



공학박사 학위논문

선박연료유의 연소과정에서 배출되는 입자상물질의 특성에 관한 연구

A Study on Characteristics of Particulate Matter Emitted from Combustion Process of Marine Fuel Oil



2018년 8월

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

노 범 석

본 논문을 노범석의 공학박사 학위논문으로 인준함.



한국해양대학교 대학원



List of Tables	iii
List of Figures	•••••• V
Abstract	····· viii
Abstract in Korea	xi
Nomenclature	xiii

제 1 장 서 론	• 1
1.1 연구 배경 및 목적	• 1
1.2 연구 내용	• 3
Alter and a second s	
제 2 장 입자상물질의 일반 특징과 IMO 대기오염 규제 현황	• 6
2.1 입자상물질의 정의 및 특징	• 6
2.2 IMO의 선박 기인 대기오염물질 규제 현황	20
roll III	
제 3 장 선박연료유 성상 및 실험 장치	29
3.1 선박연료유의 종류 및 성상	29
3.2 광학 실험 장치	32
3.2.1 광학 측정 장치 구성 개요	32
3.2.2 Controlled Evaporator Mixer(CEM)	37
3.2.3 Mass Flow Controller(MFC)	40
3.2.4 레이저 장치 및 광 검출기	41
3.2.5 정밀 전자저울	42
3.3 라만 분광기(Raman Spectroscopy) 장치	44
3.3.1 라만 측정 개요	44

Collection @ kmou

	3.3.2 라만 측정 장치 개요 장치	46
3.4	고분해능전자현미경(High Resolution Transmission Electron	
	Microscope) 장치 ······	48

제 4 장 선박연료유 연소과정에서 배출되는 입자상물질의 광학적 특성 분석 50

- 4.2 선박연료유에서 배출되는 입자상물질의 광소멸계수 분석 …… 56
- 4.3 자동차용 초저황경유에서 배출되는 입자상물질의 광소멸계수 분석 ·· 63
- 4.4 분석 결과 비교 및 고찰 65

제 5 장 선박연료유 연소과정에서 배출되는 입자상물질의 화학적 특성 분석	69
5.1 라만 분광기 분석 방법	70
5.2 선박연료유에서 배출되는 입자상물질의 라만 분석	73
5.3 자동차용 초저황경유에서 배출되는 입자상물질의 라만 분석 …	80
5.4 분석 결과 비교 및 고찰	82
제 6 장 선박연료유 연소과정에서 배출되는 입자상물질의 물리적 특성 분석	85
6.1 HRTEM 분석 방법	85
6.2 선박연료유에서 배출되는 입자상물질의 HRTEM 분석	87
6.3 분석 결과 비교 및 고찰	97
of of th	
제 7 장 결론	103
참고문헌	106
감사의 글	118



List of Tables

Table	2.1	Summary of primary particle (d_p) of PM	9
Table	2.2	MARPOL Annex VI NO_x emission limits \cdots	22
Table	2.3	MARPOL Annex VI fuel sulfur limits	23
Table	3.1	Diesel fuel oil specifications(KS M 2610-2015)	29
Table	3.2	Distillate marine fuels specifications(ISO 8217-2010)	29
Table	3.3	Bunker-A specifications(KS M 2614-2011)	30
Table	3.4	Specifications of experimental fuel oil	31
Table	3.5	Specification of CEM	38
Table	3.6	Specification of MFC	40
Table	3.7	Specification of laser device & photo-detector	41
Table	3.8	Specification of electronic scale	43
Table	3.9	Specification of Raman Spectroscopy	47
Table	3.10) Specification of HRTEM	49
Table	4.1	MFC set point & combustion condition	52
Table	4.2	Summary of measured $K_{\rm e}$ for marine fuel oil sample A-C $\cdots\!$	59
Table	4.3	Summary of refractive indexes and calculated $K_{\rm e}$ values $\cdots\!$	61
Table	4.4	Summary of measured Ke for ULSD	64
Table	5.1	Summary of measured Raman value for MFO sample A	73
Table	5.2	Summary of measured Raman value for MFO sample B	75
Table	5.3	Summary of measured Raman value for MFO sample C	77
Table	5.4	Summary of Raman analysis for MFO sample A~C	79
Table	5.5	Summary of measured Raman value for ULSD	80

- iii -



Table	5.6	Summary	of	Raman	analysis	for	ULSD	•••••	81
Table	5.7	Summary	of	Raman	analysis	for	MFO	sample A~C & ULSD ··	83

Table	6.1	Sulfur	contents	of	marine	fuel	oil	sampl	e A~D	•••••	•••••	96
Table	6.2	Sulfur	contents	of	marine	fuel	oils	s & UI	LSD ···		•••••	98
Table	6.3	Summa	ary of Ra	ma	n analys	sis fo	r N	1FO &	ULSD	sample	•••••	102





List of Figures

Fig.	1.1 Primary and secondary sources of PM	4
Fig.	1.2 Analysis method for primary PM characterization	5
Fig.	2.1 Distribution of diesel PM	7
Fig.	2.2 HRTEM image of PM(34,000x)	8
Fig.	2.3 Schematic of radius of gyration measurement of PM agglomerate	10
Fig.	2.4 Image of radius of gyration measurement of PM agglomerate	10
Fig.	2.5 Schematic reaction path for soot formation in premixed flame $ \cdots $	13
Fig.	2.6 Conceptual diagrams for soot formation mechanism and	
	molecular structures of carbonaceous materials	15
Fig.	2.7 Schematic of graphitic carbon nanostructure	18
Fig.	2.8 Air pollutants emitted from ships	20
Fig.	2.9 MARPOL ANNEX VI regulation time line and limitations	23
Fig.	3.1 Schematic of light extinction by particles	32
Fig.	3.2 Picture of combustion experimental device	33
Fig.	3.3 Drawing(left) and picture(right) of co-axial diffusion burner	33
Fig.	3.4 Picture of an experimental-setup for light extinction measurements	34
Fig.	3.5 Schematics of transmission cell assembly	35
Fig.	3.6 Images of collecting device	35
Fig.	3.7 Measured transmitted laser intensity ratio as a function of time	36
Fig.	3.8 Sampled PM on the filter & electronic scale	37
Fig.	3.9 Images of CEM & controller	37
Fig.	3.10 Schematic diagram of CEM system	39
Fig.	3.11 Picture of MFC installed in combustion experimental device \cdots	41

- v -



Fig.	3.12	Images of a laser device & photo-detector	42
Fig.	3.13	Measurements of mass of sampled PM on the filter	42
Fig.	3.14	Scattering by incident light	44
Fig.	3.15	Images of Raman spectroscopy	46
Fig.	3.16	Images of High Resolution Transmission Electron Microscopy(HRTEM) ·	48

Fig.	4.1 Schematic diagram for burning co-aixal diffusion burner of fuel oil	51
Fig.	4.2 Schematic diagram of an experimental-setup for light	
	extinction measurements	52
Fig.	$\textbf{4.3}$ Illustration of light extinction induced by PM in the TC $\cdots\cdots\cdots$	53
Fig.	4.4 Schematic diagram about voltage change with flow rate	53
Fig.	4.5 Measured mass of MFO sample A PM on the filters plotted versus $\textit{ln}(I/I_{o})$.	56
Fig.	4.6 Measured mass of MFO sample B PM on the filters plotted versus $\ell_{n}(I/I_{o})$	57

- Fig. 4.7 Measured mass of MFO sample C PM on the filters plotted versus $ln(I/I_o)$ · 58
- Fig. 4.9 Measured mass of ULSD smoke particles on the filters plotted versus ℓ_{n} (I/I_o) $\cdot\cdot$ 63



Fig.	5.1	Measurement sequence of Raman spectroscopy	70
Fig.	5.2	Raman peak distribution for graphene & graphite	71
Fig.	5.3	G_{peak} in E_{2g} and D_{peak} in A_I ' mode vibration	72
Fig.	5.4	Raman intensities plot for MFO sample A PM	74
Fig.	5.5	Raman intensities plot for MFO sample B PM	76
Fig.	5.6	Raman intensities plot for MFO sample C PM	78
Fig.	5.7	Raman intensities plot for ULSD PM	81
Fig.	5.8	Raman intensities plot for MFO sample A~C & ULSD PM	82
Fig.	6.1	TEM Grid and specimen preparation	85
Fig.	6.2	Schematic of analytical process of HRTEM	86
Fig.	6.3	5k & 15k images from HRTEM for MFO sample A PM $\cdots\!$	88
Fig.	6.4	50k & 500k images from HRTEM for MFO sample A PM	89
Fig.	6.5	5k & 15k images from HRTEM for MFO sample B PM	90
Fig.	6.6	50k & 500k images from HRTEM for MFO sample B PM	91
Fig.	6.7	5k & 15k images from HRTEM for MFO sample C PM	92
Fig.	6.8	50k & 500k images from HRTEM for MFO sample C PM	93
Fig.	6.9	Comparison of HRTEM images(50k) from PM in MFO samples \cdots	95
Fig.	6.10) Comparison of HRTEM images(50k) from PM in MFO &, ULSD samples	97
Fig.	6.1	Size ratio of MFO and ULSD PM using scale bar	99
Fig.	6.12	2 Comparison of HRTEM images for graphitic & amorphous	
		carbon structures	100
Fig.	6.13	3 Comparison of carbon structure by HRTEM images(300k) from	

PM of MFO & ULSD samples 101



A Study on Characteristics of Particulate Matter Emitted from Combustion Process of Marine Fuel Oil

Rho, Beom Seok

Department of Marine System Engineering Graduate School of Korea Maritime and Ocean University (Supervisor : Prof. Cho, Kwon Hae)

Abstract

The International Maritime Organization(IMO) is implementing staged and ongoing regulations on air pollutant emissions(SO_x , NO_x , CO_2 etc.) from ship. Recently, it has been reported that not only is Particulate Matter(PM) harmful body but also it cause great environmental hazard such as climate change. Especially among the PM, Black Carbon(BC) is attracting attention as a major cause of accelerated warming and melting of Polar Regions.

In this way, it is necessary to preemptively respond to international regulations that are strengthened against PM emissions from the combustion process and anticipated New Emission Regulations. Also, in order to improve the measurement system and to develop abatement technology, it is necessary to study the PM emitted from the combustion process of marine fuel oil.

- viii -



However, there have been no fundamental studies on the optical, chemical and physical properties of PM emitted from combustion processes of various kinds of fuel oil used in marine engines. Therefore, the purpose of this paper is to study the characteristics of PM emitted from various types of fuel oil used in marine engines as a basic research for developing the improvement and abatement technology of this measuring device.

In this study, PM emitted from the combustion process of marine fuel oil samples was collected. The Light Extinction Constant(K_e) was calculated by an optical method. In addition, since the particulate matter emitted from the fuel oil is mostly composed of carbon components, the analysis value is calculated by applying Raman spectroscopy to confirm the carbon structure. Finally, we investigated the properties of carbon by using High Resolution Transmission Electron Microscope(HRTEM) analysis method which is suitable for analysis of aggregation state, shape and nanostructure of carbon.

As a result of the optical analysis, the marine fuel oil samples had similar Light Extinction Constant(K_e). From the Raman analysis results, it was confirmed that the PM emitted from the marine fuel oil is an amorphous carbon structure different from the ULSD for automobile. Finally, similarity of the Light Extinction Constant(K_e) of marine fuel oil samples was confirmed through HRTEM image analysis of PM shape and agglomeration structure discharged from marine fuel oil sample. In addition, the particle size was decreased as the sulfur content increased. In the high magnification image, the fringe structure confirmed the amorphous carbon structure in the case of the marine fuel oil sample and the graphitized carbon structure in the case of the sample.

- ix -



This is the first study to fundamentally analyze the optical/chemical/physical characteristics of PM from various types of fuel oil used in marine engines. It was confirmed that the average Light Extinction Constant(K_e) could be used for optical measurement of PM emitted from ships. Also, it was analyzed that the PM emitted from marine fuel oil is amorphous carbon structure. It is the first experimental analysis data on the PM emitted from the ship fuel combustion process and can be used for the development of relevant research and measurement device improvement and reduction device.

KEY WORDS: Particulate Matter(PM), Marine Fuel Oil, Ultra Low Sulfur Diesel Oil(ULSD) for Automobile, Dimensionless Light Extinction Constant(K_e), Raman Analysis, High Resolution Transmission Electron Microscope(HRTEM) analysis

- x -



Collection @ kmou

선박연료유의 연소과정에서 배출되는

입자상물질의 특성에 관한 연구

노 범 석

기관시스템공학부 한국해양대학교 대학교 (지도교수 : 조 권 회)

요약

국제해사기구(IMO)는 선박에서 배출 되는 대기오염 배출물(SOx, NOx, CO₂ 등)에 대하여 단계적이고 지속적인 규제를 시행하고 있다. 최근에는 Particulate Matter(PM)가 인체 뿐만 아니라 기후변화와 같은 환경적 문제 로도 그 유해성이 매우 큰 것으로 보고되고 있다. 특히 PM 가운데서도 블랙 카본(Black Carbon, BC)은 극지방의 온난화와 해빙을 촉진하는 주요 원인 물질로 주목받고 있다.

따라서 연소과정에서 배출되는 PM에 대해 강화되는 국제 규제와 향후 예상 되는 새로운 배출 규제에 선제적으로 대응할 필요가 있다. 그러므로 측정 장치 개선 및 저감 기술 개발을 위해서는 선박연료유의 연소과정에서 배출 되는 PM에 관한 연구가 필수적이다.

하지만 아직까지 선박 기관에 사용 되는 여러 종류의 연료유가 연소하는 과정에서 배출하는 PM에 대한 기초적인 연구는 이루어지지 않았다. 따라서 본 논문의 목적은 이러한 측정 장치의 개선 및 저감 기술 개발을 위한 기초 연구로서, 선박 엔진에 사용 되는 여러 종류의 연료유들이 연소과정에서 배 출하는 PM의 광학적, 화학적, 물리적 특성을 알아보기 위함이다.

- xi -



본 연구에서는 선박연료유 샘플들이 연소과정에서 배출하는 PM을 채집하였 다. 그리고 광학적인 방법을 통해 광소멸계수(K_e)를 계산하였다. 추가로 연 료유에서 배출되는 PM은 대부분 탄소 성분으로 이루어져 있으므로 탄소의 구조를 확인할 수 있는 라만 분광법(Raman Spectroscopy)을 적용하여 분석 값을 계산하였다. 마지막으로 탄소의 응집 상태와 형상 및 나노 구조를 분 석하는데 적합한 고분해능 전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscope: HRTEM) 분석 방법을 이용하여 그 특성을 조사하였다. 그리고 선박연료유의 특성 비교를 위하여 자동차용 초저유황 경유(ULSD)를 포함하여 분석하였다.

광학 분석 결과 경질유 계열의 선박연료유의 경우 유사한 광소멸계수(K_e) 를 가지고 있었다. 라만 분석 결과를 통해서는 선박연료유에서 배출되는 PM 의 경우 자동차용 ULSD와는 다른 무정형 탄소 구조임을 확인하였다. 선박연 료유 샘플에서 배출되는 PM의 형상과 응집 구조에 대한 HRTEM 이미지 분석 을 통해 선박연료유 샘플들의 광소멸계수(K_e)의 유사성을 확인하였다. 또한, 입자 크기 비교를 통해 황함유량이 증가할수록 입자 크기가 작아지는 것을 분석하였다. 고배율 이미지에서 프린지 구조가 선박연료유 샘플의 경우 무 정형 탄소 구조이고 자동차용 ULSD의 경우 흑연화 탄소 구조임을 확인하여 라만 분석 결과를 뒷받침하였다.

선박 엔진에 사용되는 여러 종류의 연료유에서 생성되는 PM에 대해 광학적 /화학적/물리적 핵심 기초 특성을 종합적으로 분석하는 최초의 연구로서, 선박에서 배출되는 PM 측정에 광학 장치를 이용할 경우 평균 무차원 광소멸 계수(K_e)의 사용이 가능함을 확인하였다. 또한 선박연료유에서 배출되는 PM 의 경우 무정형 탄소 구조임을 분석하였다. 앞으로 관련 연구나 측정 장치 개선 및 저감 장치 개발에 활용될 수 있는 최초의 실험 분석 데이터를 제시 하였다.

주제어: 입자상물질, 선박연료유, 자동차용 초저유황경우, 광소멸계수(K_e), 라만 분석, 고분해전자현미경 분석

- xii -



Nomenclature

Variable	Description	Units
K_{e}	Light extinction content	
K_s	Light scattering content	
K_a	Light absorption content	
r_i	Distance between the center of an individual primary particle and the centroid of the	
N_p	associated aggregate The number of primary particles comprising the agglomerate	
R_{g}	Radius of gyration	
K_{f}	Prefactor Term	
D_f	Fractal dimension	
d_p	Primary particle diameter	µm, nm
Ι	Laser intensity reaching the detector	
I_o	Laser intensity prior to the interaction with the PM containing medium	
I_D	Intensity of D _{peak}	
I_G	Intensity of G_{peak}	
${f}_v$	PM volume fraction using the light extinction technique	
${f}_{vg}$	Gravimetrically-determined PM volume fraction	
λ	Wavelength of the light source	nm
L	Path length of laser-intensity	
m	Mass of PM	mg
V	Flow rate	g/h

- xiii -



Variable	Description	Units		
t	Sampling time	S		
ρ	Density of PM	g/cm³		
δ	Measurement uncertainty			
S_n	Measurement factor			
m = n - ik	Refractive index			
$\mathrm{Ln}\left(\mathit{I}\!/\mathit{I_o} \right)$	Natural logarithm for light transmittance			
k_p	Fractal prefactor			
x_p	Optical diameter of PM	µm, nm		
	MARTINE AND OCEANING			

1945

OFL



제1장서론

1.1 연구 배경 및 목적

IMO는 1997년 MARPOL의 부속서 제 II 장을 제정하여 선박에 의해 발생하는 대기오염을 규제하기로 합의했으며 2005년부터 동 부속서가 발효되고 있다. 부 속서에 명시된 예외의 경우를 제외하고 모든 선박에 적용되며(제1규칙), 선박에 서 배출되는 NO_x, SO_x, CFCs, 할론가스는 물론 선박 폐기물을 소각할 때 나오 는 가스까지 거의 모든 대기오염물질의 배출을 통제함으로써 선박에 의한 대기 오염 발생을 억제하고 있다.

전체 선박에서 배출되는 가스의 약 70%가 해안선 400 km 이내에서 발생하고 있다. 이렇게 배출되는 배기가스는 해안 지역의 대기를 오염시킬 뿐만 아니라 산성비를 유발하여 거주민의 건강, 특히 폐에 나쁜 영향을 미친다(Jana M. et al., 2010). 이렇게 선박에서 배출되는 입자상물질(Particulate Matter: PM) 문제 가 육상의 대기오염에 상당한 영향을 미치게 되자 이에 나라별로 각국의 오염 저감을 위한 규제 등의 조치로 대응하고 있지만 여전히 연안 지역의 오염은 계 속해서 증가하고 있다(Eyring V. et al., 2010; Eyring V. et al., 2007; Schlager H., 2004). 선박에서의 PM 배출은 연안 지역의 오염뿐만 아니라 전 세계의 대 기 및 해양 오염에 많은 영향을 미치기 때문에 각 국가의 자발적인 개선 및 국 제 사회의 공동 대응 노력이 필요하다. 더불어 적극적인 오염 방지를 위해서 국내외적으로 법률적인 규제 방안이 마련되고 있다(Eyring V. et al., 2010).

그 중에서 선박 엔진은 PM의 주요 공급처 중에 하나로 인식되고 있다. 환경 에 영향을 미치는 그을음이나 연기같이 연소과정 중에 발생하는 PM은 대기상 의 강한 기류를 통해 먼 거리로 운반된다. 운반 과정 중에 탄소성 입자는 태양 복사와 지구 복사를 통해 열을 흡수한 다음 다시 지구로 방출하여 지구 온난화 를 촉진한다(Jacobson. 2001).

이처럼 선박 엔진에서 배출되는 대기오염물질 중에서 새롭게 이슈가 되고 있

- 1 -



는 PM의 규제 논의에 대해, 해운 및 조선 강국인 우리나라 역시 IMO에 의한 국제협약 규제에서 벗어나기 어렵다. 최근 IMO에서는 PM 중의 하나인 BC 배 출 규제에 관한 논의가 활발하게 진행 중이다. 이에 따라 앞으로 시행될 PM과 BC 규제에 대한 선제 대응이 필요하다. 따라서 측정 장치 개선 및 저감 기술 개발을 위한 기초 연구가 필요하다는 인식이 확산되고 있으며(Choi et al., 2014) 또한 개발이 반드시 실행되어야 하는 상황이다.

하지만 아직까지 선박 기관에 사용되는 여러 종류의 연료유가 연소하는 과정 에서 배출되는 PM에 대한 광학적, 화학적, 물리적 특성에 대한 기초적인 연구 는 많지 않다. 선박연료유의 연소과정에서 발생하는 PM의 크기, 모양 및 구조 에 대한 지식은 PM이 인체에 미치는 영향과 생성 원인을 밝히는 데 있어 중요 하다. 엔지니어링 측면에서 볼 때 위와 같은 정보는 선박 디젤 엔진의 오염 저 감 장치 개발과 선박연료유와 PM과의 상호작용을 이해하는 데 유용하게 이용 될 수 있다(Ciambelli et al., 2002).

따라서 본 논문의 목적은 이러한 측정 장치 개선 및 저감 기술 개발을 위한 기초 연구로서, 선박 엔진에 사용되는 여러 종류의 연료유들이 연소과정에서 배출하는 PM의 특성에 관한 연구를 진행하고자 한다.

선박 엔진에 사용되는 여러 종류의 연료유에서 생성되는 PM에 대해 광학적/화 학적/물리적 기초 특성을 종합적으로 분석하는 최초의 연구로서, 향후 관련 연구 나 비교 연구로 활용될 수 있는 최초의 실험 분석 데이터를 제시하고자 한다.

の ひち ひ



1.2 연구 내용

배출 규제에 대한 실효성을 확보하기 위해서 육상 분야에서는 연소과정에서 배출되는 PM이나 BC에 대한 관련 연구가 많이 수행되었지만, 해상 분야에서는 미비한 수준이다.

국립환경과학원에서 2012년도 발표한 국내 PM 배출량 자료를 살펴보면 비도 로 오염원 중에서 선박 비율이 약 48% 정도이다. 단순히 연료공급량 통계분석 을 실시하여 약간의 오차가 분명 존재하지만 그래도 선박이 차지하는 비율이 낮지 않음을 알 수 있다.

이에 따라 정부 및 관련 기관에서도 다양한 정책을 통해 PM의 배출을 저감 하기 위해 노력하고 있지만, 이러한 정책이 적용되는 데 필요한, 선박연료유의 연소에 대한 기초 연구는 거의 전혀 없는 상황이며 PM의 배출에 관한 계측 및 분석에 관한 연구도 제한적인 상태이다(Choi et al., 2013; Chun et al., 2012).

제한적이지만 해사 분야의 연구 사례를 살펴보면, 여러 종류의 선박 엔진에 서 배출되는 배기가스를 실측하여 배출 특성을 정리한 후, 선박용 엔진의 배기 배출물 현황을 파악하는 기초 연구가 수행되었다(Cooper, 2003).

2 행정 기관에 선박용 정제유와 중유를 적용하고, Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer(SMPS)를 이용하여 PM의 배출량 및 입경 분포를 규명하는 연구를 수행하여, 통상 알려진 육상용 엔진의 PM 배출 경향과 선박용 엔진의 PM 배출 경향이 다소 상이함을 규명한 바 있다(Kasper et al., 2007).

Agrawal et al.(2008)의 경우 원양 항해를 하는 컨테이너 선박에서 PM 배출 경향을 파악하는 연구를 수행하였다.

한국해양대학교 한바다호 2 행정 주기관을 대상으로 측정 장치를 통해 운항 중 PM의 배출량과 형상 구조에 관한 연구가 수행되었다(Choi et al., 2013).

선박용 4 행정 기관에 고황유와 저황유를 사용하여 배출된 PM에 대해 디젤 미립자 필터(Diesel Particulate Filter, DPF)의 효과가 연구되었고, DPF에 의한

- 3 -



PM 배출 저감이 규명된 바 있다(Moon et al., 2015).

바이오디젤 및 디젤유의 연소과정에서 배출되는 입자에 대한 광학 특성 및 무차원 광소멸계수(K_e) 측정에 관한 연구가 수행되었다(Choi et al., 2016).

한국해양대학교 한바다호 이용하여 운항 중, 2 행정 디젤 엔진의 부하 및 RPM 등의 조건 등을 변경하면서 배출되는 PM의 구조 특성에 관한 연구가 수 행되었다(Lee et al., 2016).

선박 엔진이나 일반 연료유에서 배출되는 PM에 대한 단편적인 연구는 진행 되었지만, 선박연료유가 연소과정에서 배출하는 PM에 대한 종합적인 기초 연 구는 거의 없음을 확인하였다. 따라서 실선 실험 전에 같은 조건 상태에서의 실험 환경 속에서, 연소기를 통해 배출되는 PM의 종합적인 기초 특성을 분석 이 요구된다.

Fig. 1.1에서 보면 PM은 자연적 발생원과 인위적 발생원으로 나뉘고 인위적 발생원에서 1차 발생원과 2차 발생원으로 나뉜다.



Fig. 1.1 Primary and secondary sources of PM

Fig. 1.2와 같이 선박연료유의 연소에 의해 배출되는 PM의 광특성화를 위해 물리적 요소와 화학적 요소에 대한 실험과 분석이 필요하다. 이를 위해 가장 먼저 선행되어야 하는 연구는 광소멸계수(K_e)의 측정과 분석이다.

- 4 -





Fig. 1.2 Analysis method for primary PM characterization

그다음으로, 탄화수소계 연료의 연소과정에서 발생하는 PM의 광학 특성은 연 료의 열분해 특성에 따라 결정되는 화학적 성분과 입자의 핵 생성 이후 압력, 습도, 온도, 화학조성 등의 연소 및 후처리 조건에 따라 성장 과정 중 달라지는 물리적 형상에 의해 결정되기 때문에 화학 및 물리적 실험과 분석이 필요하다.

제4장에서는 성상이 다른 선박연료유 샘플 3종에 대해서 연소과정을 통해 발 생한 PM의 광소멸계수(K_e)를 측정하여 분석하였다. 선박연료유의 광소멸계수 (K_e)의 특성을 추가로 파악하기 위해 자동차용 ULSD에 대해서도 광소멸계수 (K_e)를 측정하여 분석하였다.

제5장에서는 앞서 말한 PM의 화학적 요소에 대한 분석을 실시하였다. 선박연 료유의 화학 구조 파악을 위해 배출되는 PM을 채집한 후 라만 분광법을 이용 하여 측정하였다. 앞 장과 마찬가지로 선박연료유의 화학적 특성을 추가로 파 악하기 위해 자동차용 ULSD에 대해서도 라만 측정과 분석을 실시하였다.

제6장에서는 선박연료유에서 배출되는 PM의 물리적 요소를 분석하기 위해 고분해능 전자현미경(High-resolution Transmission Electron Microscope:HRTEM) 측정과 분석을 실시하였다. 선박연료유의 물리적 특성을 추가로 파악하기 위해 자동차용 ULSD에 대해서도 HRTEM 측정과 분석을 실시하였다.

- 5 -



제 2 장 입자상물질의 일반 특징과 IMO 대기오염 규제 현황

2.1 입자상물질의 정의 및 특징

IMO에서는 PM을 연소되지 않은 연료 또는 불연성 물질로 높은 발암성을 가진 물질로 규정하고 있다. 하지만 일반적으로 연료유의 연소과정에서 배출되는 PM은 초기에는 탄소 입자로만 구성되고, 배기 과정에서 액상 미연탄화수소 및 황산화 물 등과 결합하여 덩어리 형태가 된다. 배출되는 PM은 그 크기가 0.01 µm ~ 0.3 µm가 가장 많아서 매우 작고 가벼우며, 전기를 띄지 않고 대기 중에 오랫동안 떠돌아다니면서 대기를 오염시킨다. 또한, 스펀지 형태의 탄소 입자에 각종 유 기성 탄화수소와 황산염 등이 함유되어 있어 호흡기로 흡입되면 폐포 깊숙이 침착되어 여러 가지 질병을 유발한다.

IMO는 선박 디젤 엔진에서 사용되고 있는 저품질 잔사유가 연소과정 중에 발생시키고 있는 배기가스의 PM에 주목하고 있으며, 이 PM이 건강 및 기후에 미치는 영향에 대해 지속적으로 논의하고 있다. 원유 정제 공정 후에 남은 잔 사유에는 황, 중금속(예: 바나듐, 니켈 등), 회분(불연성 무기 물질) 및 고 분자 량 방향족 탄화수소 등을 함유하고 있다(Lack & Corbett, 2012). 이러한 불순물 (중금속 제외) 등은 불완전하고 지연된 연소를 일으켜 잠재적으로 PM인 수트 (soot) 형성을 일으키는 것으로 알려져 있다(ABS, 2001). '수트'라는 용어는 일반 적으로 탄화수소 기반의 연료가 불완전 연소를 통해 생성된 흑색과 고체형태의 탄소 성분 미립자 물질을 말한다(Bond, T. et al., 2004). 선박에서는 사용되고 있는 연료유의 품질 때문에 다른 화석 연료유보다 연료 사용 단위당 더 많은 수트를 발생시킨다(Lack & Corbett, 2012).

이전에 발표된 몇몇 연구에 의하면 비슷한 질량 농도에서 마이크로미터(µm) 크기의 입자보다 나노 미터(nm) 크기의 입자가 상대적으로 독성이 강한 것으로 제시하고 있다(Po¨schl U, 2003; Kittelson, 1998). 디젤 엔진에서 발생되는 PM 대부분은 0.1µm ~ 1µm 직경의 미립자이지만, 입자 중 최대 다수의 입자는 Fig. 2.1에서 나와 있는 직경 10 nm ~ 100 nm의 나노 미터 범위 안에 있다. 동일한 성

- 6 -



분에서 크기가 큰 입자가 독성이 없더라도, 그보다 크기가 작은 입자는 독성을 가질 수 있으므로 초미세 크기의 입자에 대한 우려가 제기되었다(Braun et al., 2005).



탄화수소 연료를 연소시키면 흔히 PM이라고 불리는 탄소질 물질이 생성된다. PM은 무정형(amorphous) 및 흑연(graphitic) 구조를 형성하는 탄소와 수소 및 미량 원소를 함유하고 있다(Palmer & Cullis, 1965). PM의 형성 과정과 물리적, 화학적 구조 및 프랙탈 특성 변화를 위한 메커니즘은 매우 복잡하다.

Fig. 2.2는 투과전자현미경(Transmission Electron Micrograph: TEM)을 통해 34,000배로 확대하여 얻어진 육상 디젤차 엔진에서 배출되는 PM의 응집체 (agglomerate) 상태를 보여준다. Fig. 2.2는 응집체를 형성하는 뚜렷한 원형 1차 입자 상태를 명확히 보여준다. 주사전자현미경(Scanning Electron Micrograph: SEM) 또는 TEM을 통한 PM의 1차 입자에 대한 측정은 일반적으로 평균값에 대

- 7 -



한 좁은 편차를 갖는 단순 분산의 크기 분포로 표시된다(Zhu, 2002).



Fig. 2.2 HRTEM image of PM(34,000x)

1차 입자의 직경 평균값은 예혼합 화염(Zhu et al., 2000) 및 확산 화염 (Mulholland & Choi, 1998; Zhu et al., 2002; Williams et al., 2007) 등이 포함되 는 연소 조건에서, 다양한 연료를 통해 측정되었다. PM에 대한 1차 입자 직경 은 연료별 차이(H/C ratio), PM 샘플링 위치 차이, PM에 의한 시간과 온도 변화 과정의 차이를 나타내는 버너위의 높이, 예혼합/확산/층류/난류 화염의 연소 조 건 등의 차이 등으로 인해 서로 다르다(Dalzell & Sarofim, 1969; Dobbins & Megaridis, 1987; Charalampopoulos & Chang, 1991; Koylu & Faeth, 1992; Zhu et al., 2000; Koylu et al., 1995; Jensen et al., 2007). **Table 2.1**은 1차 입자의 측정값과 이전 조사에서 적용된 측정 조건을 나타내고 있다.



Research case	<i>d_p (</i> nm)	Flame phase	Fuel type	
Dalzell and Sarofim, 1969	5 - 80	Laminar diffusion flames	Propane(C ₃ H ₈)	
Dobbins and Megaridis, 1987	10 - 40	Coannular diffusion flame	Ethylene(C ₂ H ₄)	
Charalampopoulos and Chang, 1991	8 - 29	Premixed flames	Propane(C ₃ H ₈)	
	47		Acetylene(C ₂ H ₂)	
Kovlu and Faeth.	50		Benzene(C ₆ H ₆)	
1992;	32 diffusion flames	$Ethylene(C_2H_4)$		
Koylu et al., 1995	30	ANE AND OCCU	Propane(C ₃ H ₈)	
	41	SHIML AND OCCAN	Propylene(C ₃ H ₆)	
Zhu et al., 2000;	37	Laminar diffusion	Ethylene(C ₂ H ₄)	
Zhu et al., 2002	51	flames	Acetylene(C ₂ H ₂)	
Jensen et al., 2007	57 - 74	Pool fires	JP-8	
	41	1945 Coannular diffusion flames	1945 Ke	Kerosine
William et al., 2007	et al., 2007 36 Coannular diffusion flames		Ethene(C ₂ H ₄)	
	20		Methane(CH ₄)	

Table 2.1 Summary of primary particle (d_p) of PM

Fig. 2.3 및 2.4에 표시된 바와 같이 PM 응집체는 질량 프랙탈 입자를 형성하 도록 배열된 개별 PM의 1차 입자로 구성된다(Koylu & Faeth, 1992; Koylu et al., 1995). 화염으로부터 수집된 PM 응집체에는 소수의 1차 입자에서부터 1,000 개의 1차 입자까지 포함되어 구성될 수 있다. PM 응집체의 크기는 일반적으로 TEM 또는 SEM 영상 처리 분석 과정을 통해 측정된다.

- 9 -





Fig. 2.3 Schematic of radius of gyration measurement of PM agglomerate



Fig. 2.4 Image of radius of gyration measurement of PM agglomerate

- 10 -



PM 응집체 크기는 일반적으로 선회 반경(Rg) 정의를 이용하여 정량화한다. 응집체의 선회 반경은 식 (2.1)과 같이 정의한다.

$$R_{g} = \sqrt{\frac{1}{N_{p}} \sum_{i=1}^{N_{p}} r_{i}^{2}}$$
(2.1)

여기서, r_i은 개별 1차 입자의 중심과 관련 집합체의 중심 사이의 거리이고, N_p는 응집체를 포함하는 1차 입자의 개수다. **Fig. 2.5**는 PM 집합체의 r_i,과 R_g에 대한 설명이다.

회전 반경은 응집 과정과 응집체를 구성하는 입자 수에 대한 정보를 제공하는 PM의 중요한 파라미터이다. PM의 R_g 측정값은 연료 종류(Initial H/C ratio), PM 샘플링의 위치 차이(버너 표면 상부의 샘플링 높이 차이에 의해 규정되는데, 이는 체류 시간의 변화를 나타냄), 연소 조건의 차이 등에 따라 크게 다르다(Koylu & Faeth, 1992; Koylu et al., 1995; Charalampopoulos & Chang, 1991).

1차 입자의 크기와 응집체의 크기 및 프랙탈 크기로 정의되는 PM 응집체는 질량 프랙탈 개체를 형성한다. 프랙탈 기하학 분석에 의하면 응집체 직경, 1차 입자 개수, 회전 반경(gyration radius), 프랙탈 크기(fractal dimension) 등의 요 소로 구성된 1차 입자의 개수는 식 (2.2)와 같다(Koylu et al., 1995):

$$N_p = K_f \left(\frac{R_g}{d_p}\right)^{D_f} \underbrace{1945}_{OF} (2.2)$$

여기서, Kr은 프리팩트 항(Prefactor Term)¹⁾이고, Dr은 프랙탈 크기, Rg는 회 전 반경을 나타낸다. 그리고 dp는 1차 입자 직경이다.

PM 집합체의 구조는 개별 입자가 기존의 집합체와 충돌하여 두 개의 광범위 한 범주의 Particle-Cluster 응집체로 분류될 수 있다.

Cluster-Cluster 응집체 메커니즘에서, 반응은 개별 입자들이 관여되지 않고

1) 전인자(前因子): 한 기호 앞에 써서 후자에 곱하는 인자

- 11 -



기존의 집합체가 충돌하는 방식으로 더 큰 클러스터를 형성한다.

Particle-Cluster와 Cluster-Cluster 메커니즘 모두에 대해 응집체들의 모양과 구조는 프랙탈 차원과 응집이 발생하는 방법에 따라 결정된다. 모든 경우에서, 프랙탈 차원값이 높을수록 프랙탈 차원이 낮은 값에서 관찰되는 촘촘하지 못하 고 몇 가닥으로 이루어진(Wispy) 체인 모양 구조와는 대조적으로 간결한 구조 가 생성된다.

또한, Particle-Cluster 응집은 개별 입자(1차 클러스트와 비교하여 더 작은 단 면적 및 크기를 갖는 입자)가 클러스트의 바깥 가장자리에 달라붙지 않고 클러 스트의 중심 쪽으로 이송될 수 있으므로 보다 간결한 구조로 생성된다.

다른 구조적 특성을 유도할 수 있는 PM의 형성 과정을 조사하기 전에 PM의 나노 구조에 대한 상세한 분석이 선행되어야 한다. 하지만 분석 과정에 필수적 인 화학적 메커니즘과 PM 형성의 기본적인 물리학은 아직도 정확히 파악되지 않고 있으며, PM의 형성, 성장 및 산화에 대한 세부 사항과 관련하여 많은 의 문점이 남아있다. PM 형성 과정의 다양한 단계는 시스템에 의존되는 것으로 생각된다. PM이 형성되는 조건은 매우 다양하며 압력, 온도, 연료 종류, 연소기 형상 및 예혼합 정도를 포함한 여러 요소에 따라 달라진다(Arana et al., 2004). PM 형성 과정에는 아직도 완전히 이해되지 않은 복잡한 화학적 및 물리적 경 로가 포함되어 있다. 이 과정을 설명하기 위해 몇 가지 이론이 제시되었지만 현재 수많은 실험 및 수치 해석적 연구에 의한 지배적인 이론은, PM 입자가 다환 방향족 탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAH)를 통해 형성된 다는 것이다. Fig. 2.5는 다음의 과정에 따라 차례대로 PM이 형성되는 경로를 보여준다.

① → 방향족 고리의 형성과 성장

② → PM 입자 개시

③ → C₂H₂와 같은 성장 물질에 의한 PM 표면의 성장

④ → 더 큰 입자 형성을 위해 합체하여 응고

- 12 -



 ⑤ → 최종적으로 사슬 형태의 골격 형성을 위해 1차 입자 응집 (Bockhorn, 1994).



Fig. 2.5 Schematic reaction path for soot formation in premixed flame (Stiesch, 2003; Bockhorn, 1994)

탄화수소 연료는 화염의 종류와 초기 성상과 관계없이 CH4와 C₂H₂ 등의 작은 탄화수소 라디칼과 지방족 화합물과 같은 많은 양의 열분해 생산물을 생성하는 순수 또는 산화 열분해를 겪는다. 이것은 PM 형성 과정에서 첫 번째로 중요한 단계인 지방족 화합물로부터의 방향족 고리 형성으로 이어진다. 이처럼 지방족 화합물로부터 방향족 고리를 형성하는 과정에서 제1방향족 고리는 n-C₄H₃ 라디 칼 또는 n-C₄H₅ 라디칼에 대한 C₂H₂ 공격의 결과로서 형성될 수 있다

- 13 -

Collection @ kmou

(Frenklach & Wang, 1991).

 $n-C_4H_3 + C_2H_2 \rightarrow phenyl \tag{2.3}$

 $n-C_4H_5 + C_2H_2 \rightarrow benzene + H$ (2.4)

반응식 (2.3)은 고온 반응의 경로를 나타내며, 반응식 (2.4)는 저온 반응의 역 할을 보여준다. 벤젠은 H-추출 때문에 페닐 라디칼로 변환될 수 있고 또는 그 반대로도 변환될 수 있다.

HACA로 알려진 H-추출(abstraction)-C₂H₂-첨가(addition)와 종합 공정을 통해 방향족 화합물의 성장(큰 PAHs를 유도할 수 있음)이 일어날 수 있다(Frenklach, 2002). HACA 개념은 Frenklach and Wang(1991)이 처음으로 도입됐다.

PM 형성이 시작되는 동안 달성된 질량과 비교해 볼 때, 매연 입자의 현저한 질량 증가는 PM 개시 이후에 뒤따르는 표면 성장 과정을 통해 얻어진다(Prado et al., 1981). HACA 반응 순서를 확장하면 표면 성장 프로세스를 설명할 수 있 다. PM 표면의 성장은, 표면에서 발생하는 HACA 메커니즘을 통해 만들어진 화 학반응에 의한 것으로 추정된다(Frenklach, 2002). C-H 결합으로 둘러싸인 PM 의 표면에서 수소 원자의 추출이 표면 부위를 활성화시켜, 표면 라디칼을 형성 하는 역할을 한다. 따라서 활성 표면은 유입되는 기체 탄소수소 종과 더욱 반 응하여 표면 성장 프로세스를 전파하게 된다.

HACA 개념은 다음의 반응에 중요한 역할을 하고 있으며 이를 통해 PM 생성 의 원리를 이해하는 데 도움을 줄 수 있다. 이

 $A_i + H \rightarrow A_{i-} + H_2 \tag{2.5}$

$$A_{i-} + C_2 H_2 \rightarrow A_i C_2 H_2 \tag{2.6}$$

$$A_i C_2 H_2 + C_2 H_2 \rightarrow A_{i+1} + H$$
 (2.7)

여기서 A_i는 i peri-condensed ring이 있는 방향족 분자이고 A_i-는 라디칼이다. 단계적인 분자 성장을 위한 HACA 메커니즘의 3가지 주요 단계로 H 원자를 추 상화시키는 식 (2.5)와 라디칼 사이트에 기체 상태의 C₂H₂가 첨가된 식 (2.6)이

- 14 -

Collection @ kmou

이어지는데(PAH 분자 성장 및 고리화 초래), 이것이 명백하게 방향족 고리의 성장을 촉진시키는 유일한 종은 아니다. 고차 방향족 고리는 HACA 반응을 복 제함으로써 생성될 수 있다. 이 반응 과정에서 두 개의 방향족 고리가 결합하 는, 중합 공정(polymerization process)을 통해 Biphenyl을 형성한다. 방향족 고 리의 분자 성장은 식 (2.7)과 같이 C₂H₂ 첨가를 통해 계속되고, 결과적으로 더 큰 PAH가 생성된다.

PAH의 분자량이 임계 범위에 도달하면 기체 상태의 화학종에서 고체 입자로 의 전이가 시작되는 입자 개시(particle inception)가 발생한다. 이 전이의 개시 는 분자량이 300~700 amu(atomic mass unit)일 때 발생하는 것으로 알려져 있 다. 이 분자량을 갖는 PAH는 물리적으로 타르와 같은 입자 형태로 응축하기 시작한다(Frenklach & Wang, 1991; Frenklach, 2002). 그렇지 않은 경우, PAH 단량체는 충돌을 통해 서로 응고되기 시작하며 이후 PAH 이량체를 형성한다. PAH 이량체는 다시 다른 PAH 분자와 충돌하여 PAH 삼량체를 형성하는데 결 과적으로, 이들 PAH 클러스터는 Fig. 2.5에 도시된 바와 같이 분자량이 증가함 에 따라 고체 입자로 탄화된다.



Fig. 2.6 Conceptual diagrams for soot formation mechanism and molecular structures of carbonaceous materials(Choi, et al., 2016)

- 15 -



이러한 단계에서 고온 가능 열분해 반응이 지배적일 때 PAHs는 C₂H₂와 같은 더 작은 종으로 분해된다(Frenklach, 2002; Bockhorn & Schafer, 1994). 또한, 더 높은 온도는 활성화 에너지 장벽의 제거로 인해 더 많은 표면 부위를 활성 화시켜 다량의 HACA 반응을 가능하게 하며, 이것은 결국 표면 부위의 탄소 질 량 증가를 초래한다. 이것은 더 많은 흑연질 나노 구조의 촉진으로 이어져 SP ²) 결합(원소 탄소[Elemental Carbon: EC]와 유사한 탄소 구조)을 가지는 그래 핀 형태의 평면 탄소 구조를 생성한다. 대조적으로, PAH 성장을 위한 반응 경 로는 저온 가능 열분해 반응이 지배적일 때 화학 결합의 단편화를 억제하기 때 문에 바람직하다(Frenklach, 2002; Bockhorn & Schafer, 1994). 이것은 다른 기 체 상태의 화학종과의 충돌로 인해 더 큰 PAH 및 PAH 응축수를 형성하는데 결과적으로 유기 탄소(Organic Carbon: OC)와 유사한 형태로써 더 많은 SP³ 결 합을 가지는 무정형 분자 구조가 만들어진다(Vander Wal & Tomasek, 2004).

PM 개시 및 표면 성장 과정은 PM의 나노 구조를 해석하는 데 있어 매우 중 요하다. 그 이유는 표면 성장의 각 단계에서 입자의 최대 질량 증가가 나타나 기 때문이다. 예를 들어 만약에 저온에서 가능한 열분해 반응이 표면 성장의 각 단계에서 지배적인 경우, PAH 성장을 위한 반응 측면에서 보면 화학적 결 합에 대한 분열이 억제되기 때문에 바람직하며(Frenklach, 2002; Vander Wal & Tomasek, 2004) PM의 내부 코어에 무정형 나노 구조(나노 집합구조)를 형성하 는 다른 기체 종과의 충돌로 인하여 큰 사이즈의 PAH를 생성할 것이다. 대조 적으로 고온에서의 반응은 PAH가 표면 성장 각 단계에서 C₂H₂와 같은 더 작은 종으로 분해되는 대안적인 경로를 나타낸다(Frenklach, 2002; Vander Wal & Tomasek, 2004). 또한, 더 높은 온도는 활성화 에너지 장벽의 제거로 인해 더 많은 표면 부위를 활성화시켜 더 많은 HACA 반응을 가능하게 한다(HACA 반응 은 결국 표면 부위에서 탄소 질량 증가를 가져온다). 이것은 PM의 내부 코어에 서 더욱 많은 흑연질 나노 구조의 보급으로 이어진다.

수트, 흑연, 석탄, 코크스 및 숯과 같이 탄소질 물질은 분자 조성에서 탄소의



SP², SP³ 등이 혼성 결합은 한 원자의 상이한 원자 궤도 함수가 혼합되어 만들어진 새로운 형 태의 오비탈. 원자 오비탈만으로는 화합물의 결합을 설명하기 어려워 제안된 개념이다.

확산과 관련하여 유사한 구조적 특징을 갖는 것으로 알려져 있다.

PM 반응성은 탄소 구조 및 조성과 직접적인 관련이 있다. 표면 상태, 입자 크기 및 결정도(crystallinity)³⁾와 같은 성질은 PM의 반응성에 영향을 미친다. PM 나노 구조의 형성은 연료 성분, 체류 시간, 온도와 같은 조건에 달려있다. 이러한 화학적 특성의 이해는 PM의 물리적 특성과 화학 반응성을 제어하기 위 한 기초 단계이다(Vander & Tomasek, 2004; Grieco et al., 2000).

실험실에서 서로 다른 종류의 연료유를 고온의 고로를 사용하여 연소시키는 연구를 살펴보면, 상당한 차이점을 가지는 나노 구조가 생성된다(Wornat et al., 1995). 연료유별 PM의 나노 구조의 차이는 주로 연료 조정과 연소 과정 및 연 소 온도에 의해 달라진다(Vander & Tomasek, 2004).

나노 레벨에서 PM 구조의 세부 사항은 일반적으로 0.2 m보다 우수한 공간분 해능⁴⁾을 가진 HRTEM을 사용하여 얻어진 이미지에서 분석한다. HRTEM을 이용 한 샘플 실험을 통해 원자 배열, 표면 상태 및 질감, 입자 형태, 물질 결정도 및 조성에 대한 정보를 얻을 수 있다.

탄소질 물질 내에서 각각의 탄소 원자는 3개의 이웃한 탄소 원자와 단단히 결합되어 있고, Fig. 2.7과 같이 하나의 그래핀⁵⁾ 층(graphene layer)을 형성하는 기저부 평면(basal plane: a-b 방향) 내에서 육각형으로 배열되어 있다. 각 그래 핀 층의 크기는 탄소 라멜라 크기와 동일하며 프린지(fringes)라고도 한다. 일반 적으로 "난층 구조(turbostratic structure)"로 알려진 탄소질 물질의 흑연 구 조는 C 축을 따라 서로 간에 겹겹이 적층된 그래핀 층 그룹을 나타낸다. 흑연 은 C 축을 따라 0.35 nm의 스태킹 길이(stacking length: 층간 간격)를 갖는 평면 그래핀 층으로 구성된다.

3) 물질이 결정되어 있는 정도

4) 분석 대상체의 크기, 깊이, 모양, 두 물체 사이의 거리 등과 관련한 기하학적 파악 능력



⁵⁾ 연필심에 사용되어 우리에게 친숙한 흑연은 탄소들이 벌집 모양의 육각형 그물처럼 배열된 평면 들이 층으로 쌓여있는 구조인데, 이 흑연의 한 층을 그래핀(Graphene)이라 부른다.



Fig. 2.7 Schematic of graphitic carbon nanostructure

화염으로 생성되는 PM의 경우, 탄소 박막(lamella)의 특징이 나노스케일 (nanoscale)에서 관찰되는 특성으로 인해 PM 나노 구조라고 불린다. PM의 물리 적 치수에 대한 카테고리화는 1차 입자 직경의 평균값 측정을 포함하는데, 그 1 차 입자 직경은 대략 수백 나노 미터 크기의 집합체로 구성되며 대략 5 nm ~ 50 nm 크기의 1차 입자로 형성된다(Barone et al., 2003; Wenzel et al., 2003). 입자 크기는 현미경(microscopy) 또는 산란(scattering) 기법으로 측정되는 PM의 중요 한 구조적 파라미터 중의 하나이다.

PM은 흑연 구조로 되어 있는 매우 결함 있는 "양파" 모양의 탄소가 캡슐 화된 응집체의 형태로 나타난다. 이 양파와 같은 구조는, 구조의 반경에 수직 형태의 기본 평면으로 배열된 평행 그래핀 시트로 만들어진다. 몇몇 연구자들 은(Ishiguro et al., 1997; Stasio, 2001) 이 응집체 구조를 직경이 3 nm ~ 4 nm인 미세 입자로 이루어진 내부 코어와 탄소 시트의 주기적 배향을 가진 미세 결정 으로 구성된 외부 셀 또는 소위 그래파이트 구조라는 부분으로 구분하였다.

- 18 -



PM의 물리적 특성을 분석하고 형상 및 구조 등을 파악하기 위해서 산란 현 상이나 현미경 기법과 같은 다양한 분석 기술이 사용된다.

라만 분광학(Raman Spectroscopy), 회전 기술 그리고 HRTEM 등은 PM의 나 노 구조 및 형태를 분석하는데 사용되는 최신 기술(Shaddix et al., 2005; Braun et al., 2004)로서 PM을 분석하는데 유용하게 이용되고 있다.




2.2 MO의 선박 기인 대기오염물질 규제 현황

현재, 전 세계 물자의 약 90%가 50,000여 척에 달하는 선박을 통해 운송되고 있다(IMO, 2017). 따라서 해상 국제 무역 과정에서 선박에서 배출되는 배기가스 는 국제해사기구(IMO)에 의해 제정된 MARPOL(선박으로부터 오염 방지를 위한 국제협약) 73/78 부속서 VI의 선박으로부터의 대기오염 방지에 관한 규칙에 따라 규제된다(IMO, 1998).



Fig. 2.8 Air pollutants emitted from ships

선박에서 오존층 파괴물질이 고의적으로 배출되는 것은 금지되며, 오존층 파괴 물질을 포함한 새로운 설비의 설치도 금지된다(제12규칙). 엔진에서 NO_x의 배출 량이 제한치를 넘는 경우에는 디젤엔진의 운전이 금지되며(제13규칙 (3)(a)), 선박 에 사용된 연료유의 황함유량은 기준치를 넘을 수 없다(제14규칙). 유조선에서의 휘발성 유기화합물(VOCs) 배출 규제(제15규칙) 및 해상 소각에 의한 대기오염을 방지하기 위해 선내 소각기에서만 소각하도록 되어 있다(제16규칙). 또한, 선박연

- 20 -

Collection @ kmou

료유 품질에 대한 규제(제18규칙)도 하고 있다.

1997년 부속서가 제정될 당시에 선박에서 배출되는 CO₂는 그 양이 비교적 적 다는 이유로 규제의 대상에서 제외되었으나, 1998년부터 해양환경보호위원회 (MEPC)에서 선박의 CO₂ 배출 통제 문제를 본격적으로 다루기 시작하게 되었 다. 2004년에는 선박 온실가스 배출 통제에 관한 총회결의서[Resolution A.963(23)]를 채택하여 선박의 국제운송에 따른 온실가스 배출규제를 위해 기준 선을 설정하였다. 최근에는 선박 엔진의 연소에 의해 발생되는 PM과 블랙카본 (Black Carbon, BC)에 대한 논의도 활발하게 이루어짐에 따라 배출 규제를 위 한 표준을 도출하였다(Choi J.H., et al., 2016).

NO_x 배출의 경우, MARPOL 73/78 부속서 VI의 규약(Regulation 13)(MEPC 58/23/add.1 ANNEX 13)에 따르면, 2000년 1월 1일 이후 건조하거나 주요한 개 조가 발생한 선박의 디젤엔진 출력이 130 kW 이상일 경우에 적용되나, 비상용 디젤엔진과 구명정에 설치된 디젤엔진, 자국 내에서만 운항하는 연안 선박에는 적용되지 않는다. 새로 건조된 선박의 디젤엔진과 주요 개조가 이루어진 디젤 기관은 승인된 검사 기관에 의해 엔진 제조공장에서 NO_x 기술 코드에 따라 검 사를 실시한 후 적합하게 제조되었다는 '엔진의 국제적인 대기오염방지증서 (Engine International Air Pollution Prevention Certificate, EIAPP Certificate)' 를 발급받아 선박에 보관해야 한다. 그리고 조선소는 모든 규제물질에 적합하 게 선박을 건조했다는 '국제적인 대기오염방지증서(International Air Pollution Prevention Certificate, IAPP Certificate)'를 발급받아야 하고, 유효기간(5년) 동안 선박 내에 보관해야 한다.

IMO는 선박건조 시기 및 해역 위치에 따라 NO_x 규제내용을 Tier I, II, III로 구분하고 있다. IMO는 MEPC 58차 회의(2008년 10월)에서 현재 적용하고 있는 NO_x 배출규제 수준인 Tier I 수준보다 15% ~ 20% 줄인 Tier II 기준, Tier I 보다 약 80% 감소시킨 Tier III 기준을 마련했다. 즉 2011년부터 건조되는 선박은 모든 해역에서 Tier II 수준을 만족해야 하고, 2016년 1월 1일 이후에 용골 거치 (Keel-Laying)되어 운항하게 되는 선박부터는 일반해역에서는 Tier II 수준, 배출 통제해역(ECA)에서는 Tier III 수준을 만족해야 한다. 배출 한계는 Table 2.2에 표

- 21 -



시된 것과 같이 엔진의 정격 회전 속도(n: rpm)에 따라 설정된다.

Tier	Ship construction	Total weighted cycle emission limit (g/kW•h) n = engine's rated speed (rpm)			
		n < 130	n = 130 - 1999	n≥2000	
Ι	2000. 01. 01.	17.0	45·n ^(-0.2)	9.7	
II	2011. 01. 01.	14.4	44·n ^(-0.23)	7.7	
III	2016. 01. 01.	3.4	9·n ^(-0.2)	2.0	

Table 2.2 MARPOL Annex VI NO_x emission limits

SO_x 배출의 경우, IMO의 MARPOL 73/78 부속서 VI의 규약(Regulation (MEPC 58/23/add.1 ANNEX 13)에 따르면, 2011년까지는 일반해역에서 운항하는 선박의 연료유 황함유량은 4.5% m/m(Percent by mass) 이하여야 하며, 2012년부터는 3.5% m/m 이하여야 한다.

또한, IMO는 발틱 해역, 북해 해역, 북미 해역이 속한 SO_x 배출통제해역(SO_x ECA or SECA)에서 운항하는 선박에 대해서 일반해역보다 엄격한 규제를 시행 하고 있다. ECA를 운항하는 선박은 2015년부터는 황함유량 0.1% m/m 이하의 연료유를 사용해야 한다. 한편 ECA를 운항하는 선박은 '연료유 교환 절차서 (Fuel Oil Changeover Procedure)'를 선박에 비치해야 한다. 그리고 로그북 (Log Book)에 저유황 연료유(MGO 등) 전환 작동이 완료되거나 개시된 선박 위 치, 날짜, 시간, 용량 등을 기록해야 한다. Table 2.3은 연도별 황함유량 제한치 와 실행 수치를 나타낸다.



Region	Sulfur limit of fuel oil				
Global	~ 2012.01.01	2012.01.01 ~ 2020.01.01	2020.01.01 ~		
	4.5% m/m	3.5% m/m	0.5% m/m		
(S)ECA	~ 2010.07.01	2010.07.01 ~ 2015.01.01	2015.01.01 ~		
	1.5% m/m	1.0% m/m	0.1% m/m		

Table 2.3 MARPOL Annex VI fuel sulfur limits

그리고 **Fig. 2.** MARPOL ANNEX VI 규정에 따라 NO_x 및 SO_x의 저감 이행 시 기와 연도별 제한치를 나타낸 것이다.



Fig. 2.9 MARPOL ANNEX VI regulation timeline and limitations

또한, IMO는 선박에서 배출되는 온실가스 영향에 관한 연구(IMO, 2009)를 시 행한 후 2011년 7월 11일부터 5일간 영국 본부에서 개최한 '제62차 해양환경

- 23 -

Collection @ kmou

보호위원회(MEPC 62)회의'에서 선박 온실가스(Green House Gases: GHG) 배 출 감축안을 채택했다. 이에 따라 2013년부터 새로 건조되는 400 GT 이상의 선 박에 대해서 '에너지효율 설계지수(EEDI)'를 적용하게 되었다. EEDI는 1톤의 화물에 대해 1해상마일 운송 시 배출되는 이산화탄소의 양으로 나타내는데, 원 유 및 가스선 등 에너지효율이 취약한 초대형선박 등에 적용됨에 따라 온실가 스 배출량을 줄일 수 있을 것으로 기대되고 있다.

전조 계약이 있는 선박 중에서 2013년 7월 1일 이후 용골 거치가 실시되는 선박, 그리고 2015년 7월 이후 인도되는 선박에 적용된다. 벌크선, 가스선, 유조 선, 컨테이너선, 일반화물운반선, 냉장화물운반선 등 총 6개 선종에 대해 EEDI 가 적용되며, 2013년 이후 12년 동안 10%씩 3번 감축해 기준대비 30%의 온실 가스 감축 효과를 기대하고 있다.

또한, IMO는 모든 운항 선박에 대해서도 에너지효율을 증대시키는 '에너지 효율 관리계획(Ship Energy Efficiency Management Plan: SEEMP)'을 시행하고 있다.

선박은 전 세계 모든 해역을 운항하기 때문에 연소에 의한 오염 물질인 일산 화탄소(CO), 황산화물(SO_x) 및 질소산화물(NO_x) 등의 배출원 역할을 하게 된다 (Corbett & Fischbeck, 1997). 선박 주기관에 사용되는 저속 디젤엔진 운전 시에 높은 수준의 SO_x를 배출하는데 이것은 엔진에 사용되는 중유(HFO)의 황함유량 이 많기 때문이다. 연소하는 동안 연료유에 포함된 황은 산소와 결합하여 주로 SO₂와 SO₃ 등의 황산화물로 변하는데 일반적으로 15:1의 비율로 산화한다. NO_x 는 연료유가 강한 압력으로 실린더 내로 분사될 때 고온에서 질소와 산소가 반 응할 때 형성된다(MAN B&W, 2004; Harshit A. et al., 2008). 배기가스 내의 PM 은 불완전하게 연소되어 생성된 아주 작은 입자의 응집, 부분적으로 연소된 윤 활유, 연료유와 실린더유의 회분, 황산염 및 물과 같은 여러 가지 요소에 의해 생성된다. 이렇게 생성된 오염 물질은 많은 환경 문제를 일으킨다. 예를 들어, 식 (2.8) 및 식 (2.9)와 같이 공기 중으로 방출된 SO₂는 산화되어 SO₃를 생성하 고 물과 반응(공기 중 습기 또는 빗물과의 접촉)하여 산성비를 발생시킨다.

- 24 -



$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \tag{2.8}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
 (2.9)

산성비로 인해 물고기와 야생 동물들의 질병이 발생되고 호수와 하천의 산성 화 및 건물의 부식 등이 촉진된다, 또한, 산림 및 토양의 식수 피해가 발생되는 것으로 알려져 있다.

연소 과정에서 생성된 NO_x는 햇빛과 반응하여 광화학 스모그를 발생시킬 수 있다(Ying et al., 2007). 식 (2.10)과 같이 NO₂가 햇빛과 반응하면 산소 원자(O) 가 광화학 반응을 통해 NO₂에서 분리된다.

식 (2.11)에 의해 형성된 산소 원자(O)는 공기 중의 산소 분자(O₂)와 결합하여 오존 상태인 O₃를 형성할 수 있다.

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \tag{2.11}$$

O₃는 호흡 곤란, 두통, 피로 및 호흡기 관련 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다(Rubio et al., 2004). 식 (2.12)에서와 같이 NO₂, O₂ 및 VOCs 등은 햇빛에 반응하여 질산 과산화아세틸(peroxyacetyl nitrate: PAN)을 생성한다. 화학식은 CH₃CO-OONO₂이며, 로스엔젤레스형 스모그라고 불리기도 한다.

1945

광화학 스모그인 PAN(CH₃CO-OONO₂)은 눈을 자극하여 시력을 현저하게 떨 어트릴 수 있다. 또한, PAN에 의한 대부분의 연소 화합물은 인체에 해로운 영 향을 준다.

예를 들어, 혈류에 CO가 존재하면 헤모글로빈이 폐에서 세포로 산소를 운반 하지 못하게 되어 현기증, 두통 및 시각 장애를 일으켜 사망에 이르게 된다 (Mochizuki & Forster, 1962). 또한, 고농도의 SO₂에 노출되면 호흡 곤란이 유발 될 수 있으며, 특히 폐 질환뿐만 아니라 폐기종 환자의 경우 기도가 막힐 수 있

- 25 -



다는 보고가 있다. CO와 SO₂에 비해 NO_x의 경우는 직접적으로 건강에 위험을 주는 것은 아니고 광화학 스모그 형성에 기여함으로써 대기오염의 주범이 된다.

이와 함께 최근 이슈가 되고 있는 미세먼지, 즉 선박에서의 PM은 운송 부문 에서 배출되는 총량에 많은 영향을 미친다(Eyring V. et al., 2010; Corbett J.J. et al., 1997; Eyring V. et al., 2005). 따라서 운항 중인 선박에서 배출되는 PM 의 유해성을 검토하고, 그에 필요한 배출규제 논의가 IMO의 MEPC를 중심으로 진행 중이며 MARPOL Annex VI/Reg.14-SO_x and Particulate Matter로 관리되고 있다.

특히, 북극 지역에 대한 관심(McConnell et al., 2007)이 높아지면서 BC에 의 한 기후적인 유해성으로 인해, 북극에서 BC의 배출 증가 가능성에 대한 우려가 높아지고 있다(Granier et al., 2006; Stroeve et al., 2007). 그러므로 선박에서 배출되는 BC를 이해하려는 노력이 필요하다. IMO에서는 이러한 노력의 일환으 로 국제 해운선사가 북극 지역 운항 시에 발생할 수 있는 BC의 배출 가능성과 그에 따른 제한 필요성에 대해 논의를 시작하였다. 추가로 최근 몇 년 동안, 선 박 기관에 의해 생성되는 BC의 정의와 측정 및 환경과 신체에 미치는 영향 등 을 조사하려는 노력이 IMO를 중심으로 이루어지고 있다(IMO, 2011b).

주요 논의 경과로, MEPC 53차에서는 PM의 배출규제 검토, 선박용 엔진으로 부터의 PM 배출 기준의 연구(검토), 선박으로부터 PM 배출 감소를 위한 권고사 항 등을 검토하였다.

MEPC 54차에서는 독일과 스웨덴에서 제출한 육상전원 공급 관련 표준화 작 업요청에 대해 검토하였고, BLG 10차에서는 품질 높은 연료유 사용과 배기가 스 세정을 통해 선박 기관에서 배출되는 미세먼지 저감 효과에 대한 공감대가 조성되도록, 관련 조사 자료 및 모델링 연구 결과물 등을 중간 작업반 회의 때 제출하기도 하였다.

MEPC 55차에서는 육전 공급시설의 표준화와 관련하여, MARPOL 부속서 VI 에 강제규정으로 삽입하자는 스웨덴의 제안이 있었고, BLG 11차에서는 연료유 의 SO_x 및 PM 관련 논의사항으로 옵션 B에 PM 규정을 포함하기도 하였다

- 26 -



(IMO, 2005; IMO, 2006a; IMO, 2006b).

또한, 최근에는 BC에 대한 논의가 BLG 16/15/1, MEPC 62/4/3, MEPC 62/4/16, MEPC 62/4/18, MEPC 62/24, MEPC 62/4/24 등에서 다루어졌으며 특히, 노르웨 이는 BLG 16/15/1에 '국제항해 선박으로부터의 BC 배출-IMO 정의' 문서를 제출하였고, BC에 대한 정의, 측정방법 및 제어방법 등에 관한 조사결과를 MEPC 65차 최종보고서에 포함하겠다고 제안한 바 있다(IMO, 2013).

MEPC 62차 회의에서는 국제항해 선박의 BC 배출이 극지방에 미치는 영향에 대해 논의하기로 결정하였다(MEPC 62th, 2011).

해양오염방지대응 전문위원회(Sub-Committee on Pollution Prevention and Response: PPR) 1차 회의에서는 국제항해에 종사하는 선박에서 배출되는 BC가 북극지방에 미치는 영향에 대해 논의하였다. 이를 위해 국제항해 선박에서 배 출되는 BC의 정의 정립(①), 측정방법 도출(②), 현실적인 제어방법 도출(③) 이렇게 3가지였으나 정의를 정립하지 못한 관계로 ②, ③에 대한 진전된 논의 가 없었다. 다만, 정의 수립과 관련하여 제시된 4가지 정의 중 eBC (Equivalent Black Carbon) 및 LAC(Light-Absorbing Carbon) 두 개 중에서 정하는 것으로 합의하여 이를 MEPC에 보고하고 추가 지침을 받는 것으로 동의되었다. 핵심 사항인 BC 정의는 MEPC 67차 및 PPR 2차에서 재논의하는 것으로 결정되었다 (MEPC PPR 1st. 2014).

MEPC 67차 회의에서는 국제해운으로부터 배출된 BC가 북극해에 미치는 영 향에 대한 논의가 있었다. 일부 당사국들은 블랙카본 정의에 대해 극소수의 의 견만이 PPR 1차에 제시되었음을 지적하였다. PPR 1차에서 BC의 정의 및 측정 방법에 대한 상세한 권고사항을 제시하지 않았음을 고려하여, 차기 PPR 2차에 서는 단일의 BC 정의와 추가적인 검토항목에 대한 명백한 권고사항을 개발할 것을 지시하였다(MEPC 67th, 2014).

PPR 2차 회의에서는 BC의 정의가 극지방의 기후 변화에 적합하도록 도출되 었으나, 선박의 엔진에서 배출되는 실측 데이터를 통해서 정의에 대한 추가적 인 검토를 진행하기로 하였다. 실선 및 엔진 테스트를 통하여 다양한 BC 측정

- 27 -



방법을 연구하여 관련된 사항을 추가 검토하기로 하였고 핵심 사항인 BC의 정의를 MEPC 68차 및 PPR 3차에서 재논의하기로 하였다(MEPC PPR 2nd. 2015).

MEPC 68차 회의에서는 기존 연구인 'Bounding the role of black carbon in the climate system(125 Bond et al, 2013)'에서 제시한 BC의 정의가 국제항해 에 종사하는 선박에 가장 적합하다고 결정하였다. 이에 따라 BC는 탄소 매연 입자인 수트와 유사한 성질을 가지고 있는 물질로서 열에 강하고, 물과 용매에 녹지 않는 내화학성과 불용해성의 특질을 보이며, 광 흡수성을 가진 작은 탄소 의 집합체로 정의하였다(MEPC 68th, 2015).

PPR 3차 회의에서는 BC 측정 및 제어 방법에 대한 초안을 만들기 위해서는 BC 배출 자료 수집이 필요하다는 판단하에 '측정 의정서(Measurement Protocol)'을 수립하였다. 그리고 자발적인 데이터 수집 및 연구에 대해서 이 의정서를 적용하는 방안을 논의하였다(MEPC PPR 3th. 2016).

PPR 4차 회의에서는 측정 연구에 대한 자료들을 확인하여 BC 검토를 위한 작업 계획 및 정의 등을 지속해서 논의하였다. 정의는 기존 내용을 그대로 사 용하기로 하였고 작업 계획(Working Plan)을 마련하였다. PPR 5차에서 자료 수 집을 위한 자발적 측정 연구의 보고 의정서 및 가장 적합한 측정방법 식별에 대해 최종 승인하고, PPR 6차에서는 BC에 대한 적합한 측정 제어 기술을 검토 한 후 최종 승인을 하기로 하였다(MEPC PPR 4th. 2017).

PPR 5차 회의에서는 BC 데이터 수집을 위해서, 자발적 측정 연구에 대한 BC 보고 의정서를 완료하였다. 동 회의 기간 동안 제안된 FSN(Filter Smoke Number), LII(Laser Induced Incandescence), PAS(Photo-Acoustic Spectrometry) 를 가장 적합한 측정방법으로 선정하였다. 또한, 통신작업반에서는 적절한 통제 방안에 대한 조사를 PPR 6차에서는 마무리할 목적으로, 국제운항 선박으로부터 배출되는 BC의 영향을 줄이기 위해 필요한 적절한 통제 방안의 타당성과 적합 성을 평가할 예정이다(MEPC PPR 5th, 2018).

- 28 -



제 3 장 선박연료유 성상 및 실험 장치

3.1 실험 선박연료유의 종류 및 성상

선박 기관에 사용되는 연료유 종류에는 Marine Gas Oil(MGO), Marine Diesel Oil(MDO)라 불리는 선박용 경유 또는 선박용 증류유와, 벙커-A, 벙커-B, 벙커 -C라 불리는 중유 또는 선박용 잔사유가 있다.

MGO에 대한 기준은 Table 3.1의 산업통상자원부 고시와 Table 3.2의 ISO 8217 Fuel Standard의 distillate marine fuels에 언급되어 있는데 DMA, DMZ급 정도의 황함유량이 1.5% 미만인 순수 유출유로 점도는 주로 1.5~6.0 cst/40℃이 다. MDO의 경우 DMB급으로 MGO와 잔사유 또는 MGO와 벙커-C의 혼합유로 색상이 검고 점도가 12 cst/40℃를 넘지 않는 중간 유종이다(Cho, 2012)

	Flash	Kinematic	Dour Doint	Carbon	Water &	Ash	Sulfur
Type	Point	Viscosity(40℃)	Four Found	Residue	Sediment	Content	Content
Type	$^{\circ}$ C	mm²/s	C	(m/m) %	(v/v) %	(m/m) %	(m/m) %
For ship	40 ↑	1.5 ~ 6.0	0 ↓ W: −13↓	0.2 ↓	0.02 ↓	0.01 ↓	0.05 ↓
For automobile	40 ↑	1.9 ~ 5.5	$\begin{array}{c} 0 \downarrow \\ W: -18 \downarrow \end{array}$	0.15 ↓ 194 5	0.02 ↓	0.02 ↓	0.001 ↓

Table 3.1 Diesel fuel oil specifications(제2016-20호)

		X a	OH OL LA	
Table 3.2 Distillate	marine	fuels	specifications(ISO	8217-2012)

	Flash	Kinematic	Pour	Carbon	Density at	Ash	Sulfur
Type	Point	Viscosity(50℃)	Point	Residue	15℃	Content	Content
	°C	mm²/s	°C	(m/m) %	kg/cm ³	(m/m) %	(m/m) %
DMX	43	1.4 ~ 5.5	-	0.3	-	0.01	1.00
DMA	60	2.0 ~ 6.0	-6 ~ 0	0.3	890.0	0.01	1.50
DMZ	60	3.0 ~ 6.0	-6 ~ 0	0.3	890.0	0.01	1.50
DMB	60	2.0 ~ 11.0	0 ~ 6	-	900.0	0.01	2.00



중유는 비중이 0.9 정도에서 1.0 이상의 것도 있고, 수분이 0.2% ~ 1.0%, 회분 이 0.02% ~ 0.1%, 인화점이 80℃ ~ 130℃ 정도이고, 발열량이 9,500 kcal/kg ~ 10,900 kcal/kg 정도의 갈색 또는 흑갈색의 고점성 연료이다(Cho, 2012). Table 3.3은 벙커-A의 한국산업규격을 나타내고 있다.

		Flash	Kinematic	Pour	Carbon	Water &	Ash	Sulfur
Type	е	Point	Viscosity(50℃)	Point	Residue	Sediment	Content	Content
51		$^{\circ}$ C	mm²/s	$^{\circ}\!$	(m/m) %	(v/v) %	(m/m) %	(m/m) %
	1호	60 ↑	20 ↓	5 ↓	8 ↓	0.5 ↓	0.05 ↓	0.5 ↓
Bunker -A	2호	60 ↑	20 ↓	5 ↓	8 ↓	0.5 ↓	0.05 ↓	1.0 ↓
	3호	60 ↑	20 ↓	5 ↓	8 ↓	0.5 ↓	0.05 ↓	2.0 ↓

Table 3.3 Bunker-A specifications(KS M 2614-2017)

이 중 실험 장치를 통해 분석이 가능한 MGO, MDO, 병커-A급 유종을 연구 대상 선박연료유 샘플로 선정하였다. 연구 대상 선박연료유 샘플은 "H"대학 교 실습선의 연료유 서비스 탱크(Service tank)에서 채취하였다. "H"대학교 실습선의 경우 MGO, MDO, 벙커-A, 벙커-B 정도의 연료유를 사용하고 있다.

유종별 선박연료유 샘플의 연소과정에서 배출되는 PM의 특성을 분석하는 한 편, 황함유량 차이에 따른 특성을 추가로 파악하기 위해 MGO, MDO, 벙커-A 순서대로 황함유량이 낮은 샘플로 선정하였다. 기존 산업통상자원부 고시와 ISO에서도 MGO 계열이 황함류량이 가장 적고, 벙커-A로 갈수록 황함유량이 높 아지는 경향을 보이고 있다.

이들과의 비교 분석을 위해 황함유량이 거의 없는 디젤자동차에 사용되는 초 저유황 경우(Ultra Low Sulfur Diesel Oil: ULSD)를 연구 대상에 포함하였다. 이 들에 대한 성상 및 특성은 시험성적서를 발부받아 **Table 3.4**에 정리하였으며, 이번 연구에서 MGO는 선박연료유 샘플 A, MDO는 선박연료유 샘플 B, 벙커-A 는 선박연료유 샘플 C로 명칭을 통일하여 분석을 시행하였다.

- 30 -



Toot Itoms	unit	ULSD for	MGO	MDO	Bunker-A
Test nems	uIIIt	automobile	MFO sample A	MFO sample B	MFO sample C
Density(15℃)	g/cm³	0.825	0.8536	0.8727	0.9085
Carbon Residue	(m/m) %	0.015	0.01	0.49	2.65
Sulfur Content	(m/m) %	0.001 ↓	0.03	0.16	0.73
Water & Sediment	(v/v) %	0.02 ↓	0.025 ↓	0.025 ↓	0.05
Flash Point	°C	40.0 ↑	74.0	76.0	76.0
Ash Content	(m/m) %	0.02 ↓	0.001	0.001	0.006
Kinematic Viscosity(40°C)	mm²/s	2.825	3.002	3.154	11.95
Pour Point	°C	0 ↓	-6.0	-6.0	-12.0
		N/ / / / /			

Table 3.4 Specifications of experimental fuel oil

자동차용 디젤 엔진에는 황함유량이 거의 없고 정제된 고품질의 연료가 사용 되는 반면, 선박용 디젤 엔진에는 아직까지 일정량의 황이 함유된 연료유가 사 용된다(Kasper et al., 2007). 게다가, 선박연료유의 성상이 연소과정에서 발생되 는 PM의 배출에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 수행되지는 않았다(Lack & Corbett, 2012). 최근에는 처리된 정제유나 혼합 잔사유처럼 품질이 향상된 연료를 사용함으로써 황산 및 유기 입자가 감소되는 것으로 관찰되었다(Lack et al., 2009; Lack et al., 2011). Lack et al.(2009)은 연료유에 포함된 황 성분이 엔진에서 배출되는 PM의 크기에 미치는 영향을 연구했다. 이 연구에서는 황함 유량이 높은 연료유는 황 함유량이 적은 연료유보다 작은 입자를 생성한다는 것을 보여 주었다.

- 31 -



3.2 광학 실험 장치

3.2.1 광학 측정 장치 구성 개요



Fig. 3.1 Schematic of light extinction by particles

Fig. 3.1에 도시되어 있는 것처럼 입자에 의한 광소멸은, 입사광의 크기가 입 자의 다양한 형상과 화학적 특성에 의하여 산란되고 흡수되어 줄어드는 현상이 다. 입자의 굴절지수(Refractive Index)에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있으 며(Williams et al., 2007) 광소멸계수(K_e)는 광산란계수(K_s)와 광흡수계수(K_a)의 합으로 표현할 수 있다.

PM의 배출 저감을 위해서는 매연의 생성 메커니즘 및 특성에 대한 이해가 선행되어야 한다. 그러므로 화염 내 매연의 생성, 산화, 배출 단계에서 입자에 대한 정밀한 계측이 요구된다. 이를 위해 화염 내 PM 측정 시 화염과의 간섭 을 방지할 수 있고, 순간적인 측정이 가능한 광학적 계측 기법이 주로 사용된 다.

- 32 -



Fig. 3.2는 선박연료유 PM의 광소멸계수(K_e) 측정에 필요한 연소과정을 재현 하기 위해 제작된 연소 실험 장치의 사진이다. 선박연료유 PM은 Fig. 3.3에서와 같이 동축류 버너의 연소과정에서 생성된다.



Fig. 3.2 Picture of combustion experimental device



Fig. 3.3 Drawing(left) and picture(right) of co-axial diffusion burner

- 33 -



Fig. 3.4는 Fig. 3.2의 실험 장치에 이어 동축류 버너의 연소를 통해 생성된 PM의 광소멸계수(K_e)를 측정하기 위해 본 연구 과정에서 제작된 실험 장치의 사진이다.



Fig. 3.4 Picture of an experimental-setup for light extinction measurements

1945

실제 선박의 엔진과 같은 고온 고압에서의 실험이 매우 어려우므로 동축류 버너를 이용하여 실험하였다. 동축류 버너 화염 끝단으로부터 방출되는 PM은 공기와 혼합되어 Transmission Cell(TC) 안쪽으로 유입된다. 확산화염으로부터 생성되는 PM의 양은 Mass Flow Controller(MFC)를 통해 동축류 버너에 공급되 는 연료량을 제어하는 방식으로 조절하였다.

Fig. 3.5에 제시된 것처럼 TC는 0.8 m×0.08 m×0.08 m의 직육면체의 형태로 알루미늄으로 제작되었으며 내부에는 무광 흑색 페인트로 도포하여 표면에 의 한 빛의 반사나 산란을 억제할 수 있도록 하였다.

- 34 -





Fig. 3.5 Schematics of transmission cell assembly

TC 하류 선단에는 Fig. 3.6과 같은 PM의 채집 장치가 설치되어 있으며, 기공 (Pore) 크기가 0.7 μm인 유리섬유 필터가 장착되어 있다. 이 채집 장치는 PM이 혼합된 공기로부터 PM만을 추출하도록 설계되어 있다.



Fig. 3.6 Images of collecting device

Fig. 3.7은 PM과 혼합된 공기가 TC 안쪽으로 유입되기 전 광원의 입사강도 (I_)를 광 검출기로 측정한 뒤 PM이 포함된 공기가 TC를 통과하는 사이 낮아진

- 35 -



광원의 강도(I)를 측정하여 계산한 광투과율(I/I_)을 도시한 것이다.



Fig. 3.7 Measured transmitted laser intensity ratio as a function of time

Fig. 3.7에 제시된 바와 같이 PM과 혼합된 공기가 TC에 유입되기 전과 공급 이 중단된 뒤의 광투과율(I/I₀)은 항상 일정하였다. 즉, PM이 TC에 유입되기 전 과 후의 광투과율(I/I₀)이 일정하였으므로 TC에 잔류하는 PM은 없다고 가정할 수 있다. 또한, Fig. 3.7에서 확인할 수 있는 것처럼 PM의 채집 구간에서 레이 저와 평행 선상에 있는 광 검출기를 이용하여 측정한 광원의 크기 변화가 없었 으므로 광원의 안정성(Stability)을 확보였다고 할 수 있다. PM과 혼합된 공기가 TC 안쪽으로 유입되기 시작되면 그 직후부터 광투과율(I/I₀)은 급격히 감소하여 곧 준정상 상태(Quasi-steady state)에 도달한다.

- 36 -





Fig. 3.8 Sampled PM on the filter and electronic scale

채집 실험은 충분한 양의 PM이 필터에 채집될 수 있도록 실험 조건에 따라 약 5분 동안 지속하였으며, 필터에 채집된 PM의 질량은 Fig. 3.8의 정밀 전자저 울을 이용하여 측정하였다.

PM의 광소멸계수(K_e)를 측정하기 위해 본 연구에서 사용된 방법은 광학적 방 법에 따라 측정된 PM의 광투과율(I/I_o)과 필터로 채집된 PM 질량의 상관관계를 이용하여 역산하는 방식이다.

3.2.2 Controlled Evaporator Mixer(CEM)



Fig. 3.9 Images of CEM and controller

- 37 -



Fig. 3.9는 이번 실험에 사용된 CEM과 컨트롤러이다. 컨트롤러는 CEM뿐만 아니라 MFC도 제어할 수 있다. CEM의 사양은 Table 3.5와 같다.

Maker	Bronkhorst				
Model		W-102	А-122-К		
Material	Max. heating temp.	Press. range	Power	Max. power.	
Stainless steel 316L	200 °C	100 bar	42 VAC	150 VA	
-	Flow	Power consumption		Heater capacity	
60 g/h(N ₂)	12 g/h(Fuel Oil)	Mixing valve: 4 W(Max)	Heater: 150 W(nominal)	10 W	

Table 3.5 Specification of CEM

액체 분사(Liquid Injection)에 기반을 둔 CEM 시스템은 기본적으로 버블러 시 스템과 다르다. 액체 분사 방식에 의해 기화된 증기(Vapor)의 전달은, 일반적인 제어와는 달리 액체 흐름을 제어하는 방식에 의존한다. 전구체⁶⁾는 주변 조건에 의해 액체 상태로 전달되고 그 뒤에 증발한다.

Fig. 3.10은 CEM 시스템의 구성과 개략도를 보여주고 있다. 컨트롤러에 의해 제어되는 액체는 캐리어 가스와 함께 CEM으로 보내지고 기화가 일어난다. 가 열기는 주변 온도와 200℃ 사이에서 기화 가능한 온도를 공급할 수 있다. 혼합 챔버의 내부 부피가 최소화되어 있으므로 시스템의 응답은 주로 액체 및 기체 MFC의 반응에 의해 뚜렷하게 나타난다. 열-질량 유량 센서는 대부분의 가스-질량 센서와 달리 액체 흐름이 측정되는 바이-패스 라인이 필요하다. 열 센서 는 주변보다 높은 작동 온도 범위를 가졌다(Boer et al., 1995).

CEM 장비는 5 cm/min ~ 20 L/min 범위 내에서 증기(Vapor) 흐름(물 기준)에 해당하는 250 mg/h ~ 1 kg/h 사이의 유량을 제어할 수 있다. 이번 실험에 사용 된 CEM은 N₂의 경우 60 g/h, 연료유의 경우 12 g/h까지 유량을 제어한다. 히터 에서 사용될 수 있는 최대 출력(10 W) 범위 내에서 증기 흐름이 제한된다.

6) 어떤 물질대사나 화학반응 등에서 최종적으로 얻을 수 있는 특정 물질이 되기 전 단계의 물질

- 38 -





Fig. 3.10 Schematic diagram of CEM system

시스템을 유지하기 위해서는 가열된 증발 구역으로 액체를 운반할 수 있는 최소한의 증기 흐름이 항상 필요하다. 유량은 컨트롤러를 통해 안정적이면서 쉽게 조절될 수 있다.

증기와 캐리어 가스의 비율(픽업 속도)은 일반적으로 버블러 시스템보다 CEM 에서 더 높다. CEM에서는 이 비율을 0% ~ 100%(포화도) 중에서 선택할 수 있 지만 버블러 시스템은 이 비율이 일반적으로 최대 90% ~ 95%이다. 버블러와 CEM 시스템의 응답을 비교하는 것은 다양한 구성 요소 때문에 어렵다. 그럼에 도 불구하고 Run/Vent 모드가 없는 버블러의 일반적인 응답 시간은 분 단위이 지만 CEM의 응답 시간은 초 단위이다. CEM 시스템에서는 버블러 시스템과 비 교하여 Run/Vent 라인이 필요하지 않다. CEM은 낮은 작동 온도(0℃~200 ℃)에 서도 액체가 내부에 머무르게 할 수 있는 특징이 있다(Boer et al., 1996).

- 39 -



3.2.3 Mass Flow Controller(MFC)

Fig. 3.11은 이번 실험에 사용된 MFC이다. 사양은 Table 3.6과 같다.

Maker	Bronkhorst					
Model		L1	3-AAD	0-11-K-10S ①		
	Flow	Accur	acy F	Press. & Temp. I	Range	Material
Spec.	12 g/h Fuel oil	± 1%	FS	5 bar, 20 °C	2	Stainless steel 316L/320
Dowor	Power supp	ly	at	voltage I/O	at	current I/O
Power	15 V			100 mA		120 mA
Maker			Br	onkhorst		
Model		F-20	1CB-11	K0-AAD-00-V (2)	
	Flow	Accuracy		Press. & Temp. Range		Material
Spec.	60 g/h N ₂	\pm 1% FS		3 bar, 20℃		Stainless steel 316L
Dowor	Power supp	ly	at	voltage I/O	at	current I/O
Power	15 V	1		290 mA		320 mA
Maker		E	LIN	IE TECH	F	
Model		9	M3	030V ③	2	
	Range(N ₂) I	Response	e time	Accuracy	Max.	Press. & Temp
Spec.	0.01~30 slpm	3 b	ar	\pm 1% of FS	< 90) bar, 0~50 ℃
Doutor	Power s	supply		In/Out Signal		
Power	15 or 24 VD	C, 350 1	mA	0~5 VE	C or	4~20 mA

Table 3.6 Specification of MFC

※ slpm : 단위 시간당 가스의 부피(standard liter per minute)

연소 실험 장치에서 CEM 장치 전에 연료유 양을 조절하는 MFC(①)와 연료유 운반용으로 사용되는 N₂ 가스를 조절하는 MFC(②)가 설치된다. 그리고 동축류 버너에서, 공연비 조절을 위해 공기량을 조절하는 MFC(③)를 추가하여 총 3개 의 MFC를 연소 실험 장치에 설치하였다.

- 40 -





Fig. 3.11 Picture of MFC installed in combustion experimental device

3.2.4 레이저 장치 및 광 검출기

 Fig. 3.12는 이번 실험에 사용된 레이저 장치와 광 검출기이다. 사양은 Table

 3.7과 같다.

Maker		KOREA SCIENTIFIC Co.				
Model			KS3600			
<u> </u>	Wavelength	Power	Size	Rod Size		
Spec.	650 nm	10 mV	Ø30 × 82 mm	arnothing 10 $ imes$ 150 mm		
Maker		THORLANBS				
Model	PDA100A-EC(Si Switchable Gain Detector)					
Spec.	Wavelength	Bandwidth	Peak responsivity	Active Area		
	340~1100 nm	DC-2.4 MHz	0.62 A/W @ 960 nm	10~mm~ imes~10~mm		

Table 3.7 Specification of laser device & photo-detector

PM의 광소멸계수(K_e)를 측정하기 위해서 사용된 장비는 Fig. 3.12에 있는 파 장이 650 nm인 레이저 장치이다. 앞서 기술한 것처럼 TC를 투과하는 입사광의 강도는 연기 입자의 광흡수와 광산란으로 인하여 광소멸을 일으키게 된다. 광 소멸로 줄어든 광원의 크기를 측정하기 위해서, Fig. 3.12처럼 광원 파장 대역

- 41 -

Collection @ kmou

의 강도를 검출할 수 있는 광 검출기를 설치하였다.



Fig. 3.12 Images of a laser device & photo-detector

3.2.5 정밀 전자저울

Fig. 3.13은 이번 실험에 사용된 정밀 전자저울이다. 사양은 Table 3.8과 같다.



(a) Before Sampling

(b) After Sampling

Fig. 3.13 Measurements of mass of sampled PM on the filter

- 42 -



Maker		OHAUS				
Model		AP250				
Capacity(metric)		Readability				
52 g	210 g	52 g - 0.01 mg	210 g - 0.1 mg			
Sensitivity drift($10 \sim 40 $ °C)		Stabilization time				
± 2 ppm/℃		52 g - 12 s	210 g - 5 s			

Table 3.8 Specification of electronic scale

Fig. 3.13과 같이 채집한 PM의 질량을 측정하기 위해, 실험 전 필터의 무게를 측정한 상태에서 '0'으로 세팅하였다. 채집 실험을 마친 후 필터 안에 담겨 있는 샘플 무게를 측정하여 PM의 질량을 구하였다. 실험 전 필터 무게를 고려 하지 않고 '0'으로 세팅하였기에 채집 이후 측정한 값은 순수한 PM 샘플의 질량이 된다.





3.3 라만 분광기(Raman spectroscopy) 장치

3.3.1 라만 측정 개요

라만 분광법의 원리는 다음과 같다. 빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 파장을 변화시켜 일부가 진행 방향에서 이탈해 다른 방향으로 진행하는 현상을 산 란이라고 하고, 빛의 파장을 변화시키는 현상을 라만 산란이라고 한다.



Fig. 3.14와 같이 입사광이 시료에 의해 산란될 때 레일리 산란 또는 라만 산란 형태로 나타난다. 레일리 산란은 입사광과 동일한 파장으로 산란되는 현 상이고, 라만 산란은 입사광의 파장과 다른 파장이 산란되는 현상으로, 이 분석 방법을 이용하면 PM의 물리적 특성을 파악할 수 있다.

처음에는 실험을 위한 광원이 없어 분석 방법으로 사용되지 못하다가 레이저 를 광원으로 이용할 수 있게 됨으로써 실험적 데이터를 얻을 수가 있었다. 산

- 44 -



란된 빛의 세기를 주파수에 따른 띠 혹은 반복적 피크로 표시되는 스펙트럼을 이용한 라만 분광학은 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 진동 구조를 연구하거 나 물질의 정성, 정량적 분석에 이용하고 있다. 이러한 라만 분광법을 통해 PM 샘플로부터 산란강도의 스펙트럼 변화에 기초하여 탄소의 비결정성과 흑연 함 량에 관한 정보를 받을 수 있다. 탄소계 재료의 경우 D_{peak}과 G_{peak}으로 정의되 는 두 개의 눈에 띄는 산란 피크가 있다. G_{peak}(1,580~1,600 cm⁻¹)은 탄소 대 탄 소의 스트레칭 진동(carbon-carbon stretching vibrations)과 관련이 있는 반면 D_{peak}(1,350 cm⁻¹)은 폴리-방향족 링 진동(poly-aromatic ring vibrations)에 기인 한다(Popovitcheva et al., 2000). 흑연이 탄소층 내에서 무질서해지면 D_{peak}라고 불리는 새로운 피크가 발생한다. 피크 강도에 대한 비율(I_D/I_G) 분석은 다음 식 (3.1)의 경험적 상관관계를 이용하여 나노 구조의 그래핀 층 크기를 예측할 수 있게 한다.

$\frac{I_D}{I_G} = C \frac{1}{L_a} \tag{3.1}$

여기서 I_D는 D_{peak}의 강도이고, I_G는 G_{peak}의 강도이다. C는 대략 4.4 nm의 경험 상수이고 L_a는 평면 내 탄소층의 수치이다. 라만 분광법에 의해서 예측된 그래 핀 층 수치가 유용한 정보를 제공하지만, 포괄적인 분석을 위해서는 다른 PM 의 나노 구조 정보가 추가로 요구된다. 전체적인 흑연화 정도와 탄소 박막 길 이와 같은 중요한 탄소 나노 구조 특성은 라만 분광법을 이용하여 분석할 수 없다.

탄소 박막 구조 측정에 효과적으로 사용되는 것은 X-선 회절(XRD) 및 전자 빔 회절(ED)과 같은 회절 분석 기술을 기반으로 하는 장비이다. 하지만 회절 분석 방법 역시, 탄소 나노 구조의 특성과 적층 탄소 박막 사이의 거리에 대한 신뢰성 있는 정보를 제공하더라도, 그 적용은 여전히 제한적이다. 예를 들어 ED는 탄소 재료에서 짧은 범위 정렬의 작은 차수와 같은 결정 구조 변화에 민 감하다. 따라서 ED의 가용성은 국지적인 샘플 분석에 대한 검사로 제한된다. 이에 비해, XRD는 탄소 나노 구조에 대한 전체적인 측정이 가능하다. XRD는

- 45 -



우수한 재생력을 가진 비파괴적이고 안정된 측정방법이다. X-선 산란 기술은 분자 및 클러스터의 크기 및 구조 연구에 널리 사용되고 있다(Zhu et al., 2004; Ossler & Larsson, 2004).

3.3.2 라만 측정 장치 개요

Fig. 3.15은 이번 실험에 사용된 라만 분광기이다. 스펙은 Table 3.9에 정리하였다. 라반 분광기는 분자에 입사된 빛이 산란으로 방출될 때 입사된 빛 중 일 부가 물질의 진동에너지만큼 포논(Phonon)을 방출하여 에너지를 잃게 되는 라 만 현상을 측정하여 분자 구조에 관한 정보를 얻는 장비이다.



Fig. 3.15 Images of Raman spectroscopy

라만 스펙트럼은 탄소 물질의 미세 구조 변화에 반응하는 것으로 밝혀졌기 때문에, 라만 분광법은 탄소 화합물 조사에 적합한 방법이다(Sadezky et al., 2005; Chen et al., 2006). 스펙트럼 분석을 통해 구조적 결함 정도와 같은 내부

- 46 -



물리적 특성을 추측할 수 있다(Escribano et al., 2001).

Item	Spec.
Maker & Model	NANOBASE & XperRam Compact
Laser	• 532 nm, up to 100 mW DPSS laser
Microscope	 Mechanical stage with right-hand control Reflected LED illuminator for bright field Quintuple revolving nosepiece USB 2.0 full HD camera
Standard objective	 x40 , NA=0.75 >60% transmission from 360 to 1000 n
Spectrometer	 Input f/1.8 Focal length 35 mm /50 mm 1,200/1,800 lpmm(Resolution) VPHG Micrometer for center wavelength adjustment FWHM resolution :~ 0.12 nm Raman shift range : > 3300 cm⁻¹
Detector	• ICX674
₩ 1,200./1,800 lpmm	: 1 mm를 1,200/1,800개의 라인으로 측정한다는 의미(line
pair per millimeter)	

1945

Table $3.9\ {\rm Specification}$ of Raman spectroscopy





3.4 고분해능 전자현미경

(High Resolution Transmission Electron Microscope: HRTEM) 장치

Fig. 3.16은 이번 연구 대상 연료유의 PM 분석에 사용된 HRTEM 장비이며 스 펙은 Table 3.10에 정리하였다.



Fig. 3.16 Image of High Resolution Transmission Electron Microscopy(HRTEM)

PM의 내부 구조 분석에 효과적으로 사용되는 것이 HRTEM 장비이다. HRTEM은 전자현미경의 한 종류로 광원과 광원렌즈 대신에 전자빔과 전자렌즈 를 사용한 현미경으로써 광학현미경과 기본 구조는 같다. HRTEM은 파장이 긴 빛 대신에 파장이 짧은 전자빔을 이용하여 분해능을 높이며 전자의 자기적 성 질을 이용하여 광학렌즈처럼 초점을 맞출 수 있는 전자렌즈를 이용한다. 전자 빔을 전자렌즈계를 거쳐 시편에 투과시키면 전자선으로부터 명암대비 이미지를 얻는 것으로 분해능은 0.3 nm ~ 0.1 nm이다. 이때 HRTEM의 분해능은 가속전압

- 48 -



으로 결정된다. 가속전압이 높을수록 파장은 짧아지고 이 결과로 분해능은 향 상된다. 가속전압이 높으면 투과능이 향상되어 보다 두꺼운 시료를 관찰할 수 있지만, 높은 전압으로 가속된 전자선과의 상호작용으로 고분자 물질은 쉽게 분해될 수 있다. 일반적으로 고분자와 생체 물질을 관찰하기 위해서는 100 kV ~200 kV를 가속전압으로 사용하는 HRTEM을 사용하며, 전자선의 에너지에 의 해 분해되지 않는 금속과 같은 무기재료 물질은 200 kV~300 kV의 가속전압으 로 유도된 전자선을 이용하는 HRTEM을 주로 사용한다. 결정면이나 결함 등에 따라 투과할 수 있는 전자빔의 강도가 달라진다. 해상력이 광학현미경과 비교 하면 매우 뛰어나서 대상물의 미시적인 내부구조를 고배율로 확대하여 직접 관 찰하거나 영상을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 마이크론 이하의 국부적인 영역의 화학조성까지도 정확하게 분석할 수 있는 기기이다.

Maker	JEOL(Japan)					
Model	JEM-2100F(FE-TEM)					
	High resolution		Acceleration voltage	Magnification		
	Particle image	Grid image	kV	range		
High resolution spec.	0.23 nm	0.14 nm	80 kV, 100 kV 120 kV, 160 kV 200 kV	2,000~ 1,500,000		
Application	Microstructure analysis, Microstructure analysis, Nanoparticle analysis, Crystal structure analysis, etc					
Sample type	Metal, Ceramic, Thin Film, Nanopowder etc					

Table 3	.10	Specification	of	HRTEM
---------	-----	---------------	----	-------



제 4 장 선박연료유 연소과정에서 배출되는 입자상물질의 광학적 특성 분석

탄화수소계 연료의 연소과정에서 발생되는 1차 PM의 광학 특성은 연료의 열 분해 특성에 따라 결정되는 화학적 성분과 입자의 핵 생성 이후 압력, 습도, 온 도, 화학조성 등의 연소 및 후처리 조건에 따라 성장 과정 중 달라지는 물리적 형상에 의해 결정된다. 통상 입자에 의한 광소멸은 입사광의 강도가 입자의 다 양한 형상과 화학적 특성에 의하여 산란되고 흡수되어 줄어드는 현상으로. 입 자의 굴절지수(Refractive index) 결정에 영향을 주는 것으로 알려져 있다 (Marley et al., 2001, Smyth et al., 1996). 이처럼 광소멸계수(K_e)는 기후 변화 예측이나 PM의 광학적 측정에 반드시 필요한 파라미터이다.

따라서 이번 4장에서는 선박 디젤 엔진에 사용되는 연료유로써 밀도 등에서 차이가 발생하는 샘플 유종을 대상으로 한다. 샘플 선박연료유 연소 시 발생하 는 PM에 대해, 파장이 650 nm의 광원을 이용하여 광소멸계수(K_e)를 실험적으로 측정하여 제시하였다. 선박연료유 샘플에서 배출되는 PM의 기초적인 광학 특 성을 분석하였다. 추가로 광학적 특성 비교를 위하여 황함유량이 거의 없는 디 젤 자동차용 ULSD에서 발생된 PM의 광소멸계수(K_e)를 측정하였다. 선박연료유 샘플과 자동차용 ULSD 샘플의 광소멸계수(K_e) 측정 결과에 대해 상호 비교 분 석을 시행하였다. 이를 통해 황함유량 차이에 따른 기초적인 광학 특성에 대해 살펴보았다.

- 50 -



4.1 광소멸계수의 측정 방법



Fig. 4.1 Schematic diagram for burning co-axial diffusion burner of fuel oil

Fig. 4.1은 광소멸계수(K_e) 측정을 위해 제작된 연소 실험 장치의 개략도이다. 연소 실험 과정은 다음과 같다. 실험용 연료유를 연료탱크(④)에 담는다. 연료 탱크(④)의 연료유를 MFC(①)를 통해 CEM(⑤)으로 보내주기 위해 일정한 압력 의 N₂(⑦) 가스를 이용하였다. MFC(①)를 통해 연료유 유량을 조절하여 CEM (⑤)으로 보내지면 200℃까지 가열된다. 기화된 연료유는 MFC(②)에 의해 조절 된 캐리어 가스(N₂)에 의해 동축류 버너 내측에 공급된다. 일정한 점화환경 조 성을 위해 Air(⑧)양은 MFC(③)를 통해 조절되면서, 동축류 버너 외측에 공급된 다. 실험용 연료유의 연소과정에서 MFC를 통해 조절된 유량값과 연소 조건은 Table 4.1과 같다.

- 51 -



MFC type	MFC(①)-Fuel oil	MFC(2)-N2	MFC(③)-Air			
Setting value	2.7 [g/h]	3 [g/h]	1.7 [L/m (sim)]			
Combustion condition	1. Flame will not be floated					
	2. Ignition condition should be correct					
	3. Flame holding condition should be good					
	4. Fuel oil will not liquefy					

Table 4.1 MFC set point & combustion condition

Fig. 4.2는 동축류 버너의 연소를 통해 생성된 PM의 광소멸계수(K_e)를 측정하 기 위해 제작된 실험 장치의 개략도이다.



Fig. 4.2 Schematic diagram of an experimental-setup for light extinction measurements

동축류 버너(①)에 의한 연소 과정에서 생성된 PM이 TC(②)에 유입될 수 있 도록 하류 쪽에 진공펌프(③)를 설치하였다. 이 진공펌프는 TC 상류 입구와 하

- 52 -



류 출구 사이에 압력 차를 발생시켜 공기와 혼합된 PM을 TC 안쪽으로 유입시 킨다. TC에 유입된 PM은 양 끝면에 설치된 광학 창을 통해 투과하는 레이저 광원(④) 650 nm에 노출돼 Fig. 4.3에서처럼 입사되는 광을 흡수하거나 산란하게 된다. 이 때 광투과율(I/I_o)을 측정하기 위해 광원 파장 대역의 강도를 검출할 수 있는 디텍터(⑤)를 설치하였다. TC 하류 쪽에는 PM 채집 장치가 설치되어 있는 데 3-Way 밸브를 통해 평상시에는 왼쪽 필터(⑦)로 PM이 걸러지고 채집 시에 는 오른쪽 필터(⑧)를 이용하여 PM을 채집하였다.



Fig. 4.3 Illustration of light extinction induced by PM in the TC

TC 하류에는 PM만을 채집할 수 있는 유리섬유 필터가 설치되어 있다. 채집 구간 동안 PM이 필터에 퇴적됨에 따라 필터 선단과 후단의 압력차로 인해 Fig. 4.4에서 볼 수 있는 것처럼 유량의 변화에 따른 계측 장치의 전압 변화가 불가 피하게 된다.



Fig. 4.4 Schematic diagram about voltage change with flow rate

- 53 -



광 검출기의 전압 신호를 변환하여 광원의 강도를 계산할 수 있는데, Fig. 4.4 는 TC 안쪽으로 유입되기 전 광원의 입사강도(I_o)를 광 검출기로 측정한 뒤 PM 이 포함된 공기가 TC를 통과하는 사이 낮아진 광원의 강도(I)를 측정하여 광투 과율(I/I_o) 값을 전압으로 도시한 것이다. 이러한 변화를 고려하기 위해 광소멸계 수(K_e) 계산에 사용된 유량값은 샘플링 시간 동안의 평균 유량을 사용하였다.

광투과율(I/I_o)이 준정상 상태에 도달한 직후부터 TC 하류에 설치된 채집 장치 의 필터를 통해 PM을 채집하기 시작하였다. 이때 준정상 상태에 도달한 평균 광투과율(I/I_o)은 Bouguer 법칙에 따라 식 (4.1)로 나타낼 수 있다(Choi, et al., 2009). 최종적으로 광투과율(I/I_o)은 자연로그로 변환하여 **Ln**(I/I_o)로 나타내었다.

$$\frac{I}{I_o} = \exp\left(-K_e \frac{f_v}{\lambda}L\right) \tag{4.1}$$

식 (4.1)에서 K_e는 광소멸계수, f_v는 광학적으로 측정된 PM의 체적분율, λ는 광원의 파장 길이, L은 레이저의 경로 길이를 의미한다. 한편, 필터로 측정한 PM의 체적분율인 f_{vg}는 식 (4.2)를 이용하여 계산할 수 있다(Choi, et al., 1995).

$$f_{vg} = \frac{m}{V t \rho} \tag{4.2}$$

식 (4.2)에서 m은 필터에 채집된 PM의 질량, V는 TC에 유입된 공기의 유량, t는 채집시간, ρ 는 PM의 밀도이다. 채집시간 동안 필터에 채집된 PM의 질량은 정밀 저울을 이용하여 측정하였으며, PM의 밀도는 연료와 상관없이 널리 사용 되는 1.7 g/cm를 적용하였다(Choi et al., 1995). 식 (4.2)에 의해 계산된 f_{vg}는 필 터로 채집한 PM과 같은 시간대에 측정하였으므로 식 (4.1)의 광투과율(I/I_o) 평균 값을 이용하여 계산한 f_v와 같아야 하고 이 관계를 적용하면 식 (4.3)으로 나타 낼 수 있다.

$$f_v = f_{vg} = -\frac{\lambda \ln\left(\frac{I}{I_o}\right)}{LK_e}$$
(4.3)

- 54 -



결국, 광소멸계수(K_e)는 식 (4.4)을 통해 최종 계산할 수 있다(Choi ei al., 2009; Choi et al., 1995; Zhu et al., 2000).

$$K_e = -\frac{Vt\rho\lambda \ln\left(\frac{I}{I_o}\right)}{Lm}$$
(4.4)




4.2 선박연료유에서 배출되는 입자상물질의 광소멸계수 분석

실험용 선박연료유 샘플들을 3장에서 설명한 광학 측정 장치를 통해 실험하였다. 장치 내에 설치된 필터에 채집된 PM의 질량과 채집시간 동안 얻어진 *Ln*(I/I₀) 평균값과의 상관관계를 Fig. 4.5 ~ Fig. 4.7에 나타내었다.



plotted versus **l**n(I/Io)

Fig. 4.5에서 보이는 바와 같이 TC 안쪽으로 유입된 선박연료유 샘플 A의 PM 양이 증가함에 따라 *ln*(I/I₀) 평균값이 0.45(optically-thin)에서 0.65 (optically-thick) 사이에서 선형적으로 변화하고 있음을 보여주고 있다. *ln*(I/I₀) 평균값 x축과 채집 질량 y축 사이의 관계를 확인하기 위해 최소자승법을 이용하여 관계식 이 구한 결과 **Fig. 4.5**에 표시된 직선 형태의 선형 그래프가 표시된다. 이를 통

- 56 -

Collection @ kmou

해 채집 질량과 **ln**(I/I₀) 평균값 사이의 함수 관계에 따라 식 (4.1)과 식 (4.2)를 이용하여 광소멸계수(K_e)를 구함에 있어 문제가 없는 것을 확인할 수 있었다. 선박연료유 샘플 B와 샘플 C도 마찬가지로 채집 질량과 **ln**(I/I₀) 평균값 사이의 함수 관계가 성립되므로 식 (4.1)과 식 (4.2)를 이용하여 광소멸계수(K_e)를 구할 수 있다.



Fig. 4.6 Measured mass of MFO sample B PM on the filters plotted versus *ln*(I/Io)



Fig. 4.6의 선박연료유 샘플 B 연소 시 배출되는 PM의 경우는 *ln*(I/L₀) 평균값 이 0.51에서 0.76사이에서 변화하고 있음을 나타내고 있다. 샘플 A와 마찬가지 로 최소자승법을 이용하여 관계식을 구해보면 직선형태의 선형 그래프가 표시 된다.



Fig. 4.7의 선박연료유 샘플 C 연소 시 배출되는 PM이 경우는 0.26에서 0.35 사이에서 변화하고 있음을 나타내고 있다. 샘플 A 및 샘플 B와 마찬가지로 최 소자승법을 이용한 결과 채집 질량(x)과 *ln*(I/I₀) 평균값(y) 사이의 관계식이 구해 졌다. 이 관계식은 직선형태의 선형 그래프로 표시된다.

- 58 -



Table 4.2에는 각 연료유의 광소멸계수(Ke) 계산값과 평균값이 정리되어 있다.여기서 각각의 광소멸계수(Ke)는 Fig. 3.12의 광 검출기를 이용하여 측정된en(I/Ie) 값을 대입하여 식 (4.4)에 의해 계산된 값이다.

MFO sample A		MFO sample B		MFO sample C	
ln(I/I ₀)	K _e	ln(I/I ₀)	K _e	ln (I/I ₀)	Ke
0.45	7.6	0.51	8.4	0.26	8.0
0.59	8.1	0.58	9.0	0.30	8.1
0.62	8.5	0.64	8.9	0.31	7.9
0.63	8.3	0.75	8.6	0.32	7.9
0.65	8.0	0.76	8.3	0.35	8.3
	8.11		8.69		8.28

Table 4.2 Summary of measured Ke for marine fuel oil sample A-C

이렇게 계산된 선박연료유 샘플 A의 PM 광소멸계수(K_e)의 평균값은 8.11이고, 샘플 B의 광소멸계수(K_e) 평균값은 8.69, 샘플 C의 광소멸계수(K_e) 평균값은 8.28이다.



Fig. 4.8 Comparisons of light extinction constant for MFO sample A~C

- 59 -



Fig. 4.8에는 식 (4.4)에 의해 계산된 선박연료유 샘플 A ~ C의 광소멸계수(K_e) 의 평균값이 도시되어 있다. 하지만 식 (4.4)를 이용하여 계산하는 경우 측정에 대한 불확도(uncertainty)⁷⁾가 발생한다. 측정 불확도는 식 (4.4)에 포함된 각 측 정 인자의 계측 시 사용된 계측기의 최대 측정 오차범위와 문헌에 제시된 연기 입자 밀도의 측정 오차범위(±0.1 g/cm)(Choi et al., 1995)를 적용하여 식 (4.5)를 통해 계산하였으며, 계산된 측정 불확도는 ±10.1%이다.

$$\frac{\delta K_e}{K_e} = \sqrt{\sum_n \left(\frac{S_n}{K_e} \frac{\partial K_e}{\partial S_n} \frac{\delta S_n}{S_n}\right)^2}$$
(4.5)

식 (4.5)에서 ∂K_e는 광소멸계수(K_e)값의 측정 불확도, S_n은 식 (4.4)에 제시된 각각(n=6개)의 측정 인자, ∂S_n는 각 측정인자의 최대 측정오차를 의미한다.

Fig. 4.8에 도시되어 있는 바와 같이 650 nm 파장 대역에서 샘플 B 연료유에 서 생성된 PM의 평균 광소멸계수(K_e)는 8.69로 가장 크다. 가장 작은 평균 광소 멸계수(K_e)는 샘플 A 연료유로써 8.11을 나타낸다. 하지만 측정 불확도 범위 내 에 있으므로 거의 유사한 광소멸계수(K_e)를 갖고 있다고 할 수 있다.

실험을 통해 분석한 선박연료유 샘플 A ~ C의 광소멸계수(K_a) 특성을 비교하 기 위해 추가로 연소 분야나 자동차 분야에서 일반적으로 적용하는 광소멸법을 적용하여 PM의 체적분율을 측정하는 경우에 PM의 직경 *d_p*가 레이저 파장 λ보 다 작다는 Rayleigh limit(레일리 리미트) 식 (4.6)을 이용하여 계산하게 된다 (Choi et al., 1995).

$$K_e = \frac{36\pi nk}{(n^2 - k^2 + 2) + 4n^2k^2}$$
(4.6)

식 (4.6)에서 n과 k는 식 (4.7), (4.8)에서 나오는 굴절지수(m=n-ik)의 실수 와 허수를 의미한다. 광소멸계수(K_e) 계산에 필요한 굴절지수(Refractive Index) 를 구하기 위해 수많은 연구가 수행되었다. **Table 4.3**에 그동안 연구된 굴절지 수의 내용을 정리하였다(Bond et al., 2006).



⁷⁾ 측정 대상의 기댓값이 특정 신뢰 수준에서 실제로 놓일 구간을 추정하게 되며, 측정된 대표값이 달라질 수 있는 범위와 정확도를 나타낸다.

Investigation	Refractive index	Ke	Type of PM
Batten, 1985	1.27-0.16i	1.8	Kerosene
Chang and Charalampopoulos, 1990	1.27-0.63 <i>i</i>	4.6	Propane
Dalzell and Sarofim, 1969	1.57-0.56 <i>i</i>	4.9	Propane
Habib and Vervisch, 1988	1.3.0.36 <i>i</i>	3.2	Ethene and Propane
Lee and Tien, 1981	1.95-0.48 <i>i</i>	3.1	Polystyrene and Plexiglas
Marley et al., 2001	1.87-0.56 <i>i</i>	3.8	Candle Wax
Marley et al., 2001	1.68-0.56 <i>i</i>	4.5	Diesel
Stagg and Charalampopoulos, 1993	1.52-0.36 <i>i</i>	3.3	Propane
Wu et al., 1997	1.58-0.51 <i>i</i>	4.4	Ethene

Table 4.3 Summary of refractive indexes and calculated Ke values

굴절지수는 PM에 입사되는 레이저 파장에 따라 다를 수 있는데, 이것은 이전 에 많은 연구를 통해 고찰되었다. 그리고 최근에 디젤유 PM에 자주 인용되는 굴절지수는 [1.68-i0.56] 이다(Marley et al., 2001).

이 값을 이용하여 계산된 광소멸계수(K_e)는 4.5인데, 본 연구에서 실험적으로 얻어진 값에 비교해 훨씬 적은 값이다. 레일리 리미트 식을 이용하는 경우, PM 의 직경 *d_p*가 레이저 파장 λ보다 작으므로 입자의 광학 직경은 $\frac{\pi d_p}{\lambda}$ <1이다. 앞 의 내용을 광산란계수(K_s)를 구하는 식 (3.7)에 대입하여 보면 광소멸에서 광산 란이 차지하는 비율이 광흡수와 비교하여 상당히 작을 수 있다. 이를 통해 레 일리 리미트 식의 경우, 광소멸계수(K_e)는 광산란보다 광흡수에 의해 변할 수 있는 것으로 가정할 수 있다.

선박연료유 샘플 A ~ C를 대상으로 연소 실험을 통해 구해진 광소멸계수(K_e) 는 레일리 리미트 식인 (4.6)으로 얻어진 광소멸계수(K_e)보다 훨씬 크다. 앞서 설명한 바와 같이 PM에 의한 광소멸은 광흡수와 광산란을 모두 고려한 것이지 만, 레일리 리미트에서는 입자에 의한 광흡수만이 고려되어 계산되므로 본 실

- 61 -



험을 통해 측정된 값과는 차이가 발생한다. 이는 곧 이번에 분석한 선박연료유 샘플의 연소과정에서 배출된 PM의 광소멸 과정에서 광산란 비중을 무시할 수 없다는 것을 의미한다.





4.3 자동차용 초저유황경유에서 배출되는 입자상물질의 광소멸계수 분석

디젤 자동차 연료유로 사용되는 ULSD에 대해서 3.2장에서의 실험 방법과 마 찬가지로 광학 측정 장치를 통해 실험하였다. 장치 내에 설치된 필터에 채집된 PM의 질량과 채집시간 동안 얻어진 *ln*(I/I₀)의 평균값과의 상관관계를 **Fig. 4.12** 에 나타내었다.



Fig. **4.9** Measured mass of ULSD smoke particle on the filters plotted versus ln(I/Io)

Fig. 4.9에서 보이는 바와 같이 자동차용 ULSD의 연소과정에서 배출되는 PM 이 TC 안쪽으로 유입된다. 유입된 양이 증가함에 따라 **ln**(I/I₀) 평균값이 0.48에 서 1.23사이에서 선형적으로 변화하고 있음을 보여주고 있다. 선박연료유 샘플 과 마찬가지로 채집 질량과 **ln**(I/I₀) 평균값 사이의 함수 관계를 확인하기 위해

- 63 -



최소자승법을 이용하여 관계식이 구해보면, Fig. 4.9에 표시된 것처럼 직선형태 의 선형 그래프가 그려진다. 이러한 상관관계를 통해 광소멸계수(K_e)를 구할 수 있다.

Table 4.4와 Fig. 4.10에 자동차용 ULSD의 *en*(I/I_o)에 따른 광소멸계수(K_e)계 산값을 정리하였다. 자동차용 ULSD의 광소멸계수(K_e) 평균값은 10.80이다. 분석 된 자동차용 ULSD의 광소멸계수(K_e)는 앞에서 계산된 선박연료유의 광소멸계수 (K_e)보다 대략 2.4 ~ 2.7정도 높게 나타난다.



Table 4.4 Summary of measured Ke for ULSD

Fig. 4.10 Light extinction constant of ULSD

- 64 -



4.4 분석 결과 비교 및 고찰

연소 장치를 통해 생성된 선박연료유 샘플 A ~ C의 PM을 650 nm 파장대의 레이저와 광 검출기를 이용하여 광소멸계수(K_e)를 측정하고 계산하였다. 추가로 자동차용 ULSD에 대해서도 같은 실험 방법을 이용하여 광소멸계수(K_e)를 분석 하였다. 분석한 연료유의 광소멸계수(K_e)에 대한 내용을 **Fig. 4.11**에 나타내었다.



앞장의 Fig. 4.8에 도시되어있는 바와 같이 선박연료유 샘플 A ~ C의 PM 평 균 광소멸계수(K_e)는 측정 불확도 범위 내에 있으므로 거의 유사한 광소멸계수 (K_e)를 갖고 있다고 할 수 있다. 앞에서도 설명했지만 광소멸은 광흡수와 광산 란 과정을 통해 나타난다. 그러므로 샘플 A ~ C 연료유의 광소멸계수(K_e)는 측 정 불확도 범위내에서 유사하지만, 그 과정에서 어떠한 현상을 통해 비슷한 계 수를 나타내는지 확인할 필요가 있다. 이를 위한 방법의 하나로 레일리 리미트

- 65 -



식을 이용하여 광소멸계수(K_e)를 계산한 후 광학적 방법으로 구한 광소멸계수 (K_e)와 비교 분석을 실시하였다. 이 분석을 통해 광소멸 과정에서 광흡수의 영 향뿐만 아니라 광산란 영향 또한 무시할 수 없음을 확인하였다. 광소멸 특성을 좀 더 정확히 이해하기 위해서는 라만 분광법 분석과 HRTEM 분석을 통해서 탄소 배열구조 및 PM의 형상정보에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

Fig. 4.11에 도시되어 있는 바와 같이 자동차용 ULSD의 평균 광소멸계수(K_e) 는 10.8이므로 다른 연료유와 달리 측정 불확도 범위를 벗어나 있고 전혀 다른 특성의 광소멸계수(K_e)를 나타낸다.

자동차용 ULSD에서 발생된 PM과 선박연료유에서 생성된 PM이 TC 내로 비 슷한 양이 유입되었을 경우에 자동차용 ULSD의 PM이 더 큰 광소멸계수(K_e)를 보이는 것은 광소멸 자체가 크다고 가정할 수 있다. 이는 연료에서 발생된 PM 의 광학적 특성이 상이할 수 있음을 의미한다.

일반적으로 입자에 의한 광소멸계수(K_e)는 광흡수와 광산란의 합을 의미한다. 광흡수와 광산란 효과는 입자의 형상과 밀접한 관련이 있으며 다양한 방법에 의해 설명될 수 있으나 PM의 경우 식 (4.7)과 식 (4.8)에서 제시된 Rayleigh-Debye-Gans(RDG) 이론⁸⁾에 의해 표현될 수 있다.

$$\begin{split} K_a &= 6\pi E(m) \\ K_s &= 4\pi x_p^3 k_f F(m) \bigg(\frac{3D_f}{16x_p^2} \bigg)^{\frac{D_f}{2}} \end{split}$$

(4.7)

(4.8)

식 (4.7)에서, m은 PM의 굴절지수(m = n - ik)이고 x_p 는 입자의 광학직경($\frac{\pi d_p}{\lambda}$) 을 의미하며, k_p 는 Fractal Prefactor⁹, D_f 는 Fractal Dimension¹⁰)을 나타낸다. 또한, 식 (4.7)과 (4.8)에 있는 PM의 흡수 기능을 나타내는 E(m)과 F(m)의 정의 는 식 (4.9)와 식 (4.10)과 같다(Zhu 2002; Williams et al., 2007) [14, 15].

8) 비구형 입자의 광산란과 구조 지수9) 입자들이 모여 있는 정도(조밀도)10) 입자 덩어리의 형상 정보

- 66 -



$$E(m) = Im\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)$$
(4.9)

$$F(m) = \left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2 \tag{4.10}$$

PM에 의한 광소멸 현상은 굴절지수와 식 (4.8)에 포함되어 있는 입자의 형상 (x_p, k_f, D_f) 에 의해 큰 영향을 받는 것을 알 수 있고, 이 영향을 분석하기 위해 서는 굴절지수와 PM의 형상정보가 필요하다.

식 (4.8)에서 m은 식 (4.7)과 마찬가지로 굴절지수(m=n-ik)를 나타내는데, 이 때 PM의 광소멸계수(K_e)를 계산하기 위해서 자주 인용되는 굴절지수는 1.68-i0.56이다(Smyth et al., 1996). 이를 통해 유추해보면 굴절지수가 동일할 경 우 광흡수 효과는 거의 비슷하다. 하지만 광산란 효과를 나타내는 식 (4.8)의 경우 굴절지수 뿐만 아니라 PM의 x_p , k_f , D_f 과 같은 입자 형상도 영향을 미치 므로 자동차용 ULSD에서 발생하는 PM의 x_p , k_f , D_f 가 크다면 광산란 효과가 선박연료유보다 두드러지게 되고 이로 인해 광소멸계수(K_e)가 커질 수 있음을 확인할 수 있다.

선박연료유와 자동차용 ULSD의 연소과정에서 배출되는 PM에 대해서 광학 측정 장치를 이용하여 일정 시간 동안의 광투과율과 그 사이에 채집된 질량 측 정을 여러 번에 걸쳐 실시하였다. 그리고 모든 실험 연료유를 측정하여 나타낸 포인트에 대해서 직선 선형 그래프를 종합적으로 작성하여 Fig. 4.12에 제시하 였다.

Fig. 4.12를 보면 선박연료유 샘플 A ~ C에 대해서 직선 형태의 선형 그래프 가 그려질 수가 있다. 선박연료유 샘플 사이의 광소멸계수(K_e)는 약간의 차이가 있지만, 측정 불확도 범위 내에 있고, 이를 나타내기 위해 적색 실선으로 표시 하였다. 하지만 자동차용 ULSD 샘플은 측정 불확도 범위를 벗어나 있고 그래 프 상으로는 채집질량이 많아야 선박연료유 샘플과 같은 광투과율(I/I_o)을 보이 게 된다.

- 67 -





Fig. 4.12 Comparisons graph of light extinction constant for MFO sample A~C

같은 채집 질량일 경우, PM의 형상 또는 응집 구조의 차이로 인해 입사광의 산란이 증대된다면 광투과율(I/I_o)이 감소될 수 있다. 이 경우, PM이 하나만 존 재한다고 가정하였을 때 형상이 작다면 산란 효과는 떨어진다. 하지만 형상이 작은 1,000개의 PM과 형상이 큰 100개의 PM이 같은 채집 질량을 구성한다면, 작은 경우에는 단위 면적의 증가로 더욱 큰 산란 효과를 보이고 *ln*(I/I_o) 자체 는 감소될 수 있다. 다만 광소멸계수(K_e)는 다양한 요인에 의해 측정되므로 *ln*(I/I_o)이 작다고 반드시 광소멸계수(K_e)가 커지는 것은 아니다.

결론적으로 PM의 형상과 응집 구조에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판 단된다.

- 68 -



제 5 장 선박연료유의 연소과정에서 배출되는 입자상물질의 화학적 특성 분석

4장에서는 선박연료유와 자동차용 ULSD의 연소과정에서 배출되는 PM의 광 학적 특성을 실험을 통해 분석하였다. 분석 결과 선박연료유 샘플들의 광소멸 계수(K_e)는 측정 불확도 범위 내에서 유사하다는 점과 선박연료유와 자동차용 ULSD의 광소멸계수(K_e)는 상이하다는 점을 확인할 수 있었다. 하지만, 그 과정 에서 광산란과 광흡수가 각각의 광소멸계수(K_e)에 어느 정도의 영향을 미쳤는지 에 대해서는 추가 연구가 필요함을 알았다.

따라서 제5장 연구에서는 연료유의 연소과정에서 배출되는 PM의 화학적 특 성에 대해 실험하였다. 일차적으로 선박연료유 샘플의 라만 분석을 통해 탄소 구조 확인하였다. 이차적으로 탄소 구조의 특성 비교를 위하여 황성분이 포함 된 선박연료유와 황성분이 거의 없는 자동차용 ULSD에 대해 라만 분광법 분석 을 시행하였다. 라만 분광법 분석을 통해 PM의 탄소 구조 배열상태를 확인할 수 있다.

라만 분광법은 분자에 입사된 빛이 산란으로 방출될 때 입사된 빛 중 일부가 물질의 진동에너지만큼 포논(phonon)을 방출하거나 흡수하면서 그만큼의 에너 지를 잃거나 얻어서 산란되는 라만 현상을 측정한다. 일반적으로 라만 현상 분 석은 포논의 에너지와 대칭성 등을 알아내고, 이를 통해 물질의 화학 및 결정 구조에 관한 정보를 얻는 실험 방법이다.



5.1 라만 분광기 분석 방법

Fig. 5.1은 라만 분광기를 이용한 라만 측정 과정이다. 532 m의 파장(01)이 Scanning Part(02)를 거쳐 Microscope Part(03)에서 PM에 입사광이 투여되고 분 광기(04)에서 특정 주파수대별로 얼마만큼 산란강도를 나타내었는지를 분석한 다.



Fig. 5.1 Measurement sequence of Raman spectroscopy (https://www.nanobase.co.kr/xperram-compact)

그래핀에 대한 라만 분광법은 비파과적인 실험 방법이기 때문에 다른 실험 방법보다 여러모로 유용하다. Fig. 5.2는 라만 분광법을 통해 구한 그래핀과 흑 연의 라만 피크 분포를 나타내는 그래프이다. X축은 라만시프트(Raman shift: 라만 변이 또는 이동)¹¹⁾로서, 입사된 빛과 산란된 빛 사이의 에너지 차이를 나



¹¹⁾ 순수한 물질에 의해서 분산되는 단색광은 분광계로 확인하면 최초의 단색광보다 파장이 더 길 거나 짧은 광선으로 구성되는데 이 파장의 차이를 뜻한다.



타낸다. Y축은 산란강도(Scattering intensity)를 나타내고 있다.

라만 분광법에 따른 라만 피크 분포 그래프에서 발견되는 피크(peak)의 종류 는 3가지이다. 첫 번째로 대략 라만시프트 1,580cm⁻¹ ~ 1,585 cm⁻¹ 부근에서 관 찰되는 G피크(G_{peak})인데 운동량이 0인 면내포논모드(in-plane phonon mode)에 의해 생성된다. 흑연 관련 물질 등에서 공통으로 나타나는 피크이기 때문에 흑 연(Graphite)의 앞글자인 G로 표기한다. 두 번째로 대략 라만시프트 1,350cm⁻¹ 부근에서 관찰되는 D피크(D_{peak})인데 포논에 의한 비탄성 산란과 결손(defect)/치 환 지점 주변에서 탄성산란 순서에 상관없이 연이어서 발생될 경우에 나타난 다. 결손/치환이 많이 된 구조물일수록 강도가 크게 나타난다(Ferrai et al., 2006; Tuinstra et al., 1973).

- 71 -



Fig. 5.3 G_{peak} in E_{2q} and D_{peak} in A1' mode vibration

G피크는 흑연계 물질에서 공통으로 발견되는 피크로서, Fig. 5.3과 같이 6각 형 구조의 탄소 원자들이 인접한 원자와 반대 방향으로 진동하는 모드에 해당 되며, *E*_{2g}의 대칭성을 갖는다. 이 모드는 반대되는 대칭성 때문에 선박연료유의 PM 샘플에서 라만 산란이 가능할 때 1차 산란에서 관찰된다.

후연화 과정에서 발견되는 D피크는 Fig. 5.3과 같은 A₁'진동 모드에 의한 것 이다. 이 모드는 외부로 향하는 대칭성 때문에 완벽한 격자구조에서는 라만 산 란으로 관찰될 수 없다. PM을 구성하는 탄소 구조의 경우 여러 층의 그래핀이 겹쳐져 있기 때문에 상대적으로 결함이 발생할 확률이 높아지고, 이 경우에 D 피크가 발견된다.

라만 분광법에 따른 분석에서 G피크(1,580cm⁻¹ ~ 1,600cm⁻¹)는 흑연화 (graphitic)된 탄소 구조가 존재하고 있음을 의미하는 것이며 D피크(1,350cm⁻¹) 는 무정형(amorphous)하게 배열된 탄소 구조가 있음을 의미하는 것이다. G피크 와 D피크의 강도비(I_G/I_D)를 이용하면 SP² 혼성화된 탄소의 정도를 나타낼 수 있 으며 강도비(I_G/I_D)가 1보다 커질수록 SP² 혼성화된 탄소의 비율이 증가하게 되 므로 흑연화 정도가 커지는 것으로 알려져 있다(Ferrari et al., 2004). 하지만, 반대로 강도비(I_G/I_D)가 1보다 적으면 SP² 혼성화된 탄소의 비율이 감소하게 되 고 무정형하게 배열된 탄소 구조화 정도가 커지게 된다.



5.2 선박연료유에서 배출되는 입자상물질의 라만 분석

선박연료유 샘플 A ~ C의 연소과정에서 배출되는 PM에 대해서 라만 분석을 진행하였다. 라만 분석 과정에서 라만시프트에 따른 산란강도 측정값을 Table 5.1 ~ Table 5.3와 Fig. 5.4 ~ Fig. 5.6에 나타내었다.

Raman	Scattering	Raman	Scattering	Raman	Scattering	Raman	Scattering
SNITT	intensity	SNIFT	intensity	SNITT	intensity	snift	intensity
516.667	27.7778	1200.00	2291.67	1391.67	3222.22	1616.67	1875.00
545.833	69.4444	1212.50	2527.78	1400.00	3041.67	1629.17	1569.44
579.167	55.5556	1233.33	2763.89	1408.33	2875.00	1633.33	1236.11
616.667	83.3333	1241.67	2930.56	1433.33	2736.11	1645.83	1041.67
654.167	125.000	1250.00	3083.33	1441.67	2555.56	1650.00	916.667
695.833	180.556	1258.33	3263.89	1458.33	2430.56	1666.67	638.889
733.333	208.333	1275.00	3458.33	1475.00	2291.67	1670.83	500.000
779.167	333.333	1283.33	3611.11	1491.67	2180.33	1683.33	375.000
829.167	444.444	1295.83	3916.67	1512.50	2083.33	1704.17	250.000
870.833	541.667	1308.33	4083.33	1529.17	2250.00	1725.00	152.778
904.167	638.889	1316.67	4250.00	1533.33	2416.67	1750.00	55.5556
958.333	763.889	1325.00	4444.44	1537.50	2513.89	1791.67	41.6667
991.667	875.000	1331.64	4635.0(D)	1558.33	2652.78	1829.17	27.7778
1004.17	1013.89	1333.33	4583.33	1566.67	2972.22	1866.67	27.7778
1054.17	1208.33	1341.67	4486.11	1583.33	3125.00	1908.33	27.7778
1083.33	1388.89	1350.00	4152.78	1584.73	3410.0(G)	1950.00	27.7778
1100.00	1555.56	1354.17	4375.00	1587.50	2847.22	1975.00	27.7778
1125.00	1694.44	1358.33	4027.78	1591.67	2611.11	1987.50	27.7778
1141.67	1875.00	1362.50	3805.56	1595.83	2333.33		
1175.00	2027.78	1375.00	3638.89	1604.17	2111.11		

Table 5.1 Summary of measured Raman value for MFO sample A





 Fig. 5.4는 선박연료유 샘플 A에 대해서 Table 5.1에서 측정된 라만시프트에

 따른 산란강도 측정값을 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 보면 1,332 cm⁻¹

 부근에서 산란강도 4635의 D피크가 나타다고, 1,585 cm⁻¹ 부근에서 산란강도

 3410의 G피크가 나타난다. 이 두 피크의 강도비(I_G/I_D)를 계산하면 0.74이다.



Raman shift	Scattering intensity						
508.333	27.6239	1208.33	1904.82	1437.50	1930.40	1662.50	487.881
541.667	41.1665	1220.83	2015.50	1458.33	1819.41	1670.83	377.001
566.667	54.7861	1233.33	2153.89	1479.17	1736.11	1687.50	252.193
612.500	82.0637	1250.00	2292.24	1504.17	1666.63	1708.33	168.898
637.500	81.8329	1258.33	2416.82	1520.83	1680.32	1733.33	99.4152
687.500	109.072	1262.50	2513.73	1529.17	1735.65	1766.67	57.5562
716.667	150.354	1279.17	2721.34	1537.50	1832.53	1770.83	57.5177
758.333	191.520	1283.33	2845.95	1541.67	1929.44	1775.00	43.6288
783.333	232.841	1291.67	2970.53	1558.33	2040.09	1812.50	57.1330
841.667	315.405	1308.33	3095.03	1562.50	2178.55	1820.83	57.0560
887.500	384.234	1312.50	3178.09	1575.00	2275.39	1825.00	29.3167
916.667	494.768	1325.00	3288.78	1583.33	2344.57	1850.00	29.0859
962.500	577.447	1350.00	3302.40	1583.71	2358.0(G)	1866.67	28.9320
991.667	660.280	1350.81	3320.0(D)	1595.83	1928.94	1879.17	28.8166
1033.33	853.801	1362.50	3066.83	1600.00	2081.26	1895.83	42.5131
1058.33	992.074	1370.83	2955.95	1604.17	1790.36	1916.67	42.3207
1100.00	1157.89	1375.00	2858.96	1608.33	1582.56	1950.00	28.1625
1133.33	1309.94	1383.33	2623.42	1625.00	1346.95	1966.67	28.0086
1162.50	1489.73	1391.67	2498.69	1629.17	1000.65	1979.17	41.7436
1179.17	1641.93	1416.67	2249.15	1645.83	792.744	1987.50	41.6667
1191.67	1766.47	1425.00	2124.42	1650.00	640.351	1995.83	41.5897

Table 5.2 Summary of measured Raman value for MFO sample B







Fig. 5.5는 선박연료유 샘플 B에 대해서 Table 5.2에서 측정된 라만시프트에 따른 산란강도 측정값을 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 보면 1,350 cm⁻¹ 부근에서 산란강도 3320의 D피크가 나타다고, 1,583 cm⁻¹ 부근에서 산란강도 2358의 G피크가 나타나다. 이 두 피크의 강도비(I_G/I_D)를 계산하면 0.71이다.



Raman shift	Scattering intensity						
520.833	27.9707	1162.50	1464.47	1379.17	2258.14	1625.00	996.528
566.667	28.3951	1191.67	1645.29	1395.83	2036.07	1633.33	774.383
612.500	42.7083	1208.33	1812.11	1425.00	1730.79	1654.17	635.657
654.167	84.7608	1229.17	1951.20	1458.33	1564.43	1658.33	455.170
687.500	140.625	1258.33	2132.02	1491.67	1411.96	1691.67	288.812
729.167	196.566	1275.00	2257.18	1520.83	1495.56	1729.17	164.159
766.667	252.469	1291.67	2437.89	1541.67	1606.87	1750.00	108.796
795.833	322.184	1304.17	2590.78	1554.17	1773.65	1804.17	67.6312
866.667	420.062	1320.83	2729.82	1570.83	1871.03	1837.50	40.162
916.667	559.414	1325.00	2827.08	1575.00	2015.51	1879.17	26.659
962.500	712.616	1340.17	2896(D)	1582.04	2050.0(G)	1916.67	40.8951
1004.17	796.335	1358.33	2813.50	1595.83	1982.37	1945.83	41.1651
1041.67	949.46	1362.50	2716.32	1600.00	1662.96	1979.17	41.4738
1091.67	1116.59	1366.67	2521.91	1608.33	1440.82	1987.50	55.4398
1133.33	1255.86	1370.83	2383.06	1616.67	1177.01		

Table 5.3 Summary of measured Raman value for MFO sample C



- 77 -





Fig. 5.6은 선박연료유 샘플 C에 대해서 Table 5.3에서 측정된 라만시프트에 따른 산란강도 측정값을 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 보면 1,340 cm⁻¹ 부근에서 산란강도 2896의 D피크가 나타다고, 1,575 cm⁻¹ 부근에서 산란강도 2050의 G피크가 나타나다. 이 두 피크의 강도비(I_G/I_D)를 계산하면 0.74이다.



Table 5.4에 선박연료유 샘플에서 배출되는 PM의 D피크, G피크 강도와 강도 비(I_G/I_D)를 계산하여 정리하였다. **Table 5.4**에서 볼 수 있듯이 배출되는 PM 모 두에서 매우 강한 산란강도를 지닌 D피크(1,325cm⁻¹ ~ 1,358 cm⁻¹)와 G피크 (1,566cm⁻¹ ~ 1,583 cm⁻¹)가 확인되었다.

	MFO sample A	MFO sample B	MFO sample C
$I_D(arb. unit)$	4634	3320	2896
I _G (arb. unit)	3410	2358	2050
I_G/I_D	0.74	0.71	0.70

Table 5.4 Summary of Raman analysis for MFO sample A~C

Table 5.4에서 보면 선박연료유 샘플 A부터 C까지 탄소구조의 결함에 대한 정량적 정보를 나타내는 G피크와 흑연화 정보를 나타내는 D피크는 각각 다르 다. 하지만 여기서 중요한 점은 첫 번째로 선박연료유 샘플 A ~ C의 강도비 (I_G/I_D)가 모두 1보다 작다는 점이다. 앞선 설명처럼 강도비(I_G/I_D)가 1보다 작은 경우, 흑연화된 탄소 구조보다는 무정형 탄소 구조 또는 결함이 많은 탄소 구 조의 경향을 가지고 있음을 의미한다.

두 번째는 샘플 A(0.74)<샘플 B(0.71)<샘플 C(0.70) 순으로 좀 더 무정형화된 구조이기는 하지만, 각 샘플의 강도비(I_G/I_D) 차이는 거의 미미한 수준으로 거의 동일한 결함 밀도를 지닌 무정형화 탄소 구조를 가지고 있다고 점이다.



5.3 자동차용 초저유황경유에서 배출되는 입자상물질의 라만 분석

5.3장에서는 자동차용 ULSD의 연소과정에서 배출되는 PM에 대해서 라만 분 석을 진행하였다. Table 5.5는 라만 분광기를 통해 측정된 데이터 값들이다.

Ramar	Scattering	Raman	Scattering	Raman	Scattering	Raman	Scattering
shift	intensity	shift	intensity	shift	intensity	shift	intensity
701.36	5 10.300	1267.7	427.27	1446.8	547.50	1630.9	638.39
1048.2	23.135	1278.5	442.88	1454.3	529.05	1632.4	615.77
1070.4	31.059	1284.7	499.71	1463.4	509.87	1633.9	552.62
1094.1	46.156	1287.7	530.58	1477.0	485.19	1635.4	536.74
1136.7	82.757	1295.4	577.085	1493.6	556.99	1638.3	488.06
1138.2	2 100.98	1298.5	603.17	1516.1	624.73	1641.3	437.66
1174.3	124.26	1300.1	612.16	1537.1	698.61	1642.8	404.84
1179.0	152.08	1312.4	767.11	1558.1	804.77	1644.3	382.16
1185.2	2 167.90	1324.7	863.99	1568.5	914.21	1650.2	342.12
1197.7	186.80	1338.5	905.11	1580.4	988.12	1651.6	277.07
1204.0	194.68	1347.7	915.76	1590.9	1109.90	1659.0	227.74
1211.8	214.59	1353.8	976.76(D)	<i>1595.3</i>	1195.6(G)	1663.4	200.13
1219.5	242.58	1363.0	909.08	1602.8	1122.10	1664.9	177.35
1225.8	268.24	1379.8	852.64	1604.2	1087.80	1666.4	151.18
1227.3	278.68	1387.5	800.10	1610.2	1061.90	1667.9	148.74
1238.2	301.98	1393.6	776.06	1613.1	929.36	1669.3	139.52
1241.3	311.64	1402.7	725.71	1619.1	5 883.08	1672.3	83.732
1242.8	326.95	1413.4	668.52	1623.5	803.63	1685.5	66.788
1258.4	338.32	1421.0	660.08	1625.0	752.38	1965.9	49.636
1261.4	373.88	1433.1	591.85	1628.0	707.22	1967.3	36.620
1266.1	. 395.74	1439.2	565.92	1629.4	664.37	1997.1	18.535

Table 5.5 Summary of measured Raman value for ULSD





Fig. 5.7 Raman intensities plot for ULSD PM

Table 5.6 Summary of	Raman analysis for ULSD
	ULSD for Automobile
I _D (arb. unit)	976.76
I _G (arb. unit)	1195.60
I _G /I _D	1.22
	1945

Fig. 5.7은 자동차용 ULSD 샘플에 대해서 Table 5.5에서 측정된 라만시프트에 따른 산란강도 측정값을 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 보면 1,353 cm⁻¹ 부근에서 산란강도 976.76의 D피크가 나타나고, 1,595 cm⁻¹ 부근에서 산란강도 1195.60의 G피크가 나타난다. Table 5.6에 D피크, G피크 수치 및 두 피크를 이 용한 강도비(I_G/I_D)를 계산하여 정리하였다.

G피크는 흑연화된 탄소 구조가 존재함을 의미하고, D피크는 무정형하게 배열 된 탄소 구조를 의미하므로, 산란강도에 따른 두 구조의 비를 보고 흑연화 경 향 또는 무정형 경향을 판단한다. 자동차용 ULSD의 경우, 강도비(I_G/I_D)가 1보다 크므로 흑연화 정도가 큰 탄소 구조로 되어 있다고 볼 수 있다.

- 81 -



5.4 분석 결과 비교 및 고찰

연소 장치를 통해 생성된 선박연료유 샘플 A ~ C의 PM을 532 nm 파장대의 레이저를 이용하여 라만시프트에 따른 산란강도를 측정하였다. Table 5.4에 도 시되어 있는 바와 같이 샘플 A ~ C의 PM은 라만 분석에서 거의 유사한 강도 비(I_c/I_D)를 가지고 있으므로 비슷한 형태의 광산란 과정을 통해 광소멸이 이루 어진다고 볼 수 있다.

추가로 선박연료유의 화학적 탄소 구조 특성을 분석하기 위해 황함유량이 거 의 없는 자동차용 ULSD에 대해서도 같은 실험 방법을 이용하여 산란강도를 측 정하였다. 측정 결과에 따라 비교 분석한 그래프와 표를 Fig. 5.8과 Table 5.7에 나타내었다. 여기서 D피크와 G피크 수치는, 채집된 PM이 많으면 크게 나타날 수 있다. 따라서 연료유별 D피크와 G피크의 수치 차이보다는 두 피크 사이의 강도비가 중요한 요소이다.



Fig. 5.8 Raman intensities plot for MFO sample A~C & ULSD PM

- 82 -



	ULSD for	MFO	MFO	MFO
	automobile	sample A	sample B	sample C
I _D (arb. unit)	976.76	4634	3320	2896
I _G (arb. unit)	1195.60	3410	2358	2050
I_G/I_D	1.22	0.74	0.71	0.70

Table 5.7 Summary of Raman analysis for MFO sample A~C & ULSD

Fig. 5.8과 Table 5.7에 도시되어 있는 바와 같이 상대적인 강도비(I_G/I_D)에 의 해서 선박연료유 샘플의 경우 무정형 탄소 구조를 지니고 있다면, 자동차용 ULSD 샘플의 경우는 흑연화된 탄소 구조를 지니고 있음을 확인할 수 있다. 따 라서 무정형 탄소 구조인 선박연료유 샘플의 PM과 비교하여 흑연화된 자동차 용 ULSD의 PM은 입사광으로부터 더 많은 에너지를 흡수할 수 있으므로 (Andreae et al., 2006) 광흡수 증가에 의한 광소멸계수(K_e) 수치가 높아진다.

또한, 연료유 성상에 따른 강도비(I_Q/I_D)를 살펴보면 밀도, 잔류탄소, 황분이 감 소할수록 상대적으로 흑연화 구조에 가까워지려는 특이점을 확인할 수 있다. 그중에서도 황함유량의 차이가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 예상되며, 자동 차용 ULSD의 경우 황분이 10 ppm 미만이므로 황이 거의 없는 연료유로 볼 수 있다. 따라서 황함유량 유무에 따라 다른 형태의 탄소 구조를 보이는 것으로 판단된다. 연소과정에서 연료유의 황성분은 산소와 결합하여 SO₂와 SO₃ 등의 황산화물로 변한다. 이것은 다른 기체 상태의 화학종과의 충돌과 결합으로 더 큰 오염 물질을 형성하고 결과적으로 SP³ 결합을 가지는 무정형 분자 구조가 만들어진다(Vander et al. 2004).

이러한 현상은 선박연료유 샘플의 라만 분석에도 나타난다. 라만 분석에 의 한 선박연료유 강도비(I_G/I_D)는 샘플 A(0.74)>샘플 B(0.71)>샘플 C(0.70) 순으로 미 미한 수준이기는 하지만, 황함유량 차이에 따라 상대적으로 좀 더 흑연화에 가 까운 탄소 구조임이 확인된다.

결국, 선박연료유와 자동차용 ULSD의 연소과정에서 배출되는 PM에 의한 광

- 83 -



흡수와 광산란의 메커니즘이 황함유량의 유무 및 정도에 따라 서로 상이할 수 있음을 의미한다. 광흡수 특성은 라만 분석을 통해 확인하였지만 광산란 특성 은 입자의 형상(morphology)에 크게 영향을 받기 때문에(Choi 2009) 이와 관련 된 세심한 연구가 필요하다고 판단된다.





제 6 장 선박연료유의 연소과정에서 배출되는 입자상물질의 물리적 특성 분석

6.1 HRTEM 분석 방법

Fig. 6.1은 HRTEM 분석을 위한 시편 제작에 사용되는 TEM Grid와 작업 장면 이다.



Fig. 6.1 TEM Grid and Specimen preparation

1945

정확한 HRTEM 분석을 위해서는 시편 제작이 중요하다. PM 같은 고체 형태 의 시료에는 카본 코팅이 되어있는 TEM Grid를 사용한다. 카본 코팅이 되어 있는 부분이 시료를 탈착시키는 면으로, 작업 시 잘 손상될 수 있기 때문에 조 심히 다루어야 한다. 연소과정에서 TEM Grid에 직접 PM을 탈착시키는 방법을 사용하였으며, 탈착 후 에탄을 처리를 통해 잘 탈착되지 않은 PM을 제거한 후 건조 과정을 거쳐 최종 시편을 제작하였다.

Fig. 6.2는 HRTEM의 분석 과정을 보여주는 구조도이다. 기본적으로 광원, 집 광렌즈, 대물렌즈 그리고 대안렌즈(투영렌즈)까지 네 가지의 구성 요소를 가지

- 85 -



고 있다. 관찰하고자 하는 시편의 파장보다 작은 가속전자를 발생시키고 전자 렌즈계를 거쳐 시편에 투과시키면 결정면이나 결함 등에 따라 투과할 수 있는 전자빔의 강도가 달라진다. 투과된 전자빔의 강도 차이에 의해서 형광 스크린 상에 명암이 발생하여 시편의 영상을 얻을 수 있다.



발생원에서 전자를 발생시키고 접속렌즈에서는 고압으로 가속된 전자빔을 모 아 시편에 투과한다. 대물렌즈를 통해 상을 생성하고 중간전자렌즈 및 투사렌 즈를 통해 상을 확대한다. 이를 통해 마지막으로 스크린에 영상이 맺힌다.

- 86 -



6.2 선박연료유에서 배출되는 입자상물질에 대한 HRTEM 분석

탄소성 입자는 표면 질량 증가를 위해 입자상의 활성 부위가 줄어드는 경우 와 같은 성숙화 과정, 즉 흑연화 공정에 들어간다. 이때 이들 입자들은 서로 달 라붙기 시작하여 30개 ~ 1,800개의 개별 구형 입자로 구성되는 사슬형과 같은 응집체를 형성하기 시작한다(Haynes & Wagner, 1981). 이러한 단계를 각각 유 착 성장 및 응집으로 분류한다.

이러한 연소과정에서 PM의 형상을 분석하기 위해서는 물리적인 구조와 응집 상태를 파악하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 HRTEM을 사용하여 이와 같은 분 석을 시행하였다. HRTEM 분석을 위한 적용 배율은 응집체 형상 분석의 경우 5,000배 ~ 15,000배, Cluster 분석의 경우 50,000배, 프린지를 위한 나노 구조 분석 의 경우 300,000배 ~ 500,000배로 설정하여 시행하였다.

 Fig, 6.3 ~ Fig. 6.8은 선박연료유 샘플 A ~ C에 적용된 배율에 따라 분석된

 HRTEM 이미지를 보여준다.







Fig. 6.3 5k & 15k images from HRTEM for MFO sample A PM $\,$

- 88 -





Fig. 6.4 50k & 500k images from HRTEM for MFO sample A PM

- 89 -

Collection @ kmou



Fig. 6.5 5k & 15k images from HRTEM for MFO sample B PM

- 90 -





Fig. 6.6 50k & 500k images from HRTEM for MFO sample B PM

- 91 -




Fig. 6.7 5k & 15k images from HRTEM for MFO sample C PM

- 92 -







- 93 -

Collection @ kmou

Fig. 6.3, 6.5, 6.7은 5k와 15k의 낮은 배율에서 얻은 PM의 HRTEM 이미지를 보여준다. 연소과정에서 채집된 선박연료유 샘플 A ~ C의 PM을 살펴보면, 수십 nm 크기의 매우 작은 입자 응집체들이 포도송이와 같은 형태로 뭉쳐서 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 6.4, 6.6, 6.8은 50k 정도의 중간급 배율에서 얻은 PM의 HRTEM 이미지 를 보여준다. 샘플 모두에서 다수의 개별 구형 일차 입자의 응집체가 명확하게 보인다. 약 50 nm 이하 크기의 일차 입자들이 다량으로 엉켜 있는 형태임을 확 인할 수 있다. 다수의 개별 구형 입자로 구성된 사슬형과 같은 Wispy 응집체 모양이 명확하게 나타난다. 화살표에 표시된 것처럼 약 50 nm 이하 크기의 일 차 입자들이 다량으로 엉켜 있는 형태임을 관찰할 수 있다.

Fig. 6.4, 6.6, 6.8의 500k 고배율 사진을 살펴보면 각각의 일차 입자 내부에서 양파 껍질 모양의 그래핀층이 동심원을 그리며 겹겹이 쌓여있는 형태를 확인할 수 있다. 연소에 의한 BC가 생성되었음을 알 수 있다(Jeong et al., 2015).

디젤 엔진에서 PM의 나노 구조 및 성장 과정은 HRTEM 결과에 기초하여 다 음과 같이 설명될 수 있다. 탄소 원자의 네트워크 구조로 이루어진 여러 막이 난층 상태의 동심원적 모양으로 쌓여있다. 이러한 탄소 네트워크는 벤딩 나노 구조, 다시 말해 라만 분광법이나 또는 통상적인 회절법을 이용해서는 측정할 수 없는 탄소 박막의 곡률을 갖는 것으로 보인다. 탄소 박막의 곡률은 일반적 으로 탄소 나노 구조의 매우 중요한 특성이다. 이러한 곡률은 탄소질 물질의 HRTEM 이미지로부터 명확하게 식별될 수 있다. 곡률 이외에, HRTEM 이미지 로부터 탄소 박막 길이 및 방향과 같은 다른 값도 측정할 수 있다. 이러한 이 유로, HRTEM 이미지 분석은 프린지 간격, 박막 곡률, 길이 및 방향의 측정이 가능하여, PM의 나노 구조를 특성화할 수 있는 분석 방법이다.

선박연료유 샘플 A ~ C의 연소과정에서 배출된 PM을 HRTEM 분석을 통해 살펴보면 크기와 밀도가 조금씩 다른 불규칙한 응집체 형태임을 알 수 있다.

4장에서 선박연료유 샘플 A ~ C의 광소멸계수(K_e)를 계산하였는데 측정 불확 도 범위 내에서 거의 유사한 값을 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 광소멸계

- 94 -



수(K_e) 분석과정에서 PM의 형상과 응집 구조가 광흡수 및 광산란에 영향을 미 칠 수 있음을 설명하였다. Fig. 6.3 ~ Fig. 6.8을 통해 선박연료유 PM의 형상과 응집 구조가 비슷함을 확인하였다. 이에 따라 선박연료유 샘플 A ~ C에서 배출 되는 PM의 광소멸계수(K_e)가 유사한 값을 가지는 것이 확인되었다.



Fig. 6.9 Comparison of HRTEM images(50k) from PM in MFO samples



Fig. 6.9에서 추가로 주목할 점은 형상과 응집 구조는 유사하지만 입자 크기 에서 미세한 차이가 나는 부분이다. Fig. 6.9에서 보면 샘플 A<샘플 B<샘플 C 순서로 PM의 크기가 커지는데, PM 크기의 증가는 황함유량의 차이에 기인한다 고 할 수 있다(Table 6.1 참고). 이것은 황함유량이 높은 연료가 황함유량이 낮 은 연료보다 작은 입자를 생성한다는 연구 내용(Lack et al., 2009)에 부합한다.

Table 6.1 Sulfur contents of marine fuel oil sample A~D

Test Item	Unit	MFO sample A	MFO sample B	MFO sample C
Sulfur content	(m/m) %	0.03	0.16	0.73





6.3 분석 결과 비교 및 고찰



Fig. 6.10 Comparison of HRTEM images(50k) from PM in MFO & ULSD samples

- 97 -



Fig 6.10에서 선박연료유 샘플 A ~ C와 자동차용 ULSD에 대해 50k 배율의 이미지를 정리하였다. Fig. 6.10의 자동차용 ULSD 이미지를 살펴보면 선박연료 유 대비 PM의 크기가 큰 것으로 확인된다. 이 결과도 앞부분의 설명과 같이, 황함유량이 높은 연료가 황함유량이 낮은 연료보다 작은 입자를 생성한다는 연 구 내용(Lack et al., 2009)에 부합한다(Table 6.2 참조)

Table 6.2 Sulfur contents of marine fuel oils & ULSD

Test Item	Unit	ULSD for automobile	MFO sample A	MFO sample B	MFO sample C
Sulfur content	(m/m) %	0.001이하	0.03	0.16	0.73

또한, 4장에서 PM의 x_p (입자의 광학직경), k_f (Fractal prefactor), D_f (Fractal dimension)가 크다면 광산란 효과가 증가되어 광소멸계수(K_e)가 커질 수 있음을 설명하였다. k_f , D_f 의 경우 추가적인 계산이 필요하지만, x_p 의 경우 **Fig. 6.10**에 서 보듯이 선박연료유보다 상대적으로 크므로 광소멸계수(K_e)가 커질 수 있음을 확인할 수 있다.





선박연료유와 자동차용 ULSD의 연소과정에서 배출되는 PM의 실제적인 크기 를 비교하기 위해 50 nm 스케일 자를 이용하였다. 선박연료유 샘플 A ~ C와 자 동차용 ULSD 샘플의 50k HRTEM 이미지에서 각각 2개 정도의 PM을 선택한 후 스케일 자를 이용하여 측정하였다. 분석한 내용은 Fig 6.11에 표시하였다.



Fig. 6.11을 보면 자동차용 ULSD의 경우 50 nm 기준으로 직경이 큰 것을 확 인할 수 있다. 선박연료유 샘플 A의 경우 직경이 50 nm 범위에 있으며. 샘플 B 의 경우는 50 nm보다 작고, 샘플 C와 같은 경우는 샘플 B보다 조금 더 작아지 는 경향을 확인할 수 있다.

- 99 -



선박연료유 샘플과 자동차용 ULSD 샘플 PM의 형태학적 차이를 더 조사하기 위해, 더 높은 배율로 분석하였다.

참고로, 라만 분광법을 통한 흑연화 구조와 흑연화 구조 대비 상대적인 무정 형 구조에 대한 고배율의 프린지 이미지 샘플을 Fig. 6.12에 나타내었다.



Fig. 6.12에서 (a) 샘플의 고배율 HRTEM 이미지는 관찰이 가능한 약간의 곡 률과 함께 확장된 탄소층을 특징으로 하는 더 높은 차수를 갖는다. 그러나 (b) 샘플의 이미지는 무정형한 구조를 가지는 형태를 보인다(Lee 2017).

- 100 -



Fig. 6.13은 300,000배로 확대된 선박연료유 샘플 A ~ C와 자동차용 ULSD 샘 플의 연소과정에서 배출된 PM의 프린지 구조를 보여주고 있다. Fig. 6.13에서 보면 선박연료유 샘플과 자동차용 ULSD 샘플의 PM 구조가 서로 다르게 생성 되었음을 알 수 있다.



Fig. 6.13 Comparison of carbon structure by HRTEM images(300k) from PM of MFO & ULSD samples



Fig. 6.13의 자동차용 ULSD 샘플 PM의 고배율 HRTEM 이미지는 선박연료유 이미지보다 내부 곡률 관찰이 좀 더 가능하고 탄소층을 확인할 수 있는 특징을 가지고 있다. 그에 비해 선박연료유 샘플 PM의 프린지 이미지는 무정형한 구 조를 가지는 형태를 보인다. 선박연료유 샘플 A ~ C 모두 비슷한 형태의 무정 형한 구조를 보이고 있음을 확인할 수 있다.

이러한 결과는, 4장에서 라만 분광법을 통해 분석한 선박연료유 샘플과 자동 차용 ULSD 샘플의 라만 강도비(I_G/I_D)를 나타낸 **Table 6.3**과도 일치한다.

	ULSD for	MFO	MFO	MFO
	automobile sample	sample A	sample B	sample C
I_G/I_D	1.22	0.74	0.71	0.70

Table 6.3 Summary of Raman analysis for MFO & ULSD sample

자동차용 ULSD의 라만 강도비(I_G/I_D)는 선박연료유보다 크기 때문에, 상대적으 로 흑연화 정도가 큰 탄소 구조이다. 선박연료유의 라만 강도비(I_G/I_D)는 자동차 용 ULSD보다 작기 때문에, 상대적으로 무정형 탄소 구조 또는 결함이 있는 탄 소 구조를 가지고 있다.

1945





제 7 장 결론

본 논문에서는 PM 특성 분석을 위해 선박에서 많이 사용하고 있는 연료유 중에서 경질유 계열에 속하는 황함유량이 낮은 순서대로 MGO(샘플 A), MDO (샘플 B), 벙커-A(샘플 C)를 연구 대상 유종으로 확보하여 실험을 실시하였다. 실험은 샘플 3종을 연소시켜 PM을 샘플링 하였고, 광학적인 방법을 통해 광소 멸계수(K_e)를 계산하였다. 추가로 연료유에서 배출되는 PM은 대부분 탄소 성분 으로 이루어져 있기 때문에 탄소의 구조를 확인할 수 있는 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 적용하여 분석값을 계산하였다. 마지막으로 탄소의 응집 구조 와 형상 및 나노 구조를 분석하는데 적합한 HRTEM 장비를 이용하여 그 특성 을 고찰하였다. 그리고 황이 포함된 선박연료유의 특성 확인을 위하여 황함유 량이 거의 없는 육상 디젤 자동차 연료유로 사용되고 있는 자동차용 ULSD를 추가하여 비교하였다.

본 논문의 연구 결과를 종합하면 다음과 같다.

선박연료유 샘플의 연소과정에서 배출되는 PM의 광소멸계수(K_e) 8.11/8.28/
 8.69로 유사한 범위내의 수치를 갖고 있으나 자동차용 ULSD의 광소멸계수 (K_e)는 10.80로 상대적으로 높은 수치이다. 이를 통해, 황의 포함 정도보다는 유무의 영향으로 인해 다른 광소멸 특성을 나타낼 수 있음을 확인하였다.

1945

- 2. 선박연료유 샘플에서 채집된 PM에 대해서 라만 분석을 통해 계산된 강도비 (I_G/I_D)를 비교하면 0.74/0.71/0.70로 거의 동일한 결함 밀도를 지닌 무정형 탄소 구조를 가지고 있다. 반면, 자동차용 ULSD의 강도비(I_G/I_D)는 1.22로 선박연료유보다 큰 값을 보여주므로 흑연화된 탄소구조를 지니고 있음을 확인하였다.
- 3. 광소멸계수(Ke)는 광흡수와 광산란 과정을 통해 구해지는데, 무정형 구조가

- 103 -



흑연화 구조에 비해 입사광으로부터 에너지 흡수가 적으므로 광흡수계수 (K_a)가 작아진다. 이를 통해 무정형 구조인 선박연료유 샘플 PM의 광소멸 계수(K_e)가 작아짐을 확인하였다.

- 4. 선박연료유 샘플들이 연소과정에서 배출하는 PM의 광소멸계수(K_e)는 측정 불확도 범위 내의 수치를 보인다. HRTEM을 통해 5k, 15k 배율 이미지를 분석한 결과, 선박연료유 샘플에서 배출되는 PM의 형상 및 응집 구조가 비 슷함을 확인하였다. 이를 통해 광소멸계수(K_e) 수치의 유사성이 나타난다.
- 5. 50k 배율의 HRTEM 이미지를 분석해보면 MGO(샘플 A), MDO(샘플 B), 병 커-A(샘플 C) 순서대로 연소과정에서 배출되는 PM의 크기가 작아진다. 추 가로 자동차용 ULSD의 50k HRTEM 이미지를 보면 선박연료유 샘플 대비 PM 크기가 큰 것으로 확인된다, 이를 통해, PM 크기의 경우 황함유량 정 도에 따라 달라질 수 있음을 확인하였다.
- 6. HRTEM를 통해 300k 이미지를 분석해보면 선박연료유 샘플과 자동차용 ULSD PM의 내부 프린지 구조가 상이함을 알 수 있다. 라만 분석 결과와 마찬가지로, HRTEM 이미지 분석을 통해서도 선박연료유 샘플의 경우 무 정형한 탄소 구조이고 자동차용 ULSD의 경우 흑연화 탄소 구조임을 확인 하였다.

본 논문은 광소멸계수(K_e) 측정, 라만 분석, HRTEM 분석을 통해 선박연료유 샘플이 연소과정에서 배출되는 PM의 광학적, 화학적, 물리적 특성에 대한 핵심 적인 기초 데이터를 구축하였다. 또한 황분이 거의 없는 자동차용 ULSD와의 광소멸계수(K_e), 라만, HRTEM 비교 분석을 통해서 황의 포함 유무에 따른 PM 의 특성을 확인하였다.

- 104 -



하지만, 고밀도 및 고점도의 중유 계열 선박연료유를 분석에 포함시키지 못 한 점과 실제 운항중인 선박에서 실험되지 못한 점은 이번 연구의 한계로 인식 한다. 차 후 중유 계열의 선박연료유가 연소 과정에서 배출하는 PM 분석 및 실제 운항중인 선박에서의 실험에 대한 추가적인 연구를 진행할 계획이고, 이 를 통해 이번 연구와의 비교 분석을 실시할 예정이다.





참고문헌

A. C. Ferrari., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim., 2006. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Physical Review Letters. 97, 187401.

A. C. Ferrari and J. Robertson., 2004. *Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond*, Phil. Trans. R. Soc. Lon. A., Vol. 362, pp. 2477-2512.

Agrawal, H., Q. J. Malloy, W. A. Welch, J. W. Miller and D. R. Cocker., 2008. *In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel*, Atmospheric Environment, Vol. 42, pp. 5504–5510.

American-Bureau-of-Shipping, 2001. *Notes on Heavy Fuel Oil*, [Online] *http://www.eagle*. org/eagleExternalPortalWEB/ShowProperty/BEARepository /News&Events/Publications/ABSInternationalDirectory. [Accessed 15 March 2018]

Arana, C.P., Pontoni, M., Sen, S. and Puri, I.K., 2004. *Field Measurements of Soot Volume Fractions in Laminar Partially Premixed Co-flow Ethylene/Air Flames.* Combust. Flame, 138, p. 362.

Baik, Y. J., 2016. An Experimental Study of the Performance Evaluation of an Optical Device for Measuring Smoke Concentrations, Department of Automotive Engineering Graduate School of Industrial Technology.

Barone, A.C., A.D. Alessio, A.D. Anna, 2003. *Morphological characterization of the early process of soot formation by atomic force microscopy, Combust. Flame*, 132, pp. 181–187.

Bockhorn, H. and T. Schafer, 1994. *Soot formation in combustion,* Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.

Bockhorn, H., 1994. A Short Introduction to the Problem - Structure of the

- 106 -



Following Parts. Soot Formation in Combustion (Bockhorn H.(eds.)), Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.

Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J. H., Klimont, Z. A., 2004. *Technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion,* J. Geophys. Res, 109, p. 14203.

Bond, T. C. and Bergstrom, R. W., 2006. *Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review,* Aerosol science and technology, 40, p. 27.

Braun, A., F. E. Huggins, S. Seifert, J. Ilavsky, N. Shah, K. E. Kelly, et al., 2004. *Size-range analysis of diesel soot with ultra-small angle X-ray scattering*, Combust. Flame, 137, pp. 63–72.

Braun, A., N. Shah, F.E. Huggins, K.E. Kelly, A. Sarofim, C. Jacobs*en, S. Wirick, H. Francis, J. Ilavsky, G.E. Thomas, G.P. Huffman, 2005. X-ray scattering and spectroscopy studies on diesel soot from oxygenated fuel under various engine load conditions, Carbon, 43, pp. 2588–2599.*

Charalampopoulos, T.T., and Chang, H., 1991. *Agglomerate Parameters and Fractal Dimension of Soot Using Light Scattering Effects on Surface Growth* Combust. Flame., 87, p. 89.

Chen, P., F. Huang, S. Yun, 2006. *Optical characterization of nanocarbon phases in detonation soot and shocked graphite*, Diam. Relat. Mater, 15, pp. 1400–1404.

Cho, K. H., 2012. *Ship Oil Theory and Practice-Fuel Oil(I).* Dasom Publishing Company, pp. 108-111.

Choi, M. Y., G. W. Mulholland, A. Hamins, and T. Kashiwagi., 1995. *Comparisons of soot volume fraction using gravimetric and light extinction techniques,* Combustion and Flame, Vol.102, pp. 161–169.

Choi, J. H., I. S. Cho, J. S. Lee, S. K. Park, W. J. Lee, H. J. Kim, H. J. Chang, J. Y. Kim, S. C. Jeong, and S. H. Park., 2016. *Characterization of*

- 107 -



carbonaceous particulate matter emitted from marine diesel engine, Journal of Mechanical Science and Technology, Volume 30, Issue 5, pp. 2011–2017.

Choi, J. H., S. C. Choi, D. Y. Kim, J. H. Lee and S. H. Park., 2014. An *Experimental Study on Optical and Physical Properties of Particulate Matter produced from F–76 Marine Diesel and JP–8 Aviation Fuels*, Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety, Vol. 20, No. 6, pp. 781–787.

Choi, J. S., S. D. Lee, S. Y. Kim, K. W. Lee and K. W. Chun., 2013. *A Study* on the Characteristics Measurement of Main Engine Exhaust Emission in *Training Ship HANBADA*, Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety Research Paper Vol. 19, No. 6, pp. 658–665.

Choi, J. S, S. D. Lee, S. Y. Kim, K. W. Lee, K. W. Chun, Y. W. Nam and J. H. Choi., 2013. *Basic Study on PM/BC reduction technology and PM Measurement from the Training ship of Korea Maritime University*, Proceedings of the KOSOMES 2013 Spring Conference, pp. 343–345.

Choi, S. C., 2009. *Measurement and Analysis of the Dimensionless Extinction Constant for Diesel and Biodiesel Soot: Influence of Pressure, Wavelength and Fuel Type.* ph.D. Drexel University.

Choi, S. C., Y. S. Jang, S. H. Park and Y. K. Kim., 2016. *A Study of Optical Characteristics for Biodiesel and Diesel Smoke Particles and Measuring their Dimensionless Light Extinction Constants*, FIRE SCIENCE AND ENGINEERING 30(1), pp. 37-42.

Chun, K. W., Y. W. Nam, and G. F. Moon., 2012. *IMO Regulation Action of PM/BC Reduction Technologies*, Proceedings of the KOSME 2012 Second Conference, pp. 58-62.

Ciambelli, P., Palma, V., Russo, P., Vaccaro, S., 2002. *Deep filtration and catalytic oxidation: an effective way for soot removal*, Catal Today, 73(3–4), pp. 363–370.

- 108 -



Cooper, D. A., 2003. *Exhaust emissions from ships at berth*, Atmospheric Environment, Vol. 37, pp. 3817–3830.

Corbett, J.J., Fischbeck, P.S., 1997. *Emissions from ships*. Science, 278(5339), pp. 823–824.

C. V. Raman., K.S. Krishna., 1928. *A New Type of Secondary Radiation,* Nature. 121. pp. 501-502.

Dobbins, R.A., and Megaridis, C.M., 1987. *Morphology of Flame-Generated Soot as Determined by Thermophore tic Sampling*, Langmuir, 3, p. 254.

Escribano, R., J.J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Dudev, 2001. *Raman* spectroscopy of carbon-containing particles, Vib. Spectrosc. 26, pp. 179–186.

Eyring, V., Isaksen, I.S.A., Berntsen, T., Collins, W.J., Corbett, J.J., Endresen, O., Grainger, R.G., Moldanova, J., Schlager, H., Stevenson, D.S., 2010. *Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping*, Atmos. Environ. 44, pp. 4735–4771.

Eyring, V., Kohler, H.W., Van Aardenne, J., Lauer, A., 2005. *Emissions from international shipping: 1. The last 50 years.* J. Geophys. 110, D17305. doi:10.1029/2004JD005619.

Eyring, V., Stevenson, D.S., Lauer, A., Dentener, F.J., Butler, T., Collins, W.J., Ellingsen, K., Gauss, M., Hauglustaine, D.A., Isaksen, I.S.A., Lawrence, M.G., Richter, A., Rodriguez, J.M., Sanderson, Strahan, M.S.E., Sudo, K., Szopa, S., Van Noije, T.P.C., Wild, O., 2007. *Multi-model simulations of the impact of international shipping on atmospheric chemistry and climate in 2000 and 2030.* Atmos. Chem. Phys. 7, pp. 757–780.

Frenklach, M. and Wang, H., 1991. *Detailed modeling of soot particle nucleation and growth*, Proc. Combust. Inst., 23, pp. 1559–1566.

Frenklach, M., 2002. *Reaction mechanism of soot formation in flames*, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, pp. 2028–2037.

- 109 -



F. Tuinstra, and J. Koenig., 1970. *Raman Spectrum of Graphite*, Journal of Chemical Physics, 53, 1126.

Fuglestvedt, J., Bernstsen, T., Eyring, V., Isaksen, I., Lee, D.S., Sausen, R., 2009. *Shipping Emissions: From Cooling to Warming of Climate-and Reducing Impacts on Health*, Environ, Sci. Technol, 43, pp. 9057–9062.

Granier, C., U. Niemeier, J.H. Jungclaus, L. Emmons, P. Hess, J.F. Lamarque, S. Walters, and G.P. Brasseur, 2006. *Ozone pollution from future ship traffic in the Arctic northern passages*, Geophys. Res. Lett., 33, L13807, doi:10.1029/2006GL026180.

Grieco, W.J., J.B. Howard, L.C. Rainey, J.B. Vander Sande, 2000. *Fullerenic carbon in combustion-generated soot*, Carbon, 38, pp. 597–614.

G. W. Mulholland and R. A. Mountain., 1999. *Coupled dipole calculation of extinction coefficient and polarization ratio for smoke agglomerates,* Combustion and flame, Vol.119, No.1–2, pp. 56–68.

Harshit, A., Quentin, G.J., Malloya, William, A., Welchb, J., Wayne, M., David, R., Cocker, 2008. *In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel*, Atmospheric Environment, 42, pp. 5504–5510.

Haynes, B.S. and Wagner, H.G., 1981. Soot formation, Prog Energy Combust Sci., 7(4), pp. 229–273.

H. J. Boer., 1995. *A new approach for measuring very small liquid flows*, Proceedings of SENSOR 95, pp. 97–102.

H. J. Boer., 1996. "Liquid-injection system based on mass flow controllers", Solid State Technology, pp. 149–152.

International Maritime Organization (IMO), 1998. *Regulations for the prevention of air pollution from ships and NOx technical code, ANNEX VI of MARPOL 73/78*, London; IMO.

- 110 -



International Maritime Organization (IMO), 2009. Second IMO Greenhouse Study, http://www.imo.org/blast/blastDataHelper.asp?data_id=27795&filename= GHCStudyFINAL.pdf. [Accessed 10 January 2018]

International Maritime Organization (IMO), 2010a. *Air Pollution from Ships Cut* with Entry Into Force of MARPOL Amendments, http://www.imo.org/newsroom /mainframe.asp?topic_id=1859&doc_id=13309. [Accessed 10 January 2018]

International Maritime Organization (IMO), 2011a. Amendments to the Annex of the Protocol of 1997 to Amend the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as Modified by the Protocol of 1978 Relating Thereto (Inclusion of regulations on energy efficiency for ships in MARPOL Annex VI). Resolution MEPC.203(62). http://www.imo.org/MediaCentre /HotTopics/GHG/Documents/eediamendments RESOLUTION MEPC203 62. pdf. [Accessed 10 January 2018]

International Maritime Organization (IMO), 2011b. *Report of the Marine Environement Protection Committee on its Sixty-Second Ses-sion, MEPC 62/24,* http://docs.imo.org/Shared/Download.aspx?did=68320. [Accessed 10 January 2018]

International Maritime Organization (IMO), 2017.

IMO's contribution to sustainable maritime development,

http://www.imo.org/en/OurWork/TechnicalCooperation/Documents/Brochure/Englis h.pdf, p. 3. [Accessed 10 January 2018]

Ishiguro, T., Y. Takatori, K. Akihama, 1997. *Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell*, Combust. Flame, 108, pp. 231–234.

Jacobson, M.Z., 2001. Strong Radiative Heating due to the Mixing State of Black Carbon in Atmospheric Aerosols, Nature, 409, p. 695.

Jensen, K.A., Suo-Anttila, J.M., Blevins, L.G., 2007. Measurement of Soot

- 111 -



Morphology, Chemistry, and Optical Properties in the Visible and Near-Infrared Spectrum in the Flame Zone and Overfire Region of Large JP-8 Pool Fires, Comust. Sci. and Tech, 179, p. 2453.

Kasper, A., S. Aufdenblatten, A. Forss, M. Mohr, and H. Burtscher, 2007. *Particulate Emissions from a Low-Speed Marine Diesel Engine, Aerosol Science and Technology*, 41(1), pp. 24–32.

Korean Register(KR) Technical Information of International Maritime Organization(IMO), 2014, *Briefings of IMO Meeting Sub-Commitee on Pollution Prevention and Response(PPR) 1th*

Korean Register(KR) Technical Information of International Maritime Organization(IMO), 2011. *Result of IMO Meeting Marine Environment Protection Committee(MEPC) 62th*

Koylu, U.O., and Faeth, G.M., 1992. Structure of over fire soot in Buoyant Turbulent diffusion flames at long residence times, Combust. Flame., 89, p. 140.
Koylu, U.O., Faeth, G.M., Farias, T.L., Carvalho, M.G., 1995. Fractal and projected structure properties of soot aggregates, Combust. Flame., 100, p. 621.
KR Technical Info. of IMO, 2014. Result of IMO Meeting MEPC 67th.
KR Technical Info. of IMO, 2015. Briefings of IMO Meeting MEPC 68th.
KR Technical Info. of IMO, 2015. Result of IMO Meeting MEPC 68th.
KR Technical Info. of IMO, 2016. Briefings of IMO Meeting PPR 3th.
KR Technical Info. of IMO, 2017. Briefings of IMO Meeting PPR 4th.
KR Technical Info. of IMO, 2017, Briefings of IMO Meeting PPR 5th.
Lack, D. A. and J. J. Corbett., 2012. Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing, Atmos.
Chem. Phys., 12, pp. 3985-4000.

- 112 -



Lack, D. A., Cappa, C. D., Langridge, J., Bahreini, R., Buffaloe, G., Brock, C., Cerully, K., Coffman, D., Hayden, K., Holloway, J., et al., 2011. *Impact of Fuel Quality Regulation and Speed Reductions on Shipping Emissions: Implications for Climate and Air Quality*, Environ. Sci. Technol., 45, pp. 9052–9060.

Lack, D. A., Corbett, J. J., Onasch, T.B., Lerner, B., Massoli, P., Quinn, P.K., Bates, T.S., Covert, D., Coffman, D.J., Sierau, B., et al., 2009. *Particulate Emissions from Commercial Shipping. Chemical, Physical and Optical Proprties*, J. Geophys. Res., 114, D00F04, doi:10.1029/2008/JD011300.

Lee, I. S., G. F. Moon, D. G. Im, Y. W. Nam, K. W. Chun, 2015. *Effect of* sulfur contents in fuel on particulate and gaseous emissions emitted from high speed marine diesel engines, pp. 2245–2248.

Lee, W. J., 2017. *Study on Nanostructures of Soot Particles Emitted from Marine Diesl Engines and Application to Renewable Energy*, Graduate School Korea Maritime and Ocean University. pp. 71–75.

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 & Safety Research Paper Vol. 22, No. 5, pp. 547–553.

Lee, Y. I., J. P. Lee, H. S. Jung, 2006. *The analysis of particulate matters emitted from heavy fuel oil combustion*, The Korean Society of Mechanical Engineers, pp. 1828–1833.

MAN B&W Diesel, 2004. *Emission Control: MAN B&W Two-Stroke Diesel Engines,* Copenhagen; MAN B&W Diesel.

Marley, N. A, Gaffney, J. S, Baird, C, Blazer, C. A, Drayton P. J and Frederick, J. E., 2001. *An Empirical Method for the Determination of the Complex*

- 113 -



Refractive Index of Size Fractionated Atmospheric Aerosols for Radiative Transfer Calculations, Aerosol Science and Technology, Vol 34, pp. 535–549.

McConnell, J.R., et al., 2007. *20th-century industrial black carbon emissions altered Arctic climate forcing*, Science, 317, pp. 1381–1384.

M. O. Andreae and A. Gelencser., 2006. *Black Carbon or Brown Carbon? The Nature of Light-absorbing Carbonaceous Aerosols*, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol. 6, pp. 3131–3148.

Mochizuki, M. and Forster, R.E., 1962. *Diffusion of Carbon Monoxide through Thin Layers of Homoglobin Solution*, Science, 23, p. 897.

Moon, G. F., H. B. Prak, I. S. Lee, Y. W. Nam, S. C. Ko and S. H. Cho., 2015. *A Study on Application of Diesel Particulate Filter in Four-Stroke Marine Diesel Engine*, Proceeding of the KOSOMES Fall Conference, pp. 119-121.

Moss, J. B., Stewart, C.D., and Syed, K.J., 1988. *Flow field modelling of soot formation at elevated pressure*, Proc. Combust. Inst., 22, p. 413.

Mulholland, G.W., and Choi, M.Y., 1998. *Measurement of the Mass Specific Extinction Coefficient for Acetylene and Ethene Smoke Using the Large Agglomerate Optics Facility*, Proc. Combust. Inst., 27, p. 1515.

Ossler, F., J. Larsson, 2004. *Exploring the formation of carbon-based molecules, clusters and particles in situ detection of scattered X-ray radiation,* Chem. Phys. Lett, 387, pp. 367–371.

Palmer, H.B., and Cullis, C.F., 1965. *The formation of carbon from gases. In Chemistry and physics of carbon*, Marcel Dekker; London(ed. Walker, P. L.), 1, p. 265.

Popovitcheva, O. B., Persiantseva, N. M., Trukhin, M. E., Rulev, G. B., Shonija, N. K., Buriko, Y.Y., Starik, A.M., Demirdjian, B., Ferry, D. and Suzanne J., 2000. *Experimental Characterization of Aircraft Combustor Soot : Microstructure, Surface Area, Porosity and Water Adsorption,* Phys. Chem.

- 114 -



Chem. Phys, 2, p. 4421.

Poschl, U., 2003. *Aerosol particle analysis: challenges and progress*, Anal Bioanal Chem, 375(1), pp. 30–32.

Prado, G., J. Jagoda, K. Neoh, and J. Lahaye, 1981. *A Study of Soot Formation in Premixed Propane/Oxygen Flames by In Situ Optical Techniques and Sampling Probes*, Proc. Combust. Inst. 18, p. 1127.

R. L. Vander Wal, and A. J. Tomasek, 2004. *"Soot nanostructure," Dependence upon synthesis conditions*, Combust. Flame, 136, pp. 129–140.

Rubio, M.A., Oyolab, P., Gramschc, E., Lissia, E., Pizarrod, J., and Villena, G., 2004. *Ozone and Pperoxyacetylnitrate in Downtown Santiago*, Chile, Atmospheric Environment, 38, p. 4931.

Sadezky, A., H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Poschl, 2005. *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, Carbon,* 43, pp. 1731–1742.

Shaddix, C., Palotas, A., Megaridis, C., Choi, M.Y., Yang, N.Y., 2005. *Soot graphitic order in laminar diffusion flames and a large-scale JP-8 pool fire*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, pp. 3604–3614.

S. J. Jeong, H. C. Jin, J. Y. Kim and H. Kim., 2015. *Physicochemical properties of particles from Ship Diesel Engine emission according to the combustion conditions*, The Korean Society of Mechanical Engineers, pp. 3959–3964.

S. Reich, and C. Thomsen, 2004. *Raman spectroscopy of graphite*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, 362, pp. 2271–2288.

Stroeve, J., M.M. Holland, W. Meier, T. Scambos, and M. Serreze, 2007. *Arctic sea ice decline: Faster than forecast*, Geophys. Res. Lett., 34, L09501, doi:10.1029/2007GL029703.

T. C. Bond., S. J. Doherty., D.W. Fahey., P.M. Forster., T. Berntsen., etc.,

- 115 -



2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, Journal of Geophysical Research Atmospheres, Volume 118, issue 11, pp. 5380~5552.

The International Council on Combustion Engines (CIMAC), 2012. *Background information on black carbon emissions from large marine and stationary diesel engines – definition, measurement methods, emission factors and abatement technologies,* CIMAC.

Wentzel, M., H. Gorzawski, K.H. Naumann, H. Saathoff, S. Weinbruch, 2003. *Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols*, Aerosol Sci, 34, pp. 1347–1370.

Williams, T.C., Shaddix, C.R., Jensen, K.A., Suo-Anttila, J.M., 2007. *Measurement of the dimensionless extinction coefficient of soot within laminar diffusion flames*, Int. J. Heat Mass Transfer, 50, p. 1616.

Wornat, M.J., Hurt, R.H., Yang, N.Y.C., Headley, T.J., 1995. *Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion*, Combustion and Flame, volume 100, issues 1–2, pp. 131–143.

Ying, Q., Fraser, M.P., Griffin, R.J., Chen, J., and Kleeman, M.J., 2007. *Verification of a Source-Oriented Experimentally Mixed Air Quality Model During a Severe Photochemical Smog Episode*, Atmospheric Environment, 41, p. 1521.

Zhu, J.Y., 2002. An Experimental Invesitigation of Soot Optical Properties in the Visible and Infrared Spectrums, Ph.D. Chicago: University of Illinois.

Zhu, J.Y., Choi, M.Y., Mulholland, G.W., Gritzo, L.A., 2000. *Accurate Measurement of Soot Extinction in the Near–Infrared Spectrum*, Int. J. Heat Mass Transfer, 43, p. 3299.

Zhu, W., D.E. Miser, W.G. Chan, M.R. Hajaligol, 2004. *Characterization of combustion fullerene soot, C60, and mixed fullerene*, Carbon, 42, pp. 1463–1471.

- 116 -



감사의 글

석사과정을 마무리 하고 의례적으로 박사과정에 입학하였습니다. 박사과정 수료 이후에도 학위에 대한 확고한 신념과 의지가 부족한 채로 6년의 시간을 흘려 보냈습니다. 학위를 마무리 짖지 못한 여러 가지 핑계거리를 찾아 스스로를 합리화시키기에 바빴습니다. 수료로 마무리 지어도 되지 않을까라는 안일한 생각에 젖어 발전 없는 상태로 멈춰 있었습니다. 그러나 그때마다 주위의 많은 분들이 애정 어린 질타와 격려를 보내주셨고, 부족한 저의 능력이 더 돋보일 수 있도록 보이지 않은 곳에서 물심양면으로 뒷받침해 주셨습니다. 혼자서는 절대로 이 자리까지 올 수 없었습니다. 포기하지 않고 끝까지 완주할 수 있도록 저를 일으켜 주신 많은 분들게 고마움을 담아 감사의 인사를 전하고자 합니다.

학부생 때부터 부족한 저를 이끌어 주셨고 석사에 이어 박사과정을 시작할 수 있게 기회를 주신 최재성 지도 교수님께 진심을 담아 감사의 인사를 드립니다. 어떤 연구를 시작하더라도 교수님의 명성에 누가 되지 않도록 최선을 다하겠습니다.

최재성 교수님의 정년퇴임 후 지도 교수의 문제로 고민하고 있을 때, 바쁜 신 와중에도 주저 없이 흔쾌히 저의 손을 잡아 주신 조권회 교수님, 교수님의 든든한 지지와 뒷받침 덕분에 오늘의 결실을 맺을 수 있었습니다. 다시 한 번 머리 숙여 감사의 인사를 드립니다.

학위 과정을 포기 하려 했던 제 흔들리는 마음을 잡아 주고 용기와 격려를 아끼지 않았던 최재혁 교수, 논문 주제와 연구 활동에 대해 마지막까지 함께 고민 하고 조언 해 준 최재혁 교수에게 평생 고마운 마음을 전합니다.

심사위원장을 맡아주시고 논문의 완성도를 올려주신 한국해양대학교 박권하 교수님과, 연구실 선배의 인연으로 먼 거리에서도 흔쾌히 와 주신 목포해양대학교 남정길 교수님께도 감사의 인사를 드립니다.

논문에 필요한 실험과 분석을 도와 주신 조선대학교 박설현 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 바쁜 연구실 상황에서도 힘든 내색 없이 적극적으로 도와 주셔서 정확도 높은 실험 결과를 얻을 수 있었습니다. 함께 해 준 박설현 교수님 연구실의 김진혁 학생과 이수한 학생에게도 감사 인사를 드립니다. 그리고 TEM 분석에 많은 도움을 주신 창원대학교 유정훈 박사님께도 감사의 인사를 드립니다.

- 117 -



학부 때부터 제 연구의 뿌리가 되어 준 내연기관 연구실 선후배님, 특히 연수원에서 여러 가지로 힘들 때 업무적으로나 정신적으로 많은 의지가 되고 힘이 되어준 동료이자 후배인 이지응 교수에게 큰 고마움을 전합니다. 또한 응원을 아끼지 않았던 정균식 선배님, 백현민 소령, 한기영, 장민국, 배진우 후배님께도 감사의 인사를 드립니다.

학위 때문에 연수원 업무에 소홀 했음에도 불구하고 늘 많은 부분을 배려 하고 이해 해 준 연수원의 홍정혁과 김원욱 동기 교수 외 장은규, 이우근, 류기탁, 허재정, 이윤형, 김선태, 김태훈 교수님, 이성우 교관님 모두 감사의 인사를 드립니다. 특히 연수원 생활 10년간 친동생처럼 따라준 신재현 일기사에게도 감사의 인사를 드립니다. 여기서 모두 분들을 언급하지는 못 하지만 한국해양수산연수원 동료 교수님과 교관님께 감사의 인사를 드립니다.

그리고 연수원에 계셨을 때도 학교로 옮기셨을 때도 항상 든든한 힘이 되어준 이원주 교수님과 볼 때마다 격려를 아끼지 않은 한국해양대학교 정진아, 박상균, 조익순 동기 교수님께도 감사의 인사를 드립니다.

지금의 저를 있게 해 주시고 저희를 위해 모든 부분을 희생 하신 어머니 사랑합니다. 하늘에 계신 아버지 지켜 주셔서 감사합니다. 저를 믿어주시고 예뻐해 주시는 장인, 장모님 감사합니다. 항상 건강하십시오.

지금은 하늘 나라로 가신 할머니, 돌아가시는 그날까지 저희 가족을 아껴주시고 걱정해주신 그 맘 잊지 않고 열심히 살겠습니다.

늘 든든한 지원군인 하나뿐인 동생과 재수씨, 그리고 처남에게도 감사의 인사를 드립니다.
승선을 마치고 연수원에 들어와서 10년 간의 학업의 결실을 맺는 이 논문의 마지막에 가장 큰 감사와 사랑의 마음을 담아 인사를 하고자 합니다. 특히 지난 2년간 아내의 헌신과 뒷바라지가 없었다면 이 순간은 분명 없었을 것입니다. 제 인생의 동반자이자 사랑하는 아내 이화에게 진심으로 이 모든 공과 영광을 돌리고자 합니다. 그리고 힘든 상황에서도 모든 것을 견딜 수 있게 해주고 웃게 해주는 사랑하는 나의 아들, 우리집의 노박사 1호 우재와 함께 이 영광을 같이 하고 싶습니다.

- 118 -

