

# Ash 세정제에 따른 CDPF의 물리화학적 특성

서충길  
호원대학교 자동차기계공학과

## Physicochemical Characteristics of CDPF according to Ash a Cleaning agent

Choong-Kil Seo

Department of Automotive & Mechanical Engineering, Howon University

**요약** 디젤 엔진은 가솔린기관에 비해 강력한 과회와 연료의 경제성 및 CO<sub>2</sub> 배출량이 적어 상용차뿐만 아니라 일반승용차에서도 시장의 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 디젤 엔진의 연소특성상 국부적인 고온반응 영역에서 질소산화물과 황산 연소 영역에서 입자상물질이 많이 배출되므로 엄격해진 배기규제를 충족시키기 위해서 자동차와 선박 등 촉매후처리장치 장착의 비중이 점차 증가하고 있다. 그 중 입자상물질 저감장치로써 입자상물질필터가 장착되어 왔으나 PM중 약 50%가 연료와 엔진오일에서 석출된 재 성분이 침적되면 필터를 손상시키므로 고온의 연소방식이 아닌 세정제를 이용한 제거기술이 절실히 필요하다. 이 연구의 목적은 디젤 엔진용 촉매코팅된 디젤입자상물질필터에 침적된 재를 세정을 함에 있어서 촉매의 물질의 물리화학적 특성을 연구하는 것이다. 30분 동안 세정제에 담긴 S4 샘플은 침투력이 강한 성분으로 인하여 입자들끼리 응집되고 수축되었다. 재에 침투력이 강한 침투제와 물과 기름을 혼합시켜주는 계면활성제 성분이 적절하게 제조된 S1 샘플의 세정특성이 가장 좋았다. 침투제인 수산화칼륨과 규산나트륨 성분이 첨가된 S4 샘플의 와쉬코트 손실률은 약 13%로 증가하였다. 촉매코팅된 디젤입자상물질필터의 와쉬코트 손실률이 약 13% 이하조건에서 유해가스 성분을 저감시킬 수 있었다.

**Abstract** In order to meet the stricter emission regulations, the proportion of after-treatments for vehicles and vessels has been increasing gradually. The objective of this study is to investigate the physicochemical properties according to ash cleaning agents of CDPF for Diesel Engines. Penetrating agents with strong penetration into ash and a surfactant component to mix water and oil were prepared properly. The cleaning characteristics of S1 sample were good. Washcoat loss rate of S1 sample was lower by about 2.2% because of less KOH component and lower Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> content. Washcoat loss rate of S4 sample with an added KOH and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> components by penetration agents was increased by about 13%. In terms of less than about 13% of CDPF's washcoat loss rate, it was able to reduce the harmful gas components.

**Keywords** : Ash, CDPF, Diesel, Engine, PM

### 1. 서론

최근에 ‘폭스바겐 디젤게이트’로 인하여 자동차의 배기가스규제 및 인증 관련하여 국내·외의 관심사가 크고 이로 인하여 폭스바겐 완성차업체의 천문학적인 피해보

상 문제 및 소비자의 불만족도가 커지고 있다. 대기환경 오염 및 인체에 유해한 가스를 저감시키기 위해 자동차는 물론 선박 및 농기계에 이르기까지 배기규제가 엄격해지고 있다[1,2]. 지금까지 배기규제를 충족시키기 위하여 엔진의 전처리시스템 및 후처리복합시스템이 사용

본 논문은 호원대학교 교내연구지원비로 수행되었음.

\*Corresponding Author : Choong-Kil Seo(Howon Univ.)

Tel: +82-63-450-7215 email: [ckseo@howon.ac.kr](mailto:ckseo@howon.ac.kr)

Received December 14, 2016

Revised February 17, 2017

Accepted April 7, 2017

Published April 30, 2017

되어져왔고, 촉매비용은 귀금속을 기반으로 하기 때문에 고가이다. 디젤엔진은 가솔린엔진에 비하여 높은 출력과 높은 연료경제성 및 낮은 CO<sub>2</sub> 배출 등의 특성 때문에 상용차뿐만 일반승용차에서도 시장의 수요가 증가하고 있다. 디젤기관 연소 특성에 따라 배출되는 배기물질의 생성메커니즘은 다르지만, 디젤엔진의 확산 연소(diffusion combustion) 영역에서는 입자상 물질(particulate matter)이 국부적인 고온반응영역에서 질소산화물(NOx)가 다량 생성되어 이를 저감하기 위하여 DPF(Diesel Particulate Filter)와 de-NOx(LNT, SCR) 촉매가 장착되고 있는 현실이다[1 2, 3-5]. 최근에는 입자상물질(PM)의 저온 산화능력을 향상시키기 위해 CDPF(Catalyzed Diesel Particulate Filter)가 사용되고 있다. PM중 약 50%가 연료 및 엔진오일에서 타다 남은 “ash”[6,7]성분으로, 침적(deposit) 될 경우 필터 기능을 상실시키며 신제품으로 교체해야하므로 소비자의 비용 부담이 증가한다. 이를 극복하기 위해서는 신제품의 CDPF 교체보다는 적당한 주기에 ash(금속화합물 등)를 약 1,000℃으로 산화시켜 제거하기는 불가능하며, 세정제를 이용하여 화학적으로 제거한다면 자동차, 선박 및 농기계에 장착되는 CDPF의 교체 비용을 획기적으로 절감시킬 수 있어서 경제적으로 큰 이득이 될 수 있으며, 학술적으로도 큰 의의가 있다.

선행연구[8]에서 수소이온화도가 높은 KOH(pH=10) 용액을 이용하여 CDPF에 침적된 ash 제거에 관하여 기초연구를 수행하였다. 제조된 세정제의 강한 염기성분으로 인하여 ash 제거능력은 향상되었으나 CDPF내 촉매물질이 담지된 washcoat를 손상시켜 CDPF의 PM 산화 성능이 저하되는 문제점을 가져왔었다. 이러한 문제점을 개선시키기 위해 CDPF의 washcoat 손실률을 최소화 하는 세정제 개발이 필요함에 따라 경제성(feasibility)과 재제조(remanufacturing) 관점에서 연구개발하였다. 이 연구는 디젤자동차용 CDPF에 침적된 ash 세정제의 실용화를 목적으로 세정제 4종류에 따른 CDPF의 물리화학적 특징을 연구하는 것이다.

## 2. 실험장치 및 방법

4종의 ash 제거용 세정제는 기본적으로 66% 이상의 H<sub>2</sub>O 기반에 공업용 비누에 들어가는 여러 가지 화학성

분이 첨가되어 제조되었다. KOH(양잿물 성분)는 선행연구[8]에서 볼 수 있었던듯이 강염기성 세정제로써 ash 제거 능력은 우수하나, 촉매의 washcoat 손상을 가져와 적정량이 삽입되든지 또는 대체할 필요가 있다. 또한 기름 및 오일 성분을 제거하기 위해 침투제(penetration agent)와 H<sub>2</sub>O와 기름 사이의 계면을 활성화시켜서 기름제거에 효과적인 계면활성제(surfactant) 및 금속이온을 불활성화할 목적으로 사용하는 금속이온봉쇄제가 소량으로 삽입되었고, 화학물질의 각각의 제조사는 회사의 보안 관계상 밝히지 않는다.

Table 1. Specifications of a cleaning agent

Spec.	S1	S2	S3	S4
H <sub>2</sub> O	73.9	67.1	72.8	66.2
KOH	0	0	1.4	1.2
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4.34	13.1	4.2	12.9
Fatty Amine Oxide	4.34	3.9	4.2	3.8
Sodium Xylene Sulfonate	4.34	3.9	4.2	3.8
Diethylen Glycol Mono Buthyl Ether	1.44	1.3	1.4	1.2
Sodium Tri Poly Phosphate	1.44	1.3	1.4	1.2
2046 sequestrant	4.34	3.9	4.2	3.8

Table 2. Experimental conditions evaluating de-ash performance

Gas components	Composition
CO(ppm)	700
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	150
NO(ppm)	500
O <sub>2</sub> (%)	10
H <sub>2</sub> O(%)	1.5
SV(h <sup>-1</sup> )	31,454

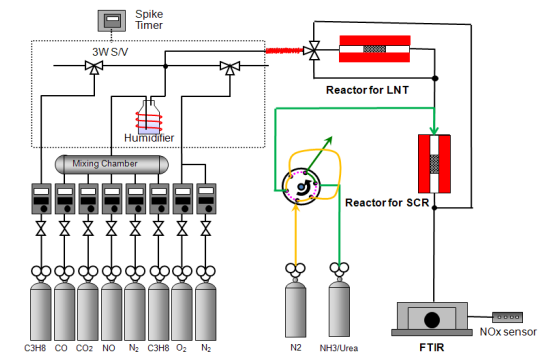


Fig. 1. Schematic of model gas catalytic reaction equipment[1]

Ash 제거를 위한 4종류의 세정제 조성에 관한 내용은 Table 1과 같으며, KOH 유무 및  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 의 함량에 따라 크게 구분될 수 있다. Ash 샘플 채취는 약 200,000km를 주행한 실제 디젤자동차의 EGR 밸브에서 연결된 intake manifold의 ash를 긁어 모아 실험시료로 사용하였다. CDPF는 상용 AT-CDPF(Pt/Pd/Rh, 2/1/0, g/L)를 사용하였으며, 4종류세정제에 20min, 6hr, 30hr 담근(dipping) 후 CDPF의 변화된 물리화학적 분석을 실시하였다. 세정제에 30min 담근 후 CDPF의 washcoat를 측정된 SEM 및 SEM-EDX의 결과는, 실제 차량에서 CDPF를 탈착 후 ash를 세정하는 시간을 고려하여 20min을 설정하였다. 또한, CDPF의 유해가스 저감 성능평가는 30hr 동안 4종류 세정제에 담근 후에 실시하였고, 짧은 시간의 dipping은 CDPF washcoat의 물리화학적 변화를 줄 수 없으므로 30hr의 충분한 시간을 고려하였다.

CDPF의 유해가스 저감 성능평가는 디젤자동차에서 발생하는 가스를 고려하여 Table 2와 같이 구성하였다. Fig.1은 촉매개발을 위한 모델가스반응장치이며, 이 장치는 촉매개발을 할 때 실험에 소요되는 비용절감과 실험의 신속성 및 각각의 가스성분에 대한 성능평가 등 기초연구에 가장 적합한 반응장치이다[1]. 가스공급부, 촉매반응부 및 가스분석부로 구성이 되어 있으며, CDPF 촉매의 성능평가는 100~500°C까지 10°C/min로 승온시켰고, 반응후의 가스성분은 FTIR 분석기(MIDAC)를 이용하여 5초마다 정량·정성적으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 세정제 종류에 따른 CDPF washcoat에 미치는 영향

선행연구[8]에서 강염기계열인 KOH 함량이 약 14%(wt%)를 차지하는 세정제에 4hr 동안 CDPF를 dipping 할 경우, CDPF의 무게 저감률이 26%를 차지함에 따라 CDPF의 유해가스 저감 성능이 급감하였다[8]. 이 절에서는 이러한 문제점을 극복하고자 KOH를 첨가하지 않은 샘플(S1, S2), 함량을 급감하거나(S3, S4), KOH를 대체할만한 침투제 물질( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )을 첨가하여 table 1과 같이 제조하였다. CDPF washcoat는 촉매, 조촉매(promoter) 및 지지체(support)로 구성되어 있다.

Fig. 2는 제조된 4종류 세정제에 CDPF를 20min 동안 dipping 한 후 SEM 이미지를 나타내고 있다. Fresh CDPF의 SEM 이미지를 보면, 촉매물질들이 잘 분산되어져있다. Fig. 2(a) 5K 이미지에서 S1-S3의 이미지는 Fresh CDPF에 비하여 입자 및 형상의 큰 변화는 관찰되지 않고 있으나, S4 샘플의 경우 입자끼리 응집(agglomeration)되고 수축되는 이미지 경향을 나타내고 있다. 이는 강염기 성분인 KOH 및  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  함량이 증가하면서 wascoat가 일부 손실된 것으로 판단된다.

Fig. 2(b) Fresh CDPF의 경우 이미지 중앙에 약 400nm급의 zeolite 입자가 잘 생성되어 있고, 다른 조촉매 및  $\text{TiO}_2$  지지체가 잘 결정화되어있다. S2와 S4의 샘플에서 큰 사이즈의 zeolite 입자는 보이지 않고 작은 사이즈의 지지체  $\text{TiO}_2$  입자만 형상으로 확인이 가능하다.

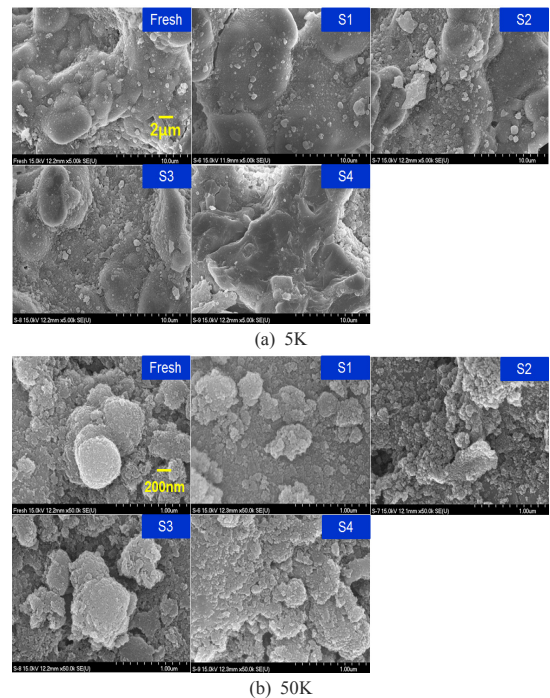


Fig. 2. SEM photo after 20min dipping under a cleaning agent

Fig. 3은 4종류 세정제에 CDPF를 20min dipping 후 SEM-EDX를 보여주고 있다.  $\text{TiO}_2$  지지체에 비표면적인 큰  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , NO와 CO 전환을 증가를 위해  $\beta\text{-zeolite}$  및  $\text{TiO}_2$ 의 열적인 안정성 확보를 위해  $\text{WO}_3$  등이 CDPF의 조성을 이루고 있다. Fresh CDPF에 비해 4종류의 세정제는 실험 오차 범위 내에서 산소량은 증가하고 Ti 및

W 등 물질들은 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 4는 실제자동차에서 발생된 ash 1.5g를 4종류 세정제에 6hr dipping 후 ash 입자의 풀립(annealing)을 통하여 세정된 사진이다. 세정제에 dipping된 ash는 세정제를 이루고 있는 성분들과 표면에서 화학반응을 걸쳐 입자가 분해된다.

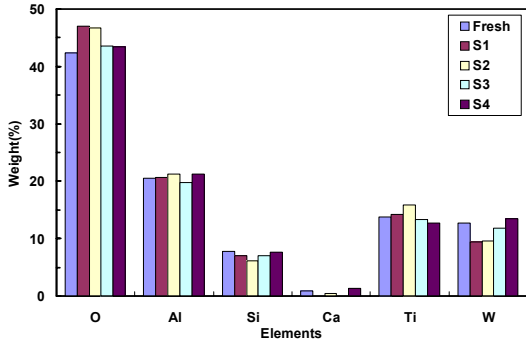


Fig. 3. SEM-EDX after 20min dipping under a cleaning agents

Table 1에서 보면 물(H<sub>2</sub>O) 기반위에 오일·기름성분에 침투력이 높은 성분(KOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Sodium Xylene Sulfonate, Sodium Tripoly Phosphate)과 물과 기름을 잘 섞어주는 계면활성제(Fatty Amine Oxide, Diethylene Glyco Mono Butyl Ether) 및 이온봉쇄제로 조성되어 있다.

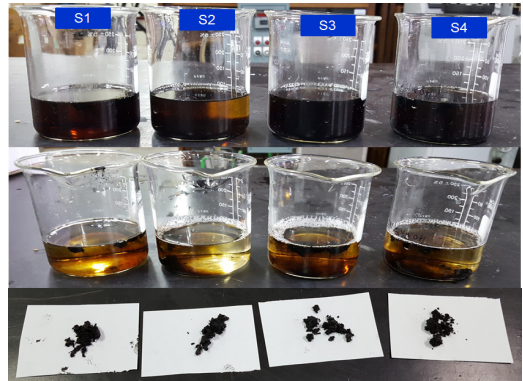


Fig. 4. Photo after 6hr dipping under a cleaning agents

Fig. 5는 de-ash 메커니즘을 나타내고 있으며, 세정과정은 침투성이 강한 침투제가 ash가 다른 2종 ash 세정제에 비하여 세정이 좀 더 잘되는 경향을 나타내며, 이는 침투력이 강한 침투제와 물과 기름을 잘 섞어주는 계면활성제 성분 함량이 적절하게 조성을 이루고 있기 때문이라 판단한다.

### 3.2 세정제 종류에 따른 유해가스 정화성능

제조된 4종류 세정제가 CDPF내 washcoat의 촉매물질에 미치는 영향을 파악하기 위하여 유해가스 정화성능을 평가하였다. 3.1절에서 보았듯이 ash는 4종류 세정제에 잘 분해 세정되는 특징을 파악할 수 있었다. 디젤자동차에서 배출되는 유해가스는 CO, HC, NOx, SOF 및 PAH이며, 이 연구에서는 CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 및 NO만 고려하였으며 반응식은 아래와 같다.

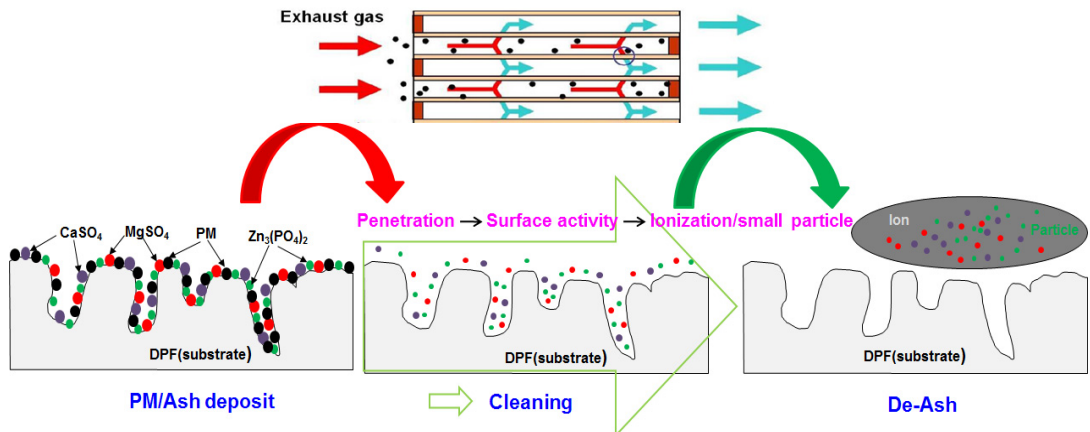


Fig. 5. De-ash mechanism using a cleaning agent

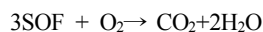
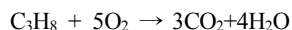


Fig. 6은 30hr 동안 4종류 세정제에 dipping한 후 CDPF 샘플의 유해가스 전환율을 나타내고 있다. CO가  $\text{CO}_2$ 로 전환되는 활성화 에너지는 407MJ/kmol로 세가지 유해가스 중 가장 낮은 CO 전환율은, Fresh CDPF에 비해 4종류 세정제에 dipping한 샘플이 전반적으로 향상되었다. Fig. 6(b)에서 안정적인 파라핀 계열의  $\text{C}_3\text{H}_8$ 의 유해가스 전환율은 300°C에서 정화되기 시작하면서 500°C에서는 약 83%의 정화성능을 나타내고 있다. Fresh CDPF 샘플의  $\text{C}_3\text{H}_8$ (2110MJ/kmol) 정화성능이 가장 크며, S1 샘플과의 정화성능은 같은 수준이다. 반면에 S2-S4 샘플의 CDPF의  $\text{C}_3\text{H}_8$ 의 유해가스 전환율은 소폭 저하되며, window가 우측으로 이동(shift)되고 있다.

Fig. 6(c)의 NO 가스의 전환율은 Fresh CDPF에 비하여 4hr 동안 세정한 S1-S4 샘플의 성능이 향상되었다. 그 중 S1 샘플은 CDPF 전단온도가 200°C에서 NO가 산화되기 시작하여 300°C에서 가장 높은 NO 전환능력을 나타내고 있다. 그러나 S2, S4 샘플은  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  함량이 약 13% 정도로 첨가되어있는 샘플로써 NO 전환율은 소폭 저하되었다. 전반적인 경향을 볼 때 4종의 세정제는 Fresh CDPF에 비하여 유해가스 전환율이 소폭 증가하였다. 그 중 S1 샘플의 유해가스 전환율은 활성화 에너지가 높은 NO와  $\text{C}_3\text{H}_8$ 에 대해 가장 높았으며, 세정제의 조성이 적절하게 조합되어 크리닝(cleaning) 되었기 때문이라 판단한다.

Fig. 7은 30hr 동안 4종류 세정제에 dipping 후 측정된 CDPF의 무게와 washcoat 손실률을 나타내고 있다. Fresh CDPF에 비하여 S1-S4의 무게 감소율은 0.22-1.36%까지 감소하였다. 그 중 침투제 역할을 담당하는  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  성분이 첨가된 S2와 S4 샘플의 무게가 다소 감소하는 경향을 나타내고 있으며,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  함량이 적고 KOH가 없는 S1의 무게 감소가 적다.

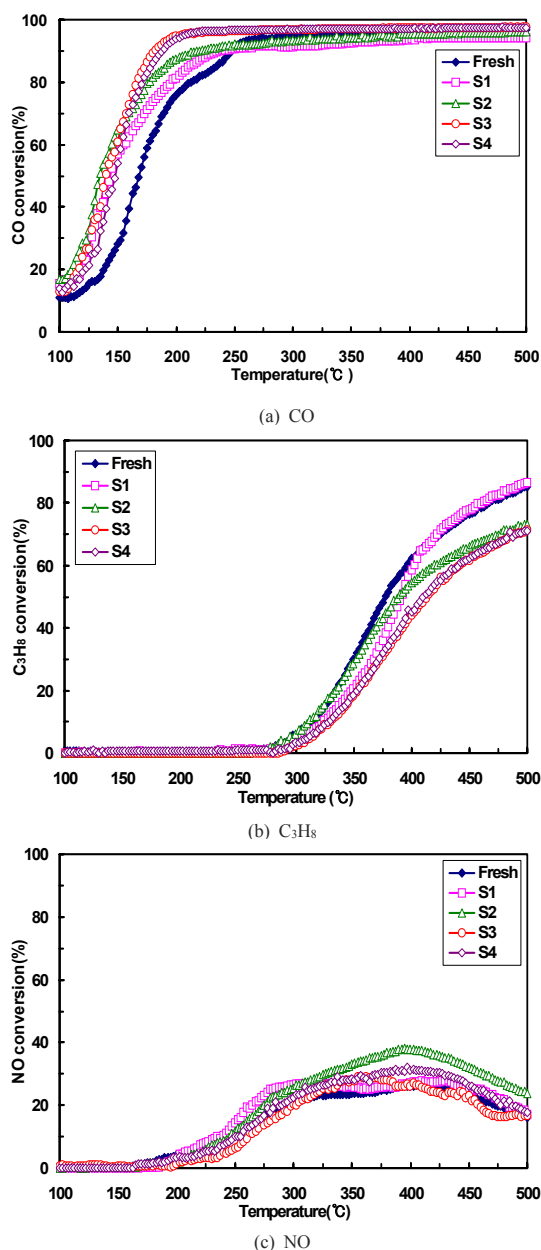


Fig. 6. Performance evaluation of CDPF after 30 hr dipping under a cleaning agent

Fig. 7(b)는 washcoat loss rate을 나타내고 있으며, 촉매의 종류 및 제조사마다 따라 다르지만 통상 촉매의 washcoat는 담체(substrate)의 무게대비 약 10% 수준으로 가정하여 데이터 하였다. CDPF의 무게 감소는 결국 결정구조가 강한 담체성분( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Zeolite and etc)보다는 세정제와 많은 표면적으로 접촉

하고 있는 CDPF washcoat내 촉매 물질을 손상시킨다. KOH 성분이 없고 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 함량이 낮은 S1 샘플이 약 2.2% 수준으로 washcoat 손실이 가장 낮고, KOH와 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 성분이 첨가된 S4 샘플이 전반적으로 washcoat 손실률이 증가하였다. 이를 토대로 S1의 샘플은 침투제, 계면활성제 및 이온봉쇄제 조합이 가장 잘되어있다. 전체 경향을 볼 때 4종류 세정제에 30hr dipping 한 CDPF의 유해가스 저감 성능은, Fresh CDPF 성능수준이며 ash 세정제의 washcoat 손실률은 약 13% 이하로 유지되어야 유해가스 성분을 정화시킬 수 있다.

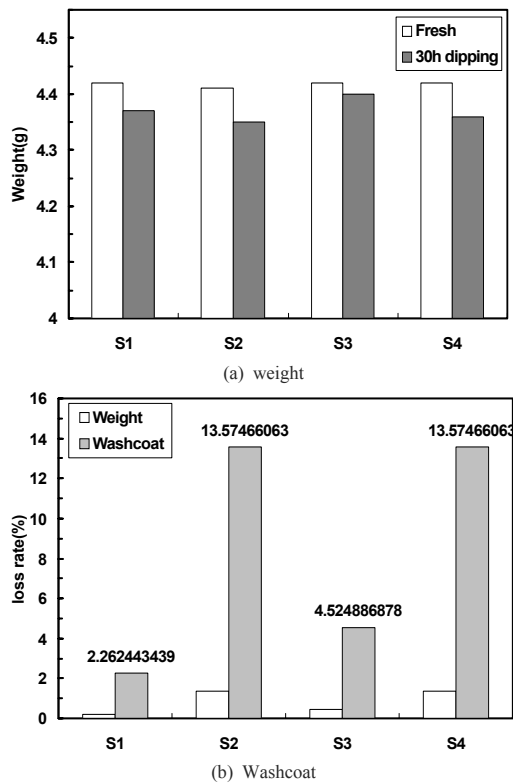


Fig. 7. Weight and washcoat loss rate of CDPF after 30 hr dipping under a cleaning agents

#### 4. 결론

Ash 세정을 위하여 제조된 4종류의 세정제에 대한 CDPF의 물리·화학적인 특성은 아래와 같다.

- 1) 30min 동안 세정제에 dipping된 S4 샘플은 침투력이 강한 성분으로 인하여 입자들끼리 응집되고 수

축되었다.

- 2) Ash에 침투력이 강한 침투제와 물과 기름을 잘 혼합시켜주는 계면활성제 성분이 적절하게 제조된 S1 샘플의 세정 특성이 양호하였다.
- 3) KOH 성분이 없고 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 함량이 낮은 S1 샘플이 약 2.2% 수준으로 washcoat 손실이 가장 낮고, KOH와 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 성분이 첨가된 S4 샘플의 washcoat 손실률이 가장 큰 13.6% 증가하였다.
- 4) Ash 제거시 CDPF의 washcoat 손실률이 약 13% 이하 조건에서 CDPF 촉매는 유해가스 성분을 저감시킬 수 있었다.

#### References

- [1] C. K. Seo, "NH<sub>3</sub> Generation Characteristics of a LNT Catalyst Downstream", The Korean Society for Power System Engineering, vol. 20, no. 1, pp. 18-23, 2016. DOI: <https://doi.org/10.9726/kpspe.2016.20.1.018>
- [2] H. J. Kim, J. W. Chung, J. H. Kang, J. W. Lee, J. S. Park, "Study on the High Efficiency Cleaning Performance of the Diesel Vehicle DPF", Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, vol. 17, no. 3, pp. 163-170, 2016. DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2016.17.3.163>
- [3] J. W. Kang, M. Y. Kim, G. J. Youn, "A study on the combustion optimization of a common rail direct injection diesel engine for regeneration of the diesel particulate filter", KSAE 13, pp. 167-173, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.12.015>
- [4] B. B. Hansen, "Performance of diesel particulate filter catalysts in the presence of biodiesel ash species", Fuel, vol. 106, pp. 234-240, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.038>
- [5] Y. Wang, "Effect of lubricating oil additive package on the characterization of diesel particles", Appl. Energy, vol. 136, pp. 682-691, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.054>
- [6] H. Wang, "Liquid antimony anode direct carbon fuel cell fueled with mass-produced de-ash coal", Energ. vol. 75, pp. 555-559, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.017>
- [7] N. Maier, K. G. Nickel, C. Engel, A. Mattern, "Mechanism and orientation dependence of the corrosion of single crystal cordierite by model diesel particulate ashes", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 30, pp. 1629-1640, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.018>
- [8] C. K. Seo, "De-Ash Characteristics using a Cleaning Agent KOH of CDPF for PM Reduction of Diesel Engines", The Korean Society for Power System Engineering, vol. 20, no. 1, pp. 30-35, 2016. DOI: <https://doi.org/10.9726/kpspe.2016.20.1.030>

서 총 길(Choong-Ki Seo)

[정회원]



- 2012년 2월 : 전남대학교 기계공학(박사)
- 2012년 8월 : 자동차부품연구원 친환경하이브리드연구센터 선임연구원
- 2012년 9월 ~ 현재 : 호원대학교 자동차기계공학과 조교수

<관심분야>

연소공학, 신재생에너지