

디젤엔진에 있어서 연료의 성분이 아산화질소 배출에 미치는 영향

유동훈[†]

(Received August 28, 2014 ; Revised October 14, 2014 ; Accepted November 4, 2014)

Effect of fuel component on nitrous oxide emission characteristics in diesel engine

Dong-Hoon Yoo[†]

요약: 아산화질소(N₂O, Nitrous Oxide)는 이산화탄소(CO₂, Carbon Oxide), 메탄(CH₄, Metane)이 세 번째로 지구온난화에 기여하는 물질로 알려져 있다. N₂O의 지구온난화 계수는 대기 중에서 안정하고, 성층권에서 광분해 된 후 이차적인 오염의 원인이 되기 때문에 CO₂의 310배에 이른다.

N₂O의 생성에 대한 조사는 보일러와 같은 연속적인 연소를 갖는 동력원에 대하여 몇몇의 연구자들에 의한 보고가 있었다. 하지만, 디젤엔진에 있어서 연료의 성분이 N₂O 배출에 미치는 영향에 대한 조사는 실시되어지지 않은 상태이다. 그러므로 본 연구에서는 디젤엔진에서 연료 중에 질소와 황 농도에 의해 변화되는 N₂O 배출율에 대하여 조사하였다.

실험에 사용한 엔진은 12kW/2400rpm의 4행정 직접분사식 디젤엔진이고, 실험엔진의 운전조건은 75% 부하에서 이루어졌다. 연료 중의 질소와 황 농도는 Pyridine, Indole, Quinoline, Pyrrol, Propionitrile, Di-tert-butyl-disulfide의 6 종류 첨가제를 사용하여 증가시켰다. 결과에 의하면, 질소성분 0.3% 이하를 갖는 디젤연료는 첨가제의 종류와 농도와 관계없이 N₂O 배출률에 영향을 미치지 않았다. 하지만, 연료 중 황 첨가제의 증가는 배기가스 중의 N₂O 농도를 증가시켰다.

주제어: 아산화질소, 그린하우스 가스, 연료조성, 선박용 디젤엔진, 배기 배출물

Abstract: N₂O(Nitrous Oxide) is known as the third major GHG(Green House Gas) following CO₂(Carbon Oxide) and CH₄(Methane). The GWP(Global Warming Potential) factor of N₂O is 310 times as large as that of CO₂ because N₂O in the atmosphere is very stable, and it becomes a source of secondary contamination after photo-degradation in the stratosphere.

Investigation on the cause of the N₂O formation have been continuously reported by several researchers on power sources with continuous combustion form, such as a boiler. However, in the diesel engine, research on N₂O generation which has effected from fuel components has not been conducted. Therefore, in this research, author has investigated about N₂O emission rates which was changed by nitrogen and sulfur concentration in fuel on the diesel engine.

The test engine was a 4-stroke direct injection diesel engine with maximum output of 12 kW at 2600rpm, and operating condition of that was set up at a 75% load. Nitrogen and sulfur concentrations in fuel were raised by using six additives : nitrogen additives were Pyridine, Indole, Quinoline, Pyrrol and Propionitrile and sulfur additive was Di-tert-butyl-disulfide. In conclusion, diesel fuels containing nitrogen elements less than 0.5% did not affect N₂O emissions in the all concentrations and kinds of the additive agent in the fuel. However, increasing of the sulfur additive in fuel increased N₂O emission in exhaust gas.

Keywords: Nitrous oxide, GHG, Fuel component, Marine diesel engine, Emission

1. 서론

높은 열효율을 갖는 디젤엔진은 1970년대 두 번의 세계적인 오일쇼크 이후 해상운송 원동기로서 중요한 역할을 담당하고 있다. 일반적으로 선박용 디젤엔진은 육상운송 동력원과 산업용 원동기와 비교하여 환경적인 부하가 적다고 인식되어 왔지만, 육상 엔진용 연료유보다 저급한 연료를 사용하고 있을 뿐만 아니라, 2010년 선박 건조량은 세계적인

조선수요의 증대에 의하여 약 4,578만 CGT(Compensated Gross Tonnage)로 과거 최대를 기록하여, 선박으로부터 기인하는 오염물질의 배출량은 무시할 수 없는 실정이다[1][2].

한편, 지구온난화 가스(GHG, Greenhouse Gas)의 한 종류인 아산화질소(N₂O, Nitrous Oxide)는 이산화탄소(CO₂, Carbon Oxide), 메탄(CH₄, Matane) 다음으로 온난화를 유발시키는 가스로서 알려져 있다[3]. 대기 중의 N₂O 가스는 극

[†] Corresponding Author (ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9169-9659>): Environment / Power and Energy Department, National Maritime Research Institute, 6-38-1, Shinkawa, Mitaka-shi, Tokyo, JAPAN, 181-0004, E-mail: komorebi023@gmail.com, Tel: 81-422-41-3560

Table 2: Greenhouse gases caused from human life

Rank	Gases	Percentage
1	CO ₂ from fossil fuel	56.6
2	Deforestation, etc	17.3
3	Mathane	14.3
4	Nitrous oxide	7.9
5	etc.	3.9

히 안정하여 분해되기가 어렵고, 성층권에서의 광분해 이후 이차적으로 오존층을 파괴하므로[4], 지구 온난화계수(GWP, Global Warming Potential)는 CO₂의 310배에 달한다. 또한 현재 대기 중의 N₂O농도는 약 310ppbv이고, 매년 0.2%~0.3%의 증가율을 나타내고 있으며, 산업혁명이후 약 8%가 증가하였다. N₂O를 자연적인 기인과 인위적인 기인으로 구분했을 때, 자연적 기인이 65%, 인위적 기인이 35%를 차지한다. N₂O의 저감을 논의할 때 자연적으로 발생하는 N₂O의 제어를 불가능하기 때문에, 35%분의 인위적 발생 원인을 찾아내어 제어할 수밖에 없다[5]. Table 1에는 인간의 활동으로 인해 인위적으로 발생하는 지구온난화 물질들과 각각의 물질이 지구온난화에 미치는 비율에 대하여 나타내었다[3].

현재 N₂O 배출에 대한 연구는 보일러 등과 같은 외연기관에서 연료연소 시에 발생하는 N₂O의 생성과정에 대한 연구가 대부분을 차지하고 있으며, 연구결과에 의하면 희박, 저온, 고압의 연소조건에서 많이 생성된다고 알려져 있다. 특히, 석탄연소 시에는 질소를 함유한 미반응 고형물(Char-N)과 연료 중의 휘발성 질소화합물이 N₂O의 생성에 깊이 관련되어 있음이 밝혀졌다[6]-[8]. Figure 1는 A.OTS[9]에 의하여 제안된 질소를 함유한 화석연료 연소 시에 발생하는 N₂O생성 메커니즘을 나타낸다. 또한, 반응식 (1)~(5)는 Figure 1의 N₂O생성에 대한 상세한 생성반응 경로를 나타낸다.

Figure 1과 반응식 (1)~(5)를 종합해보면, 연료 중의 질소화합물에 의한 N₂O 발생은 연소과정에서 질소를 함유한 Char를 경유하는 경로와 휘발성 물질이 연소하여 HCN→

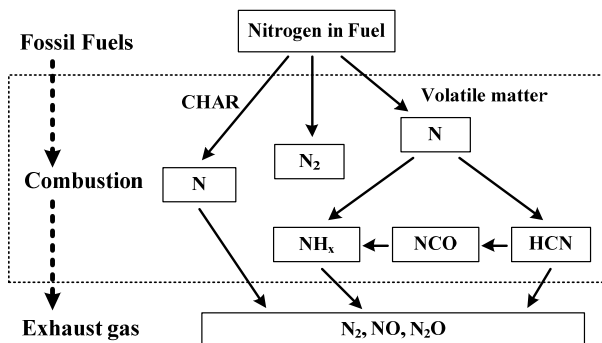


Figure 1: N₂O generation paths caused from nitrogen compounds in fossil fuel

- N₂O generation reactions



- N₂O decomposition reactions



- N₂O generation reactions with SO₂



NCO→NH_x를 경유하는 경로로 나뉠 수 있다. 하지만, Char는 석탄에 포함된 휘발분이 연소에 의해 소진된 후 남게 되는 잔류 집합체이기 때문에, 디젤엔진에 있어서는 휘발성 질소화합물에 의한 N₂O 발생만을 고려해도 문안할 것으로 생각된다. 또한, N₂O의 생성은 연료 연소조건에 극히 민감해서, 고온의 분위기에서는 반응식 (6)~(9)에 의해 빠르게 N₂ 또는 NO로 변환되지만, 배출이후 공기 중에서의 자체 분해온도가 약 1200K에[10] 이므로 연소 이후의 분해는 기대하기 어렵다고 알려져 있다.

질소화합물 이외에 연료 중의 N₂O 생성에 관여하는 물질로는 황성분이 지목되고 있는데, 디젤엔진에 있어서 배기가스 연통에서의 생성이 거론되고 있다. 반응식 (10)은 이러한 연료 중 황성분에 의한 생성반응을 나타낸다[9][11].

따라서 이러한 N₂O 생성경로를 고려하였을 경우, 전술하였듯이 선박디젤엔진은 육상동력원과 비교하여 질소와 황성분의 함유율이 극히 높은 중질유를 사용하기 때문에 연료로부터 기인하는 물질들이 직·간접적인 경로를 통해 N₂O를 생성시키고 있음을 추측할 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 디젤엔진에서 N₂O의 생성에 영향을 미칠 수 있는 질소화합물과 황화합물을 연료 중에 첨가하여, 연료의 질소와 황 함유율 변화가 N₂O의 배출량에 미치는 영향에 대해 정량적으로 측정함으로써 연료조성과 N₂O 배출량의 관계에 대하여 검토하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험 장치

본 실험에서 사용된 엔진은 AVL사의 단기통, 무과급, 직접 분사식 디젤엔진이다. Table 2는 실험에 사용된 엔진의 사양을 나타내고, Table 3은 첨가제를 첨가하지 않은 기본 연료유의 사양을 나타낸다. 연료유는 육상용 디젤유로써 질소성분과 황성분을 거의 함유하지 않고 있기 때문에 기본 연료유로부터 생성되는 N₂O의 양은 무시할 수 있을 것

Table 2: Test engine specification

Item	AVL
Stroke	4
Cylinder	1
Cooling type	Water
Injection	Direct injection
Bore	112(mm)
Stroke	110(mm)
Output	12kW / 2400rpm
Compression ratio	18.5

Table 3: Fuel Properties based on mixed-fuel

Item	Unit	Light oil
Density (15°C)	g/cm ³	0.8359
Flash point	°C	76
Viscosity	mm ² /sec	3.554
Pour point	°C	-17.5
Ash	mass %	-
C	mass %	85.84
H	mass %	13.85
N	mass ppm	5 (limit)
O	mass %	< 2.5 (0.7)
S	mass ppm	6.8
Calorific value	MJ/kg	45.84

으로 생각된다.

Figure 2는 실험장치의 개략도를 나타낸다. 모든 샘플 배기가스는 연소실의 배기구로부터 약 30cm 떨어져있는 배기관 중심에서 채취하였는데, 연소실로부터의 거리를 최대한 줄여 연소실에서 생성된 N₂O만을 채취하기 위함이었다. 연소가스에 직접적으로 접촉하는 채취관은 6mm의 SUS316을 사용하여 고온 촉매작용에 의해 N₂O가 변형되는 것을 방지하였고, 채취관 말단에는 코일형 이중관 열교환기(SUS314)를 설치하여, 온도를 낮추어 수증기의 제거와 가스들 간의 반응을 방지하였다. 전처리장치의 출구에서는 하나의 샘플링 파이프로부터 분기하여 N₂O측정기와 일반

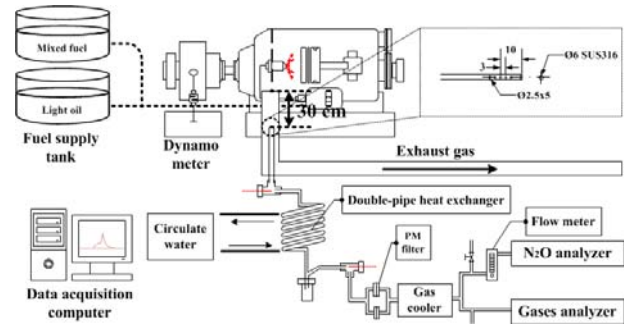


Figure 2: schematic diagram of exhaust gas sampling

가스 측정기로 유입시켜 측정기 사이의 시간적인 오차를 줄였다. 본 실험에 사용된 N₂O 분석기(Thermo Scientific, Model 46C)는 상관식 적외선분석법을 사용하는 전용측정기로서, 표준가스를 사용하여, 0점 보정, Span보정, 가스들 간의 보간성 검사를 시행하고 문제가 없음을 확인한 후 실험을 수행하였다. 또한, 그 밖의 일반가스의 측정에는 적외선 분석법(NDIR)을 사용하는 5성분 동시 측정기(Thermo Scientific, Model 60i)를 보정 후 사용하였다.

2.2 실험방법

전술한 반응식 (2)~(5)는 연료 중의 질소성분에 의한 N₂O 생성반응은 HCN, NCO, NH_x를 경유하여 생성됨을 알 수 있고, 이것은 Fuel-NO_x 혹은 Prompt-NO_x의 생성과정과 매우 흡사하여 N₂O는 연료로부터 기인하는 NO의 중간생성 물질임을 짐작할 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 연료에 의해 생성되는 N₂O를 정량적으로 파악하기위해 **Table 4**의 질소 황화합물질들을 사용하여 연료 중 첨가물들의 농도가 N₂O의 생성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 질소첨가제의 선정은 George W.[12]에 의해 제안된 구분 방법을 사용하였는데, 구분 화합물들 중 가장 기본이 되는 화합물인 Pyridine, Indole, Quinoline, Pyrrol, Propionitrile 및 Carbazole을 사용하였다. 하지만, 당초 실험예정이었던 3환

Table 4: Additives used for increasing nitrogen and sulfur in fuel

Item	Unit	Pyridine	Indole	Quinoline	Pyrrol	Propionitrile	DBDS
Formula	-	C ₅ H ₅ N	C ₈ H ₇ N	C ₉ H ₇ N	C ₄ H ₅ N	C ₃ H ₅ N	C ₈ H ₁₈ S ₂
Mass	g/mol	79.1	117.15	129.16	67.09	55.08	178.35
Phase	(25°)	Liquid	Solid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Density	g/cm ³	0.9819	1.22	1.09	0.967	0.772	0.923
Melting	K	232	326	258	250	180	268
Boiling	K	388	526	511	503	370	473
Purity	%	99	98	95	99	99	99
Structure	-						

족 물질인 Carbazole은 융점이 높아 기본연료(무 첨가 경유)에 거의 녹지 않으며, 융점이 246도에 이르기 때문에 연료를 가열한 상태에서 첨가하여도 고체로 잔존하였기 때문에 실험을 실시하지 않았다. 또한, 연료중의 황성분의 농도를 증가시키기 위하여 일반적으로 실험에 많이 사용되는 DBDS (Di-Tert-Butyl Disulfide)를 사용하였다.

연료의 질소-황성분의 농도는 10건 이상의 HFO (Heavy Fuel Oil) 데이터를 분석한 결과를 바탕으로 질소화합물의 농도를 0.5 % (m/m) 이하, 황화합물의 농도를 3.5 % (m/m) 이하로 설정하였다. 이는 현재 IMO (International Maritime Organization)의 황성분 규제와도 일치한다. 또한, 본 실험에서 테스트 엔진의 운전조건은 100%의 부하를 49 N·m/1500rpm으로 했을 때의 선박엔진출력 3승 곡선의 75% (40.5 N·m/1360rpm)로 설정하였으며, 연료의 분사방식, 분사시기 등의 실험조건은 모두 동일하다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 연료 중의 질소화합물의 종류 및 농도 변화에 따른 N₂O 배출특성 조사

본 연구에서는 연료의 조성을 변화시켰기 때문에 정량적인 파악을 위해 각각의 배기가스 농도로부터 SI단위인 g/kWh(또는 mg/kWh)로 변환시킬 필요성이 있으므로, IMO에 규정되어진 NO_x Technical Code와 JIS 8008을 토대로 하여 배기가스의 측정과 환산계산(Carbon balance method)을 수행하였고, 기체 되어있지 않은 부분에 대해서는 문헌을 참고하였다[13][14].

Figure 3은 연료 중의 질소첨가제 종류와 첨가농도에 따른 N₂O와 NO의 배출률에 대하여 나타낸다. 연료 중의 황성분은 N₂O 생성에 큰 영향을 미칠 수 있는데 (반응식 (10)), Table 3에서 나타내었듯이 본 실험에서 사용된 연료는 황분의 농도가 6.8 ppm(m/m) 이하로서, 기본 연료유로 인한 N₂O의 생성은 무시할 수 있고, 유탄유류의 소비량을 고려하였을 때 유탄유류로부터 기인하는 N₂O 또한 무시 될 수

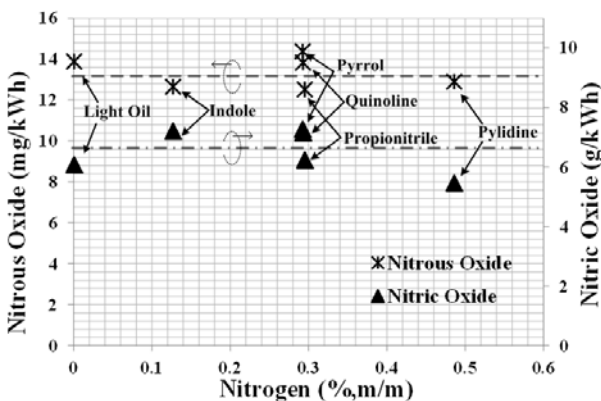


Figure 3: NO and N₂O exhaust characteristics due to adding nitrogen additives

있다고 생각된다.

그래프로부터, N₂O는 질소첨가제의 종류 및 농도에 크게 의존하지 않는 것으로 나타났는데, 고온, 고압의 연소실을 갖는 디젤엔진에서는 반응식 (2)~(5)에 의해서 생성된 N₂O가 곧 이온 반응식 (6)~(9)의 분해반응으로 이어져 결과적으로 N₂O 배출률이 증가되지 않은 것으로 사료된다. An [15][16]은 중유를 연료로 하는 연속 연소방식의 보일러를 사용하여, 분사노즐로부터 화염방향의 거리에 따른 N₂O 농도를 측정하였다. 그 결과 N₂O농도는 측정점에 따라 농도의 차이를 보였고, 노즐로부터 멀어질수록 증가하지만, 화염의 말단부분에서는 다시 감소하는 결과를 얻었다. 본 실험에서도 질소분에 의하여 생성된 N₂O는 화염 내부의 온도와 연소실의 분위기 온도에 의하여 반응식 (6)~(9)의 분해반응으로 이어져 배출률이 크게 변화하지 않은 것으로 사료된다. 또한, 연료 중의 질소화합물의 종류와 농도가 NO의 배출률에 크게 영향을 미치지 않았는데, 첨가된 질소화합물의 농도가 그다지 높지 않으며, N₂O를 경유하여 생성된 NO는 열적인 생성(Thermal-NO)에 비하여 미량에 그쳤기 때문으로 생각된다.

그러므로 보일러와 같은 연속연소를 메인으로 하는 연소기에서는 연료 중의 질소화합물의 종류와 농도가 N₂O생성에 중요한 요소가 될 수 있지만, 디젤엔진과 같은 고온·고압의 연소조건을 갖는 내연기관에서는 연료 중에 함유된 질소화합물의 종류와 0.3%이하의 함유율이 N₂O의 배출에 미치는 영향은 적다고 할 수 있다.

3.2 연료 중의 황화합물의 농도 변화에 따른 N₂O 배출특성 조사

Figure 4는 연료중의 황 첨가물의 농도 변화에 따른 SO₂의 배출률을, Figure 5는 NO와 N₂O 배출률에 대하여 나타내었다. 먼저, Figure 4 그래프에 의하면, SO₂ 배출률은 연료에 함유된 황성분에 의존하여 1차 선형적으로 증가시킬 수 있다. 이러한 연료 중의 황성분 농도와 SO₂의 1차 선형성을 고려했을 때, 연료 중 황분농도가 0.1%(m/m) 이

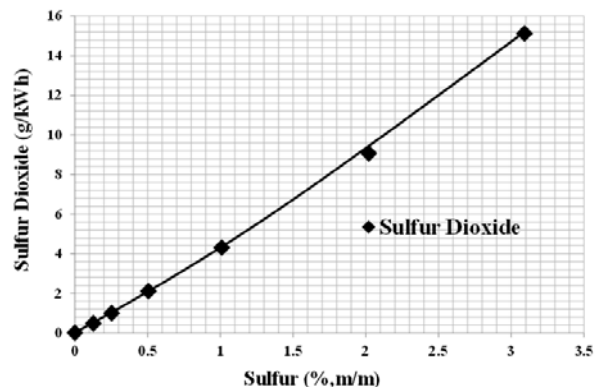


Figure 4: SO₂ emission characteristics due to increasing sulfur additives

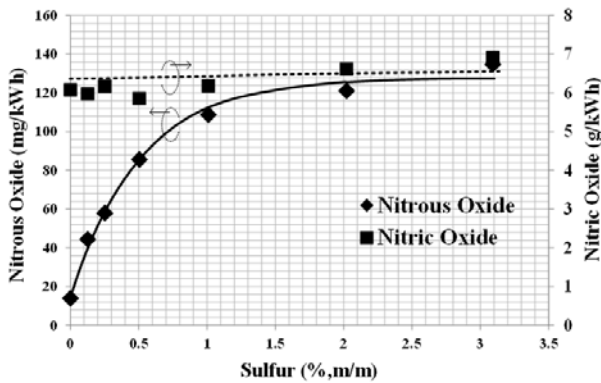


Figure 5: N₂O emission characteristics due to increasing sulfur additive

하로 규정하여 2015년에 발효된 SECA(Sulfur Emission Control Area) 지역일 경우, 그렇지 않은 지역보다 3%이하의 배출률을 기록할 것으로 예상되며, IMO에 제안되어 2020년의 예상 규제치인 황성분 0.5%(m/m)일 경우 현재 배출률의 15%정도로 예상된다. 하지만, 본 실험에서 사용된 엔진은 고속 소형디젤엔진인 만큼 상세한 검토는 중·대형 디젤엔진에서 다루어질 필요가 있다.

Figure 5에서 볼 수 있듯이 연료중의 황성분의 증가는 N₂O의 배출률에도 영향을 미쳐, 약 1% 황성분 함유율까지는 급격한 증가율을, 그 이상의 함유율에서는 증가율이 점차 둔화되고 있는 것을 알 수 있다. 질소를 첨가하지 않은 연료는 5ppm(m/m) 이하의 질소함유율을 갖고 있기 때문에, 반응식 (2)~(5)의 반응에 의하여 생성됐다고 생각하기 어렵다. 그러므로 N₂O의 배출에 영향을 미친 입자는 연소 중에 생성된 Thermal-NO, Prompt-NO 그리고 Fuel-NO가 SO₂와 반응식(10)에 의해 이차적으로 반응하여 생성되었다고 판단된다. 또한, 황 함유율 1%까지의 급격한 증가의 원인은 반응식 (10)에서 NO와 SO₂의 화학적 불평형 상태로 인한 반응속도의 증가로 생각되며, 그 이상의 황 농도에서는 점차적으로 화학평형 상태로 이진하고 있기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 소형디젤엔진을 사용하여 연료 중의 질소 화합물의 종류와 농도에 따른 N₂O 배출률과 황화합물의 농도에 따른 N₂O 배출률에 대하여 조사하여, N₂O 배출에 영향을 미치는 연료 중 인자를 찾고, 그 인자의 영향력을 평가하고자 하였다. 이하는 본 실험에서 얻어진 결과에 대하여 기술하였다.

1. 고속 소형디젤엔진에서 0.5% 이하의 연료중의 질소화합물의 종류와 농도는 배기가스 중의 N₂O 배출률에 그다지 영향을 미치지 않는다.
2. 연료 중 황화합물의 농도는 배기가스 중 SO₂ 배출률에 1차 선형적으로 영향을 끼쳤다.
3. 연료 중 황화합물의 농도가 증가할수록 배기가스 중의

N₂O 또한 증가하는데, 황 함유율 1%까지는 급격한 증가를 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 증가율이 둔화 되었다.

References

- [1] J. K. Lim, S. Y. Choi, and S. G. Cho, "Effects of biodiesel fuel on exhaust emission characteristics in diesel engine," Journal of Korean Society of Marine Engineering, vol. 32, no. 1, pp. 27-32, 2008 (in Korean).
- [2] J. K. Lim, S. G. Cho, S. J. Hwang, and D. H. Yoo, "Effect on characteristics of exhaust emissions by using emulsified fuel in diesel engine," Journal of Korean Society of Marine Engineering, vol. 31, no. 1, pp. 44-50, 2007 (in Korean).
- [3] IPCC, Climate Change 2007 Synthesis Report, pp. 1-52, 2007.
- [4] A. F. Bouwman, J. A. Taylor, and C. Kroeze, "Testing hypotheses on global emissions of nitrous oxide using atmospheric models," Chemosphere - Global Change Science, vol. 2, pp. 475-492, 2000.
- [5] M. Prather, R. Derwent, D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou, Radiative Forcing of Climate Change: Other Trace Gases and Atmospheric Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1996.
- [6] J. C. Kramlich, J. A. Cole, J. M. McCarthy, and W. S. Lanier, "Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames," Combustion and Flame, vol. 77, no. 3-4, pp. 375-384, 1989.
- [7] H. Molinari, L. Ragona, L. arani, G. Musco, R. Consonni, L. Zetta, H. L. Monaco, J. P. Hamalainen, and M. J. Aho, "Conversion of fuel nitrogen through HCN and NH₃ to nitrogen oxides at elevated pressure," Journal of Fuel, vol. 75, pp. 1377-1386, 1996.
- [8] K. Koji, K. Kazuhiro, N. Ichiro, O. Kazutomo, and K. Goizumi, "Study of N₂O formation characteristics in char combustion," The Society of Chemical Engineers, vol. 20, no. 4, pp. 482-488, 1994 (in Japanese).
- [9] A. Ots, "Formation and emission of compounds affecting environment," Journal of Oil Shale, vol. 22, no. 4, pp. 499-535, 2005.
- [10] P. Glarborg, J. E. Johnsson, and D. J. Kim, "Kinetic of homogeneous nitrous oxide decomposition," Journal of Combustion and Flame, vol 99, 1994.
- [11] H. Chang, B. Li, W. Li, and H. Chen, "The influ-

- ence of mineral matters in coal on NO-char reaction in the presence of SO₂,” Journal of Fuel, vol. 83, Issue 6, pp. 679-683, 2004.
- [12] G. W. Mushrush, E. J. Beala, D. R. Hardy, and J. M. Hughese, “Nitrogen compound distribution in middle distillate fuels derived from petroleum, oil shale, and tar sand sources,” Fuel Processing Technology, Vol. 61, Issue 3, pp. 197-210, 1999.
- [13] IMO, “NOx Technical Code,” 2008.
- [14] Japan Standard Association, “Reciprocating internal combustion engines - Exhaust emission measurement,” pp. 1-111, 2009.
- [15] S. H. An, “Emissions of marine heavy fuel oil in the spray flame,” Journal of the Korean Society of Marine Engineering, vol. 32, no. 7, pp. 1030-1035, 2008 (in Korean).
- [16] S. H. An, “An experimental study of N₂O concentration profiles in planar premixed flame,” Journal of the Korean Society of Marine Engineering, vol. 33, no. 2, pp. 267-271, 2009.