

디젤 미립자 배출물질 측정 방법

아재은 | 포이스-코리아 자동차 사업부
팀장

E-Mail : jaeun.ha@peus.co.kr

1. 머리말

현재 세계 각국의 자동차 디젤 미립자 배출물 규제 방식은 배출된 미립자 질량을 측정하여 규제하는 것이 일반적인 방식이다.

그러나, 일부 국가나 지역에서는 아직도 기존의 다양한 미립자 혹은 스모크 평가 기술을 사용하여 규제하고 있다.

그러나, 어느 방법도 디젤 배출가스 규제의 강화에 따라 낮아지고 있는 미립자의 배출물 측정에는 완전한 방법이 되지 못해서 이를 대체 혹은 보완해 줄 시험 방법이 필요하게 되었다.

앞으로의 디젤 엔진들은 미립자 정화 혹은 여과용 트랩 장치나 촉매 장치를 부착하고 디젤 자체의 연소 기술도 고도로 발전되어 현재 가장 널리 사용하는 샘플 필터 방식도 더 이상은 적합한 방법이라고 볼 수 없게 되어 가고 있는 것이다.

디젤 미립자의 대부분은 휘발성 유기질 성분으로

황화합물이 미립자 성질을 좌우하고 있어서 어떤 방법으로 측정하든 데이터의 재현성이 크게 불안하고 장치의 내구성을 유지하기 힘들게 하고 있다.

또, 디젤 미립자의 성분 가운데 고형질과 휘발성 성분은 인체에 미치는 영향이 서로 크게 다르기 때문에 어떤 형식으로든 서로 분리하여 규제하여야 하고 그에 따라서 측정 기술도 다르게 개발되어야 한다.

본 소개 자료에서는 이와 같이 다양하게 활용되고 있는 디젤 미립자의 측정 기술들을 소개한다.

2. 디젤 엔진의 미립자 배출물질의 특성 및 측정 기술

2.1 디젤 미립자의 화학적 구성

내연기관에서 배출되는 디젤 미립자와 각종 연소 장치로부터 발생하는 미립자들은 탄소 알갱이와 다양한 탄화수소, 황화합물, 기타 성분이 복잡한 형태로 구성되어 있다. 대형차 디젤 엔진을 과도 상태로 운전하

표 1. 대형 디젤차 엔진의 미립자 배출물 성분 구성

(단위 : %)					
성분	탄소	미연소 연료	미연소 오일	황/수분	회분 및 기타 성분
백분율(%)	41	7	25	14	13

(Kittelson, 1998)

면서 배출되는 미립자의 성분 구성을 조사해보면 대체로 다음과 같은 구성을 보인다고 한다.

표 1.에서도 알 수 있듯이 디젤 미립자의 구성을 평가할 때의 온도와 희석률 등 여러 요인에 의해 구성이나 성질이 많이 달라지지만 디젤 미립자의 상당 부분은 기체 혹은 미립자상 휘발성 성분이어서 이를 대상으로 하는 측정 작업이나 배출 한계를 규정하는 등의 작업은 매우 어렵다.

또한, 디젤 미립자의 샘플은 채취되는 배기관의 위치나 온도, 희석률 등에 의해서 최종 측정 결과가 달라지기도 하지만 미립자가 연소 과정이 아닌 샘플링 라인의 냉각에 의해서도 발생하는 등 정확한 디젤 미립자 평가를 위해 알아야 하는 미립자 생성을 둘러싼 여러가지 물리적, 화학적 특징을 정확하게 이해할 필요가 있다.

2.2 디젤 미립자의 크기

디젤 미립자는 크기에 따라 인체에 미치는 영향도 다르고 평가를 위해서 샘플을 채취하는 기술도 달라진다. 따라서 디젤 미립자의 크기별 특징을 정확하게 알 필요가 있다.

1) Nucleation mode(< 30nm)

주로 휘발성 유기질 재료와 황화합물 (황화합물, 황산)이 주성분이고 고형 알갱이 형태를 취하고 있지만, 온도와 같은 주변 조건이 달라지면 그 수나 밀도가 매우 민감하게 달라지는 것이 특징이다. 따라서, 간단한 가열 처리만으로도 제거된다.

질량 백분율은 1-20% 정도에 불과하지만 미립자 개체 수는 90% 이상을 차지한다.

2) Accumulation mode(50-300nm)

Soot Mode 라고도 부른다. 탄소 알갱이나 회분 등으로 크기가 불어나 안정적이고 반복성을 나타내는 성질을 나타낸다.

3) Coarse mode(1-100 μm)

Soot 모드에서 성장했거나 배기관에 부착되었던 미립자의 크기가 불어나 떨어져 나온 것이 대부분이다. 따라서, 재현성이 낮고 어떤 과정을 거쳐 발생되었는지에 따라 특징이 크게 달라진다.

그림 1.은 디젤 미립자의 크기와 구성을 개략도로 만든 것이다.

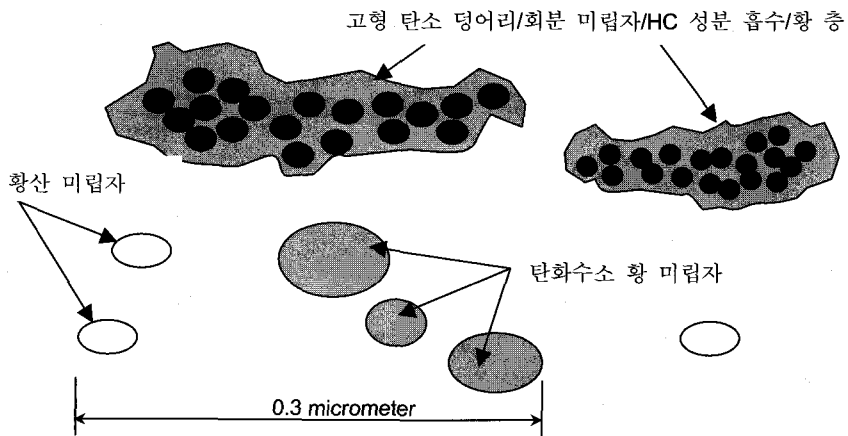


그림 1. 디젤 미립자의 구조

디젤 미립자는 주로 고품의 탄소 덩어리와 재, 휘발성 유기질, 황화합물 등으로 구성되어 있다. 구조를 개략적으로 그려보면 다음과 같다.

그림 1.에서 고품의 탄소 덩어리는 연소과정 중 연료가 밀집한 곳에서 발생되고 탄소의 대부분은 나중에 산화되거나 더욱 작은 고품 미립자로 분할 배출된다.

연소 되지 않은 연료와 증발된 운화유 미립자는 휘발성 혹은 용해성 유기질(보통 Soluble Organic Fraction, SOF라고 부른다)로 분류된다. SOF에는 산소와 질소 및 황을 포함하는 PAC(Polycyclic Atomic Compounds)를 포함한다. SOF는 미립자의 10%에서 90%까지 매우 폭 넓은 비율로 배출되며 부하가 작아 연소 및 배출가스 온도가 낮은 환경에서 많이 배출된다.

연료 중의 황 성분은 대부분 SO₂로 산화되지만 일부는 SO₃로 산화되어 결국 황산 혹은 황산염 계열의 부유물질이 된다. 많지는 않지만 연료와 운화유 중의 금속성분은 무기질 회분을 형성한다.

2.3 디젤 미립자의 크기와 측정 기술

디젤 미립자의 측정 기술은 기본적으로 정확도와

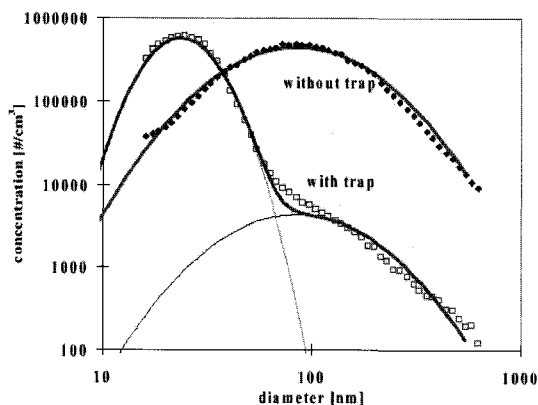


그림 2. 디젤 미립자의 크기 구성

재현성(반복성), 추적성, 견실성, 비용 등의 측면에서 현실적으로 상품성을 갖춰야 한다.

디젤 미립자 측정 기술의 어려움은 디젤 미립자의 측정 정확도의 표준이 되어 추적성을 보장해 줄 실질적인 미립자 표준기를 만들 수 없다는데 있다.

이를 보완하기 위해서 고안해 낸 방법이 소위 Round-Robin이라고 일컫는 실험실 및 시험자 간의 상관성 시험이다.

디젤 미립자 측정 기술의 발전 방향은 이전의 명도나 불투과도 등의 시각적인 평가 방법에서 배출질량을 평가하는 방향으로 변화되어 왔다.

그러나, 디젤 미립자가 인체에 미치는 영향이 분명하게 밝혀지면서 지금까지 개발되어 온 시험 방법들을 대체하거나 보완해 줄 방법의 개발로 그 방향이 달라지고 있다.

디젤 미립자를 규제하는 이유가 환경과 인간의 건강에 미치는 부정적인 영향을 줄이는데 있다면 디젤 미립자의 크기와 같은 물리 화학적인 특성을 불문하는 배출 질량의 단순 규제로는 인체에 더욱 깊숙이 침투하여 훨씬 나쁜 영향을 미치지만 크기가 작아 질량은 무시할 만한 초소미립자(Ultrafine Particle) 성분은 규제되지 못하는 문제가 있기 때문이다.

결국, 건강에 크게 영향을 미치는 미립자 개체의 수와 미립자 표면적, 크기 분포 등도 미립자 배출량 자체와 함께 규제 대상으로 정하여 별도의 방법으로 측정하고 규제하여야 한다는 것이다.

그림 2.는 대형 엔진의 디젤 미립자 배출물 크기 분포도로써 트랩이 설치된 경우와 그렇지 않은 경우를 비교한 것이다.

트랩을 통과하지 않은 경우는 30nm-300nm 사이의 Accumulation 모드가 대부분이지만 트랩을 설치하면 이 성분은 절반 수준으로 낮아지고 Nucleation 모드의 대부분은 그대로 남아 배출된다.

그러나, 위 그림에서 확인할 수 있는 것처럼, 트

랩 때문에 고품 알갱이들이 제거되어 초소 미립자들이 고품 알갱이들을 중심으로 서로 부착되어 제거되지 못하고 그대로 독립 개체로 배출되어 디젤 미립자의 개체 밀도는 더욱 높아진다.

그럼에도 불구하고 현재의 샘플 필터 방식으로 시험하는 경우에는 초소 미립자들이 트랩을 통과하거나 샘플링 과정에서 증발하여 버리는 등 온도와 대기 희석에 의해서 크게 영향을 받고 샘플 필터의 포집 효율도 크게 낮아져 이 방식으로 측정한 결과의 재현성이 극도로 나빠지게 된다.

기존의 측정 방법이 특히 트랩을 갖춘 엔진의 미립자 측정에 부적합하다는 주장은 그래서 나오게 되는 것이다.

3. 디젤 미립자 측정을 위한 샘플링 기술

3.1 디젤 미립자의 특징과 샘플링 기술의 중요성

디젤 미립자 배출량을 반복성이 있는 데이터로 측정하기 위해서는 디젤 배출가스 샘플 처리 및 채취 기술이 무엇보다도 중요하다. 디젤 미립자의 초기 개체 수는 디젤 미립자 개체 수의 제공에 비례하는 속도로 응집 현상에 의해서 줄어든다고 한다.

$$\frac{dN}{dt} = K \cdot N^2 \Rightarrow N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K t}$$

여기서, K = 응집속도 계수, N₀ = 초기 개체수이다. 위 식에서 알 수 있겠지만, 초기 개체 수는 일단 단기간이 지나고 나면 더 이상 의미가 없기 때문에 디젤 엔진에서 배출되는 순간 신속하게 희석과정을 거치면 응집 현상에 의해서 디젤 미립자 개체수가 줄어드는 현상을 막을 수 있다.

또한, 휘발성 연료 및 오일 성분과 수분이 많은 배출가스의 온도가 달라지면 급속하게 응축현상이 발생되어 미립자 알갱이에 부착되고 수분이 모세관 현상에 의해 알갱이들을 더욱 단단하게 만들면 디젤 미립자의 특성이 크게 달라지기 때문에 희석 과정의 온도도 매우 중요한 역할을 하게 된다.

특히, 트랩에 의해서 고품 성분이 제거되거나 촉매 혹은 연료 첨가제에 의해 SO₂ 성분이 SO₃ 성분으로 산화되면 황산 미립자 덩어리가 형성되어 응축에 의한 성질 변화는 더욱 크게 일어나게 된다.

또한, 이 모든 요인들은 비선형적으로 영향을 미치기 때문에 미묘한 차이에 의해서도 디젤 미립자 측정 결과가 크게 달라지게 된다.

표 2. 샘플링 과정에서의 디젤 미립자 손실 유형

손실 메커니즘	영 향	대 책
관성, 중력 퇴적	1 μ m 이상의 대형 미립자에 중요	급한 굴곡(충격퇴적)이나 수평 방향으로 긴 튜브(중력 침강) 지양
확산 퇴적	개체수에 영향을 미치는 초소미립자	잔류 시간 다s축
열분포 퇴적	샘플 라인이 차가울 경우 벽측을 향해 미립자 이동	샘플 라인 가열, 배출가스 온도와 샘플 장치 사이의 온도차 회피
전자기 퇴적	미립자 전하에 의한 벽면 부착	테플론 같은 재료나 비전도성 표면은 정전기 발생이 심하므로 사용하지 않음

3.2 샘플링 과정에서의 디젤 미립자 손실

디젤 미립자의 샘플링 과정에서 예상되는 디젤 미립자 손실 유형은 다음과 표 2와 같은 것들을 들 수 있다.

3.3 미립자 덩어리의 영향

엔진 배기관이나 샘플링 라인에 형성되는 미립자 덩어리가 성장을 계속하다가 예측할 수 없는 순간에 큰 덩어리 형태로 떨어져 나와 미립자 측정 결과, 특히 질량 측정 결과에 크게 영향을 미치고 재현성이 불량한 시험결과를 내는 현상을 말한다.

3.4 응축/핵 형성

앞에서 언급한 것처럼, 배출가스 온도가 낮아지면 휘발성 물질의 응축이나 핵 형성 (Nucleation) 현상이 급속히 진행되어 디젤 미립자 개체의 수나 표면적, 기타의 특성이 크게 달라진다.

따라서, 샘플 라인의 온도와 희석 공기의 온도 및 이슬점 온도 환경이 매우 중요한 영향을 미치게 된다.

예를 들어, 예열한 공기로 배출가스를 희석하는 경우는 응축 현상을 최소한으로 줄일 수 있다. 중요한 것은 핵이 형성되기 위해 필요한 Supersaturation 온도이다. 일반적으로 50 이상의 희석율이면 Super-saturation을 막을 수 있다.

산화 촉매를 사용하여 SO₂를 SO₃로 산화하거나 연료 첨가제 잔유물이 핵으로 작용할 경우에는 응축 및 핵 형성 과정이 훨씬 많이 발생한다. 이 같은 휘발성 성분에 의한 응축 및 핵 형성 영향을 줄이기 위해서 많이 사용되는 장치가 Thermo-desorber 이다. 먼저 샘플을 가열한 다음 활성탄이 채워진 냉각 통로를 통과시켜 휘발성 성분을 응축하여 제거하는 장치이다.

활성탄은 휘발성 성분 뿐 아니라 핵으로 작용할 수 있는 성분까지 제거하여 핵 형성에 의한 영향도

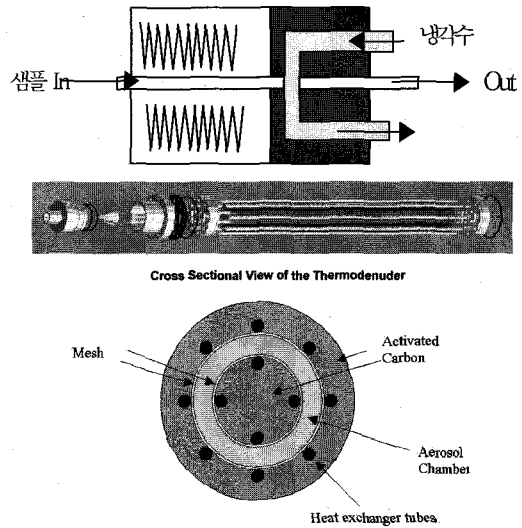


그림 3. Thermo-desorber (Thermodenuder)의 구조

어느 정도 제거할 수 있다.

다음 그림 3.은 Thermo-desorber의 구조도이다.

4. 디젤 엔진 미립자 배출물질의 측정 방법

4.1 측정용 샘플 채집

4.1.1 필터 스모크 Number

(Bosch, Bacharach 테스트)

일정량의 배기 가스를 필터를 통과시킨 다음 필터의 흑도 (백도)를 광학적인 방법으로 측정한다. 미립자의 성분이 주로 검댕 (Soot)이면 간단하게 총 탄소 알갱이 농도를 알 수 있는 방법이다.

참고로 한국의 여지 반사식 스모크 시험 방법에서 정하고 있는 측정기 오염도와 명도 사이의 관계를 표 3에 표시하였다.

샘플 필터의 질량 측정 방법과 마찬가지로 이 방

표 3. 여지 반사식 측정기의 오염도와 명도

명 도	9.0	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0	5.5	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0
오염도(%)	16	27	37	46	54	61	68	74	79	84	87	90	93	96	97

법도 최근에 생산되는 엔진, 특히 트랩을 장착한 엔진의 디젤 미립자를 측정하기에는 감도가 너무 나빠 앞으로는 그리 널리 사용될 것 같지는 않다.

4.2 광학 기술을 이용한 디젤 미립자 측정 방법

스모크 형식의 또 다른 측정 방법으로 각종 광학 기술을 사용하는 방법이 있다. 이 방법은 배출가스를 측정기로 채집하지 않아도 되기 때문에 상대적으로 원거리 측정이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 과도 운전 상태의 디젤 스모크 측정이 가능하다는 것도 큰 장점이다.

4.2.1 불투과도 (Opacimetry) 측정 방법

디젤 미립자에 의해 흡수되거나 차단되는 빛의 총량을 측정하는 방법이다. 황화합물이나 HC 성분의 흡광 및 차광 효과를 이용하는 것으로 디젤 미립자가 대부분 탄소 알갱이인 경우를 제외하면 총 배출 질량이나 EC (Elemental Carbon) 질량과의

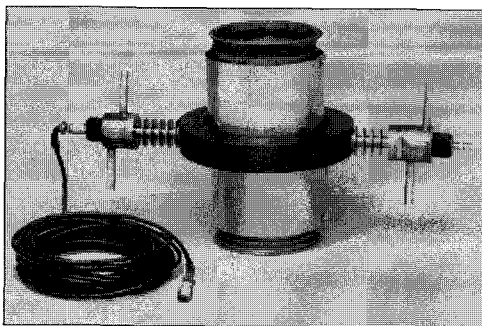


그림 4. 전유량 방식의 Opacimeter의 예 (Telonic)

상관성은 좋지 않다. 또한 미립자 개체 밀도나 표면적 등과 관련한 정보는 전혀 얻지 못하고 거울을 이용한 다중 경로 방식으로 측정하지 않는 한 트랩을 장착한 최신 엔진의 미립자 배출특성 측정에도 부적합하다.

한국과 유럽에서는 Opacimeter를 이용한 소위 부하응답식(ELR) 매연측정방법을 공식적인 스모크 규제 시험 방법으로 규정하고 있다. Opacimeter에는 배출가스 유량 전체를 이용하는 방법과 부분 유량을 이용하는 방법이 있다.

4.2.2 광 산란 방법

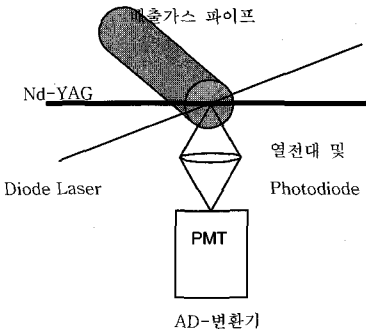
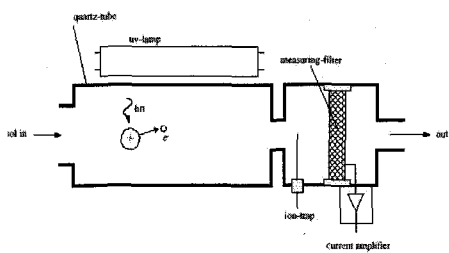
산란 광을 이용하는 방법에는 Nephelometer(광각) 나 Photometer(협각)을 이용하는 방법과 광방식의 미립자 계수 장치를 사용하는 방법이 있다. 빛이 산란 되는 정도는 미립자 재료의 광산란 지수, 미립자 개체 수, 미립자 직경 등에 따라서 달라지므로 이 성질을 이용하여 미립자의 여러 특성들을 측정할 수 있다.

그러나, 이 방식의 검출 한도는 100 nm 정도까지이며 미립자의 크기 분포를 정확히 알아야 미립자 밀도나 다른 성질을 측정할 수 있다는 등의 단점 때문에 자동차용으로 사용하기에는 부적절한 면이 있다.

4.2.3 광 흡수법

빛의 흡수는 주로 EC에 의해서 발생된다. 광 흡수 정도는 미립자의 체적, 즉 질량에 비례하게 되므로 주로 탄소 질량을 측정하는 방법으로 사용될 수 있다.

표 4. 주요 광 흡수 방식의 디젤 미립자 측정 방법

방 법	개 요	참 고
Aethalometer	백광선을 미립자가 부착된 투명 필터에 비취 흡수되는 광을 이용하는 방법	광 산란의 영향이 큼
Photoacoustic Spectrometer	단속 레이저 광을 미립자에 비취 미립자가 가열되는 현상 이용, 수분과 NOx 간섭이 문제점	상업화 제품 아직 없음
시분할 LII 법	TIRE-LII (Time Resolved Laser Induced Incandescence법) 레이저로 가열된 미립자의 발산광을 측정하는 방법. LEV나 Transient 테스트 방법으로 유망	 <p>그림 5. LII 법</p>
Polar Photometer	최근에 개발된 방법으로 주로 미립자의 탄소 밀도 측정에 유효하다.	
PAS	Photoelectric Aerosol Sensor 방법으로 미립자에 자외선을 쬐어 전자를 방출하여 측정하는 방법이다. 방출 전자의 양이 미립자 표면적과 미립자 물성에 따라 달라지는 것을 이용하며 100ng/m3까지 측정이 가능하다.	 <p>그림 6. PAS 방식의 개요도</p>

그러나, 빛이 수광부에 도달되었을 때 감쇄되는 정도는 흡수 뿐만 아니라 빛의 산란에 의해서도 크게 영향을 받기 때문에 이를 구분할 수 있는 기술이 필요하다. 광 흡수법을 이용하는 디젤 미립자 측정 기술에는 다음 표 4와 같은 다양한 유형들이 개발되고 있다.

4.3 질량 측정 방법

4.3.1 CVS 방법

(1) CVS 방식의 시험 모드의 개요

CVS는 Constant Volume Sampling 의 약자로

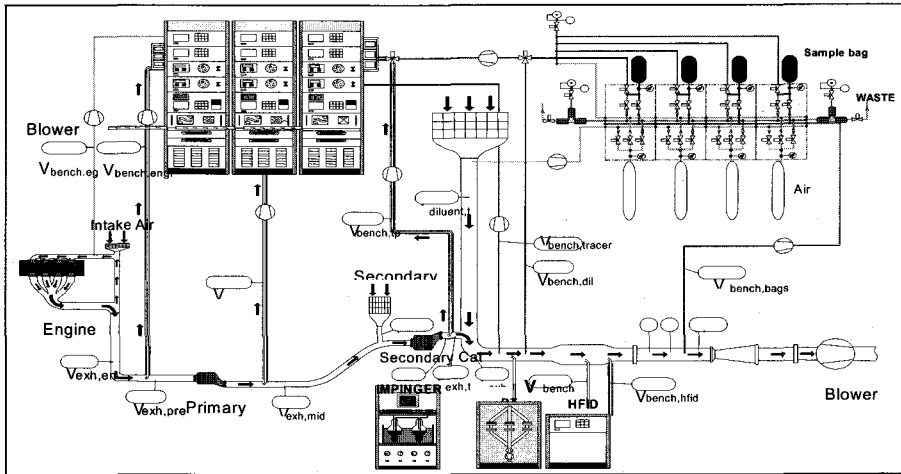


그림 7. 엔진 CVS 시험장치의 구조 (PEUS-Systems GmbH)

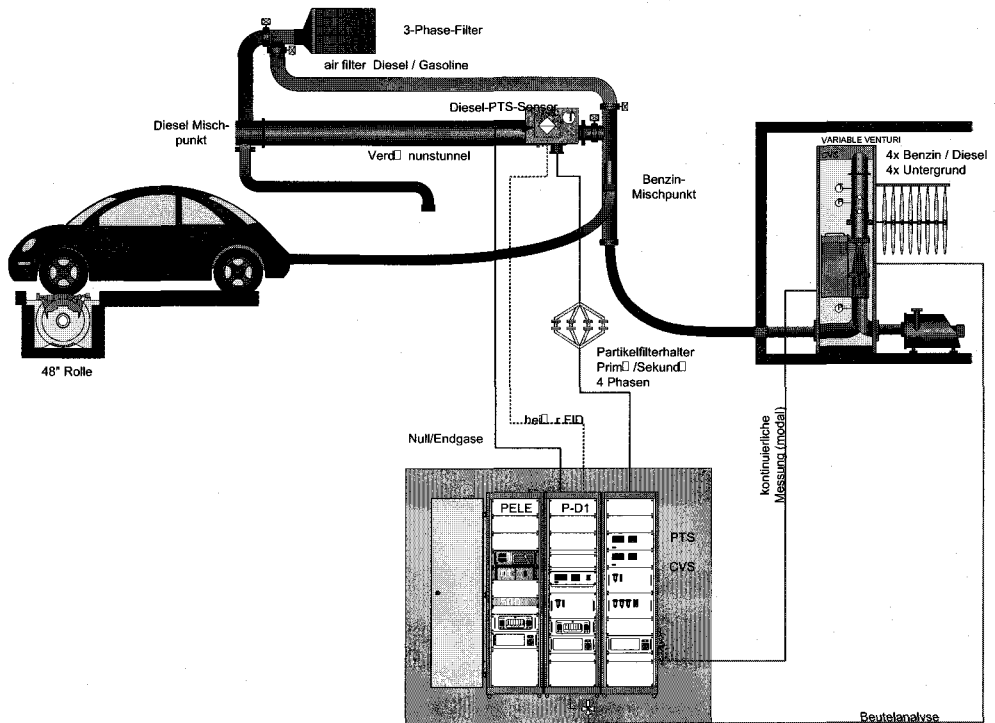


그림 8. 차량 CVS 시험장치의 구성 (PEUS-Systems GmbH)

써 특정 주행 패턴을 주행 저항을 재현하는 엔진 다이노미터 혹은 사시 다이노미터에 설치한 엔진 또는 차량의 일정 시간 동안의 운전 중 배출되는 배출가스와 대기를 희석하여 일정 유량 (희석 배출가스)으로 만들고 일정하게 유지 되는 유량을 적산 (Vmix, m³) 하고 그 중의 일부를 비례적으로 채취하여 샘플백에 담았다가 혼합 평균 농도를 측정 (C, ppm 혹은 %) 한다. Vmix와 C 값에 대상 배출가스 성분 (THC, CO, NOx, CO₂, CH₄ 등)의 밀도와 희석률에 의한 보정치, NOx의 경우 습도 보정치 등을 적용하여 총 배출량(g)을 계산해 낸다.

이 값을 시험 주행 총거리 (km) 혹은 출력 총량 (kwh) 등으로 나눠 주면 단위 거리 주행 배출량 혹은 단위 출력당 배출량이 계산된다.

디젤 미립자 (DPM)의 경우에는 다른 기체상 물질과는 다르게 분석계를 이용하여 농도를 측정하지 않고 희석된 배출가스 혹은 희석하기 전의 배출가스의 일부분을 배출가스 유량에 비례하도록 조절하여 디젤 미립자 샘플 포집 장치를 통과시켜 미립자들이 샘플 필터에 모아지면 그 중량을 측정하고 필터를 통과한 유량과 전체 배출가스 (혹은 희석 배출가스) 유량과의 비율을 반영하여 엔진 혹은 차량 배출 미립자의 총량을 환산한다.

차량 CVS 방법으로 미립자의 단위 주행 거리 배출량을 계산하는 식은 다음과 같다 :

$$M_p = 0.43(M_{p1} + M_{p2}) / (D_{ct} + D_s) + 0.57 (M_{p3} + M_{p2}) / (D_{ht} + D_s)$$

여기서

M_{p1} = 저온시동시험의 초기단계에서 입자상 물질량 (g/Phase)

M_{p2} = 저온시동시험의 안정단계에서 입자상물질량 (g/Phase)

M_{p3} = 고온시동시험의 초기단계에서 입자상물질량 (g/Phase)

D_{ct} = 저온시동시험의 초기단계에서 주행거리 (km, mile)

D_s = 저온시동시험의 안정단계에서 주행거리 (km, mile)

D_{ht} = 고온시동시험의 초기단계에서 주행거리 (km, mile)

이 식에서 단위 주행거리를 단위 출력으로 바꾸고 Phase별 가중 계수를 모드별 가중 계수로 바뀌 주면 엔진의 단위 출력당 미립자 배출물을 구할 수 있다.

(3) CVS 시험 모드

차량용 차대 동력계 모드 (미립자 분석 시험 모드)

(2) CVS 방법에 의한 디젤 미립자 배출량 계산

표 5. CVS 시험 모드

모 드	시험 모드 형태	모드의 주요 특징(별칭)
소형차용 FTP-75 모드 미국, 한국, 호주, 스웨덴 등	<p style="text-align: center;">그림 9. FTP 모드</p>	주행 거리: 17.77 km 시험 시간: 1874초 평균 차속: 34.1km/h 한국: CVS-75 스웨덴: A10 혹은 CVS 호주: ADR27

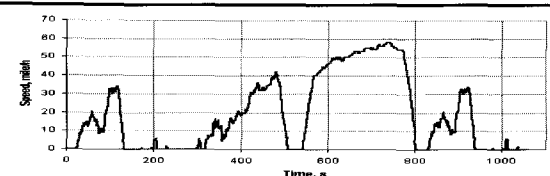
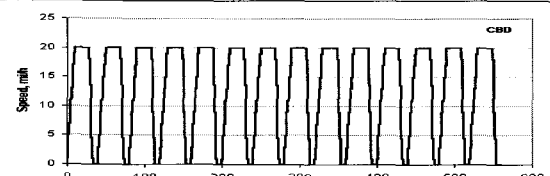
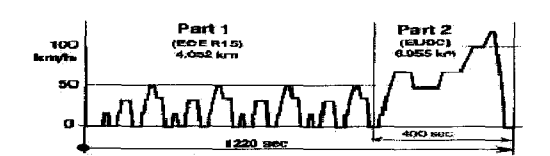
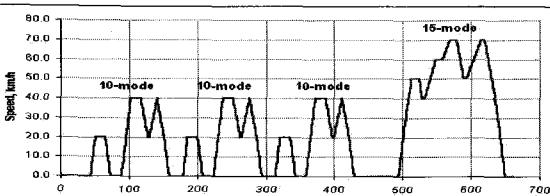
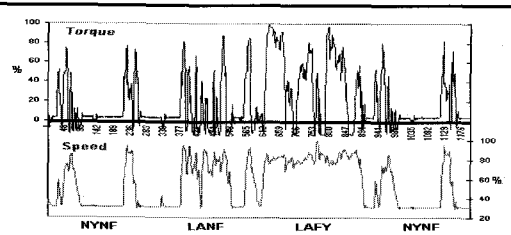
모 드	시험 모드 형태	모드의 주요 특징(별칭)															
대형차용 EPA UDDS 미국	 <p>그림 10. US EPA 대형차 UDDS 모드</p>	주행 거리: 8.9 km 시험 시간: 1060초 평균 차속: 30.4km/h 최고 차속: 93.3km/h															
SAE J1376(CBD, Central Business District) 모드	 <p>그림 11. SAE J1376 모드</p>	평균차속: 20.23 kph 최고차속: 32.18 kph 주행거리: 3.22 km 평균가속도: 0.89m/s ²															
ECE15+EUDC	 <p>그림 12. ECE 15 + EUDC 모드</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>km, kph, 초</th> <th>ECE-15</th> <th>EUDC</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>주행거리</td> <td>4.052</td> <td>6.955</td> </tr> <tr> <td>평균차속</td> <td>18.7</td> <td>62.6</td> </tr> <tr> <td>최고차속</td> <td>50</td> <td>120</td> </tr> <tr> <td>주행시간</td> <td>780</td> <td>400</td> </tr> </tbody> </table>	km, kph, 초	ECE-15	EUDC	주행거리	4.052	6.955	평균차속	18.7	62.6	최고차속	50	120	주행시간	780	400
km, kph, 초	ECE-15	EUDC															
주행거리	4.052	6.955															
평균차속	18.7	62.6															
최고차속	50	120															
주행시간	780	400															
일본 10-15 모드	 <p>그림 13. 일본 10-15 모드</p>	주행 거리: 4.16 km 시험 시간: 660초 평균 차속: 22.7km/h															

표 6. 엔진용 엔진 동력계 모드 (미립자 분석 시험 모드)

모 드	시험 모드 형태	모드의 주요 특징(별칭)
FTP Heavy Duty Transient Cycle	 <p>그림 14. US FTP 대형차용 Transient Cycle</p>	차량 모드를 엔진 다이노미터에서 재현하는 모드로 모터링 구간이 있어서 DC 혹은 AC 모터 타입의 엔진이나 모터를 갖춰야 한다. 등가 평균 차속: 30 km/h 등가 주행거리: 10.3 km 시험 시간: 1200초 평균 부하율: 20~25% 배기 온도: 250~450℃

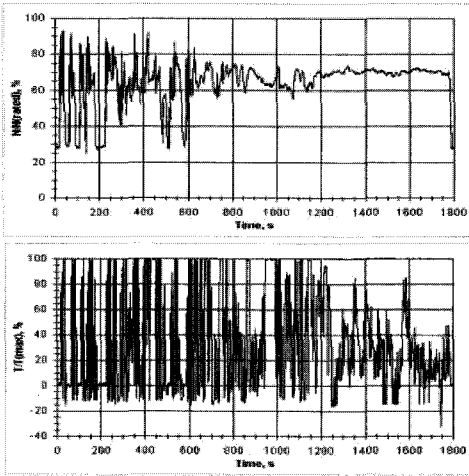
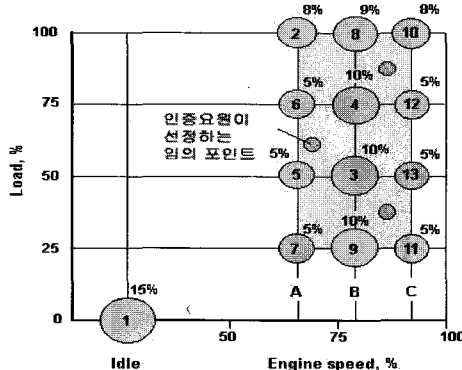
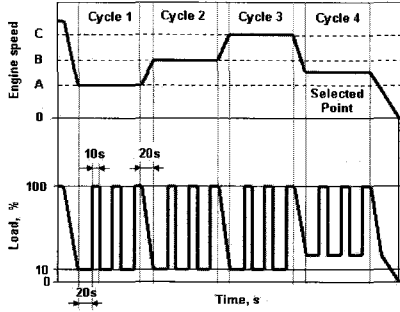
모 드	시험 모드 형태	모드의 주요 특징(별칭)			
EURO-III ETC 모드	 <p>그림 15. EURO ETC 모드</p>	kph,	시내	교외	고속 도로
		속도	최고 50	평균 72	평균 88
		특징	가감속 잦음 아이들 많음		
EURO-III ESC 모드	 <p>그림 16. EURO-III ESC 모드</p>				
EURO-III ELR 모드	 <p>그림 17. EURO-III ELR 모드</p>	<p>Opacity 측정 모드</p> <p>Cycle 1, 2, 3: ESC 모드 엔진 속도</p> <p>Cycle 4: A-C 사이의 임의의 속도+임의의 부하율</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 20 Hz 간격으로 스모크 불투과도 측정 (2) Smoke Value: 1초 간격으로 평균 (3) Load Step Value: 각 부하별 최고치 (4) Mean Smoke Value: 속도별 평균치 (5) 가중평균 			

표 7. 비도로 차량용 엔진의 디젤 미립자 시험 모드

모 드	시험 모드 형태	모드의 주요 특징(별칭)
NRTC Non-Road Test Cycle	<p style="text-align: center;">그림 18. NRTC 모드</p>	미국 Tier 3와 EU의 Stage IIIB 비도로 디젤 미립자 규제로 합동 개발하고 있는 시험 모드이다. 시험 시간 : 1200초

4.3.2 대체 질량 측정 방법

앞에서 검토한 CVS 및 질량 유량 측정 방법 외에도 다양한 미립자 질량 측정 기술들이 개발되고 있다.

다음은 이들을 표 7로 정리한 것이다.

5. 기타의 디젤 미립자 대체 측정 방법

앞서 살펴본 것처럼, 디젤 미립자의 배출물 규제치는 기존의 여러 측정 방법으로는 분석해내지 못할 정도의 낮은 수준으로 강화되고 있어서 지금까지의 방법보다 더욱 세분화하여 더욱 낮은 배출 수준까지 측정할 방법이 필요하게 되었다. 디젤 미립

표 8. 디젤 미립자 질량 측정 기술

방 법	개 요
TEOM (Tapered Element Oscillation Microbalance)	테이퍼 형상의 배출가스 통로 상부에 필터를 설치하고 필터에 부착되는 미립자의 중량에 의해 발생하는 공진 주파수 변화를 기준으로 측정하는 방법이다. 대기중 미립자를 측정할 수 있을 정도로 민감하며 수초간격으로 데이터를 출력할 수 있다고 한다. 그러나 CVS 측정 결과와 상관도가 낮고 24-시간 누적 샘플 기준으로 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 검출한도를 보인다고 하지만 디젤 미립자 측정용으로 사용하기에는 개선할 점이 많다.
Beta-Meter	베타 게이지 방법으로 베타 미립자 에너지를 측정한다. 계측기의 구성이 간단하고 장기간 안정적으로 사용할 수 있으며 민감도도 좋지만 응답 속도가 느린 것이 큰 문제이다. 또, 에너지 원으로 방사능 물질을 사용해야 하는 것도 문제이다.
QCM (Quartz Crystal Microbalance)	TEOM과 같은 원리를 이용한다. 다만, 미립자를 정전 침강의 원리를 이용하여 TEOM (수 MHz로 진동)보다 훨씬 높은 주파수로 진동하는 석영 결정에 부착시킨다. 70년대에 각광을 받던 기술이었으나 반향, 과부하, 교정 등의 문제로 인해 외면을 받아오다 최근에 과도 운전 (Transient) 싸이클 운전까지 가능한 수준으로 개선된 차세대 제품이 나오고 있다.

자가 인체에 미치는 건강상의 위험도를 연구한 자료들에 의하면 디젤 엔진에서 배출되는 미립자는 기존의 평가 방법으로 분석해 낼 수 있는 수준보다 훨씬 낮은 수준까지 규제해야 한다고 한다. 따라서, 지금까지 사용하던 방법과는 다르게 배출량이 매우 낮은 수준까지 분석하는 것은 물론, 미립자의 크기와 특징도 분석하는 소위 나노미립자(Nano-Particle) 분석 시험 방법도 개발해야 한다.

현재, 나노미립자 분석 기술 등 디젤 미립자 대체 분석 기술은 UNECE GRPE (UNECE Group of Experts on Pollution and Energy)를 중심으로 활발하게 전개되고 있다. 여기서는 UNECE GRPE 연구 결과를 요약해서 소개한다.

5.1 디젤 미립자의 특징과 새로운 측정 기술 개발 필요성

스위스 정부 지원으로 실시된 연구 프로그램에 따르면, 디젤 미립자가 인체에 미치는 부정적인 영향은 디젤 미립자의 특성 표면적 (Specific Surface)과 인체 내부 체류 시간에 비례하여 커진다고 한다. 즉, 100nm 미만의 나노미립자를 제대로 평가하지 못하는 현재의 디젤 미립자 규제 및 평가 방법은 적절치 못하다는 것이다. 또, 영국 정부의 지원으로 실시한 연구 결과에 의하면, 나노미립자의 특징인 장기간의 대기 부유와 디젤 미립자에 의한 장기간에 걸친 인체 영향 사이의 상관관계는 보다 분명하다고 한다.

5.2 디젤 미립자 배출물 대체 평가 방법의 개발

디젤 미립자 배출물 평가결과는 디젤 미립자 배출물이 들어가는 대기 환경과 샘플 채취 및 측정 기술, 배출물의 물리, 화학적 특성에 의해서 영향을 받는다.

5.2.1 대형차 디젤 엔진의 나노미립자 평가 방법
 대형차 디젤 엔진에서 배출되는 디젤 미립자의 대체 평가 방법으로는 다음과 같은 것들이 있다 :

- Quartz Crystal Microbalance (QCM),
- Condensation Particle Counter (CPC),
- Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS),
- Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM),
- Differential Mobility Analyser (DMA).

위, 나노미립자 평가 방법은 다시, 다음과 같은 세 가지의 샘플 처리 기술과 조합하여 사용할 수 있다 :

- 현재의 배출가스 규제 시험 방법 (배출가스 희석 방법)
- 비희석 배출가스 직접 샘플법
- Termodenuder.

현재까지의 연구 결과들을 종합해 보면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다 :

(1) SMPS, CPC, QCM 등의 방법은 현재의 CVS 방식과 샘플 필터를 이용하는 질량 측정 방법과 상관관계가 확인된다. 하지만, 비희석 배출가스 직접 샘플법을 사용했을 때는 상관성이 좋지 않다.

(2) 정상 상태 시험 사이클 (Steady State) 과 과도 상태 사이클 (Transient Cycle)의 재현성 (반복성) 확인 결과는 예상과는 달리 과도 상태 사이클 쪽의 재현성이 더 우수한 것으로 나타난다.

(3) ETC 사이클을 이용하여 EURO IV 규제 미만으로 매우 낮은 배출량을 보이는 경우에는 CPC 방식이 가장 재현성이 우수하였다. 이런 정도의 미립자 배출수준에서는 QCM도 필터 방식보다 재현성이 우수하지만 아직은 어느 방식도 재현성이 충분한 수준은 되지 못한다.

향후 연구의 초점이 될 방법은 Termodenuder

방식으로 샘플을 처리하여 CPC나 QCM으로 평가하는 방식이다. 그러나, 미국의 EPA는 TEOM 방식을 기존의 필터 샘플 방법을 보완하는 방법으로 고려하고 있고 DMA 기술도 매우 빠른 속도로 개선되고 있으므로 이들 방법을 집중적으로 연구해야 할 것이다.

5.2.2 소형차용 나노미립자 평가 기술

스위스와 영국이 주축이 되어 개발을 추진하고 있는 소형차용 나노미립자 측정 기술에는 다음과 같은 것들을 들 수 있다 :

- NanoMet: PAS (Photoelectric aerosol sensor) + DC (Diffusion Charger) + mini-diluter 0.5초 간격으로 총 활성 표면적 및 Soot 표면적 측정
 - SMPS
 - DMA
 - Opacimeter
- 샘플링 방법은 다음 네 가지 방법이 검토되고 있다 :
- CVS + 회석 터널
 - 변형 CVS (회석 공기를 Tailpipe에서 혼합)
 - Thermonuder
 - 비회석 배출가스 직접 샘플

현재까지의 연구 결과에 의하면 CPC 방법과 CVS (변형 포함)을 결합하거나 In-Line Ther-

monuder 방식이 높은 재현성과 상대적으로 우수한 검출 한도 측면에서 추천되고 있는 방법이다. CPC 방식은 시스템이 견실 (Robust) 하고 사용이 용이하며 가격이 상대적으로 저렴하다. 그러나, 아직은 샘플 처리 기술을 더욱, 개선해야 한다.

DMA 기술은 개체 밀도와 크기 분포, 활성 표면적 등 다양한 정보를 내출 수 있을 뿐만 아니라 상대적으로 검출 한도가 높지만 기술의 개선 속도가 빨라 기대되고 있다.

샘플 필터를 이용하는 질량 측정 방법은 LEV 이후 차종 측정에는 불합리하여 현재 검토되고 있는 나노미립자 측정 기술들을 보완적으로 사용해야 하지만, 여전히 특정 수준이상으로 미립자의 배출 수준이 증가되지 않는다는 것을 입증하는 유효한 시험 방법으로 남을 것이다.

5.3 주요 대체 미립자 측정 기술

여기서는 앞에서 다루지 않은 기술들을 중심으로 현재 널리 알려진 주요한 디젤 미립자 대체 측정 기술들을 알아 본다.

5.3.1 디젤 미립자 표면적 측정 기술

다음 두 기술은 누적 총돌 단면 기법으로 소위 “활성 표면적”을 측정하는 기술이다.

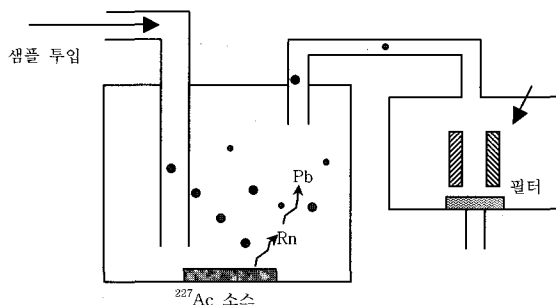


그림 19. Epiphallometer의 구조

(1) Epiphaniometer (EPI)

EPI 방법은 장기간 감쇄과정을 거친 ^{227}Ac 소스가 감쇄하는 과정에서 발생하는 납 원자 ^{211}Pb 부착을 이용하는 방법이다. 부착된 ^{211}Pb 원자의 수는 α -감쇄량을 측정하면 알 수 있다. 감도는 좋으나 30분 동안의 적산 시간을 필요로 하기 때문에 매우 느리며 검출 한도는 $0.003 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ 이다.

(2) DC (Diffusion Charge Sensor)

통상 DC라고 부르는 확산 전하 센서를 이용하여 미립자 표면의 코로나 방전으로 발생하는 양이온을 측정하는 방법이다. 필터 전류가 미립자 덩어리의 활성 표면에 비례하는 현상을 이용한다. DC는 앞의 Epiphaniometer와 동일한 정보를 제공해 주지만 구조가 간단하고 응답속도가 더 빠른 반면 민감도는 훨씬 뒤떨어지는 것이 차이점이다. 응답속도는 과도 운전 측정이 가능할 정도로 빠르다. 검출 한도는 통상의 도시지역 대기 측정이나 배출가스를 측정하는데 충분한 $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ 정도이다.

5.3.2 NanoMet

최근에 발표된 NanoMet은 DC 센서와 PAS 센서를 회전판 회석 시스템과 조합하여 사용한다. 두 가지 센서를 사용하기 때문에 활성 표면적과 활성 표면에 재질 계수를 곱한 값이 동시에 측정된다. 회석 기술을 사용하기 때문에 측정 범위는 자동차 배출가스와 대기 측정까지 광범위하며 DC와 PAS 처럼 과도 운전 시험도 가능하다.

5.3.3 질량 분광 분석법 (Mass Spectrometry)

디젤 미립자의 재질 정보를 분석하는 기술이다. 강력한 레이저 펄스로 미립자를 증발시키면서 Mass Spectrometry 로 재질을 분석한다. 미립자의 직경이 $0.3 \mu\text{m}$ 인 것 까지 분석할 수 있다.

5.4 주요 미립자 대체 측정 기술의 비교

다음은, 지금까지 검토했던 여러 측정 기술을 포함하여 활발하게 검토되고 있는 다양한 대체 측정 기술들을 표 8로 정리한 것이다.

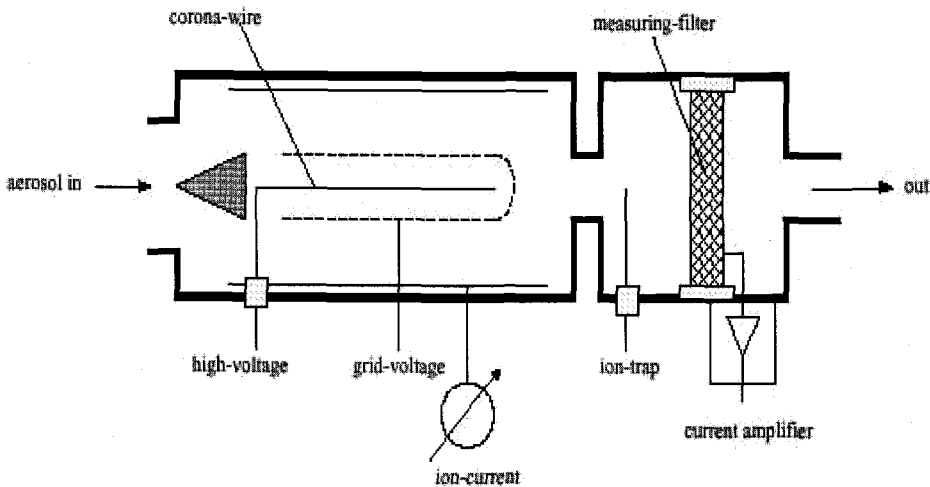


그림 20. DC 센서의 구조도

표 9. 각종 디젤 미립자 측정 기술의 비교 (1/3)

방법 및 측정대상	측정 범위	검출 한도	간섭	파도 운전	대기/엔진	현장 응용	안정성	교정	개요
CPC 총 개체수	5nm-10 μ m 1-10 ⁶ #/cm ³	+	+	+	+	P	P	+	사용 온도 범위가 제한되어 실험실 용도
CPC+Hot Diluter or Thermodesorber	고형질 미립자 개체수	+	+	+	+	P	+	+	고온 회색으로 SOF 응축을 방지하여 재현성 개선
질량측정법 배출 총질량	샘플 기술 좌우	P	+	-	+	P	+	+	트랩, 응축 등으로 감도 저하. 대기 측정시에는 장기간 샘플을 수집해야 한다. 휘발성 성분 영향이 큼, 연속 측정 가능
TEOM 총 질량	<10 Mn	+	+	P	+	+	+	+	응답성 너무 느림
Coulometric EC-질량		+	+	-	+	P	+	+	고비용, EC-질량 측정의 표준 기술, EC-질량은 본질적으로 매우 안정적이다.
Opacimetry 광 차단도		-	P	+	-	+	+	+	감도가 낮아서 LEV의 경우에는 광경로를 거울 등을 이용하여 길게 연장해야 하고 한 두 개의 큰 미립자에 의한 영향이 크다.
Aethalometer EC-질량		+	P	P	+	+	+	P	EC-질량 외의 특징에 간섭, 연속 측정 가능, 과도 운전용으로 사용하기에는 응답속도가 너무 느림
PAS /디젤 미립자 EC질량	< 1 μ m 100ng/m ³	+	P	+	+	+	+	P	간접 측정 방법, 디젤 미립자 EC 측정에 좋음, 고속, 간단, 감도 우수. 경시 변화 있음
LI/EC 질량		+	+	+	?	?	?	?	실린더 내부 측정이 가능하고 응답성이 빨라 엔진 개발용으로 인기
BET/BET 표면		-	?	-	P	-	?	+	매우 고가, 체료, 감도 문제
DC/활성표면적	5nm-1 μ m	+	+	+	+	+	+	+	측정 용이, 고속, 간단, 감도 우수

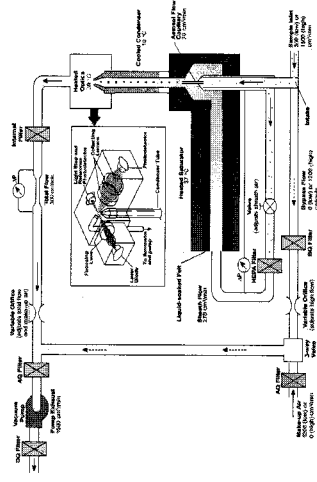
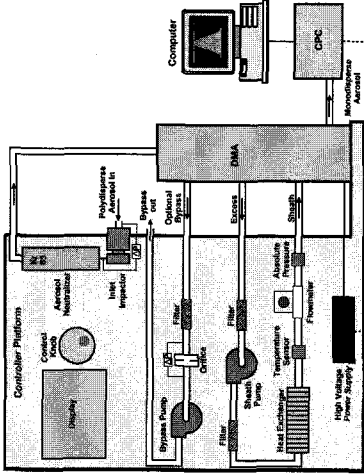


표 9. 각종 디젤 미립자 측정 기술의 비교 (2/3)

방법 및 측정대상	측정 범위	검출 한도	간섭	과도 운전	대기 엔진	현장 응용	안정성	교정	개요
SMPS/크기분포	10-700nm	+	+	P	+	P	+	P	고분해능, 응답속도 1분 정도로 과도 운전용으로 부적합, 고가
DMA+CPC / 크기별 개체수	5-700nm	+	+		+	P	+	+	
EI. Diffusion 배터리/크기분포	5-300nm	P	+		+		+	+	고속, 간단, 크기 구분 분해능은 좋지 않음.
ELP/Aerodynamic 직경기준 크기분포	30nm-10 μm	+	+		+	+	+	P	회발성 재료의 증발에 따른 문제점 모든 경우에 사용할 수 있으나 감도는 대기 측정용으로 부족

6. 결론

최근 디젤 승용차 허용여부 논란을 계기로 우리나라의 디젤차 배출가스 규제는 세계적으로 가장 강력한 규제인 것으로 알려졌다. 우리나라의 디젤 승용차 미립자 규제가 현실적으로 도달할 수 없을 정도로 엄격한지의 여부는 단순히 규제치만이 아니고 시료의 채취 방법과 시험 분석 방법까지 고려하여 비교해야 한다. 디젤 미립자에 대해서는 지금까지 매우 많은 종류의 분석 평가 방법이 개발, 활용되고 있으나 디젤 미립자의 배출량 억제기술이 다양화되고 디젤 미립자가 어떻게 건강을 위협하는지 상세하게 밝혀져 가면서 더욱 정교하고 다양한 시험 방법을 필요로 하게 되었다.

우리나라도 학계와 업계를 중심으로 세계적으로 연구의 초점이 되고 있는 디젤 미립자 측정 기술을 개발 육성하여 다양하게 전개되고 있는 디젤 미립자 억제 기술의 발전에 부합하여야 할 것이다. 환경과 인체에 미치는 영향을 고려할 때 디젤 미립자의 과학적인 측정 방법의 개발 필요성은 디젤 미립자 배출량의 억제 기술 개발을 선도하는 기술로써 결코 간과할 수 없다.

- 참고문헌 -

- 1) 환경부, - “대기환경보전법시행규칙” 및 “제작 자동차인증방법및절차에관한규정”
- 2) Silva, P.J. and K.A. Prather. (1997). On-line Characterization of Individual Particles from Automobile Emissions. Environ. Sci. Tech., 31, 3074-3080.
- 3) Singer, W., E. Unger, and E. Schiefer (2000) Reproduzierbare messtechnische Erfassung niedriger Russkonzentrationen mit der Filterpapiermethode. Forum Partikelemissionen 2000, AVL-Deutschland GmbH, 55252 Mainz.Kastel.
- 4) Skillas, G., Z. Qian, U. Baltensperger, U. Matter, and H. Burtscher (2000) The influence of additives on the size distribution and composition of particles produced by diesel engines, Combustion Sci. Technol. 154, 259-273
- 5) Stein, H.J. (2001) Worldwide harmonized heavy duty emission certification procedure, exhaust emission measurement ISO 2 nd interim report. ECE-GRPE WHDC Subgroup "ISO Activities", Jan. 2001.
- 6) Stratmann, F., and H. Fissan (1988) Convection, diffusion and thermophoresis in cooled laminar flow, J. Aerosol Sci., 19, 793-796.
- 7) Stratmann F., Kauffeldt Th., Hummes D., Fissan H.(1997) Differential Electrical Mobility Analysis: A Theoretical Study; Aerosol Sci. Tech.; 27; 368-383.
- 8) Heinz Bertscher (2001), Literature Study on Tailpipe Particulate Emission Measurement for Diesel Engines, Particle Measurement Programme (PMP) for BUWAL/GRPE