

## 연료의 황 함량에 따른 열분해 매연입자 특성화의 실험적 연구

이승훈\* · 임상철\* · 안태국\* · 남연우\*\* · 박선호\*†

### An Experimental Study on Characteristics of Soot by Pyrolysis of Fuel with Different Sulfur Contents.

Seunghoon Lee\*, Sangchul Lim\*, Teakook Ahn\*, Younwoo Nam\*\*, Sunho Park\*†

#### ABSTRACT

Soot particles of diesel and bunker-A with different sulfur contents were generated by pyrolysis with varying conditions of fuel flow rate and residence time in the ceramic tube at 1300 °C. TEM and particle size analyzer were used for analysing the primary and the secondary particle size distributions. The results showed that the sulfur content in fuel influences soot inception while the fuel concentration and residence time affects the growth of incepted soot particles.

**Key Words** : Pyrolysis, Sulfur contents, Soot, Size distribution, Soot morphology

최근 매연입자가 환경과 보건에 끼치는 영향에 대한 연구들이 활발하게 수행되고 있다.[1,2] 운송 과정과 전력생산을 위한 발전 등 화석연료의 연소과정에서 생성되는 매연입자들은 연료, 매연 생성과정과 생성환경 등 다양한 요인에 의해 그 특성이 달라진다. 따라서 매연입자의 환경, 보건영향에 대한 연구를 수행하기 위해서는 다양한 조건에서 물리적, 화학적으로 특성화된 매연입자에 대한 폭넓은 이해와 연구가 필요하다. 이를 위해 특성화된 매연입자를 실험실 내에서 모사하기 위한 선행연구로써 조상환 등은 열분해를 통해 액체 또는 기체연료의 유량, 온도, 농도에 따라 잘 제어된 매연입자를 생성하는 매연발생장치를 고안하여 제작하였다.[3]

본 연구에서는 황 함량이 상이한 연료를 사용하여 열분해 매연발생장치에서 매연입자를 생성하고, 생성된 입자에 대한 가시화, 입자크기분포 및 구조적 특성분석을 수행하였다. 연료는 황 함량이 10 ppm, 290 ppm인 경유와 2900 ppm인 벙커유를 사용하였으며, 1300 °C의 고온로에서 각 연료에 대하여 연료 유량, 열분해로 내 체류 시간을 변화시키면서 매연입자를 생성하였다. TEM 사진을 통해 각 매연 생성조건마다 200개 이상의 표본개수를 사용하여 1차 입자(primary particle)크기를 측정하였다.

Figure 1은 열분해를 이용하여 매연을 생성하

는 매연발생장치와 입자크기분석장치(TSI, Nano scan SMPS 3910 / Optical particle sizer 3330)의 구성에 대한 개략도를 보여준다. 입자크기 분석장치는 생성되는 매연입자의 2차 입자 크기 분포를 측정하기 위해 사용되었으며, 각각의 장치는 10-420 nm, 0.3-10 um의 영역에서 부유상태 매연의 공기역학적 크기를 측정한다. Table 1은 열분해 매연발생장치에서 수행된 매연생성 조건을 나타낸다. 연료의 유량은 경험적인 시도를 통해 매연이 너무 과하거나 열지 않고 원활하게 생성될 수 있는 0.02, 0.04, 0.06 ccm(cubic centimeter per minute)으로 선정하였다. 또한 매연입자의 고온로 내 체류시간을 조절하기 위해 carrier 가스(질소)의 유량을 1, 2, 3 slpm(standard liter per minute)으로 공급하였다. Carrier 가스의 유량이 높을수록 연료의 고온로 내 체류시간은 반비례하여 감소한다.

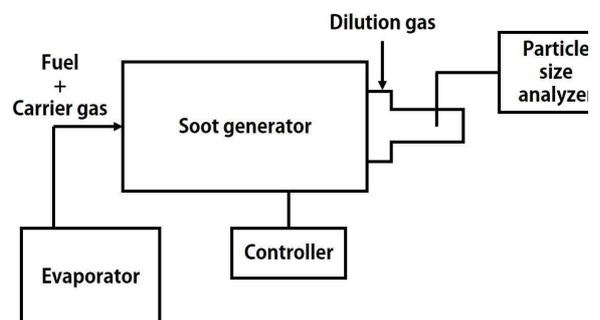


Fig. 1 Schematic diagram of pyrolysis-based soot generator and particle size analyzer.

\* 단국대학교 기계공학과

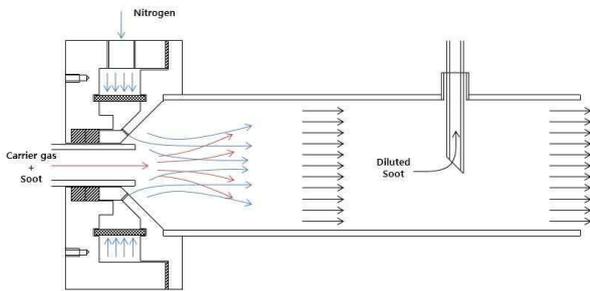
\*\* 한국전급

† 연락처 : sunhopark@dankook.ac.kr

TEL : (031)8005-3527 FAX : (031)-8021-7215

**Table 1 Experimental conditions of soot generation at T= 1300 °C**

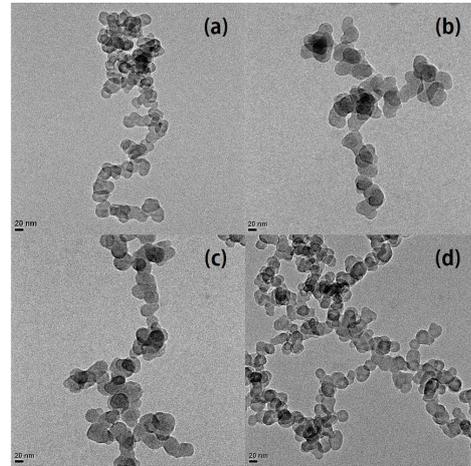
Fuel	Fuel flow rate (ccm)	Carrier N <sub>2</sub> (slpm)
Diesel (S 10 ppm)	0.02	1
		2
		3
Diesel (S 290 ppm)	0.04	1
		2
		3
Bunker-A (S 2900 ppm)	0.06	1
		2
		3



**Fig. 2 Schematic of nitrogen dilution device.**

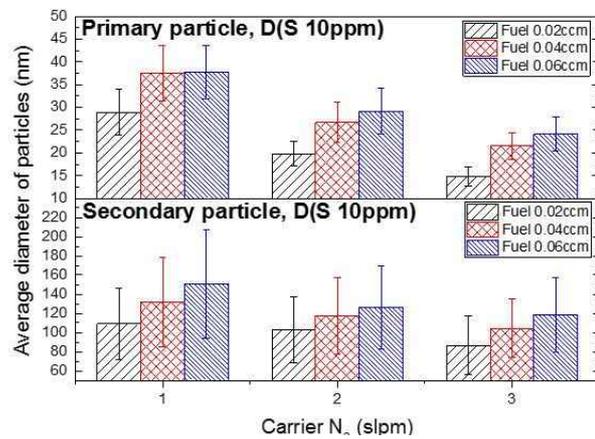
Figure 2는 매연발생장치의 출구에 연결된 질소희석장치와 입자크기분석장치의 프로브가 연결된 개략도를 보여준다. 입자크기분석장치를 사용하여 크기분포를 측정하기 위해 carrier 질소 외에 80 slpm의 희석용 질소를 사용하여 배출 매연의 농도를 기기의 측정 가능범위로 조정하였다.

Figure 3은 황 함량이 10 ppm인 경유를 연료로 사용하고 동일한 체류시간에서 연료의 유량이 달라지거나, 연료의 유량이 같을 때 체류시간이 달라짐에 따라 생성되는 매연입자의 TEM 이미지를 보여준다. 모든 실험조건에 대해 이와 같은 TEM 사진을 분석하여 1차 입자 크기의 평균값을 구하고, 입자크기분석장치를 사용하여 10-420 nm의 영역에서 측정된 2차 입자 크기에 대한 평균값을 연료별 체류시간, 연료유량에 대하여 Fig. 4(S 10 ppm), Fig. 5(S 290 ppm) 그리고 Fig. 6(S 2900)에 나타내었다. 측정된 입자 크기의 평균값을 통해 각 연료의 유량이 많을수록, carrier 질소가스의 유량이 감소하여 고온로내 체류시간이 길어질수록 생성되는 매연입자의 1차, 2차 크기 모두 증가하는 경향이 존재하는 것을 확인했다.

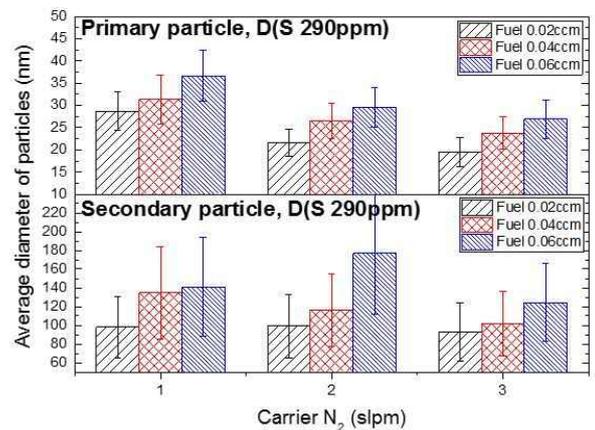


(a) Fuel 0.02 ccm, N<sub>2</sub> 1 slpm  
 (b) Fuel 0.04 ccm, N<sub>2</sub> 1 slpm  
 (c) Fuel 0.06 ccm, N<sub>2</sub> 1 slpm  
 (d) Fuel 0.06 ccm, N<sub>2</sub> 2 slpm

**Fig. 3 TEM images of diesel(S 10 ppm) soot generated at 1300 °C.**



**Fig. 4 Average particle size of diesel(S 10 ppm)**



**Fig. 5 Average particle size of diesel(S 290 ppm)**

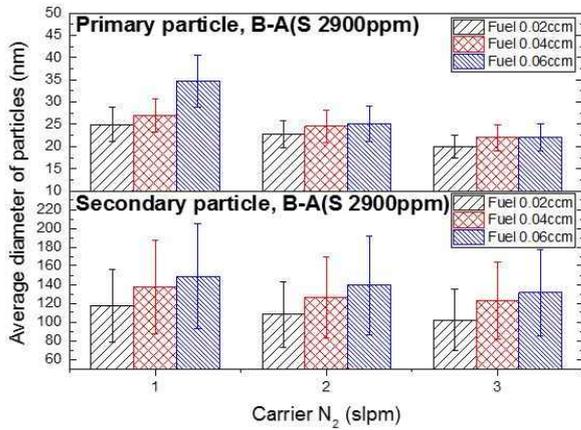


Fig. 6 Average particle size of bunker-A(S 2900 ppm)

Figure 7은 황 함량이 2900 ppm인 병커A유를 사용하여 연료 0.02 ccm, carrier 질소가스 유량 3 slpm 조건에서 생성시킨 매연의 TEM 이미지를 보여준다. 황 함량이 10 ppm 인 연료 조건에 대한 Fig. 3의 이미지에서는 발견되지 않았던 수나노미터의 점 형태입자가 관찰된다. 이러한 점 입자는 황 함량이 2900 ppm의 병커유를 연료로 사용하고 연료의 유량과 carrier 질소가스의 특정 유량일 때에만 관찰되었다. Table 2는 점 입자가 관찰되는 실험조건을 나타낸다. Carrier 질소의 유량이 높아 고온로 내 체류시간이 짧거나 연료의 농도가 높은 실험조건들에서 이러한 점 입자가 관찰되는 것을 알 수 있다.

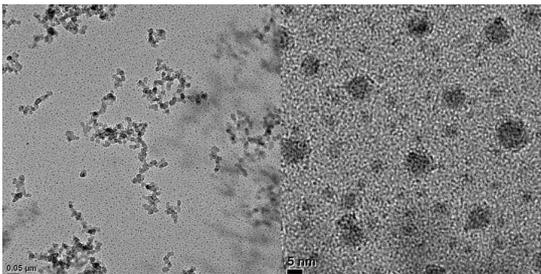


Fig. 7 TEM image of bunker-A(S 2900 ppm) of 0.02 ccm fuel flow rate and 3 slpm of carrier N<sub>2</sub>.

Table 2 Experimental conditions of the cases that incepted soot particles were observed.

T= 1300 °C, Bunker-A(sulfur 2900 ppm)

		Fuel flow rate (ccm)		
		0.02	0.04	0.06
Carrier N <sub>2</sub> (slpm)	1	-	-	-
	2	-	●	●
	3	●	●	●

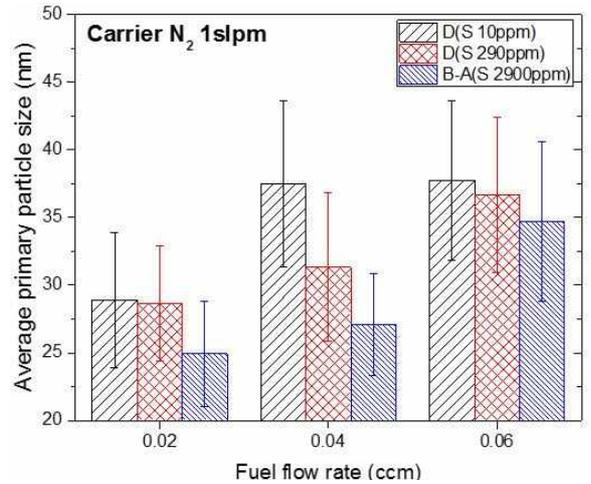


Fig. 8 Average diameter of primary particles by fuels.

Figure 8은 1 slpm의 고정된 carrier 질소가스 유량에서 황 함량에 따른 연료의 종류와 연료유량에 따라 변화하는 1차 입자의 크기를 보여준다. 연료의 황 함량이 높을수록 1차 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 매연입자가 생성되고 성장하는데 충분한 시간이 주어지는 황 함량이 높은 조건에서도 점 입자 관찰되지 않으나, 같은 연료 농도에서 inception 된 입자의 수가 상대적으로 많은 상태에서 성장을 마친 개별 입자의 크기는 낮은 황 함량의 연료에 비해 작을 것으로 판단된다.

수행된 실험들을 통해 점 형태의 입자는 매연 입자의 발생과정에서 초기생성단계(inception) 수준의 입자라고 생각되며, 연료에 함유된 황 함량에 따른 영향이라고 추측된다. 또한 점 매연입자가 발견된 실험조건들은 짧은 체류시간을 가지는 것으로 보아 매연입자가 생성되고 성장하는데 충분한 시간이 주어지지 않고 배출될 때 관찰가능하다. 그리고 황 함량이 많은 연료는 초기 매연입자가 다량 생성되어 같은 연료유량에서 1차 입자의 크기가 상대적으로 감소되는 것이라 생각된다.

## 후 기

본 연구는 해양수산부의 해양안전 및 해양교통 시설기술개발사업의 “선박배출 대기오염원(P, BC) 기후변화 영향평가 및 저감기술 개발” 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

[1] C. Arden Pope III, Douglas L. Rodermund,

Matthew M. Gee, “Mortality effects of a copper smelter strike and reduced ambient sulfate particulate matter air pollution”, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 115, No. 5, 2007, pp. 679-683.

[2] William J. Shaughnessy, Mohan M. Venigalla, David Trump, “Health effects of ambient levels of respirable particulate matter (PM) on healthy, young-adult population”, *Atmospheric Environment* 123, 2015, pp. 102-111.

[3] 조상환, 남연우, 최유열, 이원남, “매연생성과 입자크기 및 매연농도 제어”, 제 47회 KOSCO SYMPOSIUM 초록집, 2013, pp. 201-204.