

NO_x 排氣物 低減에 對한 檢討

Discussions on the Reduction of NO_x Emissions

鄭 景 哲* 鄭 仁 碩**
K. S. Jeong, I. S. Jeung

1. 서 론

1940년대 중반 Los Angeles 일대에 대기 오염으로 인한 스모그현상이 발생하였다. 이 현상은 금세기초 London이나 Pennsylvania 주 Donora에서 발생되었던 것과는 다른 종류의 것으로, 그후 이에 대한 많은 연구가 이루어진 결과 태양광의 작용을 받아 질소 산화물(NO_x)과 미연탄화수소(UHC, unburned hydrocarbon)가 반응하여 발생하는 것으로 알려졌다. 이로써 유해배출물인 NO_x에 대한 인식이 새로워지게 되었는데, 이들 물질은 주로 자동차로부터 배출되는 것으로 알려졌다. 그림 1은 미국 San Francisco 근교에서 배출되는 NO_x의 배출량을 나타낸 것으로 매년 증가하는 추세를 나타내고 있다.

자동차의 대량보급으로 인한 환경의 파괴가 심각한 사회문제로 대두됨에 따라 미국을 비롯하여 세계 여러나라는 NO_x의 배출을 엄격히 규제하기 시작하였으며, 우리나라에서도 1987년부터 미국과 동일한 자동차의 NO_x 배출에 대한 규제가 시작되었다. 이들 규제는 매우 엄격하여 현재로서는 연소조건 개선만으로 규제치에 통과되도록 하기에는 매우 어렵고, 기존의 NO_x 저감방식은 연료효율의 악화를 초래하는 경향이 있기때문에 현재로서는

촉매환원장치를 이용하여 배기가스를 후처리 하는 방식이 일반적으로 이용되고 있다. 그런데 이러한 촉매장치는 많은 비용이 소요될 뿐만 아니라 엔진출력의 감소를 초래하므로 연소 방식의 개선을 통한 유해물질의 배출억제 방법의 개발이 매우 절실한 실정이다.

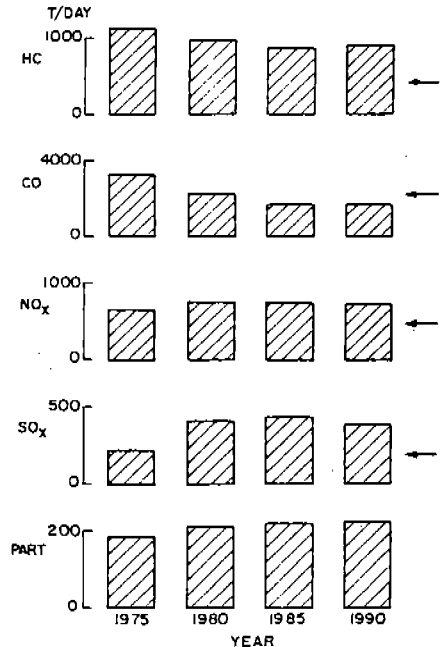


그림 1. 연도별 NO_x 배기물 저감에 대한 검토

* 大宇自動車(株) 技術研究所, 課長
** 正會員, 서울大學校 航空工學科, 副教授

본 강좌에서는 연소과정중에서의 NO_x 생성 기구 및 기존의 NO_x 저감방법과 최근에 발표된 바 있는 연소방법의 변화에 의한 NO_x의 생성억제 가능성에 대한 결과를 소개한다.

2. NO_x 생성기구

연소의 과정에서 생성되어 배출되는 질소산화물(NO_x)의 주종을 이루는 것은 NO인 것으로 알려져 있다. 따라서 질소산화물의 생성에 대한 관심도 주로 NO의 생성에 집중되어 왔으므로 그 생성기구에 대해서는 비교적 상세하게 알려져 있는 편이다.

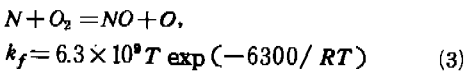
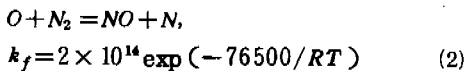
NO는 그 생성에 소요된 질소가 산화제인 공기중으로부터의 것인지 또는 연료중의 탄소나 수소원자에 포획되어 있던 것인지에 따라 생성기구가 다르며 이들은 각각 thermal NO와 fuel NO로 불리운다. 이절에서는 이들의 생성기구에 대하여 고찰한다.

2.1 Thermal NO의 생성기구

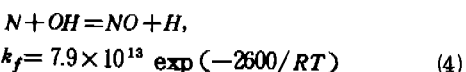
예혼합기의 연소시 NO의 생성은 (1)식과 같은 평형반응으로 고려할 수 있다.



그러나 NO 생성시의 동적인 반응은 산소원자가 직접 질소원자와 결합하는 것이 아니고, H₂-O₂ 활성기의 풀이나 열해리된 O₂ 원자가 질소분자와 반응하여 (2)(3)의 반응이 진행된다.



이 반응은 Zeldovich 반응기구로 불리운다. 이 반응에 추가하여 Lavoie 등은 당량 혼합비(stoichiometric ratio)에 근사하거나 과농 혼합기에 일때의 생성을 더욱 잘 나타낼 수 있는 다음의 반응을 제안하였다.



위의 반응식들에서 N의 생성 및 소멸량이 동일하므로 N의 농도를 정상상태로 가정하면 NO의 생성율은 (5)와 같다.

$$\frac{d}{dt}(NO) = 2k_1(O)(N_2) \left(\frac{1 - (NO)^2/K(O_2)(N_2)}{1 + k_{-1}(NO)/[k_2(O_2) + k_3(OH)]} \right) \quad (5)$$

그런데 위 반응의 특성시간은 연소반응의 특성시간에 비하여 매우 길기 때문에 연소반응과는 별도로 진행되는 것으로 간주할 수 있다. 따라서 온도 및 O₂, N₂, O, H 농도가 국부적인 평형을 이루는 것으로 볼 수 있으므로 반응율은 다시 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d}{dt}(NO) = 6 \times 10^{10} T_{eq}^{-1/2} \exp[-69090/T_{eq}] (O_2)_{eq}^{1/2} (N_2)_{eq} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s} \quad (6)$$

이로부터 thermal NO의 생성은 연소가스의 평형온도와 O₂의 평형농도에 강하게 의존함을 알 수 있다. 그림 2는 프로판-공기 예혼합기를 밀폐 연소실내에서 연소하였을 때의 혼합비 변화에 따른 NO_x 농도를 나타낸 것이다. 일반적으로 알려진 바와 같이 이론혼합비의 약 0.95 배(φ = 0.95)인 곳에서 NO_x의 생성

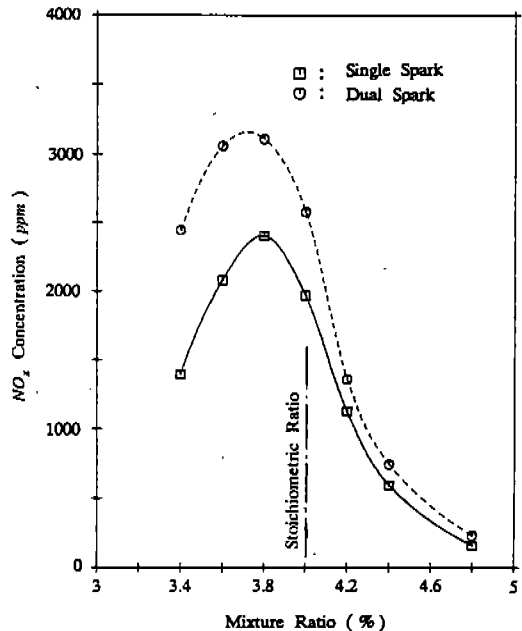


그림 2. NO_x Concentration of Burned Gas

이 가장 많음을 보여준다. 이 혼합비일 때 NO_x 의 생성을 지배하는 인자인 화염온도와 O_2 의 평형농도가 모두 높은 조건으로 되기 때문인 것이다. 따라서 thermal NO의 생성을 억제하는 방법으로는 공기-연료 혼합비를 이론혼합비보다 과농 또는 과박이 되도록 하여 연소가스의 온도나 O_2 의 평형농도를 낮추는 것이 될 수 있다.

2.2 Fuel NO의 생성기구

Fuel NO는 thermal NO의 생성과는 전혀 다른 생성기구를 갖는다. 먼저 연료내부에 탄소나 수소원자에 의해 포획되어 있는 질소원자는 광분해되거나 반응에 의해 질소원자를 가지는 중간생성물(I, Intermediate nitrogen containg species, HCN 또는 NH_3)로 된다.



이 중간 생성물은 산소를 포함하고 있는 분자(R)와 반응하여 NO를 생성한다. 혹은 이것이 NO나 다른 I와 반응하여 N_2 를 생성하기도 한다.

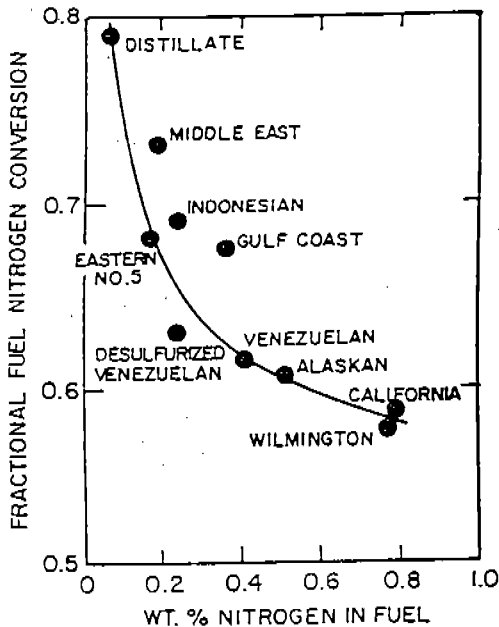


그림 3. Conversion of fuel nitrogen to nitric oxide, dependence upon fuel nitrogen concentration.



그런데 이들 반응은 thermal NO와는 달리 온도에 대한 의존성이 크지않기 때문에 온도를 낮추는 것이 NO의 생성을 조절하는 효과적인 방법이 되지 않는다. 그러므로 fuel NO의 경우는 가능한 한 많은 질소분자가 생성되는 조건이 형성되도록 하는것이 바람직한 방법이 된다.

그림 3은 연료에 함유된 질소의 비율에 따른 질소 분자로의 변환율을 나타낸 것이다.이로부터 연료중의 질소를 직접 질소분자로 변화시키거나 후에 NO를 N_2 나 다른 종류의 질소함유물로 변환가능성이 있음을 보여준다.

3. NO_x 저감대책

유해물질의 배출에 대한 규제가 점차 강화되어 가는것이 전반적인 추세이므로 그 생성 또는 배출을 억제하기 위한 연소개선의 노력이 다각도로 시도되었다. 그러나 현재까지 제시된 바 있는 방법들은 대체로 특정의 경우에만 한정적인 효과를 거두고 있다. 이절에서는 그간 제시된 방법들을 소개하기로 한다.

Fuel NO의 경우 그 주된 배출원이 산업용 또는 발전용의 대형 보일러이기 때문에 덜 정제된 것을 주로 연료로 사용하여 왔다. 이 분야에서는 연소개선의 노력도 이루어지고 있긴 하지만, NO_x 의 생성은 적은 연료로 전환하는 것이 일반적인 추세이다.

Thermal NO의 경우 그 생성기구를 감안하면 화염의 평형온도를 낮추는 것이 바람직한 방법으로 될 수 있으나, 이렇게 하면 미연탄화 수소의 생성이 증가하며 연료 경제성은 악화되는 경향이 있기 때문에 또다른 문제점이 발생하게 된다. 그림 4는 화염온도가 변화할 때의 NO_x 와 UHC의 생성량을 나타낸 것으로 1500 K를 전후하여 급격한 변화가 발생함을 보여준다.

연소온도의 저하는 다양한 방법을 통해 얻어질 수 있는데 그중 희박연소방식이나 냉각

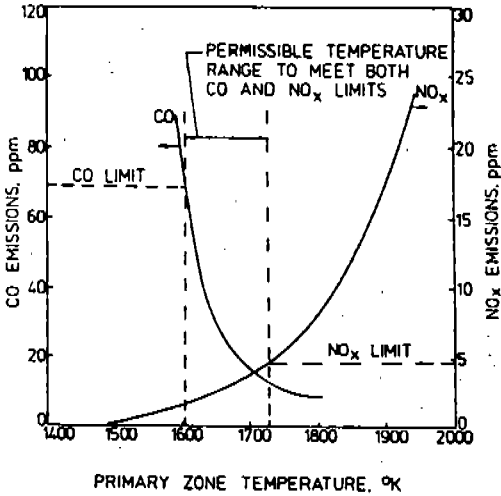


그림 4. Influence of primary-zone temperature on CO and NO_x emissions.

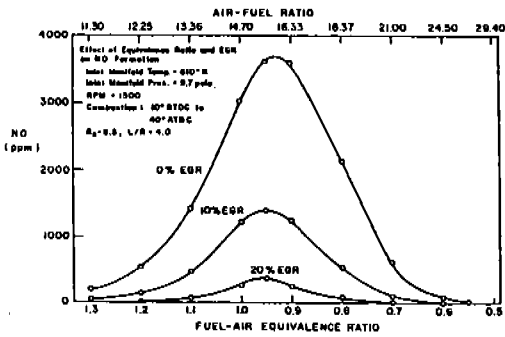


그림 5. Effect of equivalence ratio and EGR on NO formation. Inlet manifold temp. 66°C and pressure 9.7 psia. Compression ratio 8.5, rpm 1500. combustion 10° BTDC to 40° ATDC

된 배기가스의 일부를 흡기구를 통해 재순환시키는 방식(EGR)이 시도되어 이미 일부 실용화되고 있다. 그림 5는 EGR의 효과를 혼합비의 변화에 따라 나타낸 것이다. 그러나 이러한 방법들은 연소가 불안정하거나 연비 경제성을 악화시키든지 하는 문제점들을 내포하고 있다. Blumberg는 이론혼합비에서 점점 과농 또는 과박한 쪽으로 갈수록 NO_x의 생성율이 낮아지는 점에 착안하여, 실린더내에 연료가 성층을 이루도록 공급하여 점화초기에 일차적으로 과농의 혼합기가 연소된 후

나머지 부분은 과박의 상태에서 연소가 진행되도록 함으로써 균일한 상태의 연료를 공급한 것에 비해 NO의 생성을 억제할 수 있음을 보였다.

이와같이 연소의 개선을 통한 NO_x의 생성 및 배출을 억제코자 하는 노력이 부분적인 효과만을 거두게 되자 연소가 종료된 이후의 배기가스를 화학적인 방법에 의해 후처리하는 방식이 시도되었다.

Myerson 등은 적은 농도의 탄화수소와 산소(0.1% isobutane 과 0.4% O₂)를 배기가스에 첨가하거나 암모니아(NH₃)를 첨가하는 방법으로 NO_x의 농도를 1/2 감소시킬 수 있었다. 그러나 이 방법들도 적용가능한 온도 범위(약 1250 K 부근)와 공기-연료 혼합비의 범위가 매우 한정되어 있다.

이상에서 보듯 연소의 개선을 통한 NO_x의 생성 혹은 배출억제의 일반적인 방법이 현재까지는 존재하지 않는다. 그런데 자동차의 보급대수는 날로 증가하여 전체 유해물질중 자동차로부터 배출되는 것의 비율이 날로 증가하고 있기 때문에, 현재 대부분의 자동차들에 있어서는 촉매 환원 장치를 이용하여 배기가스를 후처리하는 방식을 채택하는 것이 보편화되어 있다. 그러나 이 장치 또한 몇가지의 문제점을 가지고 있다. 이 장치가 효과적으로 작용하기 위해서는 항상 엔진이 이론혼합비에서 운전되어야 한다. 또 이것은 엔진의 배기구에 연결되어 설치되므로 엔진출력의 저하를 가져오며 촉매로 희귀금속이 이용되기 때문에 가격이 매우 비싸다. 그러므로 연소의 개선을 통한 NO_x 생성억제방법의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

최근 Fujimoto 등과 조 등은 밀폐 연소실을 이용한 실험적 연구를 수행하여 연소방식의 변화에 의한 NO_x 생성저감의 가능성을 보고한 바 있다. 이들은 각각 메탄 및 프로판을 대향의 부연소실이 있는 연소실내에서 연소하였을 때 연소최고 압력은 높이면서 NO_x의 생성은 일정 수준을 유지하거나 감소하는 결과를 얻음으로써 그 가능성을 보여주었다. 그럼

6은 이들에 의해 얻어진 결과를 보인 것이다. 이들의 연구도 아직은 더많은 연구를 필요로 하며, 어떠한 방식이든 연소의 개선을 통한 유해물질의 배출억제는 연소를 연구하는 사람들에게 과제로 남아있다.

참 고 문 헌

1. Kummer, J.T. "Fuel Economy and Emissions," In *Fuel Economy in Road Vehicles Powered by Spark Ignition Engines*, CHAPTER 2. J.C. Hillard and G.S. Springer Ed., Plenum Press, New York, 1984.
2. Glassman, I., *Combustion, 2nd Ed*, Academic Press, Inc., 1987.

3. Lefebvre, A.H., "Pollution Control in Continuous Combustion Engines," *15th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, p.1169, 1975.
4. Sawyer, R.D., "The Formation and Destruction of Pollutants in Combustion Processes: Clearing the Air on the Role of Combustion Research," *18th (international) Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p.1, 1981.
5. Blumberg, P., "Nitric Oxide Emissions from Stratified Charge Engines," *Combustion Science and Technology*, vol.8, pp.5-24, 1973.
6. Fujimoto, S., Kaneko, Y., and Tsuruno, S., "Possibility of Low-NO_x and High-Load Combustion in Premixed Gases," *Twentieth Symposium (International) on Combustion*, pp.61-66, 1984.
7. 趙慶國, 鄭仁碩, 鄭景哲, "對向噴出焰 燃燒方式에 依한 NO_x 生成低減과 燃燒特性 研究(I)", 韓國自動車工學會誌, 第10卷 第1號, pp. 53~62, 1988.

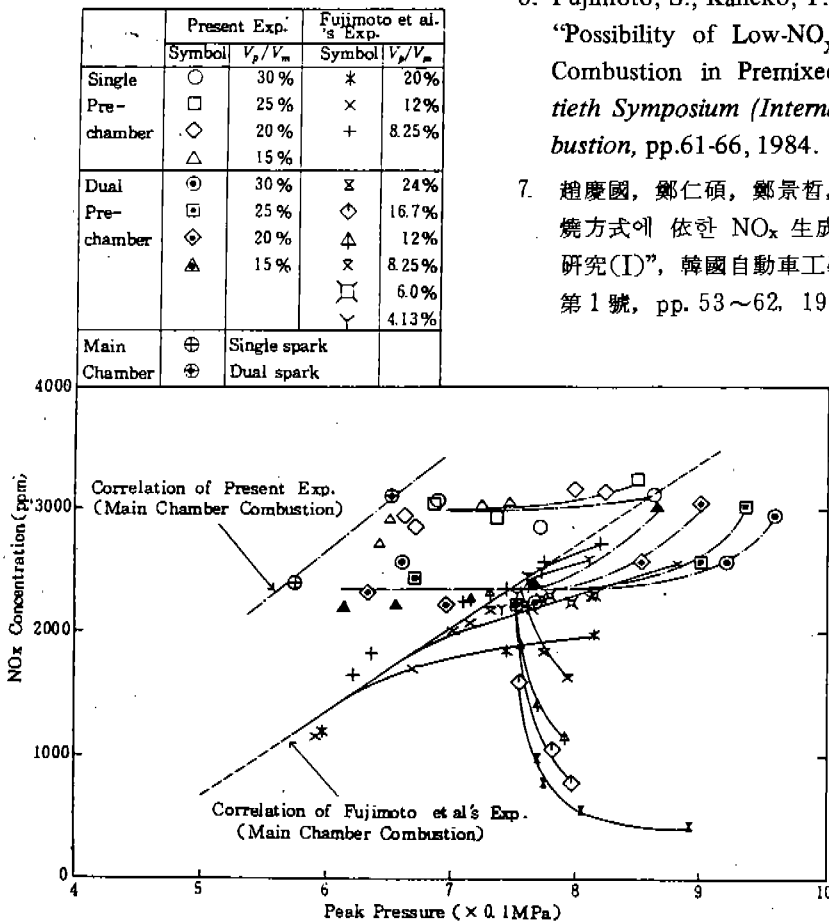


그림 6. Relationship between NO_x Concentration of Burned Gas and Combustion Chamber Peak Pressure