

고체 연료첨가제 제조 기준 설정을 위한 연구

이의상^{1*}, 오세원¹
¹상명대학교 환경공학과

A Study on Manufacturing Standards for Solid Type Fuel Additive

Eui-Sang Lee^{1*} and Se-Won Oh¹

¹Environmental Engineering, Sangmyung University

요약 본 연구에서는 고체 연료첨가제 제조기준 설정을 위해 연료에 첨가제 주입 시 발생할 수 있는 악영향을 고려하여 용해도, 용해속도 및 회분에 대한 실험을 실시하였다. 그 결과 용해도는 대상연료에 첨가제를 주입하기 전의 무게에 비하여 첨가제 주입 후 여과되는 무게가 증가하였으며, 여과필터의 Pore size가 증가함에 따라 여과되는 첨가제의 무게는 감소하는 것으로 나타났다. 용해속도 실험결과 상온에서 휘발유 1L에 1g의 첨가제를 용해시켰을 때, 2시간 이내에 모두 녹아 가장 빠른 용해속도를 보였고, 영하 20℃의 경우에서는 72시간이 지나도록 변화가 거의 없었다. 회분 실험에서는 첨가제를 녹인 휘발유가 첨가제를 녹이지 않은 휘발유에 비해 28배 많은 양의 회분이 발생하였으며, 이로 인해 대부분의 회분은 첨가제로부터 생성된다는 것을 알 수 있었다.

Abstract This study was performed to investigate solubility, dissolution rate and ash content of solid type fuel additive in gasoline and diesel in order to set up manufacturing standards. From the results, the unfiltered impurities were increased when the fuel additive was added on gasoline and diesel. Also, the unfiltered fuel additive was decreased with respect to increasing the pore size of the filter paper. When one gram of the fuel additive was dissolved in one liter of gasoline at room temperature, the best dissolution rate was about 2 hours. But, almost nothing was dissolved in diesel during 72 hours at 20℃ below zero. At the experiment of ash content, the gasoline which the fuel additive was melted in was showing 28 times more ash content than that was not including the fuel additive. Therefore, it seemed that almost all of ash content was caused by the fuel additive.

Key Words : Solid type fuel additive, Manufacturing standards, Solubility, Dissolution rate, Ash content

1. 서론

산업화 이후 생활수준의 향상과 함께 대기오염에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데, 도시화로 인한 인구집중 및 교통량의 증가로 인한 대기오염물질의 배출량은 날이 갈수록 증가하고 있다. 자동차로 인한 대기오염문제가 중요해지고 건강위해성 차원에서 자동차 오염물질관리가 거론되면서 기존 자동차연료의 품질향상과 오염물질을 덜 배출하는 새로운 청정·대체연료의 사용에 대한 욕구가 전 세계적으로 커지고 있다. 이러한 노력의 일환으로 자동차의 오염물 배출을 억제하기 위해 현재 국내에서는

자동차용 연료에 대해 MTBE 등의 함산소제를 포함하는 휘발유를 사용하고 있으며, 천연가스 자동차 도입 등 청정연료 자동차의 보급 확대를 시행하고 있다[1].

향후 도심 대기질의 향상을 위한 목적과 더불어 에너지 공급원의 다변화를 위해 국내에서는 수송용 연료로 천연가스(CNG), LPG, 바이오디젤 등의 친환경연료 보급에 관심이 집중되어 온 반면 외국에서는 에너지 안보 측면에서 바이오에탄올, GTL(gas-to-liquid) 등의 석유대체 합성연료에 이르기 까지 연료 다양화에 노력을 기울이고 있고 이러한 신종 자동차연료 및 첨가제 사용에 대한 필요성은 더욱 더 커질 것으로 예측된다[2-4].

*교신저자 : 이의상(euisang@smu.ac.kr)

접수일 09년 02월 23일 수정일 (1차 09년 06월 05일, 2차 09년 06월 12일, 3차 09년 06월 15일) 게재확정일 09년 06월 17일

최근 고체 연료첨가제 관련 시험의뢰 및 문의가 점점 하고 있어 관련법규 및 연료에 첨가 시 문제점 등에 대한 검토 필요성이 대두되고 있는 실정이다. 국내의 경우 1999년 연료첨가제 시험을 시작한 이후 2009년 1월까지 총 279개의 첨가제가 적합판정을 받았으며 이 중 고체 연료첨가제는 0.018%에 불과한 3건이 적합판정을 받은 상태이다. 또한, 우리나라보다 첨가제 시장의 규모가 큰 미국의 경우 현재 약 6,000여 가지의 첨가제가 등록되어 있으며, 이 중 고체연료첨가제는 10여종 미만인 것으로 알려져 있다. 이러한 고체 연료첨가제는 비교적 최근에 등장하기 시작한 것으로 액체 연료첨가제에 비해 사용과 보관의 편의성으로 인하여 더욱 많은 종류가 나타날 전망이다.

현재 미국에서는 전체 연료첨가제 중 고체 연료첨가제가 차지하는 비중이 0.01%미만이라 기존의 첨가제 등록 방식에서 고체 연료첨가제만을 위한 특별한 규정은 없는 상태이고, 우리나라 또한 고체 연료첨가제를 위한 시험방법은 없는 상태이다. 그러나 고체 연료첨가제의 시험의뢰를 위해서는 액체 연료첨가제를 기준으로 시행되고 있는 첨가제 시험방법에 추가적인 시험방법이 필요할 것으로 사료된다.

고체 연료첨가제의 대상연료 내 주입 시 가장 우려할 만한 사항은 연료에 완전 용해되지 않는 불용해성 물질이 침전·퇴적되어 차량의 성능저하 및 수명단축 등의 문제를 야기 시킬 수 있다는 것이다. 또한 고체 연료첨가제를 대상연료 내 주입하여 사용한 후 회분이 생성된다면 자동차 내 오일의 오염 및 자동차 수명, 대기에 악영향을 줄 수 있다는 것이다. 이와 같은 점을 고려했을 때, 고체 연료첨가제의 용해도와 회분은 제조기준 항목으로 반드시 추가되어야 할 것으로 판단된다. 또한 대상연료에 첨가제를 주입 한 후 일정시간 안에 용해되지 않는다면, 자동차의 성능에 장애 요인 및 대기오염의 원인으로 작용할 수 있기 때문에 용해속도 또한 고체 연료첨가제 제조 기준에 있어 중요한 항목으로 고려해 볼 수 있다.

따라서 본 연구에서는 자동차용 고체 연료첨가제 제조 기준 설정을 위해 연료에 첨가제 주입시 발생될 수 있는 악영향을 고려하여 용해도, 용해속도 및 회분에 대한 실험을 실시하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 용해도 실험

용해도 실험을 위해 현재 국내에서 소개되고 있는 대

표적인 고체 연료첨가제인 MPG-CAPS와 국내 정유회사 2곳의 연료(휘발유 및 경유)를 대상으로 자동차 연료 장치의 필터 size를 고려하여 여과지의 pore size를 휘발유의 경우는 1.2~5 μ m, 경유는 1.2~11 μ m로 변화시켜가며 실험을 진행하였다. 실험방법으로는 한국산업규격의 '역청재료의 트리클로로에탄에 대한 용해도 시험 방법'인 KS M2256[5]를 고체 연료첨가제 용해도 시험에 적합하게 수정하여 사용하였다[6,7].

2.2 용해속도 실험

본 연구를 위한 대상연료와 고체 연료첨가제는 용해도 실험에서와 같은 시료를 사용하였으며 용해속도 실험은 일반적인 환경인 상온 20 $^{\circ}$ C와 동절기 혹은 환경인 영하 20 $^{\circ}$ C의 두 가지 상황을 가정하여 실험을 진행하였다. 초저온 냉장고(DFC-012, 거성, 한국)를 이용하여 동절기 혹은 상하를 모사하였고, 대상연료 1L에 고체연료첨가제 1g을 넣고 용해시간을 측정하는 방법으로 실험을 실시하였다.

2.3 회분 실험

실험 재료로는 위 실험과 동일한 고체 연료첨가제와 대상연료를 사용하였으며, 회분실험은 휘발유에 녹인 상태의 첨가제와 휘발유에 녹이지 않은 첨가제를 대상으로 한국산업규격의 '석유제품 - 회분시험방법'인 KS M ISO 6245[8]에 따라 775 \pm 25 $^{\circ}$ C의 온도를 유지할 수 있는 전기로(SACO-31, 산천, 한국)를 이용하여 실험 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용해도 실험

용해도실험의 경우 시판되고 있는 자동차의 연료필터 및 노즐의 size가 통일되어 있지 않고, 고체 연료첨가제의 사용으로 인하여 필터 및 노즐의 막힘현상 발생으로 자동차 성능에 영향을 줄 수 있어, 자동차연료필터 및 노즐의 size를 고려하여 pore size를 변화시켜 실험하였으며, 최대 고체 연료첨가량을 모사하여 대상연료 1L에 첨가제 약 1g을 용해 시켰다. 용해도는 한국산업규격의 '역청재료의 트리클로로에탄에 대한 용해도 시험 방법'의

$$A=100-[(B/C)\times 100] \quad (1)$$

A : 용해도(%)

B : 불용분의 무게(g)

C : 시료의 무게(g)

을 사용하여 계산하였다.

[표 1] Pore size 1.2 μ m 여과지를 이용한 휘발유에 대한 용해도 실험결과

대상 시료	시험 전 여과지 무게(g)	시험 후 여과지 무게(g)	여과된 무게(g)	여과된 첨가제 무게(g)
A사 휘발유	0.0911	0.0917	0.0006	-
A사 휘발유 + 첨가제	0.0914	0.0926	0.0012	0.0006
B사 휘발유	0.0908	0.0913	0.0005	-
B사 휘발유 + 첨가제	0.0906	0.0916	0.0010	0.0005

[표 2] Pore size 4 μ m 여과지를 이용한 휘발유에 대한 용해도 실험결과

대상 시료	시험 전 여과지 무게(g)	시험 후 여과지 무게(g)	여과된 무게(g)	여과된 첨가제 무게(g)
A사 휘발유	0.1895	0.1897	0.0002	-
A사 휘발유 + 첨가제	0.1913	0.1919	0.0006	0.0004
B사 휘발유	0.1897	0.1898	0.0001	-
B사 휘발유 + 첨가제	0.1878	0.1881	0.0003	0.0002

[표 3] Pore size 5 μ m 여과지를 이용한 휘발유에 대한 용해도 실험결과

대상 시료	시험 전 여과지 무게(g)	시험 후 여과지 무게(g)	여과된 무게(g)	여과된 첨가제 무게(g)
A사 휘발유	0.2194	0.2195	0.0001	-
A사 휘발유 + 첨가제	0.2164	0.2168	0.0004	0.0003
B사 휘발유	0.2124	0.2125	0.0001	-
B사 휘발유 + 첨가제	0.2160	0.2161	0.0001	0

[표 4] Pore size 1.2 μ m 여과지를 이용한 경우에 대한 용해도 실험결과

대상 시료	시험 전 여과지 무게(g)	시험 후 여과지 무게(g)	여과된 무게(g)	여과된 첨가제 무게(g)
A사 경우	0.0912	0.1109	0.0197	-
A사 경우 + 첨가제	0.0911	0.1213	0.0302	0.0105
B사 경우	0.0915	0.1322	0.0407	-
B사 경우 + 첨가제	0.0909	0.1454	0.0545	0.0138

[표 5] Pore size 5 μ m 여과지를 이용한 경우에 대한 용해도 실험결과

대상 시료	시험 전 여과지 무게(g)	시험 후 여과지 무게(g)	여과된 무게(g)	여과된 첨가제 무게(g)
A사 경우	0.2159	0.2337	0.0178	-
A사 경우 + 첨가제	0.2077	0.2343	0.0266	0.0088
B사 경우	0.2065	0.2445	0.0380	-
B사 경우 + 첨가제	0.2097	0.2599	0.0502	0.0122

[표 6] Pore size 11 μ m 여과지를 이용한 경우에 대한 용해도 실험결과

대상 시료	시험 전 여과지 무게(g)	시험 후 여과지 무게(g)	여과된 무게(g)	여과된 첨가제 무게(g)
A사 경우	0.1473	0.1604	0.0131	-
A사 경우 + 첨가제	0.1463	0.1668	0.0205	0.0074
B사 경우	0.1465	0.1729	0.0264	-
B사 경우 + 첨가제	0.1487	0.1848	0.0361	0.0097

[표 7] 여과지 Pore size와 대상연료에 따른 용해도 실험 결과

연료 종류	Pore size(μm)	용해도(%)
A사 휘발유	1.2	99.94
	4	99.96
	5	99.97
B사 휘발유	1.2	99.95
	4	99.98
	5	100
A사 경유	1.2	98.95
	5	99.12
	11	99.26
B사 경유	1.2	98.62
	5	98.78
	11	99.03

위의 표 1~7에서 볼 수 있듯이 대상연료에 첨가제를 주입하기 전의 무게에 비하여 첨가제 주입 후 여과되는 무게가 휘발유의 경우 0~0.0006g, 경유의 경우 0.0074~0.0138g 증가하였으며, 여과지 pore size가 휘발유 1.2~5 μm , 경유 1.2~11 μm 으로 증가함에 따라 첨가제의 용해도는 휘발유는 99.94~100%, 경유는 98.62~99.27%로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 동일한 여과지 pore size를 이용하여 첨가제의 용해도를 조사하는 경우에도 A사와 B사의 대상연료(휘발유 및 경유)에 따라 첨가제 용해도가 최소 0.01%에서 최대 0.34% 다르게 나타나 첨가제의 용해도는 연료제조사 연료 특성의 영향을 받는 것으로 보여 진다.

용해도실험을 하기 위해서는 여과지의 pore size를 결정하는 것이 중요한 항목이다. 자동차 연료 필터에 주로 사용되는 필터의 pore size는 30~70 μm 로 자동차 제조사와 차종에 따라 다른 pore size의 필터가 사용되며, 인젝터 노즐의 size는 일반적으로 연료 필터의 pore size보다 큰 것으로 조사되었으나, 인젝터 노즐 안쪽의 금속 필터 및 연료 분사장치 부품간의 size는 5 μm 내외인 것으로 나타났다. 자동차와 차종에 따라 연료 필터의 pore size와 부품 간의 size는 다르게 적용되므로 용해도 시험에서는 연료 필터에 사용되는 최소 size보다 작은 pore size의 여과지를 사용해야 하고, 이 실험 결과로 볼 때, 가장 적합한 pore size는 시험과 구입이 용이한 1.2 μm 여과지라 사료된다. 또한 시험 연료에 따라 용해도 결과가 달라지므로 특정 제조사의 연료가 아닌 연료 제조사 별 제품을 대상으로 용해도 시험을 하는 것이 적합하며, 첨가제 제조사가 제시한 최대의 비율로 첨가제를 자동차 연료에 주입한 후 완전히 용해되어야 할 것으로 판단된다.

3.2 용해속도 실험

고체 연료첨가제의 경우 연료탱크에 주입 후 기존의 액상 타입의 첨가제와 유사하게 용해되지 않는다면, 필터의 막힘 등으로 인한 자동차 성능저하의 원인이 될 수 있기 때문에 자동차 주행환경에서의 일반적인 온도와 최악의 상황에서의 온도를 기준으로 고체 연료첨가제의 용해속도를 비교해 보았으며, 용해속도 계산은 식(2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{용해속도} = D/E \quad (2)$$

D : 용해된 첨가제 무게(g/L)

E : 용해시간(hr)

용해속도 실험결과는 표 8에 정리하였다. 휘발유의 경우 20°C에서는 제조사에 관계없이 2시간 이내에 고체 연료첨가제가 용해되었고, 용해속도는 A사 0.5g/L·hr, B사 0.6g/L·hr로 나타났다. 혹한기조건인 -20°C에서는 A, B 두 제조사의 휘발유에 대한 첨가제의 용해속도가 0.111g/L·hr으로 조사되어 용해되는데 필요한 시간이 상온에 비해 4배 이상 지체되었다.

경유의 경우 20°C에서 용해시간은 44~47시간, 용해속도는 0.021~0.022g/L·hr로 조사되어 휘발유에 비해 연료제조사에 관계없이 용해시간이 상당히 길어졌으며, -20°C에서는 A, B사의 경유에 고체 연료첨가제가 72시간이 지나도록 녹지 않고 거의 그대로 남아 있는 것으로 나타났다.

일반적으로 연료첨가제를 가장 많이 사용하게 되는 장소는 주유를 하면서 동시에 첨가제를 주입하는 경우이다. 주유소에서 주유를 하며 체류하는 시간은 5분 이내로 추정되며, 액상 type의 연료첨가제를 기준해서 볼 때, 고체 연료첨가제도 주유를 하는 동안 온도나 연료의 종류에 관계없이 대상연료에 모두 용해되어야 할 것이지만, 용해속도 실험결과로 볼 때 고체 연료첨가제의 특성상 액상 연료첨가제와 동일한 기준으로 용해속도를 결정하기가 매우 어려운 것으로 사료된다.

[표 8] 용해속도 실험결과

대상시료	용해환경 (°C)	용해시간 (hr)	용해속도 (g/L·hr)
A사 휘발유	20	2	0.5
B사 휘발유	20	1.67	0.6
A사 휘발유	-20	9	0.111
B사 휘발유	-20	9	0.111
A사 경유	20	44	0.022
B사 경유	20	47	0.021
A사 경유	-20	*	*
B사 경유	-20	*	*

* : 72시간 경과 후에도 거의 용해되지 않음

3.3 회분 실험

고체 연료첨가제를 대상연료 내에 주입하여 사용한 후 회분이 생성되면 자동차 내 오일의 오염 및 자동차 수명, 대기환경에 악영향을 줄 수 있기 때문에 다음과 같이 회분 실험을 실시하였다.

휘발유에 녹이지 않은 상태의 첨가제(1g)만을 대상으로 한 회분실험에서는 첨가제 무게 대비 8.68%의 회분이 남았으며, 첨가제를 녹이지 않은 휘발유(50mL)의 회분은 휘발유 무게 대비 0.00029%가 남았지만, 최대허용량의 첨가제를 녹인 휘발유(1g 고체연료첨가제/1L 휘발유)의 회분을 측정하였을 때는 연료 무게 대비 0.008%의 회분이 남았다. 이는 첨가제를 녹이지 않은 상태의 대상연료보다 약 28배 많은 양의 회분이 발생한 것이며, 대부분의 회분은 첨가제로부터 생성되는 것으로 추정된다. 회분실험 결과는 표 9에 나타내었다.

고체 연료첨가제의 제조기준으로 첨가제의 투입과 배출에 대해 고려해야 할 것이다. 투입은 자동차의 성능에 악영향을 줄 수 있는 용해도와 용해속도를 기준으로 설정하고, 배출은 대기오염의 원인 및 자동차의 수명에 영향을 줄 수 있는 회분을 기준으로 설정하는 것이 바람직한 것으로 보인다. 회분 기준으로는 대상연료 중의 회분보다 첨가제 제조자가 제시한 최대의 비율로 첨가제 주입 후 회분이 증가하지 말아야 하거나, 첨가제 제조기준의 유해물질 기준에 포함된 8가지 중금속[9,10](Cu, Cd, Mn, Ni, Cr, Fe, Zn, Al)의 농도가 각각 1mg/L이하여서 회분 형성에 영향을 줄 수 있는 중금속 농도의 총합인 8mg/L를 초과하지 말아야 할 것으로 사료된다.

[표 9] 휘발유에 용해시킨 고체 연료첨가제의 회분 실험 결과

항목 \ 분석시료	첨가제 1g	휘발유 50mL	휘발유 50mL (1g 첨가제/L)
회분 분석 전 도가니 무게(g)	91.2763	50.5536	89.9284
회분 분석 후 도가니 무게(g)	91.3631	50.5537	89.9313
회분 무게(g)	0.0868	0.0001	0.0029
첨가제 대비 회분(%)	8.68	-	5.8
연료 대비 회분(%)	-	0.00029	0.008

4. 결론

자동차용 고체 연료첨가제 제조기준 설정을 위해 용해

도, 용해속도 및 회분에 대한 실험을 실시하였고, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 용해도 실험에 필요한 여과지의 pore size는 연료필터 최소 pore size보다 작고 시험과 구입이 용이한 1.2 μ m여과지가 적합한 것으로 사료된다.
- 2) 용해도 시험은 특정 제조사의 연료가 아닌 연료 제조사 별 제품을 대상으로 하는 것이 적합하며, 첨가제 제조자가 제시한 최대의 비율로 첨가제를 자동차 연료에 주입한 후 완전히 용해되어야 할 것으로 판단된다.
- 3) 용해속도 실험결과로 볼 때 고체 연료첨가제의 특성상 액상 연료첨가제와 동일하게 첨가 후 5분 이내에 완전 용해될 수 있는 기준으로 용해속도를 결정하기가 매우 어려운 것으로 사료된다. 따라서, 용해속도에 대한 기준설정 안의 경우 추가적인 연구가 계속 되어야 할 것으로 사료된다.
- 4) 고체 연료첨가제 제조기준의 회분에 관한 기준은 대상연료 중의 회분보다 첨가제 제조자가 제시한 최대의 비율로 첨가제 주입 후 회분이 증가하지 말아야 하거나, 회분 형성에 영향을 줄 수 있는 중금속 농도의 총합인 8mg/L를 초과하지 말아야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] 환경부, 현행 에너지 관련세제의 환경세척 기능 강화 방안 연구, pp. 88-127, 2002.
- [2] 환경부, 신중연료 및 첨가제의 환경성 평가 및 관리 체계 구축 추진, pp. 1-3, 2003.
- [3] 신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법, 2005.
- [4] California Air Resources Board, The California Reformulated Gasoline Regulation, 2003.
- [5] 역청재료의 트리클로로에탄에 대한 용해도 시험방법 (KS M 2256), pp. 1-2, 1997.
- [6] Standard Test Method for Measurements of Aqueous Solubility (ASTM E1148-02), pp 1-3.
- [7] Standard Test Method for Solubility of Asphalt Binders in Toluene by Centrifuge (ASTM D5546-01), pp 1-3.
- [8] 석유제품 - 회분시험방법 (KS M ISO 6245), pp 1-3, 2003.
- [9] 산업자원부, 석유 및 석유대체연료 사업법, 2006.
- [10] 환경부, 대기환경보전법, 2007.

이 의 상(Eui-Sang Lee)

[중신회원]



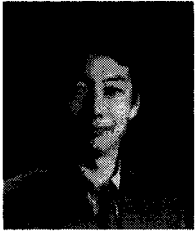
- 1982년 2월 : 한양대학교 화학공학
학과 (공학사)
- 1989년 5월 : Oregon State
University (공학석사)
- 1996년 3월 : Kansas State
University (공학박사)
- 1996년 10월 ~ 1999년 2월 : 도
로교통기술연구원 책임연구원
- 1999년 3월 ~ 현재 : 상명대학교 토목환경공학부 부교수

<관심분야>

폐기물관리, 토양 지하수오염처리, 폐기물 자원화,
환경신재생에너지

오 세 원(Se-won Oh)

[정회원]



- 1990년 2월 : 서울대학교 공업화
학과 (공학사)
- 1992년 2월 : 서울대학교 공업화
학과 (공학석사)
- 2001년 5월 : Florida University
(공학박사)
- 2001년 9월 ~ 현재 : 상명대
학교 토목환경공학부 부교수

<관심분야>

대기오염제어, 자원재활용 및 소각