

석탄화력 발전소, 숯가마, 디젤차량에서 배출되는 Black Carbon의 물리화학적 특성화 연구

Physico-Chemical Characterization of Black Carbon Emitted from Coal-fired Power Plant, Charcoal Kiln and Diesel Vehicle

새살도^{1),2)} · 김진영^{1),2),*} · 심상규^{1),2)} · 진현철¹⁾ · 김종수¹⁾

¹⁾한국과학기술연구원, ²⁾고려대학교 그린스쿨(에너지환경정책기술대학원)

(2012년 11월 27일 접수, 2013년 1월 11일 수정, 2013년 2월 25일 채택)

Saixiyaletu^{1),2)}, Jin Young Kim^{1),2),*}, Shang-Gyoo Shim^{1),2)},

Hyoun Cher Jin¹⁾ and Jong Soo Kim¹⁾

¹⁾Korea Institute of Science and Technology, ²⁾Green School, Korea University

(Received 27 November 2012, revised 11 January 2013, accepted 25 February 2013)

Abstract

The physico-chemical characteristics and nanostructure of the aerosol samples from a coal-fired power plant, a charcoal kiln and diesel vehicles were investigated with focusing on black carbon (BC). Aerosols from the coal-fired power plant were mostly comprised of mineral ash spheres which are heterogeneously mixed. The main components of the aerosols from coal-fired power plant were calcium compounds, iron oxide, alumino-silicate without BC. The typical combustion-generated BC which shows the shape of bunch of grapes with 20~50 nm particles which were detected in aerosol particles from diesel vehicles. The nanostructure of each BC particle shows the shape of concentric circles which is comprised of closely-packed graphene layers. Aerosols from charcoal kiln were likely condensed organic carbon generated from the low-temperature combustion process.

Key words : BC emission sources, Morphology analysis, BC nanostructure, Coal-fired power plant, Charcoal kiln, Diesel vehicles

1. 서 론

일반적으로 에어로졸은 태양에너지를 산란시켜서 지구냉각화에 기여하지만, 에어로졸의 구성성분 중의

하나인 black carbon (BC)은 태양에너지를 흡수하는 성질을 가지고 있기 때문에 지구온난화에 기여할 수 있다. 특히 최근 들어 BC의 복사강제력이 IPCC(2007)에서 발표한 0.2 W/m^2 보다 훨씬 크다는 연구 결과들 (예를 들면, 0.9 W/m^2 , Ramanathan and Carmichael, 2008)이 발표되면서 에어로졸 연구 그룹에서 대기오염물질뿐 아니라 지구온난화 물질로서 BC를 주목하고 있다.

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-958-5826, E-mail : jykim@kist.re.kr

통상 BC는 화석연료, 바이오 연료 및 바이오매스 등의 불완전 연소에 의해 생성되며 헷빛을 흡수하는 검은색 입자를 가리킨다. 그러나 엄밀한 의미에서 BC의 정의는 명확하지 않으며, 매우 다양한 BC와 유사한 개념들이 사용되고 있다. 몇 가지 혼동되는 개념들을 대략 설명하면, soot은 연소에 의해 발생한 빛을 흡수하는 에어로졸로서 빛을 흡수하는 성분뿐 아니라 빛을 산란시키는 성분도 포함하고 있다. 즉, 전적으로 빛을 흡수하는 성분을 BC라고 할 때, soot은 BC와 같은 개념이 아니라 BC를 포함하는 보다 상위의 에어로졸 집합체를 일컫는다(Innovo, 2008). 또한 BC와 매우 유사한 개념으로 elemental carbon (EC)이 있는데, BC가 복사의 관점에서 정의되는 개념이라면, EC는 화학적 분석의 관점에서 정의되는 것으로서 BC와 엄밀하게 같다고 할 수는 없지만, 거의 혼용되어 많이 사용되는 개념이다. 태양 복사 관점에서 최근에 새롭게 제시된 흥미로운 개념으로는 brown carbon을 들 수 있다. Organic carbon (OC)은 원래 태양에너지를 산란시키는 역할을 하는데, OC 성분 중 태양에너지를 흡수하는 역할을 하는 갈색 입자의 존재가 최근에 밝혀졌는데, 이를 brown carbon이라고 한다(Andreae and Gelencsér, 2006). 이러한 brown carbon의 존재로 인해 태양복사 관점에서는 BC 대신에 BC와 brown carbon을 합하여 light absorbing carbon (LAC)이란 용어를 사용하는 것이 타당하다는 의견들이 제시되고 있는 실정이다(Andreae and Gelencsér, 2006; Bond and Bergstrom, 2006).

BC의 경우 지역별로 배출량 분포가 크게 차이가 나는데, 아시아, 아프리카, 남미 등 저개발국에서 BC의 배출량이 많다. 그 중에서도 아시아 지역의 배출량이 전세계에서 가장 많으며, 특히 동아시아의 BC 배출량은 미국과 비교하여 약 3배 많은 상당한 양이다(Bond *et al.*, 2007). 그러나 국가별로 1인당 BC 배출량을 비교해 보면, 수송에 의한 BC 배출량이 많은 미국, 캐나다 등의 북미 국가의 배출량이 가장 높다. 즉, 생활 수준의 증가가 반드시 BC 배출 감소로 이어지는 것은 아니며, BC 배출과 관련하여 청정 지역은 없다는 것을 알 수 있다(Bond *et al.*, 2007). 전세계 BC 배출량을 조사한 Bond *et al.*(2004)에 의하면, BC 배출량이 가장 많은 배출원은 코크스 제조공정(31%), 난방용 나무 연소(18%), 산업용 석탄 연소(14%), 수송용 디젤 연소(13%)로서 전체 BC 배출량의 3/4 이

상이 이들 4가지 배출원에서 배출된다.

본 연구는 현상 파악을 위하여 수용체(receptor) 관점에서 BC 측정을 수행한 그동안의 대부분의 연구들(Jung and Park, 2010; Lee *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2007)과 달리 주요 배출원을 중심으로 BC의 배출 특성을 조사하는 것이 주요 목표이다. 이를 위하여 석탄화력 발전소, 나무를 연소하는 숯가마, 디젤 차량을 대상으로 연소과정에서 발생되는 입자를 포집하였으며, 물리화학적 특성 분석을 통해 각 배출원별 BC 배출 특성을 파악하는 연구를 수행하였다.

2. 측정 및 분석 방법

2.1 측정대상 선정

주요 오염원별 BC 특성화 연구를 위하여 나무를 연료로 하는 숯가마, 석탄을 이용하는 화력발전소, 디젤을 연료로 하는 디젤 차량을 측정대상으로 선정하였다(그림 1). Bond *et al.* (2004)에서 가장 큰 오염원으로 제시된 코크스 제조공정의 경우 보안 문제로 인하여 측정대상에서 제외하였다. 석탄화력 발전소, 숯가마, 디젤 차량의 연소 조건은 각각 상압증온, 상압저온, 고온고압으로 상이하다(표 1). 측정대상 시설별로 측정 시기 등을 표 2에 제시하였는데, 각 배출원별 연소 특성이 연중 거의 일정하다는 것을 고려하여 대표성 있는 날짜에 측정을 수행하였다. 배출원별 상세한 운전 과정 및 특성은 다음과 같다.

숯가마의 경우 전국적으로 가마수가 제일 많은 경기도의 한 숯가마 시설을 연구 대상으로 하였다. 숯생성과정은 초기 단계와 유지 단계로 나눌 수 있는데, 초기 단계에서는 가마 내에 참나무를 넣고 입구에 자잘한 참나무를 이용하여 불을 붙이고 가마 입구에 선풍기를 설치하여 불을 고루 퍼지게 한 후 입구를 밀폐시키고 작은 숨구멍을 내어 2~3일 방치 후에 구멍을 완전히 막는다. 유지 단계는 가마 입구 완전차단 후에 3일간 유지 시키는 것으로 구성되는데, 전 과정을 통틀어 가마 내의 최고 온도는 약 800°C이며, 나무의 연소 온도는 보통 350°C 정도이다.

측정대상 석탄화력 발전소로는 경상남도 고성에 위치한 삼천포 화력발전소를 대상으로 시료를 포집하였다. 삼천포 화력발전소는 560 MW급 4기와 500 MW급 2기 등 총 6기로 구성된 대형 발전소이다. 연

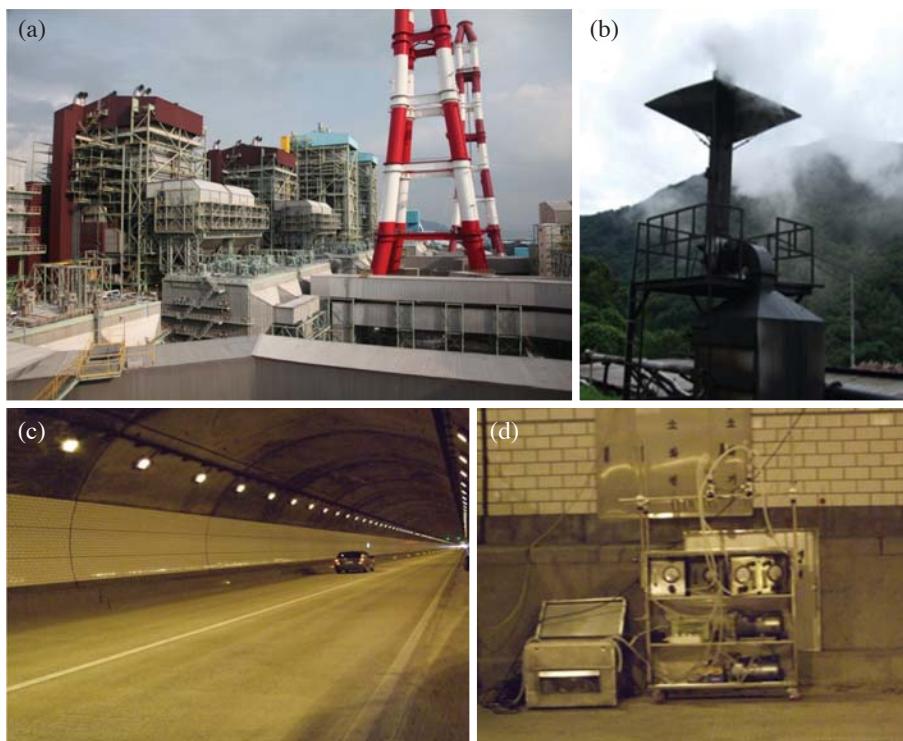


Fig. 1. Sampling targets and sampler: (a) Coal-fired power plant, (b) Charcoal kiln, (c) Tunnel, and (d) Sampler developed in this study for tunnel measurement.

Table 1. Emission source characteristics.

Emission sources	Fuel	Combustion condition		Sampling in this study
		Temperature	Pressure	
Coal-fired power plant	Coal (Subbituminous coal)	1,200~1,300°C	Normal pressure	Fly ash Stack flue gas
Charcoal kiln	Wood(Oak)	Maximum 800°C	Normal pressure	Stack flue gas
Diesel vehicle	Diesel	~2,000°C	High pressure	Tunnel sampling

소 온도는 1~4호기가 1,400~1,500°C이고, 5~6호기는 1,200~1,300°C로서 석탄 구성 성분에 따라 연소 온도가 약간 차이가 있다. 본 연구에서는 아역청탄을 주 원료로 사용하는 5호기에서 측정을 수행하였다. 석탄화력 발전소는 일반인에게 접근이 허용되지 않기 때문에 측정 시료를 구하기 어려운 대표적인 배출원으로서, 연소 후 배출되는 배기ガ스(flu gas) 시료와 함께 비산재(fly ash) 시료를 포집하였다. 배기ガ스 시료는 연돌에 위치한 측정공에 본 연구에서 개발한 장비를 직접 연결함으로써 외부공기의 유입없

이 순수하게 발전소 배출원 특성을 살펴볼 수 있도록 하였다.

차량 배출 오염물질을 측정하는 대표적인 방법으로 차대 동력계를 이용하는 방법과 터널에서 측정하는 방법이 있다. 차대 동력계를 이용하는 방법은 특정 차량의 오염물질을 직접 측정한다는 장점을 갖는 반면, 실제의 주행상태를 가정한 주행모드에 따르기 때문에 실제와는 약간의 차이가 있을 수 있다는 한계점이 있다. 이에 비해 터널측정 방법은 실질적인 주행상태에서 측정하기 때문에 좀 더 현실적인 자료

를 얻을 수 있는 장점이 있는 반면, 특정 차종보다는 복합적인 차량 배출 특성을 파악하는 방법이라고 알려져 있다. 본 연구에서는 실제 연소조건에서의 차량 배출원이 연구 대상이므로 다소 제약 조건이 있더라도 실제 주행상태를 측정하는 터널측정 방법을 선택하였다. 대상 터널은 경기도 남양주시 화도읍 창현리에 위치한 모란 터널을 선정하였는데, 터널 길이

1,598 m, 높이 7 m, 폭 8.6 m되는 2차선으로 구성된 터널이며 수도권 및 경기도 사이의 화물용 디젤 차량이 많이 다니는 터널이기 때문에 디젤 차량의 영향이 많은 것으로 가정하였다.

2. 2 측정 방법

일반적으로 사용되는 대기업자 채취기는 배출원이 아닌 열린 공간으로 대표되는 보통 대기환경 중의 입자 채취를 목적으로 하기 때문에 발전소, 숯가마 등의 특정 배출원을 대상으로 하는 본 연구의 목적에 맞지 않는다. 따라서 본 연구에서는 각각의 배출원 특성에 맞는 대기업자 포집 장치를 개발하였다(그림 2). 본 장치의 핵심 부분은 송풍기를 이용하여 공기 흐름을 유리 매니폴드 안에 안정화시킨 상태에서 진공 펌프로 유리 매니폴드 안의 시료를 사이클론과 필터팩으로 흡입해주는 것이다. 사이클론-필터팩과 펌프 사이에는 유량계를 설치하여 유량을 조절하였다. 숯가마 및 발전소 시설의 경우 입자를 채취하는 과정에서 배출원과 외부 공기와의 온도 차이에 의해 수

Table 2. Sampling periods for coal-fired power plant, charcoal kiln and diesel vehicle measurements.

Emission sources	Sampling period	Number of samples	
		Teflon filter	Quartz filter
Coal-fired power plant	Apr. 22~23, 2010	3	3
	May 25~26, 2010	4	4
Charcoal kiln	Sep. 28~Oct. 1, 2010	22	33
	Oct. 5~8, 2010	26	39
Diesel vehicle	Jun. 29~Jul. 1, 2010	5	15
	Oct. 12~15, 2010	10	10
	Oct. 19~22, 2010	10	10

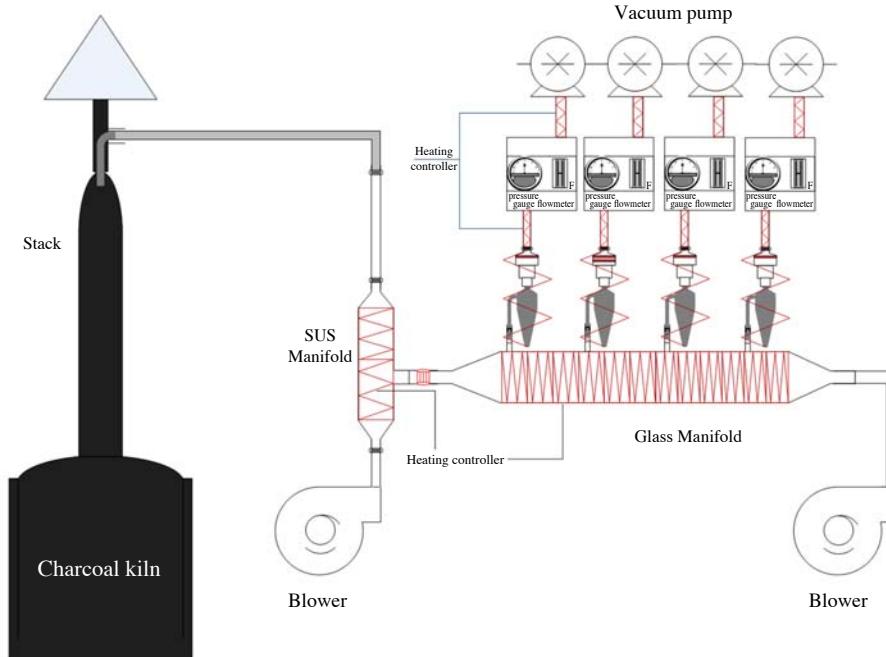


Fig. 2. Schematics of sampling device developed in this study for charcoal kiln measurement. The basic schematics are same for coal-fired power plant and tunnel measurements except the retrofit of inlet air system. The application of hot wire was made to prevent the abrupt vapor condensation caused by temperature difference between emission source and sampler.

증기가 응축되어 필터의 포집 효율에 영향을 미치는 것을 고려해서 가열 장치를 사용하였으며, 필터 포집 시의 온도가 약 90~100°C가 되도록 구성하였다. 샘플링은 Teflon, Nylon, Quartz 3가지 필터를 이용하여 포집하도록 구성하였으며, 이 중 BC 측정용 필터는 직경이 47 mm인 Quartz 필터(PALLFLEX membrane filters, 47 mm)이다. 샘플링 시간은 배출원 특성에 맞추어 발전소는 1시간, 숯가마는 10분, 터널은 12시간 포집을 원칙으로 하였다. 사용 전 전기 오븐에 넣고 800°C에서 2시간 가열하여 탄소성분을 제거한 후 플라스틱 보관용기에 넣고 테플론 테이프로 밀봉하여 -1°C 이하에서 냉장보관한 후 시료채취에 사용하였다.

2.3 분석 방법

BC 특성화를 위한 분석방법은 크게 물리적 특성

분석과 화학적 특성 분석으로 나뉜다. 이 중 물리적 특성 분석은 주로 형태를 보고 BC를 구분하는 것인데, 본 연구에서는 일반 대기환경이 아닌 배출시설을 대상으로 연소과정에서 갓 배출된 BC를 측정하는 것이기 때문에 Medalia and Rivin(1982)의 정의에 따라 20~50 nm 크기의 매우 작은 구형 입자들이 포도송이처럼 늘혀있는 구조를 전형적인 BC로 구분하였다. 물리적 특성을 조사함에 있어서 실제로 배출원 현장에서 측정을 수행함에 따라 현실적으로 많은 제약이 있어 다양한 물리적 변수의 측정보다는 필터에 포집된 에어로졸을 대상으로 형태학적 분석을 수행하였다. 물리적 특성을 위한 분석 장비는 기본적으로는 SEM (Scanning Electron Microscope; Hitachi S-4200)을 이용하였으며, 입자의 나노구조 분석을 위해서는 HR-TEM (High Resolution-Transmission Electron Microscopy; Tecnai F20 G²)을 이용하였다. 또한 SEM과

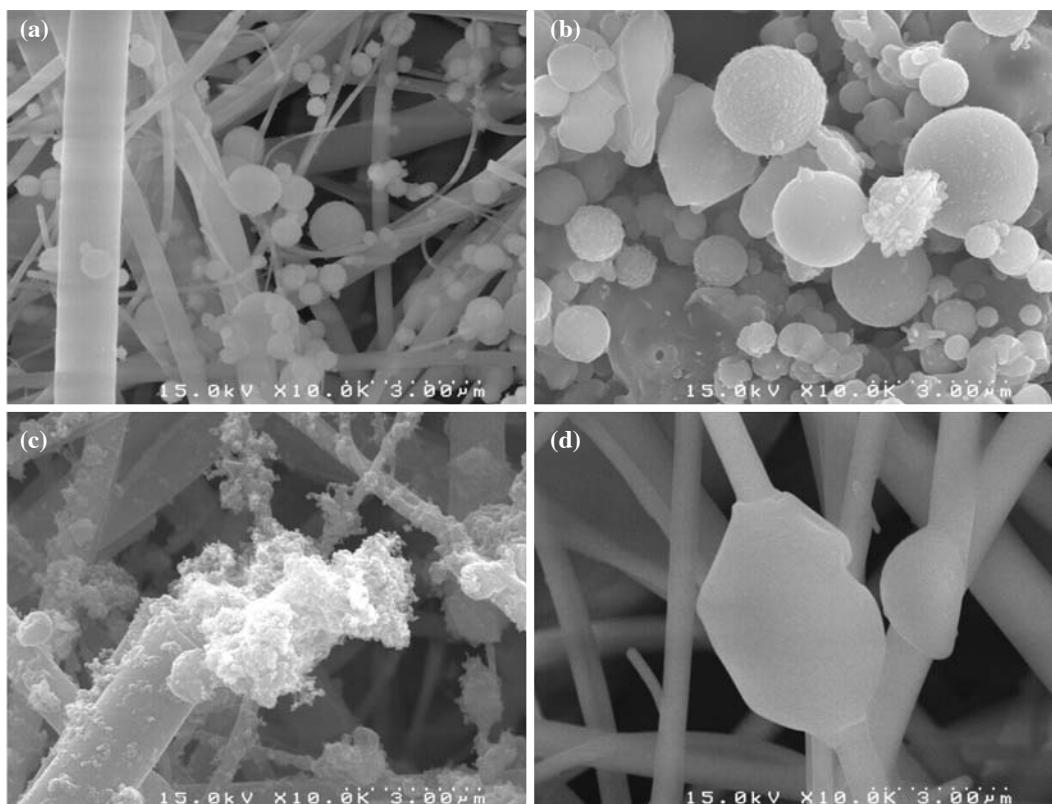


Fig. 3. SEM images of aerosols emitted from (a) flue gas of coal-fired power plant, (b) fly ash of coal-fired power plant, (c) diesel vehicle, and (d) charcoal kiln.

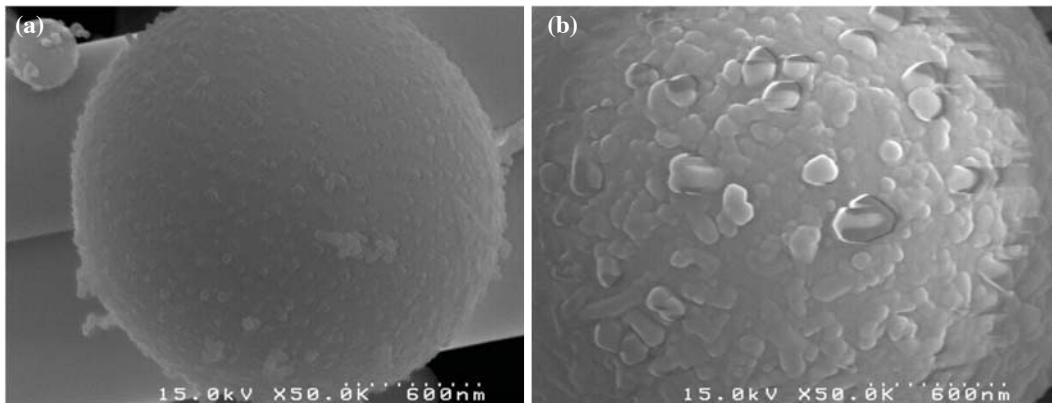


Fig. 4. SEM images showing the heterogeneous inter-mixing state of minerals from (a) flue gas samples and (b) fly ash samples of coal-fired power plant.

TEM에 부착된 EDX 장비를 이용하여 다양한 물질로 구성된 입자 시료의 화학적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 물리화학적 특성화

연소 조건 및 연료에 따른 배출 입자의 물리적 특성을 분석하기 위하여 석탄화력 발전소 배기ガ스 시료, 석탄화력 발전소 비산재 시료, 디젤 차량 배기ガス 시료, 숯가마 배기ガ스 시료의 SEM 분석 결과를 비교하였다(그림 3).

석탄화력 발전소 배기ガ스의 경우 거의 대부분이 직경 2 μm 미만의 작은 구형 입자로 구성되어 있는 반면, 비산재 시료의 경우는 다양한 크기의 구형 입자와 다양한 형태의 부정형 입자로 구성되어 있었으며 때로는 수십 μm 이상 크기의 매우 큰 입자도 검출되었다(그림 3a, b). 발전소 시료에서 검출된 구형 입자들은 주로 mineral ash이다. 석탄은 원래 연소가 가능한 유기 성분들과 다량의 무기성 광물(inorganic mineral) 성분들로 구성되어 있는데, 석탄 화력발전소의 전형적인 연소 온도에서 유기 성분들은 연소가 되지만 석탄 속의 광물(mineral) 성분들은 산화되고 분해되어 녹아나왔다가 연소 후 빠른 냉각 과정을 통해 구형의 mineral ash를 형성하게 되는 것이다(Kutchko and Kim, 2006). 구형의 mineral ash를 확대해서 보면(그림 4), 발전소 배기ガ스와 비산재 시료 모두에서

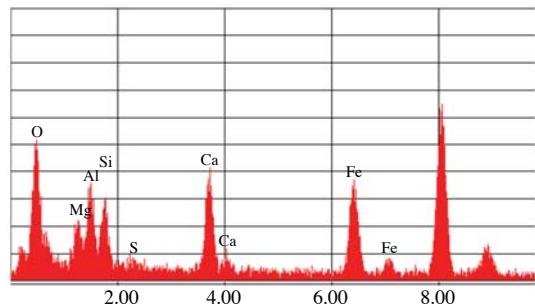


Fig. 5. TEM-EDX analysis result for fly ash sample of coal-fired power plant.

각 광물 성분들이 비균질하게 섞여 있는 모습을 확인할 수 있다. TEM-EDX를 이용하여 비산재 시료 중 mineral ash의 화학 성분을 분석하면, 가장 많이 검출되는 O와 함께 주요 광물 성분이 Ca, Fe, Al, Si임을 알 수 있는데(그림 5), 이로부터 mineral ash의 주요 구성 성분이 calcium 화합물과 함께 iron-oxide, aluminosilicate 등임을 미루어 짐작할 수 있다(Kutchko and Kim, 2006).

한편, 비산재 시료에서 검출되는 부정형의 큰 입자들은 주로 미연소 탄소성분인데, 미연소 탄소성분의 함량은 발전소의 연소효율을 나타내는 지표임과 동시에 미연소 탄소성분의 비율에 따라 재를 처리할 수 있는 방법이 달라지기 때문에 중요하다. 즉, 미연소 탄소성분의 비율이 낮으면 시멘트 회사에 재를 팔 수 있지만, 높은 경우에는 폐기물로 처리해야 한

다. 시멘트 제조공정에서 흔히 사용되는 혼합물이 기공이 많은 탄소 입자 표면에 흡착되면 콘크리트의 내열성과 내한성을 저하시키기 때문에 콘크리트 재료로 사용되는 재 중의 탄소 함유량을 제한하는 것인데, 미국은 3~4%, 유럽은 5%, 개별 국가의 경우는 때로 7%까지 허용하는 경우도 있다(Senneca, 2008). 우리나라의 기준은 비산재 1종은 3%, 비산재 2종은 5%이다(KSL5405 플라이 애시 규격).

석탄화력 발전소에서 비산재의 미연소 탄소분을 제외하고 배기가스 시료에서 연소과정에서 생성되는 BC가 거의 발견되지 않은 이유는 석탄화력 발전소가 완전 연소를 목표로 이상적인 연소 조건하에 운전되며, 전기 집진기 등의 제어장치가 있기 때문이다. 실제로 미분탄을 사용하는 석탄화력 발전소의 경우는 BC 및 OC 배출계수가 매우 적으며(예를 들어 Bond *et al.* (2004)에 의하면, BC 0.002~0.009 g/kg dry matter, OC 0~0.001 g/kg dry matter), 같은 연료라고 할지라도 미분탄이 아닌 원래 석탄 덩어리를 연료로 사용하면 배출계수가 훨씬 커진다. 또한 전기 집진기 등 후처리 장치에서 상당수의 입자가 제거되기 때문에 미연소 탄소분을 포함한 큰 입자는 배출되지 않고 미리 걸러지는 것이다.

대도시 지역의 주요 BC 배출원으로 예상되는 디젤 차량 배기가스에서는 수십 nm 크기의 매우 작은 구형 입자들이 포도송이처럼 다량으로 엉켜있는 연소과정에서 발생하는 전형적인 BC의 형태가 검출되었다(그림 3c). 디젤 차량 배출 BC 입자에 대한 보다 자세한 구조 및 특성은 3.2절의 HR-TEM을 이용한 나노구조 분석에서 살펴보기로 한다.

숯가마 시료에서는 발전소나 디젤 차량과는 전혀 다른 형태의 입자들이 검출되었는데, 1 μm 이하의 작은 입자는 찾아보기 어려웠으며, 수 μm~수십 μm의 매우 큰 입자들이 필터에 응축되어 붙어있는 특이한 형태를 보였다(그림 3d). 숯가마 시료에서 큰 입자들이 검출되는 것은 발전소와는 달리 대기오염 제어장치가 전혀 없는 상태로 운전이 되기 때문이다. 이를 입자는 대개 OC 성분인데, 숯가마 시료에서 BC 대신 다량의 OC가 생성된 이유는 평균 연소 온도 350°C, 최고 연소 온도의 경우도 800°C를 거의 넘지 않을 정도로 숯가마의 연소 온도가 낮아서 BC 생성 조건이 형성되지 못하였기 때문이다. 즉, 숯가마에서 생성된 다량의 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocar-

bons)가 BC 생성과정으로 진행되지 못하고 대신 낮은 연소온도로 인해 PAHs 덩어리들이 한데 엉기게 되는데, 이 과정에서 PAHs 덩어리의 분자량이 매우 커지게 되면 그림 3d에 보이는 것처럼 마치 액체처럼(또는 일종의 타르처럼) 응축된 OC의 형태가 되는 것이다(그림 6; Park, 2011, 2007). 또한 일반적인 나무연소와 달리 숯가마 연소는 숯 생성이라는 목적에 따라 인위적으로 완전 연소 과정을 차단하기 때문에 채 생성에 따른 미세입자 발생이 거의 없고 앞에서 기술한 과정에 따라 보다 큰 크기의 타르 입자 덩어리 형태로 나타나는 것이다.

앞에서 살펴본 석탄화력 발전소 배기가스, 비산재 시료, 디젤 차량 배기가스, 숯가마 시료를 대상으로 입자 크기분포를 정량적으로 분석하기 위하여 입자 크기별 구성비율을 나타내었다(표 3). 석탄화력 발전소 배기가스의 경우 약 88%가 1 μm보다 작은 입자로 구성되어 있었으며, 나머지 입자들도 2.5 μm보다 크지 않았다. 발전소 비산재 시료의 경우는 약 90%가 2.5 μm보다 작은 입자로, 약 10%는 2.5 μm보다 큰 입자로 구성되어 있었는데, 10 μm보다 큰 입자도 약 4%를 차지하였다. 디젤 차량 배기가스는 전체가 1 μm보다 작은 입자들로 구성되어 있었으며, 숯가마 시료는 1 μm보다 작은 입자는 없었으며 2.5~10 μm 크기 영역에 전체 입자가 분포하였다.

3.2 나노구조 분석

연소생성 입자의 나노구조는 연소 과정에서의 온도, 체류시간 등 입자 생성 조건에 따라 달라진다 (Vander Wal and Tomasek, 2004). 또한 입자의 나노구조가 달라지면 입자의 흡수 및 산란 특성 등 광학적 특성이 달라지기 때문에 인체에 미치는 위해성 뿐 아니라 기후변화에 미치는 영향도 달라진다(Park, 2007; Jacobson, 2001). 예를 들면, 동일한 탄소로 이루어졌다고 하더라도 순수한 흑연은 하나의 s-궤도와 두개의 p-궤도로 구성된 sp^2 결합 구조를 가지며, 네번째 원자가 전자는 π -궤도에서 발견되기 때문에 넓은 스펙트럼 영역 대에서 태양 복사를 흡수하지만, 연소과정에서 생성된 숯은 sp^2 결합뿐 아니라 π -전자 가 없는 sp^3 결합 구조를 가지기 때문에 순수한 흑연에 비해 흡수 특성이 감소한다(Bond and Bergstrom, 2006). 탄소가 sp^2 결합이 전혀 없이 완전히 sp^3 결합만을 갖게 된다면 다이아몬드와 같이 완전 반사체가

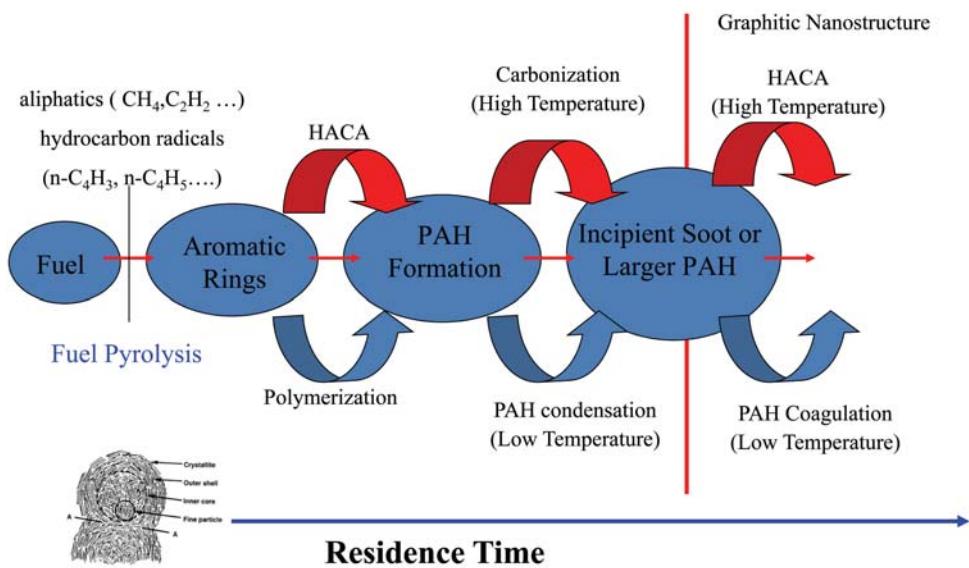


Fig. 6. Typical soot formation mechanism. The upper process explains the BC formation, while BC formation is hardly occur during the lower process since the combustion temperature is too low. Instead, OC is mainly generated through the lower process. The typical nanostructure of BC which is generated by combustion process is shown in the lower left corner of the figure (Park, 2011).

Table 3. Size distribution of particles collected at a coal-fired power plant, diesel vehicles, and charcoal kiln.

Emission sources	< 1 μm	1 ~ 2.5 μm	2.5 ~ 10 μm	> 10 μm
Coal-fired power plant	Flue gas 88.5%	11.5%	—	—
	Fly ash 55.1%	34.6%	6.4%	3.9%
Diesel vehicle	100%	—	—	—
Charcoal kiln	—	—	100%	—

되는 것이다. 또한 잘 알려진 바와 같이 숯의 산화율은 나노구조와 관련이 있다(Boehman *et al.*, 2005; Vander Wal and Tomasek, 2003). 즉, 흑연과 같이 층상 구조를 가질수록 반응성이 적어지고, 연소생성에 의한 숯과 같이 부정형의 구조를 가질수록 반응성은 커지게 된다(Park, 2007).

본 연구에서 채취한 에어로졸 입자를 대상으로 HR-TEM을 이용하여 나노구조를 비교하였다(그림 7). 연소과정에서 생성되는 BC에 대한 참고물질로서, 주로 상업적으로 사용하기 위하여 인위적으로 연소과정을 통해 생산하는 carbon black을 함께 제시하였다. 전형적인 BC 입자는 개별 입자의 크기가 20~50 nm이며, 개별 입자의 나노 구조를 살펴보면 일정 길이의 양

파껍질 모양의 구조가 동심원을 이루면서 겹겹이 나타나는 고유한 세부구조를 가지고 있다(그림 6의 좌측 하단 참조). 디젤 차량 시료의 경우 입자 크기나 입자의 상세 세부구조가 carbon black과 매우 유사한 것을 확인하였다. 즉, 50 nm 이하 크기의 구형 입자가 다양으로 엉켜 있는 것을 볼 수 있으며, 각 입자의 세부 구조에서 일정 길이의 양파 껍질 모양 구조가 동심원을 그리며 겹겹이 쌓여있는 전형적인 BC 형태를 확인하였다(그림 7c, d). 디젤 차량 나노 구조에서 확인한 양파 껍질 형상층은 그래핀층이다. 즉, 디젤 차량 연소 과정은 BC가 생성되기에 적합한 고온에서 이루어지므로 전구물질인 PAHs가 C_2H_2 와 같은 보다 작은 물질로 분해된 후, HACA (H-abstraction-

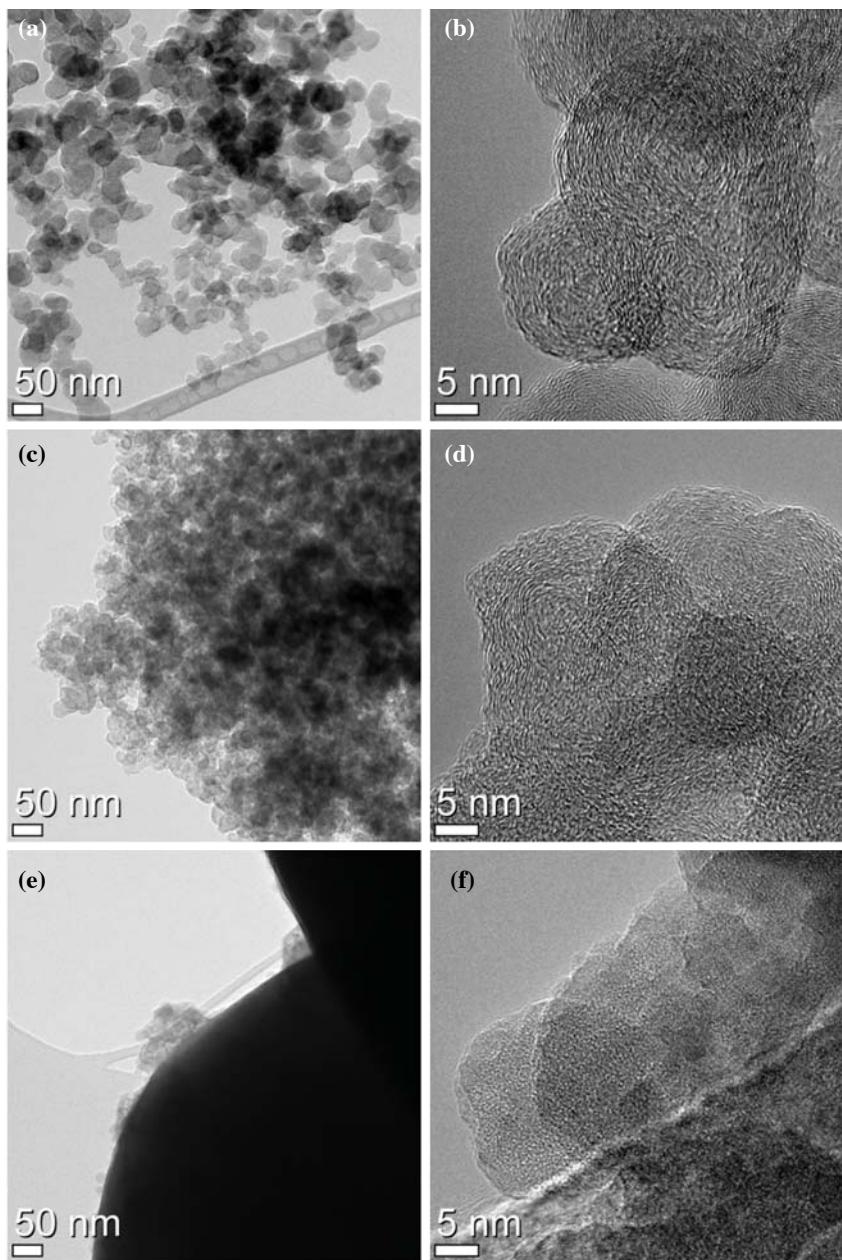


Fig. 7. Nanostructure of aerosols by HR-TEM: (a), (b) carbon black as a reference material, (c), (d) diesel vehicle sample, and (e), (f) flue gas sample of coal-fired power plant.

C_2H_2 -addition) 반응을 거쳐서 BC가 생성된다(그림 6; Park, 2011, 2007). 이 과정에서 입자의 내부에 보다 많은 그래핀층이 빽빽하게 형성되어 그림 7d와

같은 나노구조를 보이게 된다. 입자가 성장하여 입자 표면의 반응성이 감소하게 되면 개별 입자의 성장은 멈추고, 개개 입자가 서로 붙어서 포도송이 같은 응

집 형상을 가지게 되는 것이다(그림 7c).

이에 반해 발전소 배기ガ스 시료의 상세 세부 구조에서는 일정 길이의 양파 껍질 구조가 전혀 나타나지 않아 BC와 다른 성분이라는 것을 확인하였다(그림 7e, f). 즉, 앞절에서 논의한 바와 같이 발전소 연소 과정에서는 BC가 생성되지 않았다는 것을 나노구조 분석을 통해 다시 한 번 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 연료와 연소 조건에 따라 주요 배출원을 중심으로 BC의 배출 특성을 조사하였다. 이를 위하여 석탄화력 발전소, 나무를 연소하는 숯가마, 디젤 차량을 대상으로 연소과정에서 발생되는 입자를 포집하였으며, 물리화학적 특성과 나노 구조 분석을 통해 각 배출원별 BC 배출 특성을 파악하는 연구를 수행하였다.

석탄화력 발전소에서는 완전연소를 목표로 운전을 하기 때문에 연소 과정에서 생성되는 배기ガ스 중의 BC는 거의 없었으며 비산재에서는 미량의 미연 탄소성분이 검출되었다. 석탄화력 발전소 시료에서 가장 많이 검출된 것은 석탄 속의 광물 성분들이 분해되어 녹아나왔다가 연소 후 빠른 냉각 과정을 통해 생성된 구형의 mineral ash로서 주로 calcium 화합물과 함께 iron-oxide, alumino-silicate 등의 성분들이 비균질하게 섞여 있었다.

디젤 차량 시료에서는 개별 입자의 크기가 20~50 nm인 입자들이 포도송이처럼 다량으로 엉켜 있는 전형적인 BC 입자를 확인할 수 있었는데, 개별 입자의 나노 구조를 살펴보면 고온의 연소과정에서 생성된 일정 길이의 그래핀층이 동심원을 이루면서 겹겹이 나타나는 고유한 구조를 가지고 있었다. 즉, 입자 표면의 반응성에 의해 개별 입자가 성장하다가, 일정 질량이 되어 입자 표면의 반응성이 감소하게 되면 개별 입자의 성장은 멈추고 개개 입자가 서로 붙어서 포도송이 같은 응집 형상을 가지게 되는 것이다.

숯가마 시료에서는 발전소나 디젤 차량과는 전혀 다른 형태의 입자들이 검출되었는데, 수 μm ~수십 μm 의 매우 큰 OC 입자들이 필터에 응축되어 붙어 있는 특이한 형태를 보였다. 숯가마 시료에서 BC 대신 다량의 OC가 생성된 이유는 숯가마의 연소 온도

가 낮아서 BC 생성 조건이 형성되지 못하였기 때문이다. 즉, 숯가마에서 생성된 다량의 PAHs가 BC 생성과정으로 진행되지 못하고 대신 낮은 온도로 인해 PAHs 덩어리들이 한데 엉기게 되는데, PAHs 덩어리의 분자량이 매우 커지게 되면 마치 액체처럼 (또는 일종의 타르처럼) 응축된 형태의 OC가 되는 것이다. 즉, 숯가마 시료에서는 연소 과정에서 생성되는 전형적인 BC는 없었지만 주로 타르 성분으로서 Andreae and Gelencsér (2006)의 연구에서 제시된 OC 중 태양복사를 흡수해서 지구온난화에 기여할 수 있는 brown carbon이 상당량을 차지하는 것으로 판단되는데, 이를 밝히기 위해서는 brown carbon의 화학적 분석 관점의 정량화 및 BC와 brown carbon의 광학 특성(복사 및 흡수 특성) 정량화 등 새로운 영역의 기초 연구들이 선행되어야 한다.

감사의 글

이 연구는 한국과학기술연구원과 국토해양부 해양 안전 및 해양교통시설기술개발사업의 “선박배출 대기오염원(PM, BC) 기후변화 영향평가 및 저감기술 개발” 사업의 지원으로 수행되었습니다. 특히 측정에 협조해 주신 삼천포 화력발전소 및 숯가마 관계자분들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Andreae, M.O. and A. Gelencsér (2006) Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3131-3148.
- Boehman, A.L., J. Song, and M. Alam (2005) Impact of biodiesel blending on diesel soot and the regeneration of particulate filters, *Energy & Fuels*, 19, 1857-1864.
- Bond, T.C. and R.W. Bergstrom (2006) Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review, *Aerosol Sci. Tech.*, 40, 27-67.
- Bond, T.C., D.G. Streets, K.F. Yarber, S.M. Nelson, J.-H. Woo, and Z. Klimont (2004) A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J. Geophys. Res.*, 109, D14203, doi:10.1029/2003JD003697.
- Bond, T.C., E. Bhardwaj, R. Dong, R. Jogani, S. Jung, C. Ro-

- den, D.G. Streets, and N.M. Trautmann (2007) Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850-2000, *Global Biogeochem. Cycles*, 21, GB2018, doi:10.1029/2006GB002840.
- Innovo energy solutions group (2008) Appendix: The role of black carbon in climate change, USA.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (2007) Climate change 2007.
- Jacobson, M.Z. (2001) Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 695-697.
- Jung, J.H. and S.S. Park (2010) Characteristics of black carbon in PM_{2.5} observed in Gwangju for year 2008 and examination of filter loading effect, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26, 392-402.
- Kutchko, B.G. and A.G. Kim (2006) Fly ash characterization by SEM-EDS, *Fuel*, 85, 2537-2544.
- Lee, S., Y.S. Ghim, S.-W. Kim, and S.-C. Yoon (2010) Capability of accumulation mode aerosols containing black carbon as CCN observed during the PACDEX campaign, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26, 380-391.
- Lee, S.-B., G.-N. Bae, S.-M. Park, and S.-G. Jung (2007) Black carbon pollution level at a roadside of Seoul in spring, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 23, 466-477.
- Medalia, A.I. and D. Rivin (1982) Particulate carbon and other components of soot and carbon black, *Carbon*, 20, 481-492.
- Park, S.H. (2007) Investigation of sooting behavior and soot nanostructures of ethanol droplet flames in microgravity. Ph. D thesis, Drexel University, USA.
- Park, S.H. (2011) Optical properties of flame-generated carbonaceous particulates: characteristics and measurements (personal communication).
- Ramanathan, V. and G. Carmichael (2008) Global and regional climate changes due to black carbon, *Nature Geoscience*, 1, 221-227.
- Senneca, O. (2008) Burning and physico-chemical characteristics of carbon in ash from a coal fired power plant, *Fuel*, 87, 1207-1216.
- Vander Wal, R.L. and A.J. Tomasek (2003) Soot oxidation: Dependence upon initial nanostructure, *Combust. Flame*, 134, 1-9.
- Vander Wal, R.L. and A.J. Tomasek (2004) Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions, *Combust. Flame*, 136, 129-140.