

UREA의 함량 변화에 따른 배출가스 특성분석

강형규 · 도진우 · 황인하 · 임재혁 · 하종한 · 나병기*

한국석유관리원, *충북대학교 화학공학과

(2015년 9월 3일 접수, 2015년 12월 10일 수정, 2015년 12월 15일 채택)

A study on Property of Emission Gas by the Content Variation of Urea

Hyungkyu Kang, Jinwoo Doe, Hwang Inha, Im Jaeheuk, Jonghan Ha, *Byungki Na

Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, nabk@chungbuk.ac.kr

(Received 3 September 2015, Revised 10 December 2015, Accepted 15 December 2015)

요 약

국내외적으로 디젤엔진에 대한 배출가스 규제가 강화되고 있고 다양한 방식의 엔진연소 및 후처리 시스템에 대한 연구가 진행되고 있다. 질소산화물(NOx)의 제거방법으로는 HC-SCR, LNT, Urea-SCR 등이 있으며, Urea-SCR은 높은 변환 효율 및 연비특성으로 향후 NOx의 저감을 위한 유력한 기술로 많은 기술개발이 진행되고 있다. 본 연구에서는 요소함량의 변화에 따른 요소수의 물리적/화학적 특성을 조사하고 배출가스의 특성을 분석하였다. 요소함량의 증가에 따른 요소수의 부렛, 알데히드, 인산염 함량은 증가하였으며, 배출가스 중 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 입자상물질(PM)의 배출량 변화는 미미하였다. 질소산화물(NOx)의 배출량은 요소함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 30.0 wt% 이상의 요소수에서는 질소산화물의 저감효율이 80 % 이상을 나타내었다.

주요어 : 요소, 요소수, 질소산화물, 선택적 환원촉매

Abstract - National and international regulations on the exhaust gases of diesel engines are being strengthened, and a study of the combustion engine and the post-processing system are in progress as a variety of ways. There are many techniques for the removal of nitrogen oxide like HC-SCR, LNT, Urea-SCR. And the technical development on the Urea-SCR owing to high conversion efficiency and fuel economy characteristics has been processed. This study investigated the physical/chemical properties of urea according to the change of the urea content, and were analysed the characteristic of exhaust gas. According to the increase of urea content, the contents of biuret aldehyde, phosphate content was increased and the changes of emission quantity of carbon monoxide, hydrocarbons and particulate matter in the exhaust gas was very slight. The emission quantity of NOx was decreased in accordance with increasing the urea content and it was shown to be more than 80 % in the urea solution having more than 30 wt%.

Key words : Urea, Urea solution, NOx, SCR

1. 서 론

최근 국내외적으로 디젤엔진에 대한 배출가스 규제

가 강화되면서 다양한 방식의 엔진연소 및 후처리시스템에 대한 연구가 진행되고 있다. 질소산화물(NOx) 제거 방법으로는 중량자동차의 경우 EURO-III까지는 엔진 연소실 최적화 등으로 배기규제를 만족할 수 있었으나, EURO-IV 이상의 규제에서는 배기가스의 일부를 흡기로 재순환하는 EGR(exhaust gas recirculation)이나 후처리장치를 적용하지 않고는 기술적으로

[†]To whom corresponding should be addressed.
Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
Tel : 82-43-261-2373 E-mail : nabk@chungbuk.ac.kr

규제 대응이 불가능한 것으로 알려져 있다.(1),(2) 현재 NOx 제거를 위해 연구되고 있는 대표적인 후처리 시스템으로 HC-SCR(hydrocarbon-SCR), LNT(lean NOx trap), Urea-SCR(selective catalytic reduction) 등이 있다. Urea-SCR은 연소된 배출가스 상류에서 요소(urea)를 환원제로 분사함으로써 질소산화물을 선택적으로 환원하여 배출가스 내 질소산화물을 저감시켜주는 시스템으로, 다른 시스템에 비해 상대적으로 정화 효율 및 연비특성이 우수하여 중대형 이상의 상용차량에 적용하기에 가장 유리한 방법으로 유럽을 중심으로 EURO-VI규제에 대응하기 위하여 중대형 상용차량에 적용되고 있다.(3)(4)

본 연구에서는 요소의 함량에 따른 요소수의 물리적/화학적 특성을 파악하고 배출가스의 변화 및 질소산화물의 저감효율을 분석하였다.

2. 이론적 배경

2.1 SCR 시스템

SCR시스템은 암모니아(ammonia, NH₃)를 환원제(reducing agent)로 이용하여 NOx를 선택적으로 환원하여 제거하는 촉매기술이다. 이 기술은 이미 과거부터 산업용 정치형 설비에 널리 사용되던 검증된 기술로써, 최근 각국의 배출가스 규제가 강화되면서 EGR기술과 함께 NOx 제거를 위한 가장 유력한 기술로 인식되고 있다. 자동차의 경우, 정치형 엔진과 달리 독성이 강한 암모니아를 차량에 탑재할 수 없기 때문에 요소(urea)를 물에 용해시켜 사용하고 있다. 물에 용해된 요소는 SCR촉매 내 약 150 °C이상의 온도에서 식(1),(2)처럼 열분해과정과 가수분해과정(촉매층)을 걸쳐 이산화탄소와 암모니아로 분리된다. 이러한 과정에 의해 분리된 암모니아는 SCR촉매 내에서 환원제로서 기능을 한다. 그러나 식(1)과 같은 열분해과정에서 생성된 HCNO는 ammeline, ammelide 등의 합성물이나 고분자 형태의 melamine complex 등을 생성하기도 한다. 합성된 새로운 고분자 일부는 더욱 더 유해한 N₂O로 변하기도 한다. 그리고 환원제인 NH₃도 이산화황(SO₂)이나 NOx 등과 반응하여 ammonium sulfate(NH₄HSO₄), ammonium nitrate(NH₄NO₃) 같은 물질을 형성하기도 한다.(9) ~ (11) 식 (3)에서 (9)까지는 SCR촉매 내에서 용소가 암모니아로 분해된 후, NOx와의 다양한 화학 반응 중 대표적인 몇 가지의 경우에 대해 나타낸 것이다. 반응식에서 알 수 있듯이 NOx는 암모

니아를 환원제로 하여 환원반응에 의해 질소와 물로 분해가 된다.(2),(5)~(7)

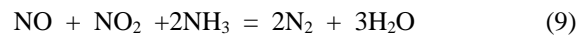
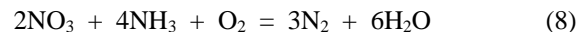
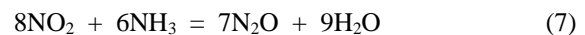
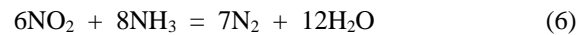
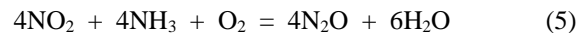
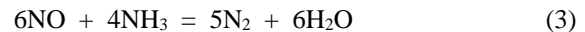
Thermolysis



Urea Hydrolysis



NOx Reduction



2.2 요소(urea)

암모니아와 비교해서 요소는 비교적 독성이 없고 안전하며 다루기에도 쉽다. 이러한 이유로 요소는 자동차의 SCR 촉매용으로 고려되고 있는 유일한 환원제이다. 요소는 전세계적으로 1년에 1억3천만 톤이나 생산되는 일용품으로, 주로 음식업(food processing)과 화학비료산업에 사용되고 있다. 보통 상태에서 요소는 고체성분으로 존재하며, 요소의 용해도(solubility)는 50 % 이상(108 g/100ml H₂O at 20°C)이지만 SCR시스템에 사용되는 요소 수용액(Aqueous Urea Solution)의 농도는 일반적으로 32.5 % wt이다. 이 농도에서 요소는 -11 °C의 결정점(crystallization point)를 갖는 공용액(eutectic solution)이 된다. 이러한 요소 공용액을 사용하면 결정화가 일어나는 동안 액체와 고체상의 농도가 같다는 장점을 이용하여, 요소 탱크에서 부분적인 응결에 따른 결정화가 진행되어도 SCR시스템으로 공급되는 요소 수용액의 농도는 변하지 않는다.(8) 현재 『대기환경보전법 제74조 1항 자동차연료첨가제 또는 촉매제의 검사 등』 및 『대기환경보전법 시행규칙 제 115조 자동차연료 첨가제 또는 촉매제의 제조기준』을 Table 1.에 나타내었다.(9)

Table 1. Criteria of aqueous urea solution at Clean Air Conservation Act in Korea

Items	Unit	Legal Standards	
		Minimum	Maximum
Contents of UREA	%(m/m)	31.8	33.2
Density(at 20 ℃)	kg/m ³	1 087	1 093
Refractive Index	-	1.3814	1.3843
Alkalinity	%(m/m)	-	0.2
Biuret	%(m/m)	-	0.3
Aldehyde	mg/kg	-	5
Contents of Insoluble Matter	mg/kg	-	20
Phosphate(PO ₄)	mg/kg	-	0.5
Heavy Metal (Ca, Fe, Al, Mg, Na, K)	mg/kg	-	0.5
Heavy Metal (Cu, Zn, Cr, Ni)	mg/kg	-	0.2

Table 2. Physical/chemical property of urea

Property	Value
Chemical Formula	CH ₄ N ₂ O
Molar Mass	60.06 g/mol
Appearance	White solid
Melting Point	133 ~ 135 ℃
Solubility in water	107.9 g/100 ml (20 ℃) 167.0 g/100 ml (40 ℃) 251.0 g/100 ml (60 ℃) 400.0 g/100 ml (80 ℃)
Solubility	500 g/L glycerol 50 g/L ethanol

3. 시험방법

3.1 시료의 제조

시험에 사용된 시료는 현재 시중에 판매되고 있는 요소수(32.5 wt%)와 고상의 요소(urea)를 KS M ISO 3696에 따라 제조한 증류수를 이용하여 요소와 물의 질량을 정확히 계량하여 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 wt%의 함량을 가지는 시료를 각각 제조하여 사용하였다. Table 2는 요소의 일반적인 물리/화학적 특성을 나타내었다.

3.2 요소수(urea solution)의 물성 분석방법

요소함량 변화에 따른 요소수(urea solution)의 물리적 특성을 비교분석하기 위하여 각 시료의 촉매제 제조기준에 따라 분석하였고, 분석방법은 『대기환경보전법 제74조 자동차연료·첨가제 또는 촉매제의 검사 등』 및 『대기환경보전법 시행규칙 제115조 자동차연료·첨가제 또는 촉매제의 제조기준』에서 규정하는 시험방법을 적용하였다. 각 항목별 분석방법과 장비는 Table 3에 나타내었다.(9)

Table 3. Test method and equipment criteria

Property	Unit	Analysis Method	Test Instrument (Company)
Contents of UREA	%(m/m)	KS R ISO 22241-2 Annex B, C	-
Density(at 20℃)	kg/m ³	ISO 3675 or KS M ISO 12185	DMA 4500 (Anton Paar)
Refractive Index	-	KS R ISO 22241-2 Annex C	RX-5000 α (ATAGO)
Contents of Biuret	%(m/m)	KS R ISO 22241-2 Annex E	OPTIZEN3220 (Mecasys)
Contents of Aldehyde	mg/kg	KS R ISO 22241-2 Annex F	OPTIZEN3220 (Mecasys)
Contents of Insoluble Matter	mg/kg	KS R ISO 22241-2 Annex G	-
Contents of Phosphate(PO ₄)	mg/kg	KS R ISO 22241-2 Annex H	OPTIZEN3220 (Mecasys)
Heavy Metal (Ca, Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Al, Mg, Na, K)	mg/kg	KS R ISO 22241-2 Annex I	Prodigy (Leeman)

3.2.1 밀도

각 시료의 밀도는 KS M ISO 12185 시험방법을 적용하였으며, 일정량의 시료를 밀도시험기(DMA 4500, Anton Paar)에 주입하여 측정하였다.

3.2.2 굴절률

각 시료의 굴절률은 KS R ISO 22241-2 Annex C의 시험방법을 적용하였고, 요소(urea)의 함량별(wt%) 표준물질을 제조하여 검량선을 작성하고 디지털 굴절계(RX-5000 α , ATAGO)에 시료 0.5 ~ 1.0 ml를 주입하여 시료의 굴절률을 측정하였다.

3.2.3 뷰렛(biuret), 알데히드(aldehyde) 및 인산염(phosphate) 함량

각 시료의 뷰렛, 알데히드 및 인산염의 함량 분석은 KS M ISO 22241-2 Annex E, F, H 시험방법을 적용하였다. 각 항목별로 일정량의 시료를 전처리하여 UV/VIS분광계(OPTIZEN3220, Mecasys)를 이용하여 측정하였다.

3.2.4 중금속 함량

각 시료의 중금속 함유량은 KS M ISO 22241-2 Annex I 시험방법을 적용하였으며, 시료 일정량(20 g)을

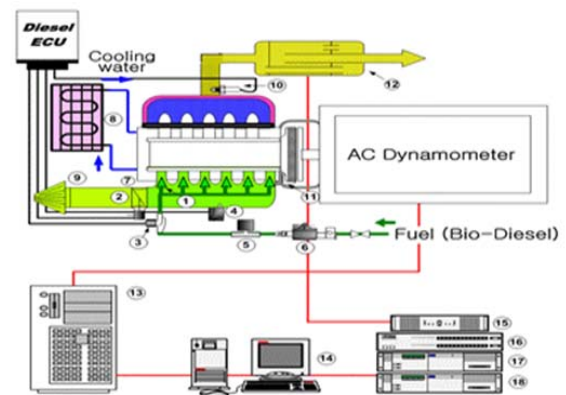


Fig. 1. Schematic diagram of diesel vehicle emission measurement system

100 ml 용량 플라스크에 희석(1:5)하여 유도결합플라즈마광도계(Prodigy, Leeman)를 이용하여 측정, 함량을 산출하였다.

3.3 Urea-SCR 시스템을 이용한 성능 분석방법

본 실험에 사용된 엔진은 5.9 리터급 DL06K 디젤 엔진을 사용하였으며, 연료는 현재 국내 유통 중인 자동차용 경유를 사용하였다. 차대동력계 및 배출가스 분석장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

3.3.1 엔진동력계

본 실험에 사용된 엔진동력계는 최대출력 440 kW, 최고속도 4,000 rpm, 최대토크 3,734 Nm의 AVL사의 AC Type 동력계를 사용하였으며, 냉각수 온도조절장치, 연료공급 및 소모량 측정 장치 등 주변기기를 포함한다. Fig. 2는 엔진동력계 및 주변장치이다.



Fig. 2. Schematic diagram of engine dynamometer

3.3.2 배출가스분석기

본 실험에서 발생한 배출가스를 분석하기 위해 Horiba사의 MEXA-7100DEGR을 사용하였으며, 배출가스별 분석방법은 저감장치 인증시험 방법에서 준용하고 있는 『제작자동차 시험검사 및 절차에 관한 규정』에 의해 분석하였다. Fig. 3은 배출가스분석기 시스템을 나타내며, Table. 4에 배출가스분석기의 주요 제원을 나타내었다.



Fig. 3. The instrument of emission gas analysis

Table 4. Specifications of emission gas analysis instrument

Item	Specifications			
Model	Horiba Co., Mexa-7100DEGR			
Component of interest	CO ₂	CO	THC	NO _x
Measuring principle	NDIR		HFID	CLD
Measuring concentration range	0 ~ 5 % 0 ~ 10 %	0 ~ 300 ppm 0 ~ 5000 ppm	0 ~ 200 ppmC 0 ~ 5000 ppmC	0 ~ 1000 ppm 0 ~ 5000 ppm
Repeatability	With ±1 % of Fuel Scale per 8 hr (at ambient temp. difference of 5 °C)			
Zero Drift	With ±1 % of Fuel Scale per 8 hr (at ambient temp. difference of 5 °C)			
Span Drift	With ±1 % of Fuel Scale per 8 hr (at ambient temp. difference of 5 °C)			
Noise	With ±1 % of Fuel Scale			
Linearity	With ±1 % of Fuel Scale			
90% Response	Approx. 1.5 ~ 3 sec		Approx. 1.5 sec	
Ambient temp.	Temp. 5 ~ 35 °C, relative humidity : less than 80 %			

4. 연구결과

4.1 요소함량 변화에 따른 요소수(urea solution)의 물성 분석 결과

4.1.1 요소함량, 밀도, 굴절률, 뷰렛 분석

Fig. 3.과 Table 5는 시험에 사용된 요소수의 요소 함량, 밀도, 굴절률 및 뷰렛을 분석한 결과이다. 밀도와 굴절률의 경우, 요소의 함량이 증가함에 따라 함께 증가하며, 요소함량과 뷰렛은 뷰렛의 함량이 증가함에 따라 요소함량도 함께 증가하는 경향을 보였다.

4.1.2 알데히드 및 인산염 함량 분석

Fig. 4.와 Table 6은 요소함량에 따른 요소수(urea solution)의 알데히드와 인산염 함량을 분석한 결과이다. 모든 시료에서 알데히드와 인산염의 함량은 법적기준 이하를 나타내었으며 이는 현재 요소수 제조에 사용되는 고체 요소의 순도가 높은 것으로 판단된다.

4.1.3 중금속 함량 분석

Fig. 5.와 Table 7은 요소함량에 따른 요소수(urea solution)의 중금속 함량을 분석한 결과이다. 요소수의 중금속 함량은 요소수 제조에 사용된 증류수의 정제 정도와 연관이 있다.

Table 5. Results of contents of UREA, density, refractive index by urea content ratio

	Contents of UREA (wt%)	Density (kg/m ³)	Refractive Index
Legal Standard	31.8 ~ 33.2	1 087 ~ 1 093	1.3814 ~ 1.3843
10.0 %	9.6	1 025	1.3478
20.0 %	19.6	1 054	1.3631
30.0 %	29.9	1 083	1.3791
32.5 %	32.2	1 089	1.3826
40.0 %	40.5	1 112	1.3955

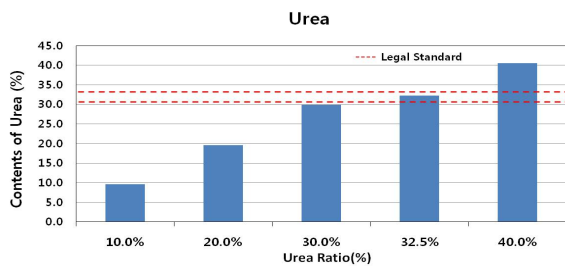


Fig. 3. Results of urea content analysis

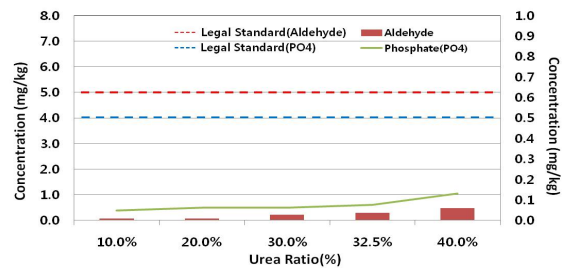


Fig. 4. Results of biuret content analysis according to urea content ratio

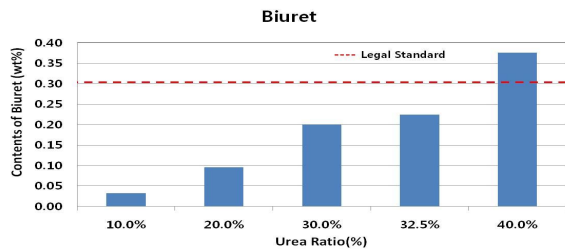


Fig. 5. Results of aldehyde and PO₄ content analysis according to urea content ratio

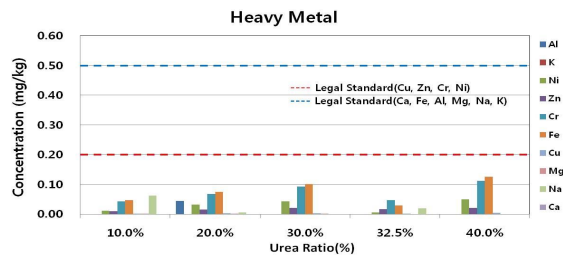


Fig. 6. Results of heavy metal content analysis according to urea content ratio

Table 6. Results of contents of aldehyde and phosphate(PO₄) contents by urea content ratio

Items	Concentration(mg/kg)	
	Aldehyde	Phosphate(PO ₄)
Legal Standard	0.3	5
10.0 %	0.06521	0.04879
20.0 %	0.07735	0.06267
30.0 %	0.22028	0.06267
32.5 %	0.28695	0.07667
40.0 %	0.48853	0.13243

Table 7. Results of heavy metal analysis by urea content ratio

Items	Concentration(mg/kg)									
	Ca	Fe	Cu	Zn	Cr	Ni	Al	Mg	Na	K
Legal Standard	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
10.0 %	0.00000	0.00000	0.01157	0.01027	0.04337	0.04700	0.00080	0.00087	0.06223	0.00000
20.0 %	0.04367	0.00000	0.03240	0.01490	0.06723	0.07427	0.00250	0.00050	0.00573	0.00000
30.0 %	0.00000	0.00000	0.04323	0.02067	0.09260	0.10107	0.00337	0.00020	0.00000	0.00000
32.5 %	0.00000	0.00000	0.00487	0.01653	0.04713	0.02833	0.00147	0.00000	0.01870	0.00000
40.0 %	0.00000	0.00000	0.04947	0.02127	0.11133	0.12510	0.00407	0.00000	0.00000	0.00000

4.2 Urea-SCR 시스템을 이용한 성능분석 결과

4.2.1 일산화탄소(CO)

Fig. 7.은 요소함량의 변화에 따른 Urea-SCR 시스템에서 일산화탄소(CO)의 배출가스를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 대기환경보전법에서 일산화탄소(CO)의 배출기준은 1.5 g/kWh 이고, 요소함량의 변화에 따라 배출되는 배출량은 모든 시료에서 법적기준 이하였으며, 그 차이도 미미하였다.

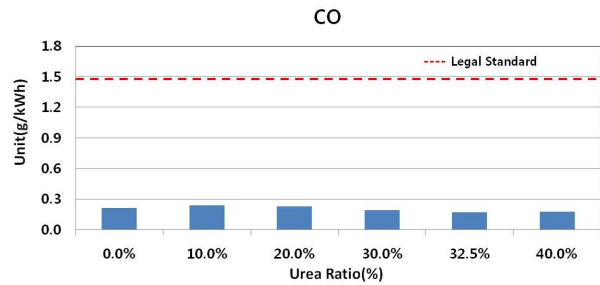


Fig. 7. Results of emission gas analysis(CO) by urea content ratio

4.2.2 탄화수소(HC)

Fig. 8.는 요소함량의 변화에 따른 탄화수소(HC)의 배출량을 분석한 결과이다. 탄화수소의 배출량은 요소함량의 변화에 큰 영향을 받지 않았다.

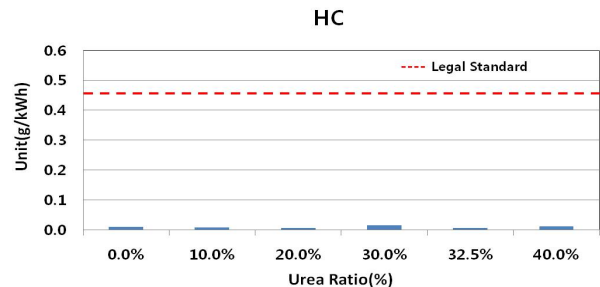


Fig. 8. Results of emission gas analysis(HC) according to urea content ratio

Table 8. Results of emission gas analysis(NOx) according to urea content ratio

Items	Urea Ratio(%)					
	0.0	10.0	20.0	30.0	32.5	40.0
NOx(g/kwh)	7.1661	5.3255	2.9995	1.3297	1.2325	0.8423
Reduction rate of NOx(%)	0.00	25.69	58.14	81.44	82.80	88.25

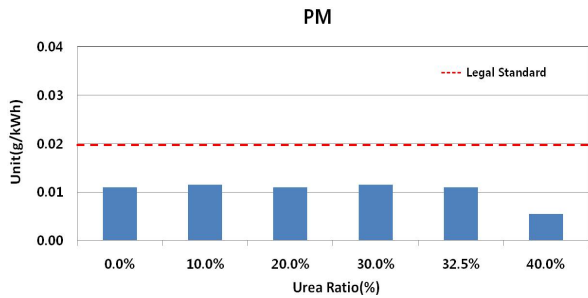


Fig. 9. Results of emission gas analysis(PM) according to urea content ratio

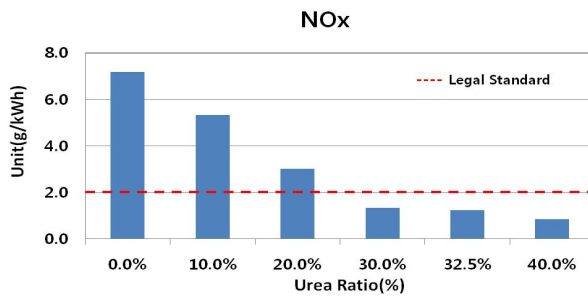


Fig. 10. Results of emission gas analysis(NOx) according to urea content ratio

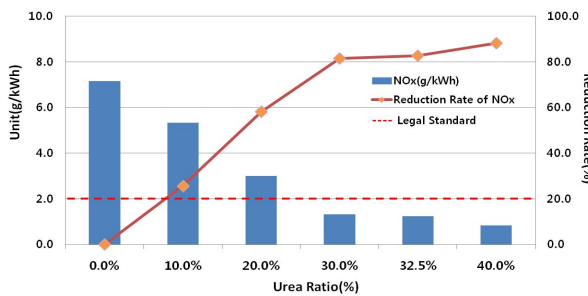


Fig. 11. Comparison of NOx emission quantity and reduction rate according to urea content ratio

4.2.4 질소산화물(NOx)

Fig. 10.은 요소함량의 변화에 따른 질소화합물의 배출량을 나타낸 것이다. 요소함량이 증가함에 따라 질소산화물의 배출량은 감소하였으며, 30.0 wt%의 요소함량부터 대기환경보전법의 기준을 만족하였다. 또한

30.0 wt% 이상의 경우 질소산화물의 배출량에 큰 차이를 보이지 않았다.

4.2.5 질소산화물(NOx)의 저감 효율

Fig. 11.과 Table 8은 요소함량의 변화에 따른 질소산화물의 배출량 변화와 저감 효율을 나타낸 것이다. 30.0 wt%의 요소함량을 가지는 시료부터 80 % 이상의 저감효율을 나타내었으며, 30.0, 32.5, 40.0 wt%의 요소를 함유하는 시료는 저감효율에서 큰 차이를 보이지 않았다.

5. 결론 및 고찰

본 연구는 요소함량의 변화에 따른 요소수의 물리적 특성을 분석하고 자동차 배출가스에 미치는 영향을 평가하였다.

- 1) 요소함량의 증가함에 따라 요소수의 밀도, 굴절률 및 뷰렛은 증가하였다.
- 2) 요소함량의 변화에 따른 요소수의 알데히드, 인산염 및 중금속의 함량은 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 요소수 제조에 사용된 고체 요소(Urea)의 순도와 관련된 것으로 판단된다.
- 3) 자동차의 배출가스 분석결과, 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 입자상 물질(PM)의 배출량은 요소함량의 변화에 따른 요소수의 영향은 없다고 판단되어진다.
- 4) 요소함량의 변화에 따른 질소화합물(NOx)의 배출량은 요소함량이 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타난다.
- 5) 요소함량의 변화에 따른 질소화합물의 저감효율 역시 요소함량이 증가할수록 저감효율은 증가하였으나, 30 wt% 이상의 요소함량에서는 큰 차이가 없었다.
- 6) 요소함량이 증감함에 따라 질소화합물(NOx)의 저감효율은 크게 변화하지 않으나, 독성물질인 암모니아의 배출량이 함께 증가될 우려가 있으

므로 현재의 요소수 제조기준이 적정하다고 판단된다.

향후, 요소수를 이용한 질소화합물의 저감효율을 증대시키기 위한 다양한 인자들에 대한 연구를 통해 비교·평가가 필요하다.

ment, 2015.

References

1. T. Johnson, "Diesel Emission Control In Review," SAE 2006-01-0030, 2006
2. Lee, C., Cho, T., "An Experimental Study of Nano PM Emission Characteristics of Commercial Diesel Engine with Urea-SCR System to Meet EURO-IV", Transaction of the Korean Society of Automotive Engineers, Vol. 15, No. 6, pp. 128-136, 2007
3. Seo, J., Lee, S., Cho, Y., Kang, Y., "A study on Effect of NOx and NH3 Emission Characteristics by Urea-SCR Model for Euro-6 Emission Regulation in Diesel Engine", The Korean Society Of Automotive Eneiners, pp. 479-485, 2012
4. Han, J., Hong, K., Hwang, I., Myung, C., Park, S., Lee, N., "NO/NO2 mixture ratio and Catalyst Temperature using Simulated Diesel Exhaust Gases on DeNOx Performance in Urea-SCR System", The Korean Society of Mechanical Engineers, pp. 67-72, 2008
5. Fang, H. L., Dacosta, H. F. M., "Urea Thermolysis NOx Reduction with and without SCR Catalysts," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 46, pp. 17-34, 2003
6. Qiu, Y., Gao, L., "Blue-Emitting Syanuric Acid-Melamine Complexes from Urea Thermolysis," Materials Research Bulletin, Vol. 40, pp. 794-799, 2005
7. Sluder, C. S., Storey, J. M. E., Lewis, S. A., Lewis, L. A., "Low Temperature Urea Decomposition and SCR Performance," SAE 2005-01-1858, 2005
8. Majewski, W. A., "Selective Catalytic Reduction," www.dieselnet.com, 2005
9. Clean Air Conservation Act, Ministry of Environ-