

경유자동차용 입자상물질 제거 필터 소재

글 _ 황광택, 이대근 || 요업(세라믹)기술원 자원에너지실
kthwang@kicet.re.kr

1. 서 론

산업현장, 공공건물, 일반주택, 교통수단에서 배출되는 각종 매연과 유해가스로 인한 대기오염이 심화되고 있다. 이 중 특히 차량의 수요가 크게 증가하고 있으며, 차량에서 배출되는 탄화수소나 질소산화물이 자외선의 영향을 받아 광화학적 반응을 일으켜 오존(O₃) 등을 형성한다. 생성된 오존은 대기 중 유기물과 화학반응을 일으켜 스모그를 형성한다.¹⁾

자동차 배출가스에 대한 대기오염의 영향은 자동차 산업계에도 영향을 미치고 있다. 선진국에서는 자동차 배출가스의 과량 배출 등을 이유로 수입규제 등 자국산업을 보호하는 조치를 취하고 있다. 각국이 자동차 배출물질에 대한 대기오염으로 인해 배출기준을 강화하고 국제적으로 협약을 체결하는 상황에서 저공해 자동차에 대한 기술개발이 요구되고 있는 실정이다. 자동차 배기가스를 세계최초로 규제한 곳은 로스앤젤레스 스모그가 발생했던 미국 캘리포니아주로서 1966년에 가솔린 자동차의 배출가스 중 CO와 HC를 규제하였고, 1971년에 NOx를 추가로 규제하였다. 이후 미국을 비롯하여 캐나다, 일본, 유럽국가들이 동참하였으며, 우리나라도 1980년에 배출가스 규제를 본격적으로 시행하였다.^{2,4)}

자동차는 크게 휘발유(가솔린) 자동차와 경유(디젤) 자동차로 분류하는데 디젤 자동차는 대당 배출가스가 많아 대기오염에 미치는 영향이 크다. 우리나라는 2003년에만 317만대의 자동차를 생산하였고, 이 중 130여만대가 국내에서 판매되었고 나머지는 수출되었다. 전국 자동차 등록대수는 1992년 500만대를 넘어 자동차 대중화 시대를 열었고 2003년말 국내 보유 자동차는 1,450여만대를

기록하여 이제 자동차 등록 1,500만대 시대를 맞았다. 2004년 현재 580여만대의 디젤차를 보유하고 있고 한 해 60여만대의 디젤차가 판매되고 있어 디젤자동차의 비율이 급격히 증가하고 있는 우리나라는 세계 어떤 나라보다도 디젤매연 및 오존으로 인한 대기공해가 심각한 수준이다. 그러나 에너지 경제성 및 지구온난화가스 배출억제 정책에 따른 EU의 자동차 연비규제에 따라 디젤 차량의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 지구환경보호를 위한 EU의 공동 전략에 따르면 승용차용 HSDI(High Speed Direct Injection) 디젤엔진의 시장점유율이 2~3년 내 30% 이상으로 급증할 것으로 예상하고 있다.

우리나라에서도 자동차에 의한 대기오염이 환경, 인체, 식물에 끼치는 영향을 고려하여 자동차에 대한 배출기준이 강화되고 있고, 이에 따라 오염원 저감 기술들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 여기서는 경유자동차의 오염원, 저감 기술과 주로 후처리장치인 경유자동차 입자상물질 제거 필터(DPF, Diesel Particulate Filter)에 대해서 기술하고자 한다.

2. 본 문

2.1 경유자동차 배출물질

디젤엔진은 가솔린엔진과는 달리 공기만을 실린더에 흡입, 압축시킨 후 경유를 분사시켜 점화시키므로 균일한 혼합기 형성이 어려워 과잉의 공기를 사용한다. 따라서 가솔린엔진에서 많이 나오는 CO, HC의 배출은 많지 않으나 NOx가 많이 배출되고 매연 및 입자상 물질(PM)의 배출이 많다.⁵⁾ PM은 미국 CARB(California Air Resources Board)에서 51.7°C 이하의 공기로서 회석되어 필



터에 포집된 자동차 배출 성분 중 응축성분을 제외한 모든 배출 성분(Fines, Dust, Mist, Fog, Smog 등이 포함됨)이라고 정의된다. 디젤엔진에서 PM은 온도 1000~2800K, 압력 50~100 atm 조건에서 수백만분의 1 초 사이에 생성되며, 국부적으로 공기가 과부족한 곳에서 긴 고리를 가진 분자가 열분해 시 산소부족으로 발생한다. 탄소원자가 12~22개의 범위이며, H/C 2의 원료가 연소에 의한 화학반응으로 직경 20~30 nm의 입자 수백개가 뭉쳐진 형태이다. PM의 경우 인체의 기관지 등에 침투하여 장기간 잠재함으로써 폐암의 원인이 될 수 있다는 보고가 발표되고 있다. 특히 인체 유해성 면에서 50 nm 이하의 입자의 유해도가 큰 것으로 알려져 있어 나노 입자 PM 저하가 중요 과제이다. 현재의 PM은 중량 규제이나 향후 EURO-5 규제기준에서는 수량 규제의 방향으로 변화 가능성 크다. 아래 Fig. 1에는 PM의 중량분포 및 수량분포에 대한 표시를 나타내었다. 엔진에서 배출되는 PM은 중량기준으로 볼 경우 입자직경이 0.1~1 μm에 집중되어 있으나 수량기준으로 볼 경우에는 입자직경 10 nm 부근에 집중되어 있다. 인체 유해성 측면에서 중량비율은 미미하나 입자수량 면에서는 대부분을 차지하고 있는 50 nm 이하의 극초미세 입자가 호흡기 계통에 흡착비율이 높아 유해하다.^{6,7)}

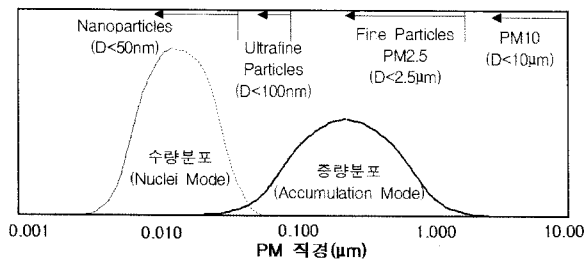


Fig. 1. PM의 수량 및 질량 분포

디젤엔진의 경우 연료량의 약 0.2~0.5 wt%가 PM으로 발생하며, 대부분의 PM은 탄화수소계의 불완전연소에 의해 발생하는 탄소가 주성분이고, 일부는 윤활유에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. PM은 분위기조건 및 유동 조건에 따라 상이한 성상을 나타낸다. 배기가스의 온도가 500°C 이상에서는 대부분 직경 15~30 nm의 탄소 덩어리로 H/C의 비가 0.2~0.3인 고체상이고, 500°C 이

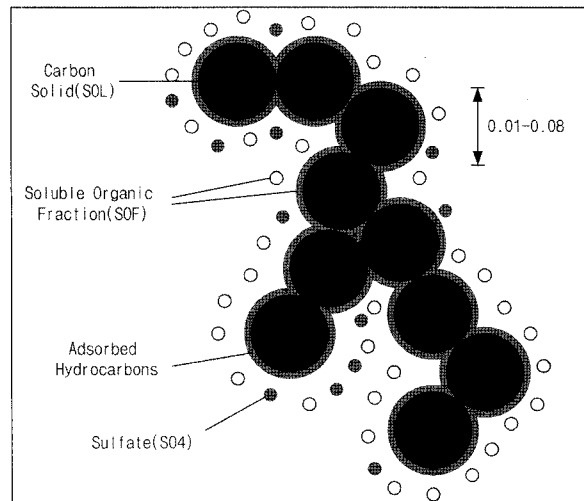


Fig. 2. PM의 일반적인 구성.

하에서는 1.2~1.7 nm로써 최대 40%정도의 SOF(soluble organic fraction)가 흡착되어 있는 구조를 가진다.⁸⁾ Fig. 2에 PM의 일반적인 구성에 대해 나타내었다.

2.2 디젤 배기가스 규제

우리나라는 2000년에 미국과 마찬가지로 선진국의 어떤 기술로도 국내의 디젤승용차 규제를 만족할 수 없는 정도의 배기수준을 요구하여 디젤 승용차의 판매가 원칙적으로 불가능한 실정이었다. 수도권 대기환경개선에 관한 특별법 제정(2003년 12월)으로 2005년에는 유럽의 기준인 EURO 3, 2006년에는 EURO 4, 향후 2008년에는 EURO 5의 수준으로 배기가스 규제를 시행할 예정이다. 이러한 정부의 정책으로 관심이 있는 많은 기업들이 배기가스 정화 system의 참여에 노력하고 있다.⁹⁾

프랑스의 푸조사와 같은 기술적 향상이 이루어진다면 일본의 동경도와 같이 도시의 공기질 향상을 위한 서울시 등 지자체를 중심으로 디젤매연 저감장치 장착 의무화, 초저유황연료 보급정책과 인센티브제도가 시행될 것으로 예측된다. 경유 자동차 배출가스 규제 현황은 다음 Table 1과 같다.

2.3 배출가스 방지 기술

경유자동차는 에너지 효율이 높기 때문에 대형차에 많

Table 1. 경유자동차 배출가스의 단계별 규제 현황

(단위 : g/km)

구분	유럽적용연도	국내적용연도	CO	THC	NOx	PM
Euro III	2000	2005	0.64	0.56	0.5	0.05
Euro IV	2005	2006	0.5	0.3	0.25	0.025
Euro V	2008	2009	1.00	0.05	0.08	0.0025

이 사용되고 있으며 기술된 자동차에 비해 공기가 비교적 충분한 상태에서 연소되기 때문에 CO나 HC의 배출이 적다. 경유자동차의 보유 비율 증가에 따라 앞서 배출물질에서 언급한 바와 같이 입자상물질과 NOx의 저감 기술이 요구되고 있다. 여기에는 사용하는 경유 원료의 처리, 기계적인 측면에서 연소실의 개량, 연료분사장치의 개량, 연료분사 시기 조절, 흡·배기계 개선 등을 통한 기관 내에서 연소조건의 개선에 의한 방법과 후처리 장치로서 DOC와 DPF의 장착 등이 있다.^{10,11)}

3. 원료 처리

디젤 자동차용 연료인 경유가 자동차 배출가스에 영향을 미치는 주요 성분으로는 황 함유량, 방향족 화합물, 세탄가, 밀도 및 90% 유출온도(또는 95% 유출온도)이다. 여기서 특히 중요한 성분은 황 함유량으로 경유 중 황은 연소시 이산화황으로 대기 중에 배출되어 대기 중 이산화황 농도를 증가시키며, DPF 후처리장치로써 산화촉매를 사용하는 경우 이산화황은 무수황산으로 산화되어 황산이 되고 황산은 대기 중에서 암모니아나 금속산화물과 반응하여 황산염의 형태로 배출되기 때문에 대기중 미세먼지를 증가시키는 역할을 한다. 또한 배출가스 중 황산화물은 연소기관을 부식시켜 수명을 단축시키기도 하므로 경유자동차의 배출가스 규제와 더불어 경유 중 황 함유량 규제를 더욱 강화하고 있다.⁵⁾

또 하나의 원료측면에서 바이오 디젤(Bio-diesel, BD)을 들 수 있는데 이는 식물성 기름, 동물성 지방, 폐식용유 등을 촉매를 이용 알콜과 반응시켜 생성하는 에스테르화 기름을 말한다. 이는 경유와 물성이 유사하여 경유를 대체 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 배출가스 발생 측면에서 PM, HC, CO, SOx 발생량이 적어 대기오염 개선효과를 기대할 수 있다.

4. 기계적인 분야

소형 차량용 디젤엔진으로 대부분 간접분사식이 사용되어 왔으나 열효율이 우수하고 CO₂ 배출이 적은 직접분사식 엔진이 도입되고 있다. 디젤엔진의 이상적인 연소를 위해서는 연료의 미립화, 연료분사시기 및 분사량 제어가 필수적이나 기존 기계식 연료분사계로는 분사시기, 분사율, 분사량 등의 최적 제어를 이룰 수 없기 때문에 유닛 인젝터와 커먼레일 시스템 등 전자제어 고압분사 시스템의 도입이 확대되고 있다. 이를 통해 기존의 간접분사방식에 비해 연비를 15% 정도 개선이 가능하게 되었다. 유닛 인젝터는 디젤엔진의 이상적인 연소를 위해 도입되고 있는 장치로 연료를 압송하는 플런저 부분과 인젝터 부분이 각 실린더별로 일체화되어 있어 연료분사압을 초고압으로 유지하고 전자제어에 의해 운전조건에 맞는 연료량과 분사시기를 제어하여 엔진 성능, 배출가스, 연비를 개선할 수 있다. 커먼레일 시스템은 고압공급펌프에 의해 고압연료를 축압하여 전자 인젝터의 전자밸브를 개폐하는 것에 의해 분사시기, 분사량을 제어하는 장치이다. 고압분사와 높은 분사 자유도를 활용하여 pilot 분사, main 분사, post 분사 등을 실시하여 출력 향상이나 연비 개선 이외에도 NOx 및 PM 저감이 가능하다.⁹⁾

5. 후처리장치

사용되는 연료나 자동차 기계적인 방법으로 PM과 NOx를 처리하는 것은 사전 오염 저감 방법이지만 이것만으로 처리되지 않고 발생하는 오염원은 후처리 방식에 의해 제거해야 한다. 후처리 기술에는 신뢰성과 내구성, 경제성을 고려하여 다음의 여러 방식이 있다. 첫 번째는 배출가스에서 입자상물질을 따로 포집하여 버너 등으로 제거하는 기술, 두 번째는 필터에 촉매를 함침하여 정해진 온도에서 연속 재생하는 연속재생식 디젤필터(CDPF, Catalyzed Diesel Particulate Filter) 이용 기술, 세 번째는 휘발유 자동차와 같이 필터에 삼원촉매를 코팅하여 HC나 NOx와 PM의 가용성 유기물(SOF)을 제거하는 디

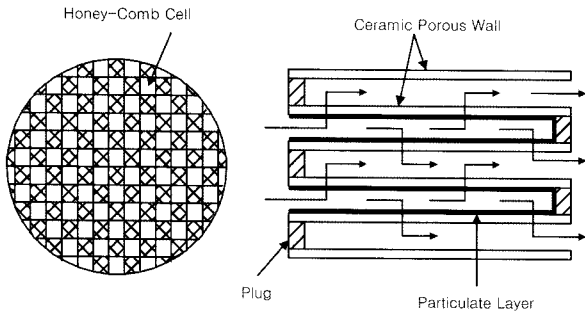


Fig. 3. DPF용 하니컴 필터의 PM 포집방식.

젤 산화촉매(DOC, Diesel Oxidation Catalyst) 이용기술이다.¹²⁾ 이들 기술 중에서도 필터를 이용하는 기술이 가장 많이 채택되는 것으로 하나의 필터에 DOC와 DPF 기능을 부여하는 방식과 따로 부착하는 방식이 시도되었으나 후자의 방식이 우세한 경향이다.¹³⁾

후처리 필터의 종류에는 소재에 따라 세라믹 monolith, 세라믹 섬유 필터, 금속 filter 등이 있다. 금속 필터는 금속 분말과 코팅된 금속 선 층으로 되어 있어 질기고 열전도성이 우수하나 필터면의 두께와 다공도에 따라 포집효율과 배압에 차이가 있다. 세라믹 섬유 필터는 세라믹 섬유를 다층으로 감아 관의 형태로 하여 필터 카트리지로 사용하며 candle filter로 불리우며, 재생 직후의 PM 포집효율이 떨어지고 내구성에 문제가 있다.¹⁴⁾ 세라믹 monolith 필터는 현재 코디어라이트(cordierite)계가 보편적으로 사용되고 있으나 최근에는 실리콘 카바이드(SiC)가 소형 승용차를 중심으로 사용되고 있다. 다음 Table 2에 DPF용 소재로써 사용이 가능할 것으로 보여

연구 및 개발이 되고 있는 소재들의 특성을 나타내었다.⁹⁾

DPF의 소재로 가장 널리 사용되어지고 있는 코디어라이트는 열팽창 계수 ($0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)가 작고 다른 기계적인 특성이 우수하여 가솔린 차량의 삼원 촉매(DOC) 재질로서 이전부터 널리 사용되어온 대표적인 물질이나, DPF 용도로 사용 시에는 soot 재생 시 발생하는 고열에 의해 필터를 국부적으로 용융시키는 현상이 발생하여 내구성에 문제점이 있어 대형 자동차 이외에는 사용이 어려운 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방편으로 SiC 재질을 사용하는데 SiC 재질은 고온에서의 우수한 내열성과 높은 열용량 특성을 보유하고 있으나, 원료 가격이 비싸고, 제품의 대형화(현재 segmentation하여 사용 중)가 매우 어려우며, 제조상 난점(고온소결, 분위기 소결 등)이 있으므로 가격이 고가인 단점이 있다.

현재의 소재가 가지는 문제점을 해결하기 위해 대체 소재의 개발이 진행 중에 있으며, 몰라이트, 알루미늄 티타네이트, 실리콘의 질화물, 마그네슘 지르코네이트 등이 대표적인 물질이다.¹⁵⁾ Fig. 4는 코디어라이트, SiC와 요업기술원에서 개발 중인 소재의 주사전자현미경 사진이며, Fig. 5는 개발한 소재의 재생시험을 하는 사진이다. 대체 소재에서 요구되는 물성은 Table 2에서 보면 45% 이상의 기공율과 적절한 강도 및 낮은 압력강하(pressure drop)가 있다. 열적인 특성에서는 재생과정에서 내구성을 고려하여 최고 사용온도가 1350°C 이상이며, 낮은 열팽창계수와 높은 열전도도를 필요로 한다. 이러한 특성들은 상호 연관성이 있으면서도 반대의 경향을 가지는 물성이 많아 적절한 중도의 특성을 발현하도록 하는 것이 필요하다. 다시말하면 코디어라이트보다 열적 특성이 우수하고 SiC 보다 저렴하면서 두 소재의 단점을 극복하고 장점을 살릴 수 있는 소재가 요구된다.

국내에서 DPF를 생산할 수 있는 기업은 (주)세라컴이 유일하며 몇몇 기업과 연구소에서 개발이 진행 중에 있다. 세계시장은 미국 Corning사, 일본

국내에서 DPF를 생산할 수 있는 기업은 (주)세라컴이 유일하며 몇몇 기업과 연구소에서 개발이 진행 중에 있다. 세계시장은 미국 Corning사, 일본

Table 2. DPF용으로 가능한 소재들의 특성

Property \ Material	Cordierite	SiC	Spinel	Titanate	Nitride	Carbo silicate
Density(g/cm ³)	2.5	3.2	3.2	3.2	3.4	3.0
Median Pore Dia.(μm)	13	9	11	17	6	11
Porosity(%)	45	42	43	44	54	50
Heat capacity@500°C(J/cm ³ ·k)	2.78	3.63	3.94	3.99	3.70	3.42
Thermal conductivity @500°C(W/m·k)	1	15	1	1	6	2
CTE($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	5	45	7	6	30	32
Max. use Temp.-inert	1450	220	1500	1600	1700	1450
Max. use Temp.-air	1450	1350	1500	1600	1350	1400
Bulk Density(g/cm ³)	0.69	0.76	1.01	1.0	0.68	0.72
Pressure drop(mbar)	9.0	0.84	9.7	9.8	8.6	4.7

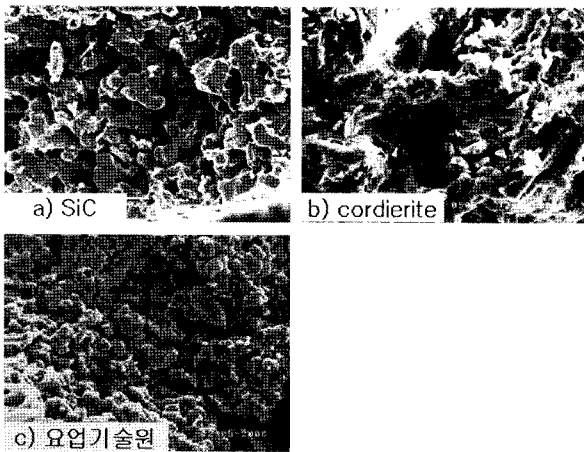


Fig. 4. DPF 소재의 주사전자현미경 관찰 사진.

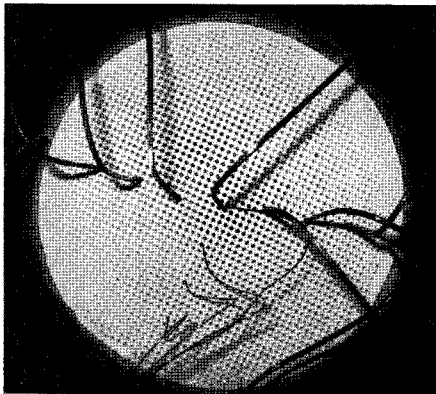


Fig. 5. DPF의 soot 재생 실험(자동차부품연구원 제공).

NGK, Ibiden사가 선점하고 있으며 SiC 재질은 NGK와 Ibiden, 코디어라이트 재질은 Corning과 NGK에서 생산하고 있다.

현재 운행 중인 경유차량을 대상으로 후처리 장치를 장착하는 사업이 정부 지원 하에 이루어지고 있다. 바람직한 것은 각각의 차량 제원에 따라 필터의 직경 및 길이, cell 수 이외에도 압력강하, 매연발생량 및 평가방식, 재생주기 등을 고려하여 부착하는 것이다.(신차의 경우는 개발단계에서부터 고려하여 장착) 앞서 언급한바와 같이 DOC, DPF 등은 각각의 역할에 차이가 있으므로 일부 언론에서 DOC 부착 차량에서 매연문제를 언급하는 것은 부적절한 것으로 판단된다. 대기오염 규제 규격이 EURO IV에서 EURO V로 강화됨에 따라 DPF에 의한 매연 저감에 더하여 DOC 등에 의한 NOx 저감이 필

요하게 된다. 따라서 필터 소재의 개발과 더불어 여기에 코팅하게 될 적합한 촉매의 개발, 처리장치 개발의 협력이 중요하게 된다.

6. 결 론

교통량의 증가는 교통정체, 주차난 및 안전사고 증가 등의 인간의 삶을 영위하는 데 있어서 환경의 질을 저하시키고 있다. 자동차는 우리가 생활하는 공간을 주행하면서 오염물질을 배출하므로 산업계에서 발생하는 고정배출원에 비해 더 유해하다. 따라서 자동차 배출가스 방지를 위해서 합리적인 대기가스 규제 기준의 적용과 함께 자동차의 연료에 대한 엄격한 품질 관리 및 규제, 대체원료 개발, 배출가스 규제 기준에 적합한 엔진기술을 적용한 자동차의 개발과 더불어 후처리 장치로서 DPF의 개발과 같은 다원적인 노력이 필요하다. 특히 후처리 장치는 출발원료에서부터 배출 오염원을 줄이는 기술개발에도 불구하고 발생하는 오염원의 최후의 저감기술이므로 현재 사용하고 있는 소재의 개선과 함께 이것의 단점을 보완할 수 있는 새로운 소재 및 장치의 개발이 요구되고 있다.

참고문헌

1. C. Y. Lin, "Production of Particulate Matter and Gaseous Emission from Marine Diesel Engines using a Catalyzed Particulate Filter", *Ocean Eng.*, **29** 1327-41 (2002).
2. T. D. Durbin, X. Zhu, and J. M. Norberk, "The effects of Diesel Particulate Filters and a Low Aromatic Low-Sulfur Diesel Fuel on Emissions for Medium-duty Trucks", *Atmospheric Environ.*, **37** 2105-16 (2003).
3. S. J. Chung, J. Y. Sung, and K. S. Park, "Energy and environment", pp.589-595, Samsung Books, Seoul, 2003
4. J. P. Neeft, M. Makkee, and J. A. Moulijn. "Diesel Particulate Emission Control", *Fuel Processing Technology*, **47** 1-69 (1996)
5. J. H. Choi, "Atmospheric Pollution and Automotive Fuels", pp.61-70, Maru, Seoul, 2001
6. A. Mayer, Definition, Measurement and Filtration of Ultrafine Solid Particles Emitted by Diesel Engines, ATW-EMPA-symposium, 1, April (2002).
7. M. D. Geller, L. Ntziachristos, A. Mamakos, Z. Samaras, D. A. Schmitz, J. R. Froines, and C. Sioutas, "Physic-

- ochemical and Redox Characteristics of Particulate Matter(PM) Emitted from Gasoline and Diesel Passenger cars”, *Atmospheric Environment*, **40** 6988-7004 (2006)
8. M. M. Maricq. “Chemical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review”, *Aerosol Science*, **38** 1079-118 (2007).
 9. Y. K. Park, C. K. Kang, and J. H. Cha, Energy Total Solution, pp.870-77, Korea Energy Information Center, Seoul, 2003
 10. O. Haralampous and G. C. Koltsakis, “Intra-layer Temperature Gradients During Regeneration of Diesel Particulate Filters”, *Chem. Eng. Sci.*, **57** 2345-55 (2002).
 11. E. Cauda, D. Fino, G. Saracco, and V. Specchia, “Preparation and Regeneration of a Catalytic Diesel Particulate Filter”, *Chemical Engineering Science*, **62** 5182- 85 (2007).
 12. J. Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xu, T. Nanba, S. Liu and S. Kishiyama, “Oxidation of Carbon Black Over Various Pt/MOx/SiC Catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **32** 257-68 (2001).
 13. A. Konstandopoulos and M. Kostoglou, “Combustion and Flame”, pp.488-500 Elsevier Science Inc. 2000.
 14. S. L. Cook and P. J. Recharads, “An Approach Towards Risk Assessment for the use of a Synergistic Metallic Diesel Particulate Filter Regeneration Additive”, *Atmospheric Environ.*, **36** 2955-2964 (2002).
 15. N. Miyakawa, H. Sato, H. Maeno, and H. Takahashi, “Characteristics of Reaction-bonded Porous Silicon Nitride Honeycomb for DPF Substrate”, *JSAE Review* **24** 269-76 (2003).

●● 황광택



- * 1992년 한양대학교 무기재료공학과, 학사
- * 1994년 한양대학교 무기재료공학과, 석사
- * 1997년 한양대학교 무기재료공학과, 박사
- * 1998-1999년 Lawrence Berkeley National Lab., Post-Doc.
- * 2000년-현재. 요업(세라믹)기술원 책임연구원

●● 이대근



- * 2004년 대전대학교 (학사)
- * 2005년-현재. 연세대학교 신소재공학과 (석사과정)
- * 2004년-현재. 요업(세라믹)기술원 학생연구원