

촉매가 담지된 사용후 경유차 매연저감장치 DPF의 재제조 효과에 관한연구 A Study on the Effectiveness of Remanufacturing Technology for the Catalyzed Diesel Particulate Filter-trap(DPF) Deactivated by Diesel Exhaust Gas

최강용 · 박해경[†]
Kang-Yong Choi · Hea-Kyung Park[†]

한서대학교 화학공학과
Department of Chemical Engineering, Hanseo University

(2010년 10월 4일 접수, 2010년 10월 28일 채택)

Abstract : The deactivated catalyzed diesel particulate filter-trap (DPF) was remanufactured by ultrasonic wave treatment with various prepared solutions, followed by active component re-impregnation, and the emission control performance and surface properties of remanufactured DPF were studied at various remanufacturing conditions. The proper ultrasonic wave cleaning time at various prepared solutions and optimal re-impregnation amounts of active component for the best emission control performance of DPF were investigated and its performance tests were also carried out with various temperatures for the conversions of CO, THC (total hydrocarbon) and PM (particulate matter) by catalytic reaction test unit using bypass gas from the diesel engine dynamo system. It was found that the emission control performance of DPF remanufactured with the high-temperature air washing, ultrasonic wave cleaning at acid/base solutions and active component re-impregnation method was recovered to 95% level of its activity compared to that of the fresh DPF, which was caused by removing the deactivating materials from the surface of the DPF, through the analyses of performance test and their surface characterization by Optical microscope, EDX, ICP, TGA, and porosimeter.

Key Words : DPF, DOC, Remanufacturing, Ultrasonic Wave Cleaning, Acid/base Cleaning

요약 : 경유차 배출가스에 의해 활성이 크게 저하된, 촉매가 담지된 자연 재생식 매연 저감장치인 DPF를 대상으로 여러 가지 조건에서 재제조를 수행한 후 재제조된 DPF의 일산화탄소(CO)와 총 탄화수소(THC) 그리고 입자상 물질(PM)의 저감효율과 DPF 표면 물질 특성을 분석하여 사용후 DPF에 대한 재제조 효과를 관찰하였다. 재제조된 DPF에 대한 오염물질 저감능력 평가는 제작된 디젤 엔진 다이내모 장치를 이용, 배기가스를 일부 우회시켜 온도와 공간속도 조절이 가능한 촉매 반응장치로 수행 하였으며, DPF 표면 물질 분석은 광학현미경, EDX, ICP, TGA 그리고 porosimeter를 이용 하였다. 연구 수행 결과 사용 후 DPF를 본 연구에서 적용된 고온 배소 세정, 산성/염기성 용액에 의한 초음파 세정, 세정 후 촉매 활성성분 재 함침에 의한 재제조를 수행할 경우, 재제조된 DPF의 성능이 신품 성능대비 95% 이상으로 회복되는 것을 확인 하였으며, 광학현미경, EDX, TGA와 ICP등의 분석을 통해 본 연구 조건에서의 재제조 과정으로, DPF의 활성저하 원인이 되었던 각종 불순성분 대부분이 사용후 DPF 표면으로 부터 제거되는 것을 확인 하였다.

주제어 : 경유차 매연 저감장치, 경유차 입자상 물질 산화필터, 디젤 산화 촉매, 재제조 촉매, 재제조 초음파세정

1. 서론

디젤기관은 다른 동력기관과는 달리 연소효율이 높고 온실 가스 배출을 줄이는 면에서도 더 효과적이며, 동력 성능 면에서도 고출력을 낼 수 있어 그 효용가치가 크다. 그러나 디젤기관의 연소 특성상 일산화탄소(CO), 미연 총탄화수소(THC), 질소 산화물(NOx), 및 입자상 물질(PM) 등의 대기 오염물이 많이 나오며 이를 저감하기 위한 많은 후처리 기술들이 개발 되고 상용화되고 있다.¹⁻³⁾ 이들 오염물질중 가장 문제가 되는 것은 미연탄화 수소와 PM 및 NOx이다. NOx를 제거하기 위해서는 별도로 SCR (Selective Catalytic Reduction)기술이 필요하다.⁴⁻⁶⁾ 이는 국내에서는 향후 부가적으로 장착이 될 것이고, 현재는 CO, THC 그리고 PM을 제거하는 기술로 일반적으로 상용화 되어 있는 촉매 담지 자연 재생 방식의 DPF(이하 DPF)가 가장 현실적으로 적용 되

고 있으며, 정부에서는 대기질 환경개선을 위하여 이러한 형태의 경유차 매연 저감 후처리 장치, DPF를 정부의 지원으로 많은 운행중인 노후 경유차에 장착 하였고, 향후에는 자동차 제작사에서 직접 장착되어 나오는 바, 본 연구에서 앞으로는 이런 촉매형의 DPF가 수명을 다하여 비활성화가 되었을 때 다시 재제조하여 신품성능의 90% 이상 회복시켜 재사용할 수 있도록 하는 재제조 기술의 효용성에 대해 연구하고자 하였다. 이는 사용 후 수명을 다하여 폐기될 DPF를 재이용 한다는 점에서 단순한 재제조 기술이라기 보다도 자원 순환이란 측면에서 중요한 측면이 있다 하겠다.⁷⁾

본 연구에 이용된 경유차 매연저감장치는 전단에 CO와 THC를 산화하여 대부분 제거하는 DOC (Diesel Oxidation Catalyst)와 후단에 PM을 잡아 산화 시켜 제거하는 본 연구의 재제조 연구 대상인 DPF로 크게 구성 되어 있다.^{8,9)} DOC 및 DPF는 주로 백금계 촉매가 담지 되어 있으며 디

[†] Corresponding author E-mail: jhkp@hanseo.ac.kr Tel: 041-660-1424 Fax: 041-688-4608

젤 배출가스에 포함되어 있는 탄소 덩어리인 검댕이와 각종 금속 및 비금속 불순성분에 의해 DPF의 성능이 저하되고 본래의 기능을 서서히 잃어가게 된다.^{10,11)} 따라서 수명기간이 지난 DPF의 경우 배출가스 중의 오염물질 제거 효율이 현저히 저하되어 자동차 배출가스 허용기준을 충족시키지 못할 뿐만 아니라 제거되지 않은 오염물질을 그대로 대기에 배출하게 되어 심각한 대기오염의 원인이 된다.¹²⁻¹⁴⁾

본 연구에서는 수명이 다하여 폐기되는 DPF를 수거하여 고온 배소 세정, 산성/염기성 용액에 의한 초음파 세정, 촉매 활성성분 재함침, 촉매 물성특성 평가, 반응활성 및 PM 제거 효과를 통하여 사용 후 DPF의 활성 회복과 이에 따른 재제조의 효과를 고찰 하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용후 경유차 DPF의 재제조

Aged DPF의 재제조를 위하여 본 연구에서 사용한 실험용 시료는 SK에너지 사에서 제조한 “I” 타입형의 대형 DPF를 사용하였고, 이미 오래 사용하여 활성이 실패한 것을 본 연구 조건에서 확인하고 사용하였다. 사용후 DPF 장치에 내장되어 있는 코닝사에서 제작한 세라믹 벌집구조형태의 DOC와 DPF를 회수한 후, 회수된 DOC와 DPF로 부터 CO, THC 그리고 PM의 산화 반응활성 시험과 DPF 표면의 물성 특성 분석을 위해 시료 샘플을 제조하였다. 본 연구에서 제조한 DPF 샘플의 부피는 45 cm³ (3 cm×3 cm×5 cm)이었고 DOC 샘플의 부피는 9 cm³ (3 cm×3 cm×1 cm)이었다.

2.1.1. Aged DOC의 재제조 및 Aged DPF 고온 배소 세정

일반적으로 촉매담지 자연재생 DPF 장치는 전단에 부착된 DOC와 후단에부착된 DPF로 구성된다. 본 연구에서는 이미 본 연구자가 실험을 거쳐 제일 좋은 활성을 보여주는 DOC의 재제조 조건, 즉 500℃, 공간속도 50,000 hr⁻¹, 수증기함량 50%로 고온 배소 세정후 pH가 3인 산(HNO₃)용액 하에서 1시간 30분 동안 25,000 Hz의 강도로 초음파세정을 거쳐 활성성분인 백금을 4 g/ft³으로 함침시켜 건조를 150℃에서 12시간 한 후 소성을 550℃에서 3시간 수행하여 DOC를 재제조 하였다.

Age DPF의 샘플을 대상으로 고온 배소 세정을 촉매 반응기로 수행하였다. 고온 배소 세정은 고온에서 수증기를 포함한 공기(수증기 50%)를 분사함으로써 DPF 표면에 축적된 육안으로 확인되는 탄소 검댕이들이 자연 발화되어 DPF 표면에 손상을 주는 것을 예방하기 위한 목적으로 수행되었다. 본 연구에서 적용한 고온 배소 세정조건, 온도 500℃, 공간속도 50,000 hr⁻¹, 수증기함량 50%를 적용하여, 세정시간에 따라 재제조된 샘플의 명칭은 ADF1(30분), ADF2(1시간), ADF3(2시간), ADF4(3시간)으로 나타내었다.

2.1.2. 재제조 산성/염기성 용액에 의한 초음파 세정

Table 1. Conditions of ultra-sonic wave cleaning by remanufacturing acid/base solution

Contents	Experimental conditions
Acid(H ₂ SO ₄) solution pH	4
Base(NaOH) solution pH	12
Ultra-sonic cleaning time (min)	30~120 min
Ultra-sonic cleaning condition	25,000 Hz
Catalyst drying condition (°C)	150°C
Catalyst drying time (hr)	4~5 hr

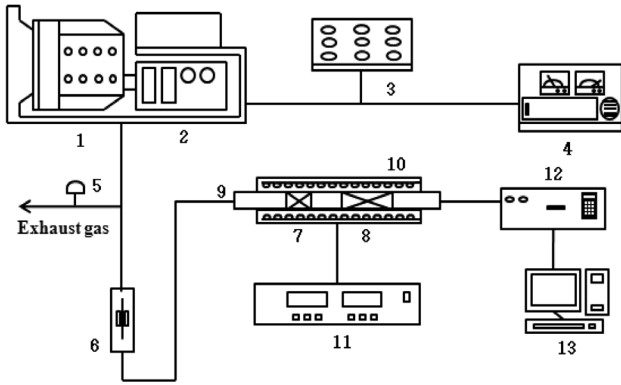
고온 배소 세정 과정을 거친 DPF 샘플을 대상으로 본 연구에서 황산(H₂SO₄)과 수산화 나트륨(NaOH)을 이용하여 제조한 재제조 산성/염기성 용액을 이용하여 초음파 세정을 수행 하였고 그 조건은 Table 1과 같으며, 초음파 세정시간에 따라 DPF 재제조 샘플을 제조하였으며 이후 증류수로 표면을 깨끗이 세정 하였다. 제조된 샘플의 명칭은 ACDF1 (산용액, 30분), ACDF2 (산용액, 1시간), ACDF3 (산용액, 1시간30분), AKDF1 (염기용액, 30분), AKDF2 (염기용액, 1시간), AKDF3 (염기용액, 1시간30분)로 명명하였다.

2.1.3. 촉매 활성성분 재함침

재제조 산성/염기성 용액에 의한 세정공정을 거친 DPF 샘플을 대상으로 촉매 활성성분의 손실에 따라 저하된 촉매 활성을 복원하기 위하여 촉매 활성성분의 재함침 공정을 수행 하였다. 본 연구에서 적용한 촉매 활성성분의 재함침은 산성/염기성 세정공정을 거친 재제조 샘플 중 비교적 활성이 뛰어난 ACDF3에 활성성분 Pt의 함침량을 달리하여 제조하고 함침 전구체는 PM 리서치사의 99.99% CPA (Chloro Platonic Acid, H₂PtCl₆ · 6H₂O)를 사용 하였다. 이후 건조를 150℃에서 12시간 한 후 소성을 550℃에서 3시간 수행하여 IDF1 (1 g/ft³), IDF2 (2 g/ft³), IDF3 (3 g/ft³)로 명명하였다.

2.2. 촉매 반응 활성 측정

본 연구의 DPF 장치의 반응 활성시험은 실제 디젤 엔진 다이내모(Diesel engine dynamometer) 시스템을 이용하여 실제 경유차에서 배출되는 가스를 바탕으로 측정하였다. 디젤 엔진 다이내모 시스템은 (주)한도 에스티가 제작하였으며 엔진은 (주)대우 자동차의 138 KW 출력의 직렬 수냉식 터보 차저 방식 이다. 본 연구에서 사용한 디젤 엔진 다이내모 장치의 구조도 및 관형 촉매 반응 장치를 Fig. 1에 나타내었고 적용된 시험장치의 구성은 디젤 엔진 및 부하장치, 반응 시험기, 배출가스 농도 분석기 등으로 구성 되었다. 실험 수행과정은 디젤엔진 다이내모로부터 배출되는 가스를 일부 우회 시켜 이를 온도가 조절되는 반응기속으로 도입한 후 반응기 전단과 후단의 반응물을 분석, 측정함으로써 전화율을 계산 하였다. 또한 반응기 전단에는 앞절에서 언급한 바 와같이 가장 적절한 조건으로 재제조된 9 cm³ (3 cm×3 cm×1 cm)부피의 DOC를 장착하고 바로 이어 45 cm³ (3 cm×3 cm×5 cm)부피의 DPF를 장착하였다. 본 연구는 DPF



1. Diesel engine 2. Electric power generator 3. Loader 4. Diesel engine dynamometer controller 5. By pass controller 6. Flow meter 7. DOC 8. DPF 9. Catalytic reactor 10. Furnace 11. Temperature controller 12. Gas analyzer 13. Computer

Fig. 1. Diesel engine dynamo system and DPF performance test unit.

만의 재제조 효과를 보려고한 바, 본 연구 전체 조건에서 DOC는 이미 재제조된 촉매를 사용 하였고, 이렇게 재제조된 DOC촉매 뒤에, 여러가지 조건으로 재제조된 DPF를 바꿔가면서 실험을 수행 하여 DPF만의 재제조 효과를 보고자 하였다. 또한 반응물의 분석은 가스 분석기(영국 Eurotron사의 greenline 9000)를 사용하였고, PM 측정은 일정유량으로 PM 포집필터를 통과하도록 하여 PM를 포집 하였고 포집된 PM의 중량을 질량측정기로 분석하였다. 반응 활성 실험은 엔진 부하를 30%로 맞추고 정상상태에 도달한 후 배출되는 배출가스 일부를 우회시켜 반응 장치로 유입하여 공간속도 50,000~55,000 hr⁻¹로 반응기 전단 온도범위를 180~330℃로 올리면서 수행하였다. 디젤 엔진 다이내모로부터 배출되는 배기가스의 평균적인 오염물 조성량 양은 CO 1,010~1,200 ppm, THC 450~500 ppm, NOx는 140~160 ppm이었다. 또한 재제조 DPF의 활성도를 비교하기 위하여 Fresh DPF와 Aged DPF도 동일한 조건으로 실험을 수행 하였다.

2.3. 촉매의 특성분석

사용 후 DPF를 재제조한 샘플의 물리적/화학적 표면분석을 위하여 광학현미경(Optical microscope, sometech사의 S-V5), EDX(Jeol사의 JSM-5600), 기공율 측정기(Porosimeter, Micromeritics사의 Autopore IV-9510), 무기원소분석기(ICP-OES/AES, Perkin Elmer사의 optima 5300V) 그리고 TGA (Shimadzu사의 TG/DT-50)분석도 수행 하였다. 광학현미경은 40배, 100배와 300배로 촬영하였으며, 표면에 침적된 불순물 성분 P, Ti, Fe, S 그리고 Ca 등을 중점적으로 분석하기 위해 EDX 분석을 하였으며, 또한 기공율 측정은 0~60,000 psia 범위에서 기공의 크기를 측정하였다. 불순물의 열탈착 온도를 알아보기 위해 상온에서 800℃까지 10℃/min의 속도로 승온 시키면서 TGA분석을 수행하였고, ICP로 촉매 전체의 무기원소를 정량분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재제조된 DPF의 물성특성 분석결과

3.1.1. 광학 현미경(Optical microscope) 분석

재제조된 DPF샘플의 표면을 육안으로 확인하기 위하여 광학현미경을 이용하여 샘플의 표면을 관찰한 결과 Fig. 2에서 보는 것과 같이, Aged DPF 경우 표면에 장기간 운전됨으로써 각종 오염 성분이 표면에 축적된 것을 알 수 있다. 먼저 육안으로 표면이 시커먼 검댕이 같은 탄소 화합물로 오염 되어있는 것을 확인 할 수 있었고, 기타 배출 가스 속에 포함된 금속성분들이 많이 침적이 되어 있는 것을 EDX와 ICP의 분석을 통해 알 수 있었다. 이는 경유차의 연료나 윤활유 등에 포함되어 있던 각종 불순물질이나, 연료가 연소되는 과정에서 발생된 불순물질 또는 탄소덩어리 등과 같은 오염물질이 촉매표면에 축적됨으로써 발생된 현상으로 사료된다. Aged DPF를 고온 배소 처리한 ADF4의 경우, 육안으로도 많은 불순물이 제거된 것을 확인할 수 있었고, 재제조 용액을 이용하여 세정처리를 수행한 ACDF3와 AKDF2의 경우에도 확연히 불순물들이 대부분 제거되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 탈질 SCR촉매를 재제조 한 경우와 비교시 윤 등의⁷⁾결과와 가솔린 자동차 삼원촉매의 재제조시 비교한 곽 등¹⁵⁾이 발표한 결과와 유사한 결과를 보여준다.

3.1.2. EDX (energy dispersive x-ray spectrometer)와 ICP (inductively coupled plasma) 분석

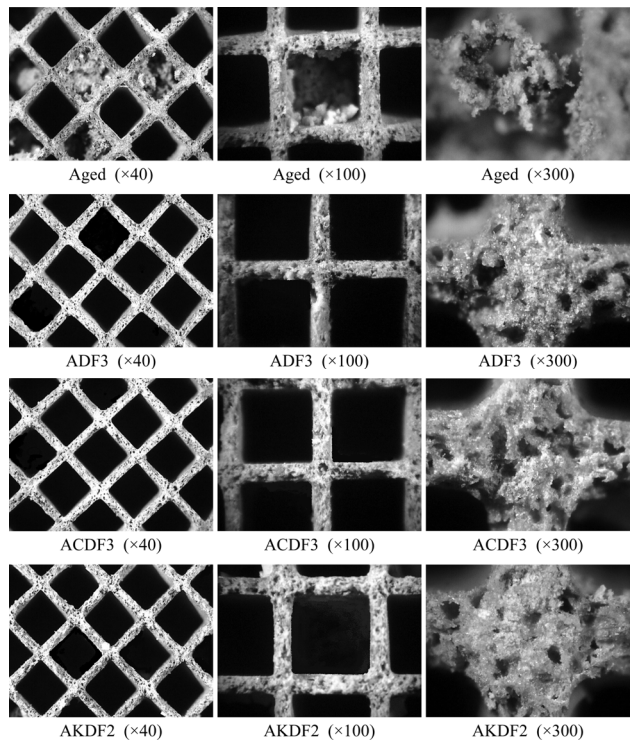


Fig. 2. Results of optical microscope analysis of the DPF samples.

재제조된 DPF 샘플의 표면성분의 변화를 알아보기 위하여 EDX를 분석하였고, 촉매 벌크상에서의 무기원소를 분석하기 위해 ICP 분석을 수행하여 그 결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. EDX 분석결과에서 보는 것과 같이 Fresh의 경우 촉매 표면의 주요 구성 성분으로서 Al, Si, Pt 등이 관찰 되었고, 그 외 불순물로 예측되는 P, S, Ca, Ti, Fe, Zn 등의 성분이 검출되는 것을 확인하였다. Aged의 경우, Fresh에서 아주 미량으로 검출되었던 Fe, Zn, S는 약 20배 이상 P, Na, Zn의 경우 약 5배 이상 높게 나왔음을 확인하였다. 이렇게 Aged 촉매 샘플에서 상당량 검출되었던 각종 불순성분들은 본 연구 조건에서 고온 배소 세정과 산성/염기성 용액을 이용한 초음파 세정과정에서 대부분 제거 되는 것을 Table 2의 ADF4와 ACDF3, 그리고 AKDF2에서 확인할 수 있었다. Table 3의 ICP 분석결과도 Aged에서 보여준 많은 불순물들이 고온배소 세정과 산성/염기성 용액을 이용한 초음파 세정과정에서 많이 제거되어 EDX 분석결과와 비슷한 양상을 보여준다. EDX 분석 결과와 ICP 분석결과를 비교하면 P의 경우 Aged된 DPF표면에서 Fresh와 비교시 약 5배 정도 높게 나타나나 ICP 분석에서는 약 15배나 높게 나타났다. 이는 P가 DPF 표면 보다는 DPF를 전체적으로 오염 시킨걸로 사료되고 표면에서의 촉매활성 물질인 Pt는 본 연구 조건에서의 재제조 과정을 겪으면서 많이 회복한걸로 사료된다. 또한 전반적으로 고온배소 세정한 DPF 보다는 산/염기용액에서 초음파로 세정한 DPF가 오염물 세정 효과 면에서 더 우수함을 확인할 수 있었다. 특히 활성 성분을 재함침한 IDF1의 경우 Pt가 많이 회복된 것을 확인하였다.

Table 2. Results of EDX analysis of the DPF samples
(Unit : weight %)

	Fresh	Aged	ADF3	ACDF3	AKDF2
Na	0.2	2.6	0.3	0.3	0.3
Mg	5.7	5.9	4.9	5.9	5.6
Al	15.1	9.6	13	16	16
Si	12	11.25	12	10	13
P	0.5	2.68	0.6	0.4	0.3
S	0.1	2.97	0.4	0.6	0
Ca	0.5	3.1	0.7	0.1	0
Ti	1.1	3.01	1.5	1	0.8
Fe	0.1	1.93	0.5	0.4	0.2
Zn	0.2	3.5	0.6	0.1	0.9
Pt	2.4	1.6	1.7	1.4	2

Table 3. Results of ICP analysis of the DPF samples
(Unit : ppm)

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Pt	S	Si	Zn
Fresh	115329	1500	2500	350	53047	150	450	9	500	1994	1400
Aged	130944	19443	6101	1124	65193	938	6227	0	8245	1422	6963
ADF3	108614	8421	2987	506	54266	528	1945	2	1456	1542	2044
ACDF3	99691	7400	3400	341	49814	324	1340	4	1984	2491	1543
IDF1	129388	5748	3102	616	64644	545	2954	10	4201	960	4756

Table 4. Results of porosimeter analysis of the DPF samples

DPF sample	Fresh	Aged	ADF3	ACDF3	AKDF2
Total pore area (m ² /g)	1,184	0,283	1,040	1,134	1,306
Median pore diameter (μm)	13,847	12,591	9,524	12,843	12,173
Average pore diameter (μm)	4,041	5,867	4,803	4,138	4,771
Porosity (%)	43,84	38	45,15	42,87	48,95

3.1.3. Porosimeter 분석

재제조된 DPF 샘플의 기공을 변화를 알아보기 위하여 porosimeter를 이용하여 기공율을 분석하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 대부분 기공율이 약 40% 정도로 나타났으며, Aged의 경우 평균기공크기(average pore diameter)가 큰 이유는 불순물에 의해 미세기공(micro pore)이 막혀 거대 기공(macro pore)에 기인 한걸로 사료되고 본 연구 조건으로 재 제조를 수행하면서 불순물이 제거 되면서 미세기공(micro pore)이 살아나서 평균기공 크기가 낮아진걸로 사료된다. ACDF3의 경우 total pore area와 평균기공크기가 Fresh쪽으로 많이 회복된 것을 확인할 수 있었다.

3.1.4. TGA와 XRD 분석

재제조된 DPF 샘플의 열적거동 및 결정구조의 변화유무를 알아보기 위하여 TGA 및 XRD 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. TGA 분석결과 모든 샘플들이 120℃ 정도에서 중량 변화가 있는데 이는 DPF에 흡착된 수분에 의한 것으로 짐작이 되고 대부분의 샘플이 200℃ 이후 부터는 비교적 완만히 중량감소를 보이는데 무엇보다 그 격차, 중량감소의 폭은 Aged에서 제일 심함을 알 수 있었다. 특히 Aged의 경우 200℃부터 600℃ 사이에서 급격한 중량변화를 보여준다. 이는 Aged 경우 초기 육안으로도 확인할 수 있는 시커먼 검댕이들이 온도가 올라가면서 휘발될 것은 휘발되고, 휘발되기 힘든 탄소 덩어리들은 고온에서 천천히 산화되어 일어난 결과라 사료된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Fresh, AKDF2, ACDF3, IDF1이 비교적 비슷한 양상을 보여줌을 확인할 수 있었다. 고온 배소 세정만을 한 ADF3의 경우 그 양상이 Aged와 비슷했는데 이는 EDX와 ICP에서 확인하지 못한 성분들이 고온에 갈수록 많이 날라가서 이런 결과가 나온걸로 사료된다.

XRD 분석결과 Fresh, 재제조 DPF, Aged 모두가 결정구조의 변화는 관찰 되지 않았다. 이는 활성성분이 아주 낮은 양으로 담지되고 활성점의 크기가 4 nm 이하일 경우 XRD가 검지하지 못해 일어난 결과로 사료된다.

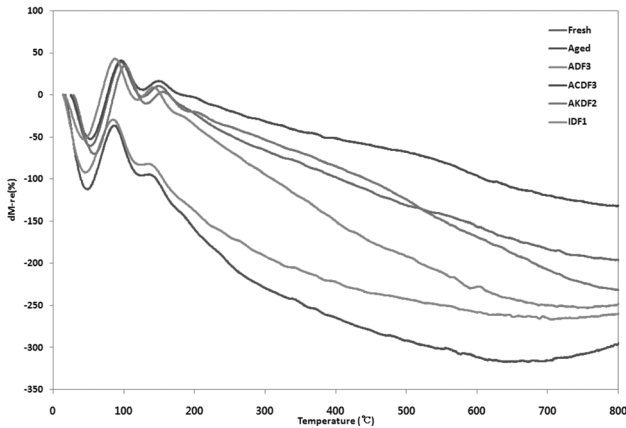


Fig. 3. Results of TG analysis of the DPF samples.

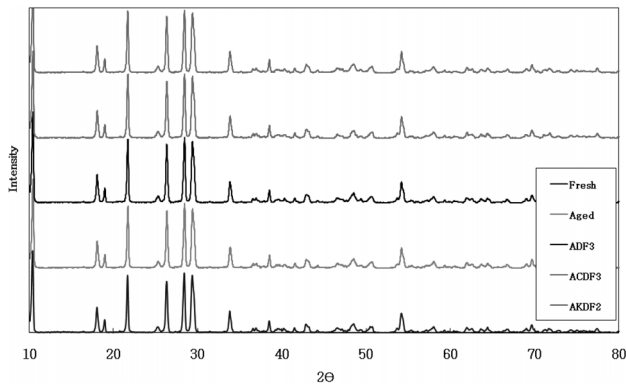


Fig. 4. Results of XRD analysis of the DPF samples.

3.2. 반응 활성 측정결과 및 고찰

3.2.1. 고온 배소 세정 처리에 의한 DPF의 THC, CO 및 PM 제거효율 평가

고온 배소 세정처리에 의한 DPF 샘플의 CO, THC, PM의 전환율을 Fig. 5~7에 나타내었다. CO에 있어서 고온 배소 세정한 ADF3와 ADF4가 비슷한 양상을 보여주며 다른 고온 배소 세정한 샘플보다는 활성이 높았다. 그러나 THC의 경우를 보면 세정시간을 달리한 고온배소 샘플들의 활성이 조금은 차이가 있었으나 큰 활성차이가 없음을 알 수 있었다. 즉 전반적으로 CO와 THC의 전환율만을 보면 고온배소 세정으로 재제조하는 것은 큰 의미가 없을 정도로 재제조 효과가 미약했다. 이는 DPF의 경우 촉매 반응 활성물질인 백금이 DOC 촉매와 비교시 1/4 정도 밖에 입혀지지 않았고 DPF에서의 백금의 역할은 주로 PM을 산화시켜 자연재생을 돕는 역할을 하기 때문에 상대적으로 CO와 THC에 대한 반응성은 낮은 걸로 사료된다. PM의 전환율은 고온 배소 세정만으로 상당 부분 회복되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 PM의 경우에 있어서 ADF3와 ADF4가 비슷한 양상으로 290°C와 330°C에서는 Fresh의 80% 이상의 전환율을 회복하였다. 이러한 현상은 모든 촉매 담지 자연 재생식 DPF 시스템 반응기속에 DOC가 소량의 부피로 전단에 장착이 되어있고 후단에 우리가 말하는 DPF 즉 필터 트랩이 장착되어, DOC가 CO, THC 그리고 PM중 가연성의 휘발 가능

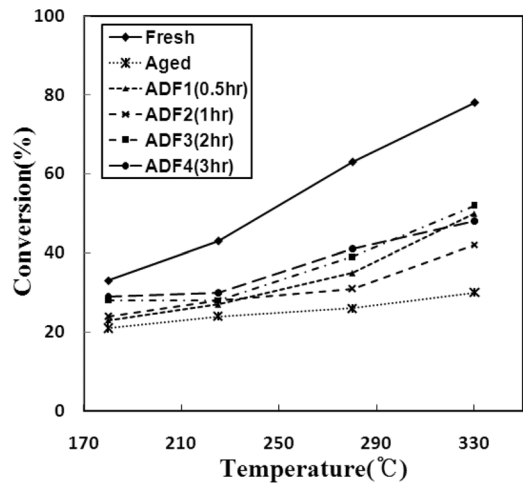


Fig. 5. Conversion of CO with the temperatures over DPF samples cleaned by the variation of the washing times at 500°C of hot air.

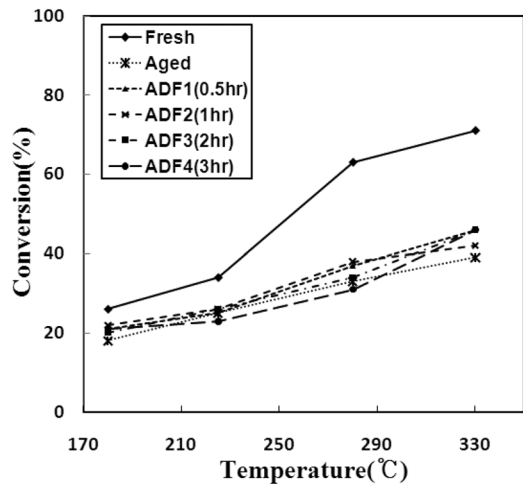


Fig. 6. Conversion of THC with the temperatures over DPF samples cleaned by the variation of the washing times at 500°C of hot air.

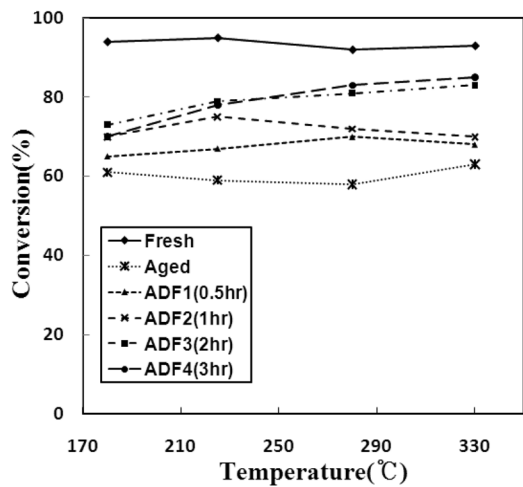


Fig. 7. Conversion of PM with the temperatures over DPF samples cleaned by the variation of the washing times at 500°C of hot air.

한 입자상물질 전체 산화반응의 반 정도 이상을 담당하고, 나머지 반응 부분과 대부분의 PM제거는 DPF에서 담당을 하게 된다. 따라서 Fig. 5~7과 같은 결과가 나온걸로 사료된다. 또한 PM의 전화율이 ADF3와 ADF4가 비슷한 걸로 보아 고온배소 세정 시간은 ADF3의 세정 시간인 2시간 정도가 적당함을 알 수 있었다.

3.2.2. 산/염기 용액에 의해 세정 처리된 DPF의 THC, CO 및 PM 제거효율 평가

산/염기 용액으로 본 연구 조건에서 재제조를 수행한 결과 고온 배소 세정때와는 달리 CO와 THC의 전화율이 많이 회복된 것을 Fig. 8, 9에서 확인을 할 수 있었다. 이는 Table 2와 Table 3의 EDX와 ICP 분석을 통해서 산/염기 세정시 표면의 불순물 P, S, Ca, Ti, Fe, Zn 등이 많이 제거되어 활

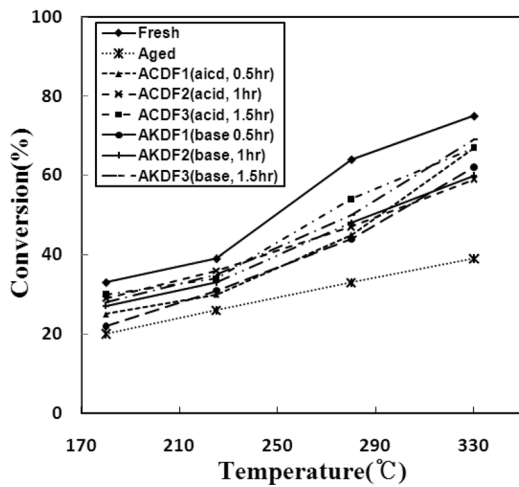


Fig. 8. Conversion of CO with the temperatures over DPF samples treated by the variation of ultrasonic cleaning time in the acid solution (H_2SO_4 , pH4) and base solution (NaOH, pH12).

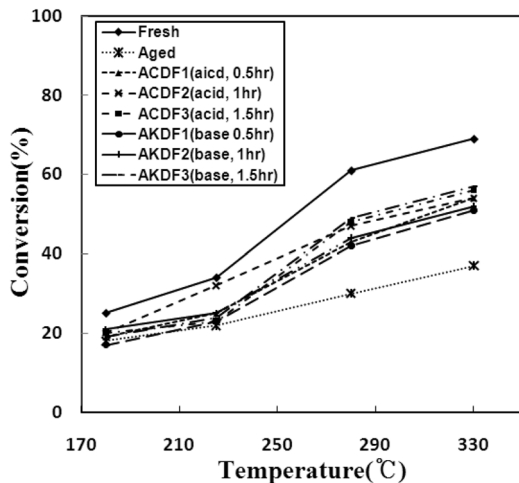


Fig. 9. Conversion of THC with the temperatures over DPF samples treated by the variation of ultrasonic cleaning time in the acid solution (H_2SO_4 , pH4) and base solution (NaOH, pH12).

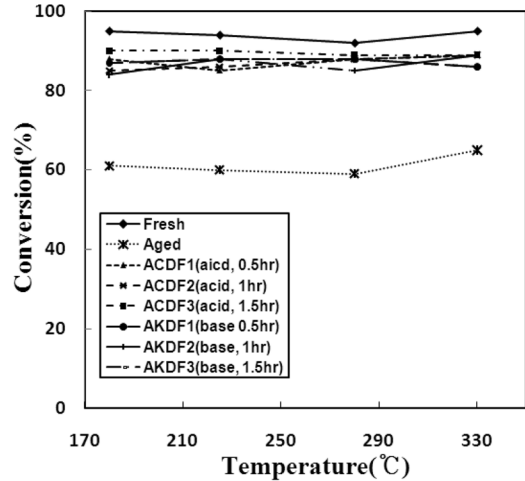


Fig. 10. Conversion of PM with the temperatures over DPF samples treated by the variation of ultrasonic cleaning time in the acid solution (H_2SO_4 , pH4) and base solution (NaOH, pH12).

성이 회복된 결과라 사료된다. 그럼에도 불구하고 Fresh와 비교시 활성 회복이 미약함을 확인 할 수 있었다. 이는 가솔린 자동차의 삼원 촉매를 재제조시 발표한 곽 등¹⁵⁾의 결과와 유사하다. 그러나 PM의 경우는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 활성이 고온배소 세정 때 보다도 더 많이 회복된 것을 확인할 수 있었다. 이도 앞절의 EDX, ICP 그리고 porosimeter, TGA 분석 결과에서 알 수 있듯이 고온 배소 세정과 연이어 결정적으로 산/염기세정을 함으로써 DPF 표면의 많은 여러 가지 불순물이 씻겨 나가고 촉매 활성 성분인 백금이 표면에 드러남으로서 생긴 결과라 사료된다. CO, THC 경우 Fig. 8, 9에서 보는 바와 같이 산성용액과 염기성용액과 재제조 시간에 따른 효과가 크게 나타나지 않고 모든 재제조 샘플이 비슷한 양상의 전화율을 보이나 그래도 산성용액에서 재제조 하는 것이 염기성용액보다는 더 나음을 확인할 수 있고 산성용액일 경우 재제조시간은 1~1.5 hr가 적당함을 확인 하였다.

3.2.3. 촉매 활성성분이 재 함침된 DPF의 THC, CO 및 PM 제거효율 평가

본 연구 조건에서 고온 배소세정을 한 후 산용액에서 초음파 세정을 한 ACDF3에 촉매 활성성분의 양을 조절하여 재 함침하여 제조된 DPF 샘플과 Fresh, Aged의 CO, THC에 대한 제거효율을 측정하여 Fig. 11~13에 나타내었다. 촉매 활성 성분을 재함침 보충하여 재제조한 DPF 샘플의 CO와 THC는 그 전화율이 거의 Fresh 전화율에 육박하여 거의 활성을 회복한 것을 알 수가 있었다. 이는 촉매활성성분인 백금이 보충되어 CO와 THC의 반응활성을 회복한걸로 보인다. 심지어 180°C에서 200°C 부근에서의 CO와 THC 전화율은 Fresh를 능가하는 결과를 보여준다. 재 함침하는 백금 활성 성분의 양에 따른 효과는 온도에 따라 그 경향을 파악하기가 힘들었지만 CO 전화율의 경우 1 g을 담지한 IDF1과 3 g을 담지한 IDF3가 비교적 높은 활성을 보였고, THC

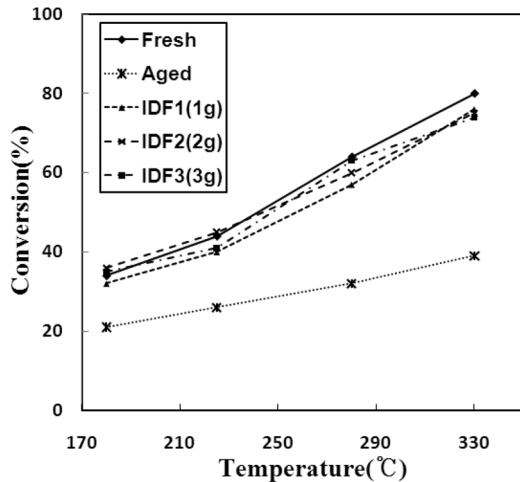


Fig. 11. Conversion of CO with the temperatures over DPF samples re-impregnated with catalytic active component.

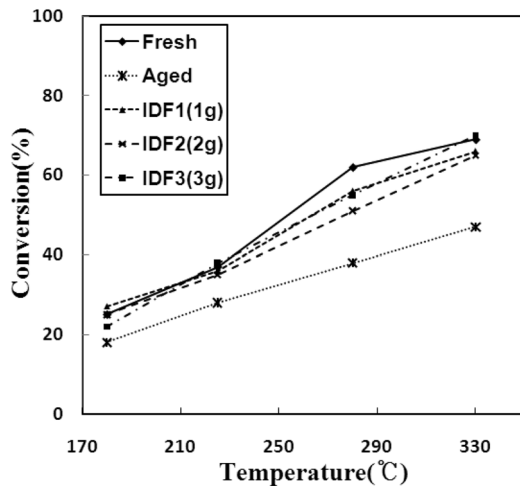


Fig. 12. Conversion of THC with the temperatures over DPF samples re-impregnated with catalytic active component.

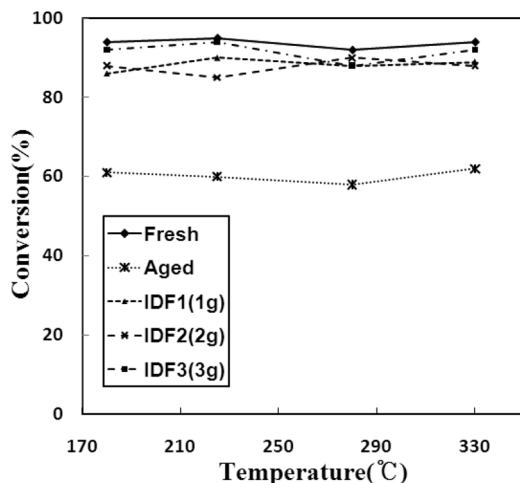


Fig. 13. Conversion of PM with the temperatures over DPF samples re-impregnated with catalytic active component.

의 경우도 1 g을 담지한 IDF1과 3 g을 담지한 IDF3가 비교적 높은 활성을 보였다. PM의 경우도 온도에 따라 각 재함

침한 DPF의 전하율 비교가 어려우나 비교적 3 g을 담지한 IDF3가 높으나 1 g과 2 g을 담지한 IDF1과 IDF2가 큰차이는 없었다. 확실히 본 연구 조건에서 고온 배소 세정 보다는 산/염기 용액으로 세정하여 재제조한 DPF의 성능이 더욱 우수 하였으며, 산/염기 용액으로 세정한 DPF보다는 활성 성분을 재함침 하여 재제조하여 만든 샘플의 성능이 더 우수함을 알 수 있었다. 그러나 재함침시 함침하는 촉매활성 성분의 양을 많이 넣는다고 더 우수한 결과가 나오는 것은 아니며, 이에 대해서는 향후 더 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다. 본 연구조건에서 CO와 THC 전하율을 전부 고려한다면 보충하는 활성성분의 양은 DPF의 부피, ft³당 1 g 정도로 보충 하는 것이 적절함을 알 수 있었다.

4. 결론

표면 분석기기인 광학현미경, EDX, ICP, porosimeter 그리고 TGA를 이용하여 수행한 촉매 표면 분석과 실제 디젤 엔진 다이아모 시스템으로부터 배출된 배기가스를 우회시켜 촉매 반응기에서 CO, THC 그리고 PM의 전환 활성 성능을 시험한 결과, Aged DPF의 경우 P, S, Ca, Ti, Fe, Zn 등에 의해 많이 오염이 되어 있었으며, 본 연구 조건의 여러 단계를 거쳐 재제조한 결과 표면의 오염물을 거의 제거할 수 있었다. 본 연구 조건에서 고온 배소후 산성용액 하에서 초음파 세정을 1시간 30분하고 이어서 촉매활성 성분을 DPF 부피, ft³당 1 g 정도 보충 하는 것이 본 연구 조건에서 비활성화된 DPF의 활성회복을 위한 최적의 재제조 조건임을 확인 하였다. 따라서 비활성화된 DPF를 본 연구 조건으로 재제조 하면 Fresh 촉매의 성능을 90% 이상 회복함이 가능 했다.

사 사

본 연구는 지식경제부 국가청정센터의 자원순환기술개발 사업의 지원과 소재원천기술개발 사업의 지원 및 한서대학교의 지원으로 수행되었기에 이에 감사를 드립니다.

KSEE

참고문헌

1. 나완용, 오상기, “Continuously regenerating DPF장치에 따른 대형 디젤기관의 기관 성능 및 배출가스특성에 관한 연구,” 한국동력기계공학회지, **10(2)**, 11~15(2006).
2. 광민환 외 6명, “플라즈마 버너/촉매 복합 DPF의 특성연구,” 2009 KSAE 부문종합학술대회, 한국자동차공학회, 서울, pp. 316~320(2009).
3. 박용희, 신대운, “디젤 입자상 물질 여과장치의 배기저감 성능 효과 분석,” 한국보건환경학회지, **33(1)**, 36~42(2007).

4. Bosch, H. and Janssen, F., "Catalytic reduction of nitrogen oxides- a review on the fundamentals and technology," *Catalysis Today*, **2**, 360~532(1988).
5. 임중선, 김태원, 유만식, 박해경, "질소산화물 제거용 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 활성 저하 원인에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **26**(10), 1125~1130(2004).
6. 박해경, "질소 산화물제거용 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 폐 촉매의 재생효과 고찰," *대한환경공학회지*, **27**(8), 859~869 (2005).
7. 윤관구 외 4명, "소각장 SCR공정에서 사용되는 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매의 재제조에 관한연구," *대한환경공학회지*, **27**(9), 970~977(2005).
8. 이진욱, 조규백, 김홍석, 정용일, "자연 재생 방식 DPF시스템 부착 경유 승용차량의 PM재생특성 연구," *대한기계학회논문집B*, **31**(2), 188~194(2007).
9. David, L. H., "Diesel particulate filter regeneration : thermal management through filter design," SAE Paper, 2000-01-2847(2000).
10. 김홍석, 이진욱, "3 L급 디젤엔진의 배압이용 DPF 매연 포집량 예측에 관한연구," *대한기계학회논문집B*, **34**(5), 499~504(2010).
11. Sluder, C. S. and Brain, H. W., "Catalyzed diesel particulate filter performance in a light-duty vehicle," SAE Paper, 2000-01-2848(2000).
12. 김홍석 외 5명, "소형경유 운행차의 매연 여과장치 재생용 촉매연소기 개발에 관한 연구," *Transactions of KSAE*, **16**(6), 168~175(2008).
13. 조영석, 노영창, 박영준, 김득상, "촉매 코팅 DPF의 soot loading과 유량변화에 따른 압력강하 및 열전달에 관한 실험실적 연구," *Transactions of KSAE*, **15**(3), 72~78(2007).
14. 이상민, 정승채, 윤용섭, "디젤 배기가스 내 통합 후처리 시스템(DOC-DPF-SCR)의 다차원 모델링과 PM 및 NOx저감 효율변화 해석," 2009 KSAE 부문종합 학술대회, 한국자동차공학회, 서울, pp. 257~266(2009).
15. 광승민, 임중선, 김태원, 박해경, "삼원촉매의 재제조 효과에 관한연구," *한국공업화학회지*, **20**(4), 430~436(2009).