

배출가스 중 응축성미세먼지 특성 연구

A Study on the Characteristics of Condensable Fine Particles in Flue Gas

공부주* · 김종현 · 김혜리 · 이상보 · 김형천 · 조정화 · 김정훈
강대일 · 박정민 · 홍지형

국립환경과학원 기후대기연구부 대기공학연구과

(2016년 9월 20일 접수, 2016년 9월 27일 수정, 2016년 10월 4일 채택)

Buju Gong*, Jonghyeon Kim, Hyeri Kim, Sangbo Lee, Hyungchun Kim,
Jeonghwa Jo, Jeonghun Kim, Daeil Gang, Jeong Min Park and Jihyung Hong
Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research

(Received 20 September 2016, revised 27 September 2016, accepted 4 October 2016)

Abstract

The study evaluated methods to measure condensable fine particles in flue gases and measured particulate matter by fuel and material to get precise concentrations and quantities. As a result of the method evaluation, it is required to improve test methods for measuring Condensable Particulate Matter (CPM) emitted after the conventional Filterable Particulate Matter (FPM) measurement process. Relative Standard Deviation (RSD) based on the evaluated analysis process showed that RSD percentages of FPM and CPM were around 27.0~139.5%. As errors in the process of CPM measurement and analysis can be caused while separating and dehydrating organic and inorganic materials from condensed liquid samples, transporting samples, and titrating ammonium hydroxide in the sample, it is required to comply with the exact test procedures. As for characteristics of FPM and CPM concentrations, CPM had about 1.6~63 times higher concentrations than FPM, and CPM caused huge increase in PM mass concentrations. Also, emission concentrations and quantities varied according to the characteristics of each fuel, the size of emitting facilities, operational conditions of emitters, etc. PM in the flue gases mostly consisted of CPM (61~99%), and the result of organic/inorganic component analysis revealed that organic dusts accounted for 30~88%. High-efficiency prevention facilities also had high concentrations of CPM due to large amounts of NO_x , and the more fuels, the more inorganic dusts. As a result of comparison between emission coefficients by fuel and the EPA AP-42, FPM had lower result values compared to that in the US materials, and CPM had higher values than FPM. For the emission coefficients of the total PM (FPM + CPM) by industry, that of thermal power stations (bituminous coal) was 71.64 g/ton, and cement manufacturing facility (blended fuels) 18.90 g/ton. In order to estimate emission quantities and coefficients proper to the circumstances of air pollutant-emitting facilities in Korea, measurement

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)32-560-7333, E-mail : bjkong@korea.kr

data need to be calculated in stages by facility condition according to the CPM measurement method in the study. About 80% of PM in flue gases are CPM, and a half of which are organic dusts that are mostly unknown yet. For effective management and control of PM in flue gases, it is necessary to identify the current conditions through quantitative and qualitative analysis of harmful organic substances, and have more interest in and conduct studies on unknown materials' measurements and behaviors.

Key words : Condensable PM (CPM), Filterable PM (FPM), Organic CPM, Inorganic CPM, Pilot plant boiler, Cement manufacturing facility, Coal-fired power plant

1. 서 론

대기 중 미세먼지는 발생특성에 따라 그림 1과 같이 크게 1차 생성 입자와 2차 생성 입자로 구분되며 1차 생성 입자는 대기배출원에서 직접 배출되는 입자상 물질로 대부분 FPM (filterable particulate matter)과 CPM (condensable particulate matter)으로 구분되고 주로 PM₁₀ 또는 PM_{2.5}의 범위 내에서 존재하고 있다. 여기서 1차 생성 입자 중 FPM은 대기배출원에서 직접 입자상으로 배출되는 물질을 말하며 CPM은 대기배출원에서

대기 중으로 기체상으로 배출되어 즉시 응축 또는 냉각 등으로 입자로 생성되는 입자를 말하는데 CPM은 일반적으로 입자 직경이 2.5 μm보다 작은 형태로 존재하며 (U.S. EPA, 2012; Hodan and Barnard, 2004; NARSTO, 2003), 이러한 CPM의 대표적인 전구물질(precursor)에는 SO₂와 NO_x가 해당되며 (Eddie and John, 2006), 2차 생성 입자는 일반 대기 중에서 가스상물질의 물리화학적 반응으로 생성되는 입자상 물질을 말한다.

현재 선진국에서는 이미 PM_{2.5}의 대기환경기준을 설정 및 관리하고 있으며, 우리나라의 경우 2015년도부

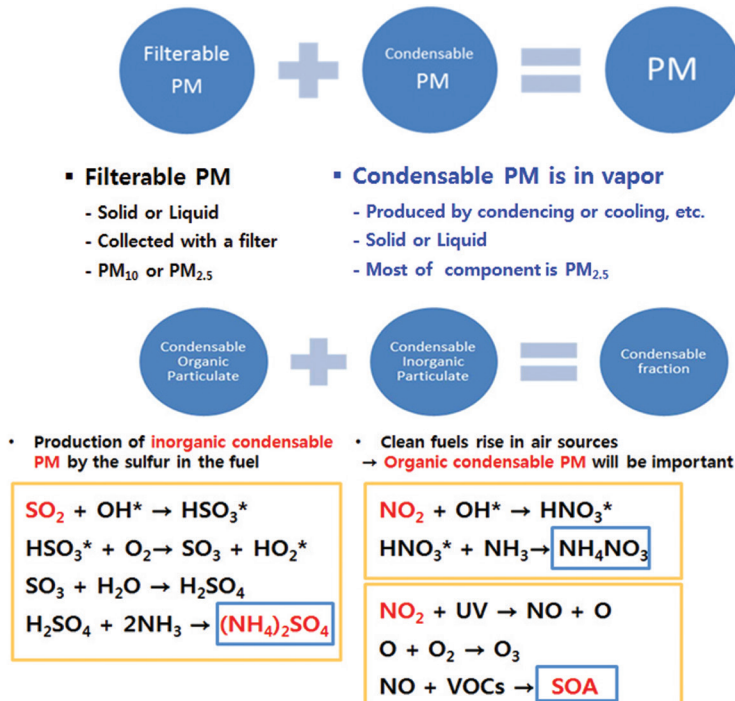


Fig. 1. Configuration of particulate matter.

터 $PM_{2.5}$ 의 대기환경기준(일평균 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 시행(MOE, 2011)되고 있으며, 현재 미세먼지에 대한 위해성 등 전 국민적 관심이 고조되는 상황이다.

미국, 유럽 등 선진국의 경우 대기배출원에서의 미세먼지 측정에는 EPA Method 및 ISO 방법 등을 사용하여 배출원에서의 FPM 측정 외에 가스상물질의 물리화학적 반응으로 생성되는 CPM의 미세먼지 배출 특성을 조사하여 1차 생성 대기오염물질 배출량을 산정하고 있다.

우리나라의 대기배출원에서의 미세먼지 규제는 TSP, SO_x , NO_x 등의 대기오염물질 배출허용기준 강화를 통해 관리하고 있으며, 선진국의 경우처럼 대기배출원에서 미세먼지를 관리하기 위한 연구 및 측정방법의 확립이 필요한 실정이다. 또한, 배출가스에서의 미세먼지는 약 80%가 CPM이며 그중 약 절반 정도가 유기성 먼지 성분으로 이것은 대기 중 대부분 미지(unknown)의 성분으로 알려져 있다.

우리나라 대기 중 미세먼지의 관리와 배출가스에서 미세먼지의 효과적인 관리 및 제어를 위해서는 대기배출원에서 직접 배출되는 FPM 외에 배출가스에서 많은 부분을 차지하는 CPM 농도의 정확한 측정과 인체유해성이 높은 미세먼지 중 유기성 물질의 정성과 정량을 밝혀 대기배출원의 미세먼지 배출 상황을 파악하는 것이 필요하며, 미지물질에 대한 측정방법론 및 거동 연구 등의 추진방향에 대한 관심과 연구가 필요하다.

본 연구에서는 pilot scale 측정에서 응축성미세먼지(CPM) 측정방법을 검토하고 미세먼지 다량 배출시설 중 화력발전시설과 시멘트제조시설에서 1차로 배출되는 FPM과 가스상으로 배출되어 미세먼지를 생성하는 CPM의 발생특성을 살펴보고자 하였다.

2. 연구 방법

국외의 배출가스 중 미세먼지 측정방법은 표 1과 같이 다양하며, 미국의 경우 cyclone을 이용하여 FPM을 측정하는 EPA Method 201A 및 CPM를 측정하는 EPA Method 202로 위의 두 가지 미세먼지 측정방법을 동시에 사용하여 대기배출원에서 미세먼지 배출특성을 조사하고 있으며(U.S. EPA, 2010a, b), CTM-039(Dilution

Sampling Method, U.S. EPA, 2004)) 방법 또한 FPM과 CPM을 측정하는 데 사용되고 있다. 유럽의 경우는 ISO 23210:2009 방법(International Standard, 2009)으로 impactor를 사용하여 배출원에서 FPM을 측정하며, ISO 25597:2013 방법(International Standard, 2013)으로 배출원에서 FPM과 CPM을 동시에 측정하고 있다. 독일의 경우는 VDI(verein deutscher ingenieure(association of German Engineers)) 방법(Germany, VDI 2066 Part 5, 1994; Germany, VDI 2066 Part 10, 2004)이 있으며, 일본의 경우는 JIS K 0302 방법(Japan, 1989)으로 FPM을 측정하고 있다.

국내의 배출가스 중 미세먼지 측정방법으로는 U.S. EPA Method 201A에 관한 자료(U.S. EPA, 2010a)를 바탕으로 국내 실정에 맞게 마련된 시험기준인 미세먼지 중 PM_{10} 및 $PM_{2.5}$ 측정방법(ES 01317.1, MOE, 2014)이 있으나, CPM에 대한 측정방법이 마련되어 있지 않아 미세먼지에 대한 체계적이고 종합적인 배출특성 파악이 어렵다. 이에 국외(미국, 유럽, 일본)의 응축성미세먼지 측정방법 중 CPM 측정은 응축기(condenser) 방법, 희석식(dilution chamber) 방법 등 CPM 측정방법에 대한 방법론 정립과 적절한 측정방법의 개선이 필요한 상황이다.

본 연구에서는 측정 대상시설의 운전조건 등 운전현황을 파악하기 위하여 가스상물질 등을 측정하였으며, 연료 종류별, 배출시설별 미세먼지의 배출특성을 파악하고자 하였다.

2.1 측정 대상시설 및 측정항목

Pilot scale 측정에 사용된 보일러는 시간당 용량이 1톤인 노통 연관식 보일러로 최소 1시간 동안 예비 가열하여 가스 상태가 일정한 조건이 되도록 안정화하였고, 대상시설의 공정도 및 측정 개요는 그림 2 및 표 2와 같으며 주로 쓰이는 연료인 LNG, light oil(경유), B-C oil(B-C유)을 변경해 사용하였고 연료 중 B-C유의 경우, 황 함량이 1%인 것을 이용하였다.

Pilot scale 측정의 연료 연소 시 배출되는 입자상 및 가스상물질의 특성은 연료의 종류, 공기비, 연소 조건 및 운전 조건 등에 따라서 달라지므로 측정의 재현성 확보를 위하여 보일러는 최소 1시간 동안 예비 가열하여 가스 상태가 일정한 조건이 되도록 안정된 연소 상태에서 연료사용량, 부하율, 산소량 등의 조건을 표준

Table 1. Measurement methods of fine particles (PM₁₀, PM_{2.5}) in stack flue gas.

Source	Method	Title	PM size
U.S. EPA	Method 201	Determination of PM ₁₀ emissions (exhaust gas recycle method, EGR) (1990)	PM ₁₀ (Filterable PM, FPM)
U.S. EPA	Method 201A	Determination of PM ₁₀ and PM _{2.5} emissions from stationary sources (constant sampling rate procedure, CSR) (2010, revised)	PM ₁₀ , PM _{2.5} (FPM) Particle sizing
U.S. EPA	Method 202	Dry impinger method for determining condensable particulate emissions from stationary sources (2010, revised)	Condensable PM (CPM), (<PM _{2.5})
U.S. EPA	CTM-039	Measurement of PM _{2.5} and PM ₁₀ emissions by dilution sampling (constant sampling rate procedure, CSR) (2004)	PM ₁₀ , PM _{2.5} (FPM + CPM)
ISO	ISO 23210:2009	Stationary source emissions - Determination of PM ₁₀ /PM _{2.5} mass concentration in flue gas - Measurement at low concentrations by use of impactors	PM ₁₀ , PM _{2.5} (FPM)
ISO	ISO 13271:2012	Stationary source emissions - Determination of PM ₁₀ /PM _{2.5} mass concentration in flue gas - Measurement at higher concentrations by use of virtual impactors	PM ₁₀ , PM _{2.5} (FPM)
ISO	ISO 25597:2013	Stationary source emissions - Test method for determining PM _{2.5} and PM ₁₀ mass in stack gases using cyclone samplers and sample dilution	PM ₁₀ , PM _{2.5} (FPM + CPM)
Germany	VDI 2066 Part 5	Particulate matter measurement - Dust measurement in flowing gases; particle size selective measurement by impaction method - Cascade impactor (1994)	Particle sizing (FPM)
Germany	VDI 2066 Part 10	Particulate matter measurement - Dust measurement in flowing gases-Measurement of PM ₁₀ and PM _{2.5} emissions at stationary sources by impaction method (2004)	PM ₁₀ , PM _{2.5} (FPM) Particle sizing
U.S. CARB	Method 501	Determination of Size Distribution of Particulate Matter from Stationary Sources (1990, amended)	Particle sizing (FPM)
Japan	JIS K 0302	Measuring methods for particle-size distribution of dust in flue gas (1989)	Particle sizing (FPM)
Japan	JIS Z 7152	Determination of PM ₁₀ /PM _{2.5} mass concentration in flue by use of virtual impactors (2013)	PM ₁₀ , PM _{2.5} (FPM)

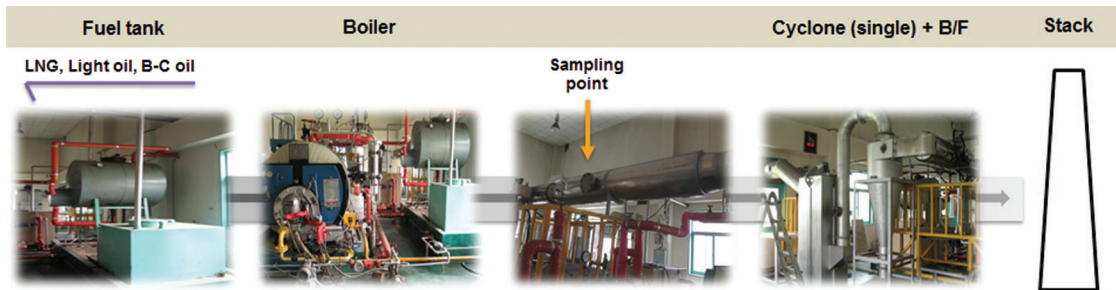


Fig. 2. Schematic of pilot plant process.

화하였으며 시료의 측정은 보일러가 1 ton/hr의 pilot scale이므로 방지시설 후단에서 측정할 경우 시료의 양이 적어 시험방법의 정확도 판단이 어려울 수 있

므로 방지시설 전단의 측정공에서 측정하였다.

Pilot scale 보일러 및 field scale 현장 적용성 시험은 연소조건이 안정화가 된 후 수행되므로 연소조건 안전

Table 2. General information of pilot plant.

Capacity	Fuel	Boiler type	Control device	Condition
1 ton/hr	LNG, Light oil, B-C oil	Overhead fire tube boiler	Cyclone, B/F	O ₂ : 3~4% Load factor : 50~75% Steam pressure : 4 kg/cm ²

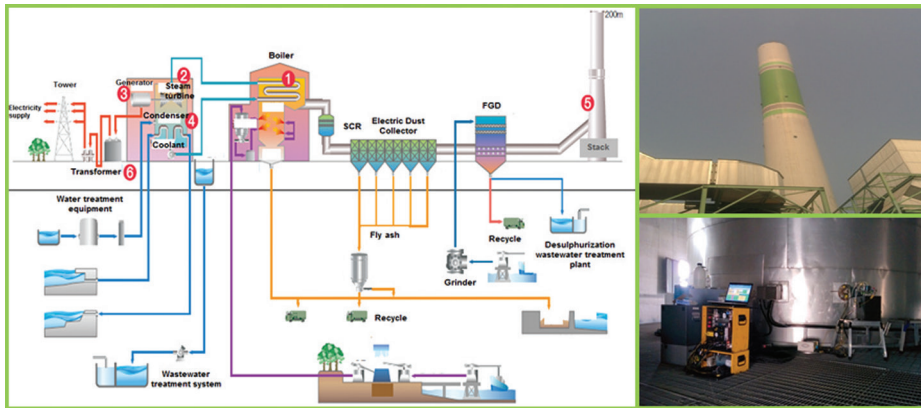


Fig. 3. Sampling system in the power plant.

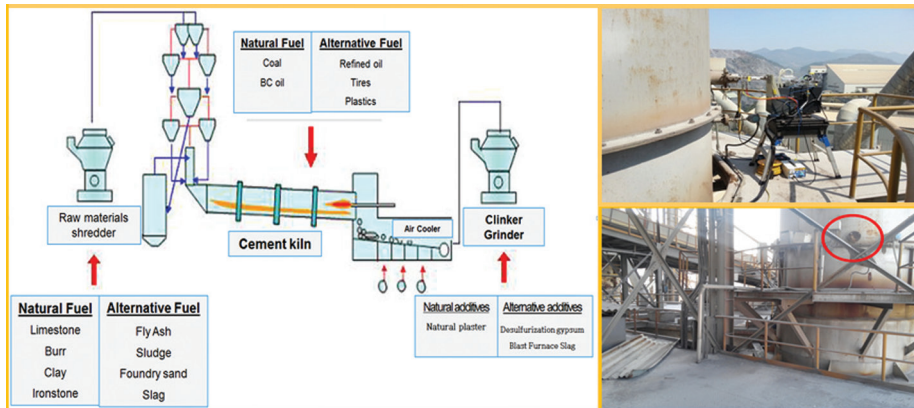


Fig. 4. Sampling system of cement manufacturing facility.

성 등을 확인하기 위해 전기화학식 셀 방식의 휴대용 가스분석기(BACARACHI, ECA450 및 TESTO, 350K)를 이용하여 가스상물질(O₂, CO₂, CO, SO_x, NO_x)의 농도를 측정하였다.

Field scale 시험은 pilot scale test를 통하여 정립된 미세먼지 측정방법을 현장에 직접 적용해 보기 위해, 미세먼지를 다량 배출하는 사업장 중에 화력발전시설

과 시멘트제조시설을 선정하여 해당시설의 최종 배출구에서 측정하였으며, 조사 대상시설의 공정도 및 현장측정은 그림 3 및 그림 4와 같고, 일반현황은 표 3과 같다.

Field scale 측정에서 화력발전시설은 전량 유연탄이 사용되었으며, 탈질설비, 건식전기집진시설, 탈황설비의 대기오염방지시설을 운영하고 있으며, 시멘트제조

Table 3. General information of the field scale plant.

Plant	Coal type	Control device	Condition
Power plant	Bituminous coal	SCR, ESP, FGD	O ₂ : 4~5% Time: 3~5 hr
Cement manufacturing facility	Bit. coal, SRF, RDF, RPF, Waste tires	SCR, Cool tower, B/F	O ₂ : 12~14% Time: 3 hr

시설은 주 연료인 bituminous coal(유연탄)과 부 연료인 재생연료유, SRF(Solid Refuse Fuel), RDF(Refuse Derived Fuel), RPF(Refuse Plastic Fuel), 폐타이어칩 등이 사용되었으며 무축매환원시설, 냉각탑, 여과집진 시설의 대기오염방지시설을 운영하고 있다.

시험항목은 pilot scale 및 field scale 측정 대상 시설에서 각각의 연료에 대해 먼지 항목별(FPM, CPM) 배출 특성을 조사하고, CPM/FPM 비율, 배출농도, 배출계수 등을 평가하였다.

2.2 배출가스 중 미세먼지 측정방법

배출가스 중 FPM 측정은 기존에 확립되어 있는 U.S. EPA의 Method 201A를 바탕으로 국내 실정에 맞게 만든 공정시험기준 측정방법(ES 01317.1, MOE, 2014)을 이용하여 pilot scale과 field scale에서 cyclone을 이용하여 미세먼지를 등속흡인(95~110%)하여 측정하였으며, CPM 측정은 U.S. EPA의 Method 202 측정방법을 바탕으로, FPM 측정에서 사용하는 프로브 후단에 응축기를 연결하여 FPM과 CPM을 동시에 측정하였다. 측정이 완료되면 각 시험방법별로 FPM 및 CPM의 필터와 회수액을 회수한 뒤 각각 방법에 따라 전처리 및 분석을 실시하였으며, CPM 생성과정은 암모니아가 존재하는 상태에서 SO₂와의 반응은 시료채취 후 응축된 시료 속에서 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)과 같은 무기염을 과량 생성하는 것으로 알려져 있어 이 반응의 영향을 제거하기 위하여 대기 배출가스에서 시료 채취가 끝난 직후 질소 퍼지(N₂ purge)를 1시간 동안 실시하여 대부분의 SO₂를 제거하는 과정을 거쳤다.

측정 장비는 FPM을 측정하는 장비에 condenser-impinger set와 N₂ purge system이 추가적으로 사용되며 또한 전처리 및 분석용 초자류 등의 부가적인 장비가 요구되며 시료채취 장치의 구성은 그림 5와 같다. FPM, CPM 시료채취 절차는 우선 앞쪽에서 FPM에 대한 시료채취가 진행되며, condenser를 거치면서 CPM

시료채취가 이루어진다. 굴뚝에서 배출된 먼지 및 가스는 노즐을 통해 들어와 cyclone으로 입경이 분리되고 필터 홀더 안에 있는 필터에 FPM이 포집된다. 그 후 필터를 지나 condenser를 거쳐서 나온 응축성미세먼지는 그림 5의 흡수병1과 흡수병2 사이와 흡수병2와 흡수병3 사이에 있는 필터 홀더에 설치된 필터에 포집된다. Condenser는 가스 및 수분을 응축시키고, SO₂로부터 생성되는 잠재적인 물질을 저감하기 위하여 사용하는 것이며 흡수병은 응축성미세먼지의 유기 및 무기물질을 측정하는 것으로, 흡수병1(응축된 수분을 잡아주는 흡수병)과 그 뒤에 있는 흡수병2(뒤받쳐주는 흡수병-변형된 그린버드스미스 형) 안에 CPM이라 칭하는 미량의 무기물질과 유기물질이 채취된다. 이어서 CPM 포집을 위해 사용되는 필터는 47 mm 혹은 그보다 큰 크기에 비반응성, 비분해성 필터여야 하고, 유기물을 함유하지 않는 99.95% 이상의 포집률을 보이는 필터여야 한다.

그림 6은 CPM 시료의 field scale 측정과정을 나타낸 것이다.

CPM 시료 분석방법은 테플론 필터에 시료를 채취한 후 필터를 데시케이터 내에서 하루 정도 충분히 건조하여 무게를 0.01 mg까지 칭량하였으며, 무게 측정이 끝난 CPM 필터는 유·무기 성분 분석을 위해 각각 추출하여 분석하였다.

유·무기 성분 추출은 1차로 현장에서 질소퍼지가 완료된 임핀저의 응축된 시료를 아세톤, 헥산을 이용하여 유기성분을 회수하고, 증류수를 이용하여 무기성분을 회수하였다. 2차로 CPM 필터는 추출관에 넣은 뒤 초음파기(sonication bath)에 넣어 1~2분 동안 작동하여 물에 녹아있는 물질들을 추출한다. 이 과정을 총 3회 반복하며 추출된 무기성분은 시료의 회수과정에서 나온 수분 및 증류수로 세척한 회수병에 합친다. 유기성분 분석은 무기성분 분석과 같으나 증류수 대신 헥산을 이용하여 무기성분 분석과 같은 추출과정을 거

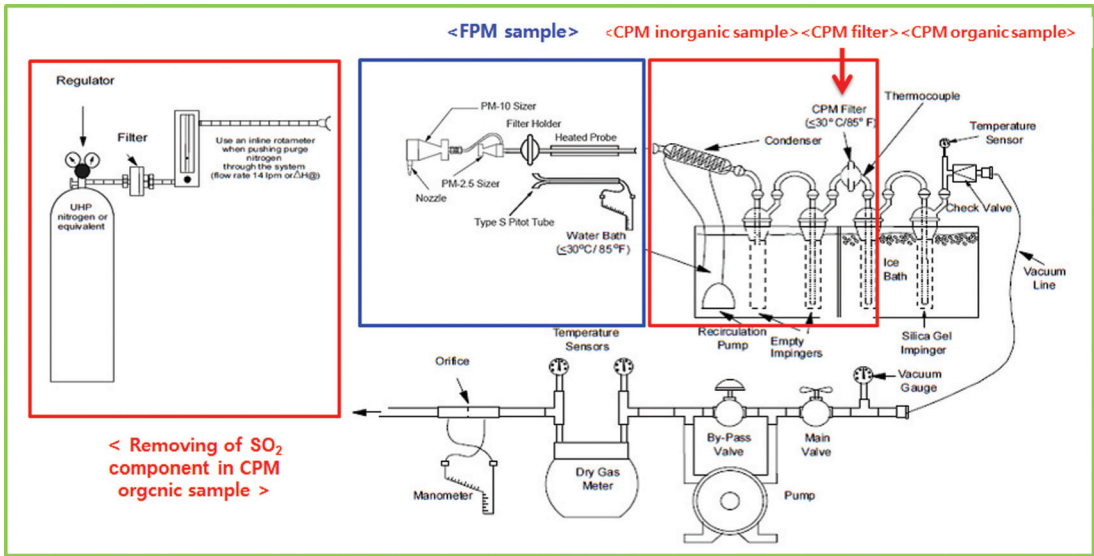


Fig. 5. Sampling system of condensable PM (EPA Method 202).

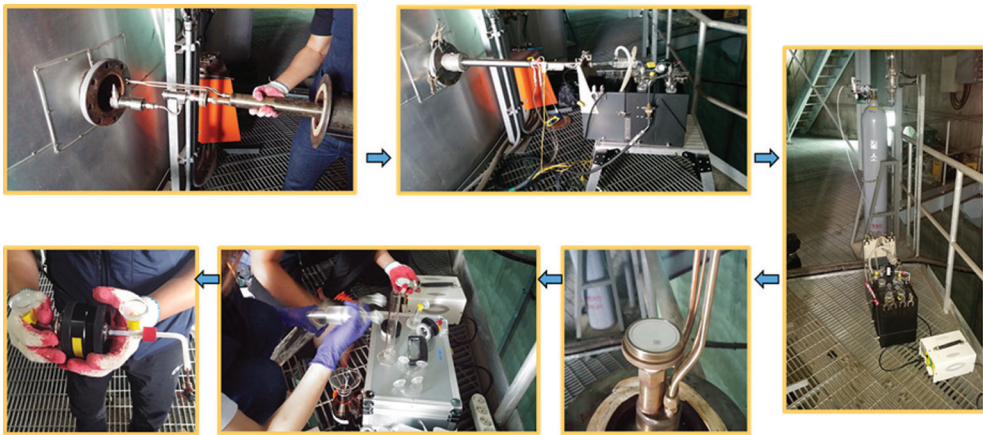


Fig. 6. Measurement and analysis in the field scale.

친다. 추출한 각각의 시료는 핫플레이트 또는 105°C 오븐에서 증발시켜 혼합액을 약 10 mL로 만든 뒤 데시케이터(30°C 이하)에서 완전히 건조시킨 후 증발 전·후의 무게 차를 기록한다. 향량이 될 때까지 최소 6시간은 필요하며 이후 0.1 mg까지 무게를 측정한다. 건조시키기 전 시료 pH가 산성일 경우 0.1N NH₄OH를 이용하여 pH를 7.0으로 적정 (titration)하고 적정에 사용된 부피를 기록한다. 사용된 양은 시료에 잔존하는 NH₄⁺의 값을 계산하기 위해 아래 식 1의 보정계수

17.03을 사용한다. 이러한 회수 및 분석과정을 아래의 식과 그림 7에 나타내었다.

CPM 농도를 계산하기 위한 식은 다음과 같다.

1. 무기시료에 첨가된 황산암모늄 량(mg)
= 17.03 × NH₄OH 사용량(mL) × N(노르말 농도)
2. 현장바탕시료(mg) = 증류수 Blank(mg) + 아세톤 및
핵산 Blank(mg)
3. 무기시료(mg) = 전처리 후 무기시료 무게(mg) - 암

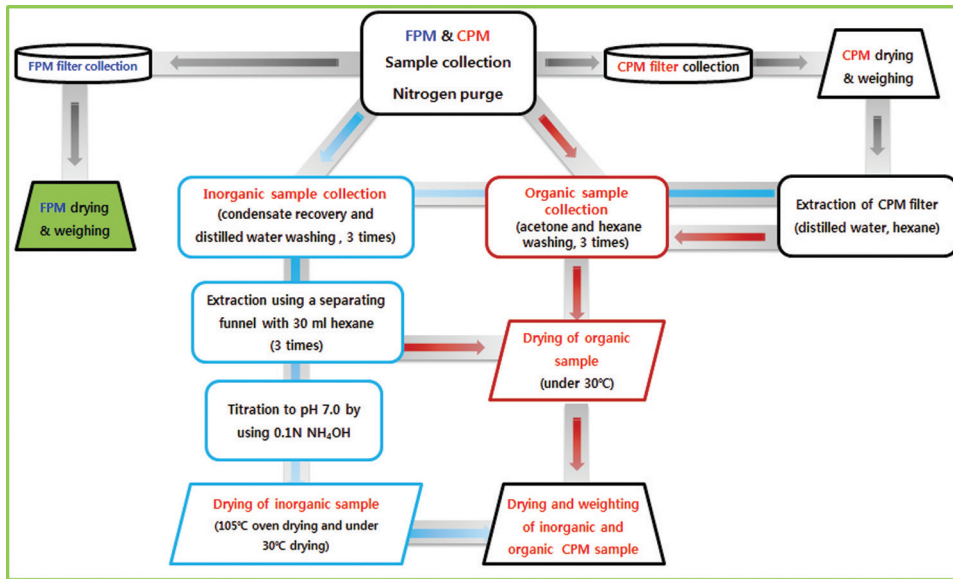


Fig. 7. CPM sample processing flow chart.

Table 4. Analysed results of exhaust gas for pilot scale.

	Fuel type	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO (ppm)*	NO _x (ppm)*	SO _x (ppm)*
Pilot scale	LNG	3.9	9	20	67	0
	Light oil	3.2	13.1	1	120	0
	B-C oil	4.1	12.7	6	202	385
Field scale	Power plant bit. coal (controlled)	3.9	15.4	137	10	14
	Cement mixed fuel (controlled)	12	5.4	298	277	3

*Standard oxygen concentration of the liquid fuel is 4%.

- 모늄설페이트 량(mg)
- 4. 총 시료 무게(mg) = 무기시료(mg) + 유기시료(mg) - 바탕시료(mg)
- 5. CPM 농도(mg/m³) = 총 시료 무게(mg) / 유량(m³)

측정 결과의 재현성은 결과의 평균값과 함께 상대표준편차백분율(% RSD)로 평가하였다.

이러한 응축성미세먼지의 측정분석과정은 등속흡인절차, 응축성먼지의 포집 및 추출절차 등의 과정에 따라 단계마다 필요한 초자류와 건조, 무게칭량 과정을 포함하고 있어 결과를 산출하는 데 인력, 시간, 노력, 기구의 준비가 많이 필요하다. 또한, 현장에서 N₂ purge

를 위한 인원과 공간, 시간 등 현장에서의 제약 조건들도 있기 때문에 유의하여 측정분석과정이 이루어져야 할 것이다.

3. 연구 결과

3.1 배출가스 중 가스상물질 성분 특성

배출가스 중 O₂, CO₂, CO, SO_x, NO_x의 농도를 표 4에 나타내었다. Pilot scale의 연료별 O₂와 CO₂의 평균 농도는 LNG 연료의 경우 O₂ 3.9%, CO₂ 9%였고, 경유 연료의 경우 O₂ 3.2%, CO₂ 13.1%였으며, B-C유 연료

Table 5. Concentration and RSD of Pilot scale and Field scale PM component.

Fuel type			TOTAL conc. (mg/m ³)		CPM conc. (mg/m ³)	
			FPM	CPM	Inorganic	Organic
Pilot scale	LNG (uncontrolled)	Avg.	0.08 (0.01~0.25)	5.03 (0.74~20.41)	0.59 (0.03~1.84)	4.44 (0.52~18.57)
		SD.	0.06	4.70	0.47	4.47
		RSD (%)	82.99	93.54	80.37	100.82
	Light oil (uncontrolled)	Avg.	0.14 (0.01~0.50)	2.61 (0.78~5.85)	0.44 (0.09~1.13)	2.17 (0.66~5.19)
		SD.	0.20	2.09	0.45	1.91
		RSD (%)	139.46	79.92	102.10	88.14
B-C oil (uncontrolled)	Avg.	5.29 (2.94~7.89)	8.25 (1.92~16.93)	4.44 (0.28~10.02)	3.81 (0.61~6.91)	
	SD.	2.23	6.78	5.03	2.39	
	RSD (%)	42.21	82.23	113.21	62.68	
Field scale	Power plant bit. coal (controlled)	Avg.	0.65 (0.37~1.24)	6.47 (4.71~9.18)	4.50 (1.54~6.83)	1.97 (0.78~3.17)
		SD.	0.34	1.74	2.13	0.88
		RSD (%)	52.51	26.96	47.29	44.81
	Cement mixed fuel (controlled)	Avg.	0.02 (0.01~0.04)	11.68 (7.85~22.68)	5.41 (1.26~15.48)	6.27 (1.78~8.62)
		SD.	0.01	4.67	4.80	2.05
		RSD (%)	62.74	39.98	88.84	32.70

의 경우는 O₂ 4.1%, CO₂ 12.7%였다. O₂의 농도는 액체 연료의 표준산소농도인 4%와 거의 차이가 없었으며, 안정적인 연소조건에서 실험이 진행되었음을 알 수 있었다. LNG를 사용했을 경우 배출가스의 가스상오염물질 평균농도는 NO_x는 67 ppm, CO는 20 ppm이었고, SO_x는 연료의 주성분이 C와 H로 이루어져 있어, 연소 중엔 발생하지 않았으며 경유를 사용했을 경우 NO_x는 120 ppm, CO와 SO_x는 연료의 완전연소로 인해 거의 발생하지 않았다. B-C유는 황함유량이 1%인 연료를 사용하였으며, 이 경우에 NO_x는 202 ppm, SO_x는 385 ppm으로 값이 높았고, CO는 6 ppm으로 나타나 CO, NO_x, SO_x의 농도는 연료에 따라 차이가 있었다.

Field scale의 시설별 표준산소(O₂) 농도는 화력발전 시설의 경우 6%이며, 시멘트제조시설의 경우는 13%인데, 본 연구의 화력발전시설에서 측정한 O₂의 평균 농도는 3.9%였으며, FGD 방지시설 후단에서 측정한 NO_x, SO_x의 농도는 각각 평균 10 ppm, 14 ppm으로 그 값이 낮게 나타났다. 그러나 CO의 농도는 평균 137 ppm으로 나타났으며 값의 폭이 27.6~627.8 ppm으로 농도차가 심하였는데 이는 연소 공정 중 불완전 연소에서 기인된 것으로 사료된다. 시멘트제조시설에서 측정한 O₂의 평균농도는 12%였으며, 방지시설 후단에서 측정한 CO와 NO_x의 농도는 298 ppm, 277 ppm으로 화력발전시설보다 높은 값이 나타났으며, SO_x 농도는 3

ppm으로 낮은 값이 나타났다.

3.2 배출가스 중 미세먼지 성분 특성

배출가스 중 미세먼지의 FPM/CPM 농도 및 성분비 특성과 측정결과의 재현성을 연료별, 항목별로 표 5와 그림 8 및 그림 9에 나타내었다. Field scale인 화력발전시설의 경우 FPM 농도는 0.65 mg/m³, CPM 농도는 6.47 mg/m³로 나타나 미국 EPA의 배출계수에서 나타난 것처럼 CPM의 농도가 FPM 농도보다 약 2~63배 정도의 범위로 높은 결과를 보였으며, 고효율의 입자상 방지시설인 전기집진기 및 백필터로 인하여 FPM의 농도가 매우 낮았으며, CPM의 농도는 높게 나타났다. 시멘트 소성시설의 경우 FPM 농도는 0.01 mg/m³, CPM 농도는 11.68 mg/m³로 나타나 화력발전시설에 비해 CPM 농도가 높게 나타났다.

연료별 CPM 중 유기 및 무기 성분 특성은 그림 9에 나타내었다. Pilot scale 배출가스에서 CPM 중 유기성 성분 농도는 LNG 연료의 경우 4.44 mg/m³로 유기성 성분이 88%, light oil의 경우는 유기성 성분 농도가 2.17 mg/m³로 83%를 차지하는 것으로 나타났고, field scale 시설인 복합연료인 시멘트제조시설은 6.27 mg/m³로 54%로 유기성 성분이 우세하였으며, B-C oil의 경우는 3.81 mg/m³로 46%, 화력발전시설의 유연탄에서는 1.97 mg/m³로 30%로 유기성 성분보다 무기성 성

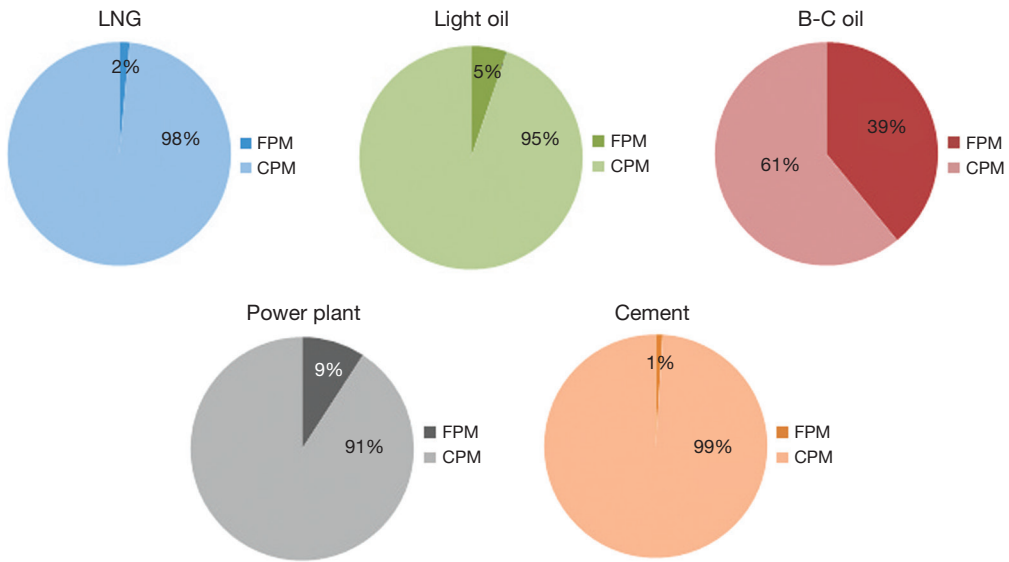


Fig. 8. Fraction of CPM and FPM by fuel type.

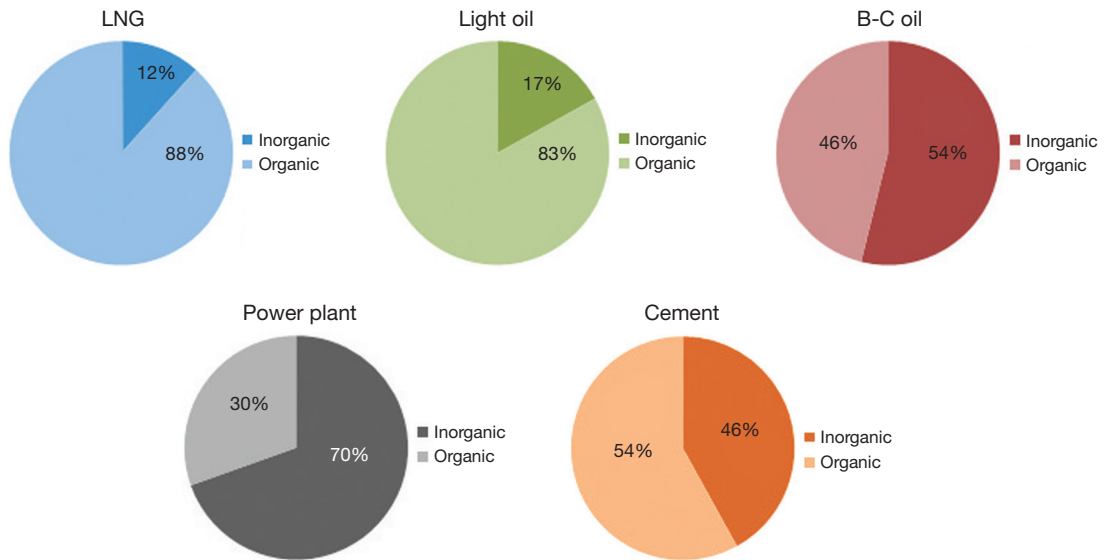


Fig. 9. Fraction of organic and inorganic by fuel type.

분이 더 높은 구성비율을 나타내어 연료의 비중이 높아질수록 즉, 고체연료 > 액체연료 > 기체연료별로 먼지의 무기성 성분 구성이 높아지는 경향을 나타냈다. 연료별, 시설별 등 다른 조건에서 유기성과 무기성의 구성비가 다양한 결과를 보이고 있어, 대표성 있는 자

료 확보를 위해서는 더 많은 연료별 시설별 조건에서의 측정이 필요하다.

연료별, 배출시설별 총 미세먼지 중 CPM 농도는 2.61~11.68 mg/m³로 나타나 농도 비율은 61~99%로서 총 미세먼지 중 응축성미세먼지가 대부분인 것으로 나

Table 6. Emission factor of PM by fuel type.

	Fuel type	Emission Factor			Unit	
		PM (FPM + CPM)	PM (FPM)	PM (CPM)		
Pilot scale	LNG	206.67	3.79	202.88	This study (uncontrolled) EPA AP-42 (controlled)	mg/m ³
		121.73	30.43	91.30		
	Light oil	65.78	3.38	62.40	This study (uncontrolled) EPA AP-42 (controlled)	mg/L
		255.23	99.46	155.77		
	B-C oil	371.47	143.83	227.64	This study (uncontrolled) EPA AP-42 (controlled)	mg/L
		238.45	58.71	179.74		
Field scale	Power plant	71.65	6.55	65.10	This study (controlled) EPA AP-42 (controlled)	g/ton
		486.25	14.51	471.74		
	Cement	18.90	0.03	18.87	This study (controlled) EPA AP-42 (controlled)	g/ton
		444.52	40.82	403.70		

타났으며, FPM과 CPM 측정결과의 재현성(RSD) 분율은 27.0~139.5%로 나타났고, CPM의 분석과정에서 수반된 유기 및 무기 성분의 재현성분율은 32.7~113.2%로 나타났다.

본 연구 측정결과 값의 분포범위가 어느 정도 넓은 경향을 보였으며, 특히 CPM의 측정과정에서 발생하는 오차 범위가 다소 넓게 나타났는데 이것은 응축된 액체 시료의 유기 및 무기물질 분리, 건조 과정, 시료의 이동, 시료의 암모니아수 적정 등 시료의 분석절차 과정에서 많은 오차가 발생되기 때문이라고 사료된다. 따라서 정확한 먼지 측정 시험방법의 준수가 필요한 것으로 판단되었으며, 또한, 측정분석방법의 정밀도 외에도 연료별 특성 배출시설의 규격, 배출시설의 운영조건 등에 따라 배출농도, 배출량 등이 다양하게 영향을 미치므로 실제 배출시설에서 농도의 대표성을 확보하기 위해서는 많은 횟수의 측정결과 값의 확보가 필요한 것으로 판단되었다.

3.3 연료별 배출계수 산출

연료별 배출가스 중 미세먼지 배출계수를 산출하여 표 6에 나타내었다. 연료별 총 미세먼지(FPM + CPM) 배출계수는 pilot scale의 방지시설 전단에서 LNG 연료의 경우 206.7 mg/m³로 나타났고, light oil 연료의 경우 65.8 mg/L, B-C 연료의 경우 371.5 mg/L로 나타났으며, field scale에서의 총 미세먼지 배출계수 산출 값은 방지시설 후단에서 산출된 값으로 화력발전소(유연탄)에서 71.6 g/ton, 시멘트제조시설(혼합연료)에서 18.9 g/ton으

로 나타났다.

본 연구에서 구한 배출계수를 미국 EPA AP-42 자료(U.S. EPA, 2009)와 비교하여 보면 FPM 배출계수의 경우 전반적으로 낮은 결과를 나타냈으며, CPM 배출계수의 경우 FPM보다 전반적으로 높은 값으로 나타났다. AP-42 자료는 여러 시설별, 배출시설의 규모별로 배출계수를 산출하여 자료를 제공하고 있으며, FPM과 CPM의 배출계수는 다양한 형태로 나타나고 있는데 본 연구의 pilot scale의 배출계수 측정결과는 방지시설 전단의 값으로 AP-42 자료는 방지시설을 거친 후단이기 때문에 직접적인 비교는 어려우며, 향후 우리나라 대기배출시설 설치상황에 맞는 배출량과 배출계수를 확보하려면 본 연구에서 검토된 CPM 측정방법을 사용하여 field scale의 배출시설별로 지속적인 측정을 실시하여 대표성 있는 자료를 확보하여야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 굴뚝에서 배출되는 응축성미세먼지의 정확한 농도를 측정하기 위하여 응축성미세먼지 측정방법의 검토 및 연료별, 배출시설별 미세먼지 특성을 파악하였다.

미세먼지 측정방법 검토 결과 배출가스에서 미세먼지의 정확한 농도를 산출하기 위해서는 기존의 FPM의 측정 과정 이후에 배출되는 CPM을 측정하기 위한

시험방법의 개선이 필요하며, CPM의 측정분석 과정에서 발생하는 오차는 응축된 액체 시료의 유기 및 무기 물질 분리, 건조 과정, 시료의 암모니아수 적정 등에서 발생이 되기 때문에 정확한 시험방법의 준수가 필요한 것으로 판단되었다.

대기 배출가스 중 미세먼지 농도 특성은 현재 우리나라 배출시설에서 측정하지 않는 CPM 농도가 FPM 농도보다 약 1.6~63배 높게 나타나 배출시설에서 직접 배출되는 총 미세먼지 농도가 CPM으로 인해 크게 증가하는 경향을 보였으며, 직접 배출되는 총 미세먼지 중 CPM 비율은 61~99%로 나타났으며, CPM 중 유기·무기 성분 특성은 유기성 성분 먼지의 비율이 30~88%로 나타나, 고효율 방지시설 및 배출가스 중 높은 NO_x 농도로 인하여 CPM의 농도가 높은 결과를 보였고 연료의 비중이 높아질수록 무기성 먼지성분 농도가 높아지는 경향을 보였다.

본 연구에서 산출한 연료별 미세먼지의 배출계수는 미국 EPA AP-42 자료에 비해 FPM의 경우 낮은 결과를 나타냈으며, CPM의 경우 FPM보다 높은 값으로 나타났다.

본 연구의 결과는 그동안 배출가스에서의 미세먼지의 배출현황을 파악하는 데 FPM의 측정방법만으로는 먼지의 농도와 양을 정확히 측정할 수 없었으나 향후 본 연구결과를 바탕으로 배출가스에서의 CPM 농도를 측정하여 대기 배출시설에서 1차로 배출되는 미세먼지의 참값 농도를 산출할 수 있는 기반 마련과 대기오염공정시험기준 개선의 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

References

Eddie, T. and P. John (2006) Controlling Fine Particulate Matter Under the Clean Air Act; A Menu of Options.
Hodan, W.M. and W.R. Barnard (2004) Evaluating the Contribution of PM-2.5 precursor Gases and Re-entrained

Road Emissions to Mobile Source PM-2.5, Particulate Matter Emissions, Prepared by MACTEC Under Contract to the Federal Highway Administration Authors.

International Standard (2009) ISO 23210 - Stationary source emissions - Determination of PM-10/PM-2.5 mass concentration in flue gas - Measurement at low concentrations by use of impactors.
International Standard (2013) ISO 25597 - Stationary source emissions - Test method for determining PM_{2.5} and PM₁₀ mass in stack gases using cyclone samplers and sample dilution.
Japanese Standards Association (1989) JIS K 0302 - Measuring methods for particle-size distribution of dust in flue gas.
MOE (2011) Basic Environmental Policy Act Decree, Annex 1, Environmental Standards (Article 2).
MOE (2014) Air pollution standard process test, Measurement method of PM-10 and PM-2.5, ES.01317.1.
NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers.
NIER (2014) A Study on the Improvement of Fine Particles Measurement Method in Flue Gas (I).
U.S. EPA (2004) CTM-039, Measurement of PM-2.5 and PM-10 emissions by dilution sampling.
U.S. EPA (2009) Emissions Factors & AP-42, Fifth edition.
U.S. EPA (2010a) Method 201A - Determination of PM-10 and PM-2.5 emissions from stationary sources.
U.S. EPA (2010b) Method 202 - Dry impinger method for determining condensable particulate emissions from stationary sources.
U.S. EPA (2012) National Ambient Quality Standard.
Verein Deutscher Ingenieure (1994) VDI 2066 Part 5 - Particulate matter measurement - Dust measurement in flowing gases; particle size selective measurement by impaction method - Cascade impactor.
Verein Deutscher Ingenieure (2004) VDI 2066 Part 10 - Particulate matter measurement - Dust measurement in flowing gases - Measurement of PM₁₀ and PM_{2.5} emissions at stationary sources by impaction method.