Diesel 自動車 排出粒子의 排出特性 및 性狀에 關한 硏究

大氣保全科

曺正九・金鳳基・洪性洙・金英泰・安九見・辛判世・崔圭相・裵基哲

A Study on emission characteristic and movement of diesel vehicle emission particles.

Air Preservation Division.

J.K.Cho, B.K.Kim, S.S.Hong. Y.T.Kim. K.K.Ahn P.S.Shin. K.S.Choi, K.C.Bae.

Abstract

This study was considered to particle size distribution components of diesel vehicle exhaust particles and exhaust characteristic. The result were as follows.

1) Diesel exhaust particles confirmed fine particles of particle size 0.01~0.08μm. Through coagulation growth after emission confirmed variation into coarse particle.

2) Movement of ion components (SO_4^{2-}, NO_3^-,Cl^-), SO_4^{2-}, NO_3^-, generated fine particle area, Cl^- generation confirmed coarse particle area (4~5μm).

3) Size distribution of road side varied horizontal distribution and verticle distribution.

Ⅰ. 緖　　論

環境大氣中에서 擧動하는 粒子狀 大氣 汚染物質은 각종 産業工程으로부터 직접적으로 排出되는 1차 粒子와 大氣中에서 반응과정을 거쳐서 생성되는 2차 粒子로 구분할 수 있다. 이중 自動車로부터 發生되는 粒子는 엔진에서 직접 放出되는 燃燒排出機 粒子와 타이어의 磨耗粒子, 도로면발생 粒子등으로 되어 있다. 自動車 排出粒子중에서도 직접적으로 放出되는 카본粒子와 같은 粒子狀物質은 粒子의 형태로서 放出되나 가스상의 物質은 大氣中으로 放出된 후 光化學反應등의 2차反應을 통하여 입자로의 전환과정을 거치는 것으로 알려져 있다. 특히, 디젤자동차에서 排出되는 粒子狀 大氣 汚染物質은 自動車의 生産量의 增大와 더불어 排出粒子의 量이 증가되는 추세에 있다. 이와같은 추세에서 디젤엔진의 燃燒過程에서 생기는 미세입자의 生成은 환경대기에 미치는 영향이 큰 것으로 보이며 그 對策이 절실한 실정이다[1]. 환경대기중에 존재하는 입자상물질은 그 기원이 自然的인 발생원과 人爲的인 발생원으로 구분되며 인위적인 발생원에서 상당부분이 자동차배출의 기여로서 추정할 수 있다. 따라서, 자연상태의 발생입자는 1μm 이상의 組大粒子가 대부분을 차지하며, 반대로 人爲的인 발생원에서는 1μm 이하의 微細粒子가 많이 차지하는 것으로 알려져 있다.

디젤엔진의 燃燒過程에서 생성되는 微細粒子는 복잡한 反應過程을 거치며 검댕을 포함하는 입자상물질의 生成, 消滅過程이 아직도 규명되지 못한 부분이 많다. 디젤자동차 배출입자는 흑연의 形態로 관찰되는 검댕(Soot)과 미연소의 過程에서 발생하는 백색연, 完全燃燒過程에서의 청색연등으로 배출된다. 그러나, 이들 디젤배출입자에 대한 性狀과 발생과정, 제어대책등에 대한 硏究는 부족한 실정이다. 본 硏究에서는 이들 디젤배출입자중에서 燃燒과정에서 직접 排出되는 입자상물질의 농도, 입도분포, 1차입자로서의 SO_4^{2-}, NO_3^- Cl^- 등의 이온류들의 배출특성을 중점적으로 考察하고자 한다.

Ⅱ. 自動車 排出粒子의 生成과 反應過程

2.1 자동차 배출입자의 생성및 소멸과정

디젤자동차로부터 排出되는 탄소상 미립자는 실린더 내에서 충분한 산소와 고온상태에서 酸化되어 가스가 된다. 그러나 자동차로부터 排出된 미립자는 실린더 내에서의 생성량과 산화량의 차, 즉 실린더 내에서 가스화되지 않고 排出되는 것이 있다[2]. 미립자에 대해 論議된 것은 미립자의 生成過程과 酸化過程에 대해 硏究되어야 한다.

극단적 상황에서는 많은 미립자가 生成되고 합친 것이 酸化되어 미립자의 양은 zero가

된다. 실제 엔진의 硏究나 기초적 입장에서의 硏究에 의해 미립자의 생성과정에는 열분해, 핵생성, 합체, 응집등의 과정이 포함되어져 있고, 또 복잡한 생성과정에 관하여 여러가지 설이 있다.

이들 여러가지 說들은 크게 나누어서, 저분자량의 불포화탄화수소에서 미립자의 핵생성에 到達까지의 주된 化學反應에 의한 고분자화 과정에 관계된 것과 생성된 핵이 응집, 합체등을 하여 미립자에 도달하기까지의 주된 物理的 생성과정에 관계된 것의 두가지로 나눌 수 있다.

前者는 열분해 직후의 저분자량의 불포화 탄화수소부터 미립자 핵생성 까지의 中間에 生成되고, 미립자로의 生成에 중요한 役活을 하는 중간물질을 어떻게 區分하는가에 따라, C_3, C_2 Radical說, 일산화탄소說, 유기화합물의 중축합說등으로 나누어 진다.

後者는 중간물질을 다루는 硏究와는 달리, 미립자의 핵생성과 생장과정을 物理的으로 考察한 것으로 핵표면반응설, 불안정 대분자설등이 있다.

이처럼 여러가지說이 提案되어 있으나, 미립자 생성경로는 복잡하기에 그설이 정확하다는 것을 현재 알 수 없다. Diesel자동차의 연소실 내에서는 위에서 旣述한 것 처럼 생성경로가 더욱더 복잡한 것으로 생각되며 그림 2.1 에 나타난 연료분자가 분해 반응에 의해 핵이 생성되고 그 핵이 응집, 합체등을 통하여 生長한 미립자가 된다고 思料된다.

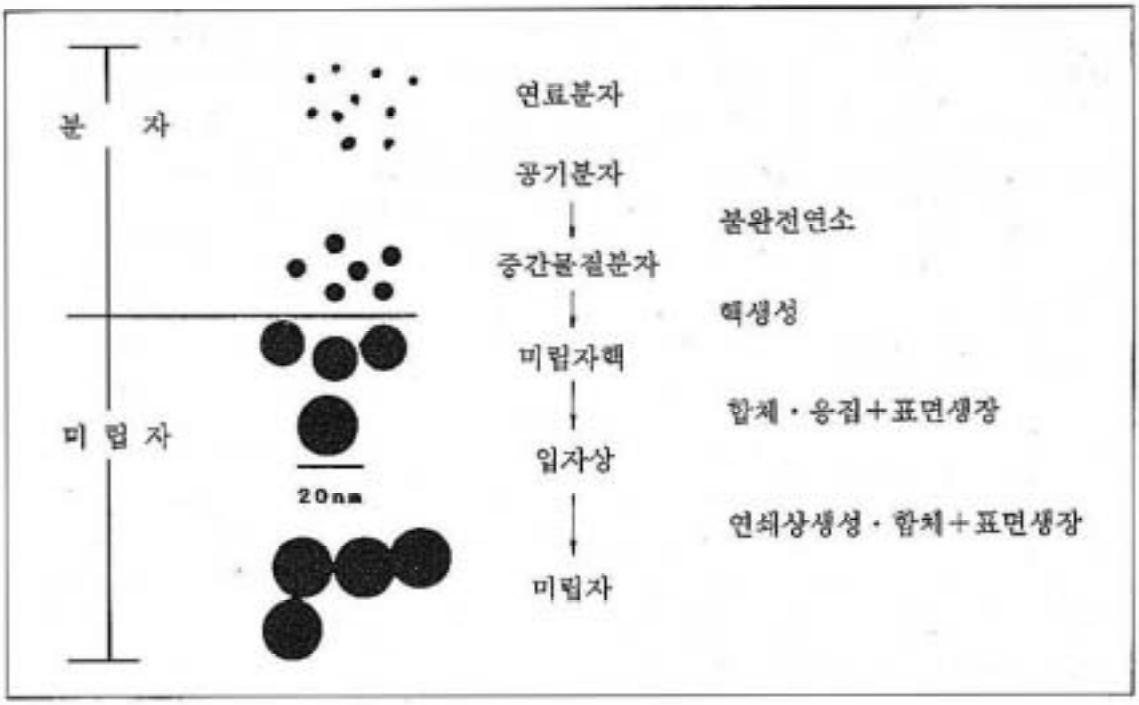

Fig2.1 Formation procedeure of fine particle

實驗的인 data와 實際로 미립자가 形成되고 있음에도 불구하고 연소조건과 연료형태의 函數로서 미립자의 形態를 나타내는 일반적으로 이용가능한 Model등은 아직 公式化 되어 있지 않다. 그래서 Harris등[3](1986)은 미립자의 초기등력학(inception kienetics)을 위한 Model 을 提案하였다.

크기 i의 미립자 밀도수의 變化率은

$$\frac{dNi}{dt} = \left(\frac{dNi}{dt}\right)_{coagulation} + \left(\frac{dNi}{dt}\right)_{inception} + \left(\frac{dNi}{dt}\right)_{growth} + \left(\frac{dNi}{dt}\right)_{oxidation} \cdots\cdots (1)$$

으로 표현된다.

i : 가장작은 미립자핵의 단위

mi : i미립자의 질량

여기서 $dNi/dt = I_i(t)$ $i \neq 0$ Harris등의 分析에서는 1.09μm의 파장에서 흡수된 가장 작은 미립자를 초기 미립자로 定意했다. 이와같은 미립자는 Wersborg(1973)등에의해 실제관측된 1.5nm부근의 지름과 100개의 탄소원자수에 함유된 가장 작은 미립자와 유사하다고 주장했다. 초기율(inception rate)은 미립자의 flux가 提案된 지름과 같은 理論的인 것으로 定意된다.

성장(growth)을 위한 물리적 mechanism은 存在하는 미립자의 표면에 acetylene의 열적 제분해가 된다고 생각하며 미립자의 동적인 Model을 提案하기 위해 Harris(1986)등은 표면성장율과 산화는 미립자 표면적에 比例하며 그래서 成長과 酸化로부터 미립자 크기 i의 질량변화율은 미립자의 carbonaceous 構造의 변화때문이다.

$$\frac{dmi}{dt} = k(t)si \cdots\cdots (2)$$

si : 크기i의 미립자 표면적

k(t) : 상수

시간의 변화는

$$\left(\frac{dNi}{dt}\right)_{(3)} + \left(\frac{dNi}{dt}\right)_{growth} = \left(\frac{dNi}{dt}\right)_{oxidation} = \frac{|k(t)|}{mi}\{N_iS_i - N_iS_i\} \cdots\cdots (3)$$

k=i−1은 k(t)가 positive(성장율>산화율)

k=i+1은 k(t)가 negative(성장율<산화율)

k(t)>0 일때 미립자 i=1의 표면성장일때 계산은

$$\left(\frac{dNi}{dt}\right)_{(4)} + \left(\frac{dNi}{dt}\right)_{growth} = \left(\frac{dNi}{dt}\right)_{oxidation} \frac{|\,k(t)\,|}{mi}\,[\,N_kS_k - N_iS_i] \quad \cdots\cdots (4)$$

이다. 그러나 k(t)>0일때 크기 1보다 더 작은 微粒子는 초기생장의 결과이다.

2.2 자동차 배출입자중 이온성분의 생성과정

가스에서 입자로의 전환기구는 가스에서 액상, 고상으로의 相變化에 의해 새로운 입자를 生成하는 것과 가스상 그대로 既存 미소입자로 凝縮(또는 응결 : Condensation)이행하는 것으로 구분할 수 있다. 前者는 균일(또는 균질), 後者는 불균일(또는 불균질)상 핵생성이라 부른다. 後者에서는 화학반응이나 흡수를 同伴하는 경우가 많고, 입자측에서 보면 입자성장으로 취급된다. 가스의 입자전환기구를 분류[4]하여 표시하면 다음과 같이 된다.

- 가스의 입자전환 gas-to-particle conversion
  - 균일상핵생성 (= 신입자생성) homogeneous nucleation
    - 단성분계(homogeneoushpmomolecular nucleation) (= 과포화에 의한 물리적 process의 입자생성)
    - 다성분계(homogeneous heteromolecular nucleation) (= 가스상의 화학반응에 의한 응축성 가스로 되는 연속입자생성)
  - 불균일상 핵생성(heterogeneous nucleation or heterogeneous condensation) (= 미소입자로의 응축) (= 입자로의 가스분자이행, 입자표면에서의 화학반응이나 입자중으로의 흡수를 수반하는 경우도 있다.)

그리고, 황산염(SO_4^{2-})은 연료중에 포함되어 있는 유황성분이 엔진중의 연소과정에서 산화되어 SO_2로 되며 일부는 SO_4^{2-}까지 산화된다. 平衡論的으로는 고온에서 SO_3로 저온에서는 SO_3로 生成되기 쉽고 산소농도가 높으면 SO_3로 된다. 디이젤 자동차에 있어서는 경유중의 유황분이 日本에서는 美國의 0.20~0.23 wt%에 比較하여 높기 때문에 황산염이 없는것은 mist로 排出된다. 美國에서는 연료중의 유황성분이 황산염으로의 轉換率은 약 2% 정도로 報告되고 있지만 유황성분 含有率의 상승에 의해 황산염 전환율은 오히려 감소된다고 한다[5]. 또 질산염은 자동차 배출가스중에 存在하는 NO_2및 수증기의 암반응에 의해

Table 1 Gas-to-particle conversion system of SO_2, NO_x

SO_2황산염 으로전환	1. 균일상반응	
	a. 직접적 광화학반응	$SO_2 \xrightarrow{光,\ O_2,\ H_2O} H_2SO_4$
	b. 간접적 광화학반응	$SO_2 \xrightarrow[OH,\ HO_2,\ RO_2\ 등]{光,\ CH,\ NO_x,\ H_2O} H_2SO_4$
	2. 불균일상반응	
	a. 액적중으로 산화	$SO_2 \xrightarrow{액적} H_2SO_3$
		$NH_3 + H_2SO_3 \xrightarrow{O_2} NH_4^+ + SO_4^{2-}$
	b. 액적중으로 접촉산화	$SO_2 \xrightarrow[중금속\ Ion]{O_2,\ 액적} H_2SO_4$
	c. 입자표면으로 접촉산화	$SO_2 \xrightarrow[탄소,\ 입자]{O_2,\ H_2O} H_2SO_4$
NO_x 질산염 으로전환	1. 균일상반응	
	a. 무기염생성	$OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3$
		$HNO_3 + NH_3 \longrightarrow NH_4NO_3$
	b. 유기염생성	$RO + NO_2 \longrightarrow RONO_2$
		$RO_2 + NO_2 \longrightarrow RO_2NO_2$
	2. 불균일반응	
	a. 액적반응	
	b. 입자표면으로 접촉산화	

HNO_3로 생성될 가능을 생각해 볼 수 있다.

예를들면,

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$
$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

의 反應式이 된다. 촉매장치는 NO에서 NO_2로 산화를 촉진시켜 질산염의 배출을 증가시킬 可能가 있다.

Ⅲ 實　　驗

3.1 디젤자동차 배출입자의 측정

디젤배출입자의 배출량과 속도관계를 調査하기 위해 Tacometer(ONO SOKKI Model GE－450)를 엔진의 연료분사노즐의 前段에 연결하여 속도에 따른 RPM수를 測定하였다. 다음으로 디젤배출입자의 배출특성을 調査하기 위하여 그림 3.1과 같은 裝置를 構成하고 소형의 승합차 (2210kg, 2184cc)를 사용하여 회석 Chamber 중으로 배출가스를 유입시키고 배기분출로 인한 농도편차가 적도록 努力하여 일정지점 아래에서 안데르센 로볼륨 에어 샘플러(Andersen Low-Volum Air Sampler)를 설치하고 28.3 l/min으로 吸引 샘플링하였다. 안데르센에어샘플러는 Model 3351 (Kanomaxt社)를 사용하였으며, 충돌여지는 70mm의 glass-fiber filter를 8단으로 사용하였다. 그림3.2는 안데르센 에어샘플러에 대한 호흡기 모식도와 관련한 입경분포를 나타난 것이다.

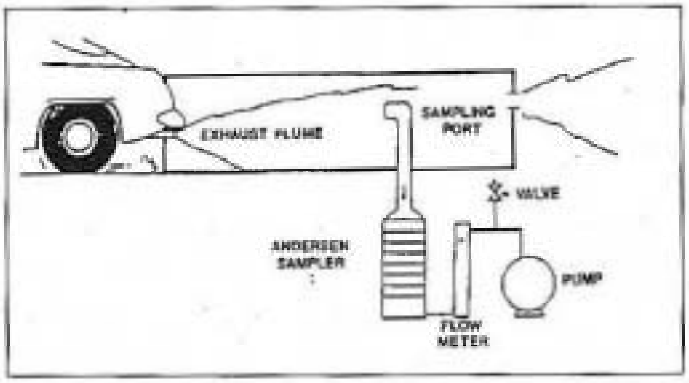

Fig3.1 Schematic diagram experimental apparatus.

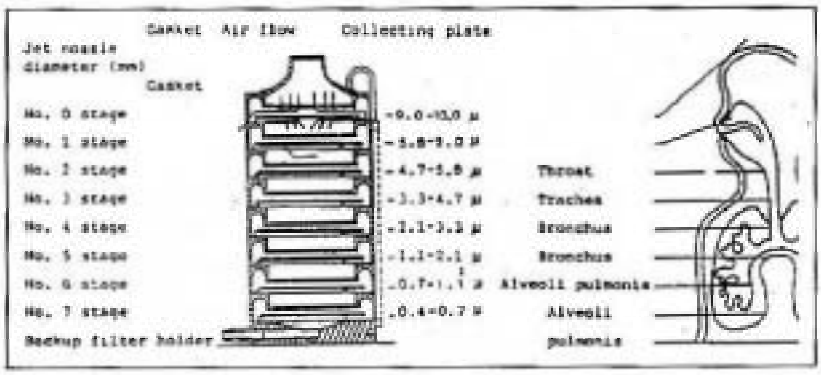

Fig3.2 Construction of Andersen sampler and particle distribution.

3.2 도로변발생입자의 측정

자동차에서 배출된 입자가 변화 이행되는 정도를 觀察하기 위하여 Andersen Low Volume Air Sampler를 사용하여 주거지역인 평안동에서 도로변의 보도, 도로변의 높이 15m, 도로변으로 부터 50m거리, 도로변으로 부터 100m 거리의 간격을 두고 시료를 採取하여 입경분포의 정도를 觀察하였고, 도로변의 보도에서 採取한 시료는 IC를 이용하여 수용성 이온물질(SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-)을 定量하였다.

3.3 Ion Chromatography 분석

수용성 입자상물질(SO^{2-}, NO_3^-, Cl^-)은 ion chromatography에 의해 定量하였다. 사용된 機器는 Waters사 Model 600E System Controller 였으며 용리액으로서는 Borate / Gluconate 용액을 사용하였다. 분리 Column은 IC-PAK™을 사용하였고 용리액 유량은 1.0ml / min으로 設定하여 分析하였다. 분석시료에 대한 전처리는 여지를 세절한 후 초음파 추출과정을 거치고 4.5μm millpore filter로 여과한 후 그 여액을 검액으로 사용하였다.

Ⅳ. 實驗結果 및 考察

4.1 디젤자동차 배출입자의 배출특성

디젤자동차에서 배출되는 탄소상의 미립자는 연료성분의 열분해반응에 의해 生成된다. 생성된 미세탄소상의 입자는 실린더내의 충분한 탄소와 고온분위기중에서 酸化되어 가스화된다. 따라서 자동차에서 배출되는 미립자는 실린더내의 生成量과 酸化量의 차, 즉 실린더내에서 가스화되지 않고서 그대로 배출된 것이라 할 수 있다. 實際의 엔진에서의 硏究및 기초적 입장에서의 硏究로부터 미립자의 생성과정에서는 열분해, 핵생성, 성장, 합체, 응집등의 과정이 포함되어 있는 것이 確實하며, 또, 이들 인자들간의 상호복잡성 때문에 생성과정에 대한 異說이 主張되고 있다[7].

디젤자동차에서 배출되는 排煙으로서는 黑煙, 青煙, 白煙으로 구분할 수 있다. 白煙은 엔진이 가열되지 않은 시동직후에 보이는 현상으로 연료가 거의 연소되지 않고 배출되는 것으로서 정상운전시에는 발생하지 않는다. 青煙은 저부하시에 연료가 완전연소하지 않으므로서 발생하는 것으로, 연료의 중간생성물질인 미연소의 탄화수소를 다량으로 배출한다. 黑煙은 고부하시에 특히 관찰되는 것으로 연료의 연소가 青煙의 경우보다는 진행된 것으로 불완전연소인 경우에 배출된다. 그림 4.1은 운전속에 따른 디젤자동차에서의 배출입자의 배출량을 나타낸 것이다. 一般的인 傾向으로서 운전속도가 증가함에 따라 완전연소에

到遠하게 되므로 배출입자의 발생량이 감소하는 것을 알 수 있다.

그림 4.2는 운전속도와 엔진의 회전수와의 關係를 소형디젤합승차에 대하여 調査한 것으로 이 硏究에서는 배출입자의 特性을 觀察하기 위해 시속 30km / h를 저속으로, 시속 60 km / h를 고속의 조건으로 設定하여 30km / h, 50km / h, 60km / h에 대한 RPM을 調査하였다. 시속 60km에서 거의 2000RPM에 도달하였으며, 이 조건에서 배출입자의 特性을 調査하였다.

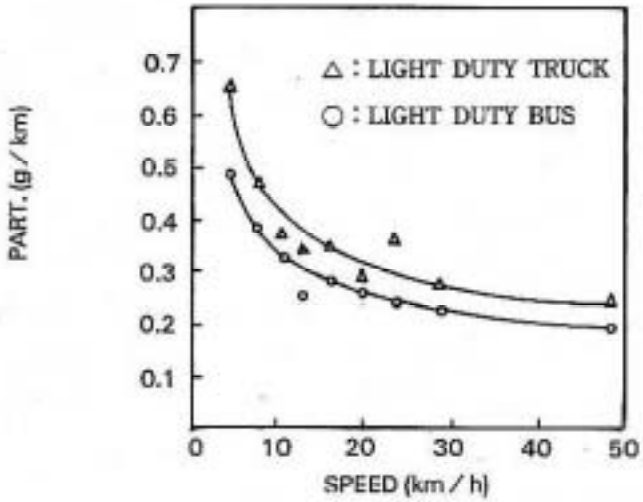

Fig4.1 Variation particulate concentration of each diesel vehicle driving speed.*

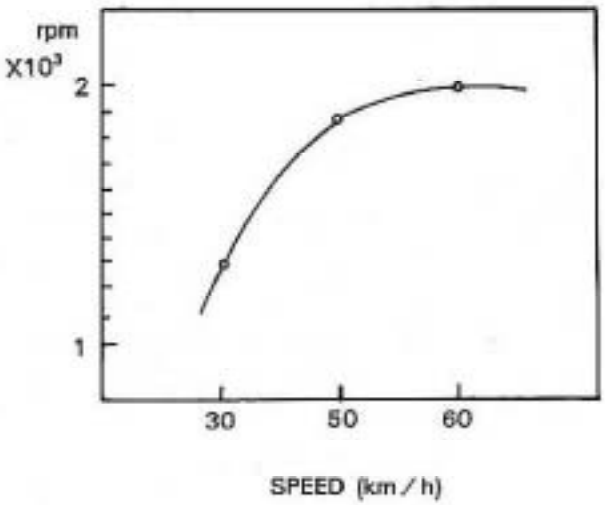

Fig4.2 Variation rpm number of diesel vehicle driving speed.

4.2 주행속도변화와 배출입자의 입도분포

디젤배출입자는 대부분이 미세입자로서 排出되는 것으로 알려져 있으며, 주행속도의 變化는 디젤내연기관의 연소특성을 좌우하게 된다. 따라서 주행속도의 변화는 전체 입자상물질의 배출량에 影響을 주지만 배출입자의 크기에는 그다지 影響을 주지 않는 것으로 報告되고 있다. 이들 발생입자는 연소과정에서 生成된 것으로 0.01~0.08μm 範圍의 粒子가 발생되는 것으로 알려져 있고 이들은 連鎖相(Chain-like)의 응집괴의 形態를 가지며 보다 큰 입자로서 擧動한다. 이들 입자의 대부분이 엔진의 회전수나 부하에는 거의 依存하지 않음을 報告하고 있으며 그 전체발생량은 變化되는 것으로 보고되어 있다[3]. 여기에서는 주행속도를 저속 30km / h, 고속 60km / h의 조건하에서 배출입자의 입도분포를 調査하였다. 그림4.3는 30km / h의 조건하에서 디젤배출입자의 크기를 중량분포로서 표시한 것이다. 1μm 부근에서 미소입자의 peak가 나타났으며, 4μm 부근에서 또 하나의 peak가 출현했으며, 10μm 이상에서 粗大粒子의 peak가 나타났다. 이 중량분포의 形態는 뚜렷한 3山型의 분포를 나타내는 것으로, 再現性이 있는 것으로 確認되었다. 원래의 디젤배출입자의 1개 갯수당의 단일크기는 0.01μ~0.05μ의 미세한 입자이지만 배출과정에서 凝縮, 結合, 成長등의 과정을 거쳐서 체인구조(Chain-like)을 가지는 것으로 알려져 있다. (그림4.4 참조[5-7])

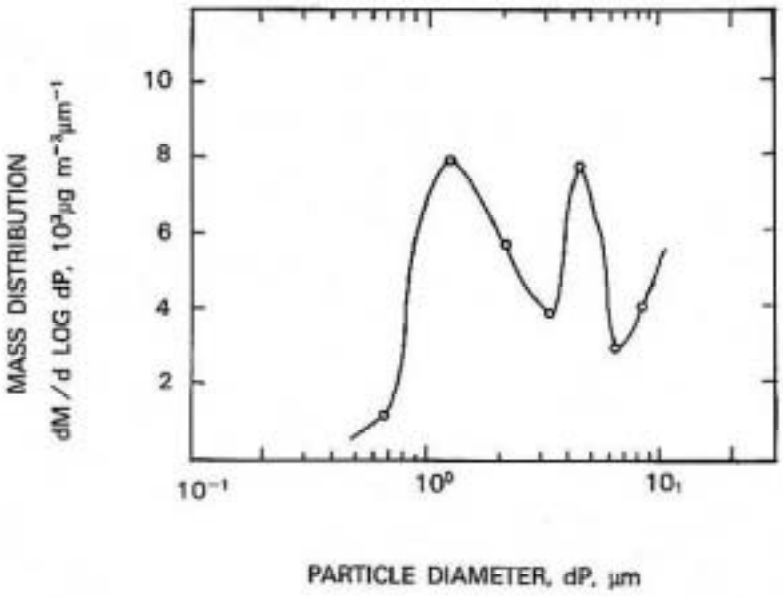

Fig4.3 Size distribution of diesel vehicle particulate emissions(30km / h).

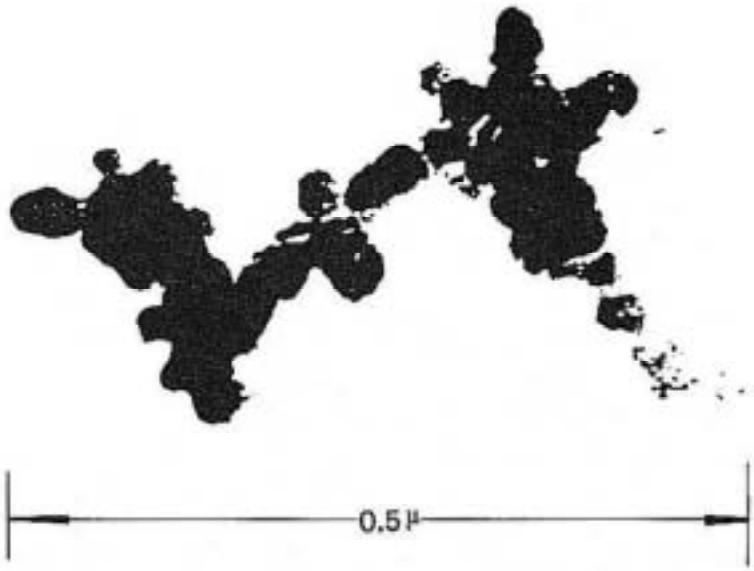

Fig4.4 Typical large diesel exhaust particle

본 측정에서도 미세입자가 많이 배출되는 것을 SEM 사진(Photol-Photo4, Appendix 참조)을 통해서 확인하였고 重量에 의한 Anderson Sampler의 포집단별의 차이는 나타났으나, 개개입자의 크기에는 변함이 없었고 개당입자의 크기는 사진에서 보이는 바와같이 0.01 μm 정도로 確認되었다. 일반적으로 디젤엔진의 연소에서는 불완전연소의 領域에서 발생하는 Soot와 완전연소 영역에서 발생하는 미세입자로 나누어서 발생과정을 생각할 수 있다. 1μm이하의 입자들은 凝縮, 結合되어 성장되어 가는 과정에서 1μm을 중심으로 한 領域에서 peak 치를 나타내는데 이는 완전연소로 인해 발생하는 미세입자들의 結合體로서 중량이 최대값을 가지는 것으로 보이며, 반대로 7μm이상에서 급격히 증가하는 또 하나의 peak 치는 불완전연소 領域에서 생긴 탄소입자의 형태가 Soot로서 발생하는 組大粒子의 영역으로 생각된다. 4-5μm부근에서 중간형태의 peak는 미립자에서 組大粒子로의 전환과정에서 생기는 변화로 보이며 시간이 경과한 후에 組大粒子쪽으로 이동하는 傾向이 있어 대기중에 방출된 이후에는 이 중간크기의 영역은 사라지고 미세, 組大粒子의 2山型의 분포를 이루게 된다.

그림4.5는 60km / h에서의 배출입자의 입도분포를 조사한 결과로서 30km / h시의 배출과는 달리 2μm부근과 10μm 이상의 부근에서 2개의 peak가 나타났다. 30km / h와 동일하게 10μm 이상의 부근에서 peak가 보이는 것은 역시 불완전연소로 생성된 Soot 形態의 조대입자가 원인으로 보이며, 2μm 부근의 peak는 미세영역에서 완전연소의 결과 生成되는 것

으로 판단된다. 60km / h에서의 결과는 재현성이 확인되지 못하여 정확한 推定은 불가능하나 대체로 미세, 조대입자의 2영역으로 나뉘는 傾向이 있었다.

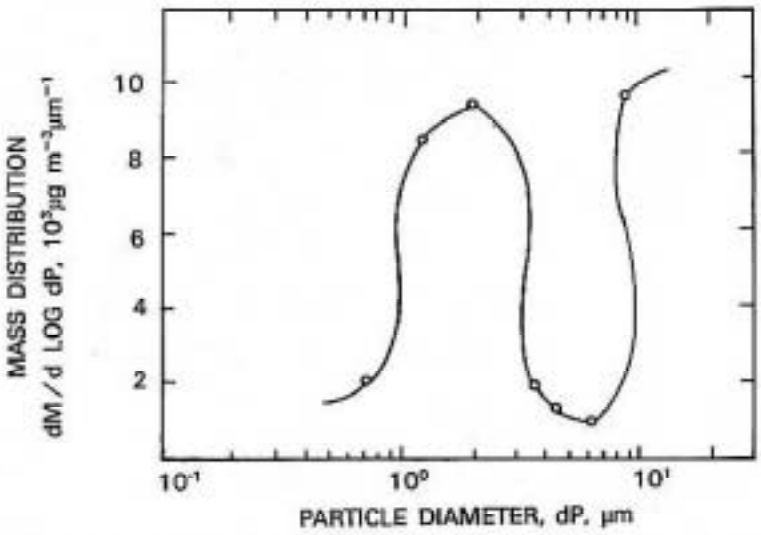

Fig4.5 Size distribution of diesel vehicle particulate emissions (60km / h).

4.3 디젤배출입자중의 이온성분의 거동

배출입자중의 이온성분은 연료중에 포함된 S, Cl, N등의 成分이 연소에 의해서 SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^- 이온으로 발생하며, 대기중에서는 SO_2, NO_x 등은 가스상의 물질로 1차적으로 배출된후 均質, 非均質의 핵생성을 통해 2차의 염의 형태를 지닌 입자로 변환하는 것으로 알려져 있다. 본 硏究에서는 1차입자로서 어느정도의 이온성분이 디젤배출입자중에 존재하고, 粒徑分布를 가지는가를 확인하기 위하여 배출가스를 Glass-fiber 필터로서 捕集하여 超音波추출후, 이온크레마토그레피에 의해 각 이온의 농도를 산출하였다.

그림 4.6-4.8 는 디젤배출입자중의 ion 成分을 조사하기 위하여 60km / h의 조건에서 SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-을 이온크레마토그레피에 의해 분석하여 重量濃度分布로서 換算 표시하였다. 그림4.6은 SO_4^{2-} 이온의 크기분포를 나타낸 것으로 주로 1μm 以下의 微細粒子가 차지하는 것으로 나타났으며, 이는 연소과정에서 不均質의 핵생성과정을 통하여 SO_2가스가 SO_4^{2-}의 입자형태로 轉換되어 발생하므로 대부분이 연소과정의 미세입자가 주종을 이루는 것으로 보인다. 디젤연료중에서 S 成分은 0.2wt% 정도 있는 것으로 報告하고 있으며, 이들 중 2% 가량이 디젤엔진에서 SO_4^{2-}의 형태로 배출되는 것으로 보고되고 있다[18]. 그림4.7은 NO_3^-의 크기분포를 나타낸 것으로 2μm부근과 7-8μm 부근에서 peak 치를 나타내었다. NO_3^-는

주로 연소과정에서 생성된 NO_2가 NO_3^-로 전환된 것으로 SO_4^{2-}와 同一하게 그 크기가 微細粒子領域을 많이 차지한다[9]. 그림4.8는 Cl^-에 대한 크기분포를 나타낸 것으로 Cl^-은 대기중에서 NaCl이 海塩에서 발생되는 것으로 대체로 組大粒子의 영역을 가진다. 자동차배출가스중에서 Cl^-은 연료의 첨가물형태로서 주입되는데, 노킹억제를 위해 사용되는 TEL (Tetra ethyl lead)의 첨가로 발생하는 납화합물의 除鉛剤로서 ethylene dibromide 나 ethylene dichloride등을 주로 사용한다[9-10]. 따라서, Cl^-은 PbBrCl의 형태로 배출되며 그 크기는 대체로 2μm以上으로 나타나는 것으로 報告되고 있다[11-12]. 그림4.8의 결과는 Cl^- 이온이 3-4μm에서 peak 치를 나타내었고 이는 上記의 보고들과도 一致되고 있다.

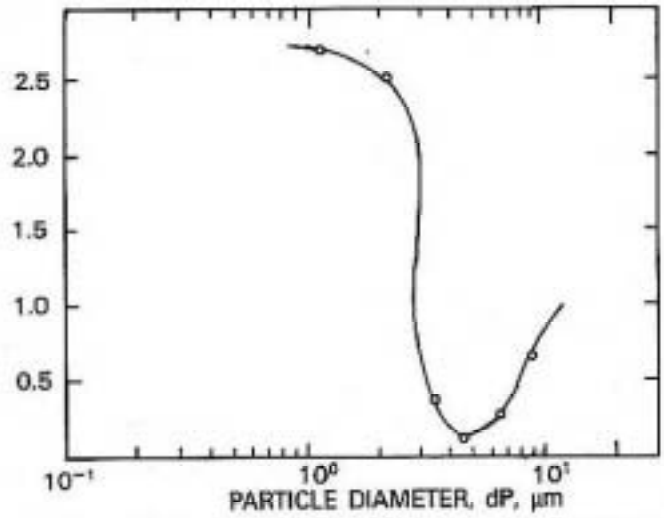

Fig4.6 Size distribution of diesel vehicle particulate emission(SO_4^{2-}, 60km / h).

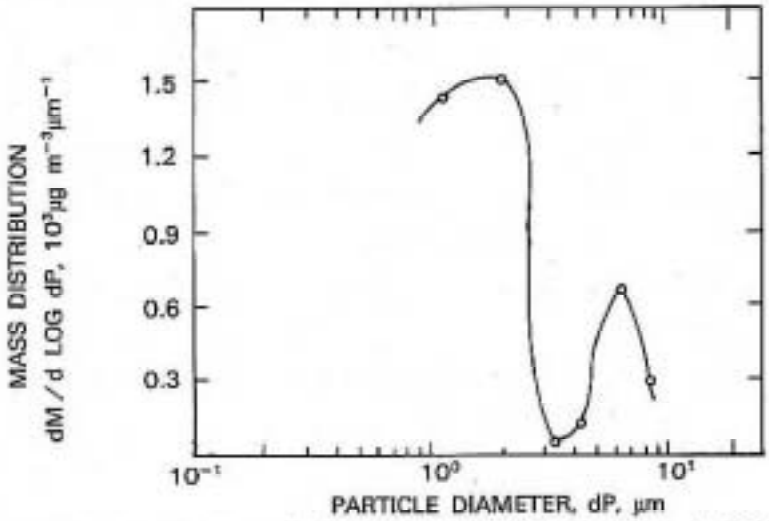

Fig4.7 Size distribution of diesel vehicle particulate emission(NO_3^-, 60km / h).

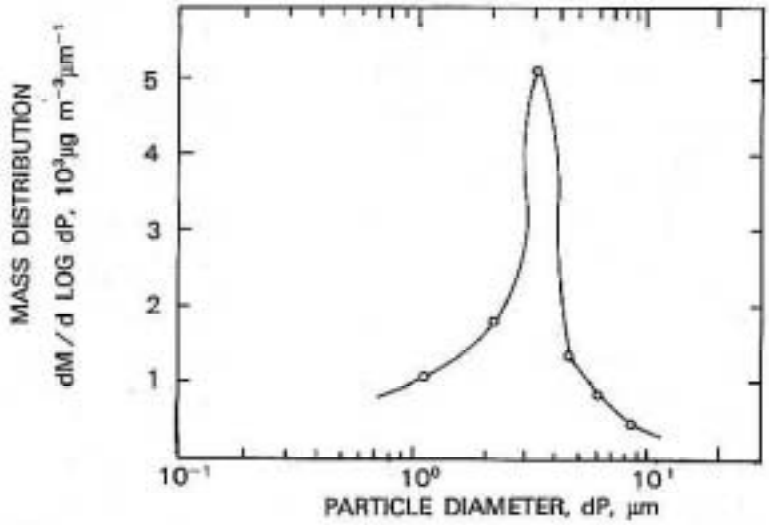

Fig4.8 Size distribution of diesel vehcicle particulate emission (Cl^-, 60km / h).

4.4 도로변 발생입자의 배출특성

도로변에서 발생하는 粒子는 주로 자동차배출입자와 타이어 마모입자, 도로면의 토양 발생입자로 3區分을 할 수 있고, 디젤배출입자의 影響을 도로변 발생입자와 關聯해서 고찰하기 위하여 통행량이 많은 자동차주도로연변에서 垂直積分捕調査, 水平的分布調査를 실시하였다. 대기중에서는 일반적으로 그림 4.9과 같은 2산형의 分布를 가지며 1μm을 경계로 微細領域과 組大領域으로 나눌 수 있다. 1μm 以下의 微細領域은 주로 연소에 의해 발생하는 人爲的인 汚染原에서 유래하며, 1μm以上의 組大粒子는 파쇄, 마찰등의 自然的인 발생과정에 의해서 발생하는 것으로 알려져 있다[9]. 그림4.10은 지상 0m 도로면에서의 입자크기분포를 나타낸것으로 4−5μm 부근에서 谷을 가지며 2μm 부근과 7μm 부근에서 2개의 peak 치를 나타내었다. 그림4.11는 지상 15m에서 측정결과를 나타낸것으로 그림4.10의 결과와 類似한 2山型이 分布를 나타내지만 2μm에서 谷을 가지고 1μm과 5μm에서 2개의 peak를 나타내었다. 이 지상 15m에서의 입경분포는 대기중의 일반적인 입자의 중량분포와 일치되는것[10]으로 나타났으나, 지상 0m의 도로면에서는 자동차배출입자의 영향으로 보이는 微細領域의 출현이 커지는 경향이 있고, 2−5μm 사이의 부근은 組大粒子로 향한 시간적인 크기이동의 과정으로 생각된다.

다음은 자동차주도로연변에서 배출입자의 水平的인 分布를 고찰하기 위해서 주택가쪽의 野山을 배경으로 도로변에서 0m, 50m, 100m의 3단계 거리별조사를 실시하였다. 그림4.12은 도로변 50m 지점에서 측정된 입자의 크기분포를 나타낸 것으로 2μm을 중심으로 미세영역과 조대영역이 확실하게 區分됨을 확인할 수 있었다. 그림4.13는 도로변 100m 지

점에서 측정된 것으로 1μm, 3μm, 9μm 부근에서 peak를 가지는 3山型의 분포를 나타내었다. 이 100m 지점에서의 結果는 대기중에서의 입자크기를 나타내는 일반적인 분포와 가장 近似한 분포를 나타났다. 이는 자동차도로연변에서의 거리상관계로 자동차배출입자의 영향을 그다지 받지않는 것으로 판명되며, 특히 10μm 이상에서 粗大粒子領域의 peak가 출현한 것은 비포장의 토양면에서 바람에 의해 飛散되는 조대입자로서 관찰할 수 있었다.

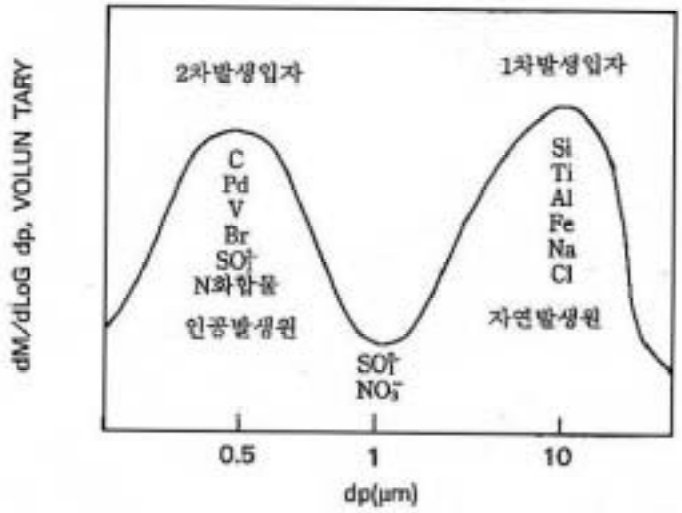

Fig4.9 Components and particle size of urban area.

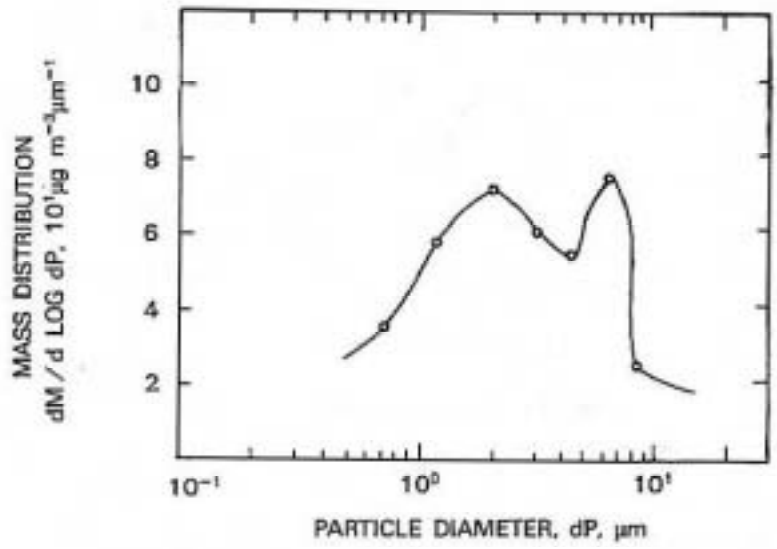

Fig4.10 Size distribution of particulates(surface on road).

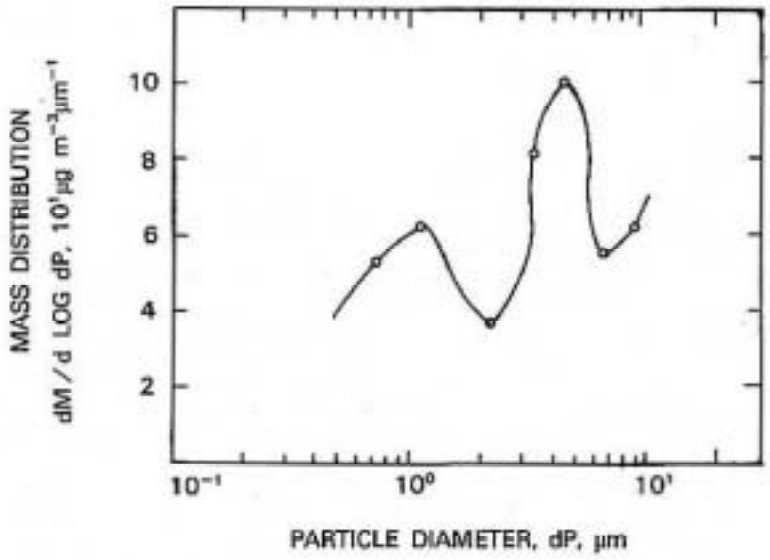

Fig4.11 Size distribution of particulates(surface 15m road).

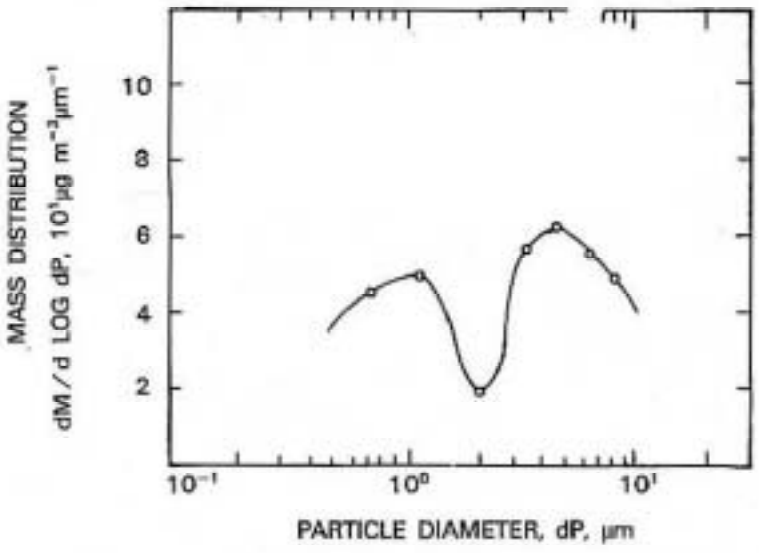

Fig4.12 Size distribution of particulates(50m of road side).

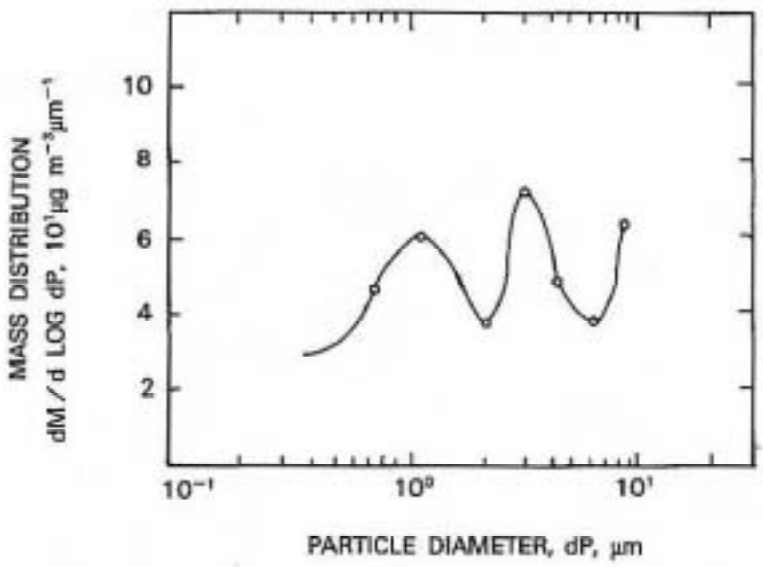

Fig4.13 Size distribution of particulates (100m of road side)

그림4.14－그림4.16은 자동차주도로연변에서 측정된 浮遊粒子중에서 이온성분을 분석한 결과로서 SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^- 에 대해 각각 그 크기분포를 나타내었다. 디젤배출입자중의 이들 이온성분의 분포와 比較하여 볼때 SO_4^{2-}, NO_3^-,는 미세입자에서 많은 영역을 가지는 類似한 結果를 나타내었다. 도로변에서 측정된 Cl^- 이온은 대부분이 5μm 이상의 組大粒子領域을 차지하는 것으로 나타나 Cl^- 이온들이 대부분 조대입자의 부분을 가지는 海鹽粒子에서

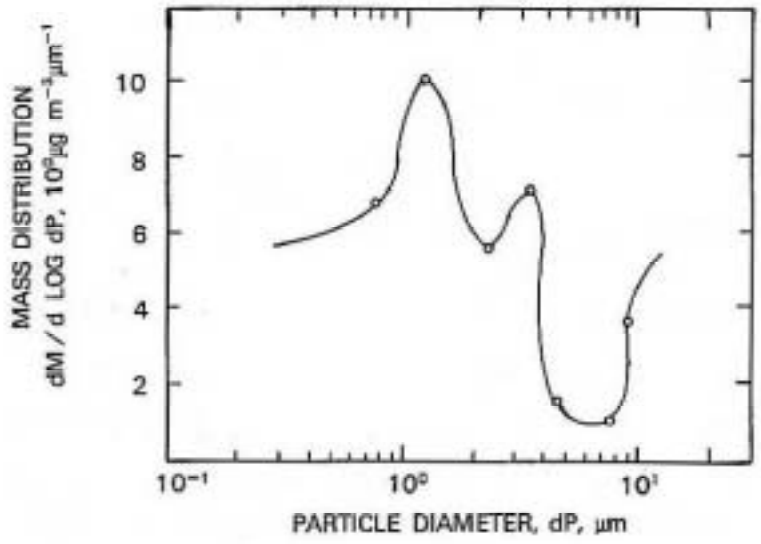

Fig4.14 Size distribution of SO_4^{-2} ion(surface on road).

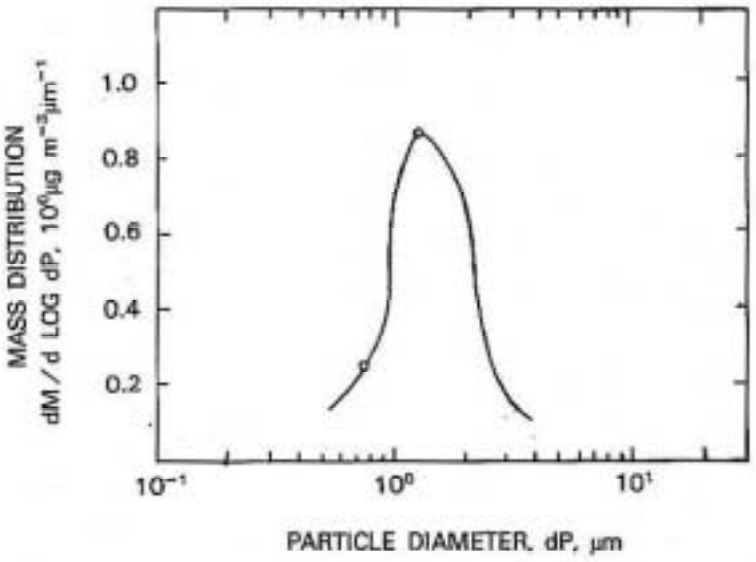

Fig4.15 Size distribution of NO_3^- ion(surface on road).

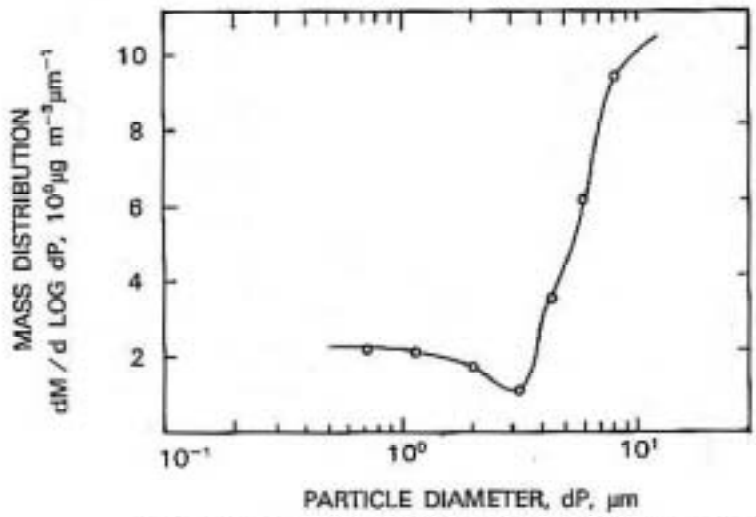

Fig4.16 Size distribution of Cl^- ion(surface on road).

유래된 것으로 推定할 수 있었다. 이를 뒷받침해주는 根據로서는 자동차주도로연변이 인근의 해안선에 近接하고 있다는 점을 들 수 있겠다. 그림4.8의 디젤배출입자중의 Cl^- 이온의 분포는 그림4.16의 도로변에서의 Cl^-이온과 그 분포에서 차이를 나타내고 있었다. 따라서 Cl^- 이온은 디젤배출입자의 발생원과 海鹽粒子의 발생원에서 由來함을 推定할 수 있었다.

V. 結　　論

디젤배출입자의 배출특성을 농도, 입자크기분포, 이온성분등의 擧動을 중점적으로 고찰한 결과 다음과 같은 結果을 얻었다.

1) 디젤배출입자는 연소과정에서 대부분이 0.01μm－0.08μm의 微細粒子가 많이 배출되는 것으로 확인되었고, 이들 입자들은 배출후에 凝集, 成長등의 과정을 거치면서 큰 입자로 변해감을 알 수 있었다.
2) 디젤배출입자중에서 SO_4^{-2}, NO_3^-, Cl^-등의 이온성분의 거동에서 SO_4^{-2}, NO_3^-이 이온은 미세영역에서 많이 생성되는것으로 보이며, Cl^-이온은 4－5μm을 중심으로 한 조대영역에서 많이 생성되는 것으로 확인할 수 있었다.
3) 자동차주도로연변상에서 측정한 粒子의 크기분포는 자동차배출의 영향으로 인한 미세영역과 도로상발생입자의 조대영역으로 나눌수 있으며, 이는 水平均 거리에 따라 또는 垂直的 높이에 따라 변화하였다.

한편, 본 硏究를 통해 디젤배출입자의 배출특성을 考察한 결과 다음의 문제점도 나타났다.

1) 디젤배출입자는 연료중의 성분에 따라 그 排出性狀이 달라지는 것으로 보이며, 특히 이온성분들은 연료중의 S, N, C, Cl 화합물의 종류와 含量등에 영향을 받는 것으로 사료되어 연료중의 성분과의 의존성을 檢討할 필요가 있다.
2) 본 調査에서는 무부하시에 대한 排出動態를 파악한 것으로 실제부하시, 주행시에 대한 측정, 측정장치등에 대한 연구가 계속 필요하다.

參 考 文 獻

1) 이민희외 4人 "대기중 Aerosol 동태에 관한 조사 연구" 국립환경원보, 제8권 pp 65～73 (1986)
2) 廣安博之 "ディーセル自動車からの粒子狀物質の排出實態と低減對策" 日本產業公害 Vol.20, No8. p47～54 (1986)
3) Harris, S.J.et al, "Soot Particle Inception Kinetics in a Premixed Ethlene Flame,", Combust. Flame, 64, 65－81 (1986)
4) 高橋幹二, "應用エアロソル工學", 養賢堂 (1984)
5) J.N.Braddock, et al, "Emission Patterns of Diesel-Powered Passenger Cars-Part II. SAE Paper 770168 (1977)

6) Generation of Aerosol : Method ch 16. pp 337~359
7) H.Horvath, et al "Diesel emissions in Vienna"
8) 内藤季和 外, "大型ディ セルトラックから排出する粒子組成の推定" 千葉縣公害研究所報 第 17卷 第2號 p1~7 (1985)
9) M.Kulmala. "Particle emission and deposition under different traffic density situation." Atmosphere Environment Vol. 20 pp.629.631 (1986)
10) M.Kulmala, et al. "Particle emission from gasoline powered vechile : emission, deposition and re emission under different traffic density situation." Atmospheric Environment. pp973~983 (1986)
11) J.H.Seinfeld, Air Pollution, Physical and Chemical Fundamentals, McGraw-Hill. Inc. (1975)
12) T.Raunemaa.et al "Coarse particle in automotive emissions." Aerosol in science, medicine and technology p330~341 (1983)
13) R.G.Pinnick, et al "Dust generate by Vechicular traffic on unpaved Roadway : sizes and infrared extinction characteristics. Aerosol Science and Technology 4 : 99~121 (1985).
14) Rafel Infante, et al, "Size distribution measurements of suspended particulate matter in Ponce, Puerto Rico", Atmospheric Environment, Vol.24A, No.2, pp.275~281 (1990)
15) Timoth J. truex et al : "Sulfate in Diesel Exhaust" Environmental Science & Technology, Vol.14, No.9, pp.1118~1121