

## DC 저온플라즈마를 이용한 디젤엔진 유해 배기가스 저감에 관한 실험적 연구

### The Experimental Study on the Removal of Diesel Engine Pollutant Emissions Using DC Non-Thermal-Plasma (NTP)

채재우\*\*, 황재원\*, 정지용\*, 한정희\*, 황화자\*, 김석\*  
Jaecou Chae, Jaewon Hwang, Jeeyong Jung, Junghee Han, Hwaja Hwang, Seok Kim

#### ABSTRACT

The diesel engine exhaust gas is known as one of the causes to produce photochemical smog, which causes damage on environmental. However, due to the high thermal efficiency and low carbon dioxide emission, the usage of a diesel engine is prevailed. In this study, the DC non-thermal plasma technology used to the particulate matter (PM) aftertreatment. The exhaust gas characteristics and energy density were investigated on the dynamometer test bed and chassis dynamometer with CVS-75 mode in a passenger diesel car. It was reported that the smoke removal efficiency has around the 70% in the dynamometer test with the 80W energy consumption and the PM removal efficiency has the 68% in the real car test. The NO<sub>x</sub> also reduced the 20% according to electrode types respectively. Considering these results, plasma technology is one of the ways to simultaneously removing method the particulate matter (PM) and NO<sub>x</sub>.

주요기술용어 : Non-thermal plasma (저온플라즈마), Particulate matter(입자상물질), Energy density (에너지밀도), CVS-75 mode(CVS-75모드)

#### 1. 서론

최근 환경오염의 심각성이 대두되면서 전 세계적으로 대기오염의 주범인 자동차 배기가스 저감에 대한 관심과 연구가 증대되고 있다. 현재 국내 대도시 대기오염의 주범인 자동차에 의한 오염이 약 60%이상으로 알려져 있으며, 그 중에서도 경

유를 사용하는 디젤자동차에 의한 오염은 매우 심각하다. 디젤엔진의 배기가스에 의한 오염이 큰 이유는, 휘발유나 LPG엔진의 경우 규제강화에 맞춰 후처리장치를 장착함으로써 오염물질의 대부분을 정화시켜 배출시키는 반면 디젤엔진의 경우 연소 특성 때문에 삼원촉매장치와 같은 후처리 장치의 사용이 어렵기 때문이다. 디젤 자동차에서 배출되는 입자상물질(PM) 중에는 여러 가지 인체에 유해한 화학물질들이 함유되어 있어 암과 돌연변이의 원인이 된다고 보고되고 있다.<sup>1)</sup> 질소화합물(NO<sub>x</sub>)의 경우에도 호흡기 계통에 상

\* 회원, 인하대학교 기계공학과 대학원

\*\* 회원, 인하대학교 기계공학과

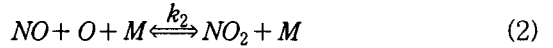
해를 입히며 대기오염의 주된 원인으로 알려져 있다. 현재까지 연구가 진행된 디젤엔진 배기가스 저감장치에 대한 연구로는 디젤 산화촉매(DOC)기술은 구조가 간단하고 내구성이 우수하며 경제성이 높지만 여과장치에 비해 배출가스 중 매연 등의 저감효율이 낮고, 매연여과장치(Diesel Particulate Filter Trap)는 디젤엔진에서 배출되는 PM을 필터로 포집한 후 이것을 재생시키고 다시 포집하여 계속적으로 사용하는 기술로서 PM을 70%이상 저감할 수 있지만, 가격이 비싸고 내구성이 부족하며 PM이 포집 될수록 엔진에 배압이 걸려 출력과 연료소비율이 회생되는 문제점이 있다.<sup>2-3)</sup> 디젤 엔진 배기가스 중의 NOx저감의 경우 플라즈마를 이용한 방법이나 SCR촉매와의 조합을 통한 연구가 현재 진행되고 있다.<sup>4-8,8)</sup> 플라즈마를 이용한 디젤엔진 후처리 기술은 1988년도부터 본격적으로 연구결과가 발표되기 시작한 신기술로서,<sup>2-4)</sup> 세계적인 자동차 관련 업체들이 플라즈마를 이용하여 NOx와 PM을 동시에 제거하려는 연구를 활발히 진행하고 있는 추세이다. 본 연구에서는 이와 같은 연구 배경을 바탕으로 저온플라즈마를 이용하여 디젤엔진에서 배출되는 유해가스 특히, PM과 NOx를 동시에 저감시키고자 플라즈마 반응기의 형상을 변화시켜 가면서 플라즈마의 운전조건 및 엔진의 조건에 따른 유해배기가스의 저감효율을 측정하였다.

## 2. 이론적 배경

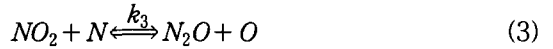
### 2.1 플라즈마를 이용한 유해 배기가스의 저감

플라즈마 반응기에서는 수많은 전자들이 생성이 되어 주위의 가스와 충돌하여 이온, 원자 및 자유라디칼을 형성한다. 이 물질들은 화학반응을 유발시키고 유해물질과 결합하여 배기가스가 정화가 된다. 먼저 플라즈마를 이용하여 NOx를 저감하는 것을 살펴보면, 디젤엔진에서 배출되는 NOx는 약 5%정도만이 NO<sub>2</sub>이며 그 이외는 NO

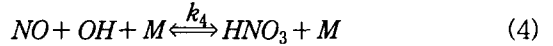
의 형태로 존재하게 된다. 따라서 배기가스 중의 NOx를 줄인다는 것은 결국 NO를 N<sub>2</sub>로 전환시키는 것이 된다. 플라즈마를 이용한 NO의 저감에 관계되는 화학반응은 다음의 과정을 따른다고 알려져 있다.



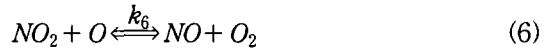
식(2)에서 생성된 NO<sub>2</sub>는 식(3)과 같이 N과 반응을 하여 N<sub>2</sub>O로 생성이 된다.



또한 NO<sub>2</sub> 중의 일부는 OH 라디칼과의 반응으로 질산염이 형성이 된다.



대기 중에 수분이 없는 경우에는 NO<sub>2</sub>의 일부는 산소와 반응을 하여 아래와 같은 라디칼이 생성된다. 동시에 이 산소는 NO로 다시 환원시키기도 한다고 보고되고 있다.<sup>8)</sup>



$$k_1 = 4.94 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{3.14}{RT}\right)$$

$$k_2 = 6.12 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{5.15}{RT}\right)$$

$$k_3 = 8.43 \cdot 10^8$$

$$k_4 = 3.14 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{T}{298}\right)^{-0.85}$$

$$k_5 = 3.27 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{T}{298}\right)^{-2}$$

$$k_6 = 5.45 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{T}{298}\right)^{-0.52}$$

그러나 반응식(1),(2)에서와 같이 NO가 NO<sub>2</sub>로 전환하는데는 쉬우나, NO가 직접적으로 N<sub>2</sub>로 환원되기 위해서는 많은 에너지가 필요하다고 보

고되고 있다.<sup>6),9)</sup> 따라서 저온플라즈마 만을 사용하여 효과적으로 NO<sub>x</sub>를 저감하고자 할 때에는, 외부에서 주입되는 첨가제에 대한 연구가 필수적이라 할 수 있겠다. 플라즈마 반응기는 방전극과 집진극으로 구성이 되어 있으며, 방전극에서 먼저 에너지를 충분히 인가하여 방전극에 코로나를 발생한다. 여기서 발생한 전하는 전기적인 힘에 의해 입자상물질 주위로 끌리며, 하전된 입자상물질은 방전극으로 전기적으로 힘이 발생하여 집진된다. 그리고 엔진의 운전조건과 반응기내에서의 물성치에 따라 다소 집진능력은 차이가 난다. 본 연구에서는 반응기내로 유입되는 입자상물질을 효과적으로 집진하기 위하여 방전극과 집진극을 multipin-to-plate를 선택하였고, 또한 방전극 거리에 비해 인가할 수 있는 전력을 최대한으로 하기 위하여 pin의 형상을 여러 가지로 변화가면서 실험하였다. 방전극과 집진극의 거리를 변화가며 실험하여 최적의 조건으로 실차시험을 하였다.

## 2.2 플라즈마 반응기 설계<sup>10)</sup>

플라즈마 반응을 활성화시키는 데에는 가장 우선적으로 고려해야할 사항은 반응기에 인가되는 에너지를 향상시키는 일이다. 그러나 실제적으로 반응기의 체적이나 외부에서 공급되는 에너지가 한계가 있으므로 주어진 반응기의 형상에 맞게 최적의 에너지를 인가하는 것이 매우 중요하다. 주어진 에너지는 코로나 형태를 띄며 기체 내에서 수많은 전자나 라디칼을 발생시킨다.

플라즈마 반응기를 이용하여 가스상태에서 하전되는 전하량 수를 급격히 증가시키기 위해서는 일정한 전기장 이상의 전압을 인가시켜야 한다. 인가된 전압이 특정한 전압이상의 값을 가지게 되면 양 전극사이의 전류가 흐르기 시작하고 corona가 관측된다. 이 전압을 코로나개시전압(corona onset voltage)이라 부른다. 이 상태에서 전압을 더 인가하게 되면 전류는 절연파괴가

될 때까지 점진적으로 증가한다. 위의 전압을 절연파괴전압(breakdown voltage)이라 한다. 이온이 재결합하면서 크게 활성화된 분자는 광자(photon)를 방출하게 되고 blue glow가 형성되어 소음을 띤 코로나방전 현상이 형성된다. 코로나 방전의 'trichel pulse'에 의해서 연속적으로 생성되는 전하들은 전류의 형태로 표시된다. 그러나 인가되는 전압이 어떠한 값 이상을 인가하게 되면, 스트리머가 발생하게 되고 갑자기 절연파괴로 이어지게 된다. 주어진 반응기에서 음극을 사용할 경우 코로나 개시전압과 절연파괴의 전압이 양극보다 높다고 알려져 있다. 전기적인 특성에 대해 살펴보면 가스의 현재 존재하는 종과 충돌을 위한 mean free path에 의해 결정되는 전기장은 계속적인 이온이화 과정을 반복하도록 해야한다. 여기서 mean free path는 가스의 상태, 코로나개시전압 등과 같이 가스밀도의 함수이다. 그러나 이러한 이론은 가스의 조성이 매우 복잡하여 실제적으로 매우 구하기 어렵다. 그러나 식 (7)과 같은 경험식들이 소개되었다. 여기서  $E_0$ 는 전기장의 크기를 나타내고 가스의 밀도  $\delta$ 에 대한 함수의 형태로 나타낸다. 방전극의 직경  $r_{SE}$ 과 실험상수  $A, B$ 는 가스의 조성과 방전극의 극성에 따라 변한다. 여기서  $A$ 의 값은 약  $3.2 \times 10^6 V/m$ 이며  $B$ 의 값은 약  $9 \times 10^4 V/m^{1/2}$ 의 값을 가진다. 따라서 어떤 반응기의 형상이 주어진 경우에 대해서 전기장의 세기는 식(8)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 특성길이의 비는 식(9)와 같다. 따라서 반응기의 설계시 특성길이에 따라 다른 전기장의 세기를 가지며 이를 최적화할 필요가 있으며 특히, 본 연구에서와 같이 multipin-to-plate구조를 가진 반응기의 경우에는 pin 사이의 거리와 pin 대 plate사이의 거리를 좀 더 세심하게 결정을 해야 한다.

$$E_0 = A\delta + B\sqrt{\frac{\delta}{r_{SE}}} \quad (7)$$

$$V_0 = E_0(\delta, r_{SE}) \cdot r_{SE} \cdot \ln \frac{d(s, 2c)}{r_{SE}} \quad (8)$$

$$\frac{d}{2c} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{s}{2c} \quad s/2c < 0.3 \quad (9a)$$

$$\frac{d}{2c} = 0.18 \cdot \exp\left(2.96 \cdot \frac{s}{2c}\right) \quad 0.3 < s/2c < 1.0 \quad (9b)$$

$$\frac{d}{2c} = \frac{1}{2\pi} \exp\left(\pi \cdot \frac{s}{2c}\right) \quad 1.0 < s/2c \quad (9c)$$

여기서 나타낸 s는 집진극과 방전극 사이의 거리를 의미하고 2c는 전극사이의 거리를 나타낸다. 일반적으로 plate type의 설계에 있어 s/2c의 값을 1로 주로 사용한다. 이 값은 절대적인 값은 아니지만 주어진 형상에서 최대의 전류밀도를 가지게 설계를 해야하는 문제가 있다. 본 연구에서는 이 값을 0.6~1.4까지로 변화가면서 실험을 수행하였다.

### 3. 실험 장치 및 방법

#### 3.1 실험 장치

본 연구에서는 플라즈마를 이용하여 PM과 NOx의 동시저감을 위한 실험을 하였으며 먼저, PM저감 실험의 경우에는 2500cc급 엔진을 엔진 다이내모와 새시다이내모에 각각 이용하였으며, NOx저감 실험에는 상대적으로 많은 에너지의 투입을 위하여 비교적 유량이 작은 단기통 엔진을 이용하였다. 각 실험에 사용된 엔진의 사양을 Table 1과 2에 각각 나타내었다.

Table 1 Specification of test engine in PM experiments

Descriptions	Specifications
Engine Type	D4BX
No. of cylinder	4
Displacement	2476cc
Bore× Stroke	91.9mm× 95mm
Compression ratio	21
Maximum Power	73ps/4200rpm
Maximum Torque	14.9kgm/2500rpm

Table 2 Specification of engine in NOx experiments

Description	Specification
Engine type	4 cycle water cooled D.I. diesel engine
No. of cylinder	1
Displacement	638cc
Bore× stroke	95 × 95 [mm]
Compression ratio	18
Rated power	7.35/2200 [kW/rpm]
Maximum power	9.56/2400 [kW/rpm]

본 연구에 사용된 플라즈마 반응기의 형태는 5가지로 바뀌가면서 실험을 하였고 PM저감 실험에 사용한 것은 반응기 형식 A, D를 이용하였고 NOx저감 실험의 경우에는 A, B, C, D, E 전체를 사용하였다. 각각의 경우에 대한 반응기 사양을 Table 3에 나타내었다.

Table 3 Specifications of plasma reactors

Reactor Type	A	B	C	D	E
Reactor Size	Small			Large	
Pin	Single	Multi	Single	Single	Single
Plate	Single	Single	Multi	Single	Multi

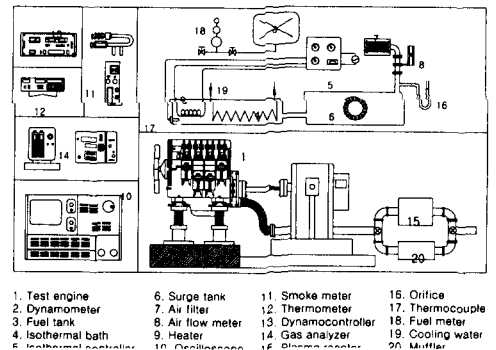


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for PM removal (Engine dynamometer test)

Fig.1은 정속모드로 운전할 경우의 플라즈마 특성을 파악하기 위해서 설치한 실험장치의 개략도

를 나타내었고, 유량이 적은 단기통 디젤엔진을 NOx제거 실험에 사용하였으며, 장치 개략도는 Fig.2에 나타내었다. NOx실험에 사용된 플라즈마 반응기의 종류는 Table 3에 나타낸 것처럼 A, B, C, D, E의 총 5가지를 이용하였으며 반응기의 크기에 따라 대형 반응기와 소형 반응기로 나누어 실험하였다. 각각의 반응기는 내부의 방전 전극판의 구조에 따라 다시 3가지 종류로 나누어 설계하였다. 각 실험에 있어서 공통적으로 반응기에 인가되는 전류와 전압을 측정하기 위하여 오실로스코프를 사용하였으며 또한 반응기내에 유입되는 가스의 온도를 측정하기 위하여 열전대를 이용하였다. 반응기의 체적이 다른 경우에는 유입되는 배기가스의 체류시간과 전극간의 거리를 변화시켜 실험 하였다. 본 실험에서 사용한 전원은 차량용 전원 DC 12V를 특별히 제작한 Transformer를 사용하여 20kV로 승압하였으며 입력전압을 0~12V까지 가변 함으로써 출력측의 전압을 0~20kV까지 가변 할 수 있도록 하였다.

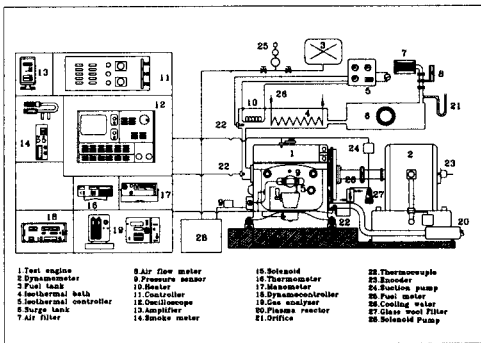


Fig.2 Schematic diagram of experimental setup for NOx removal

### 3.2 실험 방법 및 조건

NOx제거 실험의 경우 엔진 운전조건을 1300 rpm에서 1900rpm까지 200rpm씩 가변시켰고, 부하를 0에서 3kgm까지 1씩 변화

시켜 가며 반응기 형상에 따른 NOx를 측정하였다. 먼저 실험에 앞서 보다 정확한 실험을 위해 엔진을 약 30분 정도 예열시켰으며, 반응기를 통한 NOx의 값이 안정된 후부터 실험을 수행하였다. 배기가스 측정을 위해 배기라인에 sampling probe를 설치하고 배기가스 중의 수분과 입자상물질을 제거하기 위해 유리섬유로 된 필터를 사용하였으며 수분의 제거하기 위해 동관을 이용하였다. 그리고, 배기가스 중의 NOx 측정을 위해 NOx analyzer (Teledyne Model 911)를 사용하였다. PM실험에 있어서 실험조건은 디젤엔진의 성능과약을 위해 사용중인 D-13모드를 Fig. 3과 같이 일부를 수정하여 실험을 하였다. 그리고 실차 실험은 CVS-75 모드를 Fig. 4의 운전조건으로 수행하였다. 기존의 소음기, 반응기 B, D를 교대로 장착하여 test driver가 모드의 조건에 따라 직접 감가속하면서 배기가스를 측정하였다. 스모크테스트는 프리악셀테스트를 이용하여 측정하였고, 동일조건을 여러 번 반복하여 평균값을 구하였다. Fig. 5는 실차적용을 위해 사용된 장치의 개략도를 나타내었다.

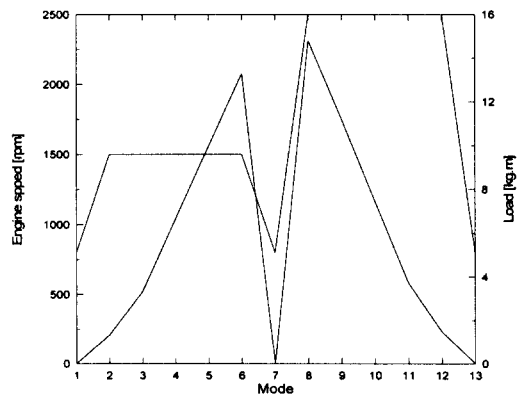


Fig. 3 Engine test conditions in PM experiments

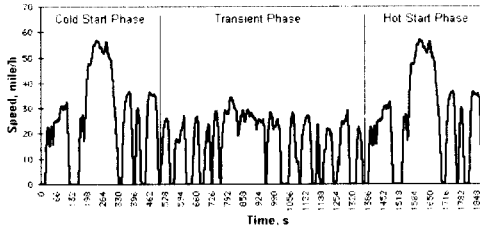


Fig. 4 CVS-75 test procedure

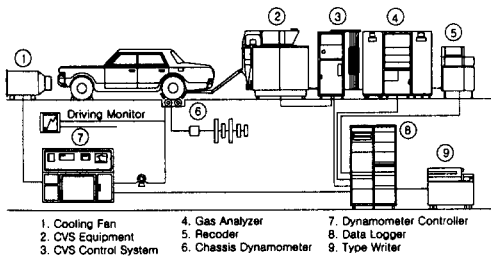


Fig. 5 Schematic diagram of CVS75 mode test

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 PM 제거 실험 결과 분석

Fig.6 에서는 PM 실험에 사용된 반응기의 구조에 따른 전압-전류 곡선을 나타내었다. 분석 결과에 따르면 비교적 체적이 작은 A에 비해 체적이 큰 B가 전력이 약 30%정도 우수함을 알 수 있으며, 반응기의 체적이 동일할 경우에 single pin의 구조보다 multipin의 경우가 반응기로 인가되는 전력량이 상승하였고 동일한 반응기 체적에서는 그림에 볼 수 있듯이 출력축의 전극을 multipin으로 한 경우(C type)가 그렇지 않은 경우(B type)보다 전압-전류 특성이 다소 우수하였다. Fig. 7은 실험실에서 수행한 결과로 D-13 모드에서 모드별 smoke의 저감효율과 그때 소비되는 전력을 나타낸 것이다. 전체적으로 소비되는 전력은 80W이내였으며, 제거효율도 최소 70%이상의 효율을 나타내었다. 특히 6번과 8번 모드에서는 smoke의 양이 배출되는 것에

비하여 비교적 우수한 smoke 저감 효율을 나타내었다. Fig. 8에서는 본 연구에서 사용한 두 가지의 반응기를 사용하여 실차실험인 CVS-75모드를 이용하여 실험한 결과를 나타낸 것이다. 반응기의 종류에 따라 다소 차이는 있지만 PM과 smoke의 제거효율이 각각 68% 및 78%의 제거효율을 나타내었다.

### 4.2 NOx 저감 실험

NOx 저감 실험에서는 총 4가지의 반응기를 엔진의 부하를 조절하며 실험하였다. Fig. 9~11은 반응기의 종류와 온도변화에 따른 NOx 저감효율을 반응기에 인가되는 에너지 밀도의 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 온도조건을 반응기 내부의 온도를 100℃, 175℃ 및 250℃로 하였으며, 온도조절은 엔진의 부하를 조절하는 방법으로 사용하였다. 전체적으로 반응기가 큰 경우에는 반응기 내에서 체류시간 증가로 인해 NOx의 저감효율이 우수하였으며, 반응기 Type C나 B가 반응기 Type A보다 우수하였다. 또한 반응기 Type A인 경우는 전체적으로 NOx의 저감효율이 저조하였다. 반응기 내부의 온도증가는 반응기로 인가되는 전류밀도를 줄일 뿐 아니라 온도가 높을 때 반응기로 유입되는 비체적의 증가로 인하여 실제보다 체류시간이 짧아졌기 때문에 효율이 떨어지는 경향을 보였다.

그 외에는 엔진운전조건이나 반응기의 형상에 다소 차이는 있었지만 전체적으로 NOx의 제거효율이 2~20%임을 알 수 있었다. 위의 결과로부터 DC를 이용한 저온플라즈마는 PM과 NOx의 동시저감이 가능함을 알 수 있었으며, 특히 NOx저감의 경우는 PM 저감에 비하여 외부에서 인가되는 전류밀도가 높아야 함을 알 수 있었다.

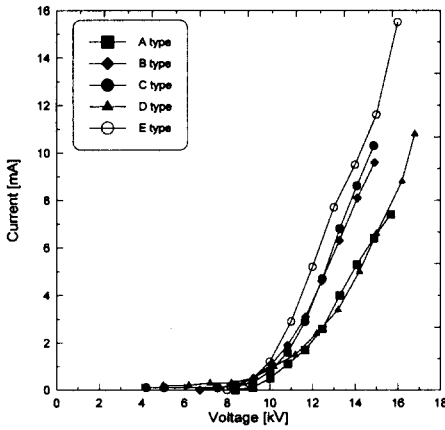


Fig. 6 Voltage current characteristics of each reactors in PM experiments

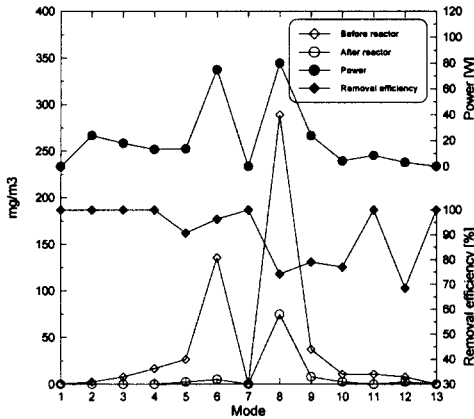


Fig. 7 Smoke removal efficiency as a function of various engine condition

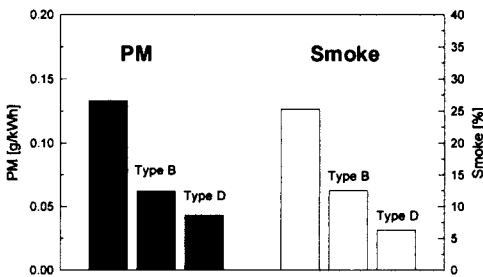


Fig. 8 CVS-75 mode test results

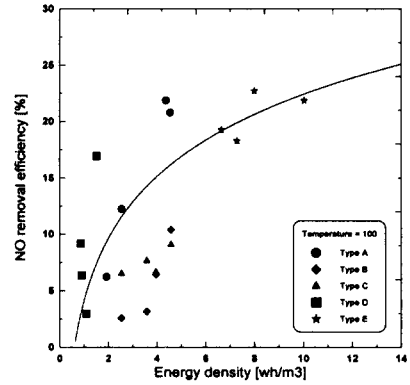


Fig. 9 NOx removal efficiency as a function of various input energy density at 100°C

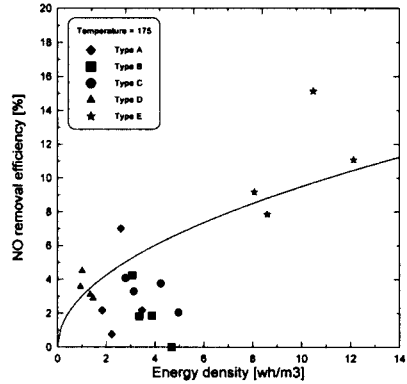


Fig. 10 NOx removal efficiency as a function of various input energy density at 175°C

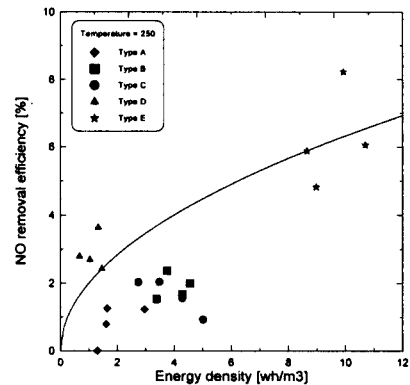


Fig. 11 NOx removal efficiency as a function of various input energy density at 250°C

## 5. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 현상을 이용하여 디젤 엔진에서의 PM 과 NOx의 동시제거실험을 수행 하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 디젤 배기가스 후처리용 플라즈마 반응기와 DC 12V 배터리용 전원장치는 엔진 테스트 및 실차 적용에 있어 무리 없이 작동을 하였 으며 또한 우수한 성능을 입증하였다.
- 2) PM 실험 결과 전 운전범위내에서 smoke를 70%정도 감소시키는데 필요한 에너지는 약 80W이내였으며 이는 실차 적용이 가능함을 알 수 있었다.
- 3) 실차 실험을 위해 CVS-75모드로 테스트 결 과 반응기 Type D의 경우 PM을 68%, smoke를 78% 저감할 수 있었다.
- 4) 반응기 형상의 차이에 따라 NOx의 저감효율 에는 차이가 있었으며, 반응기내 입력되는 에 너지밀도의 차이에 의해 NOx의 저감효율이 달라지고 있음을 알 수 있었다.
- 5) 반응기내에서의 체류시간이 증가할수록 그리 고, 반응기내의 온도가 낮을수록 NOx의 제거 효율이 우수하였다.
- 6) 반응기의 종류에 따라 다소 차이는 있었지만 플라즈마를 이용할 경우 디젤엔진 배기가스 중에 PM과 NOx를 동시에 저감할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 (주)일진전기와 산학협동으로 수행 된 결과의 일부로 연구를 지원해 주신 관계자들 께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) K. F. Hansen, F. Bak, E. M. Anderson, H. Bejder, "The influence of an oxidation catalytic converter on the chemical and biological characteristics of diesel exhaust emissions", SAE 940241, 1994.
- 2) P. Hawker et al., "Effect of a Continuously Regeneration Diesel Particulate Filter on Non-Regulated Emissions and Particle size Distribution", SAE 980189, 1998.
- 3) M. W. Vincent, P. Richards, "Particulates Reduction in Diesel Engines Through the Combination of Particulate Filter and Fuel Additive", SAE 982654, 1998.
- 4) T. Hammer, "Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction of NOx for Diesel Cars" SAE 982428, 1998.
- 5) J. Hoard, M. L. Balmer, "Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NOx Remediation, SAE 982429, 1998.
- 6) T. Yamamoto, C.-L. Yang, "Plasma Chemical Hybrid Process for NOx Control", SAE 982432, 1998.
- 7) B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, "Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NOx", SAE 982508, 1998.
- 8) E. D. Wachsman, "Electrocatalytic Reduction and Selective Absorption of NOx", SAE 982513, 1998.
- 9) B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, "Feasibility of Plasma Aftertreatment for Simultaneous Control of NOx and Particulate", SAE 1999-01-3637.
- 10) K. R. Parker, "Applied Electrostatic Precipitation", Blackie academic and professional, pp. 25-88, 1992.