



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2020년 02월
석사학위 논문

미분탄의 연소시 발생하는 미세먼지 입자의 광학특성에 관한 연구

조선대학교 대학원
기계시스템·미래자동차공학과
이 수 한

미분탄의 연소시 발생하는 미세먼지 입자의 광학특성에 관한 연구

A Study of Optical Characteristics of Particulate Matters
Produced from Burning Pulverized Coal

2020년 02월 25일

조선대학교 대학원

기계시스템·미래자동차공학과

이 수 한

미분탄의 연소시 발생하는 미세먼지 입자의 광학특성에 대한 연구

지도교수 박 설 현

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2019년 10월

조선대학교 대학원
기계시스템·미래자동차공학과
이 수 한

이수한의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 박정수 (인)

위 원 조선대학교 교수 곽재복 (인)

위 원 조선대학교 교수 박설현 (인)

2019년 11월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	I
LIST OF FIGURES	II
NOMENCLATURE	IV
ABSTRACT	VI
제 1장 서 론	1
1.1 연구 배경 및 필요성.....	1
1.2 연구 목적 및 내용.....	9
제 2장 실험장치 및 분석방법	12
2.1 광소멸 측정장치 및 실험방법.....	12
2.2 미세먼지 입자의 물리적·화학적 특성 분석방법.....	21
제 3장 실험결과 및 고찰	30
3.1 연료별 미세먼지 입자의 무차원 광소멸 계수.....	30
3.2 미세먼지 입자의 물리적·화학적 특성.....	35
제 4장 결론	48
참고문헌	49

LIST OF TABLES

Table 2.1 Specification of Electronic Scale.....	14
Table 2.2 Specification of a diode laser and a photo detector.....	15
Table 2.3 Summary of optical transmittance for OD ranging from 0.1 to 1.0.....	17
Table 2.4 Flash Point by Type of Coal.....	20
Table 2.5 Specification of TEM Analyzer.....	22
Table 2.6 Thermo-optical Analytical Experimental Parameters of the NIOSH5040 Protocol.....	25
Table 2.7 Specification of EC/OC Analyzer.....	26
Table 2.8 Specification of Laser Raman Spectrometer.....	29
Table 3.1 Summary of dimensionless light extinction coefficient of PM produced from burning pulverized coal and kerosene fuels.....	33
Table 3.2 Parametric Uncertainty for Calculating Type B Uncertainty.....	34
Table 3.3 Summary of Fractal Dimension.....	41
Table 3.4 Summary of physical and fractal properties for PMs.....	41
Table 3.5 First Raman Band and Vibration Mode for Particulate Matter and Graphite.....	44
Table 3.6 Summary of Raman spectral spectrum deconvolution.....	47

LIST OF FIGURES

Figure 1.1 Effect of Particulate Matter on Human Body.....	1
Figure 1.2 Particulate Matter Size Cause of Generation of Artificial Particulate Matter.....	2
Figure 1.3 Cause of Generation of Artificial Particulate Matter.....	2
Figure 1.4 Growth Process of Primary Source Particulate Matter Generated by Pyrolysis of Fuel.....	3
Figure 1.5 Composition of Carbon Particles Generated by Combustion Conditions.....	4
Figure 1.6 Heterogeneous Reaction and Growth Process of BC Surface.....	5
Figure 1.7 Classification of Chemical, Physical, and Optical Carbon Particles.....	5
Figure 1.8 Comparison and Deviation of Radiative Forcing of Particulate Matter.....	6
Figure 1.9 Atmospheric Heating and Cooling by Particulate Matter in the Atmosphere.....	6
Figure 1.10 Source of PM _{2.5} and Air Pollutant Emissions by Power Plant.....	7
Figure 2.1 Light extinction (absorption and scattering) induced by particles.....	12
Figure 2.2 Schematic diagram of experimental apparatus for measuring photo extinction.....	13
Figure 2.3 3D drawings of transmission cell (TC) used in the present study.....	13
Figure 2.4 Filter assembly used to sample particulate matter.....	14
Figure 2.5 Configuration of a 650 nm laser, a beam splitter, and a photo detector.....	15
Figure 2.6 Optical transmittance comparisons between theoretical and measured values.....	16
Figure 2.7 Verification of laser stability for sampling period.....	17
Figure 2.8 Schematic Diagram of Coaxial Diffusion Burner with Evaporation and Flow Control of Liquid Fuel.....	18
Figure 2.9 Profile of Coaxial Burner.....	18
Figure 2.10 Schematic Diagram of Pulverized Coal Burner.....	19
Figure 2.11 Image of TEM Analyzer.....	21
Figure 2.12 Comparison of Organic Carbon & Elemental Carbon.....	22
Figure 2.13 Schematic of EC/OC Analyser.....	23

Figure 2.14 Image of EC/OC Analyzer..... 25
 Figure 2.15 Types of Raman Scattering..... 27
 Figure 2.16 Frequency and Strength of the Raman Band..... 28
 Figure 2.17 Gpeak, Dpeak Vibration mode..... 28
 Figure 2.18 Image of Laser Raman Spectrometer..... 29
 Figure 3.1 Measured light transmittance through the TC as a function of time..... 30
 Figure 3.2 Correlation between the mean light attenuation and the mass of PM..... 31
 Figure 3.3 Average Values of the Extinction Coefficients of Pulverized Coal and
 Kerosene..... 33
 Figure 3.4 Comparison of TEM Images of Pulverized Coal and Kerosene..... 36
 Figure 3.5 Parameters acquired from PMs for fractal analysis..... 37
 Figure 3.6 Measured dp distribution for PM imaged using the TEM..... 38
 Figure 3.7 Logarithmic plot of the number of primary particles versus normalized
 projected maximum length of PM agglomerates..... 40
 Figure 3.8 Ratio of elemental carbon to total carbon for two different PMs..... 42
 Figure 3.9 Raman spectroscopy results for PMs produced from pulverized coal and
 kerosene combustion..... 43
 Figure 3.10 Deconvoluted Raman spectral spectrum results..... 45
 Figure 3.11 ID3/IG Ratio for EC/TC Ratio by Fuel..... 46

NOMENCLATURE

ACRONYMS

PM	Particulate Matter
FPM	Filterable Particulate Matter
CPM	Condensible Particulate Matter
EC	Elemental Carbon
OC	Organic Carbon
BrC	Brown Carbon
BC	Black Carbon
TC	Transmission Cell
TEM	Transmission Electron Microscope

SYMBOLS

I	Intensity of Projected Light
I_0	Intensity of Incident Light
K_e	Dimensional Extinction Coefficient
f_v	Concentration of Particles
λ	Wavelength of Light Source
L	Path Length
m	Complex Refractive Index
$\{u\}$	Nodal Displacement Vector
N	Number of Primary Particles in an Aggregate
D_f	Fractal Dimension
R_g	Radius of Gyration of the Aggregate
D_p	Diameter of Primary Particle
V	Flow Rate
t	Time
ρ	Density of PM

m_{pm}	Mass of PM
A_a	Projected area of an aggregate
k_a	Projected area prefactor
k_f	Fractal Prefactor based on R_g
L	Projected maximum length of aggregate
x_p	Primary particle size parameter ($\pi d_p / \lambda$)
ω_0	Scattering Albedo

ABSTRACT

Analysis of Optical Properties of PM Generated During Combustion of Pulverized Coal

Lee Soo-Han

Advisor : Prof. Park Seul-Hyun, Ph.D.

Dept. of Mechanical System & Automotive Engineering,

Graduate School of Chosun University

Particulate Matter(PM) generated during the combustion of hydrocarbon fuels is known to cause air pollution and harmful diseases to the body. Depending on the source of PM, the physical size, shape, and chemical composition of PM vary and the refractive index affecting scattering and absorption when light is transmitted to the PM particles is different. Determining the dimensionless light extinction coefficient, which is expressed as the sum of the light scattering coefficient and the light absorption coefficient, enables accurate and rapid measurement of the concentration of PM particles, rough identification of the source, and analysis of the effect on the climate. In this study, kerosene was used as a fuel for comparison with pulverized coal used in coal-fired power plants, which has the greatest impact among the primary sources of PM particles in Korea. The dimensionless extinction coefficients of pulverized coal and kerosene were 9.34 and 11.16, respectively. As a result of EC/OC analysis, the kerosene PM particles showed higher EC content with strong light absorption characteristics, and it can be seen that it is close to graphitized structure. Pulverized coal PM particles with high OC content were expected to have relatively strong light scattering characteristics. After deconvolution of RAMAN spectroscopy results, the intensity ratio of ID₃/IG was compared, and according to previous studies, kerosene PM particles with higher intensity ratios are closer to the amorphous structure and closer to graphite structure than pulverized coal PM particles. This is consistent with the result of EC/OC analysis.

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경 및 필요성

미세먼지는 시정장애를 유발하는 주요 체감지표중 하나로 알려져 있다. 미세먼지는 눈에 보이지 않을 만큼 매우 작으므로 대기 중에 머물러 있다 호흡기를 거쳐 폐 등에 침투하거나 혈관을 따라 체내로 이동하여 들어감으로써 인체의 면역력을 급격히 저하시켜 감기, 천식, 기관지염 등의 호흡기 질환은 물론 심혈관 질환, 피부 질환, 안구 질환 등 각종 질병을 유발할 수 있다. 이처럼 미세먼지의 인체에 대한 유해성이 알려짐에 따라서 심각한 사회문제로 대두되고 있다.

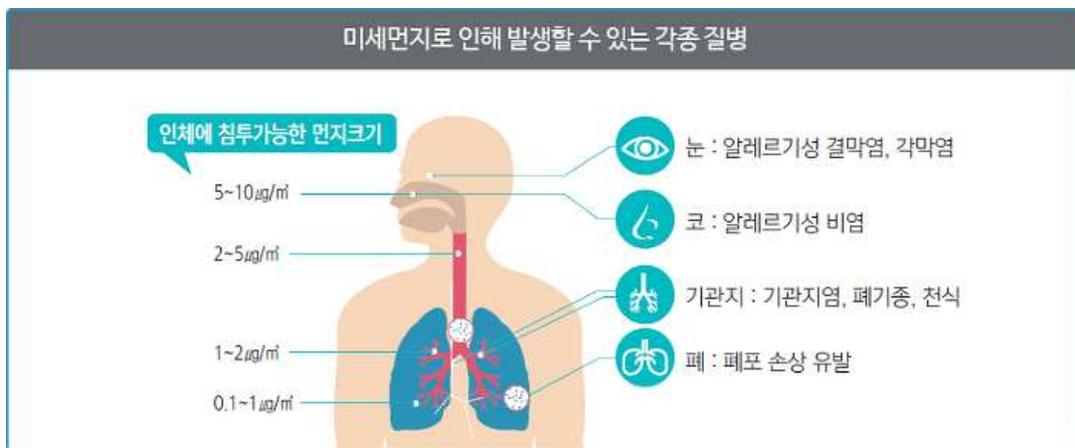


Figure 1.1 Effect of Particulate Matter on Human Body^[1]

미세먼지는 지름이 10 µm 이하인 먼지로 국내에서는 PM(Particulate Matter)으로 불리고 있다. Figure 1.2는 미국 환경보호청(EPA)에서 공개한 미세먼지 입자의 크기별 분류를 나타낸 그림이다. 그림에 제시된 바와 같이 직경 10 µm 이하의 먼지를 미세먼지(PM10), 직경 2.5 µm 이하의 먼지를 초미세먼지(PM2.5)라고 한다. 이처럼 미세먼지는 크기에 대해 정의되고 있지만, 화학적 성분이나 물리적 형상에 따른 광학특성에 대한 정의는 모호하다.



Figure 1.2 Particulate Matter Size^[2]

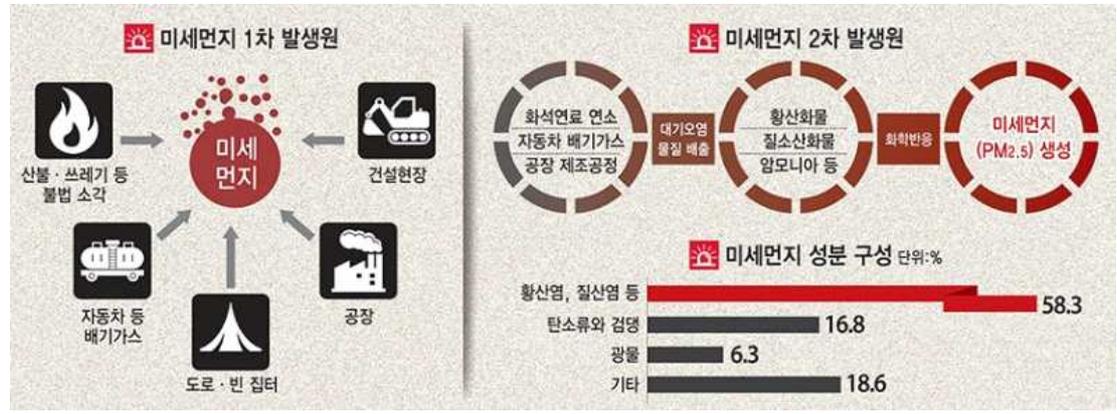


Figure 1.3 Cause of Generation of Artificial Particulate Matter^[1]

Figure 1.3은 미세먼지의 인위적 발생원의 생성원인을 나타낸 것으로, 공장 굴뚝, 자동차 배기가스 등 발생원으로부터 고체상태의 미세먼지로 생성되는 1차 발생원(여과성) 미세먼지와 1차 발생원의 물질이 공기 중의 다른 물질과 화학반응을 일으켜 미세먼지가 되는 2차 발생원(응축성) 미세먼지로 나누어질 수 있다. 2차 발생원이 중요한 이유는 화학반응에 대한 2차 발생원 생성 비중이 전체 미세먼지(PM2.5) 발생량의 대부분을 차지할 만큼 매우 높기 때문이다.

미국에서는 미세먼지를 여과성(Filterable) PM과 응축성(Condensable) PM으로 크게 분류하고 있다. FPM(Filterable Particulate Matter)은 초기 배출 시점에서 존재하는 입자의 크기를 2.5 ~ 10 μm 크기로 구성되며 고체 및 액상으로 존재한다. CPM(Condensable Particulate Matter)은 배출구에서 가스로 배출되어 짧은 시간 내에 대기 중 차가운 공기와 접촉하면서 짧은 시간 내에 응축되어 대부분 2.5 μm 이하의 입자 크기로 존재하며, SO_2 , NO_x 등 물질이 대표적인 2차 생성 입자로 알려져 있다. 이어 CPM은 Organic PM과 Inorganic PM으로 구성되어 있고, 연료의 황 성분에서 Inorganic PM이 생성된다. VOCs, 탄소성분(EC/OC), NH_3 등 물질이 입자응축에 관여하는 것으로 알려져 있다.

탄화수소계 연료의 연소과정에서 발생하는 1차 발생원 미세먼지의 광학 특성은 Figure 1.4에 제시되어있는 연료의 열분해(Fuel Pyrolysis)특성에 따라 결정되는 화학적 성분(C/H ratio)과 입자의 핵(Nuclei) 생성 이후 압력, 습도, 온도, 화학조성 등의 연소 및 후처리 조건에 따라 성장 과정 중 달라지는 물리적 형상에 의해 결정되므로 연소과정 및 후처리 과정의 공학적 제어를 통해 입자의 광학 특성과 연결해줄 수 있는 고리를 제시할 수 있다.

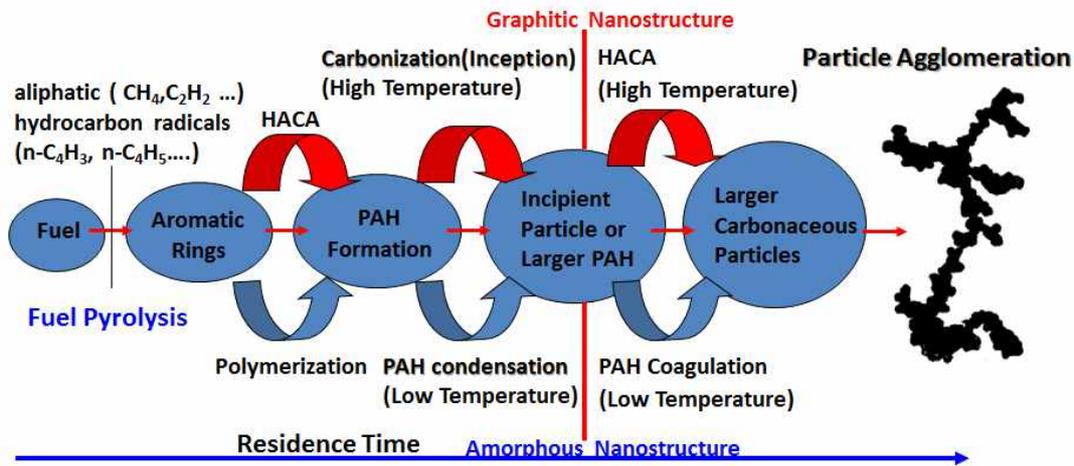


Figure 1.4 Growth Process of Primary Source Particulate Matter Generated by Pyrolysis of Fuel^[3]

1차 발생원 미세먼지에 대한 정확한 물리적/화학적 정의는 명확히 확립되어 있지 않으나, 대체로 탄소화합물이 주로 고온 산화 과정을 거쳐 Elemental Carbon(EC)와 유사한 형태로 존재하는 잔류분 즉 Black Carbon(BC)에 대한 정의를 인용하고 있다. 여기서 EC는 그래핀의 탄소층 결합과정에서 발견할 수 있는 순수한 Elemental Carbon을 의미하는 것이 아니라 일정 온도 이상에서 연소 산화 과정을 거친 뒤 생성된 (고체) 탄소의 Fraction을 의미하는 것이기 때문에 연소조건 및 후처리 과정에 따라 Figure 1.5에 도시된 유사 탄소 입자(Carbonaceous Particulate Matters of Aerosol)인 Brown Carbon(BrC)와 Organic Carbon(OC)가 생성될 수 있다.

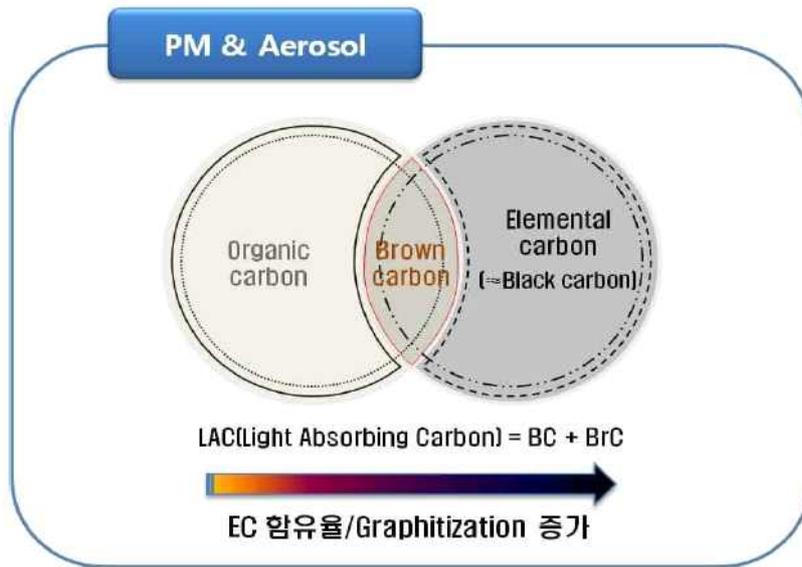


Figure 1.5 Composition of Carbon Particles Generated by Combustion Conditions

아울러 1차 발생원 미세먼지 입자는 기본적으로 EC에 가까운 성질을 갖게 되므로 소수성(Hydrophobic)이 강하지만 BC의 불규칙한 구조와 BC 가장자리에 응축된 CH-와 같은 카본 Functional Group의 영향으로 활성화된 사이트에 대기 중에 존재하는 O₃, SO₂, NO₂ 등이 결합(Absorption or Condensation)하여 친수성(Hydrophilic)이 강해지게 되면 생성과정 중 입자의 물리적 크기가 확장될 수 있다.

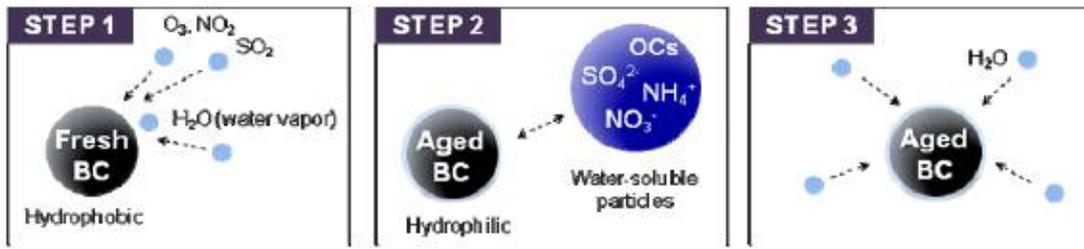


Figure 1.6 Heterogeneous Reaction and Growth Process of BC Surface

1차 발생원 미세먼지 입자의 화학적 성분과 광학 특성은 일반적으로 미세먼지는 에어로졸 입자와 유사한 개념으로 포괄적인 입자의 개념이지만, 1차 발생원 미세먼지는 주로 카본 입자(carbonaceous aerosol)를 지칭하는 경우에 주로 사용되며 그 중 매연 입자(soot, 일종의 Black Carbon, BC)를 지칭하는 용어로 혼용되어 사용되고 있다. 일반적으로 카본 입자는 물리적/화학적/광학적 특성을 바탕으로 Figure 1.7에 도시된 바와 같이 분류할 수 있으나 앞서 설명한 것과 같이 대다수 카본 입자는 연소과정을 통해서 생성되고 주어진 조건에서 다양한 방법으로 성장하고 서로 결합 (BC+BrC, BC+H₂O+other chemical compounds.... etc.)할 수 있는 성질로 인해 물리/화학/광학적 특성이 성장 과정 중 변할 수 있다.

	Thermochemical Classification	Molecular Structure	Optical Classification
↑ Refractiveness	Elemental Carbon (EC)	Graphene Layers (graphitic or turbostratic)	Black Carbon (BC)
	Refractory Organics	Polycyclic Aromatics, Humic-Like Substances, Biopolymers, etc.	Colored Organics
	Non-Refractory Organics (OC)	Low-MW Hydrocarbons and Derivatives (carboxylic acids, etc.)	Colorless Organics (OC)
			↑ Specific Absorption

Figure 1.7 Classification of Chemical, Physical, and Optical Carbon Particles^[4]

미세먼지 입자에 의해 생긴 기후변화와 관련된 다른 연구를 살펴보면 미세먼지의 복잡한 물리적 과정이 공존하기 때문에, 미세먼지의 성분 중 BC 및 OC의 작용과 역할에 대한 연구결과가 많은 편차를 보이고 있다. 이들 연구결과 가운데 BC의 온난화 영향을 강조한 Ramanathan & Carmichael의 논문을 IPCC 자료와 비교한 것을 보여주고 있다. 문헌(IPCC TAR, 201x)이 BC에 의한 Snow W/m^2 albedo 감소의 복사 강제효과를 $0.1 W/m^2$ 로 평가하고, 전체 Aerosol(BC 포함) 복사 강제효과를 -1.2 로 평가 하였지만, 또 다른 연구(Ramanathan & Carmichael)에서는 BC의 복사강제력을 $0.9 W/m^2$ 로 평가하여 BC를 CO_2 에 버금가는 기후변화물질로 강조하고 있다.^[5] 이와 같은 연구의 편차는 미세먼지 입자의 광학 특성(방사율, 굴절지수)이 정확히 정의되지 않기 때문이다.

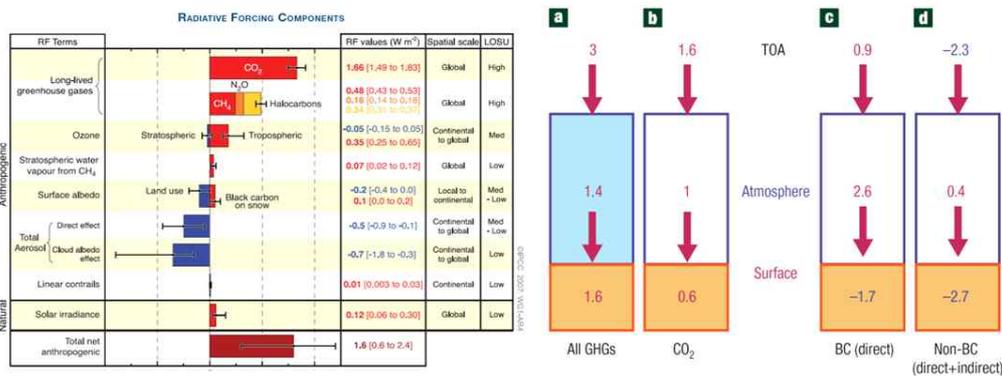


Figure 1.8 Comparison and Deviation of Radiative Forcing of Particulate Matter^[5]

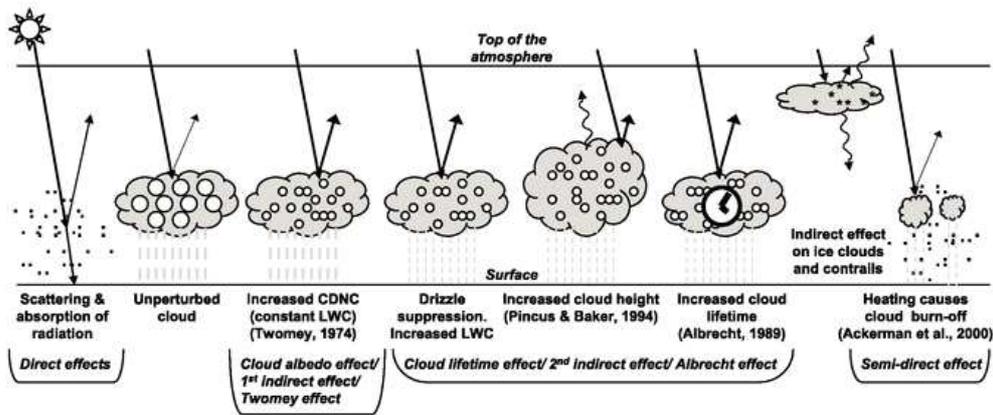


Figure 1.9 Atmospheric Heating and Cooling by Particulate Matter in the Atmosphere^[6]

대기로 배출된 미세먼지는 Figure 1.9에 제시되어있는 바와 같이 대기 및 구름과 상호작용을 함으로써, 구름의 생성, 태양에너지의 흡수, 산란 및 반사 등 매우 복잡한 물리적 과정을 통해서 기후에 영향을 끼친다. 특히 1차 발생원 미세먼지와 유사한 Black Carbon(BC)은 태양에너지의 흡수 능력이 탁월해서 대기의 가열에 영향을 주지만, 성장 과정에서 생성되는 Organic Carbon(OC)은 Aerosol의 형성을 도와서 대기의 냉각화에 영향을 준다고 알려져 있다.



Figure 1.10 Source of PM2.5 and Air Pollutant Emissions by Power Plant

이와 같은 사회적 문제가 대두되면서 정부에서는 2015년 1월부터 2.5 μm 이하의 초미세먼지(PM2.5)에 대한 규제를 시행하였고 “대기오염 실시간공개시스템, www.airkorea.or.kr” 을 통해 우리나라 전역의 미세먼지 농도를 공개하고 있다. 환경부에 따르면 국내 초미세먼지(PM2.5)의 1차 배출원중 가장 많은 배출원으로써 발전소를 14%로 손꼽았으며, 이 중 석탄을 연료로 사용하는 석탄화력발전소에서의 대기오염물질 배출량이 가장 많은 것으로 나타났다. 이러한 화력발전소의 굴뚝에는 미세먼지의 배출농도 저감을 위해 탈황장치와 습분(mist)제거기가 장착되어 관성이나 원심력을 이용해 오염물이 포함된 습분을 없앨 수 있게끔 되어있다. 그러나 미세먼지 농도측정을 위한 센서는 장착되어있지 않다. 국내에서 사용되어지는 미세먼지 농도를 측정하는 방법은 중량농도법, 광산란법, 베타선흡수법 등이 있다. 농도측정에 주로 사용되는 중량농도 법은 정확하지만 입자 형태로 배출되는 미세먼지만 측정할 수 있고, 24시간 동안

먼지를 포집하는 점, 측정 전·후 일정한 온도와 습도에서 무게를 측정하기 위해 시간이 오래걸리기 때문에 실시간 측정에 용이하지 않다는 단점을 지니고 있다. 광학측정 기반의 실시간 측정방법인 광산란법이나 베타선흡수선 법은 중량 법과 비교했을 때 측정시간은 짧지만, 정확도가 낮으며, PM2.5의 발생 원인의 대부분을 차지하고 있는 탄화수소계 연료에서 발생하는 1차 발생원 미세먼지의 농도를 정확하게 측정하기 위해서는 연소조건(연료, 온도, 공연비 등)과 연소 후 처리조건(상대습도, 화학성분, 체류시간 등)을 고려한 입자의 화학적 요소와 물리적 요소를 고려한 광학 특성(광산란+광흡수)에 대한 데이터베이스가 반드시 필요하다.

화력발전소에서 주로 사용되어지는 석탄은 석탄화도에 따라 이탄, 갈탄, 아역청탄, 역청탄으로 구분되어지는데, 석탄화도가 높을수록 수분함량이 낮거나 고정탄소와 발열량이 크고^[7], 종류와 성상, 연소 온도 및 체류시간에 따라 배출입자의 성상에 큰 차이를 보이는 것으로 보고되고 있다.^[7,8,9,10,11,12] 따라서 배출되는 미세먼지 입자의 환경학적 영향을 이해하고, 피해를 최소화 하기 위해서는 화학 조성에 대한 연구 또한 필수적이다.

1.2 연구 목적 및 내용

1차 발생원 미세먼지에 대한 데이터베이스 구축을 위해 많은 연구자들은 연료 종류, 압력, 파장 등의 조건에 따른 입자의 물리/화학/광학적 특성을 분석해왔다. KÖYLÜ는 다양한 연료(아세틸렌, 프로필렌, 에틸렌, 프로판) 그을음의 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 그을음 집합체의 구조를 조사하였다. 프랙탈 특성 및 실제 투영된 그을음 응집체 구조 특성 사이의 관계를 연료 유형 및 화염 조건에 영향을 받지 않는 상대적으로 독립적인 그을음의 내구성 특성으로 보았다.^[13] CHOI 는 중량 측정 샘플링과 광소멸 기술(GSLE)이 사용된 TCRN(Transmission Cell Reciprocal Nephelometer)를 사용하여 디젤 및 바이오 디젤 그을음에 대해 압력, 파장 및 연료의 종류가 무차원광소멸계수의 측정에 미치는 영향을 분석하였다. 선행연구를 바탕으로 탄화수소계 연료의 상이한 H/C의 비율에 따라 그을음의 H/C 비율도 영향을 받음을 확인하였다. 같은 연료를 사용하더라도 화염 종류(선형 확산 화염, 예혼합화염, 동축류 확산 화염 등)에 따라 그을음의 d_p (1차 입자의 직경)와 R_g (회전반경)가 다르게 나타났다. TRCN에 그을음이 증착되면 필터에 채집하는 그을음 질량을 감소시켜 f_v 와 f_{vg} 가 동일하다는 조건을 위반하기 때문에 K_e 계산시 36%의 오차를 초래함을 확인하였다. 파장 632.8 nm의 입사광에서 디젤과 바이오 디젤의 평균 K_e 는 각각 11.1 ± 0.5 , 11.8 ± 0.5 였으며, 1064 nm 에서는 각각 10.5 ± 0.3 , 9.4 ± 0.3 로 측정되었다. 즉 5 atm의 고압조건에서 파장이 증가함에 따라 디젤 및 바이오 디젤 그을음의 무차원광소멸계수는 감소하였다. 또한 그을음의 d_p (1차 입자 직경)는 증가하였고 R_g (회전반경)가 감소함을 확인하였다. 나노 구조 연구에 따라 고압 조건에서 디젤 및 바이오 디젤 그을음의 흡연 특성 수준이 증가한 것으로 나타났다.^[14] CHOI 등은 아세틸렌 화염에서 발생된 그을음 부피 분율의 값을 획득하였다. 광소멸 측정을 샘플링 중량 측정과 비교하기 위해 온도 및 그을음 농도 프로파일을 측정하였으며, 중량 측정 매연 부피 분율로 광학 측정값을 보정함으로써 8.6+1.5의 무차원광소멸계수를 측정하였다.^[15] Amin 등은 1차 입자 크기 분포 및 그을음 응집체의 프랙탈 특성에 대한 압력의 영향을 보기 위해 3~10 atm의 N₂를 희석한 에틸렌 공기 역류 확산 화염에서 TSPD를 수행하였다. 3기압에서 17.5 nm였던 평균 입자 직경은 10기압에서 47 nm로 증가하였고, TEM 이미지를 분석한 결과 1차 입자와는 달리 그을음 응집체는 분산됨을 확인하였다. 골재 크기 분포의 기하 평균은 압력에 대한 특정 의존성 없이 10.2에서 15.9 까지 다양하였다. 그을음 골재의 D_f (프랙탈 치수)는 압력과 무관하게 값이 1.61에서 1.67로 나타났고, k_f (프랙탈 프리 팩터) 또한 압력에 따른 큰 변화 없이

1.68에서 1.86으로 나타난 것으로 보고되었다.^[16] Wang 등은 중터널, 도시, 산 꼭대기 및 북중국의 장소에서 그을음 입자를 수집하여 TEM분석을 실시하였다. 그을음의 분류 결과 기본형, 부분 코팅형, 매립형으로 분류 되었으며, 그을음 입자의 D_f (프랙탈 치수)는 기본형 < 부분 코팅형 < 매립형의 순서로 1.80에서 2.16까지 증가하였다. 즉 그을음 골재가 다른 구성요소로 코팅되어있을 때 D_f 가 증가한다고 보고하였다. 또한 상대습도 (RH)가 높으면 코팅이 더욱 빠르게 진행됨을 보고하였으며, 결론적으로 그을음 입자가 장거리 이동을 하는 동안 2차 유기 및 무기 에어로졸, 수증기와 상호작용을 함으로써 산꼭대기 등에서 더 큰 D_f 를 가지며 크기가 작아졌다.^[17] Qi Yuan 등은 티베트 고원의 계곡에 있는 나무가 불타므로써 생기는 그을음 입자에 대해서 D_f 와 노화특성을 밝히고, 지역 기후에 미치는 영향을 연구하였다. 전체 입자의 64%가 그을음 함유 입자였으며, 대부분 황산염 또는 유기 코팅으로 인해 노화된 것으로 나타났다. D_f 는 기본형 그을음(1.75 ± 0.08) < 부분 코팅된 그을음(1.82 ± 0.05) < 매립된 그을음(1.88 ± 0.05)으로 나타났다. 노화과정은 그을음 입자의 전체 크기를 확대시키고 그을음의 압축성을 증가시켰다. 그을음 노화는 야간에 높은 상대습도(RH)에 의해 좌우된다. 배출원 및 코팅과정 외에도 상이한 상대습도로 인한 에어로졸의 코팅은 D_f 에 큰 영향을 미치는 중요요소라고 보고하였다. D_f 의 계산 과정에서 프랙탈 프리팩터인 k_g 값이 D_f 와 유사한 경향을 나타냄을 발견하였으며, k_g 값은 기본형 그을음(2.06 ± 1.17) < 부분 코팅된 그을음(2.82 ± 1.13) < 완전 코팅된 그을음(3.26 ± 1.13)으로 나타났다. D_f 와 k_g 의 값이 높을수록 고연령 매연 입자의 압축된 구조를 반영하였다.^[18] 이는 앞선 Wang의 연구결과와도 맥락이 일치했다. Prasanna 등은 적외선 영역에서 그을음의 흡수 특성에 대한 프랙탈 매개변수의 영향을 연구하였다. 프랙탈 파라미터, D_f 와 k_f 는 저온에서 광흡수에 큰 영향을 미치지만, 고온에서는 중요하지 않다고 보고하였다. D_f 와 k_f 는 광학 크기 파라미터 x 와 굴절률 m 에 따라 크게 변하였다. D_f 가 크면 입자의 반경이 작고, k_f 의 감소에 따라 회전반경이 증가함에 따라 회전하였으며 $D_f < 2$ 일 경우 개방형 구조를 가졌으며, $D_f > 2$ 일 경우 폐쇄형구조를 나타내었다. 폐쇄형 구조에 가까울수록 개방형 구조에 비해 높은 흡수율을 나타낸다고 보고하였다.^[19] 장유훈 등은 석탄 연소시 온도 변화에 따른 PM 2.5 내 탄소 에어로졸의 화학성분의 변화를 4가지(550°C, 700°C, 900°C, 1100°C)의 온도조건하에 EC/OC 분석을 통해 진행하였으며, 그 외 6개 그룹의 개별 유기성분 (PAHs, n-alkanes, hopanes, dicarboxylic acids, n-alkanoic acids, levoglucosan)을 정성, 정량 분석하여 석탄 연소에서 주로 배출되는 유기성분들이 무엇인지 파악하였다. 연소 온도가 낮을 경우 OC 농도가 가장 높았고, 700°C에서는 EC가 가장 높았으며, 이는 석탄의

불완전 연소에 기인한 것으로 보고하였다. 6그룹의 개별 유기 성분들은 낮은 온도에서는 모두 검출되었지만, 700°C 이상에서는 PAHs와 hopanes, levoglucosan은 검출되지 않았다고 보고하였으며, 이는 휘발성 가스성분이 완전연소하였기 때문으로 판단하였다. 900°C 이상의 온도에서는 EC는 검출되지 않았으며 미량의 OC만 검출되었다. 이를 무기물의 흡착에 의한 보호막 때문에 미량의 OC가 반응하지 않고 잔존 하였다고 예측하였다.^[20]

이러한 선행연구들은 대부분 아세틸렌, 프로판, 에틸렌, 프로판과 같은 연료들에 대해서 진행되어져 왔으며, 미분탄에 대한 분석은 거의 이루어지지 않았음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 국내 수도권 미세먼지 중 14%로 가장 많은 1차 발생원 미세먼지 배출원인 화력발전소에서 주로 사용되어지는 연료인 등유와 미분탄의 연소과정에서 발생하는 미세먼지의 무차원 광소멸계수와, 미세먼지 입자의 물리적 크기와 형상에 따른 파라미터들이 광산란에 미치는 영향, 화학적 성분과 결합구조가 미세먼지 입자의 광흡수에 미치는 영향을 데이터베이스로 구축하는 것이다. 구축한 데이터베이스를 기반으로 광학식 측정방법에 중량법을 사용한 농도측정법을 보정하여 기존보다 빠르고 정확한 광소멸계수의 측정을 통해 미세먼지 입자의 농도 측정이나 줄어드는 입사광의 투과율을 계산할 수 있다. 또한 광산란과 광흡수에 따른 기후변화에 미치는 영향을 예측하기 위한 데이터베이스를 제공하는데에도 목적을 둔다. 따라서 무차원광소멸계수가 선행 연구에서 보고된바 없는 등유와 미분탄을 연료로 선정하였으며, 미세먼지 입자의 양 조절이 가능한 액체연료(등유)의 연소를 위한 동축류버너와, 고체연료(미분탄)의 미세먼지 입자의 공급이 가능한 전기로를 기반으로 한 연소장치를 제작하였다. 또한 미세먼지 입자의 무차원광소멸계수 측정을 위해 선행연구에서 사용되어진 GLSE를 기반으로한 Transmission Cell을 설계하였다. 중량농도법에 따른 입자의 농도 측정을 위해 필터를 사용하여 미세먼지 입자를 채집하였으며, 측정된 광소멸계수를 통한 분석을 뒷받침하기 위해서 미세먼지 입자를 채집한 샘플을 사용하여 미세먼지 입자의 물리적 형상에 따른 파라미터 분석을 위한 고분해능 광학투과전자현미경(HR-TEM) 분석과 화학적 구조, 성분 분석을 위한 라만분광(RAMAN Spectroscopy) 분석, EC/OC 분석을 실시하였다.

본 실험에서는 데이터베이스의 구축 단계이므로 선행 연구와 같이 압력과 파장을 바꾸지 않고 대기압, 광원인 레이저의 파장은 650 nm 으로 고정한 실험환경에서 연구를 진행하였다.

제 2 장 실험장치 및 분석방법

2.1 광소멸 측정장치 및 실험방법

입자에 의한 광소멸은 Figure 2.1에서 도시되어있는 바와 같이 입사광이 진행되는 경로상에 존재하는 입자의 형상과 화학적 특성에 의하여 흡수되거나 산란되어 줄어드는 현상으로 입자의 굴절지수(refractive index)에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^[21]

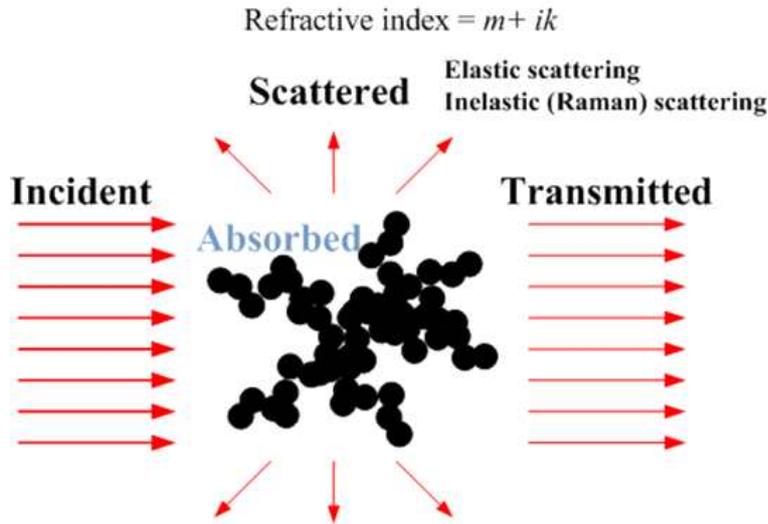


Figure 2.1 Light extinction (absorption and scattering) induced by particles^[14]

본 연구에서 입자에 의해 발생하는 광소멸을 측정하기 위해서 선행 연구에서 사용된 GLSE(gravimetric sampling and light extinction) 장치를 바탕으로 Figure 2.2와 같이 실험장치를 구성하였다.^[15] 이 실험장치는 광학적 방법으로 미세먼지 입자의 농도를 우선 측정하고, 필터 중량법으로 동시에 입자 농도를 측정할 수 있도록 구성되어 있다. 등유와 미분탄은 버너A와 버너B를 통해 각각 연소 되어 미세먼지 입자를 발생시키고 공기와 혼합되어 Transmission Cell(TC)에 유입된다. TC를 통과하는 동안 미세먼지 입자는 광원으로 사용된 650 nm 레이저 광에 노출되어 광흡수와 광산란을 일으키게 된다.

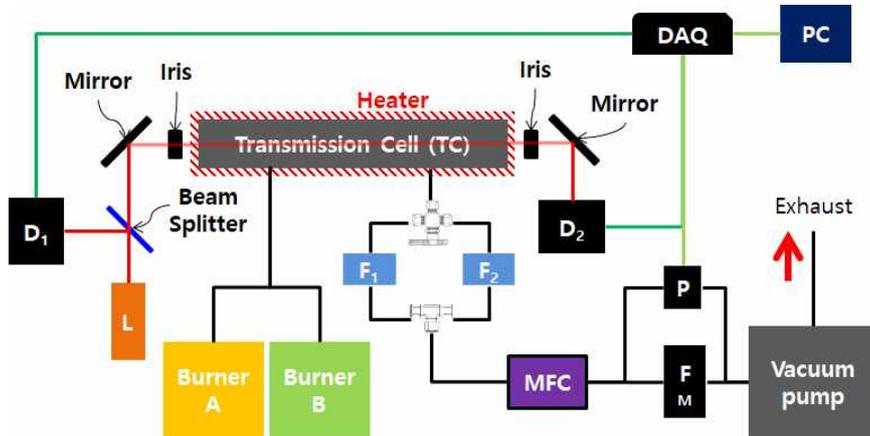


Figure 2.2 Schematic diagram of experimental apparatus for measuring photo extinction

TC는 Figure 2.3에 제시된 바와 같이 0.8 m × 0.08 m × 0.08 m의 직육면체 형태로 알루미늄으로 제작되었으며 내부에는 무광 흑색 페인트를 도포하여 빛의 반사나 산란을 억제할 수 있도록 하였다. 그리고 레이저 광이 투과할 수 있도록 지름 8 mm의 광학 창(BK7 window with anti-reflection coating)을 양 끝단에 장착하였다. 아울러 TC 하단부에는 실리콘 히터를 설치하여 열영동(thermophoresis) 효과에 의해 미세먼지 입자가 침착하는 것을 방지하였다.^[22] Figure 2.2에서 볼 수 있는 것처럼 TC 하류에는 진공 펌프가 장착되어 공기를 흡입할 수 있으며, 버너에서 발생된 미세먼지 입자와 함께 TC로 유입된다. 미세먼지와 함께 유입된 공기의 유량은 질량유량계(mass flow controller, MFC)와 불 유량계를 이용하여 일정하게 제어하였다.

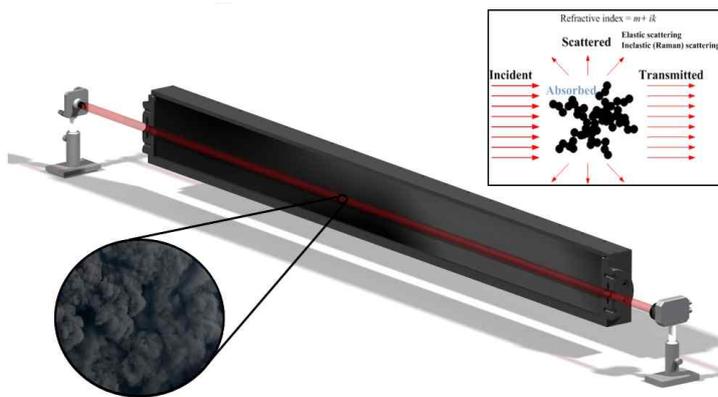


Figure 2.3 3D drawings of transmission cell (TC) used in the present study

TC로 유입된 미세먼지 입자의 농도는 광소멸이 일어나는 동안 필터 중량법을 이용하여 측정하였다. Figure 2.4는 TC 하류에 장착된 필터부의 구성을 보여주는 그림이다. 필터부는 TC내부에서 광소멸이 일어나는 동일 시간대에 입자의 채집이 가능하도록 3방향 밸브와 2개의 필터로 구성되어 있다. 연소가 시작되어 초기에 TC로 유입되는 미세먼지는 필터1 (F1)으로 채집하였고 광소멸을 광학적으로 측정하기 시작한 직후 밸브의 방향을 전환하여 필터2 (F2)에 미세먼지를 약 3분간 채집한 뒤 밸브의 방향을 다시 원위치로 전환하여 나머지 미세먼지를 필터1에 포집한 뒤 실험을 종료하였다. 필터의 재질은 유리 섬유이며 기공(pore) 크기는 약 0.7 μm 이다.

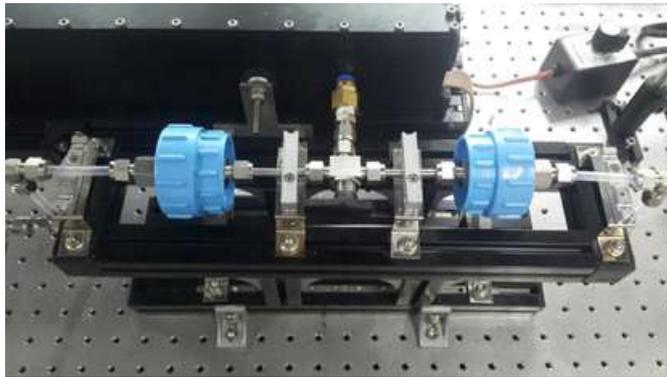


Figure 2.4 Filter assembly used to sample particulate matter

필터B의 질량을 미세먼지 채집 전후로 정밀 전자저울을 이용하여 각각 측정하고 그 차로 미세먼지 질량을 계산하였다. 본 실험에 사용된 정밀 전자저울의 성능은 Table 2.1에 정리되어 있으며, 실험 전 교정기관에 의뢰하여 교정한 뒤 사용하였다.

Table 2.1 Specification of an electronic scale

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

TC 내부로 유입된 미세먼지 입자로 인해 발생된 광소멸을 측정하기 위해 650 nm 레이저를 광원으로 사용하였고 광원의 강도 변화를 검출할 수 있도록 광검출기(Photo Detector)를 설치하였다. 실험 진행 중 레이저 광원의 안정성을 실시간으로 확인할 수 있도록 레이저 입사광을 Beam Splitter를 이용하여 50:50 비율로 분배한 뒤 광검출기1 (D1)를 통해 레이저 광의 출력을 실시간으로 확인하였고 TC를 투과한 레이저 광의 강도는 광검출기2 (D2)를 통해 측정하였다. Figure 2.3은 광소멸 측정 실험에 사용된 레이저와 광검출기의 구성 사진이며 구체적인 사양은 Table 2.2에 정리되어있다.



Figure 2.5 Configuration of a 650 nm laser, a beam splitter, and a photo detector

Table 2.2 Specification of a diode laser and a photo detector

Maker	Korea SCIENTIFIC Co.			
Model	KS3600			
Spec.	Wavelength	Power	Size	Rod Size
	650 nm	10 mV	∅30 × 82	∅10 × 150 mm
Maker	THORLABS			
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 nm × 10 nm

광검출기와 광원의 응답성은 광소멸의 계산에 필요한 광투과율(투과광과 입사광의 강도 비, I/I_0) 측정에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 실험 전 검증이 필요하다. 본 연구에서는 광검출기와 광원의 응답성을 확인하기 위해 광학 밀도(optical density)가 서로 다른 흡수식 중성(neutral density, ND)필터를 이용하여 인위적으로 입사광의 광소멸을 유도하고 광검출기로 측정된 광투과율과 식(2.1)로 계산된 광투과율을 비교하여 광검출기 및 광원의 성능을 검증하였다.

$$\text{Optical Density} = -\log(T/100), T=I/I_0 \quad (2.1)$$

Figure 2.6은 중성필터의 광학밀도를 증가시켜 입사광의 광소멸을 발생시킨 뒤 광검출기로 측정된 광투과율 결과와 식(2.1)로 의해 계산한 광투과율을 비교한 그래프이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 중성필터를 적용하여 측정된 광투과율은 식(2.1)로 예측한 이론 값과 잘 일치함을 알 수 있으며 자세한 결과는 Table 2.2에 정리되어있다.

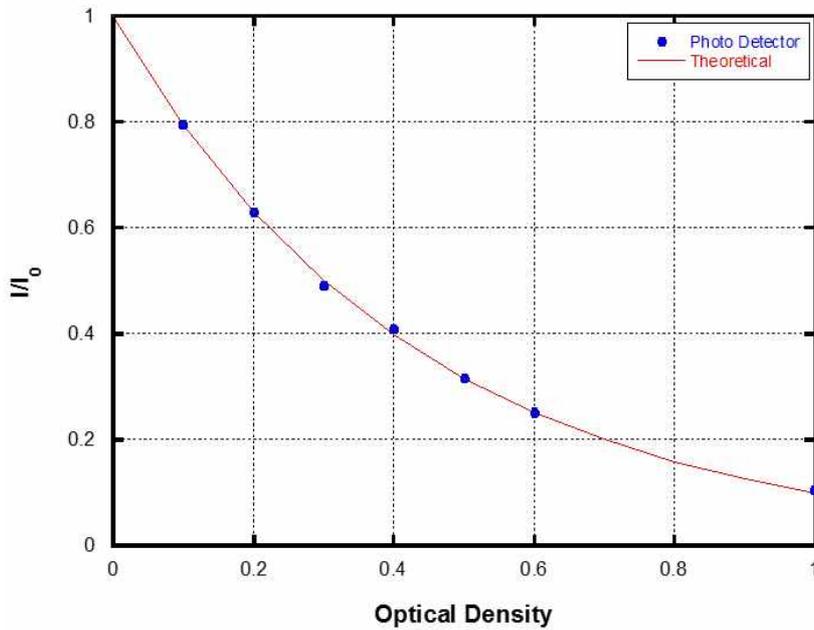


Figure 2.6 Optical transmittance comparisons between theoretical and measured values

Table 2.3 Summary of optical transmittance for OD ranging from 0.1 to 1.0

OD	Photo Detector	Theoretical	Error
0.10	0.7943	0.7943	-
0.20	0.6310	0.6310	-
0.30	0.4898	0.5012	2.27%
0.40	0.4074	0.3981	2.34%
0.50	0.3162	0.3162	-
0.60	0.2512	0.2512	-
0.98	0.0147	0.1000	4.7%

Figure 2.7는 Table 2.3에 정리된 광투과율에서 레이저 출력의 안정성을 테스트한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 미세먼지의 채집에 필요한 구간에서 안정적으로 레이저 광의 출력이 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.

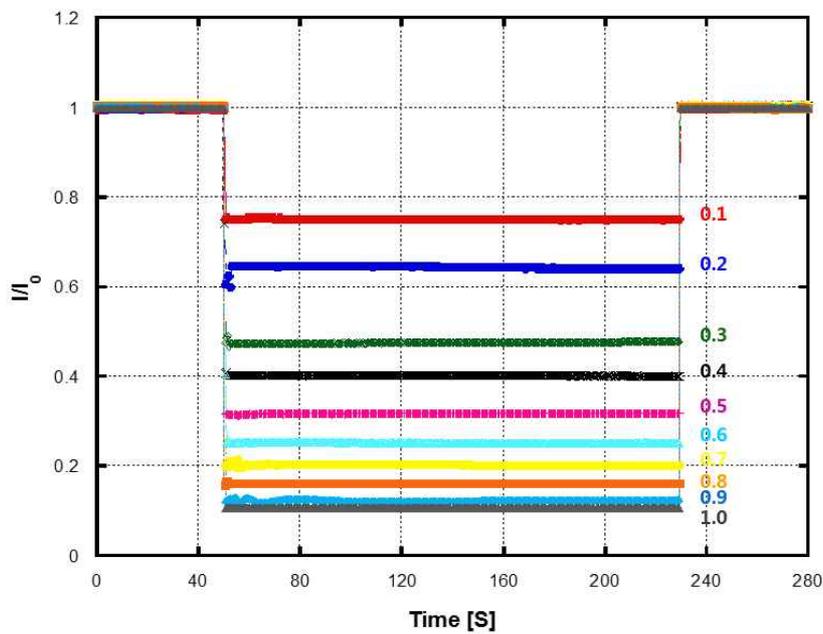


Figure 2.7 Verification of laser stability for sampling period

등유(액체) 연료 증발 및 유량을 제어하기 위하여 Bronkhorst 社의 증발기와 등유 전

용 액체 질량 유량 조절기(Mass Flow Controller, MFC)와 질소 전용 질량 유량 조절기를 사용한 액체연료 증발장치를 Figure 2.8에 도시된 것과 같이 구성하였다.

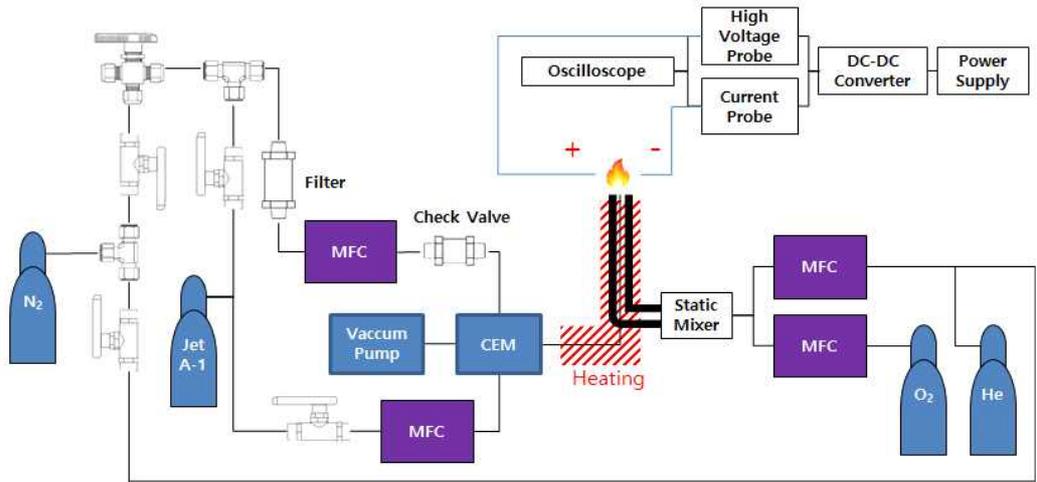


Figure 2.8 Schematic Diagram of Coaxial Diffusion Burner with Evaporation and Flow Control of Liquid Fuel

대기압 환경에서 등유는 액체 MFC에서 설정한 유량대로 증발기로 공급되며, 컨트롤러에서 설정된 포화온도 이상으로 가열되어 기화된다. 기화된 등유는 질소 MFC에서 공급된 캐리어 가스와 혼합되어 동축류 버너의 내축에 전달된다.

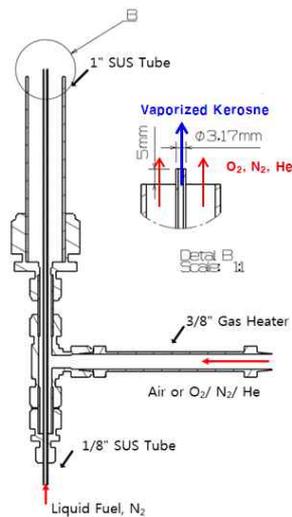


Figure 2.9 Profile of Coaxial Burner

Figure 2.9은 동축류 버너의 단면도이다. 동축류 버너의 내측과 외측의 내경은 각각 1.76 mm와 25.23 mm이며, 내측과 외측의 사이에는 산화제의 균일한 유동을 돕기 위해서 지름이 5.95 mm인 스테인리스 비드로 채워져 있다. 버너의 외측에는 동축류인 산화제가 원활하게 공급될 수 있도록 별도의 가스 라인이 연결되어 있다. 이때 내측으로 공급되는 등유가 액화하지 않도록 배관용 히터를 통해 충분히 가열한 뒤 버너의 외측에 공급하였다. 아울러 버너의 내측으로 공급되는 등유가 버너 팁에 도달하기 전 액화하는 것을 방지하기 위해서 버너의 외측 및 배관에는 선 히터를 감아 연료 공급 전부터 가열하였고, 스테인리스 비드를 통해 버너 내측도 가열될 수 있도록 하였다. 증발한 등유가 공급되면 스파크 점화기를 이용하여 확산화염을 생성시켰고, 생성된 화염이 부상하거나 날리지 않도록 연료와 산화제의 유량을 최적화하였다.

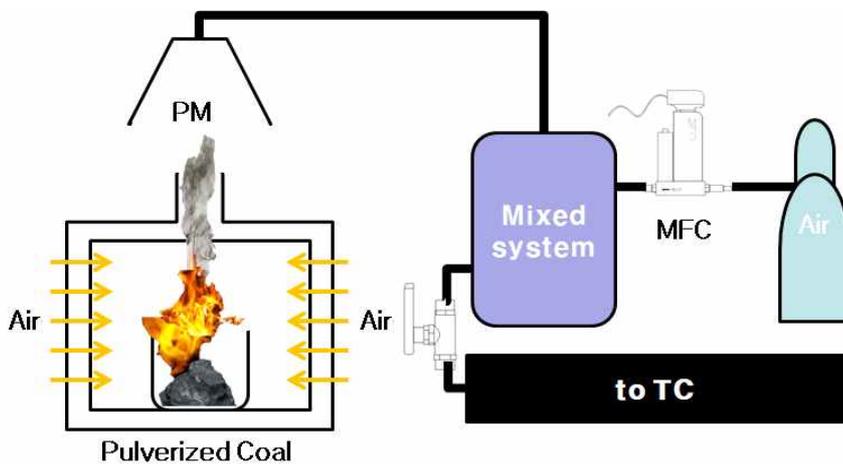


Figure 2.10 Schematic Diagram of Pulverized Coal Burner

Labhouse 社의 DMF-3T 전기로를 사용하여 미분탄의 발화점까지 가열하였고, 미분탄은 고온을 견딜 수 있는 세라믹 도가니에 담았다. 미분탄 발화 시 생성된 미세먼지 입자는 스테인리스 깔때기로 수집할 수 있게 하였다. 미분탄은 고체 가연물이고 밀폐된 공간에서 연소가 진행되기 때문에 실험시간 동안 지속적으로 연료를 공급하기 쉽지 않다. 따라서 연소과정 중 일정하게 미세먼지 입자가 발생하지 않기 때문에 Mixed System을 사용해 일차적으로 미세먼지 입자를 수집한 뒤, MFC로 일정한 유량을 공급하여 Transmission Cell 내부로 미세먼지 입자가 일정한 양이 통과할 수 있게 하였다.

약 20 g의 미분탄을 도가니에 넣어 실험을 진행하였고, 미분탄이 담긴 도가니는 전기로의 온도를 600 °C로 설정한 뒤, 설정 온도에 수렴하였을 때 전기로 안에 투입하였다. 투입된 미분탄은 발화하기까지 약 21분 30초가 소요되었으며, 발화된 이후에 30분간 연소 된 뒤 소화되었다.

Table 2.4 Flash Point by Type of Coal^[19]

Kind of Coal	District	Glow Point	
Bituminous	Georgetrown, III	456°C	853°F
Bituminous	Bennett.Station, III	496°C	925°F
Bituminous	Herrin, III	440°C	824°F
Lignite	Manitoba	526°C	979°F
Semi-bituminous	Castle Gate, Utah	528°C	982°F
Anthracite	Pennsylvania	600°C	1112°F
Coke		606°C	1123°F

Table 2.4는 각기 다른 종류의 석탄의 발화점을 나타낸 것이며, 이를 바탕으로 미분탄의 발화점을 찾아내기 위해 표를 참고하여 역청탄에서 가장 낮은 온도인 440 °C부터 가장 높은 온도인 606 °C까지로 전기로의 온도를 점차 올리는 방법을 사용했다. 10회 이상 반복실험 결과 사용된 미분탄의 발화온도는 약 550°C에서 발화하였고, 따라서 미분탄의 연소 온도를 600 °C로 설정하고 실험을 수행하였다.

2.2 미세먼지 입자의 물리적·화학적 특성 분석방법

전자 투과 현미경(transmission electron microscope, TEM)은 전자현미경의 한 종류로 광원과 광원 렌즈 대신 전자빔과 전자렌즈를 사용한 현미경으로 광학현미경과 기본 구조는 같다. 가속 전자를 광원으로 사용하고 광원으로 쓰이는 전자는 음전하를 띠고 있어서 전자파나, X-선에 비하여 물질과 아주 민감하게 반응하여 강하게 회절 되므로 극부적인 원자 배열의 흐트러짐까지도 정량적으로 분석할 수 있다. 특히 전자빔은 전자기렌즈 등으로 수 Å 이내로 손쉽게 집속 시킬 수 있어서 미소 영역의 구조를 직접 관찰할 수 있다.

Figure 2.11은 본 실험에 사용한 TEM 분석기이다. 스펙은 Table 2.5와 같다.



Figure 2.11 Image of TEM Analyzer

Table 2.5 Specification of TEM Analyzer

Maker	JEOL(Japan)
Model	<ul style="list-style-type: none"> JEM-2010
Spec.	<ul style="list-style-type: none"> Guaranteed Resolution : 1.4 Å (lattice) and 1.94 Å (point to point) Accelerating Voltage : 80, 100, 120, 160, 200 kV Magnification (at 200 kV) Standard magnification mode : 2,000× to 1,500,000× Selected area magnification mode : 2,000× to 1,500,000× Low magnification mode (LOW MAG) : 50× to 1,000× Electron diffraction camera length : Selected area electron diffraction : 8 to 200 cm

연소과정에서 발생하는 미세먼지 입자는 주로 탄소성분으로 이루어져 있고, 탄소성분은 원소탄소(Elemental Carbon, EC)와 유기 탄소(Organic Carbon, OC)로 구분될 수 있다. EC는 검은 탄소(BC) 또는 흑연화 탄소라고 불리고 불순한 흑연과 비슷한 화학적 구조로 되어있다. 주로 탄화수소계 연료의 연소 때문에 생성되는 1차 오염 물질이다. OC는 탄화수소와 산소화물의 혼합물(연소 및 2차 유기 에어로졸 형성 때문에 생성됨)로 1차 오염 물질로 연소를 통해 입자 상태로 직접 배출되거나, 광화학 반응을 통해 2차 오염 물질로서도 생성될 수 있다.

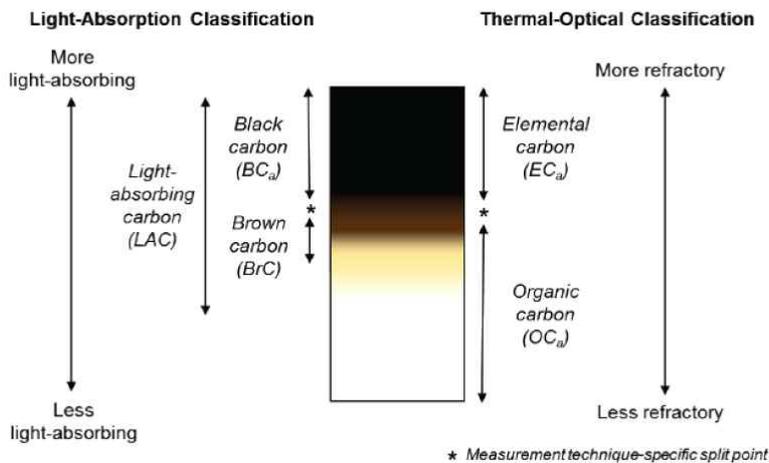


Figure 2.12 Comparison of Organic Carbon & Elemental Carbon

EC/OC의 함량은 측정방법에 따라 다르게 나타나는데 본 연구에서는 열 광학적 분석법(Thermal-optical analysis)인 NIOSH5040 분석법을 기초로 한 실시간 탄소측정기(Thermal Optical OC/EC Analyser, Sunset Laboratory Inc, USA)를 이용하여 등유와 미분탄 연소과정을 통해 만든 20개의 시료에 대하여 열 광학 조건을 다르게 하여 EC/OC 함량을 측정했다. 열 광학적 분석법은 탄소성분의 휘발온도 차이와 빛 흡수특성을 이용한 분석법이다. Figure 2.13은 EC/OC 분석기의 개략도를 나타낸 것이다. 이 분석법은 크게 헬륨(He)과 산소/헬륨(O₂/He) 단계로 이루어져 있으며, 헬륨 단계에서는 산소가 없는 순수 헬륨을 흘려주면서 온도를 높여 필터에 포집된 유기 탄소성 에어로졸을 휘발시킨다. 그 뒤 산소가 포함된 헬륨을 흘려주면서 온도를 증가시키면 필터에 남아있는 원소 탄소성 에어로졸이 산화된다. 필터로부터 분리된 유기 탄소성 에어로졸과 원소 탄소성 에어로졸은 이산화탄소로 환원되어 메탄으로 환원된다. 환원된 메탄가스의 농도를 측정하여 EC와 OC를 측정한다.

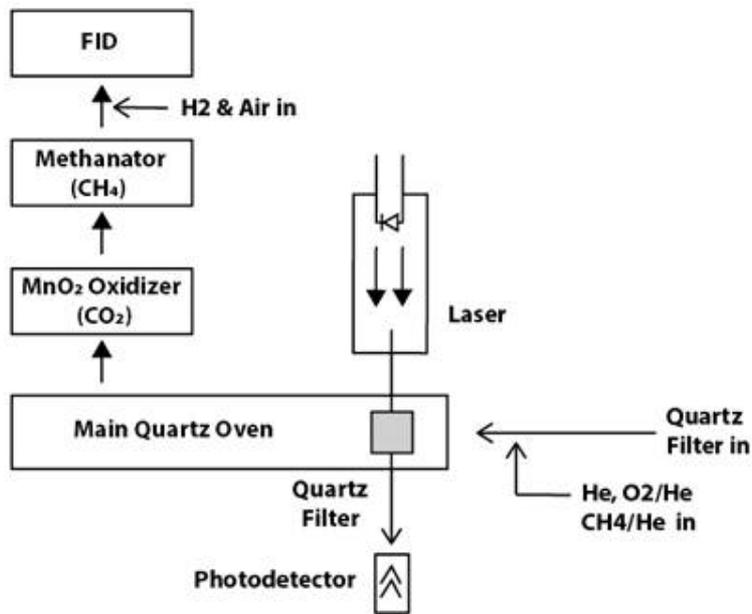


Figure 2.13 Schematic of EC/OC Analyser

일부 유기 탄소성 에어로졸은 헬륨 단계에서 탄화되거나 열 분해되어 필터로부터 휘발되지 않고 남아있게 되는데, 이렇게 생성된 물질을 POC(Pyrolyzed or charred OC)라 하며 EC와 같이 빛을 흡수하는 특성을 띤다. POC는 산소/헬륨 단계에서 산화되어 EC와 함께 동시에 측정되기 때문에 POC를 보정하기 위해서 레이저를 사용한다. POC의 양과 빛의 흡수량은 비례하기 때문에 이를 이용해서 빛의 세기 변화를 통해 POC의 정량이 가능하다. 빛의 세기는 헬륨 단계에서 POC가 생성됨에 따라 감소하고, 산소/헬륨 단계에서 POC가 제거됨에 따라 다시 증가한다. 헬륨 단계에서 측정된 탄소의 양과 POC를 합하여 OC의 양을 산출하며, 산소/헬륨 단계에서 측정된 탄소의 양에서 POC를 빼서 EC를 계산한다. POC의 양을 측정하는 방법으로 광산란법을 사용하는 NIOSH 프로토콜을 사용하였다. 등유 8개, 미분탄 12개, 총 20개의 연소과정에서 발생한 PM2.5를 포집하였다. 석영 섬유 필터(8×10 in, Whatman, UK)를 사용하여 6.5 L/m의 유량으로 채취하였다. 시료의 탄소분석은 펀치를 이용하여 직경 1cm의 원 형태로 잘라 Thermal optical OC/EC analyzer로 분석하였다. OC는 $OC=OC1+OC2+OC3+OC4+OC5+OC6+POC$ 로 나타내고, EC는 $EC=EC7+EC8+EC9+EC10+EC11+EC12-POC$ 로 계산되어 진다. TC는 EC와 OC의 합으로 나타낸다. Table 2.6는 NIOSH5040 프로토콜의 단계별 온도와 체류 시간을 나타낸 것이다. NIOSH 프로토콜에 따라 870°C까지 온도를 올려 분석을 하였다.^[23]

Table 2.6 Thermo-optical Analytical Experimental Parameters of the NIOSH5040 Protocol

Step	Gas	Hold Time (second)	Temp. (°C)
1	Helium	10	1
2	Helium	80	310
3	Helium	80	475
4	Helium	80	615
5	Helium	110	870
6	Helium	45	550
7	Oxygen	45	550
8	Oxygen	45	625
9	Oxygen	45	700
10	Oxygen	45	775
11	Oxygen	45	850
12	Oxygen	110	870
13	Calibration Ox	120	1

Figure 2.14는 본 실험에 사용한 EC/OC 분석기이다. 스펙은 Table 2.7와 같다.



Figure 2.14 Image of EC/OC Analyzer

Table 2.7 Specification of EC/OC Analyzer

Maker	Spec.
Maker & Model	<ul style="list-style-type: none"> Sunset Laboratory & Lab OC-EC Aerosol Analyzer
Spec.	<ul style="list-style-type: none"> Main oven <ul style="list-style-type: none"> - Dimensions : 406.5 × 406.5 × 342.9 mm - Weight : approximately 13.6 kg FID/Valve units (combined stack) <ul style="list-style-type: none"> - Dimensions : 355.6 × 279.4 × 279.4 mm - Weight : approximately 13.6 kg Power Requirements : 120 / 240 VAC; 12 A Computer/Software : A PC-type is provided with Windows XP Pro and Sunset Laboratory Inc. proprietary software. Performance Characteristics <ol style="list-style-type: none"> Minimum quantifiable total OC – 0.1 μgC Minimum quantifiable total EC – 0.1 μgC Maximum instrument blank contribution – 0.1 μgC (typical < 0.01 – 0.05 μgC) Optical Configurations Using 6MW Diode Laser for Pyrolysis Correction : Transmittance – Standard Detection Method : Flame Ionization Detector Support Gas Requirements <ol style="list-style-type: none"> He(99.9999% or better) - Hydrocarbon and CO₂ < 1 ppm 5% Methane in Helium Balance – He (99.995%), Methane CP grade or better, certification to 2%). 10% Oxygen in Helium Balance - (99.999% or better) Air (Grade 0.1 or equivalent) Hydrogen (99.997 or better)

라만 분광법은 분자에 입사된 빛이 산란으로 방출될 때 입사된 빛 중 일부가 물질의 진동에너지만큼 포논(Phonon)을 방출하여 에너지를 잃게 되는 라만 현상을 측정하여 분자 구조에 대한 정보를 얻는 방법이다. Figure 2.15과 같이 진동운동을 하는 분자에 단색광의 입자를 쬐어줄 때 그 분자가 가지는 진동자들이 입사광의 에너지를 자신이

진동하는 에너지만큼 흡수, 방출 또는 아무 변화 없이 그대로 통과시켜 입사광의 에너지와는 다른 3가지 형태의 빛을 방출하게 된다. 분자가 외부로부터 입사된 빛 에너지에서 일정 에너지를 흡수하여 더 낮은 진동수를 내보내는 Stokes scattering, 이미 들떠있는 분자들로부터 에너지를 얻어서 더 높은 진동수를 가지는 Anti-Stokes scattering, 그리고 입사광과 동일한 에너지를 내는 Rayleigh scattering으로 나뉜다.

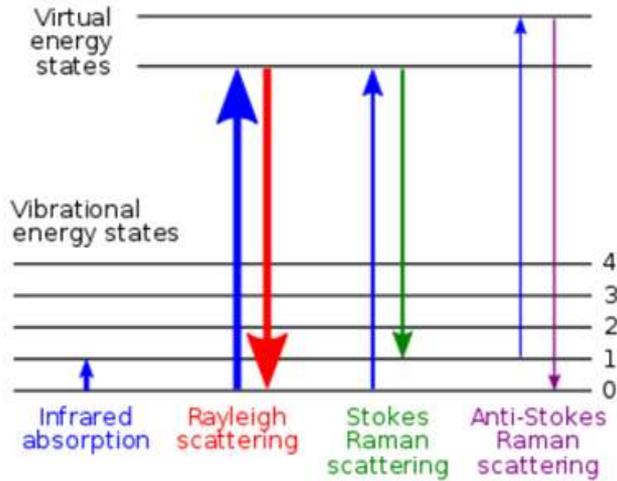


Figure 2.15 Types of Raman Scattering

라만 현상은 빛이 분자에 영향을 끼쳐서 분자의 결합, 전자구름과 상호작용을 할 때 발생한다. 광자가 분자를 바닥 상태에서 가상의 에너지 준위로 들뜨게 한 뒤, 분자가 안정해지기 위해 광자를 방출하면서 처음과는 다른 에너지 준위로 내려간다. 처음 준위와 나중 준위의 에너지 차이만큼 방출된 광자가 진동수를 다르게 만든다. 만약 분자의 최종 진동 에너지 준위가 처음 준위보다 에너지가 더 많다면, 전체 계의 에너지 보존을 위해서 방출된 광자의 진동수는 낮은 쪽으로 옮겨간다. 이런 주파수의 변화를 Stokes shift 라고 한다. 만약 최종 진동 에너지 준위가 처음 에너지 준위보다 에너지가 더 적다면, 방출된 에너지는 더 높은 주파수로 옮겨가고, Anti-Stokes shift라고 부른다. 이때 산란하는 빛의 파장 변화(Shift)와 빛의 강도(Intensity)를 CCD 검출기로 측정하여 Rayleigh 산란과 비교 하였을 때 Stokes/Anti-Stokes 산란이 얼마만큼 Shift 되었는지를 통해 해당 물질의 구조와 특성, 분자 상호 간 결합상태 등 분자 구조를 알 수 있다.

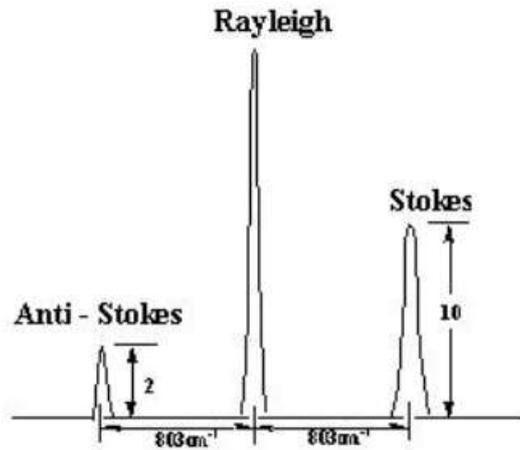


Figure 2.16 Frequency and Strength of the Raman Band

본 연구에서 사용된 라만 분광 시편은 미분탄, 등유의 연소과정에서 발생한 미세먼지 입자이고 주로 탄소성분으로 이루어져 있다. 일반적으로 탄소계의 라만 분광에서 발견되는 Peak의 종류는 대표적으로 G_{peak} 와 D_{peak} 2가지가 있다. G_{peak} (약 $1580\sim 1585\text{cm}^{-1}$)는 Figure 2.17에 제시된 바와 같이 6각형 구조의 탄소 원자들이 인접한 원자와 반대 방향으로 진동하는 모드인 E_{2g} 진동 모드에 의해 생성되고, 흑연 관련 물질들에서 공통으로 나타나는 피크이기 때문에 흑연(Graphite)의 앞글자인 G로 표기한다. 탄소 구조의 흑연화 과정에서 발견되는 D_{peak} 는 Figure 2.17와 같이 진동 방향이 외부로 향하는 A_1' 진동 모드에 의해 생성된다. 대칭성 때문에 완벽한 격자구조에서는 관찰할 수 없고 무정형한 탄소 구조에서 발견된다. 에너지를 갖는 포논에 의한 비탄성 산란과 결손/치환이 많이 된 구조물일수록 피크의 강도가 크게 나타나고 약 1350cm^{-1} 에서 관찰된다.

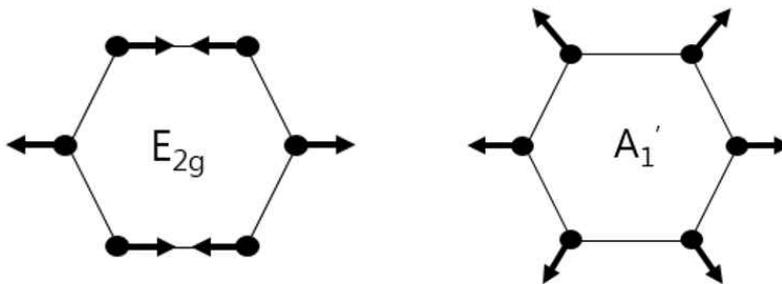


Figure 2.17 G_{peak} , D_{peak} Vibration mode

Figure 2.18은 본 실험에 사용한 라만분광기이다. 스펙은 Table 2.8에 정리되어있다.



Figure 2.18 Image of Laser Raman Spectrometer

Table 2.8 Specification of Laser Raman Spectrometer

Item	Spec.
Maker & Model	<ul style="list-style-type: none"> Jasco & NRS-5100
Spectrograph	<ul style="list-style-type: none"> Aberration-corrected Czerny-Turner monochromator (f=300 mm) Wavenumber range(Raman shift) : 50 ~ 8000 cm^{-1} Maximum resolution : 1cm^{-1} (532 nm excitation, 1800 gr/mm, 1024 pixel CCD) Grating : 1800 gr/mm 532 nm notch filter
Detector	<ul style="list-style-type: none"> 4-stage Peltier cooled CCD detector(UV-NIR range, 1024 × 255 pixel)
Laser	<ul style="list-style-type: none"> 532 nm, 50 mW
Microscope	<ul style="list-style-type: none"> High-resolution built-in CMOS camera 5×, 20×, 100× objectives Manual XYZ stage (operable distance X : 75, Y : 50, Z : 300mm)

제 3 장 실험결과 및 고찰

3.1 연료별 미세먼지 입자의 무차원 광소멸 계수

TC를 투과하는 레이저 입사광의 강도는 광흡수와 광산란으로 광소멸을 일으키는 미세먼지 입자에 의해 줄어들게 된다. Figure 3.1은 TC에 미세먼지 입자가 유입된 직후 측정된 광투과율(I/I_0)을 시간에 따라 도시한 그래프이다. 연료의 연소과정에서 발생한 미세먼지가 공기와 혼합되어 TC 내부로 유입되기 시작하면 광투과율은 급격히 감소하여 준 정상상태(Quasi-steady state)에 도달하였다. 광투과율(I/I_0)이 준 정상상태에 도달했을 때 필터를 통해 미세먼지의 채집을 진행하였고, 전자 정밀저울을 사용해 채집된 미세먼지 입자의 질량을 측정하였다. 아울러, 미세먼지와 혼합된 공기가 TC 내부에 유입되기 전과 미세먼지 입자의 채집이 완료된 후 연소를 종료시켜 미세먼지가 포함하지 않은 공기를 유입하였을 때 광투과율이 동일함을 확인하였다. 이 결과를 바탕으로 실험 전후 TC 내부에 잔류하는 미세먼지 입자가 없다고 가정하였다.

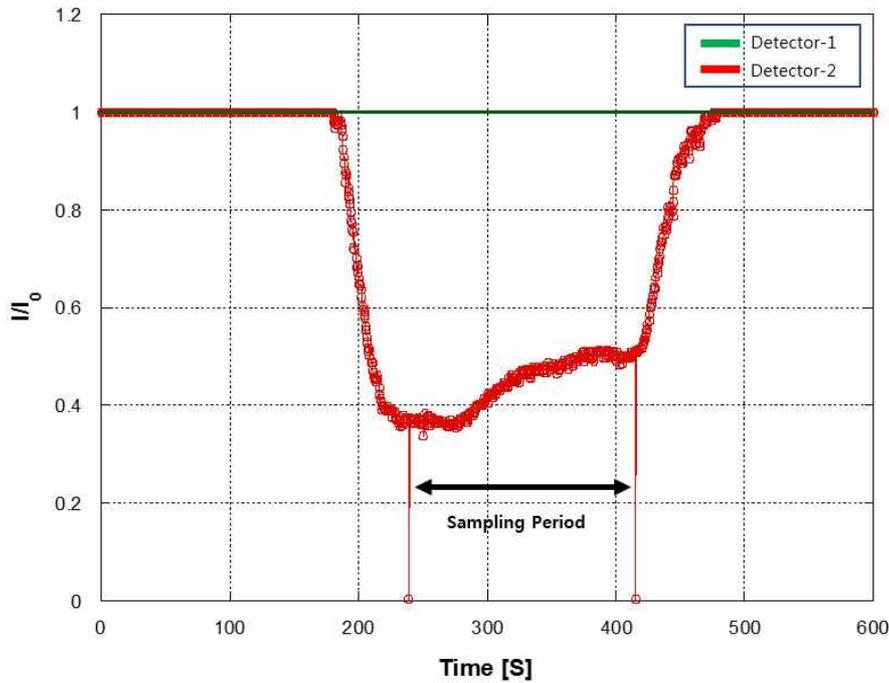


Figure 3.1 Measured light transmittance through the TC as a function of time

Figure 3.2에는 TC내부로 유입되는 채집구간에서 포집된 미세먼지 입자의 양과 측정된 광투과율 평균값과의 상관관계가 도시되어있다. 그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 TC내부로 유입되는 미세먼지의 양이 증가함에 따라 광투과율도 선형적으로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 자세히 살펴보면 동일 질량의 미세먼지 입자에 대한 광투과율의 평균값은 미분탄에 비해 등유가 상대적으로 더 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 미분탄과 등유의 연소과정에서 발생한 미세먼지 입자의 광산란 및 광흡수 특성이 서로 상이함을 의미한다.

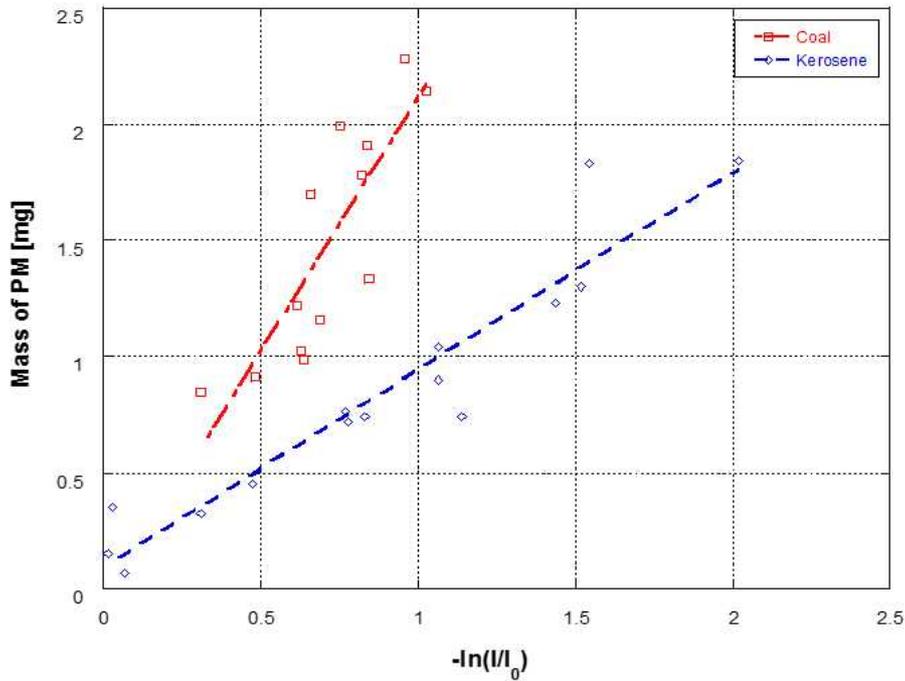


Figure 3.2 Correlation between the mean light attenuation and the mass of PM

본 연구에서는 미세먼지 입자의 서로 상이한 광학(광산란, 광흡수)특성을 설명하기 위해 무차원 광소멸 계수를 계산하였다. 미세먼지 입자의 무차원 광소멸계수는 Figure 3.3에서 관찰된 광투과율과 입자 질량과의 선형 관계로부터 역산할 수 있다.^[14] 미세먼지의 채집구간에서의 광투과율의 평균값은 Beers-Lambert 법칙에 따라 식(3.1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-K_e \frac{f_v}{\lambda} L\right) \quad (3.1)$$

또한, 필터를 통해 채집한 미세먼지의 질량을 식(3.2)를 이용해서 체적분율, f_{vg} 를 계산할 수 있다.

$$f_{vg} = \frac{m}{Vt\rho} \quad (3.2)$$

위의 식에서 미세먼지 입자의 밀도는 연료와 관계없이 널리 사용되는 $1.74g/cm^3$ 을 적용하였다.^[24] 식(3.1)을 정리하면 광학적 방법으로 미세먼지의 체적분율, f_v 을 계산할 수 있고, 필터로 채집하여 계산한 미세먼지 입자의 체적분율은 광학적 방법으로 측정하여 계산한 체적분율과 동일 시간 동일 조건에서 계산하였기 때문에 서로 같아야 한다.

$$f_v = f_{vg} = -\frac{\lambda \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{K_e L} \quad (3.3)$$

식(3.3)을 무차원 광소멸 계수에 대해 정리하면 최종적으로 무차원 광소멸 계수를 계산할 수 있다.^[14]

$$K_e = -\frac{Vt\rho\lambda \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{Lm} \quad (3.4)$$

식(3.4)를 이용하여 계산한 미분탄과 등유 미세먼지 입자의 무차원 광소멸 계수를 Table 3.1에 정리하였고, 평균값을 Figure 3.3에 도시하였다. 표에 요약되어있는 바와 같이 연료별 무차원 광소멸 계수는 광투과율의 증감(TC내로 유입되는 미세먼지 입자의 양)과 상관없이 거의 일정하였다. 다만, 미분탄 미세먼지 입자의 무차원 광소멸 계수는 등유 미세먼지의 무차원 광소멸 계수에 비해 약 19% 크다는 사실을 확인할 수 있었다. 이는 특정 공간에 동일한 농도의 미세먼지 입자가 존재할 때 등유 미세먼지가 미분탄 미세먼지에 비해 더 많은 광소멸을 일으킨다는 것을 의미한다.

Table 3.1 Summary of dimensionless light extinction coefficient of PM produced from burning pulverized coal and kerosene fuels

Pulverized Coal			Kerosene		
$-\ln(I/I_0)$	Mass [g]	K_e	$-\ln(I/I_0)$	Mass [g]	K_e
0.6888	0.00116	8.17	1.14099	0.00074	11.24
0.625	0.00102	8.77	0.3204	0.00122	10.45
0.484	0.00091	8.81	0.4211	0.00143	10.80
0.6586	0.00170	9.30	0.1853	0.0007	9.48
0.9583	0.00228	9.12	0.48057	0.00144	11.54
0.8395	0.00191	9.91	0.30672	0.00096	12.29
0.615	0.00122	10.86	1.06363	0.00104	11.57
0.75	0.00199	10.68	2.20901	0.00263	11.16
0.634	0.00098	9.06	1.545404	0.00183	11.46
1.025	0.00214	10.30	3.499585	0.003736	11.65
		9.3 ± 0.8			11.1 ± 0.7

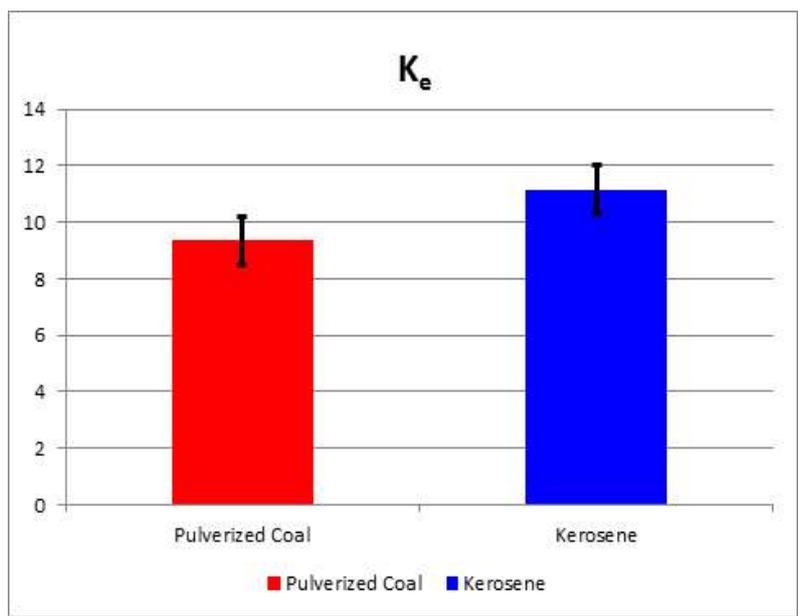


Figure 3.3 Average Values of the Extinction Coefficients of Pulverized Coal and Kerosene

본 연구를 통해 계산된 무차원 광소멸계수의 측정 불확도는 식(3.4)의 개별 변수를 측정하기 위해 사용된 장치의 측정 오차를 확장하여 예측하는 B형 불확도로 나타내었다.^[22] 무차원 광소멸계수를 구하기 위해 사용된 개별 변수를 식(3.5)에 대입하여 합성 표준 불확도를 계산하였고 자세한 내용은 Table 3.2에 정리되어 있다.

$$\frac{\delta K_e}{K_e} = \sqrt{\sum_n \left[\frac{S_n}{K_e} \cdot \frac{\partial K_e}{\partial S_n} \cdot \frac{\delta S_n}{S_n} \right]^2} \quad (3.5)$$

식 (3.5)를 이용하여 계산한 무차원 광소멸계수의 측정 불확도는 7.1 %이다.

Table 3.2 Parametric Uncertainty for Calculating Type B Uncertainty

Source S	$\frac{\partial K_e}{\partial S}$	$\frac{S}{K_e} \cdot \frac{\partial K_e}{\partial S}$	Components of Uncertainty in S	$\frac{\delta S}{S}$
λ	$\frac{-\rho_{soot} V_{gas} \ln \frac{I}{I_0}}{L m_{soot}}$	1	Laser specs ±20 nm	0.031
ρ_{soot}	$\frac{-\lambda V_{gas} \ln \frac{I}{I_0}}{L m_{soot}}$	1	Literature and Current Study 0.08 g/cm ³	0.046
V_{gas}	$\frac{-\lambda \rho_{soot} \ln \frac{I}{I_0}}{L m_{soot}}$	1	Accuracy ±0.4% FS Resolution ±0.001 L/min	0.004
L	$\frac{-\lambda \rho_{soot} V_{gas} \ln \frac{I}{I_0}}{L^2 m_{soot}}$	-1	0.008 m	0.010
m_{soot}	$\frac{-\lambda \rho_{soot} V_{gas} \ln \frac{I}{I_0}}{L m_{soot}^2}$	-1	Resolution 0.2 mg	0.036
$\frac{I}{I_0}$	$\frac{-\lambda \rho_{soot} V_{gas}}{L m_{soot}} \cdot \frac{I_0}{I}$	$\frac{1}{\ln \frac{I}{I_0}}$	0.928028	0.023
			Total Uncertainty (%)	7.1 %

$$\frac{\delta K_e}{K_e} = \sqrt{(0.031)^2 + (0.046)^2 + (0.004)^2 + (-1 \cdot 0.01)^2 + (-1 \cdot 0.036)^2 + \left(\frac{1}{\ln 0.39} \cdot 0.02331 \right)^2}$$

3.2 미세먼지 입자의 물리적·화학적 특성

연소과정에서 배출되는 등유와 미분탄 미세먼지 입자의 광흡수와 광산란의 메커니즘이 연료별로 서로 상이한 사실을 무차원 광소멸 계수를 통해 알 수 있었다. 앞서 언급한 바와 같이 광소멸(광산란+광흡수)은 입사광의 광도가 입자의 다양한 형상과 화학적 특성에 의하여 산란되고 흡수되어 줄어드는 현상으로 입자의 굴절지수 (refractive index) 결정에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.^[26] 입자의 화학성분이나 형상에 의해 결정되는 굴절지수($m=n+ik$)는 입자의 방사율이나 광소멸을 결정짓는 중요한 인자이기 때문에 기후변화 예측이나 미세먼지의 광학적 측정에 반드시 필요한 파라미터이다.^[26] 특히 광소멸 현상은 무차원 광소멸 계수(K_e)를 통해 광산란계수 (K_s)와 광흡수계수 (K_a)의 합으로 표현할 수 있다.

$$K_a = 6\pi E(m), K_s = 4\pi x_p^3 k_f F(m) \left(\frac{3D_f}{16x_p^2} \right)^{\frac{D_f}{2}} \quad (3.6)$$

식(3.6)에서 E(m)과 F(m)은 다음과 같이 정의할 수 있다.^[15]

$$E(m) = \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right), F(m) = \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (3.7)$$

$$E(m) = \frac{6n_\lambda k_\lambda}{(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 + 2)^2 + 4n_\lambda^2 k_\lambda^2}, F(m) = \frac{(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 - 1)^2}{(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 + 2)^2 + 4n_\lambda^2 k_\lambda^2} \quad (3.8)$$

결국, (3.6)를 통해 알 수 있는 것처럼, 미세먼지의 대표적인 광학 특성인 광소멸율은 광원의 파장 이외에도 입자의 형상(x_p, k_f, D_f)의 변화에 따라 광산란계수의 증감으로 인해 큰 영향을 받을 수 있다. 또한 선행연구를 통해 밝혀진 것과 같이 광흡수계수는 미세먼지 입자의 화학 조성이나 탄소 구조 등에 의해 영향을 받은 것으로 잘 알려져 있다.^[28] 따라서 광산란에서 중요한 메커니즘에서 중요한 요소인 입자의 크기와 형상에 대한 분석이 추가로 필요하고, 이를 위해서 투과 전자 현미경 (Transmission Electron Microscopy, TEM)을 사용해 입자의 크기와 프랙탈 공간(Fractal dimension)에 대한 정보

분석을 수행하였다. 미세먼지 입자의 화학 조성과 탄소 구조 분석을 위해서는 라만 분광 분석과 EC/OC 분석을 수행하였다.

Figure 3.4에 각각 미분탄과 등유의 연소과정에서 발생되어 포집된 미세먼지 입자의 TEM 이미지를 도시하였다. 두 연료에서 발생한 미세먼지 입자의 TEM 이미지를 살펴보면, 연소과정을 통해 성장한 수십 nm 크기의 원형 입자(primary particle)가 중첩되어 응집체(agglomerate)를 이루는 것을 확인할 수 있다. 다만 연료별 미세먼지 입자의 원형 입자의 크기나 응집하는 모양이 서로 상이하여 프랙탈 속성이 다를 것으로 판단된다.

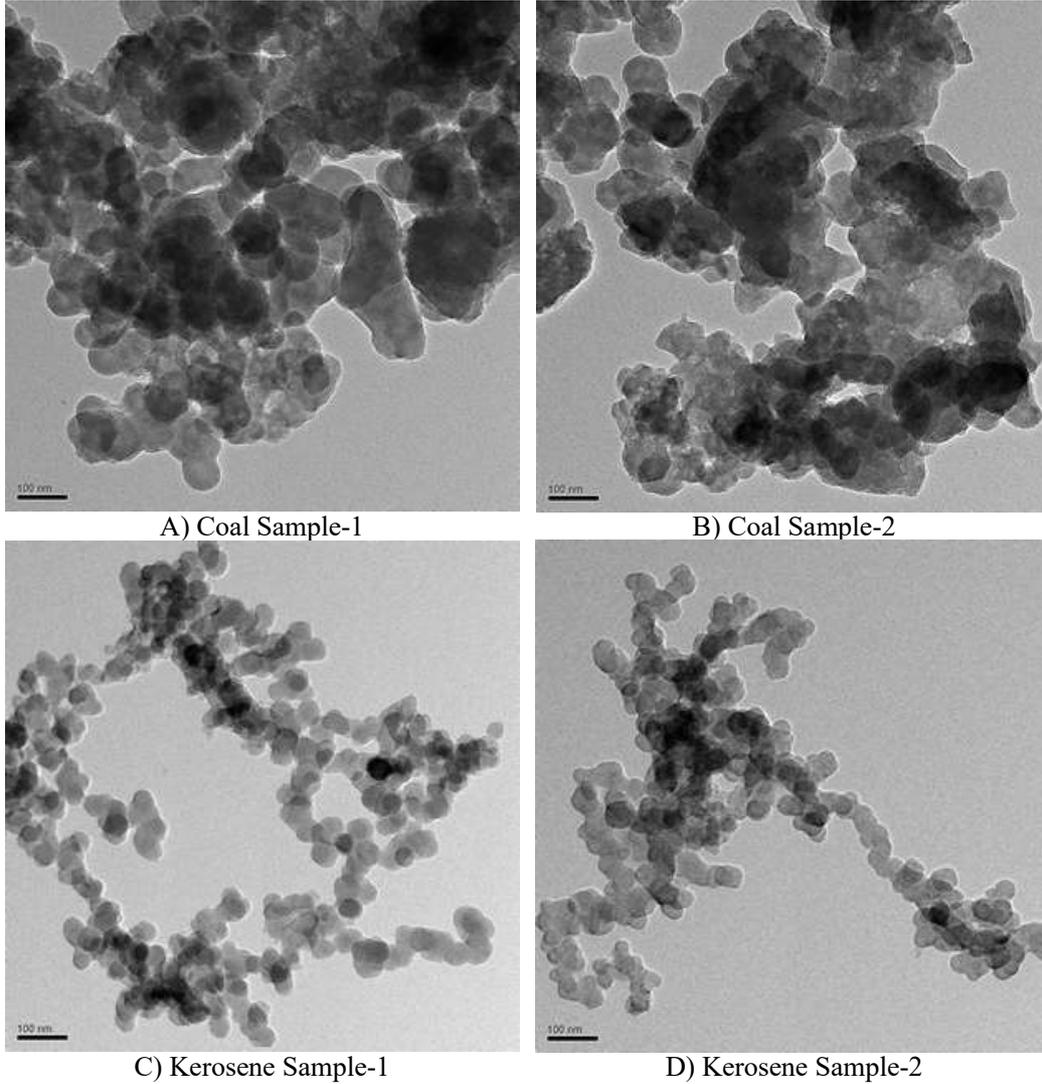


Figure 3.4 Comparison of TEM Images of Pulverized Coal and Kerosene

응집체의 형상과 프랙탈 속성을 분석하기 위해서 획득된 TEM 이미지를 디지털 영상 처리 소프트웨어인 Matrox Inspector® 8.0를 이용하여 영상 처리를 실시하였다. 영상 처리를 통해 Figure 3.5에 제시된 바와 같이 미세먼지 응집체를 둘러 쌓는 사각형의 폭 (W)과 길이(L)를 우선 획득하고 응집체 원형 입자의 입경(d_p)과 응집체의 면적(A_a)를 차례로 계산하였다.

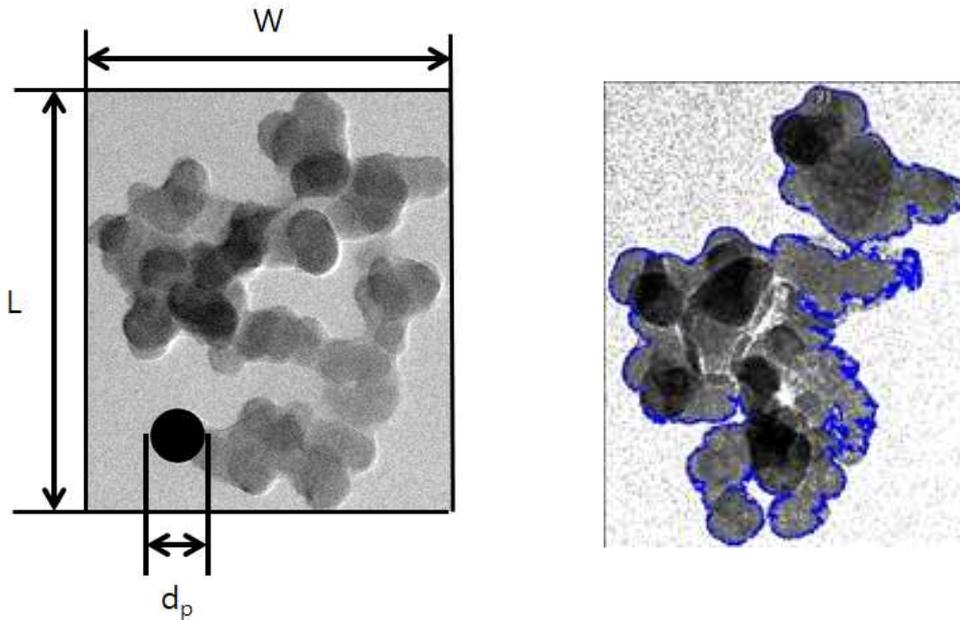
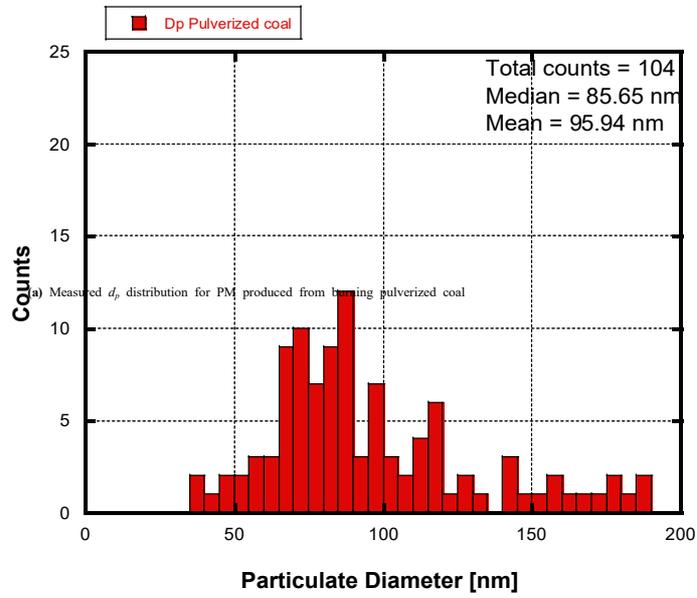


Figure 3.5 Parameters acquired from PMs for fractal analysis

Figure 3.6은 각각 미분탄과 등유의 연소과정에 발생한 미세먼지 입자의 TEM 이미지를 영상처리하여 입자의 입경의 분포를 히스토그램으로 나타낸 것이다. 미분탄과 등유 미세먼지 입자는 Table 3.1에 제시된 광투율의 조건에서 각각 포집하여 TEM 분석을 실시하였고 200개의 응집체를 임의로 선정하여 분석한 결과이다. 히스토그램의 결과로부터 볼 수 있는 바와 같이 미분탄 미세먼지 입자의 입경은 등유 미세먼지 입자의 입경에 비해 약 40 nm에서 190 nm까지 광범위하게 분포하고 있고, 평균 입경도 96 nm로 등유 미세먼지 입자의 입경 49 nm에 비해 약 2 배 가량 큰 것을 확인할 수 있다.



(b) Measured d_p distribution for PM produced from burning kerosene

Figure 3.6 Measured d_p distribution for PM imaged using the TEM

응집체의 프랙털 속성을 분석하기 위해서 우선 미세먼지 응집체를 구성하는 원형 입자 수를 다음과 같은 상관관계를 사용하여 추정하였다.^[29]

$$N = k_a \left[\left(\frac{A_a}{\pi d_p^2 / 4} \right) \right]^\alpha \quad (3.8)$$

이러한 매개변수는 Matrox Inspector를 사용해 TEM 이미지를 분석하며, AMIN의 광범위한 형태학적 분석을 바탕으로 k_a 와 α 값은 각각 1.15와 1.09의 값을 갖는다.^[16] 질량 프랙털 관계에 따르면, 응집체 내 1차 입자의 수는 다음과 같은 관계에 의해 프랙털 특성과 관련된다.

$$N = k_f (2R_g / d_p)^{D_f} \quad (3.9)$$

여기서 R_g 는 TEM 영상에서 직접 측정할 수 없다. 식(3.10)은 응집체의 최대길이(L)의 형태로 나타낼 수 있다.

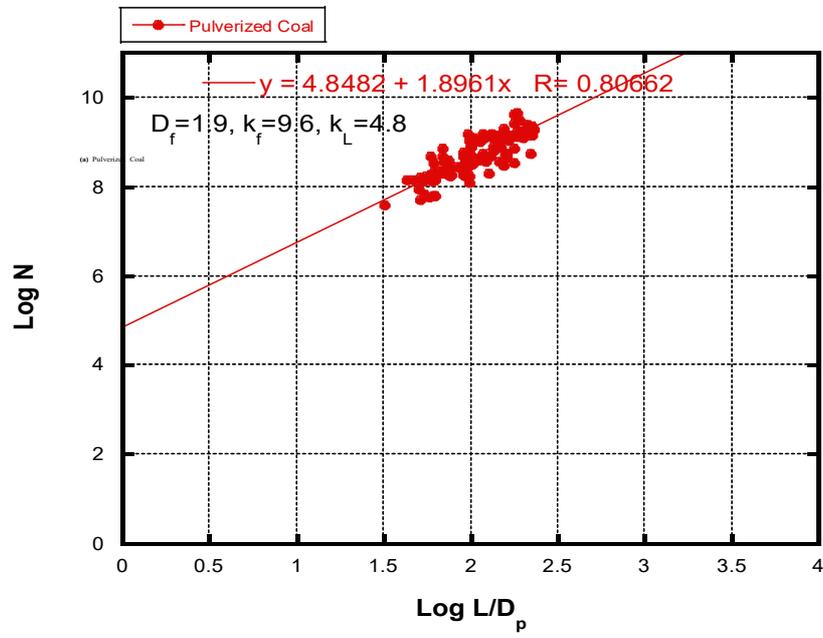
$$N = k_L (L / \bar{d}_p)^{D_f} \quad (3.10)$$

프랙털 치수는 식(3.12)와 같이 N 과 L / \bar{d}_p 의 자연로그 그래프에 데이터의 기울기와 y절편 값을 통해 D_f 와 k_L 을 구할 수 있다.^[29,30]

$$\log(N) = D_f \log\left(\frac{L}{\bar{d}_p}\right) + \log(k_L) \quad (3.11)$$

k_f 는 D_f 와 k_L 을 식(3.12)에 대입하여 계산한다.

$$\frac{k_f}{k_L} = \left(\frac{L}{2R_g} \right)^{D_f} = \left(\frac{D_f + 2}{D_f} \right)^{D_f/2} \quad (3.12)$$



(b) Kerosene
 Figure 3.7 Logarithmic plot of the number of primary particles versus normalized projected maximum length of PM agglomerates

Figure 3.7 (a)를 통해 미분탄의 $D_f=1.90$, $k_L=4.63$, $k_f=9.14$ 를 얻었으며, (b)를 통해 등유의 $D_f=1.80$, $k_L=4.30$, $k_f=8.43$ 을 얻었다. Table 3.3은 선행연구에서 계산되어진 연료/화염 조건별 D_f 를 정리한 것이다.

Table 3.3 Summary of Fractal Dimension

Investigation	D_f	Flame conditions	Type of Soot
Koylu and Faeth, 1992	1.79	Turbulent	Acetylene
	1.75	Turbulent	Ethylene
	1.73	Turbulent	Propane
Zhu et. al., 2002	1.61	Laminar	Ethene
	1.69	Laminar	Acetylene
Jensen et. al., 2007	1.7	Pool fire	JP-8(1 m)
	1.6	Pool fire	JP-8(2 m)
	1.7	Pool fire	JP-8(over fire)

Table 3.4에는 앞선 식들을 이용해 계산된 미분탄과 등유 미세먼지의 물리적 파라미터가 정리되어 있다. 획득된 물리적 정보를 식(3.6)에 대입하여 판단하면 등유에서 발생된 미세먼지 입자에 비해 미분탄에 발생한 미세먼지 입자가 광산란 특성이 강할 것으로 예상해 볼 수 있다.

Table 3.4 Summary of physical and fractal properties for PMs

Fuel Type	d_p [nm]	A_a [nm]	d_{eff} [nm]	LW [nm ²]	d_f
Pulverized Coal	95.9	209474.5	448.3	464999	1.9
Kerosene	48.7	144562.5	367.7	414281	1.8
Fuel Type	k_L	k_f	$x_p (\pi d_p/\lambda)$	$x_{p.e}(\pi d_{eff}/\lambda)$	R_g
Pulverized Coal	4.6	9.1	0.5	2.2	247.3
Kerosene	4.3	8.4	0.2	1.8	230.7

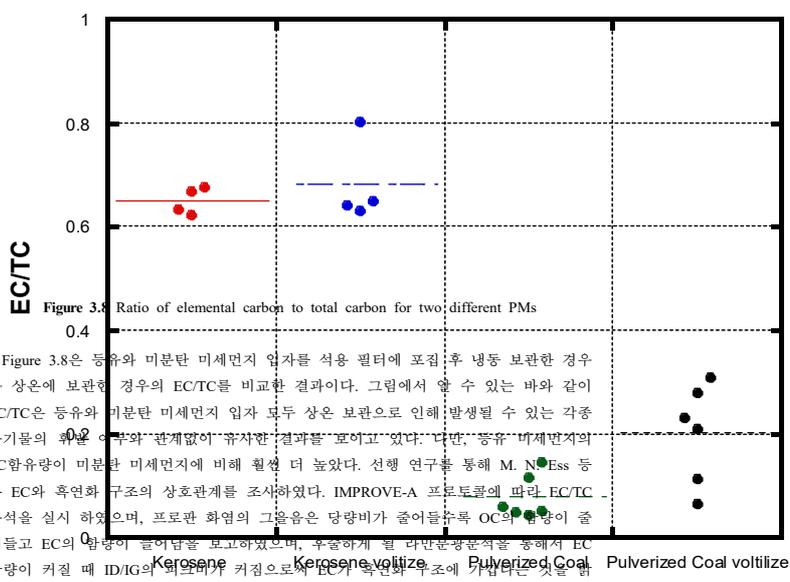


Figure 3.8. Ratio of elemental carbon to total carbon for two different PMs

Figure 3.8은 등유와 미분탄 미세먼지 입자를 석유 필터에 포집 후 냉동 보관한 경우와 상온에 보관한 경우의 EC/TC를 비교한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 EC/TC는 등유와 미분탄 미세먼지 입자 모두 상온 보관으로 인해 발생될 수 있는 각종 유기물의 휘발 여부와 관계없이 유사한 결과를 보이고 있다. 다만, 등유 미세먼지의 EC함유량이 미분탄 미세먼지에 비해 훨씬 더 높았다. 선행 연구를 통해 M. N. Ess 등은 EC와 흑연화 구조의 상호관계를 조사하였다. IMPROVE-A 프론티콜에 따라 EC/TC 분석을 실시 하였으며, 프로판 화염의 그을음은 당량비가 줄어들수록 OC의 함량이 줄어들고 EC의 함량이 늘어남을 보고하였으며, 후술하게 될 라만분광분석을 통해서 EC 함량이 커질 때 ID/IG의 비율이 커짐으로써 EC가 흑연화 구조에 가깝다는 것을 확인할 수 있다.^[31] 이 결과를 바탕으로 등유에서 발생한 미세먼지 입자가 더 흑연화된 탄소 함량이 더 많은 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 등유 미세먼지 입자와 미분탄 미세먼지 입자의 흑연화 구조를 자세히 관찰해 보기 위해서 라만 분광분석을 추가로 수행하였다. 앞에서 언급했던 것처럼 라만 분광법에서는 G_{peak} 는 SP_2 혼성 결합의 대표되는 흑연화(Graphitic)된 탄소 구조가 존재하고 있음을 의미하는 것이며, D_{peak} 는 SP_3 혼성 결합의 특성으로 나타나는 무정형

(Amorphous) 탄소 구조가 존재함을 의미한다.^[32] Figure 3.9는 미분탄과 등유 미세먼지 입자의 라만분광 결과를 도시한 그래프이다.

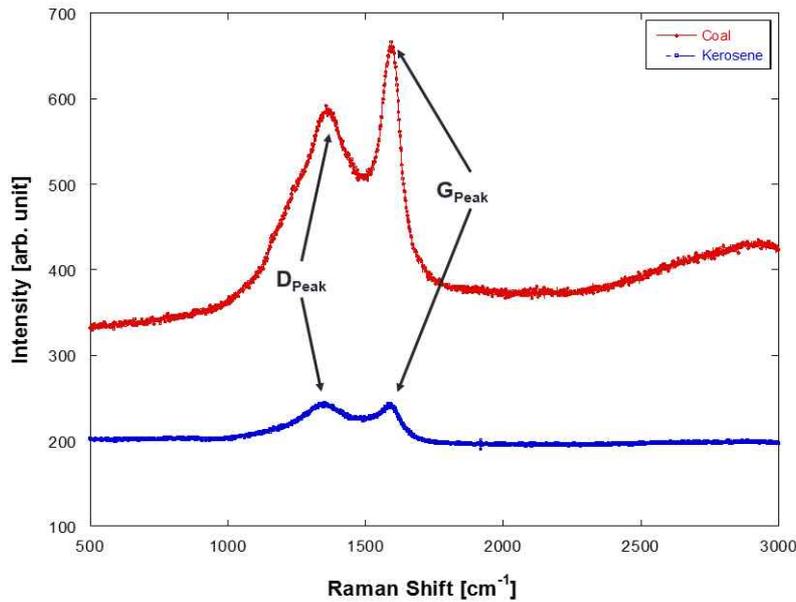


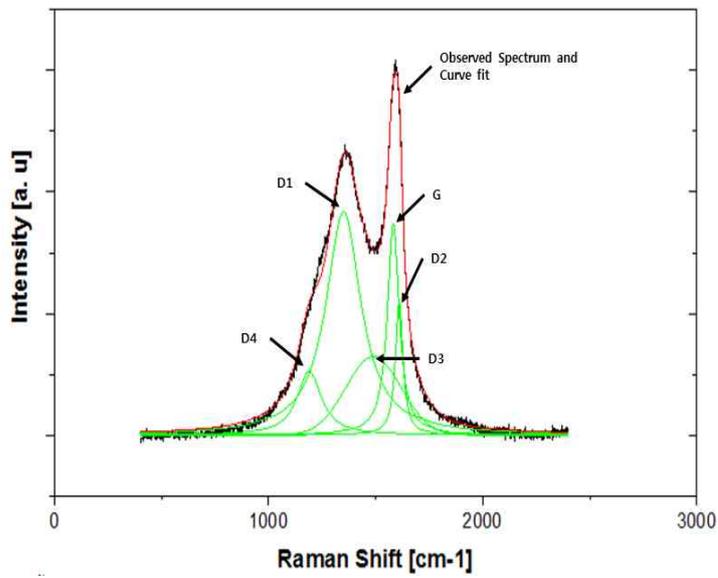
Figure 3.9 Raman spectroscopy results for PMs produced from pulverized coal and kerosene combustion

라만 분광 해석결과를 통해 볼 수 있는 바와 같이 등유와 미분탄 미세먼지 모두에서 뚜렷한 G_{peak} 와 D_{peak} 가 관찰된다. 이 결과를 통해 등유와 미분탄 미세먼지는 SP_2 혼성 결합구조와 SP_3 혼성 결합구조가 혼용되어 있는 전형적인 탄소 구조체라는 사실을 추론할 수 있다. 하지만 라만 분광 결과 탄소 구조체에 발견되는 G_{peak} 와 D_{peak} 는 서로 다른 대역의 산란 강도가 조합되어 나타난다.^[33] 예를 들면 G_{peak} 는 D2 및 D3 밴드가 분리되지 않고 조합되어 측정된 스펙트럼이며, D_{peak} 역시 D3, D4 밴드가 조합된 스펙트럼의 결과이다. 따라서 G_{peak} 와 D_{peak} 스펙트럼에 대한 완전한 분석과 해석을 위해서는 Table 3.5에 정리된 다른 대역 스펙트럼 즉, 1차 라만 밴드(First-Order Raman Band)를 모두 고려해야 한다.^[34]

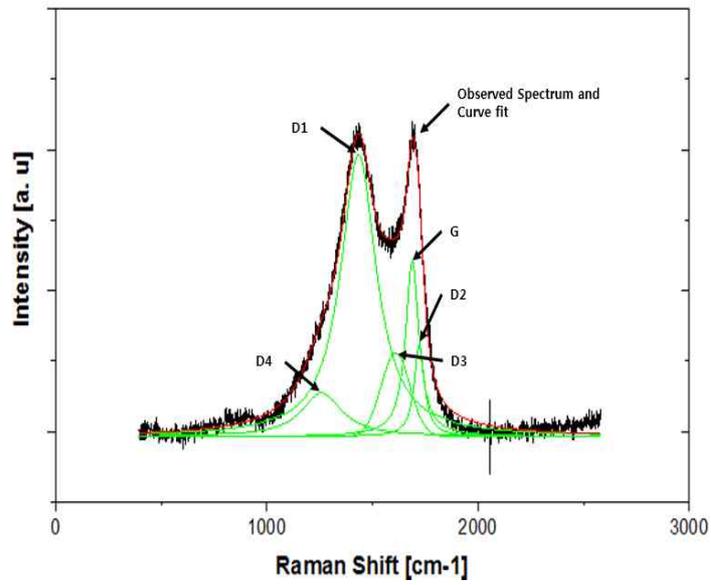
Table 3.5 First Raman Band and Vibration Mode for Particulate Matter and Graphite

First-Order Raman Band			
Band	Initial Position	Type	Vibration Mode
G	1580 cm ⁻¹	Lorenz	Ideal Graphitic Lattice (E _{2g} Symmetry)
D1	1360 cm ⁻¹	Lorenz	Disordered Graphitic Lattice (Graphene Layer edges / A _{1g} Symmetry)
D2	1620 cm ⁻¹	Lorenz	Disordered Graphitic Lattice (Surface Graphene Layers / E _{2g} Symmetry)
D3	1550 cm ⁻¹	Gaussian	Amorphous Carbon (Gaussian line shape)
D4	1180 cm ⁻¹	Lorenz	Disordered Graphitic Lattice (A _{1g} Symmetry)

1차 라만 밴드 중 G 밴드는 1580 cm⁻¹대역에서 나타나며 흑연 층의 가장 평평하면서 가장자리의 길이가 100 nm보다 큰 단일 흑연에서 발견되며 E_{2g} 진동 모드를 가지고 있다. 약 1350 cm⁻¹에서 나타나는 D1 밴드는 흑연 층의 가장 가장자리에서 다수의 작은 흑연 결정체로 구성된 다결정 탄소계 물질에서 나타나는 피크이며 A_{1g} 진동 모드에 의한 라만 스펙트럼이다. 1620 cm⁻¹에서 관찰되는 D2 밴드는 G 밴드(1580 cm⁻¹) 근처에서 발생되며 G 밴드와 마찬가지로 E_{2g} 진동 모드를 가지고 있다. 또한 D2 밴드는 G 밴드와 유사한 격자 진동이지만 결정립의 경계에서 불완전한 흑연 구조의 존재로 발생하는 것으로 알려져 있다.^[35] D3 밴드는 D1 대역과 G 대역 사이인 1500 cm⁻¹대역에서 나타나며 흑연 격자의 중간 중간에 위치에 존재하는 무정형 탄소에 의해 발생하는 스펙트럼이다. D4 밴드는 1200cm⁻¹대역에서 나타나고 SP₂-SP₃ 결합 또는 C-C, C=C 스트레칭에서 발생하며 BC 불순물의 존재와 관련이 있는 것으로 보고되어 있다.^[34]



(a) For PMs released from coal combustion



(b) For PMs released from kerosene combustion

Figure 3.10 Deconvoluted Raman spectral spectrum results

Figure 3.10은 미분탄과 등유 미세먼지 입자의 라만 분광 스펙트럼으로부터 Table 3.5에 정리된 1차 라만 밴드를 얻기 위해 디컨볼루션(Deconvolution)을 수행한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 미분탄과 등유 미세먼지 입자 모두에서 G 밴드를 비롯하여 D1~D4 밴드가 뚜렷이 관찰되며 자세한 결과는 Table 3.6에 정리되어 있다. Cuesta A 등과 Jawhari T 등은 D3 밴드와 G밴드 강도의 적분 값을 서로 비교하여 탄소 구조체의 흑연화 정도를 예측하였다.^[36,37]

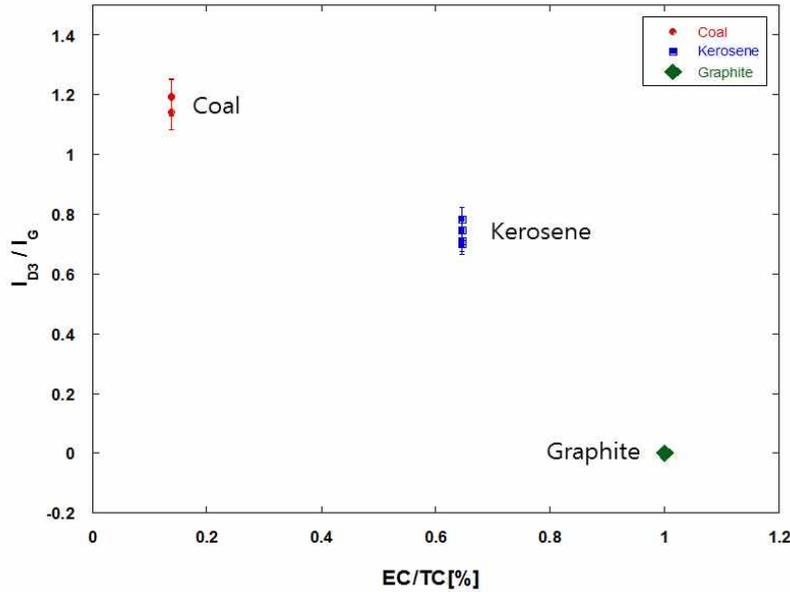


Figure 3.11 ID₃/I_G Ratio for EC/TC Ratio by Fuel

Figure 3.11에 제시한 바와 같이 ID₃/I_G가 총 탄소함량에 대한 EC의 비율이 커질수록 현저하게 감소하는 선형적인 음의 상관관계를 나타내고 있고, 이는 라만 분광에서 얻은 ID₃/I_G가 미분탄에서 더 큰 값을 가지고 등유와 비교했을 때 상대적으로 무정형 구조에 가깝고, 등유가 흑연 구조에 가까운 것을 알 수 있었다. 이를 통해 EC/OC 분석과 라만 분광의 결과가 일치함을 나타내고 있다. 여기서 1차 라만 밴드에서 D1 대역과 G 대역의 FWHM이 미세먼지 입자의 탄소 결정성의 정도와 엄격히 상관되는 매개변수이며, 그 범위에 민감하다고 연구된 바 있다.^[36] 또한 D1 밴드의 FWHM의 증가는 EC 함량의 감소와 관련이 있다.^[38] Figure 3.11을 동시에 비교하였을 때, 두 결과 모두 유사한 경향을 나타내고 있으며 Tiziano. 2013에 따르면 D1 밴드의 FWHM은 결정성이 낮은

물질에서 더 높고, 흐트러진 구조로 인해 무정형 탄소구조가 증가한다.

Table 3.6 Summary of Raman spectral spectrum deconvolution

Fuel	Peak Index	Peak Type	Center Shift	Peak Height	FWHM	Area Integration
Coal	D4	Lorentz	1190	52.64	137.6	10857.87
	D1	Lorentz	1350	183.61	199.05	53773.67
	D3	Gaussian	1490	64.63	304.27	20932.34
	G	Lorentz	1582	173.29	66.09	17598.57
	D2	Lorentz	1610	109.76	42.35	7198.76
Kerosene	D4	Lorentz	1190	6.47	212.43	2006.63
	D1	Lorentz	1350	41.77	187.85	11587.50
	D3	Gaussian	1510	12.41	146.5	1934.79
	G	Lorentz	1583	25.97	69.48	2769.53
	D2	Lorentz	1613	13.57	53.29	1115.81

제 4 장 결 론

등유와 미분탄의 연소과정에 발생하는 미세먼지 입자의 광학특성을 측정할 수 있는 실험 장치의 설계 및 제작과 더불어 장치 성능검증을 수행하였다. 이와 동시에 미분탄과 등유의 연소과정에서 발생한 미세먼지입자의 무차원 광소멸 계수를 측정하였고, 그에 따른 물리적, 화학적 특성에 대한 분석을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 미분탄과 등유에서 발생한 미세먼지 입자의 무차원 광소멸계수는 각각 11.1와 9.3로 상대적으로 등유 미세먼지 입자의 무차원 광소멸계수 값이 높게 측정되었다. 이는 특정공간에 같은 양의 미세먼지입자가 존재할 때 등유 미세먼지가 미분탄 미세먼지에 비해 더 많은 광소멸을 일으킨다는 것을 의미한다.
2. 광산란과 광흡수의 합으로 나타나는 입자의 광소멸특성을 보다 자세히 고찰해 보기 위해 TEM이미지 분석을 수행하였고, 분석 결과를 바탕으로 미분탄 미세먼지의 물리적 크기가 등유 미세먼지에 비해 크다는 사실을 알 수 있었으며, 이 결과를 바탕으로 미분탄 미세먼지의 광산란 특성이 등유 미세먼지에 비해 강할 것으로 판단할 수 있다.
3. 아울러, 본 연구에서는 등유/미분탄 미세먼지의 광학특성을 체계적으로 분석하기 위해 EC/OC 분석, Raman 분광분석을 수행하였다. EC/OC 분석결과 등유 미세먼지가 미분탄 미세먼지에 비해 높은 EC 함량을 갖고 있어 흑연화 구조에 가까웠고, Raman 분광법을 통해 얻은 결과도 동일한 경향을 보여주었다. 결국 미분탄 연소과정에 발생하는 미세먼지는 등유 연소과정에서 발생한 미세먼지에 비해 무정형구조를 지니고 있어 상대적으로 광산란 특성이 강하게 출현될 것으로 판단된다.

참고문헌

01. 환경부, “바로 알면 보인다. 미세먼지, 도대체 뭘까?”, 2017
02. 2016 US, EPA, “Particulate Matter (PM) Basics”
03. CHOI, Jae-Hyuk, et al. Characterization of carbonaceous particulate matter emitted from marine diesel engine. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2016, 30.5: 2011-2017.
04. PÖSCHL, Ulrich. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44.46: 7520-7540.
05. CHANGE, Climate. Working Group I: The physical science basis. Projections of Future Changes in Climate: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/spmsspm-projections-of.html, 2007.
06. PAULIQUEVIS, Theotonio, et al. How clean is the natural atmosphere?.
07. TILLMAN, D. A. Combustion characteristics of lignite and coal: the dominant solid fossil fuels. *The Combustion of Solid Fuels and Wastes*, 1991, 378.
08. WANG, X., et al. Characterization of organic aerosol produced during pulverized coal combustion in a drop tube furnace. *Atmos. Chem. Phys*, 2013, 13.21: 10919-10932.
09. YOO, Jong-Ik; SEO, Yong-Chil; SHINAGAWA, Takuya. Particle-size distributions and heavy metal partitioning in emission gas from different coal-fired power plants. *Environmental Engineering Science*, 2005, 22.2: 272-279.
10. TISSOT, B.; WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence: Springer-Verlag, Berlin, 699. 1984.
11. MURCHISON, Duncan; WESTOLL, T. Stanley (ed.). Coal and coal-bearing strata, *Science Progress*, 1969, 57.226: 273-276.

12. KREVELEN, Dirk Willem. Coal--typology, chemistry, physics, constitution. Elsevier Science & Technology, 1961.
13. KÖYLÜ, Ümit Özgür, et al. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 1995, 100.4: 621-633.
14. CHOI, Seuk Cheun. Measurement and analysis of the dimensionless extinction constant for diesel and biodiesel soot: influence of pressure, wavelength and fuel-type. ProQuest, 2009.
15. CHOI, M. Y., et al. Comparisons of the soot volume fraction using gravimetric and light extinction techniques. *Combustion and Flame*, 1995, 102.1-2: 161-169.
16. AMIN, Hafiz MF; BENNETT, Anthony; ROBERTS, William L. Determining fractal properties of soot aggregates and primary particle size distribution in counterflow flames up to 10 atm. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37.1: 1161-1168.
17. WANG, Yuanyuan, et al. Fractal dimensions and mixing structures of soot particles during atmospheric processing. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4.11: 487-493.
18. YUAN, Qi, et al. Mixing State and Fractal Dimension of Soot Particles at a Remote Site in the Southeastern Tibetan Plateau. *Environmental Science & Technology*, 2019.
19. PRASANNA, S.; RIVIÈRE, Ph; SOUFIANI, A. Effect of fractal parameters on absorption properties of soot in the infrared region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 148: 141-155.
20. 장유운, et al. 석탄 연소 시 발생하는 PM 2.5 내 탄소 에어로졸의 화학 조성 연구. *한국대기환경학회지(국문)*, 2017, 33.3: 265-276.
21. WILLIAMS, Timothy C., et al. Measurement of the dimensionless extinction coefficient of soot within laminar diffusion flames. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, 50.7-8: 1616-1630.
22. ROMAY, Francisco J., et al. Thermophoretic deposition of aerosol particles in turbulent pipe flow. *Journal of Aerosol Science*, 1998, 29.8: 943-959.

23. OH, Sea-Ho, et al. Intercomparison of Carbonaceous Analytical Results using NIOSH5040, IMPROVE_A, EUSAAR2 Protocols. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 2018, 34.3: 447-456.
24. TREE, Dale R.; SVENSSON, Kenth I. Soot processes in compression ignition engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, 33.3: 272-309.
25. TAYLOR, Barry N.; KUYATT, Chris E. Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results. 1994.
26. MITA, Akiyoshi; ISONO, Kenji. Effective complex refractive index of atmospheric aerosols containing absorbing substances. *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II*, 1980, 58.1: 69-80.
27. YAMAMOTO, Giichi; TANAKA, Masayuki. Increase of global albedo due to air pollution. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1972, 29.8: 1405-1412.
28. ANDREAE, Meinrat O.; GELENCSEÉR, A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6.10: 3131-3148.
29. HU, Bing; KOYLU, Umit. Size and morphology of soot particulates sampled from a turbulent nonpremixed acetylene flame. *Aerosol science and technology*, 2004, 38.10: 1009-1018.
30. MANZELLO, Samuel L.; CHOI, Mun Y. Morphology of soot collected in microgravity droplet flames. *International journal of heat and mass transfer*, 2002, 45.5: 1109-1116.
31. ESS, M. N., et al. In situ Raman microspectroscopic analysis of soot samples with different organic carbon content: Structural changes during heating. *Carbon*, 2016, 105: 572-585.
32. FERRARI, Andrea C.; ROBERTSON, John. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 2000, 61.20: 14095.
33. CATELANI, Tiziano; PRATESI, Giovanni; ZOPPI, Matteo. Raman characterization of

ambient airborne soot and associated mineral phases. *Aerosol Science and Technology*, 2014, 48.1: 13-21.

34. SADEZKY, Alexa, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. *Carbon*, 2005, 43.8: 1731-1742.
35. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Light scattering in graphite intercalation compounds. In: *Light scattering in solids III*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1982. p. 3-57.
36. CUESTA, A., et al. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 1994, 32.8: 1523-1532.
37. JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 1995, 33.11: 1561-1565.
38. IVLEVA, N. P., et al. Raman microspectroscopic analysis of size-resolved atmospheric aerosol particle samples collected with an ELPI: soot, humic-like substances, and inorganic compounds. *Aerosol Science and Technology*, 2007, 41.7: 655-671.