

<학술논문>

DOI <https://doi.org/10.3795/KSME-B.2017.41.10.639>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

암모니움 카바메이트 분해 시 생성된 가스의 재결합 방지를 위한 물리적 방법의 기초연구

천민우* · 윤천석*† · 김홍석**

* 한남대학교 기계공학과, ** 한국기계연구원 그린동력연구실

A Basic Study on Physical Method for Preventing Recombination of Gas Product from the Decomposition of Ammonium Carbamate

Minwoo Chun*, Cheon Seog Yoon*† and Hongsuk Kim**

* Department of Mechanical Engineering, Hannam Univ.

** Engine Research Center, Korea Institute of Machinery & Materials

(Received February 4, 2017 ; Revised May 9, 2017 ; Accepted July 18, 2017)

Key Words: Solid SCR(고체상 선택적 환원 촉매), Ammonium Carbamate(암모니움 카바메이트), Carbon Dioxide(이산화탄소), Dilution Gas(희석기체), Chapman-Enskog Theory, Diffusivity(확산계수)

초록: Solid SCR에 사용 가능한 암모니아 저장물질의 하나인 암모니움 카바메이트는 열 분해시 이산화탄소 가스와 암모니아 가스를 생성하며, 분해 온도인 60℃ 이하에서 암모니움 염으로 재결합되는 단점이 있다. 이러한 재결합 현상을 극복하기 위하여, 희석기체인 압축공기를 이용하여 기초가시화 실험을 수행하였다. 또한, 재결합 현상을 계량화하기 위하여, 재결합 물질의 무게변화를 측정하기 위한 간단한 장치를 만들어 자동차환경에서 사용되는 SUS재질의 3가지 관경에 크기에 대한 상관관계를 검토하였다. 아크릴 튜브로 제작된 온도조절이 가능한 가시화 실험장치에, 암모니아 가스, 이산화탄소 가스, 희석기체인 질소 가스를 공급하며, 재결합 방지를 위한 온도, 압력, 희석유량과의 관계를 고찰하고, Chapman-Enskog Theory에서 파생된 Diffusivity를 사용하여 재결합 조건을 유추할 수 있는 지표로 사용하고자 한다.

Abstract: This basic study is focused on the physically removal method of carbon dioxide from the decomposition of ammonium carbamate to prevent the recombination of ammonium salts. A basic visual experimental set-up was designed and constructed to observe the recombination phenomena from the proper composition of ammonia gas, carbon dioxide gas, and compressed air dilution gas. To quantify the recombination phenomena, a simple device was designed to measure the weight change under severe cases for three different tube sizes. The temperature and pressure in the visual tube and the volumetric flow rates of the nitrogen dilution gas were studied and the conditions to avoid recombination were analyzed according to mean free path theory. Diffusivity values based on the Chapman-Enskog theory were calculated from the experimental data. These value may serve as an index for the prevention of recombination.

- 기호설명 -

k_B : 볼츠만 상수(J/K)

T : 온도(℃)

P : 압력(Pa)

d : 가스입자의 직경(m)

V : 체적(m³)

σ : 반경을 갖는 구형 입자의 유효단면적(m²)

1. 서론

디젤엔진 배출가스 중, 질소산화물(NOx) 저감을 위하여, 액체 우레아 기반의 SCR(Selective Catalytic Reduction, 선택적 환원촉매)이 주로 사

† Corresponding Author, csyoon@hnu.kr

용된다.⁽¹⁾ 이러한 기술의 저감성능은 우수하나, 저온 배기가스 온도인 200°C 이하에서는 촉매표면에 고체물질이 적층되는 문제점을 유발하므로, 암모니아 가스를 직접 배기관에 공급할 수 있는 고체 SCR에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁽²⁻⁶⁾ 고체 SCR은 기존의 우레아 기반의 SCR과 유사하여, 동일한 촉매를 사용하나, 환원제인 암모니아 가스를 공급하는 방법이 다르다. 고체상의 암모니아 저장물질을 가열하면, 승화되어 암모니아 가스가 직접 생성된다. 암모늄염(ammonium salt)의 하나인 암모니움 카바메이트를 가열하면 암모니아 가스와 이산화탄소가 생성된다. 그러나 암모니아 가스와 이산화탄소는 60°C 이하에서 서로 재결합하여 암모니움염으로 변환됨에 따라 배관의 응고현상이 나타난다. 가열과 냉각과정이 수시로 반복되는 자동차 환경에 적용하기 위해서는 이러한 재결합 현상을 해결해야 하며, 단순히 생각할 수 있는 방법 중의 하나는 압축공기로 배관 내의 잔류가스를 불어내는 것으로, 물리적방법의 기초를 제공한다. 물리적 방법은 Mean Free Path(평균 자유입자경로; MFP)와 희석(dilution)과는 밀접한 관련이 있다. MFP⁽⁷⁾는 기체 분자와 기체 분자 간의 충돌 전 상대적 거리를 나타내는 이론이다. 열적 희석(thermo dilution)에 대한 선행 문헌에 따르면, Steiner 등⁽⁸⁾은 연소 후 생성되는 입자(particle)의 크기와 질량, 모양 등을 흡착, 탈착과 열적 효과(thermo effect)와 관련하여 정리하였고, Burtscher 등⁽⁹⁾은 입자의 크기와 측정거리 등의 상관관계를 열적 탈착 방법을 통해 MFP와 실험 데이터로 설명하였다. Kasper⁽¹⁰⁾는 비휘발성(non-volatile) 물질에 대해서 열적 희석을 사용하여 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer), CPC(Condensation Particle Counter)를 통해 입자의 개수, 크기 등의 측정 방법을 제시하였다. Khalek 등⁽¹¹⁾은 두 가지 종류의 연료를 사용하여 heavy-duty 디젤엔진 환경에서 연소 후 생성되는 입자를 DEMDT(double-ejector micro-dilution tunnel)을 설치하여 SMPS를 활용하여 측정 분석하였고, 측정된 입자 개수, 크기 등을 희석 온도, 희석비, 습도 등으로 현상을 분석하였다. Bird 등⁽¹²⁾은 Chapman-Enskog Theory을 통해 두 기체 분자간의 확산계수를 소개하였다. Chapman-Enskog Theory는 분자 간의 운동과 분자간의 거리 등을 Navier-Stokes equations과

Boltzmann equation을 사용하여 증명한 이론이다. 대표적인 내용은 MFP와 분자간의 특성에너지 등이 있다.

본 연구에서는 고체 SCR에 사용 가능한 고체상 암모니아 저장물질인 암모니움 카바메이트의 분해 시 생성된 가스에 대하여 분해온도 이하 영역에서의 재결합 방지를 위해 물리적 방법에 관하여 고찰하였으며, 연구 구성은 다음과 같다. 첫째, 희석기체인 압축공기를 이용하여 기초가시화 실험을 수행하였다. 둘째, 암모니움 카바메이트의 열분해 시 발생하는 가스의 조성비를 유지하도록 암모니아 가스와 이산화탄소 가스를 공급하여 튜브 내에 재응고를 발생시킨 후, 재응고된 물질의 무게 변화로부터 가스의 재결합 여부를 계량화하였고, 자동차환경에서 흔히 쓰이는 SUS 재질의 다양한 튜브 사이즈에 대한 상관관계를 연구하였다. 셋째, 아크릴 튜브로 제작된 온도조절이 가능한 가시화 실험장치에, 암모니아 가스, 이산화탄소 가스, 희석기체인 질소 가스를 공급하며, 재결합 방지를 위한 온도, 압력, 희석유량과의 관계로부터, Chapman-Enskog Theory에서 파생된 확산계수를 사용하여 재결정 조건을 유추할 수 있는 지표로 사용하고자 한다.

2. 이론 및 실험 장치

2.1 이론

화학 반응은 화학분자들이 접촉하여 결합을 통해서 이루어진다. 가스 상태의 분자들이 서로 접촉하는 빈도를 감소시키기 위하여, 암모니아 가스 및 이산화탄소 가스와 화학 반응을 유발하지 않는 희석기체를 공급하여 재결합을 방지하는 것은 다음과 같은 Kinetic Theory의 평균자유입자경로(MFP)에 근거한다. Fig. 1은 Kinetic Theory에서의 평균 자유입자 경로를 설명한 개략도이며, MFP를 구하는 식은 다음과 같다.

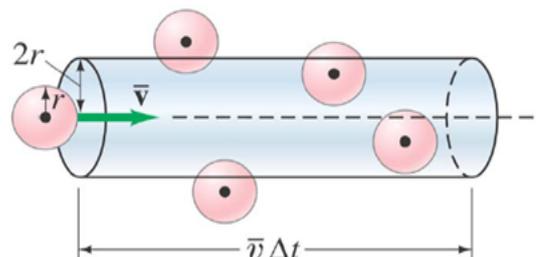


Fig. 1 Mean Free Path in Kinetic Theory

$$l = (\sqrt{2} n \sigma)^{-1} \quad (1)$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_b T} \quad (2)$$

$$\sigma = \pi(2r)^2 = \pi d^2 \quad (3)$$

$$l = \frac{k_b T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (4)$$

입자 상 거리 l 은 이상기체 상태방정식으로부터 구하며, k_b 는 볼츠만 상수, T 는 온도, P 는 압력, d 는 가스 분자의 직경, n 은 수밀도(number density), N 은 몰수, V 는 체적, σ 는 분자의 특성 지름을 각각 나타낸다. 이상기체 상태방정식과 가스입자를 구성하는 분자의 유효단면적(effective cross sectional area)을 구하는 식을 통해 식 (4)가 완성된다. 평균 자유입자 경로와 2개의 기체에 대한 운동을 Navier-Stokes equations과 Boltzmann equation을 이용하여 정리한 Chapman-Enskog Theory를 통해 확산계수(cm^2/s)로 나타낼 수 있다. 확산계수는 분자의 운동정도를 예측할 수 있으므로, 화학반응 정도에 대한 지표가 된다.⁽¹²⁾

$$Diffusivity_{AB} = 0.0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{1}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (5)$$

여기서, M 은 분자량, P 는 압력, σ 는 2개의 입자 사이의 상호분자 포텐셜이 0일 때의 거리, T 는 온도, A 와 B 는 2개의 기체를 각각 나타낸다.

$$\Omega_{AB} = \frac{1.06036}{T^{*0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635 T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996 T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411 T^*)} \quad (6)$$

$$T^* = \frac{K_B T}{\epsilon} \quad (7)$$

여기서, K_B 는 볼츠만 상수, T 는 온도, ϵ 는 분자의 특성에너지를 각각 나타낸다.

참고로 암모니움 카바메이트($\text{NH}_4\text{COONH}_2$)를 가열하면 2 mol의 암모니아 가스(NH_3)와 1 mol의 이산화탄소 가스(CO_2)가 생성된다.

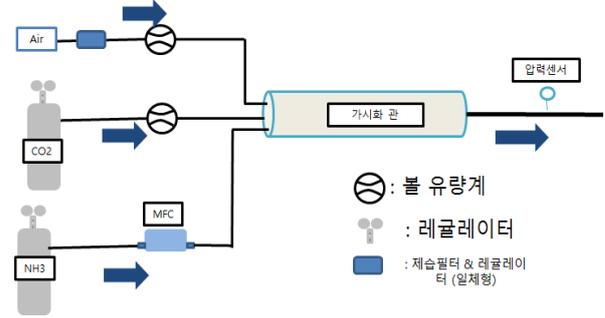
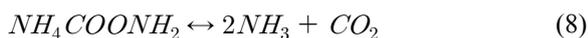


Fig. 2 Schematic diagram of basic experimental set-up

2.2 기초 가시화 실험장치

가스회색을 이용하여 재결합 방지에 대한 타당성 검토를 위하여 기초 가시화 실험장치를 구성하였다. Fig. 2는 실험장치의 개략도이다. 암모니움 카바메이트의 열분해 현상을 모사할 수 있도록, 암모니아 가스와 이산화탄소 가스를 공급하기 위한 가스 봄베를 설치하고, 공기압축기로 공급하는 공기에 습기를 제거하기 위하여 제습필터를 설치하였다. 유입되는 압축공기 양을 변화해 가며, 암모니움 카바메이트로 재결합되는 현상을 관찰하기 위한 목적으로 아크릴 재질의 가시화관 ($\Phi 50 \times 1000 \text{ mm}$)을 설치하였다. 암모니아 가스와 이산화탄소 가스 봄베로부터 유량제어기(MFC; mass flow controller)와 regulator로 조정하여, 몰수비를 L/min 단위의 체적유량으로 환산하여 가시화 관 내부로 기체를 공급하였고, 압축공기 유량도 L/min 단위로 조절하였다. 또한 내부 조성 조건을 고찰하기 위하여 압력 센서(Sensys)와 열전대(k-type)를 설치하고, 해당 온도와 압력을 데이터 획득 장치(DAQ; GL-800)로 기록하였다.

2.3 무게변화 측정실험 장치

가시화 실험에 이어서, 암모니움 카바메이트 분해 시 생성된 가스의 재결합 여부를 계량화하기 위하여, 실제 자동차에서 사용하는 암모니아 가스 공급 금속배관을 시험부로 선정하여, Fig. 3의 개략도와 같이 무게변화를 측정하는 실험장치를 추가로 구성하였다. 암모니아 가스 유입부, 이산화탄소 가스 유입부, 압축공기 유입부, 혼합된 mixing 가스가 배출되는 배관 등의 유로로 구성되며, 그 형상은 4 way 유니온 형태이다. SUS관 직경을 1/2, 3/8, 1/4 inch로 선정하여 같은 길이로 절단 후, 40 cm 길이의 시험부인 관을 만들었다.

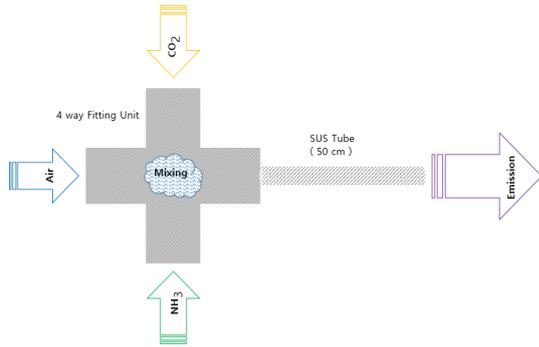


Fig. 3 Schematic diagram for the weight measurement

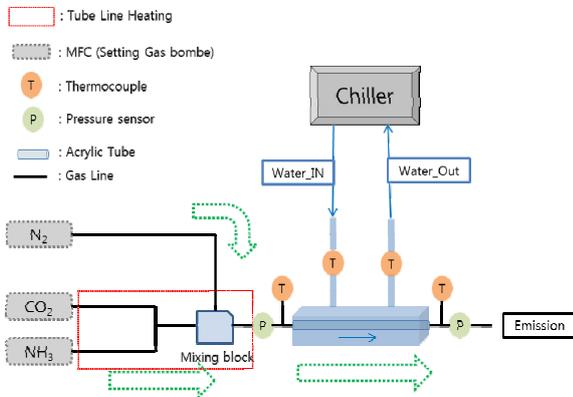


Fig. 4 Schematic diagram for visual experiment with temperature control

2.4 온도변화 가시화 실험장치

Fig. 4는 가시화 기초실험 장치에 온도조절 기능을 보강한 실험장치의 개략도이다. 암모니움 카바메이트의 열분해된 상태 모사를 위하여, 암모니아 가스와 이산화탄 가스 분배를 설치하여 MFC로 유량을 제어하며 재결합여부를 육안으로 확인할 수 있는 가시화 관에 가스를 공급한다.

희석기체인 질소 가스도 MFC를 사용하여 공급되며, 암모니아 가스, 이산화탄소 가스, 질소 가스가 혼합되는 지점인 혼합구간(Mixing Block)이 가시화관 이전에 존재한다. 희석기체인 질소 가스의 유량을 변화해 가며, 암모니움 카바메이트로 재형성되는 현상을 관찰하기 위하여 아크릴 재질의 가시화관(Φ7 X 300 mm)을 설치하였다. 가시화관 내부의 온도를 조절하기 위하여 냉온수기에서 공급되는 냉각수가 가시화관 외부를 순환한다. 암모니아 가스와 이산화탄소 가스분배로부터 MFC를 조정하여, 몰수 비를 cc/min 단위의 체적 유량으로 환산하여 가시화 관 내부로 기체를 공급하였고, 희석기체 유량도 cc/min 단위로 조절하



Fig. 5 Length measurement of recombination for ammonium carbamate in the acrylic tube

여 실험을 수행하였다. 또한 내부 조성 조건을 고찰하기 위하여 압력 센서(Sensys)와 열전대(k-type)를 설치하고, 해당 온도와 압력을 데이터 획득 장치(DAQ; GL-800)로 기록하였다.

3. 실험방법 및 결과

3.1 기초 가시화 실험

3.1.1 실험방법

Fig. 5와 같이, 암모니움 카바메이트의 재형성 여부 및 현상을 파악하기 위하여, 아크릴 가시화관 시작점 부분에 플래그를 붙여 표시를 하고, 공기유량을 고정하고 약 5분 후에 길이 변화를 관찰하였다. 공기유량 변화에 따른 암모니움 카바메이트 재형성 영역 확산범위의 측정 목적으로, vernier calipers를 사용하여 길이를 측정하였다. 대기 온도(Cell 대기온도)는 8.1℃, 평균 압력(Fig. 2의 압력센서, 계기압)은 0.082 kgf/cm²으로, 대기압과 유사한 조건이다.

3.1.2 실험결과

Table 1은 암모니아 가스와 이산화탄소 가스의 체적유량을 암모니움 카바메이트의 조성비와 동일하게 유지하며, 공기유량 변화에 대하여 암모니움 카바메이트의 재형성여부 관찰 결과를 표로 정리한 것이다. 여기서 X 표시는 재형성이 발생하지 않은 것을 의미한다. Case II는 Case I에서 사용한 공급가스의 체적유량을 50% 감소하여 압축공기의 유량과 어떠한 관계에 있는지, 또한 결과의 타당성을 검증하기 위하여 조건을 상정하였다. Case I과 Case II에서 모두, 압축공기 유량이 40 lpm 이하 구간에서 암모니움 카바메이트의 재

Table 1 Summary of recombination phenomena for ammonium carbamate

Air (lpm)		100	90	80	70	60	50	40	30	20
Case I	NH ₃ 2 (lpm)	X	X	X	X	X	X	O	O	O*
	CO ₂ 1 (lpm)									
Case II	NH ₃ 1 (lpm)	X	X	X	X	X	X	O	O	O*
	CO ₂ 500 (cc)									

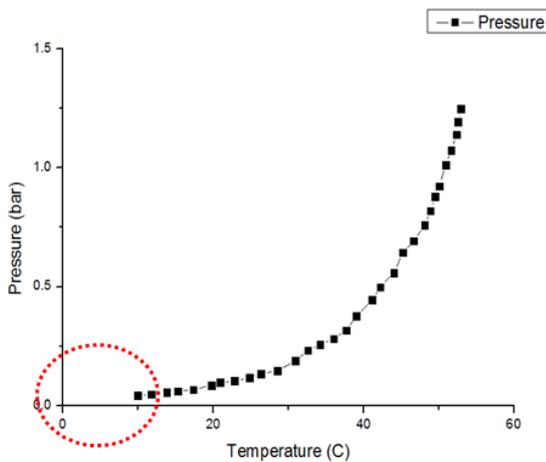


Fig. 6 Saturation pressure as a function of temperature for ammonium carbamate

형성이 시작됨을 알 수 있다. 또한 공기유량이 40 lpm 이하 구간에서는 재형성 영역이 점차적으로 확산 되면서 20 lpm 영역에서는 관 전체가 하얗게 변화함을 관찰할 수 있었다. 공기유량이 30 lpm 영역에서는, Case I이 Case II보다, 재형성 영역의 길이가 약 2배 정도의 차이를 나타낸다.

3.2 무게변화 측정실험

3.2.1 실험방법

기초 실험 결과, 암모니움 카바메이트 재형성이 거의 일어나지 않았다. Fig. 6은 암모니움 카바메이트의 온도에 따른 포화압선도를 나타낸다. 동일온도에서 압력을 높이면, 응고(재형성)영역에 해당되므로, 응고가 일어난다. 따라서 본 실험 장치의 관 끝에 오리피스를 설치하여 관 내부의 압력을 상승시켜 응고조건을 모사하였다. 실험장치 주위의 대기 온도가 8.4℃이기 때문에 약간의 압력 상승으로도 기체에서 고체로 응고됨을 알 수 있다. 암모니움 카바메이트의 응고(재형성) 가능한 극한 조건을 모사하기 위하여 암모니아 가스 (NH₃)와 이산화탄소 가스(CO₂)의 비율은 6 lpm,

Table 2 Summary of weight change for recombination phenomena

Tube Size	Air	volumetric flow rate	lpm	10	20	30
1/4"	m_o	initial weight	g	136.76	140.90	142.74
	m_f	final weight	g	140.90	142.74	143.83
	Δm	weight change	g	4.14	1.84	1.09
3/8"	m_o	initial weight	g	196.36	200.08	201.94
	m_f	final weight	g	220.08	201.94	202.81
	Δm	weight change	g	3.72	1.86	0.87
1/2"	m_o	initial weight	g	238.27	241.13	242.91
	m_f	final weight	g	241.13	242.91	243.84
	Δm	weight change	g	2.86	1.78	0.93

3 lpm으로, 암모니아 가스와 이산화탄소 가스를 가시화실험 조건과 동일한 공급유량으로 사용하면, 무게의 변화가 미세하여 그 차이를 측정하기에 어려움이 있어서 공급 유량을 증가시켰다.

희석 유체인 공기의 유량은 10, 20, 30 lpm으로 10 lpm씩 증가하며 3가지(1/4", 3/8", 1/2") 관경에 대하여 각각 실험을 수행하였다. 3.1.2의 가시화 실험 응고영역 데이터를 활용하여, 실험조건을 선정하였다. 실험시간(running time)은 30 min으로 정하였고, SUS관의 초기 무게(m_o)를 측정하고, 암모니아 가스와 이산화탄소 가스를 공급하여 응고시킨 후, SUS관의 최종 무게(m_f)를 측정하여 실험전후의 무게변화(Δm)를 계산하였다. 3.1.2의 기초 가시화 실험 결과를 검증하기 위하여, 동일한 조건의 압축공기 유량을 설정해야 하지만, 암모니아 가스와 이산화탄소 가스에 비해 압축공기 유량이 너무 높아 실제로는 혼합되지 못한다. 그 이유는 혼합(Mixing) 부분을 단순한 4 way 유니온을 사용한 한계이기 때문에, 2.3의 실험장치에 Y형태의 유니온 또는 별도의 설계/제작한 유니온을 사용하였다.

3.2.2 실험결과

Table 2는 응고(재형성) 현상에 대한 무게변화 측정 실험 결과를 표로 정리한 것이며, Fig. 7은 희석기체인 압축공기 유량에 대한 무게변화를 관

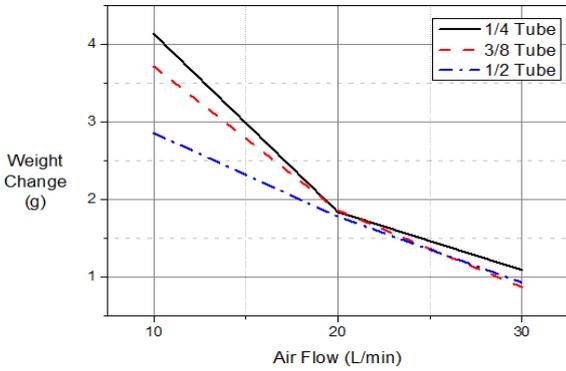


Fig. 7 Weight changes for different volumetric flow rates of air with three different tube sizes

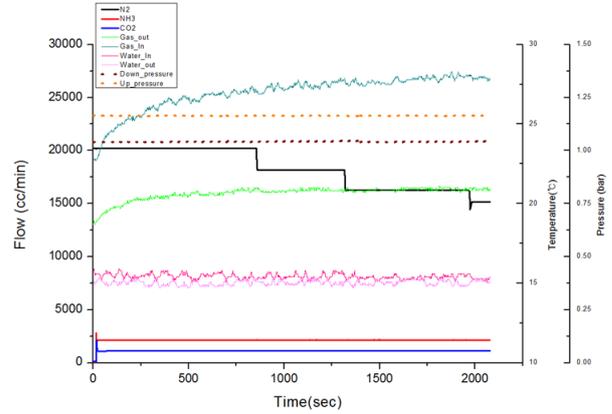


Fig. 9 Measured temperatures, pressures, and flow rates with respect to time

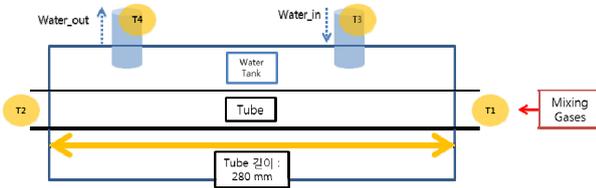


Fig. 8 Schematic diagram of visual tube with measuring points of temperature

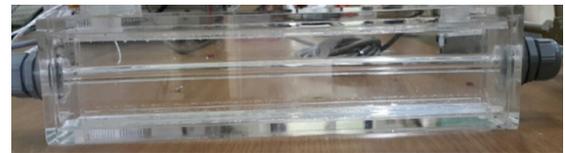
경 별로 나타낸 것이다. 압축공기 유량이 증가할수록 응고(재결합)양이 감소하며, 관경이 작을수록 응고(재결합)양이 큰 것을 알 수 있다. 회석 유량이 증가 할수록 응고(재결합)양이 감소하는 이유는 재결합 반응에 참여하는 암모니아 가스와 이산화탄소가 회석에 의해 체적비가 적어지면서 서로 반응하게 될 확률이 적어졌기 때문이다. 또한, 관경이 작을수록 관 내부 표면에 적층이 쉽게 이루어져서 응고(재결합)양이 커진다.

3.3 온도변화 가시화 실험

3.3.1 실험방법

Fig. 8은 가시화관 주위의 구조와 온도 측정 지점을 나타내는 개략도이다. T1, T2는 가시화관 내부의 유입 및 유출되는 가스 온도를, T3, T4는 가시화관 주위의 온도를 유지하기 위하여, 유입 및 유출되는 물의 온도를 각각 나타낸다.

Fig. 9는 물의 온도, 암모니아 가스 및 이산화탄소 가스의 압력, 체적유량 등을 시간에 대하여 측정하여 나타낸 그래프이다. 암모니아 가스는 2 mol, 이산화탄소 가스는 1 mol을 공급하고 있는 상태에서 회석기체인 질소의 유량을 단계적으로 변화하며 실험한 결과를 나타내는 그래프로, 향온수조(chiller)를 통해 공급되는 수온의 온도는 15°C이다. 온도 측정 부분이 정상상태(steady-state)



(a) Before recombination



(b) After recombination

Fig. 10 Visual result for recombination phenomena

를 유지하는지 확인하면서 실험을 수행하였다.

Fig. 10은 재결합 전과 후를 나타내는 사진이다. 재결합이 시작되더라도 실험을 중단하지 않고 여유를 두고 조금 더 진행을 하였다. 재결합이 완전히 되었다라고 판단한 것은 아크릴 튜브가 전체가 재결합으로 인해 뿌옇게 변했을 때라고 가정하고 실험을 수행하였다.

3.3.2 실험결과

Table 3은 아크릴 튜브로 제작된 가시화관 내부에서 재결합이 발생하여 관 내부의 전 지역으로 확산되었을 때의 실험조건을 정리한 것이다. 암모니아 가스 유량은 2 lpm, 이산화탄소 가스 유량은 1 lpm이다. 암모늄 카바메이트의 포화압선도에서 확인된 것과 같이, 수온이 60°C, 50°C인 경우에는 회석기체인 질소 가스의 유량이 없었으나, 가시화관에서 재결합이 일어나지 않았다. 수온 5°C 이하 조건에서는 실험장치에 설치한 MFC의 최대 공급유량(30 lpm)으로 회석기체를 공급하

Table 3 Summary of test result

수온 (°C)	N ₂ 유량 (lpm)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	압력 (bar)
60	0	31.2	49.1	60.3	59.4	1.11
50	0	31	42.9	50.3	49.3	1.11
40	0.5	31.4	35.9	40.1	39.7	1.10
30	4	30.4	30.1	30.4	30.4	1.11
20	10	30	24.4	20.8	20.1	1.14
15	15	27.9	20.9	15.3	15	1.16
10	24	26.7	18	9.2	9.4	1.21
5	30	27.1	16.5	5.8	5.3	1.26

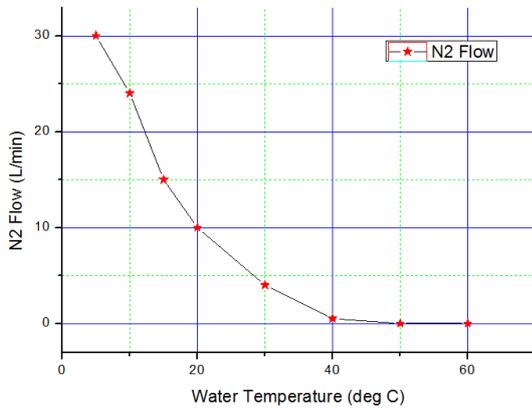


Fig. 11 Volumetric flow rate of dilution gas (N₂) and water temperature for recombination phenomena

여도 재결합이 일어난다.

Fig. 11은 가시화관 외부를 흐르는 물의 온도와 희석기체(질소 가스)의 유량과의 관계를 그래프로 나타낸 것이다. 수온이 증가할수록 희석기체 유량이 감소한다. 수온이 5~20°C인 구간과 수온이 20~40°C인 구간의 기울기를 비교했을 때, 수온이 20~40°C 구간이 앞 구간보다 완만하다. 또한 수온 40°C부터는 희석 유량이 0.5 L/min 이하이며, 이 사실을 통해서 자동차환경에서 관의 온도가 최소 40°C를 유지한다면 적은 유량으로도 재결정을 방지할 수 있다.

Fig. 12는 암모니움 카바메이트의 평형압 선도로, 가시화실험 결과에 대하여 혼합가스(암모니아, 이산화탄소, 질소)온도와 압력을 함께 나타낸 것이다. 가시화 실험 결과는 기체상태의 구간에 위치하므로, 온도에 따른 희석 조건이 타당함을 알 수 있다.

Fig. 13은 암모니움 카바메이트의 평형압 선도와 실험을 통해 획득한 암모니아 분압을 비교한

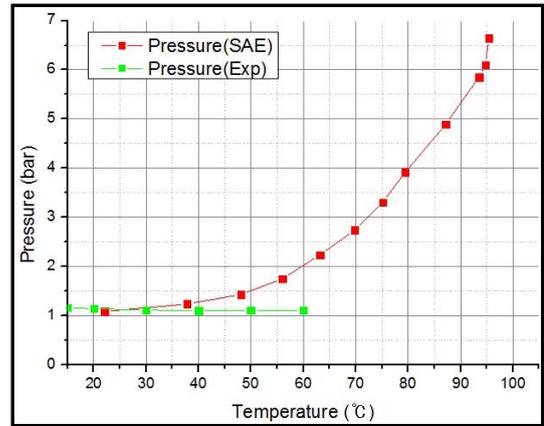


Fig. 12 Equilibrium curve for ammonium carbamate with test result and SAE⁽²⁾

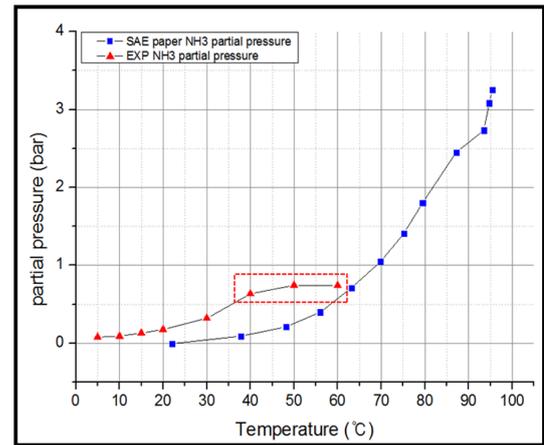
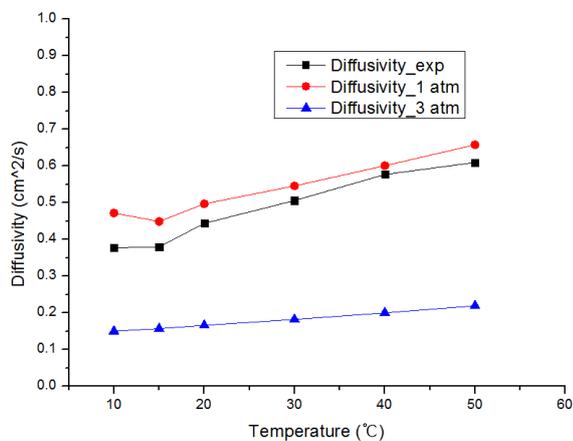


Fig. 13 Equilibrium curve for ammonium carbamate with test result (partial pressure for ammonium carbamate)

그래프이다. 암모니움 카바메이트의 평형압 선도는 정적인 상태에서 유동이 없는 상태에서 측정된 결과이고 실험을 통해 획득한 암모니아 분압은 유동(gas flow)이 있는 상태이다. 암모니움 카바메이트의 평형압선도를 통해 그래프를 읽는다면, 모든 실험 조건이 응고(재결합)가 되어야 하는 상황이다. 하지만 수온이 50, 60°C에서는 재결합이 발생이 되지 않았고 40°C에서는 적은 희석기체 유량에도 불구하고 재결합이 일어나지 않았다는 사실이 생각해보았을 때, 유동이 있는 상태에서는 희석을 통해 충분히 재결합 방지를 할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 13에서 점선으로 된 박스에 위치한 암모니아 가스 분압이 상승하는 이유는 수온 40°C부터 희석 기체의 유량이 매우 감소하기 때문이다. 암모니아 가스 분압은 실험을 통해 측정한 전체 압력을 이용하여 다음

Table 4 Diffusivity calculation with measured temperature and pressure

Water Temperature (°C)	Pressure (bar)	Diffusivity (Test) (cm ² /s)	Diffusivity (1 atm) (cm ² /s)	Diffusivity (3 atm) (cm ² /s)
10	1.26	0.344	0.449	0.15
15	1.21	0.377	0.449	0.157
20	1.14	0.444	0.497	0.166
30	1.11	0.506	0.546	0.182
40	1.11	0.577	0.601	0.2
50	1.11	0.61	0.658	0.219

**Fig. 14** Diffusivity calculation for measured temperature and pressure

과 같은 식으로부터 계산한다.

$$P_{NH_3,partial} = P_{total} \times \frac{NH_{3,mol}}{(NH_{3,mol} + CO_{2,mol} + N_{2,mol})} \quad (9)$$

여기서 $P_{NH_3,Partial}$ 은 암모니아의 분압, P_{total} 은 전체압력, $NH_{3,mol}$ 은 암모니아의 몰수, $CO_{2,mol}$ 은 이산화탄소의 몰수, $N_{2,mol}$ 은 질소의 몰수를 각각 나타낸다.

Table 4는 실험에서 측정한 온도와 압력 조건과, 기준점으로 선택한 압력(1 atm, 3 atm)에 대한 확산계수를 식 (5)와 식 (6)을 사용하여 계산한 결과를 정리한 것이다.

Fig. 14는 Table 4의 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 실험조건은 거의 대기압인 1 atm과 가깝고, 압력이 높을수록 확산계수는 낮아진다. 확산계수가 낮아지면 분자의 운동량도 적어지기 때문에 반응이 적게 일어난다. 따라서 비활성 가스인 N_2 를 희석기체로 사용하는 위 실험에서 N_2 는 압력이라고 볼 수 있기 때문에 확산계수를 지표

로 사용한다면 재결합 방지 여부를 추측할 수 있다. 실험을 통해 얻은 확산계수는 대기압과 분해 온도 이하 영역에서 재결합이 시작되는 구간을 체크한 것이므로, 검은색 사각징표(■) 아래로 확산계수를 유지한다면 재결합이 쉽게 일어나지 않는다고 할 수 있다.

4. 결론

고체 SCR의 암모니아 가스를 발생시킬 수 있는 고체 암모니움염의 하나인, 암모니움 카바메이트에서 생성되는 이산화탄소를 제거하기 위한 물리적 방법 연구를 위하여 기초 가시화 실험, 무계변화 측정 실험, 온도조절 가시화실험을 수행하였다.

(1) 냉각과 가열이 수시로 반복되는 자동차 환경에서 동절기에는 온도가 영하이기 때문에, 암모니움 카바메이트에서 생성된 가스들의 재결합 방지를 위하여 5 °C 이하의 온도에서는 30 lpm보다 많은 희석기체를 배관 내에 공급해야 한다.

(2) 암모니움 카바메이트 분해 시 발생하는 암모니아 가스 분압이 포화압선도에서 응고(재형성) 영역에 해당하여도 정적인 상태가 아닌 흐르는 상태일 때, 쉽게 가시화관 표면에서 재형성되지 않는다.

(3) 암모니움 카바메이트의 분해온도인 60 °C보다 낮은 온도에서 재형성되지만, 적절한 희석기체 공급유량(상은 20 °C 기준, 10 lpm)을 통해 재결합을 방지할 수 있다.

(4) 암모니움 카바메이트에서 생성된 가스들의 재형성 방지를 위하여, 여름철 온도와 유사한 냉각수 온도 30 °C에서 4:2:1($N_2 : NH_3 : CO_2$) 이상의 희석기체 공급을 해야 한다.

(5) 낮은 온도에서는 높은 온도보다 많은 희석기체 유량이 필요하기 때문에 관에서 사용하기 전 충분한 예열(50 °C)을 하는 것이 좋다.

(6) Diffusivity를 통해 대기압상태와 분해온도 이하영역에서 재결합이 쉽게 일어나지 않는 조건을 유추할 수 있다.

후기

본 연구는 환경부 글로벌담 환경기술개발사업 친환경자동차 기술개발 사업단 과제 연구비 및 2016학년도 한남대학교 학술연구구성비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

(References)

- (1) Geering, H. C., Elsenser, M. and Schear, C., 2003, "Control of a Urea SCR Catalytic Converter System for a Mobile Heavy Duty Diesel Engine," SAE Paper 2003-01-0776.
- (2) Fulks, G., Fisher, G.B., Rahmoeller, K., Wu, M. and D'Herde, E., 2009, "A Review of Solid Materials as Alternative Ammonia Sources for Lean NOx Reduction with SCR," SAE Paper 2009-01-0907.
- (3) Kim, H., Yoon, C., Lee, J. and Lee, H., 2014, "A Study on the Solid Ammonium SCR System for Control of Diesel NOx Emissions," SAE Paper 2014-01-1535.
- (4) Shin, J. K., Lee, H., Yoon, C. S. and Kim, H., 2014, "Analytical Study on Re-solidification Materials (Ammonium Carbonate Intermediates) for NOx Reduction of Exhaust Emissions in Diesel Engine with SCR," *Transaction of KSAE*, Vol. 22, No. 4, pp. 152~159.
- (5) Lee, H., Yoon, C. S. and Kim, H., 2013, "A Study on Reaction Rate of Solid SCR for NOx Reduction of Exhaust Emissions in Diesel Engine," *Transaction of KSAE*, Vol. 21, No. 6, pp. 183~194.
- (6) Yoon, C. S., Shin, J. K., Lee, H. and Kim, H., 2014, "A Study on Physical Chemistry of Solid Ammonium Materials for NOx Reduction of Diesel Engine Emissions", 2014 DOE CLEERS Workshop, University of Michigan, Dearborn, MI, USA (<http://cleers.org/workshop2014/>)
- (7) <https://en.wikipedia.org/>
- (8) Steiner, D. and Burtscher, H., 1993, "Studies on the Dynamics of Adsorption and Desorption from Combustion Particles by Temperature Dependent Measurement of Size, Mass and Photoelectric Yield," *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 68, No. 1, pp. 159~176.
- (9) Burtscher, H., Baltensperger, U., Bukowiecki, N., Cohn, P., Hukglin, C., Mohr, M., Matter, U., Nyeki, S., Schmatloch, V., Streit, N. and Weingartner, E., 2001, "Separation of Volatile and Non-volatile Aerosol Fractions by Thermodesorption: Instrumental Development and Applications," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 32, No. 4, pp. 427~442.
- (10) Kasper, M., 2004, "The Number Concentration of Non-Volatile Particles-Design Study for an Instrument According to the PMP Recommendations," SAE Paper 2004-01-0960.
- (11) Khalek, I., Spears, M. and Charmley, W., 2003, "Particle Size Distribution from a Heavy-Duty Diesel Engine: Steady-State and Transient Emission Measurement Using Two Dilution Systems and Two Fuels," SAE Paper 2003-01-0285.
- (12) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., 2007, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc.
- (13) Cambridge Books Online, Cambridge University Press, Lennard-Jones Potential Model Constants for Selected Molecules, http://cco.cup.cam.ac.uk/content/978/05/1180/060/3/9780511800603apx11_abstract_CBO.jpg