

디젤 입자상물질 측정 기술



신 동 길(KIMM 열유체환경연구부)

'89 - '93 한국항공대학교 항공기계공학(학사)
 '93 - '96 서울대학교 항공우주공학(석사)
 '96 - 현재 한국기계연구원 연구원

1. 디젤 입자상물질 개념

자동차의 배출가스는 대도시 지역 공기오염의 주요 원인이며, 그 중에서 디젤자동차의 입자상물질 배출에 의한 오염이 큰 비중을 차지하고 있다.

디젤 엔진의 배출가스는 상(state)을 기준으로 2가지로 구분할 수 있는데, 가스상물질(gas)과 입자상물질(Particulate Matter : PM)로 분류된다. 가스상물질은 주로 NOx, THC, CO, CO₂ 등이 주류를 이룬다.

입자상물질은 일반적으로 매연이라고 부르기도 하는데, 정확한 정의는 “배출가스를 여과지에 통과시켜 흘렸을 때 52°C이하에서 여과되는 모든 물질”이며 그림 1, 그림 2에 그 구조를 나타내었다.

직경이 0.01~0.08 μ m 크기의 고상(solid state) 탄소입자가 응집하여 0.05~1.0 μ m 크기의 입자상물질의 핵을 형성하는데, 이 핵의 주성분은 탄소단괴이며 이 핵의 주위에는 여러 가지 다핵방향족 화합물(Poly-nuclear Aromatic Hydrocarbon : PAH)과 액체와 함께 응축된 황화합물(sulphate), 미연탄화수소(unburned hydrocarbon), 수분 등이 둘러싸고 있으며, 이렇게 구성된 전체를 입자상물질이라고 통칭한다.

액체와 함께 응축된 미연탄화수소는 디클로메탄(dichloromethane)이나 벤젠-에탄올 혼합물(benzene-ethanol mixture)과 같은 유기용매에 용해된다 하여 SOF(Soluble Organic Fraction)라 칭하고 유기용매에 용해되지 않는 탄소성분은 soot 또는 SOL(Solid)라고 부른다.

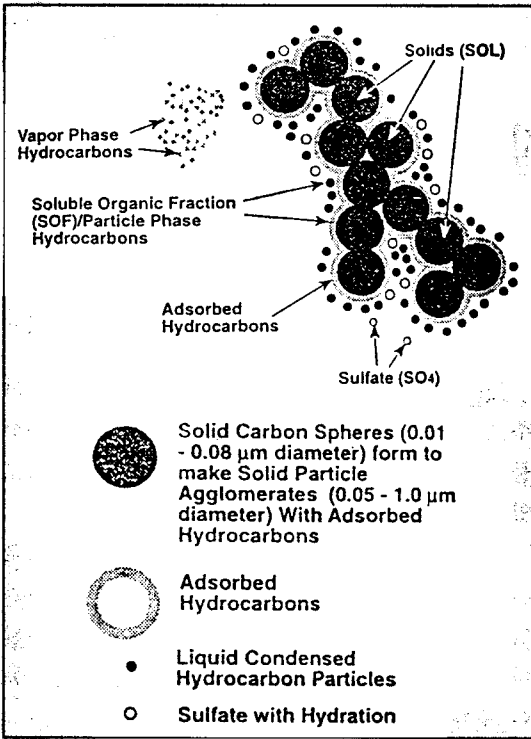


그림 1. 디젤입자상물질 구조

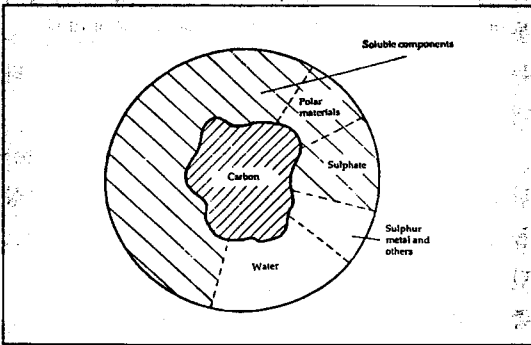


그림 2. 응축물질에 의해 둘러싸인 탄소단과

입자상물질에 흡착된 SOF 중에서는 다핵방향족 화합물(PAH)은 여러 종류의 화합물로 존재하며 이 중에서 benzopyrene, benzofluoranthene, dibenzoanthrance 등은 그 양이 적더라도 인체에 치명적인 발암성 물질로서, 들연변이, 기관지염, 천식, 심장병을 유발하고, 입자상물질중 탄소성분(SOL)은 호흡시 흡입되어 폐속에 깊숙히 침투하여 장시간 체류하여 악성 종양을 발생시키

는 역할을 한다. 또한, 매연은 도시의 시정장해와 기후 영향 등 환경에 해로운 영향도 준다. 미국의 NIOSH(National Institute for Occupational Safety and Health)에서는 매연을 발암물질로 규정해 놓고 있다.^[3]

2. 디젤 입자상물질 형성과정

입자상물질이 형성되는 과정은 그림3에 나타내었다. 원인물질은 공기, 연료, 윤활유 모두를 포함하며 이 중에서 연료에 있는 탄소의 역할이 가장 크다. 디젤엔진의 연소실(combustion chamber)에서 연소과정이 진행될 때, 온도범위가 1000~2800K, 압력은 50~100 bar인 조건에서 수 ms내에 soot가 형성된다. 연소실에서 soot를 포함하여 여러 가지 물질들이 형성되는데, 이 들 중 일부가 성장 및 응집이 되며, 배기과정을 통해 배기 파이프내에서 응집, 흡착 및 응축 과정이 진행하면서 대기중에 나오면 입자상물질이 형성되는 것이다.^[1]

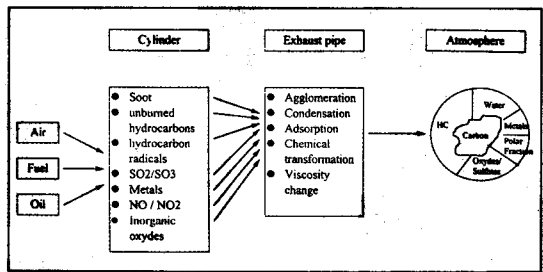


그림 3. 디젤 입자상물질 형성 과정

3. 디젤 입자상물질 측정 기술

대부분의 입자상물질 측정 기술은 대기중으로 방출되는 PM의 양을 결정하는 것이며, smoke meter에서부터 희석터널에 이르기까지 다양하다. 대부분의 측정기술에는 각각의 화학종의 배출률이 일반적으로 낮기 때문에 긴 샘플링 기간이 요구되고, 방출된 배출물들은 화학적으로 불안정하고, 충돌을 통한 변화, 서로 다른 배출물(성

분)간의 화학적 상호작용에 의한 변화 등에 의하여 측정값이 변하므로 주의가 요구된다.

PM을 측정하는 기술은 크게 2개의 카테고리로나눌수 있다. 회석터널에서의 integrated filter 측정 방법과 동력계나 도로상에서의 순간 PM 값을 나타낼 수 있는 실시간 (real-time) 측정 등이 있다.

대형트럭이나 버스에 대한 PM 측정 기준은 고가의 회석터널 장비를 이용하여 특정 드라이브 모드에 대한 필터포집에 의한 측정에 기초하고, 대기중 공기오염에 대한 자동차 매연의 영향을 반영한다. 그러나 회석터널 시험은 피상적인 유용성만 있을 뿐, 입자상물질 배출이 일어나는데 주요한 원인이 되는 조건을 나타낼 수는 없다.

실시간으로 PM의 양을 측정하는 기술은 시험 시 변수의 요인을 진단하는 것을 도울 뿐 만 아니라, 여러 가지 운전조건 중 입자상물질 배출의 분포를 진단할 수 있다.^{[2], [3]}

디젤 입자상물질 측정 기술은 엔진시스템을 효율적으로 개선시키거나, 매연여과장치 개발 등에 필수적인 도구이다. 디젤 입자상물질을 측정하는 방법은 전기전자, 광학부품 등 여러 가지 분야의 기술을 응용하고 있으며, 이미 사용되고 있거나 개발중인 기술중 대표적인 것들을 소개하고, 각 측정기술들의 방법 및 원리, 장단점 등에 대하여 기술하였다

3.1 smoke meter를 이용한 매연농도 측정

Smoke meter는 배출가스를 통과하는 빛의 상대적인 양이나 여지에 포집된 입자의 상대적인 반사율을 측정하며, 직접적으로 PM의 중량을 측정하지는 않고, 가시적인 매연 배출량과 입자상물질의 질량 방출 수준의 대략적인 정보를 제공한다.^[1]

3.2 회석터널(dilution tunnel system)을 이용한 입자상물질 중량 측정

배출가스 규제에 적용되는 표준의 중량 배출

측정에서, 회석터널은 엔진으로부터 입자상물질이 대기중으로 배출되는 물리적, 화학적 과정을 모사(simulation)하여 PM의 중량을 측정하는데 사용된다.^[4]

회석터널에서는 엔진 배출가스의 전체나 일부가 52°C이하에서 대기중의 공기와 회석되고, 회석된 샘플가스는 필터에 여과되어 포집되면, 필터의 측정 전후 무게차이에 의하여 입자상물질의 중량을 측정한다.

회석터널의 종류는 샘플링 방식에 따라 full dilution tunnel, mini dilution tunnel, micro dilution tunnel으로 크게 분류할 수 있으며, 각 시스템의 장단점은 다음과 같다.

Full dilution system은 가장 근원적인 시스템으로서, 엔진의 전체 배출가스를 모두 샘플링하므로, 시스템이 커질 수 밖에 없기 때문에 매우 고가이며, 넓은 설치 공간이 필요하고, 운전 유지비용도 많이 소요되면서 500마력 이하의 엔진에 대해서만 적용이 가능하다. Mini dilution system의 경우는 transfer tube가 길어서 입자상물질과 가스의 소실이 많아 재현성이 좋지 않으며, 시스템의 구성이 복잡하여 여러의 원인이 크고 역시 운전비용도 많이 소요된다. 또한, 시스템의 하드웨어를 변경하지 않으면 특정 크기 이상의 엔진에 대해서는 적용이 어렵고, 대개의 경우 8 시간마다 유량을 보정해야 한다. 또한 회석비가 변하면 다시 보정을 해야 하는 등의 불편함이 따르며, 넓은 설치공간이 필요하다. 한편 micro dilution tunnel의 경우 비용면에서 볼 때 full dilution system의 1/5~1/10, mini dilution system의 2/3 정도이고, 엔진 출력과 형식에 구애받지 않고 적용이 가능하며 샘플링 시간 동안 필터 1개 당 5분 이내에 실시할 수 있는 등의 장점이 많다. Micro dilution tunnel의 시스템 개략도를 그림 4에 나타내었다.

Micro dilution tunnel의 재현성(repeatibility) 확보의 가장 중요한 요인은 MFC(질량유량제어장치)의 정확도 및 재현성이며, 시스템 사용정도

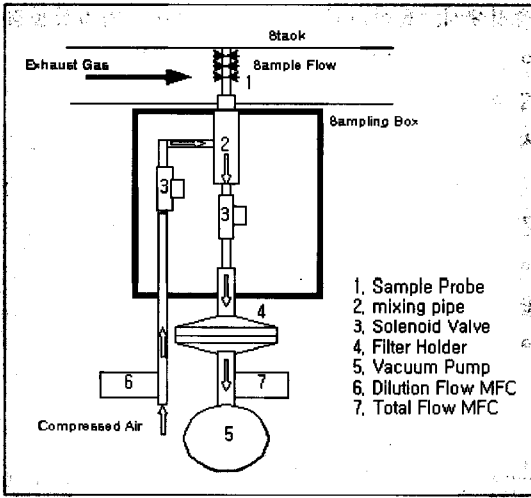


그림 4. micro dilution system 개략도

에 따라 다르겠지만 대략 1년에 1번 정도 MFC의 교정이 필요하다.^[4]

3.3 FID법을 이용한 soot 및 SOF의 실시간 측정^[2]

이 장치는 배출가스분석계 전문 생산 업체인 Horiba에서 최근 개발중에 있다.

PM은 주로 soot, SOF(Soluble Organic Fraction) 및 황화합물로 구성되어 있으며, 이 중에서도 soot와 SOF가 PM의 가장 큰 구성비율을 차지한다. SOF는 미연탄화수소, 산화탄화수소(oxygenated hydrocarbons : ketons, esters, ethers, organic acids), PAH등으로 구성되어있다.

FID를 이용한 PM 분석장치는 천이 시험조건(transient test condition)에서 운전되는 엔진에서 배출되는 PM 성분중 soot와 SOF 성분을 FID(Flame Ionization Detector) 방법을 이용하여 실시간으로 연속 측정하여 soot와 SOF를 따로 독립하거나 합하여 결과를 나타낼 수 있다.

FID는 soot와 SOF의 검출기로서 이용되는데, FID는 자동차의 배출가스중 THC(total hydrocarbon)의 배출량을 측정하는 이미 정착되어 사용되는 정밀한 측정기술이다. FID 분석기

는 수소-헬륨 연료와 공기를 혼합하여 샘플가스를 만들어 버너의 화염에 의해 이온화시킨다. 이때 발생된 이온의 수는 샘플가스중 탄소원자의 수에 비례한다.

검출기는 화염근처에 있는 고전압 전극사이의 이온생성에 의한 전류를 측정함으로써 화염에서 생성되는 이온의 양을 측정하고, 이때 발생한 전류는 증폭되어, ppm C(parts-per-million carbon) 농도 신호로 전환된다.

일반적인 THC의 측정에서 샘플가스는 FID 분석기에 유입되기 전에, 필터에 의해 여과되며, PM이 배출되는 디젤엔진의 배출가스를 여과하지 않고 바로 FID에 유입시켜 신호를 검출하면 그림 5에서 보이는 바와 같이 스파이크(spike) 형상이 관찰된다. 스파이크는 샘플기체중 soot에 의한 신호로 볼 수 있다. 이는 FID에 순수한 탄소입자만으로 구성된 기체를 유입시키면 펄스와 같은 신호를 내보낸다는 실험으로 증명되었다. 그러므로, FID 출력신호중 펄스형상의 신호들을 모니터링 함으로써, PM중 soot 성분을 측정하는 것이 가능하게 된다.

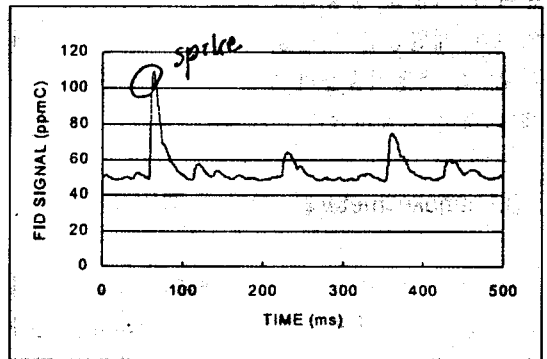


그림 5. PM의 FID 신호

그림 6은 PM중 SOF와 soot를 측정하는 기본 개념도이다. PM을 포함한 샘플가스는 2개의 관으로 분리되고, 하나는 191℃까지 가열되어 FID 분석기로 직접들어간다. 다른 하나는 샘플가스가 52℃로 유지되면서 필터에서 여과되어 THC 성분만 FID로 유입된다.

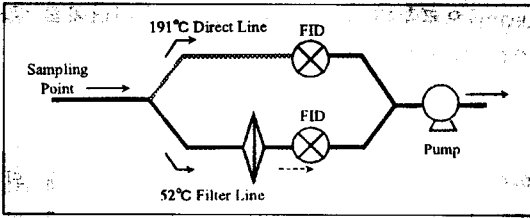


그림 6. SOF 측정의 배출가스 흐름도

그림 7은 그림 6의 FID 분석 신호를 보여주며, 2개 신호의 차이는 52°C와 191°C사이의 HC 성분의 응축에 기인한다. 온도의 차이로 인한 HC 성분의 신호는 SOF 정보로서 사용된다.

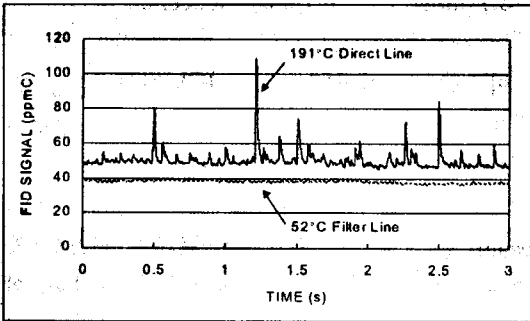


그림 7. 191°C Direct line과 52°C Filter line의 신호

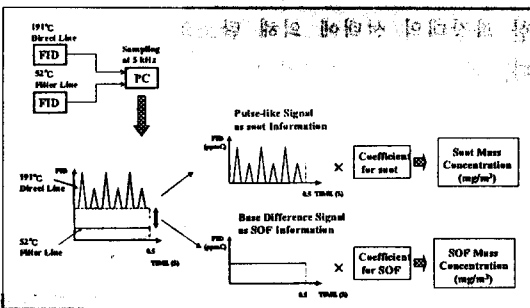


그림 8. 신호처리 흐름도

그림 8은 신호처리 흐름도(signal processing flow chart)를 나타낸다. FID로부터의 각각의 아날로그 신호는 5kHz 정도로 PC에 의해 샘플링 된다. 직접관(direct line)의 FID 신호는 THC의 농도에 해당하는 기저신호(base signal)와 soot의 농도를 나타내는 펄스신호(pulse signal)부로 구분된다. 그리고 191°C direct line과 52°C filter line으로부터의 기저신호의 차이는 SOF 성분의

로 계산된다.

FID의 신호는 ppm C로 표현되기 때문에, 이들의 단위는 PM 측정단위인 mg/m³으로 전환되어야 한다. soot와 SOF의 단위 전환계수(conversion coefficient)를 찾기위하여 real-time PM 분석기와 full dilution tunnel을 이용한 상관관계 시험이 수행되어야 한다.

3.4 optical extinction을 이용한 soot의 실시간 측정^[3]

소광(optical extinction) 방법에서는 PM 성분 중 SOF 부분을 제외한 탄소성분(soot)만을 실시간으로 측정하며, 그림 9에 optical extinction의 측정방법을 나타내었다.

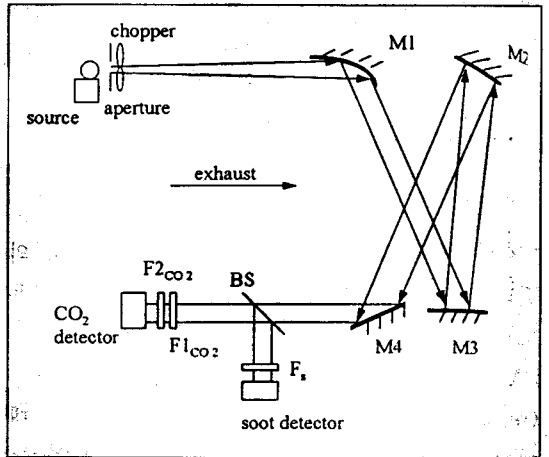


그림 9. optical extinction 측정 방법

측정된 soot의 농도는 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$M_{soot} = \frac{\ln\left[\frac{I_0}{I}\right]}{A_{ext} L_{tot}}$$

M_{soot} : 배기가스중 탄소성분의 질량농도(g dry carbon/m³)

I₀ : soot가 없을때의 광강도(light intensity)

I : 광경로길이(path length) L_{tot}를 진행한후의 광강도

A_{ext} : 소광계수(mass specific extinction coefficient)

실시간 배출가스 유량을 구함으로써, 실시간으로 측정된 탄소농도를 측정시간에 대하여 적분하여 회석터널 측정에서 얻어진 PM 값과 비교할 수 있다. 통상적으로 회석터널의 PM 중량보다는 약간은 작은 값을 가지며, 이는 PM 중 SOF 성분의 측정이 제외되었기 때문이다.

Extinction 측정의 장점은 우수한 반응성, 비교적 간단한 장치, 저렴한 비용 등의 장점을 가지고 있고, 반면 SOF 성분 측정이 불가능하고, 낮은 soot 농도에 대해서는 민감도(sensitivity)가 떨어진다는 단점이 있다. 회석터널의 필터측정에 의한 PM중량과의 상관도는 일반적으로 20% 이내의 오차가 있으며, SOF 성분이 작을 경우에는 좀 더 우수한 상관도를 갖는다.

3.5 Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM)

이 장치는 배출가스의 일부분을 직경 12mm의 필터가 장착되어 있는 진동자(micobalance)에 유도하여, 필터에 PM이 축적되게 된다. 필터에 PM이 축적됨에 따라, 진동자의 공진주파수(resonance frequency)가 변하게 되며, 시간에 대해서 축적된 PM 질량을 미분하여 PM의 질량농도가 얻어진다. 한 순간에서 다음 순간까지 배출가스의 온도나 탄화수소 증기 농도의 변화가 크다면, 축적된 PM으로부터의 가스누출이 마이너스 질량 농도를 나타낼 수 있다는 단점을 가지고 있다. TEOM 측정치와 회석터널의 측정치는 10~30%의 상관도를 나타내며, 반응성 또한 좋지 못한 단점이 있다.

3.6 photoacoustic spectroscopy

배출가스중의 입자들이 펄스빔(pulsed light

beam)으로부터 에너지를 흡수하고, 에너지를 흡수한 입자들은 주위 기체에 열을 전달한다. 결과적으로 주변 기체들은 주기적인 팽창과 냉각에 의한 압력파(pressure wave)를 발생하며, 민감한 마이크로폰에 의해 이 압력파들이 검출되게 된다. 압력파의 진폭은 주로 탄소입자(soot)에 의해 흡수된 에너지의 양에 비례하며, 전체 PM의 양을 반영하는 것은 아니다. 반응시간(response time)은 적은 샘플유량 때문에 수 초 정도로 국한된다.

3.7 laser-induced incandescence

이 방법은 화염(flame)이나 디젤엔진의 연소실과 배출가스중 soot 농도를 측정하는 방법으로서, 계속 개발되고 있는 측정기술이다.

Soot의 탄소입자는 펄스레이저 빔(pulsed laser beam)의 에너지를 흡수한다. 레이저 펄스의 강도는 입자를 증기점(vaporization point)인 약 4000K 까지 상승시키기에 충분해야 하며, 뜨거운 입자로부터의 백열광(incandescence)은 적당한 파장대의 선택에 의해 탄소의 농도가 측정된다. 반응시간은 레이저의 반복주파수(repetition frequency)에 의해 결정되고, 통상 1초 보다는 작으며, 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지의 농도 측정이 가능하다. 단점은 레이저 장비가 고가인 점과 SOF 성분에 대한 민감도가 떨어진다는 것이다.

4. 결 론

입자상 물질(PM)은 탄소입자(soot), 미연탄화수소, PAH, sulfate 등 여러 가지 물질들이 복합적으로 뭉쳐진 물질이고, soot와 SOF 성분으로 크게 대별할 수 있다. PM 측정방법에는 회석터널을 이용하여 전체 PM의 중량을 측정하는 방법이 있고, 실시간으로 soot나 SOF를 측정할 수 있는 방법이 있으며, 목적에 따라 측정방법을 선택할 수 있으나, 이들을 병행하거나 복합하여 사

용하는 것이 최적의 방법이라고 사료된다. 또한 디젤 배출가스의 규제치가 점점 강화됨에 따라 PM 중량 기준치가 기존 장비의 편차범위 수준 이하로 낮아지기 때문에, 매우 정밀한 PM 측정 장비의 개발이 대두되고 있는 시점이다.

참 고 문 헌

- [1] John B. Heywood, "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill, New York, pp626-647, 1987.
- [2] H. Fukushima, I. Asano, S. Nakamura, K. Ishida, and D. Gregory, "Continuous Measurement of Soot and Soluble Organic Fraction Emission from Advanced Powertrain" Seoul 2000 FISITA Automotive Congress, F2000H211.
- [3] David L. Hofeldt and Guoguang Chen, "Transient Particulate Emissions from Diesel Buses" SAE960251, 1996.
- [4] 신동길, 이진욱, 정용일, 김해룡, "디젤 입자상물질 측정을 위한 마이크로 회석터널 시스템내 주요인자별 특성해석", KSAE99380168, 1999.