

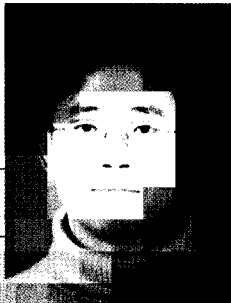
경유자동차 후처리장치 기술현황



황 의 상

(KIMM 엔진환경연구부)

- '82.2 서울대학교 기계공학과(학사)
- '95.2 한국해양대학교 기관공학(석사)
- '82-현재 한국기계연구원 선임연구원



신 동 길

(KIMM 엔진환경연구부)

- '92. 2 한국항공대학교 항공기계공학(학사)
- '96. 2 서울대학교 항공우주공학(석사)
- '95-현재 한국기계연구원 연구원

1. 서 론

디젤자동차는 가솔린자동차에 비해 연료 소비율, 효율 및 내구성이 우수하고, 대용량, 고부하가 요구되는 산업 및 해상용으로 적용성이 좋으며 환경적인 측면에서도 가솔린 자동차에서 주로 배출되는 CO₂, CO, THC 및 증발탄화수소의 배출이 적어 연료비가 높은 유럽 지역에서는 꾸준히 생산 및 판매량이 증가하고 있다. 국내에서는 자동차 산업의 발전으로 그동안 가솔린 자동차에 대한 연구가 활발히 진행되어 기술력도 상당히 발전되어 왔으나 디젤자동차는 상대적으로 연구·개발이 떨어져 있다. 환경적 측면에서 디젤자동차의 배기 배출물은 가솔린자동차와는 달리 희박연소 조건에서 연소가 이루어지므로 총량적으로는 가솔린 엔진에 비해 유리하지만, 광화학스모그 및 산성비를 유발시키는 질소산화물과 호흡기 질환 및 폐암을 유발시키는 입자상물질(particulate matter)의 배출이 많고 이에 대한 저감기술이 뚜렷하지 않아 문제가 되고 있다.

그러나, 최근 미국, 일본 및 유럽의 선진국들은 지구온난화 방지에 유리한 디젤자동차에 대해 이러한 유해배출물의 저감 기술을 개발하기 위한 많은 연구 노력이 이루어지고 있고, 국내의 배출물 허용기준의 강화로 자동차 제작사의 기술 개발노력이 경주되고 있다.

질소산화물과 입자상물질의 배출은 서로 상반관계(trade-off)가 있어 두가지 물질의 동시 저감은 대단히 어려운 것으로 알려져 있다. 또한 저감 방법에도 엔진의 개조나 배기 재순환장치(E.G.R.), 터보차저, 인터쿨러 등의 부가시스템 부착에 의한

연소조건 개선방법과 연소후 생성된 배출물 중의 질소산화물이나 입자상물질을 후처리장치를 사용하여 저감시키는 방법이 있다. 현재 선진국에서는 개발 비용과 기술력 및 적용가격이 상대적으로 낮은 엔진개발의 전처리 기술에 주력하고 있으나 2000년 이후의 배기 규제치를 만족시키는데는 기술적인 한계가 있다고 사료된다. 후처리 기술에 대한 연구노력도 자동차 메이커 및 다수의 부품업체에 의해 진행중이지만 신뢰성 및 가격의 문제로 인해 상용화가 되고 있지도 못하는 실정이다. 우리나라에서도 그간 공업기반과제와 G-7 환경공학 기술개발사업 등 국책사업으로 환경부가 주관이 되어 후처리 기술개발 노력을 경주하고 있고 일부 매연연과장치는 환경부 고시에 준하여 벤치시범 및 실차시험을 진행하고 있다.

후처리 기술에는 PM의 제거율이 높은 디젤 필터트랩장치(Diesel Particulate Filter, DPF)와 탄화수소 및 일산화탄소의 저감율이 좋은 디젤 산화촉매장치(Diesel Oxidation Catalysts, DOC), 질소산화물의 저감효율이 높은 선택적 촉매장치(Selective Catalytic Reduction, SCR converter), 플라즈마방식 저감장치, 연료첨가제 장치 등이 있다. 현재까지로는 디젤엔진으로부터 입자상물질과 질소산화물을 동시에 효과적으로 저감시키고 있지는 못하지만 엔진의 개조와 같은 전처리 기술과 병행하여 적용된다면 효과적인 유해 배출물의 저감이 달성될 수 있다.

본 고에서는 여러방식의 후처리 장치들에 대한 국내·국외의 연구 진행결과를 설명하고 향후 국내·외의 배기규제 추세를 기술한다. 이러한 후처리 기술들의 신뢰성이 속히 확보되어 환경적·경제적 측면에서 우수한 디젤엔진의 활용도가 높아질 것을 기대한다.

2. 국내 및 국외의 경유자동차 배출규제 동향

국내 및 국외의 경유자동차의 제작자동차 배출 허용기준은 경유자동차에 의한 대기오염이 점점 심각해짐에 따라 단계적으로 강화되는 추세이다. 배출규제는 주로 주요 선진국가의 것이 국내의 규제보다 엄격하며, 미래의 자동차 수출 시장이나 국내의 대기오염을 고려하여 국내의 규제도 선진국가를 따라가는 경향을 보인다.

경유자동차 배출규제의 대상이 되는 것은 일산화탄소(CO), 질소산화물(NOx), 탄화수소(HC), 입자상물질(PM), 매연(smoke)등이며, 일산화탄소, 질소산화물, 탄화수소, 입자상물질등은 g/km의 단위로 측정하고, 매연은 %단위로 측정된다.

표 1과 같이 국내 소형 화물자동차의 배출규제는 단계별로 유럽 및 미국수준으로 조정되었다. '98년 기준을 신설하여 저공해시기를 앞당기고, 2004년부터 EUⅢ 및 미국의 LEV 수준으로

표 1. 국내의 소형 화물자동차 배출규제 동향

(단위 : g/kwh)

차종분류	규제 항목	현행		개정(안)			비고
		'96년	2000년	'98년	2000년	2004년	
LVW ≤ 1.7톤 (현행 총중량 2톤 이하)	CO	6.21	2.11	←	←	1.27	- '98/2000년 기준 : '96년 보다 30% 강화 (미국 및 EUⅡ 수준)
	NOx	1.43	0.75	1.40	1.02	0.64	
	HC	0.5	0.25	←	←	0.21	
	PM	0.16	0.12	0.14	0.11	0.06	
LVW > 1.7톤 (현행 총중량 2톤 이하)	CO	6.21	←	2.11	←	1.52	- 2004년 기준 : EUⅢ, 미국 LEV 수준으로 강화 * LVW : 공차중량+136kg
	NOx	1.43	1.06	1.40	1.06	0.71	
	HC	0.5	←	←	←	0.33	
	PM	0.31	0.16	0.25	0.14	0.08	

표 2. 주요 선진국가의 소형화물자동차 배출규제 동향 (단위 : g/kwh)

국 가	구 분		CO	HC	NOx	PM	시험방법
미 국	LVW≤1.7톤	'94 이후	3.4	0.25	1.0	0.08	FTP-75
	LVW>1.7톤		3.4	0.32	1.25	0.10	
유 럽	RW≤1.7톤	현행 '98. 10	5.17 1.25	1.4 1.3(1.0)		0.19 0.14(0.12)	ECE15+EUDC
	RW≥1.7톤	현행 '98. 10	6.9 1.5	1.7 1.6(1.2)		0.19 0.20(0.17)	
일 본	1.7톤 이하	'93 이후	2.7	0.62	0.84	0.37	10.15 모드
	1.7톤 이상		2.7	0.62	1.82	0.43	

* ()는 DI (Direct injection) 엔진임을 나타냄

표 3. 국내 중량자동차 배출가스 규제 동향 (단위 : g/kwh)

적용년도	THC	CO	NOx	PM	매연	시험방법	시험방법
1996년 이후	1.2	4.9	11.0	0.9	35%	D-13모드	()는 시내버스
1998년 이후	1.2	4.9	11.0(9.0)	0.9(0.5)	25%		
2000년 이후	1.2	4.9	6.0	0.25(0.1)	25%		
2002년 이후	1.2	4.9	6.0	0.15(0.01)	25%		

표 4. 주요 선진국가의 중량자동차 배출가스 규제 동향 (단위 : g/kwh)

국가별	적용년도	THC	CO	NOx	PM	매연	시험방법	비 고
미 국	1996년 이후	1.7	20.7	6.7	0.13 0.07	-	Transient 모드	()는 시내버스
	1996년 이후	1.7	20.7	5.4	0.13(0.07)	-	ECE-13모드	
유럽	1996년 이후	1.1	4.0	7.0	0.15	-	-	
일본	1994년 이후	3.80(2.9)	9.20(7.4)	7.80(6.0)	0.96(0.7)	40%	JAPAN-13모드	()는 평균치

강화하였다.

표 2는 주요 선진국가의 소형 화물자동차 배출규제 동향이며, 배출가스 측정시 시험방법도 나타내었다.

표 3과 표 4는 국내 및 국외의 중량자동차 배출가스규제 동향이다. 중량자동차는 오염 부하량이 가장 큰 차종으로서 '95.3월 기준 강화 결과 시내버스와 신규 인증되는 중량차는 '98년부터, 전체 중량차 (트럭류)는 저공해 차량으로 전면 대체하기로 하였다.

2000년 기준은 유럽의 '96년 기준보다 강화된 기준으로 현재 유럽의 장기규제 기준에 접근하고 있다.

3. 주요 선진국가의 매연 후처리장치 개발현황

미국, 유럽(EU), 일본등 선진 외국에서는 우리나라보다 먼저 디젤 자동차에 의한 대기오염의 심각성을 인지하고, 대형버스와 트럭의 매연 배출에 관한 규정을 기술적으로 가능한 범위안에서 제정하였다. 대형 경유자동차에 대한 매연 규제는 단계적으로 엄격하게 만들었으며, 엔진 제작사 및 자동차사들은 엔진제작기술 만으로는 이에 대응할 수 없으므로 매연 후처리장치를 연구, 개발하기에 이르렀다. 매연 후처리장치의 실용화는 엔진 제작사, 자동차사와 정부 공동협력

표 5. 미국의 매연 후처리장치 실차시험 적용 예

실차장착 시범지역	장치개발사 및 협력사	장 치 특 성
필라델피아	3M	- 필터 : 구멍이 난 철판에 세라믹심을 감아서 만들 - 재생 : 전기히터를 사용하여 자동으로 재생
뉴 욕	코닝 앵겔하드 도날슨 오텍	- 필터 : wall-flow monolith filter 2개 사용 - 재생 : 한쪽 필터가 재생중일때는 자동적으로 다른쪽 필터가 매연을 여과하고, 양쪽 트랩의 스위칭은 일정 시간이 지나면 전환되는 단순한 구조 - 버스의 운행상태에 영향을 받지 않음 - 85%의 입자상물질 제거효율
로스엔젤레스	-	- 필터 : 세라믹 모노리스 타입, 세라믹 화이버 재질 - 재생 : 전기히터, 버너방식
데이콘	도날슨	- 필터 : 세라믹 모노리스 - 재생 : 전기히터재생 방식

표 6. 유럽 각국의 매연후처리장치 개발 현황

국 가	장치제작사 시험자	장 치 특 성
서 독	KHD	- 필터 : 촉매처리를 하지 않은 세라믹 모노리스 형 - 재생방식 : 전자식으로 조절되는 디젤버너로 재생 - 재생중에는 열충격으로부터 보호하기 위하여 바이패스방식 채택
	MAN	- 필터 : 세라믹 모노리스 필터 - 재생방식 : 2개의 버너를 이용하는 버너시스템
	DSI	- 필터 : 세라믹 화이버 필터(In-line wall-flow 방식 : 재생중에도 By-pass line 이 불필요) - 재생방식 : 경유버너 방식
이탈리아	Iveco	- 필터 : 세라믹 모노리스 필터 - 재생방식 : 디젤 버너 - 바이패스 방식 - 듀얼필터(Dual filter) 트랩
스웨덴	Volvo	- 필터 : 촉매도포 - 재생방식 : 전기히터 방식 - 입자상물질 80%, HC 60%, CO 50% 저감 - 내구성 : 300,000Km
네델란드	DAF	- 필터 : 구멍이 난 철판 튜브에 감긴 세라믹 섬유로 구성, 듀얼필터(Dual filter) - 재생방식 : 산화제를 이용하여 자동재생
그리스	Elbo	- 쓰로틀링 재생방식

으로 장치개발 및 실차장착시험을 통하여 이루어졌다.

3.1 미국의 매연 후처리장치 개발현황

미국에서는 1989년경부터 도날슨, 커민스, 디트

로이트 디젤, 3M, 코닝, 앵겔하드, 오텍등의 회사에서 개발된 장치를 필라델피아, 뉴욕, 데이콘, 로스엔젤레스등에서 버스에 장착하여 시범 운행하였다.

대표적으로 각 지역별로 적용된 장치는 표 5와 같다.

3.2 유럽의 매연 후처리장치 개발현황

유럽에서는 트랩 전용 역사가 북미대륙보다 훨씬 깊으며, 많은 수의 버스가 생산업자에 의해 서 운행 시험하였고, 여러회사가 상업적으로 제한된 숫자의 버스를 운행하고 있다.

1989년 프랑크푸르트에서 개최된 자동차 쇼에서는 유럽판 트랩의 진보 상황을 알려주는 전시가 있었다. 벤츠, 볼보, 네오플레만과 이베코의 4개 회사와 베바스로, 에버스페어, KHD, Emissibnsteknic, Voest-Alpine등 매연 후처리장치 제작회사는 유럽에서 사용되고 있거나 시험되고 있는 장치를 전시하였다. 유럽의 각 국가별 장치 개발 현황을 표 6에 나타내었다.

3.3 일본의 매연 후처리장치 개발현황

미국이나 유럽의 경우, 주로 세라믹 모노리스 필터를 이용한 매연 후처리장치가 개발 및 시험이 진행되고 있다. 그러나, 재생시 열에 의한 크랙이나 용융등의 필터 파손이 문제되어 장치의 신뢰성 확보를 위한 연구가 진행되고 있다. 일본의 매연 후처리장치 개발사 및 연구기관들은 기존 세라믹 필터의 문제점을 보완하기 위해 새로운 필터재질이나 재생방식에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다.

새로운 개념의 재생방식중 가장 대표적인 것은 필터에 축적된 매연 입자들을 공기로 털어내고, 이를 포집용기에 담아 태우는 방식인데 일명 역 공기 재생방식(reverse air regeneration)이라고도 부른다. 이러한 방식을 채택하여 장치를 개발한 곳은 NGK Insulators.Ltd와 Reaserch Center Asahi Glass Co.Ltd이다. NGK Insulators.Ltd의 장치는 기존의 세라믹 모노리스 필터를 사용하였는데, 펄스 공기 제트를 필터의 셀 채널에 거꾸로 불어넣어 재생하는 방식을 채택하였다. 포집용기에 쌓인 매연은 전기히터로 태워 제거한다. 전체시스템은 세라믹 모노리스

필터, 공기챔버(air chamber), 매연포집탱크(soot tank), 배출가스 차단 밸브(exhaust gas shut valve)등으로 구성되며 그림 1과 같이 대략적으로 나타낼 수 있다.

이 시스템의 핵심이 되는 것은 필터를 효과적으로 재생시키는 것인데, 이를 실현하기 위해서는 모든 필터 셀 채널에 펄스 공기가 고르게 분사되어야 한다. 필터 셀 채널에 펄스공기가 고르게 분사되는지 알기 위해서 필터내의 여러 위치에서 그림 2와 같이 셀 채널의 끝단에서의 압력을 측정한다.

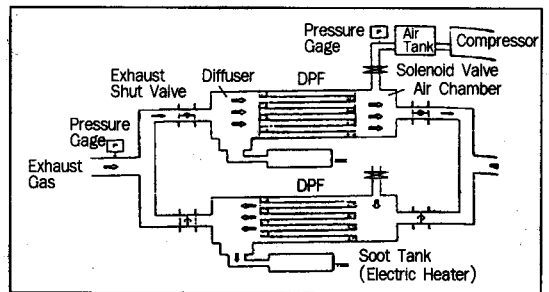


그림 1. Reverse pulse air regeneration prototype system의 전체 구성도

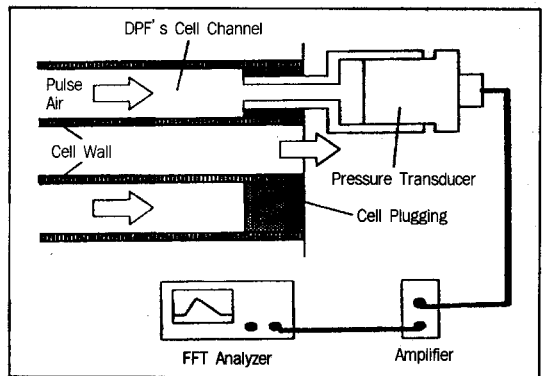


그림 2. 필터 셀 끝단에서의 압력측정 방법

Research Center Asahi Glass Co.Ltd에서는 NGK Insulators.Ltd와는 달리 cross-flow 필터를 제작하였다. 기존의 wall-flow와 cross-flow방식 필터의 차이점을 비교하여 그림 3에 나타내었고 cross-flow 필터의 사양 및 재질특성은 표 7과 표 8에 나타내었다.

그림 3. Wall-flow type filter와 cross-flow type filter의 비교

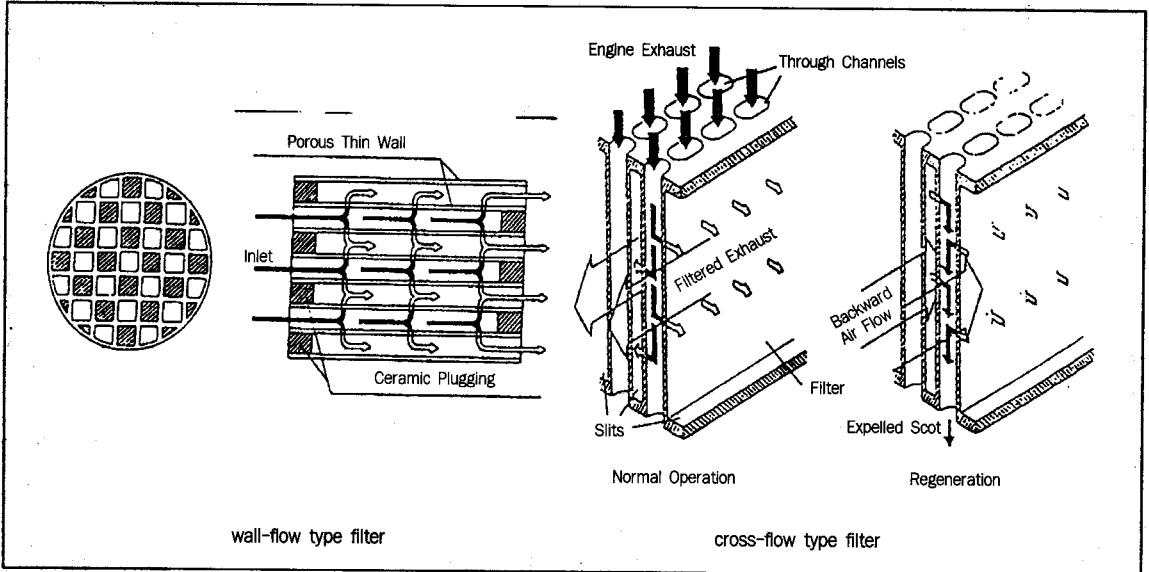


표 7. Cross-flow 필터 블록의 사양

Size	140H×103W×200L mm
Volume	2.88 liter
Weight	1.83 Kg
Channel's section	oval 3×5 mm
Number of channels	17×37
Filtering area	0.9 m ²

표 8. Cross-flow 필터 재료의 특성

Bulk density	1.58
Apparent porosity	35-41 %
Average diameter of pore	15m
Bending strength at RT	28Mpa
Thermal expansion (300-1000 K)	0.08%

Sumitomo Electric Industries, Ltd에서는 열에 의한 크랙이나 용융등에 의한 세라믹 필터파손과 금속재질 필터의 단점인 배기가스에 의한 부식문제를 동시에 해결할 수 있는 필터를 제작하여 시험하였다. 이 필터는 다공성 금속(porous metal) 필터로 celmet이라고도 부르는데 높은 부식저항을 가지고 있고 2차원적으로 여과되는 단점을 가진 금속필터의 단점을 3차원적인 여과방

법으로 개선하여 여과효율을 높였다. celmet의 재질은 Ni-Cr-Al 합금이고, 3 - 10%의 packing density와 약 500 m의 mean pore diameter를 가지고 있다. 그림 4는 celmet의 미세구조를 보여 준다.

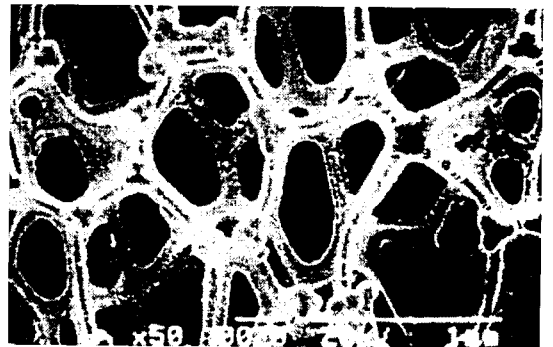


그림 4. Celmet의 미세구조

3.4 국내의 매연 후처리장치 개발현황

'96년 초부터 현재까지, 한국기계연구원과 환경부등 정부기관에서는 경유차량의 매연에 의한 대도시 대기오염을 해결하기 위한 방안으로 매연여과장치 인증평가를 수행하고 있다. 매연여과

표 9. 국내의 매연여과장치 종류 및 특성

회 사	장 치 종 류	장 치 특 성
(주)유 공	2.5톤 급	- 필터 : 촉매가 코팅된 세라믹 모노리스 필터
	11톤 급	- 재생 : 전기히터로 재생
만도기계(주)	2.5톤 급	- 필터 : 세라믹 모노리스 필터
		- 재생 : 전기히터로 재생
	8.5톤 급	- 필터 : 세라믹 화이버 필터(ceramic fiber filter)
	11톤 급	- 재생 : 경유버너로 재생
(주)두원정공	11톤 급(반자동)	- 필터 : 세라믹 화이버 필터(ceramic fiber filter)
	11톤 급(자동)	- 재생 : 경유버너로 재생
(주)금호건설	2.5톤 급	- 필터 : 세라믹 모노리스 필터
	11톤 급	- 재생 : 연료첨가제 방식
(주)선도전기	4톤 급	- 플라즈마 직접 연소방식
	11톤 급	

장치 인증평가 사업에 참여했거나 참여하고 있는 기업은 (주)유공, 만도기계(주), (주)두원정공, (주)금호건설, (주)선도전기 등 5개 회사이며, (주)유공의 대형급, 소형급 장치와 만도기계(주)의 소형급 장치의 인증평가는 완료되어 서울시 청소차의 일부에 장착 운행중이며, (주)금호건설과 (주)선도전기의 장치는 현재 인증평가를 수행중에 있다. 각 사의 장치종류 및 특성은 표 9와 같다.

4. 디젤 산화촉매시스템 (Diesel Oxidation Catalysts)

디젤 산화촉매시스템은 1970년대 광산에서 일산화탄소(Carbon monoxide, CO)와 냄새의 제거 목적으로 처음 소개되었으며, 현재는 유럽의 디젤승용차 및 미국의 중량 자동차에 입자상물질(Particulate Matter, PM)과 탄화수소 저감용으로 사용되고 있다. 디젤엔진에 적용될 수 있는 촉매 기술 중 가장 먼저 개발되고 중요한 기술로는 디젤 산화촉매시스템(Diesel Oxidation Catalysts, DOC)을 꼽을 수 있고, 이외의 촉매 기술로는 선택적 촉매장치(Selective Catalytic Reduction, SCR)와 희박 질소산화물 촉매장치

(Lean NOx Catalyst, LNC) 등이 있다.

SCR은 촉매를 입힌 담체에 암모니아나 요소(尿素)를 분사시켜 질소산화물(NOx)을 반응시키며 고정형 디젤엔진에 적용되고 있으며, LNC는 차량용 NOx 저감을 위해 고안되었지만 그 개발정도가 미미하다. 1989년 폭스바겐의 "Umwelt" 차량에 DOC가 최초로 적용되었으며, 이 촉매는 CO와 NOx를 저감하기 위해서였다.

1990년대 중반에는 EuroII 배기규제를 만족시키기 위해 유럽의 디젤승용차에 DOC가 정착되었다. 이 장치는 가스상 물질(HC,CO)의 저감뿐만 아니라, 디젤 PM 중 용해성 유기성분(Soluble Organic Fraction, SOF)의 산화반응으로 PM도 저감시키는 기능을 갖추었다. 앞으로 유럽의 배기규제인 EuroIII 및 EuroIV에서는 디젤차량에 촉매 시스템이 기본적으로 장착될 전망이다. HC, CO 및 PM의 산화기능에 부가적인 NOx 저감능력을 갖춘 촉매 시스템이 적용될 전망이다.

미국 EPA는 1994년 PM의 규제치를 0.1g/bhp-hr로 제정하였고 이에 따라 미국의 디젤차량에 DOC가 사용되기 시작하였다. 많은 중량 자동차 규제강화에 따른 DOC 부착이 이루어졌고, 2004년 규제강화 계획에 따라 사용이 증가

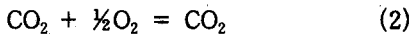
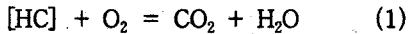
될 전망이다. 유럽과 마찬가지로 미국의 장래 DOC 개발 방향에는 NOx의 저감도 포함되어 있다. 1995년 도시버스규제 (The U.S. Urban Bus Retrofit/Rebuild Requirements) 적용으로 시내버스에 DOC가 장착되기 시작했으며, 여타 배기제어장치와도 결합되어 사용되고 있다.

4.1 DOC의 화학반응

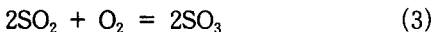
DOC는 다음과 같은 디젤 배기배출물을 저감시킨다.

- 가스상태의 HC
- 디젤 입자중의 유기성분 (SOF)
- CO

DOC는 유해성분들의 화학적 산화반응을 통하여 배출물을 저감시키며 그 화학반응식은 다음과 같다.

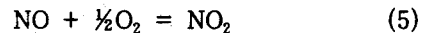


(1)의 반응식에서 HC는 산화반응을 통해 CO₂와 수증기로 변환되는데 이는 가스상의 HC와 SOF의 산화 과정이다. (2)의 반응은 CO가 산화하여 CO₂로 산화되는 과정이며, 두 반응 결과 생성되는 CO₂와 수증기는 인체에 해가 없으므로 명백하게 유해 배출물 저감 방법의 하나가 된다. 그러나, 디젤 촉매의 산화반응은 역으로 바람직하지 못한 생성물을 생성시키기도 한다. 이것이 (3)과 (4)의 반응이며, 이산화황이 삼산화황으로 산화하며 황산(H₂SO₄)이 생성된다.



테일파이프나 대기 중 PM 측정을 위한 회석터널로 배기가스가 방출될 때 온도가 떨어지게 된다. 이때 heteromolecular nucleation이라는 반

응을 통해 가스상의 H₂SO₄가 물분자와 결합하게 되며, 황화합물입자(sulfate particulates)라 불리는 수화물 황산입자(hydrated sulfuric acid particles)의 생성으로 엔진으로부터의 PM 배출량이 증가하게 된다. 특히, 이러한 황화합물의 생성으로 디젤 연료중의 황성분이 많아질수록 PM 배출을 증가시키므로 황성분 함량이 높은 디젤 연료를 사용 할 때는 이러한 촉매의 적용을 피해야 한다. NOx가 NO₂로 산화하는 단점도 있는데, 이러한 화학반응은 NOx가 NO₂보다 독성이 강하므로 지하 광산같은 작업장에서 문제가 된다. 다음의 화학반응식 (5)가 NO₂의 생성을 나타내준다.



4.2 가스상 물질의 제어

DOC의 개발초기의 엔진들은 오늘날의 엔진보다 CO와 HC의 배출량의 많아서 지하광산에서 사용되는 엔진에 주로 촉매장치가 부착되었다. 촉매의 담체로는 200psi(cells per square inch)의 모노리스담체(monolithic supports)가 사용되었으며 공간유속 300,000 l/h 정도로 촉매 공간이 작았다. 그러나, 현재는 압력손실을 최소화하기 위해 모노리스의 직경/길이 비가 높아졌으며, 공간속도도 보통 100,000~150,000 l/h 정도로 제한되고 촉매의 반응 효율을 높이기 위해 300 또는 400 cpsi의 담체를 사용하고 있다.

다음의 그림 5는 DOC의 CO 및 HC의 전환율을 나타내고 있으며 보통의 Pt/Al₂O₃와 같은 촉매는 CO의 전환율이 HC의 전환율보다 높고, 저온에서는 촉매의 성능이 나타나지 않다가 온도가 올라갈수록 급격하게 촉매 성능이 높아지는 "Light-off" 특성이 존재한다.

촉매의 전환율은 질량유통계수(mass transfer coefficient)와 질량유통면적(mass transfer surface area)을 변화시켜 조절할 수 있고, 촉매의 반응

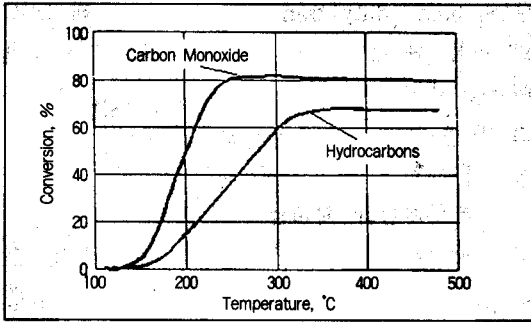


그림 5. DOC의 CO 및 HC 전환율

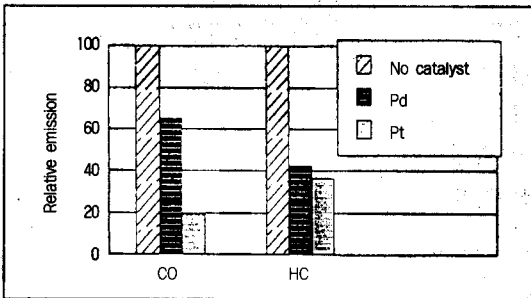


그림 6. 플래티늄과 팔라듐 촉매의 성능비교

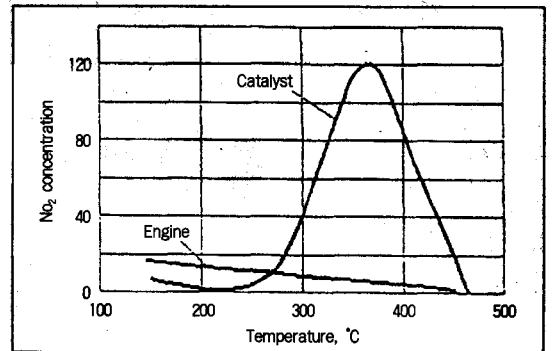
면적을 크게 하면 고온에서 100%의 전환율을 얻을 수 있다.

“light-off” 온도는 촉매로 사용되는 귀금속 종류 및 wash coat 방법에 영향을 받는다. 다음 그림 6은 6.925 l 급 직접 분사식 터보차저 엔진을 사용하여 U.S heavy - duty transient cycle로 시험한 결과이다. 이때 사용된 촉매의 담체는 400cpi의 5.07 l 급이다. 그림에서와 같이 플래티늄(pt) 촉매가 디젤엔진의 CO 및 HC의 산화에 가장 효과가 컸으며, CO의 경우는 팔라듐(Pd) 촉매보다 절반이하로 저감되었다.

HC의 경우 Pd와 Pt 촉매 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않았으나 Pt의 경우가 배출량이 저감된 것으로 나타났다.

대부분의 경우 NO_x 배출량은 DOC에 거의 영향을 받지 않는다. 가솔린 엔진의 3원 촉매는 stoichiometric 공연비 조건에서 동작되지만 디젤 엔진은 희박 연소이기 때문에 가솔린 엔진에서와 같은 높은 NO_x 저감을 기대할 수 없다. 다음

그림 7은 DOC의 NO₂ 농도의 온도에 대한 변화를 나타내고 있다. 이 결과는 카타필라의 33049CNA 7톤급 엔진에 2.5 l 급 DOC를 장착하여 배기온도 변화에 따른 엔진과 DOC장치측의 NO₂ 농도를 측정된 것이다. 300°C 이상에서 가파르게 NO₂가 증가하였으며 엔진측의 10ppm보다 상당히 높은 120ppm 정도의 NO₂ 배출이 DOC 통과 후 나타났다. 그리고, 400°C부터 NO₂ 농도가 감소하여 460°C 부근에서 농도가 0으로 되는데 이는 앞의 화학반응식(5)의 열역학적 평형이 이루어진 것으로 해석된다. NO가 NO₂로 전환되는 효율은 최대 12% 정도인 것으로 나타났다.

그림 7. DOC장치에서의 NO₂ 농도변화

4.3 PM의 제어

디젤 배기가스 중 PM은 탄소성분입자, 유기성입자(SOF), 황화합물(SO₄)로 구성된다. DOC를 적용하여 PM의 제어성능을 검토한 결과를 그림 8에 나타내고 있다. 실험 결과 탄소성분입자 혹은 검댕(black soot)은 저감효과가 거의 없으나 SOF 성분은 상당한 저감효과가 나타나고 온도에 따라 HC의 “light-off” 곡선과 유사한 저감경향을 보여주고 있다. 그러나, 황화합물의 생성이 증가하여 총량적으로는 PM이 증가하게 된다. 황화합물의 생성은 연료유정 황성분, 촉매 반응 온도 및 촉매의 조성에 따라 영향을 받고, 저유황 경유의 사용과 400°C 미만 온도에서의 반응해야 하는 제약을 받게 된다.

몇몇 회사에서 PM 제어용 디젤 촉매를 연구하고 있지만 현재로는 고효율 플라티늄 알루미나계의 촉매 시스템에 황성분이 없는 연료를 사용하는 것만이 PM뿐만 아니라 가스상 배출물의 제어에 가장 효과적으로 보인다. 또한 SOF의 함량이 50%이상인 "wet" PM에서는 거의 대부분의 SOF성분을 DOC가 제거하므로, 저온에서의 새로운 조성의 촉매성분 사용이 상당한 효과를 가져올 것으로 기대된다.

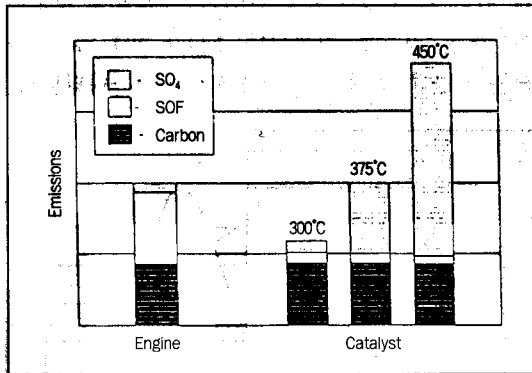


그림 8. DOC의 PM 제어능력

4.4 황화합물의 생성

그림 9는 플라티늄계의 산화 촉매를 사용하여 황성분이 1,500ppm, 500ppm, 25ppm의 세가지 연료에 대한 PM의 생성 변화를 나타내고 있다. 130°C 정도의 낮은 온도에서는 PM의 대부분 SOF성분으로 구성되어 있지만, 고온에서는 황화합물이 대부분이고 탄소 입자성분은 전체 온도 범위에 걸쳐 0.1g/kwh를 초과하지 않는다. 황성분이 500ppm인 저유황경유를 사용하더라도 고온 영역에서는 PM의 증가가 상당하였고 25ppm 정도의 황성분을 갖는 연료유만의 온도 변화에 따른 PM생성의 증가가 거의 없다. 그러므로 DOC장치는 최소한 유황성분이 100ppm (0.1wt.%)이하의 연료를 사용해야만 고온 영역에서 효과적인 PM 제어를 할 수 있다.

다음 그림 10은 미국의 중량 자동차 시험모드

(U.S. heavy-duty transient cycle)에 의해 DOC의 반복 사이클 시험을 12회 수행하며 측정된 배출물 측정결과이다. 이 시험에 사용된 연료유의 황 함유량은 중량 배이스로 400ppm이다. 시험결과 사이클 횟수가 증가할수록 총 PM 배출량은 증가하였다. 첫번째 사이클에서는 촉매장치에 의해 총 PM 배출량이 25%정도 감소하였으나 12회째 사이클에서는 초기보다 30%정도 증가하였다. 이는 황화합물이 생성되는 초기에는 촉매 표면에 부착되면서 일시적으로 전체 PM 배출이 감소하지만 촉매 표면부착이 포화되면서 결과적으로 배출량이 증가하는 것으로 해석된다. 그러므로 촉매장치의 실험이 수행 될 때는 몇회의 촉매장치 컨디셔닝(preconditioning)이 필수적으로 요구된다.

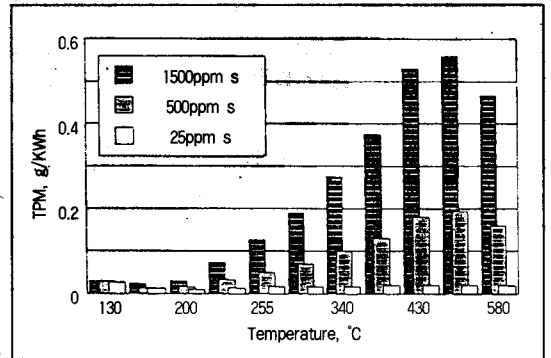


그림 9. DOC에서의 연료유중의 황성분 변화에 따른 PM 배출

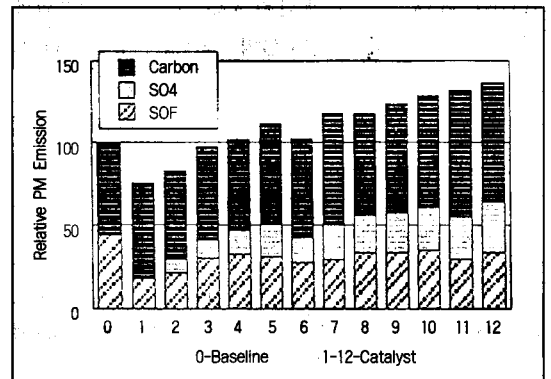


그림 10. 반복 사이클 시험에 의한 PM 배출량 변화

5. 첨가제 장치와 SCR 촉매시스템

5.1 Siemens의 차량용 SCR 촉매 시스템

Siemens Automotive는 승용차의 디젤엔진용 SCR 촉매 변환 시스템을 개발하였으며, 이 장치는 질소산화물(NOx)와 탄화수소(HC)의 배출을 70%까지 저감할 수 있다. SINOx라는 이 시스템은 전자장치, 센서 및 분사기술을 이용 요소(尿素)를 제어하여, 질소산화물과 탄화수소를 질소와 물로 화학 변환시킨다. 디젤엔진은 연료효율 측면에서 매우 우수하며 북미지역보다 연비가 비싼 유럽에서 그 사용이 많다. 현재 연비가 우수한 차세대 차량으로서는 희박연소 디젤엔진(lean-burn diesel engine)을 꼽을 수 있지만 질소산화물과 탄화수소의 배출이 문제시 되고 있다. 이러한 저연비 디젤엔진에는 당분간 SCR 촉매 시스템 같은 후처리 장치의 적용이 필수적이다.

요소는 무취, 수용성 질소화합물이다. 엔진에서 소모되는 연료량의 3%정도분량의 요소만으로 배기가스 중의 질소산화물을 70%까지, 탄화수소는 50~70% 정도 저감한다고 보고되고 있다. SINOx 시스템의 전자제어장치는 센서로 측정된 배기온도 및 배기량의 정보를 가지고 시스템의 요소 공급량을 결정하고 분사시킨다. 이 시스템은 요소와 물 용액을 혼합장치(mixing chamber)에 분사함으로써 암모니아가 발생되는 화학 반응을 일으키며, 이 암모니아가 질소산화물과 탄화수소를 질소와 물로 변환시키게 된다.

이러한 반응이 Selective Catalytic Reduction (SCR)이라고 알려져 있고 디젤 배기가스 중의 질소산화물의 제어에 가장 널리 사용되고 있다.

5.2 플라티늄(Platinum) 첨가제를 이용한 입자상 물질 저감장치

Clean Diesel Technologies Inc (Nasdaq: CDTI)사는 승용 디젤차량 엔진에 플라티늄 첨

가제를 사용하여 입자상물질(particulate)의 25% 정도를 저감하는 동시에 탄화수소 및 일산화탄소의 상당량을 저감시켰다.

이러한 저감율은 영국에서 퓨조사(Peugeot)의 디젤 승용차에서 실차 실험이 수행되었다. 일반 경유 사용차량, 상용 급속 첨가제 사용차량 및 플라티늄이 첨가된 바이메탈릭(bimetallic) 첨가제 사용차량 3종류에 대해 배기가스를 12,000km 주행후 측정된 결과 플라티늄이 첨가된 첨가제와 다른 두 가지 경우보다 입자상물질은 평균 25%정도, 탄화수소는 35%, 일산화탄소 배출은 11%정도 저감율이 높은 것으로 나타났다. 또한 첨가제 공급을 중단하고도 7,000km정도까지도 어느 정도 탄화수소 및 입자상 물질의 저감 효과가 지속되었다. 또한 정유회사와 공동으로 신차와 운행차에 적용한 시험결과, 600km 플라티늄 첨가제를 사용 후부터 스모크 23%, 탄화수소 13% 및 일산화탄소 24%의 평균 저감 효과가 나타났다. 이 플라티늄이 첨가된 이중 급속 첨가제는 화학적으로 플라티늄과 세륨(cerium)을 융합시켜 ppm 정도의 작은 양으로도 효과를 나타냈다. 이러한 소량의 첨가제 사용으로 엔진의 마모 및 잔류물에 의한 후처리장치의 파손을 방지할 수 있으며, 현재 후처리장치 기술로 정착해가고 있는 디젤 산화 촉매장치(diesel oxidation catalysts)나 필터 시스템(soot filters)에도 적용함으로써 큰 효과가 기대된다.

6. 결 론

세계적으로 지구환경 오염방지를 위한 노력이 경주되고 있고, 선진국이 주축이 되어 대기오염방지를 위한 기술 개발이 활발히 진행되고 있다. 선진국에서는 발달된 기계공업 기술을 바탕으로 엔진의 개조를 통한 오염 배출가스의 저감이 효과적으로 이루어지고 있으나 우리나라의 디젤자동차는 선진국과의 기술격차가 큰 구모델이 대부분이고 기술 개발 노력도 미미하다. 현재 환경

부에서는 향후 배출가스 규제치를 강화하여 대도시의 열악한 대기환경을 개선하고 국민들에게 쾌적한 생활환경을 제공하려는 노력을 기울이고 있다.

선진국은 발달된 엔진설계·제조기술에 의해 디젤엔진의 배출가스를 크게 개선하였고 2000년 이후의 강화된 규제치에 대비하기 위해 후처리 기술 개발도 활발히 진행되고 있다. 그리고, 우리나라에서는 자동차 부품회사들이 주축으로 후처리 장치 개발이 선진국보다 활발히 진행되고 있고 일부장치들은 환경부 고시에 의해 벤치시험 및 시내버스·청소차 등에 장착되어 수행되는 실차시험이 진행 중에 있다. 현재까지 채택되고 있는 장치들은 디젤자동차의 배기배출물 중 PM을 주로 저감시키는 DPF 장치와 플라즈마방식 매연저감장치가 주종이다.

앞에서 언급한 대로 후처리 장치의 적용은 디젤 배기 배출물 중 어떠한 성분을 타겟으로 저감시킬 것인가에 따라 장치가 선택된다. 현재 개발되어 있는 후처리 장치들 중 DPF 장치는 PM을 70%이상 저감시키지만 CO, HC, NOx의 저감 효과는 거의 없다. DOC는 PM을 20~30%, CO 및 HC는 50~70% 저감시키고, SCR장치는 NOx 및 HC를 70%정도 저감시킨다. 첨가제 장치는 PM을 25%, CO를 11%, HC를 35% 정도를 저감시킨다. 또한 장치가격 및 저감능력에 따라 장치의 선택이 이루어져야 할 것으로 생각된다. 새로운 후처리 기술개발이 이루어지고 현재 개발중인 장치에도 진보된 기술이 접목될 때 가격절감 및 신뢰성이 확보될 수 있다. 자동차 부품회사들과 자동차 메이커의 공조 체제가 갖추어져 후처리 기술의 실용화가 조속히 이루어지길 기대한다.

참 고 문 헌

- [1] 황의상 외, "디젤필터트랩의 성능측정기술 개발(I,II,III)", 한국기계연구원, 1991-1993.
- [2] 조강래 외, "디젤자동차 입자상물질 여과장치개발 (I,II,III)", 국립환경연구원, 1991-1993.
- [3] Michael P. Walsh., "Global Trends in Diesel Particulate Control a 1995 update", SAE 190149
- [4] "Diesel Exhaust Aftertreatment 1997", SAE, SP-1227
- [5] 인터넷, <http://www.dieselnet>
- [6] Bruce I. Bertelsen " 경유차량의 배기정화에 관한 현상보고서", 배기정화협회, 1990.
- [7] K. Takesa, T. Uchiyama, and S. Enamito " Development of Particulate Trap System with Cross Flow Ceramic Filter and Reverse Cleaning Regeneration", SAE 910326
- [8] Y. Ichikawa, I Hattori, and Y. Kasai, " The Regeneration Efficiency Improvement of the Reverse Pulse Air Regenerating DPF System", SAE 960127
- [9] K. Matsunuma, T. Ihara, Y. Hanamoto, S. Nakajima, and S. Okamoto "Development of Diesel Particulate Filter Made of Porous Metal", SAE 960132
- [10] "(주)두원정공 매연여과장치 성능평가 결과보고서(11톤급)", 한국기계연구원, 1996.
- [11] "(주)유공 매연여과장치 성능평가 결과보고서(2.5,11톤급)", 한국기계연구원, 1997.
- [12] "(주)만도기계 매연여과장치 성능평가 결과보고서(2.5,11톤급)", 한국기계연구원, 1997.