

## 선박디젤기관용 SCR 시스템의 NO<sub>x</sub> 저감율에 관한 연구

최재성† · 조권희\* · 이재현\* · 이진욱\* · 김정곤\*

양희성\*\* · 고준호\*\* · 박기용\*\* · 장성환\*\*\*

(원고접수일 : 2002년 12월 5일, 심사완료일 : 2003년 7월 9일)

### Investigation of NO<sub>x</sub> Reduction Ratio on SCR System for a Marine Diesel Engine

Jae-Sung Choi† · Kwon-Hae Cho\* · Jae-Hyun Lee\* · Jin-Wook Lee\* · Jeong-Gon Kim\*  
Hee-Sung Yang\*\* · Jun-Ho Ko\*\* · Ki-Yong Park\*\* · Sung-Hwan Jang\*\*\*

**Key words** : Exhaust Emissions(배기배출물), Selective Catalytic Reduction(선택적촉매환원),  
NO<sub>x</sub> Reduction Ratio(질소산화물저감율), Marine Diesel Engines(박용디젤기관)

#### Abstract

IMO NO<sub>x</sub> levels are generally possible to meet by means of primary on-engine measures. Nevertheless further significant follow-on reductions are likely to require a secondary after-treatment technique. SCR system is currently the only available technology proven at full scale to meet the 90% NO<sub>x</sub> reduction levels. Accordingly, maybe the use of an SCR system on board ship provides the solution to minimize this primary pollutant without increasing fuel consumption.

In order to develop a practical SCR system for marine application on board ship, a primary SCR system using urea was made. The SCR system was set up on the ship, employed a two-stroke diesel engine as a main propulsion, which is a training ship in KMU (Korea Maritime Univ.). The purpose of this paper is to report the results about the basic effects of the above system parameters which is investigated from practical application through its trial use. The degree of NO<sub>x</sub> removal depends on some parameters, such as the amount of urea solution added, space velocity, reaction gas temperature and activity of catalyst. The preliminary results from trial run are presented.

† 책임저자(한국해양대학교 기관시스템공학부) E-mail:jschoi@mail.hhu.ac.kr, T : 051)410-4262

\* 한국해양대학교

\*\* 현대중공업(주) 산업기술연구소

\*\*\* 일본해사협회 선급검사원

## 1. 서 론

디젤기관은 다른 동력기관에 비하여 열효율이 높고 고출력에 적합하기 때문에, 육상용뿐만 아니라 해상용으로도 널리 사용되고 있다. 그러나 디젤기관은 대기오염물질의 농도가 높은 배기를 배출하는 단점을 가지고 있다. 따라서 앞으로도 디젤기관이 그 위치를 지켜가기 위하여는 디젤기관으로부터 배출되는 대기오염물질의 저감에 대한 요구를 충족할 수 있어야 할 것이다.

디젤기관이 배출하는 오염물질은 많지만, 그 중에서도 NOx의 배출억제대책은 시급한 과제이다. 그 이유는 이미 2000년 1월 1일을 기준으로 NOx에 대한 규제가 시작되었기 때문이다. IMO가 요구하는 NOx 배출량 규제의 주요내용은 130 rpm 이하의 선박용 대형 저속 디젤기관의 경우 NOx 배출량을 17.0 g/kWh 이하로 규정하고 있다. 이 규제치는 그 동안의 기술개발에 의하여 기관자체의 기술만으로 만족시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 IMO의 규제는 앞으로도 계속 강화될 것이기 때문에 이에 대한 대책을 강구할 필요가 있다. 또한, NOx저감을 위한 대책은 일반적으로 기관의 연료소비율 증가를 동반하기 때문에 경제성을 악화시키는 한 요인으로 작용하고 있으며 연료소비율의 악화 없이 NOx를 저감시킬 수 있는 대책이 강구되어야 할 것이다.

선박용 디젤기관으로부터 배출되는 NOx의 저감 대책중 저감효과가 크고 연료소비율에도 영향을 최소화할 수 있는 방법은 오래 동안 육상설비에서 이용되어온 SCR 시스템의 이용이라고 생각되며, 이에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>(1-4)</sup> SCR시스템이 이용의 대상이 되고 있는 이유는 90% 이상이나 되는 높은 저감율에 있으며, 이미 이를 적용한 한국의 상선이 운항 중에 있다. 그러나 SCR시스템을 조악한 연료를 사용하는 등의 특수성을 가진 선박의 주기관에 적용하기 위하여는 이 시스템이 차지하는 공간의 최적화와 운전에서 이용되는 암모니아의 취급문제, 운전 경비 등 아직도 많은 연구가 필요하다고 생각된다. 또한 SCR시스템의 저감성능을 향상시키기 위하여는

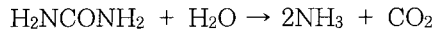
촉매의 개발, 최적조건으로의 운전제어방법 등에 관한 지속적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 선박용 디젤기관에 이용하기 위한 SCR 시스템의 국산화 개발을 목적으로, 그 시제품을 설계 제작하여, 실선에서 성능테스트를 한 결과를 보고하고자 한다. 환원제로는 우레아를 이용하였으며, 반응온도, 공간속도, 우레아 주입양 등의 운전인자가 저감성능에 미치는 영향에 관하여 파악하고 암모니아 슬립에 관하여도 분석하였다. 이 실험을 통하여 NOx 저감율에 관계하는 설계인자들의 영향을 정량적으로 파악하였고 SCR 시스템의 최적설계를 위한 유용한 자료를 확보할 수 있었다.

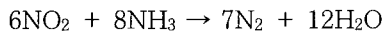
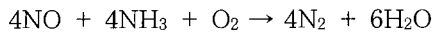
## 2. SCR 시스템내 NOx의 화학적 제거반응

현재 디젤기관에서 배출하는 배기중의 질소산화물을 저감시키는 방법으로는 후처리방법중의 하나인 선택적 촉매환원법(SCR)이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있으며, 그 제거율에 있어서도 90%이상을 나타내고 있기 때문에 육상에서는 오래 전부터 이용되어온 방법이다. 공급하는 암모니아는 일반적으로 25%의 수용액이 사용된다. 그러나, 이 과정에서 환원제로 사용되는 암모니아는 독성이 강하고 부식성이 강하기 때문에 특히 해상에서 장시간 독립적으로 움직이는 선박의 경우 저장과 취급에 어려움이 있다. 따라서 안전한 취급을 위하여 환원제로서 우레아를 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

우레아는 상온에서 독성이 없는 결정으로 되어 있으며, 물에 잘 용해되는 장점을 가지고 있으나, 우레아의 분해반응은 매우 느리게 일어나기 때문에<sup>(5)</sup> 조건에 따라서는 우레아의 일부가 분해되지 않기도 하는 문제 등이 있으므로 이에 대한 시스템설계상의 고려가 필요하다. 우레아 수용액은 300-450℃의 온도에서 다음 식과 같이 암모니아 가스로 분해되며, 1몰의 우레아는 2몰의 암모니아 가스를 생성한다.



반응기내에서 암모니아가스와 배기는 혼합하고, 촉매의 내부표면을 통과하면서 배기중의 NOx는 다음 식과 같이 반응하여 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 환원반응을 한다. 이 과정에서 2차적인 오염물질은 생성되지 않는다.



### 3. 실험장치 및 방법

Fig.1은 SCR시스템의 전체배치도를 나타낸다. Fig.1에서 알 수 있는 바와 같이 우레아를 이용하는 SCR시스템은 다음과 같은 주요장치들로 구성되어 있다. 즉, 우레아 공급 시스템, 배기혼합장치, SCR 반응기, NOx 분석기 및 데이터 처리장치, 전기가열기로 구성되어 있다.

SCR 시스템을 통과하는 배기는 주기관 배기 리시버로부터 가스의 일부를 빼내서 SCR 시스템에 유입되도록 하였다. SCR 시스템은 설치공간상의 문제로 보트갑판(Boat deck)의 연돌내에 설치하였다. 따라서, 주기관 배기 리시버와 시스템간의 거리가 길어 배기의 온도저하가 크기 때문에, 배기를 가열하기 위하여 3개의 전기가열기를 설치하였

으며, 이 가열기를 이용하여 배기의 온도를 조절할 수도 있도록 하였다.

우레아 용액은 화학적으로 안정된 용액이며, 시스템내에 공급을 위하여 대기온도 상태에서 압축공기로 가압(3bar)된 저장탱크에 담겨져 있다. 우레아 용액은 유량조절이 가능한 제어밸브(control valve)를 거쳐 요구되는 양만큼 혼합기(mixer)에 보내진다. 배기와의 혼합을 원활하게 하고, 운전중 우레아에 의한 노즐 막힘을 방지하기 위하여 압축공기와 함께 분사된다. 주입된 우레아 수용액은 혼합기 내부에서 증발하고, 암모니아 가스로 분해된 다음, 배기 중의 NOx와 혼합된다. 혼합된 가스중의 NOx는 반응기를 통과하는 동안 제거된다. 실험하는 동안 우레아의 석출물이나 검댕(soot)에 의하여 촉매표면이 더럽혀져 저감성능이 열화하는 것을 방지하기 위하여 실험중간에 압축공기를 이용하여 퇴적물을 자주 제거(blow-off) 하였다.

사용된 촉매는 152mm×152mm×150mm 크기의 단일체(monolithic) 구조이며, 워쉬코팅(wash-coating type) 방법으로 제작되었다. 또한, 4개의 촉매가 한층이 되어, 반응기 내부의 위층과 아래층 2단으로 배치하였고, 촉매의 전체 체적은 0.0135m<sup>3</sup> 이다.

각 실험조건에 적합한 배기 유량과 우레아 공급량은 각각 유량계(flow meter)와 제어밸브를 이용하여 컴퓨터로 제어하였다. 배기의 샘플링은 반

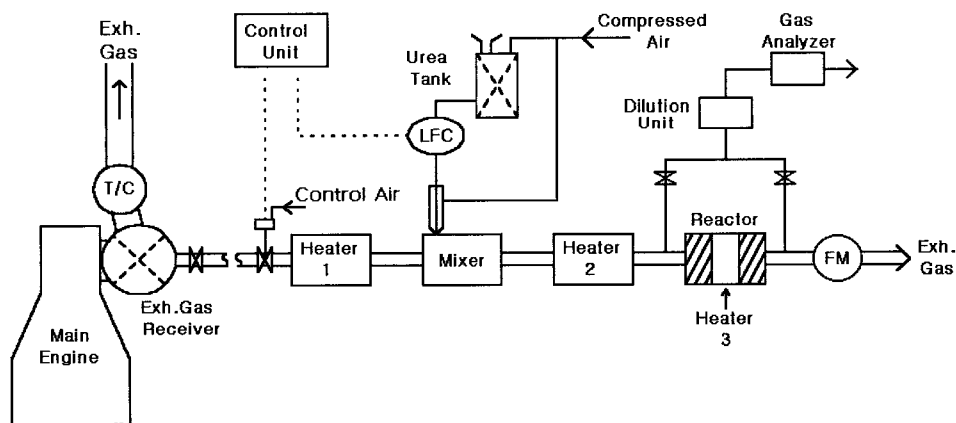


Fig. 1 Schematic diagram of experimental arrangement.

응기의 입구와 출구에서 행하였으며, 20배로 희석시키는 희석기를 통하여 분석기에 유도된다. 분석기는 화학발광법을 이용하는 암모니아 분석기를 이용하였다. 가스분석기의 사양을 Table 1에 나타낸다. 여기에서는 NO+NO<sub>2</sub>를 NOx 라 한다.

**Table 1 Specifications of gas analyzer.**

Name/Type	NH <sub>3</sub> Analyzer Model 17C
Measuring method	Chemiluminescence
Measuring output	NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub>
Measuring ranges	0 - 20 ppm
Extended ranges	0 - 100 ppm
Sample flow rate	600 cc/min

**Table 2 Ship and main engine specifications.**

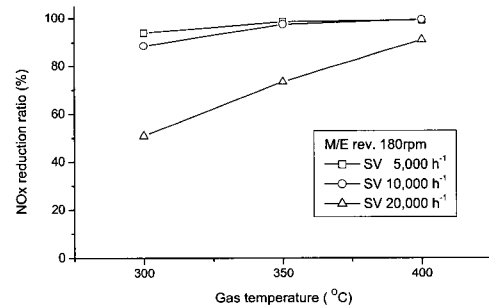
Kind of ship	G/T 3,500 Ton class Training vessel
Main engine type	MAN B&W - 6L35MC
Bore / Stroke	350 mm / 1050 mm
Output / Speed	2,500kW/189.5RPM(NCR)
Compression ratio	12.96
Mean Eff. Press.	14.6 bar at MCR

본 연구에서 설계 제작한 SCR 시스템을 대상 선박에 탑재하였다. Table 2에 대상선박과 주기관의 주요사항을 보인다. 또한, 연료는 B 중유(비중:0.9209, 점도:46cSt at 50°C, 황함유량:2.45%)를 사용하였다. 주기관의 운전조건은 기관 회전수 180 rpm, 토크 11.0 kg·m 이다. 또한 각 조건에서의 측정은 20-30분 정도의 충분한 시간간격을 두어 안정된 상태에서 측정이 이루어지도록 하였다. 시작품의 NOx 저감성능을 조사하기 위하여 각 운전인자(배기온도, 우레아 공급량 및 공간속도)가 NOx의 저감율에 미치는 영향을 조사하였다. 여기서 저감율(%)은 반응기의 입구와 출구에서의 NOx 농도의 비를 백분율로 나타낸 것이며, 공간속도 SV(h<sup>-1</sup>)는 배기유량(Nm<sup>3</sup>/h)과 촉매 부피(m<sup>3</sup>)의 비를 나타낸 것이다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 NOx 저감율에 미치는 SCR 시스템 운전 인자의 영향

Fig. 2는 공간속도가 다른 세 경우에 대하여 반응기 내부온도 즉, 배기온도가 저감율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 우레아의 공급량은 단위시간당 20% 수용액 1몰로 일정하게 유지하였다. 여기서 1몰이라 함은 NOx 예상최대 배출농도를 기준으로 나타낸 것이다. 250°C 경우에는 저감율이 현저히 저하 하였기 때문에 여기에는 나타내지 않았다. 그림에서 보는 바와 같이 반응기 내부온도가 높을수록 저감율이 양호함을 알 수 있다. 또한, 공간속도가 20,000 h<sup>-1</sup>인 경우에는 저감율이 급격히 감소하였으나, 10,000 h<sup>-1</sup> 이하에서는 저하가 크지 않았다. 또한, 반응기 내부의 온도가 400°C 이상이 되면 운전조건에 관계없이 양호한 저감율을 기대할 수 있음을 알았다.



**Fig. 2 Correlation between NOx reduction ratio and gas temperature.**

Fig. 3은 우레아 공급량이 저감율에 미치는 영향을 나타낸 것으로, 배기온도가 다른 경우를 비교하여 나타낸 것이다. 황축의 우레아 공급량은 비교를 위하여 NOx 예상 최대 배출농도를 고려한 실험기준치에 대한 비율로 표시하였다. 그림으로부터 우레아의 공급량을 증가시키면 저감율은 증가하나, 배기온도에 따라 저감율의 최대치가 다르게 나타나고 있으며, 어느 값 이상으로 증가시키면 저감율에 미치는 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 이

는 우레아를 과잉으로 공급하면 저감율에는 영향을 미치지 못하고 뒤에 언급하는 암모니아 슬립이 발생할 우려가 있으므로 적절한 공급량의 선택이 중요함을 의미한다. 또한, 같은 배기온도라 하더라도 장시간 운전하면 반응기의 성능이 열화하여 저감율이 저하함을 알 수 있다. Fig. 4는 시간경과에 따른 저감율의 변화를 나타낸 것이다. 시간의 경과에 따라 저감율은 저하하지만, 배기온도가 높을수록 그 정도는 작아짐을 알 수 있다.

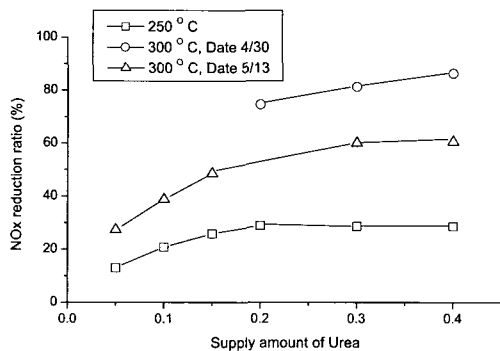


Fig. 3 Correlation between NOx reduction ratio and supply amount of urea.

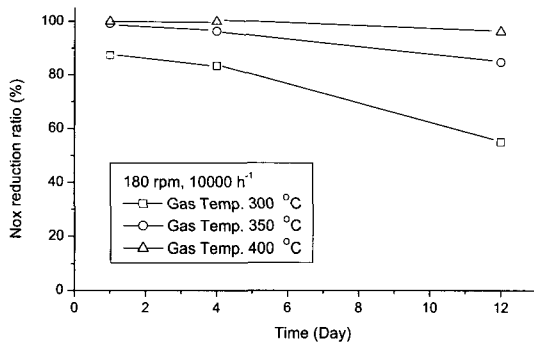


Fig. 4 Variations of NOx reduction ratio according to elapsed time.

이상의 결과로부터 NOx 저감율에 영향을 미치는 SCR 시스템의 운전인자 중 배기온도가 가장 중요함을 알았으며, 우레아 공급량과 공간속도는 높은 저감율을 얻기 위한 상한이 존재함을 알았다. 그러나 반응온도의 증가는 배기의 배출온도를 고

려할 때 대응량의 가열기를 필요로 하는 등 실용상의 문제가 있다. 따라서 가열의 필요가 없는 상태에서 저감성능을 높이기 위한 최적조건의 검토가 바람직할 것이다. 이후의 실험에서는 가스온도를 300°C 로 유지하면서 운전조건에 따른 저감성능의 변화를 분석하였다.

#### 4.2 운전인자의 최적조건

Fig. 5는 SCR 시스템 출구에서 배기의 NOx 배출농도와 암모니아 슬립(slip)을 측정한 결과로, 횡축에 공급 우레아와 NOx의 몰비를 취하여 나타낸 것이다. 여기서 암모니아 슬립은 반응기 출구에 있어서 NOx의 제거에 사용되지 않고 배기와 함께 배출되는 암모니아의 농도를 의미한다. 또한, 앞에서 언급한 바와 같이 1몰의 우레아는 2몰의 암모니아를 생성하므로 Urea/NOx 몰비 0.5 는 Ammonia/NOx 몰비 1.0을 의미한다.

그림으로부터 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>의 경우 우레아 공급량이 0.6 이하의 범위에서는 몰비의 증가에 따라 NOx 농도가 감소하나, 0.6 이상의 범위에서는 NOx 농도는 거의 일정한 값을 나타낸다. 공간 속도가 다른 경우에도 같은 경향임을 알 수 있었다. 그러나, 공간속도가 느린 5,000 h<sup>-1</sup>의 경우 0.7 이상의 범위에서 암모니아 슬립이 발생하고 몰비의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가함을 보인다. 이는 우레아양의 과잉 공급에 의한 것으로 판단된다. 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>의 경우에는 몰비 0.7 이상에서도 암모니아 슬립은 발생하지 않았다. 이는 우레아 공급계통의 특성상 배기의 공급 속도보다도 우레아의 공급속도가 빠르기 때문에 암모니아로의 전환이 충분히 이루어지지 못하였기 때문으로 판단된다. 또한, 공간속도가 적은 5,000 h<sup>-1</sup>의 경우 우레아의 공급량이 적은 몰비 0.3이하의 범위에서 저감성능이 높지 않은 것은 혼합기의 구조적 특성상 소량의 우레아가 공급됨으로 해서 효과적인 혼합이 이루어지지 못하고 촉매표면에 직접 부착되었기 때문으로 판단된다. 이와 같은 현상들은 시스템운전 후 내부검사에서도 확인할 수 있었다.

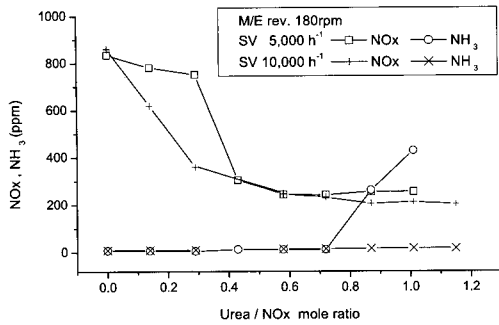


Fig. 5 Variations of NOx and NH3 concentration at various Urea/NOx mole ratio.

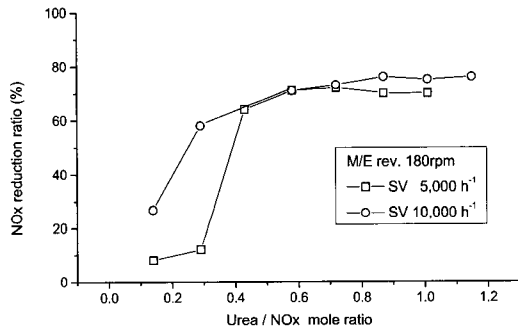


Fig. 6 Correlation between NOx reduction ratio and Urea/NOx mole ratio.

Fig. 6은 Fig. 5의 NOx 배출농도를 NOx 저감율로 환산하여 나타낸 것이다. 그림으로부터 공간속도에 관계없이 몰비의 증가에 따라 저감율은 증가하나 몰비 0.6 이상에서는 저감율의 증가가 크지 않음을 알 수 있다. 또한, 저감율은 몰비를 증가시켜도 80%를 넘지 않았으며, 공간속도를 변화시켜도 NOx의 저감율에 큰 차이가 없었다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과는 본 연구에서 설계 제작하여 실험에 이용한 SCR 시스템의 저감성능의 한계를 나타내고 있다고 판단된다. 즉, 암모니아로의 전환율은 배기온도, 반응시간(가스의 체류시간) 및 혼합상태에도 관계되기 때문에 우레아용액의 특성상 공급된 우레아가 모두 암모니아가 되는 것은 아니며, 전환되지 않은 우레아는 고체화되어 반응기 내부 주변에 부착되거나 배기와 함께 배출되는 것으로 판단된다. 따라서, 혼합기와 반응기

내부의 구조 또한 SCR시스템의 성능에 중요한 설계요소가 된다고 생각한다.

이상의 결과로부터 SCR 시스템의 특성에 기인하는 저감성능의 한계가 존재하며, 본 시스템에 있어서 배기온도를 300℃로 할 경우 최적운전조건은 공간속도 5,000 h<sup>-1</sup>, 몰비 0.6 부근이 되는 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

선박용 디젤기관의 NOx 배출농도를 억제하기 위하여 대표적 후처리 방법인 SCR 시스템을 설계 제작하고, 시스템의 운전인자가 NOx 저감성능에 미치는 영향을 실험적으로 분석하였다. 이상의 실험연구로 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. NOx의 저감성능에 미치는 가장 중요한 인자는 배기온도이다.
2. 환원제로서 우레아를 이용할 경우 암모니아로의 전환율이 정화성능에 중요한 인자가 되며, 이를 위하여 혼합기 및 반응기의 내부구조를 최적화하여야 한다.
3. SCR 시스템은 그 특성에 기인하는 저감성능의 한계가 있으며, 시스템을 최소화하기 위하여 이를 고려한 최적설계가 요구된다.

본 연구는 (주)현대중공업 산업기술연구소의 지원에 의하여 수행되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

[1] U. Schlemmer-Kelling, K.D. Wilkens, J. Zubig, H. Romich, F. Witzel, "Exhaust Gas Aftertreatment Systems Onboard Seagoing Vessels", Proceedings 22nd CIMAC Inter. Congress on Combustion Engines, Vol. 5, pp.1117, 1998, 5.

[2] P.N. Christoffersen, S. Frederiksen, S. Mikkelsen, "Progress in SCR DENOX

and Silencing Technology for Diesel Engine Exhaust Systems", Proceedings 22nd CIMAC Inter. Congress on Combustion Engines, Vol. 5, pp.1131, 1998, 5.

- [3] Lt Cdr G.E. Walters, F. Winterbottom, R. McAdams, R. Airey, "Combined NOx and Particulate Removal From Diesel Exhaust Using A Non-thermal Plasma", Proceedings 22nd CIMAC Inter. Congress on Combustion Engines, Vol. 5, pp.1157, 1998, 5.
- [4] Kjeld Aabo, "NOx Control in Practice and Demands made on Owners and Engine Builders", Material of MAN B&W Diesel Course Seminar at Pusan, Korea, 2001. 5.
- [5] S.A. Roh, "Selective Catalytic Reduction of NOx Using Urea as Reducing Agent in a Fluidizer Bed Reactor", M.S. thesis in KAIST, pp.12, 2000.



**이진욱 (李進旭)**

1992년 2월 한국해양대학교 기관시스템공학과 졸업. 2003년 8월 현재 한국해양대학교 실습선



**김정곤 (金政坤)**

1996년 2월 한국해양대학교 기관시스템공학과 졸업. 2000년 9월 한진해운. 2003년 8월 현재 한국해양대학교 실습선



**양희성 (梁熙星)**

1962년 3월생. 1990년 2월 건국대학교 공업화학과 졸업. 1993년 2월 건국대학교 대학원 졸업(공학석사). 2003년 8월 현재 현대중공업 산업기술연구소 엔진연구실 선임연구원

**고준호 (高準皓)**

1966년 10월생. 1989년 2월 연세대학교 화학공학과 졸업. 1991년 2월 한국과학기술원졸업(공학석사). 1996년 8월 한국과학기술원졸업(공학박사). 2003년 8월 현재 현대중공업 산업기술연구소 엔진연구실 책임연구원



**박기용 (朴起繻)**

1964년 9월생. 1999년 9월 뉴저지 주립대 환경공학과(공학박사). 2003년 8월 현재 현대중공업 산업기술연구소 엔진연구실 책임연구원



**장성환 (張城煥)**

1996년 2월 한국해양대학교 기관시스템공학과 졸업. 2000년 9월 한진해운 근무. 2003년 8월 현재 (재)일본해사협회 선금검사원



## 저 자 소 개



**최재성 (崔在星)**

1952. 5. 19일생. 1974. 2. 한국해양대학교 기관학과, 1976. 2. 한국해양대학교 대학원(공학석사), 1986. 3. 日本 京都大學 大學院 工學研究科(공학박사), 2003. 8월 현재 한국해양대학교 기관시스템공학과 교수



**조권회 (趙權回)**

1955년 4월 25일생. 1979년 2월 한국해양대학 기관학과 졸업. 1979-1996 라스코해운, 현대상선 기관장, 조선감독, 1999년 부경대학교 제어기계공학과(공학석사). 2001년 부경대학교 제어기계공학과 박사과정 수료. 현재 한국해양대학교 기관시스템공학부 부교수



**이재현 (李在玄)**

1961년 3월 13일생. 1984년 한국해양대학교 기관학과 졸업. 1984년 3월 -2000년 2월 현대상선 주식회사 근무(기관장). 2003년 8월 현재 : 한국해양대학교 해사대학 조교수 근무. 2003년 9월 부산대학교 환경대학원 환경공학 박사과정