

고온의 디젤 배출가스에서 DOC에 의한 SOF 증가 요인 분석

Analysis of SOF Increasing Factor by DOC in High Temperature of Diesel Exhaust Emission

조강래, 신영조, * 김희강

국립환경연구원 자동차공해연구소, * 건국대학교 환경공학과

I. 서론

디젤기관의 배출가스 저감기술이 개발됨에 따라 지금까지 디젤기관에서 가장 문제가 되었던 디젤매연(Diesel Smoke)은 대폭 저감할수 있으나 벤조(α)피이렌과 같은 미량 유해화학물질이 많이 함유되어 있는 유기성 용해물질(SOF: Soluble Organic Fraction)을 포함한 입자상물질에 관심을 갖게 되었다.

디젤 배출가스 중 SOF, 일산화탄소(CO), 가스상 탄화수소(HC) 및 악취물질을 산화제거시키기위해 최근 기술 개발이 활발히 추진되고 있는 디젤산화촉매(DOC: Diesel Oxidation Catalyst)는 연료속에 함유되어 있는 황에 의해 크게 영향을 받는다. 즉 황이 많이 함유되어 있으면 고온에서 이산화황(SO_2)의 산화에 의한 황산(H_2SO_4)의 생성으로 입자상물질이 증가될 뿐만아니라 SOF도 증가한다. 황산의 증가에 따라 SOF의 증가원인을 규명하기 위한 연구는 많지 않으나 지금까지 연구결과에 의하면 Wall H. C. 및 S. K. Hoekman(1984)¹⁾은 황산이 증가하면 여과지의 입자상물질 여과효율을 증가시키며 황산이 가스상 탄화수소의 흡수 효과를 증가시킨다고 하였다. 또한 Paul Zelenka 등(1994)²⁾은 입자상물질중 SOF를 이염화 메탄(CH_2Cl_2)으로 Soxhlet추출시 황산에 결합된 결합수가 씻겨 나가기 때문이라고 한다.

본연구에서는 고온의 디젤 배출가스에서 DOC에 의해 생성된 황산이 디젤입자상물질 중의 SOF증가요인을 규명하고 개선된 SOF측정방법을 제시하고자 하였다.

II. 실험방법

디젤 입자상물질 시료채취용 여지 (테프론 코팅된 유리섬유여지, Pallflex제)에 황산용액(0.1N, 0.2N, 0.3N- H_2SO_4)을 함침시켜 온도 20℃, 상대습도 50%로 조절된 항온항습실(Weighing Chamber)에서 항량으로 한 여지를 사용하였다. SOF측정은 Soxhlet추출법을 사용하였으며 추출 조건은 CH_2Cl_2 200ml로 약 50℃의 온도에서 24시간 추출하였다. 추출한 여지는 항온항습실에서 항량으로 한후 무게를 Microbalance(Sartorius사제)로 측정하고 추출전후의 무게차로 SOF를 산출하였다.

SOF추출이 끝난 여지는 물로 초음파 추출하여 IC(Dionex사 4000i)로 Sulfate를 분석하였다. 디젤기관의 입자상물질은 직접분사식 디젤기관(배기량 11 l, 최대 토크 70~80 kg·m/1600rpm, 최대 회전수 2200rpm)을 사용하여 대형 기관 동력계에서 1600rpm, 최대 토크로 운전하면서 미니 회석터널(MDT 474, AVL社제)을 이용하여 샘플링하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 황산 증가에 의한 SOF 증가요인 분석

황산은 항상 결합수를 갖고 있으며 조해성이 있다. 황산에 수분의 흡수정도는 상대습도에 따라 다르지만 Strokes R. H 및 R. A. Rovinson(1948)³⁾에 의하면 상대습도 50%에서 1g H_2SO_4 는 1.3g H_2O 를 흡수한다고 한다. 이미 언급한 바와 같이 Paul Zelenka 등(1994)²⁾은 황산의 결합수가 CH_2Cl_2 로 추출시 수분이 세척되어 나간다고 제시하고 있으므로 본 연구에서는 이를 입증하기 위하여 황산을 함침한 여지(각 농도별 4종)를 CH_2Cl_2 로 추출하여 SOF량을 측정하였다. Sulfate량의 증가에 따라 SOF가 증가하였

다. 같은 종류의 황산함침여지를 CH_2Cl_2 로 추출하기전 암모니아수로 중화시켜 황산을 황산암모늄 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)로 만든다음 추출하여 SOF를 측정하였다. 황산암모늄은 조해성이 아니며 결합수를 함유하고 있지 않으므로 황산기의 증가에 따라 SOF가 증가되지 않았다.

또한 SOF 추출액 중에 함유한 황산기를 측정한 결과 최대 $10\mu\text{g}$ 정도가 측정되어 측정오차정도였다.

이상과 같은 시험결과로 볼 때 황산에 의한 SOF의 증가요인은 황산에 붙어 있는 결합수가 CH_2Cl_2 추출시 세척되어 측정방법상 SOF로 계산되기 때문인 것으로 밝혀졌다.

3.2 황산함침여지의 여과효율 증가요인 분석

여지에 황산과 수분이 존재하면 입자상 물질의 여과효율이 증가되고 황산이 가스상 HC를 흡수한다는 사실을 Wall J. C. 및 S. K. Hoekman(1984)이 제시하였으나 본연구의 실험결과로는 황산의 증가에 따라 여지의 여과효율의 증가와 황산의 HC 흡수효과 때문에 SOF가 증가한다는 것은 입증되지 않았다.

황산함침여지를 암모니아수로 중화시키는 방법으로 수분에 의한 영향을 배제한 후 입자상물질을 포집하여 황산의 증가에 따른 SOF의 양을 측정된 결과, 황산을 더 많이 함침시킨 여지로 포집한 시료와 황산을 적게 함침시킨 여지로 포집한 시료의 SOF는 별 차이가 없었다. 즉, 수분을 제거한 황산기의 증가는 SOF 증가에 영향을 주지 않았다.

3.3 고온에서 촉매에 의한 고비점 탄화수소 생성 요인 분석

고온에서 DOC에 의해 디젤 배출가스중 가스상 탄화수소가 축합 등의 반응에 의하여 액상 탄화수소(고비점 탄화수소)를 생성하므로써 SOF가 증가할 수 있는 가능성을 평가하기 위하여 DOC 사용전후의 입자상물질을 샘플링하여 SOF를 용매추출하고 GC/MS로 분석하였다. DOC사용시 SOF는 저감되었으나 새로운 물질의 생성은 확인할 수 없었다.

IV. 결론

디젤기관에 사용하는 DOC는 고온에서 SO_2 를 황산으로 산화시켜 입자상물질을 증가시키나 입자상물질 중의 SOF는 증가시키지 않는다. 다만 SOF 측정방법상 CH_2Cl_2 의 추출시 수분의 세척에 의한 영향으로 확인되었다. 그러므로 DOC 사용할 때와 같이 황산이 많이 생성되는 조건에서는 SOF 측정시 입자상물질 채취시료를 SOF추출전 결합수를 제거할수 있는 방법을 취하거나 결합수에 의한 영향을 보정해 줄 수 있는 방법을 취하여야만 한다.

V. 참고문헌

1. Wall J. C. and Hoekman S. K., "Fuel composition effects on heavy duty diesel particulate emissions", SAE. 841364
2. Paul Zelenka, et al., "Diesel oxidation catalyst application strategies with special emphasis on odour reduction", SAE. 942066