

## 청정연료(LNG) 사용시설의 배출가스 중 FPM과 CPM 발생량 조사

정경원, 김광환, 조완철, 김시영, 정현철

대기환경연구부 산업환경팀

### A Study on FPM and CPM Concentration in the Emission Gas of Power Generation Facility using LNG

Jung Kyung-won, Kim Kwang-an, Cho Wan-chol, Kim Si-young and Jeong Hyeon-chel

*Industrial Environment Team*

#### Abstracts

In this study, the concentration and composition ratio of Filterable particulate Matter(FPM) and Condensable particulate Matter(CPM) and ionic substances (8 types) were investigated in power generation facilities using LNG. In addition, the following conclusions were drawn to investigate the generation characteristics of air pollutants through correlation analysis such as nitrogen oxide and gas burner temperature and emission gas temperature in stack. The composition ratio of particulate matter(TPM, PM10, PM2.5) among the emission gas was 0.025 mg/m<sup>3</sup> of filterable particulate matter and 1.625 mg/m<sup>3</sup> of condensable particulate matter, accounting for 98.5% of TPM, and PM10 accounted for 0.018 mg/m<sup>3</sup> of filterable particulate matter and 0.923 mg/m<sup>3</sup> of condensable particulate matter. In the case of PM2.5, condensable particulate matter accounted for 77.5% with 0.373 mg/m<sup>3</sup> of filterable particulate matter and 1.285 mg/m<sup>3</sup> of Condensable particulate matter. Among the Condensable particulate matter, the composition ratio of organic CPM (Organic CPM, referred to as "OC") and inorganic CPM (Inorganic CPM, referred to as "IC") was 0.705 mg/m<sup>3</sup> and IC 0.920 mg/m<sup>3</sup> for TPM, which were about 50% higher, and OC was 0.288 mg/m<sup>3</sup> and IC was 0.635 mg/m<sup>3</sup> for PM10 was about 2 times higher. As a result of examining the concentration and composition ratio of ionic materials (8 types: Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) among particulate matter, sulfate ions(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) accounted for 47.6 to 52.8% of the total fine dust, showing the highest concentration. Next, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(15.8%) > Cl<sup>-</sup>(13.7%) > Ca<sup>2+</sup>(10.1%) > NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(3.7%), K<sup>+</sup>(3.7%) > Mg<sup>2+</sup>(2.4%) > Na<sup>+</sup> (0.4%) were investigated in order. As a result of examining the correlation between the precursor material and the nitrogen oxide(NO<sub>x</sub>), it was found that there was a positive (+) correlation with the gas burner temperature and a negative (-) correlation with the oxygen concentration. It was investigated that a large amount of nitrogen oxide was instantaneously emitted due to incomplete combustion when the gas burner was turned on (250 ~ 300°C).

**Key words :** Filterable Particulate Matter(FPM), Condensable Particulate Matter(CPM), LNG

## 서 론

사업장 굴뚝에서 배출되는 미세먼지는 입자상물질로 직접 배출되는 1차 입자와 가스상 물질로 배출되어 대기 중에서 화학반응을 일으켜 생성되는 2차 입자로 분류할 수 있다. 1차 입자는 배출시설별로 먼지 배출허용기준을 설정하여 측정 및 관리하고 있다. 하지만 최근 연구에 따르면 대기 환경 중에서 입자형태로 존재할 수 있는 유기 또는 무기물질이 굴뚝내의 고온으로 인해 가스상 형태로 있다가 굴뚝에서 배출되는 즉시 대기 중 공기와 만나 희석되면서 냉각 또는 응축·입자화 과정을 거쳐 응축성 미세먼지로 되는 에어로졸 형태의 미세먼지로 인한 노약자 피해가 심각하다. 또한 이런 형태로 배출되는 TPM의 형태가 FPM(여과성 미세먼지)과 CPM(응축성 미세먼지)으로 미세먼지 입자로서 관리가 필요하다는 연구결과가 발표되고 있다.<sup>1),2),3),4),5)</sup>

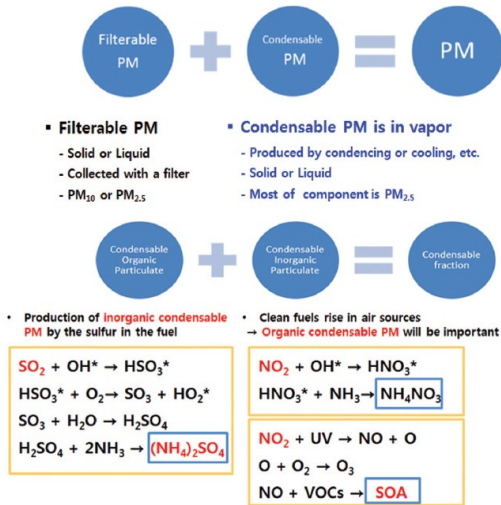


Fig. 1. Configuration of particulate matter.

대기배출원에서 발생하는 미세먼지 중 약 80%가 응축성 미세먼지(CPM)로 이는 배출가스 중 재생성되는 미세먼지로 알려져 있다. 응축성 미세먼지는 질소산화물 및 기타 중금속과 결합하여 초미세먼지를 형성하며, 어린이 등 노약자에게 치명적인 유해물질로, 청정연료(LNG)를 사용하는 시설은 법적으로 방지시설 설치 의무는 대기배출시설로 규정되어 대기오염물질이 발생되어도 제거할 수 있는 방지시설이 없고 특히 재생성되는 응축성 미세먼지에 대한 조사가 전무한 상태이다. 또한 현행 대기환경보전법의 배출허용기준

이 여과성 미세먼지(FPM) 위주의 규제를 하기 때문에 여지(88R)를 통과하는 PM<sub>2.5</sub>와 에어로졸은 규제할 방법이 없다.

「미세먼지 관리 종합대책(2017. 9. 26)」에 따르면 전국 미세먼지 배출원과 발생량을 조사 발표하였는데, 사업장이 38%, 건설기계·선박 16%, 발전소 15% 순으로 미세먼지 발생량이 많아 우리나라 미세먼지의 주 배출원은 사업장에서 발생하는 것으로 발표하였다.<sup>6)</sup> 특히 부산은 도심 내에 소각시설 및 제철·제강시설 등 각종 산업시설이 산재해 있어 미세먼지에 매우 취약하다. 현재 부산은 2개의 생활폐기물 소각시설과 재생연료(RDF), 의료폐기물 소각시설 등이 도심 내 주거지역과 밀접하게 위치하고 있어 주변 지역주민들의 민원이 많은 실정이다. 그리고 청정연료(LNG) 사업장은 방지시설의 설치의무 면제로 각 사업장에서 앞 다투어 연료를 LNG로 바꾸고 있는 추세이다. 이는 바람직한 흐름이나 제철·제강시설은 타 산업시설과 다르게 전기로 및 가열로를 이용하여 직접 제품을 가열하는 구조로 이 과정에서 발생하는 먼지 중 미세먼지에 대한 연구가 부족한 실정이다. 이 배출시설에서 발생하는 PM<sub>10</sub> 중 PM<sub>2.5</sub>의 비율은 약 60~70%에 이른다고 알려져 있다.<sup>7)</sup> 따라서 본 연구에서는 청정연료 사용시설에서 발생하는 미세먼지(TPM) 중 여과성 미세먼지와 응축성 미세먼지의 발생량과 발생비율을 알아보고, 기타 전구물질과의 상관성을 찾는데 그 목적이 있다.

## 대상 및 방법

### 1. 연구대상

본 연구는 청정연료(LNG)를 3,273.6 ton/일 사용하는 사업장으로 1일 전력 생산량이 642.2만kWh를 생산하는 사업장으로 대기배출시설에 대한 방지시설은 방지시설 설치의무 면제시설에 해당되어 시설이다. 그리고 해당 사업장은 2020년부터 「대기관리권역의 대기환경개선에 관한 특별법」에 의해 별도의 허가배출기준을 적용받는다. 따라서 본 연구에서는 사업장에서 배출되는 배출가스 중 TPM 및 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>의 FPM(여과성 미세먼지), CPM(응축성 미세먼지)을 측정하였다. 그리고 TPM 중 양이온(Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)을 분석하였으며 배출가스 중 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>2</sub> 등을 측정하였다. Table 1은 대상 시설의 개요, Table 2는 해당 배출시설의 배출허용기준에 대해 간략하게 설명하였다.

Table 1. The status of combustion facilities in this study

Facility	Capacity	Fuel type	Preventive facility	Stack Temp. (°C)	Flow rate(m/s)	G.C* (MW)
Gas turbine	150 MWh	LNG	Low-NO <sub>x</sub> burner	98	26	642.2

\*GC : Generation Capacity



Fig. 2. Korea Southern Power CO., LTD(BUSAN) & the foreground of unit 8.

Table 2. The criteria of allowing emission gas and particulate matter

Emission facility	Preventive facility	Pollutants	Unit	Emission allowance standard	
				~2019.12.31	2020.1.1.~
#A1~#A8 (gas turbine)	Low-NO <sub>x</sub> burner	SO <sub>x</sub>	ppm	19.6(15)	11.2(15)
		NO <sub>x</sub>	ppm	47.6(15)	23.8(15)
		TPM	mg/Sm <sup>3</sup>	15(15)	10(15)

## 2. 연구방법

### 2.1 TPM, PM10 and PM2.5 측정방법

TPM의 경우 대기오염공정시험기준(ES 01317)과 배출가스 중 미세먼지(PM10 및 PM2.5)<sup>8)</sup>와 미국 EPA 201A Method<sup>9)</sup> (Determination of PM10 and PM2.5 emissions from stationary sources (Constant Sampling Rate Procedure)에 준하여 먼지를 측정하였다. 시료채취에 사용한 여과지(MTL, GP47P-KR Filters)는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, Polytetrafluoro- ethylene) 재질의 직경 47 mm 원형으로 여과지 공극크기(Pore size)가 2 μm이고 두께가 178 μm 재질의 여과지를 사용하였다. 배출가스 중 양이온(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)과 음이온(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)은 IC(Ion Chromagrapy, DIONEX ICS

5000)를 이용하여 분석하였으며, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>는 가스분석기(PG-350, Horiba)<sup>10)</sup>를 이용하여 측정하였다. Fig. 3과 같이 PM2.5와 PM10을 채취하는 측정장비 구성도로 앞부분의 사이클론에서 PM10을 걸러주면 뒤로 이동된 시료가 다시 한번 사이클론을 통과하여 PM2.5 입자가 시료채취 여지에 포집되는 구조이다. 즉 PM10만 채취하려면 앞부분만 장착하고 PM2.5를 채취하려면 두 개의 사이클론을 이용하여 시료를 채취한다. PM10과 PM2.5의 사이클론 사양과 측정장비 구성은 Fig. 3과 같다. PM10은 측정장비 앞부분에서 채취가 되며 PM 2.5는 2차 사이클론을 통과한 먼지가 포집되는 구조이다. PM10과 PM2.5는 동시 측정이 불가능하며 측정을 위해서는 probe를 2대를 사용하던지 별도 채취를 원칙으로 한다.

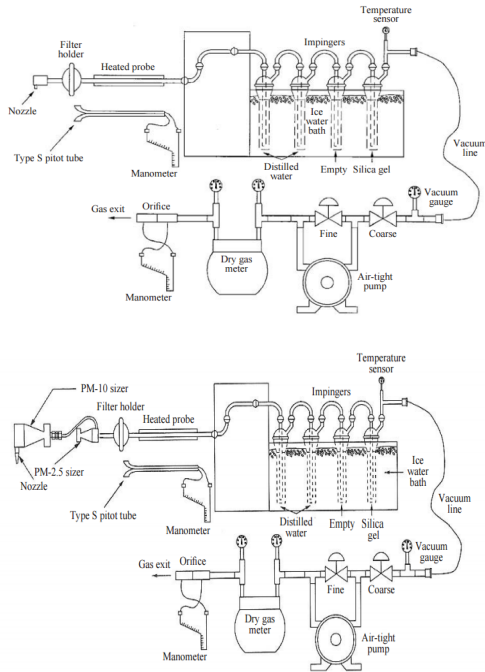


Fig. 3. Flow-chart of TPM, PM10 and PM2.5 sampling in a stack.

각각의 채취시간과 장비의 효율적 이용을 위하여 PM10, PM2.5를 먼저 채취하고 마지막으로 TPM를 채취하는 방법을 이용하였다. 시료채취를 위해 사용한 사이클론은 Fig. 3에 나타난 시료채취장치를 이용하였다. 시료채취량은 대기오염공정시험기준(ES01112)에 준하여 시료채취를 400 L(15 ft<sup>3</sup>)이상으로 명시하였으나, 여과성과 응축성 미세먼지 시료채취량을 동일하게 채취하기 위하여 2m<sup>3</sup> 이상으로 통일하였다.

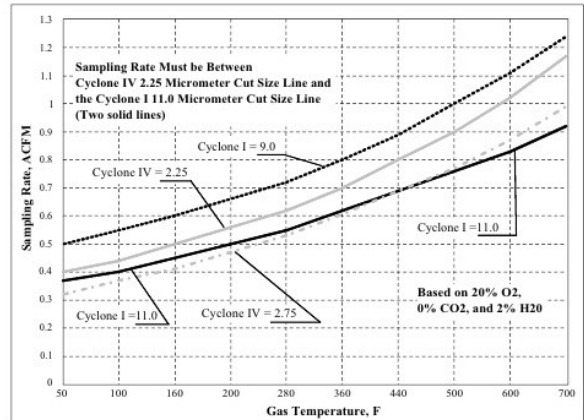


Fig. 4. Acceptable sampling rate for combined cyclone heads.

## 2.2 FPM(여과성 미세먼지)과 CPM(응축성 미세먼지) 측정방법

PM10과 PM2.5의 FPM 시료채취시간은 Fig. 4를 이용하여 Stack 온도가 93°C일 때 미세먼지 최소직경 2.25 μm 이상을 채취할 경우 2.8 m<sup>3</sup>(98.9 ft<sup>3</sup>)의 흡입유량을 채취하려면 약 3시간이 소요된다.<sup>7)</sup> 동시에 CPM의 측정을 위해 Fig. 5와 같이 임핀저 2번과 3번 사이에 여과지필터(GP47P-KR)를 이용하여 전단에서는 FPM을 콘덴서를 거쳐서 나온 시료에 대해서는 CPM을 채취하였다. 해당사업장의 굴뚝 배가스 온도는 약 90 °C로 온도에 의한 응축을 위해 임핀저 1번과 2번은 얼음을 채운 물을 순환시키면서 운전하였으며 3번과 4번 임핀저는 스택샘플러의 수분제거용 임핀저로 이용하였다.

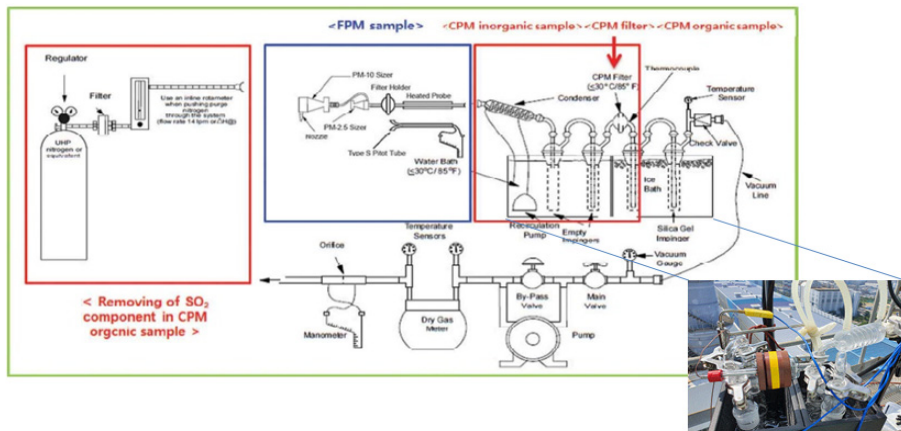


Fig. 5. Flow-chart of FPM and CPM sampling units in a stack.

각각의 채취시간과 장비의 효율적 이용을 위하여 시료채취 하루 전 미리 장비설치를 완료하고, 다음날 PM2.5와 PM10의 미세먼지를 채취하고 마지막 날 TPM을 채취하는 방법을 이용하였다. Fig. 6은 2021년 3월에 현장에서 시료채취하는 시간과 날짜를 당시 TMS 자료에 표시하였다.

시료채취는 총 4회('20년 2회, '21년 2회) 실시하였

으며 Fig. 6에서와 같이 하루만에 시료채취가 어려워 2~3일에 걸쳐 시료를 채취하였다. Fig. 7과 같이 1건당 시료채취 및 회수에 약 3시간이 소요되는 과정을 도식화하였는데 현장에서 유·무기성 시료를 별도로 회수하였다. Table 3은 시료채취일(2021년 3월)의 배출가스 중 질소산화물(NO<sub>x</sub>)과 기타 가스상 물질, 배가스 온도를 나타낸 TMS 자료이다.

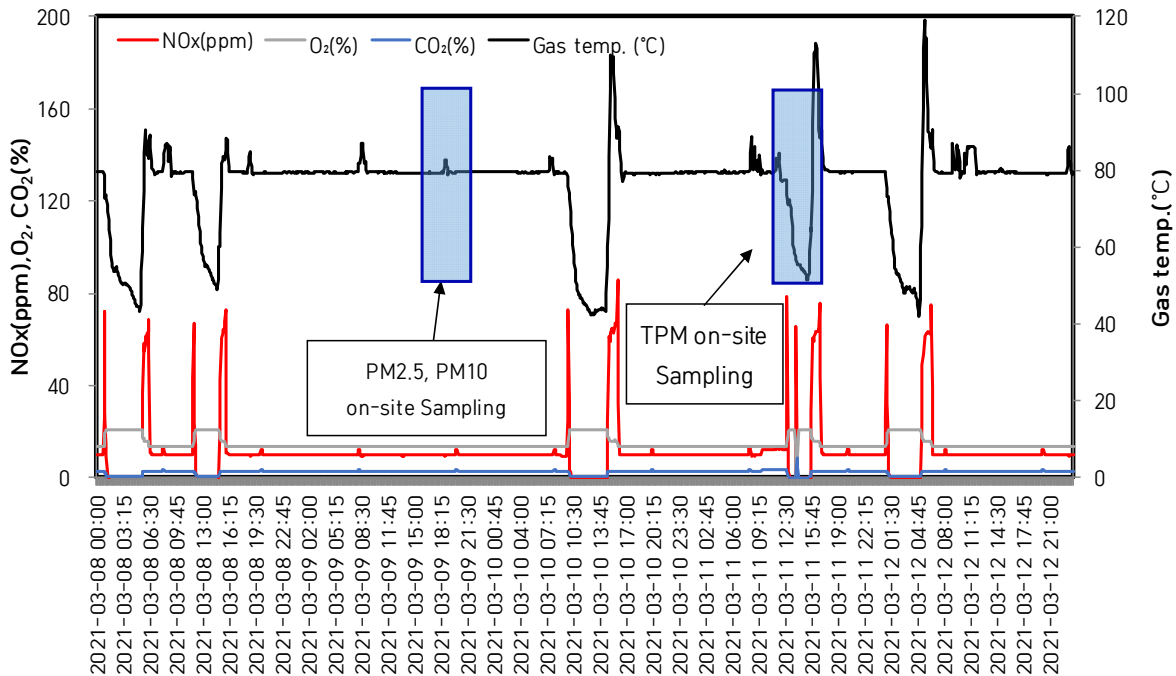


Fig. 6. On-site sampling days of TPM, PM10 and PM2.5 on March 2021.

Table 3. TMS data of on-site sampling days on March 2021

Time	NO <sub>x</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	ET* (°C)	etc
2021-03-09 09:25	9.8	13.5	3.0	79.7	PM2.5, PM10 on-site sampling
2021-03-09 10:25	9.7	13.5	3.0	79.6	
2021-03-09 11:25	9.9	13.5	3.0	79.6	
2021-03-09 12:25	9.8	13.5	3.0	79.3	
2021-03-09 13:25	9.8	13.5	3.0	79.4	
2021-03-09 14:25	9.7	13.5	3.0	79.4	
2021-03-09 15:25	9.8	13.5	3.0	79.4	
2021-03-09 16:25	9.8	13.5	3.0	79.4	
2021-03-09 17:25	9.8	13.5	3.0	79.4	TPM on-site sampling
2021-03-11 12:10	12.3	13.5	3.7	77.3	
2021-03-11 13:55	65.7	0.12	0.0	56.6	
2021-03-11 15:50	29.2	17.4	1.3	65.1	
2021-03-11 16:30	63.7	16.1	2.6	109.8	
2021-03-11 17:10	10.4	13.5	2.9	83.3	

\*ET : Emission gas temperature

현장에서의 시료채취는 Fig. 7에서와 같이 FPM & CPM Sampling collection까지 수행되었으며 현장에서 분리·채취한 무기성과 유기성 시료는 각각의 전처리 과정을 거쳐 농축과 건조를 반복하였다. 아래 그림과 같이 여지와 임핀저의 유·무기성 시료를 각각 채취하고 건조하는 과정을 도식화하였다.

Fig. 8은 현장에서 채취한 유·무기성 시료를 각각의 분리·추출과정을 거쳐 감압건조기에서 1주간 건조 후 무게를 측정하는 과정을 나타내었다.

응축성 미세먼지와 여과성 미세먼지는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 시료채취기(Probe) 앞단에 여과성 필터(PTFE, GP47P-KR)를 장착한 사이클론을 준비하고 임핀저 2번과 3번 사이에 응축성 필터를 장착한 필터기구를 준비하여 동시에 여과성과 응축성 미세먼지를 포집하게 된다. 미세먼지 포집시간은 약 2시간으로 포집하는 동안 임핀저에는 얼음과 순환펌프를 가동시켜 콘덴서에서 가스온도를 떨어뜨려 필터에 응축될 수 있도록 장비세트를 준비한다. 그리고 포집이 끝나면 응

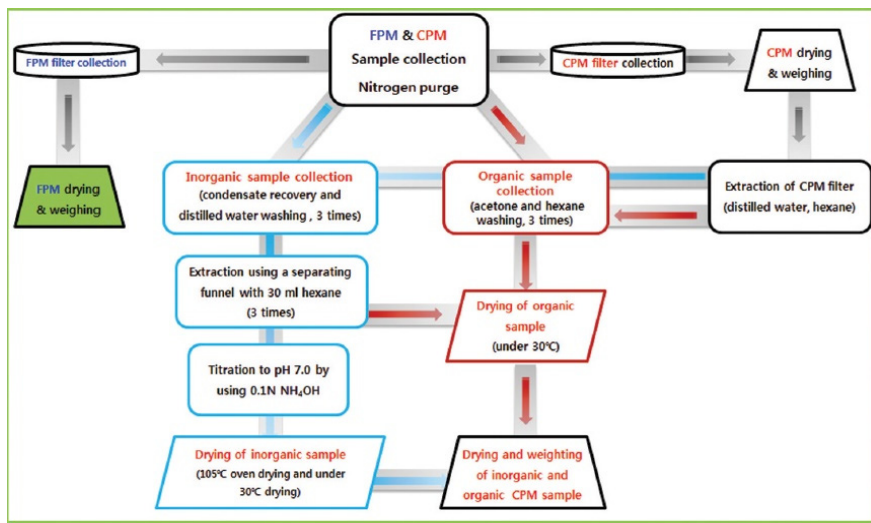


Fig. 7. Flow-chart of FPM and CPM sampling method on the stack.

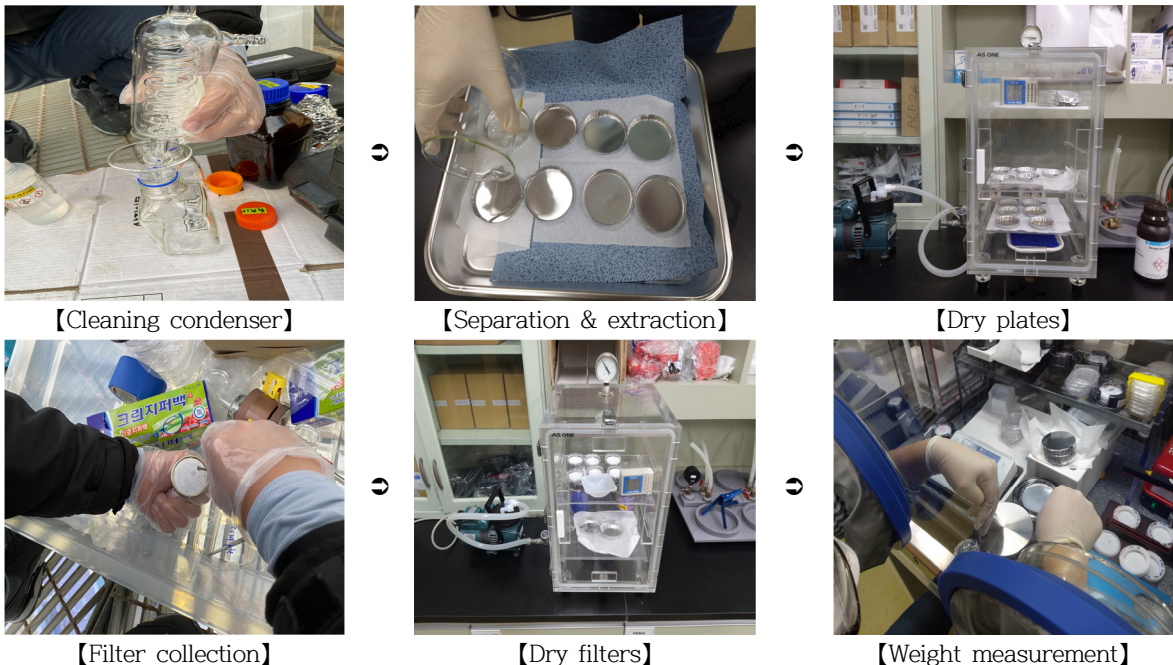


Fig. 8. On-site sampling and analytical procedures in the lab.

축성 여과필터 전단까지 3차 증류수로 3회 세척하여 무기성 시료병에 담고, 콘텐서와 3, 4번 임핀저를 톨루엔과 핵산으로 각 3회 세척하여 유기성 시료병에 담는다. 각각의 여지는 건조와 항량을 거쳐 무게를 측정하며( $10^{-5}$  mg) 그 뒤 여지를 증류수와 톨루엔&핵산이 침적시켜 초음파세척기로 각 3회 추출시켜 굴뚝에서 채취한 유·무기성 시료와 합친다. 무기성 시료는 드라이 오븐( $105^{\circ}\text{C}$ )에서 10 mL 까지 건조시키고 유기성 시료는 수욕조에서 10 mL 까지 건조시킨다. 알루미늄 접시에 각각의 용매를 담아 감압( $0.08\text{ MPa}$ ) 데시케이트에서 약 2주정도 완전 건조시킨 후  $10^{-5}$  mg 까지 무게를 측정한다. Fig. 9는 현장에서 시료채취과정과 실험실에서의 분석과정을 나타내었다.

청정연료(LNG)를 사용하는 발전시설에서 배출되는 미세먼지 중 총먼지(TPM) 별 여과성과 응축성 미세먼지(평균농도,  $\text{mg}/\text{m}^3$ )는 여과성 미세먼지의 경우 TPM 1.650 중 0.025로 1.5 %를 차지하였으며, 응축성(CPM) 미세먼지는 1.625로 98.5 %를 차지하는 것으로 조사되었다. 즉 입자상물질 중 응축성 미세먼지가 대부분을 차지하여 2차로 재생성되는 미세먼지가 많음을 시사한다. 그리고 응축성 미세먼지 중 무기성과 유기성은 0.920과 0.705로 비슷한 비율을 나타내는 것으로 조사되었다. 이는 2014년 국립환경과학원에서 조사한 『배출가스 중 미세먼지 측정법 개선에 관한 연구』<sup>1)</sup>에도 LNG를 사용하는 배출시설에 결과도 유사하다.

Fig. 10은 응축성 미세먼지(CPM)의 유·무기성을 도식화한 그림으로 CPM 1.625  $\text{mg}/\text{m}^3$  중 무기성 미세먼지가 약 57 %, 유기성미세먼지가 약 43 %를 차지하는 것으로 조사되었다. 이는 발전시설의 주 연료인 LNG

### 3.1 연구결과

#### 3.1 총먼지(TPM : Total Particulate Matter) 농도

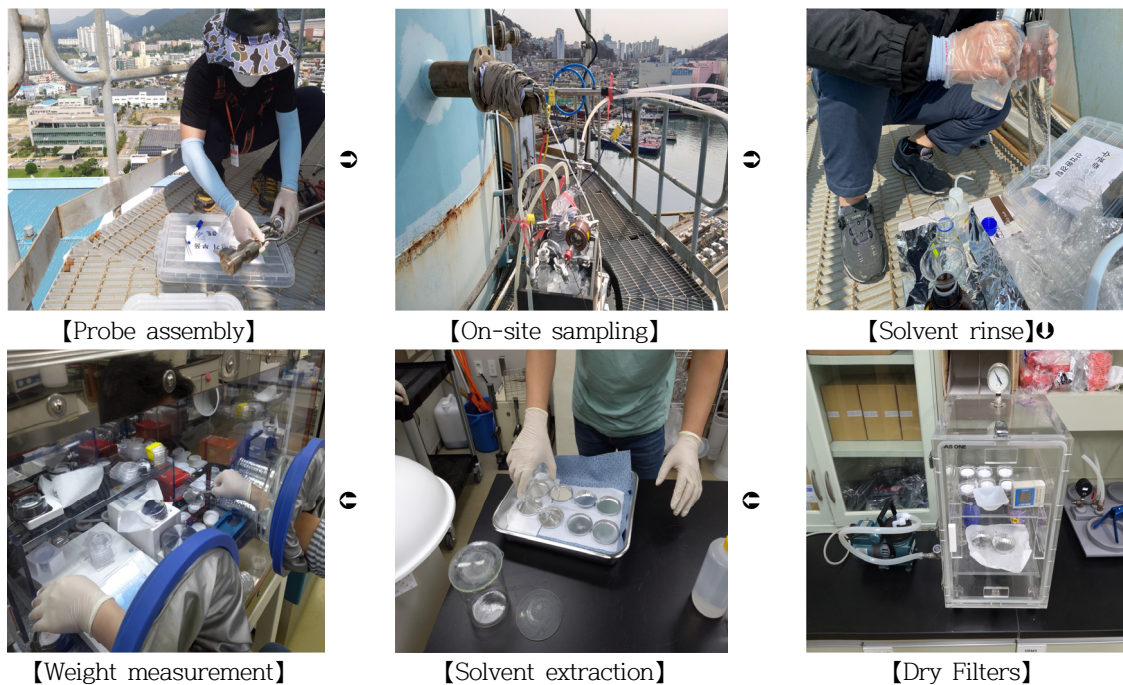


Fig. 9. FPM and CPM sampling and analytical procedures.

Table 4. FPM & CPM concentration and fraction ratio of TPM

Particulate matter	TOTAL		CPM	
	FPM (n=4)	CPM (n=4)	Inorganic (n=4)	Organic (n=4)
TPM ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	1.650		0.920	0.705
	0.025	1.625		
Fraction (%)	1.5	98.5	56.6	43.4

는 주성분인 메탄(CH<sub>4</sub>)이 약 90 % 이상으로 구성되어 있어 응축성 미세먼지 중 무기성 미세먼지가 다소 많음을 알 수 있다. 또한 석탄이나 소각시설에서 발생할 수 있는 응축성 미세먼지와는 성상<sup>2)</sup>이 다르다는 것을 알 수 있다.

### 3.2 미세먼지(PM10) 농도

PM10의 경우도 TPM과 유사한 결과를 나타내었는데 미세먼지(PM10) 별 여과성과 응축성 미세먼지(평균농도, mg/m<sup>3</sup>)는 여과성 미세먼지의 경우 PM10 0.941 중 0.018로 약 2 %를 차지하였으며, 응축성(CPM) 미세먼지는 0.923으로 98.1 %를 차지하는 것

으로 조사되었다. 이는 TPM과 유사한 결과로 미세먼지 중 응축성 미세먼지가 차지하는 비율이 약 98 % 이상으로 조사되었다. 그리고 응축성 미세먼지 중 무기성과 유기성은 0.635와 0.288로 응축성 미세먼지 중 무기성분이 많은 것으로 조사되었는데 이는 총미세먼지의 성상과 비슷한 경향으로 조사되었다.

Fig. 11은 응축성 미세먼지(CPM)의 유·무기성을 도식화한 그림으로 CPM 0.923 mg/m<sup>3</sup> 중 무기성 미세먼지가 약 69 %, 유기성 미세먼지가 약 31 %를 차지하는 것으로 조사되었다. 이는 TPM의 CPM 결과와 유사한 수치로 응축성 미세먼지 중 무기성이 약 2배정도 많은 것으로 조사되었다.

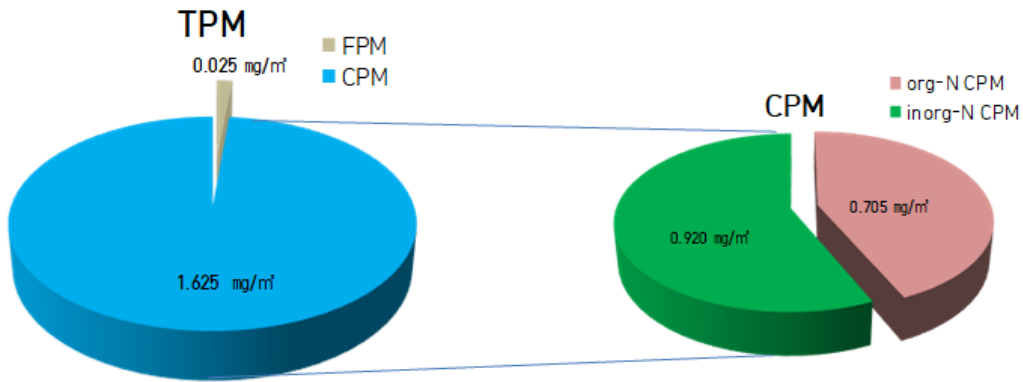


Fig. 10. The ratio of organic to inorganic CPM in TPM.

Table 5. PM10 and CPM concentration and fraction ratio of TPM

Particulate matter	TOTAL		CPM	
	FPM (n=4)	CPM (n=4)	Inorganic (n=4)	Organic (n=4)
PM10 (mg/m <sup>3</sup> )	0.941		0.635	0.288
	0.018	0.923		
Fraction (%)	1.9	98.1	68.8	31.2

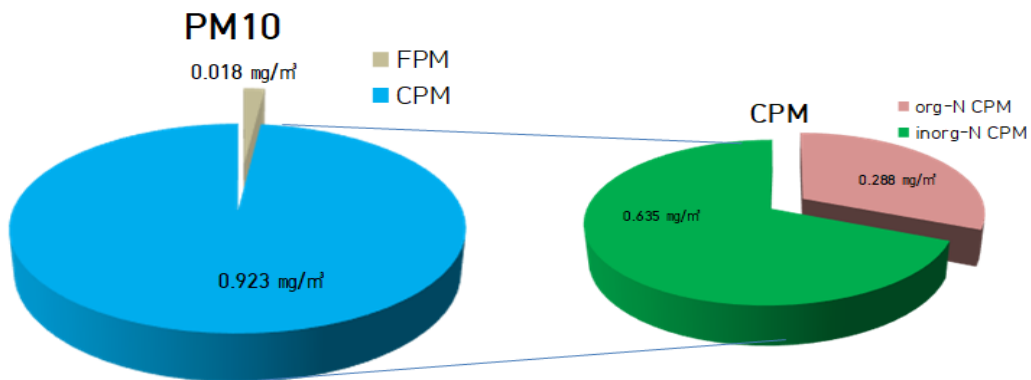


Fig. 11. Ratio of organic to inorganic CPM in PM10.



3.3 초미세먼지(PM2.5) 농도

PM2.5는 TPM과 PM10과는 조금 다른 결과를 나타내었다. 즉 PM2.5의 초미세먼지(평균농도, mg/m<sup>3</sup>) 1.658 중 여과성 미세먼지 0.373으로 22.5 %, 응축성 미세먼지 1.285로 77.5 %로 여과성 미세먼지의 비중이 TPM과 PM10보다 다소 높았다. 그리고 응축성 미세먼지 중 무기성과 유기성은 0.677과 0.608로 TPM의 유·무기성미세먼지와 유사한 결과를 나타내었다.

Fig. 12는 응축성 미세먼지(CPM)의 유·무기성을 도식화한 그림으로 TPM의 CPM 결과와 유사한 수치로 응축성 미세먼지 중 무기성이 약간 높은 것으로 조사되었다.

3.4 응축성 미세먼지(CPM) 중 이온물질 농도 및 구성비

응축성 미세먼지 중 양이온 5종(Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)에 대한 조사결과 '20. 8월 분석에서 일시적으로 암모늄 이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)의 증가가 있었으나 전체적인 추세는 아닌 것으로 판단된다. 칼슘 이온(Ca<sup>2+</sup>)이 타 이온에 비해 높게 나타났으며 이러한 경향은 국내 논문(발전시설에서의 여과성 및 응축성 먼지 배출특성 연구<sup>11)</sup>, 김나래 외 4명, 한국도시환경과학회지 제20권 1호, 2020. 3.)에서도 발표가 된 바가 있다. 한편 음이온 3종(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)에 대한 분석결과 황산염 이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 47.6 ~ 52.8 %로 입자상 물질 중 전체평균 50.3 %로 가장 많은 농도를 나타내었다. 그 다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 12.0 ~ 18.9 %, Cl<sup>-</sup> 12.0 ~ 16.9 %로 나타

Table 6. PM2.5 and CPM concentration and fraction ratio of TPM

Particulate matter	TOTAL		CPM	
	FPM (n=4)	CPM (n=4)	Inorganic (n=4)	Organic (n=4)
PM2.5 (mg/m <sup>3</sup> )	1.658		0.677	0.608
Fraction (%)	22.5	77.5	52.7	47.3

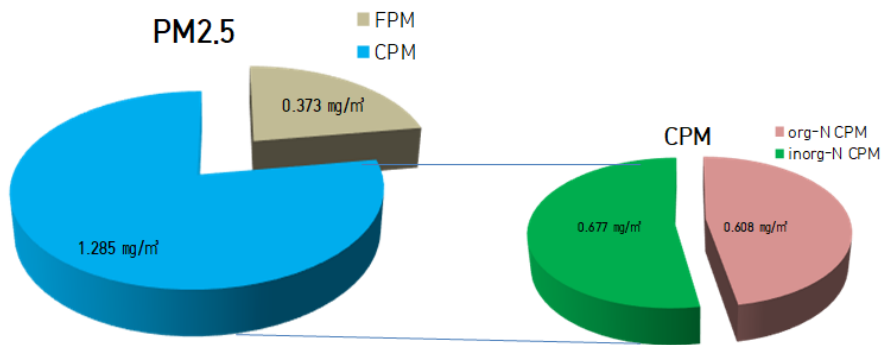


Fig. 12. Ratio of organic to inorganic CPM in PM2.5.

Table 7. Cation and anion concentration of TPM, PM10 and PM2.5

Item	Particulate Matter (mg/m <sup>3</sup> )						
	TPM (n=4)	rate(%)	PM10 (n=4)	rate(%)	PM2.5 (n=4)	rate(%)	
Cation	Na <sup>+</sup>	0.000	0.0	0.022	1.0	0.014	0.3
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.014	0.7	0.221	10.3	0.011	0.2
	K <sup>+</sup>	0.091	4.5	0.076	3.5	0.130	2.9
	Mg <sup>2+</sup>	0.069	3.4	0.038	1.8	0.084	1.9
	Ca <sup>2+</sup>	0.293	14.6	0.152	7.1	0.379	8.4
Anion	Cl <sup>-</sup>	0.242	12.0	0.260	12.1	0.762	16.9
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.241	12.0	0.355	16.6	0.854	18.9
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.061	52.8	1.018	47.6	2.276	50.5

났다. 응축성 미세먼지 중 양음이온의 전체적 비율을 보면  $SO_4^{2-}$ 이 50.3 %로 가장 많은 비율을 차지하였으며 그 다음으로  $NO_3^-$ (15.8 %) >  $Cl^-$ (13.7 %) >  $Ca^{2+}$ (10.1 %) >  $NH_4^+$ (3.7 %),  $K^+$ (3.7 %) >  $Mg^{2+}$ (2.4 %) >  $Na^+$ (0.4 %) 순으로 조사되었다. 이는 미세먼지 이온물질의 일반적 경향으로 본 연구에서도 같은 경향을 나타내었다.

### 3.5 가스상 물질 농도

청정연료(LNG)를 연료로 사용하는 가스터빈에서 발생할 수 있는 가스상 물질은 질소산화물( $NO_x$ )과 이산화탄소( $CO_2$ ) 및 일산화탄소( $CO$ )가 대부분을 차지한다.

본 발전시설은 총 8기의 가스터빈이 교대로 가동되고 있으며 7, 8번 가스터빈은 상시 가동 발전시설이다. 그러나 봄, 가을에 전력소비량이 작아지면 현재 태양열로 전환하고 있어 빈번히 가스터빈이 꺼지는 경우가 있다. 아래 그림에서 보듯이 가스터빈이 켜질 때와 꺼질 때 질소산화물의 농도증가가 두드러져 나타남을 알 수 있다.

가스터빈(#8호기)의 경우 질소산화물은 7.0 ~ 8.3 ppm으로 평균 7.7 ppm을 유지하고 있었으며 이때의 산소농도는 13.1 ~ 14.4 %로 평균 13.7 %로 조사되었다.

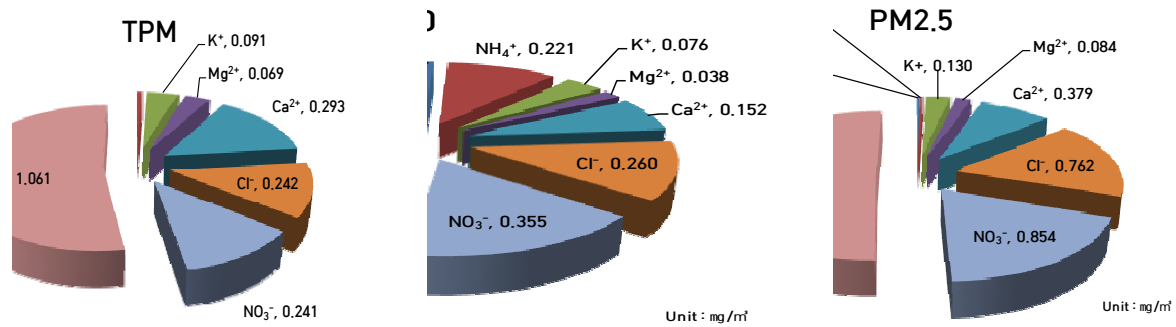


Fig. 13. Concentration of ionic matter in TPM, PM10 and PM2.5.

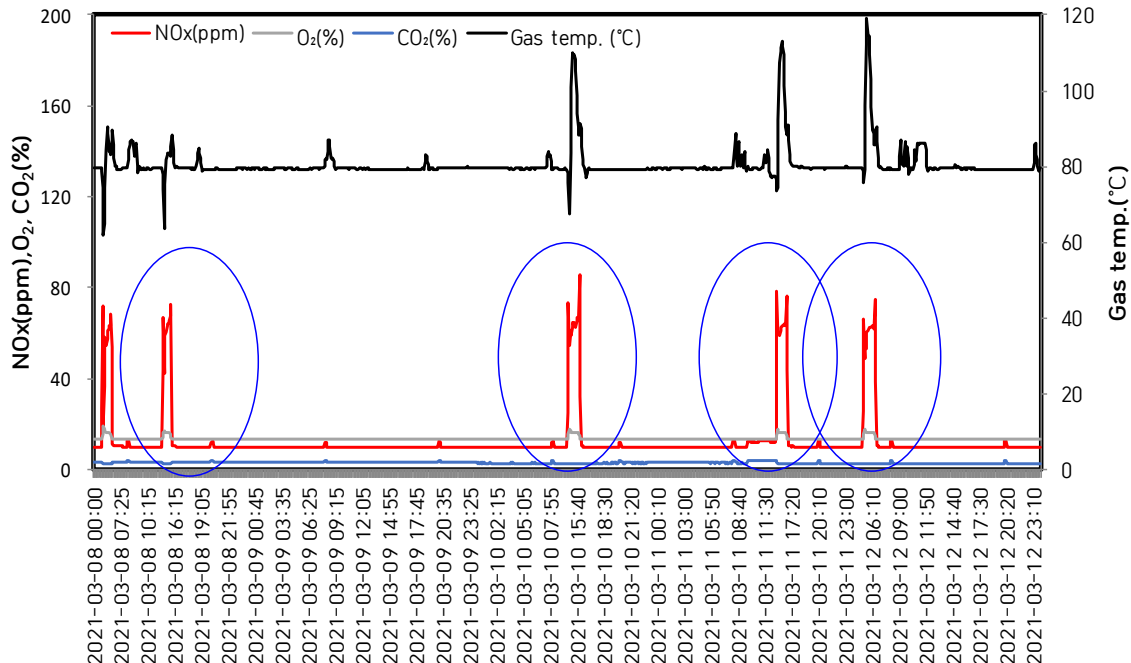


Fig. 14. Variation of  $NO_x$  and  $CO_2$  concentration by gas burner temperature change (at stack #8 in March, 2021).

Table 8. Gas concentration of stack #8 at on-site sampling day

Emission facility	Times	NO <sub>x</sub> (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)
Gas turbine (fuel: LNG)	1st	8.3	0.0	1.0	4.3	14.1
	2nd	7.8	0.0	1.3	4.1	13.3
	3rd	8.2	0.0	2.0	4.2	13.1
	4th	7.0	0.0	2.0	4.0	13.2
	5th	7.1	0.0	1.3	3.8	14.4
	6th	7.5	0.0	1.5	4.0	14.0
AVG		7.7	0.0	1.5	4.1	13.7

\* 1st : 2020. 8. 10., 2nd : 2020. 9. 10., 3rd : 2020. 9. 11., 4th : 2021. 3. 9.,  
5th : 2021. 8. 19., 6th : 2021. 8. 20.

Fig. 15와 같이 가스버너 온도변화에 따른 질소산화물과 이산화탄소의 발생농도변화를 볼 때 가스버너가 꺼질 때(burner off)보다 켜질 때(burner on) 농도변화가 심하며(Fig. 15 원형 참조) 그 발생농도도 증가함을 알 수 있다. 그 온도범위는 250 ~ 300 °C사이에서 발생하였으며 질소산화물 최고농도가 약 90 ppm까지 상승하는 것으로 조사되었다. 한편 이산화탄소는 기동시 많이 발생하는 가스상 물질로 켜질 때 순간적으로 약 10 %까지 증가하는 것으로 조사되었다. 이번 결과를 볼 때 가스버너의 경우 꺼질 때 보다 켜질 때 주의가 필요하며 열적 질소산화물(Thermal NO<sub>x</sub>)에 대한 대비가 필요할 것으로 판단된다.

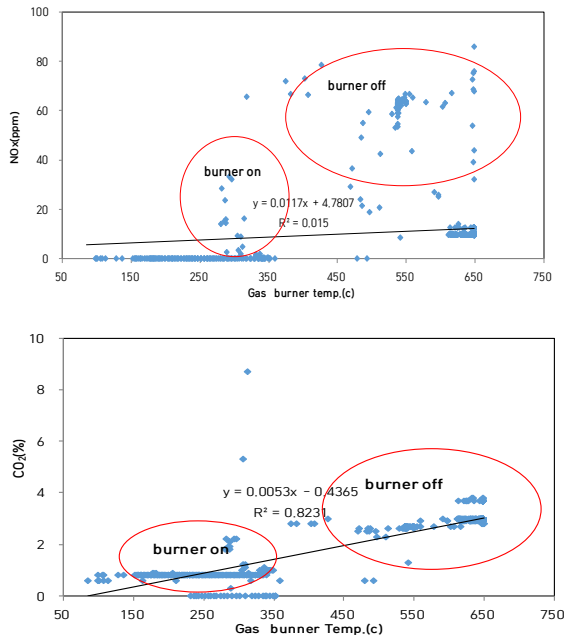


Fig. 15. Variation of NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> concentration by gas burner temperature change (gas turbine #8 stack in March, 2021).

Fig. 16은 산소농도변화에 따른 질소산화물과 이산화탄소 변화의 비를 나타낸 그림으로 질소산화물은 산소와 음(-)의 관계( $y = -0.0062x + 4.8806$ )를 나타내었으며 변화의 비가 1을 넘는 경우가 가스버너가 켜질 때(burner on)와 꺼질 때(burner off) 많이 발생하는 것으로 나타나(Fig. 16 원형 참조) 순간적 질소산화물 발생량 증가에 대비한 운전조건의 변화가 있어야 할 것으로 판단된다. 한편 이산화탄소의 경우 변화의 비가 대부분 1이하로 조사되어 발생농도의 변화폭이 크지 않고 산소와 양(+)의 관계( $y = 0.0004x - 0.0574$ )를 나타내어 가스버너 온도가 증가할 때 이산화탄소의 농도도 증가하나 그 변동폭은 작은 것으로 나타났다.

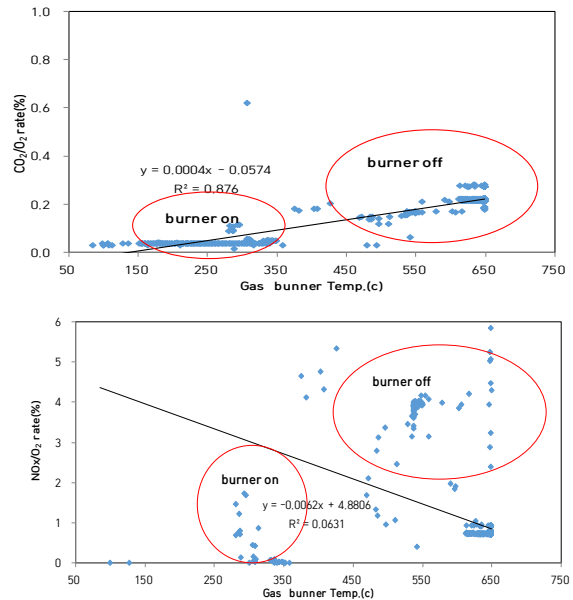


Fig. 16. O<sub>2</sub> to NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> rate by gas burner temperature change(gas turbine #8 stack in March, 2021).

### 3.6 가스상 물질과의 상관성 검토

미세먼지 발생 전구물질로 알려진 질소산화물(NO<sub>x</sub>)에 대한 가스버너 온도(GT), 배출가스 온도(ET), 산소농도, 이산화탄소 농도 등과의 상관성 분석을 통해 질소산화물 농도 증가에 기여하는지를 알아보았다. 먼저 1차 측정시('20. 8. 20.) 각 대기오염물질과 질소산화물과의 상관분석 결과 Table 9와 같이 가스버너 온도와 양(+의 상관성(0.4), 산소농도와 음(-)의 상관성(-0.4)을 보였다. 이는 연소기 기동시 연소기내 온도 증가에 의한 질소산화물의 증가가 나타나는 것으로 판단된다.

Table. 9 Correction of CO<sub>2</sub>, burner and emission gas temperature by NO<sub>x</sub>

Item	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	GT	ET	NO <sub>x</sub>
CO <sub>2</sub>	1				
O <sub>2</sub>	-0.8105	1			
GT	0.8852	-0.9421	1		
ET	0.7392	-0.8178	0.8280	1	
NO <sub>x</sub>	0.3520	-0.4189	0.4035	0.1796	1

\* GT(Gas burner temp.), ET(Emission gas temp.), n=780 in Oct. 2020

한편 Table 9는 확정데이터와 비확정데이터를 합쳐 해석한 결과로 초기 가스버너의 기동시 질소산화물이 증가하는 나타났으나 현행 발전시설의 배출허용기준 적용시 TMS 데이터 확정은 가동개시와 재가동시 4시간 동안의 데이터는 비확정데이터로 간주하고, 가동중 지시 연료 투입 및 촉매제 투입이 중지되는 시점으로부터 2시간 동안의 데이터도 비확정데이터로 간주하므로 본 상관성 결과와 상이하게 도출될 수 있음을 고려하여야 한다.

따라서 질소산화물의 상승은 가스터빈의 기동시 연소기 온도 증가에 따른 순간적으로 질소산화물 발생량이 증가하며 이는 운전초기 온도상승 과정에서 열적 질소산화물(Thermal NO<sub>x</sub>)의 배연탈질 효율이 낮아 배출농도가 증가하는 것으로 사료된다. 따라서 연소기 온도가 낮아도 반응할 수 있는 저온탈질촉매(Low temperature active SCR catalyst)의 도입이 적절할 것으로 판단된다. 또한 순간적 질소산화물의 상승을 막기 위해서 저녹스 버너와 연소기 온도변화 발생 시 보조연료사용, 연소기 내 산소농도를 낮추는 운전방법 등으로 순간적 질소생성을 억제시킬 수 있

다. 그러나 SCR (Seletive Catalytic Reduction, 선택적촉매환원법)과 같은 배연탈질 기술을 사용하는 것이 좋으나 운영비 등 유지관리비 상승과 운전 숙련공 등이 필요한 단점이 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 청정연료(LNG)를 사용하여 발전시설에 대해 미세먼지(TPM, PM10, PM2.5 중 여과성 미세먼지와 응축성 미세먼지의 농도 및 구성비와 이온성 물질(8종)에 대해 알아보았다. 또한 질소산화물과 가스버너 온도, 배출가스온도 등 상관성 분석을 통해 대기오염물질 발생특성을 조사한 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 배출가스 중 미세먼지별(TPM, PM10, PM2.5) 성분비는 TPM의 경우 여과성 미세먼지 0.025 mg/m<sup>3</sup>, 응축성 미세먼지 1.625 mg/m<sup>3</sup>으로 응축성 미세먼지가 98.5%, PM10의 경우 여과성 미세먼지 0.018 mg/m<sup>3</sup>, 응축성 미세먼지 0.923 mg/m<sup>3</sup>으로 응축성 미세먼지가 98.1%, PM2.5의 경우 여과성 미세먼지 0.373 mg/m<sup>3</sup>, 응축성 미세먼지 1.285 mg/m<sup>3</sup>으로 응축성 미세먼지가 77.5 %를 차지하는 것으로 조사되었다. 한편 PM2.5의 여과성과 응축성 미세먼지 비율이 TPM과 PM10과 다른 것은 시료채취가 동시에 이루어지지 않아 생긴 결과로 판단된다.
2. 응축성 미세먼지 중 유기성(Organic CPM, 이하“OC”)과 무기성 (Inorganic CPM, 이하“IC”)의 성분비는 TPM의 경우 OC 0.705 mg/m<sup>3</sup>, IC 0.920 mg/m<sup>3</sup>, PM10의 경우 OC 0.288 mg/m<sup>3</sup>, IC 0.635 mg/m<sup>3</sup>, PM2.5의 경우 OC 0.608 mg/m<sup>3</sup>, IC 0.677 mg/m<sup>3</sup>으로 일반적으로 무기성 미세먼지가 1.1 ~ 2.2 배 정도 높게 나타났다. 이는 소각시설과는 다르게 가스연료를 사용하는 시설에 공통적인 결과이다.
3. 미세먼지 중 이온성물질(8종 : Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 농도 및 구성비를 조사한 결과 미세먼지 중 황산염이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 47.6 ~ 52.8 %로 미세먼지 중 전체평균 약 50 %를 차지하여 가장 많은 농도를 나타내었다. 그 다음으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(15.8 %) > Cl<sup>-</sup>(13.7 %) > Ca<sup>2+</sup>(10.1 %) > NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(3.7 %), K<sup>+</sup>(3.7 %) > Mg<sup>2+</sup>(2.4 %) > Na<sup>+</sup>(0.4 %) 순으로 조사되었다.
4. 질소산화물(NO<sub>x</sub>)에 대한 전구물질(가스상 물질)과

의 상관성 검토결과 가스버너 온도와 양(+)의 상관성(0.4), 산소농도와 음(-)의 상관성(-0.4)을 보였다. 이는 가스버너가 켜질 때(burner on, 250 ~ 300 °C) 연소기 온도상승에 따른 열적 질소산화물(Thermal NO<sub>x</sub>)이 순간적으로 많이 배출되는 것으로 조사되었다.

- 따라서 연소기내 온도가 낮은 상태에서 반응할 수 있는 저온탈질촉매(Low temperature active SCR catalyst)방법의 도입이 필요할 것으로 사료되며, 연소기 내 온도변화에 따른 순간적 질소산화물의 상승을 막기 위하여 저녹스버너 사용 및 연소기 온도변화 발생 시 보조연료 사용, 연소기 내 산소농도를 낮추는 운전방법 등을 이용할 수 있다. 그리고 질소산화물 생성을 근원적으로 차단하기 위해서 SCR (Seletive Catalytic Reduction, 선택적촉매 환원법)과 같은 배연탈질 기술을 사용하는 것이 좋으나 운영비 등 유지관리비 상승과 운전 숙련공 등이 필요한 단점이 있다.

### 사 사

본 연구는 “환경분야 시험검사의 국제적 적합성 기반구축사업”에 따른 예산지원을 받아 수행함

### 참고문헌

- 국립환경과학원, “배출가스 중 미세먼지 측정법 개선에 관한 연구 (I)”, pp.8~18(2014).
- 공부주 외 9, “배출가스 중 응축성 미세먼지 특성 연구”, 한국대기환경학회, Vol.32, No.5, pp.501~512(2016).
- 이임학, “응축성 먼지를 고려한 국내 미세먼지 배출 현황”, 공기청정기술(*Air Cleaning Technology*), Vol.31, No.1, pp.31~33(2018).
- 임슬기, “연소 배기가스 중 응축성 먼지측정 방법에 관한 비교 연구”, 한서대학교 환경공학과 석사학위논문, pp.9~12(2018).
- 유정훈, “연소 배기가스 중 SO<sub>2</sub> 농도에 따른 응축성 먼지 농도변화에 관한 연구”, 한서대학교 환경공학과 석사학위논문, pp.9~11(2017).
- 환경부, “미세먼지 관리 종합대책(2017. 9. 26.)” pp.2~4(2017).
- 김병욱 외 5, “제철제강시설의 대기오염물질 배출 특성 및 배출계수 산정”, *J Enviro Health Sci*, Vol47. NO3, pp.259~266(2021).
- 국립환경과학원, “대기오염공정시험기준 ES 01317.1b (배출가스 중 미세먼지(PM-10 및 PM-2.5))”, 제 2021-61호.
- EPA method 201A, “Determination of PM10 and PM2.5 Emissions from Stationary Sources (Constant Sampling Rate Procedure)”, pp.18~20(2010).
- Thomas Kelly외 6, “Environmental Technology Verification Report-Horiba PG-250 Portable Emission Analyzer”, U.S. EPA, pp.2~3(1999).
- 김나래 외 4, “발전시설에서의 여과성 및 응축성 먼지 배출특성 연구”, *J Korean Society of Urban Environment*, Vol20. NO1, pp.1~8(2020).