

대형경유차 저공해기술 적용에 따른 나노입자 배출특성 Characteristics of Nano-particles Exhausted from Heavy-duty Diesel Vehicles with Low Emission Technology

임철수* · 류정호 · 엄명도 · 황진우 · 김예은
국립환경연구원 자동차공해연구소
(2003년 10월 27일 접수, 2004년 3월 21일 채택)

Cheol-Soo Lim*, Jung-Ho Yoo, Myoung-Do Eom,
Jin-Woo Hwang and Ye-Eun Kim
*National Institute of Environmental Research
Motor Vehicle Emission Research Laboratory*

Abstract

Diesel engines which emit a lot of PM and NO_x have been known as a main air polluter. Especially, diesel particulate matters (DPM) including black smoke are hazardous air pollutants to human health and environment. The nations retaining advanced engine technologies have reinforced emission regulations. To meet these regulations diesel engine manufacturers have developed low-emission diesel engines, aftertreatment equipments, alternative fuel technologies and so on. In this study, particle number concentrations characteristics according to particle size and engine driving conditions were analyzed when these low-emission technologies were applied. There was a tendency of increasing particle number concentrations from heavy-duty diesel engines with increasing engine rpm and load rate. In the cases of CDPF (Catalytic Diesel Particulate Filter), CNG (Compressed Natural Gas) engine and ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel) more than 99% of particle number concentration were removed.

Key words : Aftertreatment equipment, Particle number concentration, CDPF, CNG, ULSD

1. 서 론

자동차에서 배출되는 오염물질은 크게 CO, THC, NO_x, CO₂와 같은 가스상물질과 입자상물질로 나눌 수 있다. 이러한 오염물질들은 사용되는 연료의 종류 및 조성에 따라 차이가 있으나 인체에 해로운 성분들이 대부분이다. 많은 연구자들은 이러한 성분들이

인체 및 대기환경에 미치는 영향을 조사하고 그 저감방안에 대한 기술적인 방법들을 연구하고 있다. 특히 근래에 들어 자동차, 그 중에서도 경유차에서 배출되는 나노입자의 인체 위해성에 대한 연구가 매우 활발하다. 이는 경유 입자상물질 (DPM; Diesel Particulate Matter) 중에는 발암성 및 돌연변이원성 물질들이 포함되어 있고, 이러한 입자들은 대부분 미세입자이므로 인체 호흡기 계통의 폐포까지 침투된다고 알려져 있기 때문이다 (HEI, 2002, 1999; CONCAWE, 1999; California EPA, 1997).

* Corresponding author
Tel : +82-(0)32-560-7621, E-mail : lcs6713@hanmir.com

이러한 입자상물질을 저감시키는 방법은 엔진연소 이후의 배기관 라인에 DPF (Diesel Particulate Filter, 경유입자상물질 여과장치)와 같은 후처리장치(after-treatment device)를 장착하는 방법과 고압연료분사방식과 같은 연료시스템 등 엔진기술을 개선하는 방법, 그리고 CNG (Compressed Natural Gas, 압축천연가스)와 같은 대체연료를 이용하는 방법 등이 있다. 현재 경유를 사용하는 자동차나 엔진의 저배기기술은 유럽이 다른 지역에 비해 좀 더 앞서 있으며, 미국과 일본 등도 많은 기술을 개발하고 있다.

경유자동차에서 발생하는 입자상물질은 연료와 관련하여 탄화수소계의 불완전연소 과정에서 미연소된 연료와 엔진 윤활유에서 기인한다(Degobert, 1995). 경유입자상물질은 배출가스온도, 연료조성, 엔진기술 및 운전조건 등에 따라 배출특성이 달라지며, 이러한 조건들에 따라 수 nm에서 1,000 nm까지 입자 크기 분포를 나타낸다(Mayer, 2002; Kittelson *et al.*, 1999). 경유엔진에서 배출되는 입자상물질의 입경별 분포는 질량농도(mass concentration) 기준으로 100~300 nm에 집중되어 있으며, 개수농도(number concentration) 기준으로는 60~200 nm으로 다양한 분포특성을 갖는다(김민철 등, 1999).

현재 경유차에서 배출되는 입자상물질에 대한 규제기준은 입자크기에 관계없이 전체 입자상물질에 대한 중량단위규제를 사용하고 있으나, 이미 새로운 방식으로 변경될 개연성이 다분히 있다. 그 이유로 인체의 건강에 대한 위해도는 입자의 크기에 반비례한다는 것이다. 미국의 HEI (Health Effects Institute) 조사에 의한 결과에서도 인체에 미치는 영향이 크고, 폐포에 침착율이 높은 입자는 100 nm 이하의 극미세 입자라고 규명하였으며, 이러한 사실은 많은 연구자들에 의해서 조사되었다(HEI, 2002; Mayer, *et al.*, 1995). 이러한 중요성들로 인해 유럽을 중심으로 미국 등 선진 외국에서는 향후 입자상물질의 배출가스 규제기준을 단순히 총질량을 환산하는 규제뿐만 아니라 인체에 유해한 미세입자들의 대표적인 크기분포를 기준으로 하여 개수 또는 질량으로 규제하는 방안도 검토 중에 있다(OICA, 2003; FOEFL and FEDRO, 2001).

본 연구에서는 이처럼 인체유해성 및 대기환경측면에서 중요성이 더해가는 경유차 배출 나노입자의 배출특성과 이의 저감기술로 개발되고 있는 저공해

기술 적용시 나노입자 배출특성을 비교·분석하였다. 이러한 연구결과는 향후 저공해기술 평가 기준 및 경유차 배출 나노입자 규제기준 마련의 기초 자료로 활용될 수 있으며, 대기환경에서 미세먼지 생성 메커니즘과 거동 특성을 이해하는데 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 이론적 고찰

2.1 경유입자상물질의 구성 및 크기분포

경유자동차에서 배출되는 입자상물질은 처음 배출될 때는 핵화모드(nuclei mode)로 그 크기가 0.05 μm 이하이며, 대부분 탄소성분으로 구성되어 있다. 미국 EPA의 경유입자상물질에 대한 정의를 살펴보면 다음과 같다(U.S. EPA, 2002). "Particulates are all exhaust components (with the exception of condensed water) that are deposited on a defined filter after having been diluted with air to a temperature below 51.7°C". 즉, 입자상물질은 약 52°C 이하의 온도로 희석된 배출가스를 여지에 채취하여 얻은 것인데, 이는 연소실에서 고온으로 배출되는 배출가스가 배기관을 통해 대기 중으로 배출될 때의 온도와 유사하게 맞춰짐으로써 실험실에서 차량이나 엔진의 시험조건을 일반 대기 중 배출조건과 최대한 유사하게 보정하고자 함이다. 경유입자상물질은 액체상과 고체상의 물질을 모두 포함하고 있으며, 크게 다음과 같이 구성되어 있다.

- ① Solid Fraction (SOL)-elemental carbon
- ② Soluble Organic Fraction (SOF)-organic material
- ③ Sulfate Particle (SO₄)-hydrated sulfuric acid

그러므로 총 입자상물질 (TPM; Total Particulate Matter)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{TPM} = \text{SOL} + \text{SOF} + \text{SO}_4 \quad (1)$$

이외에 결합수, 중금속 등도 일부 함유되어 있다.

엔진에서 처음 배출되는 입자는 탄소성분(SOL)이며 배기 시스템에서 온도에 따라 산화와 응집이 달라지며 그 특성이 변하게 된다. 일부 입자는 배기관 벽에 온도차에 의한 열영동에 의해 침착된다. 물리적·화학적 특성은 희석 터널에 들어가면서 변하며, 탄소류는 불완전 연소 등에 의해 연료나 윤활유 등

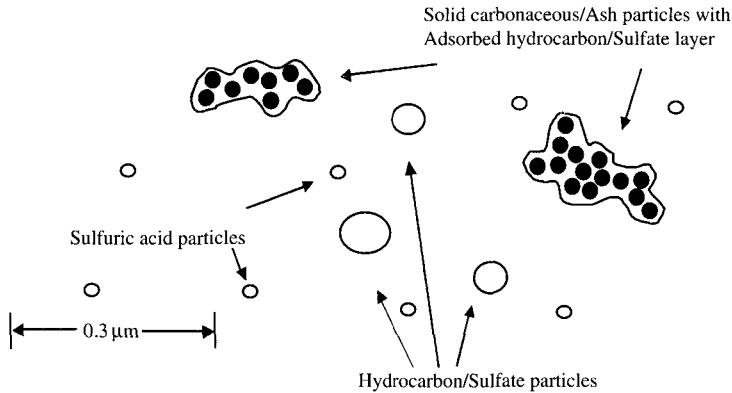


Fig. 1. Typical structure and composition of diesel engine exhaust particles.

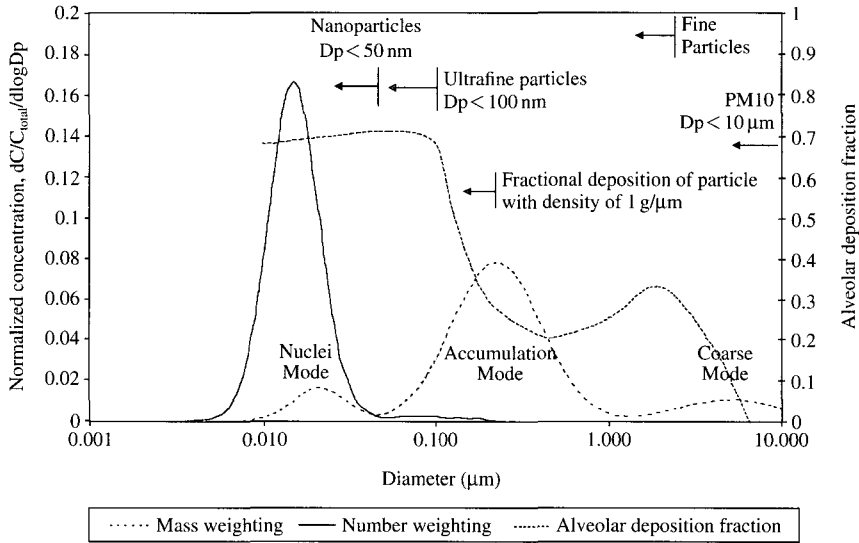


Fig. 2. Typical diesel particle size distribution.

이 응축하거나 탄소입자의 표면에 흡착되어 경유입자상물질의 용해성 유기분(SOF)이 된다. 전체 입자상물질에서 용해성 유기분의 비율은 엔진과 운전조건에 따라 다르며 용해성 유기분의 대부분은 미연소된 연료와 윤활유가 원인이 된다. 그림 1과 2는 일반적인 경유입자상물질들의 구조 및 조성과 전형적인 경유자동차에서 배출되는 입자들의 크기별 개수 및 질량농도와 폐포침착율을 나타낸 것이다(Kittelson and Imad, 1999; Kittelson, 1998).

2.2 경유입자상물질의 입경측정 변수의 영향

실제 도로 운전시에 발생하는 조건과 유사한 환경을 실험실에서 얻고자 할 때 도로 주행 중 배기관으로 배출될 때의 환경조건들과 배출가스 배출특성들과의 상호관계를 이해하는 것이 중요하다. 이러한 환경적 측정변수들로는 포화비, 입자들의 다양한 회석비, 시료채취 조건에서 머무르는 체류시간, 상대습도 및 회석 또는 유입온도, 회석공기에 포함된 입자나 가스 농도 등이 있다. 또한, 입자크기나 개수, 입자조성, 휘발성 입자 전구물질의 양이나 조성 등을 포함해서

측정된 입자에 영향을 미치는 배출가스 특성 등도 포함된다.

대형 경유엔진 및 소형경유차에서 배출되는 입자들의 배출특성을 분석하기 위해 고려되어야 할 많은 조건들 중에서 입자상물질의 배출에 가장 큰 영향을 미치는 변수로는 운전조건(시험모드)으로 알려져 있으며, 다음으로 시험차량의 차령과 후처리장치, 운행 고도, 연료분사시기 등이 있다(Brodrick *et al.*, 2002; Clark *et al.*, 2002; Degobert, 1995).

대부분 자동차나 엔진에서 배출되는 오염물질의 배출특성을 분석하고자 할 때는 어떠한 시험운전조건을 선정하느냐에 따라 그 실험의 성패가 엇갈리는 경우도 있다. 즉, 시험운전조건은 시험차량들의 실제 도로상의 주행조건을 실험실에서 재연하는 것이기 때문에 그 실험에서 평가하고자 하는 실험의 목적에 맞게 운전조건을 선정하여야 한다. 일반적으로 차대동력계를 이용하는 소형차량의 경우 차속별 운전조건을 사용하며, 대형버스나 트럭처럼 차량의 크기가 커서 엔진만을 떼어 엔진동력계를 사용할 경우 엔진회전수와 엔진부하율을 달리한 운전조건을 많이 사용한다.

2. 3 경유입자의 생성과정별 영향인자

표 1은 후처리장치 장착시 엔진연소로부터 대기

중 배출에 이르기까지 가스-입자의 상변화 과정과 경유입자에 영향을 미치는 물리적 변수들을 과정별로 정리한 것이다(Kirby and John, 1996). 초기의 탄소구체들은 핵화에 의해 연소실에서 생성되며, 상당 부분은 연소실 팽창과정 동안 산화된다. 산화되지 않은 입자들은 경유입자들과 관련한 긴 사슬(long-chain) 집합체나 밀집체를 형성하기 위해 함께 덩어리를 이룬다. 이러한 입자들이 대부분 축적모드(accumulation mode)를 구성한다. 덩어리를 이루지 못한 초기 탄소입자들은 핵화모드 크기 범위로 존재한다. 배기시스템에서 온도가 충분히 높다면 제한된 산화와 응집이 발생되고, 입자들은 또한 열영동력 때문에 배기관 벽면에 침착된다. 세라믹 필터 트랩이나 매연 후처리장치와 같은 배출가스 후처리기술들은 배가스 흐름으로부터 경유입자들을 제거하고, 산화촉매는 가스상 HC, CO, SO₂를 산화시킴으로써 가스상 성분들을 정화시키는데 사용된다. 단시간 대기 조건과 유사한 희석터널 내에서는 입자의 표면으로 상당부분 HC의 흡착과 응축이 일어난다. 용해성유기분은 유기 용매를 사용함으로써 포집된 입자들로부터 제거되는 탄화수소 성분들로 이루어진다. 새로운 입자들은 핵형성으로 불리는 가스-입자 변환(gas-to-particle conversion)과정에 의해 희석터널에서 생성될 수 있

Table 1. Schematic of the particle and gas phase processes and factors affecting the particle size distributions.

Step	Particle and gas phase processes	Factors affecting particles
Engine	-Particle formation by carbon nucleation -Oxidation -Agglomeration	-Engine design-fuel injection and mixing -Operating conditions -Fuel -State of maintenance
Exhaust system	-Oxidation -Agglomeration -Thermophoresis	-Exhaust temperature -Particle concentration -Exhaust system design
Aftertreatment devices	-Physical removal of particles -Chemical reactions of gas phase species	-Ceramic particle trap -Oxidation catalytic converter
Dilution tunnel	-Adsorption and condensation -Nucleation -Gas-to-particle conversion -Chemical reactions -Partitioning of HC species between particle and vapor phase	-Dilution ratio -Vapor pressures -Relative humidity/water vapor concentration -Temperature -Time
Atmosphere transport and transformation	-Photochemical reactions -Particle surface reactions -Gas-to-particle conversions -Partitioning of HC species between particle and vapor phase	-Gas species concentration -Solar radiation -Time

다. 최종적으로 입자들은 대기 중으로 배출되는 과정을 거치는데 이들은 주로 광화학반응이나 정도는 덜 하나 입자표면 반응들이다. 탄화수소의 핵화나 질소, 황의 산화로 인해 가스가 입자로 전환될 수 있다. 이러한 입자들은 연소원으로부터 배출되고 대기 중에서 입자로 전환될 때 가스상이기 때문에 2차 입자로 고려된다.

2. 4 경유자동차의 저공해기술

자동차에서 배출되는 오염물질을 저감시키는 방법은 엔진개선에 의한 방법, 연료질 개선에 의한 방법, 그리고 후처리장치를 사용하는 방법 등이 있다. 그 중에서 가장 단기적으로 효과를 얻을 수 있는 방법이 후처리장치를 이용하는 방법인데, 여기에도 많은 기술들이 개발되었거나 개발 중에 있다.

휘발유 및 LPG 차량의 경우 국내에는 1987년에 삼원촉매 (three-way catalyst)가 먼저 도입되어 상당한 오염물질 저감효과를 거둔 바 있으나 경유차는 연료의 특성상 매연과 같은 입자상물질이 많이 배출되기 때문에 이를 효과적으로 제거할 수 있는 기술들이 활발히 개발되고 있다. 현재 경유차에 적용 가능한 후처리기술로는 크게 4가지로 구분된다(SAFLE, 2000).

- ① 자동차 배출가스 성분 중 입자상물질 (soot를 포함한 particulate)을 포집하여 버너, 히터 등 별도의 재생방법으로 제거시키는 트랩 (trap) 기술
- ② 필터자체에 촉매를 담지하여 일정온도 이상 조건에서 연속재생이 가능하도록 하는 연속재생식 디젤필터 (CRT; Continuously Regeneration Trap, CDPF; Catalyzed Diesel Particulate Filter) 기술
- ③ 가솔린 자동차의 삼원촉매처럼 배출가스내의 가스상물질 (HC, CO, NO_x)과 입자상물질내의 SOF (용해성유기분) 등을 촉매를 이용하여 산화시키는 디젤산화촉매 (DOC; Diesel Oxidation Catalyst) 기술
- ④ 엔진제어기술과 촉매 후처리기술 및 첨가제기술 등을 통합적으로 제어하여 PM 및 유해 배기가스를 산화시키는 기술 등을 들 수 있다.

다음으로는 대체연료사용에 의한 자동차 대기오염물질의 저감방법이 있다. 현재 자동차에 사용되고 있는 연료는 휘발유, 경유, LPG가 대부분이며, 최근에 일부 CNG 버스 등의 운행을 통한 CNG가 사용되고 있다. 자동차에서 배출되는 오염물질 배출특성을 다루고자 할 때 연료의 종류에 따라 오염물질 배출량

이 얼마나 차이가 있는지를 비교할 필요가 있다. 이는 연료별 배출규제 및 대기오염기여도 평가 뿐만 아니라 대기질 개선정책을 수립하기 위한 기초 자료로 활용된다. 자동차에서 배출되는 입자들도 연료종류에 따라 큰 차이를 나타내는데, 이러한 연구결과들은 대기시정감소나 인체 유입, 배출저감기술 개발 등에 이용되기 때문에 대기환경학적, 보건학적으로 매우 유용하게 사용된다.

3. 연구 방법

본 연구에서는 후처리장치 중 촉매식 경유입자상물질 여과장치의 사용과 대체연료 중 현재 운행되고 있는 CNG 버스 엔진을 대상으로 미세입자의 배출특성 및 저감성능을 경유엔진과 측정·비교하고자 하였다. 또한, 대체연료는 아니지만 연료에 의한 영향을 알아보기 위해 2002년 월드컵 대회 기간에 한시적으로 사용되었고, 향후 2005년부터 도입될 예정인 초저황경유 (ULSD, Ultra Low Sulfur Diesel) 사용시 나노입자 배출특성을 일반경유와 비교하여 분석하였다.

3. 1 입경측정방법

경유자동차에서 배출되는 나노입자의 배출특성을 측정하기 위한 장치는 기본적으로 long DMA (Differential Mobility Analyzer, TSI 3081)와 CPC (Condensation Particle Counter, TSI 3010)로 구성된 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI 3936)를 사용하였고, 배기관내의 배출가스를 동축 흡인하여 회석관에 공급할 수 있는 이송관과 회석공기 공급장치, 혼합노즐 그리고 SMPS와 연결된 샘플링관으로 구성되어 있다. 이송관에는 차압계와 임계오리피스를 설치하여 유량을 제어하고, 배기관과 회석관에 각각 압력 및 온도 측정기를 설치하였다. 회석공기의 유량을 제어하고, 핵화 및 응축현상을 최소화하기 위하여 건조공기를 공급하였으며, HEPA (High Efficiency Particulate Air) 필터를 사용하여 입자상물질을 제거하였다. 대형엔진에서 배출되는 배출가스는 운전조건에 따라 80~700°C 사이를 유지하게 되며, 이 배출가스의 일부는 이송관을 거쳐 HEPA 필터로 여과된 회석공기와 함께 길이 약 1m의 회석관에서 회석된다. 경

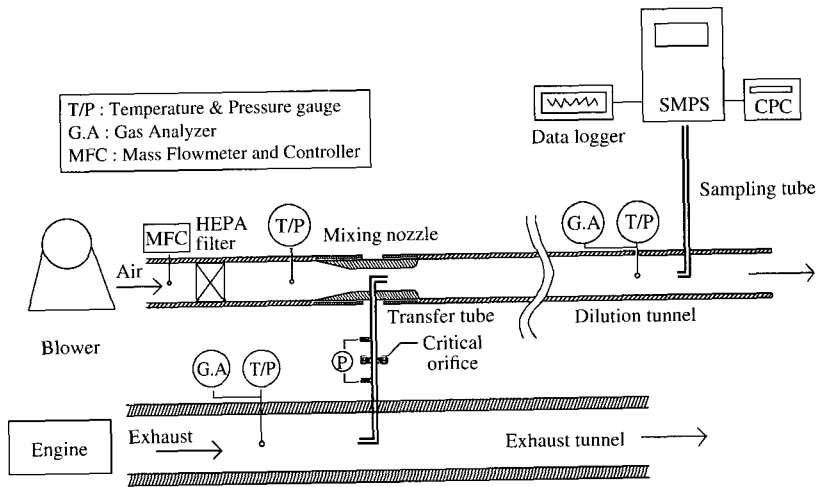


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

유자동차 입자상 오염물질의 크기분포에 큰 영향을 주는 희석비는 배기관과 희석관에서 각각 측정된 CO₂의 농도를 이용하여 결정하였으며, 등속흡입량과 희석공기량을 이용한 계산결과와 비교하였다. 대형엔진에서 배출되는 미세입자를 측정하기 위한 장치 구성도를 그림 3에 나타내었다.

3.2 배출가스 측정방법

일반적으로 DPF와 같은 후처리장치의 성능을 평가하기 위해서는 실제 도로를 주행할 때와 유사한 운전조건이 사용되어야 하며, 지속적인 저감성능을 만족시키기 위해 재생 (regeneration)이 일정 온도조건에서 발생되어야 한다. 이를 실험실적으로 수행하기 위해서 엔진동력계 (engine dynamometer)상에 대상엔진과 DPF를 장착하여 시험하였다. 엔진동력계는 630 kW의 AC동력계로서 동력계, 동력계 제어장치, 연료 및 냉각수, 윤활유 온도조절장치 등으로 구성되어 있다. 그림 4는 엔진이 장착된 엔진동력계의 모습을 나타낸 것이다.

본 연구에 사용된 DPF는 국내 S사에서 개발한 촉매필터방식의 입자상물질 여과장치로서 촉매를 벽유동형 세라믹필터에 코팅한 형태이다. 재생방식은 촉매 및 배출가스 열에 의한 자연재생방식 (self-regeneration, passive regeneration type)으로서 포집된 입자상물질의 강제재생을 위한 추가적인 열원이 불필

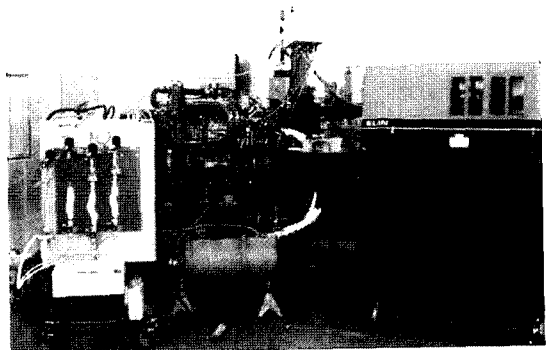


Fig. 4. Engine dynamometer equipped with heavy-duty diesel engine.

요하다. 단, 이러한 촉매방식의 DPF의 정상적인 운영을 위해서는 경유 중 황함량이 50wt. ppm 이하인 초저황경유의 사용이 필요하며, 실제 본 연구에 사용된 경유는 황함량 2~10 wt. ppm 이하의 연료를 사용하였다. DPF의 크기는 350 mm (D) × 730 mm (L)이며 중량은 약 40 kg이다. 이 장치의 특성상 가능한 배기열을 최대한 이용하기 위해 엔진 배기 매니폴드에 가깝게 부착하였으며, 배기 매니폴드에서 DPF 전단까지 단열 처리하였다.

시험엔진은 국내 대형경유버스 및 트럭에 많이 사용되는 D6AB엔진으로서, 최대출력 290 ps/2,000 rpm,

Table 2. Test engine operating conditions.

Test content	Engine operating conditions (rpm%/load rate%)
Effects of engine operating conditions	60%, 100% rpm/10%, 25%, 50%, 75%, 100% load rate
DPF performance	60% rpm/100% load rate, 100%rpm/50, 100% load rate
CNG engine performance	60% rpm/100% load rate, 100% rpm/50% load rate
ULSD fuel effect	60% rpm/50% load rate, 60% rpm/100% load rate

Table 3. Test fuel specification.

Item	Normal diesel	ULSD	CNG
Gravity (kg/m ³)	830	820	466
Sulfur (wt. ppm)	200	2~10	-
10% Carbon residue (%)	0.01	0.02	-

배기량 11,149 cc의 터보인터쿨러가 적용된 2000년식 엔진이다. 또한, CNG엔진에서 배출되는 미세입자의 배출특성을 측정하기 위해 사용된 엔진은 현재 시내버스에 장착되어 사용되고 있는 CNG엔진으로서 배기량 11,051 cc, 최대출력 290 ps/2,200 rpm, 연료직접분사방식의 2000년식 엔진이다. 시험운전조건들은 연구내용에 따라 약간씩 다르며, 엔진회전수와 엔진부하율을 달리하여 설정하였다. 전체적인 운전조건을 표 2에 나타내었으며, 엔진최대회전수에 대한 비율과 엔진부하율이다.

시험연료는 표 3에 나타난 것처럼, DPF와 경유 황함량에 따른 나노입자 배출특성을 비교하기 위해 황함량 10 wt. ppm 이하인 초저황경유와 시중에서 판매되는 황함량 200 wt. ppm 정도의 일반경유를 사용하였고, CNG 시내버스에 사용되는 동일한 CNG 연료를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 엔진 운전조건에 따른 영향

대형엔진의 엔진회전수와 부하율을 달리하여 운전조건에 따라 배출되는 입자개수농도를 측정하여, 동일한 엔진회전수에서 엔진부하율에 따른 입경별 입자개수 농도분포를 그림 5에 나타내었다. 이는 1,200 rpm과 2,000 rpm으로 엔진회전수를 일정하게 맞추

고, 엔진부하율 10, 25, 50, 75, 100%로 운전한 결과로서 그림에서 보듯이 엔진부하율이 증가함에 비례하여 전체입자개수농도도 증가함을 나타내었으며, 대부분 80 nm 부근에서 최대 peak 농도를 나타내었다. 그림 6은 운전조건별 전체입자개수농도를 비교한 것인데, 동일한 엔진부하율일때 1,200 rpm보다는 2,000 rpm에서 입자개수농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 동일한 엔진회전수에서 엔진부하율에 의한 입자개수농도를 분석한 결과, 부하율이 증가할수록 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 전체 입자상물질 측정시 운전조건별 결과에서와 유사

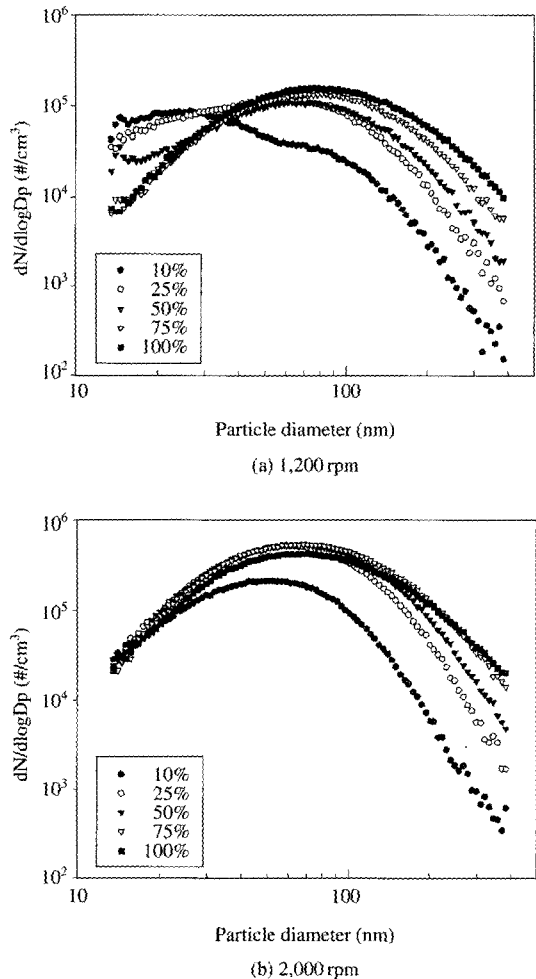


Fig. 5. Particle size distribution according to engine load rates at 1,200 and 2,000 rpm.

한 것으로 입자상물질 생성에 가장 큰 영향을 미치는 연료/공기비가 낮을수록 희박연소로서 완전연소에 가깝다. 그러나 부하율이 증가함에 따라 연료사용량이 증가되고, 연료/공기비가 높아져 불완전연소율이 높아지며, 이때 미연소된 연료 등의 배출로 인해 입자상물질량의 증가 및 미세입자의 증가 원인이 되기 때문이다.

특히 부하율별 입자개수 배출특성을 보면, 약 50 nm 이하에서 전체입자개수농도와는 다른 경향을 나타냄을 알 수 있다. 즉, 일정한 엔진회전수에서 저부하율로 갈수록 핵화모드 영역인 50 nm 이하 나노입자가 증가함을 알 수 있다. 이는 외국의 연구결과와 동일한 결과로 저부하 운전조건일수록 공기/연료비가 높아지고, 배가스 온도가 낮으며, 따라서 NO_x 배출농도가 낮고, HC 배출농도는 높게 나타나기 때문이다. 즉, 저부하 운전조건일수록 연소온도가 낮아 핵화모드 영역의 주 발생원이 되는 반 휘발성 성분들의 불완전연소에 기인함으로써 해석된다 (Saito *et al.*, 2002; Ristovski *et al.*, 1998).

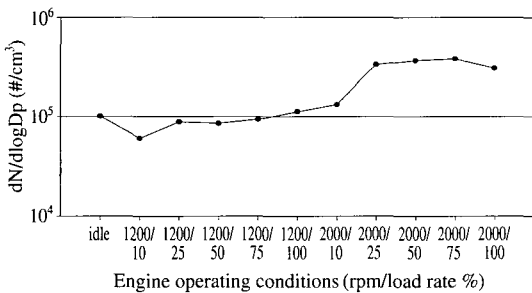


Fig. 6. Particle number concentration according to engine operating conditions.

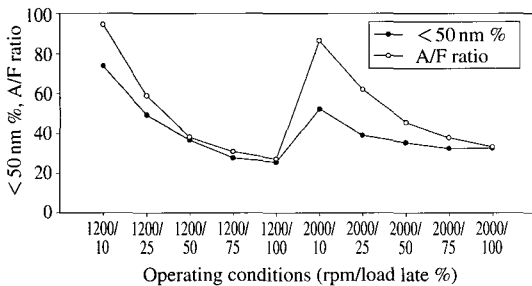


Fig. 7. Emission characteristics of particles below 50 nm and A/F ratio according to operating conditions.

또한, 이때의 운전조건별 50 nm 이하 나노입자 개수농도와 공기/연료비는 그림 7에서 보듯이 매우 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었고, 이들 두 변수들 간의 상관관계를 계산하여 본 결과, 1,200 rpm 운전시 R²=0.997이었고, 2,000 rpm 운전시 R²=0.978로서 매우 높은 상관관계를 나타내었다.

4. 2 DPF 사용에 따른 나노입자 저감특성

대표적인 후처리장치인 DPF 장착에 따른 미세입자의 배출특성을 측정된 결과, 표 4에서 볼 수 있듯이 모든 운전조건에서 DPF 장착에 의한 전체 입자개수의 제거율은 99% 이상으로 매우 높게 나타났으며, 장치 장착 후에 총입자개수에 상응하는 평균입자크기가 모든 운전조건에서 큰 쪽으로 이동됨을 알 수 있다. 이는 상대적으로 나노입자의 제거율이 더 높다는 것을 의미하며, 그림 8의 입경별 배출특성 결과를 보면 평균입경의 이동 정도가 상대적으로 큰 1,200 rpm/100%와 2,000 rpm/100% 운전조건일 때의 30 nm 이하 나노입자개수가 2,000 rpm/50% 조건일 때 보다 DPF 장착 전·후에서 더 큰 격차를 나타냄을 알 수 있다. 이를 통과율 (penetration = DPF 장착 후/장착 전 입자개수)로 계산하여 보면 보다 명확히 알 수 있는데 1,200 rpm/100%와 2,000 rpm/100% 운전조건일 때 30 nm 이하의 나노입자 통과율이 2,000 rpm/50% 조건일 때보다 더 낮게 나타났다. 이처럼 나노입자의 제거율이 더 높게 나타난 이유는 사용된 DPF에 함유된 산화촉매들에 의해 나노입자가 부하율이 높은 운전조건, 즉 고온에서 산화 연소되기 때문이다.

4. 3 대체연료의 영향

자동차 배출가스 저감방안 중 하나인 대체연료 사용에 따른 미세입자 배출특성을 분석하기 위해 현재

Table 4. Particle mean size and reduction rate by DPF.

Operating conditions	DPF	Dilution ratio	Mean (nm)	Particle number conc. (#/cm ³)	R.R (%)
1,200 rpm/100% load	W/O	50.53 : 1	62.34	5.14E+05	99.69%
	With		79.92	1.58E+03	
2,000 rpm/50% load	W/O	20.32 : 1	56.95	1.57E+06	99.97%
	With		57.96	3.99E+02	
2,000 rpm/100% load	W/O	13.37 : 1	52.11	2.64E+06	99.34%
	With		63.09	1.62E+04	

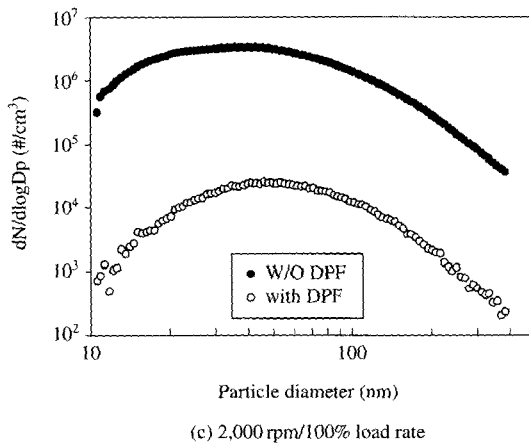
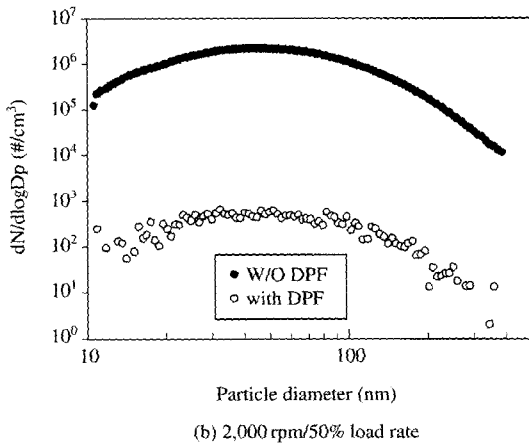
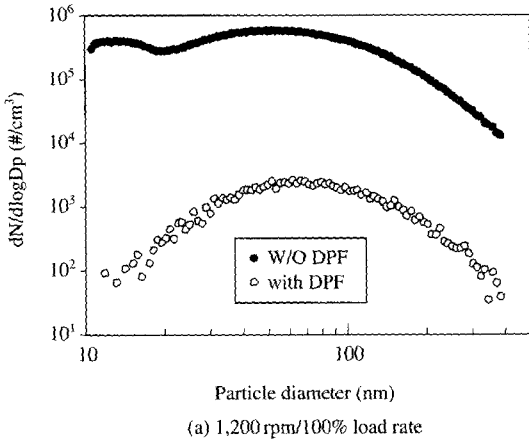


Fig. 8. Particle number concentration according to operating conditions by DPF.

대도시와 같이 대형경유버스에 의한 대기오염 심화 지역의 대기질 개선목적으로 운행되고 있는 천연가스버스에 장착된 CNG엔진을 대상으로 실험하였다. 그 결과를 표 5와 그림 9에 나타내었는데, 표에서 알 수 있듯이 60% rpm/100% 부하율과 100% rpm/50% 부하율 모두에서 경유엔진과 비교할 때 99% 이상 CNG엔진에서 미세입자 개수농도가 낮게 나타났다. 이러한 원인은 경유입자상물질의 발생메커니즘이 주로 엔진의 불완전연소에 의한 미연탄화수소에서 기인하고, 이러한 경유연료의 특성상 대부분 탄소수 12개 이상의 고분자물질들로 구성되어 높은 입자상물질 중량이나 개수농도를 배출하기 때문이다. 반면 CNG엔진은 메탄을 90% 이상 함유하고 있어 미연탄

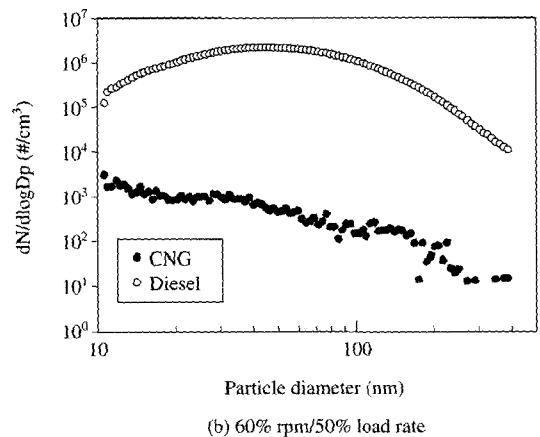
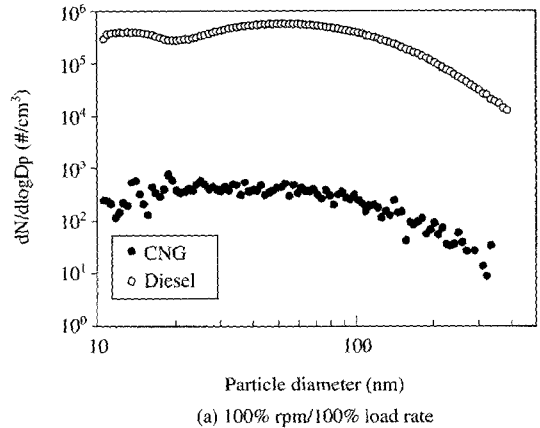


Fig. 9. Particle size concentration of heavy-duty diesel engine and CNG engine.

Table 5. Particle number concentration of heavy-duty diesel and CNG engine according to operating conditions.

Item	60% rpm/ 100% load rate		100% rpm/ 50% load rate	
	Diesel	CNG	Diesel	CNG
Particle size mean (nm)	62.33	52.74	56.96	34.56
Particle number conc. [#/cm ³]	5.1×10^5	4.2×10^2	1.6×10^6	9.0×10^2

화수소가 가스상태로 배출되기 때문에 LPG차와 같이 입자상물질 배출이 낮다.

또한 평균입자크기도 경유엔진이 60% rpm/100% load rate와 100% rpm/50% load rate 운전조건에서 각각 62.33 nm, 56.96 nm인 반면, CNG 엔진에서는 60% rpm/100% load rate와 100% rpm/50% load rate 운전 조건에서 각각 52.74 nm와 34.56 nm로서 CNG엔진에서 배출된 미세입자의 크기가 작음을 알 수 있었다. 이는 동일한 운전조건에서 경유엔진보다 CNG엔진의 배출가스 온도가 높기 때문에 CNG엔진의 미연소된 가스연료나 배출가스의 가스상물질들이 희석되는 과정에서 나노입자화 된 것으로 사료된다.

4. 4 경유황함량의 영향

경유연료의 성상 변화, 특히 황함량에 따른 미세입자의 개수농도 배출특성을 알아보기 위해 국내에서 일부 시범 판매되었던 초저황경유 사용시 그 영향을 측정하였다. 표 6 및 그림 10에서 보듯이 전체 입자 개수농도는 1,200 rpm/50%의 경우, 초저황경유가 일반경유에 비해 1/1,000 정도로 배출되었으며, 1,200 rpm/100%의 경우, 1/20 정도로 배출되어 매우 낮음을 알 수 있었다. 특히 30 nm 이하의 나노입자로 갈수록 그 차이는 더욱 커짐을 알 수 있었고 이는 외국의 연구결과와 매우 유사하다(ACEA, 2002; Cornelius *et al.*, 1993).

이처럼 황함량이 높을수록 핵화모드 크기의 입자들에서 상대적으로 높게 나타났는데, 이러한 이유는 엔진연소과정에서 생성된 SO₂가 OH radical과 반응하여 H₂SO₄를 생성시키고, 황산염(sulfate)과 같은 성분들이 입자의 핵형성을 가속화시킴으로써 입자의 생성을 유발하기 때문이다(www.dieselnet.com).

Table 6. Total particle number concentration according to diesel sulfur content.

Fuel	Operating condition	Total particle number conc. (#/cm ³)	
	Sulfur (wt. ppm)	1,200 rpm/ 50% load	1,200 rpm/ 100% load
Normal diesel	200	$5.19E+05$	$3.63E+06$
ULSD	2~10	$5.85E+02$	$1.99E+05$

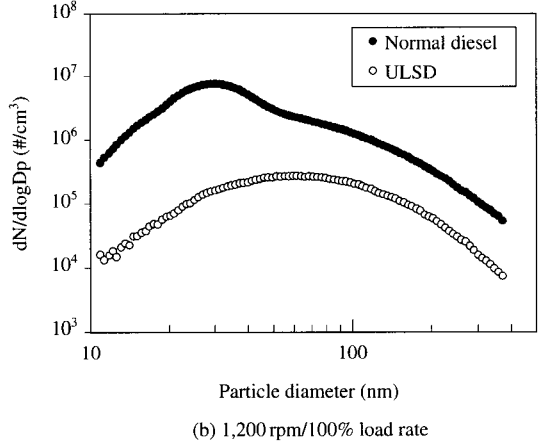
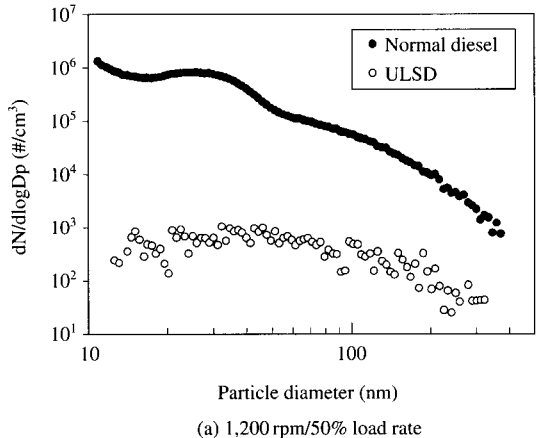


Fig. 10. Particle number concentration and size distribution according to diesel sulfur content.

5. 요약 및 결론

우리나라를 비롯한 주요 선진외국에서도 경유자동차의 배출가스 규제기준이 갈수록 강화되는 추세에

있으며, 이러한 규제기준을 만족하기 위해서 도입이 예상되는 후처리장치 장착 및 대체연료 등 저공해기술들에 대한 나노입자 배출특성을 측정하였다.

대형경유엔진의 운전조건에 따른 입자 배출특성은 동일한 엔진회전수에서 엔진부하율이 증가함에 따라 전체입자개수농도도 증가함을 나타내었으며, 동일한 엔진부하율일때 1,200 rpm보다는 2,000 rpm에서 입자개수농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 부하율이 증가함에 따라 연료사용량이 증가되고, 연료/공기비가 높아져 불완전연소율이 높아지며, 이때 미연소된 연료 등의 배출로 인해 PM량의 증가 및 미세입자의 증가 원인이 되기 때문이다. 경유입자상물질 후처리장치 장착에 따른 나노입자의 배출특성은 모든 운전조건에서 장치 장착에 의한 입자개수의 제거율은 99% 이상으로 매우 높게 나타났으며, 장치 장착 후에 전체입자개수에 상응하는 입자평균크기가 모든 운전조건에서 큰 쪽으로 이동됨을 알 수 있었고, 상대적으로 나노입자의 제거율이 더 높음을 알 수 있었다. 자동차 배출가스 저감방안 중 하나로 현재 대형경유버스에 의한 대기오염 심화지역의 대기질 개선목적으로 운행되고 있는 천연가스버스에 장착된 CNG엔진을 대상으로 실험한 결과, 측정운전조건 모두에서 경유엔진과 비교할 때 총입자개수가 99% 이상 낮게 나타났다. 이는 경유연료의 특성상 대부분 탄소수 12개 이상의 고분자물질들로 구성되어 높은 PM 중량이나 개수농도를 배출하는 반면, CNG엔진은 메탄을 90% 이상 함유하고 있어 미연탄화수소가 가스 상태로 배출되기 때문에 LPG차와 같이 PM 배출이 낮게 나타난다.

그리고, 경유연료의 황함량에 따른 전체입자개수농도 배출특성은 1,200 rpm/50%의 경우, ULSD가 일반 경유에 비해 약 1/1000 정도이며, 1,200 rpm/100%의 경우, 약 1/20 정도로 매우 적게 배출되었고, 30 nm 이하의 나노입자로 갈수록 그 차이는 더욱 커짐을 알 수 있었다. 이와 같이 황함량이 높을수록 핵화모드 크기의 입자들에서 상대적으로 높게 나타나는 이유는 엔진연소과정에서 생성된 SO₂가 OH radical과 반응하여 H₂SO₄를 생성시키고, 황산염과 같은 성분들이 입자의 핵화를 가속화시킴으로써 입자의 생성을 유발하기 때문이다.

참 고 문 헌

- 김민철, 권순박, 이규원, 김종춘, 정일록, 엄명도, 류정호 (1999) 디젤엔진에서 배출되는 미세입자의 크기 분포, 한국대기환경학회지, 15(5), 657-665.
- ACEA (2002) Programme on emissions of fine particles from passenger cars (2), Research report.
- Baumgard, K.J. and J.H. Johnson (1996) The effect of fuel and engine design on diesel exhaust particle size distributions, SAE technical report, 960131.
- Brodrick, C-J., H.A. Dwyer, M. Farshchi, D.B. Harris, and F. G. King, Jr. (2002) Effects of engine speed and accessory load on idling emissions from heavy-duty diesel truck engines, J. Air & Waste Manage. Assoc., 52, 1026-1034.
- California Environmental Protection Agency (1997) Health Risk Assessment for Diesel Exhaust, Public and scientific review panel draft.
- Clark, N.N., J.M. Kern, C.M. Atkinson, and R.D. Nine (2002) Factors affecting heavy-duty diesel vehicle emissions, J. Air & Waste Manage. Assoc., 52, 84-94.
- CONCAWE (1999) The Health Effects of PM_{2.5} Including Ultrafine Particles, Technical Report.
- Degobert, P. (1995) Automobiles and Pollution, SAE, ISBN 1-56091-563-3.
- DieselNet (2003) DieselNet Technology Guide, <http://www.dieselnet.com>.
- FOEFL and FEDRO (2001) Health Effects, Measurement and Filtration of Solid Particles Emitted from Diesel Engines, UN/ECE-GRPE-PMP report.
- HEI (1999) Diesel Emissions and Lung Cancer : Epidemiology and Quantitative Risk Assessment, A special report of the institute's diesel epidemiology expert panel.
- HEI (2002) Research Directions to Improve Estimates of Human Exposure and Risk from Diesel Exhaust, A special report of the institute's diesel epidemiology working group.
- Kittelson, D.B. (1998) Engines and nanoparticles: A review, J. Aerosol Sci., 29(5/6), 575-588.
- Kittelson, D.B. and I. Abdul-Khalek (1999) Formation of nanoparticles during exhaust dilution, EFI members conference.
- Kittelson, D.B., M. Arnold, and W.F. Watts (1999) Review of Diesel Particulate Matter Sampling Methods, University of Minnesota, Diesel research center-res-

- earch final report.
- Mayer, A., H. Egli, H. Burtscher, J. Czerwinski, and D. Gehrig (1995) Particle size distribution downstream traps of different design, SAE technical papers 950373.
- Mayer, A. (2002) Particulate matter, particle-trap, aerosol measuring instruments and measuring techniques, TTM-ATW-EMPA symposium review.
- OICA (2003) Industry comment on proposed particulate measurement techniques, UN/ECE-WP29-GRPE, Informal document, No. 7.
- Opris, C.N., L.D. Gratz, S.T. Bagley, K.J. Baumgard, D.G. leddy, and J.H. Johnson (1993) The Effect of fuel sulfur concentration on regulated and unregulated heavy-duty diesel emissions, SAE technical papers 930730.
- Ristovski, Z.D., L. Morawska, N.D. Bofinger, and J. Hitchins (1998) Submicro and supermicrometer particulate emission from spark ignition vehicles, *Environmental Science and Technology*, 32(24), 3845-3852.
- SAFLE (2000) Particulate Traps for Heavy Duty Vehicles, Environmental documentation No. 130.
- Saito, K., O. Shinozaki, T. Seto, A. Murakami, C. Kim, K. Okuyama, S.B. Kwon, and K.W. Lee (2002) The origins of nanoparticle modes in the number distribution of diesel particulate matter, SAE technical papers, 2002-01-1008.
- U.S. EPA (2002) Standard for emission of particulate regulation for diesel-fueled light duty vehicles and light duty trucks, Federal register, 45(45).