

디젤차량 SCR 시스템용 요소수용액의 동결과 해동 현상 Freezing and Melting Phenomena of Urea-water Solution for Diesel Vehicle SCR System

최병철 · 서충길 · 명광재

B. C. Choi, C. K. Seo and K. J. Myong

(접수일 : 2009년 3월 18일, 수정일 : 2009년 6월 23일, 채택확정 : 2009년 6월 30일)

Key Words : Diesel Engine(디젤 엔진), SCR(선택적촉매환원), Urea-water Solution(요소 수용액), Freezing(동결), Melting(해동), Phase Change(상변화)

Abstract : Urea-SCR system, the selective catalytic reduction using urea as reducing agent, is a powerful technique to reduce nitrogen oxides(NOx) emitted from diesel engines. However, a tank of urea(32.5 wt%)-water solution can be frozen in low ambient temperature levels of below -11°C. The purpose of this study is to understand freezing and melting phenomena of the urea-water solution, and its can be applied to get the urea-water solution from frozen it within 5 minutes after cold start. Factors considered were the type of heater and the urea tank shape. From the results, it was found that melting volume of cartridge heater B during 5 minutes of heating period was 83ml when supplying electric power of 150W. Horizontal heater B, which was put in the narrow bottom space of the tank T1, had fast melting characteristics.

1. 서 론

디젤엔진은 가솔린엔진에 비하여 CO₂ 배출량이 적고 높은 열효율을 가진다. 그러나 질소산화물(NOx)과 입자상물질(PM)이 다량 배출되는 단점을 가지고 있다. 세계 각국의 배기규제가 더욱 강화됨에 따라 이를 만족시키기 위한 엔진의 연소개선과 후처리장치(after-treatment system)의 개발이 필요하다. 미국, 유럽 및 일본은 2009년부터 시행 예정인 EURO-5 규제를 만족시키기 위한 기술로써 urea-SCR 기술을 적용하고 있다. 이 경우 요소수(urea) 수용액 소모량은 연료소비량의 3~5%에 달하지만, NOx 저감의 효과와 엔진의 고연비 운전이 가능하여 우수한 기술로 평가되고 있다¹⁾. 요소수 수용액을 이용한 SCR(Selective Catalytic Reduction) 시스템은 디젤 자동차의 NOx를 저감시킬 수 있는 유망한 방법 중 하나이다. Urea-SCR system의 원리는 요소수 수용액이 SCR 후처리 시스템에 분사

된 후 NH₃로 분해되어, NO나 NO₂와 반응하여 N₂와 H₂O로 환원되는 것이다²⁾. 화학혼합물인 요소수를 자동차에 적용할 경우, 요소수 수용액은 AdBlue와 같이 동결점이 낮은 공융혼합물(eutectic mixture) 32.5 wt%가 사용된다³⁾. 그러나 동결기온이 약 -20°C 이하로 내려가는 북유럽이나 북미 지역에서는 요소수 수용액이 얼어버리는 문제점이 있다. 현행 자동차의 SCR 시스템용 요소수의 용기는 20~120 L급이 주로 사용된다. 여기서 제한된 열원을 이용하여 가장 짧은 시간에 동결된 요소수를 분사시스템에 필요한 최소의 양을 확보해야한다⁴⁾. 차종에 따라 요소수 용기의 해동 시스템은 다르다. 승용차는 공간의 제약으로 인하여 소형 탱크를 사용하며 해동은 가열기(heating element)를 사용하는 추세이나, 대형 차량의 경우 공간의 큰 제약이 없으므로 해동에 엔진의 냉각수 열원을 이용한다⁵⁾. 종래 연구에서는 요소수 해동에 관한 일부 수치해석의 예는 보이나, 32.5 wt%의 요소수 수용액의 정확한 동결과 해동특성을 나타낸 결과가 드물다. 따라서 동결 후 일정시간(약 5분)에 요소수 분사에 필요한 소정의 양(약 80ml)을 얻을 수 있는 구체적인 실시 예는 찾기 어렵다.

최병철(책임저자): 전남대학교 기계시스템공학부
E-mail: bcchoi@chonnam.ac.kr, Tel: 062-530-1681
서충길: 전남대학교 대학원 기계공학과
명광재: 조선이공대학 자동차과

본 연구의 목적은 우레아 수용액의 동결과 해동 현상을 파악하고, 가열시간 5분간에 80mL의 우레아 수용액 해동량을 확보하는 것이다. 이를 위해 히터의 종류, 위치 그리고, 우레아 용기 형상에 따른 영향을 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

이 연구에 사용한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 전력 공급기(Diamond Antenna, DC power supply), 전력 제어기, 냉동고(Unique, 80 L, Digital system), 우레아 용기, 전기 히터, 데이터 기록계(Yokogawa, DL-750)로 구성되었다. 냉동고는 상온에서 -30℃까지 제어할 수 있다. 열전대는 K-type을 사용하였으며, 오차범위는 ±1.8℃ 정도이다. 우레아 수용액은 상품명 AdBlue (32.5 wt% urea) EUROx를 사용하였으며, 동결점(freezing point)은 -11℃이고, 20℃에서 밀도는 1.087 -1.093 kg/m³이다.

실험방법은 우레아 수용액, 히터, 열전대를 소정의 위치에 놓은 다음 우레아를 용기에 주입한 후 냉동(-20℃)시킨다. 해동실험은 전력공급장치로부터 소정의 전력(50-150W)을 공급하면서 냉동된 우레

아 용기 각 부의 온도를 측정하면서 해동시킨다. 데이터 기록계는 시간에 따른 온도변화를 기록한다. 히터가열 5분간의 해동량을 측정하는 실험의 경우는 우레아 용기 바닥의 출구 캡으로부터 해동량을 측정하였다.

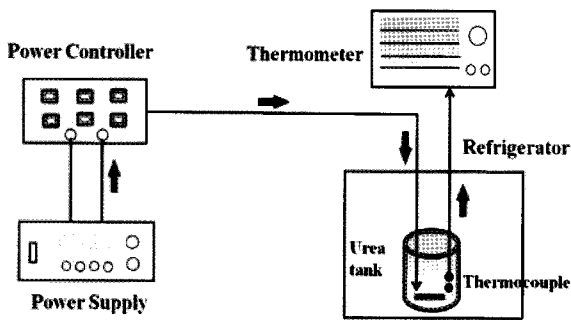


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

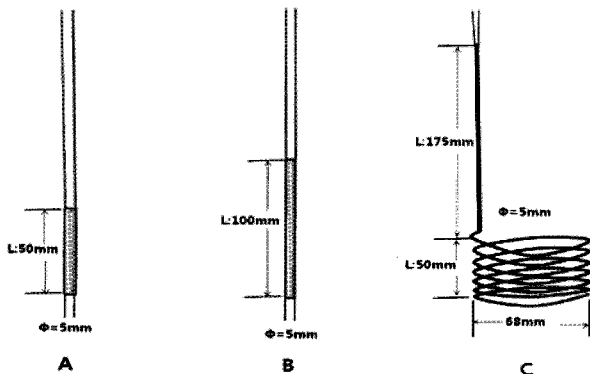


Fig. 2 Schematic diagram of heater type

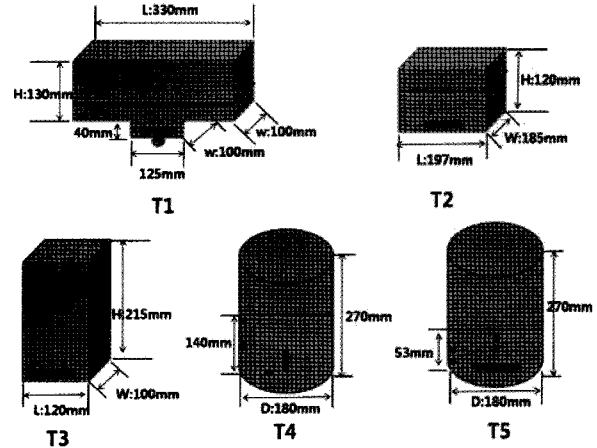


Fig. 3 Schematic diagram of urea tank type

Table 1 Material data for Adblue(32.5% urea)⁴⁾

Chemical formula	(NH ₂) ₂ CO
Melting temperature	-11℃
Specific latent heat	152.86 kJ/kg
Specific heat, solid	1.6 kJ/(kg K)
Specific heat, liquid	3.4 kJ/(kg K)
Density, solid	1010 kg/m ³
Density, liquid	1090 kg/m ³
Thermal conductivity, solid	0.75 W/(m K)
Thermal conductivity, liquid	0.57 W/(m K)

Fig. 2는 실험에 사용된 히터의 종류를 개략적으로 나타낸 그림이다. 히터 A, B, C는 최고 200 W까지 발열이 가능하며, 재질은 니크롬선을 이용하여 제작했다. Cartridge A, B type은 발열체 부피는 작으나, 부피당 표면에서 큰 발열이 발생하며 공간이 협소한 곳에 사용가능하다. Coil C 형은 부피가 크며 cartridge type 보다 발열의 표면 온도는 낮으나, 넓은 부위의 해동에 적합하며 Fig. 11의 5분간 해동량을 위한 실험에 사용되었다.

Fig. 3은 실험에 사용된 우레아 용기의 형상을 개략적으로 나타낸 것이다. 우레아 용기의 형상과 히터가 장착되는 곳의 길이와 폭이 각각 다르며, 탱크 T1의 경우 밑면의 부피와 폭이 작은 탱크를 사용하였고 T4와 T5는 동일한 탱크이지만 우레아 수용액

을 담은 용량은 다르다. T1, T2, T3 는 5분간 해동량을 위한 실험에, T4는 용기 내 히터 장착방법에 따른 해동특성에 사용되었다. 또한 T5는 탱크내부의 해동거동 실험에 사용되었다. Table 1은 Adblue (32.5 wt% urea)에 대한 물성을 나타내며 Heater의 열효율을 구할 때 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 우레아 수용액의 동결과 해동특성

본 절에서는 우레아 수용액의 기본적인 동결 및 해동특성을 파악한다. 실험조건은 우레아 용기 T5, 1 atm, 25°C의 우레아 수용액 1L를 -25°C 냉동고를 이용하여 동결하고, 동결한 우레아를 대기 중에서 해동하는 실험이다.

Fig. 4는 냉각시간에 따른 우레아 수용액의 표면의 온도분포를 나타내고 있다. 냉각 시작 3시간 동안 온도는 급격히 하강하고 있으며, 동결 시작 온도(-11°C)에 도달 한 후부터 일정한 온도를 유지하고 있다.

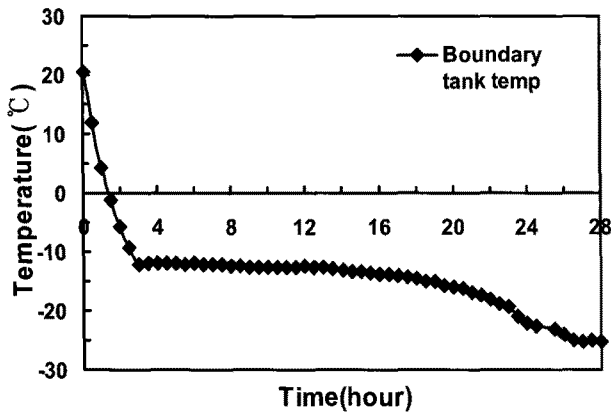


Fig. 4 Temperature profile of freezing phenomenon at 25°C atmosphere

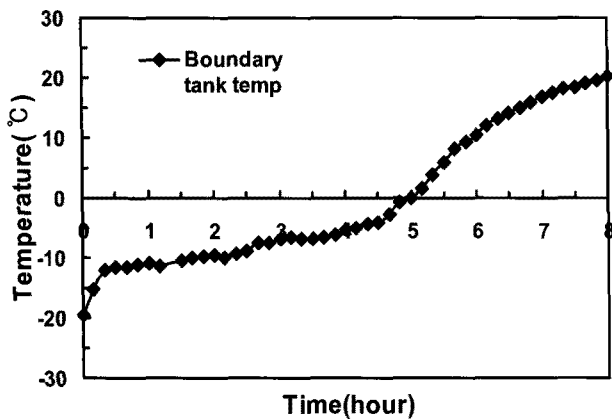


Fig. 5 Temperature profile of melting phenomenon at 25°C atmosphere

이 변곡점에서 상변화(phase change)가 일어나며, 완전히 고체화 되는데 약 10시간이 소요되었다. 이러한 단계 후 온도는 냉동고 설정 온도인 -25°C까지 낮아진다. 동결과정은 냉동고의 차가운 공기가 대류 열전달로 우레아 수용액 표면에 전달되며, 정지된 우레아 수용액 내부에서는 전도(conduction)가 지배적으로 작용하며 액상에서 고상으로 바뀐다⁶⁾.

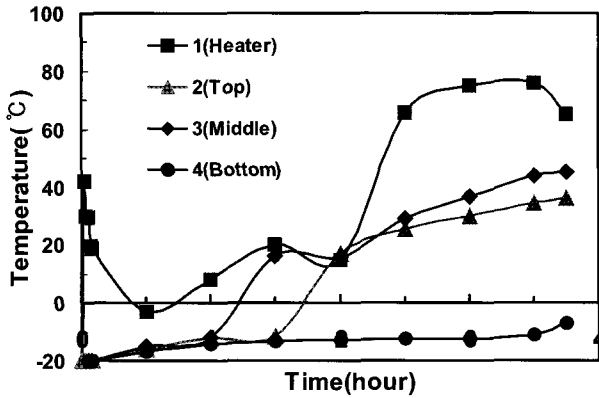
Fig. 5는 Fig. 4의 조건에서 -20°C로 동결된 우레아를 상온 25°C조건에서 해동할 때의 온도 분포이다. 약 15분까지 빠른 온도상승이 나타나며, 해동점에 근접하여 2시간 30분 동안 상변화를 거친 후 완전히 해동되었다. 해동과정 초기에는 열전도가 지배적이며 고상에서 액상으로 바뀌는 구간은 열전도와 자연대류로 인해 해동이 진행되는 것이다.

3.2 용기 내 히터 장착방법에 따른 해동특성

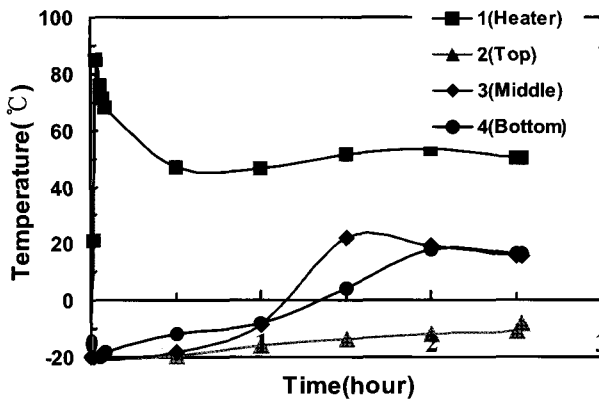
동일한 히터 용량이라 할지라도 탱크 내에 장착하는 방법이 수직 혹은 수평방향에 따라 해동특성이 달라 질 수 있다. 본 절에서는 히터 장착방법에 따른 해동특성을 파악하기 위하여 urea 탱크 T4와 heater A를 이용하여 우레아 3L를 -20°C로 동결시킨 후, 냉동고 온도 -20°C 분위기에서 150W의 전력을 공급하면서 해동특성을 관찰하였다.

Fig. 6의 (a), (b), (c)는 우레아 용기 T4에 히터 A를 수직방향과 수평방향(우레아 수위의 바닥으로부터 1/10, 1/3)으로 장착하여 해동하는 경우 시간에 따른 탱크 내의 온도분포를 나타낸 것이다. 수직으로 장착한 Fig. 6 (a)의 해동순서는 우레아 용기의 middle, top, bottom 순이다. Bottom 부위의 해동이 상대적으로 늦은 것은 히터(길이 50mm)가 수직으로 장착되어 있으므로 자연대류 효과가 바닥면까지 이르지 못하기 때문이라 판단한다. Fig. 6 (b)는 히터를 우레아 용기 바닥에 근접(1/10)하여 수평으로 장착한 경우의 온도분포를 나타낸 결과이다. 해동순서는 middle, bottom, top 순이다. Top 부위는 열원으로부터 거리가 먼 관계로 해동이 느리게 되나 상대적으로 수직으로 장착한 것보다 해동이 짧은 시간에 일어남을 알 수 있다. 히터의 수평방향 장착이 수직방향보다 해동에 유리하지만 수평방향 장착일지라도 탱크의 수직위치에 따라 해동특성이 달라질 수 있다. Fig. 6 (c)는 우레아 수위를 기준으로 bottom으로부터 1/3지점에 히터를 수평으로 장착한 경우의 온도분포이다. Middle, top, bottom 순이며, 수직방향으로 장착한 것과 거의 같은 해동특성을

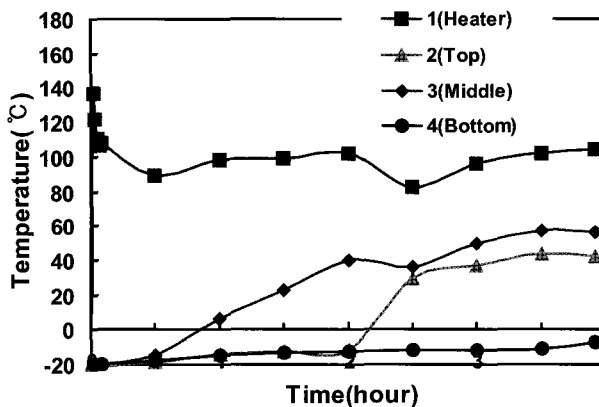
나타내고 있다. 이상의 결과로부터 urea 탱크에 히터를 장착할 경우, 수평방향으로 바닥에 근접하여 설치하는 것이 효과적인 해동방법이라는 것을 알 수 있다.



(a) Urea tank T4 with vertical heater A



(b) Urea tank T4 with horizontal(1/10) heater A



(c) Urea tank T4 with horizontal(1/3) heater A

Fig. 6 Temperature profiles as function of heating time to tank T4 with various setting methods of heater A

Fig. 7은 히터 장착방법에 따른 해동량을 나타낸 결과이다. Horizontal(1/10) 장착은 해동시간 1시간 지점에서 볼 때 다른 해동방법보다 해동량이 50%로 보다 많은 해동량을 나타내고 있다. Horizontal(1/3) 장착의 경우도 vertical 장착보다 빠르다는 것을 알 수 있다. 따라서 전반적인 해동특성 경향은 수평장착이 유리하다고 말할 수 있다.

Fig. 8은 히터 장착방법에 따른 우레아가 해동되는 총시간(bar 그래프, left)과 우레아 수용액이 완전해동 되었을 때의 최종평형온도(line+symbol, right)를 나타낸다. Horizontal(1/10) 장착은 2시간 32분에 해동이 완료되며, 우레아 수용액의 최종평형온도는 17°C였다. 이는 horizontal(1/3) 장착[3시간 50분, 44°C], vertical 장착 [3시간 45분, 40°C]방법보다 해동시간이 단축되며, 낮은 온도조건에서 해동이 된다. 우레아 수용액은 -11°C에서 상변화 과정을 거친 후 해동이 되며 최종평형온도 17°C에서 해동이 된다는 것은 탱크의 하부나 주위로 열손실이 많이 발생했음을 의미한다.

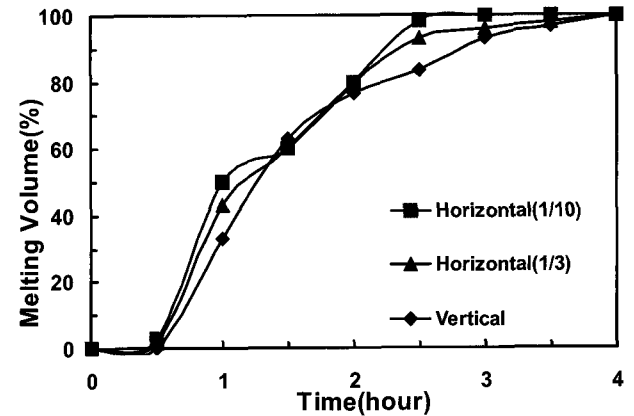


Fig. 7 Melting volume according to heating time of tank T4 with various setting methods of heater A

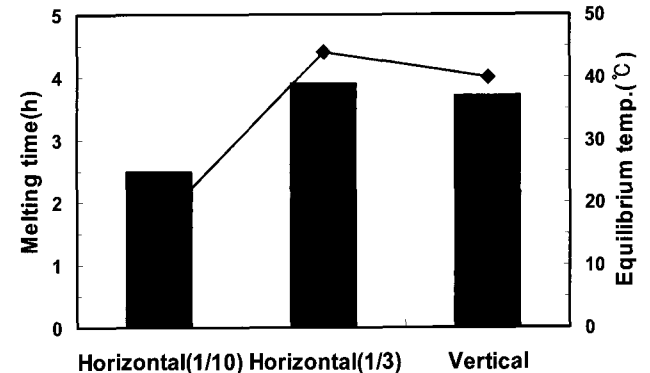


Fig. 8 Melting time and final equilibrium temperature according to various setting methods of heater A

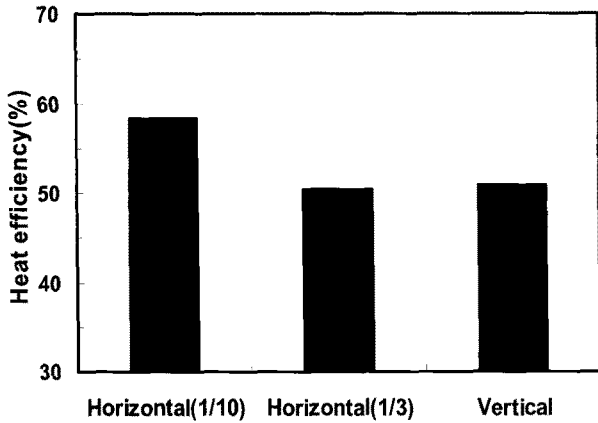


Fig. 9 Heat efficiency according to setting methods of heater A

Fig. 9는 히터 장착방법에 따른 heater 열효율을 나타낸다. 탱크의 우레아가 완전 해동될 때 최종평형온도를 기준으로 한 전력량을 공급된 전력량으로 나눈 값으로 Heat efficiency(%) = $[(Wh_{The\ final\ equilibrium\ temperature}) / (Wh_{supply})] \times 100$ 의 식으로 구하였다. 또한 전력량은 Table 1의 우레아의 물성치를 이용하여 현열과 잠열의 열량을 전력량으로 환산하여 구하였다. Horizontal (1/10)장착 방법은 58.3%로 다른 장착방법보다 양호한 열효율을 나타내며, horizontal(1/3)과 vertical 방법은 50%, 51%를 나타낸다. 이상의 결과로부터 수평장착과 더불어 우레아 용기의 바닥면에 히터를 근접하여 장착하는 방법이 해동량과 해동 시간단축 및 열효율 측면에서 유리하다고 판단한다.

3.3 Urea tank 내부의 해동 거동

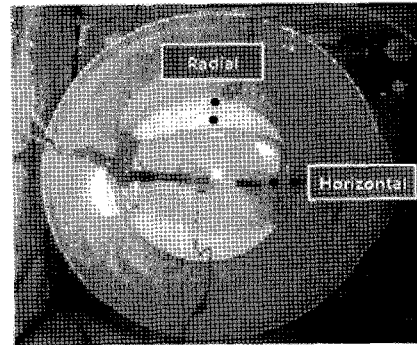
1L의 우레아 수용액을 -20℃로 충분히 냉각시킨 후, 탱크 T5에 히터 B를 수평으로 설치하고 150W를 가한 후 우레아 용기 내부의 해동 거동을 살펴봤다.

Fig. 10 (a)는 해동을 위해 히터로 가열한 후 30분이 지난 후 사진이다. 히터의 축방향이 반경방향보다 해동이 잘 되고 있다. (b)는 가열 37분이 경과 한 때의 측면사진으로써 액상의 경계면이 좌, 우로 약 40° 기울기를 나타내는 이유는 고상에서 액상으로 상변화하는 과정에서 자연대류현상이 발생하여 해동이 진행되기 때문이다.

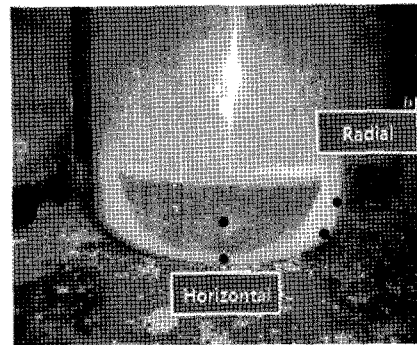
3.4 5분간 해동량

Fig. 11은 5분간 80mL를 확보하기 위하여 소형승용차에 적용 가능한 우레아 수용액 1.5L를 히터와

탱크 형상에 따라 바뀌가면서 실험한 해동량 데이터이다.



(a) 30 min after heating



(b) 37 min after heating

Fig. 10 Melting process of urea solution of heater B with tank T5

Heater A, B와 밀면의 부피가 작은 탱크 T1을 이용한 경우가 가장 좋은 해동특성을 나타낸다. 특히 히터 B의 탱크 T1이 83mL의 해동량을 나타냈다. 이는 단위부피당 발열량이 큰 cartridge 히터와 탱크 밀면의 부피가 작은 탱크 T1이 조화가 되어 낡은 결과라고 판단한다. 5분간 해동량 실험에서는 자연대류의 효과 보다는 heater에서의 열 발생(heat generation)과 더불어 열전도가 해동에 가장 큰 영향을 끼침을 알 수 있었다.

Fig. 12는 5분간 가장 많은 해동량을 나타낸 히터 B와 탱크 T1을 이용하여 시간에 따른 우레아 수용액의 해동량을 전체 1.5L로 나눈 값이다. 5분간 83mL (5.5%), 10분간 190mL(12.6%)가 측정되었으며 특히 초기 해동특성이 양호하다.

4. 결 론

우레아 수용액의 동결과 해동 현상을 이해하고

가열 5분간 80mL의 해동량을 확보하기 위해 다양한 형태의 히터와 우레아 용기를 이용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

후 기

본 연구는 지식경제부에서 지원하는 "중기저점기술개발사업"의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Yun B, K. et al., 2008, "A Numerical study on the diesel NOx reduction with the Urea-SCR Aftertreatment", KSAE, Vol. 1, pp. 328~333.
2. Chatterjee D. et al., 2006, "Numerical simulation of NO/NO₂/NH₃ reactions on SCR-catalytic converter": model development and application, SAE paper No. 2006-01-04068.
3. BASF, 2003, "Urea solution 32.5% AdBlue", Technical Leaflet, BASF AG.
4. Stefan W., 2007, "Numerical heat transfer and thermal engineering of AdBlue(SCR) tanks for combustion engine emission reduction", Applied Thermal Engineering 27, pp. 1790~1798.
5. Zordan T. A. et al., 1972, "Enthalpies and entropies of melting from differential scanning calorimetry and freezing point depressions: urea, methylurea, 1,1-dimethylurea, 1,3-dimethylurea, tetramethylurea, and thio-urea", Thermochemica Acta, Vol. 5, pp. 21~24.
6. Kalaiselvam S. et al., 2008, "Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation", International Journal of Thermal Sciences, Vol. 47, No. 4, pp. 858~874.

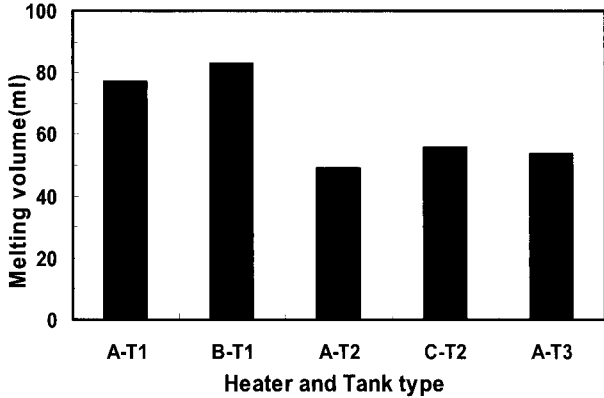


Fig. 11 Melting volume for 5 minutes as heater and tank type

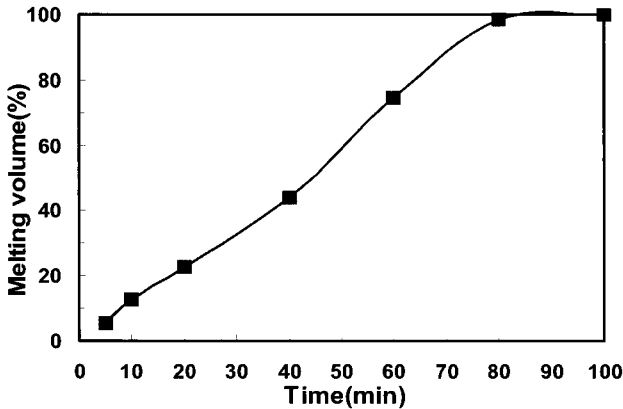


Fig. 12 Melting volume according to heating time of heater B with tank T1

1) 우레아 동결특성은 3시간 동안 온도가 하강하며, -11°C 동결점에 이른 후 10시간 동안 상변화 과정 후 고체화되며, 해동특성은 15분까지 빠르게 온도가 상승하며 -11°C 해동점에 이른 후 2시간 30분 동안 상변화를 과정 후 완전히 해동되었다.

2) 히터를 이용하여 가열 실험한 결과, 탱크 안의 히터 장착 위치는 수평방향(1/10)이 2시간 32분 만에 해동 되었으며 58%의 열효율로 해동특성이 좋다.

3) 히터 B와 탱크 T1을 이용하여 5분간의 가열 시간에서 83mL의 우레아 해동량을 확보할 수 있으며, 히터가 장착되는 곳의 반경방향 폭이 작고 히터 주위의 부피가 작은 탱크가 짧은 시간 해동에 적합하다.