

선박용 디젤 엔진 수트의 발생원에 따른 구조적 특성 연구

강준* · 최재혁** · 윤성환** · 김수양*** · 김준수**** · 장하식***** · 이원주*****†

* , ***** 한국해양대학교 기관공학부 교수, ** 한국해양대학교 기관시스템공학부 교수, *** 한국선급 연구원, **** 한국해양수산연수원 교관, ***** 한국해양대학교 기관공학부 연구원

Structural Characteristics of Marine Diesel Engine Soot by Source

Jun Kang* · Jae-Hyuk Choi** · Sung Hwan Yoon** · Soo-yang Kim*** · Junsoo Kim**** ·
Ha-Seek Jang***** · Won-Ju Lee*****†

* , ***** Professor, Division of Marine Engineering, Korea Maritime University, Busan 49112, Korea

** Professor, Division of Marine Engineering System, Korea Maritime University, Busan 49112, Korea

*** Researcher, Korean Register, Busan 46762, Korea

**** Instructor, Korea Institute of Maritime and Fisheries Technology, Busan 49111, Korea

***** Researcher, Division of Marine Engineering, Korea Maritime University, Busan 49112, Korea

요 약 : 본 연구에서는 IMO의 향후 예상 규제 물질 중 하나인 수트를 선박용 엔진을 대상으로는 최초로 배기 수트와 엔진 수트로 구분하여 구조적 특성의 비교 분석을 시도하였다. 그리고 최근 발표되고 있는 배기 수트 재활용 연구의 연장선상에서 엔진 수트의 재활용 가능성 여부를 확인하기 위하여 2,000°C로 열처리를 시행하였고, 열처리 전·후의 수트를 고분해능 전자현미경과 라만분광법을 통해 분석하였다. 전자 현미경을 통한 분석 결과, 배기 수트와 엔진 수트는 유사한 형태의 나노 구조를 가지고 있으나, 배기 수트는 구형의 1차 입자가 체인형 결합구조를 가지고 있었고, 엔진 수트는 배기 수트에 비해 무정형한 구조가 확인되었다. 라만분광법 분석 결과, 배기 수트와 엔진 수트 모두 D peak(1,350 cm⁻¹)와 G peak(1,580 ~ 1,600 cm⁻¹)가 확인되었다. 다만, G/D ratio는 엔진 수트에 비해 배기 수트가 상대적으로 높게 나타나며, 이는 배기 수트가 더 흑연화 된 구조를 나타냄을 의미한다. 열처리 후의 분석 결과, 엔진 수트도 배기 수트와 유사하게 흑연화가 문제없이 진행됨을 확인하였고, 이를 통해 선박용 디젤엔진에서 발생하는 배기 수트와 엔진 수트 모두 흑연체로 재활용이 가능함을 확인하였다.

핵심용어 : 배기 수트, 엔진 수트, 열처리, 나노 구조, 재활용

Abstract : In this study, we analyzed the structural characteristics of soot, which is one of the anticipated regulatory substances of the IMO, and used a novel classification method to distinguish between exhaust soot and engine soot in marine engines. As an extension of a recent study on exhaust soot recycling, annealing was performed at 2,000 °C on engine soot to determine whether it could be recycled. Soot samples before and after annealing were analyzed using HR-TEM and Raman spectroscopy. The HR-TEM results showed that exhaust soot and engine soot had similar nanostructures; the exhaust soot has a spherical primary particle with a chain-like structure, whereas engine soot particles have amorphous structures. The Raman spectroscopy showed a D-peak and a G-peak for both exhaust soot and engine soot. However, the G/D ratio indicated that the value of exhaust soot was relatively higher than that of engine soot, which implies that the exhaust soot has a more graphitized structure. The analysis of annealed engine soot confirmed that graphitization proceeded without any problems, similar to the exhaust soot. This confirmed that both exhaust soot and engine soot generated by marine diesel engines could be recycled as graphite materials.

Key Words : Exhaust soot, Engine soot, Annealing, Nanostructure, Recycling

* First Author : junkang@kmou.ac.kr, 051-410-4281

† Corresponding Author : skywonju@kmou.ac.kr, 051-410-4262

1. 서론

전 세계적으로 대기오염물질에 대한 규제가 강화되고 있으며, 육상에서 발생하는 대기오염물질 뿐만 아니라 해상의 선박 운항 중 배출되는 대기오염물질에 대한 규제와 환경오염의 심각성도 강조되는 추세이다(Lee and Lee, 2017). 실제로 선박에서 발생하는 대기오염물질은 운송 분야 전체의 배출 총량에서 상당히 큰 비중을 차지하고 있다고 보고된다(Eyring et al., 2010; Eyring et al., 2005). 이와 같은 문제에 대응하기 위하여 국제해사기구(IMO)에서는 선박으로부터 배출되는 배기가스 내 유해물질(SOx, NOx, CO₂)에 대하여 중장기계획을 수립하고 단계적인 규제를 시행하고 있다(Bond et al., 2013). 더 나아가 현재는 규제하고 있지 않지만 향후 예상 규제 물질로 분류되는 선박 엔진 배기가스에 포함된 입자상 물질(Particulate Matter; PM) 내 블랙카본(black carbon)이 극지방의 온난화에 미치는 영향에 대한 관심도 증가하고 있으며, 다양한 관점에서의 연구와 논의가 이루어지고 있다(IMO MEPC A.1110(30), 2017).

그러한 연구의 일환으로 선박 엔진에서 배출되는 PM의 sampling 위치에 따른 특성을 HR-TEM(high resolution transmission electron microscopy)과 RAMAN 분광법을 활용하여 분석하였으며(Lee et al., 2016), 엔진에 사용되는 연료 및 엔진의 종류에 따라 생성되는 PM의 특성의 차이를 분석하는 연구를 시도하였다(Lee et al., 2018b). 최근에는 선박 PM의 구조 특성 연구를 기반으로 선박 절탄기(economizer)에 퇴적된 PM을 이차전지의 음극재료로 재활용하는 연구 결과도 보고되었다(Lee et al., 2018a).

선박에 탑재된 디젤 엔진은 주로 저질중유를 연료로 사용하며, 연소 후 발생하는 PM은 수트(soot)라는 이름으로 알려져 있다(Clague et al., 1999). 수트는 주로 탄소성분으로 구성된 입자상 물질이며(Ess et al., 2016), 연소과정 중의 불완전 연소에 주로 기인하는 물질이다. 그 입자의 구조는 엔진 연소실 내의 연소 분위기(Vander Wal and Tomasek, 2004; Lee et al., 2010), 연료의 종류(Grieco et al., 2000), 배기단의 위치(Lee et al., 2016) 등에 따라 어느 정도 차이를 보이지만 대체적으로 graphitic 나노 구조를 보이는 것으로 보고된다. 수트는 발생원에 따라 배기 수트(exhaust soot)와 엔진 수트(engine soot)로 구분할 수 있으며, 배기 수트는 연소 후 배기밸브를 통해 배출되는 가스 내 존재하는 탄소 성분이 주를 이루는 입자상물질이고, 엔진 수트는 연소 가스의 blow-by 등으로 인해 crank case oil 내에 존재하는 수트로 정의할 수 있다(Sharma et al., 2016). 현재까지 선박용 디젤 엔진에서 생성된 엔진 수트에 대한 연구는 보고된 바가 없으나, 자동차 엔진 분야에서 극히 드물게 찾아볼 수 있다(Sharma et al., 2016).

이에 본 연구에서는 실제 운항 중인 선박용 디젤 엔진의 유회유 원심분리필터(centrifugal filter)와 배기단의 절탄기(economizer)에서 엔진 수트와 배기 수트 샘플을 채취하여 각 수트의 구조 특성을 분석하였다. 또한, 엔진 수트의 재활용 가능성 검토를 위해 열처리 전·후 및 배기 수트와의 구조적 특성도 비교 분석하였다. 이를 통해 향후 수트의 배출 저감 및 재활용을 위한 연구·개발의 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 샘플 채취(sampling)

선박엔진에서 생성된 배기 수트와 엔진 수트의 구조적인 특성을 분석 비교하기 위하여 한국해양대학교 실습선 한바다호를 대상으로 수트 샘플을 채취하였다. 배기 수트는 주기관(2-stroke diesel engine)의 절탄기에 퇴적된 수트를 표본으로 하였고, 엔진 수트의 채취를 위해서는 입자상 물질을 액상의 유회유로부터 추출하기 위한 원심분리 등의 추가적인 공정이 필요하기 때문에 발전 기관(generator engine) crank case의 유회유 원심분리필터에 퇴적된 수트를 샘플로 채취하였다.

Table 1은 한바다호의 주기관 및 보조기관의 제원이며, Table 2는 실험에 사용된 연료(light residual fuel oil)를 한국석유관리원 석유기술연구소에 분석 의뢰한 결과를 나타낸다.

Table 1. Ship's particulars of T/S "HANBADA"

Items	Dimensions
Ship's Name	HANBADA
Navigation Area	Ocean Going
Gross (ton)	6,686
Deadweight (ton)	2,636
Lbp × B × D × d	104.00 × 17.80 × 10.85 × 5.915
Ship Builder	STX OFFSHORE & SHIPBUILDING CO., LTD
Main Engine	MAN Diesel & Turbo
	6L42MC/ME 5,979 kW × 176 rpm (MCR)
Generator Engine	HIMSEN
	H621/32 1,200 kW × 900 rpm (MCR)
Keel Laid	2004. 12. 24.

Table 2. Fuel oil specification

Test items	Unit	Results
Specific Gravity @15/4°C	-	0.9377
Viscosity Kin. @50°C	mm ² /s	25.86
Flash Point	°C	81.0
Sulfur	Weight %	1.76
Water sediment	Volume %	0.3

2.2 고분해능 전자현미경 (High Resolution Transmission Electron Microscopy)

HR-TEM은 전자현미경의 종류 중 한가지로 해상력이 광학현미경에 비해 매우 뛰어나므로 수트의 내부구조를 고배율로 확대하여 관찰하기에 효과적이다. 전자빔을 200kV의 가속 전압으로 수트에 투과 시키고 중간렌즈를 조절하여 저배율과 고배율로 수트 입자를 관찰함으로써 수트 1차 입자의 크기와 형상 및 나노 구조를 분석하였다. HR-TEM 장비의 제원은 다음의 Table 3과 같다.

Table 3. HR-TEM specification

Title	Dimension
Model	JEM-2100F HR
Maker	JEOL
Accelerating voltage	200 kV
Point resolution	0.23 nm
Spherical aberration	1.0 mm
Resolution of HAADF-STEM	0.2 nm

2.3 라만분광법 (RAMAN Spectroscopy)

라만 분광법은 산란된 빛의 세기를 주파수에 따른 반복적 피크로 표시되는 피크를 측정함으로써 분자의 진동 구조 연구 및 물질의 정성, 정량적 분석에 활용된다. 탄소계 물질에 적용하였을 때는 D peak(1,350 cm⁻¹)와 G peak(1,580~1,600 cm⁻¹)로 알려진 고유의 산란 피크가 나타난다. D peak와 G peak의 비율인 G/D ratio로 탄소 성분의 흑연화 정도를 확인할 수 있고(Pierre and Michel, 1984) G/D ratio가 클수록 더 흑연화 된 구조를 가지는 것으로 본다(Ferrari and Robertson, 2004). 본 연구에서는 Thermo Fisher Scientific사의 DXR 장비를 사용하여 분자 진동에너지보다 큰 에너지의 단색광(532 nm, 780 nm)을 조사하여 수트의 분자 진동에너지만큼 에너지를 잃거나 얻은 산란광의 강도(intensity)를 측정하였으며, G/D ratio를 확인하여 수트의 흑연화 정도를 정량적으로 파악하였다.

2.4 열처리 (annealing procedure)

본 연구는 최초로 선박용 엔진에서 생성되는 크랭크 케이스(crank case) 내 엔진 수트의 구조 특성을 배기 수트와 비교 분석한다는 점에 독창성을 두고 있으며, 더 나아가 그 특성에 근거하여 엔진 수트의 재활용 가능성 여부도 비교 분석하였다. 최근의 배기 수트 재활용 연구결과에서 알 수 있듯이 재활용 가능성 여부를 판단하기 위해서는 열처리를 통해 수트에 포함된 불순물 제거와 구조의 고결정화가 가능한지를 확인하여야 한다. 이를 확인하기 위해서는 수트 샘플을 불활성 기체의 분위기 하에서 고온으로 열처리 하는 과정이 필요하며, 2,000°K 이상의 온도에서 카본의 구조가 층상의 형태로 발달하기 때문에 본 연구에서는 초고온 전기로(Thermvac Engineering, Korea)를 활용하여 아르곤 가스(4 l/min)를 흘려주어 2000°C까지 열처리를 진행하였다. 온도 제어는 2,000°C까지 10°C/min로 설정하여 가열하였고, 2,000°C 도달 후 2시간 동안 유지하고 상온으로 자연 냉각하였다.

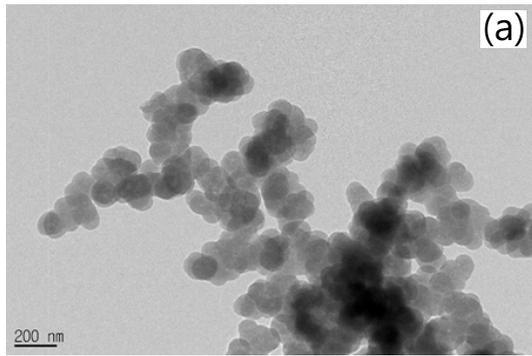
3. 실험결과 및 고찰

3.1 HR-TEM의 저배율 및 고배율 분석 결과

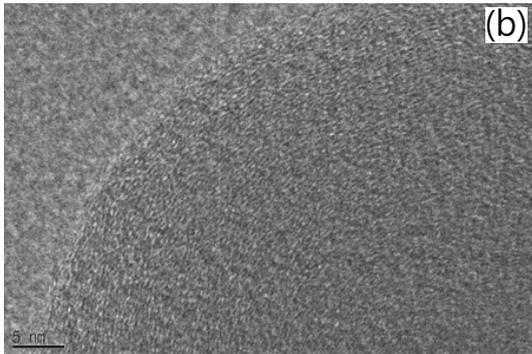
Fig. 1은 샘플 채취한 배기 수트의 열처리 전 HR-TEM 이미지이다. Fig. 1(a)의 저배율 이미지에서는 1차 입자들이 구형상의 체인형 결합으로 상호 연결된 구조를 갖고 있으며 해당 입자의 크기는 80~100 nm 사이로 비교적 규칙적인 크기를 갖는 것으로 나타났다. Fig. 1(b)의 고배율 이미지에서는 짧은 라멜라를 가지는 양과 껍질 형상의 nano-onion 형태의 구조가 관찰되었고, fringe가 비교적 뚜렷한 구의 형상을 띄고 있음이 확인되었다.

열처리 전 엔진 수트의 HR-TEM 이미지는 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)의 저배율 이미지에서는 1차 입자의 식별이 어려울 정도의 무정형한 구조와 결합 형태를 가지는 수트 입자들이 관찰되었고, Fig. 2(b)의 고배율 이미지에서는 배기 수트에 비해 입자의 fringe가 뚜렷하지는 않지만 그 나노 구조는 nano-onion의 형태가 관찰 되었다.

Fig. 3은 배기 수트 샘플을 열처리 한 후 HR-TEM으로 확인한 이미지이며, Fig. 3(a)의 저배율 이미지에서 보듯이 열처리 후에도 전과 동일하게 체인형의 결합 구조를 유지하고 있었다. 하지만 1차 입자의 형태에는 약간의 변화가 있음을 확인할 수 있었으며, 입자의 크기는 60~80 nm 정도로 감소하는 경향을 보였다. Fig. 3(b)의 고배율 이미지를 확인한 결과 열처리를 통해 수트의 나노 구조가 층상의 형태로 바뀌고 흑연화가 진행됨이 뚜렷하게 나타났으며, 1차 입자의 fringe 형상은 열처리 전의 구 형상에서 흑연화로 인해 다소 각이 있는 형태로 변화한 것을 확인할 수 있었다.

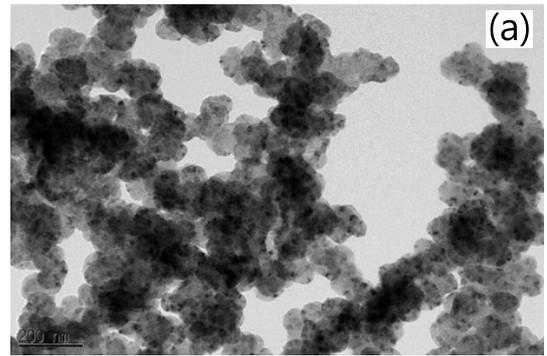


(a) low magnification

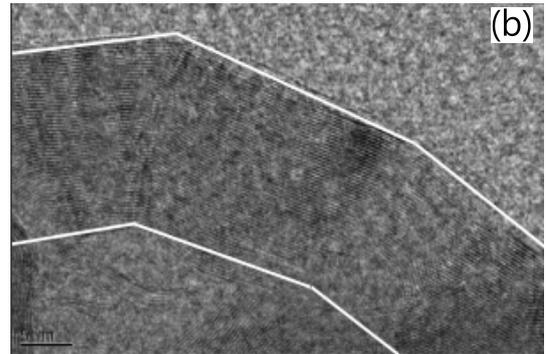


(b) high magnification

Fig. 1. HR-TEM images of exhaust soot on raw condition.

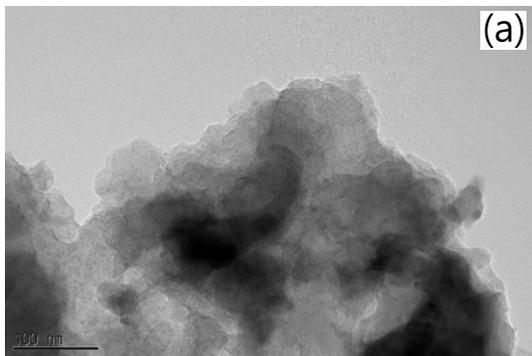


(a) low magnification

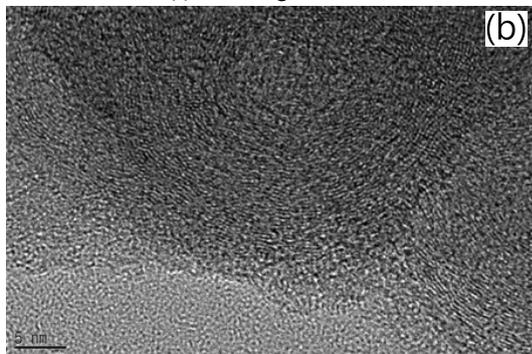


(b) high magnification

Fig. 3. HR-TEM images of exhaust soot on annealing condition.

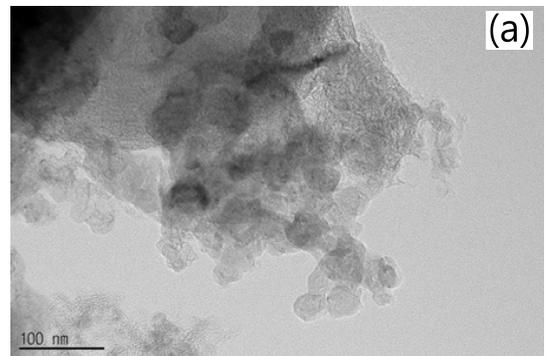


(a) low magnification

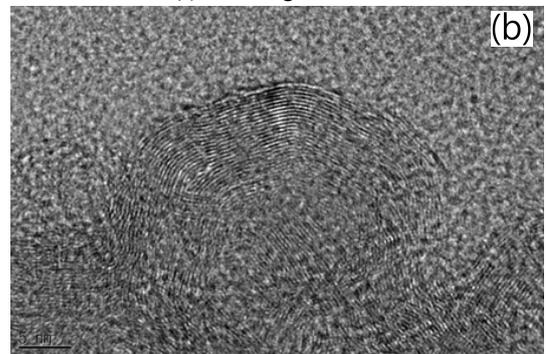


(b) high magnification

Fig. 2. HR-TEM images of engine soot on raw condition.



(a) low magnification



(b) high magnification

Fig. 4. HR-TEM images of engine soot on annealing condition.

Fig. 4는 엔진 수트 샘플을 열처리한 후의 HR-TEM 이미지이다. Fig. 4(a)에서 보듯이 열처리 전에 비해 1차 입자의 형태가 보다 명확하게 나타나는 것을 볼 수 있었으나, 배기 수트에 비해서는 여전히 분자의 결합구조가 발달되지 못하고 형태가 뚜렷하지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 엔진 수트의 생성 환경이 배기 수트와 비교할 때 상대적으로 저온의 상태이기 때문에 구조가 발달하기 어려울 뿐만 아니라 엔진 수트는 생성된 후 크랭크 케이스 내 윤활유에 섞여 있는 상태로 존재하기 때문에 다량의 불순물을 포함할 수밖에 없는데 기인하는 것으로 판단된다. Fig. 4(b)의 고배율 이미지에서는 엔진 수트 입자의 나노 구조가 흑연의 구조로 확연히 발달함을 관찰할 수 있으며, 입자의 fringe도 훨씬 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있었다.

3.2 RAMAN Spectroscopy 결과

HR-TEM 이미지 분석만으로는 배기 수트와 엔진 수트의 차이점을 명확하게 구분하여 판단하기에는 한계적이므로 정량적인 데이터를 확보하기 위해 라만 분석을 실시하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 배기 수트와 엔진 수트의 열처리 전·후의 라만 분석 결과이다. 배기 수트의 경우 열처리 전에도 탄소 재료 고유의 D peak와 G peak가 명확하게 나타나는 반면 엔진 수트의 경우 peak가 아주 넓게 분포하여 명확한 peak 값을 확인하기가 어려웠다. 이는 앞서 TEM 이미지 분석 결과와 같이 엔진 수트 내 다량이 불순물이 포함될 수밖에 없는 생성 환경의 영향인 것으로 보인다.

하지만 열처리 후의 산란강도를 비교해보면 배기 수트와 엔진 수트가 유사한 D peak와 G peak를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 2,000°C 정도의 고온으로 열처리 할 경우 엔진 수트 내 상당량의 불순물이 제거가 가능한 것으로 볼 수 있다. 또한, 열처리 전과 비교하여 배기 수트와 엔진 수트 모두 D peak는 감소하고 G peak가 증가하는 것이 확인되었으며, 이는 열처리를 통해 수트 구조의 흑연화가 잘 진행되었음을 보여준다. 이를 정량적으로 나타내기 위하여 Table 4에 열처리 전·후의 배기 수트와 엔진 수트의 D peak, G peak와 G/D ratio 값을 나타내었으며, 수트의 종류에 따라 그 차이는 있으나 열처리가 수트의 구조적 특성 변화에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 흑연화 정도를 나타내는 G/D ratio가 열처리 전에는 배기 수트 1.161와 엔진 수트 1.109로 비교적 낮게 나타났으나, 열처리 후에는 배기 수트 1.725와 엔진 수트 1.512로 훨씬 높아졌다. 열처리의 영향으로 정도의 차이는 있지만 배기 수트와 엔진 수트 모두 G/D ratio가 증가한 것이며, 상대적으로 배기 수트가 더 흑연화된 구조를 띄는 것으로 확인되었다. 이는 TEM 이미지의 분석 결과와 일치하며, 수트 내에 존재하는 다량의 불순물이 제거됨과 동시에 구조가 고결정화 됨에 기인하는 것으로 볼

수 있다. 또한 배기 수트 뿐만이 아니라 엔진 수트 역시 흑연계 물질로의 재활용이 가능함을 뒷받침하는 결과이다.

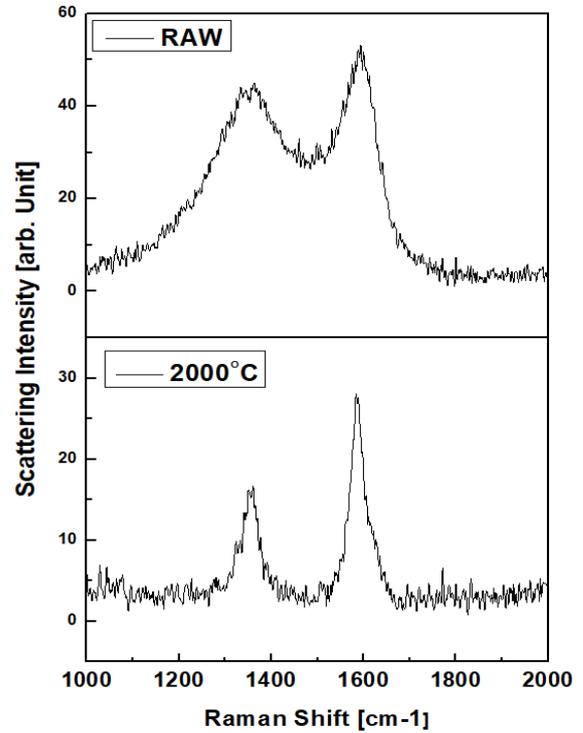


Fig. 5. RAMAN graph of exhaust soot on raw/annealing condition.

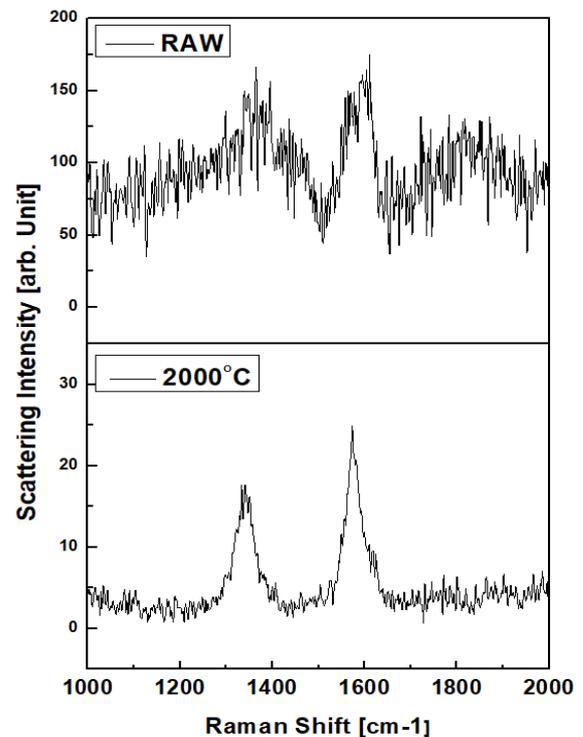


Fig. 6. RAMAN graph of engine soot on raw/annealing condition.

Table 4. D peak, G peak and G/D Ratio of exhaust soot and engine soot raw/annealed condition

Test items	D peak	G peak	G/D ratio
Exhaust soot on raw condition	44.013	51.079	1.161
Engine soot on raw condition	130.147	144.363	1.109
Exhaust soot on annealed condition	15.317	26.428	1.725
Engine soot on annealed condition	14.656	22.155	1.512

4. 결론

본 연구에서는 실제 운항하는 선박용 디젤 엔진에서 생성된 배기 수트와 엔진 수트의 구조적 특성을 열처리 전·후로 나누어 HR-TEM 및 라만 분광법을 활용하여 비교 분석 하였으며, 그 결론은 다음과 같다.

(1) 배기 수트는 크기가 유사한 구형상의 1차 입자들이 체인형 결합 구조를 이루고 있는 반면, 엔진 수트는 배기 수트에 비해 결합 형태가 덜 발달되었으며 입자의 경계가 뚜렷하지 않고 1차 입자의 식별이 어려울 정도로 무정형한 구조임이 확인되었다. 또한, 배기 수트와 엔진 수트 모두 nano-onion 형태의 나노 구조를 가지고 있다.

(2) 배기 수트와 엔진 수트는 탄소재료 고유의 D peak 와 G peak가 확인되지만, 엔진 수트의 경우 다량의 불순물로 인해 상대적으로 넓고 명확하지 않은 peak가 형성되었다.

(3) 배기 수트의 G/D ratio가 엔진 수트에 비해 높게 나타났으며, 이를 통해 배기 수트가 보다 더 흑연화 된 구조를 띄고 있음을 확인할 수 있었다.

(4) 수트를 2,000°C 열처리한 후에 HR-TEM 이미지와 G/D ratio 분석한 결과를 통해 두 종류의 수트 모두 흑연화가 잘 진행되는 것을 확인하였으며, 이는 배기 수트 뿐만 아니라 엔진 수트도 흑연재료로서 재활용 가능성이 있음을 보여준다.

(5) 본 연구를 통해 좀처럼 시도하지 않은 선박용 디젤 엔진의 엔진 수트를 채취하여 구조 특성을 분석해 보았으며, 엔진 수트의 재활용 가능성까지도 확인하였다. 향후 실제 흑연계 물질로 재활용을 하는 추가 연구를 통해 그 성능 및 효율성을 검증할 필요가 있을 것으로 사료된다.

후 기

이 논문은 2017학년도 한국해양대학교 학술연구지원사업 신진교수정착연구비와 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2019 R1G1A1005342).

References

- [1] Bond, T. C., S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngelo, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Karcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P. K. Quinn, M. C. Sarofim, M. G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S. K. Guttikunda, P. K. Hopke, M. Z. Jacobson, J. W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J. P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S. G. Warren, and C. S. Zende(2013), Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Vol. 118, pp. 5380-5552.
- [2] Clague, A. D. H., J. B. Donnet, T. K. Wang, and J. C. M. Peng(1999), A comparison of diesel engine soot with carbon black, *Carbon*, Vol. 37, No. 10, pp. 1553-1565.
- [3] Ess, M. N., H. Bladt, W. Mühlbauer, S. I. Seher, C. Zöllner, S. Lorenz, D. Bruggenmann, U. Nieken, N. P. Ivleva, and R. Niessner(2016), Reactivity and structure of soot generated at varying biofuel content and engine operating parameters, *Combustion and Flame*, Vol. 163, pp. 157-169.
- [4] Eyring, V., H. W. Kohler, J. Van Aardenne, and A. Lauer(2005), Emissions from international shipping:1.The last 50 years, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 110, Issue. D17.
- [5] Eyring, V., I. S. A. Isaksen, T. Berntsen, W. J. Collins, J. J. Corbett, O. Endresen, R. G. Grainger, J. Moldanova, H. Schlager, and D. S. Stevenson(2010), Transport impacts on atmosphere and climate: shipping, *Atmospheric Environment*, Vol. 44, No. 37, pp. 4735-4771.
- [6] Ferrari, A. C. and J. Robertson(2004), Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol. 362, No. 1824, pp. 2477-2512.
- [7] Grieco, W. J., J. B. Howard, L. C. Rainey, and J. B. Vander(2000), Fullerenic carbon in combustion-generated soot, *Carbon*, Vol. 38, No. 4, pp. 597-614.
- [8] IMO MEPC. Strategic plan for the organization for the

six-year period 2018 to 2023(2017), MEPC Resolution A.1110(30).

- [9] Lee, H. C. and H. J. Lee(2017), Prevention of Pollution from Ships and MARPOL 73/78, Institute of Law Studies PUSAN NATIONAL UNIVERSITY, Vol. 58, No. 3, pp. 151-175.
- [10] Lee, H. M., C. L. Myung, and S. S. Park(2010), Experimental investigation of nano-sized particulate matter emission characteristics under engine operating conditions from common rail diesel engine, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol. 34, No. 4, pp. 508-514.
- [11] Lee, W. J., H. V. Kim, J. H. Choi, G. Panomsuwan, Y. C. Lee, B. S. Rho, and J. Kang(2018a), Recycling waste soot from merchant ships to produce anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, Scientific Reports, 8, 5601
- [12] Lee, W. J., S. H. Jang, S. Y. Kim, M. K. Kang, K. W. Chun, K. H. Cho, S. H. Yoon, and J. H. Choi(2016), Experimental study on structure characteristics of particulate matter emitted from ship at various sampling conditions, Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety, Vol. 22, No. 5, pp. 547-553.
- [13] Lee, W. J., S. H. Park, S. H. Jang, H. J. Kim, S. K. Choi, K. W. Cho, I. S. Cho, S. M. Lee, and J. H. Choi(2018b), Carbon nanostructure of diesel soot particles emitted from 2 and 4 stroke marine engines burning different fuels, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 18, No. 3, pp. 2128-2131.
- [14] Pierre, L. and C. Michel(1984), Characterisation de materiaux carbonés par microspectrometrie raman, Carbon, Vol. 22, No. 4-5, pp. 375-385.
- [15] Sharma, V., D. Uy, A. Gangopadhyay, A. O'Neill, W. A. Paxton, A. Sammut, M. A. Ford, and P. B. Aswath(2016), Structure and chemistry of crankcase and exhaust soot extracted from diesel engines, Carbon, Vol. 103, pp. 327-338.
- [16] Vander Wal, R. L. and A. J. Tomasek(2004), Soot nanostructure: Dependence upon synthesis conditions, Combustion and Flame, Vol. 136, No. 1-2, pp. 129-140.

Received : 2020. 01. 08.

Revised : 2020. 02. 17.

Accepted : 2020. 02. 25.