

중유 연소 시 발생하는 미세입자 및 니켈과 바나듐의 대기 중 배출특성

Emission Characteristics of Fine Particles, Vanadium and Nickel from Heavy Oil Combustion

장하나 · 김성현 · 이주형 · 황규원 · 유종익¹⁾ · 석정희²⁾ · 서용칠*

연세대학교 환경공학부, 환경과학기술연구소

¹⁾미국 환경보호국 대기오염부, ²⁾(주) LG화학/기술연구원

(2006년 1월 4일 접수, 2006년 3월 20일 채택)

Ha-Na Jang, Sung-Heon Kim, Ju-Hyung Lee, Kyu-Won Hwang,
Jong-Ik Yoo¹⁾, Chong-Hui Sok²⁾ and Yong-Chil Seo*

Department of Environmental Engineering, YIEST, Yonsei University

¹⁾Air Pollution Prevention and Control Division, RTP, NC, U.S. EPA

²⁾LG Chem / Research Park

(Received 4 January 2006, accepted 20 March 2006)

Abstract

This study identified a particle size distribution (PSD) of fine particulate matter and emission characteristics of V and Ni by the comparison between anthropogenic sources of oil combustion (industrial boiler, oil power plant, etc.) and lab-scale combustion using a drop-tube furnace. In oil combustion source, the mass fraction of fine particles (less than 2.5 micrometers in diameter) was higher than that of coarse particles (larger than 2.5 micrometers in diameter) in PM₁₀ (less than 10 micrometers in diameter) as like in lab-scale oil combustion. In addition to this, it was identified that ultra-fine particles (less than 0.1 micrometers in diameter) had a large distribution in fine particles. Toxic metals like V and Ni had large mass fractions in fine particles, and most of all was distributed in ultra-fine particles. Most of ultra-fine particles containing toxic metals have been emitted into ambient by combustion source because it is hard to control by the existing air pollution control device. Hence, we must be careful on these pollutants because it is obvious that these are associated with adverse health and environmental effect.

Key words : Drop-tube furnace, Oil combustion, Vanadium, Nickel, Ultra-fine particles

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)33-760-2846, E-mail : seoyc@dragon.yonsei.ac.kr

1. 서 론

미세먼지와 인체와의 영향에 대한 상관관계는 그동안 수많은 연구에 의해 증명되어 왔다. EPA (U.S. Environmental Protection Agency)는 National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)에 입자상 물질을 포함한 6개의 기준오염물질을 공표하였다. 여기에서 EPA는 입자상 물질 중 특히 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입자상 물질 (PM_{10})과 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입자상 물질 ($\text{PM}_{2.5}$)가 인체에 피해를 주며, 이는 악성천식, 심각한 호흡기장애, 폐 기능의 감소, 사망률증가를 야기시킨다고 하였다 (US EPA, 1997). 유럽의 WHO (World Health Organization)에서는 미세먼지의 인체와 동물 피폭을 통해 입자상 물질의 물리적, 화학적 특성과 폐에 대한 심각한 인체영향을 증명하기 위해 실시된 다양한 접근방법을 기술하였다 (WHO Europe, 2000). 또한 입자상 물질은 심폐의 발암성을 유발한다는 보고가 있는데, 미세먼지와 폐암에 의한 사망률의 상관관계를 장기폭로를 통해 역학조사를 수행하였다 (Krewski *et al.*, 2005; Pope *et al.*, 2002; Burnett *et al.*, 2001). 위에서 보듯이 입자상 물질이 인체 및 동물에 악영향을 가져오는 이유는 입자의 크기와 이의 화학적 특성에 기인한다. 특히 이러한 미세먼지가 연료 연소 시 휘발되는 유해중금속의 집합체이며, 폐에 이를 전달하는 매개체 역할을 하기에 미세먼지의 화학적 특성에 주목해야 한다. V, Ni과 같은 유해 중금속 류가 미세먼지에 포함되어 있는 양의 정도는 입자상 물질의 인체에 대한 악영향을 가중시키는 작용을 한다 (Campen *et al.*, 2001; Kodavanti *et al.*, 2001). 이들 V, Ni를 포함한 미세먼지는 주로 중유연소에 의해 형성된다. Linak *et al.* (2004, 2003, 2000)은 중유 연소 시 발생하는 미세입자의 입경분포와 화학적 성상과의 관계를 규명하는 연구를 계속해왔다. 그의 연구에 따르면 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입경을 가진 초미세입자가 거대 입자에 비해 큰 분포를 나타낸다 하였으며, 이 입경에 Ni, V과 같은 전이금속이 주로 분포한다 하였다. 그들은 카울리나 분말과 같은 흡착체를 분사하여, 방지시설에서 제거되지 않는 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 의 초미세입자를 제거가능입경인 $1\text{ }\mu\text{m}$ 이상으로 성장시키는 실험을 수행하였다.

중유연소시설이나 석탄화력발전소와 같은 인위적

배출원에서 연료 연소 시 주로 유해중금속을 포함한 미세먼지가 형성된다. 인위적 배출원에서 연료연소 시 미세먼지가 생성되는 기전을 살펴보면, 로 내 환경에서 연료가 고온 연소 시 각 금속의 증기압에 따라 금속증기가 형성되며, 핵형성/응축/응집과정을 거쳐 미세입자를 형성한다 (Linak and wendt, 1993). 이러한 현상은 로 내의 온도와 체류시간에 의해 결정되며, 입경분포는 화학반응, 핵형성, 응축, 응집 등의 상관률에 의존한다고 하였다 (Biswas and Wu, 1997). 인위적 배출원에서 입자상 물질이 위의 과정을 통해 형성되어 대기 중에 배출되므로, 대기 중에 있는 부유분진의 입경분포와 화학적성상과는 밀접한 관련이 있다. Shaheen *et al.* (2005)은 10개의 중금속 (Na, K, Fe, Zn, Pb, Mn, Cr, Co, Ni & Cd)에 대해 4개의 입경 범위 ($<2.5\text{ }\mu\text{m}$, $2.5\text{ }\sim\text{ }10\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\sim\text{ }100\text{ }\mu\text{m}$, $>100\text{ }\mu\text{m}$)으로 나누어 대기 중 측정을 실시하였다. 그들은 여기에서 Ni과 같은 전이금속이 주로 $<\text{PM}_{2.5}$ 와 $\text{PM}_{2.5}\text{ }\sim\text{ }\text{PM}_{10}$ 의 입경에 분포함을 확인하였다. Espinosa *et al.* (2001)은 대기 중 총 부유분진을 측정하였으며, 입경분포와 중금속 성상과의 관계를 살펴보았다. 입경범위를 총 6개 ($>10\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\sim\text{ }4.9\text{ }\mu\text{m}$, $4.9\text{ }\sim\text{ }2.7\text{ }\mu\text{m}$, $2.7\text{ }\sim\text{ }1.3\text{ }\mu\text{m}$, $1.3\text{ }\sim\text{ }0.61\text{ }\mu\text{m}$, $<0.61\text{ }\mu\text{m}$)으로 나누어 입경분포를 조사하였는데, 이 중 PM_{10} 이 총 부유분진의 85%를 차지하며, $<2.7\text{ }\mu\text{m}$ 인 $\text{PM}_{2.5}$ 가 61%, $<0.61\text{ }\mu\text{m}$ 인 초미세입경이 50% 이상을 차지한다 하였다. 총 11개의 metal을 조사하였는데, 다른 metal에 비해 Ni, V, Pb, Cd 등이 $\text{PM}_{<0.6}$ 인 초 미세입경에 60% 이상 포함되어 있다고 하였다. 이러한 결과는 인위적 배출원의 존재에 기인할 것이라 하였다. Singh *et al.* (2002)에 따르면 $1\text{ }\sim\text{ }2.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위를 가진 입경은 주로 유기탄소, 중금속, 질산염, 황산염으로 구성되어 있다 하였다. 이 중 Pb, Sn, Ni, Cr, V과 같은 중금속은 입경이 미세할수록 더 많은 분포를 나타낸다 하였다. 대략 70~85%의 이들 금속이 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입경에 연관되어 있으며, 40% 이상이 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입경에 연관되어 있다 하였다. 이는 이들 금속의 화학종이 산업시설의 배출과 같은 인위적 배출원에서 비롯됨을 보여 준다. 본 실험에서는 위와 같이 대기 중에 있는 총 부유분진 중 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 가 큰 분포를 이루고 있으며, 이 중 $\text{PM}_{2.5}$ 이하의 입경에 대해 중유연소에 의한 것이라 생각되는 V, Ni가 주종을 이루는 것에서 출발하였다. 국내의

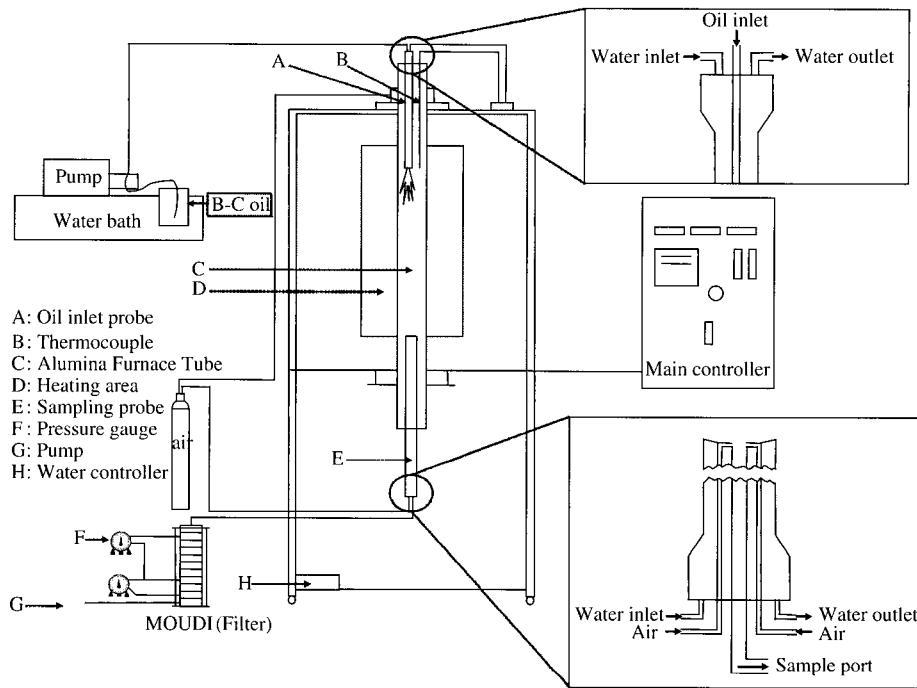


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale drop-tube furnace.

대표적인 3개 중유생산회사의 중유시료에 대한 원소 분석 및 중금속 분석을 실시하였으며, 위 중유를 직접 현장에서 사용하고 있는 중유발전소와 일반산업 보일러 등의 인위적 배출원에서 연료의 고온연소 시 배출되는 입자상 물질의 입경분포와 입자에 포함된 유해중금속을 조사하였다. 또한, 이를 모사한 실험실에서의 Drop-tube furnace 연소를 통해 위 3개사의 중유를 직접 고온연소실험을 실시하여 인위적 배출 원과의 비교실험을 수행하였다. 단, 인위적 배출원 실험의 경우, 측정 당시 국내 상황에 의해 입경분포와 Ni과의 상호관계를 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 Lab-Scale 연소실험

2.1.1 대상시설

본 실험은 산업보일러나 화력발전소의 온도/체류 시간을 실험적적으로 모사한 Drop-tube furnace를 이용하여 수행되었다. 본 로는 부하용량이 25 kW이며,

발열체가 알루미나 판으로 되어있고, 연료주입기와 공기분사기가 판 내 중앙에 위치하고 있다. 설정 가능한 온도범위는 25~1,550°C이다. 그림 1에 본 실험에 사용된 Drop-tube furnace를 나타내었다. 중유연료주입은 시간당 3~5 g을 주입시켰으며, 주입기 (injector)로써 카트리지펌프 (Model No. 7521-50, Cole-parmer Inc.)를 사용하였다. 중유의 점도를 낮게 하여 연료공급을 원활하게 하기 위해 중탕기 (water bath)를 이용하여 주입 전에 중유온도를 60°C로 가열시켰다. 본 연소실험은 1,400°C의 고온에서 수행되었으며, 수냉 및 공기회석을 통한 공냉을 실시하였다.

2.1.2 중유 성상

표 1에 Drop-tube Furnace에 사용된 국내 3사의 중유조성을 나타내었다. 세 중유 모두 황 함량이 높은 벙커 C유이며 본 실험에서의 대상 중금속인 V, Ni의 함량이 다른 중금속에 비해 비교적 높다는 것을 알 수 있었다.

2.1.3 측정 및 분석

Lab-Scale 연소실험에 의해 배출되는 PM₁₀과

Table 1. Ultimate analysis of heavy oil used in lab-scale oil combustion.

	Oil-1	Oil-2	Oil-3
Water (%)	0.03	0.01	0.05
Carbon (%)	83.15	82.72	85.63
Hydrogen (%)	9.79	10.52	11.09
Nitrogen (%)	0.76	1.18	0.81
Sulfur (%)	1.65	3.02	1.23
Ash (%)	5.67	3.92	5.78
Oxygen (%)	0.96	0.91	0.86
Vanadium (ppm)	38.70	58.80	40.87
Nickel (ppm)	18.50	22.40	17.57
Iron (ppm)	ND	ND	ND
Zinc (ppm)	56.80	ND	ND

*ND : non detectable

PM_{2.5}의 측정을 위해 실험실이나 대기 중 입자를 주로 포집하는데 쓰이는 Moudi 임팩터 (Anderson Instrument Co. Ltd.)가 사용되었다. 연소에 의한 PM₁₀의 배출과 입경분포를 결정하기 위해 EPA method 201A가 적용되었다(US EPA Method, 1997). Moudi 임팩터는 10개의 단으로 구성되어 있으며, 각 단에 적정입경을 포집하기 위해 적정유량속도 (30 L/min)로 배출가스를 통과시킨다. Moudi 임팩터의 입경범위는 0.05~18 μm이다. 모든 측정은 3반복 실험을 수행하였다. 중금속 전처리를 위해 SW-846 3050B (US EPA Method, 1986)가 사용되었으며, ICP/MS (Varian Co. Ltd., Ultramass 700)를 이용해 이를 분석하였다.

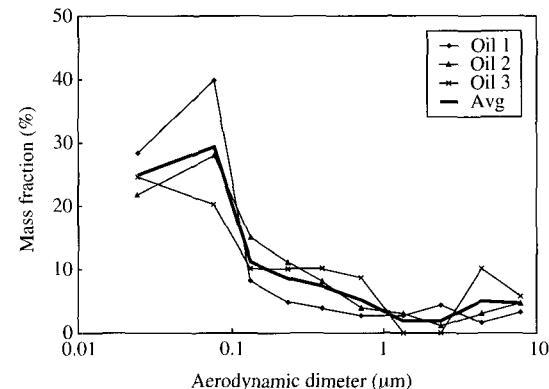
2. 2 인위적 배출원 연소실험

2. 2. 1 대상시설

본 인위적 배출원 연소실험 (Anthropogenic source combustion)에 사용된 시설은 중유보일러 2기 (Oil_ind 1, Oil_ind 2)와 중유화력발전소 1기 (Oil_pwr)이다. 중유보일러 2기의 경우 각각 시간당 증기발생량이 4.5 ton/hr, 10 ton/hr이며 중유(황함량 : 0.3% 이상)를 연료로 사용하고 있었다. 중유발전소의 경우, 증기발생량이 1,135 ton/hr (발전용량 350 MW)이며 황함량 0.3%의 중유를 사용하고 있었다. 방지 시설의 경우, 중유보일러는 사이클론이 있었으며, 중유화력발전소는 전기집진기가 있었다. 측정점은 사이클론과 전기집진기 후단인 최종배출구(stack)에서 측정되었다. 자세한 제원은 표 2에 나열하였다.

Table 2. Identification and capacity for tested boilers.

ID	Capacity (steam generation)	Fuel	Boiler type	APCD
Oil_ind 1	4.5 ton/hr	B/B oil	Fire tube	Cyclone
Oil_ind 2	10 ton/hr	B/C oil	Fire tube	Cyclone
Oil_pwr	1,135 ton/hr (350 MW)	B/C oil	Electric generation	ESP

**Fig. 2. Particle size distribution from lab-scale combustion.**

2. 2. 2 측정 및 분석

PM₁₀과 PM_{2.5}의 배출농도와 배출되는 입자상 물질의 입경분포를 측정하기 위해 현장에서의 굴뚝측정에 주로 사용되는 캐스케이드 임팩터 (cascade impactor)가 사용되었다. 입경범위는 0.1~500 μm이다. 굴뚝 내의 유속을 고려하여 입자의 과소평가와 과대평가를 방지하기 위해 등속계수를 95~110%로 유지하여 등속흡인을 실시하였다. 연소에 의한 PM₁₀의 배출과 입경분포를 결정하기 위해 EPA Method 201A가 적용되었다(US EPA Method, 1997). 모든 측정은 3회 반복실험을 수행하였다. 포집된 먼지시료는 중금속분석을 위해, EPA Method 3050B (US EPA Method, 1986)에 의해 전처리하였으며, ICP/MS (Varian Co. Ltd., Ultra mass 700)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 Lab-Scale 연소실험

3. 1. 1 입경분포 및 화학적 성상

표 3에 각 중유연소 시 발생하는 미세입자 및 Ni

Table 3. Emission concentration of fine particles and V & Ni from oil combustion.

	PM conc (mg/Sm ³)			Ni conc (μg/Sm ³)			V conc (μg/Sm ³)		
	<2.5 μm	<0.5 μm	<0.1 μm	<2.5 μm	<0.5 μm	<0.1 μm	<2.5 μm	<0.5 μm	<0.1 μm
Lab-scale data	5.07	4.57	3.16	1.14	0.75	0.47	2.13	1.34	0.95
Field data	12.51	9.22	3.95	184.73	154.24	100.45 ¹⁾	-	-	-

¹⁾The prediction value of Ni mass fraction in PM_{0.1} by the combustion of drop-tube furnace (%)

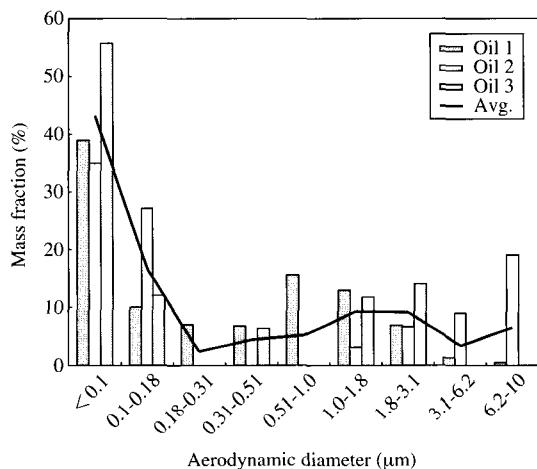


Fig. 3. Mass fraction of Ni by particle size from lab-scale oil combustion.

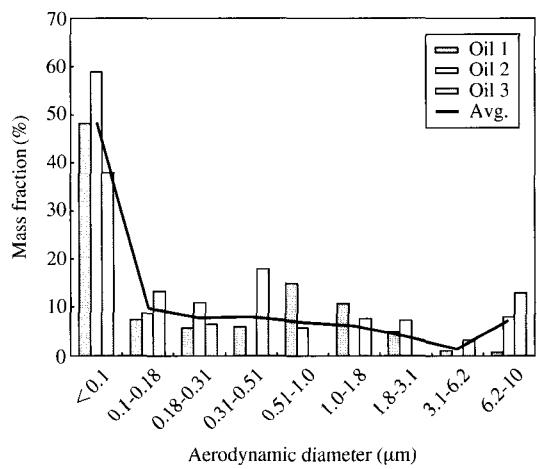


Fig. 4. Mass fraction of V by particle size from lab-scale oil combustion.

과 V의 평균 농도 값을 나타내었다. 그림 2는 각 종 유에 대해 Lab-scale 중유연소로 배출되는 PM_{10} 의 입경분포의 평균값을 나타내었다. 그림의 평균값에서 보듯이 $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입경(약 $PM_{2.5}$)이 90% 이상을 차지하며, $PM_{0.1}$ 이 50% 이상을 차지함을 알 수 있었다. $PM_{0.1}/PM_{2.5}$ 는 60%를 나타냈다. $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입경이 80% 이상을 차지하며 $PM_{0.5}/PM_{2.5}$ 와 $PM_{0.1}/PM_{0.5}$ 는 각각 90%, 67%를 차지하였다.

그림 3의 평균값에서 보듯이, Ni의 경우 90% 이상이 3.1 μm 이하의 입경(약 PM_{2.5})에 존재하였으며, PM_{0.1}의 ultra-fine 입경에 43%가 존재하였다. Ni[PM_{0.1}]/Ni[PM_{2.5}]는 PM_{2.5}에 포함되어 있는 Ni과 PM_{0.1}에 포함되어 있는 Ni의 질량분율(%)을 나타내며, 이는 48%로 나타났다. 또한 0.5 μm 이하의 입경에 66% 존재하였고, Ni[PM_{0.1}]/Ni[PM_{2.5}]와 Ni[PM_{0.1}]/Ni[PM_{0.5}]은 각각 74%, 65% 이상을 차지함을 알 수 있었다. Ni[PM_{0.5}]/Ni[PM_{2.5}]는 PM_{2.5}에 포함되어 있는 Ni과 PM_{0.5}에 포함되어 있는 Ni과의 질량분율

(%)을 나타내며, $Ni[PM_{0.1}]/Ni[PM_{0.5}]$ 는 $PM_{0.5}$ 에 포함되어 있는 Ni와 $PM_{0.1}$ 에 포함되어 있는 Ni과의 질량분율(%)을 나타낸다. V의 경우, Ni과 마찬가지로 90% 이상이 $3.1 \mu m$ 이하의 입경(약 $PM_{2.5}$)에 존재하였으며, $PM_{0.1}$ 의 ultra-fine 입경에 48%가 존재하였다.

그럼 4의 평균값에서 보듯이, $V[PM_{0.1}]/V[PM_{2.5}]$ 는 $PM_{2.5}$ 에 포함되어 있는 V과 $PM_{0.1}$ 에 포함되어 있는 V과의 질량분율(%)로써 53%를 나타낸다. 또한 0.5 μm 이하의 입경에 74%가 존재하였고 $V[PM_{0.5}]/V[PM_{2.5}]$ 와 $V[PM_{0.1}]/V[PM_{0.5}]$ 이 각각 81%, 65%를 차지하였다. $V[PM_{0.5}]/V[PM_{2.5}]$ 는 $PM_{2.5}$ 에 포함되어 있는 V과 $PM_{0.5}$ 에 포함되어 있는 V과의 질량분율(%)을 나타내며, $V[PM_{0.1}]/V[PM_{0.5}]$ 는 $PM_{0.5}$ 에 포함되어 있는 V과 $PM_{0.1}$ 에 포함되어 있는 V과의 질량분율(%)을 나타낸다. 위의 결과에서 보듯이 중유연소 시 PM_{10} 내에 $PM_{2.5}$ 가 대부분이며, 또한 입경이 미세할수록 Ni과 V과 같은 유해중금속이 많이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 표 4, 5에 위 평균값을 정

Table 4. Comparison of field data and lab-scale data from oil combustion.

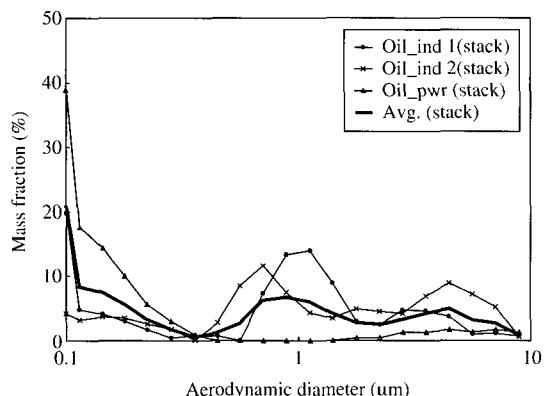
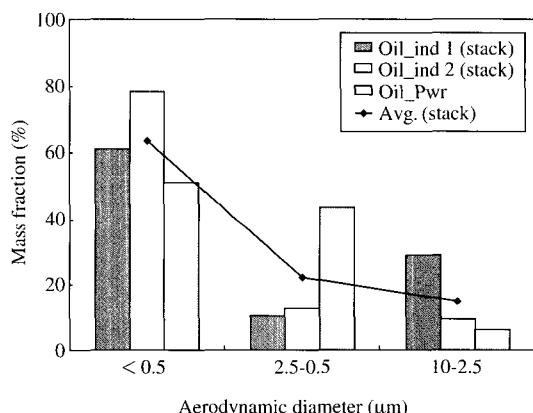
	PM PSD (%)			Ni MF (%)			V MF (%)		
	<2.5 μm	<0.5 μm	<0.1 μm	<2.5 μm	<0.5 μm	<0.1 μm	<2.5 μm	<0.5 μm	<0.1 μm
Lab-scale data	90.49	81.60	54.35	90.04	66.35	43.21	91.25	74.05	48.33
Field data	79.53	54.10	22.70	85.24	63.20	41.16 ¹⁾	-	-	-

¹⁾The prediction value of Ni mass fraction in PM_{0.1} by the combustion of drop-tube furnace (%)

Table 5. Comparison of ultra-fine mass fraction in fine PM from lab-scale and field combustion.

	Lab-scale data			Field data		
	PM MF(%)	Ni MF(%)	V MF(%)	PM MF(%)	Ni MF(%)	V MF(%)
PM _{0.5} /PM _{2.5}	90.18	73.69	81.14	68.02	74.14	-
PM _{0.1} /PM _{2.5}	60.06	47.99	52.96	28.54	48.28 ¹⁾	-
PM _{0.1} /PM _{0.5}	66.61	65.12	65.27	41.96	65.52 ²⁾	-

^{1),2)}The prediction value of Ni mass fraction in PM_{0.1} of PM_{2.5} and PM_{0.5} by the combustion of drop-tube furnace (%)

**Fig. 5. Particle size distribution from anthropogenic oil combustion sources.****Fig. 6. Mass fraction of Ni by particle size from anthropogenic oil combustion sources.**

리하여 나타내었다.

3. 2 인위적 배출원 연소실험

3. 2. 1 PM₁₀ 입경분포 및 화학적 성상

표 3에 각 대상시설에서 중유연소 시 발생하는 미세입자 및 Ni과 V의 평균 배출농도 값을 나타내었다. 그림 5에 실제 운전중인 각 대상시설 중유연소에 의해 배출되는 PM₁₀의 입경분포의 평균값을 나타냈다. Oil_Ind 1과 Oil_Ind 2와 같은 중유보일러의 경우 사이클론 후단의 최종배출구에서 측정하였으며, Oil_Pwr과 같은 중유발전소의 경우 전기집진기 후단

의 최종배출구에서 측정하였다. 그림의 평균값에서 보듯이, 0.32 μm 이하의 미세입경에서 50% 이상의 분포를 차지했다. 또한 PM_{2.5}가 약 80%를 차지하였으며, PM_{0.1}이 23%를 차지하였다. PM_{0.1}/PM_{2.5}는 약 30%로 나타났다. 0.5 μm 이하의 입경이 54%를 차지하였고 PM_{0.5}/PM_{2.5}와 PM_{0.1}/PM_{0.5}는 각각 68%, 42%를 차지하였다. 특히 Oil_Pwr과 같은 중유발전소의 경우, 90% 이상이 0.5 μm 이하의 입경에서 분포하였으며, PM_{0.1}/PM_{0.5}가 43%를 차지하였다. 그림 6에 Ni에 대한 입도별 질량분포(%)를 나타내었다. 그림의 평균값에서 보듯이 PM_{2.5}에 85% 이상이 분포되어

있으며, 0.5 μm 이하의 입경에 63%가 분포되어 있었다. Ni[PM_{0.5}]/Ni[PM_{2.5}]는 74%로 나타났다. 표 4, 5에 위 값을 정리하여 나타내었다. 표에서 보듯이, Drop-tube furnace 모사실험 값을 적용시켰을 때 대상시설의 PM_{0.1}에 포함된 Ni의 질량분포(%)의 예측 평균값은 41%로 예상되었다. 또한 Drop-tube furnace 연소실험에 의한 측정값을 현장에 적용시켜 보았을 때, Ni[PM_{0.1}]/Ni[PM_{2.5}]와 Ni[PM_{0.1}]/Ni[PM_{0.5}]의 평균값은 각각 48%, 66%로 예측되었다. 위 결과에서 보듯이 현장실험 측정결과가 lab-scale 연소실험과 마찬가지로 PM₁₀내에 PM_{2.5}가 많은 양을 차지함을 알 수 있었으며, 또한 입경이 미세 할수록 Ni의 함량이 커짐을 알 수 있었다. 각 대상시설의 Ni의 질량분포(%)를 살펴보면, Oil_Ind 1, Oil_Ind 2와 같은 중유보일러의 경우 0.5 μm 이하의 입경에 60~78%의 범위를 나타내었으나, Oil_Pwr과 같은 중유발전소의 경우 0.5 μm 이하의 입경에 50%를 나타내었으며, Ni[PM_{0.5}]/Ni[PM_{2.5}]가 54%로써 2.5~0.5 μm의 미세입자와 0.5 μm 이하의 초미세입자 내의 Ni 질량분포(%)가 거의 비슷한 분포를 나타내었다. 이는 로 내환경의 온도와 체류시간에 의한 것으로 보인다. 즉, 입자형성과정인 중금속의 휘발에 의한 해형성/응축/응집의 형성과정에 의해 PM_{2.5}의 입경까지 성장한 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구는 중유연소 시 발생하는 미세먼지 및 Ni과 V의 대기 중 배출특성을 살펴보기 위해 수행되었다. 중유발전소를 포함한 중유연소시설 3기와, 이에 대한 국내 3개 정유회사 중유의 Drop-tube furnace 연소모사실험을 통한 상호비교실험이 이루어졌다. 산업보일러 및 중유발전소와 같은 인위적 배출원 중유연소에 의해 배출되는 PM₁₀의 경우, PM_{2.5}가 약 80%를 차지하였으며, PM_{0.1}의 초미세입자가 23%를 차지하였다. 또한 PM_{0.5}가 50% 이상을 나타냈고, PM_{0.1}/PM_{0.5}는 42%를 나타냈다. Drop-tube furnace를 이용한 Lab-scale 연소실험에 의해 배출되는 PM₁₀의 경우, PM_{2.5}가 90% 이상을 차지하며, PM_{0.1}이 50% 이상을 차지했다. 또한 PM_{0.5}가 80% 이상을 차지하며

PM_{0.1}/PM_{0.5}는 67%를 나타냈다. 위 두 결과에서 보듯이, 중유연소 시 배출되는 PM₁₀ 중 PM_{2.5}의 미세입자가 대부분이며 또한 0.1 μm 이하의 초미세입자가 상대적으로 큰 분포를 나타낼 수 있었다. Ni의 경우, 인위적 배출원 연소실험에서는 PM_{2.5}에 85% 이상이 분포되어 있으며, PM_{0.5}에 63%가 분포되어 있었다. Lab-scale 연소실험의 경우, PM_{2.5}에 90% 이상이 존재하였으며, PM_{0.5}에 66%가 존재하였다. 또한, Ni[PM_{0.1}]/Ni[PM_{0.5}]이 65%를 나타냈다. 이를 미루어 볼 때 인위적 배출원에서 발생하는 Ni의 Ni[PM_{0.1}]/Ni[PM_{0.5}]의 평균값은 66%로 예상될 수 있었다. V의 경우, Ni과 마찬가지로 90% 이상이 PM_{2.5}에 분포하였으며, 0.5 μm 이하의 입경에 74%가 존재하였다. PM_{0.1}내에는 약 50%가 존재하였다. 위 결과에서 보듯이, PM_{0.1}의 초미세입자에 대한 Ni과 V의 질량분포(%)가 상대적으로 큰 분포를 나타낼 수 알 수 있었다. 하지만, 이처럼 배출원 실험결과(Field data)와 모사실험결과(Lab-scale data)가 어느 정도 차이가 있는 이유는 온도의 영향과 체류시간에 기인한다. 즉, V, Ni과 같은 전이금속은 온도와 체류시간에 따라 휘발/응축/응집(Nucleation/condensation/coagulation)의 과정을 거쳐 입자를 형성한다. 즉 인위적 배출원 실험의 경우, 상대적으로 Drop-tube furnace에 비해 연소온도가 낮으며 Ni과 V의 연소실에서 휘발된 후 입자를 형성하여 포집되는 시점까지 냉각되는 체류시간이 길어 상대적으로 거대입자(coarse particle)의 비율이 높아질 수 있다. 그러나, 두 실험결과 모두 거대입자(10~2.5 μm)에 비해 미세입자(PM_{2.5}) 및 초미세입자(PM_{0.1})의 비율이 높은 것으로 나타났으며, 이에 포함된 V, Ni의 함량도 거대입자에 비해 높은 것으로 나타났다. 본 논문에는 포함되어 있지 않으나 열화학적 평형코드에 의한 온도변화에 따른 중금속화합물의 예측 결과, 온도에 따라 중금속화합물의 지배종(domination species)이 변화함을 알 수 있었다. 또한 입자성장코드에 의한 체류시간에 따른 입자성장에 대한 예측 결과, 체류시간에 따라 입자가 나노 크기의 입자에서 마이크론 크기의 입자로 성장함을 알 수 있었다. 이와 같이 온도와 체류시간이 입자 및 중금속 화합물 생성에 중요인자로 판단되는 바, 이에 대한 Drop-tube furnace의 추가실험이 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 에너지 기술 학술진흥사업과 국립환경과학원 용역사업에 의하여 지원되었으며 환경기술진흥원의 차세대 핵심 환경기술개발 사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Biswas, P. and Y.C. Wu (1997) Control of toxic metal emission from combustors using sorbents, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 48, 113-127.
- Burnett, R.T., R. Ma, M. Jerrett, M.S. Goldberg, S. Cakmak, C.A. Pope III, and D. Krewski (2001) The spatial association between community air pollution and mortality: A new method of analyzing correlated geographic cohort data, *Environmental Health Perspectives*, 109(3), 375-380.
- Campen, M.J., J.P. Nolan, M.C.J. Schladweiler, U.P. Kodavanti, P.A. Evansky, D.L. Costa, and W.P. Watkinson (2001) Cardiovascular and thermoregulatory effects of inhaled PM associated transition metals : a potential interaction between nickel and vanadium sulfate, *Toxicological Sciences*, 64(2), 243-252.
- Espinosa, A.J.F., M.T. Rodriguez, F.J. Rosa, and J.C.J. Sanchez (2001) Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain), *Atmospheric Environment*, 35, 2595-2601.
- Kodavanti, U.P., M.C.J. Schladweiler, J.R. Richards, and D.L. Coata (2001) Acute lung injury from intratracheal exposure to fugitive residual oil fly ash and its constituent metals in normo- and spontaneously hypertensive rats, *Inhalation Toxicology*, 13(1), 37-54.
- Krewski, D., R. Burnett, M. Jerrett, C.A. Pope, D. Rainham, E. Calle, G. Thurston, and M. Thun (2005) Mortality and long-term exposure to ambient air pollution : ongoing analyses based on the american cancer society cohort, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 68:1093-1109.
- Linak, W.P. and J.O.L. Wendt (1993) Toxic metal emissions from incineration : Mechanisms and control, *Prog. Energy Combust. Sci.* 19, 145-185.
- Linak, W.P., C.A. Miller, and J.O.L. Wendt (2000) Fine particle emissions from residual fuel oil combustion : Characterization and mechanisms of formation, *Symposium (international) on Combustion*, 28(2), 2651-2658.
- Linak, W.P., C.A. Miller, D.A. Santoianni, C.J. King, T. Shinagawa, J.O.L. Wendt, J.I. Yoo, and Y.C. Seo (2003) Formation of Fine Particles from Residual Oil Combustion : Reducing Nuclei Through the Addition of Inorganic Sorbent, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20, 664-669.
- Linak, W.P., C.A. Miller, J.P. Wood, T. Shinagawa, J.I. Yoo, D.A. Santoianni, C.J. King, and Y.C. Seo (2004) High temperature interactions between residual residual oil ash and dispersed kaolinite powders, *Aerosol Science and Technology*, 38(9), 900-913.
- Pope III, C.A., R.T. Burnett, M.J. Thun, E.E. Calle, D. Krewski, K. Ito, and G.D. Thurston (2002) Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *Journal of the American Medical Association*, 287(9), 1132-1141.
- Shaheen, N., M.H. Shah, and M. Jaffar (2005) A Study of Airborne Selected Metals and Particle Size Distribution in Relation to Climatic Variables and their Source Identification, *Water, Air, & Soil Pollution*, 164, 275-294.
- Singh, M., P.A. Jaques, and C. Sioutas (2002) Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor site of the Los Angeles Basin, *Atmospheric Environment*, 36, 1675-1689.
- U.S. Environmental Protection Agency (1997) Technology Transfer Network OAR Policy and Guidance, <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/naaqsfm/pmhealth.htm>.
- U.S. Environmental Protection Agency (1997) CFR Promulgated Test Methods, <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate.html>.
- U.S. Environmental Protection Agency (1986) Test Methods SW-846, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm>.
- WHO Europe (2000) Air quality guidelines 2nd edition Regional Office for Europe, <http://www.euro.who.int/air/activities>.