

중질유 연소시 유용성 유기금속화합물 연소촉진제의 Dust 저감특성

A Study on the Reduction of Particulate Emission Using Oil Soluble Organometallic Compounds as Combustion Improver for Heavy Fuel Oil

김동찬* · 노남선 · 우제경 · 김진훈 · 이영서¹⁾
한국에너지기술연구원, 화석에너지환경연구부, ¹⁾테크노바이오
(2007년 8월 7일 접수, 2008년 1월 10일 채택)

Dong-Chan Kim*, Nam-Sun Nho, Je-Kyung Woo,
Jin-Hoon Kim and Young-Sea Lee¹⁾
Fossil Energy & Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research
¹⁾*Techno-bio Co., Ltd.*

(Received 7 August 2007, accepted 10 January 2008)

Abstract

This study is aimed at substantially reducing the particulate matter (dust) emission during the combustion of heavy fuel in boilers by addition of combustion improver. The combustion improver used were the oil-soluble organometallic compounds that were found to be more effective than the dispersing agents that are generally used for reducing the particulate emission. The dust reduction effect was found to depend on the active materials (metals) as well as on the organic ligand part of organometallic compounds. Acetylacetonate and naphthenate of Fe and Ca were found to be most effective for dust reduction. Addition of Fe and Ca organometallic compounds as combustion improver in concentration of 30 ppm (metal basis) to heavy fuel oil, caused dust reduction by 50 wt% to 80 wt%.

Key words : Dust, Particulate matter, Fuel additive, Combustion improver, Organometallic compounds

1. 서 론

대기질 개선을 위하여 먼지 또는 입자상물질 (particulate matters)의 배출허용기준은 점차 강화되

고 있으며 (김용표, 2006), 연소설비에서 배출되는 먼지를 통상 Dust라고 부른다. 보일러 등의 연소설비에 서 중질유를 연소하는 경우 Dust의 발생량은 경질유 연소에 비해 수배 이상이 되며 (김동찬 등, 2006), 연소 배가스 후처리 시설로서 사이크론, 전기집진기 등의 집진장치를 설치하여 Dust를 집진할 수 있으나 우선은 연료의 연소 과정에서 미연탄소분 발생을 가

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)42-860-3016, E-mail : dckim@kier.re.kr

능한 최소화 함이 필요하다. 본 연구는 고성능 연소촉진제의 개발을 통해 중질유 연소시의 Dust 발생을 크게 저감함에 목적이 있다.

중질유는 구성 성분 중 아스팔텐분이 함유되어 있고 이들 성분이 왁스분, 협잡물과 응집 (floculation/agglomeration) 현상을 가져와 슬러지를 형성하는 특성이 있다. 아스팔텐 함량은 원유 및 중유의 종류에 따라 차이가 있으나 벵커-C 유의 경우 1~7 wt.%에 이른다. 따라서 중질유를 버너에서 분사시 아스팔텐과 슬러지분으로 인하여 경질유에 비해 분사 액적 (droplet)의 입경이 크고 균일한 액적이 형성되기 어렵다. 그리고 아스팔텐분은 연소속도가 낮으므로 연소시 미연탄소의 발생에 의한 Dust의 배출량이 크고 또한 검댕 (soot)의 발생으로 노내의 전열면에 기름이 부착됨으로써 열전달의 감소에 의한 연소설비의 열효율 저감 현상을 가져오게 된다 (Giammar *et al.*, 1977). 한편 연료유의 연소시 버너에서의 분사 액적과 연소공기와의 공기역학적 혼합 상태의 개선을 통하여 연소효율을 다소 높일 수도 있으나 이와 같은 공기역학적 개선만으로 연소효율을 높이는 데에는 한계가 있다. 그리고 중질유 중의 슬러지분 (아스팔트 슬러지/왁스 슬러지)은 중질유의 점도를 높이고 점도를 일정하게 유지하는 데 방해가 되므로 중질유를 버너에서 분사시 액적입경 (droplet size)을 크게 하는 원인이 되며, 따라서 연소장에 및 연소효율의 저하를 가져와 Dust의 발생을 증가한다.

이와 같은 중질유의 성상으로 인하여 중질유는 경질유 연소에 비해 Dust 발생이 증가하기 때문에 연료첨가제 (fuel additive)를 사용하여 아스팔텐 및 슬러지를 분산시키고 미연탄소분의 연소촉진을 활성화 함으로써 연소설비에서의 Dust 발생을 상당량 줄일 수 있다 (Kazuhiko and Kenichi, 2005; 中井, 2002; Danilov, 1998). 연료첨가제는 중질유 중의 아스팔텐 및 슬러지분이 잘 분산되도록 역할을 하는 분산제 (dispersant)와 연소를 촉진하는 연소촉진제 (combustion improver)로 분류할 수 있으며 (岡部과 大勝, 2005; 김영철 등, 1999), 구성 성분에 따라 유기성, 무기성, 유기금속 연료첨가제로 구분된다 (Eliot, 1978). 연소촉진제로는 유기성, 무기성의 연료첨가제에 비해 유용성의 유기금속화합물 (oil soluble organometallic compounds)이 연소촉진 성능이 우수한 것으로 알려져 있다 (Mitchell, 1991; Somasundaram and Suna-

vala, 1989). 유기금속화합물의 연소촉진 기구는 active material로 작용하는 금속원소의 종류에 따라 다르며 (Witzel *et al.*, 1995), active material의 작용기구는 산화속도의 증대와 연소촉매 (combustion catalyst)로서의 작용, 화염 이온 메카니즘 (flame ionic mechanism), 하이드록실 래디칼 (hydroxyl radicals)의 생성과 검댕 전구체의 저감 기구 등으로 해석된다 (Fuel Tech Inc., 2003; Howard and Kansch, 1980).

본 연구에서는 우선 국내에서 상용화되고 있는 수종의 유기성 연료첨가제를 수집하여 실험용 중유보일러에 연소시 Dust 저감 성능을 알아보았다. 그리고 연소촉진제로서 역할 가능성이 있는 각 종의 유용성 유기금속화합물을 선택하여 금속종류 별 그리고 유기 리간드 (ligands) 별 Dust 저감 성능을 고찰 하고자 하였으며, 연소촉진제로서의 적정 첨가량과 첨가 전후 Dust의 입경분포도를 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1 중질유 시료

실험에 사용된 중질유는 유황분 1.0wt.% 기준의 중유를 사용하였고, 본 시료 중유의 원소분석치를 표 1에 그리고 Thin Layer Chromatograph (TLC-FID)에 의한 조성분석치를 표 2에 표시하였다.

2.2 연료첨가제 시료

2.2.1 국내 상용연료첨가제 시료

국내 중질유 연료첨가제 취급사들로부터 유기성의 연료첨가제 6종을 입수하여 Dust 저감 실험을 하였

Table 1. Elemental analysis and properties of sample heavy fuel oil.

Element (wt%)	C	86.3
	H	12.0
	N	0.38
	S	0.97
	O	0.3
	Ash	0.02
Properties	Heating value (kcal/kg)	10,484
	Specific gravity (15/4°C)	0.940
	Viscosity (50°C SFS)	90
	Ignition point (°C)	131
	Boiling point (°C)	212 ↑

다. 유기성 연료첨가제의 구성 성분은 각사에서 밝혀 지를 았고 있으며, 연료유에 대한 첨가량은 각 사에서 제시한 비율을 고려하여 연료유량의 1/1,000~1/2,000을 첨가, 균일하게 혼합하여 사용하였다.

2.2.2 유용성 유기금속화합물의 연소촉진제 시료

본 실험에서 연소촉진제로서는 여러 종류의 유용성 유기금속화합물을 택하여 Dust 저감 성능 실험이 이루어졌다. 예비실험을 통하여 연소촉진제로서 선택한 각 시료명을 표 3에 나타냈다. 유기금속화합물의 Dust 저감 성능실험은 유기금속화합물을 구성하고 있는 금속 종류별, 그리고 유기물(organic ligands) 종류별로 비교 하였다. 각 시료의 중유에 대한 첨가량은 유기금속화합물 중의 금속(metal) 함량 기준으로 중유량의 30 ppm을 첨가하였다.

2.3 실험 장치 및 방법

2.3.1 실험용 보일러 규격

연소실험용 보일러의 형식은 연관식 보일러로서 용량은 증기발생 0.2T/H(중유 연소량 15 L/h) 이며, 버너는 유압식이다(그림 1).

2.3.2 보일러의 연소조건

연료의 연소시 Dust 배출농도에 영향을 미치는 주요 연소조건은 연료유의 분사온도(점도), 과잉공기비, 연료유 분사형태, 부하율, 연소용 공기와 연료유의 혼합 상태를 들 수 있으며, 각각의 연료첨가제 시료에 대하여 이들 인자의 운전조건을 일정하게 유지하여 실험하였다. 즉, 연료유의 버너전 분사 온도는 유압식 버너의 기준온도인 150°C, 연소배가스 중의 산소농도는 5 vol.%로서 과잉공기비를 일정하게 유지했고, 버너 분사압 22 kg/cm², 그리고 연료의 연소량은 시간당 10 kg/h로서 보일러 부하율을 약 70%로 일정하게 유지했다. 또한 Dust의 배출농도는 보일러 노내 온도에 따라서도 차이가 나타남으로 1시간 이상 충분히 예열을 하여 노내 온도가 안정된 상태 즉, 연소배가스 온도가 340°C 정도로 일정하게 지속되는

Table 2. Composition of sample heavy fuel oil in terms of area % of Chromatograph.

Heavy Oil	Saturated HC	Aromatics	Resin	Asphaltene
S 0.3% Oil	47.279	39.115	6.723	6.856
S 1.0% Oil	37.522	43.362	9.514	9.592

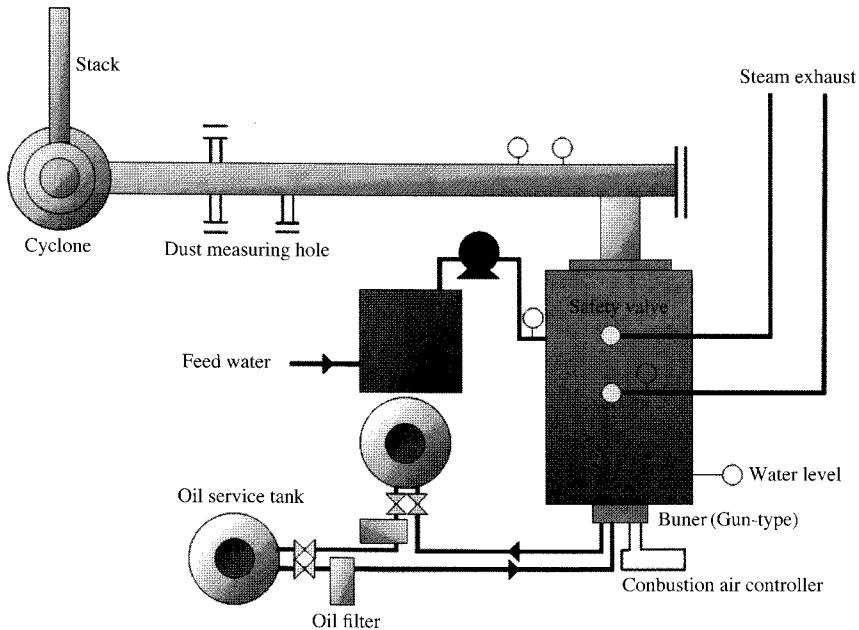


Fig. 1. Experimental set up of combustion boiler used for dust reduction tests.

시점에 Dust 계측을 실시하였다.

2. 3. 3 Dust 농도 측정

중질유 연소실험 보일러에서 배출되는 Dust 농도의 측정, 미국 Clean Air Express사의 Stack Gas Sampling System (Model: Method 5/17/23 Sampling Train)을 사용하였다. 연소배가스 흡인은 등속흡인 시스템 (Isokinetic Stack Sampling System)으로 구성 되어 있고 Dust의 계측은 환경오염공정시험 방법에 따랐다.

2. 3. 4 Dust 입도분석

Dust의 입도분포 측정은 laser diffraction 원리에 의한 Coulter Particle Size Analyzer (모델: LS-230)를 사용하였고, 입경 측정범위는 0.04~2,000 μm이다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 국내 상용 연료첨가제의 Dust 저감 효과

국내에서 상용화되고 있는 유기성 연료첨가제 (organic fuel additive)에 대한 Dust 저감 실험결과를 그림 2에 표시하였다. X축에서 O는 연료첨가제를 첨가하지 않은 중유이고 기타는 각사의 연료첨가제를 첨가한 것이다. Dust 발생농도는 중유만을 연소시 47 mg/Sm³이고, T사 제품의 경우 39 mg/Sm³로서 Dust 저감율은 20%를 나타낸다. 그리고 기타의 제품은 Dust 저감율이 보다 낮음을 나타낸다. 이는 실험대상 연료첨가제가 유기물만으로 구성된 연료첨가제로서 연소촉진제라기 보다는 연료유 분산제로서의 기능을 가진 연료첨가제이기 때문인 것으로 분석된다. 연료첨가제의 성분은 각사에서 밝혀지를 않고 있으므로 구체적으로 나타낼 수 없으나 그림 2에서 T사 제품은 등유 60%, 이소부탄올 30%, 에스테르계 계면활성제 5%, 분자축합체 5%로 구성되었고, W사 제품은 등유 76.8%, 효소 3.2%, 변성알콜 11.0%, N-부탄올 4.5%, 기타 4.5%가 함유된 것으로 제조회사에서 제시하고 있다. 그리고 본 실험에서 각사 제품의 유기원소 함유량을 분석한 결과 탄소 79~87%, 수소 13~14%, 질소 0.2~0.3%, 그리고 유황분 함량 0.02~0.03%를 함유하고 있는 것으로 나타났으나 이와 같은 정보만으로는 국내 상용 연료첨가제의 특성에 따른 Dust 저감 성능을 구체적으로 나타내는 데는

Table 3. The selection of combustion improver for the experiment of dust reduction.

No.	Combustion improver	wt% of metal
1	Ferrocene	30
2	Iron (II) oxalate dihydrate	31
3	Manganese (II) acetylacetonate	21.7
4	Iron (III) acetylacetonate	15.8
5	Barium acetylacetonate hydrate	37
6	Barium oxalate	60.9
7	Calcium acetylacetonate hydrate	16.8
8	Iron naphthenate, 80% in mineral spirits (12% Fe)	12
9	Manganese naphthenate, 56% w/w in mineral spirits (6~10% Mn)	6~10
10	Magnesium naphthenate (3.5~8% Mg)	3.5~8
11	Calcium naphthenate, approx. 35% in mineral spirits (4% Ca)	4

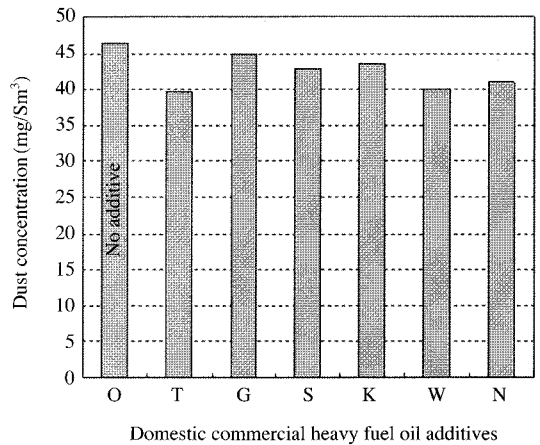


Fig. 2. Dust reduction by domestic commercial heavy fuel oil additives (organic additives).

한계가 있는 것으로 설명된다(Poullikkas, 2004).

3. 2 유용성 유기금속화합물의 Dust 저감 성능

실험대상의 연소촉진제로서 유용성 유기금속화합물 (oil soluble organometallic compounds) 시료를 표 3에 표시하였다. 유기금속화합물을 구성하고 있는 금속 성분 즉 active material의 종류별, 그리고 유기물의 종류별 Dust 저감 성능을 실험하였고, 첨가량에 따른 영향도 살펴보았다.

3. 2. 1 유기금속 종류별 Dust 저감 성능

유기금속 종류별 Dust 저감 성능 실험 결과를 그림 3과 4에 나타냈다. 그림 3은 naphthenate계 유기금속화합물 그리고 그림 4는 acetylacetonate계의 유기금속화합물에 대한 실험결과이며, 이때 연료유에 대한 유기금속화합물의 첨가량은 금속성분을 기준으로 30 ppm을 첨가하였다. 그림 3에서 Dust 발생량은 중유만을 연소시 49.8 mg/Sm³이고 Dust 발생량이 가장 적은 calcium naphthenate의 경우 6.1 mg/Sm³로서 Dust 저감율은 약 80%를 나타낸다. Naphthenate계 유기금속화합물의 유기금속 종류별 Dust 저감율은 30~80%를 나타냄으로서 이는 그림 2에 보인 바와 같은 유기성 연료첨가제에 비해 Dust 저감 성능이 높게 나타남을 알 수 있다. Active material인 금속성분 종류에 따른 Dust 저감율을 보면 Ca > Fe > Mn > Mg의 순으로 나타났다.

Acetylacetonate계 유기금속화합물의 Dust 저감 실험결과를 그림 4에 표시하였다. 유기금속 종류별 Dust 저감 성능은 naphthenate계 유기금속화합물과 별 차이가 없었으며, calcium acetylacetonate가 가장 우수한 Dust 저감 성능을 보였다. 실험대상 acetylacetonate계 유기금속화합물의 유기금속 종류별 Dust 저감성능은 naphthenate계 유기금속화합물과 유사하게 Ca > Fe > Ba > Mn의 순서를 보였다.

유기금속화합물의 이와 같은 Dust 저감 기구에 대해 살펴보면 다음과 같은 세가지의 기구로 해석된다 (Fuel Tech Inc., 2003; Howard and Kansch, 1980).

(1) Fe, Mn, Ni와 같은 전이금속 유기화합물은 산화촉매로서의 역할을 함으로서 카본과의 산화반응을 촉진하고, 따라서 연소과정에서 발생하는 미연탄소분이 크게 감소된다(oxidative mechanism).

(2) K, Ba, Cs와 같은 유기금속화합물은 화염내에서 이온화 특성이 크므로 화염내 또는 화염후단에서의 이온화 현상에 의해 끈뭇 생성을 돕는 nucleation/coagulation 현상을 감소한다(ionic mechanism).

(3) Ca, Sr, Ba와 같은 유기금속화합물은 화염가스속에서 hydroxyl radicas를 생성하고, hydroxyl radicals는 고온에서 soot 또는 가스상의 soot 전구체와 반응하여 Dust를 저감 한다(hydroxyl radicals production mechanism). 위에서 특히 Ba의 경우엔 (2)와 (3)의 양쪽 기구로 해석된다(Howard and Kansch, 1980).

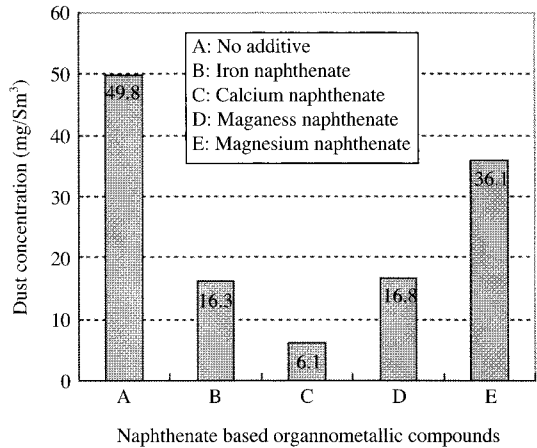


Fig. 3. Dust reduction performance of metals in naphthenate based organometallic compounds.

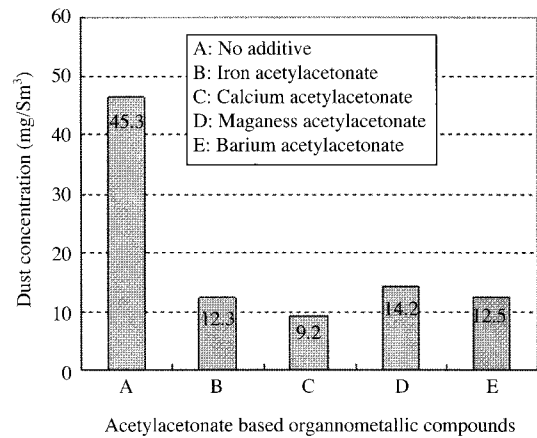


Fig. 4. Dust reduction performance of metals in acetylacetonate based organometallic compounds.

3. 2. 2 유기물 (organic ligands)의 종류 따른 Dust 저감 성능

그림 5는 Fe계의 유기금속화합물 즉 iron oxalate, iron acetylacetonate, iron naphthenate를 택하여 유기금속화합물을 이루고 있는 유기물의 종류에 따른 Dust 저감 성능을 보인 것이다. 같은 Fe계의 유기금속화합물에서도 유기리간드의 종류에 따라 Dust 저감율이 다르게 나타남을 알 수 있다. Fe계 유기금속화합물의 유기리간드에 따른 Dust 저감율은 naphthenate > acetylacetonate > oxalate 순으로 나타났다. 이

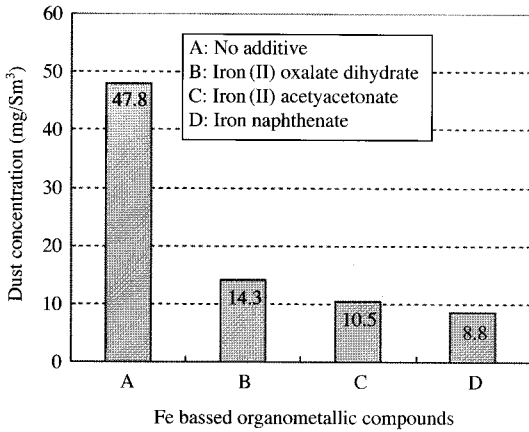


Fig. 5. Effect of organic ligands on dust reduction performance of organometallics.

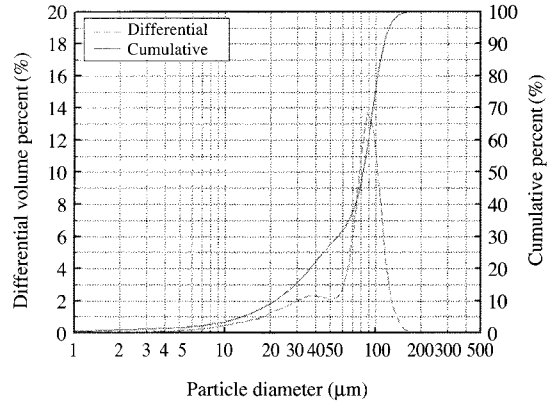


Fig. 7. Particle size distribution in the dust from combustion of heavy fuel oil.

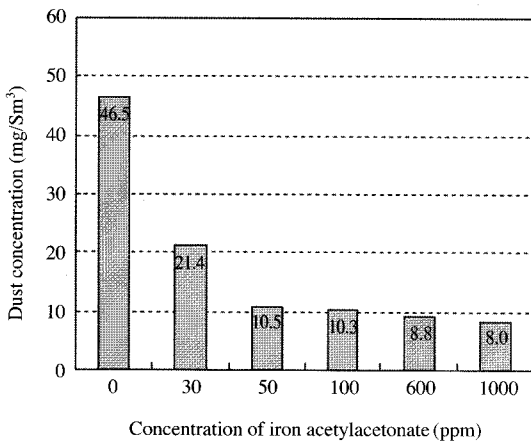


Fig. 6. Effect of dosage of iron acetylacetonate on dust reduction.

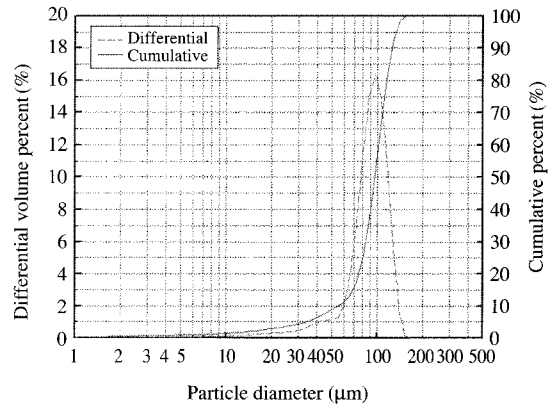


Fig. 8. Particle size distribution in the dust from the combustion of heavy fuel oil containing calcium naphthenate as combustion improver.

와 같이 동일한 active material에서도 유기리간드에 따라 Dust 저감 성능이 다르게 나타나는 것은 유기물의 분해속도의 차이에 기인되는 것으로 풀이된다 (Somasundaram and Sunavala, 1989).

3. 2. 3 첨가량 별 Dust 저감 성능

그림 6은 iron acetylacetonate의 첨가량 별 Dust 저감 성능을 표시한다. 첨가량에 따른 Dust 저감을 보면 Fe 기준 약 50 ppm까지는 첨가량에 비례하여 Dust 저감폭이 증가하였으나 50 ppm 이상 첨가시엔 Dust 저감폭에 한계를 나타낸다. 이는 Fuel Tech Inc.

(2003)의 발표 자료에 제시된 Dust 저감을 위한 연소 촉진제 첨가량의 한계농도 개념으로 해석된다.

3. 3 연소촉진제 사용에 의한 Dust 입경분포 비교

그림 7과 8은 연소배가스 라인에서 등속흡인 장치를 이용하여 포집된 Dust의 입경분포를 입도분석기 (Coulter Particle Size Analyzer: LS-230 모델)로 측정하여 구해진 입자의 누적분포 (cumulative volume percent)와 도수분포 (differential volume percent)를 표시한 것이다. 그림 7은 중유 연소시 Dust의 입경분

포를 그리고 그림 8은 중유에 연소촉진제로서 calcium naphthenate를 30 ppm (Ca 기준) 첨가하여 연소시 발생하는 Dust의 입경분포를 나타낸다. 그림 7과 그림 8에서 Dust의 입자가 가장 많이 분포한 직경은 90~100 μm 범위이고 중유만을 연소하는 경우에 비해 연소촉진제를 첨가하여 연소하는 경우가 입경분포 폭이 감소함을 나타낸다. 그리고 평균입경(arithmetic mean diameter)은 중유 연소 Dust가 74.3 μm, 연소촉진제 첨가시의 Dust가 88.5 μm으로서 연소촉진제 첨가 Dust의 평균입경이 증가하는 현상을 보인다. 또한 10 μm 이하 미세먼지의 부피비율을 보면 중유만을 연소하는 경우에 비해 연소촉진제를 첨가하는 경우가 다소 적게 나타남을 표시한다.

4. 결 론

1) 국내에서 상용화되고 있는 유기성 연료첨가제를 연료유(중유)의 1/1,000~1/2,000 첨가하여 연소시 Dust 저감율은 제품에 따라 차이를 보였으나 대체적으로 20% 이내의 저감율을 보였다. Dust 저감율이 비교적 크지 않은 것은 연소촉진제로서의 역할보다는 연료유 분산제로서의 역할이 큰 데 기인되는 것으로 분석된다.

2) 중질유 연소시 연소촉진제로서 유용성 유기금속화합물(oil soluble organo metallic compounds)을 사용시 Dust 저감효과가 크게 나타났다. 유용성 유기금속화합물의 Dust 저감효과는 금속 성분의 종류에 따라 차이가 있고, 또한 유기리간드(organic ligands)의 종류에 따라서도 Dust 저감 효과에 다소의 차이를 보였다. Calcium naphthenate, iron naphthenate를 Ca, Fe 기준으로 중유에 30 ppm 첨가하여 연소시 Dust 저감율은 50~80 wt.%를 나타냈다. 한편 Ca, Fe를 50 ppm 이상 첨가시엔 Dust 저감율이 더 이상 증가를 보이지 않는 한계농도를 보였다.

3) Dust의 입경은, 연소촉진제를 첨가하여 연소시 중유만을 연소하는 경우에 비해 입경분포폭이 좁게 나타났고 평균입경이 증가함을 보였다. 그리고 Dust 중 10 μm 이하의 미세먼지의 발생은 연소촉진제를 첨가하는 경우가 다소 감소함을 보였다.

4) 적정 연소촉진제의 선택 요건으로는 Dust 저감 성능, 연소촉진제의 국내 제조조건 및 가격, 연소촉진

제 조성의 환경친화성 등이 판단되어야 하며, 본 연구를 통하여 중질유 연소시 Dust 저감성능이 우수한 적정 연소촉진제의 선택이 가능 하였다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김동찬, 노남선, 우제경 (2006) 산업용 보일러의 고효율 연소촉진제 및 중질유 분산제 개발에 의한 미세먼지 저감 기술개발, 한국에너지기술연구원, 차세대핵심 환경기술개발과제 보고서, 011-031-010.

김영철, 육신홍, 이철호, 홍정진 (1999) 연료유 개질 조연제 조성물, 한국화학연구소, 특허공개번호 특1999-009206.

김용표 (2006) 서울의 미세먼지에 의한 대기오염, 한국대기환경학회지, 22(5), 535-553.

岡部 平八浪, 大勝 靖一 (2005) 石油製品添加劑の開発, 日本 CMC出版.

中井 多喜雄 (2002) 燃料工學 Guide, 日本 燃焼社.

Danilov, A.M. (1998) New additive for fuels: analysis of publications for 1991-1996, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 34(1), 51-58.

Eliot, R.C. (1978) Boiler fuel additives for pollution reduction and energy saving, Noyes Data Corp., U.S.A. 23-27.

Fuel Tech Inc. (2003) Fuel Additive: Smoke-Out, Fuel Chem, Fuel Tech Inc. Cat. U.S.A.

Giammar, R.D., A.E. Weller, D.W. Locklin, and H.H. Krause (1977) Experimental evaluation of fuel oil additives for reducing emissions and increasing efficiency of boiler, Battelle-Columbus Lab., U.S. EPA Contract No. 68-02-0262.

Howard, J.B. and W.J. Kausch (1980) Soot control by fuel additives, Prog. Energy Combust. Sci., 6, 263-276.

Kazuhiko and Kenichi Yuge (2005) Effect of fuel additives on reduction of smoke and particulate matter, and stabilization of cycle-to-cycle variation, J. of Japan Petroleum Institute, 48(4), 229-235.

Mitchell, J.B. (1991) Smoke reduction from burning crude oil using ferrocene and its derivatives, Combustion and Flame, 86, 179-184.

Poulikkas, A. (2004) Cost-benefit analysis for the use of additives in heavy fuel oil fired boilers, ELSEVIER, Energy Conversion and Management, 45, 1725-1734.

Somasundaram, G. and P.D. Sunavala (1989) Suppression of

soot in the combustion of residual furnace oil using organometallic additive, Fuel, 68, 921-927.

Witzel, L., P. Moszkowicz, and G. Clausst (1995) Mechanism of particulate reduction in heavy fuel oil combustion, Fuel, 74(12), 1881-1886.