

디젤 극미세 입자의 측정기술 및 평가

Measurement Technologies and Evaluation of Diesel Nano-Particle



이진욱 / 한국기계연구원
Jin Wook Lee / Korea Institute of Machinery & Materials

1. 개요

자동차 연비 향상과 대표적 온실 가스인 이산화탄소(CO₂) 저감이라는 2가지 맥락에서 볼 때, 가장 유리한 내연기관(Internal Combustion Engine)인 직접 분사식 디젤엔진(Direct Injection Diesel Engine)은 21세기에 들어서면서 사회적 인식의 전환과 관련 첨단 엔진기술개발로 인해 이의 사용증가가 예상되고 있다. 그러나 이와 더불어 디젤엔진에서 발생하는 입자상 물질(PM, Particulate Matters)의 측정 및 저감 기술은 디젤엔진만이 가지고 있는 현안 문제이다.

특히 최근에는 디젤엔진에서 배출되는 극미세 입자 즉, 수 억분의 1미터 수준의 입자(Nano-Particle)가 새로운 대기오염 물질로써 부각되고 있다. 기존의 중량 규제 대상이 되고 있는 입자상 물질에 비해 직경이 100분의 1정도 범위인 디젤 극미세 입자는 향후, 예정인 입자 개수농도 규제의 주 대상이기에, 다양한 엔진 운전 조건별로 고도의 정밀 입자 측정 기술이 요구되고 있다.

따라서 본 고에서는 디젤엔진에서 배출되는 극미

세 입자의 특징과 이에 계측 적용 가능한 극미세 입자 측정장치의 특성에 대해 기술하고자 한다. 아울러 국제연합 (UN)산하 에너지 & 공해보고그룹 (GRPE)에서 수행 중인 입자측정프로그램 (PMP, Particle Measurement Programme)내에서 활발히 논의되고 있는 계측법과 실제 디젤 엔진 및 차량에서 측정된 극미세 입자 농도 분포 특성에 대해서도 고찰하고자 한다.

2. 디젤 극미세 입자의 특징

일반적으로 디젤엔진에서 발생하는 입자상 물질의 대부분은 연료의 탄화수소계의 불완전 연소에 기인하며 일부는 엔진 윤활유에서 발생된다. 대체적으로 직경 1 μ m 이하의 작은 크기로, 유기물에 가까운 것들로서 유해한 성분 또한 많이 포함하고 있다.

주요 구성 성분은 크게 고체 탄소 입자(Carbon Cluster)와 유기성 용제(Organic Solvent)로 제거할 수 있는 성분인 용해성 유기물(SOF, Soluble Organic Fraction) 그리고 황산염(Sulfuric Acid; Sulfates)과 이산화황 등의 무기성분(Inorganic

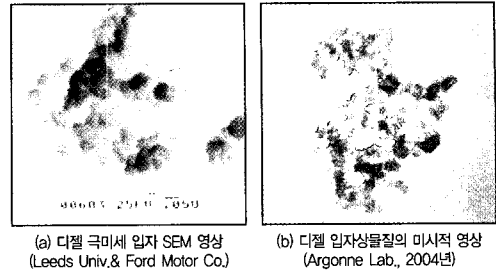
S P E C I A L I Z E D J O U R N A L

Species)으로 나눌 수 있다. 특히, 일정 배기가스 온도 이하에서 입자상 물질에 흡착되어 있는 용해성 유기물(H/C비 약 1.5)은 미연탄화수소, 산화탄화수소, PAHs 등으로 구성되어 있다.

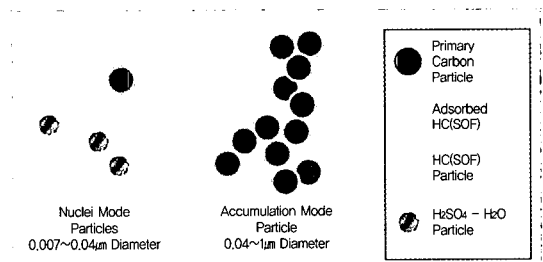
이러한 입자상 물질의 분포상태는 중량 기준(Accumulate Mode)으로 할 경우, 입자 직경이 0.1~0.25 μm 에 집중되어 있다. 그러나 입자 개수기준(Nuclei Mode)으로 보면 입자직경 50nm 이하 영역에 주로 분포하고 있다. 참고로 1995년부터 국내에서는 PM₁₀(직경 10 μm 이하인 대기중 부유 입자상 물질)을 규제하고 있으며, 이의 주요 배출원중의 하나인 디젤엔진에서 배출되는 입자상 물질, 특히 극미세 입자에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

디젤엔진의 입자상 물질은 고온(1,000~2,800K) 상태에서 국부적 연료 과다로 인해 긴 사슬모양의 연료분자가 열분해(Thermal Cracking)를 일으켜 발생한다. 생성된 초기 미립자는 아세틸렌, 분자량이 큰 화합물과 PAH(2개 이상의 벤젠이나 시클로펜탄 고리를 가진 방향족 탄화수소계)로 구성되어 있고, 직경은 약 2nm 이하의 초미립자이다. 이 입자는 엔진 연소실내 국부적 산소 부족(혼합기 유동형태가 주요 변수)과 연료성분, 연소온도, 확산속도, 반응시간 등에 의한 탈수(Dehydration) 및 분해 반응을 거치게 된다. 이를 통해 입자 표면성장, 응집, 엉김 그리고 집합 등의 과정을 거쳐 입자상 물질을 형성하게 된다.

〈그림 1〉은 각각 주사전자현미경으로 획득된 직경 50nm 이하의 디젤 극미세 입자의 응집(Agglomeration)으로 이루어진 디젤 극미세 입자의 영상과 고속 촬영된 미시적 입자상 물질의 영상이다. 직경 50nm 이하의 디젤 극미세 입자는 구형 입자(Spherical Particle)라고 가정하는 것이 타당하며, 이러한 입자가 수백 개 뭉쳐져 길고 복잡한 사슬형태로 구성된 큰 입자에서는 위의 가정이 유효하지



〈그림 1〉 디젤엔진 배출 입자상 물질 영상



〈그림 2〉 디젤 입자상 물질의 개략도 (W. A. Majewski)

않음을 알 수 있다.

〈그림 2〉는 이를 보다 더 도식적으로 나타낸 것으로서, 디젤 입자상 물질은 이미 언급한 2가지 크기분포를 가지게 됨을 알 수 있다.

디젤 극미세 입자의 크기에 대한 정확한 규정은 없으나, 대개 직경 50nm 이하의 입자를 총칭하는 것이 일반적이다. 이러한 크기와 형태의 디젤 극미세 입자는 매우 불안정한 휘발성이고 미연탄화수소와 함수 황산 응축물로 구성되어 있다. 또한 극미세 입자 최대 농도는 10~20nm에서 발생하며, 전체 입자 개수의 90% 이상을 차지하는 특징이 있다. 이는 전체 입자상 물질의 중량(Total PM Mass)으로 볼 때 오직 0.1~10%만을 차지하는 양이다. 그리고 이들의 농도는 디젤엔진 기술과 샘플링 기술, 특히 희석조건(예, 희석비와 체류시간)에 의해 대부분 결정된다. 따라서 디젤 극미세 입자의 구성 성분 질량을

직접적으로 정확히 샘플링하고 해석할 수는 없으므로, 디젤 극미세 입자에 대한 정확한 체계적 분석은 입자 샘플링 시스템을 통해 구현되어야 한다.

그러나 이를 뒷받침할 만한 표준화된 디젤 극미세 입자에 대한 평가관리 방법은 현재까지 국내에서는 전무한 실정이다.

3. 디젤 극미세 입자 측정 기술

현재 디젤엔진에서 배출되는 입자상 물질의 계측은 필터질량법(Gravimetric PM Mass Analysis)이 국제 표준인데, 전체 배기가스 유량을 대상으로 하는 CVS(Constant Volume Sampling)법과 일부 배기가스 유량을 대상으로 하는 부분 샘플링(Partial Flow Sampling)법이 있다. 그러나 두 방법에 적용되는 희석터널(Dilution Tunnel)에서 배기가스를 공기와 희석하여 51.7℃ 이하로 냉각시킨 후, 일정 상대습도(50%)와 온도(25℃)를 유지한 상태에서 테프론 코팅 유리섬유 여과지에 포집하여 약 8시간 경과 후, 이의 중량을 계측하는 과정은 동일하다.

측정된 입자상 물질은 모든 배기 성분을 포함하게 되며, 발생량은 사용 연료량의 약 0.2~0.5%(중량)범위이다. CVS법의 경우, 희석비는 10~30 정도로 실제 엔진배기관에서 배출된 가스가 대기중에서 희석되는 경우(500~1,000)와 비교해 볼 때, 매우 작은 값으로 실제 상황을 반영하지 못하며, 특히 대기의 습도조건이나 사용되는 공기필터의 성능 그리고 첨단엔진기술로 인한 저배기화로 개선이 필요한 상태이다. 향후 2007년부터 미국 EPA에서는 이를 반영한 보다 새롭고 엄격한 샘플링 규정(예, 세분화된 온도범위 및 사용 필터 조건 등)을 적용할 예정이다.

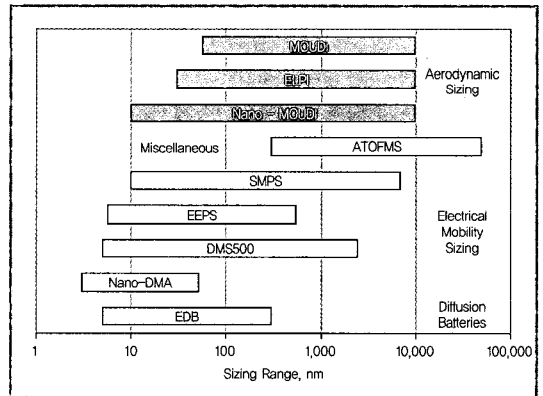
이처럼 기존 계측법(질량농도)이 고도화됨과 동시에 유럽을 중심으로 인체의 위해성 측면에서 중요한 입자상 물질 개수 농도를 측정하여 규제하려고 준비

중이다. 현재는 이의 주 대상인 디젤 극미세 입자를 계측할 수 있는 측정장비가 개발되어 디젤 자동차 및 엔진을 대상으로 한 측정연구에 사용되고 있으며, 특히 측정장비들의 비교 연구가 많이 수행되고 있다.

〈표 1〉은 디젤 극미세 입자를 측정할 수 있는 장비를 측정 가능한 입자 크기별로 분류한 것이다.

1개의 측정장비가 디젤 입자상 물질 전체를 계측할 수 없기 때문에 디젤 자동차 및 엔진별로 적합한 측정장비를 서로 적용하여 극미세 입자의 크기를 계측하는 것이 바람직하다.

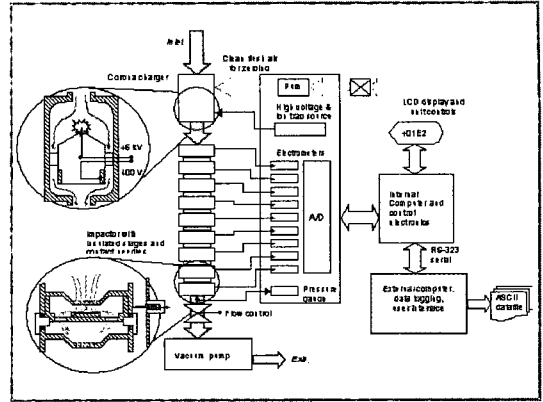
〈표 1〉 디젤 극미세 입자 계측기별 측정 가능 입자 범위



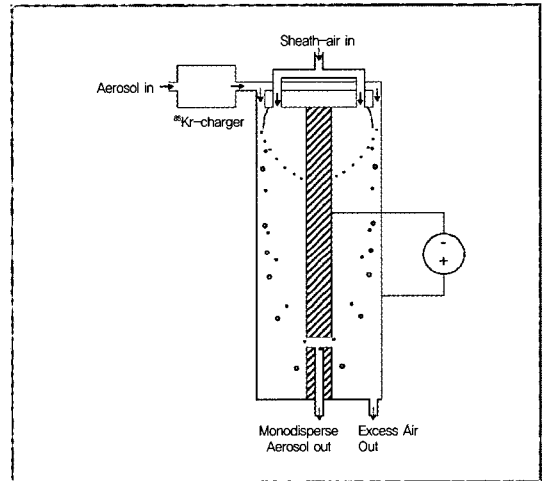
여기서는 현재 많이 사용되고 있는 디젤 극미세 입자 측정장비인 저압조건에서 입자의 관성을 이용한 ELPI(Electric Low Pressure Impactor), 입자의 전기적 이동도를 이용한 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer), SMPS와 원리는 비슷하지만, 동적 모드의 현상을 규명하기 위해 신속하게 측정할 수 있도록 고안된 EEPS(Engine Exhaust Particle Sizer) 그리고 첨단 레이저 계측기법을 이용하여 개발중인 LII(Laser Induced Incandescence)의 원리 및 기술적 특징을 중심으로 살펴보고자 한다.

3.1. ELPI 시스템

이 측정 시스템은 캐스케이드 임팩터에 의한 입자 분급 원리를 전자적으로 측정 가능하게 한 것으로 (〈그림 3〉 참조), 크게 코로나 대전기, 다단 임팩터, 다채널 전위계, 진공펌프와 계측 프로그램으로 구성되어 있다. 코로나 대전기에서는 샘플링된 입자를 전기적으로 대전시키며, 12단으로 이루어진 다단 임팩터에서는 입자의 관성력을 이용하여 입자크기별로 분류한다. 첫번째 상단부에서는 노즐경이 크고 유속이 느리기 때문에 입경이 큰 입자는 계측판에 충돌하여 포집되며, 이보다 입경이 작은 입자는 하단부로 흘러가고, 이러한 과정을 통해 입자를 연속하여 입경별로 분리할 수 있다. 이때 이들 입자는 이미 임팩터에 유입되기 전에 하전되어 있으므로, 각 단에 설치된 전위계로부터 이들 입자의 충돌 전류를 입자농도로 환산하여 입경분포를 측정한다. 그러나 마지막 단에서는 흡인압력이 아주 낮고, 극미세 입자내 흡착된 휘발성분이 증발해버리기 때문에 입경의 측정 하한치가 30nm로 제한되어 진다. 그러나 측정원리상 거의 실시간 측정이 가능하기 때문에 과도모드에서의 측정에 유리하며, 측정 영역이 30nm~10nm로 광범위한 장점이 있다. 이밖에 ELPI내 유량을 10L/min으로 일정하게 흡입하는 역할을 하는 진공 펌프가 필요하다.



〈그림 3〉 ELPI 시스템 개략도



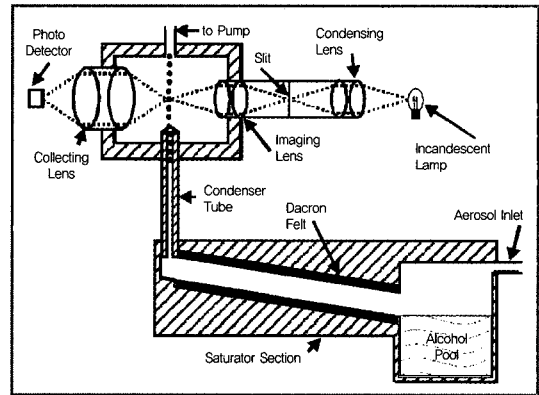
〈그림 4〉 SMPS 시스템의 입자분급부(DMA)

3.2. SMPS 시스템

측정원리는 전하를 가진 입자가 전기장이 존재하는 매체내에서 운동할 때, 입자에는 정전기력과 유체저항이 작용하며, 이러한 힘의 평형이 입자의 크기에 따라 변하게 되어 발생한 입자의 전기적 이동도(Electrical Mobility)의 차이를 이용한 것이다. 이 시스템의 주요 구성요소는 크게 분급부의 DMA(Differential Mobility Analyzer)와 입자가운터부의 CPC(Condensation Particle Counter)로 구성

된다. 〈그림 4〉에 나타난 DMA는 전극이 되는 이중 원통의 내부 공간에 직류전기장이 형성되어 있으며, 미리 대전된 입자는 상부 바깥벽에서 이에 유입된다. 이때 전기 이동도의 차에 의해 작은 입자는 내통 상부에, 그리고 큰 입자는 하부에 도달하여 특정 입경범위의 입자만 전극하단에 설치된 슬릿에 유입되어 분급된다. 즉, 입자에 작용하는 중력과 고전압으로 형성되는 전기장을 이용하여 입자가 크기별로 분류된다. 또한 DMA에서 중심전극에 인가하는 전압

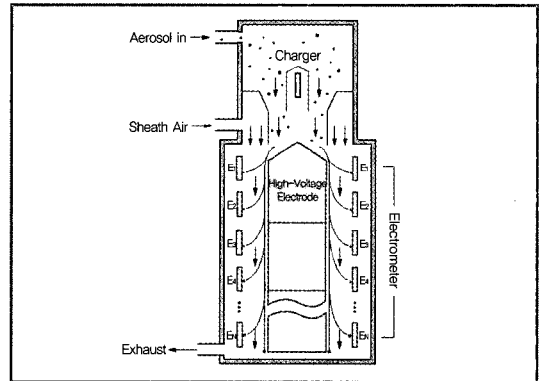
을 제어하여 전계의 강도를 변화시켜 입자의 분급 크기를 제어하게 된다. 이 후 슬릿에 유입된 입자는 <그림 5>의 광학적인 방법을 이용하여 입자의 개수를 세는 역할을 하는 CPC에 보내져 입자농도가 측정되게 된다. 이 시스템의 입자측정영역은 10nm~1 μm로, ELPI에 비해 극미세 입자에 관한 많은 정보가 얻어지는 이점이 있으나, 분급범위가 전계의 강도의 의해 결정되기 때문에 다양한 입경분포를 얻기 위해서는 전계의 강도를 계속 변화시켜야 하므로 약 3분 정도의 측정시간이 필요하다. 따라서 이 시스템을 사용하여 과도모드에서의 입경분포 측정을 행하는 것은 현재 불가능하여, 주로 정상주행 시의 입경분포를 측정하는데 사용되고 있다. 단, 전계의 강도를 일정하게 유지한 채, 분급되는 입자의 입경을 고정시켜 과도모드에서 입자개수를 측정할 수 있다.



<그림 5> SMPS 시스템의 응축입자카운터부

3.3. EEPs 시스템

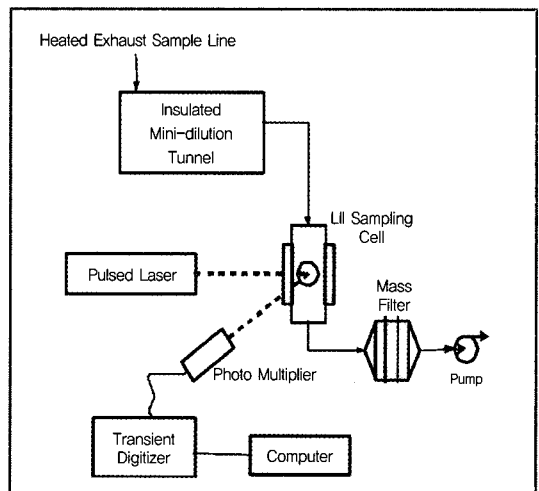
이 시스템은 전기 이동도 분급기와 전류계를 일체화하여 실시간으로 입경 분포와 개수농도를 측정하는 것인데, <그림 6>에 이의 개략도를 나타내었다. 측정 개념은 SMPS와 유사하여, 코로나 방전기에서 하전된 입자를 고압의 전기장을 이용하여 입자 크기별로 분리하고, 32개의 전위계에서 전류값을 실시간으로 측정하여 입경분포를 구한다. 즉, 실시간 측정이 가능하다는 ELPI의 장점과 분해능이 우수하여 수 nm 이하의 작은 크기의 입자들도 효율적으로 측정할 수 있다는 SMPS의 장점을 동시에 갖춘 특징이 있다.



<그림 6> EEPs 시스템 개략도

3.4. LI 시스템

<그림 7>에 나타난 이 시스템은 평균 입자경을 측정하는 방식으로 일본에서 주로 연구 개발중에 있다. 측정 입자에 레이저 펄스를 조사하여 4,000~5,000K까지 가열된 입자의 열복사를 검출함으로써



<그림 7> LI 시스템 개략도

- ⑥ CVS + PASS
- ⑦ CVS + Secondary Dilution + MEXA

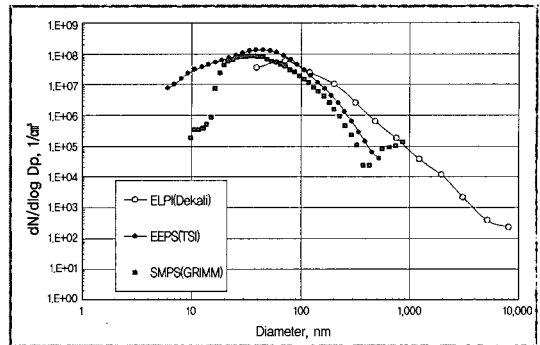
〈표 3〉 PM 측정 시스템의 평가항목

평가 기준 항목
Robustness
Repeatability
Time Response
Limit of Detection
Correlation With Other System

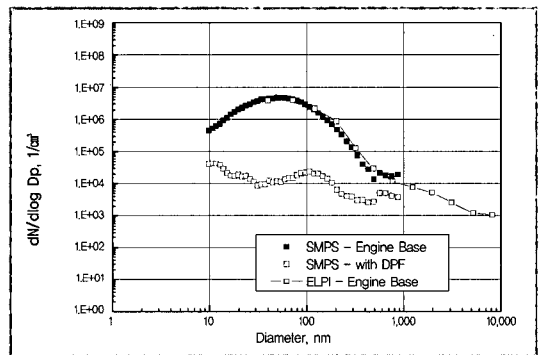
5. 국내 계속 결과

국내에서는 이러한 국제적 움직임에 능동적으로 대처하고자 정부출연연구소(한국기계연구원, 한국에너지기술연구원, 한국과학기술연구원)를 중심으로 하여 경유 자동차 및 디젤엔진을 대상으로 한 극미세 입자 측정 및 분석에 대한 연구를 수행하고 있다. 〈그림 8〉은 실제 디젤엔진의 임의 운전조건(엔진 회전수 : 2,400rpm, 엔진부하 : 전부하)에서 측정된 입자농도 분포를 나타낸 것이다. 디젤 입경 분포는 측정장비의 원리에 따라 정량적으로는 차이가 있으나, 정성적으로는 상호 유사함을 알 수 있다. 공통으로 측정되는 입자 직경 범위인 70~500nm의 영역에서는 이 범위대에서 입자를 크기별로 분류하는 동일한 측정원리를 사용하는 장비(EEPS/SMPS)에서는 일치하나, 이를 벗어난 작은 입자 영역에서는 차이가 존재하는 특징이 있다.

〈그림 9〉는 디젤엔진에 적용중인 DPF 시스템의 영향을 살펴본 결과인데, 적절한 희석조건 및 장착 위치 그리고 필터 종류에 따라 디젤 극미세 입자의 배출에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있다. 물론 다양한 엔진조건 및 특성 그리고 시험조건에 의해서도 변화될 수 있다.



〈그림 8〉 측정시스템별 입자농도 분포



〈그림 9〉 디젤 후처리 시스템 영향

6. 맺음말

이상과 같이 올해 상반기부터 본격적으로 국내시장에 시판되고 있는 경유승용차는 입자상물질을 저감하는 후처리장치(DPF)를 장착하여 친환경 자동차로서의 이미지로 새롭게 변모하고 있으며, 향후 관련 산업에도 지대한 영향을 미칠 것으로 판단된다. 그러나 이러한 상황을 극대화하기 위해 간과할 수 없는 사항중 하나가 디젤 극미세 입자 배출 특성이다. 따라서 이에 대한 보다 명확한 측정법을 확립하여 대도시 대기환경 개선 및 국민건강 증진을 위한 국가정책 수립에 필요한 과학적 근거를 제공하는 것이 시급함을 밝히면서 본 글을 맺고자 한다.

(이진욱 선임연구원 : immanuel@kimm.re.kr)