

## 오리멀전 연소로 인한 가시백연의 원인 규명

김영훈 · 김종호\* · 주지봉\* · 이정진\* · 김진수\* · 곽병규\* · 정진흔\*\* · 박승근\*\* · 이종협†\*

광운대학교 화학공학과 · \*서울대학교 화학생물공학부 · \*\*영남화력발전소 환경화학부

(2006년 5월 15일 접수, 2007년 2월 28일 채택)

### Investigation of Plume Opacity Induced by the Combustion of Orimulsion

Younghun Kim · Jongho Kim\* · Ji Bong Joo\* · Jeongjin Lee\* · Jinsoo Kim\*

Byungkyu Kwak\* · Jin Heun Jeong\*\* · Soong Keun Park\*\* · Jongheop Yi†\*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

\*School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University

\*\*Department of Environment Management, Youngnam Thermal Power

**ABSTRACT :** Orimulsion, a bitumen-in-water emulsified fuel, has been used throughout the world as a substitute fuel for heavy oil and coal. Orimulsion has relatively high levels of sulfur, nickel, and vanadium, compared to other fuel oils and coals, and has been the subject of much debate regarding the environmental impacts. In Korea, Y power plant has operated boilers with Orimulsion as a fuel, and they has some drawbacks during the plant operation, such as plume opacity. In this study, we investigated the cause of formation mechanism and factors for the plume opacity by investigating the operation data, and measuring the particle size distribution at EP(Electrostatic Precipitator), FGD(Fuel Gas Desulfurization) and TMS(Telecommunications Management System) units. Resulting data showed the primary particles below 1 μm formed were regrown by the recombination of SO<sub>3</sub> in wet-limestone FGD process, and thus the secondary particles are induced to cause the plume opacity.

**Key Words :** Orimulsion, Plume Opacity, Particle Matter, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>

**요약 :** 오리멀전은 증유에 비해 황과 바나듐의 함유량은 높지만 경제성과 가채매장량이 우수하여 세계 여러나라에서 증유발전시설의 대체 에너지원으로 생각되고 있다. 국내 Y화력발전소에서 오리멀전을 발전시설을 가동하고 있으나, 가시백연이 많이 발생하고 있다. 이를 해결하고자 가시백연을 저감하는 일반적인 방법인 MgO 주입법을 시도하였으나 공급라인의 플러깅과 같은 잦은 고장이 발생하여 효과적인 가시백연 저감을 이루지 못하고 있다. 이에 본 연구에서는 가시백연의 원인을 파악하여, 추후 지속연구를 통해 가시백연을 저감하는 방법을 제안하기 위한 기초자료로 활용하고자 하였다. 이를 위하여 공정 데이터를 검토하였고, 전기집진기(EP, Electrostatic Precipitator) 전단, 배연가스탈황장치(FGD, Fuel Gas Desulfurization) 전단, 굴뚝자료모니터링시스템(TMS, Telecommunications Management System) 전단에서 각각 미세입자를 실측하여 입도분포를 확인하였다. 이를 통해 wet-FGD 내의 SO<sub>3</sub>로 인한 입자의 재성장이 가시백연을 유발한다는 것을 밝혔다.

**주제어 :** 오리멀전, 가시백연, 입자상물질, 황산화물, 질소산화물

## 1. 서론

오리멀전은 베네수엘라의 오리노코(Orinoco)에서 생산되며, 천연 역청을 물(26~30%)에 분산시킨 에멀전이다. 오리멀전은 석탄-물 슬러리, 석탄-오일 슬러리, 석탄-오일-물 혼합물, 오일-물 에멀전과 같은 다성분계 연료로서, 연속적인 액상(물)에 고상(탄화수소)이 분산되어 있는 것이 특징이다. 서로 다른 화합물의 존재하에 에멀전화된 연료의 연소과정 중에 발생하는 원자화(atomization) 거동은 일반적으로 사용되는 고체 또는 액체 연료를 연소시키는 것과는 다른 연소 특성을

보인다. 캐나다가 최초로 오리멀전을 연료로 활용하기 시작하였으며, 영국, 덴마크, 포르투갈, 일본, 미국, 리투아니아 등에서도 발전 연료로 활용하고 있다. 기존의 석탄이나 증유와 같은 연료와 비교할 때, 오리멀전은 황(2.6~3.0 wt.%)과 바나듐(200~360 ppm)의 함량이 상대적으로 높지만 경제성이나 가채매장량(410억 톤)이 우수하다는 장점을 지니고 있어서 추후 안정적으로 사용할 수 있는 대체 에너지원으로 생각되고 있다.<sup>1)</sup>

국내의 경우, Y화력발전소에서 최초로 오리멀전 연료 발전을 도입하여 사용하고 있다. Y화력발전소의 경우, 각각 200 MW급 두 개의 발전기를 가동하고 있으며, 1호기는 시간당 614톤, 2호기는 시간당 700톤의 오리멀전을 사용하고 있다. 이러한 발전설비와 더불어 오리멀전 연료를 연소시키는 과

† Corresponding author  
E-mail: jyi@snu.ac.kr  
Tel: 02-880-7438

Fax: 02-885-6670

정에서 생성되는 다양한 종류의 대기오염물질(입자상 물질, 황산화물, 질소산화물 등)은 여러 가지 대기오염방지설비를 설치·운영함으로써 배출허용기준에 적합하게 처리 후 연돌을 통하여 배출하고 있다.

그러나 연소가스에 포함된 다른 오염물질들의 처리는 효율적으로 이루어지고 있는데 반하여, 오리멸전에 다량 함유된 바나듐 성분에 의한 보일러 내벽의 고온부식현상과 연소가스에 의한 저온부식현상 및 연돌로 배출되는 배출가스의 시각적 공해 문제인 가시백연의 발생으로 인한 환경민원의 증가가 문제점으로 지적되고 있다. 특히 2호기 연소시에 가시백연이 많이 발생하고 있다. 가시백연 저감을 위해 일반적으로 사용하는 배연탈황설비에 MgO 주입법을 시도하였다. 그러나 MgO가 수분을 흡수하여 경화되고 이로 인해 MgO 공급 라인에서 잦은 플러깅(plugging)이 발생하여 원활한 MgO의 공급은 물론 가시백연의 효율적인 저감도 이루어지지 못하고 있다. 이에 본 연구에서는 이들 문제점 중 가시백연의 저감을 위한 기본 연구로서 가시백연 원인을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 기존의 공정 데이터와 TMS자료를 검토하고 실제 배출가스의 입자를 포집하여 입도 및 성분을 분석하였다. 이를 통하여 실제 가시백연 저감을 방안 제시를 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 시료채취 및 분석방법

### 2.1. 공정 데이터 검토

2004년 9월 오리멸전 연소 과정에서 수집한 공정 데이터를 중심으로, 시간별 발전출력과 배출가스의 상관성, SOx와 미세먼지의 상관성 등을 분석하였다. 오리멸전 연소로 인해 발생할 수 있는 오염물질의 종류 및 특성을 파악하여 예상되는 가시백연 원인을 분석하였다. 또한 오리멸전과 증류 사용시의 운전 데이터(TMS)를 비교하여 EP, FGD 등의 오염방지설비의 성능상의 문제점을 파악하였다.

### 2.2. 미세먼지 입자 측정 및 분석

가시백연의 원인중의 하나인 입자 크기에 따른 광산란도의 차이를 규명하고자 EP 전단, FGD 전단, TMS 전단에서 1호기와 2호기 각각에 대하여 배출가스를 포집하였다. 입도분포를 위한 포집 장비로는 공정시험법에서 제시하고 있는 Cascade Impactor(Andersen Ambient, 400 holes/stage, 28.3 L/min 유속, 0.4-9.0 μm d<sub>50</sub>)를 사용하였다.<sup>2)</sup> 이는 8개의 서로 다른 단(stage)으로 구성되어 있으며, 단별 포집되는 입자의 크기 분포가 나타나도록 포집공의 크기가 각각 다르게 구성되어 있다. 단별 절단입경은 5.8-9.0(1단), 4.7-5.8(2단), 3.3-4.7(3단), 2.1-3.3(4단), 1.1-2.1(5단), 0.65-1.1(6단), 0.43-0.65(7단), 0.43 이하(8단)의 미세입자를 포집할 수 있도록 되어있다. 큰 입자를 포집하는 단을 상류에 설치하고 그 다음 단에는 작은 입자를 포집할 수 있도록 임팩터를 순서대로 배치되어 있다. 이때 사용한 여과지는 88R(Silica Fiber Thimbles, Adventac)을 사용하였다. Y화력발전소의 공정별 미세먼지의 상태를 살

펴보기 위해서 EP 전단과 후단 그리고 FGD후단(TMS지점)에서 미세먼지의 총량과 미세먼지의 입도분포를 확인하였다. 포집시간은 EP의 전/후로는 15분, TMS에서는 15분, 30분으로 각 지점마다 2번씩 분석하였다.

실측한 미세먼지의 입도 분포는 임팩터의 단별 질량분포에 기준하여 계산하였다. 배출가스내의 공정상의 성분(먼지, NH<sub>3</sub>, SOx, NOx, V, Mg, Ni, Na, Zn, Fe, Cr)을 국가인증기관인 화학시험연구원을 통하여 분석하였다. 포집한 입자의 성분 분석을 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM 840-A, Jeol) 분석을 실시하였다. 또한 원소분석(ICP-AES, ICPS-1000IV, Shimadzu)을 통해 본 연구에서 제안한 광산란의 원인 요인에 대한 보충 자료로 활용하였다.

## 3. 연구배경 및 이론

### 3.1. 발전소 현황

Y화력발전소는 Fig. 1과 같이 보일러에서 연소되어 나온 연소가스의 직접배출을 방지하기 위해 SCR(Selective Catalytic Reduction), EP, FGD 설비를 운영하고 있다. 1호기와는 달리 2호기는 건설당시 NOx의 환경규제치를 맞추기 위해 SCR을 추가적으로 설치하였다. SCR을 통한 질소산화물 처리, EP에 의한 먼지 제거, FGD를 이용한 황산화물 제거 등과 같은 다양한 처리방법들이 사용되고 있다.<sup>3)</sup> 이러한 기술들은 가시백연 발생의 근본적인 원인이 되는 오염물질인 황산화물, 질소산화물, 먼지 등의 배출량을 저감시키기 위한 기술이다. 또한 가시백연의 주원인인 황산화물의 추가제거를 위하여 배연탈황설비에 추가적으로 MgO 주입 설비를 설치하여 운영하였으나 수분에 의한 MgO의 경화현상으로 MgO의 공급 라인이나 노즐 또는 스크루 공급 장치 등에서 잦은 플러깅(plugging)이 발생하였다. 이러한 추가적인 노력에도 불구하고 원활한 MgO의 공급은 물론 가시백연의 효율적인 저감도 이루어지지 못하였다. 특히, Y화력발전소와 같이 기존의 일반적인 연료가 아닌 오리멸전을 사용해서 나타나는 가시백연을 저감시키기 위해서는 오리멸전의 연료특성을 충분히 고려해야 한다. 아울러 현재 설치·운영하고 있는 공정에 대한 정확한 조사를 바탕으로 가시백연의 발생원인 파악과 함께 이에 적합한 개선 및 보완 대책이 필요하다.

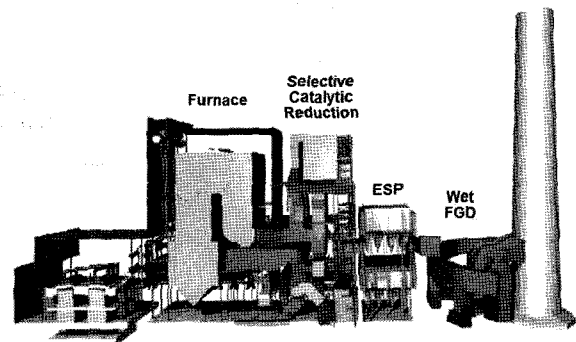


Fig. 1. Scheme of additional process for removal of pollutants such as SOx, NOx, and dust.

실제 가시백연의 원인이 되는 여러 요인 중에 어느 인자가 가장 지배적인지를 파악하기 위하여, 실제 공정 데이터 검토와 미세입자 실측을 통한 원인 요인 파악이 필요하다. TMS 자료의 편차는 크지 않지만, 일부 구간에서 연료의 변화(중유 → 오리멸전 또는 오리멸전 → 중유)에 따른 일정한 방향성을 갖고 있음을 확인할 수 있다.

3.2. 가시백연 발생 원인: 미세입자 및 acid mist

미세먼지와 가시백연의 상관성은 Mie 이론에 의한 광산란 관계로 해석할 수 있다. 상업적으로 가동 중인 다양한 발전 시설에서는 수많은 종류의 백연이 발생한다. 이에 다양한 변수들이 백연을 해석하기 위해 도입되었다. 즉, 연료 내 입자 분포, 성분과 조성의 비균질성, 백연내 SOx, NOx의 조성, 입자의 크기 등이 백연 발생의 요인이 된다. Nonhebel의 스모그 가시성에 관한 이론적 해석을 바탕으로 가시백연이 발생하는 입자크기를 정의한다.<sup>4)</sup> 이는 태양광에 의한 백연 입자의 산란을 정의 하는 것으로 가시거리와 관련이 있다.

백연의 대비는 크게 세 가지 현상으로 나눌 수 있다. 즉, 백연을 통과하여 관찰자의 눈에 도달하는 후방산란 빛, 직접 태양광에 의한 산란, 간접 하늘광에 의한 산란으로 구성된다. 따라서 전체 대비(C<sub>p</sub>)는 백연의 밝기(B<sub>p</sub>)와 배경 밝기(B<sub>0</sub>)의 차이비로 정의된다. 세부적으로는 아래 식과 같이 산란된 태양광(B<sub>sun</sub>), 산란된 하늘광(B<sub>sky</sub>), 입자 간 공간으로 나누어 정의된다. 단, 본 이론적 접근은 가시백연 현상이 입자에 의한 산란이라고 가정하고 있다.<sup>5)</sup>

$$C_p = \frac{B_p - B_0}{B_0} = \frac{B_{sun}}{B_0} + \frac{B_{sky}}{B_0} + \frac{B}{B_0} - 1$$

각각의 성분을 입자크기(D)와 굴절률(n) 등의 함수로 재정의하면 다음과 같다.

$$C_p = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{D I_s}{2B_0} \sum n(i_1 + i_2) + \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \pi D \sum n \int_{i_1}^{i_2} \sin \theta d\theta - D \sum n K A_s$$

여기서 λ는 태양광의 파장, A<sub>s</sub>는 백연의 각 단면적, K는 밝기에 대한 차단 상수, I<sub>s</sub>는 태양광의 세기이다. 또한 산란되는 면과 전기장의 수직(i<sub>1</sub>)과 수평(i<sub>2</sub>)을 고려한 Mie 산란 각(i<sub>1</sub> + i<sub>2</sub>)이 포함되었다. 위식은 식자체가 복잡하고 변수들이 많아서 실제 광산란에 적용하기 어려워 보이지만, D와 n의 함수로 C<sub>p</sub>를 단순화 시킬 수 있다. 이 식에 의하면 백연의 적정을 최소화 또는 무방출되게 하거나, 입자의 개수를 영으로 만들면 가시백연에 의한 대비는 발생되지 않는다는 결과를 얻을 수 있다.

$$C_p = DF(n)$$

무배출이 가장 이상적인 대안이지만, 이는 현실적으로 불가능하므로 제2안인 입자크기에 따른 Mie 함수의 접근법은 입자크기 제어법으로 진행하여야 한다. 즉 Mie의 산란도에 의하면, 입자의 크기에 따른 산란되는 정도가 상이함을 알 수 있다. 즉 입자가 특정 크기 이상이 될 때 백연으로 의한 광산란이 발생된다. 따라서 반대로 입자를 특정 크기 이하로 억제 준다면 빛의 산란을 억제할 수 있다. 즉 n을 영으로 접근시키기 위해서는(i<sub>1</sub> + i<sub>2</sub>)를 영으로 접근시켜야만 하고, 이는 입자크기(D<sub>p</sub>)가 0.167 μm 이하여만 한다는 결론을 얻을 수 있다. 배출시설을 보장하거나 보완하여 해당입자 이상만 제거한다면 빛의 의한 산란문제를 해결 가능하다.

가시백연 현상의 원인중의 대표적인 것으로, 앞에서는 입자의 산란에 의한 해석을 하였다. 또 다른 요인으로는 acid mist의 형성으로 볼 수 있다.<sup>7)</sup> 연료의 산화과정을 통하여 원료중의 황 성분은 주로 이산화황(SO<sub>2</sub>)과 삼산화황(SO<sub>3</sub>)으로 전환된다. 삼산화황은 부식성이 강하여 SCR의 A/H(air heater), baghouse, EP 등의 부식을 야기 시킬 수 있다. 또한 미 반응된 암모니아와 반응하여 암모니아염을 형성하고, 이는 열교환기 부분의 fouling을 야기 시킬 수 있다. 이는 제진장비 및 de-NOx, de-SOx의 효율을 급격히 감소시키는 원인으로 작용한다. 또한 원료물질의 반응 중에 발생하는 염기와 반응하여 수 μm 크기의 에어로졸을 형성하게 되는데, 이는

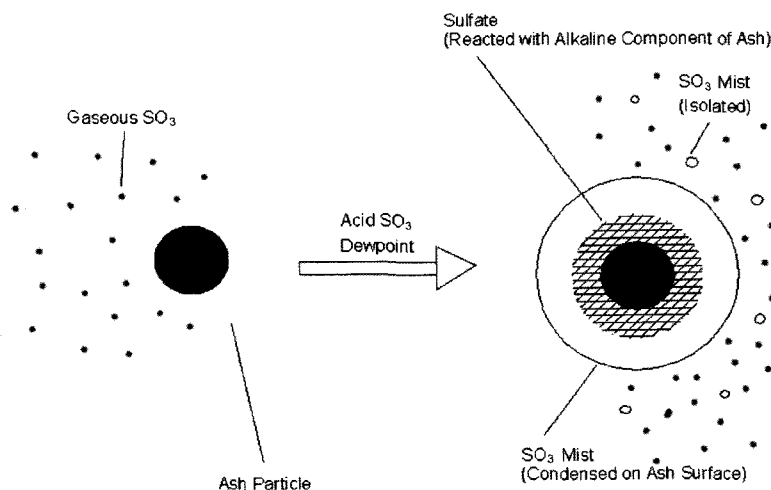


Fig. 2. Mechanism of formation of acid mist with sulfate.<sup>6)</sup>

가시백연의 원인이 된다.

백연을 발생시키는 acid mist는 화학반응을 통하거나, 기상으로부터 응축과정을 통해 형성되는 액체 입자상으로 정의할 수 있으며, 황산에 의한 acid mist는 Fig. 2와 같은 과정을 통하여 형성된다고 알려져 있다. 이산화황이 삼산화황으로 쉽게 전환되는 이유는 연소과정에서 함유된 바나듐 성분이 촉매 역할을 하기 때문이다.<sup>8)</sup> 따라서 acid mist의 발생을 억제하기 위해서는 원료 물질내에 존재하는 황의 성분을 줄이거나, 발생하는 삼산화황을 억제해야 한다. 또한 탈질설비인 SCR에서 과잉 공급되어 미반응된 암모니아는 이산화황과 쉽게 반응하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 형성하여 장비 내 플라깅과 부식을 야기 시켜 장비의 효율을 감소시킬 수 있다. 생성된 염은 접착 성질을 보이며, 장비 내에 고착되어 제거하기가 용이하지 않게 된다. 따라서 열효율도 감소하여 정격 전력치에 도달하지 못하게 된다.

입자의 광산란과 결합하여 생각하면, acid mist에 의해 형성된 입자의 크기에 따른 빛 감쇠 값이 달라진다. 너무 크거나(> 5 μm) 작은 영역(< 0.1 μm)에서는 가시백연의 산란효과에 작은 영향을 주지만, 그 중간영역에서 형성된 입자에 의한 가시산란이 대부분을 차지하게 된다. 따라서 탈황시설의 보안을 통하여 acid mist 발생을 억제하여, 입자발생에 의한 산란을 최소화 시키면 광산란을 억제할 수 있다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. TMS 자료 검토

1호기의 질소산화물은, 발전출력에 의해 그다지 큰 영향을 받지 않지만, 황산화물은 발전출력에 직접적인 영향을 받으며 발전출력의 변화 경향과 일치하였다. 먼지의 경우는 발전출력에 영향을 받으나, 발전출력의 경향과 일치하지는 않았다. 특히 발전출력을 높이는 과정에서 많은 먼지가 배출되었다. 이를 통해 1호기는 연료의 교체 및 발전량(연료사용량)에 의해 배출가스의 성분이 영향을 받는 사실을 알 수 있다. 2호기의 경우, 연료 교체로 인한 SOx의 변화 추이는 큰 상관관계를 보이지 않았다. 그러나 먼지의 경우는 운전을 중단

하였다가 다시 재개하였을 때와 증류에서 오리멸전으로 교체할 때 먼지의 양이 낮은 수치에서 일정한 수치(약 9 mg/Sm<sup>3</sup>)로 수렴하는 현상을 볼 수 있었다.

Fig. 3은 TMS 자료로 얻은 1, 2호기의 SOx와 미세먼지간의 상관성을 나타내고 있다. 1호기의 경우 특정 수치 이내에서 SOx와 미세먼지간의 무연관성을 보이지만, 2호기의 경우는 삼각형 형태의 분산상을 보이고 있다. 1호기에서 발생하는 미세먼지는 SOx의 양에 덜 민감하여 일정하게 유지되고 있다. 즉 1호기는 FGD를 통한 미세먼지 제거가 잘 되고 있으나, 2호기는 미세먼지 제거효율이 낮음을 예측할 수 있다. Fig. 4에서 살펴보면, 굴뚝으로 배출되는 가스상의 TMS 결과를 통해 1호기 보다 2호기의 SOx의 양이 적으나, 2호기의 dust가 더 많이 발생하고 있다. SOx는 acid mist 형성되는 기작에서 보인바와 같이 dust 성장에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 원료물질이 같기 때문에 1, 2호기 보일러에서 발생하는 황성분 물질의 양이 같으나 굴뚝에서의 황성분 물질이 다른 것은 SOx의 일부가 acid mist로 성장하고, 이로 인하여 미세먼지가 더 발생하였다고 판단할 수 있다. 또한 Fig. 4와 같이 1호기의 NOx양은 2호기보다 2배 정도 많이 배출되고 있다. 이는 1호기와 2호기의 설계 당시 배출기준이 상이하여 나타난 결과이다. 즉 2호기 건설당시 규제가 1호기 보다 2배 강화되었다. 2호기는 1호기보다 SOx양이 적지만 미세먼지의 양은 많은 것으로 나타나고 있다. 이는 SOx의 일부가 미세먼지로 변하여 acid mist 형성으로 인한 먼지 입자의 증가로 해석할 수 있다. 즉, Fig. 3에서 살펴보면, 굴뚝으로 배출되는 가스상의 TMS 결과를 통해 1호기 보다 2호기의 SOx의 양이 적으나, 2호기의 dust가 더 많이 발생하고 있다. SOx는 acid mist 형성되는 기작에서 보인바와 같이 dust 성장에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 원료물질이 같기 때문에 1, 2호기 보일러에서 발생하는 황성분 물질의 양이 같으나 굴뚝에서의 황성분 물질이 다른 것은 SOx의 일부가 acid mist로 성장하고, 이로 인하여 미세먼지가 더 발생하였다고 판단할 수 있다. 이러한 예측은 미세먼지 실측 결과로 해석하였다.

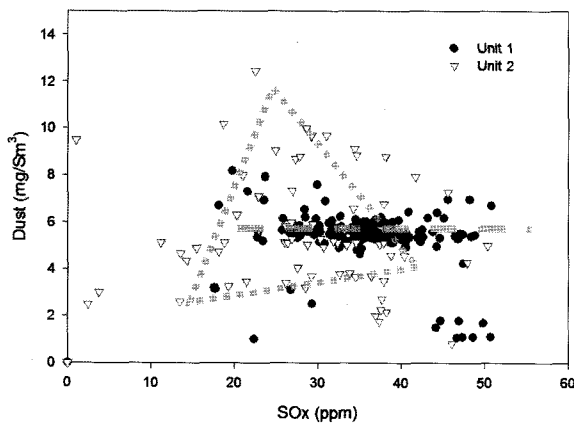


Fig. 3. Correlation between SOx and dust for unit 1 and 2.

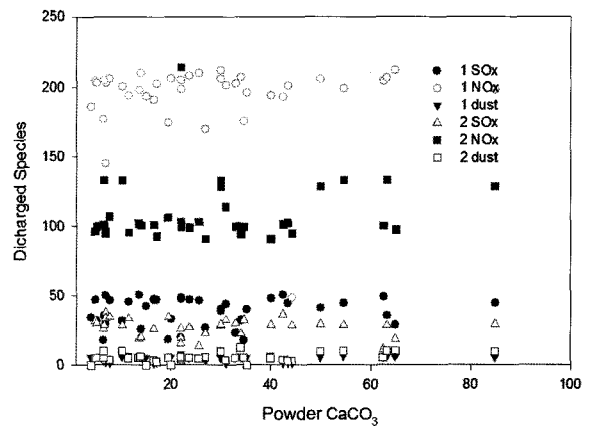


Fig. 4. Correlation between CaCO<sub>3</sub> and discharged species for unit 1 and 2.

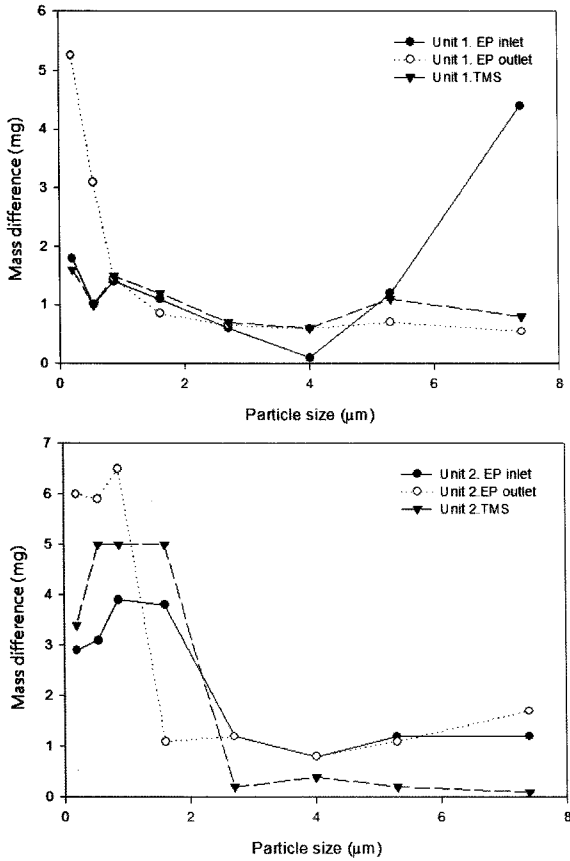


Fig. 5. Particle size distribution of unit 1 and unit 2.

4.2. 미세먼지 입자 실측 자료

이상에서 광산란이 입자의 크기에 영향을 받는다는 이론적인 결과를 얻었고, 특정 크기의 입자가 가시백연을 유발함을 알았다. 이에 실제 공정에서 발생하는 입자의 크기와 총량을 측정하여 산란도와와의 상관성을 실험적으로 판단하고자 하였다.

Fig. 5와 같이 먼지량은 EP와 FGD를 거치면서 감소하였고 TMS부근에서는 약 18.2 mg/Sm<sup>3</sup> 정도의 농도량을 보였다. 그러나 실제 온라인으로 측정된 TMS 결과는 5-7 mg/Sm<sup>3</sup>으로 실측치와는 약 3배정도 작은 값을 보였다. 이러한 상이한 결과는 다음과 같이 해석할 수 있다. 실측치가 맞다고 보았을 때, TMS의 입자분석법으로 측정하고 있는 결과는 검출기에는 잡히지 않는 작은 입자들을 cascade impactor로 포집 되었다고 할 수 있다. 이러한 결과는 화학시험연구원의 추가 분석결과로도 검증하였다.

1호기의 경우 보일러에서 발생하는 미세먼지의 입도분포가 2호기와 비교하여 큰 입자에 더욱 많이 분포하고 있다. 1호기는 굴뚝으로 배출되는 입자의 분포가 2호기에 비하여 더욱 고르게 분포하고 있다. 1호기와 2호기의 모두 EP를 통과 하면서 약 2 μm 이상의 먼지는 대부분 제거되었고 FGD를 거치면서 2 μm 이하의 입자가 대부분 제거되었다. Cascade impactor로 포집된 여지를 보면 가장 아래 세개의 단(6, 7, 8 단)에서 약 1 μm 이하의 입자가 포집되었음을 육안으로 확인할 수 있었다. 본 연구팀에서 실측한 자료의 재검증을 위하여 국가인증기관인 화학시험연구원을 통하여 먼지량을 분

Table 1. Chemicals and dust concentration in unit 1 and unit 2

Unit	Dust	SOx	NOx	NH <sub>3</sub>	V	Ni	Na	O <sub>2</sub>
	mg/Sm <sup>3</sup>	ppm	ppm	ppm	μg/Sm <sup>3</sup>	μg/Sm <sup>3</sup>	μg/Sm <sup>3</sup>	%
1	39	37	200	5	52	15	75	5
2	46	85	100	11	45	17	190	6

석하였고, 추가적으로 공정상의 성분들도 분석하였다. 특징적인 결과로는 TMS 결과보다 먼지의 총량이 크게 나타났고 2호기에서는 바나듐 함유량이 높으며, 1호기에 비해서 나트륨이 월등히 높게 나타났다.

화학시험연구원에서 측정된 먼지 총량은 발전소 측의 TMS 자료보다 본 연구팀의 실측치에 근접했다. 이는 발전소 측의 온라인 TMS에서 분석해 내지 못하는 2 μm 이하의 입자들이 화학시험연구원과 본 연구팀의 공정시험법으로 포집할 수 있었기 때문이다. 즉 실제 공정상에서 배출되는 입자의 상당부분은 TMS에 분석되는 크기보다 작으며, 이들이 가시백연을 유발한다고 볼 수 있다. 이는 FGD에서 수분을 흡수한 SOx 가스가 acid mist로 전환되어 미세먼지의 양을 증가시키는 원인이 된다. 공정데이터를 살펴보면, 2호기에서는 1호기에 비하여 SOx 농도는 작으나 미세먼지의 양이 증가하고 있다. 또한 TMS 부근, 즉 FGD 출구에서 포집한 수증기의 pH를 측정해 보면 1호기는 2.52인데 비해, 2호기는 1.91로 나타나고 있다. 2호기의 FGD 처리를 통해 9.3 mM 정도의 산도가 증가했음을 알 수 있다. 이는 검출한 포화액상내에 SOx가 다량 함유되어 있음을 유추해 낼 수 있다. 이는 원소분석(CHNS)으로 결과를 증명하였다. 또한 높은 바나듐의 함량은 오리멸전 고유의 특징이라고 할 수 있으나, 배출가스에서 바나듐이 다량 검출되었다는 것은 SO<sub>2</sub>를 SO<sub>3</sub>로 전환하여 acid mist로 만드는 촉매제로 충분히 작용할 수 있는 양임을 나타낸다. 검출된 나트륨은 염의 역할을 하게 되어 이 또한 미세입자의 응집을 촉진시킨다.

4.3. 2호기의 미세입자 재생장현상

Fig. 5의 입도분포도에서 확인된 바와 같이, 2호기의 경우 EP 출구와 FGD 후단에서 입도 분포가 다시 증가하는 전이 현상이 나타나고 있다. 즉, 입자의 재생장이 발생하고 있다. 주사전자현미경 사진을 통해 포집한 입자의 성장을 확인하였다. 이와 함께 각 단별 여지의 사진 확인을 통해 입도분포의 신뢰성을 더하였다.

EP 전단의 입자 포집 결과, 모든 단에서 입자들이 고르게 포집되고 있으며, 이는 배출방지시설을 거치지 않은 결과로 전영역의 입자크기를 보이게 된다. 이 경우 1, 2호기 모두 유사한 이미지를 보인다. EP 후단(FGD 전단)의 입자 포집 결과, EP를 지나고 나면 2 μm 이상의 입자들은 효율적으로 제거되어, cascade impactor의 전단보다는 후단에서 주로 포집되었다. 즉 특정 크기이상은 모두 제거되지만 그 이하의 크기는 효율적으로 제거되지 못하고 있음을 나타낸다. EP내 진동판의 짧은 시간동안 정지시 입자크기 변화는 적었다. 이 경우에서도 1, 2호기 모두 유사한 이미지를 보인다.

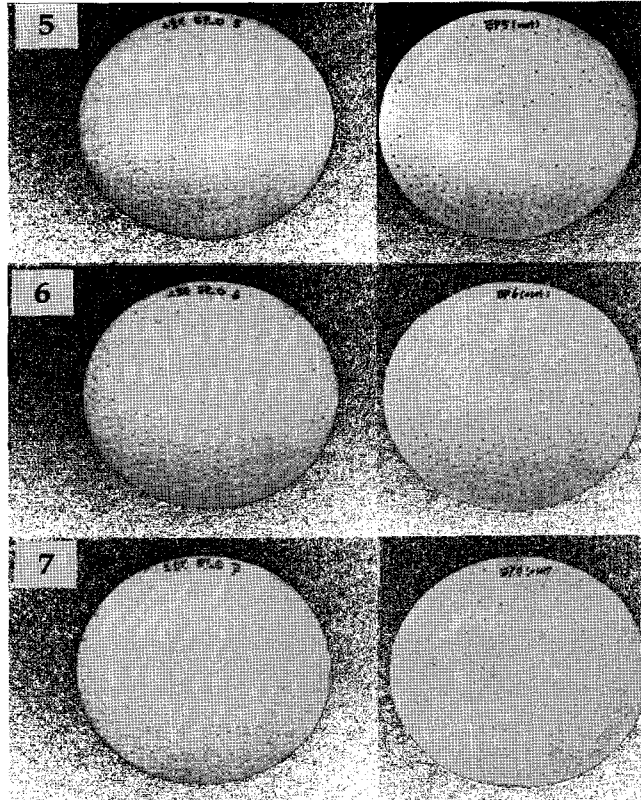


Fig. 6. Photos of filter 5, 6, and 7 collected in cascade impactor for unit 1(left) and unit 2(right).

그러나 TMS 근처, 즉 FGD를 통과하고 나온 입자의 분포는 1, 2호기의 양상이 서로 다르게 나타났다. Fig. 6의 사진에서처럼 1호기 TMS 근처에서 포집한 결과, 6번째 단계에서만 일부 입자가 검출되었다. 2호기는 5단부터 7단까지 입자가 포집되었다. 즉 FGD를 거치면서 새로운 입자들이 형성되었다고 할 수 있다.

SEM 이미지를 살펴보면, 전단에서는 큰 일차입자(primary particle)가 포집되는 반면, 후단으로 갈수록 일차입자 크기가 작아지지만 수증기로 인한 응집 현상이 발생하여 전체 입자크기(secondary particle)는 커지고 있다. Fig. 7의 결과와 같이, 앞쪽 단에서는 큰 입경을 지닌 입자가 포집되는 반면, 후단으로 갈수록 작은 입경을 지닌 입자가 포집되고 있다. 그러나 후단에서 포집된 작은 입경의 입자들은 서로 뭉쳐져 있으며, 이러한 현상이 입자의 재성장을 야기 시킨다고 본다. 즉, 가시산란 영역내의 입자크기로의 재성장을 유발하여 광산란이 심해진다고 할 수 있다. FGD로 제거되지 않는 미세 입자는 수증기와 만나 후단부에서 포집되어 응집이 발생하고 이들이 가시백연을 유발한다.

추가적으로 1, 2호기 TMS 근처인 연돌로 나가기 전의 수증기를 채취하여 액상 성분을 분석하였다. 이는 미세먼지의 총량 분석 및 입도 분포 측정 실험과정에서 다량의 수분이 발생하는 것을 기점으로, 수증기내의 성분 분석의 필요성이 제기되어 분석을 수행하였다. 분석결과 1, 2호기 각각에 대한 질소, 황의 성분비는 1호기 0.051 : 0.0017, 2호기 0.008 : 0.0223으로 나타났다. 특이할 만한 부분은 질소의 성분은 1호기에서 많이 검출되었고, 2호기에서는 황의 성분이 많이

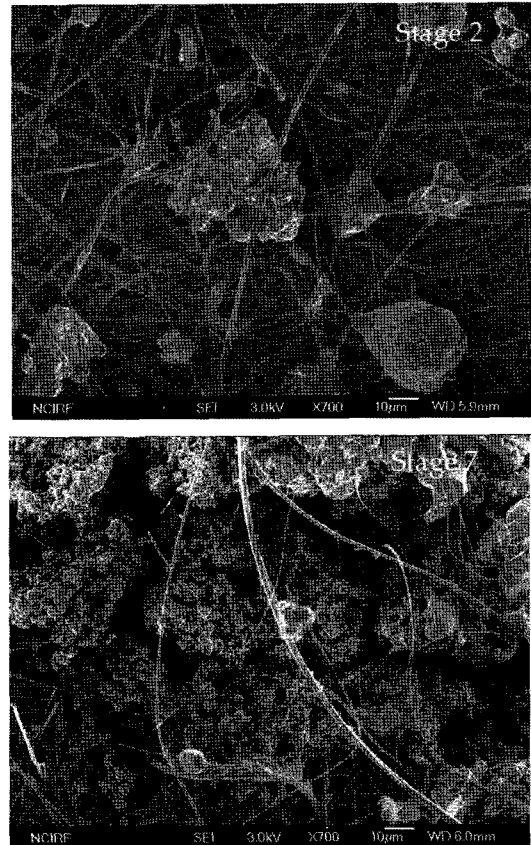


Fig. 7. SEM images of filter 2 and 7 collected in cascade impactor for unit 2.

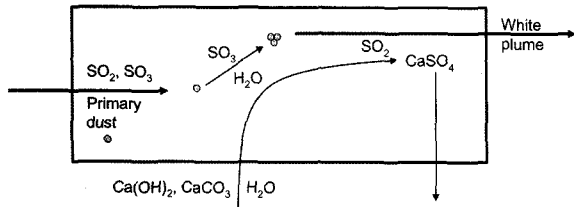


Fig. 8. Generation scheme of secondary particle with primary particles, SO<sub>3</sub>, and water in FGD.

검출되었다. 1호기에서 질소가 많이 검출되는 이유로는 SCR 시설의 부재와 높은 배출기준치로 인한 NO<sub>x</sub> 가스 배출로 파악할 수 있다. 2호기에서는 1호기에 비해 황의 성분이 10배 이상 검출되었다. 이는 발전소 측에서 측정하고 있는 TMS 상의 경향성과 일치하며, SO<sub>x</sub>의 발생량의 증가로 볼 수 있다. 또한 액상에 황성분이 많다는 것은 흐름 자체를 강산성으로 연돌로 최종 배출되는 순간, 미세입자의 응집을 촉진하는 역할을 하게 된다. 따라서 액상 내 강산성 조건은 미세먼지 형성을 촉진하는 역할하게 된다. TMS에서 포집된 미세입자의 Na, V, Ni 성분의 경향을 살펴봐도, 전체적으로 2호기에서 생성된 미세입자에서 세 가지 성분 모두 다량 검출되었다. 이들은 모두 가시백연을 유발하는 성분들로서 1호기에 비하여 2호기에서 가시백연이 심하게 나타나는 결과와 일치한다.

이상의 분석결과를 바탕으로 FGD내에서의 입자 재성장을 정리하면 Fig. 8과 같이 나타낼 수 있다. FGD에 유입되는 SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, 미세입자들은 수분 및 석회수와 만나게 된다. 이때 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 우수하지만 SO<sub>3</sub>는 제거가 잘 이루어지지 않고, 물과 미세입자와 만나서 acid mist가 된다. 즉, 입자의 재성장이 이루어지고 이러한 원인이 가시백연을 유발한다.

## 5. 결론

본 연구에서는 오리멸전 연소로 발생되는 가시백연의 원인을 파악하여 그 해결방안 제시를 위한 기본 자료를 구축하고자 하였다. 가시백연의 여러 요인중에, 오리멸전을 연소하는 Y화력발전의 경우는 입자의 재성장으로 인한 광산란 유발로 그 원인을 판단하였다. 즉 건식 EP를 지나는 동안 TMS

의 장비에서도 측정되지 않는 1 μm 이하의 입자들이 FGD로 넘어가고, 이들이 입자성장의 seed로 작용한다. 제거되지 않고 흐름중에 잔류한 SO<sub>3</sub>가 수분과 만나서 seed 주변에서 재응집하여 입자의 재성장이 이루어진다. 이를 통하여 1 μm 이상의 입자들이 발생되고, 이는 Mie의 광산란도가 최고조로 나타나는 입자크기의 범위에 들어간다. 따라서 가시백연을 절감하기 위해서는 광산란을 유발하는 입자크기(재성장한 입자)를 제어해야 한다. 이는 추가 연구를 통해 제거 방안을 제시하고자 한다.

## 참고문헌

1. Miller, C. A. and Srivastava, R. K., "The combustion of orimulsion and its generation of air pollutants," *Progress in Energy and Combustion Science*, **26**, 131~160(2000).
2. 장철현, 대기오염공정시험법주해(2002).
3. Frandsen, J. B. W., Kiil, S., and Johnsson, J. E., "Optimisation of a wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids," *Chemical Engineering Science*, **56**, 3275~3587(2001).
4. Nonhebel, G., "Industrial air pollution: British progress-a review," *Atmospheric Environment*, **15**, 213~219(1967).
5. Bergstrom, R. W., Seigneur, C., Babson, B. L., Holman, H.-Y., and Wojcik, M. A., "Comparison of the observed and predicted visual effects caused by power plant plumes," *Atmospheric Environment*, **15**, 2135~2150(1967).
6. Bionda, J., "Flue gas SO<sub>3</sub> determination: importance of accurate measurements in light of recent SCR market growth," in 2002 DOE/NETL Conference on SCR and SNCR Reduction NO<sub>x</sub> Control, Pittsburgh, PA, May 15 (2002).
7. Lou, J. C., Lee, M., and Chen, K. S., "Correlation of plume opacity with particles and sulfates from boilers," *J. Environ. Eng.*, 698~703(1997).
8. Vitolo, S., Seggiani, M., Filippi, S., and Brocchini, C., "Recovery of vanadium from heavy oil and orimulsion fly ashes," *Hydrometallurgy*, **57**, 141~149(2000).