 함량의 함량이 높으면 연소시 바나듐이 벽면에 부착하여 고온에서 부식을 유발한다. 따라서 바나듐이 포함된 중질연료는 최고  $650^{\circ}C$ 에서 연소되어야 한다. 연소시 과량의 공기를 유입하는 이유도 연소온도가 너무 높아지는 것을 방지하기 위한 것이다.

중질연료의 품질을 결정하는 요소중 가장 중요한 것은 점도이다. 고점도의 연료는 분무시 입자가 크기 때문에 연소시에 연기가 과다하게 발생하고 연소도 불완전하다. 중질연료는 잔사유의 함량이 높기 때문에 침전물이 형성될 가능성이 높고 이로 인한 필터의 막힘등이 문제가 될 수 있다. 특히 자동화된 연소장치에서는 침전물이 적은 연료를 사용하여야 한다. 중질유에서는 배타(*incompatibility*)현상에 의한 침전물이 생성될 수 있다. 중질유중의 대형분자인 아스팔텐



(*asphaltene*)은 파라핀의 함량이 어느 정도 이상 증가하면 유분중에 분산되지 않고 침전하는 경향이 있다. 특히 매우 비등점이 높은 유분과 촉매 분해공정에 의하여 제조된 경질유를 혼합하여 연료를 제조할 경우 이와같은 배타현상에 의한 아스팔텐 침전이 나타날 수 있다.

중질유의 회분(*ash*)은 주로 불연소성의 금속화합물에 의한 것이나 원유 정제과정에서 유입되는 기타의 불순물에 의한 경우도 있다. #6 연료의 회분은 보통 0.08% 정도이며 0.02~0.15%의 범위의 회분이 포함될 수 있다. 회분을 구성하는 요소중에서 원유에서 유래된 바나듐은 650°C 이상의 온도에서 심각한 부식을 유발한다. 700°C에서 조업되는 상업용 보일러에서 연간 2.5~5mm 정도의 부식이 발생하는 것이 관찰되었다. 이와같은 부식현상은 중질유를 고온에서 취급하는 모든 장치에서 발생할 수 있다. 바나듐에 의한 부식을 억제하기 위하여 마그네슘을 바나듐에 대하여 중량비로 2~3배 연료에 첨가할 수 있으나 이 방법은 회분에 의한 침전을 증대시키는 역효과를 수반한다. 중질유 수처리공정을 사용하면 탈황과 더불어 탈금속이 이루어져 바나듐이 제거된다. 그리고 염분에서 유래된 *sodium* 성분도 870°C 이상에서는 부식을 유

발하게 된다. 따라서 터빈에서 사용되는 연료에서는 물세척에 의하여 *sodium*을 제거하기도 한다.

중질연료에는 황이 1~5% 포함되어 연소 후 배연가스와 배출되어 대기를 오염시키기 때문에 전세계적으로 규제되고 있다. 현재는 국내에서도 중질유 탈황공정이 가동되어 오염방지에 노력하고 있다. 선진국에서도 중질유 탈황공정의 개발은 정부의 규제에 의하여 시작되었다. 배연가스중의 황은 탈황공정에 의하여 제거될 수 있고 현재 세계적으로 경쟁력 있는 기술개발에 주력하고 있는 실정이다. 특히 석탄

을 연료로 사용하는 발전소에서는 해결하여야 할 중요 과제중의 하나가 배연가스 탈황이다. 배연가스중의 황은 환경오염과 더불어 황산에 의한 부식문제를 유발할 수 있다. 연소에 의하여 중질유중의 황은 대부분  $SO_2$ 로 전환하지만 약 1~5%는  $SO_3$ 로 전환한다. 극히 미량이지만 생성된  $SO_3$ 는 배연가스중의 이슬점(*dew point*)을 급격히 증가시킨다. 예를 들어 황이 2.5%인 연료를 연소할 경우 약 25~50ppm의  $SO_3$ 가 배연가스중에 포함되며 이 가스중의 수분의 이슬점은 150°C 정도이다. 반면에  $SO_3$ 가 전혀 포함되지 않은 배연가스중의 수분의 이슬점은 약 50~60°C이다. 따라서 미량이지만  $SO_3$ 가 포함된 배연가스는 150°C 이하에서 이슬이 형성되어 황산이 생성되고 부식을 유발한다. 이점을 감안하여 보일러에서는 배연가스의 온도를 가급적 낮게 유지하여 부식을 방지하게 되는데 이는 보일러의 효율을 감소하는 결과를 초래한다. 이러한 효율감소를 극복하는 방법은 공급되는 공기량, 연소조건등을 최적화하여  $SO_3$ 의 생성을 최소화하거나 또는 중화제를 첨가하여  $SO_3$ 가 황산으로 전환되는 것을 봉쇄하는 방법을 택할 수 있다. 그러나 후자의 방법은 침전물이 형성되는 역효과 때문에 전자의 방법에 의한 연소조건 최적화가 선호되고 있다. ♣