

숯가마에서 발생하는 대기오염물질의 배출특성에 관한 현장조사 연구

A Field Survey on the Characteristics of Air Pollutants Emission from Commercial Charcoal Kiln

박성규* · 최상진 · 김진윤 · 박건진 · 황의현¹⁾ · 이정주²⁾ · 김태식³⁾

(주)케이에프이앤이 코퍼스트 R&D센터

¹⁾경북도립대학 토목과, ²⁾용인대학교 산업환경보건학과

³⁾한림성심대학교 보건환경과

(2012년 8월 27일 접수, 2013년 1월 12일 수정, 2013년 7월 22일 채택)

Seong-Kyu Park*, Sang-Jin Choi, Jin-Yun Kim, Gun-Jin Park,
Ui-Hyun Hwang¹⁾, Jeong-Joo Lee²⁾ and Tae-Sik Kim³⁾
KOFIRST R&D Center, KF E&E Co. Ltd.

¹⁾Department of Civil Engineering, Gyeongbuk Provincial College

²⁾Department of Industrial Environmental Health, Yong-In University

³⁾Department of Environmental Engineering & Management, Hallym Polytechnic University

(Received 27 August 2012, revised 12 January 2013, accepted 22 July 2013)

Abstract

The commercial charcoal kiln was projected the largest source of biomass burning sector in Korea. Commercial charcoal kiln was operated to emit air pollutants into the air without any air pollution prevention equipment. The object of this field survey was to understand characteristics of air pollutants concentration and emission factors and to provide preliminary data for effective processor from oak charcoal manufacturing process.

As result of field survey, TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} concentration from charcoal kiln were 400~37,000 mg/m³. These values were over the 100 mg/m³ in TSP, this value was effluent quality standard of Clean Air Conservation Act. The average concentration of CO, SO₂ and TVOC were 2~5%, 0~110 ppm and 820~10,000 ppm respectively. The emission factors were 42.4 g-PM/kg-oak in TSP, 40.3 g-PM/kg-oak in PM₁₀, 38.2 g-PM/kg-oak in PM_{2.5}, 182.5 g-CO/kg-oak, 1.0 g-NO/kg-oak, SO₂ 0.2 g-SO₂/kg-oak and 104.4 g-TVOC/kg-oak.

The part of commercial charcoal kiln had air pollution prevention equipment but it was difficult to work properly. Much wood tar excreted in exhaust emissions from oak charcoal manufacturing process. This wood tar was cause of many troubles sticking in the air pollutant prevention equipment. For handling particulate matters and gaseous air pollutants from oak charcoal manufacturing process in biomass burning, air pollutant prevention equipment design and management needs preprocessor for removal wood tar.

Key words : Biomass burning, Charcoal kiln, Air pollutants, Emission factor, Oak

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-429-0834, E-mail : mincheon@chol.com

1. 서 론

일반적으로 대기오염물질의 발생은 가연성 물질의 연소과정에서 생성되는 부산물이라고 할 수 있다. 석탄, 석유, 천연가스 등의 화석 연료를 연소시켜 난방을 하기도 하고, 자동차를 주행시키기도 한다. 또한, 식물성 바이오매스를 연소시켜 난방을 하고, 동물성 바이오매스를 구워서 사람들의 식욕을 채우기도 한다. 이러한 화석 연료나 바이오매스가 완전연소 되면, 발생하는 부산물은 이산화탄소와 수증기가 된다. 하지만, 실제 가연성 물질의 연소는 불완전연소를 동반하여 미세먼지, SO_x, NO_x, CO 등과 같은 일반대기오염물질과 VOCs, PAHs, black carbon, 악취물질, 알데히드류 등과 같은 다양한 유해물질이 발생하게 된다. 국내 생물성연소 부문에서 대기오염배출의 기여가 가장 큰 발생원으로 숯가마로 추정하고 있다 (Jang *et al.*, 2009). 하지만, 숯을 주로 생산하는 숯제조 공장의 숯가마는 대부분 대기오염방지장치 없이 굴뚝을 통하여 대기 중으로 대기오염물질이 배출되고 있는 실정이다 (Park *et al.*, 2012).

목재를 대기 중에서 가열하면 연소하면서 탄소 및 수소는 공기 중의 산소와 결합하여 탄산가스와 물로 전환되고, 미량의 회분만이 남는다. 그러나 가스 배출구를 갖춘 용기(가마) 중에서 공기의 공급을 차단하고 가열하면, 연소를 일으키지 않고, 혼소하면서 각 구성 원소는 서로 결합하여 각종 화합물을 생성하고, 다시 결합과 복분해를 통하여 복잡한 화합물로 되어 휘산하고, 최후에 숯(목탄)만 남게 된다. 목재의 열분해 생성물 중에는 일산화탄소(CO), 수소(H₂), 에틸렌(C₂H₄) 및 각종 탄화수소 등의 가연성 가스나 타르를 함유한다. 나무의 열분해에서 나무는 대략 260°C 정도에서 인화하며, 430°C 전후에서 발화한다. 나무는 타버리면 단지 재가 되지만, 발화온도보다도 낮은 온도(100~200°C)에서 장시간에 걸쳐 가열하면 열분해가 일어나고, 이를 장기저온가열이라 하고, 탄화라고 한다. 이 탄화과정은 저온상태에서 느린 열분해가 일어나며, 내부의 조직이 다공질로 변화한다. 나무는 온도의 상승과 더불어 수분이 증발하고 함유율이 낮아진다. 대략 100°C에서 거의 절건상태(absolute dry condition)에 도달한다. 나무의 내부가 다공질로 변화함에 따라 나무의 내부온도가 상승하여 열

분해가 더욱 촉진된다. 가열을 계속하면 열분해가 시작되며, 대략 150°C에서 늪음에 의한 착색이 관찰된다. 170~180°C 이상에서는 빠른 속도로 열분해가 일어나, CO, CH₄, C₂H₄, H₂, 유기산, 알데히드 등의 가연성 가스와 CO₂, H₂O 등과 같은 불연성가스가 발생한다. 열분해에 의해 내부의 탄화가 진행된다. 이 때 발생한 열은 축적되며, 내부는 더욱 고온이 되고 열분해는 한층 촉진된다. 온도가 200°C를 넘으면, 착색은 상당히 검게 변한다. 즉, 산소가 공급되지 않고 열분해가 진행되면 나무는 탄화되고, 탄소의 덩어리인 숯이 되는 것이다. 탄화 과정에서는 온도가 상당히 중요한 요인으로 작용한다. 온도가 증가함에 따라 가스가 증가하며, 숯과 목초액, 그리고 타르의 양은 감소한다. 또한, 온도가 증가할수록 CO와 H₂가 증가하며, CO₂는 감소한다 (Cao *et al.*, 2013; Syred *et al.*, 2006; Park, 2006).

숯의 종류로는 크게 백탄(white wood charcoal)과 흑탄(black wood charcoal)으로 나뉘어지고, 만들어진 숯을 가공하여 활성탄 및 열탄으로 만든다. 백탄의 경우 가마 내부에 탄재를 투입하여 착화하여 탄화가 거의 되어갈 때 숯가마 내부로 공기를 들여보내 가마 내부의 온도를 약 800~1,000°C 이상 올려 정련을 실시하여 백열상태로 한 다음 일부를 가마 외부로 꺼내서 미리 준비한 밀폐용기에 담아서 급히 냉각 소화시킨다. 백탄의 수탄율은 10~15%이다. 이러한 작업 때문에 숯의 표면에 흰 재가 남게 되는데 이것을 백탄이라고 한다. 백탄은 화력이 좋고 불이 오래 가며 미세한 구멍이 많고 흡착력이 강한 것이 특징이다. 국내 참숯 백탄은 화력이 좋고, 오래가기 때문에 숯불구이용 연료로 오랫동안 사용해왔다. 흑탄의 경우 탄재를 넣어 350~400°C로 탄화시키고, 최후에 약 700°C로 온도를 높여 목탄을 정련시킨 후, 요입구·통풍구·연통구 등을 밀폐시켜 5~7일 동안 방치하여 냉각시킨 다음 출탄하게 된다. 이때 숯의 표면은 재가 묻지 않아 검은 상태가 된다. 흑탄의 수탄율은 15~20%이다 (Cho, 2005).

따라서, 본 연구에서는 생물성연소 중 숯가마를 중심으로 숯 제조 과정에서 발생하는 대기오염물질의 배출농도 및 배출계수 등의 배출특성을 파악하기 위하여 지역과 가마의 규모 등에 따른 현장조사를 실시하였고, 이를 토대로 효율적인 처리장치의 설계 및 대기환경 개선을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 대상 숫가마

본 연구에서는 참숯 제조 공장 및 찻질용 숫가마에서 배출되는 대기오염물질의 배출특성을 파악하기 위하여 대상으로 한 참숫가마는 표 1과 같으며, 주요 숫가마는 그림 1과 같다. 지역별로 숫가마의 분포를 고려하여 경기권 (4), 강원권 (1), 충청권 (1), 영남권 (1)로 구분하였으며, 숫가마 형태별로는 숯 제조가 주목적인 백탄용 숯제조 공장과 찻질용 숫가마로 구분하였다. 또한, 숫가마수를 기준으로 한 규모와 탄화시간 (일), 대기오염방지장치, 생산하는 숯의 종류로 구분하여 조사하였다.

현장조사 결과 일부 숫가마는 대기오염방지시설을 갖추고 있지만, 대부분 처리장치가 제대로 가동되지 못하고 있었다. 이 숫가마에 설치되어 있는 대기오염방지장치로 주로 세정탑, 싸이클론, 여과집진장치, LPG 후연소장치 등이었다. 이 대기오염방지장치가 제대로 가동되지 못하는 이유는 숫가마에서 배출되는 대기오염물질의 배출특성을 고려하지 않고, 설계 및 시공되어 있는 것이 주된 원인으로 추정되었다. 특히, 참숯 제조 공정에서 발생하는 배출가스에는 점성이 높은 목타르가 다량으로 배출되고 있었고, 이 목타르 때문에 대기오염방지장치가 정상적으로 가동되지 못하고 있는 실정이었다. 또한, 대기오염방지장치의 정상적인 처리 속도를 맞추기 위하여 송풍기로 배기하게 되면, 탄화가 정상적으로 이루어지지 못하

고, 수탄율이 급격히 감소되는 원인이 되어 현장에서 제대로 사용하지 못하는 실정이었다.

2.2 측정 항목 및 분석 방법

숫가마에서 배출되는 대기오염물질의 배출농도의 현황 측정 항목 및 분석방법은 표 2와 같다. 생물성 연소 중 숫가마에서 배출되는 일반 대기오염물질 (TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, 입경분포, SO₂, NO_x, CO)과 총휘발성유기화합물 (TVOC), 발열량, 원소조성 등을 측정 분석하였다.

숫가마에서 발생하는 미세먼지는 굴뚝먼지측정기 (Stack sampling system, KNJ, Korea)를 이용하여 등속흡인하여 시료를 채취 하였다. 미세먼지는 PM₁₀ 및 PM_{2.5} Cyclone Kit를 장착하여 15~30분간 등속흡인을 실시하여 시료를 채취하였다. 시료를 채취하기 위해 사용된 여지는 원통형 여지 (ADVANTEC, 88R)와 원형 여지 (Whatman, QMA, 47 mm)를 사용하였으며, 중량농도를 분석하기 위해 마이크로 천칭 (0.01 mg 단위)을 사용하였다. 먼지의 입경별 농도분포 측정에 사용한 측정기는 32채널 [0.25~32 μm (31channels), >32 μm]의 먼지입경을 측정할 수 있는 광산란 방식의 Grimm 1.109 (Portable Aerosol Monitor, Grimm Aerosol Technik, Germany)를 사용하였으며, 등속흡인을 위해 Grimm 1.152 (Isokinetic channel probe, Grimm Aerosol Technik, Germany)를 사용하였다. 가스상 대기오염물질을 측정하기 위하여 CO, NO, SO₂는 실시간 가스분석기 (ENERAC 500, USA)를 사용하였으며,

Table 1. Sampling site of commercial charcoal kiln.

Items	Kiln type	Kiln No.	Used oak weight (kg)	Treatment equipment	Remarks	
Gyeong Sang (1)	YC #1	Traditional	4	1,000	-	For sauna
Gang Won (1)	HS #1	Traditional	38	10,500	Wet scrubber	White wood charcoal, for sauna
Chung Cheong (1)	JC #1	Traditional	7	10,000	Wet scrubber	White wood charcoal, for sauna
	YJ #1	Traditional	9	10,000	Wet scrubber	White wood charcoal, for sauna
Gyeong Gi (4)	YP #1	Traditional	9	6,700	LPG after burner	White wood charcoal, for sauna
	GP #1	Traditional	7	8,500	-	White wood charcoal, for sauna
	HN #1	Modern	7	1,613	Cyclone	For sauna



Fig. 1. Sampling site of exhaust gas from commercial charcoal kiln.

Table 2. Sampling items and analysis method.

		Sampling items	Measuring and analyzing method
Air pollutants	Particulate matters	TSP	Stack sampler
		PM ₁₀ , PM _{2.5} Particle size distribution	Stack sampler with PM ₁₀ , & PM _{2.5} cyclone kit Number concentration
	Gaseous	SO ₂ , NO _x , CO, CO ₂ , O ₂	Gas analyzer
Hazardous air pollutants		TVOC	FID
Others		Caloric value, Elementary composition, Flow rate, Moisture, Temperature	-

TVOC (NMHC) 분석은 MODEL-200 (제작사, 제작국)을 사용하였다. 목재 연료의 발열량은 발열량 측정기기 (IKA-C2000, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 원소분석은 자동원소분석기 (Thermo finnigan-Flash EA 1112, USA)를 사용하였다.

3. 실험 결과

3.1 참나무 및 참숯의 발열량과 원소조성

대상으로 한 숯가마에서 사용되는 참나무의 발열량과 원소조성은 표 3과 같다. 참나무의 발열량은 평

Table 3. Calorie value and elementary composition of oak.

Site	Calorie value (kal/kg)	Elementary composition (%)				
		C	H	N	S	O & etc.
YC #1	3889	44.32	5.32	0.35	0.00	50.01
HS #1	4275	45.19	5.71	0.14	0.00	48.96
JC #1	4120	45.03	5.74	0.09	0.00	49.14
YJ #1	4342	46.39	5.79	0.05	0.00	47.77
YP #1	4326	45.54	5.71	0.06	0.00	48.69
GP #1	3950	41.66	5.16	0.00	0.00	53.18
HN #1	4392	46.18	5.70	0.03	0.00	48.09
Average	4,184.9	44.90	5.59	0.10	0.00	49.41

Table 4. Calorie value and elementary composition of charcoal.

Site	Calorie value (kcal/kg)	Elementary composition (%)				
		C	H	N	S	O & etc.
YC #1	7383	84.90	1.40	0.17	0.00	13.53
HS #1	6772	82.49	0.00	0.33	0.00	17.18
JC #1	7413	85.71	1.10	0.13	0.00	13.06
YJ #1	6555	80.71	0.00	0.18	0.00	19.11
YP #1	6845	82.89	0.77	0.25	0.00	16.09
GP #1	6879	83.79	0.00	0.20	0.00	16.02
HN #1	7424	85.44	1.33	0.11	0.00	13.12
Average	7,038.7	83.70	0.66	0.20	0.00	15.44
Pastor-Villegas <i>et al.</i> , 2006 (Halm-Oak)		84.44	2.45	0.60	0.00	O : 7.96
Liao <i>et al.</i> , 2012 (Bamboo)		81.38	2.45	0.45	-	O : 9.45

균 약 4,184.9 kcal/kg으로 나타냈다. 참나무의 원소 조성은 탄소가 약 44.90%, 수소가 약 5.59%, 질소가 약 0.10%, 황은 약 0.00%, 산소 및 기타가 약 49.41%로 나타났다.

대상으로 한 숲가마에서 생산된 참숯의 발열량과 원소조성은 표 4와 같다. 생산된 참숯의 발열량은 평균 약 7,038.7 kcal/kg으로 나타났으며, 참숯의 원소 조성은 탄소가 약 83.70%, 수소가 약 0.66%, 질소가 약 0.20%, 황은 약 0.00%, 산소 및 기타가 약 15.44%로 나타났다. 또한, 참나무를 탄화한 백탄인 참숯의 횡단면 확대 사진은 그림 2와 같으며, 큰 비표면적을 형성함을 확인 할 수 있다. 비표면적 (specific surface)은 목탄의 흡착성에 미치는 중요한 특성의 하나로서 목탄의 비표면적은 백탄이 200~250 m²/g, 흑탄이 350~400 m²/g, 활성탄이 1,500~2,000 m²/g으로 알려져 있다 (Korea Forest Service, 2000).

3. 2 숲가마 배출가스 농도 측정 결과

3. 2. 1 미세먼지

국내 참숯가마에서 배출되는 대기오염물질의 배출 특성을 파악하기 위하여 현장조사를 통하여 숲가마 내부의 탄화시간에 따른 배출농도를 측정 분석하였다. 숯제조 공정의 탄화시간은 탄재의 수분 함유량, 숲가마 크기와 운영상의 특성에 따라 약 4~7일이 소요되고, 찜질용 숲가마의 경우 1~2일이 소요됨을 고려하여 시간경과에 따른 먼지 및 가스상 대기오염 물질의 농도를 측정 분석 하였다.

숲가마에서 배출되는 TSP, PM₁₀, PM_{2.5} 농도 및 수분량 현황은 표 5와 같다. 탄화과정에 따른 미세먼지의 배출농도는 대부분 배출허용기준인 100 mg/m³를 초과하는 것으로 나타났다. 수분량은 최대 68.6%까지 나타났으며, 점화 초기에는 수분량이 낮게 나타났고, 그 이후 수분량이 매우 빠르게 증가한 후 서서히

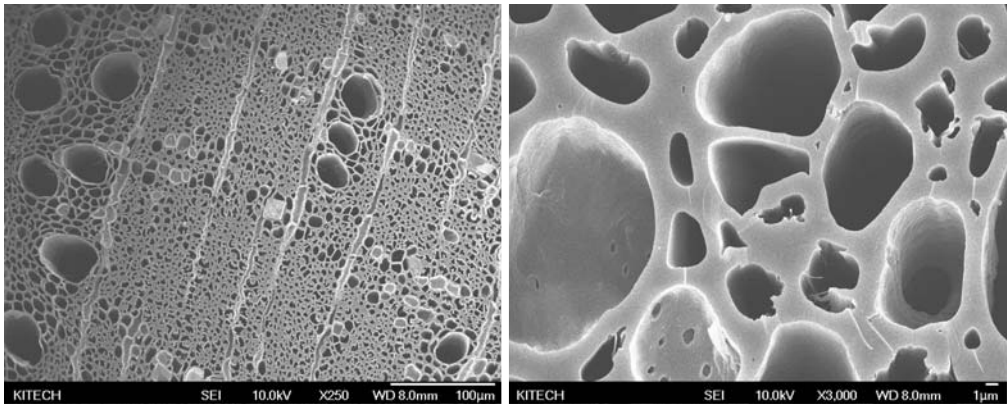


Fig. 2. SEM photography of oak charcoal from commercial charcoal kiln.

Table 5. Field test of PM concentration and moisture from commercial charcoal kiln.

Items	TSP (mg/m ³)	PM ₁₀ (mg/m ³)	PM _{2.5} (mg/m ³)	Moisture (%)	Charcoal making period (hr)	Used oak weight (kg)
YC #1	6 hr	—	26,495.2	12,530.1	72	1,000
	9 hr	—	22,729.8	7,520.3		
	30 hr	—	19,377.3	11,875.9		
	33 hr	—	12,684.1	8,995.1		
HS #1	24 hr	—	2,709.2	2,282.2	120	10,500
	48 hr	—	9,516.6	8,343.7		
	72 hr	—	18,672.2	13,607.0		
	96 hr	—	8,656.7	10,863.1		
JC #1	48 hr	—	22,331.2	8,225.8	144	10,000
	96 hr	—	21,502.3	22,905.2		
YJ #1	15 h	—	30,505.5	19,625.9	144	8,500
	48 hr	—	7,404.9	10,015.2		
	72 hr	—	517.0	413.1		
YP #1	48 hr	—	6,030.6	5,729.1	144	6,700
	96 hr	—	35,570.9	33,792.4		
GP #1	48 hr	—	26,305.0	24,989.8	144	10,000
	96 hr	—	3,168.3	3,009.9		
	144 hr	—	2,045.0	1,942.8		
HN #1	1 hr	544.2	517.0	413.1	48	1,613
	6 hr	6,348.0	6,030.6	5,729.1		
	12 hr	37,443.1	35,570.9	33,792.4		
	24 hr	27,689.5	26,305.0	24,989.8		
	36 hr	3,335.1	3,168.3	3,009.9		
	44 hr	2,152.7	2,045.0	1,942.8		
	46 hr	905.8	860.5	827.0		

감소하는 것으로 나타났다. 하지만, 지역별, 숯가마별 미세먼지의 농도와 수분량의 측정 결과와 범위의 폭이 큰 것은 숯가마가 주로 짬질용 숯가마인지, 숯 제

조용인지에 따라 탄화과정이 매우 상이하고, 가마의 크기에 따른 탄재인 참나무 투입량의 차이, 탄화기술의 차이 등으로 기인하는 것으로 판단된다.

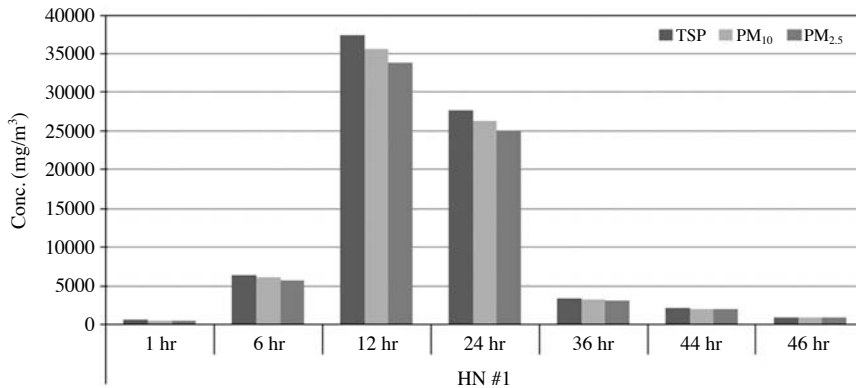


Fig. 3. Field test of TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} concentration from commercial charcoal kiln at the HN #1 sampling site.

Table 6. Particle size distribution of TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} from commercial charcoal kiln.

Items	TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}
Mass concentration (mg/m ³)	11,202.6	10,642.5	10,100.6
PM/TSP	1.000	0.950	0.902

찜질용 참숯가마 (HN #1)에서 배출되는 미세먼지의 시간 경과에 따른 농도변화는 그림 3과 같다. 전체 탄화시간 48시간 중에서 점화 초기에는 농도는 낮았지만, 탄화가 진행되면서 12시간이 경과한 시점에서 최고 농도가 나타났고, 이후 24시간이 경과하는 시점까지 고농도를 유지하다가 점차 낮은 농도로 배출되는 것으로 나타났다. 중량법에 의한 미세먼지의 입경별 측정 결과(표 6)는 HN#1에서 측정된 시간대별 측정결과를 평균한 결과로 TSP의 농도는 11,202.6 mg/m³, PM₁₀의 농도 10,642.5 mg/m³, PM_{2.5}의 농도 10,100.6 mg/m³로 나타났다. 미세먼지의 중량법에 의한 TSP 중의 PM₁₀이 약 95.0%, PM_{2.5}가 약 90.2%를 차지하는 것으로 나타났다.

숯가마 배출가스 중의 수분량은 목초액으로 숯가마 주변 지역에서 발생하는 냄새 민원의 주된 원인으로 추정되며, 주요 성분은 초산이 약 3.7%, 그 외 약 2백 종류 이상의 미량물질이 포함되어 있다. 이 미량물질 중에는 리그닌이 열분해하여 생성된 페놀 성분이 녹아 있으며, 페놀에는 구아야콜, 크레졸 등의 약효성분도 들어 있지만, 벤조피렌, 디벤즈안트라센, 메틸코란스렌 등의 발암성 물질과 포름알데히드, 개미산, 메탄올 등의 유해물질도 극미량이 함유되어 있

다. 또한, 이 목초액에는 침전타르와 부유타르뿐만 아니라 용해타르도 다량으로 함유되어 있다 (Shon, 2006; Cho, 2005).

따라서, 숯가마 배출가스 중의 미세먼지에는 다량의 타르와 pH 3 정도의 산성 수용액인 목초액을 포함하고 있기에 이 미세먼지의 제거를 위한 처리장치는 점성이 높은 타르를 포함한 미세먼지가 처리장치에 미치는 여러 가지 문제를 유발할 수 있는 점과 산성 수용액이 처리장치의 산 부식을 유발할 수 있는 조건을 충분히 고려해야 할 것으로 판단된다.

숯가마에서 배출되는 배출가스 중의 광산란법에 의한 입경별 계수농도의 입경분포는 그림 4와 같으며, 계수농도를 중량농도로 환산한 입경분포는 그림 5와 같다. 숯가마에서 배출되는 미세먼지의 입자는 주로 4µm 이하에 분포하는 것으로 나타났다. 따라서, 참숯 제조과정인 탄화과정에서 발생하는 먼지의 대부분은 PM₁₀ 이하의 미세먼지로서 미세먼지의 관리를 위해서는 숯가마에서 배출되는 미세먼지에 대한 적절한 처리장치가 반드시 필요한 것으로 판단된다.

3. 2. 2 가스상 대기오염물질

숯가마에서 배출되는 가스상 대기오염물질 (CO, NO, SO₂)의 농도 현황은 표 7과 같다. 숯가마의 탄화과정에서 배출되는 CO의 경우 2~5%의 매우 높은 수준으로 배출되는 것으로 나타났으며, 이에 대한 적절한 처리장치가 필요할 것으로 판단된다. NO의 경우 15~839 ppm 수준으로 배출되는 것으로 나타났으며, 주로 점화 및 착화 초기에는 배출허용기준

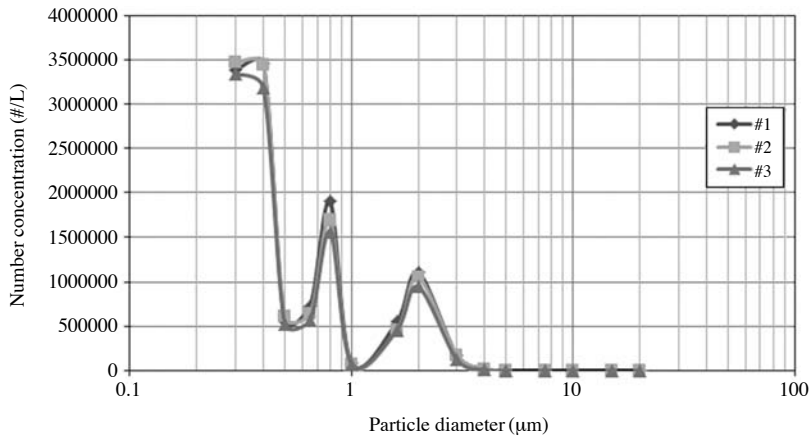


Fig. 4. Particle size distribution of number concentration from commercial charcoal kiln.

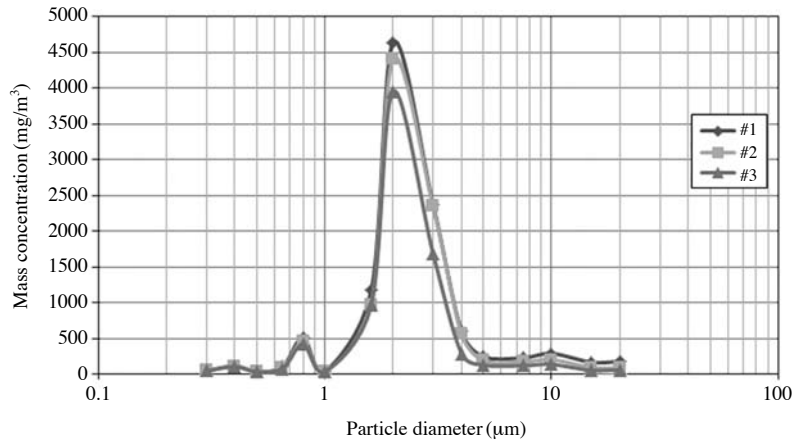


Fig. 5. Particle size distribution of mass concentration from commercial charcoal kiln.

200 ppm을 초과하는 것으로 나타났다. 또한, SO₂의 경우 0~106 ppm 수준으로 배출되는 것으로 나타났는데, 참나무의 원소조성 결과에는 황 (S) 성분이 0.00%로 나타났지만, 이는 원소조성 분석기의 검출 한계 이하의 미량성분이 존재하여 SO₂로 전환되는 것으로 판단된다.

숯가마에서 배출되는 배출가스 중 TVOC (NMHC) 농도 현황은 표 8과 같다. TVOC의 경우 820~9,620 ppm으로 나타났다. 찜질용 숯가마의 시간경과에 따른 TVOC의 농도 변화는 초기 점화 및 착화시기에 급격히 높게 배출되다가 탄화가 개시된 후 약 24시간이 경과했을 때 가장 높게 배출되는 것으로 나타

났다. TVOC는 주로 리그닌 성분이 분해되는 280°C 이상에서 빠른 속도로 열분해가 일어날 때 CH₄, C₂H₄ 등의 탄화수소계의 물질이 증가하는 하는 것으로 알려져 있다. 숯가마 탄화과정에서 1~2일이 경과하면, 280°C 이상 유지되고 있으며, 이로 인한 TVOC가 급격히 배출되는 것으로 판단된다.

3.3 숯가마 대기오염물질의 배출계수 산출 결과

3.3.1 미세먼지

숯가마에서 배출되는 미세먼지의 배출계수 산출방법은 미세먼지 농도에 덕트에서 배출되는 가스량을

Table 7. Field test of gaseous concentration from commercial charcoal kiln.

Items	CO (%)	NO (ppm)	SO ₂ (ppm)	
YC #1	6 hr	4.00	64.00	34.00
	9 hr	4.00	100.33	33.67
	30 hr	5.00	165.50	12.00
	33 hr	4.00	154.00	9.33
HS #1	24 hr	4.00	809.50	106.00
	48 hr	5.00	154.50	38.00
	72 hr	5.00	100.00	43.00
	96 hr	5.00	331.50	48.00
JC #1	48 hr	4.00	82.67	1.67
	96 hr	5.00	70.00	N.D
YJ #1	15 h	4.00	360.67	5.67
	48 hr	5.00	211.67	59.00
	72 hr	4.00	76.50	11.00
YP #1	48 hr	4.00	100.00	25.67
	96 hr	4.00	160.67	39.67
GP #1	48 hr	4.00	735.50	15.00
	96 hr	4.00	61.50	49.00
	144 hr	4.00	14.33	2.33
HN #1	1 hr	2.54	132.00	2.3
	6 hr	2.56	N.D	N.D
	12 hr	2.60	N.D	N.D
	24 hr	2.56	N.D	N.D
	36 hr	2.60	N.D	N.D
	44 hr	2.56	23.21	1.8
	46 hr	2.56	40.3	2.2

곱하고, 여기에 참숯 제조에 투입한 참나무 무게로 나누어 산출하였다. 배출계수 산출식은 다음과 같다 (Park *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2010; Pechan, 2003; U.S. EPA, 1997).

$$\text{미세먼지 배출계수} = \frac{\left(\frac{\text{g-PM}}{\text{kg-oak}}\right)}{\frac{\text{미세먼지 농도}(\text{mg/m}^3) \times \text{배출가스유량}(\text{m}^3)}{\text{투입한 참나무 무게}(\text{kg}) \times 10^3}}$$

본 연구에서는 숯가마에서 배출되는 배출가스 유량과 농도는 점화 및 착화, 탄화, 출탄의 시간경과에 따라 다르기 때문에 탄화 과정을 고려하여 측정주기를 결정하였다. 측정된 시간대별 배출 농도와 유량을 산정하여 배출 시간과 사용한 참나무 무게를 곱하여 산정하고, 이를 누적하여 배출계수로 산정하였다.

$$\text{미세먼지 배출계수} = \left(\frac{\text{g-PM}}{\text{kg-oak}}\right) = \frac{\sum(\text{EF}_i \times \text{hr}_i)}{\sum(\text{hr})}$$

Table 8. Field test of TVOC concentration from commercial charcoal kiln.

Items	TVOC (ppm)	
YJ #1	15 hr	820
	48 hr	6,200
	72 hr	1,900
YP #1	48 hr	7,000
	96 hr	4,000
GP #1	48 hr	9,620
	96 hr	7,980
	144 hr	7,440
HN #1	1 hr	3,890
	6 hr	2,650
	12 hr	3,610
	24 hr	4,160
	36 hr	2,030
	44 hr	1,160
	46 hr	1,470

Table 9. PM and moisture emission factors from commercial charcoal kiln. (unit: g/kg-oak)

Items	TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}	Moisture
YC #1	-	62.6	50.9	520.9
HS #1	-	41.1	17.7	493.6
JC #1	-	39.6	26.4	541.9
YJ #1	-	49.3	31.3	491.4
YP #1	-	58.3	29.9	633.8
GP #1	-	65.0	54.5	490.3
HN #1	42.4	40.3	38.2	583.8

숯가마 제조 공장의 현장조사에 의한 지역별 PM 및 수분량의 배출계수는 표 9와 같다. 평균적으로 TSP의 배출계수는 42.4 g-PM/kg-oak, PM₁₀의 배출계수는 40.3 g-PM/kg-oak, PM_{2.5}의 배출계수는 38.2 g-PM/kg-oak으로 각각 산정되었다. 숯가마 배출가스 중의 수분량 배출계수는 490.3~633.8 g-H₂O/kg-oak의 범위이며, 평균적으로 약 536.5 g-H₂O/kg-oak로 산정되었다. 이 수분량은 목초액으로 숯가마에서 배출되는 배출가스 중의 악취의 원인으로서 탄화과정에서 참나무에 포함된 산소와 탄화를 위해 공급된 산소가 결합되어 다량의 수분을 형성하고, 각종 미량 물질 등과 초산을 포함하면서 pH 3 정도의 산성을 띄게 된다.

숯가마에서 배출되는 탄화시간 경과에 따른 먼지의 배출량은 그림 7과 같다. 탄화시간 경과에 따른

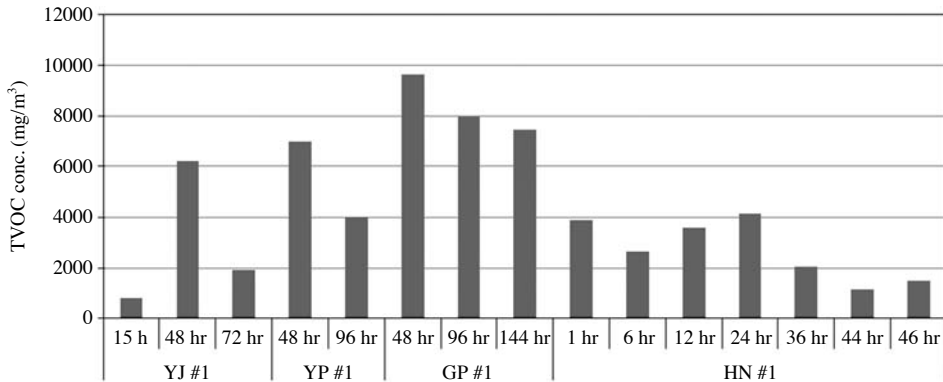


Fig. 6. Field test of TVOC concentration from commercial charcoal kiln.

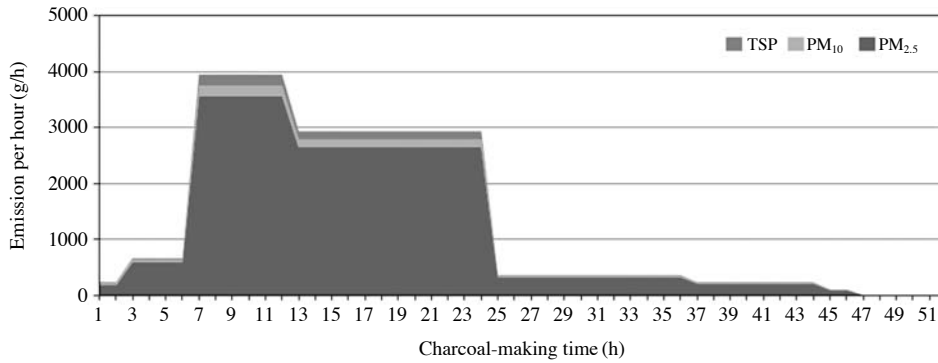


Fig. 7. Hourly variation of PM emission rate from commercial charcoal kiln at the HN #1 sampling site.

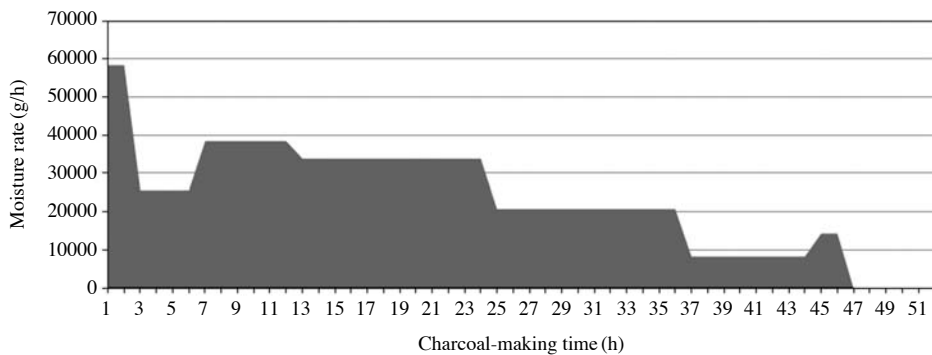


Fig. 8. Hourly variation of moisture emission rate from commercial charcoal kiln at the HN #1 sampling site.

배출량은 초기에 급격하게 증가하다가 중반부터 급격하게 감소하는 경향으로 나타났다. 수분량의 시간 경과에 따른 배출량은 그림 8과 같다. 현장조사 결과

숫가마에서 산정한 시간 경과에 따른 배출량은 초기에 급격하게 증가하다가 중반부터 급격하게 감소하는 경향으로 나타났다.

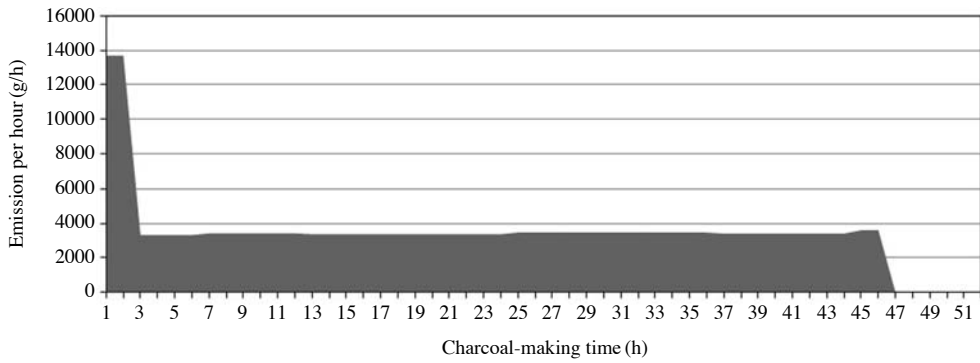


Fig. 9. Hourly variation of CO emission rate from commercial charcoal kiln at the HN #1 sampling site.

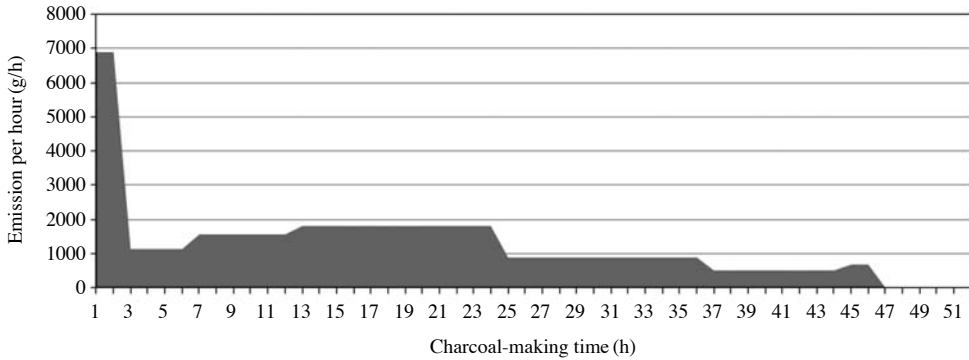


Fig. 10. Hourly variation of TVOC emission rate from commercial charcoal kiln at the HN #1 sampling site.

Table 10. Gaseous emission factors from commercial charcoal kiln. (unit: g/kg-oak)

Site	CO	NO	SO ₂
YC #1	393.2	1.4	0.3
HS #1	113.8	1.3	0.3
JC #1	155.0	0.3	0.0
YJ #1	171.9	0.6	0.2
YP #1	164.1	1.9	0.3
GP #1	169.3	1.1	0.2
HN #1	110.5	0.1	0.0
Average	182.5	1.0	0.2

Table 11. TVOC emission factors from commercial charcoal kiln. (unit: g/kg-oak)

Site	TVOC
YC #1	301.0
HS #1	77.6
JC #1	109.1
YJ #1	36.7
YP #1	67.4
GP #1	114.8
HN #1	24.1
Average	104.4

3. 3. 2 가스상 대기오염물질

숯가마에서 배출되는 가스상 대기오염물질의 배출계수는 표 10과 같다. 숯가마에서 배출되는 배출계수의 평균은 CO 182.5 g/kg-oak, NO 1.0 g/kg-oak, SO₂ 0.2 g/kg-oak으로 나타났다. 숯가마 배출가스의 탄화

시간 경과에 따른 CO 배출량은 그림 9와 같으며, 점화 및 착화 초기에 급격히 증가하였다가 감소하여 말기까지 꾸준히 증가하는 것으로 나타났다. 그리고, NO와 SO₂의 경우 초기 점화 및 착화 시기에만 배출되었으며, 그 이후에 배출되지 않는 것으로 나타났

Table 12. Comparison of concentration and emission factors from commercial charcoal kiln.

Items	This study		
	Concentration	Emission factor	Remarks
TSP	544 ~ 37,443 mg/m ³	42.4 g-PM/kg-oak	Effluent quality standard in Korea 100 mg/m ³
PM ₁₀	517 ~ 35,571 mg/m ³	40.3 g-PM/kg-oak	-
PM _{2.5}	413 ~ 33,792 mg/m ³	38.2 g-PM/kg-oak	-
CO	2 ~ 5%	182.5 g-CO/kg-oak	-
NO	0 ~ 900 ppm	1.0 g-NO/kg-oak	Effluent quality standard in Korea 200 ppm
SO ₂	0 ~ 110 ppm	0.2 g-SO ₂ /kg-oak	Effluent quality standard in Korea 400 ppm
TVOC	820 ~ 10,000 ppm	104.4 g-TVOC/kg-oak	-
Moisture	1.1 ~ 68.6%	536.5 g-H ₂ O/kg-oak	-
O ₂	1 ~ 3%	-	-
Exhaust gas temp.	80 ~ 250°C	-	-
Flow rate	2.3 ~ 2.7 m ³ /min	-	-
pH	3	-	-

다.

숯가마에서 배출되는 TVOC(NMHC)의 배출계수는 표 11과 같다. 지역별 숯가마에서 배출되는 배출계수는 TVOC 104.4 g/kg-oak로 나타났다. 숯가마 배출가스에서 배출되는 TVOC의 시간 경과에 따른 배출량은 그림 10과 같다. 탄화시간 경과에 따른 배출량은 TVOC는 점화 및 착화 초기에 급격히 증가하였다가 감소하여 중반까지 꾸준히 증가하다가 감소하는 것으로 나타났다.

3. 4 숯가마 대기오염물질의 배출특성

본 연구의 현장조사 결과 숯가마에서 배출되는 대기오염물질의 배출계수는 표 12와 같다. 먼지의 배출농도 수준은 413 ~ 37,443 mg/m³으로 나타났으며, 먼지의 배출계수는 38.2 ~ 42.4 g-PM/kg-oak으로 나타났다. 숯가마에서 배출되는 미세먼지의 배출계수는 Kim *et al.* (2010)에 의한 주거용 화목난로의 PM₁₀ 배출계수가 7.7 g-PM/kg-biomass와 비교하면, 매우 높은 수준인 것으로 나타났다. CO의 배출계수는 182.5 g-CO/kg-oak, NO는 1.0 g-NO/kg-oak, TVOC 104.4 g-TVOC/kg-oak으로 나타났다. 이 현장조사를 토대로 개발한 숯가마에서 배출되는 대기오염물질의 배출계수는 각각의 숯가마별로 다소 편차가 크게 나타났다. 이는 각 지역별 숯을 생산하는 기술의 차이와 가마의 형태, 사용하는 탄재인 참나무의 종류와 수분 함유량(건조의 정도) 등의 여러 요인에 따라 다양한 것으로 판단된다.

국내 참숯의 원료로 사용되는 참나무는 대개 6종

으로 구분하며, 줄참나무, 갈참나무, 상수리나무, 굴참나무, 신갈나무, 떡갈나무로 나눌 수 있다. 이 참나무를 이용하여 생산하는 국내 참숯의 생산량은 2000 ~ 2010년에는 연간 평균 약 13,862톤을 생산하고 있으며, 2010년의 경우 연간 참숯 생산량은 9,530톤으로 이중 백탄이 6,390톤(67%), 흑탄이 3,140톤(33%)이었다. 지역별 2010년의 참숯 생산량의 경우 강원도에서 연간 6,010톤으로 가장 많이 생산하였으며, 충청남도, 전라남도에서는 생산량이 없으며, 충청북도에서는 흑탄 생산량이 연간 1,825톤으로 전국에서 가장 많이 생산되었다(National Statistical Office, 2012).

현장조사를 토대로 개발된 숯가마에서 배출되는 미세먼지의 배출량은 2010년에 생산된 참숯 생산량을 백탄의 경우 12.5%, 검탄의 경우 17.5%의 수탄율 고려하여 참나무 사용량을 백탄에 의해 사용된 양은 49,154톤, 검탄에 의해 사용된 양은 17,444톤으로 총 66,600톤으로 산정하였다. 이 참나무 사용량에 미세먼지(TSP)의 배출계수 42.4 g-PM/kg-oak를 고려하면, 약 2,824톤으로 산정되었다. 이는 주로 숯제조 공장에서 배출되는 미세먼지 배출량으로 찻질용 숯가마에서 사용되는 참나무 사용에 따라 배출되는 미세먼지 배출량이 고려되어야 전체 숯가마에서 배출되는 미세먼지 배출량을 산정할 수 있을 것이다. 생물성연소 중 숯가마에서 배출되는 미세먼지의 배출량을 Jang *et al.* (2009)에서는 배출계수는 미국 EPA 자료를 활용하고, 활동도는 전화 실험조사를 통하여 숯제조공장과 찻질용 숯가마를 포함하여 총 12,754톤

으로 산정하여 생물성연소 중에서 미세먼지 배출량이 가장 많은 것으로 규정하였다.

따라서, 숫가마에서 배출되는 미세먼지 배출량을 정확하게 산정하기 위해서는 통계자료 포함되지 않는 찻질용 숫가마에 사용되는 참나무량 등에 대한 활동도 조사가 필요하며, 미세먼지 배출량의 시·공간적 해상도를 높이기 위한 숫제조 공장에 대한 활동도 조사가 필요 할 것으로 판단된다. 본 연구의 배출계수는 현장조사를 토대로 개발된 것으로 모형실험 등을 통한 정확한 배출계수도 추가로 개발될 필요가 있다고 판단된다.

또한, 숫가마에서 배출되는 대기오염물질의 처리를 위한 처리장치의 설계를 위한 미세먼지 및 가스상 대기오염물질의 농도 수준과 부하량 등이 고려되어야 한다. 특히, 가마 1기당 배출가스 유량은 약 2.3~2.7 m³/min로 파악되었고, 배출가스의 온도는 80~250°C로 파악되었다. 다량으로 배출되는 수분량은 목초액으로 pH 3 정도로 파악되었다. 이 참숫 제조 과정에서 발생하는 배출가스와 목초액에는 점성이 높은 목타르가 다량으로 포함되어 있었다. 이 목타르가 대기오염방지장치에 정착되어 많은 문제를 일으키고 있어 정상적인 처리장치의 가동이 어렵게 하고 있는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구는 생물성연소 중 숫제조 공정에서 발생하는 대기오염물질의 배출농도 및 배출계수 등의 배출 특성을 파악하고, 효율적인 처리장치의 설계 및 대기 환경 개선을 위한 기초자료를 제시하기 위하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 국내 참숫 제조 과정의 탄화시간은 숫가마 크기와 운영상의 특성에 따라 약 4~7일이 소요되고, 찻질용 숫가마의 경우 1~2일이 소요됨을 고려하여 시간경과에 따른 먼지 및 가스상 대기오염물질의 농도를 측정 분석 하였으며, TSP, PM₁₀, PM_{2.5} 농도는 400~37,000 mg/m³으로 배출허용기준인 100 mg/m³를 초과하는 것으로 나타났다. 먼지의 대부분은 PM₁₀ 이하의 미세먼지가 약 95% 이상을 차지하는 것으로 나타났으며, 미세먼지 및 초미세먼지의 관리를 위해서는 숫가마에서 배출되는 먼지에 대한

적절한 처리장치가 반드시 필요한 것으로 판단된다. 수분량은 최대 68.6%까지 나타났으며, 점화 초기에는 낮은 수분량을 나타내고, 그 이후 수분량이 매우 빠르게 증가한 후 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 가스상 대기오염물질은 CO 2~5%, NO는 0~900 ppm, SO₂는 0~110 ppm, TVOC는 820~10,000 ppm 수준으로 배출되는 것으로 나타났다.

- 숫가마 제조 공장의 현장조사에 의한 지역별 대기오염물질의 배출계수는 평균적으로 TSP 42.4 g-PM/kg-oak, PM₁₀ 40.3 g-PM/kg-oak, PM_{2.5} 38.2 g-PM/kg-oak, CO 182.5 g-CO/kg-oak, NO 1.0 g-NO/kg-oak, SO₂ 0.2 g-SO₂/kg-oak, TVOC (NMHC) 104.4 g-TVOC/kg-oak으로 각각 산정되었다. 숫가마 배출가스 중의 수분량 배출계수는 490.3~633.8 g-H₂O/kg-oak의 범위이며, 평균적으로 약 536.5 g-H₂O/kg-oak로 산정되었다. 이 수분량은 목초액으로 숫가마에서 배출되는 배출가스 중의 악취의 원인으로서 탄화과정에서 참나무에 포함된 산소와 탄화를 위해 공급된 산소가 결합되어 수분을 형성하면서 각종 미량 물질 등과 초산을 포함하면서 pH 3 정도의 산성을 띄는 것으로 나타났다.
- 숫가마에서 배출되는 탄화시간 경과에 따른 먼지 및 수분량의 배출량은 초기에 급격하게 증가하다가 중반부터 급격하게 감소하는 경향으로 나타났으며, CO의 경우 점화 및 착화 초기에 급격히 증가하였다가 감소하여 말기까지 꾸준히 증가하는 것으로 나타났다. 그리고, NO와 SO₂의 경우 초기 점화 및 착화 시에만 배출되었으며, 그 이후에 배출되지 않는 것으로 나타났다. TVOC는 점화 및 착화 초기에 급격히 증가하였다가 감소하여 중반까지 꾸준히 증가하다가 감소하는 것으로 나타났다.
- 현장조사를 토대로 개발된 배출계수와 2010년의 숫 생산량 통계 자료를 이용한 숫가마에서 배출되는 미세먼지의 배출량은 약 2,824톤으로 추정되었다. 숫가마에서 배출되는 미세먼지 배출량을 정확하게 산정하기 위해서는 통계자료 포함되지 않는 찻질용 숫가마에 대한 활동도 조사가 필요하며, 미세먼지 배출량의 시·공간적 해상도를 높이기 위한 숫제조 공장에 대한 활동도 조사가 필요 할 것으로 판단된다.
- 현장조사 결과, 일부 숫가마는 대기오염방지시설을 갖추고 있지만, 처리장치가 제대로 가동되지 못하

고 있었으며, 참숯 제조 과정에서 발생하는 배출가스에는 점성이 높은 목타르가 대기오염방지장치에 점착되어 많은 문제를 일으키고 있었다. 따라서, 생물성연소 중 참숯 제조 과정에서 발생하는 입자상 대기오염물질 및 가스상 대기오염물질을 처리하기 위한 대기오염방지장치의 설계 및 운영을 위해서는 목타르 제거에 대한 전처리 장치가 반드시 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 2011년 차세대 에코이노베이션기술개발사업 (401-112-018)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Cao, J., G. Xiao, X. Xu, D. Shen, and B. Jin (2013) Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor, *Fuel processing Technology*, 106, 41-47.
- Cho, T.S. (2005) Wood carbonization and characteristics of carbide, *Charcoal and pyroigneous liquor*, 17, 14-23.
- Jang, Y.K., J. Kim, P.S. Kim, Y.I. Shin, H.J. Lee, and M.A. Choi (2009) A study on the estimation of particle matter emission from charcoal kiln, *Proceeding of the 49th Meeting of KOSEA*, 512-513.
- Kim, P.S., Y.K. Jang, J. Kim, Y.I. Shin, J.S. Kim, and J.Y. An (2010) A study on estimation of air pollutants emission from residential wood stove, *J. KOSAE*, 26(3), 276-285.
- Korea Forest Service (2000) *Forest and forestry technology*, 4, 238-242.
- Liao, P., S. Yuan, W. Zhang, M. Tong, and K. Wang (2012) Mechanistic aspects of nitrogen-heterocyclic compound adsorption on bamboo charcoal, *Journal of Colloid and interface Science*, 382(1), 74-81.
- National Statistical Office (2012) *Production performance sheet of forest products forest products*.
- Park, S.B. (2006) *Combustion material and exhaust gas, Charcoal and pyroigneous liquor*, 20, 2-8.
- Park, S.K., S.J. Choi, J.Y. Kim, H.J. Lee, Y.K. Jang, C.K. Bong, J.H. Kim, and U.H. Hwang (2011) A study on the development of particulate matters emission factors from biomass burning : mainly commercial meat cooking, *J. KOSAE*, 27(6), 641-649.
- Park, S.K., S.J. Choi, J.Y. Kim, Y.I. Lee, U.H. Hwang, and T.S. Kim (2012) A Study On Current Situation of a Charcoal Burner about Biomass burning in Korea, *Proceeding of the 54th Meeting of KOSEA*, 49.
- Pastor-Villegas, J., J.F. Pastor-Vallea, J.M. Meneses Rodríguez, and M. García García (2006) Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbent, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 76(1-2), 103-108.
- Pechan (2003) *Method for Developing a National Emission Inventory for Commercial Cooking Processes: Technical Memorandum*.
- Shon, S.H. (2006) Development of zero emission charcoal kiln, *Charcoal and pyroigneous liquor*, 22, 30-36.
- Syred, C., A.J. Griffithsa, N. Syreda, D. Beedieb, and D. Jamesc (2006) A clean, efficient system for producing Charcoal, *Heat and Power (CHaP), Fuel*, 85(10-11), 1566-1578.
- U.S. EPA (1997) *AP-42 Section 9.5 Introduction to Animal & Meat Products Preparation*.