

C 중유의 황 함유량에 따른 CO₂ 배출 특성 CO₂ Emission Characteristics of Bunker C Fuel Oil by Sulfur Contents

임완규^{1,2)} · 도진우¹⁾ · 황인하¹⁾ · 하종한¹⁾ · 이상섭^{2),*}

¹⁾한국석유관리원 석유기술연구소, ²⁾충북대학교 환경공학과
(2015년 7월 3일 접수, 2015년 7월 24일 수정, 2015년 8월 11일 채택)

Wan-Gyu Lim^{1,2)}, Jin-Woo Doe¹⁾, In-Ha Hwang¹⁾, Jong-Han Ha¹⁾ and Sang-Sup Lee^{2),*}

¹⁾Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

²⁾Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(Received 3 July 2015, revised 24 July 2015, accepted 11 August 2015)

Abstract

Bunker C fuel oil is a high-viscosity oil obtained from petroleum distillation as a residue. The sulfur content of bunker C fuel oil is limited to 4.0% or even lower to protect the environment. Because bunker C fuel oil is burned in a furnace or boiler for the generation of heat or used in an engine for the generation of power, carbon dioxide is emitted as a result of combustion. The objective of this study is to investigate CO₂ emission characteristics of bunker C fuel oil by sulfur contents. Calorific values and carbon contents of the fuels were measured using the oxygen bomb calorimeter method and the CHN elemental analysis method, respectively. Sulfur and hydrogen contents, which were used to calculate the net calorific value, were also measured and then net calorific values and CO₂ emission factors were determined. The results showed that hydrogen content increases and carbon content decreases by reducing sulfur contents for bunker C fuel oil with sulfur contents less than 1.0%. For sulfur contents between 1.0% and 4.0%, carbon content increases as sulfur content decreases but there is no evident variation in hydrogen content. Net calorific value increases by reducing sulfur contents. CO₂ emission factor, which is calculated by dividing carbon content by net calorific value, decreases as sulfur content decreases for bunker C fuel oil with sulfur contents less than 1.0% but it showed relatively constant values for sulfur contents between 1.0% and 4.0%.

Key words : Bunker C fuel oil, Sulfur content, Carbon emission factor, Greenhouse gas

1. 서 론

기후변화에 관한 정부 간 협의체(IPCC)에서는 유엔

기후변화 협약(UNFCCC)과 교토의정서의 이행을 지원하기 위해 국가 온실가스 인벤토리 작성을 위한 지침을 발간하였다. IPCC 지침(IPCC Guidelines)은 온실가스 배출원 및 흡수원을 에너지, 산업공정 및 제품 사용, 농업, 산림 및 기타 토지 이용, 폐기물 등의 분야로 구분하여 각 분야별로 국가 온실가스 인벤토리를 작성

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)43-261-2468, E-mail : slee@chungbuk.ac.kr

하기 위한 방법론을 제공한다(Eggleston *et al.*, 2006).

에너지 분야는 우리나라 전체 온실가스 배출량의 87%, 이산화탄소(CO₂) 배출의 93% 이상의 기여도를 보이며(GIR, 2014), 온실가스 배출인벤토리에서 중요한 위치를 차지한다. 에너지 분야에서 배출되는 온실가스의 95% 이상은 CO₂ 배출량이 차지하는데, 이는 연소과정에서 대부분의 탄소가 CO₂로 즉시 배출되기 때문이다(Eggleston *et al.*, 2006).

CO₂ 배출계수는 연료의 탄소 함유량에 의존하며, CO₂ 배출량은 연료의 종류, 연소된 양, 연료의 배출계수를 기준으로 가장 정확하게 산출할 수 있다. 또한, CO₂ 배출계수를 산정하기 위해서는 발열량에 대한 정보도 필요하게 된다. 발열량은 연료가 완전 연소할 때 발생하는 열량으로 연소 가스 중의 수증기가 갖는 응축 잠열 및 현열을 포함하는 발열량을 총발열량(gross calorific value)이라고 하고, 응축 잠열 및 현열을 제외한 발열량을 순발열량(net calorific value)이라고 한다. 국제에너지기구(IEA), 국제연합(UN)과 같은 국제기구에서는 에너지 통계 자료를 에너지 단위로 나타내고 있으며, IPCC 지침에서도 순발열량을 기준으로 한 단위 에너지 기준의 CO₂ 배출계수를 사용하고 있으므로, 우리나라에서도 국제 에너지 통계 자료 및 IPCC 지침에 부합하여 순발열량 기준의 CO₂ 배출계수를 사용하고 있다(GIR, 2014).

C 중유는 원유를 분별증류하여 휘발유, 등유, 경유 등을 얻은 후 남은 잔사유를 주성분으로 하며 병커C유(bunker C fuel oil)라고도 불린다. 국내에서는 중유 가운데 가장 많이 소비되고 있으며 대형 보일러, 대형저속 디젤 기관 등의 연료로서 예열보온설비가 갖추어진 연소장치에 사용된다. 국내에서 사용되는 C 중유는 황산화물로 인한 대기오염 방지를 위해 황 함유량을 4.0% 이하로 제한하고 있으며, 지역에 따라 황 함량 0.3% 이하, 0.5% 이하 등 보다 강화된 황 함량 기준을 적용하기도 한다(KMOE, 2015).

본 연구에서는 국내에서 생산, 소비되고 있는 C 중유의 황 함유량에 따른 CO₂ 배출계수 특성을 분석하고자 하였다. C 중유는 2013년과 2014년 국내에서 생산된 제품을 대상으로 하였으며 황 함량 기준에 따라 황 함량 0.3% 이하, 0.3~0.5%, 0.5~1.0%, 1.0~4.0%의 네 그룹으로 나누고 월 단위로 시료를 수집하였다. 수집된 시료는 황 함량, 발열량, 탄소 함량 등을 측정하여

Table 1. Description of the bunker C (B-C) fuel oil samples used in this study.

Sulfur content (Fuel name)	No. of samples		
	2013	2014	Total
<0.3% (0.3% B-C)	12	11	23
0.3~0.5% (0.5% B-C)	8	11	19
0.5~1.0% (1.0% B-C)	12	11	23
1.0~4.0% (4.0% B-C)	10	12	22

CO₂ 배출계수를 산출하고 C 중유의 황 함량 변화에 따른 탄소 및 수소, 순발열량, CO₂ 배출계수 변화 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 대상 에너지원의 선정 및 시료의 수집

본 연구에서는 C 중유를 황 함량 0.3% 이하(0.3% C 중유), 0.3~0.5% (0.5% C 중유), 0.5~1.0% (1.0% C 중유), 1.0~4.0% (4.0% C 중유)의 네 그룹으로 나누고 제품이 생산되는 국내 정유공장의 제품을 대상 시료로 선정하였다. 연구에 사용된 시료는 금속제 캔을 이용하여 채취하였으며, 시료의 수집은 월 단위로 이루어졌다. 본 연구에 사용된 C 중유의 황 함량 범위 및 수집된 시료 수를 표 1에 나타내었다.

2.2 발열량 측정

2.2.1 총발열량

시료의 발열량은 액체탄화수소 연료의 열량을 측정하는 표준 시험방법인 ASTM D240에 따라 측정하였다(ASTM, 2014). 발열량 측정에는 bombe 열량계(6400 Calorimeter, Parr, USA)를 사용하였으며, 0.3~0.5g의 시료가 측정에 사용되었다. 시료 컵에 담겨진 시료는 3.0 MPa의 산소 분위기 하에서 열량계의 bombe 속에서 연소되었고, 연소 전후의 온도 차이로부터 연료의 발열량이 구해졌다. 측정된 시료는 모두 황 함량이 0.1 wt%를 초과하였으므로 ASTM D240에 따라 황산 생성에 의한 영향을 보정한 값을 총발열량으로 결정하였다.

2.2.2 순발열량

순발열량은 ASTM D240에 따라 시료의 총발열량

및 수소 함량을 바탕으로 다음과 같이 계산하였다 (ASTM, 2014).

$$Q_n = Q_g - 0.2122 \times H$$

여기서, Q_n (MJ/kg)은 일정한 압력에서의 순발열량, Q_g (MJ/kg)는 일정한 부피에서 측정된 총발열량, H (wt%)는 시료의 수소 함량을 나타낸다.

2.3 황 함량 측정

시료에 포함된 황 성분은 연소되어 이산화황이 된 후, 물과 반응하여 황산을 생성한다. 이때, 황산 생성열이 발생하므로, 측정된 발열량 값에서 황산 생성열을 빼주어야 정확한 총발열량 값을 산출할 수 있다. 시료의 황 함량은 석유제품의 황 함량을 측정하는 표준 시험방법인 ISO 8754에 따라 측정하였다(ISO, 2003). 황 함량 측정에는 X-선 형광분석기(SLFA-2800, Horiba, Japan)를 사용하였으며, 5~10 mL의 시료가 측정에 사용되었다. 측정은 시료 당 100초간 진행되었고, 시료의 황 함량은 표준물질을 사용하여 미리 정해놓은 검량선으로부터 구해졌다.

2.4 수소 및 탄소 함량 측정

시료의 수소 및 탄소 함량 측정은 석유제품 및 윤활유의 수소, 탄소 및 질소 함량을 측정하는 표준 시험방법인 ASTM D5291에 따라 수행하였다(ASTM, 2010). 수소 및 탄소 함량 측정에는 유기원소분석기(Flash 2000, Thermo Fisher Scientific, Italy)를 사용하였으며, 1~2 mg의 시료가 측정에 사용되었다. 기기에 도입된 시료는 산소 분위기 하의 900°C 연소로에서 연소되어 탄소는 CO₂, 수소는 수증기(H₂O)로 전환된 후 가스 크로마토그래프(GC)를 통해 탄소 및 수소 함량이 결정되었다. 시료의 수소 함량은 총발열량으로부터 순발열량을 산출하는 데 사용하고, 시료의 탄소 함량은 CO₂ 배출계수를 산출하는 데 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

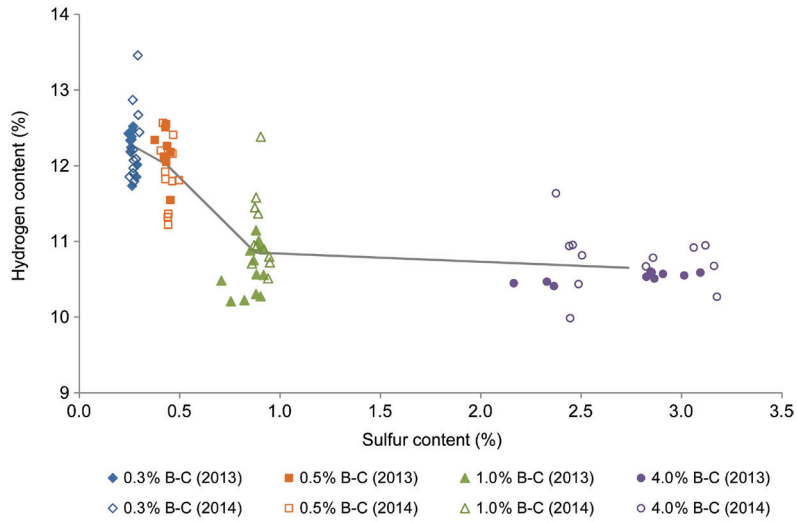
3.1 황 함량 변화에 따른 수소 및 탄소 함량의 변화

C 중유의 황 함량을 x축으로, 수소 함량을 y축으로

하여 황 함량 변화에 대한 수소 함량의 변화를 그림 1에 나타내었다. 그림 1의 직선은 각 그룹별 황 함량 평균값에 대한 수소 함량의 평균값을 도식화하여 나타낸 것인데 황 함량이 가장 적은 0.3% C 중유가 가장 높은 수소 함량을 가지고 황 함량이 가장 높은 4.0% C 중유가 가장 낮은 수소 함량을 가지는 것을 알 수 있다. 황 함량이 1.0% 이하인 0.3% C 중유, 0.5% C 중유, 1.0% C 중유는 황 함량이 작아질수록 수소 함량이 커지는 경향을 보이는 반면에 황 함량이 1.0%~4.0%인 4.0% C 중유는 1.0% C 중유와 비교하여 황 함량의 감소에 따른 수소 함량의 증가가 확연히 나타나지 않았다.

수소 함량이 이러한 경향을 보이는 것은 황 화합물의 HDS(hydrodesulfurization) 반응성 차이 때문이다. 원유에는 다양한 황 화합물이 존재하기 때문에 원유를 증류하여 얻어지는 석유제품 또한 다양한 황 화합물을 포함하게 된다. 이들 황 화합물의 HDS 반응성은 이황화물(disulfides) > 황화물(sulfides), 티올(thiols) > 티오펜(thiophenes) > 벤조티오펜(benzothiophenes), 나프토티오펜(naphthothiophenes) > 벤조나프토티오펜(benzonaphthothiophenes), 디벤조티오펜(dibenzothiophenes) 등의 순서를 보이는데, 이황화물, 황화물, 티올과 같은 파라핀 형태의 황 화합물은 반응성이 크기 때문에 수소화 탈황(HDS)에 의해 쉽게 황이 제거되지만, 벤조나프토티오펜, 디벤조티오펜과 같은 황 화합물은 HDS 반응성이 낮기 때문에 황의 제거에 초심도탈황(deep Hydrodesulfurization)과 같은 고도화된 공정을 필요로 한다(Song *et al.*, 2007). 그림 2에서 보여지듯 이황화물, 황화물, 티올 등 HDS 반응성이 큰 물질들은 화학 구조상 수소화 분해(hydrogenolysis) 반응을 거친 후 수소의 증가가 적은 반면에, 디벤조티오펜 유도체와 같이 반응성이 작은 방향족계 황 화합물들은 수소화 분해 반응 이후 비교적 큰 폭의 수소 증가를 보이게 된다. 따라서, 황 함량이 높은 4.0% C 중유는 수소화 탈황에 의해 주로 파라핀 형태의 황 화합물이 전환되어 생성되므로 수소의 증가가 작은 반면에 황 함량이 낮은 1.0% C 중유, 0.5% C 중유, 0.3% C 중유는 방향족계 황 화합물이 전환되어 생성되므로 수소 함량이 증가하는 것으로 해석된다.

그림 3에는 C 중유의 황 함량 변화에 대한 탄소 함량의 변화를 나타내었다. 그림 3의 직선은 각 그룹별 황 함량 평균값에 대한 탄소 함량의 평균값을 도식화



Fuel name	Sulfur content (%)				Hydrogen content (%)			
	Range	Min.	Max.	Avg.	Range	Min.	Max.	Avg.
0.3% B-C	0.25 ~ 0.30	0.25	0.30	0.27	11.74 ~ 13.46	11.74	13.46	12.26
0.5% B-C	0.38 ~ 0.49	0.38	0.49	0.44	11.22 ~ 12.56	11.22	12.56	12.01
1.0% B-C	0.71 ~ 0.95	0.71	0.95	0.88	10.21 ~ 12.39	10.21	12.39	10.85
4.0% B-C	2.16 ~ 3.18	2.16	3.18	2.73	9.99 ~ 11.64	9.99	11.64	10.65

Fig. 1. Variation of hydrogen content by sulfur content in bunker C fuel oil.

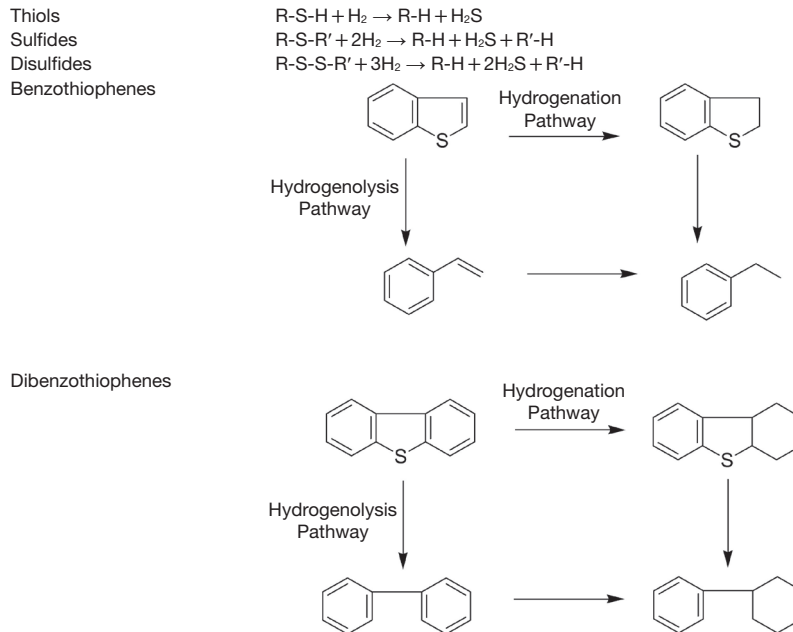
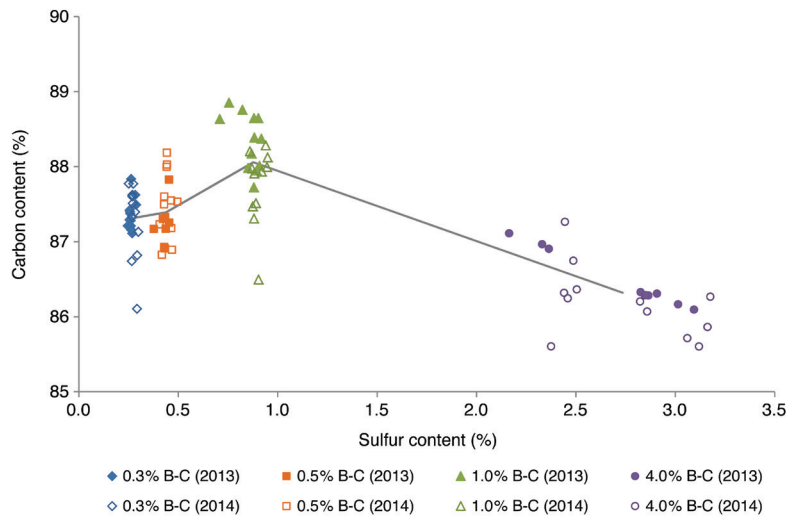


Fig. 2. Mechanistic pathways (hydrogenolysis and hydrogenation) for the desulfurization of sulfur compounds (Song *et al.*, 2007).



Fuel name	Sulfur content (%)				Carbon content (%)			
	Range	Min.	Max.	Avg.	Range	Min.	Max.	Avg.
0.3% B-C	0.25 ~ 0.30	0.25	0.30	0.27	86.11 ~ 87.84	86.11	87.84	87.31
0.5% B-C	0.38 ~ 0.49	0.38	0.49	0.44	86.83 ~ 88.19	86.83	88.19	87.39
1.0% B-C	0.71 ~ 0.95	0.71	0.95	0.88	86.50 ~ 88.85	86.50	88.85	88.06
4.0% B-C	2.16 ~ 3.18	2.16	3.18	2.73	85.60 ~ 87.27	85.60	87.27	86.32

Fig. 3. Variation of carbon content by sulfur content in bunker C fuel oil.

Table 2. Comparison of the measured results with the calculated values

Fuel	Determined value (A)			Calculated value (B)		Difference (A-B)	
	S (%)	C (%)	H (%)	C (%)	H (%)	C (%)	H (%)
0.3% B-C	0.27	87.31	12.26	88.51	10.92	-1.19	1.34
0.5% B-C	0.44	87.39	12.01	88.36	10.90	-0.97	1.11
1.0% B-C	0.88	88.01	10.90	87.97	10.85	0.04	0.05
4.0% B-C	2.73	86.32	10.65	-	-	-	-

Note 1. S, C, and H refers to sulfur, carbon, and hydrogen, respectively.

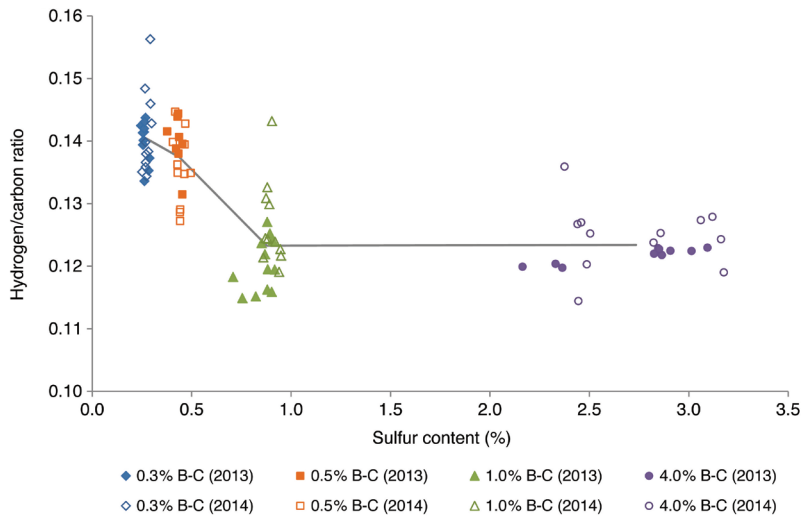
Note 2. Determined values are the average of each measured value.

Note 3. Calculated values were obtained on the assumption of the sum of carbon, hydrogen, and sulfur content is constant regardless of sulfur content. Measured sulfur value was used to calculate carbon and hydrogen values.

하여 나타낸 것인데 4.0% C 증유의 탄소 함량이 가장 낮고 1.0% C 증유의 탄소 함량이 가장 높은 것을 볼 수 있다. 4.0% C 증유는 황 함량이 감소함에 따라 탄소 함량이 증가하는 경향을 보이지만, 황 함량이 1.0% 이하인 C 증유는 황 함량이 작아질수록 탄소 함량도 작아진다. 이는 4.0% C 증유의 경우 높은 황 함량으로 인해 상대적으로 낮은 탄소와 수소 함량을 가지는데, 수소화 탈황이 진행될수록 황 함량의 감소분 대비 수소

함량의 증가분이 더 작아서 탄소 함량이 높아지고 황 함량이 1.0% 이하인 C 증유는 수소화 탈황에 의한 황 함량의 감소분 대비 수소 함량의 증가분이 더 커서 탄소 함량이 낮아지기 때문이다.

표 2에 4.0% C 증유를 기준으로 수소화 탈황 이후 수소의 증가 없이 황 함량이 감소하는 것을 가정하여 계산으로 얻어진 탄소, 수소 함량과 측정을 통해 얻어진 탄소, 수소 함량의 평균값을 비교하여 나타내었다.



Fuel name	Sulfur content (%)				Hydrogen/carbon ratio			
	Range	Min.	Max.	Avg.	Range	Min.	Max.	Avg.
0.3% B-C	0.25 ~ 0.30	0.25	0.30	0.27	0.134 ~ 0.156	0.134	0.156	0.140
0.5% B-C	0.38 ~ 0.49	0.38	0.49	0.44	0.127 ~ 0.145	0.127	0.145	0.137
1.0% B-C	0.71 ~ 0.95	0.71	0.95	0.88	0.115 ~ 0.143	0.115	0.143	0.123
4.0% B-C	2.16 ~ 3.18	2.16	3.18	2.73	0.114 ~ 0.136	0.114	0.136	0.123

Fig. 4. Variation of hydrogen/carbon ratio by sulfur content in bunker C fuel oil.

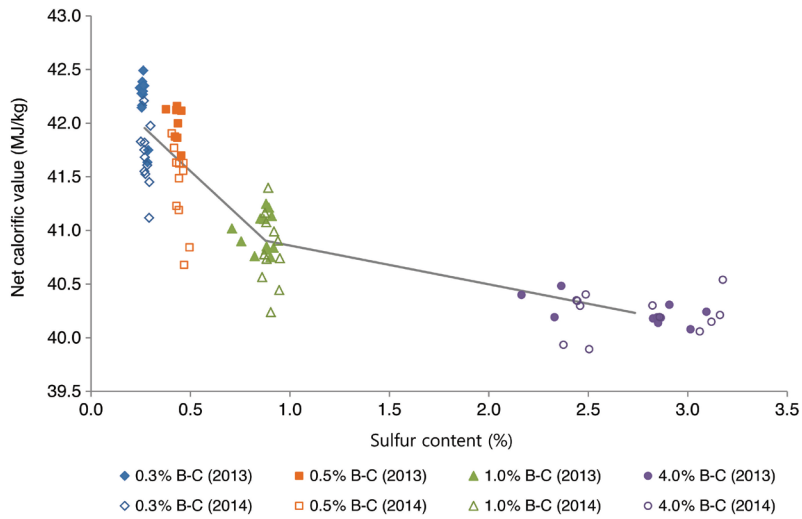
표 2에서 보여지듯 1.0% C 중유의 경우 계산을 통해 얻어진 결과와 측정을 통해 얻어진 결과의 차이가 적어 수소화 탈황으로 인한 수소의 증가가 적은 것을 알 수 있다. 반면에 0.5% 및 0.3% C 중유의 경우 계산을 통해 얻어진 결과에 비해 측정을 통해 얻어진 결과가 낮은 탄소 함량과 높은 수소 함량을 보이는 것을 알 수 있다.

C 중유의 황 함량 변화에 따른 수소/탄소의 비도 수소 함량의 변화를 나타내는 그림 1과 유사한 경향을 보인다(그림 4). 이는 파라핀 형태의 황 화합물의 경우 수소화 탈황 이후 수소의 증가가 크지 않아 수소/탄소 비가 크게 변하지 않는 반면에 방향족계 황 화합물들은 수소의 증가로 인해 수소/탄소 비가 증가하기 때문이다. 황 함량 변화에 따른 수소/탄소 비가 탄소 함량보다는 수소 함량의 변화와 유사한 경향을 보이는 것으로부터 수소화 탈황에 의한 영향이 탄소 함량보다는 수소 함량에 더 크다는 것을 알 수 있다.

3.2 황 함량 변화에 따른 순발열량의 변화

순수 물질의 발열량은 생성 엔탈피가 알려져 있는 경우 연소 엔탈피 계산을 통해 쉽게 계산할 수 있으며, 이종 원소를 포함하고 있는 화합물의 발열량은 질소는 N₂로, 황은 SO₂로 전환된다는 가정과 화합물의 생성 엔탈피 정보가 있으면 연소 엔탈피 계산을 통해 발열량을 계산할 수 있다(Lloyd and Davenport, 1980). 그러나 C 중유와 같은 석유계 연료는 무수한 화합물의 혼합체이므로 연소 엔탈피 계산을 통해서는 발열량 값을 얻기가 힘들며 측정을 통해서 발열량 값을 얻어야 한다.

그림 5는 황 함량에 대한 C 중유의 순발열량 변화를 나타낸다. 그림 5의 직선은 각 그룹별 황 함량 평균값에 대한 순발열량의 평균값을 도식화하여 나타낸 것인데 황 함량이 낮아질수록 순발열량이 높아지는 것을 알 수 있다. 그림 5에서 보여지듯 황 함량이 1.0% 이하인 C 중유에서의 황 함량 감소에 대한 순발열량의 증가 정도가 1.0% C 중유와 4.0% C 중유에서의 순발열



Fuel name	Sulfur content (%)				Net calorific value (MJ/kg)			
	Range	Min.	Max.	Avg.	Range	Min.	Max.	Avg.
0.3% B-C	0.25 ~ 0.30	0.25	0.30	0.27	41.12 ~ 42.49	41.12	42.49	41.96
0.5% B-C	0.38 ~ 0.49	0.38	0.49	0.44	40.68 ~ 42.16	40.68	42.16	41.66
1.0% B-C	0.71 ~ 0.95	0.71	0.95	0.88	40.24 ~ 41.40	40.24	41.40	40.90
4.0% B-C	2.16 ~ 3.18	2.16	3.18	2.73	39.89 ~ 40.54	39.89	40.54	40.23

Fig. 5. Variation of net calorific value by sulfur content in bunker C fuel oil.

량 증가 정도에 비해 큰 것을 알 수 있다. 이는 표 3에 나타낸 것처럼 수소의 단위 무게 당 연소 엔탈피가 탄소의 단위 무게 당 연소 엔탈피에 비해 7배 이상 크기 때문에 황 함량 감소에 따라 수소 함량이 증가하는 황 함량 1.0% 이하의 C 중유 구간이 탄소 함량이 증가하는 1.0% C 중유와 4.0% C 중유 구간에 비해 순발열량의 증가 정도가 큰 것으로 해석할 수 있다.

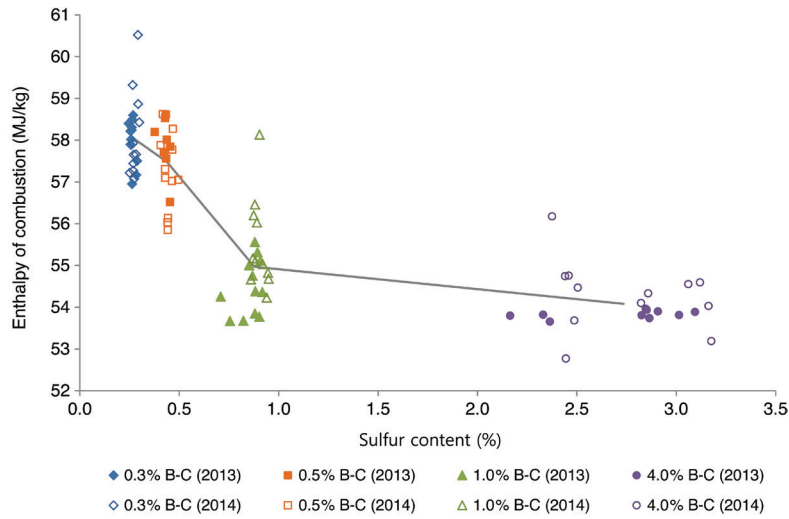
그림 6에는 C 중유의 탄소, 수소 및 황 함량에 표 3의 원소별 연소 엔탈피를 곱하여 계산된 C 중유의 연소 엔탈피를 나타내었다. 화합물의 생성 엔탈피가 아닌 원소별 연소 엔탈피에 기초하여 계산한 방법이기 때문에 실제 연소 엔탈피 또는 순발열량 측정값과는 차이가 크지만, 그림 5의 순발열량 그래프와 비슷한 경향을 보여 황 함량 1.0% 이하의 C 중유 구간에서 황 함량 감소에 따른 순발열량의 증가 정도가 1.0% C 중유와 4.0% C 중유 구간에 비해 큰 것은 단위 무게 당 연소 엔탈피가 큰 수소 함량의 증가에서 기인한다는 것을 확인할 수 있다.

3.3 황 함량 변화에 따른 CO₂ 배출계수의 변화

CO₂ 배출계수는 단위 에너지당 이산화탄소의 양으로 나타내며 연료의 탄소함량과 순발열량으로부터 다음과 같은 식을 이용하여 계산할 수 있다(Quick and Glick, 2000).

$$CO_2 EF = C/Q_n \times 44/12 \times 1000$$

여기서, CO₂ EF는 CO₂ 배출계수(kg CO₂/GJ), C는 소수(decimal fraction)로 나타낸 연료의 탄소 함량, Q_n은 순발열량(MJ/kg)을 나타낸다. 예를 들어, 탄소 함량이 87.31%, 순발열량이 41.96 MJ/kg인 C 중유의 CO₂ 배출계수는 0.8731/(41.96 MJ/kg) × 44/12 × 1000 = 76.30 kg CO₂/GJ이 얻어진다. 위의 식을 이용하여 얻어진 C 중유의 CO₂ 배출계수를 황 함량 변화에 대해 도식화하여 그림 7에 나타내었다. 그림 7의 직선은 각 그룹별 황 함량 평균값에 대한 CO₂ 배출계수의 평균값을 나타낸 것인데 황 함량 평균이 0.27%인 0.3% C 중유



Fuel name	Sulfur content (%)				Enthalpy of combustion (MJ/kg)			
	Range	Min.	Max.	Avg.	Range	Min.	Max.	Avg.
0.3% B-C	0.25 ~ 0.30	0.25	0.30	0.27	56.95 ~ 60.52	56.95	60.52	58.05
0.5% B-C	0.38 ~ 0.49	0.38	0.49	0.44	55.85 ~ 58.63	55.85	58.63	57.48
1.0% B-C	0.71 ~ 0.95	0.71	0.95	0.88	53.67 ~ 58.13	53.67	58.13	54.97
4.0% B-C	2.16 ~ 3.18	2.16	3.18	2.73	52.77 ~ 56.18	52.77	56.18	54.08

Fig. 6. Variation of calculated enthalpy of combustion by sulfur content in bunker C fuel oil.

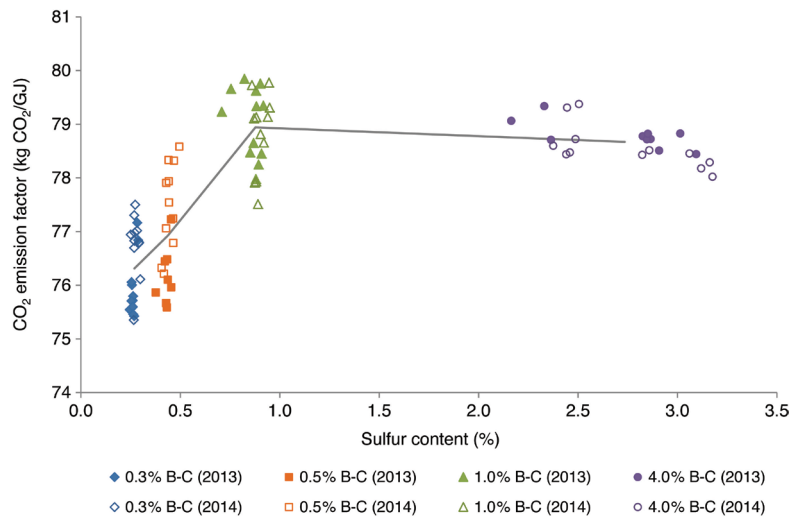
Table 3. The standard enthalpy of combustion (ΔH_c°) for carbon, hydrogen, and sulfur

	C	H	S
ΔH_c° (kJ/mol)	-393.51	-241.82	-296.83
M.W. (g/mol)	12.01	1.01	32.06
ΔH_c° (kJ/g)	-32.76	-239.90	-9.26

의 CO₂ 배출계수 평균은 76.31 kgCO₂/GJ, 황 함량 평균이 0.44%인 0.5% C 중유의 CO₂ 배출계수 평균은 76.93 kgCO₂/GJ, 황 함량 평균이 0.88%인 1.0% C 중유의 CO₂ 배출계수 평균은 78.94 kgCO₂/GJ로 황 함량 1.0% 이하의 C 중유에서는 황 함량이 감소할수록 CO₂ 배출계수도 감소하는 경향을 보인다. 반면에 황 함량 평균이 2.73%인 4.0% C 중유의 CO₂ 배출계수 평균은 78.67 kgCO₂/GJ로 1.0% C 중유의 CO₂ 배출계수 평균 78.94 kgCO₂/GJ과 비교하여 황 함량 변화 대비 CO₂ 배출계수의 변화가 크지 않은 것을 알 수 있다. 이는 위의 식에서 알 수 있듯이 CO₂ 배출계수가 연료의 탄소

함량과 순발열량의 영향을 동시에 받기 때문인데, 황 함량이 1.0% 이하인 C 중유에서는 황 함량이 작아질수록 탄소 함량이 작아지고 순발열량이 커지므로 CO₂ 배출계수가 작아지는 결과를 보이며, 황 함량이 2.0%를 초과하는 4.0% C 중유에서는 황 함량이 작아질수록 탄소 함량이 커지는 결과를 보이지만, 순발열량도 같이 커지게 되므로 변화가 크지 않은 CO₂ 배출계수를 나타낸다.

현재 우리나라에서는 C 중유에 대해 단일 배출계수를 적용하고 있기 때문에 황 함량이 서로 다른 C 중유의 CO₂ 배출 특성을 반영하지 못하고 있다. 0.3% C 중유와 0.5% C 중유는 1.0% C 중유 및 4.0% C 중유에 비해 2.0 kgCO₂/GJ 정도 작은 CO₂ 배출계수의 적용이 가능하므로 보다 실효성 있는 온실가스 목표관리제 운영 및 정확한 국가 온실가스 인벤토리 산정을 위해서는 C 중유의 배출계수를 황 함량에 따라 구분하여 제시하는 것이 필요하다.



Fuel name	Sulfur content (%)				CO ₂ emission factor (kgCO ₂ /GJ)			
	Range	Min.	Max.	Avg.	Range	Min.	Max.	Avg.
0.3% B-C	0.25 ~ 0.30	0.25	0.30	0.27	75.35 ~ 77.50	75.35	77.50	76.31
0.5% B-C	0.38 ~ 0.49	0.38	0.49	0.44	75.59 ~ 78.58	75.59	78.58	76.93
1.0% B-C	0.71 ~ 0.95	0.71	0.95	0.88	77.51 ~ 79.85	77.51	79.85	78.94
4.0% B-C	2.16 ~ 3.18	2.16	3.18	2.73	78.02 ~ 79.38	78.02	79.38	78.67

Fig. 7. Variation of CO₂ emission factor by sulfur content in bunker C fuel oil.

4. 결 론

본 연구에서는 C 중유를 0.3% C 중유(황 함량 0.3% 이하), 0.5% C 중유(황 함량 0.3~0.5%), 1.0% C 중유(황 함량 0.5~1.0%), 4.0% C 중유(황 함량 1.0~4.0%)의 네 그룹으로 나누어 발열량 측정 및 원소 분석을 통해 CO₂ 배출계수를 산출하고 C 중유의 황 함유량에 따른 CO₂ 배출 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 황 함량 1.0% 이하인 C 중유는 수소화 탈황에 의해 황 함량이 적어질수록 수소 함량이 증가하고 탄소 함량이 감소하는 경향을 보였지만, 4.0% C 중유는 1.0% C 중유와 비교하여 황 함량의 감소에 따른 수소 함량의 변화가 확연히 나타나지 않았으며 탄소 함량은 증가하는 경향을 보였다. 이는 황 화합물의 수소화 탈황에 대한 반응성 차이에서 기인하는 것으로 해석된다.

2) 황 함량이 감소할수록 순발열량은 증가하는 경향을 보이는데, 황 함량의 감소에 따른 순발열량의 증가

정도는 황 함량 1.0% 이하의 C 중유에서 1.0% C 중유와 4.0% C 중유에서 보다 큰 경향을 보였다. 이는 연소 반응물인 탄소와 수소 함량과 관계가 있으며, 단위 무게 당 연소 엔탈피가 상대적으로 큰 수소 함량이 증가하는 황 함량 1.0% 이하의 C 중유에서 보다 큰 순발열량의 증가를 나타낸 것으로 판단된다.

3) CO₂ 배출계수는 연료의 탄소 함량에 비례하고 순발열량에 반비례하기 때문에 황 함량 1.0% 이하의 C 중유에서는 황 함량이 감소함에 따라 탄소 함량이 감소하고 순발열량은 증가하여 CO₂ 배출계수가 감소하는 경향을 보이며, 황 함량의 감소에 따라 탄소 함량과 순발열량이 모두 증가하는 4.0% C 중유에서는 1.0% C 중유 대비 변화가 크지 않은 CO₂ 배출계수를 나타냈다.

References

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2010)

- Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants, ASTM D5291.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) (2014) Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter, ASTM D240.
- Eggleston, H.S., L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara, and K. Tanabe (2006) 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 1-2, IGES, Japan.
- GIR (Greenhouse Gas Inventory & Research Center of Korea) (2014) National Greenhouse Gas Inventory Report of Korea.
- ISO (International Organization for Standardization) (2003) Petroleum products - Determination of sulfur content - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, ISO 8754.
- KMOE (Korean Ministry of Environment) (2015) Clean Air Conservation Act.
- Lloyd, W.G. and D.A. Davenport (1980) Applying thermodynamics to fossil fuels: Heats of combustion from elemental compositions, *J. Chem. Educ.*, 57(1), 56-60.
- Quick, J.C. and D.C. Glick (2000) Carbon dioxide from coal combustion: variation with rank of US coal, *Fuel*, 79, 803-812.
- Song, C., U.T. Turaga, and X. Ma (2007) Desulfurization, *Encyclopedia of Chemical Processing*, 651-661.