

경유중 황이 디젤산화촉매 장착 디젤엔진 입자상물질에 미치는 영향

The Effect of Fuel Sulfur on Particulate Matter of Diesel Engine with Diesel Oxidation Catalyst

조강래, 유정호¹⁾, 신영조¹⁾, 김희강²⁾

국립환경연구원 대기연구부

1)국립환경연구원 자동차공해연구소

2)건국대학교 환경공학과

1. 서론

경유중 황함유량은 디젤엔진의 입자상물질 배출량에 크게 영향을 미친다(Wall and Hoekman, 1984). 경유중 황은 연소되어 SO₂가 되고 다시 산화되어 SO₃가 된다. SO₃는 배출가스중 수분과 쉽게 결합하여 황산이 되어 결합수와 함께 입자상물질의 증가를 가져온다. 또한 황산화물은 엔진의 피스톤링이나 실린더 라이나 등을 부식시켜 엔진의 수명을 단축시키므로써 오염물질의 배출을 증가시킨다(Baranescu, 1988). 현재 우리나라의 대도시에 있어서 미세먼지에 의한 시정악화는 시급히 개선하지 않으면 안될 과제로 대두되고 있다. 시정장애요인은 탄소성분등 여러 가지가 있으나 서울에서는 Sulfate의 기여율이 18.6%로 아주 높게 나타나고 있다(최덕일등, 1994). 이러한 시점에서 디젤자동차의 연료인 경유중에 함유한 황이 디젤입자상물질에 미치는 영향을 알아보는 것은 아주 중요한 과제라고 생각한다. 본연구에서는 선진외국에서 디젤자동차의 후처리장치로서 사용하고 있는 디젤산화촉매(DOC) 부착엔진과 미부착 엔진에서 배출되는 입자상물질에 대한 경유중 황의 영향을 알아보았다.

2. 실험방법

대형디젤엔진(배기량 11ℓ, 225마력, NA엔진)을 엔진동력계(NISHISHIBA사 NEDD-146H)에서 배기온도별로 선정한 5단계(T-5모드)의 운전조건으로 운전하면서 입자상물질을 미니회석터널(AVL 474형)을 사용하여 측정하였다. 입자상물질은 70mm테프론 코팅된 유리섬유 여지(PALLFLEX제)에 포집하였다. 여지는 입자상물질 측정전후에 있어서 온도 20℃, 상대습도 50%로 조정된 항온항습실(weighing chamber)에서 24시간 방치후 microbalance(Sartorius사제)를 사용하여 무게를 측정하였다.

여기서 사용한 연료는 0.05wt%, 0.08wt% 및 0.16wt%의 황을 함유한 경유를 사용하였으며 촉매는 백금(Pt) 촉매와 백금-파라듐(Pt-V)촉매를 사용하였다.

입자상물질중 유기용해성 탄화수소(SOF)는 Soxhlet 추출기로 24시간 추출하였으며 Sulfate는 SOF 추출후 여지는 잘게 잘라 비이커에 넣고 초순수(18MΩ)로 초음파 추출하여 추출액을 멤브레인 필터로 여과한후 IC(DIONEX사 400i)로 분석하였다.

3. 결과

3.1 경유중 황함유량과 디젤엔진의 입자상물질

경유중 황함유량과 디젤엔진의 배기온도 변화에 따른 입자상물질(PM), SOF, Sulfate 및 Sulfate에 결합된 결합수의 측정결과를 그림 1에 나타내었다. 그림1에서 볼수 있는 바와 같이 SOF는 배기온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며 Sulfate 및 결합수는 황함유량이 증가할수록 증가함을 알수 있다.

Sulfate에 결합되어 있는 결합수는 상대습도 50%에서 Sulfate의 1.3배라고 보고하고 있어(Wall and Hoekman, 1984) 본 연구에서도 결합수는 Sulfate량에 1.3을 곱하여 산출하였다.

경유중 황은 일부가 입자상물질의 황으로 전환된다. 표1에는 황함유량별 배기온도별 연료중황이 입

자상물질중 황으로 되는 전환율을 나타내었다. 전환율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{황의 전환율(\%)} = \frac{[\text{입자상물질중 Sulfate(g/h)} \times 0.3265]}{[\text{연료소비량(g/h)} \times \text{연료중 황함유량(\%)}]} \times 100$$

0.3265 : 황산중 황의 비

Table 1. Sulfur conversion rate (S-SO₄²⁻) at different engine exhaust temperature

(unit : %)

Fuel S (wt%)	Exhaust temperature(°C)				
	240	300	350	400	500
0.05	1.93	1.84	1.76	2.03	3.48
0.08	1.26	1.41	1.68	1.66	2.03
0.16	0.88	1.21	0.78	1.83	1.60

3.2 경유중 황함유량과 DOC장착 디젤엔진의 입자상물질

DOC는 디젤입자상물질중 SOF를 산화시켜 저감시키는 역할을 하지만 SO₂를 산화시켜 Sulfate를 생성하므로 입자상물질의 증가를 가져온다. 특히 고부하 운전시 즉 배기온도가 높을 때는 Sulfate의 생성이 급격히 증가한다.

본 연구에서는 SOF의 산화력이 좋은 Pt 촉매와 SOF 산화력은 다소 떨어지나 Sulfate의 생성억제력이 좋은 Pt-V 촉매를 사용하여 엔진의 배기온도가 240°C ~500°C의 범위에서 엔진의 운전조건을 변화시켜가면서 경유중 황함유량에 따른 PM, SOF, Sulfate를 측정하여 그림 2에 나타내었다.

그림 2에서 볼수 있는 바와 같이 Pt 촉매에서 PM은 배기온도와 경유중 황함유량이 증가함에 따라 급격히 증가하나 Pt-V 촉매에서는 서서히 증가하고 있다.

이는 고온에서 Sulfate의 증가에 기인한다. Pt촉매에 있어서는 500°C의 고온에서 입자상물질중 Sulfate가 차지하는 비율이 황함유량 0.05wt%와 0.08wt%에서는 16% 및 26%이나 0.16wt%에서는 100%를 초과하고 있다. 이와 같이 Sulfate의 증가에 따른 Sulfate에 결합된 결합수도 증가하고 SOF도 증가하기 때문에 PM 또한 증가한다.

Sulfate 함유량의 증가에 따라 SOF의 증가는 Sulfate의 결합수에 기인 하는 것으로 볼수 있으며 이에 대해서는 '96 추계학술대회때 발표하였다. (조강래, 1996)

DOC 사용할 때 경유중황이 입자상물질중 황으로 전환하는 율은 배기온도가 높을 때는 아주 높게 나타났으며 500°C에서, 0.16wt%황의 경유사용시는 100%를 초과하고 있다. 이는 고부하 운전시 윤활유에 흡착된 Sulfate가 배출되기 때문이라고 사료된다.

DOC장착 디젤엔진에서 황의 전환율은 표 2에 나타내었다.

참고문헌

- Wall J. C and S. K. Hoekman, (1984), Fuel composition effects on heavy-duty diesel particulate emissions, SAE paper 841364.
- Baranescu R. A(1988), Influence of fuel sulfur on diesel particulate emissions SAE paper 881174.
- 최덕일외(1994), 수도권지역의 시정장애 현상 규명을 위한 조사연구(1)
- 시정감소 원인물질 및 매카니즘 규명 - 국립환경연구원보 제16권
- 조강래, 신영조, 김희강, (1996), 고온의 디젤배출가스에서 DOC에 의한 SOF 증가요인 분석, 1996년도 한국대기보전학회 추계학술대회 요약집

Table 2 Sulfur conversion rate ($S \rightarrow SO_4^{2-}$) at different engine exhaust temperature with Pt and Pt-V catalyst

(unit : %)

Catalyst	Fuel S. (wt %)	Exfauat temperature(°C)				
		200	300	350	400	500
Pt	0.05	1.4	3.1	35.9	83.5	71.2
	0.08	1.0	0.7	17.0	40.7	56.6
	0.16	0.6	2.9	28.5	42.7	109.3
Pt-V.	0.05	1.5	4.0	4.5	5.3	13.7
	0.08	0.6	0.4	0.5	0.8	2.9
	0.16	0.3	0.2	0.8	1.1	2.6

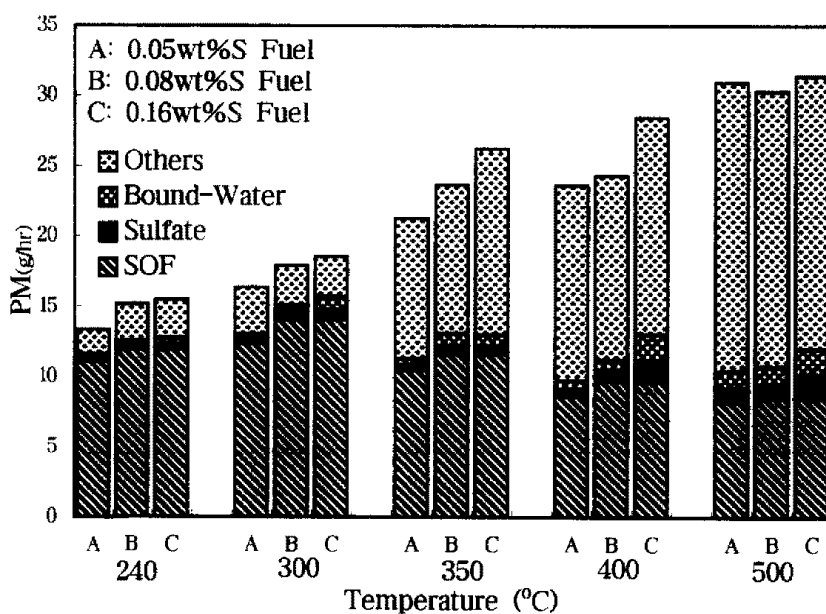
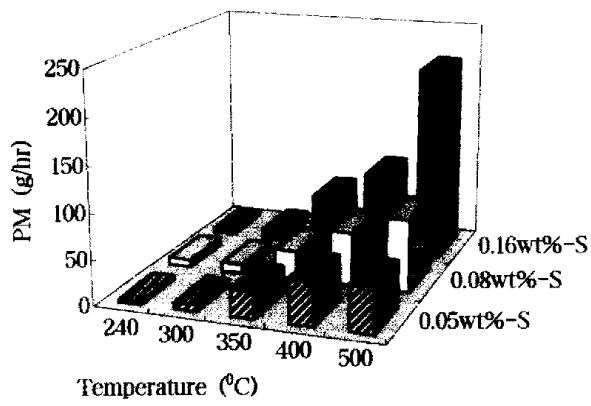
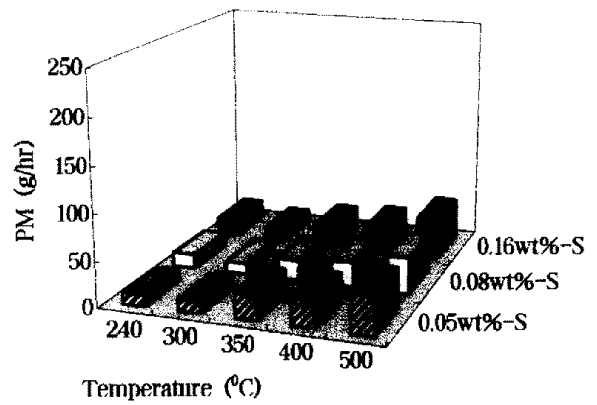


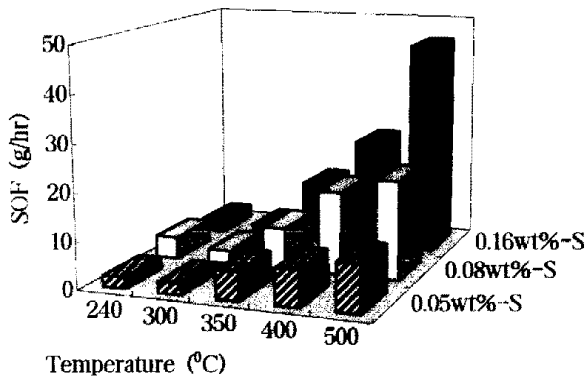
Fig. 1 Composition of particulate matter at different fuel sulfur content and different exhaust gas temperature



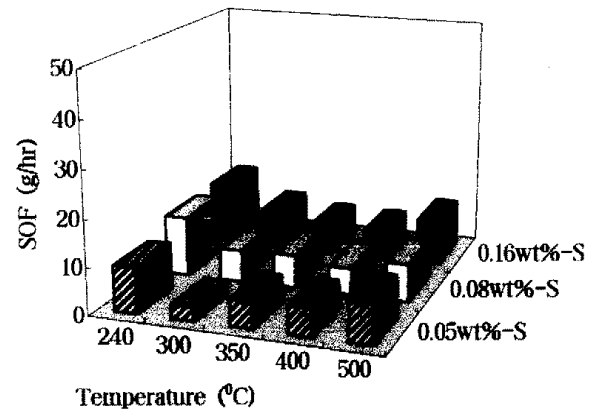
Catalyst A.



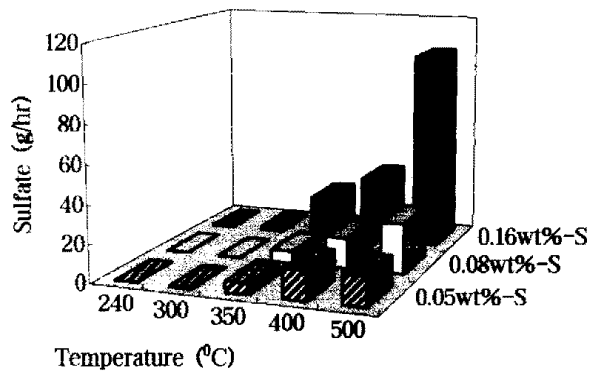
Catalyst B.



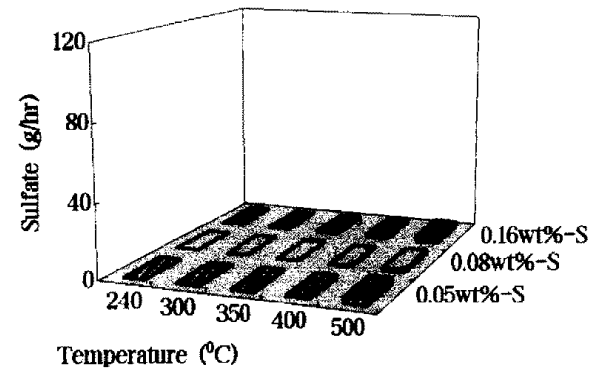
Catalyst A.



Catalyst B.



Catalyst A.



Catalyst B.

Fig. 2 PM, SOF and Sulfate emissions with catalysts at different fuel sulfur content and different exhaust gas temperature.