

경유 중 황이 산화촉매 장착 디젤엔진의 입자상물질에 미치는 영향

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

조강래 · 신영조¹⁾ · 류정호¹⁾ · 김희강²⁾

국립환경연구원 대기연구부

¹⁾ 국립환경연구원 자동차공해연구소

²⁾ 건국대학교 환경공학과

(1997년 11월 10일 접수, 1998 2월 4일 채택)

Kang-Rae Cho, Young-Jo Shin¹⁾, Jung-Ho You¹⁾, Hui-Kang Kim²⁾

Department of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research

¹⁾ *Motor Vehicle Emission Research Lab., National Institute of Environmental Research*

²⁾ *Department of Environmental Engineering, Konkuk University*

(Received 10 November 1997; accepted 4 February 1998)

Abstract

The most desirable diesel oxidation catalyst (DOC) should have the properties of oxidizing CO, HC and SOF effectively at low exhaust gas temperature while minimizing the formation of sulfate at high exhaust gas temperature.

Precious metals such as platinum and palladium have been known to be sufficiently active for oxidizing SOF and also to have high activity for the oxidation of sulfur dioxide (SO₂) to sulfur trioxide (SO₃). There is a need to develop a highly selective catalyst which can promote the oxidation SOF efficiently, on the other hand, suppress the oxidation of SO₂.

In this study, a Pt-V catalyst was prepared by impregnating platinum and vanadium onto a Ti-Si wash coated ceramic monolith substrate. A prepared Pt-V catalytic converter was installed on a heavy duty diesel engine and the effect of fuel sulfur on particulate matter (PM) of heavy duty diesel engine was measured. The effect of fuel sulfur on PM of Pt-V was also compared with that of a commercialized Pt catalyst currently being used in some of the heavy duty diesel engines in advanced countries.

Only 1~3% of sulfur in the diesel fuel was converted to sulfate in PM for the engine without catalyst, but almost 100% of sulfur conversion was achieved for the engine with Pt catalyst at maximum loading condition. In the case of Pt-V catalyst, there was no big difference in conversion with the base engine even at maximum loading condition.

The reason of SOF increase according to the increase of sulfate emission was identified as the washing off effect of bound water in sulfate.

Key words : diesel oxidation catalyst, diesel particulate, sulfate, soluble organic fraction (SOF)

1. 서 론

경유 중 황은 디젤엔진의 입자상물질에 크게 영향을 미친다(Hare *et al.*, 1979; Wall and Hoekman, 1984; Wall *et al.*, 1987). 경유 중 황함유량을 줄이면 입자상물질을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 피스톤링이나 실린더 라이너 등이 부식되는 것을 감소시켜 엔진의 수명을 연장시킬 수 있다(Baranescu, 1988).

연료 중 황은 연소과정에서 SO₂로 산화되어 대부분 대기 중으로 배출되나 일부 SO₂는 산소가 많은 연소조건에서 산화되어 SO₃가 되고 배기온도가 높을 때 물과 쉽게 반응하여 증기상태의 황산이 되어 결합수를 함유한 황산입자로 대기 중에 배출된다.

일반 대형 디젤엔진에서 경유 중 황이 황산염(sulfate)으로 전환하는 율은 2~6%라고 보고하고 있다(Wall and Hoekman, 1984; Wall *et al.*, 1987; Baranescu, 1988). 그러나 산화력이 강한 촉매를 사용할 때는 SO₂가 더 쉽게 산화되어 sulfate로의 전환율이 더욱 높아지며 Wall and Hoekman(1984)의 보고에 의하면 sulfate는 상대습도 50%에서 1.3배의 결합수를 함유한다고 한다.

또한 대기 중에 배출된 SO₂는 대기 중에서 복잡한 메카니즘에 의해 산화되어 sulfate가 된다(Truex *et al.*, 1980; 한진석, 1997). 이는 지역적으로 기상조건이나 온도조건에 따라 상이하지만, 대기 중에서 SO₂의 25~75%는 sulfate로 전환된다. 미국의 캘리포니아주의 South Coast Air Basin에서는 SO₂ 50%가 sulfate로 전환된다고 보고하고 있다(Inghan *et al.*, 1987). 경유 중 황이 디젤엔진에서 산화되어 직접 sulfate로 배출되기도 하고, SO₂가 대기 중에서 2차 반응을 일으켜 sulfate가 되기도 하지만, 어떤 경우든 대기 중의 입자상물질을 증가시켜 대기를 오염시킨다. 그러나 디젤산화촉매(DOC: diesel oxidation catalyst)를 사용하면 SO₂가 쉽게 산화되어 sulfate로 되기 때문에 도심의 복잡한 도로변에 유해한 sulfate농도를 증가시켜 건강상의 위해를 줄 수 있을 뿐만 아니라 디젤자동차의 입자상물질을 엄격하게 규제하는 경우 경유 중 황에 의한 입자상물질 기여율이 커서 입자상물질의 규제를 만족시키기 어렵다(Khar, 1993).

본 연구에서는 DOC를 사용하지 않았을 때와 사

용했을 때에 있어서 경유 중 황이 디젤 입자상물질에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 백금(Pt)촉매를 사용할 때에는 배기온도가 높을때 sulfate의 증가와 함께 용해성 유기화합물(SOF: soluble organic fraction)도 증가하는데 이에 대한 원인도 실험을 통하여 규명해 보았다.

2. 실험방법

2.1 실험용 엔진 및 연료

실험에 사용한 엔진은 현재 시내버스에서 많이 사용하고 있는 고출력 대형 디젤엔진(배기량 11,149 cc, 최대마력 225 hp, NA엔진)을 사용하였으며, 실험용 연료는 황함유량을 달리하는 3가지 연료를 사용하였다. 실험용 연료는 황 이외의 연료조성 변화에 의한 입자상물질의 영향을 배제하기 위하여 시중에서 판매하고 있는 S사의 저황경유(황함량 453ppm)를 기준연료로 사용하여 황함유량이 35.8wt%인 DTBD[di-tert-butyl disulfide (CH₃)₂CS₂]를 첨가하여 황함유량을 조절하고 0.05wt%, 0.08wt%, 0.16wt%의 황을 함유한 경유를 조제하여 사용하였다. 실험용 연료의 물리·화학적특성은 표 1과 같다.

Table 1. Physical and chemical properties for test diesel fuel.

Items	Properties		
	Diesel 1	Diesel 2	Diesel 3
Sulfur Content (wt%)	0.045	0.08	0.164
Cetane Index	55.9	52.1	52.7
Gravity 15/4°C	0.8276	0.8403	0.8408
Residue Carbon (%)	0.03	0.03	0.03
Distillation Profile % Recovered (°C)			
0	167	172	171
10	196	203	208
50	272	275	279
90	342	352	355
EP	374	381	388
Elemental Analysis (wt%)			
C	86.4	87.3	86.8
H	14.3	14.1	14.1
N	0.72	0.7	0.68
O	0.52	0.44	0.43
Hydrocarbon Analysis (wt%)			
Aromatics	22.5	22.5	22.5
Remainder	77.6	77.6	77.6

2.2 실험용 촉매장치

촉매는 현재 미국 등 선진국에서 대형 디젤 자동차의 산화촉매로 일부 사용하고 있는 Pt촉매와 경유 중 황에 의한 sulfate의 생성을 억제하기 위하여 조촉매로서 바나듐(V)을 첨가한 Pt-V촉매(본 연구를 위해 만든 Prototype)를 사용하였다. 촉매장치의 규격은 표 2와 같다.

2.3 실험용 엔진의 운전조건

배기온도에 따른 입자상물질(PM: particulate matter)의 배출특성과 경유 중 황이 입자상물질 중 sulfate로 전환하는 율(이하 황의 전환율이라 함)을 알아보기 위하여 실험용 엔진의 엔진 동력제상에서의 운전조건은 엔진의 회전속도 및 부하를 조절하여 표 3과 같이 배기온도를 5단계로 구분하여 설정하였다.

2.4 디젤 입자상물질 시료포집 및 분석

디젤엔진의 입자상물질 시료채취를 위한 실험장치의 구성은 그림 1과 같다.

대형 디젤엔진을 220kw전기동력계(NISHISHIBA, NEDD-146H)에 장착하고 표 3의 엔진운전조건으

Table 2. Specification of catalytic converter.

Items	Pt	Pt-V
Monolith Substrate	Corning Ex-80	Corning Ex-80
Dimension (mm)	229 × 152	229 × 152
Cell Density (cell/in ²)	400	400
Wall Thickness (mm)	0.165	0.165
Catalyst	Pt	Pt/V
Wash Coat	Al ₂ O ₃	Ti-Si
Pt Loading (g/l)	1.41	0.60
V Loading (g/l)	0	1.48

Table 3. Engine operating condition on engine dynamometer for sampling of diesel particulate.

Mode	Engine Speed(rpm)	Load Rate(%)	Exhaust Gas Temp.(°C)
1	1400	25	240
2	1400	40	300
3	1600	50	350
4	1600	60	400
5	1400	80	500

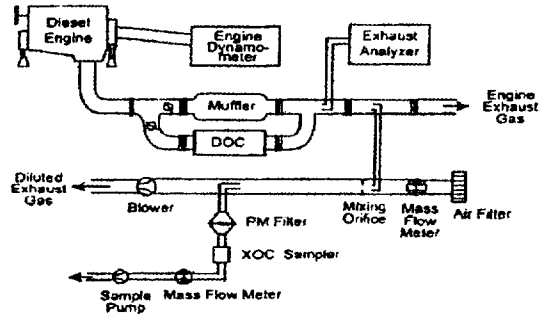


Fig. 1. Schematic diagram of gaseous and particulate matter sampling system.

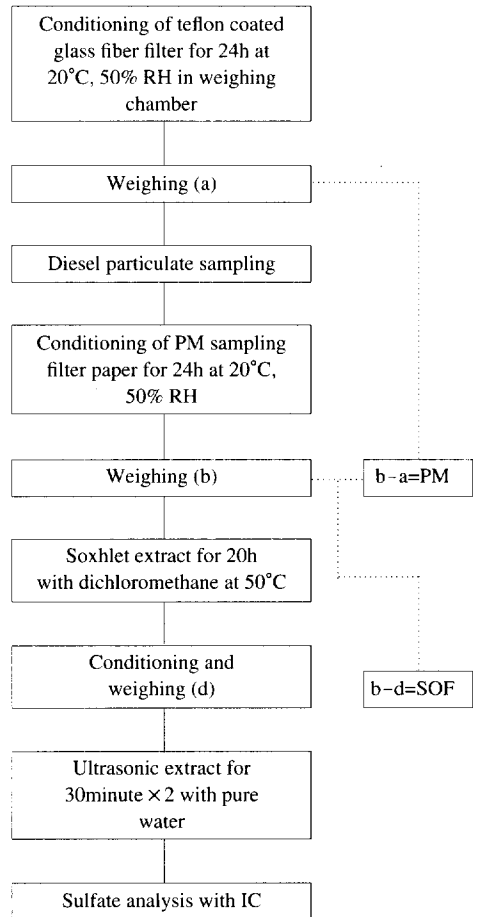


Fig. 2 Procedure of particulate matter (PM) sampling, SOF and sulfate analysis.

로 엔진을 운전하면서 배출되는 배출가스 중 입자상물질을 미니회석터널(AVL 494형)을 사용하여 채취하였다. 배출가스는 깨끗한 공기로 20~50배로 희석하여 여지표면에서의 회석배출가스 온도가 52°C 이하로 유지되도록 하면서 채취하였다. 여지는 테프론 코팅된 유리섬유여지(Pallflex사제)를 사용하였다. 입자상물질 포집 그대리에 있어서 여지는 실내 공기온도 20°C, 상대습도 50%로 유지한 weighing chamber내에서 24시간 방치 한 후 microbalance(SACD-WC)를 사용하여 무게를 측정하였다.

디젤 배출가스 중 입자상물질의 채취, 입자상물질 중 용해성 유기화합물 및 sulfate의 분석방법의 개요를 그림 2에 나타내었다.

입자상물질 시료채취시 엔진오일 중에 흡착된 sulfate에 의한 영향을 최소화하기 위하여 실험 시작전 엔진오일을 교환하고 0.2wt% 황을 함유한 경유를 사용하여 엔진을 10시간 운전하여 엔진내부에 침착되어 있는 sulfate를 세척하였다. 엔진오일을 다시 교환하고 0.05wt% 황을 함유한 경유로 4시간 운전한 후에 입자상물질을 채취하였다.

2.5 디젤 입자상물질 중 Sulfate와 SOF 상관 측정방법

Pt촉매사용시 배기온도가 높을 때 SOF가 증가하는 요인은 여러 가지로 설명하고 있다. 즉, Wall and Hoekman(1984)은 배출가스 중 황산이 많이 함유되어 있을 때 여지의 표면에 황산과 수분이 함께 포집되기 때문에 여지의 여과효율을 증가시키고 황산에 의해 가스상 탄화수소의 흡수효과(scrubbing effect)를 증가시킨다고 하였으며, Zelenka *et al.* (1994)은 입자상물질 중 SOF를 이염화메탄(CH₂Cl₂)으로 속실텐(soxhlet)추출시 황산에 결합된 결합수가 씻겨나가기 때문이라고 하였다.

본 연구에서는 입자상물질 중 sulfate가 많을 때 함유될 때 SOF가 증가하는 요인을 규명하기 위하여 다음과 같은 세 가지의 실험을 실시하였다.

첫째, CH₂Cl₂ 용매를 사용하여 soxhlet 추출시 sulfate에 결합된 수분의 세척효과, 둘째, 여지에 포집된 황산과 결합수에 의한 여과효율의 증대 및 scrubbing 효과, 셋째, 촉매에 의한 고비점 탄화수소의 생성이나, scrubbing 효과에 의한 저비점 탄화수소의 흡착효과이다.

2.5.1 용매추출시 sulfate에 결합된 수분의 세척효과 측정방법

테프론 코팅된 유리섬유제 여지에 황산용액(0.05 N, 0.1 N, 0.15 N 및 0.3 N H₂SO₄)을 함침시키고 온도 20°C, 상대습도 50%로 조절된 항온항습실(weighing chamber)에서 건조시킨 후 micro balance로 무게를 측정하고 soxhlet 추출기에서 추출하였다. 여지는 함침한 황산농도별로 각각 6개씩을 준비하였다. 여지는 원통형 thimber filter에 넣고 추출용매는 CH₂Cl₂ 200 ml를 사용하여 50°C에서 24시간 추출하였다. 용매 추출 후 여지는 weighing chamber에서 추출전과 동일한 조건으로 건조시킨 후 무게를 측정하고 SOF량을 산출하였다. 또한 황산함침여지 3개씩을 암모니아수를 넣은 데시게이타 내에서 1시간 이상 방치하여 여지의 황산을 황산암모늄으로 전환시킨 후 soxhlet 추출하여 SOF량을 산출하였으며, SOF를 추출한 여지는 순수로 초음파 세척하여 IC로 sulfate를 분석하였다.

2.5.2 Sulfate 및 결합수가 입자상물질 여과효율에 미치는 영향 분석방법

여지에 포집된 황산과 결합수가 입자상물질의 여과효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 황산용액(0.05 N, 0.1 N 및 0.15 N H₂SO₄)을 함침시킨 여지를 사용하여 2.4항의 시험방법에 의해 입자상물질을 측정하였다. 이때 엔진의 운전조건은 60% rpm/최대 부하로 하였다. 입자상물질의 포집은 황산용액 함침 여지별로 각 6회 측정하여 이 중 3개의 입자상물질 포집여지는 암모니아수로 처리하여 SOF 및 sulfate를 측정하였다.

2.5.3 DOC에 의한 SOF 중 탄화수소 조성 변화 분석

대형 디젤엔진의 중간회전속도(intermediate rpm) 및 최대 부하조건에서 엔진을 운전하면서 Pt 촉매 사용 전후에 있어서 입자상물질을 채취하고 입자상물질 중 SOF를 soxhlet 추출 한 후, GC로 탄화수소 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경유 중 황함유량과 디젤엔진의 입자상물질

경유 중 황함유량을 변화시켜가면서 디젤엔진의

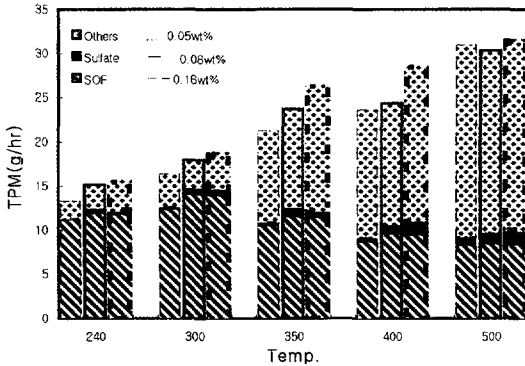


Fig. 3. Composition of particulate matter at sulfur content and exhaust temperature.

운전조건 변화에 따른 입자상물질과 입자상물질 중에 함유되어 있는 SOF 및 sulfate를 측정하여 그림 3에 나타내었다.

그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이 전체 입자상물질 중 SOF 구성비율은 엔진의 부하율에 따라 다르다. 즉 25%엔진부하율/1400 rpm, (배기온도 240°C)에서는 76~83%, 50% 엔진부하율/1000 rpm (배기온도 350°C)에서는 48~49%이며 80% 엔진부하율/1400 rpm (배기온도 500°C)에서는 27~35%를 나타내고 있다. 전체 입자상물질 중 SOF의 비율은 엔진의 부하율이 높을수록, 배기온도가 높아질수록 감소한다.

Sulfate에 있어서도 배기온도가 상승하면 증가하는 경향을 나타내나, 전체 입자상물질 중 sulfate의 구성비율은 2~5%로 나타났다.

경유 중 황이 얼마나 입자상물질로 전환하는가를 알아보기 위하여 황의 전환율을 산출하여 표 4에 나타내었다. 황의 전환율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{황의 전환율(\%)} = \left[\frac{(\text{입자상물질 중 sulfate(g/h)} \times 0.3265)}{\text{연료소비량(g/h)} \times \text{경유 중 황함유량(\%)}} \right] \times 100$$

여기서 0.3265는 황산(H₂SO₄) 중의 황의 비를 나타내며 연료소비량은 엔진 동력계에서 실측한 값을 사용하였다.

표 4에서 볼 수 있는 바와 같이 경유 중 황이 입자상물질 중 황으로의 전환율은 0.9%~3.5%로서,

Table 4. Conversion rate of fuel sulfur to particulate sulfate 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

같은 온도조건에서는 경유 중 황이 증가하면 전환율은 낮아지며 같은 황함유량에서는 배기온도가 상승하면 증가하는 경향을 나타내고 있다.

이와 같은 결과는 Opris 등(1993), Truex 등(1980) 및 Wall 등(1987)의 연구결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 즉, Opris 등은 대형 디젤엔진을 사용하여 US-EPA 13모드 중 9모드(75% 엔진부하율/최대엔진회전수)와 11모드(25% 엔진부하율/최대엔진회전수)에서 황함유량 0.01wt% 및 0.29wt%인 경유를 사용하여 황의 전환율을 측정된 결과 0.3~1.2% (평균 0.8%)였다. 또한 Truex 등과 Wall 등은 경유 중 황함유량이 증가하면 황의 전환율은 감소한다고 하였다.

3.2 경유 중 황함유량과 디젤산화촉매 장착 엔진의 입자상물질

DOC는 디젤 입자상물질 중 SOF를 산화시켜 저감시키는 역할을 하지만 SO₂를 산화시켜 sulfate를 생성시키는 역할도 하므로 연료 중 황이 많이 함유되어 있으면 디젤엔진의 고부하 운전시(배기온도가 높을 때) sulfate의 생성이 급격히 증가하여 입자상물질의 배출량을 증가시킨다.

본 연구에서는 SOF의 산화력이 좋은 Pt촉매와 sulfate의 생성을 억제할 수 있는 Pt-V촉매를 사용하여 엔진의 배기온도 조건을 변화시켜 가면서 연료 중 황함유량의 변화에 따른 입자상물질, SOF 및 sulfate의 배출량을 측정하여 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 Pt촉매에 있어서는 배기온도가 상승함에 따라 입자상물질이 증가하였으며 황함유량이 많을 수록 입자상물질의 증가량은 크게 나타났다. 이는 배기온도가 높아질수록 sulfate의 증가에 따라 전체적으로 입자상물질이 증가되기 때문이다. Pt-V 촉매에 있어서는 SOF의 저

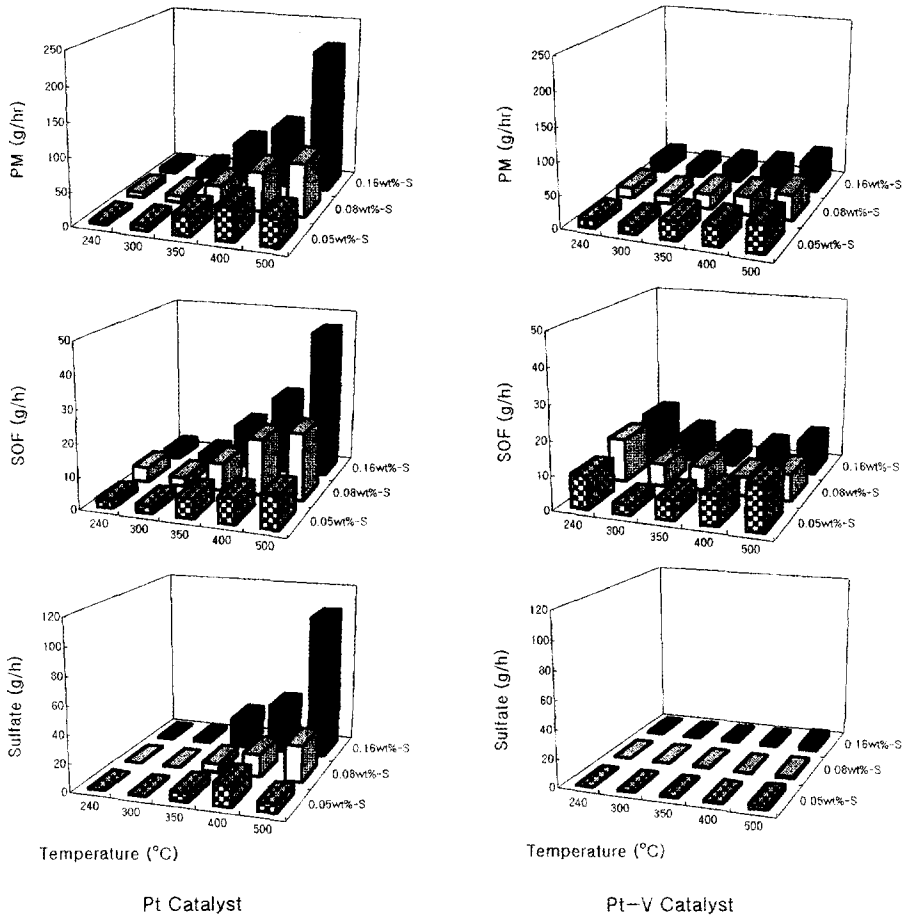


Fig. 4. PM, SOF sulfate emissions with catalysts at sulfur content and exhaust temperature.

감율은 Pt촉매보다 낮지만 고온에서 sulfate의 억제 효과가 크기 때문에 배기온도의 상승에 따라 입자상물질의 증가는 크게 나타나지 않았다.

Pt촉매와 Pt-V촉매에 있어서 배기온도 및 경유 중 황함유량에 따른 SOF의 배출특성은 아주 상이하게 나타났다. Pt촉매에 있어서는 배기온도가 상승할수록 SOF 배출량은 증가하였으며 경유 중 황함유량이 많을수록 SOF 배출량은 높게 나타났다. 즉 배기온도가 400°C 이상에서는 경유 중 황함유량 0.05 wt%를 제외하고는 모두 촉매부착전보다 SOF가 증가하는 것으로 나타났다. SOF는 높은 온도에서 촉매에 의하여 쉽게 산화되는 물질임에도 불구하고 배기온도가 높아짐에 따라 더욱 증가하는 것

은 흥미 있는 사실이다. 이의 원인에 대해서는 3.3항에서 자세히 설명하였다.

Pt-V촉매에 있어서는 배기온도 240°C에서 SOF 배출량이 제일 높고 온도가 상승할수록 감소하는 경향을 나타내며 500°C에서 다소 높게 나타났다. 이는 Pt촉매보다 산화력이 떨어져 낮은 온도에서는 정화율이 낮으나 온도가 높아질수록 SOF의 정화율이 높아지고, 500°C 이상의 높은 온도에서는 Pt촉매에서와 같이 sulfate에 의한 SOF 증가 현상이 다소 나타남을 알 수 있다.

Sulfate 배출량은 배기온도가 상승함에 따라 증가하였으며, 같은 배기온도에서는 경유 중 황함유량이 증가함에 따라 sulfate의 배출량은 증가하였다. Pt촉

Table 5. Conversion rate of fuel sulfur to particulate sulfate at different engine exhaust temperature with catalyst converter.

Catalyst	Fuel S. (wt%)	Exhaust Temperature (°C)				
		240	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	55.6
	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

매는 온도의 상승 및 경유 중 황함유량의 증가에 따라 sulfate의 증가량이 현저히 나타나, 황함유량이 0.16 wt%인 경유에 있어서는 배기온도 500°C에서 전체 입자상물질 중 sulfate가 49%를 차지하였다.

대형 디젤엔진에 있어서 경유 중 황이 디젤 입자상물질 중 황으로의 전환율은 0.9~3.5%로 나타났다. 그러나 Pt촉매를 사용하면 높은 배기온도에서는 sulfate의 생성이 급격히 증가하기 때문에 황의 전환율도 높게 나타났다. 표 5에 Pt촉매와 Pt-V촉매에 있어서 연료 중 황이 입자상물질 중 황으로의 전환율을 나타내었다.

표 5와 같이 배기온도가 300°C 이하일 때의 Pt촉매와 배기온도 400°C 이하일 때 Pt-V촉매에 있어서는 촉매사용전과 비슷한 황의 전환율을 나타내고 있으나 Pt촉매에 있어서 배기온도가 상승하면 황의 전환율은 현저히 증가하여 500°C, 0.16 wt%S에 있어서는 100%를 초과하고 있다. 즉, 경유 중에 함유되어 있는 황이 100% 전환되는 것 보다 높은 값을 나타내고 있다. 이는 고부하운전시 유탄유 중에 함유된 sulfate가 배기관을 통하여 배출되는 것으로 사료된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 경유 중에 함유된 황은 촉매를 사용하지 않을 때는 1~6% 정도가 sulfate로 배출되고 나머지는 SO₂로 배출된다. 그러나 DOC를 사용하면 sulfate의 배출량은 증가하고 특히 Pt촉매를 사용할 때는 고부하운전시 100%를 초과하여 sulfate를 배출하는 경우도 있다. 그러므로 디젤자동차의 입자상물질을 저감시키기 위해서는 경유 중 황함유량을 줄이고, DOC를 사용할 때는 sulfate의 생성을 억제할 수 있는 Pt-V와 같은 촉매가 사용되어야 할 것으로 사료된다.

3.3 디젤 입자상물질 중 Sulfate와 SOF의 상관분석

3.3.1 응매 추출시 Sulfate에 결합된 수분의 세척효과
 디젤 입자상물질 중 sulfate에 결합된 결합수가 SOF의 응매추출시 세척되어 SOF측정에 영향을 미치는지를 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 테프론 코팅된 유리섬유여지에 황산용액만을 함침하고 일부는 결합수에 의한 영향을 배제하기 위하여 암모니아수로 처리하여 황산을 황산암모늄으로 한 후, 각각을 soxhlet추출하여 SOF를 산출하였다. 황산암모늄처리 전·후(황산의 조해성을 배제하기 전·후)의 SOF량과 sulfate량과의 관계를 그림 5에 나타내었다.

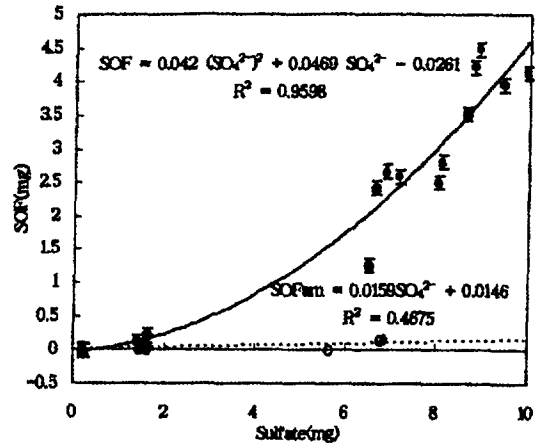


Fig. 5. Relationship between SOF and sulfate concentration.

그림 5와 같이 SOF는 sulfate의 증가에 따라 증가하였으며 SOF와 sulfate의 관계식은 $SOF = 0.042(SO_4^{2-})^2 + 0.0469SO_4^{2-} - 0.0261$ 을 나타내었고 상관계수는 $R^2=0.9598$ 로서 높게 나타났다. 한편 황산을 암모니아수로 처리하여 황산암모늄으로 한 후 soxhlet추출할 때는 sulfate의 증가에 따라 SOF가 거의 증가하지 않은 것으로 보아, sulfate 중 결합수는 soxhlet추출할 때 CH₂Cl₂에 의해 세척되며 sulfate의 증가와 더불어 증가한다는 것이 확인되었다.

3.3.2 황산 및 결합수에 의한 포집효율의 증가 및 Scrubbing 효과

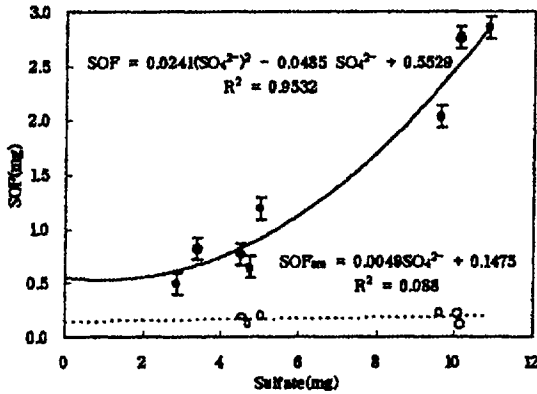


Fig. 6. Relationship between SOF and sulfate concentration in total particulate matter.

입자상물질 중 sulfate와 sulfide에 결합되어 있는 결합수가 여지의 입자상물질 포집효율에 어떠한 영향을 미치는 지를 알아보기 위하여 황산용액을 합침시킨 여지로 입자상물질을 포집하고 일부는 암모니아수로 처리하여 황산을 황산암모늄으로 전환시킨 후, SOF와 sulfate를 측정하였으며 그 결과를 그림 6에 나타내었다.

그림 6과 같이 SOF는 sulfate의 증가에 따라 증가하였으며 수분의 영향을 배제하기 위하여 황산을 황산암모늄으로 전환한 후에는 sulfate의 증가에 따라 SOF가 거의 변화하지 않았다. 이와같은 현상은 sulfate와 결합수에 의한 여지의 입자상물질 여과효율의 증가로 미세먼지가 더 많이 여과되거나, scrubbing 효과에 의해 탄화수소가 더 많이 흡착되어 SOF가 증가되지 않는 것이다.

3.3.3 SOF의 탄화수소 조성

DOC사용에 따라 탄화수소의 흡착 또는 생성에 의한 SOF의 조성의 변화를 알아보기 위하여 DOC 사용 전·후에 있어서 SOF 중 탄화수소 성분을 GC로 분석한 결과 탄화수소 조성의 변화를 확인할 수 없었다.

4. 결 론

경유 중 황 함유량이 디젤엔진의 입자상물질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 디젤산화촉매장치 부착 전·후의 대형 디젤엔진을 엔진동력제에서 엔진

회전속도 및 부하를 변화시켜 가면서 운전하고 입자상물질과 입자상물질 중의 SOF, sulfate를 측정 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 촉매 미부착 엔진에서는 엔진의 배기온도가 높을수록(엔진부하율이 높은 운전조건) PM의 배출량은 높으며, 같은 배기온도에서는 경유 중 황 함유량이 많을수록 PM이 많이 배출되었다. 배기온도가 상승할수록, 경유 중 황 함유량이 증가할수록 sulfate는 증가하였으며 PM 중 sulfate의 구성비율은 2~5%였다. 경유 중 황이 PM 중 황으로 전환하는 율은 0.9~3.5%로서 경유 중 황이 증가하면 전환율은 낮아지며 배기온도가 상승하면 전환율이 증가하는 경향을 나타내었다.
- 2) Pt 촉매를 부착한 디젤엔진에서는 배기온도가 상승하면 PM이 급격히 증가하였다. 이는 고온의 배기온도에서 SO₂가 산화되어 sulfate를 생성하기 때문이다. Pt촉매 사용시 경유 중 황의 전환율은 배기온도 350°C 이상에서는 급격히 증가하며 배기온도 500°C 이상에서는 경유 중 황이 100% 입자상물질로 전환되었다. 한편 Pt-V촉매에서는 경유 중 황의 전환율이 낮아 배기온도 500°C에서도 최대 13.7%로 낮게 나타났다.
- 3) 디젤 입자상물질 중 SOF의 함유량을 이염화메탄(CH₂Cl₂)으로 추출시, sulfate 함유량의 증가에 따라 SOF량이 증가하는 것은 sulfate에 결합된 결합수가 용매에 의해 세척되어 제거되기 때문으로 확인되었다. 그러므로 sulfate가 많이 함유된 입자상물질 중 SOF를 용매추출시, 추출전 암모니아에 노출시켜 황산을 황산암모늄으로 전환시킨 후 추출하여야 한다.

참 고 문 헌

한진석(1997) 대기중 불균일 반응에 의한 황산염 입자의 생성과 변환, 박사학위논문, 36-50.
 Baranescu, R.A. (1988) Influence of fuel sulfur on diesel particulate emissions SAE paper 881174.
 Hare, C.T. and T.M. Baines (1979) Characterization of particulate and gaseous emission from two diesel automobiles as functions of fuel and driving cycle, SAE papers 790424.

- Ingham, M.C. and R.B. Warden (1987) Cost-effectiveness of diesel fuel modifications for particulate control, SAE paper 870556.
- Khair, M.K. (1993) Fuel sulfur effects on diesel catalyst performance, air pollution No 1st. 761-773.
- Opris, C.N., L.D. Gratz, S.T. Bagley, K.J. Baumgard, D.G. Leddy, and J.H. Johnson (1993) The effect of fuel sulfur concentration on regulated and unregulated heavy-duty diesel engine, SAE paper 930730.
- Truex, T.J., W.R. Pierson, and D.E. Mckee (1980) Sulfate in diesel exhaust, ES & T 14(9), 1118-1121.
- Wall, J.C. and S.K. Hoekman (1984) Fuel composition effects on heavy-duty diesel particulate emissions, SAE paper 841364.
- Wall, J.C., S.A. Shimpi, and M.I. Yu (1987) Fuel sulfur reduction for control of diesel particulate emissions, SAE paper 872139.
- Zelenka, P., G. Hohenberg, and U. Graf (1994) Diesel oxidation catalyst application strategies with special emphasis on odour reduction, SAE paper 942066.