한국동력기계공학회지 제18권 제6호 pp. 106-112 2014년 12월 (ISSN 1226-7813)
Journal of the Korean Society for Power System Engineering http://dx.doi.org/10.9726/kspse.2014.18.6.106
Vol. 18, No. 6, pp. 106-112, December 2014

디젤엔진에서 연료 분사시기가 아산화질소에 미치는 영향
Effect of Fuel Injection Timing on Nitrous Oxide Emission from Diesel Engine

유동훈*†
Dong-Hoon Yoo*†

(접수일 : 2014년 11월 04일, 수정일 : 2011년 11월 30일, 채택확정 : 2014년 11월 30일)

Abstract: The diesel engine, which has high compression ratio than other heat engines, has been using as the main power source of marine transport. Especially, since marine diesel engines offer better specific fuel consumption (SFC), it is environment-friendly compared to those used in other industries. However, attentio should be focused on emissions such as nitrous oxide (N_2O) which is generated from combustion of low-grade fuels. Because N_2O in the atmosphere is very stable, the global warming potential (GWP) of N_2O is 310 times as large as that of CO_2, and it becomes a source of secondary contamination after photo-degradation in the stratosphere. It has been hitherto noted on the N_2O exhaust characteristics from stationary power plants and land transportations, but reports on N_2O emission from the marine diesel engine are very limited. In this experimental study, a author investigated N_2O emission characteristics by using changed diesel fuel components of nitrogen and sulfur concentration, assessed on the factors which affect N_2O generation in combustion. The experimental results showed that N_2O emission exhibited increasement with increasing of sulfur concentration in fuel. However, all kinds of nitrogen component additives used in experiment could not change N_2O emission.

Key Words : Nitrous Oxide, Greenhouse Gas, Injection Timing, Emission

1. 서 론

높은 열효율을 갖는 디젤엔진은 1970년대의 두 번의 오일파동으로 해상운송 동력원으로 중요한 역할을 담당하고 있다. 일반적으로 선박용 디젤엔진은 육상운송용 동력원에 비하여 환경적으로 오염이 적다고 인식되어왔지만, 육상 동력원보다 저급연료를 사용하고, 세계적인 건조량 증가를 고려했을 때 선박으로부터 발생하는 배기 배출물은 무시할 수 없다고 할 수 있다.[1,2] 특히, 지구온난화 가스(GHG, Greanhouse Gas)는 NOx나 SOx 등과 같이 인체에 직접적인 영향을 미치지 않지만, 전 지구적으로 동식물에 미치는 영향은 작지 않기 때문에, 1997년 쿄토 의정서 등에서는 몇몇 물질들을 규제물질로 규정하고 점차적으로 규제를 강화하고 있는 실정이다.

이러한 지구온난화 물질 중에서 아산화질소(N_2O, Nitrous Oxide)는 이산화탄소(CO_2, Carbon

*† 유동훈(교신저자) : 독립해상법인 해상기술안전연구소
E-mail : komorebi023@gmail.com, Tel : +81-422-3560

*† Dong-Hoon Yoo(corresponding author) : Environment / Power and Energy Department, National Maritime Research Institute.
E-mail : komorebi023@gmail.com, Tel : +81-422-3560

Dioxide), 메탄(CH_4, Methane) 다음으로 지구온난화를 일으키는 물질로써 알려져 있지만, 이산화탄소 보다 310배의 영향력(GWP, Global Warming Potential)을 갖고 있기 때문에 N_2O로 인한 환경부하는 무시할 수 없는 물질로 여기진다.[3)]

화석연료의 연소 중에 생성되는 N_2O는 배출 후 대기 중에서 안정하여 다른 물질과 반응하기 어렵고, 분해 온도가 극히 높기 때문에 처리 또한 곤란한 특성을 가지고 있다. 이러한 N_2O의 대기 중 농도는 310ppbv이지만, 매년 0.2～0.3%씩 증가하고 있고, 산업혁명 이후 8%가 증가한 상태이다.[4)]

현재까지 N_2O에 관한 연구는 보일러등과 같이 연속연소기를 사용하여 동력을 얻는 외연기관에서의 생성·배출에 대한 연구가 대부분을 차지하고 있으며, 보고내용에 의하면 희박, 저온, 고압의 연소조건에서 많이 생성된다고 알려져 있다.[5)] Fig. 1은 연속연소식 보일러에서 연료 중의 질소화합물에 의한 N_2O 생성과정을 나타낸다.

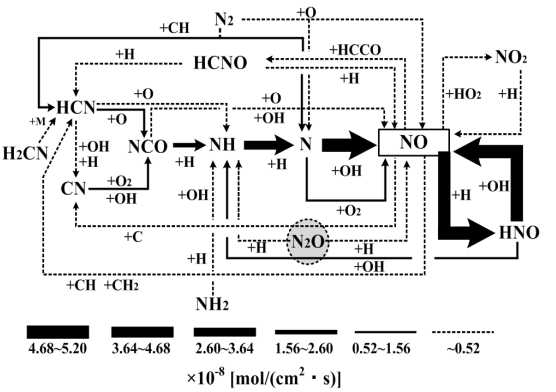

Fig. 1 Nitrous oxide generation formation at external combustion system

또한, N_2O의 발생에 영향을 미치는 연료 중의 물질로는 황성분이 거론되고 있는데, 질소성분에 의한 N_2O의 생성은 연료로부터 직접적으로 생성되는 반면 황성분의한 생성은 연소 중에 생성된 SO_2와 NO에 의하여 생성된다고 알려져 있다. 식 (1)은 이러한 연료 중의 황성분에 의한 반응식을 나타낸다.[6)]

$$2NO + SO_2 \leftrightarrow N_2O + SO_3 \quad (1)$$

육상 디젤엔진용 연료의 경우 이러한 질소성분과 황성분이 극히 미량임을 참작할 때, 연료로부터 기인하는 N_2O의 배출량은 극히 소량으로 추측된다. 하지만, 선박용 디젤엔진에서 사용하는 연료는 육상 수송용 디젤엔진보다 질소성분과 황성분이 많이 함유된 저급의 연료를 사용하기 때문에 연소 시에 직접적으로 발생하는 N_2O의 양은 무시 될 수 없다고 판단된다.

그러므로 본 연구에서는 N_2O 배출에 직접적으로 영향을 미칠 것으로 추축되는 질소성분을 3종류의 질소첨가제를 사용하여 HFO(Heavy Fuel Oil)과 동등한 농도로 조절하고 디젤엔진에서 연소시켜 질소화합물의 종류에 따른 N_2O 배출률에 대하여 조사하였다. 또한, 황화합물과 질소화합물이 동시에 첨가된 연료를 사용하여 N_2O 배출에 직접적으로 영향을 미치는 물질에 대해 조사하였고, 엔진의 분사시기를 변경시켜 NO(Nitric Oxide)의 배출률을 변화시켰을 경우 N_2O 배출률의 변화를 계측함으로써 N_2O 배출에 NO가 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에서 사용한 엔진은 AVL사의 무과급 직접분사식 고속 디젤엔진으로써 Table 1에 사양을 나타내었다.

Table 1 Test engine specification

Item	Test Engine (AVL)
Stroke	4
Cylinder	1
Cooling Type	Water
Injection	Direct injection
Bore	112 mm
Stroke length	110 mm
Output	12kW / 2400rpm
Compression ratio	18.5

본 실험에서 테스트 엔진의 운전조건은 선박부하 3승 곡선의 100% 부하를 49 N·m/1500 rpm로 설정하여 질소첨가제의 종류 변경실험에서는 100%부하를, 연료 분사시기 조정실험에서는 75% 부하를 사용하였다.

Fig. 2는 실험장치의 개략도를 나타낸다. 연소가스에 직접적으로 접촉하는 채취관은 6 mm의 SUS316을 사용하였는데, 채취관의 고온 촉매작용에 의해 N_2O가 변형되는 것을 방지하였기 위함이다. 또한, 채취관 말단에는 코일형 이중관 열교환기(SUS314)를 설치하여, 급격히 온도를 낮추어 수증기의 제거와 가스들의 상호반응을 방지하였다. 전처리 장치의 출구에서는 하나의 샘플링 파이프로부터 분기하여 N_2O측정기와 일반가스 측정기로 유입시켜 측정기 사이의 시간적인 오차를 줄였다.

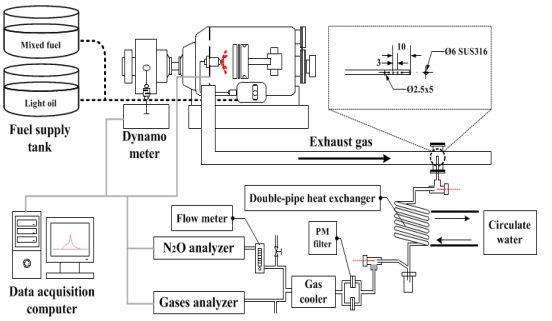

Fig. 2 schematic diagram of exhaust gas sampling

본 실험에 사용된 N_2O 분석기(Thermo Scientific, Model 46C)는 상관식 적외선분석법을 사용하는 전용측정기로써, 표준가스를 사용하여, 0점 보정, Span보정, 가스들 간의 보간성 검사를 수행하고 문제가 없음을 확인하였다. 또한, 그 밖의 일반가스의 측정에는 적외선 분석법(NDIR)을 사용하는 5성분 동시 측정기(Thermo Scientific, Model 60i)를 보정 후 사용하였다.

이렇게 계측된 각각의 가스농도로부터 IMO(International Maritime Organization)의 Technical code와 JIS 8008에서 규정하고 있는 방법들 중 탄소 밸런스법(Carbon Balance Method)을 사용하여 농도로부터 mg/kWh 또는 g/kWh로 변환하였다.

2.2 실험방법

전술하였듯이 현재까지 N_2O 배출에 크게 영향을 미치는 것으로 알려진 연료중의 성분은 질소와 황이기 때문에 실험을 수행하지 전에 질소·황 농도 기준치를 정할 필요가 있으므로, 10건 이상의 HFO 연료분석 데이터를 바탕으로 기준치를 설정하였다.

Table 2 Fuel properties based on mixed-fuel

Item	Unit	Light oil
Density(15℃)	g/cm^3	0.8359
Flash point	℃	76
Viscosity	mm^2/sec	3.554
Pour point	℃	-17.5
Ash	% (mass)	-
Carbon	% (mass)	85.84
Hydrogen	% (mass)	13.85
Nitrogen	% (mass)	5 (limit)
Oxygen	% (mass)	0.7
Sulfur	% (mass)	6.8
Calorific value	MJ/kg	45.84

Table 2에는 질소·황 첨가제를 첨가하지 않은 기본 연료유의 분석결과를, Table 3에는 연료 중의 질소성분 및 황성분을 증가시키기 위해 사용된 첨가제를 나타내었다. 기본 연료유는 육상 디젤엔진용 연료로써 질소성분과 황성분을 거의 함유하고 있지 않기 때문에 이로부터 생성되는 N_2O의 양은 무시할 수 있을 것으로 생각되고, 윤활유의 연소로부터 생성되는 N_2O의 배출량 또한 윤활유 소비율을 고려했을 때 무시될 수 있다고 판단된다.

또한, Table 3의 질소첨가제의 선정은 George W.[7]에 의해 제안된 구분 방법을 사용하였는데, 구분 화합물들 중 가장 기본이 되는 화합물인 Quinoline, Pyrrol, Propionitrile을 사용하였다. 또한, 연료중의 황성분의 농도를 증가시키기 위해 사용된 황화합물은 일반적으로 황농도 증가첨가제로써 실험에 많이 사용되는 DBDS (Di-Tert-Butyl Disulfide)를 사용하였다.

Table 3 Nitrogen and sulfur compounds used at experiment

Item	Unit	Quinoline	Pyrrol	Propionitrile	DBDS
Formula	-	C_9H_7N	C_4H_5N	C_3H_5N	$C_8H_{18}S_2$
Mass	g/mol	129.16	67.09	55.08	178.35
Phase	(25℃)	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Density	g/cm^3	1.09	0.967	0.772	0.923
Melting	K	258	250	180	268
Boiling	K	511	503	370	473
Purity	%	95	99	99	99

질소화합물 첨가제 종류에 의한 N_2O 배출특성 조사연구에서는 연료의 분사방식, 분사시기(BTDC(Before Top Dead Center) 11도) 등의 실험조건은 모두 동일한 상태에서 연료 중의 질소성분 농도만을 0.3%(m/m)으로 조절하였고, 분사시기 변경에 의한 N_2O 배출특성 조사연구에서는 질소성분 농도를 0.2%(m/m) (Pyrrol 사용), 황성분 농도를 3%(m/m)로 설정하여 연료 분사시기를 BTDC 11도부터 7도까지 1도 간격으로 변경하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 디젤엔진에서 질소성분 첨가제 종류가 N_2O 배출률에 미치는 영향

Fig. 3은 연료 중에 질소성분을 0.3% (m/m)에 해당하는 질소첨가제를 첨가하였을 때 첨가제 종류에 따른 연소실 압력과 열발생률을 나타내고, Fig. 4는 이때의 N_2O의 배출률에 대하여 나타낸다. Fig. 3의 그래프로부터 질소성분 첨가제는 엔진의 연소에 크게 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4의 그래프로부터 N_2O 배출률은 첨가제를 사용한 연료와 그렇지 않은 연료의 배출률 차이는 거의 보이지 않았고, 연소하기 쉬운 사슬형 구조의 질소화합물(Propionitrile)과 다소 연소하기 어려운 2환족 질소화합물(Quinoline, Pyrrol)의 첨가제 종류에도 크게 의존하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 실험결과로부터 고온에서 분해하기 쉬운 N_2O는 연료 중의 질소화합물의 종류에 관계없이 연소실에서 분해·배출되었다고 사료된다. 식(2)~(10)은 Fig. 1의 N_2O의 반응경로를 전개하여 나타낸 상세 반응식인데, 식(2)~(6)은 연료 중의 질소성분에 의한 N_2O의 생성반응식을, 식(7)~(10)은 고온 등의 주변조건에 의한 N_2O의 분해반응식을 나타내었다.

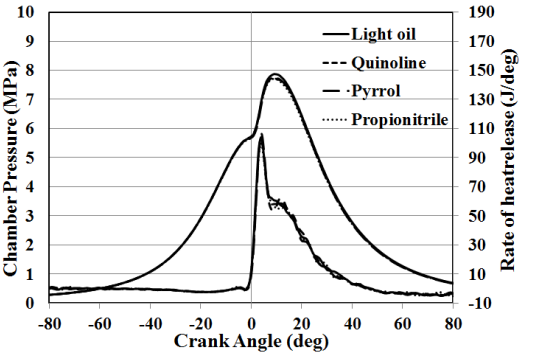

Fig. 3 Chamber pressure for changing nitrogen additives in fuel : nitrogen≒0.3%(m/m)

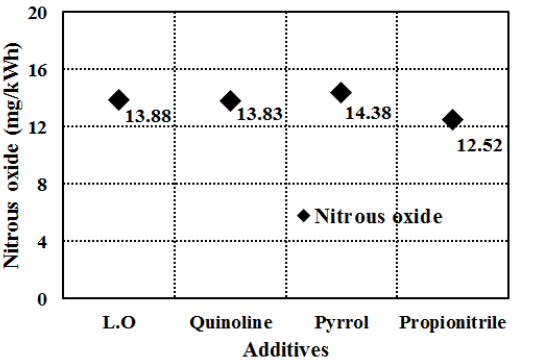

Fig. 4 Nitrous oxide emission for changing nitrogen additives in fuel : nitrogen≒0.3%(m/m)

<u>N_2O generation path</u>

$$N_2 + O + M \leftrightarrow N_2O + M \quad (2)$$

$$HCN + O \leftrightarrow NCO + H \quad (3)$$

$$NCO + NO \leftrightarrow N_2O + CO \quad (4)$$

$$NH_X + OH \leftrightarrow NH_{X-1} + H_2O \quad (5)$$

$$NH + NO \leftrightarrow N_2O + H \quad (6)$$

<u>N_2O decomposition path</u>

$$N_2O + M \leftrightarrow N_2 + O + M \quad (7)$$

$$N_2O + O \leftrightarrow N_2 + O_2 \quad (8)$$

$$N_2O + O \leftrightarrow NO + NO \quad (9)$$

$$N_2O + H \leftrightarrow N_2 + OH \quad (10)$$

즉, 식(3)~(6)에 의해서 생성된 N_2O는 고온·고압의 폐쇄된 연소실 조건에 의하여 식(7)~(10)의 분해반응으로 이어져 결과적으로 N_2O 배출률은 증가되지 않은 것으로 사료된다.

그러므로 0.3%(m/m) 이하의 질소함유율 연료를 사용하는 디젤엔진에서 N_2O 배출률은 질소화합물의 종류와 농도에 크게 의존하지 않는다고 할 수 있다. 또한, 중속 이상의 대형 디젤엔진의 경우 연소실 온도가 본 연구에 사용된 엔진보다 높고, 고온을 유지하는 시간이 길기 때문에 연료 중의 질소성분에 의한 영향은 거의 무시될 수 있다고 판단된다.

3.2 질소성분과 황성분이 첨가된 연료를 사용하는 디젤엔진에서 분사시기가 N_2O 배출률에 미치는 영향

Fig. 5는 연료의 분사시기를 변경하였을 경우의 연소실 압력과 열발생률을 나타내고 있는데, 첨가제를 사용하지 않고 BTDC를 11도로 조정하였을 때와 Pyrrol과 DBDS를 첨가하여 질소성분 농도를 0.2%(m/m), 황성분 농도를 3%로 조절한 연료를 분사하였을 때의 그래프이다. 하지만, Fig. 5에서는 대표치로서 기본 연료유 연소 시와 질소·황농도를 조절하고 BTDC 11도, 9도, 7도에서 분사하였을 때의 그래프만을 나타내었다. 그래프로부터 첨가제를 사용하였을 경우가 경유만의 연소보다 낮은 연소실 압력이 계측되었는데, 황 첨가제의 발열량이 기본 연료유보다 작은 것이 원인으로 생각된다. 열발생률은 첨가제를 사용한 경우 예혼합 연소기간이 거의 사라지고 곧바로 확산연소기로 접어들었는데, 첨가제의 혼입으로 분사연료의 저온 증발속도 증가와 착화성 향상이 원인으로 생각된다. 또한, 분사시기를 늦출수록 연소실 최고압력이 하강하고 열발생률 상승시기 또한 늦어졌는데, 늦은 분사시기에 의해 착화시기가 TDC로부터 멀어져 최고압력 또한 멀어진 것이 원인으로 사료된다.

Fig. 6에는 Fig. 5의 연료를 사용하였을 때의 SO_2(Sulfur dioxide)발생률을 나타내고 있다. 기본 연료유 중의 황성분 농도는 Table 2에서 보이는 것처럼 6.8 ppm(m/m)으로 아주 미량에 그치기 때문에 SO_2는 배출되지 않고 있으며, 질소화합물 첨가제 또한 황성분을 포함하고 있지 않기 때문에 (분사시기, 11(N:0.2)) SO_2는 배출되지 않았다.

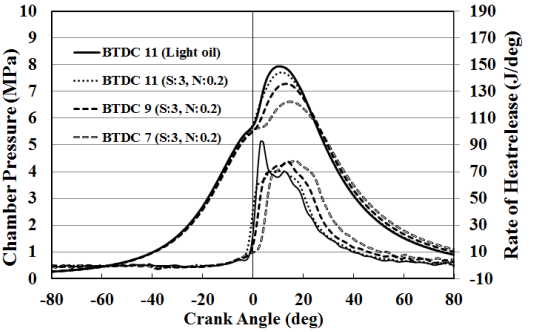

Fig. 5 Chamber pressure for changing injection timing with adding sulfur and nitrogen additives : nitrogen≒0.2%(m/m), sulfur≒3%(m/m)

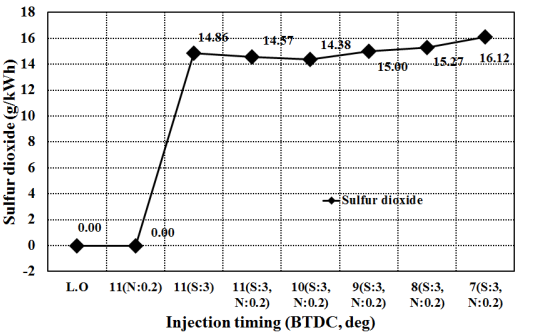

Fig. 6 Sulfur dioxide emission for changing injection timing with adding sulfur and nitrogen additives:nitrogen≒0.2%(m/m), sulfur≒3%(m/m)

하지만, 연료 중에 DBDS를 사용하여 황성분 농도를 3% (m/m)로 조정하였을 경우 SO_2 배출률은 급격하게 상승하였으며, 분사시기를 늦출수록 다소 증가하는 경향을 보였다. 이것은 연료소비율의 증가로 실험엔진으로 유입되는 황성분이 증가하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 7에는 Fig. 5의 연료를 사용하였을 경우의 N_2O와 NO의 배출률을 나타낸다. 먼저 BTDC 11도에서 NO 배출률은 기본 연료유 연소 시와 질소성분 첨가제, 황성분 첨가제 그리고 둘 모두를 혼합 사용할 경우 모두 크게 변화하지 않았지만, 연료 분사시기를 늦출수록 감소하였다. 이것은 Fig. 5의 압력선도에서 보이는 것처럼 전체적인 연소실 압력의 하락이 온도에 영향을 미쳐 Thermal-NOx의 생성량 감소가 원인으로 생각된다.

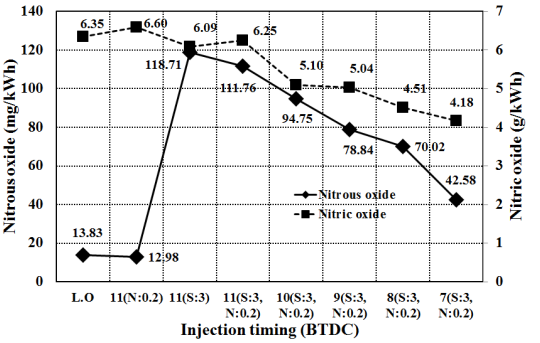

Fig. 7 Nitric oxide and nitrous oxide emission for changing injection timing with adding sulfur and nitrogen additives : nitrogen≒0.2%(m/m), sulfur≒3%(m/m)

또한, 그래프로부터 황성분만을 첨가한 연료유를 분사시기 BTDC 11도(BTDC 11 S:3)에서 분사하였을 때 N_2O 배출률은 급격하게 상승하였는데, 이것은 Fig. 6에서 BTDC 11 S:3의 SO_2 배출률의 상승이 원인으로 사료된다. 또한, BTDC 11도로부터 점차적으로 분사시기를 늦출수록 Fig. 6의 SO_2는 다소 증가하지만 Fig. 7의 N_2O 배출률은 NO 배출률을 따라서 감소하는 것을 알 수 있다.

이러한 실험결과로부터 디젤엔진과 같은 고온의 밀폐된 연소장을 갖는 연소기에서는 N_2O 생성이 연료중의 질소화합물에 의한 영향보다 연소중에 생성된 NO와 SO_2의 이차적인 반응(식 (1))에 의해 많은 영향을 받고 있다고 말할 수 있다. 즉, 1:2의 몰비로 반응·생성되는 N_2O(식(1))는 상대적으로 NO가 적어도 또는 SO_2가 적어도 발생하기 어렵지만, 두 물질이 동시에 존재하는 조건에서는 발생하기 쉬울 것으로 판단된다.

그러므로 종합적으로 판단하였을 때, 보통의 디젤엔진에서 배출되는 N_2O는 연료 중의 질소화합물의 종류와 농도에는 관계가 적고, 황성분 농도와 직접적으로 관계하고 있으며, NO의 배출률에 한계점을 갖는다고 할 수 있다.

마지막으로, IMO에서는 현재의 황성분 규제치인 3.5% (m/m)를 2020까지 0.5% (m/m)까지 낮추는 방안을 논의 중에 있는데 규제가 시행되면 선박에서 배출되는 N_2O 배출률은 대폭 낮아질 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 고속 4행정 직접분사식 디젤엔진을 사용하여, 연료 중의 질소성분의 종류가 N_2O 배출률에 미치는 영향과 질소성분의 농도와 종류를 일정하게 유지한 연료에서 황성분의 농도를 변화시켜 황성분의 농도가 N_2O 배출률에 미치는 영향에 대하여 조사하여 이하와 같은 결론을 얻었다.

(1) 0.3(m/m)의 질소성분 농도를 갖는 연료는 질소화합물의 종류와 농도에 관계없이 N_2O 배출률에 커다란 변화를 주지 않았다.

(2) 연료 중의 3%(m/m)의 황성분은 SO_2 배출률을 급격하게 증가시켰고, 분사시기가 늦을수록 다소 증가하는 경향을 띄었다.

(3) 연료 중의 3%(m/m)의 황성분은 N_2O를 급격하게 증가시켰다. 이것은 N_2O의 배출률에 영향을 미치는 연료 중 성분은 질소성분 보다 황성분에 의하여 지배되고 있음을 시사한다.

(4) 연료분사 시기를 늦출수록 NO 배출률 감소와 함께 N_2O 배출률 또한 감소하였는데, SO_2가 충분히 존재 하는 조건에서는 NO 배출률 감소에 따라 N_2O 배출률이 제한된다고 할 수 있다.

Reference

1. S. H. Choi, Y. T. Oh and K. S. Kwon, 2005, "A Study on the Exhaust Emission Characteristics with EGR Application in a DI Diesel Engine", Journal of The Korean Society for Power System Engineering, Vol. 9, No. 3, pp. 10-14.
2. J. K. Lim, S. G. Cho, S. J. Hwang, D. H. Yoo, 2007, "Effect on Characteristics of Exhaust Emissions by Using Emulsified Fuel in Diesel Engine", Journal of Korean Society of Marine Engineering, Vol. 31, No. 1, pp. 44-50.
3. IPCC, 2007, "Climate Change 2007 Synthesis Report", pp. 1-52.
4. Prather M., R. Derwent D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou, 1996, "Radiative Forcing of Climate Change: Other Trace Gases and Atmospheric Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge，U.K..
5. John C Kramlich, Jerald A Cole, James M McCarthy, Wm. Steven Lanier, 1989, "Mechanisms of Nitrous Oxide Formation in Coal Flames", Combustion and Flame, vol. 77, Issues 3-4, pp. 375-384.
6. Ots, A., 2005, "Formation and Emission of Compounds Affecting Environment", Oil Shale, Vol. 22, Issue 4, pp. 499-535.
7. George W Mushrusha, Erna J Beala, Dennis R Hardya, Janet M Hughesc, 1999, "Nitrogen Compound Distribution in Middle Distillate Fuels Derived from Petroleum, Oil Shale, and Tar Sand Sources", Fuel Processing Technology, Vol. 61, Issue 3, pp. 197-210.