

디젤 매연제거 기술의 동향



장 혁 상 ((주)유공 선임연구원)

- '82. 3 부산대학교 기계공학과(학사)
- '85. 3 한국과학기술원 기계공학과(석사)
- '91.12 미국 Cincinnati 대학 환경공학과(박사)
- '85. 5-'88. 6 (주)유공, 울산연구소, 연소연구원
- '92. 3-'92.10 KIMM 공조기기실, 선임연구원(위촉)
- '92.12-현재 (주)유공, 울산연구소, 선임연구원

1. 서 론

근년에 들어 활발해진 대기공해에 관한 연구의 상당부분이 자동차에서 배출되는 오염물질에 관계 진행되고 있고 이러한 연구는 한국과 같이 단위 면적당 자동차의 운행대수가 많은 곳에는 연구의 결과가 대기환경개선에 지대한 공헌을 한다. 현재 한국의 경우 1992년말 현재 전체 대기오염물질총량 중에서 자동차로부터 기인되는 오염이 39%에 달하고 전세계적으로 규제대상이 되는 주요 대기오염물질 중에서 대기중에 잔존하는 HC(Hydrocarbons)의 50% 이상과 CO의 90% 이상이 자동차로부터 기인된다고 보고되고 있다. 이러한 상황은 자동차로 부터의 배출물 제어가 시급한 제어대상이고 이에 지대한 노력이 필요하다는 논리로 연결된다. 자동차에서 배출되는 기체 중에서 HC, CO, NOx 등의 유해기체들은 1차적으로 엔진의 적절한 설계개선을 통해 연소성능을 향상시킴으로서 배출이 저감되고 2차적으로는 Catalytic Converter 같은 배기가스 후처리장치를 사용하여 CO₂, H₂O, N₂ 등의 인체에 해롭지 않은 기체로 변환시키는 노력이 시행되고 있다. 이러한 방법에 의한 기체상 유해물질저감 노력은 미국의 경우 초기 규제가 시작된 1970년초 이래 15년 동안 대기 중에 포함된 CO가 96%, HC가 96%, NOx가 76%로 급격히 줄어드는 성과를 올렸고 현재는 기술적으로는 어느정도 안정화단계에 도달하였다고 볼 수 있다. 표 1은 미국 EPA가 연차적으로 규정한 자동차 배출물 규제치의 변화를 보여주는 데, 가스상물질의 규제치는 거의 변화가 없는 반면 입자상물질의 배출은 점진적으로 규제치가 강화되고 있다. 이러한 입자상물질에 대한 규제는 관련된

기술의 개발이 따른다는 전제 하에서 정해지고 있다. 매연(Smoke)이라고 통칭되는 자동차 배출 입자상 물질은 산업체의 열기관에서 배출되는 입자상 물질과는 조성상에 현격한 차이가 있는데 전자의 경우는 연료의 불완전연소에 의해 배출되므로 탄소나 유기성물질들로 이루어져 있는데 비해 후자는 연소효율이 100%에 가까워 연료 중에 포함됐던 난연성물질이 입자상물질의 주요성분이 된다.

표 1. EPA 자동차배출물 규제치 추이

년도	HC g/bhp.h	CO g/bhp.h	NOx g/bhp.h	Particulates	Fuel Sulfur wt %
1988	1.3	15.5	10.7	0.6	
1990	1.3	15.5	6.0	0.6	
1991	1.3	15.5	5.0	0.25	
1994	1.3	15.5	5.0	0.1	0.05
1998	1.3	15.5	4.0	0.1	

자동차에 의한 입자상물질의 거의 대부분은 디젤자동차로 부터 배출되고 있는데 세계각국에서 운행되는 디젤 차량의 수가 전체차량수에 비해 차지하는 비율이 낮고 특히 선진각국에서

디젤차량의 운행비율이 낮은 원인으로 인해 디젤엔진으로 부터 기인되는 입자상물질에 대한 제어와 규제노력이 부족하였다. 그러나 자동차 배가스에 포함된 입자상물질은 전반적으로 공기의 유동을 따라 인체 깊숙히 침투하고 암발생의 원인물질로 판명되는 등 위생학적 문제가 점차 노출됨으로 인해 표 1과 같이 이에 대한 규제가 강화되고 있고 입자상물질 저감에 대한 노력이 한층 강화되고 있다. 미국, 일본 등의 선진국들에게 디젤차량의 점유율은 10% 이하이나 한국의 경우는 92년 7월 현재 46%에 달한다. 이러한 국내상황은 디젤기관으로 부터 배출되는 입자상 물질에 의한 위생학적 문제의 발생이 선진국들에 비해 클 것으로 판단되어 이의 제어기술개발에 더 많은 노력이 경주되어야 할 상황이라고 할 수 있다. 문제의 근본적인 해결은 경유 사용차량을 점차 줄여나가는 것이 되겠으나 경제적 문제와 결부되어 쉽사리 해결되기 어려운 문제로 남아있다. 본 고에서는 기존의 디젤엔진의 설계 변화없이 입자상물질을 제거하는 기술의 동향을 소개한다.

2. 디젤엔진에서의 매연 발생구조 및 성상

알려진 바대로 디젤엔진에서 발생하는 배출물

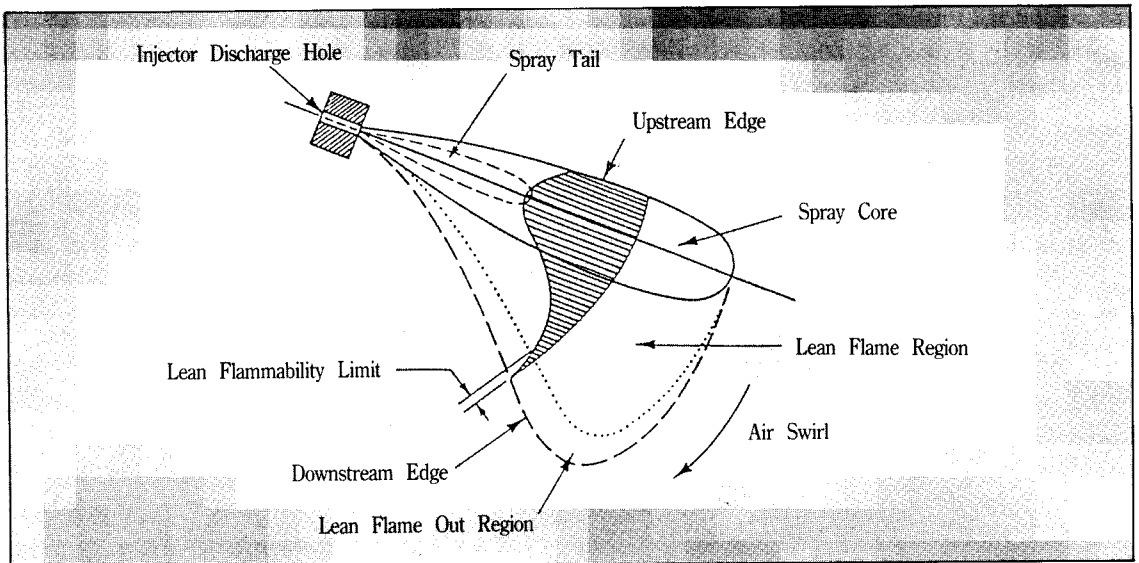


그림 1. 디젤엔진 실린더 내의 연료분무 구조

중에서 매연이 차지하는 비율이 가솔린엔진에 비해 상대적으로 많은 주된 이유는 연료의 공급 방식에 기인한다고 볼 수 있다. 일반적으로 디젤 엔진에서 연료는 실린더내에 고압의 분무노즐을 통해 분무되는데 그림 1에서 보인 것처럼 노즐의 위치로부터 연료가 분사되어 위치에 따라 공기와 다양한 혼합비로 존재하게 된다.

이러한 연료의 분무구조는 필연적으로 위치에 따라 Fuel Rich를 이루는 부분이 있게 되는데 이렇게 Fuel Rich한 연소조건에서 다량의 매연이 발생하게 된다. 매연의 발생은 미시적으로 보면 아세틸렌등과 같은 불활성 탄소가 생성되는 열분해과정, 수소의 증발에 의한 연료의 탄화과정, 연소반응시 발생하는 Carbon Soot 입자의 핵이

Coagulation되는 과정, 탄소원자가 $2-5 \times 10^6$ 개 정도로 이루어진 Coagulated 된 입자들의 Agglomeration 의해 C/H비가 8-10 정도가 되는 입자상물질들이 발생하는 과정등의 복잡한 절차를 거쳐 발생된다. 이러한 발생구조에 의해 생성된 매연 입자는 주성분이 가연성물질이므로 어느 정도의 연소조건을 제공하면 쉽게 기체상물질로 전환이 된다. 미시적으로 관찰한 디젤매연 구조는 일반적으로 그림 2에 나타내진 것처럼 이루어져있고 입자크기분포는 그림 3에서 나타내진 분포를 가진다.

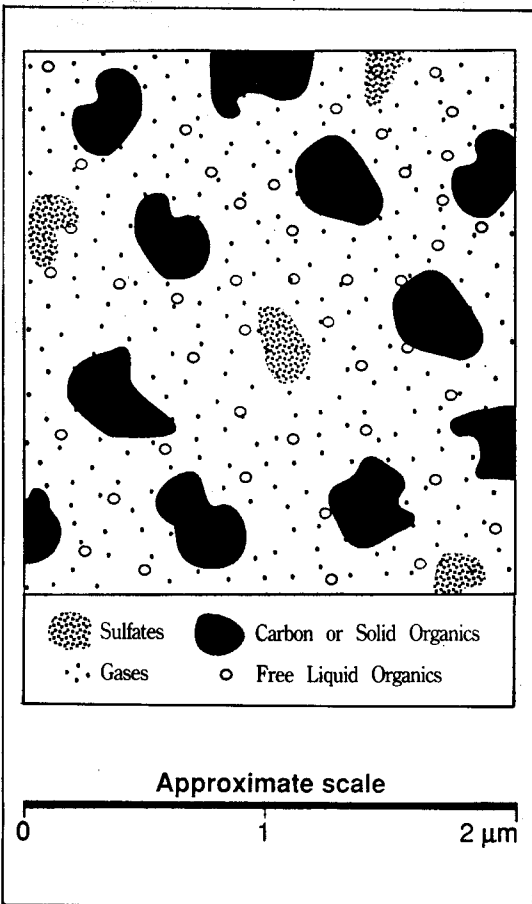


그림 2. 미시적인 매연의 구조

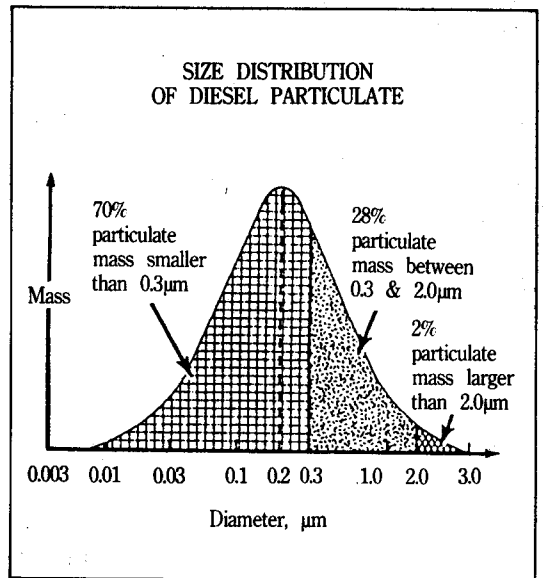


그림 3. 매연의 입자분포도

이러한 입자크기분포는 인체의 흡입기관 깊숙히 흡입될 수 있는 크기로 알려져있다. 그림 4는 인체흡입기관에 침적되는 입자들의 크기별, 흡기관별 흡착효율을 나타내지는 데, 그림 3의 매연 입자크기 분포와 비교해 볼 때 매연입자의 대부분이 흡입기관 깊숙히 침투될 수 있는 크기로 분포되는 문제점이 있다. 인체내 침적된 매연입자는 기관지 계통에 직접적인 피해를 주는 것 외에 고상이나 액상으로 존재하는 수백종의 Olefin류, Aromatic류의 유기물에 의한 발암성이 문제가 되고 있다.

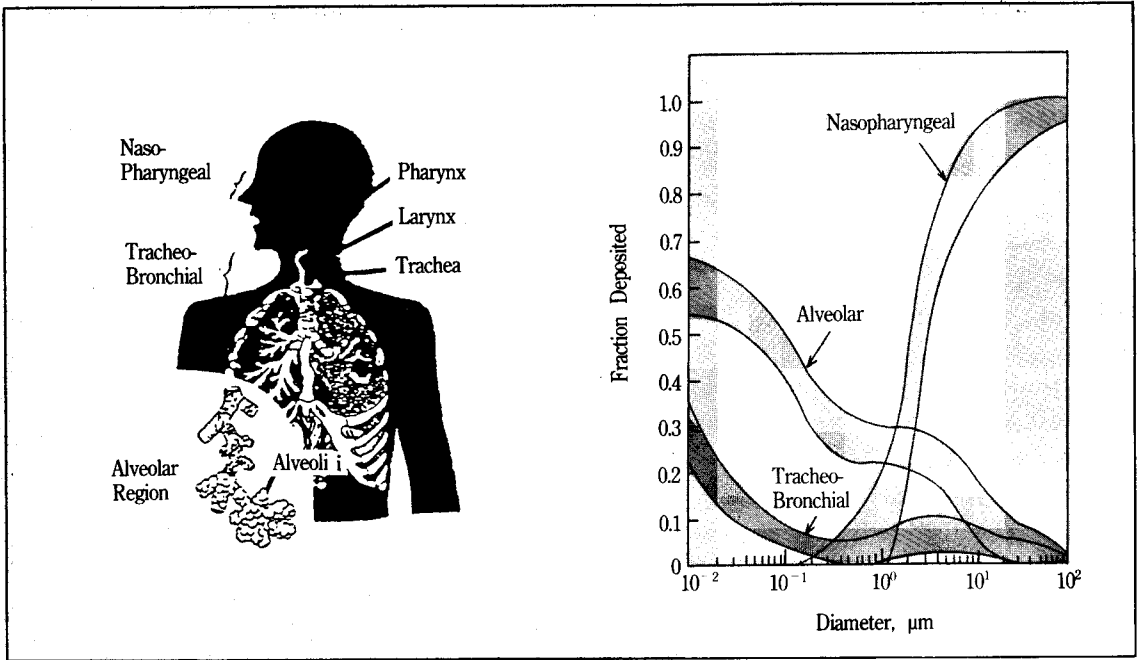


그림 4. 입자의 크기별 호흡기관내 침적효율

3. 매연제어기술의 동향

매연의 유독성이 널리 인식된 점으로 인해 이의 제거에 많은 노력이 경주되고있고 관련된 기술의 실용화에 관한 연구가 활발하여 출원되는 관련 특허가 날로 증가되고 있다. 근본적으로 대기 중에 매연입자가 배출되어서는 안되므로 연료의 개질이나, 연소성의 향상을 도모하는 연료첨가제, 배출가스 정화장치의 개발을 통해 배출물의 발생을 근본적으로 제거하거나 배출량을 줄이는 데 주력하고 있다. 이러한 기술의 궁극적 목표는 매연의 배출한도를 최소한으로 하는 것으로 연료에 대한 물리화학적 이해를 통한 연료개선 측면의 연구와 매연의 물리화학적 성상의 이해를 전제로 하여 후처리 기술개발이 이루어지고 있다. 연료개질이나 연료첨가제는 기존의 디젤연료의 성상을 변화시켜 매연의 배출을 저감시키는 것인데 후배출물의 성상변화나 2차오염을 발생시키는 문제등이 발생되고있다. 예를들어 디젤엔진에서 NOx와 매연의 배출은 서로 상쇄의 관계를 가지는 데 연소성상수에 의해 매연의 배출을 줄이는 방향의 연구는 필연적으로 고온의 분위기에서 N₂가 O₂의 반응에

의한 Thermal NOx의 증가를 가져온다. 이런 문제로 향후 매연배출저감에 관련된 연구는 NOx의 배출 문제를 해결함과 동시에 매연저감을 동시에 달성하는 방법으로 연구가 진행되어 가고있다. 디젤기관에서 배출되는 NOx 같은 기체상물질을 저감하는 방법으로 사용될 수 있는 방법으로는 현재 가솔린자동차의 후배출물처리에 사용되고 있는 삼원촉매같은 방법이 사용될 수 있으나 매연에 대한 적절한 처리없이는 이의 사용이 불가능하므로 매연제거기술이 선행되어야 한다. 이를 위해 적절한 처리장치를 통해 후배출중의 매연을 근본적으로 제거하는 것이 필요한 데 이 후처리 방식의 매연제거장치는 1차로 매연을 여과하고 포집된 매연을 주기적으로 태워 없애므로서 여과성능을 개선하는 방식으로 개발되고 있다. 이러한 후처리 장치의 개발속도는 전세계적으로 강화되고 있는 배출물규제에 힘입어 현재 급속도로 진전되고 있다. 다양한 방법의 매연 포집기술이 개발되고 있는 데 기본적인 개념은 포집된 매연을 별도처리하고 여과장치를 재장착하는 방식과 포집된 매연을 주기적으로 산화시켜 여과재의 포집특성을 계속 유지시키는 방식의 개발이

있다. 이러한 포집장치에 관한 개발은 급속도로 진전되었고 다른 연료관련기술 개발과 함께 상업적으로 완성단계에 도달한 제품도 나오고 있다. 다음은 지금까지 연구되고 있는 매연제거기술의 개략적인 설명이다.

3.1 Centrifuge

매연을 원심분리기에 붙여넣어 원심력에 의해 기체로 부터 분리시키는 방식으로 매연입자크기에서 원심분리되기 위해서는 매연입자가 원심분리기 내에서의 체류시간(Residence Time)이 충분해야하는 데 이럴 경우 장치의 부피가 과대하게 된다. 이러한 체류시간을 줄이기 위해서는 원심력을 크게하기 위해 적절한 Agglomerator가 필요하게 된다. 이와 아울러 분리된 매연입자의 별도 처리가 필요하게 된다. 이런 이유로 자동차에 사용되기에는 제한점이 있다.

3.2 Scrubber

불연성 Oil이나 물의 세정력에 의한 매연입자의 제거방식은 단위 부피당 제거효율이 낮아 장치가 과대하게 되고 비산된 물이나 Oil 입자들에 의한 2차 공해 발생문제와 포집된 매연을 처리하는 장치가 별도로 설치되어야하는 등 자동차에는 비실용적인 방법으로 인식되고 있다.

3.3 Electrostatic Precipitor

정전기를 이용하여 매연을 제거하는 방식은 정전기 집진방식 고유의 장점으로 인해 많은 관심을 받았다. 그림 5는 정전기를 이용한 매연제거장치의 일종으로 배연가스속의 매연이 관을 통과해가면서 1차적으로 하전이 이루어지고 하전된 매연은 벽면을 따라 부착되어 유동기체로 부터 분리되는 원리를 이용한 것으로 여러방법으로 시험한 결과에 의하면 디젤매연이 침적되면 침적된 입자가 전기적 도체역활을 해서 전기적 단락이 일어나는 문제점과 포집된 매연입자의 처리에 따른 기술적 문제점으로 인해 실용화는 어

려운 것으로 보고되고 있다.

3.4 Filtration

매연포집기술의 기본적인 방법이면서 보편적으로 사용되는 것이 그림 6에서 보인 여러형태의 여과재를 사용하여 배출기체 중의 매연을 여과해내는 방법이다. 제조·단가면에서 장점이 있어 Filtration 기법을 이용한 매연제거기술이 가장 보편적으로 연구되고 있다. 상업적 응용에 있어 가장 적절한 방안으로 연구되고 있는 여과재의 응용은 재료적인 측면에서 고온에서 견딜수 있는 재질로 이루어져야하며 200°C-400°C 정도로 가열과 냉각이 반복되는 열충격에 의해 피로파괴가 되지않아야 되는 제한조건이 있다. 또 여과측면에서는 과도한 배압상승을 초래하지 않으면서 적절한 여과효율을 얻을 수 있는 세공성 구조로 되어 있어야하는 제한조건이 있다. 여과재의 여과효율은 다음 식

$$\eta = \eta(\rho_p, d_p, U, \mu, a)$$

η : 여과 효율

ρ_p : 입자의 밀도

d_p : 입자의 크기

U : 여과재를 통과하는 유체의 면속도

μ : 유체의 점도

a : 공극 크기

로 나타내지는 데, 여과효율과 배압의 관계 간에 최적점을 찾는 것이 여과재 선택에 주요 요건이 된다. 현재 매연제거를 위해 상용되는 여과재의 여과효율은 배압상승에 의한 출력감소가 5% 미만인 경우를 기준으로 할 때 여과재의 종류별 매연제거 여과효율은 표 2에 나타내진다.

표 2. 여과재별 여과효율

여과재 종류	여과 효율
Ceramic Fiber	40-80%
Ceramic Monoliths	60-80%
Metal Meshes	45-65%
Ceramics Foams	45-65%

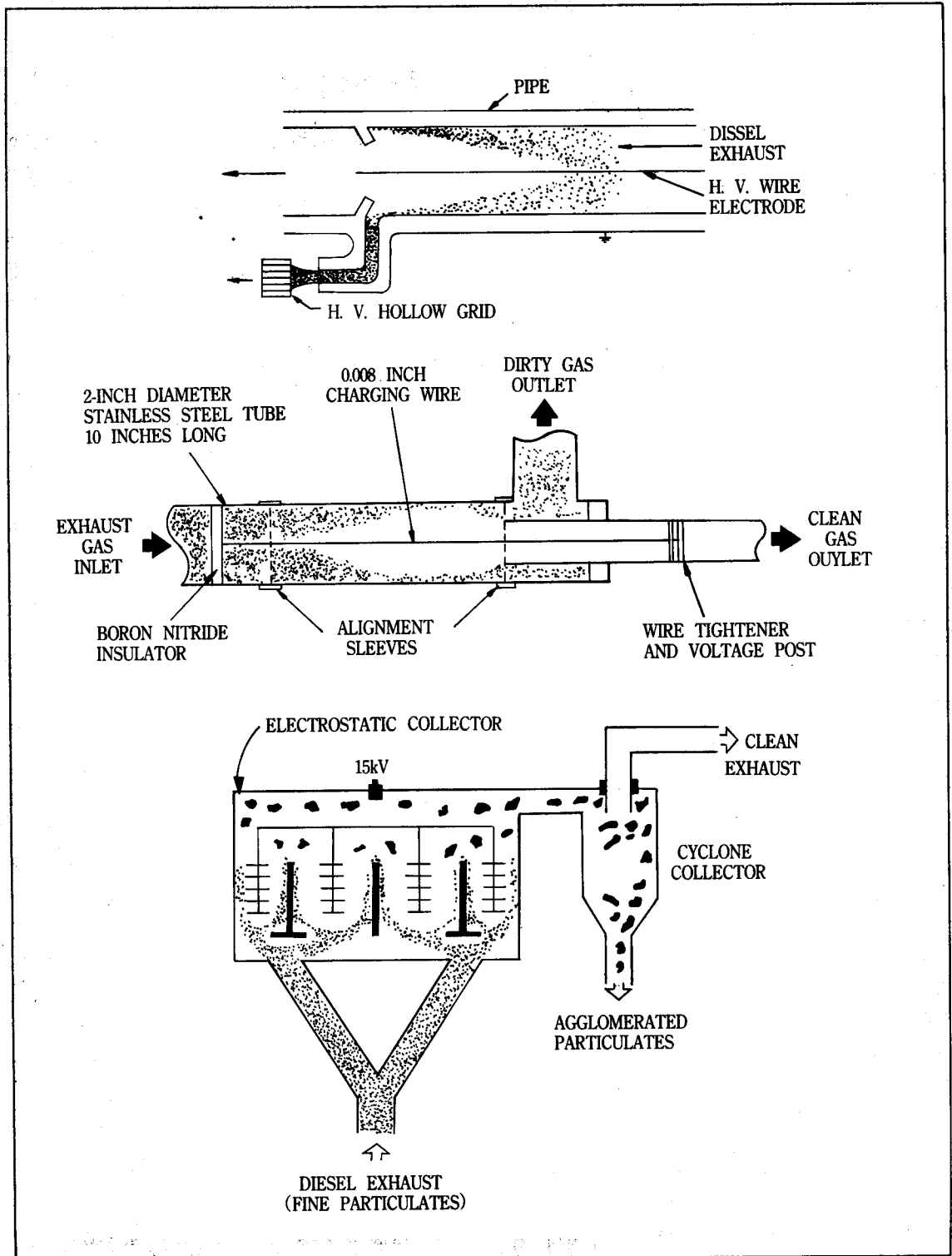


그림 5. 정전기 집진방식의 매연제거장치

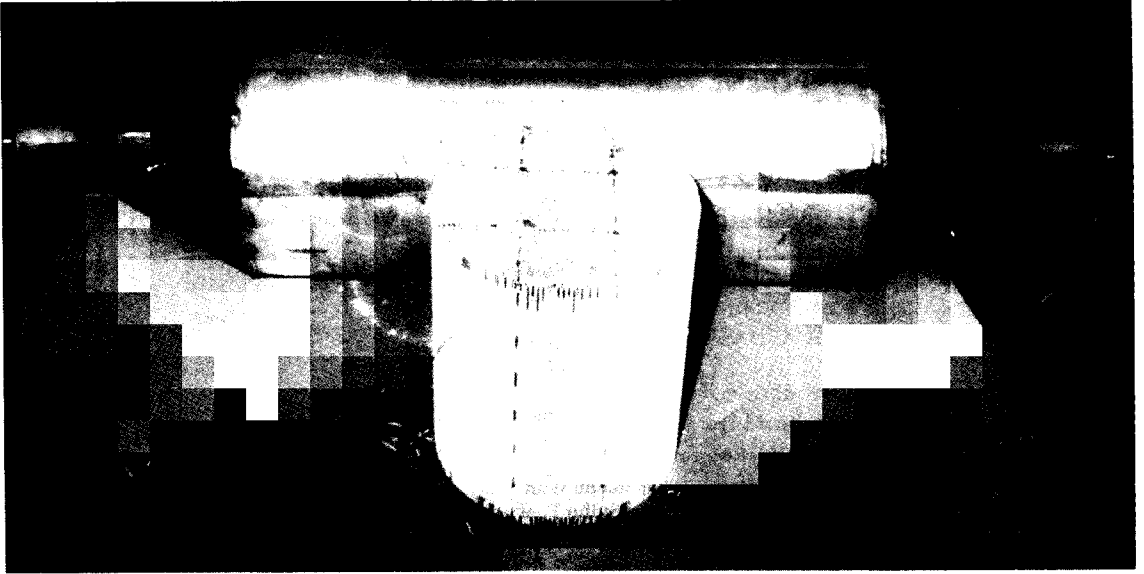


그림 6a. Honeycomb Monolith 형 여과재(미국 Corning사 제품)

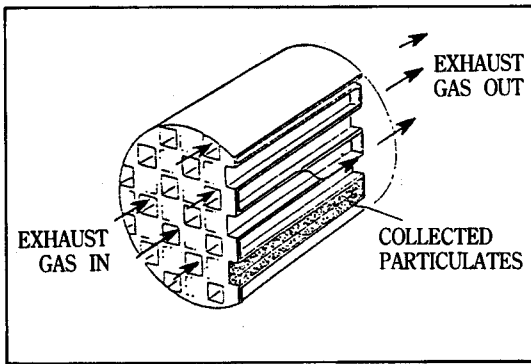


그림 6b. Honeycomb Monolith 형 여과재의 내부구조

NGK사 등에서 제작한 Honeycomb Monolith형 Ceramic Filter로 그림 6a, 6b에 나타내진 형태를 가진다.

이 형식의 여과재는 단위부피당 여과면적이 상당히 넓어 디젤엔진의 배기관내에 압력상승을 가져오지않는 장점이 있다. 이런 이유로 현재 전 세계적으로 디젤 매연제거용 여과재로 가장 많이 사용되는 형태이다. 이 밖에 여과재 자체를 자체 제작해서 사용될 수 있는데 그림 7은 고온에 견딜 수 있는 내열사를 일정형태로 직조하여 만들어진 것이다. 금속계통의 여과재도 이용되고있으나 가격면에서 Ceramic 계통에 비해 비싸 실용성이 적다.

4. 여과재에 의한 매연제거기술

4.1 여과재의 선정

매연제거에 사용될 수 있는 여과재는 상기한 것처럼 다양하다. 그러나 여과재의 재생문제와 고온에서 여과재의 변형이 없이 장시간 사용되어야 한다는 조건하에서 선택될 수 있는 여과재의 범위가 매우 좁아진다. 재질면에서는 고온용 Ceramic이 사용되는 데 열충격에 강하도록 설계된 제품이 선정될 수 있다. 이러한 목적으로 선택될 수 있는 대표적인 여과재가 미국 Corning사, 일본의

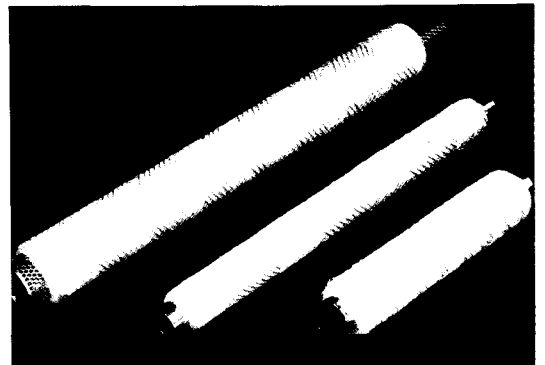
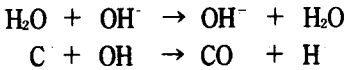


그림 7. 내열사 직조형 여과재의 구조(미국 3M사 제품)

4.2 여과재 재생기술

여과방법에 의해 디젤매연을 제거하는 장치에는 일정기간 매연을 여과한 여과재를 새것으로 대체시키거나 여과성능을 회복시키는 작업이 필요하게 된다. 후자의 방법이 여과재의 사용 편이성과 경제성면에서 선호되는 방법이다. 여과성능을 회복시키는 한가지 방법으로 여과재에 포집된 매연을 주기적으로 태워없애 여과재를 주기적으로 재생시키는 것이 사용되는데, 이러한 방법은 부속 연소장치의 장착에 따른 비용부담이 크게 되는 문제점이 있다. 이러한 문제점의 개선을 위해 사용되는 방법이 촉매산화법이 있다. 여과재에 포집된 매연입자는 평균적으로 600°C 이상에서 연소가 가능한데 비해 일반적으로 여과재 주위의 배기가스의 온도가 200°C-400°C 정도이어서 상기의 매연소각장치가 필요하지만 촉매산화법을 이용하면 별도의 장치를 달지않고도 여과재의 재생이 이루어진다. 일반적으로 매연중의 탄소는 배가스 중에 포함된 OH⁻ 기(radical)에 의해 다음과 같이 산화가 이루어진다.



이러한 산화구조는 OH⁻ 기가 많을수록 매연의 산화가 증가됨을 보여준다. 금속계통의 촉매 M은 이러한 OH⁻ 기의 생성을 촉진시키는 것으로 알려져 있는데 포집된 매연에 일정분포로 촉매가 존재함으로써 인해 매연의 연소온도가 하강하는 결과를 가져온다. 표 3은 디젤매연의 연소온도강하를 위해 사용된 촉매와 그로 인한 매연의 점화온도 하강을 보여준다.

매연의 촉매산화를 위해서 촉매를 사용할 경우 촉매를 매연에 일정비율로 혼합시키는 기술이 필요하다. 상기 표 3의 각종 촉매를 연료중에 일정비율로 섞어 디젤기관에서 연소시키면 연소 후 발생된 매연에 촉매가 함께 실려 매연포집장치 안에서 일정온도하에서 산화작용을 한다. 연료중에 매연산화용 촉매를 혼합하여 촉매산화하는 방식은 상기 표 3에서 나타내진 것처럼 촉매가 대부분

표 3. 매연에 첨가된 무기성 촉매의 연소온도 강화효과

촉매종류	점화온도강화 °C	상대 산화율
Na	92	230
Ca	124	4
Zn	130	-
Mn	130	86,000
Fe	131	-
K	137	-
NH ₄	137	-
Sn ⁺²	153	-
Ni	162	32
Pb	180	470,000
Cu	284	500
Ba	-	100
Au	-	240
V	-	340
Ag	-	1,340
Cs	-	64,000

금속계통이기 때문에 금속성 물질의 대기중배출로 위생학적 문제가 우려되고 있다. 사용량이 미소하여 대기중에 배출되는 양은 위생학적으로 문제되지 않을 정도라는 보고가 나오고 있지만 미국의 Clean Air Act 하에서 규정하는 유해 배출 물질의 항목에 전세계적으로 사용되는 거의 모든 금속 연료첨가제가 올라있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 연구되고있는 방법이 여과재에 촉매를 담지시켜 연료중의 첨가제 혼합과 같은 효과를 얻는 장치이다. 이 촉매담지 여과장치에서 일어나는 반응과정은 그림 8에 보여지는데 여과재에 촉매를 담지시켜 두면 자동차의 운행에 따라 쌓인 디젤매연 중의 산화성 물질에 여과재 표면까지 확산을 일으키고 촉매의 작용에 낮은 온도에서 촉매산화를 시작하고 일단 산화가 시작된 후에는 촉매산화된 부분의 주변에는 활성화 에너지가 충분하므로 쉽게 산화가 일어난다. 이런 방법으로 여과재의 재생이 주기적으로 일어난다. 이러한 촉매담지 여과재의 사용은 금속성 촉매를

대기 중에 배출시키지않는 장점이 있으나 촉매 산화가 연료중에 촉매를 주입하는 방법보다 여과재 재생능력이 떨어진다. 이런 이유로 성능좋은 촉매의 선택이 중요한 작업이 된다.

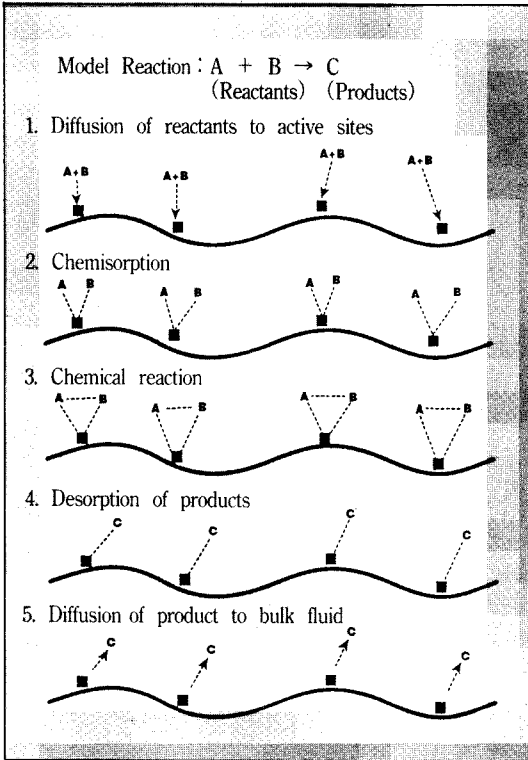


그림 8. 촉매담지 여과재 표면에서의 촉매산화반응

5. 결 론

디젤매연 제거기술은 여러가지 측면에서 종합된 기술의 협조가 필요한 부분이다. 특히 재료적인 측면에서 고온의 열충격에 잘 견딜 수 있는 재료를 이용한 여과재의 개발이 중요한 문제인 데 현재

세계적으로 사용되고있는 제품도 어느정도 실용성을 인정받고 있지만 여전히 가격면에서 고가이며 장시간 사용에 따른 여과재의 약화문제는 해결하지 못하고있다. 이 문제의 해결은 성능비가격면에서 우수한 여과재를 개발하는 것이며 잘 정립된 여과재 재생기술의 개발에 있다. 향후 이러한 연구개발의 성과는 대기환경개선에 지대한 공헌을 할 것으로 기대되며 서론에 밝힌 것처럼 한국같은 여건에서 이 기술의 성공적인 결과가 가져다주는 이익은 지대할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Kittelson, D.B., Dolan, D.F., Diver, R.B., and Aufderheide, E., "Diesel Exhaust Particle Size Distributions—Fuel and Additive Effects", SAE Paper No. 780787 (1981)
2. Wade, W.R., and White, J.E., "Diesel Particulate Trap Regeneration Techniques", SAE Paper No. 810118 (1981)
3. Ludecke, O.A., and Dimick, D.L., "Diesel Exhaust Particulate Control System Development", SAE Paper No. 830085 (1983)
4. Reducing Truck Diesel Emissions : A Status Report, Automotive Engineering Vol. 100, No. 2, 19 (1992)
5. 자동차 배출가스 규제 현황 및 대응기술개발 발표 논문집, 한국자동차 부품종합기술연구소 (1991)
6. 장익순, "자동차 공해 및 그 대책" 자동차공학회지, Vol. 8, No. 4, 1 (1986)
7. 동종인, "독성대기오염물질과 자동차공해", 자동차공학회지, Vol. 8, No. 4, 24 (1986)