

〈논 문〉 SAE NO. 953790

폐식용유를 연료로 하는 디젤 機關의 排氣 배출물 生成에 미치는 燃料 性狀의 影響

The Affect of Fuel Properties on Exhaust Emissions Formation of Used Vegetable Oil in a Diesel Engine

오 영 택*
Y. Y. Oh

ABSTRACT

Exhaust emissions in diesel engine are affected by fuel properties, but the reason for this is not clear. Especially, the recent strong interest in using low-grade fuel such as used vegetable oil as alternative diesel fuel demands extensive investigation in order to clarify the exhaust emissions.

The purpose of this study is to evaluate the feasibility of a used vegetable oil as an alternative fuel in a diesel engine in terms of exhaust emissions.

The emission concentration of used vegetable oil such as formaldehyde and acrolein is two times than that of diesel fuel. However, since that of alcohol is ten times than that of used vegetable oil and that concentration is very low, it is not a problem for human health.

주요기술용어 : Used Vegetable Oil(폐식용유), Diesel Engine(디젤기관), Ester Fuel(에스테르 연료), Formaldehyde(포름알데히드), Acetaldehyde(아세트알데히드), Acrolein(아크로레인), Thermal Cracking(열분해)

1. 서 론

최근 화석연료의 유한성과 지구 온난화, 산성비 및 도시의 열섬(thermal island)현상 등의 상당부분이 화석연료를 사용한 내연기관의 배기 배출물에 의한 것으로 밝혀져 이와 같은 지구 규모의 환경오염 문제가 심각해지면서, 대체연료의 개발 및 저공해 연료에 대한 관심이 집중되고 있

다. 특히, 대체연료 이용의 일환으로 바이오마스 연료의 일종인 에탄올은 물론 동·식물유 이용에 관한 연구가 활발히 진행되어, 이들이 디젤기관의 대체 연료로서 이용 가능성은 어느 정도 입증되었다^{1)~7)}.

식물유 특히, 폐식용유를 디젤기관의 대체연료로 이용할 경우 이들 연료에 포함되어 있는 여러 지방산들은 2중결합을 갖고 있기 때문에 중합이나 껌성분의 형성을 일으키기 쉬우며, 또 일부는 3중결합을 갖는 불포화 지방산이 있어 점도의 증

* 정회원, 전북대학교 공과대학 기계공학과

가 및 윤활유 오염의 원인이 되었다. 그러나, 이 같은 문제점을 가장 효과적으로 해결하기 위한 방법으로 뭇등은 에스테르화(esterification)을 제시 하였다^{1,7)}. 이들에 대한 일련의 연구를 통하여 식물유를 에스테르화 함으로서 비점의 저하, 인화점 및 점도 저하등 연료의 성상을 경유에 가까운 상태로 개선할 수 있고, 기관 출력 및 매연 등의 관점에서도 디젤 기관용 연료로서 사용할 수 있음을 입증하였다^{1,3,7)} 이처럼 식물유 및 폐식용유가 연료의 물성, 기관 출력 및 매연 측면에서는 디젤기관의 대체 연료로서의 충분한 가치를 확인 하였으나, 이들이 연소할 경우 배출되는 유해 성분에 대해서는 지금까지 확실한 언급이 없었다.

따라서, 본 연구에서는 폐식용유를 디젤기관의 대체연료로서 사용하였을 경우 배기가스 성분을 조사·분석하여, 폐식용유도 디젤기관의 연료로서의 이용 가능성을 알아 보고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 기관은 횡형, 수냉식, 4행정, 단기통, 직접 분사식 디젤 기관이며, 실린더 직경과 행정은 각각 92mm와 90mm, 압축비는 18이다. 실험 조건을 일정하게 하기 위하여 기관 운전중 냉각수 온도 및 윤활유 온도는 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 조정하였으며, 연료 분사시기는 임으로 조절할 수 있도록 하였고 연소실내 압력 및 연료 분사시기를 오실로스코프를 통하여 모니터하면서 실험을 하였다. 연료 분사시기는 10°CA BTDC 에서 27°CA BTDC 사이에서 변환시켰으며, 실험조건에 따라서 최적 분사시기를 정하여 실험하였고, 기관의 부하는 전기 동력계를 이용하여 측정하고 일정한 기관 속도를 유지하도록 하였다. 배기가스 채취는 고속가스 채취장치(司測研 GSD-1形)를 이용하였고, 매연의 측정은 스모그 메타(Bosch type)를 이용하였다.

한편, 본 실험에 사용한 연료는 폐식용유의 메틸에스테르(이하 에스테르 연료라 함)를 사용하였고, 비교를 위하여 통상 경유 및 이들의 혼합 연료를 사용하였으며, 이들 성상은 표 1과 같다.

연료의 가열, 열분해에는 열분해 장치(島津 PYR-2A)을 사용하였으며, 분해성분은 주로 저비등점 탄화수소와 縮·重合성분의 탄소수 6이상의 탄화수소를 각각 분석하였으며, 열분해 측정 조건을 표 2에, 열분해 장치도를 그림 1에 각각 나타내었다.

Table 1 Specifications of the fuels

	A	B	C
Flash Point($^\circ\text{C}$)	262	180	70
Specific Gravity(15°C)	0.926	0.888	0.833
Kinematic Viscosity(30°C cSt)	52.4	5.9	3.5
Cloud Point($^\circ\text{C}$)	5	3	-10
Net Calorific Value(kJ/kg)	36.9	37.1	43.13
Esterificated Ratio	-	96%	-
Cetane Number	-	37	55
Stoichiometric Air-Fuel Ratio	12.53	12.56	14.37

A : Used vegetable oil

B : Ester of used vegetable oil

C : Diesel fuel

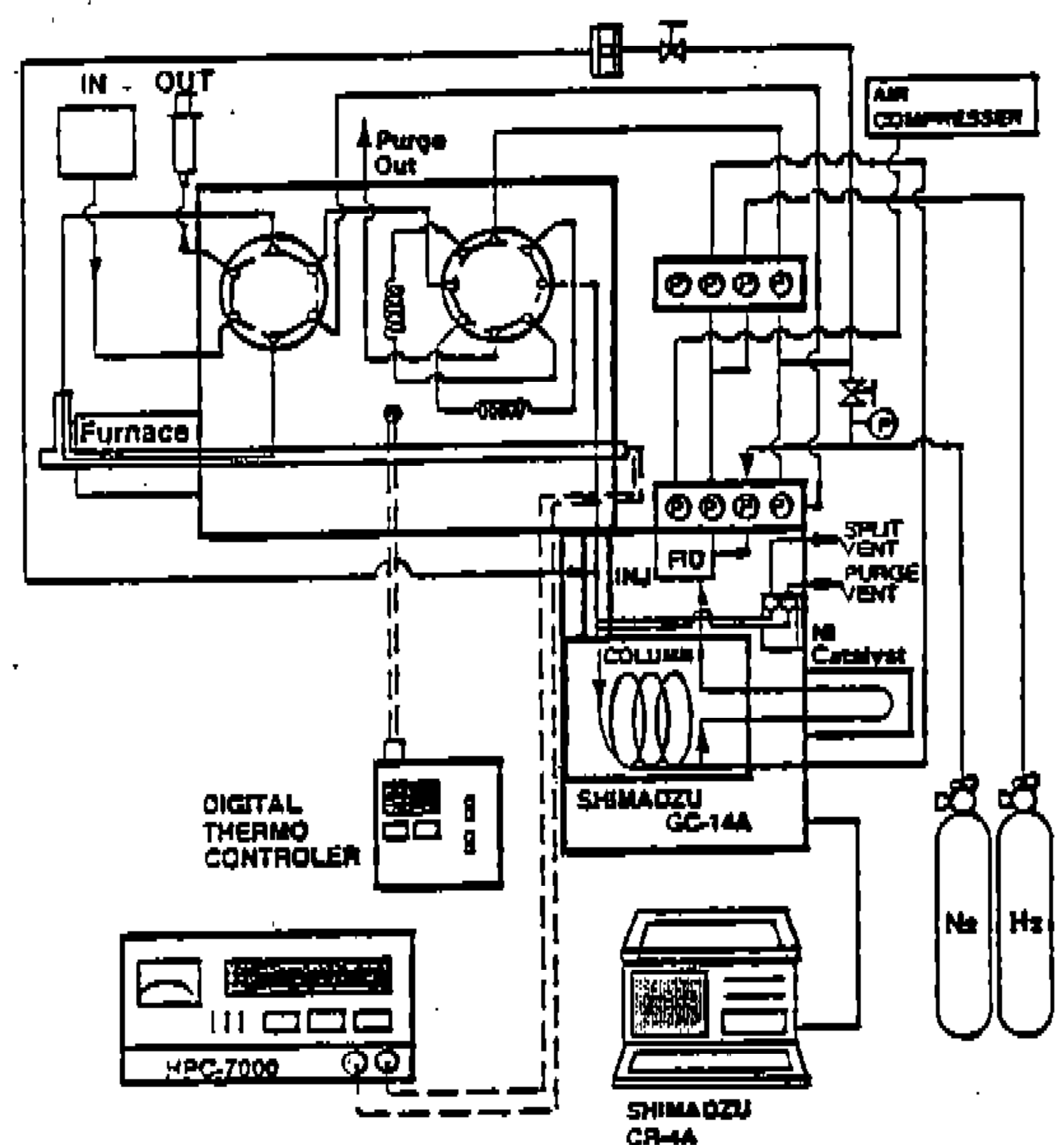


Fig.1 Outline of the thermal cracking analysis apparatus

에스테르 연료를 사용한 경우에 배출될 것으로 예상되는 포름알데히드, 메탄올, 아세트알데히드, 아크로레인 및 아세톤 등을 측정하기 위하여 화학적인 조작이 불필요하고, 측정 시간도 비교적 짧은 장점을 갖는 가스 크로마토그래프를 이용하였다. 가스 크로마토그래프의 검출기는 검출 강도가 높은 수소염 이온 검출기(FID)를 이용하였으나, 포름알데히드는 FID에서는 직접 측정할

수 없어서 Ni촉매에 의하여 포름알데히드를 메탄(CH₄)으로 환원시켜 검출하는 환원 FID법으로 측정하였다. 한편, 환원 FID법의 경우 배기가스중에 포함된 고농도 CO, CO₂도 동시에 메탄으로 환원되므로 사전 차단 유로(precut column)을 설치하여 사전에 CO, CO₂를 분석계 밖으로 배출한 후에 포름알데히드만을 메탄으로 환원시켜 측정하였으며, 배기가스 분석장치의 유로도를 그림 2에 나타내었다.

폐식용유를 디젤기관의 연료로 사용한 경우 배기가스의 유해 성분을 검출하기 위하여 다음과 같은 내용을 시험하고자 한다.

Table 2 Analytical conditions for the thermal cracking

Main Column	Poraplot U 10(m)
Precut Column	Porapak Q 2(m)
Carrier Gas for Gaschromatograph	N ₂ (0.8ml/min)
Carrier Gas in Box	N ₂ (40ml/min)
Temperature in Box	140 °C
Temperature of Ni Catalyst Furnace	425 °C
H ₂ Ratio of Ni Catalyst Furnace	30ml/min

① 폐식용유의 에스테르 연료를 실제 기관의 연료로 사용한 경우 발생이 예상되는 배기가스중에 포름알데히드(formaldehyde, HCHO), 메탄올(CH₃OH), 아세트알데히드(acetaldehyde, CH₃CHO), 아크로레인(acrolein, CH₂=CHCHO), 아세톤(acetone, CH₃COCH₃)등의 분석이 가능한 측정 조건을 검토한다.

② 기존 연료인 경유와 에스테르 연료를 사용한 경우 각각 발생한 배기가스 성분에 포함된 유해 성분, 탄화수소 성분 등을 비교 검토한다.

③ 식물유의 열분해(thermal cracking) 과정에서 유해 성분 생성 가능성을 확인하기 위하여, 실제 연료로 사용한 폐식용유 메틸에스테르 연료의 주성분인 리노르산 메틸에스테르와 디젤기관의 기본 연료인 경유의 열분해 과정에서부터 유해성분 생성 가능성을 조사한다.

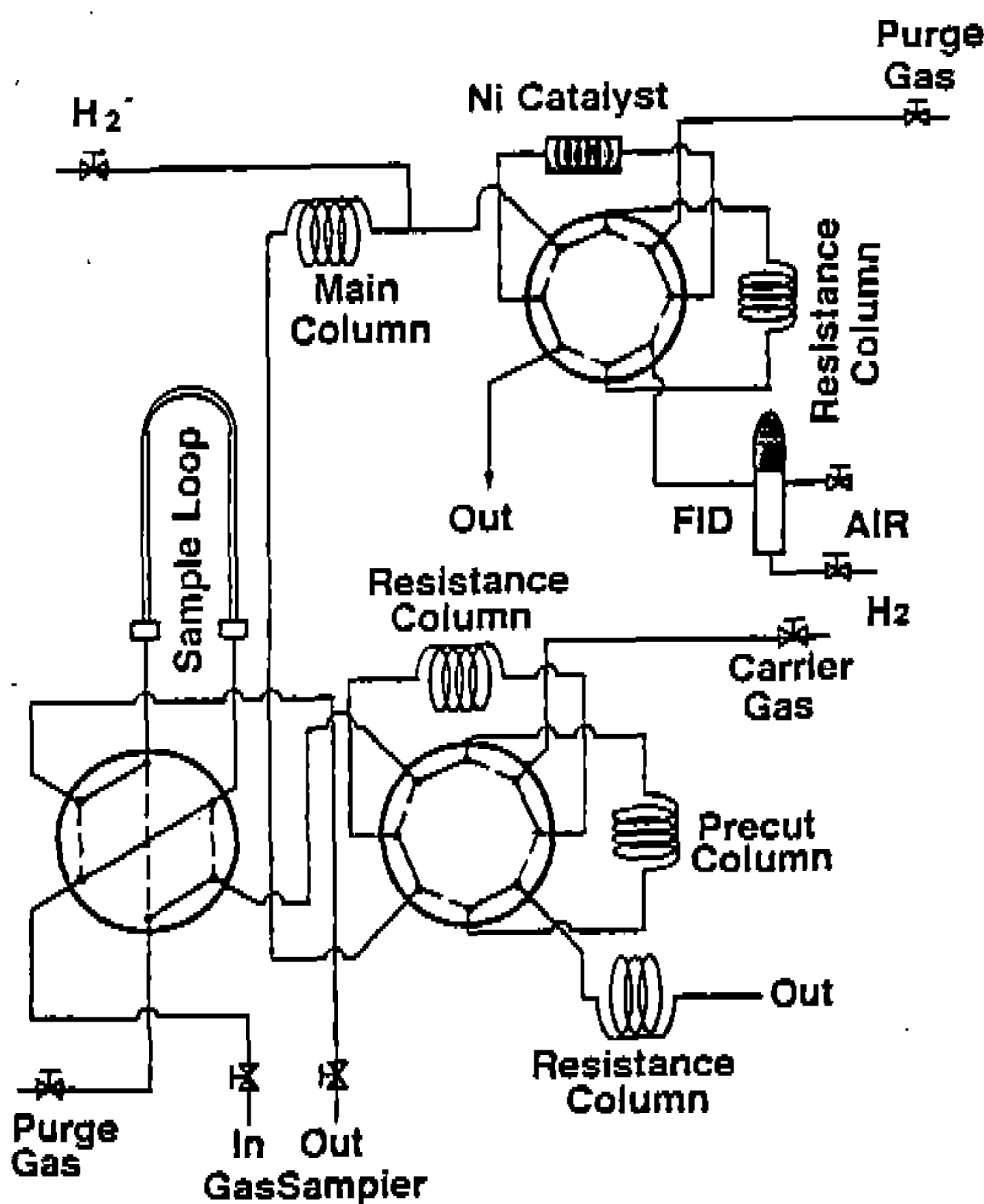


Fig.2 Gas flow diagram of the exhaust gas analysis apparatus

3. 실험결과 및 고찰

3.1 에스테르 연료로부터 배출된 유해 성분의 측정 조건의 검증

3.1.1 각 유해 성분의 분리 확인

디젤기관에서 에스테르 연료를 이용한 경우 배기가스 성분의 경유를 분석하였던 지금까지의 일반적인 조건에서도 측정이 가능한가를 확인하기

위하여 유기성분과 HC의 정성적인 분리 결과를 그림 3에 나타내었다.

그림에서와 같이 메타놀과 아세트알데히드의 성분이 중첩되고, 아세트 알데히드나 C₄의 검출 시간의 차이가 짧아 구별이 곤란하며, 아세톤과 아크로레인에 대해서는 정성 시료가 없는 HC이 중첩될 가능성이 있으므로 측정회로를 변경하였다. 즉, 지금까지의 측정유로의 문제점은 Ni촉매 유로를 바꾸어 측정하므로 Ni촉매를 통과시키지 않는 상태가 계속되면 Ni촉매에 캐리어 가스가 흐르지 않기 때문에 425℃의 열에 의해 급격히 노화되어 환원율이 저하한다. 따라서, Ni촉매 유로에 새로운 퍼지 가스(purge gas)를 이용하여 Ni촉매를 보호할 필요가 있으므로, 그림 2의 상단부에 표시한 바와 같이 유로의 변경점을 주컬럼을 통하여 온 캐리어 가스를 八字밸브를 통하

여 Ni촉매에 흐르도록 하는 유로와 흐르지 않는 유로로 바꿀 수 있도록 하여 캐리어 가스가 흐르지 않는 쪽에는 퍼지가스가 흐르도록 하였다. 캐리어 가스는 Ni촉매 또는 저항 컬럼을 통하여 밸브로 되돌아와 검출기에 흘러가고, 퍼지 가스는 캐리어 가스가 흐르지 않는 촉매 또는 저항 컬럼을 통하여 각각의 유로를 보호한 후 밸브로 되돌아와 측정 유로계 밖으로 방출되도록 개량하였다.

3.1.2 컬럼의 온도 변화에 의한 分解能의 변화

분해 능력을 높이기 위해서는 컬럼의 온도 변경, 캐리어 가스의 유량 변경 및 주 컬럼속의 충전제를 변경하는 방법들이 사용된다.

측정 조건을 검토하기 위하여 우선 간단히 검토할 수 있는 컬럼의 온도 변화를 실시하였다. 컬럼의 초기 온도를 일정하게 유지하여 측정하는 경우와 낮은 온도로부터 점점 상승시키면서 측정하는 방법을 생각할 수 있으나, 배기가스 측정을 할 경우 후자의 방법은 컬럼의 온도가 저온이 될 때까지 장시간이 필요하여 기관을 운전하면서 배기가스를 분석하는 경우에는 시간 낭비가 크므로 전자의 방법으로 측정을 검토하였다.

컬럼의 초기 온도를 높이면 분해되는 성분간의 검출 시간(retention time) 차이가 단축되어 성분마다의 구분이 어렵지만 피크 값은 높기 때문에 검출 감도는 상승된다. 역으로 온도를 저하시키면 분해되는 성분간의 검출 시간 차이는 넓어지지만 검출 감도는 저하한다. 따라서, 컬럼의 온도는 분석 유로에 조립되어 있는 충전 컬럼 APS-201의 최고사용 온도가 150℃이고, 또 배기가스중에 상당한 수분이 포함되어 있어 온도가 낮으면 포름알데히드가 변질되므로 140℃로부터 20℃ 간격으로 100℃까지 저감시켜 메타놀과 아세트알데히드의 분리를 시도하였다.

각 온도 조건에서 정성적으로 실시한 결과 Ni촉매를 통과한 경우와 통과하지 않은 경우로 구분하여 그림 4에, 컬럼 온도 변화에 의한 검출 시간의 차이는 그림 5에 각각 나타내었다.

그림 4에서 알수 있듯이 컬럼 온도를 변화시킨 결과 Ni촉매를 통과한 경우는 140, 120 및

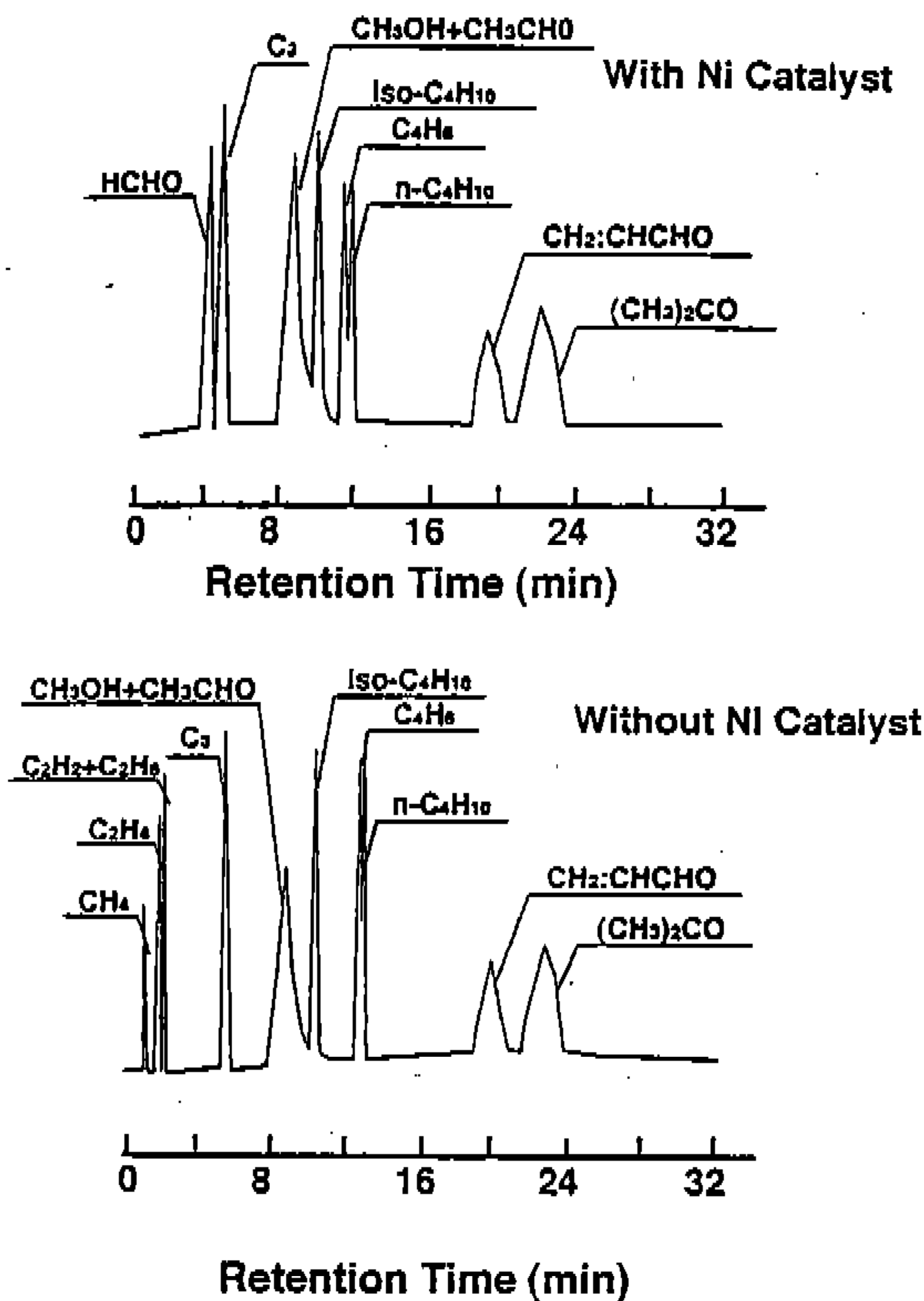


Fig.3 Chromatograms of the HC components analysis of ester fuel with porapak Q

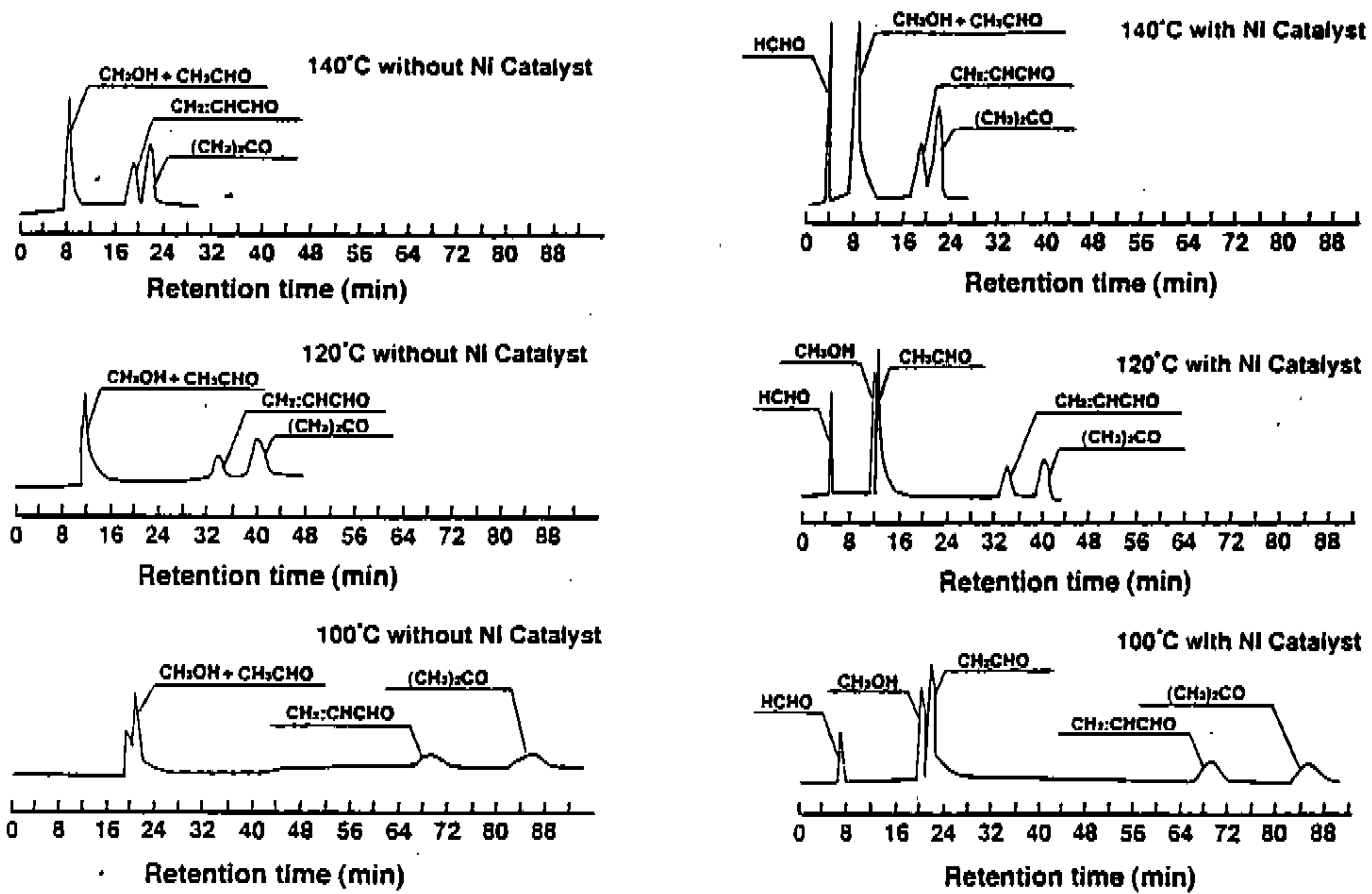


Fig.4 Chromatograms of the HC components analysis for each temperatures

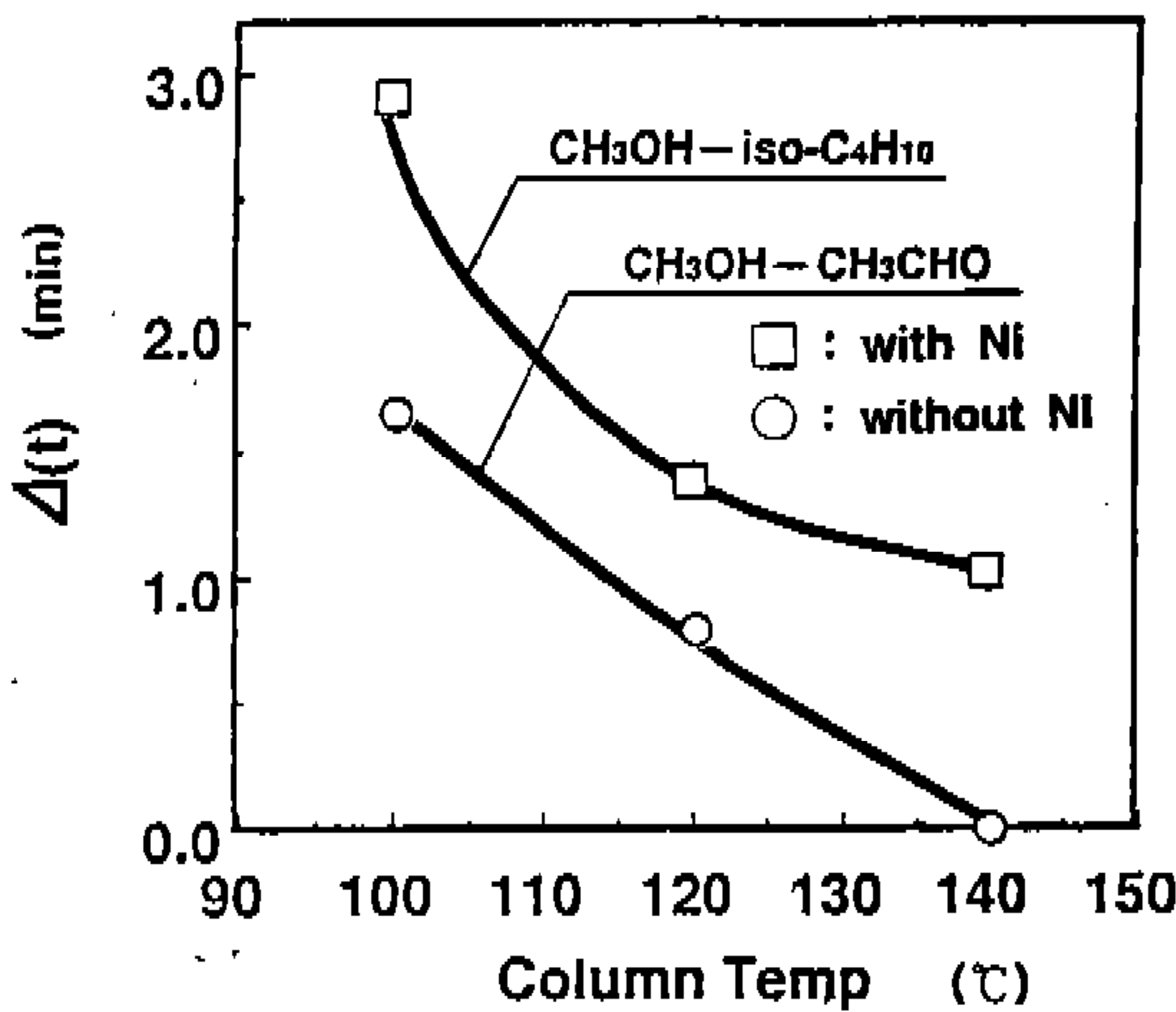


Fig.5 Relationship between retention time and column temperature

100°C 어느 경우도 분리가 불가능하였으나, Ni 촉매를 통과하지 않은 경우에는 140°C 경우는 분리가 불가능하였으나, 그 이외에는 분리가 가능하여 검출 시간 120°C의 경우는 0.8분, 100°C 경우는 1.7분으로 나타났다.

따라서, 칼럼의 온도를 저하시키면 검출 시간의 차는 확대되지만, 아크로레인과 아세톤의 피크 값 및 높이가 확실하지 않아 측정 값으로 사용할 수 없으며 배기성분중 아크로레인, 아세톤은 수 ppm 정도의 적은 양으로 예상되며 검출 시간도 장시간이어서 칼럼의 온도는 내리지 않고 분석하는 것으로 하였다.

다음은 캐리어 가스의 유량에 대한 검토 사항으로 유량을 증가시키면 피크 값은 확실하게 나타나게 되지만 검출시간의 차가 상당히 단축되며 유량을 감소시키면 반대의 현상이 발생하여 검출 감도가 저하한다. 따라서, 이번 경우에는 분해능을 향상시키기 위하여 유량이 적은 경우를 검토하지 않으면 안되나, 이렇게 되면 칼럼의 온도를 낮춘 경우와 같아 피크가 불명확하고, 검출 시간이나 검출 감도가 문제될 수 있으므로 메타놀과 아세트알데히드등의 유기 성분과 HC의 분해능이 양호한 충전제를 주 칼럼에 사용하여 충전제의 변경에 의한 분리를 검토하였다.

3.1.3 주 칼럼 충전제의 검토

충진제 변경의 장점은 캐리어 가스의 유량, 칼

럼 온도 변경없이 여러 성분 분리가 가능한 점이다. 측정 유로 칼럼을 precut 칼럼과 주 칼럼으로 분리하여 precut 칼럼에는 충전제 APS-201과 porapak N이 연결되어 있으므로 배기중의 CO₂와 포름알데히드를 분리하여 CO₂는 밖으로 배출시켜 포름알데히드를 CO₂의 영향을 받지 않고 검출할 수 있도록 하였다. 주 칼럼의 충전제로 porapak Q을 사용하여 메탄올, 탄화수소등을 분리하여 측정을 할 수 있으나, 아세트알데히드의 분석이 어려우므로 메탄올이 먼저 배출되고 아세트알데히드가 후에 배출됨을 확인한 precut 칼럼의 충전제와 같은 경향의 충전제를 사용하여 고분해능을 얻을 수 있도록 하였다.

따라서, 배기가스 측정장치의 주 칼럼의 충전제로 Gaskuropack 54를 사용하여 분리가 가능하도록 하였으며, 아크로레인, 아세톤, 각 탄화수소의 측정을 시행한 결과를 그림 6에 나타내었다.

그림에서와 같이 메타놀과 아세트알데히드의 검출 시간의 차가 1분 가까이 되어 분리가 가능하게 되었으며, 또, 아크로레인, 아세톤의 피크도 확실할 뿐만 아니라 검출 시간도 30분 이내에 가능하여, 이같은 분해능, 검출 시간으로 판단할 때 Gaskuropack 54을 사용하도록 하였다.

3.1.4 濃度 檢定

농도 검정은 가스 크로마토그래프에서 구해진 피크 면적으로부터 농도를 산출하였으며, 그 농도 산출법은 다음과 같다.

우선, 탄화수소에 대하여는 측정하기 전에 1,000ppm의 농도를 확인하여 相對濃도를 이용하므로 메탄의 농도로 부터 C₂, C₃, C₄ 및 메타놀의 농도를 확인할 수 있다. 이는 메탄 1,000ppm의 피크 면적과 에탄등 1,000ppm의 피크 면적은 검출 감도가 다르므로 상대 물농도로부터 C₁에서 C₄까지의 탄화수소 및 메타놀은 피크 면적으로부터 농도를 보정할 필요가 있고, 이에 따라 농도 감정을 하였으며, 각각의 상대 물 감도를 표 3에 나타냈다.

다음은 포름알데히드에 대한 것으로 환원 FID 법에 의한 포름알데히드는 메탄으로 환원시키므

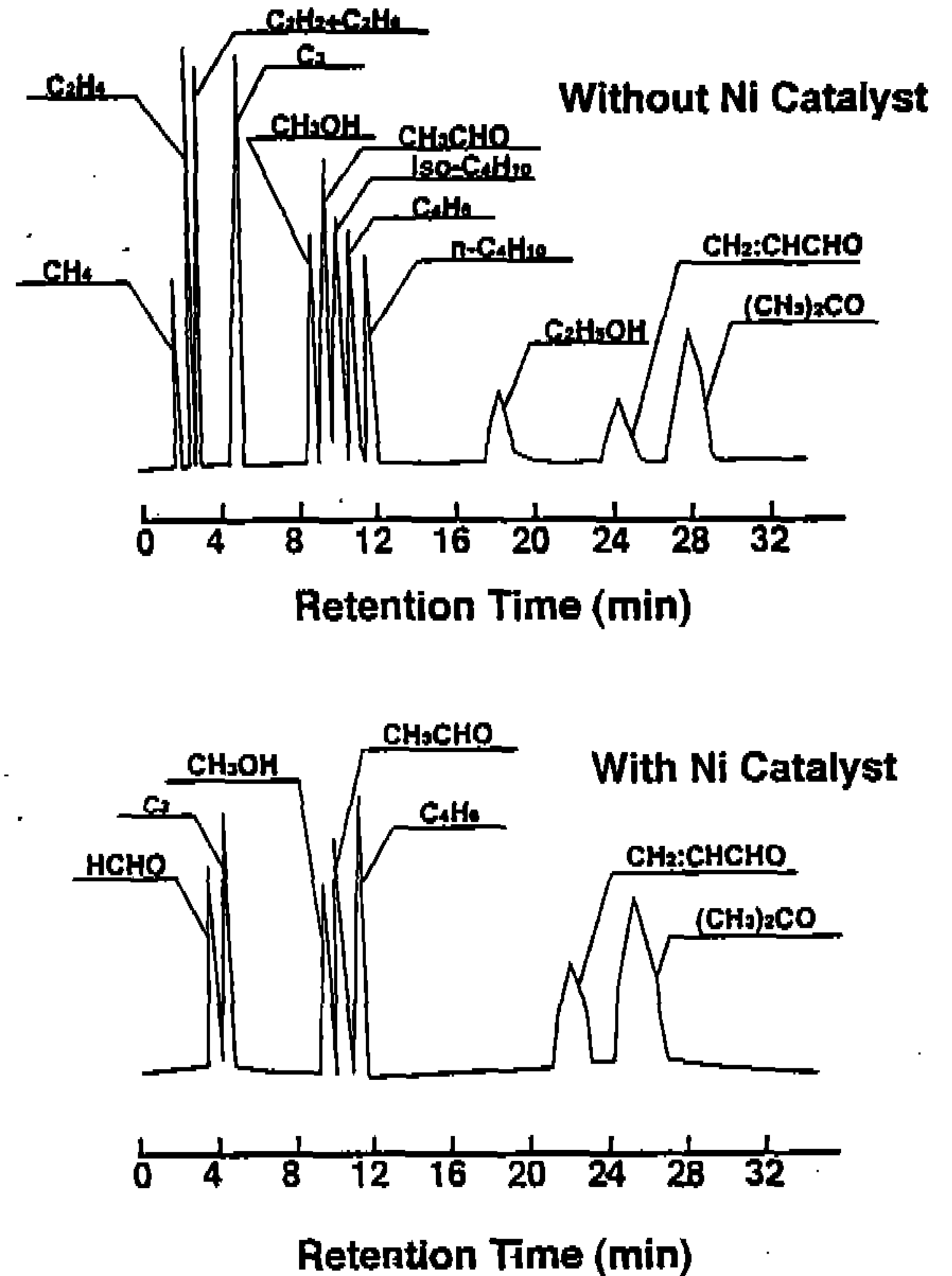


Fig.6 Chromatograms of the HIC components analysis with Gaskuropack 54

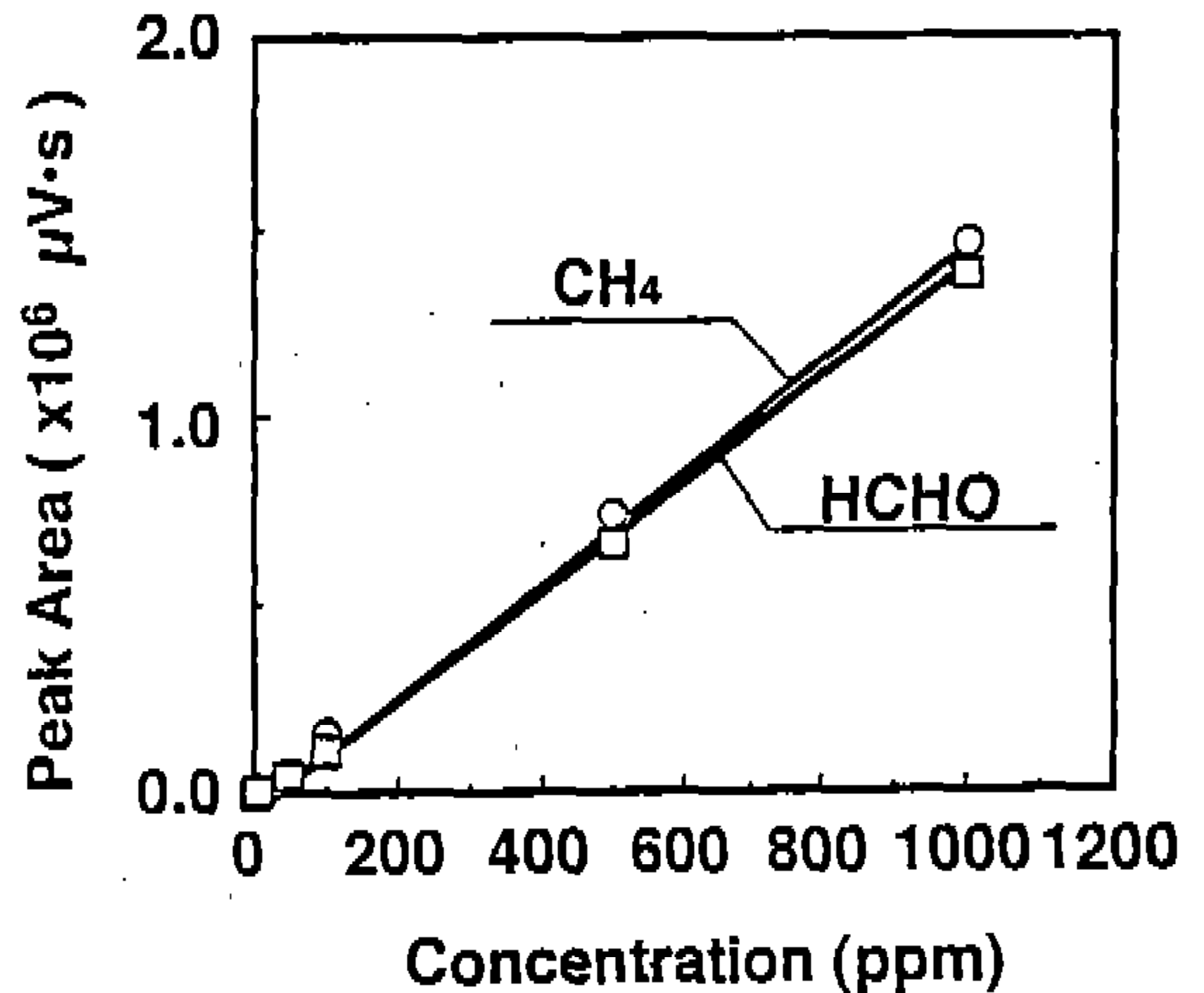


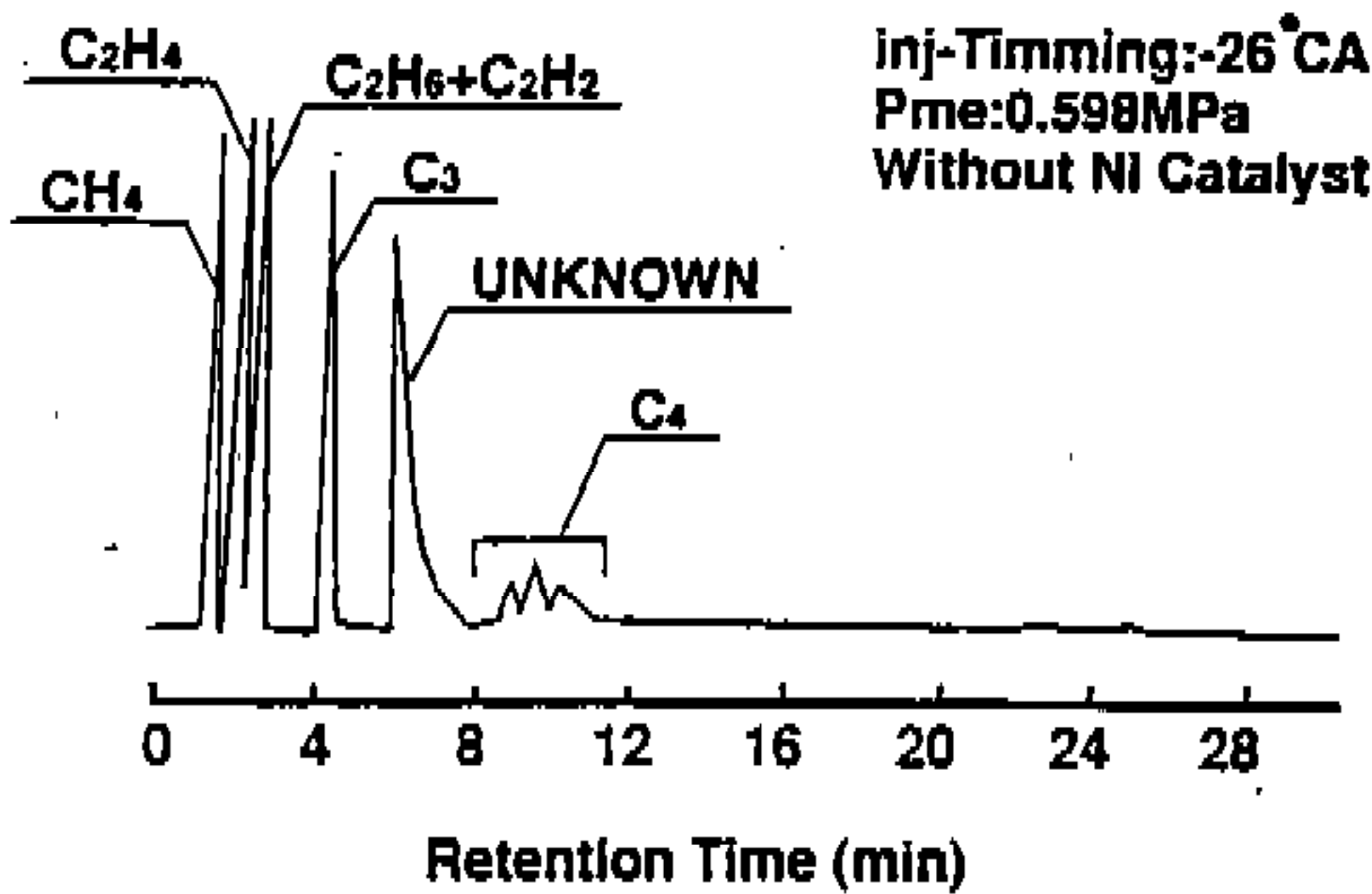
Fig.7 Calibration curves of Methane and Formaldehyde

로 이것도 메탄 1,000ppm의 농도와 그날의 환원율로부터 구한다.

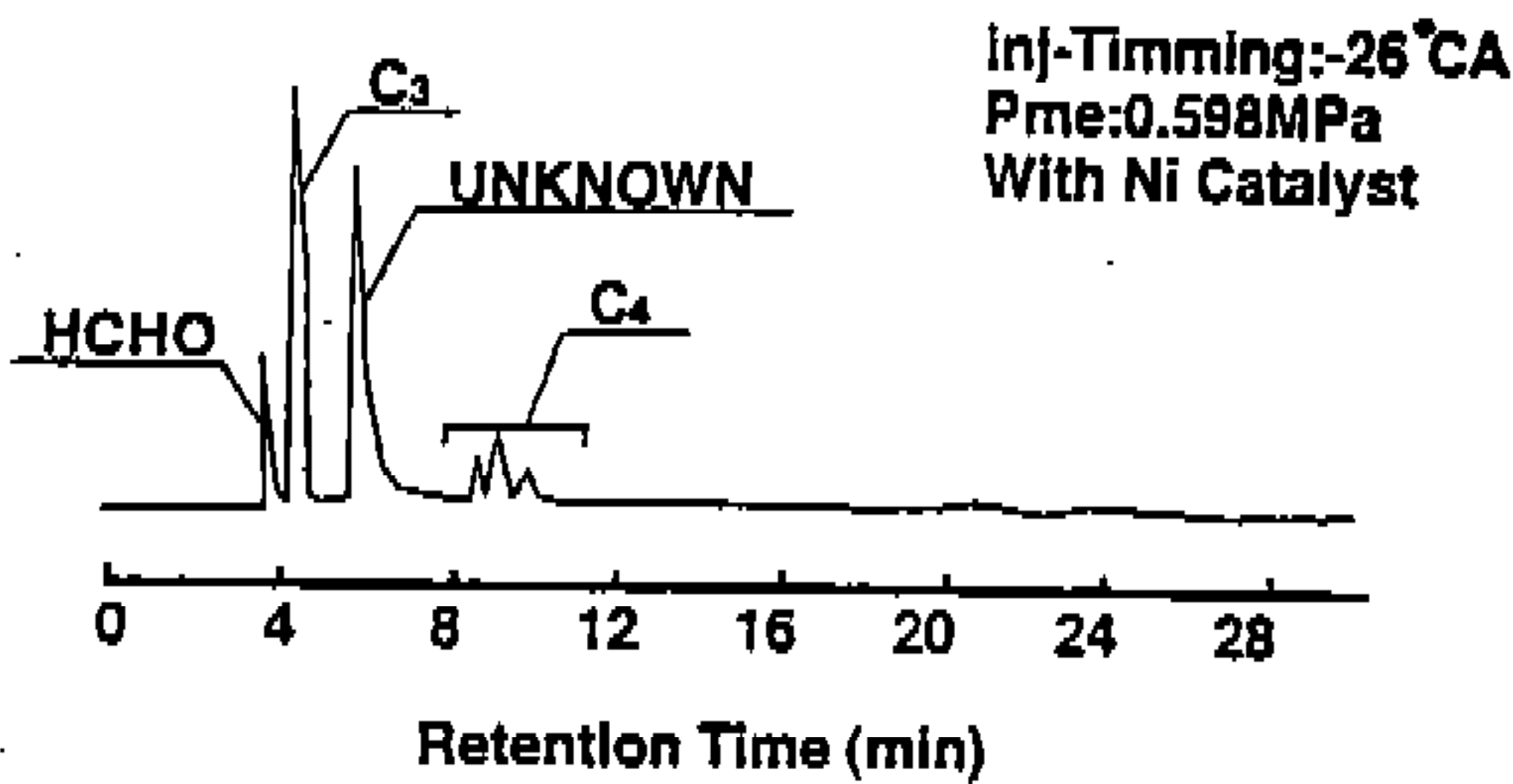
메탄과 포름알데히드의 보정 곡선을 그림 7에 나타내었다. 이외의 유기 성분에 대해서는 사전에 실시한 보정 곡선을 이용하여 그 유기 성분이 검출된 피크 면적으로부터 농도를 산출하였다.

Table 3. Relative mole sensitivity of FID

화합물	FID의 검출 감도
메탄	0.95
에탄	2.00
메타놀	0.83
프로판	3.00
부탄	4.00



(a) without Ni catalyst



(b) with Ni catalyst

Fig.8 Chromatograms of exhaust gas analysis for diesel fuel

3.2 燃料 性狀의 差異가 배기가스 성분에 미치는 영향

3.2.1 경유를 사용한 경우의 배기 분석

1) 연료 분사시기 변화 시험에 의한 배기가스 분석

에스테르화 연료의 배기가스 분석을 실시하기 전에 우선 통상 경유의 배기가스 성분 및 배출 농도를 분석하여 에스테르화 연료를 사용한 경우와 비교 자료로 삼고자 한다.

그림 8은 기관 회전속도 1,600rpm, 전부하($P_{me}=0.598\text{MPa}$)에서, 배기가스가 검출되는 양이 비교적 많은 연료 분사시기 -26°CA 의 경우의 배기가스 분석의 일예이다.

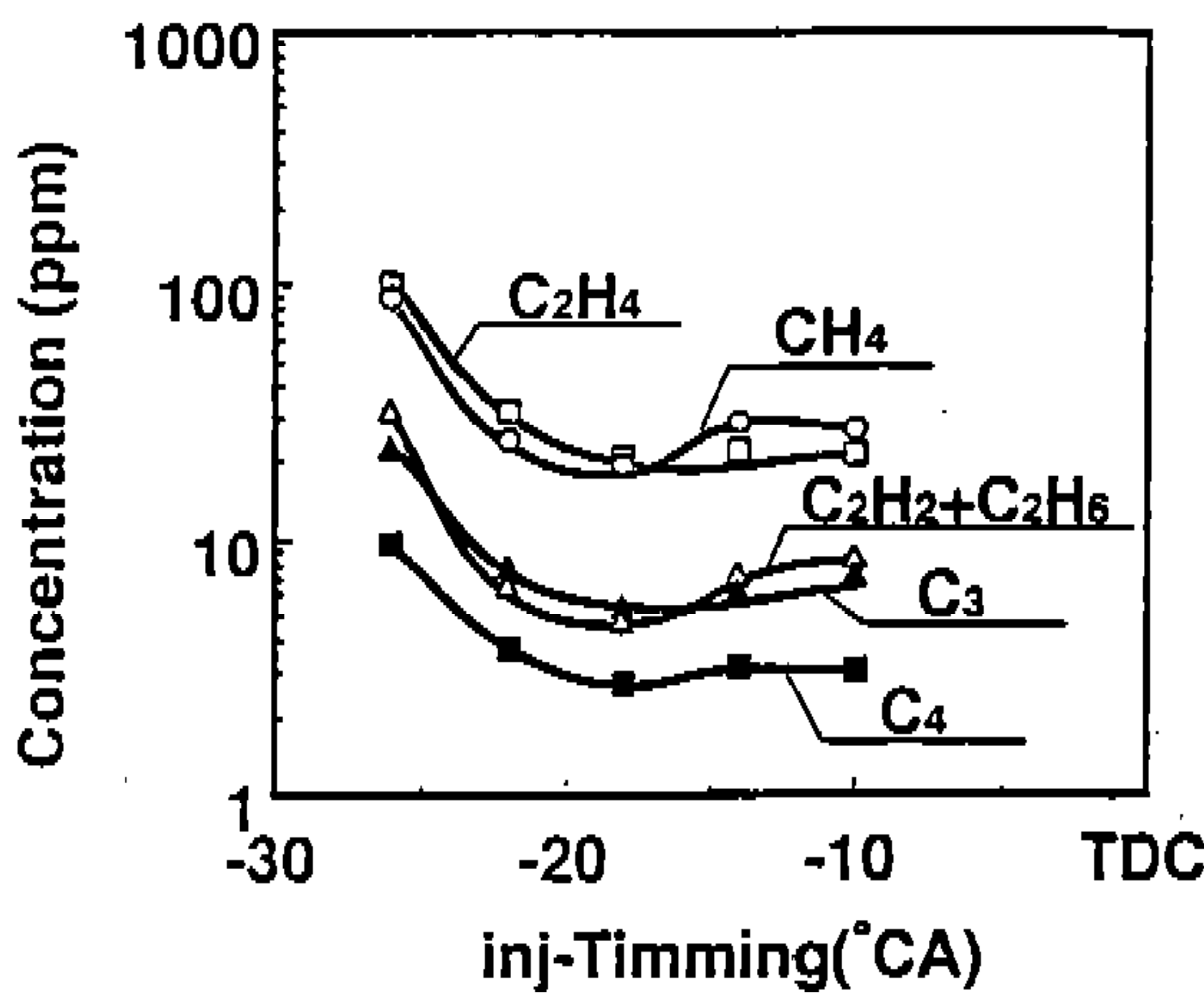
그림 8의 (a)는 Ni촉매를 통과하지 않은 경우이고, (b)는 Ni촉매를 통과한 경우이다. (a)의 경우 1~2분내에 메탄, 에틸렌이 다량 검출되고 2분 후반에 에탄과 아세틸렌이 중첩되어 하나의 피크로 검출되었다. 4분후에는 프로필렌, 프로판 등의 C_3 의 성분이 검출되고 6분후에는 미정의 물질이 검출되었다. 그후 9분이 경과된 후 작은 피크가 3개 정도 검출되었다. 이들을 정성적으로 분석이 가능한 iso-부탄, n-부탄, 메타놀, 아세트알데히드, 부타디엔 등의 검출 시간이 비슷한 성분과 비교해 보았으나 이들에 해당되는 성분은 검출되지 않았으며, 다른 분사시기의 경우에도 n-부탄 성분으로 생각되는 것 이외에는 별다른 차이점이 발견되지 않았다. 또, 20분이 경과된 후에도 2개의 피크가 검출되었으며, 이들은 아크로레인, 아세톤의 검출 시간에 대단히 근접하고 있지만, 이들의 피크 값이 검출 감도 이하로 측정 불가능하므로 아크로레인, 아세톤은 검출되지 않은 것으로 하였다.

(b)의 경우는 CO , CO_2 와 포름알데히드를 분리하기 위해서 140초 후에 precut을 실행하기 때문에 $C_1 \sim C_2$ 의 성분은 분석계 밖으로 배출되어 검출되지 않았으며, 4분 전반에 HCHO가 검출된 후 바로 C_3 가 검출되었고 그 후 미정의 물질이 검출되었다. 9분이 경과한 이후에 3개 정도의 피크가 검출되었으며 10분경에 검출된 피크가 n-부탄과 검출 시간이 비슷하고 (a)경우와

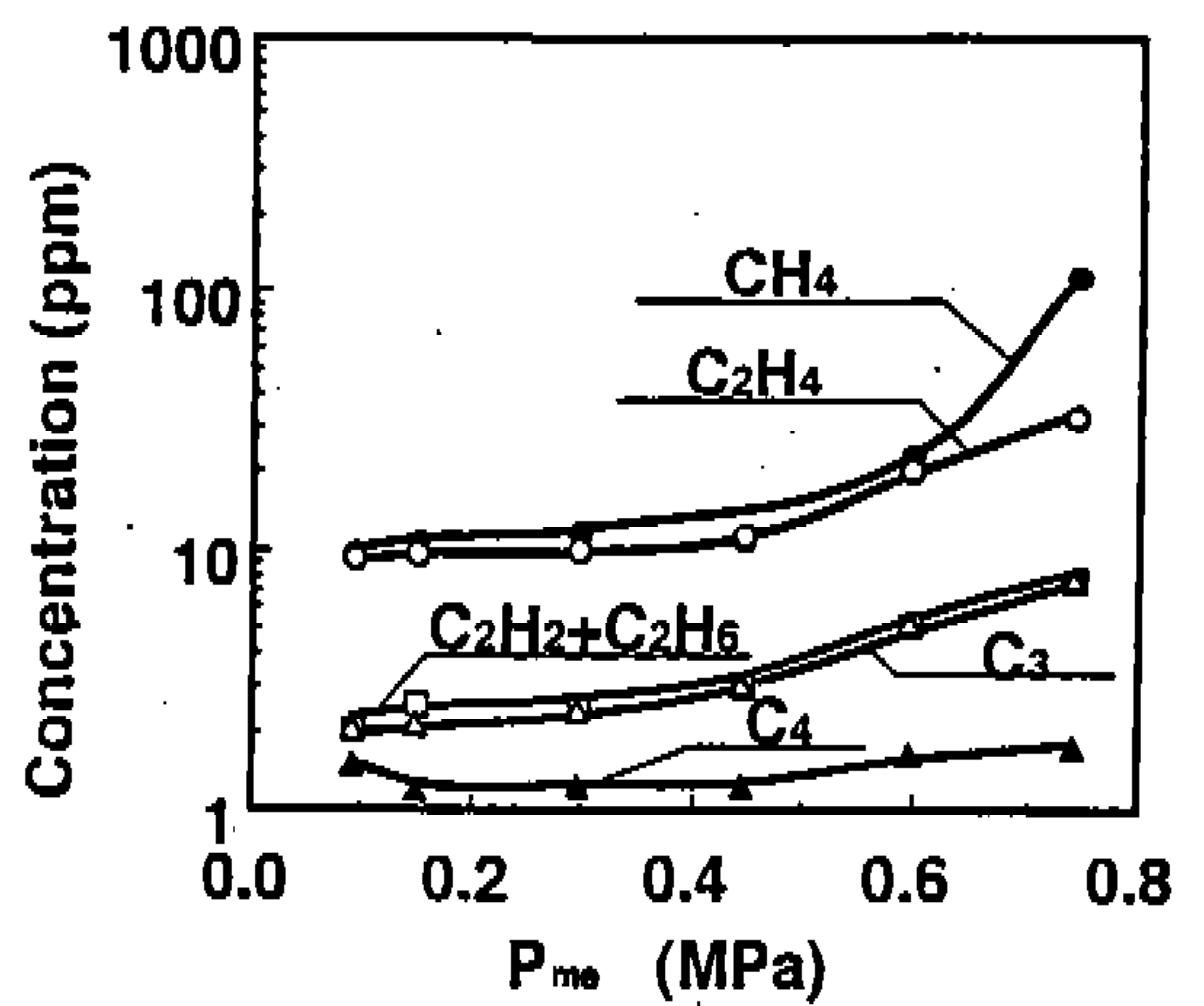
비교하여 검토해 볼때 n-부탄으로 생각할 수 있다. 그러나, 그 외의 iso-부탄, 메타놀, 아세트알데히드, 부타디엔에 대해서는 다른 분사 조건에서도 검토하였으나 n-부탄으로 생각되는 성분이 확인된 것 이외에는 다른 것은 없고 그 외의 미정성분인 C₄성분이 검출될 가능성이 큰 것으로 생각된다. 따라서, (a)의 경우처럼 이같은 피크에 대해서는 완전히 분리가 되지 않았기 때문에 이 피크 값을 1개의 C₄성분으로 하여 그 경향을

고찰하기로 하였다. 20분 이후의 피크에 대해서도 (a)의 경우와 같이 검출 감도 이하이므로 측정 불가능하였다.

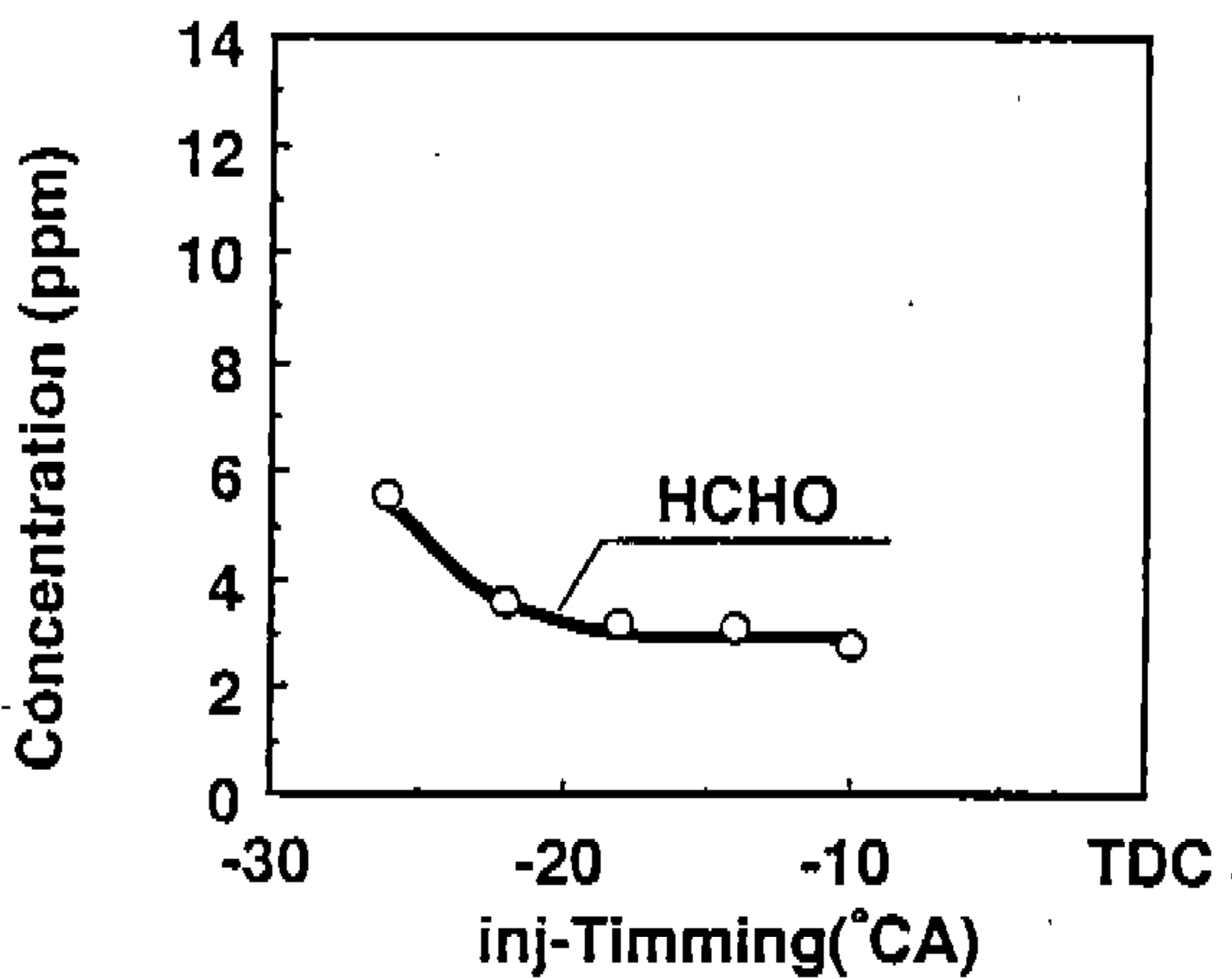
이상의 결과로 부터 Ni촉매를 통과할 때 H₂가 첨가되어 Ni촉매를 통과시키지 않은 경우에는 감도가 없었던 성분까지도 메탄으로 환원되어 정량적으로 측정할 수 없어 C₁~C₄에 대해서는 Ni촉매를 통과하지 않는 상태에서 분석을 하며, 무기성분인 포름알데히드의 분석만은 Ni촉매를 통



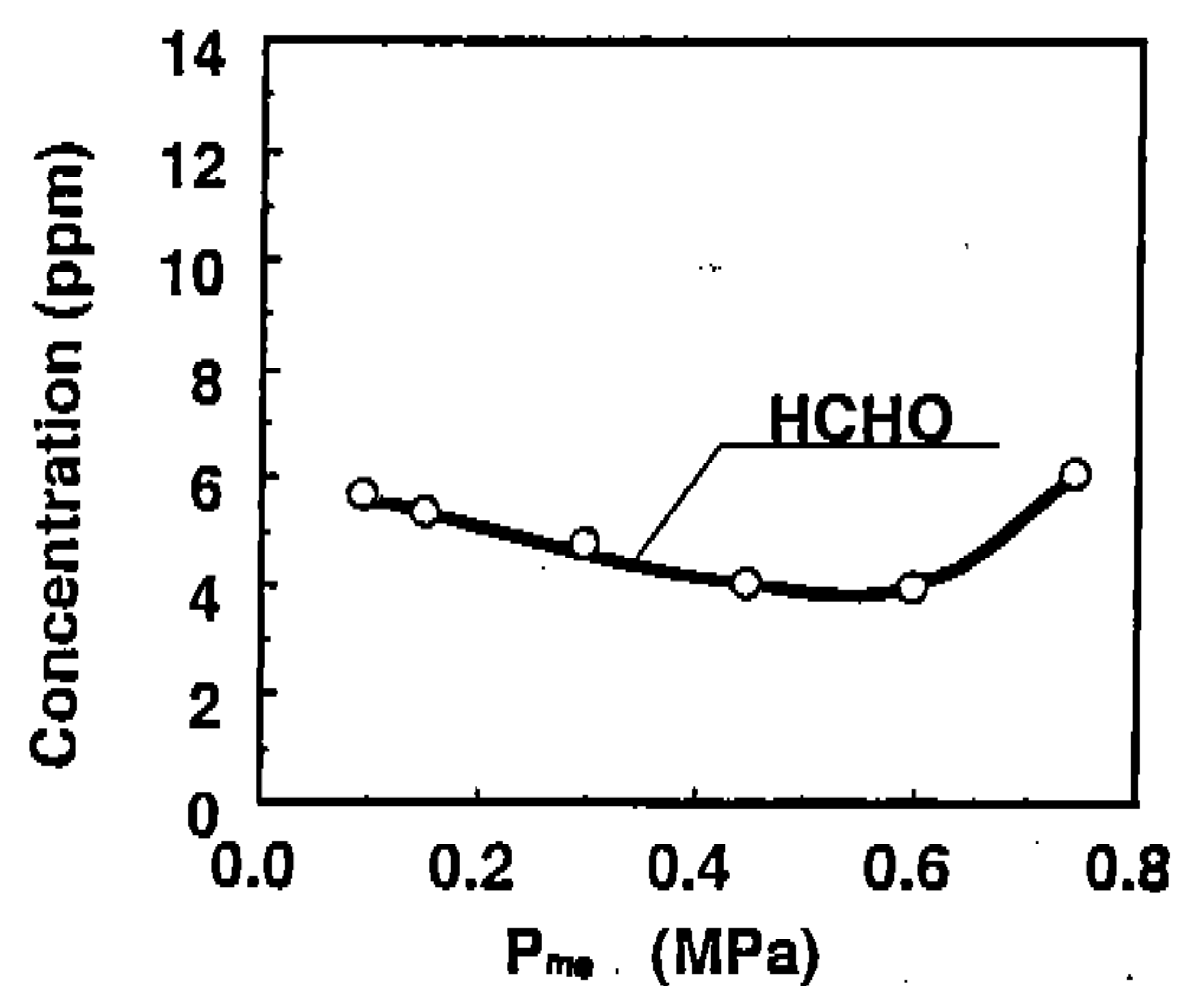
(a) concentration of C₁~C₄ components



(a) concentration of C₁~C₄ components



(b) concentration of HCHO



(b) concentration of HCHO

Fig.9 Relationship between injection timing and concentration of HCHO, and concentration of C₁~C₄ components

Fig.10 Relationship between engine load and concentration of HCHO, and concentration of C₁~C₄ components

과하여 메탄으로 환원시켜 검출하기로 하였다. 이 그림으로부터 각 성분들의 농도를 검정하여 연료 분사시기를 변화시킨 경우의 C₁~C₄ 성분 및 포름알데히드의 경향을 각각 그림 9에 나타내었다.

그림 9의 (a)에서 알 수 있듯이 연료소비율이 최량점(-20°C A)으로부터 연료 분사시기가 전진할수록 C₁~C₄ 성분은 급격히 증가하는 반면 분사시기를 지연시키면 성분의 변화는 거의 일정하며 C₁~C₄의 성분은 주로 메탄, 에틸렌 성분이 많아 최고 100ppm에 달하고 있다.

한편, (b)에서 경유의 배기가스 성분중에서 포름알데히드는 2~6ppm 정도 배출된다. 포름알데히드는 눈이나 호흡기의 점막을 자극하여 불쾌감을 줄 뿐아니라 호흡기능에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 미국의 산업 허용 한계는 5ppm으로 되어 있으나, 본 실험에서 검출된 정도는 대기중에 희석되므로 검출된 농도보다 실제로는 낮은 농도로 되어 인체에 영향을 미칠 정도의 포름알데히드는 검출되지 않은 것으로 생각할

수 있다.

2) 부하 변화 시험에 의한 배기가스 분석

그림 10은 기관 회전속도 1,600rpm, 연료소비율 최량점에서 부하를 변화시켰을때 C₁~C₄ 성분 및 HCHO가 배출된 상태를 나타낸 것이다.

그림 10의 (a)에서 C₁~C₄ 성분은 부하가 증가할수록 농도도 증가되며, 메탄, 아세틸렌이 특히 다량으로 배출되어 연료 분사시기 변화의 경우와 같이 최대 100ppm 정도의 많은 양이 검출되었다. 이는 흡입 공기량이 일정한 상태에서 부하가 증가함에 따라 연료 공급량이 증가되어 불완전 연소가 발생하여 미연 성분인 C₁~C₄ 성분이 생성된 것으로 생각된다.

(b)의 포름알데히드의 배출은 검출 농도가 4~7ppm 정도로 분사시기 변화 시험의 경우처럼 매우 낮은 농도이었으나 부하가 상승하면 일단 감소하는 경향을 보이지만 고부하에 근접할수록 농도는 다시 증가한다. 이것은 연소상태가 악화되어 알데히드류가 생성되기 쉬운 상태로 되기 때문으로 생각된다.

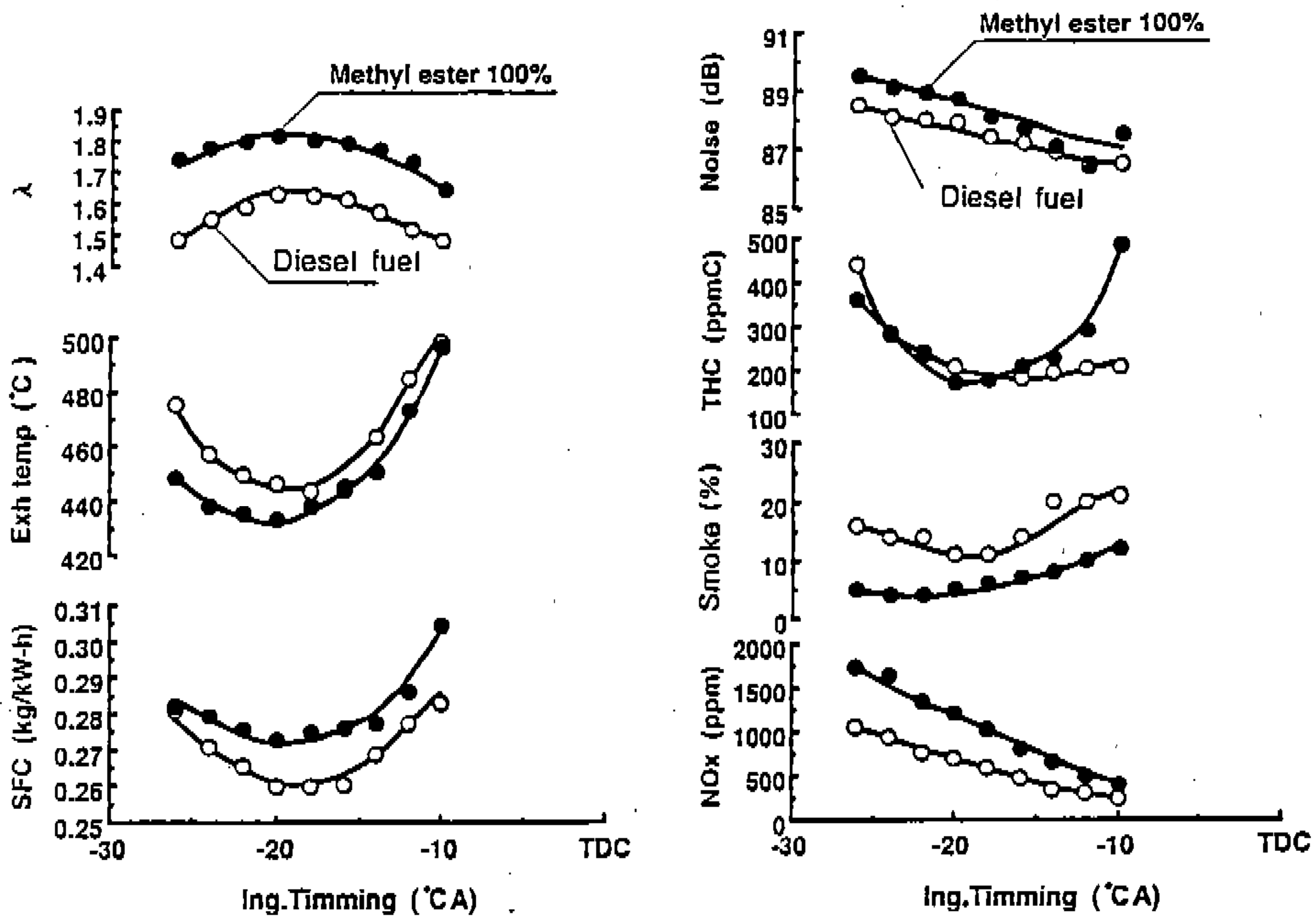


Fig.11 Relationship between injection timing and exhaust gas emissions, and specific fuel consumption for each fuels

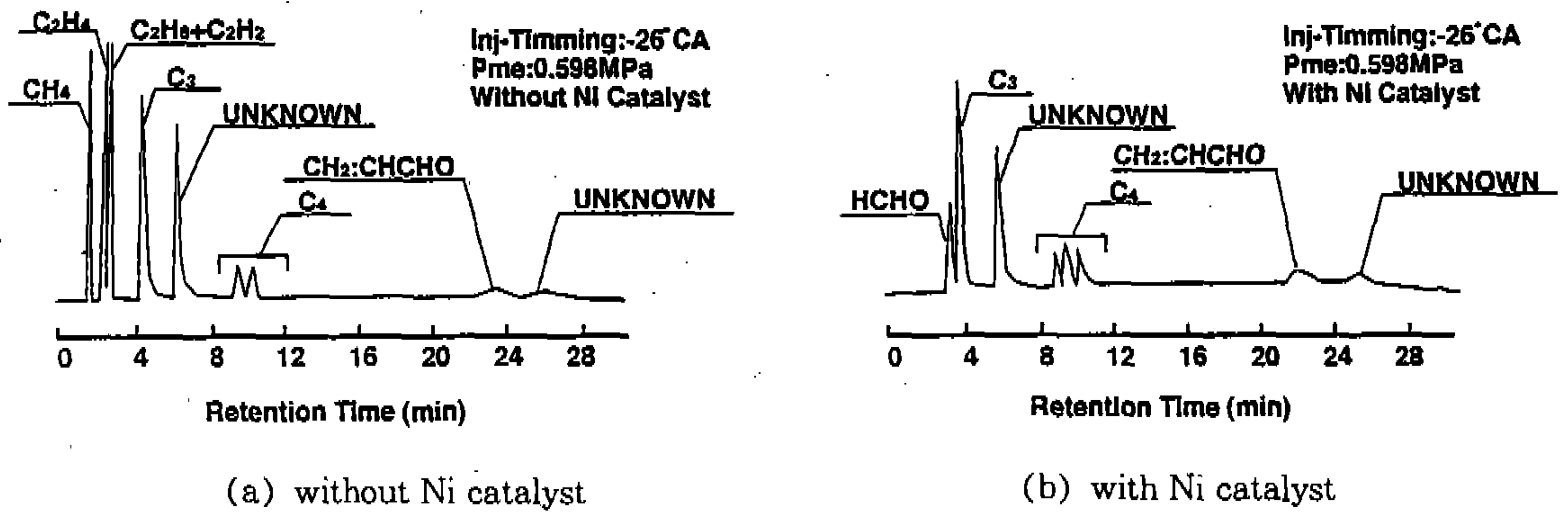


Fig.12 Chromatograms of exhaust gas analysis for ester fuel

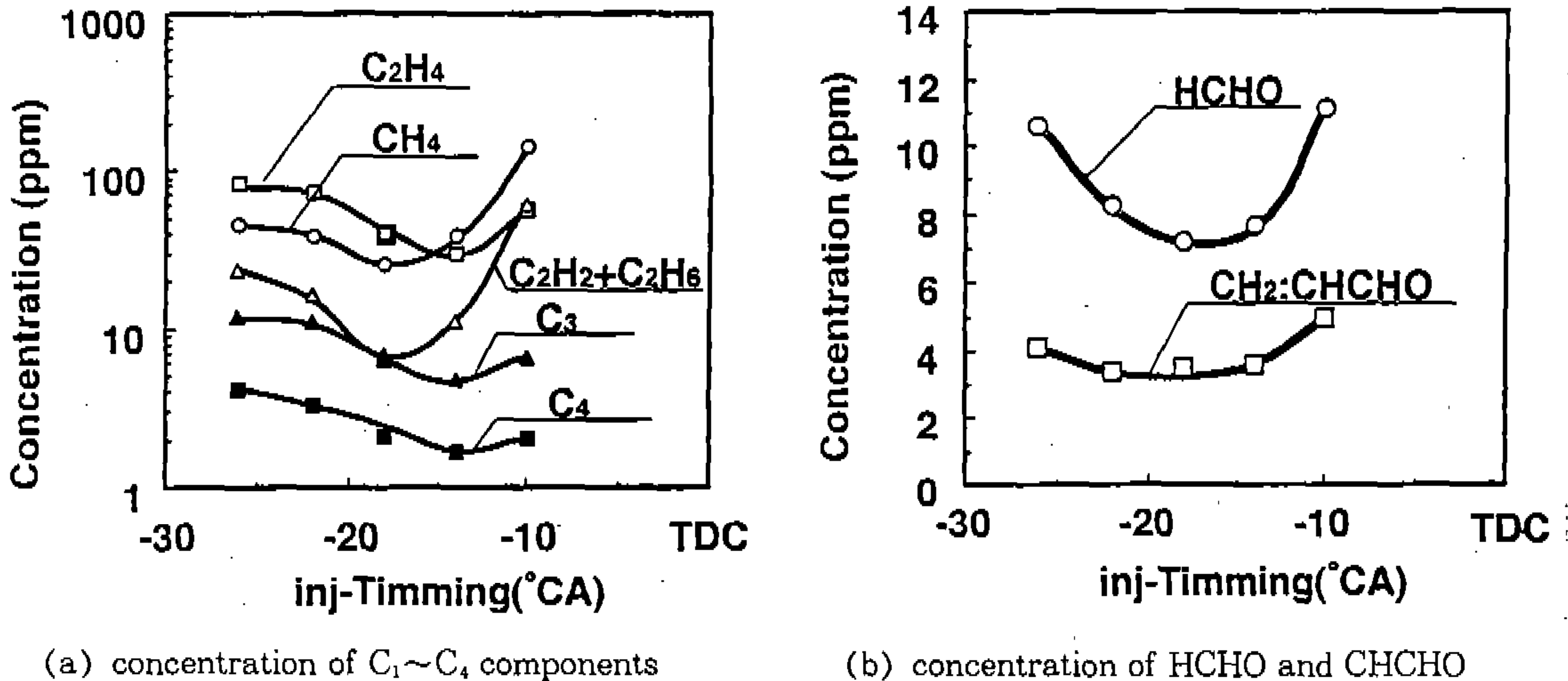


Fig.13 Relationship between injection timing and concentration HCHO, CHCHO and concentration C₁~C₄ components for ester fuel

3.2.2 에스테르 연료를 사용한 경우의 배기 가스 분석

1) 연료 분사시기 변화 시험에 의한 배기가스 분석

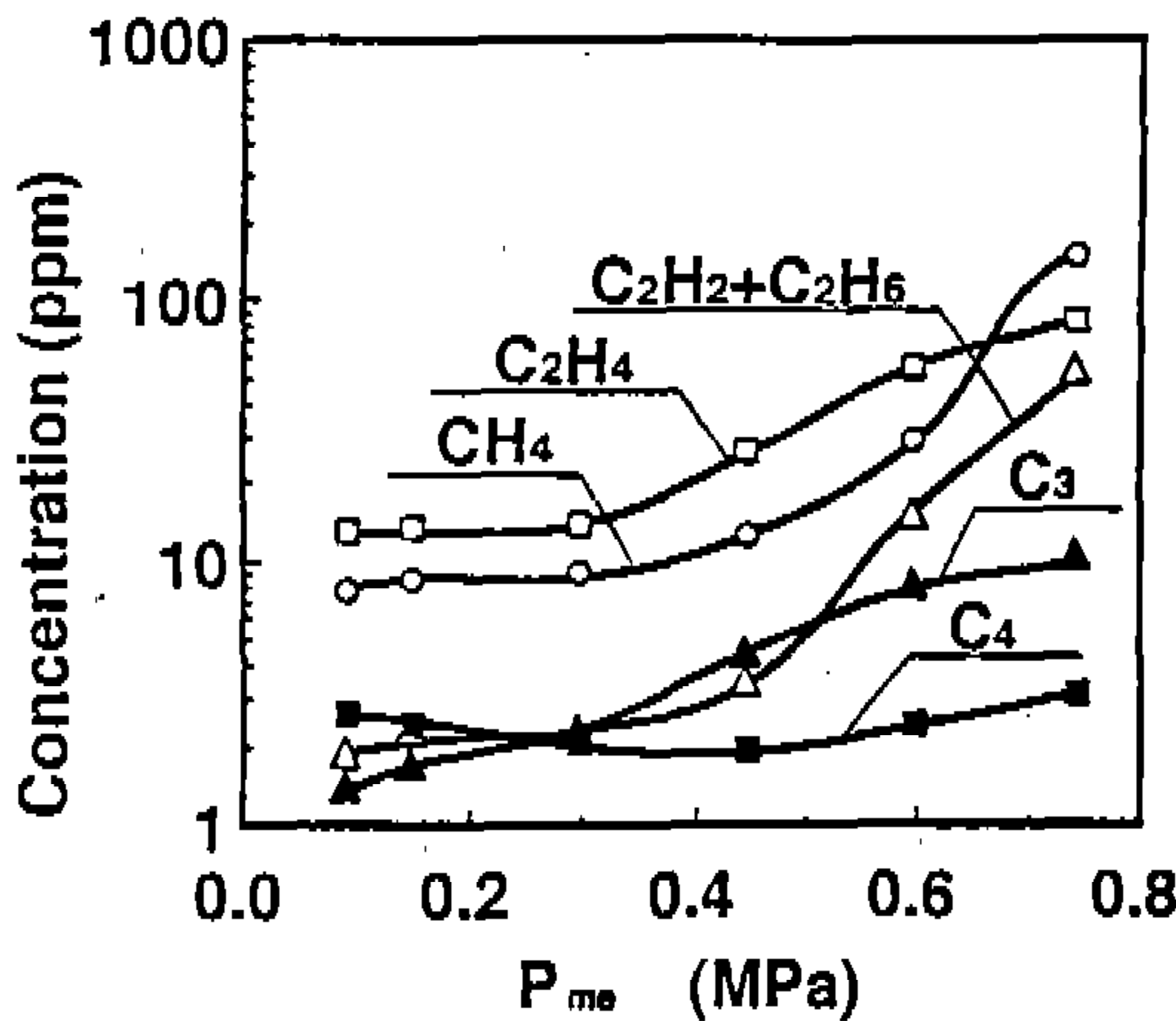
함산소계 연료인 에스테르 연료를 이용하여 기관을 운전한 경우 특정 유해 성분인 포름알데히드, 아세트알데히드, 아크로레인, 아세톤과 에스테르과정에서 첨가된 메타놀 등의 배출 특성을 기존 연료인 경유의 경우와 비교 검토하고자 한다.

그림 11은 기관 회전속도 1,600rpm, 전부하

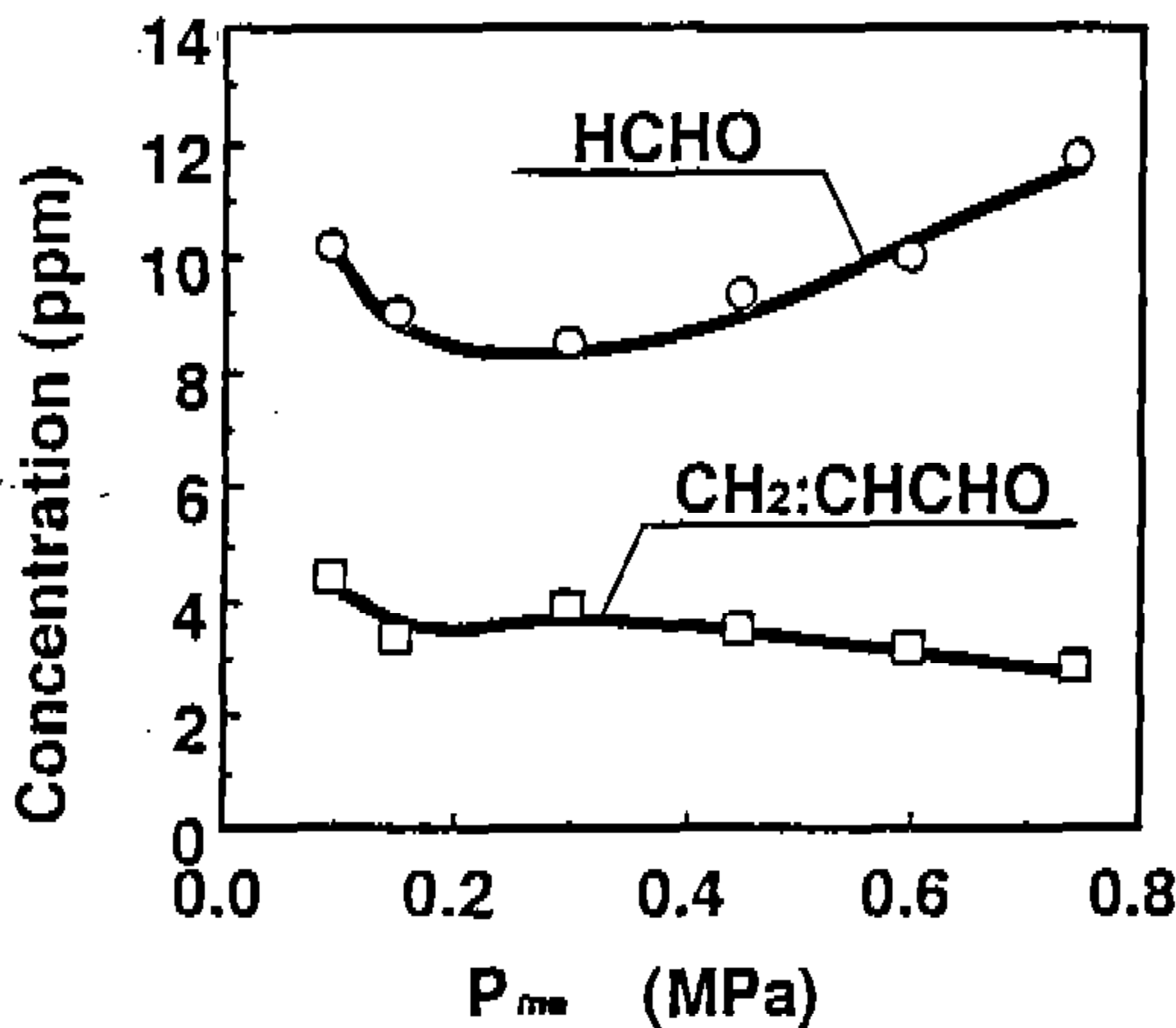
($P_{me}=0.598MPa$)에서 연료 분사시기를 변화시킨 경우의 기관의 연료 소비율과 배기가스 분석 결과를 나타낸 것이다.

그림에서와 같이 공기과잉율은 경유에 비하여 에스테르 연료가 산소가 포함되어 있어 전체적으로 크며, 배기가스 온도가 낮고, 매연이 현저히 적은 것은 연료속의 산소에 의한 완전 연소로 연소 상태가 양호했기 때문으로 생각된다. 한편, 열효율 향상에 의한 연소실의 온도 상승으로 에스테르 연료의 경우가 NO_x 가 증가하고 소음이 증가한 것으로 생각된다.

한편, 그림 12는 그림 11의 경유의 경우와 동일한 조건에서 배기가스 배출량이 비교적 많은 분사시기 -26°CA 의 경우 배기가스를 분석한 결과로, 분석 후반부에 아크로레인과 아세톤으로 추측되는 부분의 검출 정도가 향상된 것 이외에는 별다른 차이점이 없어 각 성분마다의 농도 검정을 하여 연료 분사시기를 변화시킨 경우의 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 성분, 포름알데히드 및 아크로레인 성분을 각각 그림 13에 나타내었다.



(a) concentration of $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ components



(b) concentration of HCHO and CHCHO

Fig.14 Relationship between engine load and concentration HCHO, CHCHO and concentration $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ components for ester fuel

그림 13의 (a)에서 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 성분은 연료소비율 최량점을 중심으로 분사시기를 전진시키면 메탄과 에틸렌이 최대 100ppm 정도로 경유의 경우와 농도 및 경향이 거의 비슷하나, (b)에서 포름알데히드는 경유와 비교해서 약 2배의 6~12ppm 정도 검출되었다. 아크로레인에 대해서는 4~5ppm 검출되어 HCHO처럼 연료소비율 최량점에서 최소값을 나타내고, 분사시기가 전진 또는 지연되어도 증가함을 알 수 있다. 그러나, 이 같은 포름알데히드 및 아크로레인도 경유의 경우보다는 많은 양이 검출되었으나 인체에 영향을 미칠 정도의 농도로는 생각하지 않는다.

2) 부하 변화 시험에 의한 배기분석

그림 14는 기관 부하 변화가 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 성분 및 포름알데히드, 아크로레인의 배출에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

경유의 부하 변화 시험과 같이 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 성분은 부하의 상승과 함께 농도는 증가하고 있어 최대 100ppm 정도까지 검출되었다. 또, 경유와는 다르게 저부하에서 메탄보다 에틸렌의 농도가 높게 나타났으나, 고부하 부근에서는 이들 경향이 반대로 나타났다. 특히, 메탄과 에틸렌의 검출량을

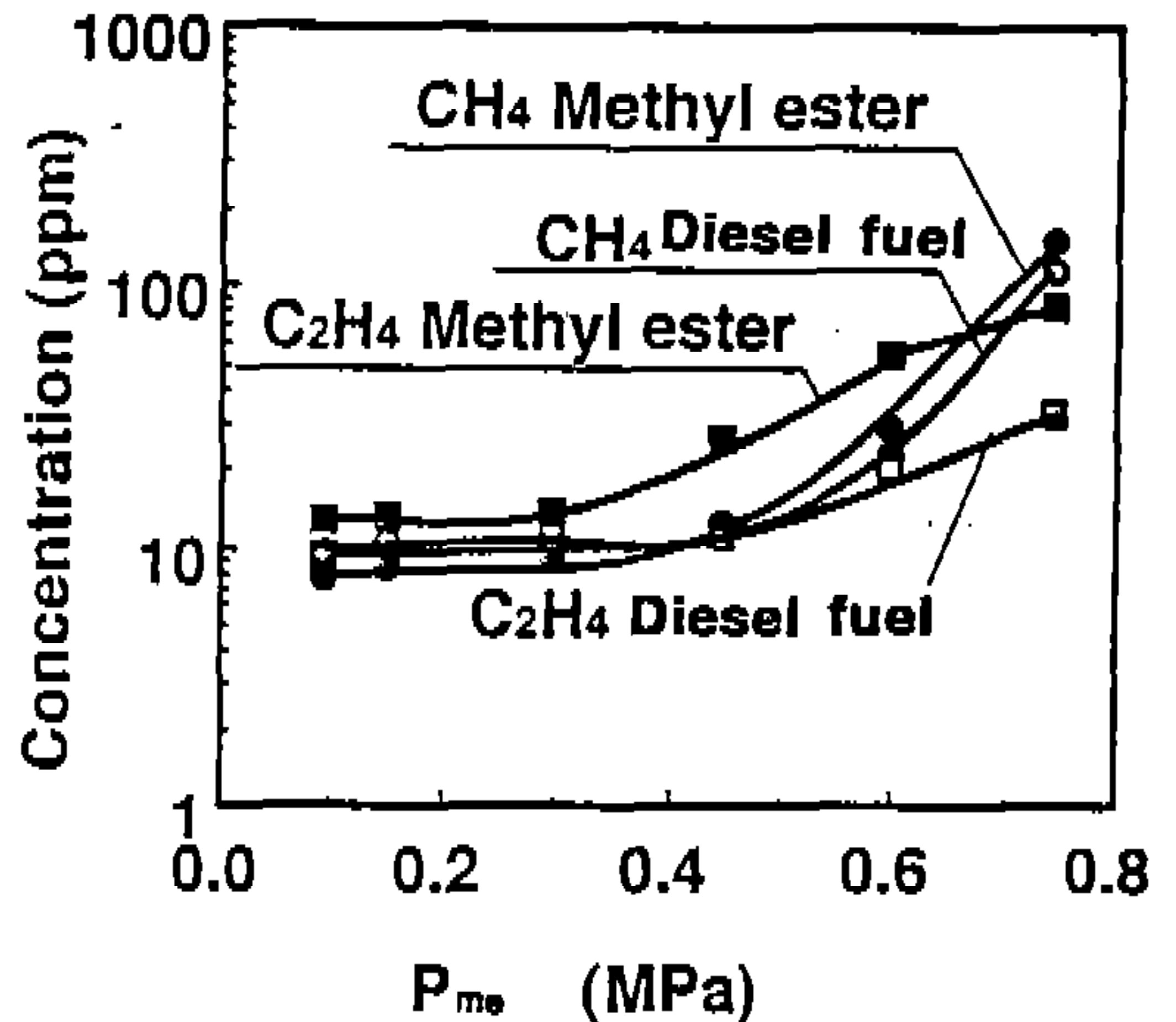


Fig.15 Comparison of Methane and Ethylene analysis results
 Fuel : Diesel fuel & Methyl ester
 Rev : 1,600(rpm)
 inj-Timming : $-20(^{\circ}\text{CA})$

경유의 경우와 비교하여 그림 15에 나타내었다.

여기서 주목할만한 것은 에틸렌이며, 이것은 대표적인 불포화 HC로 비교적 간단하게 탈수소화하여 증합, 환상화하여 미립자를 생성하는 원인이 될 가능성이 있다. 그러나, 기관 배기가스 시험 결과에서 경유에 비하여 에스테르 연료가 미립자가 적은 것은 일단 미립자로 형성된 것이 연료 분자중의 산소에 의해서 더욱 산화되어 미립자가 저감된 것으로 생각된다.

그림 14의 (b)에서 포름알데히드는 8~12ppm 정도로, 저부하와 고부하의 경우가 경유보다 농도가 높게 나타났다. 이는 알데히드류가 발생하기 쉬운 조건으로 혼합비가 극단적으로 농후한 경우, 또한 희박한 경우에 발생한다는 이론을 증명한다고 할 수 있다. 한편, 아크로레인은 3~5ppm 정도로 부하의 상승과 함께 농도는 저하하고 있으며 이는 포름알데히드의 경향과는 다른 결과이다.

다음은 경유와 에스테르 연료의 혼합연료에 대한 배기가스 분석 결과로, 연료 혼합비율에 따른

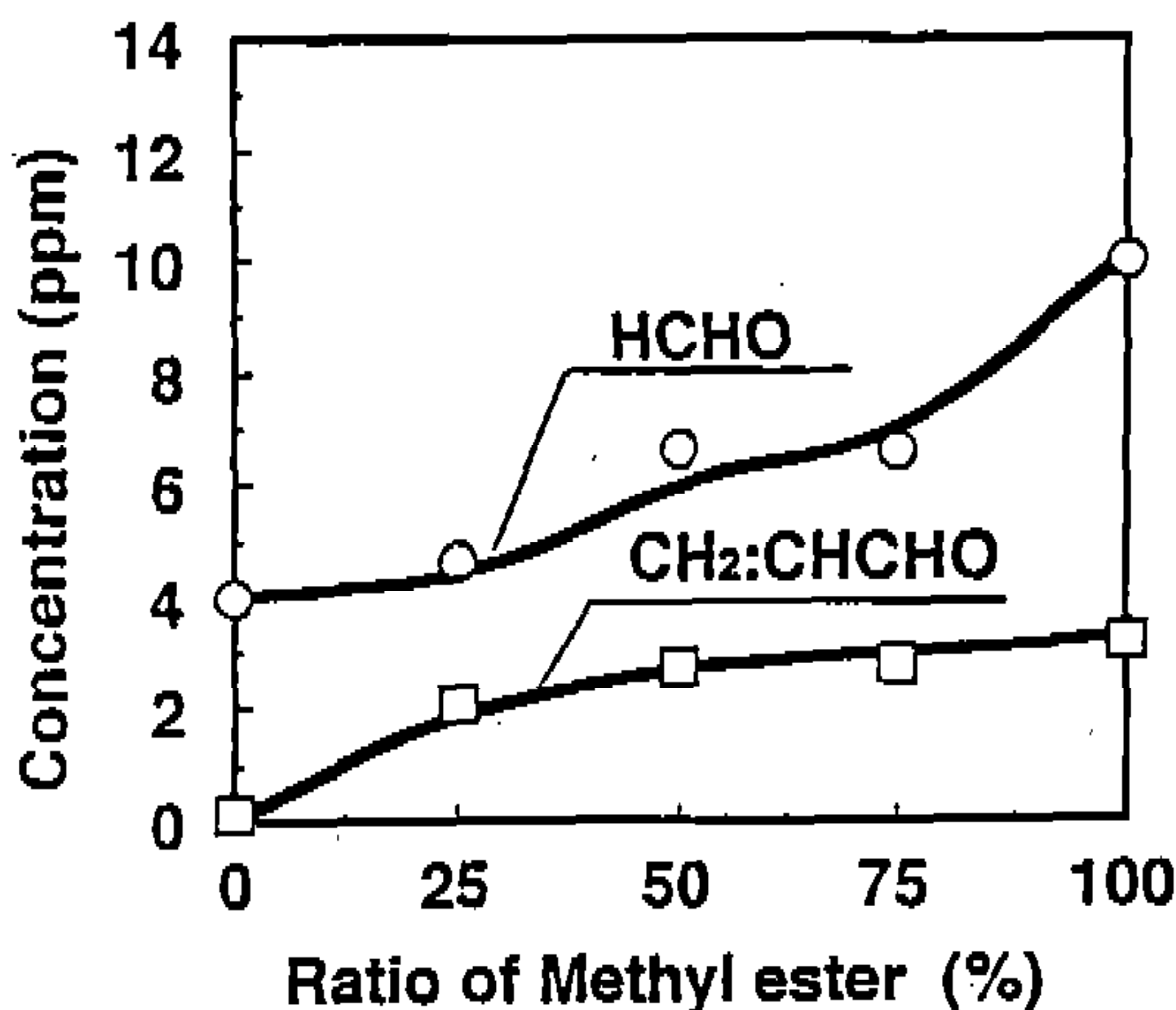


Fig.16 Comparison of harmful components analysis results for different diesel fuel-ester fuel blends
 Fuel : Mix oil
 Diesel fuel & Methyl ester
 Rev : 1,600(rpm)
 P_{me} : 0.598(MPa)
 inj-Timming : -20(°CA)

포름알데히드 및 아크로레인의 농도 변화를 그림 16에 나타내었다.

포름알데히드는 에스테르 연료의 비율이 높아 질수록 급격히 증가하고 있고, 아크로레인은 포름알데히드처럼 극단적이지는 않지만 에스테르 연료의 증가에 따라 농도가 증가하고 있다.

즉, 에스테르 연료는 연료 자체에 포함된 산소량이 경유보다 많으므로 부분 산화성분인 알데히드류가 많이 포함되어 있음을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 포름알데히드, 메타놀, 아세트알데히드, 아크로레인 및 아세톤중에서 배기가스중에서 검출이 확인된 성분은 포름알데히드, 아크로레인이며, 포름알데히드는 에스테르 연료 경우가 경유의 2배 정도 검출되었으며 연료중의 산소 농도가 증가할수록 그 생성량이 증가함을 알 수 있다. 한편, 아크로레인은 에스테르 연료 및 혼합연료에서만 검출되었으며, 이것 역시 연료중의 산소에 의해 산화되어 생성된 것으로 생각된다.

그러나, 경유의 대체 연료로 주목되어 온 메타놀의 경우 포름알데히드가 100ppm이상 검출된 보고도 있어⁸⁾ 에스테르 연료로부터 검출된 포름알데히드 12ppm 정도는 인체에 악 영향을 미칠 정도는 아니며 아크로레인의 량도 미량이므로, 에스테르 연료는 충분히 대체연료로 실용화 할 수 있다고 생각한다.

3.3 연료의 열분해 과정에 의한 배출가스 특성 파악

앞에서 기술한 바와 같이 합산소 연료인 에스테르 연료를 사용한 경우 알데히드는 물론 경유의 경우에는 배출되지 않는 아크로레인 등 유해 성분이 배출되었으나, 이처럼 연료의 성장에 따라서 배출가스의 특성에 변화하는 원인을 찾기 위하여 각 연료를 열분해하여 분해된 성분 및 열분해 과정을 확인한다.

우선, 상용 경유의 경우 질소 분위기 상태에서의 열분해 과정을 그림 17에 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 메탄은 온도 상승과 함께 증가하며 600°C 근처에서 생성되기 시작하여 700°C 근처에서 급격히 증가한다. 에틸렌은 600

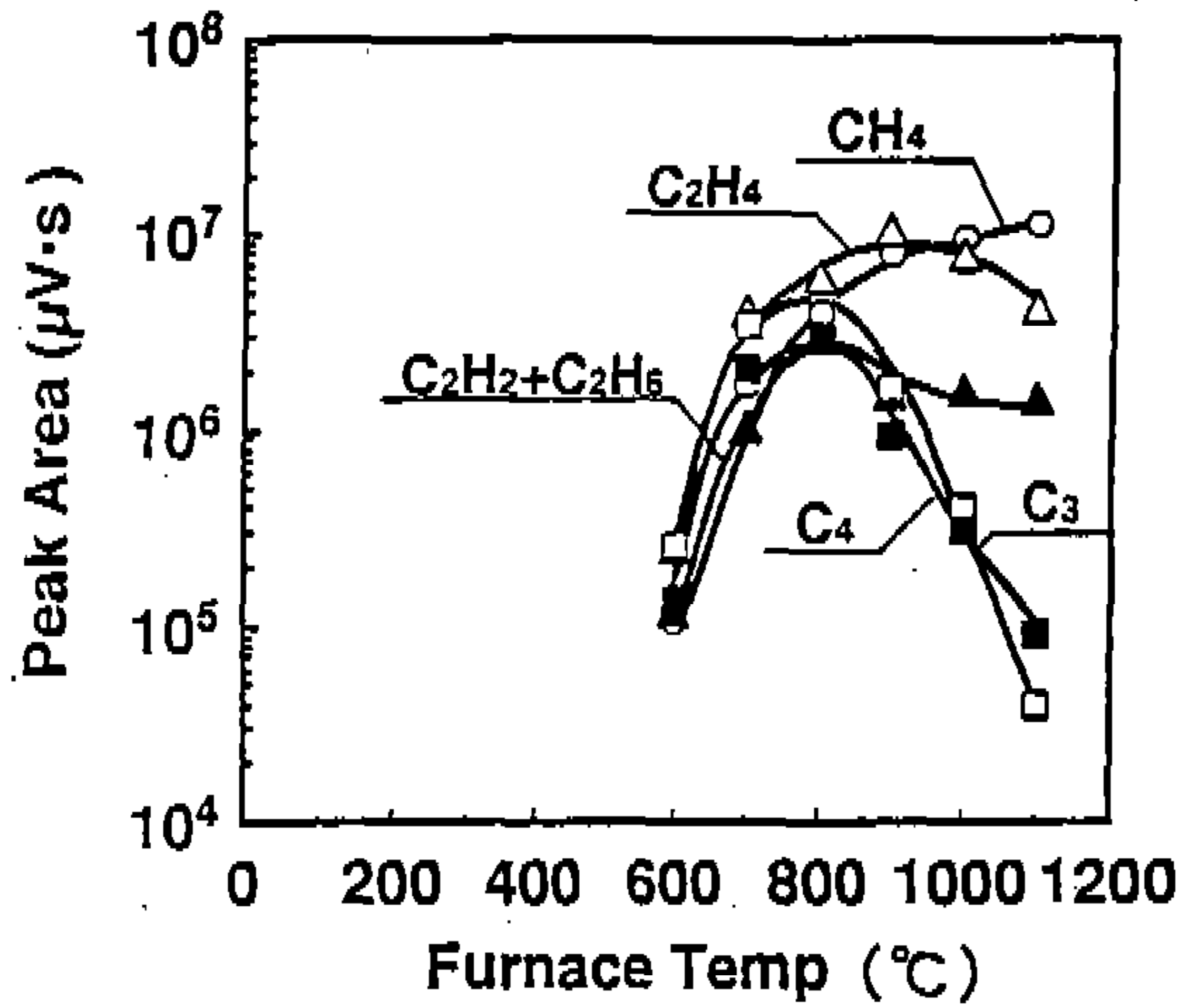


Fig.17 Thermal cracking analysis of diesel fuel with nitrogen

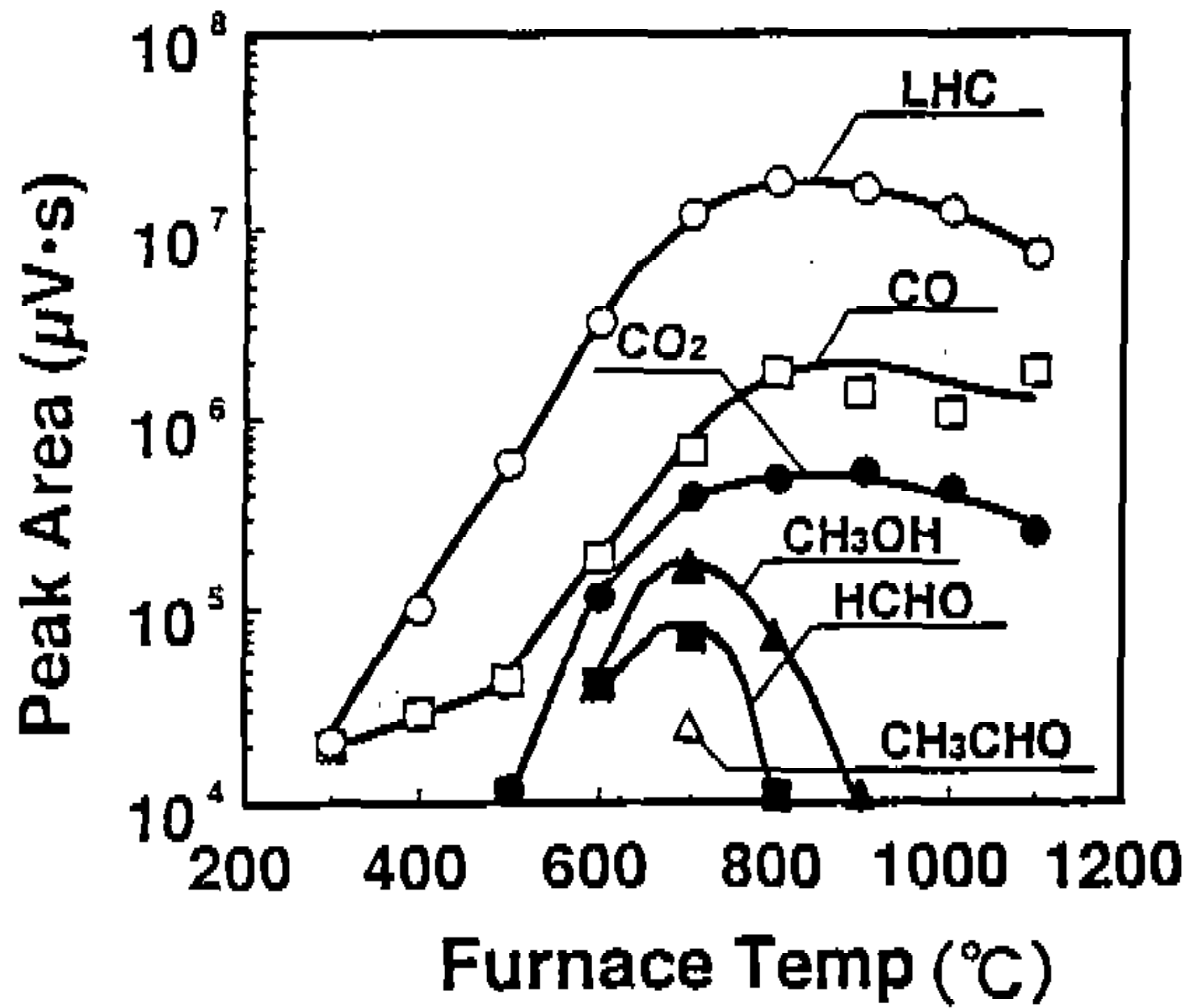


Fig.18 Thermal cracking analysis of ester fuel with nitrogen

°C 근처에서 생성되며 700°C 근처에서 급격히 증가한 후 900°C 이후에는 감소하고 있다. 에탄 및 에틸렌 성분은 600°C에서 시작하여 800°C까지 상승하는 경향이며 그 후는 거의 변함이 없다. C₃ 및 C₄에 대해서는 600°C 근처에서 생성이 시작되어 800°C까지 증가하여 그 후는 감소하고 있다.

이상을 종합해 볼 때 질소 분위기에서 경유의 열분해 결과 각종 성분은 600°C에서 생성하기

시작하여 700°C 부근에서 분해가 급격히 상승하여 배기 성분에 많이 포함되어 있는 메탄, 에틸렌 등의 C₁~C₂성분이 주로 생성되었다.

그러나, 배기가스중의 부분 산화 성분인 포름알데히드 등은 검출되지 않았다. 따라서, 경유속에는 산소가 포함되어 있지 않으므로 배기가스로부터 검출되는 포름알데히드는 기관내에 흡입된 공기에 의해 산화되어 생성된 것으로 생각된다.

한편, 합산소 연료인 에스테르 연료의 주성분인 리노르산 메틸에스테르를 이용하여 질소 분위기 상태에서의 열분해 성분 및 과정을 통하여 에스테르 연료의 배기가스로부터 검출된 성분의 생성 과정을 확실히 할 수 있고, 그 결과를 그림 18에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 저비등점 탄화수소(LHC)는 300°C부터 생성되어 800°C까지 상승하고 그 후는 감소하며 경유와는 달리 CO, CO₂, HCHO, 메타놀, 아세트알데히드가 검출되었다.

이상과 같이 에스테르 연료의 경우 CO, CO₂가 다량 검출된 반면 경유의 경우는 메탄, 아세톤이 다량 검출되어 있다. 이는 연료 분자중에 상당량의 산소가 포함되어 있는 것으로 생각되어 이 산소에 의해 부분 산화되어 미량이지만 포름알데히드, 아세트알데히드가 검출된 것으로 생각한다. 또, 아세트알데히드, 메타놀은 배기가스속에서는 검출할 수 없었으나, 열분해 과정에서는 아세트알데히드는 미량, 메타놀은 포름알데히드보다 많이 검출되었다.

4. 결 론

폐식용유를 디젤기관의 대체연료로서의 사용 가능성을 알아보기 위하여 다양한 조건에서 실험하여 배출가스를 분석·조사 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 배출 성분으로 예측된 각종 성분의 검출을 위하여 측정 조건을 검토한 결과 Ni촉매를 사용하여 환원 FID 방법으로 측정이 가능하였다.
- 2) 에스테르 연료의 배기가스를 분석한 결과 경유와 같이 C₁~C₄성분 이외에 포름알데

히드가 2배 정도인 6~12ppm 검출되었으며, 아크로레인은 3~5ppm 정도 검출되었고, 공연비가 과농 또는 과희박한 경우에 많이 검출되었다.

- 3) 에스테르 연료의 배기가스 분석 결과 메탄올 연료에 비하여 포름알데히드는 1/10 정도이고 이크로레인의 농도도 미량이어서 인체에 영향을 미칠 정도의 농도는 아니므로, 에스테르 연료는 경유의 대체 연료로 충분히 실용성이 있음을 확인하였다.
- 4) 질소 분위기에서 에스테르 연료를 열분해한 결과 LHC이외에 포름알데히드, 아세트알데히드, 메타놀 등 경유속에는 없던 성분이 검출되었으며 이들은 연료속의 산소의 영향에 의해 생성된 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. T.Murayama, Y.T.OH, N.Miyamoto, T. Chikahisa, N.Takaki, and K.Itow : "Low Carbon Flower Build-up, Low Smoke, and Efficient Diesel Operation with Vegetable Oil by Conversion to Mono-Esters and Blending with Diesel Oil or Alcohol", SAE Trans. 841161, 1984
2. T.Murayama, Y.T.OH, A.Kido, T. Chikahisa, N.Miyamoto and K.Itow : "Effect of Super Heating of Heavy Fuels on Combustion and Performance in DI Diesel Engine", SAE Trans. 860306, 1986
3. 吳永澤, 城戸章廣, 近久武美, 宮本登, 村山正, 伊藤光一郎 : "ディーゼル機関における植物油の利用に関する研究", 日本内燃機関 No.314, p.9~15, 1986
4. 吳永澤, 城戸章廣, 近久武美, 宮本登, 村山正, 伊藤光一郎 : "ディーゼル機関における重質燃料加熱の効果", 日本自動車學會論文集 No.34, p.21~28, 1987
5. 吳永澤, 丁奎祚, 村山正 : "디젤기관의 대체 연료 이용에 관한 연구 I", 한국자동차공학회지 제10권, 제 5 호, p.61~68, 1988
6. 吳永澤, 丁奎祚, 村山正 : "디젤기관의 대체 연료 이용에 관한 연구 II", 한국자동차공학회지 제10권, 제 6 호, p.48~53, 1988
7. 吳永澤, 丁奎祚, 村山正 : "디젤기관의 대체 연료 이용에 관한 연구 III", 한국자동차공학회지 제11권, 제 1 호, p.31~43, 1980
8. 田中, 大木 : "メタノール機関から排出されるホルムアルデヒドの測定装置の試作", 1992年度 北海道大學 卒業論文