

고정 오염원의 연소과정에서 발생하는 먼지를 측정하기 위한 희석방법 연구동향

우 창 규¹⁾ · 김 학 준¹⁾ · 김 용 진¹⁾ · 한 방 우^{1)*} · 강 수 지²⁾ · 천 성 남²⁾
¹⁾한국기계연구원 환경기계연구실, ²⁾전력연구원 청정발전연구소
(2017년 11월 14일 투고, 2017년 11월 22일 수정, 2017년 11월 29일 게재확정)

Dilution methods for combustion aerosol measurement from stationary emission sources: A review

Chang Gyu Woo¹⁾, Hak-Joon Kim¹⁾, Yong-Jin Kim¹⁾, Bangwoo Han^{1)*}, Su Ji Kang²⁾, Sung-Nam Chun²⁾
¹⁾*Department of Eco-Machinery Systems, Korea Institute of Machinery & Materials*
²⁾*Clean Power Generation Laborator, KEPCO Research Institute*

(Received 14 November 2017; Revised 22 November 2017; Accepted 29 November 2017)

Abstract

For precise particle measurements in combustion environments, various dilution sampling methods were compared. Dilution equipments using dilution tunnels and hot/cold dilution with porous tube dilutors were most frequently used so far. The combination of porous tube dilutor and ejector dilutor has relatively small footprint, and it results in lower particle losses compared to other methods. To determine the portion of condensable particulate matter, proper temperature control and flow control is required.

Keywords: sampling, PM10, PM2.5, dilution

* Corresponding author.

Tel : +82-42-868-7068, Fax: +82-42-868-7284

E-mail : bhan@kimm.re.kr

1. 서론

우리나라에서 미세먼지에 대해 관심이 증가하면서 많은 기사와 연구결과가 보고되고 있다. 발전소, 시멘트 제조업, 철강 산업 등과 같은 고정 오염원에서는 다양한 배출물질이 발생된다(Lighty et al., 2000). 이 중 먼지 전체(TSP)는 측정되고 있으나 미세먼지(PM₁₀)나 초미세먼지(PM_{2.5})만의 농도는 측정되고 있지 않은 상태이다. 미국, 유럽 등 국외에서는 고정오염원에서의 PM_{2.5}의 배출허용기준을 따로 설정하고 있지는 않다. 우리나라는 2015년부터 PM_{2.5} 대기환경기준(일평균 50 µg/m³, 연평균 25 µg/m³)을 신설하여 시행하고 있다. 이에 대해 고정 오염원에서 배출되는 PM₁₀, PM_{2.5} 등의 먼지 배출량에 대해 연구가 진행되고 있다(Youn et al., 2017; Kim and Hwang, 2016).

고정 오염원에서는 이동 오염원과 비슷하게 연소에 의한 먼지가 큰 부분을 차지하고 있다. 연소과정에서는 많은 열이 발생하며 부식성 성분이 있어 기존의 상온환경에서 사용하는 측정장치를 사용하기 어렵다. 또한 탄화수소의 연소에 의한 물(H₂O)이 응축되어 정확한 먼지농도를 측정하는데 어려움이 있다. 먼지에는 크게 필터에 포집가능한 먼지(Filterable Particulate Matter, FPM)와 응축성 먼지(Condensable Particulate Matter, CPM)으로 나뉜다. 이 중 응축성

먼지는 대기 중에서 냉각되면서 생성되는 먼지이고 주된 성분은 SO₄²⁻로서(Li et al., 2017) 정확한 양을 파악하기 어렵다. 현재 측정방법은 미국 EPA의 Method 202 (2016년 개정)와 Conditional Test Method (CTM) 039 (2004년 개정)이 있다. Method 202의 경우 전단에서 필터에 포집가능한 먼지를 측정하고 나온 기체를 물로 냉각하여 응축시킨 후 필터에 포집한다. 이와 같이 필터로 포집하는 방식은 연속적인 측정이 불가능한 문제가 있다. CTM 039는 residence chamber에 희석공기를 주입하여 응축을 유도하여 측정한다. 응축성 먼지를 정확하게 측정하기 위해 다양한 희석장치들이 사용되고 있는데, 본 연구에서는 기존의 연구 동향을 파악하여 고온 고정 오염원에서의 측정기술 현황을 살펴보기로 한다.

2. 연구동향

고농도의 에어로졸을 희석하여 샘플링하기 위한 장치는 오랜 시간 연구되었다. Brockmann 등(1984)은 벤추리 구조로 1000:1의 높은 희석비를 얻을 수 있는 구조를 연구한 바 있다. 고온의 굴뚝 에어로졸을 측정하기 위해서 Hildemann 등(1989)은 둥근 희석터널을 준비하고 따로 응축에 의한 성장을 볼 수 있도록 챔버를 마련하였다(Figure 1). 이동이 가능하

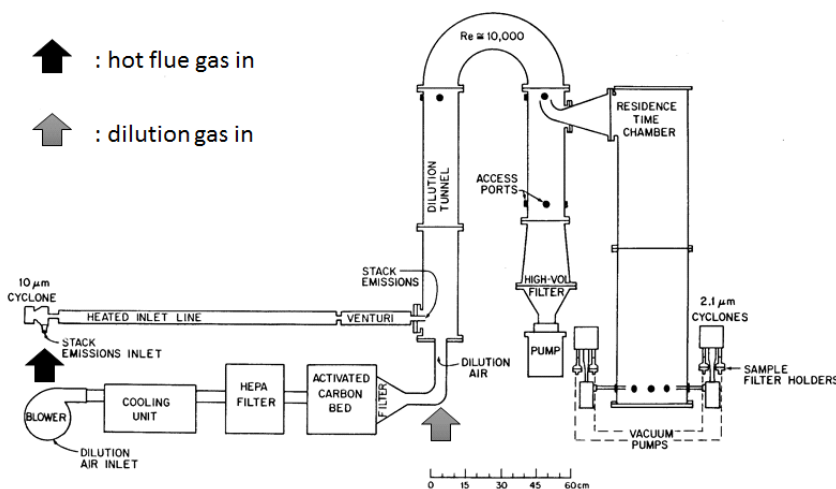


Fig. 1. Dilution stack sampler schematic diagram (Source: Hildemann et al., 1989, Copyright (2017) with permission from Taylor & Francis)

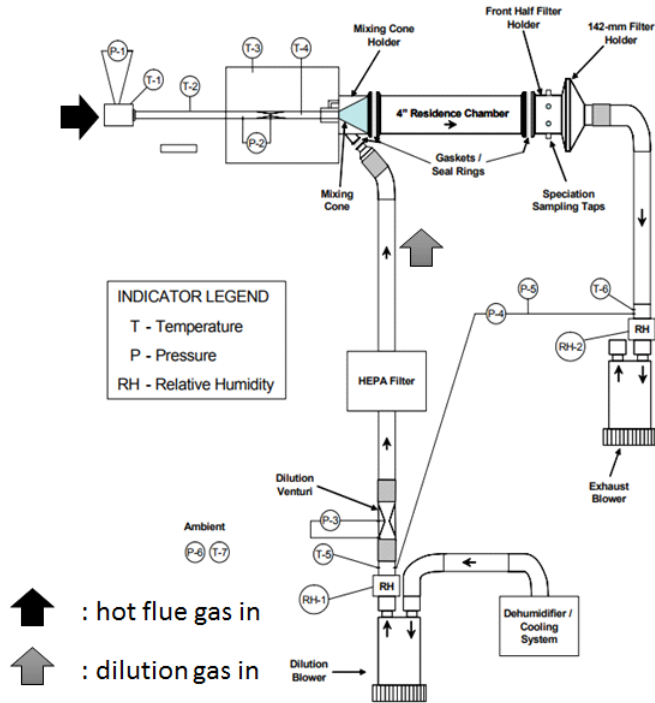


Fig. 2. Schematic for EPA CTM 039 (2004)

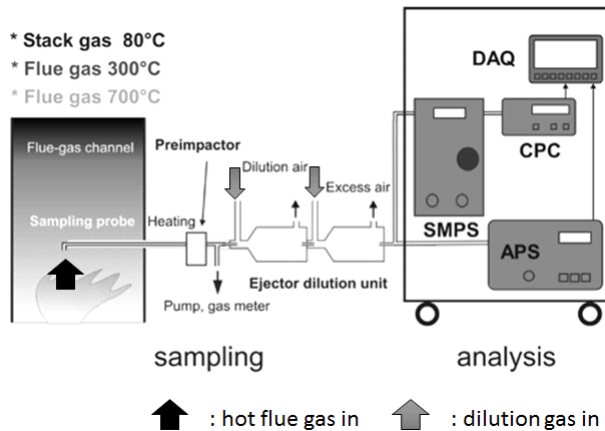


Fig. 3. Particle sampling and measuring system (Maguhn et al., 2003, Copyright (2017) with permission from American Chemical Society)

도록 장치를 구성하여 EPA Method 5와 비교 측정하였다. 하지만 입자손실을 줄이기 위해 장치의 부피가 커서 많은 공간이 필요하고 냉각된 공기로 희석을 하여 수분 응축을 억제하기는 어려운 구조였다.

또한 펌프로 직접 샘플링 하는 구조여서 장기간의 측정에는 어려움이 있었다.

Lipsky 등(2002)도 희석터널과 성장챔버를 두어 희석 샘플링을 수행하였으나 Hildemann 등(1989)의

장치에서 큰 차이는 보이지 않았다. 석탄화력발전소 배출가스에서 성장시간(residence time)과 희석비에 따라 입경별 분포가 달라짐을 보인 바 있다(Lipsky et al., 2004). 여기에서 Lipsky 등(2005), Li 등(2011)과 Jaiprakash 등(2016)은 장치를 조금 더 단순하게 만들어 이동을 편리하게 만들고 이전 장치와 비교한 바 있다. 한편, EPA CTM 039에서는 Figure 2와 같이 성장챔버 앞에 냉각된 희석공기를 주입하여 응축을 유도하여 측정한다. ISO 25597:2013의 경우는 Lipsky 등(2005)이 발표한 희석장치와 유사하지만 흡입구 쪽에 사이클론 장치를 달아 PM10, PM2.5 등으로 분급할 수 있도록 되어있다. 하지만 여전히 냉각된 공기로 희석을 한다.

Maguhn 등(2003)은 Palas사(Germany)의 희석장치를 이용하여 Figure 3과 같이 장치를 구성하여 기름을 연료로 사용하는 쓰레기 소각로 배출가스를 측정할 바 있다. 문헌에는 자세히 희석장치에 대해 언급하고 있지는 않지만, 희석공기를 2단의 이젝터부에 주입하여 음압을 형성하여 배출가스를 흡입하는 방식으로 이 희석공기는 가열된 공기를 주입하였다.

응축을 막기 위해 impactor 전단까지 150℃로 가열을 한 것으로 보이고 희석과정에서도 응축을 막기 위해 가열된 공기를 주입하여 희석하였다.

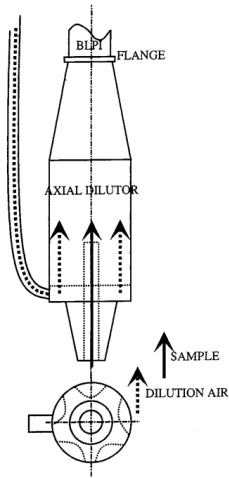


Fig. 4. Axial dilutor (Mikkanen et al., 1999, Copyright (2017) with permission from American Chemical Society)

Koch 등(1988)은 이젝터형 희석기를 적용하였고, Mikkänen 등(1999)은 배출기형 희석기와 축방향 희석기(Figure 4)등을 사용하여 산업용 보일러의 배출가스를 비교 측정할 바 있다. 이젝터형 희석기는 단열팽창과정을 거치기 때문에 이 과정에서 응축이 일어날 수 있으며 입자손실이 일어날 수 있다. 이를 보완하기 위해 축방향 희석기를 제작하여 측정하였

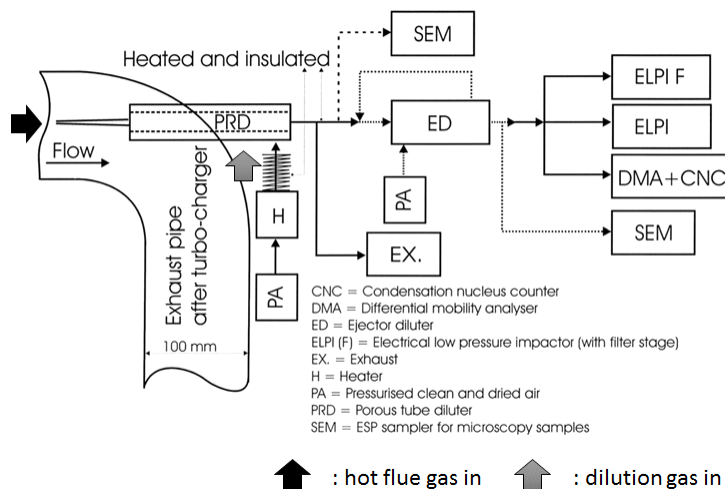


Fig. 5. Porous tube dilutor and ejector dilutor combination system for measuring particles (Source: Lyyränen et al., 2004, Copyright (2017) with permission from Taylor & Francis)

는데, 가열공기를 샘플링 부에서 공급하여 고온 희석이 일어나도록 유도하였다. Lyyränen 등(1999)은 이젝터형 희석기를 2개를 연결하여 첫 번째 이젝터에 가열된 공기를 주입하고 두 번째 이젝터에는 가열되지 않은 공기를 주입하여 희석하여 ELPI, SMPS 장치로 디젤엔진 배출입자를 측정하였다.

Mikkanen 등(2001)은 다공튜브형 희석기를 샘플링 프롭트 맨 앞에 설치하여 입자상 물질을 필터에 포집한 바 있다. Lyyränen 등(2004)은 이젝터형 희석기와 다공튜브형 희석기, 스마트 샘플러(Smart Sampler, AVL LIST GmbH, Austria) 등을 조합하여 디젤 엔진의 배출 입자를 측정한 바 있다(Figure 5). 이젝터형 희석기를 2개 사용하거나, 기공 크기가 20 mm인 다공튜브형 희석기와 이젝터형 희석기의 조합, 스마트 샘플러와 이젝터 사용 조합 등 다양한 방식을 비교하였다. 가스에서 입자로 변화 생성되는 핵화현상을 억제하기 위해서는 다공튜브형 희석기를 단독으로 사용하는 것이 유리하지만 이젝터형 희석장치의 조합이 큰 차이 없음을 보이기도 하였다. 대부분의 입자 측정 장치들이 상온의 공기에 대해서 측정하고 있으므로 적절한 냉각이 필요한데, 결국 상온 희석을 피할 수 없게 된다.

이러한 희석의 단계를 살펴보면 핵화현상을 피하기 위해 Figure 6와 같은 고온희석(hot dilution)과 상온희석(cold dilution)의 단계로 되어있는 것을 알 수 있다. 핵화현상 외에도 응축현상을 막기 위해서는 고온희석과 상온희석이 필요한데, 희석 정도에 따라 고온희석과 냉각과정만으로도 가능하다(Burtscher et al., 2005).

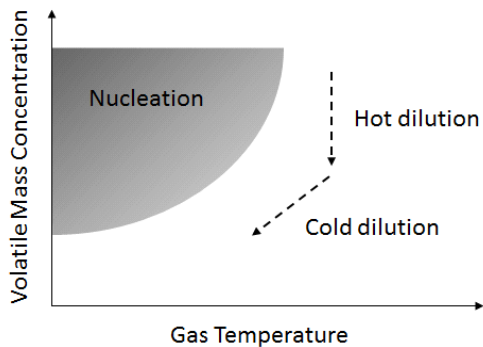


Fig. 6. Theoretical phase diagram for dilution method

Dekati사 (Finland)와 Venacontra사 (Finland)에서는 Figure 5와 같이 고온 굴뚝에서 발생하는 먼지와 배출물을 측정하기 위한 다공튜브형 희석기와 이젝터형 희석기의 조합으로 된 희석 샘플링 장치(FPS, VC-DAS)를 각각 판매하고 있고 관련 논문이 발표된 바 있다(Tissari et al., 2007; Saarnio et al., 2014; Desantes et al., 2011; Reda et al., 2015a; Reda et al., 2015b; Streibel et al., 2017).

Tissari 등(2007)은 주거용 화목 보일러에서 배출되는 입자와 가스를 상술한 Dekati사 제품을 사용하여 측정하였다. Saarnio 등(2014)은 석탄화력 발전소의 탈황설비(Flue Gas Desulfurization) 전단에서 FPS와 이젝터로 측정을 하였다.

Reda 등(2015a, 2015b)은 Venacontra사의 희석기를 사용하여 화목보일러의 배출입자와 선박 배출입자를 측정하였다. Streibel 등(2017)은 하나의 다공튜브형 희석기에 여러 개의 이젝터형 희석장치를 결합하여 선박 디젤엔진의 배출 입자를 측정하였다. Deuring 등(2010)은 Al₂O₃로 기공크기가 1.8 mm인 다공튜브형 희석기와 2개의 이젝터를 사용하여 폐기물 소각 보일러의 배출가스를 분석한 바 있다. Leskinen 등(2012)도 실험실에서 제작한 다공튜브형 희석기와 이젝터로 측정한 바 있다.

한편, Woo 등(2017)은 ejector와 다공튜브형 희석기의 조합으로 디젤엔진 배출가스와 석탄 보일러 배기가스의 입자상 물질을 측정한 바 있다. Dekati사의 이젝터와 비교측정 결과 30 nm 이하 입자의 생성이 억제됨을 알 수 있었다.

회전 디스크 희석기의 경우는 높은 희석비와 함께 희석비를 조절할 수 있는 방법으로 다른 곳(Burtscher, 2005; Hueglin et al., 1997)에 잘 설명되어 있다. 이 장치는 입자의 희석비를 정확하게 측정할 수 있지만 큰 입자의 손실이 큰 것으로 알려져 있다.

열여과기(thermodesorber)라는 장치는 냉각관을 위치시켜서 적극적으로 응축을 시켜 응축성 입자의 생성을 억제하는 원리로 여전히 입경 분포를 변화시킬 가능성을 가지고 있다(Burtscher, 2001).

이와 같은 연구들을 정리하면 다음 표와 같다.

Table 1. Dilution methods comparison

method	strong point	weak point	reference
dilution tunnel	condensable particle measurement	condensable particle definition can be different	EPA CTM 039 : 2004; ISO 25597 : 2013; Brockmann et al., 1984; Hildemann et al., 1989; Lipsky et al., 2002; Lipsky et al., 2004, Lipsky et al., 2005, Li et al., 2011, Jaiprakash et al., 2016
porous tube	low particle loss	need additional equipment for fluid flow	Mikkanen et al., 2001, Lyyränen et al., 2004
ejector dilutor	flow available from venturi effect	particle loss, limitation in dilution ratio	Maguhn et al., 2003; Koch et al., 1988; Mikkanen et al., 1999, Lyyränen et al., 1999
combination of porous tube and ejector dilutor	commercialized product available, limited particle loss	complex, particle loss at ejector	Lyyränen et al., 2004; Tissari et al., 2007; Saarnio et al., 2014; Desantes et al., 2011; Reda et al., 2015a; Reda et al., 2015b; Streibel et al., 2017
rotating disk diluter	commercialized product available, controllerable dilution ratio	particle loss	Burtscher, 2005; Hueglin et al., 1997
thermodesorber	simple and small footprint	particle loss	Burtscher, 2001

3. 요약

본 연구에서는 고온의 배출가스에 존재하는 입자상 물질을 측정하기 위해 기존의 상온용 입자농도 측정장치를 이용할 수 있도록 상온으로 희석할 수 있는 장치와 그와 관련한 연구들을 살펴보았다. 크게 희석터널 방법과 다공튜브와 이젝터형 희석장치를 조합한 방법이 활발히 연구되고 있었다. 희석터널 방법은 응축을 유도하여 응축성 입자를 측정하는 방법이고, 다공튜브와 이젝터형 희석장치를 사용한 희석방법은 응축성 입자의 생성을 억제하여 이를 제외하려는 방법이다.

응축성 입자의 생성을 억제하기 위해서는 적절한 희석 방법이 필요하며 입자의 손실을 최소화하기 위해서는 입자의 벽면과의 충돌을 줄여야 할 것이다. 화력발전소와 같이 연소가 일어나는 고정 오염원 배출가스에서 정확한 입자상 물질의 측정을 위

해서는 장치의 크기가 작고 측정방법이 간단해야 한다. 이러한 연구를 통해 국내 미세먼지 발생에 대한 정확한 원인분석이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 산업부의 청정화력핵심기술개발사업의 지원을 받아 수행되었고 이에 감사드립니다.

References

- Brockmann, J. E., Liu, B. Y. H., and McMurry, P. H. (1984). A Sample Extraction Diluter for Ultrafine Aerosol Sampling. *Aerosol Science and Technology*, 3, 441-451.

- Burtscher, H., Baltensperger, U., Bukowiecki, N., Cohn, P., Hüglin, C., Mohr, M., Matter, U., Nyeki, S., Schmatloch, V., Streit, N., and Weingartner, E. (2001). Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: instrumental development and applications. *Journal of Aerosol Science*, 32, 427-442.
- Burtscher, H. (2005). Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Journal of Aerosol Science*, 36, 896-932.
- Desantes, J. M., Bermúdez, V., Molina, S. and Linares, W. G. (2011). Methodology for measuring exhaust aerosol size distributions using an engine test under transient operating conditions. *Measurement Science and Technology*, 22, 115101.
- Deuerling, C. F., Maguhn, J., Nordsieck, H. O., Wamecke, R., and Zimmermann, R. (2010). Measurement system for characterization of gas and particle phase of high temperature combustion aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 44, 1-9
- Hildemann, L. M., Cass, G. R., and Markowski, G. R. (1989). A Dilution Stack Sampler for Collection of Organic Aerosol Emissions: Design, Characterization and Field Tests. *Aerosol Science and Technology*, 10, 193-204.
- Hueglin, C., Scherrer, L., and Burtscher, H. (1997). An accurate, continuously adjustable dilution system (1:10 to 1:104) for submicron aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 28, 1049-1055.
- Jaiprakash, Habib, G., and Kumar, S. (2016). Evaluation of portable dilution system for aerosol measurement from stationary and mobile combustion sources. *Aerosol Science and Technology*, 50, 717-731.
- Kim, J. H., and Hwang, I. J. (2016). The characterization of PM, PM10, and PM2.5, from stationary sources, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(6), 603-612.
- Koch, W., Lodding, H. and Munzinger, F. (1988). Verdünnungssystem für die Messung Hochkonzentrierter Aerosole mit optischen Partikelzähler. *Staub- Reinhaltung der Luft*, 48, 341-344.
- Leskinen, J., Joutsensaari, J., Lyyrinen, J., Koivisto, J., Ruusunen, J., Järvelä, M., Tuomi, T., Hämeri, K., Auvinen, A., and Jokiniemi, J. (2012). Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(2), 1-16.
- Li, X., Wang, S., Duan, L., Hao, J., and Long, Z. (2011). Design of a Compact Dilution Sampler for Stationary Combustion Sources. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61, 1124-1130.
- Li, J., Qi, Z., Li, M., Wu, D., Zhou, C., Lu, S., Yan, J., and Li, X. (2017). Physical and Chemical Characteristics of Condensable Particulate Matter from an Ultralow-Emission Coal-Fired Power Plant. *Energy & Fuels*, 31, 1778-1785.
- Lighty, J. S., Veranth, J. M., and Sarofim, A. F. (2000). Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 1565-1618.
- Lipsky, E., Stanier, C. O., Pandis, S. N., and Robinson, A. L. (2002). Effects of Sampling Conditions on the Size Distribution of Fine Particulate Matter Emitted from a Pilot-Scale Pulverized-Coal Combustor. *Energy & Fuels*, 16, 302-310.
- Lipsky, E. M., Pekney, N. J., Walbert, G. F., O'Dowd, W. J., Freeman, M. C., and Robinson, A. (2004). Effects of Dilution Sampling on Fine Particle Emissions from Pulverized Coal Combustion. *Aerosol Science and Technology*, 38, 574-587.
- Lipsky, E. M. and Robinson, A. L. (2005). Design and Evaluation of a Portable Dilution Sampling System for Measuring Fine Particle Emissions. *Aerosol Science and Technology*, 39, 542-553.
- Lyyrinen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E. I., and Joutsensaari, J. (1999). Aerosol characterisation in medium-speed diesel engines operating with heavy fuel oils. *Journal of Aerosol Science*, 30, 771-784.
- Lyyrinen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E. I., Backman,

- U., and Vesala, H. (2004). Comparison of Different Dilution Methods for Measuring Diesel Particle Emissions. *Aerosol Science and Technology*, 38, 12-23.
- Maguhn, J., Karg, E., Kettrup, A., and Zimmermann, R. (2003). On-line Analysis of the Size Distribution of Fine and Ultrafine Aerosol Particles in Flue and Stack Gas of a Municipal Waste Incineration Plant: Effects of Dynamic Process Control Measures and Emission Reduction Devices. *Environmental Science & Technology*, 37, 4761-4770.
- Mikkanen, P., Kauppinen, E. I., Pyykönen, J., Jokiniemi, J. K., Aurela, M., Vakkilainen, E. K., and Janka, K. (1999). Alkali Salt Ash Formation in Four Finnish Industrial Recovery Boilers. *Energy & Fuels*, 13, 778-795.
- Mikkanen, P., Jokiniemi, J. K., Kauppinen, E. I., and Vakkilainen, E. K. (2001). Coarse ash particle characteristics in a pulp and paper industry chemical recovery boiler. *Fuel*, 80, 987-999.
- Reda, A. A., Czech, H., Schnelle-Kreis, J., Sippula, O., Orasche, J., Weggler, B., Abbaszade, G., Arteaga-Salas, J. M., Kortelainen, M., Tissari, J., Jokiniemi, J., Streibel, T., and Zimmermann, R. (2015a). Analysis of Gas-Phase Carbonyl Compounds in Emissions from Modern Wood Combustion Appliances: Influence of Wood Type and Combustion Appliance. *Energy & Fuels*, 29, 3897-3907.
- Reda, A. A., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Abbaszade, G., Lintelmann, J., Arteaga-Salas, J. M., Stengel, B., Rabe, R., Harndorf, H., Sippula, O., Streibel, T., and Zimmermann, R. (2015b). Gas phase carbonyl compounds in ship emissions: Differences between diesel fuel and heavy fuel oil operation. *Atmospheric Environment*, 112, 370-380.
- Saarnio, K., Frey, A., Niemi, J. V., Timonen, H., Rönkkö, T., Karjalainen, P., Vestenius, M., Teinilä, K., Pirjola, L., Niemelä, V., Keskinen, J., Häyrinen, A., and Hillamo, R. (2014). Chemical composition and size of particles in emissions of a coal-fired power plant with flue gas desulfurization. *Journal of Aerosol Science*, 73, 14-26.
- Streibel, T., Schnelle-Kreis, J., Czech, H., Harndorf, H., Jakobi, G., Jokiniemi, J., Karg, E., Lintelmann, J., Matuschek, G., Michalke, B., Müller, L., Orasche, J., Passig, J., Radischat, C., Rabe, R., Reda, A., Rüger, C., Schwemer, T., Sippula, O., Stengel, B., Sklorz, M., Torvela, T., Weggler, B., and Zimmermann, R. (2017). Aerosol emissions of a ship diesel engine operated with diesel fuel or heavy fuel oil. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 10976-10991.
- Tissari, J., Hytönen, K., Lyyräinen, J., and Jokiniemi, J. (2007). A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion. *Atmospheric Environment*, 41, 8330-8344.
- U.S. Environmental Protection Agency. Conditional Test Method 039. Measurement of PM 2.5 and PM 10 Emissions by dilution sampling, Office of Air Emission Measurement Center; Research Triangle Park, NC, 2004; available at: <https://www.epa.gov/emc/emc-conditional-test-methods> (accessed 2017)
- Youn, J.-S., Han, S., Jung, Y.-W., and Jeon, K.-J. (2017). Comparison of measurement methods and size fraction of fine particles (PM10, PM2.5) from stationary emission source using Korean standard and ISO: Coal power plant and refinery, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(4), 342-350.
- Woo, C. G., Hong, K.-J., Kim, H.-J., Kim, Y.-J., Han, B., An, J., Kang, S. J., and Chun, S.-N. (2017). Development and performance evaluation of the porous tube dilutor for real-time measurements of fine particles from high humidity environments, *Particle and Aerosol Research*, 13, 105-110.