

自動車 排出가스와 그 対策(I)

Automotive Exhaust Gas and Its Preventive Measures

李 載 淳*

Jae Soon Lee

1. 序 論

內燃機關은 일찌기 軍用과 特殊用途는 물론, 최근 서민생활에 직결되어 널리 사용되고 있으며; 일상생활의 필수기계가 되어 놀랄만한 수의 엔진이 生産·使用되기에 이르렀다. 그러나 한편으로는 그것을 使用함으로써 사람들에게 害를 준다는 問題가 發生하였다. 특히 주위 사람들의 健康을 해칠 우려가 있는 有害成分을 포함한 가스의 排出, 또는 騒音의 發生이 큰 사회적 문제가 되어 그 방지대책이 종래의 性能向上에 대신하여 지상명제로서 研究 開發되고 있다. 이에 대한 대책은 일반적으로 엔진의 價格과 性能을 희생시키는 것은 不可避 하지만, 그것은 최근 세계적인 위기로 불리우는 에너지와 기타 資源의 節約과 相容할 수 없으므로 이러한 공해와 資源이 양립할 수 있는 방향으로의 새로운 內燃機關 研究가 강력하게 요망되고 있는 것이 현 상태이다.

엔진이 人體에 해를 줄 가능성이 있다는 것은 이전부터 알고 있던 바이다. 예를 들면 좁은 室内나 터널중에서 운전하면 많은 양의 酸素를 소비하기 때문에 短時間에 酸素가 부족하게 될 뿐만 아니라, 일산화탄소 함유량이 많은 排氣를 排出하게 되어 人體에 중대한 害를 준다. 그러나

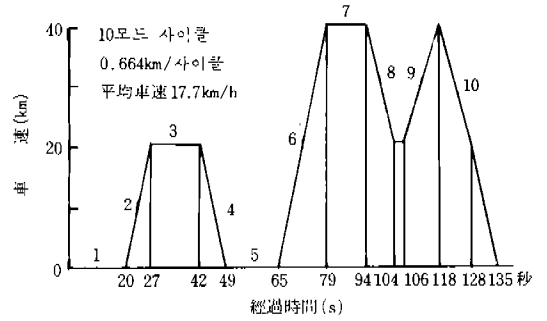
이와 비슷한 일이 全都市的인 問題가 되어 法規制가 된 것은 최근의 일이고, 排出가스에 대하여서는 미국에 의하여 약 10년 전부터 自動車의 排氣規制가 계획되어 今日 進行中이다. 또 騒音에 대하여서는 오히려 극히 최근부터 法規制化가 進行되고 있으나 어느 쪽도 사회의 요구를 완전히 만족시킬만한 對策技術은 容易하지 않다.

2. 排氣의 法規制

예를 들면 自動車 1台당 허용되는 有害成分의 量을 算定하는 것은 지극히 복잡하다. 어떤 地域에 대하여서는 그곳을 通過하는 車의 台數 및 時間的 經過나 거기서 排出된 가스가 어느정도 大氣中에 分散되는지, 途中에서 化學反應 등으로 변질되는 過程이나, 人間이 그 大氣를 얼마만큼 흡입하는지, 또 어느정도가 健康上의 無害限度인지 등을 알아야 한다. 또 이러한 것들은 自動車만이 排出源이 아니므로 그 복합적 작용이 중요하다라는 것도 모르고 있는 실정이다. 이러한 것들은 어느것 하나도 아직 명확히 밝혀져 있지 않지만 대책이 시급하기 때문에 각국의 法規制는 대체로 미국의 법규계를 모방한 것으로서 다음과 같다.

미국의 로스엔젤레스市에서 약 30년전 스모그의 發生으로 눈과 咽喉가 刺戟되는 問題가 發生되어 그 原因이 각 方面에서 究明되었는데, 그중 Haagen-Smit 등은 NO_x-HC-光系, 소위 光化學的 反應(photochemical reaction)說을 提唱하였고, 그것을 기초로하여 미국 정부는 승용차 1 台당 NO_x, HC(炭化水素) 및 CO의 3成分을 1976년까지 무대차의 수를 1/10로 低減한 目標을 定하고(이것을 마스크議員이 提唱하였으므로 마스크法이라 부른다), 順次 그것에 접근할만한 법규제를 만들었다. 그 最終 目標은 미국의 都市走行을 모방한 어떤 運轉法을 定하여 排氣中의 이 가스 濃度에 가스량을 公한 1km당의 排出量을 모든 乘用車에 대하여서 表 1 最左欄과 같은 값으로 定하였다. 그 후 석유 쇼크로 燃料 절약이 중요시 되어 미국정부의 규제는 대폭적으로 후퇴하였고 그 중 가장 엄격한 캘리포니아州에서도 제2欄과 같이 높은 값이 되었다. 단 HC는 光化學 스모그에 特히 關係가 깊으므로 낮은 값으로 規定하고 있다.

이와 같은 미국의 법규제에 대하여, 일본의 규제는 1978년의 最終値는 거의 미국의 1976년 目標値와 동일한 것인데, NO_x는 光化學 스모그의 原因뿐만 아니라 그 자신의 有害性 때문에 그 濃度を 낮게 잡고 있다. 體積濃度の 概算値를 最右欄에 표시하였다. 단, 表의 값을 얻기 위한 테스트 운전법은 일본의 경우 그림 1과 같은 10모드로 暖機運轉法(Hot사이클이라 함)으로 실시하는데, 미국의 경우는 LA-4모드라 칭하는 로스엔



時間 (s)	運 轉 條 件
1	엔진의 無負荷運轉狀態
2	出發부터 速度가 時速20km가 될 때 까지의 加速狀態
3	速度가 時速20km에서의 定速狀態
4	速度가 時速20km에서부터 停止할 때까지의 減速狀態
5	엔진의 無負荷運轉狀態
6	出發부터 速度가 時速40km로 될 때까지의 加速狀態
7	速度가 時速40km에서의 定速狀態
8	速度가 時速40km에서부터 時速20km로 될 때까지의 減速狀態
9	速度가 時速20km에서부터 時速40km로 될 때까지의 加速狀態
10	速度가 時速40km에서부터 停止할 때까지의 減速狀態

10모드에 의한 測定이란 自動車가 車輛重量에 荷重을 110kg 인 상태에서, 엔진이 暖機狀態가 된 후에, 表의 右측의 운전조건으로, 左측에 표시한 운전구간에서 發生한 排氣管으로부터 大氣中으로 排出한 排기가스량을 포함한 자동차 배출가스의 總량을 測定하는 방법을 指한다.

그림 1. 모드에 의한 測定

표 1. 美國, 日本 및 韓國의 乘用車 1 台當 許容値

	美國의 마키스法 (g/km)	美國 1977年 規制 ⁽¹⁾		日本의 規制		韓國의 規制		左의 濃度 概算値 ⁽²⁾
		聯 邦 (g/km)	캘리포니아州 (g/km)	1976년 (g/km)	1978년 (g/km)	1980년 (g/km)	1984年 (g/km)	
HC	0.255	0.932	0.255	0.25	0.25	3.8	2.8	320ppm C [60ppm C _e] ⁽³⁾ 0.15% 180ppm
CO	2.113	9.321	5.592	2.1	2.1	26.0	18.1	
NO _x ⁽⁴⁾	0.249	1.243	0.932	0.6 (0.85) ⁽⁵⁾	0.25	3.0	2.5	

(註) 1) 車輛 總重量 2.7톤 以下의 車, 冷間始動을 포함한 試驗法
 2) 1ℓ의 汽油인 理論混合比로서 8km 走行할 때의 平均
 3) ppm C; CH₄ 相當體積 含有率, ppm C_e; C₂H₄ 相當
 4) NO_x; NO, NO₂ 등의 總計, 단 엔진出口에서는 NO가 대부분
 5) ()內는 等價 慣性重量 1톤 以上의 車, 上은 1톤 以下.

벨레시市的 代表的 走行狀態의 재현으로 冷却始動(Cold사이클)을 포함한 것으로 最大速度도 90 km/h로 낮다.

84年度부터 실시하는 韓國의 規制値를 보면, 美國과 日本의 것에 比하면 約 10倍가량 완화한 것이다. 캐나다, 호주 또는 EEC 規制수준을 따라 잡으려고 하여도 그 規制치를 더 저감시켜야 된다. 人口密集 地域인 大都市는 앞으로 車輛台數의 急増과 더불어 우리나라도 그 規制 水準을 강화시킬 수 밖에 없으며 또 自動車工業을 輸出 主導 産業으로 育成시키기 爲하여서도 이 方向을 택할 수 밖에 없을 것 같다.

이상은 乘용차에 대한 것이고 트럭, 버스 등 에 대하여서는 별도의 規制가 定하여지고 있지만 이 경우 上記 3成分외에 煤煙과 黃酸 미스트 등 의 微粒子, 惡臭 등도 그 低減이 要望되고 있다.

3. 豫混合 燃燒(가솔린 기관에 해당)의 CO, HC, NO₂ 發生機構

(1) CO

一酸化炭素는 거의 一般的으로 空氣不足에 依하여 發生되고 그 實測値는 그림 2와 같다. 空氣過剩率λ가 1보다 큰 C點 右側에서는 CO의 농도가 떨어지나 λ<1인 C點 좌측에서는 어떤 對策으로도 燃燒室內에서의 低減은 되지 않는다. 그러므로 混合氣形成이 攣란한 始動時와 低負荷

時에 大量으로 發生하는 것을 피할 수 없기 때문에 이와 같은 상태에서도 혼합기형성을 改良하는 方策이 종종 연구되고 있다.

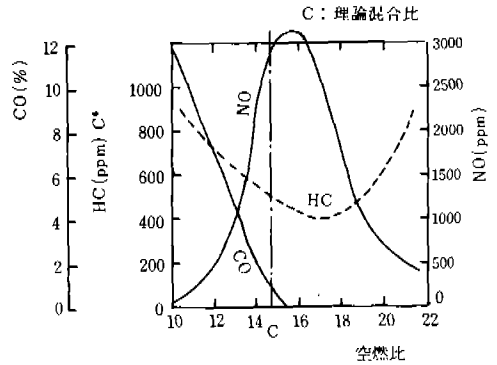


그림 2. 混合比의 影響(高負荷時의 經驗値)

(2) HC

排氣中의 HC는 未燃 또는 一部分 燃燒한 여러 가지 탄화수소의 총칭으로 C₂H₄, 또는 CH₄의 환산체적인 ppm단위로 測定된다. HC는 불완전 연소성분이므로 그림의 濃混合比에서 증대하는 것은 당연하지만 어느정도 이상 稀薄域에서 再增大하는 性質이 있다. MIT의 J.B Heywood 등의 연구에 의한 그림 3은, 배기밸브 직후의 HC 濃度와 가스 流量을 同時에 測定하여 그 相乘積으로서 HC 流量을 구하는 것으로, HC는 排氣밸브가 열린 직후와 閉止직전에 대량으로 流

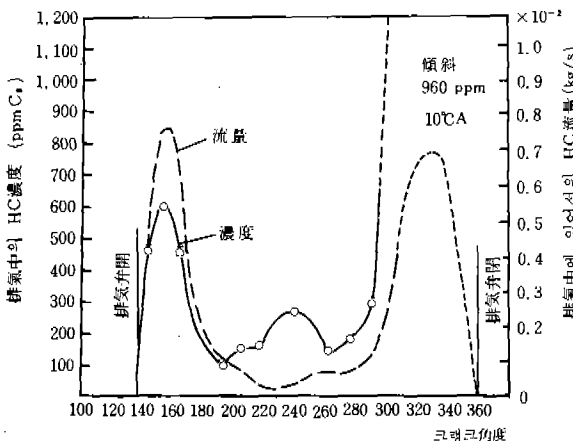


그림 3. 排氣밸브直後에 測定한 HC 濃度 및 流量의 變化

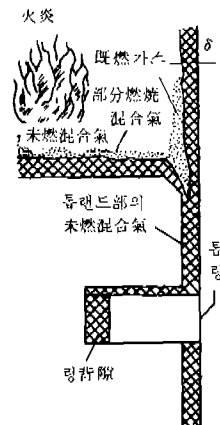


그림 4. 피스톤 上部에 形成된 未燃混合氣層

出하는 것을 알 수 있다. 이 사실을 설명하는 HC 生成모형은 우선 그림4의 피스톤링 上方의 틈새나 링 背面에는 壓縮行程中에 混合氣(20,000ppm C₁에 가까운 HC 함유량)가 挿入되고, 그 후 초기에 연소한 가스가 一部 頂端(Top land) 틈새에 侵入하지만 壁溫 가까이에서 바로 냉각되므로 混合氣는 燃燒되지 않고 最大壓力後에 그대로 실린더內로 逆流하여 排氣中의 HC의 重要部를 이룬다.

한편 실린더, 피스톤 上面 및 실린더헤드 壁에 극히 가까운 混合氣는 低溫에서 流動도 거의 없으므로 火炎이 그 속에 들어갈 수 없게 되어 消滅된다. 이 未燃混合氣層의 두께 δ는 0.1mm~1.0 mm(부분 연소층은 한층 두껍다)로 運轉條件 등에 따라 변하고, 稀薄混合氣에서는 연소 온도가 낮고 火炎傳播가 늦으므로 이 경우 냉각층은 두껍게 되고 HC가 대량으로 排氣中에 남게 된다.

그림 5(a)는 피스톤 上死點부근의 未燃層을 나타내고, (b)는 피스톤이 下降할 때 Top land 등의 틈새에서 流出된 未燃混合氣가 실린더面에 塗布시킨 모양을 나타내었다. 排氣밸브가 열린 직후는 밸브 가까이 있는 未燃混合氣의 高壓가스가 대량 吸出되어 流出하여, 그림 3의 前期의 山을 만든다. 또 (c)는 피스톤 上昇으로 실린더面의 未燃層을 끌어 올리는 모양을 나타내며, 後期 HC 增大는 이것에 기인한다. 그러므로 Top land를 짧게 하기도 하고, 링 背部를 좁게 함으로써 排氣 HC를 減少시킨다.

이상은 每사이클 같은 燃燒을 행할 때이지만 混合氣가 희박하여지면 燃燒火炎이 약하여질 뿐만 아니라, 사이클마다의 연소가 일정하게 되지 않아 失火 또는 극히 약한 연소가 때때로 일어나 HC를 급증시킨다.

다음에 HC는 排氣中 뿐만 아니라 크랭크 케이스 및 연료탱크와 氣化器部에서도 排出된다. 上記한 바와 같이 피스톤 틈새에는 우선 혼합기가 挿入되고, 그 후 연소가스가 混入된다. 그것들의 大部分은 膨脹時 실린더로 逆流하지만 一部는 링에서 누출되어 크랭크실로 流出한다. 이 누출된 가스를 브로바이(blow-by) 가스라 하며, 그중 약 2/3는 미연혼합기이다. 따라서 HC 濃度가 극히

높아 排氣 HC에 匹敵하므로 대기로 방출하는 것은 허용되지 않는다.

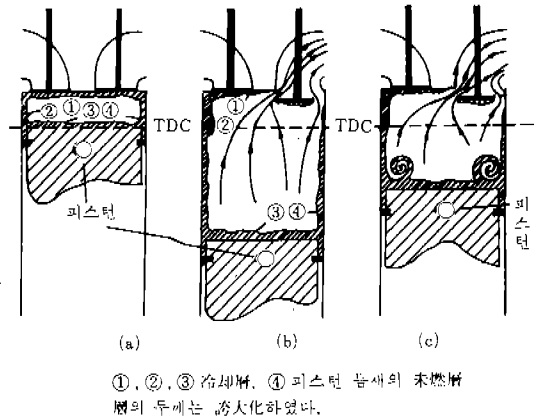


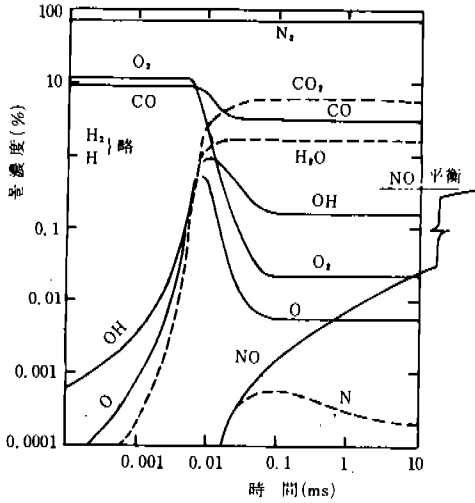
그림 5. 未燃混合氣(HC)의 流出過程

이 對策은 크랭크실에서 吸氣孔으로 브로바이 가스를 還流시키는 비교적 간단한 방법으로 달성시킬 수 있고, 미국의 排氣規制로서 最初로 이 대책은 義務化되었다. 다음에 연료탱크와 氣化器部에서의 가솔린 증기의 누출 방지 장치의 부착도 義務化되었다. 예를 들면 엔진 정지시의 蒸氣補取에는 活性炭에 의한 흡착이 응용되고 있다.

(3) NO_x

실린더내에서 生成되는 窒素酸化물은 주로 NO로서, 공기중의 窒素와 酸素가 化合하여 약 1,500 °C 이상의 高溫에서만 發生하고, 동시에 高溫이 될수록 急增한다.

그림 6에 나타난 바와 같이 다른 燃燒成分은 1/10,000 秒 이내에 平衡濃度에 도달하지만 NO만은 平衡까지에 긴 시간을 要한다. 즉 반응속도가 늦다. 그러므로 平衡論에 의한 排氣中의 NO를 精確하게 예측하는 것은 불가능하며, 後述할 카이네틱 모델(Kinetic model), 즉 平衡에 도달할 때까지의 반응과정을 계산할 필요가 있고, 高溫이 오래 계속될수록 NO의 生成이 크다. 連續燃燒에서는 비교적 저온에서도 高溫滯留 時間이 길기때문에 NO는 많이 發生하여 이 때문에 그 火炎의 길이를 짧게 하든지, 火炎을 가까운 水管 등의 冷壁에 닿게 하여 NO를 低下시키는 방법을 취한다.

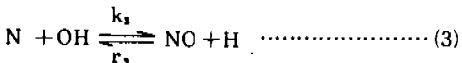
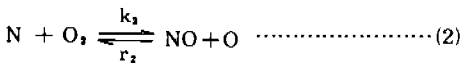
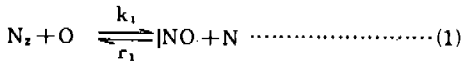


CH₄/空氣의 理論混合氣를 CO-H₂-空氣라고 假定하고, 壓力10 atm, 火炎溫度2477K로 計算

그림 6. 平衡까지의 時間經過

다음으로 가스의 온도가 最高로 되는 混合比는 약 13:1의 농후한 부분이지만, 거기에서는 燃燒中에서만 酸素가 존재하고 燃燒後는 거의 없게 되어 稀薄域일수록 酸素는 증가한다.

NO의 生成速度는 高温과 함께 窒素와 酸素分子數에 비례하므로 그림2와 같이 NO최대치는 오히려 16:1과 같이 稀薄域으로 이동한다. 결국 NO는 고온에서 장시간 窒素와 酸素의 존재하에서 多量으로 發生한다. 이것을 구체적으로 알기 위한 Kinetic model 계산은 일반적으로 다음의 반응식으로 계산된다.



式1, 2를, Zel'dovich 機構라 한다. 이 두 式으로서는 보통은 近似度가 높아 式3을 加하는 방법을 擴大Zel'dovich 機構라 한다. 이 계산에서 이것 이외의 반응은 전부 한 순간에 그 溫度의 平衡値에 도달하는 것으로 본다. 또 上式의 반응 속도에 대하여서는 많은 實驗値가 있지만 日本機械學會 分科報告 NO.232(1975)에 의하면, 反

應速度가 낮은 素反應을 무시하여 反應速度를 求한 Arrhenius式 $v=A \exp(-75100/RT)$ 에서 k_1, r_1 등은 식4와 같다.

$$\left. \begin{aligned} k_1 &: 6.89 \times 10^{13} \exp(-75,100/RT) \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s} \\ r_1 &: 1.55 \times 10^{13} \text{ } \\ k_2 &: 9.81 \cdot 10^9 T \exp(-6,610/RT) \text{ } \\ r_2 &: 2.10 \times 10^9 T \exp(-38,550/RT) \text{ } \\ k_3 &: 4.20 \times 10^{13} \text{ } \end{aligned} \right\} (4)$$

$R \approx 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$, 이 式에서 NO 生成速度를 구하는 데에는 우선 1~3에서

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} &= \{k_1 [N_2][O] - r_1 [NO][N]\} \\ &+ \{k_2 [N][O_2] - r_2 [NO][O]\} \\ &+ \{k_3 [N][OH] - r_3 [NO][H]\} \end{aligned}$$

또 $d[N]/dt = 0$ 의 假定 및 式 1, 2, 3에서 $[N]$ $[H]$ 를 소거하면 다음 式을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} &= 2[O] \frac{k_1 [N_2] - \frac{r_1 r_2 [NO]^2}{k^2 [O_2]}}{1 + \frac{r_1 [NO]}{k_2 [O_2] + k_3 [OH]}} \\ &\text{mol/cm}^3 \cdot \text{s} \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

여기에서 $[O]$ 등은 O의 1cm³당의 物數등을 나타낸다.

이 式을 燃燒室內的 燃燒過程을 非混合모델로서, 分割된 各區分으로 적용하여 이미 구한 가스온도를 $k_1, r_1 \dots\dots$ 에 대입한다. dt는 크랭크角 1° 정도에 따른 數值計算을 한다.

그림 7은 계산 결과의 例로서 早期에 연소한 점화 플러그 부근의 가스는 그림 8과 같이 온도가 높고, 또한 滞在시간이 길기 때문에 後期에 연소하는 가스에 비하여 NO가 대단히 높다. 또 여기서 중요한 것은 그 溫度에서 平衡에 도달하는 것으로 계산하면, 排氣溫度에서는 NO는 거의 없게 되고 실제와 반대이다. 카이네틱 이론에서는 低温에는 반응속도가 급히 減少하여 사실상 反應이 멈추고, 實線과 같은 값으로 排氣中에 남는다. 이와 같은 현상을 반응의 凍結이라 한다.

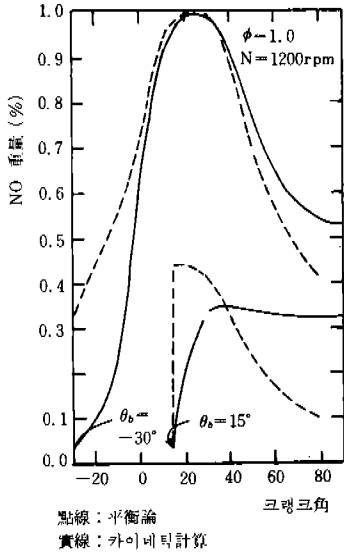


그림 7. 早期(-30°)와 後期(15°)燃燒가스中の NO濃度の 經過

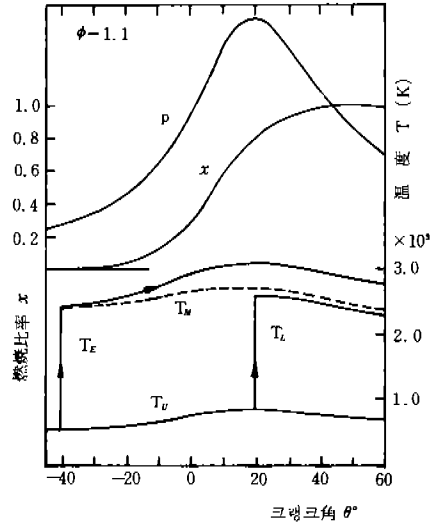


그림 8. 初期燃燒部の 溫度 T_E 와 後期の T_L 의 經過의 比較, T_M 는 燃燒가스의 平均溫度 T_U 는 未燃燒가스의 溫度

(다음호에 繼續)