

## 소형 고속 디젤엔진의 배기 배출물에 미치는 플라즈마의 영향에 관한 실험적 연구

조기현\* · 백태실\*\* · 김진구\*\*\* · 백 이\*\*\*\*

### An Experimental Study on Effect of Plasma for Exhaust Emissions in Small High-Speed Diesel Engine

K. H. Cho · T. S. Baek · J. G. Kim · Y. Paek

**Key words** : Diesel engine(디젤기관), Nitrogen oxides(NOx, 질소산화물), Three-way catalytic(3원촉매장치), Plasma discharger(플라즈마 발생장치), Removal efficiency(제거효율)

#### Abstract

To remove nitrogen oxides(NOx) in exhaust gas of diesel engine, three-way catalytic process with plasma discharger has great possibilities. Characteristics of NOx removal depends on NO conversion to NO<sub>2</sub> and/or HNO<sub>3</sub> due to high activation energies for NO oxidation and reduction. NOx removal efficiency by using three-way catalytic with plasma discharger indicated about 50% at 40watt power consumption condition.

#### 1. 서 론

질소산화물(NOx)은 가스상의 대기오염물질로서 인류의 생활환경에 유해함은 물론 식물의 성장 속도에도 막대한 영향을 미치고 있다. 질소산화물은 햇빛의 존재하에서 탄화수소와 광화학 반응을 하여 광화학적 산화물과 오존 등을 생성하는 광화

학적 스모그 생성에 관여하며, 이러한 광화학 스모그는 사람에게 만성적 호흡기 질환을 유발하거나 시정거리의 감소를 가져온다.

질소산화물은 산업의 발달로 인한 화석연료 사용량의 증가 및 자동차와 같은 수송수단의 폭발적인 증가로 대기 중의 농도가 1991년도 약 88만톤에서 1996년 약 126만톤으로 50% 정도 증가되었

\* 경도대학 자동차과(원고접수일 : 99년 7월)

\*\* 포항1대학 자동차과

\*\*\* 옥천전문대학 기계과

\*\*\*\* 마산대학 자동차과

다. 특히 수송부문에서는 1991년도 약 45만톤에서 1996년도 약 62만톤으로 약 38% 증가하였으며 전체 NOx 배출량의 50% 정도를 차지하고 있다.<sup>1)</sup>

교통공해를 관리하기 위해서 정부에서는 제작 자동차의 배출허용기준 강화, 운행자동차의 배출 가스 저감 및 자동차용 연료의 품질기준을 강화하는 등의 정책을 시행하여 선진국 수준으로 강화하기로 하였다. 이러한 정책의 일환으로 제작자동차의 경우, 시내버스는 질소산화물 배출허용기준을 11.0g/KWH에서 9.0g/KWH로, 승용차의 경우는 0.62g/km에서 0.4g/km로 강화하였다.

자동차의 배기가스 중에 포함된 대기오염물질을 저감하기 위해서는 정부의 노력이나 연료의 개선만으로는 한계가 있다. 특히, 연료의 연소에 따른 질소산화물의 배출에 있어서는 연료중에 질소 성분이 포함되어 있지 않다하여도 thermal NOx의 발생 및 배출은 필연적이므로 후처리 장치에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 플라즈마(plasma)를 이용하여 디젤 엔진의 배기가스 중에 포함된 질소산화물을 저감하기 위한 기초적 자료를 제공하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 질소산화물의 생성

연소에 의해 발생하는 질소산화물에는 thermal NOx와 fuel NOx의 두 가지 종류가 있다. 유기질소화합물을 함유한 석탄이나 중유를 연소시킬 경우에는 배기가스 중에 fuel NOx가 대부분을 차지하며 이 때에는 산소의 이용도(availability)가 NOx로의 전환에 주로 영향을 미치게 된다. 또한 천연가스와 같은 질소성분이 포함되지 않은 연료를 연소

시킬 경우에는 thermal NOx가 대부분이다.

Thermal NOx의 경우는 연료는 연소시키기 위해 공급되는 연소공기 중의 N<sup>2</sup> 성분이 높은 연소온도에 노출·산화되어 형성되는 kinetic process라고 볼 수 있다. 상대적 저온(4500K 이하)에서의 thermal NOx의 생성과 관련된 화학반응과 rate constants는 다음의 Table 1과 같다.

Thermal NOx는 연료의 연소 중에 최고화염온도(peak flame temperature) 영역에서 형성되며, 높은 온도와 산소농도가 NO형성에 기여하게 된다. 이러한 높은 온도와 산소농도의 두 가지 혹은 하나의 조건을 배제하는 것이 thermal NOx 제어기술의 기초가 되나, 연소의 특성 및 연소효율의 문제로 이러한 두 가지 조건을 배제하는 것은 곤란하다.

### 2-2. 디젤엔진에서의 질소산화물(NOx)의 처리

디젤엔진의 배기가스에 포함되어 있는 대기오염물질로는 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 입자상 물질 등이 있다. 이러한 오염물질 중에서 질소산화물의 처리와 관련된 여러 가지의 연구가 수행되었으며, 대부분이 배기가스 재순환법(exhaust gas recirculation, EGR)이나 촉매를 이용한 방법들이었다<sup>2,3)</sup>.

질소산화물(NOx)은 일산화질소(NO)와 이산화질소(NO<sub>2</sub>)가 대부분이며, 이중 일산화질소는 반응성이 낮기 때문에 NO를 처리하지 않고는 질소산화물의 저감효과를 향상시키기 어려운 현실이다.

일반적으로 산업공정에서의 탈질설비들은 산화제를 이용하여 반응성이 좋은 NO<sub>2</sub> 혹은 HNO<sub>3</sub>로의 전환율(conversion rate)이 탈질효과의 근간이

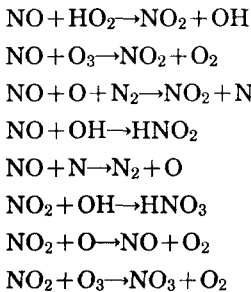
Table 1 Rate constants for thermal NOx production

| Reaction                 | Forward Reaction<br>(cm <sup>3</sup> /molecule · sec)                   | Reverse Reaction<br>(cm <sup>3</sup> /molecule · sec)   |
|--------------------------|---|---|
| O <sub>2</sub> +M ↔ 2O+M | 1.876 × 10 <sup>-6</sup> T <sup>-1/2</sup> exp(- $\frac{118,000}{RT}$ ) | 2.6 × 10 <sup>-33</sup>                                 |
| O+N <sub>2</sub> ↔ NO+N  | 1.16 × 10 <sup>-10</sup> exp(- $\frac{75,500}{RT}$ )                    | 2.57 × 10 <sup>-11</sup>                                |
| N+O <sub>2</sub> ↔ NO+O  | 2.21 × 10 <sup>-14</sup> T · exp(- $\frac{7,080}{RT}$ )                 | 5.3 × 10 <sup>-12</sup> T · exp(- $\frac{39,000}{RT}$ ) |

라고 할 수 있다. 그러나 자동차와 같은 수송수단에 이러한 장치들을 설치한다는 것은 안전성이나 효율성에 문제를 야기시킬 것이다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마를 이용한 NO의 전환율을 향상시키고<sup>4, 5, 6)</sup> 플라즈마 발생장치의 후단(downstream)에 반응기로서 촉매장치를 설치하여 질소산화물을 저감시키는 실험을 실시하여 결과를 분석하였다.

플라즈마 발생장치는 원래 전기적 하전을 이용하여 오존을 생성시킬 목적으로 개발된 것으로서 반응기의 형태와 전원 공급 형태에 따라 여러 가지의 종류가 있다. 이중 연면방전 플라즈마는 끝이 날카로운 금속의 전극에 비교적 낮은 전압과 주파수 범위의 전원을 공급하여도 강력한 전기장(electric field)을 형성하여 전자를 발생시킨다. 이러한 전자는 라디칼 반응을 유도하게 되는데, NO 및 NO<sub>2</sub>의 라디칼 반응은 다음의 식들로 표현될 수 있다.



### 3. 실험장치 및 방법

#### 3-1. 디젤엔진

본 실험에 사용된 디젤엔진은 국내에서 생산된 3기통의 수냉식 4행정 기관으로 외관 및 성능에 있어서 제품의 결함이 없는 것으로 확인한 후 사용하였으며, 실험장치로 사용된 엔진의 주요 사양은 다음의 Table 2에 나타내었다.

Table 3에는 본 실험에 사용된 연료의 물리적·화학적 성질을 나타내었다.

엔진의 부하를 1/4, 2/4, 3/4 및 4/4 조건으로 하면서, 각 부하조건에서 engine speed를 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 및 2200rpm으로 증가시키면서 배기가스와 관련된 실험을 진행하였다.

Table 2 Specification of the diesel engine

| Content                            | Specifications            |
|------------------------------------|---------------------------|
| Type                               | Diesel engine             |
| Rated output                       | 14KW/2,800rpm             |
| Maximum torque                     | 53 N · m/1,800rpm         |
| Maximum revolutions                | 2,950~3,050rpm            |
| Cycle number                       | 4 cycles                  |
| Cooling method                     | By cooling water pump     |
| Cylinder number and array          | 3 cylinder, vertical type |
| Cylinder inner diameter and stroke | 75mm/70mm                 |
| Compression ratio                  | 22 : 1                    |
| Displacement                       | 927cc                     |
| Injection nozzle and pressure      | Throttle type/13.7MPa     |
| Generator                          | 12V, 240w                 |

Table 3 Chemical and physical properties of used fuel

| Content                          | Specifications |
|----------------------------------|----------------|
| Carbon(wt %)                     | 85.7           |
| Residual carbon(wt %)            | 0.2            |
| Hydrogen(wt %)                   | 13.6           |
| Sulfur(wt %)                     | 0.09           |
| Ash(wt %)                        | 0.001          |
| Specific gravity at 15/4℃        | 0.848          |
| Kinematic viscosity at 37.8℃     | 2.982          |
| Heating value(kcal/kg, high/low) | 10,920/10,244  |
| Flash and pour point(℃)          | 47/-22         |

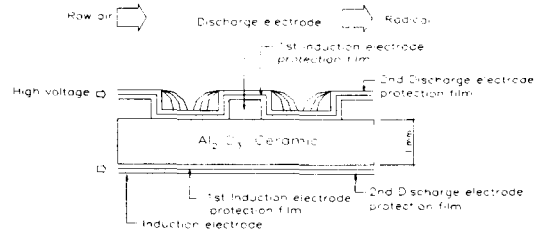


Fig. 1 Plasma production in surface plasma generator

#### 3-2. 플라즈마 발생장치

NO를 NO<sub>2</sub>나 HNO<sub>3</sub> 등으로 전환시키기 위하여 산화제를 사용하지 않고 O<sub>3</sub>, OH, O 및 N 등의 활성기(radical)를 생성시키는 연면방전 플라즈마 장치는 100mm×50mm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic 절연판에 한쪽 표면에는 티타늄 성분의 방전극을 설치하였고, 다른 쪽의 표면에 필름 형태의 유도전극을 설치하였다. 그림 1에 연면방전 장치에서의 플라즈

마의 생성을 표시하였다.

방전극과 유도전극 사이에 주파수 20~40KHz, 3~10KV, 0.2~1.0A의 전류를 인가하여 주면 절연층 표면에서 교류방전으로 인한 플라즈마가 발생된다.

3-3. 촉매 반응기

본 실험에 사용된 3원촉매 장치의 촉매실은 적절한 공간속도를 유지하기 위하여 충분한 촉매실 용적을 확보토록 하였으며, 엔진의 성능저하를 가져오는 배압의 영향을 줄이기 위하여 10mesh의 스테인레스망을 사용하였다. 외부 대기의 온도로 인한 영향을 최소화하기 위하여 촉매장치의 주변은 보온재로 단열시켰다. 그림 2에 3원촉매 장치의 개략도를 나타내었다.

3원촉매 장치의 촉매재로는 Pt, Rh, Pd의 세가지 종류의 촉매가 사용되었고, 촉매지지물로는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 사용되었다. 배기가스가 촉매층을 통과할 때에 배압을 높이지 않도록 촉매지지물의 직경은 3.2mm가 되도록 하였다. 다음의 Table 4에 촉매장치의 사양을 나타내었다.

3-4. 질소산화물 측정기

배기가스 중의 오염물질을 측정하기 위해서 본

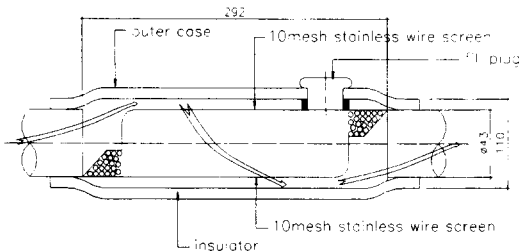


Fig. 2 The assembly of three-way catalytic converter

Table 4 Specifications of catalytic converter

| Content                       | Specification                            |
|-------------------------------|--|
| Configuration                 | Pt / Rh / Pd                             |
| Support                       | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Pt(wt %)                      | 0.084                                    |
| Rh(wt %)                      | 0.004                                    |
| Pd(wt %)                      | 0.024                                    |
| Deployment sequence           | Pd, RH, Pt                               |
| Diameter of catalytic support | 3.2mm                                    |

연구에서는 독일의 rbr Computertechnik GmbH사에서 제작한 rbr-ecom JN 측정기를 사용하였다. NiCr/Ni thermoelement를 장착한 직경 13mm, 길이 250mm의 coaxial probe를 기본장치로 하며, 400℃의 온도 범위까지 측정이 가능하다. 이 장치는 O<sub>2</sub>, CO, NO 및 NO<sub>2</sub>의 동시 측정이 가능하며 NO와 NO<sub>2</sub>를 total NO<sub>x</sub> 값으로 표시하며 그림 3에 측정장치를 나타내었다.

먼저 NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환율을 측정하기 위하여, 디젤엔진을 운전하면서 촉매반응기를 가동하지 않고 플라즈마 발생장치의 운전조건에 따라서 질소산화물을 NO 및 NO<sub>2</sub>로서 측정하였다. 또한 total NO<sub>x</sub>의 제거효율을 측정하기 위해서는 촉매반응기를 가동하면서 플라즈마 발생장치의 운전조건에 따라 질소산화물을 NO 및 NO<sub>2</sub>로서 측정하였다. 그림 4에 실험장치의 schematic diagram을 나타냈다.

4. 결과 및 고찰

디젤기관의 운전으로 발생하는 질소산화물

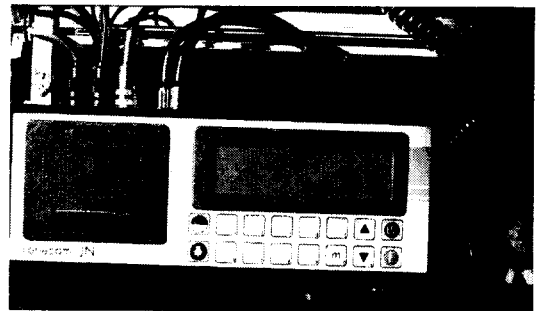


Fig. 3 Photography of pollutant analysis

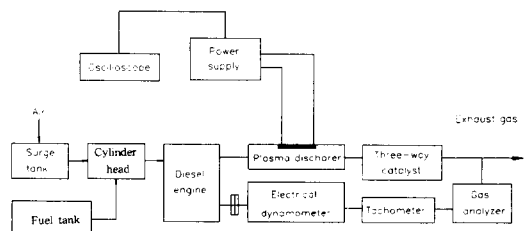


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus

(NOx)의 농도를 다음의 그림 5에 나타내었다.

1/4, 2/4 부하의 실험조건에서는 약 200~400ppm 정도의 질소산화물이 배출되었는데, 이는 연소실 내부의 연소온도가 하강함에 따라 thermal NOx가 감소한 것으로 판단된다<sup>7, 8, 9, 10</sup>.

3/4 및 4/4 부하의 경우에는 약 500~600ppm 정도로 거의 비슷한 배출농도를 나타내었다. 이는 출력증가로 인하여 연소반응이 활발하며, 연소실 내부의 가스온도 상승으로 인한 thermal NOx의 증가로 판단된다<sup>7, 8, 10</sup>. 결과적으로 디젤엔진에서 배출되는 질소산화물의 60% 정도는 thermal NOx의 형태로서 촉매반응만으로는 저감효과가 높게 나타나기는 어려울 것으로 사료된다<sup>11</sup>.

방전으로 인한 플라즈마의 생성으로 NOx의 생성과 파괴는 대기 중과 배기가스 중에서 서로 다른 결과를 나타냈다. 공기 중에서의 방전으로 인한 NOx의 생성은 그림 6에서와 같이 소비전력이 증가함에 따라 증가하였다. 이 때에는 수분을 첨가할 경우 NOx의 농도는 낮게 유지되었다.

그러나 그림 7과 같이 배기가스 중에서 NOx가

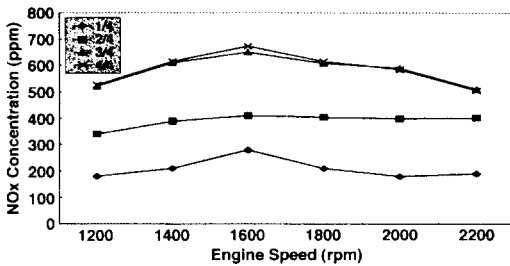


Fig. 5 NOx concentration according to engine speed

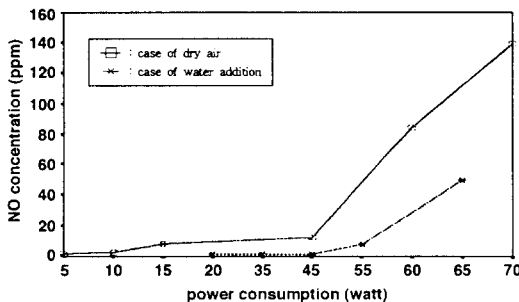


Fig. 6 NO concentration according to power consumption on air condition

포함되어 있을 경우에는 플라즈마 반응에 의해 NOx가 파괴된다. 이 때에는 배기가스 중에 수분이 9% 정도일 때에는 오히려 NOx의 제거효율이 낮아지는 것으로 나타났다.

이는 공기 중에서는 방전에 의하여 에너지와 온도가 상승하여 오존의 생성이 억제되면서 이로 인해 생성된 O radical과 N radical이 반응하여 NO의 발생량이 증가한다. 수분을 첨가한 경우에는 온도의 상승을 억제함으로써 오존의 생성량이 많아지면서 O radical이 생성되지 않으므로 NOx 발생량이 줄어든 것으로 판단된다.

그러나 배기가스 중에서는 radical이 특정 오염물질에 선택적으로 작용하여 NO의 전환율을 향상시키거나 분해율을 증가시키는 것으로 생각되며, 이는 NOx의 저감효과 및 후단의 촉매반응기의 반응을 촉진하는 결과를 가져오는 것으로 판단된다.

배기가스 조건에서 NO의 전환율이 가장 높은 40watt의 소비전력으로 플라즈마를 발생시켜 배기가스를 처리하고, 촉매반응기를 통과시키고 난 후의 디젤기관의 3/4 및 4/4 부하조건에서의 배기가스 중의 질소산화물 농도를 다음의 그림 8에 나타내었다.

그림 5에서의 배출농도와 비교하여 보면 전체적으로 약 50% 정도의 질소산화물 저감효과를 보이고 있다. 이는 플라즈마로 인한 NO의 전환율이 촉매반응기에서의 질소산화물 저감효과에 영향을 미치고 있음을 보여주는데, NO의 경우 촉매반응기에서의 분해율은 플라즈마 발생장치에서 라디칼 반응으로 인한 NO의 분해율이 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다.

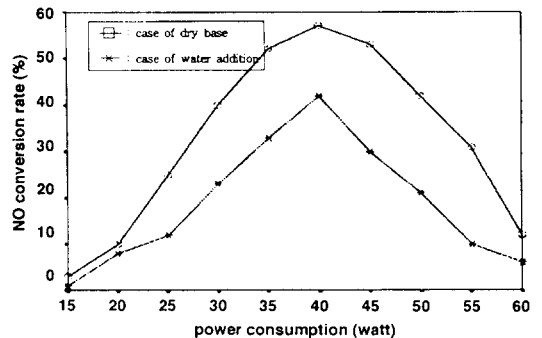


Fig. 7 NO conversion rate according to power consumption on exhaust condition

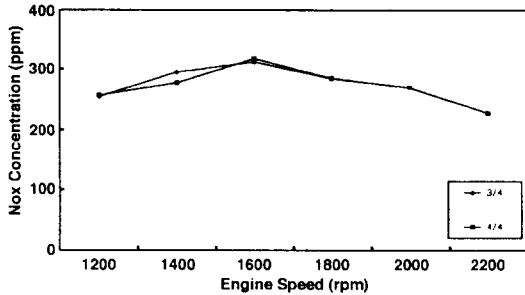


Fig. 8 NOx concentration according to engine speed at 40 watt plasma power

### 5. 결 론

디젤기관의 배기가스 중에 포함된 질소산화물을 저감시키기 위하여 플라즈마 및 촉매반응기를 적용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 디젤기관의 부하조건을 높여서 운전할 경우 연소실 내부의 연소온도 상승으로 인하여 thermal NOx는 높은 농도로 배출되게 되며, 이러한 thermal NOx는 촉매반응기만으로는 충분히 제거할 수 없다.

2) 일반적으로 분해가 어려운 NO를 다른 형태로 산화시키기 위하여, 플라즈마를 이용한 라디칼 반응으로 NO를 NO<sub>2</sub> 및 HNO<sub>3</sub>로 전환을 시킨 후 촉매반응기를 통과시키면 약 50% 정도의 질소산화물 저감효과를 나타내었다.

### 참고문헌

1. 환경부, "환경백서", 1998.
2. 통상산업부, "바이오 디젤유 제조기술 개발 및 엔진 적합성 평가(Ⅱ)", 1996.
3. 통상산업부, "선박용 NOx 후처리 시스템 개발", 1994.
4. 통상산업부, "디젤연소기관에 있어서 NO 생성농도 계산에 관한 연구(1차년도 중간보고서)", 1995.
5. 한국기계연구원, "디젤기관 배기배출물의 생성과정 및 저감대책에 관한 연구(1차년도 중간보고서)", 1995.
6. 최동석, "건설차량용 디젤엔진의 배출물 특성 및 저감에 관한 연구", 부산대학교 대학원 석사학위 논문, 1995.
7. 홍성수, 박종원, 정덕영, 박대원, 조경목, 오광중, "질소산화물의 촉매반응에 의한 저감기술에 관한

연구", 한국대기보전학회지 제14권 제1호, pp. 25~33, 1998.

8. 박해경, 장경옥, "TCDN(Thermal Catalytic De-NOx) 공정을 이용한 상용 디젤 선박용엔진의 NOx 저감에 관한 연구", 대한환경공학회지 제20권 제9호, pp. 1305~1314, 1998.
9. R. P. Dahiya, S. K. Mishra, and A. Veeffkind, "Plasma Chemical Investigations for NOx and SO2 Removal from Flue Gases", IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 21, No. 3, 1993.
10. Giorgio Dinelli, Luigi Civitano, and Massimo Rea, "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NOx and SO2 from Flue Gas", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 26, No. 3, 1990.
11. Y. Sakai and H. Tagashira, "Decomposition of NO2 by Glow Discharge Plasma", NASA ASI Series, Vol. G 34, Part A, 1993.

### 저 자 소 개



#### 조기현(趙基顯)

1969년 1월생. 1991년 대동공업(주) 기술 연구소. 1994년 경상대학교 졸업(석사). 1997년 경상대학교 기계공학과 박사수료. 현~경북도립 경도대학 자동차 전임강사.



#### 백태실(白泰實)

1960년 10월생. 1983년 2월 한국해양대학교 기관공학과 졸업. 1989년 2월 동대학원 졸업(공학박사). 1999년 한국해양대학교 기계공학과 박사과정 수료. 현~포항 1대학 자동차 전임강사.



#### 김진구(金鎭九)

1982년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1997년 한국해양대학교 대학원 기관공학과 졸업(박사), 육천대학 기계과 전임강사, 당 학회 정회원



#### 백 이(白耳)

1961년 6월생. 1990년 경상대학교 졸업(석사). 1997년 경상대학교 기계공학과 졸업(박사). 현~마산대학 자동차 겸임교수.