

Spray type과 Soot type 입자발생기별 나노입자 개수농도분포 측정특성 비교

김민식* · 권지원* · 정명철* · 이진욱**†

Comparison on Nano-particle Number Measurement Characteristics for Different Particle Generators between Spray type and Soot Type

M. S. Kim, J. W. Kwon, M. C. Chung and J. W. Lee

Key Words: Nano-particle(나노 입자), Particle Matters(입자상물질), CPC(Condensation Particle Counter-입자개수측정기), Electrometer(전위계), Calibration(교정), Validation(검정)

Abstract

Particulate matters (PM) that is generated by most diesel engine is regulated by the mass concentration measured by the conventional method it had been. Recently, Europe PMP (Particle Measurement Program) decided to start the regulation of vehicle's nano-sized particle number (PN) from the year of 2011 because of nano-particle's higher degree of harm to the human body. So firstly, the standard level of PN emission is introduced in the Euro 5/6 emissions regulation with a limit of 6×10^{11} per km for light duty vehicle. Also KPMP(Korea Particle Measurement Program) was organized to copy quickly international technical trend. In this paper, it was investigated the nano-sized PN measurement characteristics for different particle generators between spray type and soot type. And the difference ratio between particle generators, the characteristic of PN concentration, counting efficiency and linearity was analyzed. Then, we make conclusions as followed. When particle diameter is increased, counting efficiency of two generators is decreased. Also Secondary calibration method is more higher 3% than Primary calibration method. Finally, SOF which is included in soot particles is not totally removed so it have great influence on test result of counting efficiency and linearity.

기 호

R² 피어슨 상관계수
Y 선형기울기

1. 서 론

현재 선진국에서는 대기오염과 사망률 및 유병율의 증가에 대한 연구를 꾸준히 지속하고 있으며, 많은 연구에서 대기오염의 가장 중요한 오염원으로 자동차를 들고 있다^(1,2). 특히 경유 자동차에서 배출되는 입자상 물질의 유해성에 대한 연구가 많이 진행되었으며, 이들 입자상 물질 중 실제 사람에게 영향을 주는 입자의 크기는 2.5 μm 이하의 나노먼지이며, 나노먼지 대부분은 1 μm 이하의 나노입자로 이루어져 있다⁽³⁾.

대기환경측면에서 도로를 주행하는 디젤 자동차에서 배출되는 나노입자는 도시 대기질에 영향을 미칠 뿐만

(2012년 7월 31일 접수 ~ 2012년 8월 28일 심사완료, 2012년 8월 28일 게재확정)

*승실대학교 대학원 기계공학과

**승실대학교 기계공학과

†책임저자, 종신회원, 한국액체미립화학회

E-mail : immanuel@ssu.ac.kr

TEL : (02)820-0929 FAX : (02)820-0668

아니라 도로변에 위치한 실내 공기질에도 영향을 미친다. Zhu의 연구 결과에 의하면, 도로에서 제일 멀리 떨어진 아파트의 실내 및 대기 중 나노입자 농도가 가장 낮았고, 낮에 실내와 실외 공기의 나노입자 수농도 사이의 상관성이 더 높았으며, 나노입자 개수농도 비를 살펴보면, 10~20 nm 범위의 입자가 가장 낮았고 70~90 nm 범위의 입자가 가장 높았다⁽⁴⁾.

디젤 엔진에서 발생하는 입자상물질은 입자질량치로 규제되고 있는데, 소형자동차에서는 PM을 g/km로, 대형 자동차용 엔진에 대해서는 g/kWh로 규제하고 있다⁽⁵⁾. 최근에는 디젤 엔진에서 발생하는 나노입자가 인체에 유해하다는 연구가 발표되면서 유럽 PMP(Particle Measurement Program)는 나노입자의 개수 농도 규제를 2011년 9월부터 Euro V에 도입하여 시행하고 있다⁽⁶⁾.

이러한 흐름에 맞춰, 2000년대에 들어서면서 PMP를 중심으로 자동차에서 배출되는 나노입자를 정확히 측정할 수 있는 장비 및 측정방법에 대한 연구가 많이 진행되어 왔고, 측정방법에 대한 프로토콜이 제정되었다⁽⁷⁻⁹⁾.

이와 연관된 국외의 주요 연구동향을 살펴보면, B. Giechaskiel는 다양한 입자 발생기별 1차, 2차 실험 방법으로 나노입자 측정장치의 탐지효율 실험을 하였으나 선형성 실험은 이루어지지 않았다⁽¹⁰⁾. N. Stilianakis는 단일 입자 발생기를 통해 1차 2차 방법간의 선형성 실험만 이루어 졌다⁽¹¹⁾. B. Giechaskiel는 Spray type과 Soot type 입자발생기를 이용하여 14개의 재교정된 CPC로 2차 방법을 이용해 탐지효율과 선형성 실험을 분석하였다⁽¹²⁾.

한편, 국내에서도 국제적인 추세에 신속하게 대응하기 위하여 2005년 3월 KPMP(Korea Particle measuring program)를 조직하여 유럽의 PMP 회의에 적극적으로 참여하고 있으며, 국내에서 PMP Inter-lab. 시험을 통하여 나노입자의 규제 및 측정방법이 설정되었다⁽¹³⁾.

국내 규제가 시작되면 국내에서 사용하는 나노입자 측정기기는 통일성 및 정확성을 유지하기 위하여 “환경분야 시험·검사에 관한 법률”에 의거하여 형식승인 및 정도검사를 받아야 한다⁽¹⁴⁾. 이에 따라 국내에서 사용하고자 하는 나노입자 측정기기의 규제안은 2012년 하반기 중에 시행하는 것으로 계획되어져 있다.

이러한 연구 배경을 토대로, 본 연구에서는 PMP에서 제시한 CPC 검정 절차에 의거하여 Spray type, Soot type 입자발생기별 2가지의 실험 방법을 통해 나노입자 개수농도 분포 특성을 비교 및 분석하여 검교정용 CPC에 대한 검증을 확보하고자 수행하였다.

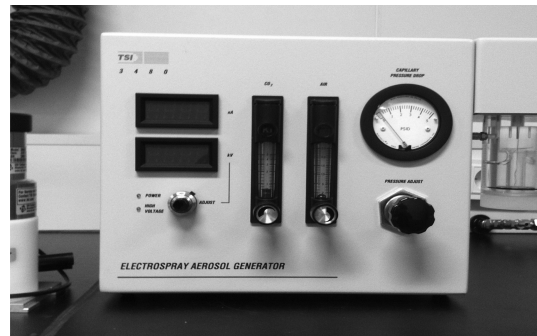


Fig. 1 Spray type generator

Table 1 Specification of Spray type generator used in this study

Type	Spray
Particle generation rate	$>10^7$
Particle size range	2 to 100 nm
Liquid flow rate	66 nL/min
Capillary dimension	25 μ m, 250 mm length

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

2.1.1 입자발생기

입자발생기는 사용하는 소스에 따라 여러 종류로 분류한다.

CPC 교정시 사용하는 표준 입자는 Emery oil을 사용한다. 주성분은 알코올 입자를 사용하며 구성물질은 이소파라핀, 톨리알파오레핀이다. 이외에 라텍스 입자를 사용하기도 하지만 본 실험에서는 Emery oil에 고전압을 인가하면 튜브 끝에서 용액이 뾰족한 모양으로 변하고, 그 끝에서 액적이 튀어나오는 원리를 이용한 고전압



Fig. 2 Soot type generator

Table 2 Specification of Soot type generator used in this study

Type	Soot	
Fuel gas	Propane	
Particle size range	10 to 150 nm	
Flow	2.7 to 17 lpm	
VPR Thermal pretreatment	Primary dilution	>150°C
	Evaporation Tube	Up to 400°C
	Secondary dilution	Ambient



Fig. 3 Condition of particle generating states

Spray type과 프로판, 질소 등의 가스를 이용해 Carbon 입자를 생성하는 Soot type을 사용하였다. 실험에 사용한 입자발생기를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

먼저, Spray type의 입자발생기의 경우, 용액을 capillary 튜브를 통해서 공급하는데 이 튜브는 용액을 담고 있는 Vial에 한쪽 끝이 담겨 있고 반대편 끝은 입자가 발생하는 챔버에 설치된다.

먼저, Spray type의 입자발생기의 경우, 용액을 capillary 튜브를 통해서 공급하는데 이 튜브는 용액을 담고 있는 Vial에 한쪽 끝이 담겨 있고 반대편 끝은 입자가 발생하는 챔버에 설치된다.

Vial에 3.7psi 정도의 공기압이 가해지면 capillary 튜브를 따라 용액이 이송되고 공기와 CO와 결합하여 나오게 된다. 형상에 따라 입자 생성에 대한 판단이 가능하다. Fig. 3의 1은 고전압만 공급된 상태이고, 2는 용액에 저전압이 공급된 상태이며, 3은 용액에 고전압이 공급된 상태이다. 고전압을 공급하지 않으면 커다란 액적이 튜브 끝에서 떨어져 나오며 용액이 공급되지 않은 상태에서 고전압만 인가하면 입자가 발생하지 않는다. Fig. 4에 측정원리를 나타내었다.

Soot type의 입자발생기는 열분해 과정에서 확산화염을 사용하여 입자를 생성한다. 내부의 버너를 통해 지정된 높이에서 화염과 quenching gas(N₂)가 혼합된다. 이렇게 생성된 입자에는 휘발성 성분 가스가 응축되어 입자개수농도로 측정될 가능성이 있기 때문에 본 실험에서 사용한 입자발생기는 VPR(Volatile Particle Remover) 장치가 내장되어 약 350°C에서 소량의 휘발성 입자가

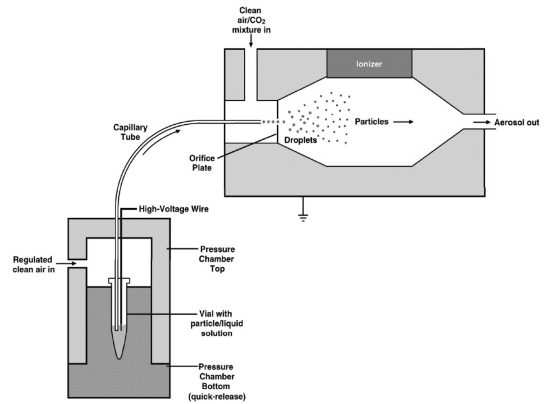


Fig. 4 Principle of spray type generator

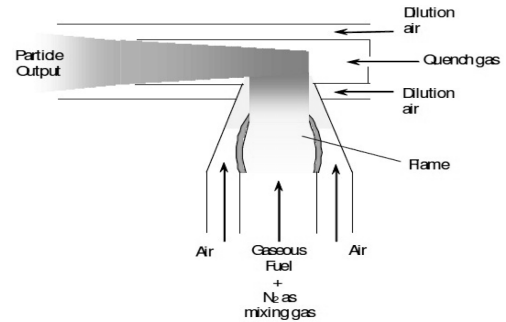


Fig. 5 Operation diagram of soot type generator

제거된 상태로 발생하게 된다. Fig. 5에 Soot type 입자 생성 과정을 나타내었다.

2.1.2 CPC에 의한 입자 측정

CPC는 크게 포화부(Saturator), 응축부(Condenser), 광학부(Optics)로 나뉜다. 포화부는 상온보다 높은 온도에서 작동유체를 증기로 포화시키는 역할을 하며, 응축부에서 응결현상이 발생한다. 응축기를 통과하면서 입자에 작동유체 증기가 응축되어 입자의 크기가 성장한다.

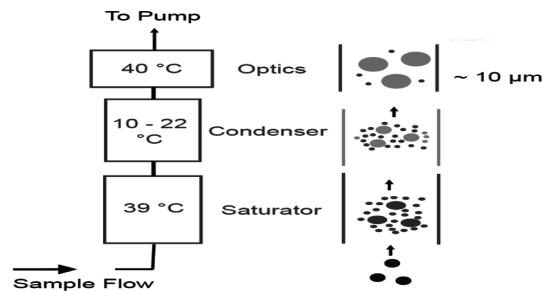


Fig. 6 Measurement Principle of CPC

Table 3 Specification of CPC used in this study

Model	3772	3776
Min. detectable particle (nm)	10	2.5
Max. detectable particle (μm)	3	3
Particle concentration range (Particle/cm ³)	3×10 ⁴	3×10 ⁵
Flow rate (L/min)	1	1.5
Response time (s)	3	0.8
Saturator Tem. (°C)	39	39
Condenser Tem. (°C)	22	10
Optics (°C)	40	40

이때 광학부에서 레이저를 발사해 입자의 개수를 측정하게 된다. 실험에 사용한 CPC의 측정 원리는 Fig. 6에 그리고 세부성능은 Table 3에 각각 나타내었다.

2.1.3 입자계측 프로세스

현재 PMP에서 제시한 CPC 검교정방법으로 Electrometer를 이용하는 방법과 reference CPC를 이용하는 방법이 있다⁽¹⁵⁾.

Electrometer를 기준장비로 설정하여 시험 CPC와 나노입자 농도개수를 비교 측정하면 1차 방법, CPC를 기준장비로 설정하고 시험 CPC의 나노입자 농도개수를 비교 측정하면 2차 방법이다. 단, 2차 방법을 사용하기 위해서는 1차 방법을 통해 검증된 CPC를 사용하여야 한다.

Fig. 7는 입자계측방법의 개략도를 나타낸 것이다. 입자발생기에서 생성된 입자는 정전기를 띤 상태로 발생한다. 따라서 입자가 띄고 있는 정전기를 제거하는 Neutralizer를 거쳐야 입자가 가지고 있는 정전기의 상태가 안정화 된다. Neutralizer를 통과한 입자들은 Elec-

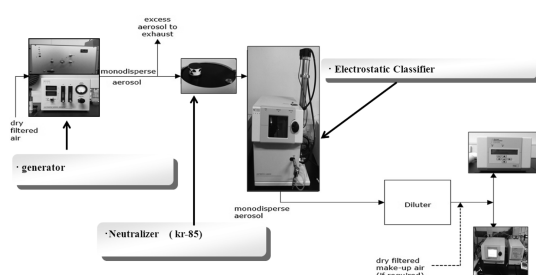


Fig. 7 Schematic diagram for Particle measurement Process

trostatic Classifier에서 전압을 인가하여 원하는 크기의 입자를 골라 CPC로 보내 극미세입자 개수농도를 측정하게 된다.

2.2 실험방법 및 실험조건

먼저 Spraty type의 입자발생기를 사용하여 Electrostatic Classifier와 3772CPC를 실험한 후, 3776CPC를 실험하였다.

Emery oil 농도에 따라 생성할 수 있는 입자의 크기가 다르기 때문에 1%(50 nm), 0.33%(41 nm), 0.071%(23 nm)의 농도를 사용하였다.

탐지효율은 23 nm, 41 nm의 입자를 5~6000 p/cc 사이의 농도로 발생시켜 각각 측정하였다. 탐지효율은 CPC 측정값과 기준장비(Electrometer, CPC) 측정값의 비로 결정된다.

$$Counting\ efficiency = \frac{CPC}{Reference} \quad (1)$$

기준장비의 결과 값과 피교정 CPC의 결과 값을 1:1 대응으로 도식화 하였을 때 그려지는 직선의 기울기를 반응의 선형성이라 한다.

선형성 실험은 50 nm 크기의 입자를 발생시킨 후, 2000 p/cc, 4000 p/cc, 6000 p/cc, 8000 p/cc, 10000 p/cc의 농도로 측정하였다. 측정 시간은 90초로 동일하게 측정하였다.

Soot 방식 입자발생기의 입자 생성 조건은 프로판 25

Table 4 Test condition of laboratory

	Primary	Secondary
Temp.(20~30°C)	23.7	28.7
Humidity (%)	19	31
Pressure (kPa)	102.3	102.1

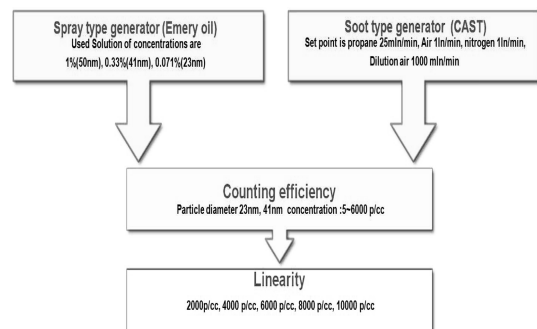


Fig. 8 Test Procedure used in this study

ml/min, 공압 1 l/min, 질소 1 l/min, 회석공기 1000 ml/min로 설정하였다. 여기서 ml/min 은 milliliter normal per minute, l/min은 liter normal per minute을 의미하며 0°C의 온도와 1.013 bar의 압력이 선택된다.

탐지효율과 선형성 실험 조건은 상기와 동일하게 설정 하였다.

PMP에서는 2차 방법 시험시, 같은 성능의 교정된 CPC로 실험할 것을 권장하기 때문에 본 실험에서는 1.5 lpm 유량 3776CPC를 1 lpm유량으로 만들기 위해 비례식을 사용하여 raw data에 보정계수 0.9를 곱하였다.

이상의 실험방법을 실험체계과정으로 나타내면 Fig. 8과 같고 실험조건은 Table 4에 나타내었다.

3. 실험결과

3.1 Soot 방식 탐지효율

Table 5는 Soot 방식의 입자발생기를 사용하여 측정 한 미세입자 탐지효율을 나타낸 것이다. 3772CPC의 탐지효율은 1차 방법 23 nm에서 90.5%, 41 nm는 85.1%를

Table 5 Counting efficiencies at soot type





Model	Size	Primary method	Secondary method
 3772	23 nm	90.5%	93.7%
	41 nm	85.1%	92.6%
 3776	23 nm	95.8%	97.7%
	41 nm	90.9%	94.7%

Table 6 Counting efficiencies at spray type

Model	Size	Primary method	Secondary method
 3772	23 nm	91.3%	100%
	41 nm	90.5%	98.8%
 3776	23 nm	98.6%	99.2%
	41 nm	98.8%	99.5%

기록하였고, 2차 방법 23 nm에서 93.7%, 41 nm는 92.6%를 나타냈다. 3776CPC의 경우 1차 방법 23 nm는 95.8%, 41 nm에서 90.9%, 2차 방법 23 nm 97.7%, 41 nm 94.7%를 보였다. 입자 생성시 입경이 커질수록 입자 개수 농도 분포가 낮아짐에 따라 탐지효율도 입경이 커질수록 낮아짐을 알 수 있었다.

3.2 Spray 방식 탐지효율

Table 6은 스프레이 방식의 입자발생기를 사용한 탐지효율을 나타낸 것이다. 3772CPC 의 탐지효율은 1차 방법 23 nm에서 93.7%, 41 nm는 92.6%를 기록하였고, 2차 방법 23 nm에서 100%, 41 nm는 98.8%를 나타냈다. 3776CPC의 경우 1차 방법 23 nm는 97.7%, 41 nm에서 90.9%, 2차 방법 23 nm 99.2%, 41 nm 98.8%를 보였다. 모든 구간에서 soot 방식에 비해 높은 탐지 효율을 나타냄을 알 수 있었다.

이상의 결과를 바탕으로 제조사에서 제공한 탐지효율 스펙과 비교 분석한 결과, 탐지효율은 자체적으로 설정한 ±10%의 오차에 들어왔으며, 두 발생기 모두 CPC 검교정에 적합함을 검증할 수 있었다.

3.3 선형성 비교

Fig. 9과 10 그리고 Table 7과 8은 3772CPC의 선형성 실험 결과를 나타낸 것이며, Fig. 11과 12 그리고 Table

Table 7 3772 CPC Difference results of Primary calibration method

Concentration	Soot type	Spray type
2000	-6.81%	-3.42%
4000	-18.99%	-5.53%
6000	-20.31%	-5.58%
8000	-19.33%	-5.87%
10000	-19.76%	-6.05%

Table 8 3772 CPC Difference results of Secondary calibration method

Concentration	Soot type	Spray type
2000	-6.81%	-3.42%
4000	-18.99%	-5.53%
6000	-20.31%	-5.58%
8000	-19.33%	-5.87%
10000	-19.76%	-6.05%

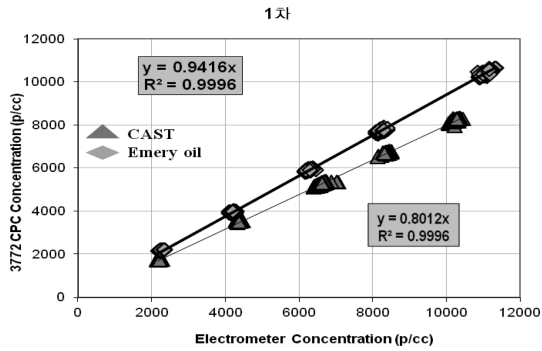


Fig. 9 3772 CPC Test results of Primary calibration method by 2 generators

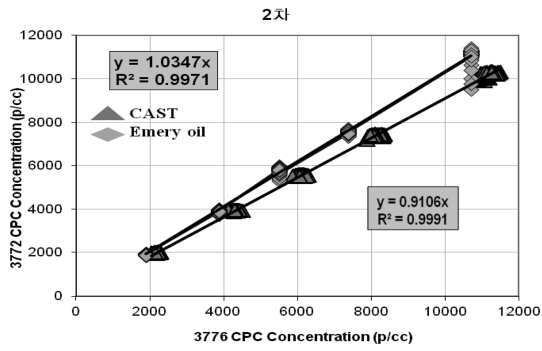


Fig. 10 3772 CPC Test result of Secondary calibration method by 2 generators

Table 9 3776 CPC Difference results of Primary calibration method

Concentration	Soot type	Spray type
2000	-6.81%	-7.33%
4000	-10.58%	-6.44%
6000	-9.91%	-5.04%
8000	-9.93%	-5.28%
10000	-9.80%	-5.81%

Table 10 3776 CPC Difference results of Secondary calibration method

Concentration	Soot type	Spray type
2000	-1.34%	-1.15%
4000	-1.07%	-1.64%
6000	-1.08%	-1.15%
8000	-1.14%	-1.66%
10000	-1.43%	-1.78%

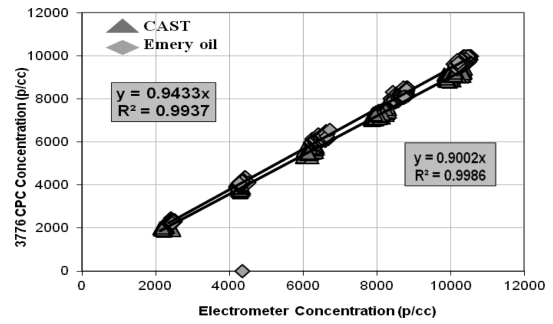


Fig. 11 3776 CPC Test result of Primary calibration method by 2 generators

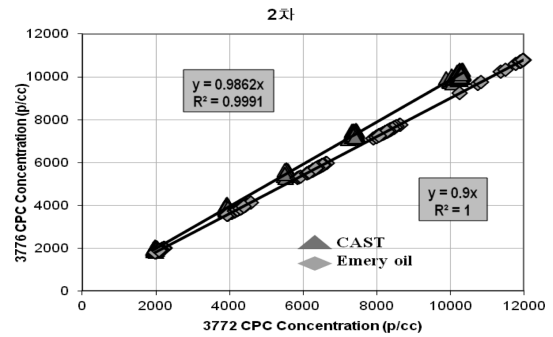


Fig. 12 3776 CPC Test result of Secondary calibration method by 2 generators

9와 10은 3776CPC의 선형성 실험 결과를 나타낸 것이다. 전반적으로 2000, 4000, 6000, 8000, 10000 입자개수 농도 분포는 +/-10% 정도 차이가 발생하였다. 그러나 3772CPC 1차 방법에서 soot 방식에 대한 농도 분포는 2000을 제외하고 모든 농도 분포 구간에서 -20% 이상의 큰 차이가 발생함을 알 수 있었다. 또한 측정결과, R²는 모두 0.97 이상의 결과를 나타내었다.

PMP에서 규정한 Y값은 0.9~1.1이다. Oil 입자의 경우, 최소 Y값이 0.94입에 비해 soot입자의 경우 최대값은 0.91를 나타내었다. 디젤 엔진의 배출가스 성분과 비슷한 soot 입자에는 휘발성 성분이 존재하는데, 입자를 희석시키는 과정에서 응축되어 입자로 변한다. 이렇게 입자로 변한 휘발성 성분이 제거 되지 않은 상태로 측정되어 입자의 크기 및 농도에 영향을 끼친 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 PMP에서 제시한 CPC 교정 절차를 근거

으로 하여 Spray type과 Soot type 입자발생기별 나노입자 개수농도분포 특성에 대해 비교분석하고자 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 입자직경이 증가 할수록 두 입자 발생기의 탐지효율은 약 1% 감소하였고, 2차방법이 1차방법에 비해 약 3% 높은 탐지효율을 보임을 알 수 있었다.

2) 선형성 시험결과 R값은 모두 0.97 이상을 기록하였고, 대부분의 경우 PMP 규정 오차범위인 $\pm 10\%$ 를 만족하였다. 하지만 3772 CPC Soot type 1차 실험에만 약 -20%의 오차가 발생하였다.

3) 이를 토대로 종합적으로 분석한 결과, Soot type의 탐지효율이 Spray type에 비해 낮은 탐지효율을 보이고 선형성 실험에서 오차가 크게 발생한 이유는 soot 입자에는 휘발성 성분이 존재하는데, 입자를 희석시키는 과정에서 응축되어 입자로 변한 휘발성 성분이 제거 되지 않은 상태로 CPC에서 측정되어 입자의 크기 및 농도에 끼친 영향일 것으로 판단된다.

4) 제조사에서 제공한 탐지효율의 스펙과 비교한 결과, 대체적으로 $\pm 10\%$ 의 오차를 만족하므로 두 모두 CPC 검교정에 적합한 것으로 판단할 수 있었다.

후 기

본 연구는 환경부 Global-Top Project 친환경자동차기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 깊은 감사드립니다.

참고문헌

- (1) M. P. Walsh, 1997 "Global Trends in Diesel Emissions Control - A 1997 Update", SAE 970179.
- (2) K. Siegmann and H. C. Siegmann, "Fast and Reliable "in situ" Evaluation of Particles and Their surfaces with Special Reference to Diesel Exhaust", 2000, SAE2000-1-1995.
- (3) California Environmental Protection Agency, 1997, "Health Risk Assessment for Diesel Exhaust", Public and Scientific Review Panel(Draft).
- (4) Zhu, Y., Hinds, W.C, Krudysz, M., Khun, T., Froines,

- J., Sioutus, 2005, "Penetration of freeway ultrafine particles into indoor environments", Journal of Aerosol Science Vol. 36, pp. 6349~6359.
- (5) UN-ECE, 2008, "Proposal for Supplement 7 to the 05 series of amendments to Regulation NO.83".
- (6) Delphi, 2010, "Passenger car Light duty Truck Emissions Brouchure".
- (7) J. Lee, H. Kim, G. Cho, and Y. Jeong, 2007, "Analysis of Diesel Nano-particle Number Distribution Characteristics for Three Different Particle Measurement Systems", Transactions of KSAE, Vol. 15, No. 6, pp. 144~150.
- (8) D. B. Kittelson, 1998, "Engines and nanoparticles: a review, Journal of Aerosol Science, Vol. 29", No. 5/6, pp. 575~588.
- (9) J. Andersson, B. Giechaskiel, R. Munoz-Bueno, E. Sandbach, P. Dilara, 2007, "Particle Measurement Programme Light-duty Inter-laboratory Correlation Exercise Final Report", European Commission Joint Research Centre.
- (10) B. Giechaskiel, X. Wang, H.-G. Horn, J. Spielvogel, C. Gerhart, J. Southgate, L. Jing, M. Kasper, Y. Drossinos, and A. Krasenbrink, 2009, "Calibration of Condensation Particle Counters for Legislated Vehicle Number Emission Measurements", Aerosol Science and Technology, Vol 43, No. 12, pp. 1164~1173.
- (11) B. Giechaskiel and N. Stilianakis, 2009, "A note on the comparison of particle number counters", Meas. Sci. Technol. 20 077003.
- (12) B. Giechaskiel and A. Bergmann, 2011, "Validation of 14 used, re-calibrated and new TSI 3790 condensation particle counters according to the UN-ECE Regulation 83", Journal of Aerosol Science Vol. 42 (2011) pp. 195~203.
- (13) KIMM, 2007, "Basis construction of Nano-PM Evaluation & Management, Ministry of Environment", pp. 13~40.
- (14) KTL, 2011, "A study on Providing Type Approval Performance Test Method for Nano-Particle from Automobile", National Institute of Environmental Research, pp. 1~16.
- (15) AEA Energy & environment, 2007, "Particle Number Counter Calibration Procedures", Department for Transport.