

병커 C유를 사용한 에멀전 연료유의 배기가스 특성

임흥균 · 이명진* · 지경엽** · 임종주[†]

동국대학교-서울 공과대학 화공생물공학과, *주식회사 위즈캠, **대구의대학교 한방산업대학 바이오산업융합학부
(2016년 12월 19일 접수, 2017년 1월 5일 심사, 2017년 1월 20일 채택)

Emission Evaluation of Emulsion Fuel Prepared from Bunker C Oil

HeungKyoon Lim, MyungJin Lee*, Gyeong-Yup Chi**, and JongChoo Lim[†]

Dept. of Chemical and Biochemical Eng., Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Korea

*WIZCHEM CO., LTD. Bio Venture Town 401~404, Daejeon Techno-Park, 1662,

Yuseoung-Daero, Yuseoung-Gu, Daejeon 34054, Korea

**Daegu Hanny University, 285-10 Eobongji-gil, Gyeongsangbuk-do, Korea

(Received December 19, 2016; Revised January 5, 2017; Accepted January 20, 2017)

초 록

본 연구에서는 OIMS90과 NP12 계면활성제 혼합물을 사용하여 물/병커 C 오일 비율, 계면활성제 농도 및 조성, 유화 시간, 교반 속도 및 시간, 온도 등을 변화시키면서 유중수적형(water-in-oil, W/O) 에멀전 연료를 제조하였다. OIMS90과 NP12 계면활성제 혼합물을 사용하여 제조한 에멀전 연료는 병커 C 오일에 비하여 미세먼지, NO₂, CO, CO₂ 및 SO₂ 등의 연소배기 가스 중의 대기 오염물 방출을 감소시키는데 효과적이며, 특히 계면활성제 조성 OIMS90/NP12 = 4 : 6, 계면활성제 농도 500 ppm, 수분 함량 10%를 사용하여 80 °C에서 제조한 에멀전 연료가 배기가스 오염물 저감 효과가 가장 큰 것을 확인하였다. 또한 보일러 효율 측정 시험 결과, 에멀전 연료가 병커 C 오일과 비교하여 우수한 디젤 엔진 에너지 효율을 나타내었다.

Abstract

In this study, water in oil (W/O) emulsion fuel was prepared with surfactant mixture of OIMS90 and NP12 by varying ratio of water to bunker-C oil, surfactant concentration and composition, emulsification time, stirring intensity, temperature and mixing time. Diesel engine performance and exhaust emissions were measured and analyzed with prepared emulsified fuel and compared with those measured using bunker Coil. The results indicated that bunker C emulsion fuel stabilized by surfactant mixture of OIMS90 and NP12 is efficient in reducing emissions of particulate matter, NO₂, CO, CO₂ and SO₂. The biggest reduction in exhaust emission was achieved by using emulsion fuel prepared by OIMS90/NP12 = 4 : 6, 500 ppm of total surfactant concentration and 10% water content at 80 °C. Boiler efficiency test measured with emulsion fuel showed excellent energy efficiency compared with bunker C oil.

Keywords: emulsion fuel, bunker-C oil, stability, emission characteristics, energy efficiency

1. 서 론

전 세계적으로 이동 차량의 오염 물질 배출에 대한 환경 보호 규정이 엄격해짐에 따라 배기가스 배출(exhaust gas emission) 감소가 주요 관심사가 되었다. 디젤 엔진으로부터 대기 중으로 배출되는 대표적인 오염물질로는 탄화수소(hydrocarbon, HC), 일산화탄소(CO), 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO), 미세먼지(particulate matter, PM), 연기(smoke) 등이 있으며, 종종 해로운 다른 형태의 유해 물질로 변환되어 인간의 건강에 심각한 위협이 되고 있다[1-2]. 따라서 디젤

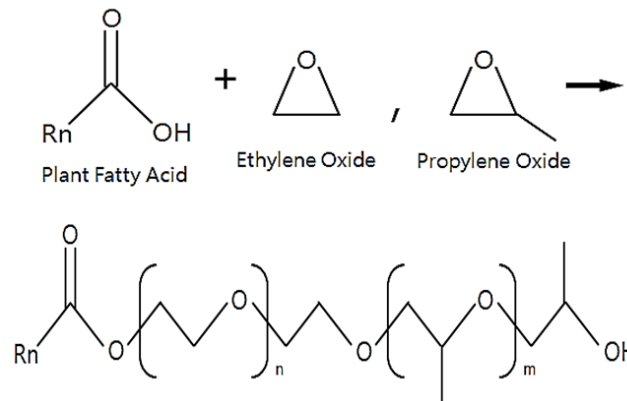
엔진으로부터 배출 오염을 줄이기 위한 방법으로 엔진 설계 개선, 엔진 및 연료 시스템 유지 향상, 배기가스 처리 장치 설치 등이 제안되었으나 오염 물질의 배출을 감소시키는 가장 효과적인 방법 중의 하나는 대체 청정 연료(alternative clean fuel)를 사용하여 대기 오염 발생원의 배출량을 감소시키는 것이다. 특히 에멀전 연료(emulsion fuel)는 대규모 전력 보일러 같은 연소 설비의 디젤 엔진으로부터 배출된 대기 오염물을 줄이기 위해 가장 효율적인 대체 연료의 하나로 고려되어 왔다[1-20].

에멀전 연료는 표준 연료(standard fuel)에 물과 계면활성제와 같이 분산계의 안정성을 유지하는 특정 첨가제를 추가하여 제조한 에멀전으로 정의된다[3,13,17]. 디젤유 에멀전(diesel oil emulsion)은 엔진 내 주입 공기와 함께 물을 액체 또는 증기 형태로 유입함으로써 NO_x 환원 및 엔진 온도를 낮추기 위하여 이전부터 시도되어 왔다. 증발 과정에서의 물의 존재는 연소 효율의 향상 뿐 아니라 NO_x 및 CO 등의

[†] Corresponding Author: Dept. of Chemical and Biochemical Eng., Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Korea
Tel: +82-2-2260-3707 e-mail: jongchoo@dongguk.edu

Table 1. Physico-chemical Characteristics of Bunker C Oil

Characteristics	Value
Burning Point (°C)	70
Sulfur Content (wt%)	0.27
Water Content (wt%)	Less than 0.1
Ash (wt%)	0.04
Heating Value (kcal/kg)	9,540
Specific Density (15/4 °C : API)	0.971
Kinematic Viscosity at 50 °C (cSt)	540.8
Physical State	Liquid
Appearance	Black Viscous Material



Scheme 1. Synthetic route of OIMS90 surfactant.

배기가스와 검은 연기(black smoke), 미세먼지 등과 같은 대기 오염물 발생을 억제하는데 효과가 있는 것으로 알려져 있다[10-16,20-23]. 예를 들어, 유중수적형(water-in-oil, W/O) 에멀전에 존재하는 10%의 수분 함량은 약 10%의 NOx 방출을 감소시키는 것으로 보고되었다[3]. 또한 물의 첨가는 검댕 입자(soot) 전구체(precursor)의 산화에 매우 효과적인 OH 라디칼을 증가시켜 가스 상에 형성된 검댕 입자를 감소시킬 수 있다고 밝혀졌다[22].

디젤 연료 에멀전 시스템에 대하여 제조 방법, 에멀전 특성, 에멀전 연료 특성 및 엔진 성능 등에 관하여 집중적으로 연구가 수행되었으나 벙커 C (bunker C) 연료 오일을 사용하여 제조한 에멀전 연료 시스템에 관해서는 체계적인 연구가 수행되지 않았다. 벙커 C는 정유 공장의 상압증류탑에서 산출된 중질유분을 재처리하여 최종 생산되는 중질제품의 하나로서 주로 선박용, 대형 내연 기관용, 보일러용, 발전용, 공장기계, 정제연료 등 많은 부분에서 사용되고 있다. 일반적으로 벙커 C는 탄소수 13 이상의 탄화수소 화합물들로 이루어져 있으며, 점도가 매우 높고 제거가 매우 어려운 다양한 오염물질들이 포함되어 있다[24]. 따라서 벙커 C 연료유는 대도시 지역에서 주요 대기 오염원 중의 하나로서 장기간 동안 심각한 문제로 인식되어 왔다[24].

배기가스 배출량 감소에 효율적인 벙커 C 에멀전 연료의 제조를 위해서는 안정한 W/O 에멀전의 제조가 필수적이다. 본 연구에서는 합성한 계면활성제와 시판되는 계면활성제의 혼합물을 사용하여 W/O 에멀전 제형을 제조하고 W/O 에멀전의 안정성에 미치는 물/오일 비율, 계면활성제 농도 및 조성, 유화 시간, 교반 속도 및 시간, 온도 등의 영향에 관하여 살펴보고자 하였다. 또한 에멀전 연소 시 에너지 효율성 (보일러 효율, 부하율, 환산 증발량, 환산 증발배수, 보일러 전열면 열부하, 보일러 전열면, 환산 증발률 등) 및 보일러에서 방출되는 배출물 (미세먼지, SO₂, CO, NO₂, CO₂) 특성을 측정하고 벙커 C유 연소 시 보일러 효율 및 방출되는 배출물 특성과 비교·평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

대두유로부터 추출한 지방산은 DongYing Huaying Co. (Shandong, China)으로부터 구입하여 계면활성제 합성에 사용하였으며, 지방산의 조성은 질량 기준으로 C16 3.9%, C18:0 4.0%, C18:1 32.0%, C18:2 57.1%, C18:3 3.0%로 구성되어 있다. OIMS90 계면활성제 합성에 사용되는 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO, C₂H₄O) 및 프로필렌 옥사이드(propylene oxide, PO, C₃H₆O)는 시그마 알드리치(USA)로부터 구

입하여 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 에멀전 연료 제조에 사용한 벙커 C는 GS 칼텍스 주식회사(여수, 한국)로부터 공급받아 사용하였으며, 벙커 C 연료의 특성을 Table 1에 요약하여 나타내었다.

에멀전 제조에 사용한 평균 EO 부가 몰수가 12몰인 노닐페놀 에톡실레이트(nonylphenol ethoxylate) NP12 (C₉H₁₉C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₂OH) 비이온 계면활성제는 동남합성으로부터 제공받아 별다른 정제과정 없이 실험에 그대로 사용하였다. NP12 비이온 계면활성제는 유화제, 습윤제, 분산제, 합성 라텍스 안정화제, 세제용으로 널리 사용되며, 또한 아크릴과 비닐 유화 중합과 아스팔트 에멀전 시스템용 유화제로 적용되고 있다. 계면활성제 시료 제조에 사용된 물은 증류 및 이온교환 장치를 거친 3차 증류수를 사용하였으며, 계면활성제 수용액의 pH는 0.1N NaOH와 0.1N HCl 수용액을 사용하여 조절하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 계면활성제 합성 및 특성 측정

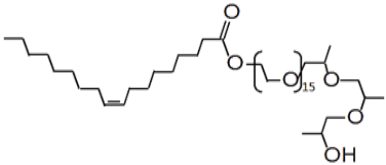
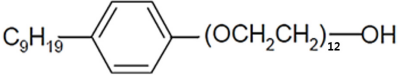
밀폐된 용기에 1몰의 지방산을 첨가한 후 180 °C 염기 촉매 조건 하에서 15몰의 EO와 6 h 동안 부가 반응을 진행하였다. 이후 반응 혼합물을 3몰의 PO와 후속 부가 반응을 진행하여 최종 생성물인 OIMS90 계면활성제를 제조하였다(Scheme 1 참고). 상온에서 액체 상태인 OIMS90 계면활성제의 수율은 98% 이상이며, 그 구조를 Table 2에 나타내었다. 최종 합성물 OIMS90 계면활성제는 FT-IR (Digilab, FTS-165), ¹H NMR 및 ¹³C NMR 분광기(JEOL AL-400, CDCl₃용매 사용)로 구조를 분석하였다.

계면활성제 수용액의 표면장력은 ring & plate method tensiometer (K100, Kruss, Germany)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)는 농도 변화에 따른 표면장력을 측정한 결과로부터 계면활성제 농도를 증가시키기에 따라 더 이상 표면장력이 감소하지 않는 농도를 CMC로 결정하였다. 계면활성제의 밀도와 점도는 밀도계(WBA-505 K.E.M, 일본)와 Brookfield DV-II PRO 디지털 점도계(Stoughton, MA, USA)를 사용하여 측정하였다.

2.2.2. 에멀전 연료 제조

벙커 C 오일, 계면활성제 수용액을 80 °C 히팅 맨틀(heating mantle) 위에 설치한 플라스크에 첨가한 후 mechanical stirrer를 이용하여 약 1000~2000 rpm으로 10 min간 혼합하여 W/O 에멀전을 제조하였다. 계면활성제로는 OIMS90/NP12 혼합물을 사용하였으며, 해당되는 농도의 계면활성제 혼합물을 60 °C의 물에 완전히 용해시킨 후 실험에

Table 2. Specifications of OIMS90 and NP12 Surfactants

Surfactant	Chemical Structure	Chemical Formula	MW (g/mol)	Density ^a (g/cm ³)	CMC ^b (mol/L)	Surface Tension ^{a,c} (dyne/cm)
OIMS90		C ₅₇ H ₁₁₂ O ₂₀	1116	1.019	2.61 × 10 ⁻⁵	35.11
NP12		C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₁₂ OH	748	1.065	7.44 × 10 ⁻⁵	34.36

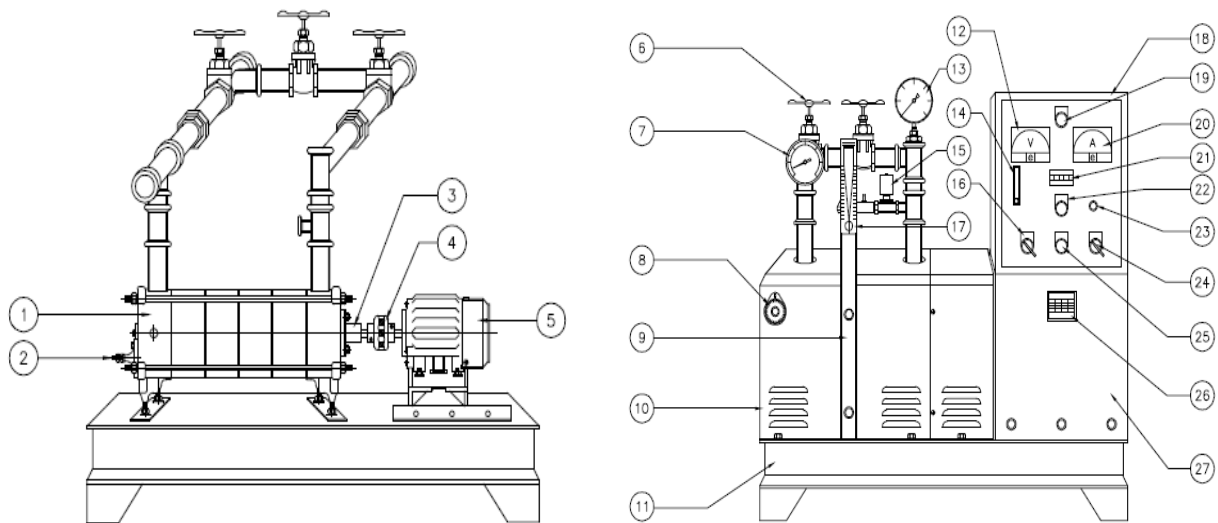
^aAt 25 °C^bCritical micelle concentration at 25 °C^cSurface tension at CMC

Figure 1. Schematic diagram of emulsion fuel generator; ① body, ② heater, ③ mechanical seal, ④ coupling, ⑤ motor, ⑥ gate valve, ⑦ thermometer, ⑧ thermo switch, ⑨ F. M. support, ⑩ case, ⑪ base, ⑫ V-meter, ⑬ pressure gauge, ⑭ button key, ⑮ solenoid valve, ⑯ auto/manual selector S. W., ⑰ flowmeter, ⑱ control box, ⑲ power lamp, ⑳ A-meter, ㉑ timer, ㉒ on switch, ㉓ H-lamp, ㉔ H-on/off switch, ㉕ off switch, ㉖ name plate, ㉗ base.

사용하였다. 이때 물의 함량은 6~20%, 계면활성제는 250~5000 ppm 각각 사용하여 W/O 에멀전을 제조하였으며, 제조한 에멀전은 100 mL 시험관에 옮겨 담은 후 80 °C 온도에서 에멀전 안정성 평가를 실행하였다.

제조한 에멀전 시료를 육안으로 관찰하여 수용액 상의 침강 여부를 확인하여 안정성을 평가하였으며, 생성된 에멀전 크기 및 분포를 측정하기 위하여 위상차(phase contrast) 광학현미경(LABOPHOT2-POL, Nikon, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 이를 위하여 시험관 하단으로부터 약 1.5 cm 부분에서 일정 시간 간격으로 피펫을 이용하여 시료 1 mL를 채취한 후 W/O 에멀전에 분산된 물의 입자 크기 및 분포 변화를 관찰함으로써 에멀전 안정성을 평가하였다. 본 연구에서는 14일 동안 물의 입자 크기 증가가 10% 미만일 경우를 안정한 상태의 에멀전으로 고려하였으며, 1~2 μm의 물 입자 평균 크기를 가지는 에멀전을 제조하기 위한 혼합 계면활성제의 조성 및 농도, 물/오일 비율, 교반 속도 등의 최적 조건을 도출하고자 하였다.

실험실 규모의 실험 결과를 바탕으로 Figure 1에 나타난 W/O 에멀전 연료 생성기(에이치플러스에코 제작)를 사용하여 파일로트 설비 규모로 에멀전을 제조하였다. 2~7 μm의 균일한 크기의 에멀전 액적을 생성하기 위해 벙커 C 오일, 물 및 계면활성제를 90 : 10 : 0.05의 비율로 80 °C 온도 조건의 탱크에 넣은 후 관내 고정식 연속 혼합기(line static mixer)를 사용하여 혼합 펌프에서 1차 교반을 수행한 후 고압 분사 노즐을 사용하여 2차 교반을 수행하였다.

2.2.3. 에멀전 연료 연소 실험

연료의 연소를 위해 한국에너지기술연구원에 설치되어 있는 1.5 ton/hr 용량의 보일러를 실험에 이용하였다. 보일러는 부국(주) 제품으로 전열면적 30.6 m², 증기온도 169 °C, 열효율 85%의 노통 연관식 육용강제 보일러(L × W × H = 3810 mm × 1850 mm × 2155 mm)이며, 버너는 이탈리아 Motori Bonori사의 가스/유류 겸용 Bultar 버너로 유류의 경우 400 kg/h 용량을 나타내었다. 생산된 에멀전 연료의 에너

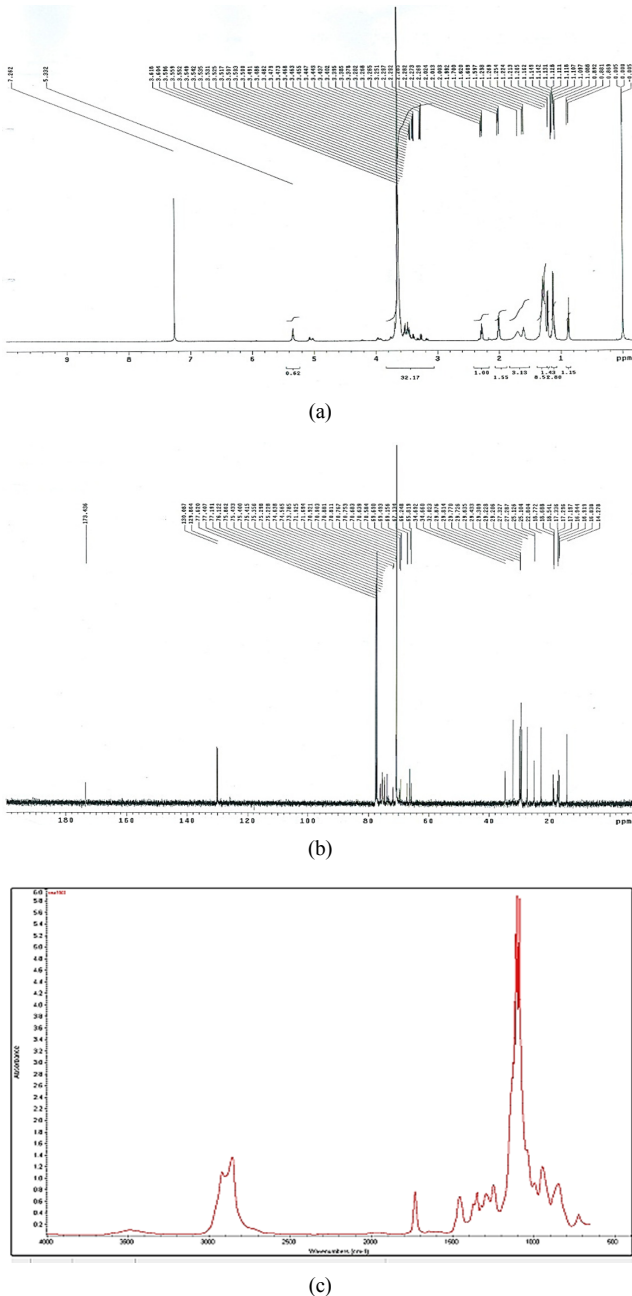


Figure 2. Characterization of OIMS90 surfactant; (a) ¹H NMR spectrum in CDCl₃ solvent, (b) ¹³C NMR spectrum in CDCl₃ solvent, (c) FT-IR spectrum.

지 효율성(보일러 효율, 부하율, 환산 증발량, 환산 증발배수, 보일러 전열면적부하, 보일러 전열면, 환산 증발률 등) 특성을 측정하여 병커 C 오일의 에너지 효율성과 비교·평가하였다.

병커 C 오일 및 에멀전 연료의 연소 특성은 GS Caltex에 의뢰하여 측정하였다. 병커 C 오일 및 에멀전 연료의 오염물질 측정은 보일러 부하율 75 + 5%, 동일한 공기비의 연소 조건 하에서 수행하였으며, 연료의 연소조건별 배출가스 중의 오염물질은 보일러의 열교환기를 거친 후 방지시설 입구 덕트에서 대기오염공정시험방법의 입자상 및 가스상 오염물질(미세먼지, SO₂, CO, NO₂, CO₂) 시료채취 방법을 시료를 채취한 후 농도를 각각 측정하여 평균값으로 나타내었다. 각 연

료의 부하별 오염물질 발생량 및 저감을 예측하기 위하여 부하별 공기비 변화에 따른 오염물질 농도 변화를 측정하였으며, 공기비 m은 연소에 사용된 실제 공기량과 이론 공기량과의 비로 양호한 연소를 이루기 위한 지표로서 다음 식 (1)에 의하여 구하였다.

$$m = \{ 21 / 21 - (O_2\%) \} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제 합성 및 특성

합성한 OIMS90 계면활성제의 ¹H NMR, ¹³C NMR 및 FT-IR 분석 결과를 Figure 2에 각각 나타내었다. Figure 2에 나타난 ¹H NMR, ¹³C NMR 및 FT-IR 분석 결과로부터 합성한 OIMS90 계면활성제의 구조를 확인할 수 있었다.

¹H NMR spectra in CDCl₃; 5.2 ppm (C=C from oleic acid, m), 4.1 ppm (-COOCH₂CH₂-), and 3.4-3.8 ppm (-CH₂OCH₂-m) (Figure 2(a))

¹³C NMR spectra in CDCl₃; 174 ppm(C-O), 120-137 ppm(C=C from oleic acid), and 60-78 ppm (C-O) (Figure 2(b))

FT-IR absorption bands : 3500 cm⁻¹ stretch vibration (-OH, H₂O), 2922 cm⁻¹ stretch vibration (-CH₃), 2940-2860 cm⁻¹ stretch vibration (-CH₂-), 1650 cm⁻¹ stretch vibration (-C=O), 1563 cm⁻¹ (C=C), and 1210 cm⁻¹ (C-O-) (Figure 2(C))

25 °C에서 각각 측정된 OIMS90 계면활성제와 NP12 계면활성제의 밀도, CMC, CMC 조건에서의 표면장력 값을 Table 2에 요약하여 나타내었다. Table 2에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 OIMS90 계면활성제와 NP12 계면활성제의 CMC는 각각 2.61 × 10⁻⁵와 7.44 × 10⁻⁵ mol/L로 매우 낮은 값을 가지며, 또한 CMC 조건에서의 표면장력도 각각 35.11과 34.36 mN/m로서 우수한 계면활성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 에멀전 제조

W/O 에멀전에 분산된 물 입자의 평균 크기가 1~2 μm인 안정한 상태의 에멀전을 제조하기 위한 혼합 계면활성제의 조성 및 농도, 물/오일 비율, 교반 속도 등의 최적 조건을 도출하고자 하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 14일 동안 물의 입자 크기 증가가 10% 미만일 경우를 안정한 상태의 에멀전으로 고려하였다.

본 연구에서는 합성한 OIMS90 계면활성제와 시판되는 NP12 계면활성제의 혼합물을 사용하여 W/O 에멀전 제형을 제조하고 W/O 에멀전의 안정성에 미치는 물/오일 비율, 계면활성제 농도 및 조성, 유회 시간, 교반 속도 및 시간, 온도 등의 영향에 관하여 살펴보았다. 80 °C에서 계면활성제 농도 500 ppm, 전체 용액 부피 대비 물 비율 10%, 2000 rpm 교반 속도로 10 min로 고정시킨 상태에서 NP12와 OIMS90 계면활성제 혼합물의 조성을 변화시키면서 에멀전을 제조한 경우, 무게 기준으로 OIMS90/NP12 = 4 : 6인 조건에서 제조한 에멀전의 안정성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 예를 들면, OIMS90/NP12 조성을 4/6, 6/4, 8/2, 10/0으로 각각 변화시킨 경우 제조한 에멀전 입자 크기는 각각 1.588, 1.492, 1.473, 1.520 μm로 조성 변화에 따라 큰 차이를 나타내지 않았으나 안정한 에멀전 상태를 유지하는 시간은 각각 21, 9, 12, 12일로 나타났다. 한편 OIMS90/NP12 조성이 0/10과 2/8인 조건에서는 에멀전 입자 크기가 모두 50 μm 이상이며, 안정성이 4일 동안만 유지됨을 확인할 수 있었다. 따라서 1~2 μm 크기의 안정한 에멀전 입자를 제조하기 위한 최적의 계면활성제 조성으로 무게 기준

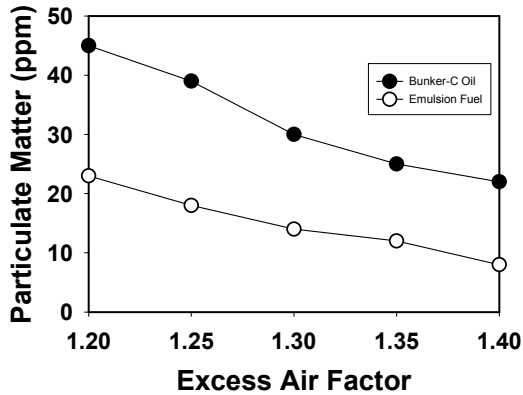


Figure 3. Emissions of particulate matter from neat bunker C oil and W/O emulsion with 10 volume % of water content in the oil.

OIMS90/NP12 = 4/6으로 결정하였다.

계면활성제 농도에 따른 에멀전 평균 입자 크기 및 안정성을 측정 한 결과, 계면활성제 농도가 500 ppm인 조건에서 에멀전 입자 크기가 가장 작고 안정성 또한 가장 우수하였다. 예를 들면, 계면활성제 농도를 300, 400, 500, 600, 700 ppm으로 변화시킨 경우, 생성된 에멀전 평균 입자 크기는 각각 2.564, 3.127, 1.558, 2.692, 3.426 μm 로 나타났다. 또한 계면활성제 농도가 300 ppm과 400 ppm인 조건에서는 에멀전이 8일 동안 안정한 상태의 에멀전을 유지하였으며, 계면활성제 농도가 500, 600 ppm 그리고 700 ppm인 조건에서는 에멀전이 21일 동안 안정한 상태의 에멀전을 유지하였다. 따라서 1~2 μm 크기의 안정한 에멀전 입자를 제조하기 위한 최적의 계면활성제 농도를 500 ppm으로 결정하였다.

일반적으로 연료유에 수분이 있을 경우 열손실이 발생하고 연소상태가 불안정해져서 완전 연소를 방해한다. 또한 수분은 장치를 부식시키거나 고장의 원인이 되고 연료자체의 품질을 저하시키기도 한다. 그러나 에멀전 연료 상에 존재하는 수분은 연료를 절감하고 연소성을 개선시켜 공해 방지에도 효과가 있다. 또한 W/O 에멀전 연료의 경우, 미세한 수분 입자의 계면은 항상 유분이 갇혀 있어 직접 기기의 표면과 접촉하지 않으므로 부식이 거의 발생하지 않는다. 계면활성제 조성 OIMS90/NP12 = 4 : 6, 계면활성제 농도 500 ppm, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2000 rpm 교반 속도로 10 min 동안 교반하여 제조한 에멀전의 경우, 물/병커 C유 비율이 증가함에 따라 에멀전 입자 크기는 증가하고, 반면에 안정성은 감소하였다. 예를 들어, 전체 용액 부피 대비 물 비율이 10, 15, 17.5, 20%인 조건에서 에멀전 입자 크기는 각각 1.588, 3.047, 3.885, 4.680 μm 로 점차 증가하였으며, 반면에 안정성이 유지되는 시간은 각각 21, 4, 2, 1일로서 에멀전의 안정성은 급격히 감소하였다. 따라서 1~2 μm 크기의 에멀전 입자를 제조할 수 있는 최적의 물 비율을 전체 용액 부피 대비 10%로 결정하였다.

교반 속도 변화가 에멀전 평균 입자 크기 및 안정성에 미치는 영향에 관하여 살펴본 결과, 교반 속도 및 시간을 증가시키에 따라 에멀전 크기는 감소하였는데, 이는 첨가하는 에너지를 증가시키에 따라 생성되는 입자의 표면적이 증가하기 때문이다. 예를 들어, 계면활성제 조성 OIMS90/NP12 = 4 : 6, 계면활성제 농도 500 ppm, 수분 함량 10%를 사용하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 min간 교반하여 제조한 에멀전의 경우 교반 속도를 1000 rpm에서 2000 rpm으로 증가시키에 따라 에멀전 입자 크기는 1.775 μm 에서 1.588 μm 로 감소하였다. 또한 계면활성제 조성 OIMS90/NP12 = 4 : 6, 계면활성제 농도 500 ppm, 수분 함량 10%를

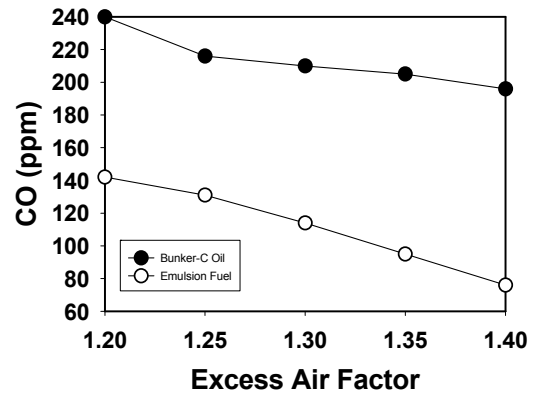


Figure 4. Emissions of carbon monoxide from neat bunker C oil and W/O emulsion with 10 volume % of water content in the oil.

사용하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2000 rpm 교반 속도로 제조한 에멀전의 경우, 교반 시간을 5, 10, 15 min로 증가시키에 따라 에멀전 입자 크기는 각각 1.788, 1.588 μm 에서 1.420 μm 로서 교반 시간 증가에 따라 감소하였다. 계면활성제 조성 OIMS90/NP12 = 4 : 6, 계면활성제 농도 500 ppm, 수분 함량 10%를 사용하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2000 rpm 교반 속도로 제조한 에멀전의 경우, 교반 시간을 5, 10, 15 min로 증가시키에 따라 에멀전 입자는 각각 17, 21, 24일 동안 안정성을 유지하였다. 따라서 1~2 μm 크기의 에멀전 입자를 제조할 수 있는 최적의 교반 속도 및 처리 시간을 2000 rpm, 10 min로 결정하였다.

3.3. 에멀전 연료 연소 특성

계면활성제 조성 OIMS90/NP12 = 4 : 6, 계면활성제 농도 500 ppm, 물 비율 10%를 사용하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2000 rpm 속도로 10 min 동안 교반하여 제조한 에멀전 연료의 연소 시 공기비 변화에 따른 오염물질 농도 측정결과를 Figures 3~7에 나타내었다. 아울러 병커 C유 연소 시 공기비 변화에 따른 오염물질 농도를 측정 한 결과도 Figures 3~7에 함께 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 SO_2 와 NO_2 는 공기비 변화에 크게 영향을 받지 않는 결과를 나타내었다. 반면에 미세먼지와 CO의 경우에는 O_2 가 증가할수록 배출 농도가 감소하는 경향을 보였으며, 이러한 현상은 공기 공급량 증가에 따라 연료의 완전 연소가 일어나고 있기 때문인 것으로 생각된다.

연료 연소 시 발생하는 미세먼지는 연료의 종류, 버너의 형태 및 연료의 분무 입경, 연소 공기량, 연소 상태 등의 연소 조건에 따라 차이를 나타낸다[13,14,18]. Figure 3에 나타낸 실험 결과를 살펴보면 에멀전 연료를 사용한 경우, 병커 C 오일과 비교하여 공기비 $m = 1.2$ 조건에서 51%의 미세먼지 저감 효율을 나타냈으며, 공기비 $m = 1.4$ 에서는 36%의 미세먼지 저감 효율을 나타내었다. 또한 공기비 m 의 증가에 따라 미세먼지 발생량은 감소하였으며, 미세먼지 발생량 저감 효과는 병커 C유보다 에멀전 연료 연소 시에 더욱 증가함을 알 수 있다. 이는 에멀전 연료가 물리적 및 화학적 작용에 의하여 미연소 탄소의 완전연소 분위기를 조성하여 미세먼지 발생을 억제한 것으로 생각된다.

Figure 4에 나타낸 CO 가스에 대한 실험 결과에서 알 수 있듯이 에멀전 연료 연소의 경우 공기비 m 증가에 따라 CO 가스 농도가 미세먼지와는 달리 크게 저감되었으나 공기비가 적은 조건에서는 미세먼지 경우와 유사하게 CO 배출 농도가 크게 증가하였다. 공기비 $m = 1.25$ 일 때 CO 배출농도는 136 ppm으로서 배출저감 효과가 적은 이유는 연소 조건 변화에 따른 에멀전 연료의 순간적인 불완전 연소가 일

Table 3. Comparison of Boiler Efficiency Measured Using Bunker C Fuel and Emulsion Fuel Respectively

Characteristics	Bunker C Fuel	Emulsion Fuel
Boiler Efficiency (%)	87.9	91.0
Load Factor (%)	77.4	72.1
Equivalent Evaporation (kg/h)	1,304	1,218
Equivalent Evaporation Ratio (kg/kg fuel)	15.5	16.2
Thermal Load of Heating Surface (kcal/m ² · h)	16,741	15,641
Rate of Evaporation of Heating Surface (%)	31.1	29.0

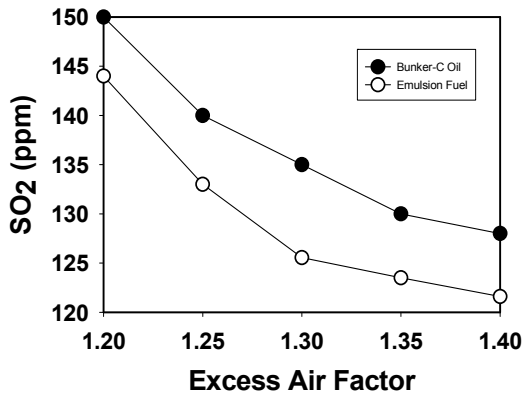


Figure 5. Emissions of sulfur dioxide from neat bunker C oil and W/O emulsion with 10 volume % of water content in the oil.

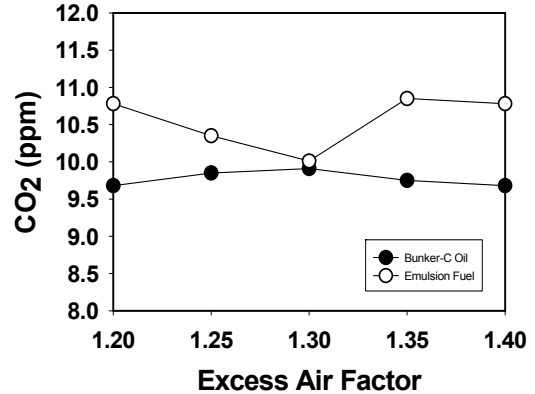


Figure 7. Emissions of carbon dioxide from neat bunker C oil and W/O emulsion with 10 volume % of water content in the oil.

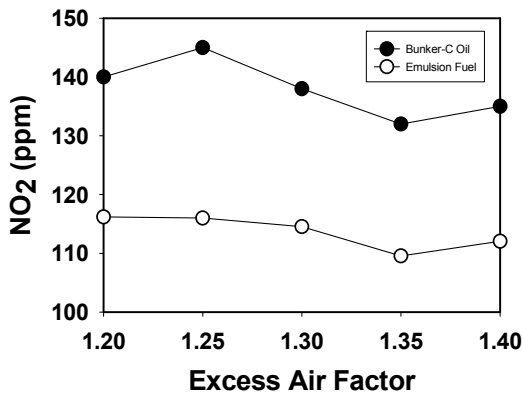


Figure 6. Emissions of nitrogen dioxide from neat bunker C oil and W/O emulsion with 10 volume % of water content in the oil.

어난 것으로 추측된다.

공기비 m 변화에 따른 SO₂ 가스 발생량을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에 나타낸 결과에서 알 수 있듯이 공기비 m = 1.2에서 m = 1.4 사이의 보일러 연소 조건에서는 벙커 C 오일과 에멀전 연료 연소 시 발생하는 SO₂ 가스는 거의 비슷한 농도를 나타내었으나, 부하율이 큰 조건에서는 발생하는 SO₂ 농도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 공기비 변화에 따른 SO₂의 농도는 다른 오염물과 비교하여 상대적으로 크게 영향을 받지 않는 결과를 나타내었다.

에멀전 연료의 NO₂ 저감 효과에 대한 실험 결과를 벙커 C 오일과 비교하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 알 수 있듯이 에멀전 연료 연소 시 발생하는 NO₂는 공기비 m = 1.2 조건에서 116 ppm, 벙커 C 오일은 140 ppm으로 에멀전 연료 연소 시 17.0% 배출 농도가

감소하였다. 또한 공기비 m = 1.4일 때 에멀전 연료 연소 시 발생하는 NO₂는 112 ppm으로 벙커 C 오일의 135 ppm보다 17.6% 감소하였다. 따라서 결과에서 볼 수 있듯이 NO₂는 공기비 변화에 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 이는 에멀전 연료 사용 시의 NO₂ 발생 저감은 에멀전 연료에 함유된 수분의 증발 잠열에 의한 연소 온도 저하와 연소 과정에서 일어나는 수성가스 반응으로 보일러 내 연소 상태가 완전 연소에 가까워졌기 때문으로 생각된다.

Figure 7은 공기비 m 변화에 따른 CO₂ 가스 발생량을 나타낸 것으로서, 결과에서 볼 수 있듯이 CO₂는 공기비 변화에 비교적 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 또한 CO₂ 가스 발생량이 에멀전 연료 연소 시가 벙커 C 오일 연소 시 보다 조금 적게 나타났으나 CO₂ 가스 발생량이 큰 차이를 나타내지는 않았다.

3.4. 에멀전 연료 에너지 효율성

계면활성제 조성 OIMS90/NP12 = 4 : 6, 계면활성제 농도 500 ppm, 물 비율 10%를 사용하여 80 °C에서 2000 rpm 속도로 10 min 동안 교반하여 제조한 에멀전 연료의 연소 시 에너지 효율성(보일러 효율, 부하율, 환산 증발량, 환산 증발배수, 보일러 전열면 열부하, 보일러 전열면, 환산 증발률)을 측정하여 Table 3에 요약하여 나타내었다. 비교를 위하여 벙커 C 오일 연소 시 에너지 효율성 측정 결과도 Table 3에 함께 나타내었다. Table 3에 나타낸 결과에서 볼 수 있듯이 각각의 에멀전 연료와 벙커 C 오일 사용 시의 보일러 효율은 각각 91.0%와 87.9%로서 에멀전 연료 사용 시가 3.1% 높았다. 또한 에멀전 연료 사용 시의 부하율은 72.1%, 환산 증발량은 1,218 kg/h, 환산 증발배수는 16.2 kg/kg, 보일러 전열면 열부하는 15,641 kcal/m² · h, 보일러 전열면 환산 증발률은 29.0으로 벙커 C 오일을 사용할 때와 비교하여 에너지 효율성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 보일러 연소 시 에멀

전의 오일 속에 미세하게 분산되어 있는 물 액적이 온도가 증가함에 따라 팽창하여 폭발하는 미세 폭발(micro-explosion) 현상에 의해서 액적의 2차 미립화가 이루어지고 액적의 2차 미립화에 의해 공기와의 접촉이 증대됨으로써 연소가 활성화되고, 연소 특성이 개선되기 때문이다[10-16,20-23]. 또한 이와 같은 연소 효율의 향상에 의해서 연료 절감을 이룰 수 있고, 공기와의 접촉 면적을 증대시킴으로써 보일러 등의 연소 시 연소로 내에서 완전 연소하는 비율이 커질 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 대두유로부터 추출한 지방산과 15몰의 에틸렌 옥사이드 및 3몰의 프로필렌 옥사이드와의 부가 반응을 통하여 OIMS90 계면활성제를 합성하고 그 구조를 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 과 FT-IR을 사용하여 규명하였다. 합성한 OIMS90 계면활성제의 CMC는 $2.61 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 로 매우 낮은 값을 가지며, 또한 CMC 조건에서의 표면장력도 35.11 mN/m로서 우수한 계면활성을 갖는 것을 확인하였다.

OIMS90 및 NP12의 계면활성제 혼합물을 사용하여 물/벙커 C 오일 비율, 계면활성제 농도 및 조성, 유화 시간, 교반 속도 및 시간, 온도 등을 변화시키면서 W/O 에멀전 연료를 제조한 결과, 계면활성제 조성 OIMS90/NP12 = 4 : 6, 계면활성제 혼합물 농도 500 ppm, 수분 함량 10%을 사용하여 80 °C에서 제조한 에멀전 연료가 약 20일간 안정성을 유지하였으며, 미세먼지, NO₂, CO, CO₂ 및 SO₂ 등의 오염물 저감 효과도 가장 우수하였다. 또한 에멀전 연료와 벙커 C 오일 사용 시의 보일러 연소 에너지 효율은 각각 91.0%와 87.9%로서 에멀전 연료 사용 시가 3.1% 높았으며, 에멀전 연료 사용 시의 부하율은 72.1%, 환산 증발량은 1,218 kg/h, 환산 증발배수는 16.2 kg/kg, 보일러 전열면 열부하는 15.641 kcal/m² · h, 보일러 전열면 환산 증발률은 29.0으로 벙커 C 오일을 사용할 때와 비교하여 우수한 에너지 효율성을 나타내었다.

References

1. C. Y. Lin and L. W. Chen, Engine performance and emission characteristics of three-phase diesel emulsions prepared by an ultrasonic emulsification method, *Fuel*, **85**, 593-600 (2006).
2. C. Y. Lin and L. W. Chen, Emulsification characteristics of three- and two-phase emulsions prepared by the ultrasonic emulsification method, *Fuel Process. Technol.*, **87**, 309-317 (2006).
3. J. A. Harbach and V. Agosta, Effects of emulsified fuel on combustion in a four-stroke diesel engine, *J. Ship Res.*, **35** 356-363 (1991).
4. C. Y. Lin, C. M. Lin, and C. S. Chen, Emulsification characteristics of marine fuel oils with water, *J. Ship Res.*, **39**, 86-94 (1995).
5. C. Y. Lin, C. M. Lin, and C. S. Chen, An experimental investigation of burning droplets of emulsified marine fuel oils with water, *J. Ship Res.*, **39**, 95-101 (1995).
6. C. Y. Lin and Y. L. Jeng, Influences of charged air humidity and temperature on the performance and emission characteristics of diesel engine, *J. Ship Res.*, **40**, 172-177 (1996).
7. F. A. Al-Amrousi, A. M. Al-Sabagh, and M. M. Osman, Physicochemical characterization of emulsion fuel from fuel oil-water-charcoal and surfactants, *Fuel*, **75**, 1193-1198 (1996).
8. C. Y. Lin and J. Y. Pan, The effects of sodium sulfate on the emission characteristics of emulsified marine diesel oil-fired furnace, *Ocean Eng.*, **28**, 347-360 (2001).
9. L. G. Torres and E. R. Zamora, Preparation and power consumption of surfactant-fuel oil-water emulsions using axial, radial, and mixed flow impellers, *Fuel*, **81**, 2289-2302 (2002).
10. C. Y. Lin and K. H. Wang, The fuel properties of three-phase emulsions as an alternative fuel for diesel engines, *Fuel*, **82**, 1367-1375 (2003).
11. C. Y. Lin and L. W. Chen, Diesel engine performance and emission characteristics using three-phase emulsions as fuel, *Fuel*, **83**, 3537-3545 (2004).
12. G. Chen and D. Tao, An experimental study of stability of oil-water emulsion, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 499-508 (2005).
13. J. Ghojel and D. Honnery, Al-Khaleefi K, Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion, *Appl. Therm. Eng.*, **26**, 2132-2141 (2006).
14. C. T. Lin and H. A. Lin, Engine performance and emission characteristics of a three-phase emulsion of biodiesel produced by peroxidation, *Fuel Process. Technol.*, **88**, 35-41 (2007).
15. G. Chen and D. Tao, An experimental study of stability of oil-water emulsion, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 499-508 (2005).
16. M. Nadeem, C. Rangkuti, K. Anuar, M. R. U. Haq, I. B. Tan, and S. S. Shah, Diesel engine performance and emission evaluation using emulsified fuels stabilized by conventional and gemini surfactants, *Fuel*, **85**, 2111-2119 (2006).
17. A. Lif and K. Holmberg, Water-in-diesel emulsions and related systems, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **123-126**, 231-239 (2006).
18. C. Y. Lin and L. W. Chen, Comparison of fuel properties and emission characteristics of two- and three-phase emulsions prepared by ultrasonically vibrating and mechanically homogenizing emulsification methods, *Fuel*, **87**, 2154-2161 (2008).
19. R. Ochoterena, A. Lif, M. Nydén, and S. Andersson, Ingemar Denbratt optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels, *Fuel*, **89**, 122-132 (2010).
20. A. Maiboom and X. Tauzia, NOx and PM emissions reduction on an automotive HSDI diesel engine with water-in-diesel emulsion and EGR: An experimental study, *Fuel*, **90**, 3179-3192 (2011).
21. T. Kadota, H. Tanaka, D. Segawa, S. Nakaya, and H. Yamasaki, Microexplosion of an emulsion droplet during Leidenfrost burning, *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 2125-2131 (2007).
22. T. Kadota and H. Yamasaki, Recent advances in the combustion of water fuel emulsion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **28**, 385-404 (2002).
23. R. Ocampo-Battera, R. Villasenor, and A. Diego-Martin, An experimental study of the effect of water content on combustion of heavy fuel oil/water emulsion droplets, *Combust. Flame.*, **126**, 1845-1855 (2001).
24. S. A. Richmond, J. E. Lindstrom, and J. F. Braddock, Effects of chitin on microbial emulsification, mineralization potential, and toxicity of bunker C fuel oil, *Mar. Pollut. Bull.*, **42**, 773-779 (2001).