

3C5) 중유 연소 시 발생된 Ni, V의 발생특성연구

A Study on the Emission Characteristics of Ni, V Generated from Residual Fuel Oil

이주형 · 장하나 · 박규식 · 황규원 · 김성현 · 서용철
 연세대학교 환경공학과

1. 서론

현재 우리나라에서는 벙커유(B-A, B-C) 등의 중유가 전체 사용되는 액체 연료의 31.4%를 차지하고 있으며, 이들은 주로 산업시설 및 발전시설에 활용되고 있다. 이러한 중유 연소시설에서 배출되는 입자상 물질은 연료에 포함되어 있는 무기물 및 금속이 고온에서 증발된 후 응축 및 응결과정을 거쳐 마이크로 크기 이하의 입자로 형성되기 때문에, 기존의 대기오염방지시설로 효과적으로 제거하기 어렵다. 또한 이때 형성된 마이크로 크기 이하의 입자들은 인체에 유해한 중금속을 포함하고 있어 위해성이 크므로 특히 높은 관심이 필요하다. 그러나 현재까지 2.5 μm 크기를 기준으로 한 미세 입자 및 유해 중금속에 대해서는 대기환경에 미치는 영향 등에 관한 연구가 진행된바 있지만, 아직 국내외적으로 중유 연소 시 발생되는 금속(V, Ni)을 포함하는 1 μm 크기 이하의 미세 입자와 발생 특성 및 그 유해성 등에 대해서는 연구 조사되어 있지 않은 실정이다. 따라서 이에 대한 연구가 절대적으로 필요하다.

2. 연구 방법

중유 연소 배출특성 연구를 위해 연소로 내경 60mm, 수직 80cm인 Lab-scale Drop-tube Furnace를 이용하여 1,400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 국내 2개 정유사에서 포집한 중유시료를 연속적으로 drop하는 방식으로 연소실험을 실시하였다. 중유시료의 주입속도는 0.02cc/min로 주입하였고, 시료 주입부의 온도와 시료 채취부의 출구 온도를 25 $^{\circ}\text{C}$ 유지하도록 수냉을 실시하였으며, 시료 채취부에서는 공기회석을 이용한 냉각도 병행하여 실시하였다. 입도분포를 파악하기 위해 시료채취는 MOUDI(Micro-Orifice Uniform Deposit Impacter)를 이용하여 전량을 채취하고 채취시간은 120min으로 하였다. Ni, V 분석을 위해 MOUDI의 시료를 EPA method 3050B로 전 처리 한 후 ICP/MS(Varian, Ultramass 700)로 분석하였다. 또한, 연료 내 성분 조성에 따른 증발/응축의 화학평형계산을 위해 CEA(Chemical Equilibrium Analysis) code와 입자 성장 예측을 위해 MAEROS(Multicomponent AEROSol Simulation) code를 적용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 국내 중유 연소 시 배출특성 및 입도별 Ni, V의 특성

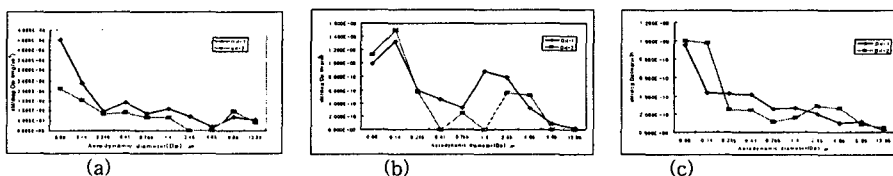


Fig. 1. (a) Measured mass PSDs using MOUDI(0.056~18 μm) from Drop-tube furnace.
 (b) Measured Ni(nickel) mass distribution using MOUDI(0.056~18 μm) from Drop-tube furnace.
 (c) Measured V(vanadium) mass distribution using MOUDI(0.056~18 μm) from Drop-tube furnace.

그림 1은 국내 정유 2사 중유를 연소한 결과 MOUDI의 각 단별 입경에 따른 입자 분포도 및 입도별 중금속(Ni, V)의 분포도를 나타내고 있다. 아래에서 보듯이 그림 1(a)의 경우, 각각의 결과가 모두 입경이 작을수록 그 분포도가 커짐을 알 수 있으며, 이는 중유 연소 시 입자의 형성이 이루어질 때 Nucleation과 Coagulation mechanism에 따른 미세입자로의 형성이 더 활발했음을 의미한다. 그림 1(b)의 경우, Oil-1,2 모두 유사한 그래프를 보여주고 있으며, 1.8 μm 와 0.1 μm 부근에서 peak를 보여주는 이봉분포를 확인할 수 있다. 이는 Ni의 미세입자로의 형성이 큰 입자의 형성보다 활발히 이루어지고 있

음을 의미한다. 그림 1(c)의 경우, V도 Ni과 마찬가지로 0.1 μm 크기 이하의 미세입자 형성이 큰 입자에 비해 우위에 있음을 나타내고 있다.

3. 2 입자형성을 위한 평형계산(CEA Code) 및 입자성장 예측모델(MAEROS code) 결과

그림 2는 Ni, V에 대한 온도에 따른 화학종 분포 예측값을 나타내었다. Ni, V의 경우 황의 영향을 받아 저온에서 NiSO₄, VOSO₄의 형태로서 주로 황화합물이 지배적임을 확인할 수 있다. 온도가 증가하면서는 여러 종의 산화물이 존재함을 확인할 수 있으며, 특히 1,000~1,900K 범위의 주 연소온도에서 화학종은 NiO, V₂O₅와 V₂O₄의 형태로 존재하는 것으로 예측되었다. 또한 Ni은 1,400K, V은 1,500K에서 휘발이 시작되어 1,700K에서 완전 휘발이 이루어지는 것으로 예측되었다. 즉, 중유에 포함된 Ni, V은 1,700K 이상에서 완전휘발 되는 것으로 판단된다. 따라서 입자형성 mechanism이 금속의 휘발 후 Nucleation과 Coagulation에 따르게 됨을 확인할 수 있다.

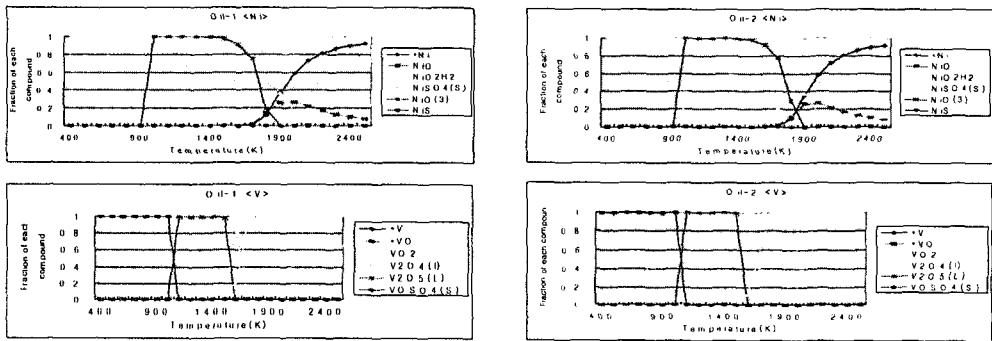


Fig. 2. Speciation of Ni, V computer depending temperature variation.

그림 3(a)는 초기 농도를 1.43E-07kg/m³로 하였을 경우 MAEROS에 의해 예측된 값을 이용하여 표현한 것이다. 시간이 지남에 따라 peak 농도가 줄어들면서 입경이 커지고 있는 것을 알 수 있다. 그림 3(b)는 초기 주입 농도를 10배로 하여 예측한 결과로 5초 후에 0.02~0.03 μm 의 범위에서 peak가 존재함을 알 수 있다. 그러나 그림 1의 미세입자형성 범위인 0.06~0.2 μm 에서 벗어나 있음을 알 수 있다. 이는 실험값의 초기농도가 1.43E-07kg/m³의 23배인 3.3E-06kg/m³ 이기 때문일 가능성이 있지만 좀 더 많은 모델 적용이 필요할 것으로 보인다.

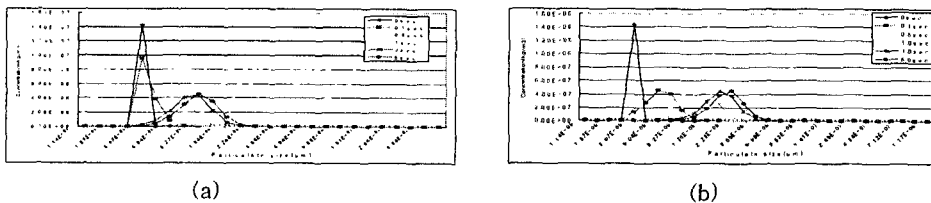


Fig. 3. (a) Predicted Evolution of Heavy Fuel Oil Nuclei by Nucleation and Coagulation. (b) by Coagulation only in changing initial concentration.

사 사

이 연구는 산업자원부의 에너지관리공단 학술진흥연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

William P. Linak and C. Andrew Miller, Joseph P. Wood (2004) High Temperature Interactions Between Residual Oil Ash and Dispersed Kalinite Powders, U.S. EPA, vol.38. 900-913.