

대기배출시설의 2차 미세먼지 원인물질 발생특성 조사

이상현*, 김관동, 김경열, 신재원, 이영주, 조영성, 추완중, 방준상, 곽완순, 권문주
인천보건환경연구원 산업환경과

A study on the development characteristics for cause of Particulate Matter at air pollutant emission facilities

Sang-Hyun Lee*, Kwan-Dong Kim, Kyung-Yeol Kim, Jae-Won Shin, Young-Ju Lee, Young-Sung Cho,
Wan-Jong Chu, Jun-Sang Bang, Wan-Soon Kwak, Moon-Ju Kwon
Division of Industrial Environment, Incheon Research Institute of Public Health & Environment

Abstract

Fine particulate matter is substances that exist in the atmosphere as particles and are known to be harmful to the human body when exposed for a long time. NO_x and SO_x are pointed out as the main causes of secondary Fine particulate matter. It is known that almost 50 % NO_x and 90 % SO_x occur in industrial facilities. Therefore, the current status of emissions at air pollutants facilities in Incheon was investigated.

Since nitrogen oxides were partially discharged from combustion facilities such as furnaces and drying facilities, an average of 8.5 % and a maximum of 88.8 % were detected compared to the acceptance criteria. This is because Thermal NO_x generated by oxidizing N₂ in the atmosphere at a high combustion temperature. Whereas most of the industrial companies used clean fuel, most of the sulfur oxides were not detected and the average value was 1.6 % when compared to acceptance criteria.

The ratio of NO and NO₂ was confirmed. The ratio of NO increased as the emission of NO_x increased, and the ratio of NO₂ increased as the emission of NO_x decreased.

As a result of CALPUFF modeling, the concentration of pollutants was high and the diffusion was low in areas with high altitude. Conversely, in 1.5 m altitude, the concentration was low and the spread was high. Even if the concentration of pollutants is low at an altitude of 1.5 m, which is an altitude that directly affects humans, there are many emission facilities in the industrial complex, so continuous inspection are required.

Key words : Particulate Matter, Nitrogen oxide, Sulfur oxide, Combustion

I. 서론

미세먼지(Particulate matter; PM10) 및 초미세먼지(Fine particulate matter; PM2.5)는 대기 중에 입자상으로 존재하는 물질로서 장기적으로 노출되는 경우 호흡기 및 심장순환계 질환에 영향을 미쳐 기대 수명을 감소시키는 주요 요인으로 지적되는 등 이에 대한 관심도가 점차적으로 증가하고 있다.

우리나라의 미세먼지 및 초미세먼지 농도는 최근 10년 사이에 지속적으로 증가하여 이와 같은 대기오염물질에 의해 사망자가 다수 발생하여(약 18,200명) OECD 회원국 중 최악으로 평가받고 있는 실정이다(최종원, 2018).

미세먼지의 위해도는 날씨, 계절, 발생원, 개인의 호흡 특성 등 여러 가지 원인에 의해 달라지나 가장 직접적인 요인은 미세먼지의 크기이다. 일반적으로 10 μm 이상의 입자는 비강 내 섬모에 의해 대부분 배출되나 5 ~ 10 μm 크기의 입자는 기관지에, 1 ~ 5 μm 크기의 입자는 허파 및 폐 등을 거쳐 혈액으로 침투하여 각 세포조직에 전이된다. 각 조직에 있는 면역 세포는 전이된 입자들을 제거하려는 작용을 하고, 이로 인해 각종 염증이 발생된다. 기도, 폐, 심혈관계 질환을 유발하며, 이런 각종 질환들이 심화되면 각종 암, 심근경색 등 생명을 위협하는 질병으로까지 변이된다(정순관, 2017).

미세먼지는 입자상의 물질로 대기 중에 직접 방출되는 1차(primary) 미세먼지와 가스 형태로 대기 중에 방출된 뒤 광화학작용을 통하여 변화되는 2차(secondary) 미세먼지로 구분할 수 있다. 2차 미세먼지를 형성하는 물질

은 미세먼지 생성물질로서 정의되며 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 휘발성 유기화합물(VOCs), 암모니아(NH_3)가 여기에 포함된다. 이렇게 직·간접적으로 발생한 1·2차 미세먼지는 입자의 크기에 따라 미세먼지(PM10), 초미세먼지(PM2.5)로 구분된다.

이 중 주목해야 할 것은 2차 미세먼지이다. 미세먼지 관리 종합대책(2017)에 따르면 가스상 물질에 의해 2차적으로 생성되는 입자상 물질 중 75 % 이상이 인체에 치명적인 위해를 미칠 수 있는 초미세먼지, 즉 PM2.5를 형성하는 것으로 보고되고 있다.

2차 미세먼지의 생성 메커니즘은 크게 두 가지로 구분지을 수 있다(Fig. 1).

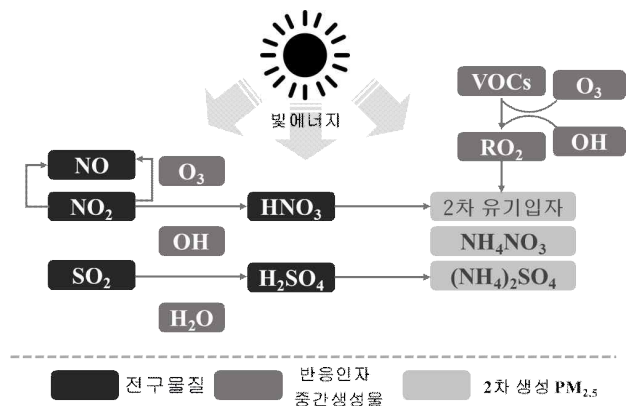


Fig. 1. 2차 미세먼지 형성과정(환경부, 2016).

첫 번째는 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)이 대기 중에 존재하는 수분(H_2O) 및 하이드록시기(hydroxyl group; OH)와 반응하여 질산(HNO_3)과 황산(H_2SO_4)을 형성하고 대기 중 암모니아(NH_3)와 결합하여 질산암모늄(NH_4NO_3)과 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)을 형성하는 방식이다(WHO, 2003).

두 번째는 대기 중 VOCs 및 유기화합물이 빛에너지를 통해 대기 중 하이드록시기와 오

존(O_3)이 산화반응을 일으키면 유기산화물(RO_2)이 만들어지는데 이것이 응축되어 유기입자를 형성하는 형태이다(환경부, 2016).

미세먼지 관리 종합대책(2017)에서는 지상에서의 대기질 관측 결과 질소산화물, 황산화물, 휘발성 유기화합물 등이 미세먼지로 전환되는 간접배출이 미세먼지 전체 배출량의 72% 정도를 차지한다고 보고하였으며, 추가로 진행된 항공관측을 통한 미세먼지 성분분석 결과에서도 2차 생성 성분(유기물, 황산염, 질산염, 암모늄 등)이 전체의 75% 이상인 것으로 조사되었다(Fig. 2)(관계부처합동, 2017).

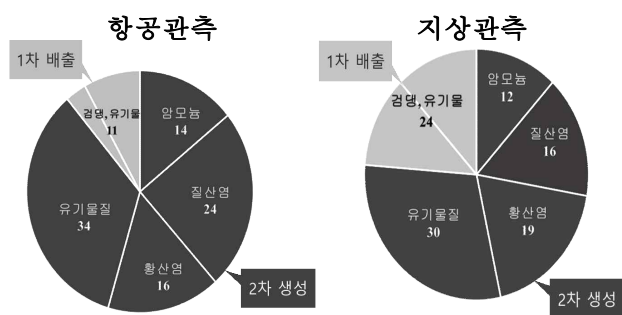


Fig. 2. 국내 미세먼지 성분분석 결과
(관계부처합동, 2017).

산업연구원에서는 국내 미세먼지와 2차 생성 전구물질의 현황 조사와 분석을 위해 2012년 1월부터 2017년 3월까지의 국내 시·도 미세먼지와 2차 미세먼지 주요 전구물질 농도간의 상관관계와 추정계수를 조사하였다. 그 결과 미세먼지와 NO_2 , SO_2 , CO 간 정의 상관관계를 갖는 것으로 나타나 황산화물과 질소산화물이 미세먼지를 형성함에 있어 주요 원인 물질이며, 전구물질 중 이산화질소의 영향력이 가장 크다고 보고하였다(임소영 et al., 2017).

이와 같은 연구들을 통해 미세먼지, 그 중 발생량의 상당부분을 차지하는 2차 미세먼지 제어를 위해서는 주요 전구체인 NO_x 와 SO_x

의 발생원인 파악이 필요함을 알 수 있다.

질소산화물(NO_x)은 연소과정에서 생성되는 물질로서 에너지 연소나 가열로 등 산업공정 뿐만 아니라, 쓰레기 소각로 등 고온의 연소반응이 존재하는 모든 곳에서 배출된다. 발생된 질소산화물은 그 자체로서 인체에 유해할 뿐만 아니라 비에 흡수되어 산성비를 유발하며, 대기중에서 반응하여 오존, 미세 먼지 등 2차 오염물질을 형성하여 환경문제를 유발시킨다. 또한 화학적으로 상당히 안정된 물질이어서 처리가 용이하지 않은 특징이 있다.

황산화물(SO_x)의 경우 황을 함유한 석탄, 석유 등의 화석연료가 연소할 때 주로 배출되며 아황산가스(SO_2), 삼산화황(SO_3), 아황산(H_2SO_3), 황산(H_2SO_4) 등을 포함된다. 이 중 배출량은 아황산가스(SO_2)가 대부분을 차지한다. 주요 인위적 배출원은 발전소, 금속제련공장, 난방장치, 석유정제, 황산제조와 같은 산업공정 등이며, 자연적으로는 화산, 온천 등에서 배출한다. 또한 광화학반응이나 촉매반응에 의하여 다른 오염물질과 반응하여 2차 오염물질을 생성하고 대기 중 습도가 높을 때는 아황산, 황산 미스트 등을 생성하여 시정감소, 각종 구조물의 부식, 생태계와 인간에 악영향을 미치게 된다. 아황산가스(SO_2)는 고농도에서 비강과 인후에 많이 흡수되며 점막액과 반응하여 황산을 형성해 염증을 일으키고 눈, 코, 기도 등을 자극하여 옥외 활동이 많고 천식에 걸린 어른과 어린이에게 일시적으로 호흡장애를 일으킬 수 있다. 아황산가스(SO_2)에 의한 급성피해로는 불쾌한 자극성 냄새, 시정감소, 생리적 장애, 압박감, 기도저항 증가 등이 있고 계속된 노출에 의한 만성피해로는 폐렴, 기관지염, 천식, 폐기종, 폐쇄성 질환 등이 나타나게 된다.

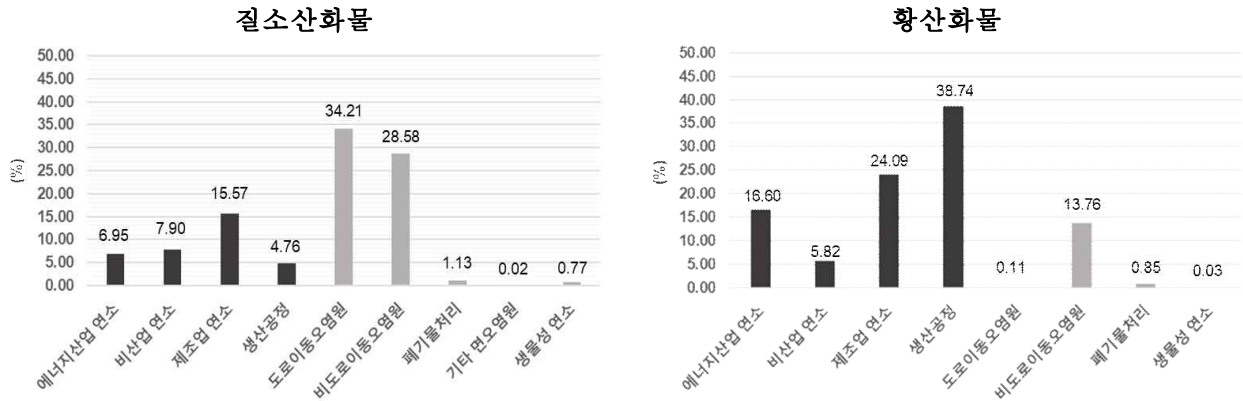


Fig. 3. 배출원인 별 대기오염물질 배출량(KOSIS 국가통계포털, 2019).

상기 Fig. 3에서 제시된 바에 따르면 NO_x의 경우 약 40 %, SO_x의 경우 약 90 % 가량이 산업공정 내 연소나 생산공정에서 발생하고 있는 추세이다(KOSIS 국가통계포털, 2019).

이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 대기오염물질 배출사업장에서의 NO_x, SO_x 저감 대책이 마련되었다. 2018년에는 정부의 '미세먼지 관리 종합계획'의 후속조치로서 '대기환경보전법'을 개정하여 2019년부터 석탄화력발전소, 제철업, 석유정제업, 시멘트제조업 등 미세먼지 다량 배출 사업장에 대한 배출기준을 강화하였으며, 대기오염물질 배출부과금 제도를 개정하여 기존 황산화물과 먼지에 대해서만 부과하던 기본부과금에 질소산화물을 추가하였다.

인천광역시 또한 제 2차 수도권 대기환경관리 기본계획과 변경계획을 수립하였으며, 대기권역법 시행에 따라 전국적으로 2016년 대기오염물질배출량 데이터(CAPSS)를 기준으로 전망배출량을 산정하고 배출허용총량과의 비교를 수행하였다(인천연구원, 2021).

Table 1은 인천광역시 내 사업장에서의 NO_x, SO_x 전망배출량과 할당받은 배출허용총량간의 차이이며, 이에 따른 필요 삭감량은 2024년 기준으로 SO_x가 3,471 ton이다.

Table 1. 인천광역시 사업장 전망배출량과 배출허용총량(인천연구원, 2021)

구분	물질	2020	2021	2022	2023	2024
전망 배출량 (Ton)	NO _x	12,018	12,193	12,360	12,523	12,000
	SO _x	8,769	8,906	9,038	9,169	9,295
배출 허용 총량 (Ton)	NO _x	15,414	15,022	14,627	13,765	12,559
	SO _x	7,367	7,076	6,905	6,365	5,824

인천광역시 내에는 대형사업장 뿐만 아닌 다양한 업종의 중·소형 사업장들이 산재되어 있다. 배출허용총량의 지속적인 저감을 위해서는 사업장들의 배출허용기준 준수 여부뿐만 아니라, 오염물질의 다량 배출 업종이나 배출시설 종류의 확인과 이에 대한 원인 파악이 필요하다. 또한 공업 및 산업단지가 주거지역에 밀집해 있는 경우가 다소 존재하므로 오염물질이 다량 배출되어 확산되면 직접적인 주민피해가 발생 할 수 있기에 이와 관련된 조사 또한 요구된다.

따라서 본 연구에서는 1)인천광역시 내 대기오염물질 배출사업장에서의 NO_x 및 SO_x의

배출량, 배출특성과 더불어 배출허용기준 준수 여부 확인 2)확산 모델링 평가로 배출시설의 적절성을 조사하여 2차 미세먼지 원인물질로 인한 주민들의 불안을 해소하고, 3)향후 미세먼지 저감을 위한 정책수립과 관련 연구를 위한 기초자료 생성을 목표로 하고자 한다.

II. 연구대상 및 방법

2.1. 조사지점 및 기간

본 연구는 인천광역시 대기오염물질 배출허가 사업장을 대상으로 하였으며, 2018년부터 2021년까지 기 검사한 데이터를 바탕으로 질소산화물 및 황산화물이 주요하게 배출될 것으로 예측되는 시설을 선정하였다(Table 2).

Table 2. 업종 별 조사완료 대기오염물질 배출사업장

업종	목재 및 나무제품 제조업 등	비금속 광물제품 제조업 등	폐기물 처리·원료 재제조업 등	하폐수· 분뇨 처리업 등	금속가공 제품 제조업 등
실적 (개소)	5	3	2	6	15

선정된 사업장 중 목재 및 나무제품 제조업, 비금속 광물제품 및 유기화합물질 제조업, 폐기물 처리업 등의 경우 소각보일러나 건조시설, 연소로 등이 주요 배출시설이었으며 하·폐수처리업의 경우 폐수의 증발농축, 응축과 관련된 가열시설, 금속가공제품제조업은 탈지·산처리 시설이 대부분이었다.



Fig. 4. 대기배출사업장 전경.

검사를 진행한 업체는 총 31개 업체로, 19개 업체는 각각 남동국가산업단지, 서부일반산업단지 및 검단일반산업단지에 각각 위치해 있으며, 10개 업체는 서구 그리고 나머지 2개의 업체는 중구에 위치해 있다.

관내에 위치한 총 31개 업체(A사~AE사)의 위치를 나타내었다(Fig. 5, 6). 조사를 수행한 대부분의 업체는 산업단지 안에 위치해있으며, 가장 가까운 주거지역은 직선거리로 약 250 m 떨어져 있었다. 모든 사업장은 NOx와 SOx의 즉시 검사를 진행하여, 각 31회씩 62회의 조사가 수행되었다.



Fig. 5. 대기오염물질 배출사업장 위치도(서구지역).

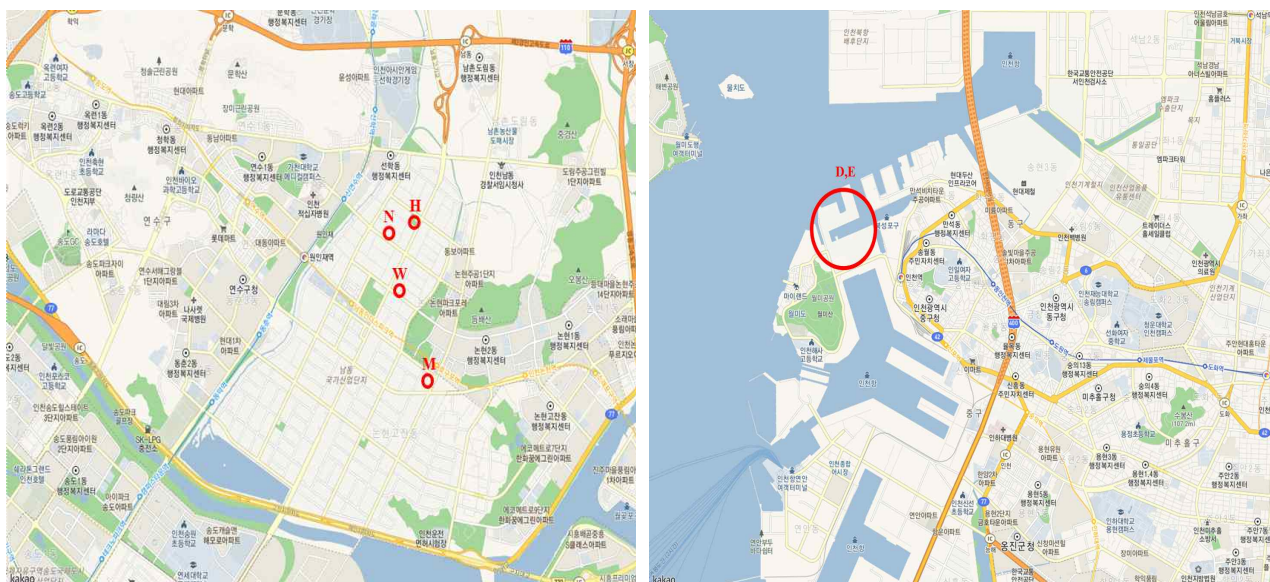


Fig. 6. 대기오염물질 배출사업장 위치도(남동구 및 중구지역).

2.2. 연구방법

2.2.1. 오염도 조사

질소산화물 및 황산화물의 시료분석은 대기오염공정시험기준 ES 01308.1b(배출가스 중 질소산화물-자동측정법)과 ES 01307.1b(배출가스 중 황산화물-자동측정법)를 참고하여 실시하고, 그 중 전기화학식을 이용하는 정전위전해법을 이용하였다. 정전위전해법은 ECOM사의 MK 6000 기기를 사용했다(Fig. 7).

자동측정법에 사용된 기기는 프로브를 통해 가스를 흡입한 후 가스 투과성 격막을 거쳐 목적하는 가스(NO_x , SO_x) 외의 나머지 가스는 제외시킨다. 투과된 NO_x , SO_x 는 검출기 내 용해액에 용해된 후 전류를 공급받아 산화된다. 각 물질마다 산화반응에 필요한 산화환원 전위가 존재하고 온도가 일정한 경우 이 산화환원 전위에 따라 발생하는 전해전류가 일정한 값을 나타내게 된다. 이 전해전류의 변화가 얼마나 잦은 빈도로 발생되는가를 검출기에서 환산하여 지시계에 표시하는 것이 본 연구에서 사용한 MK 6000의 작동 원리이다.



Fig. 7. MK 6000 구성도.

2.2.2. 정도관리

대기오염공정시험기준 ES 01308.1b(배출가스 중 질소산화물-자동측정법)과 ES 01307.1b(배출가스 중 황산화물-자동측정법)의 6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)에 따라 측정 전 준비는 기기 사용시마다, 교정은 주 1회 이상 주기적으로 시행하였다. 내부정도관리를 위해서는 반복성과 응답시간을 확인하였다. 반복성은 제로가스와 스펀가스(측정범위의 70 ~ 90 % 범위의 표준가스)를 주입하여 나타난 지시값으로 반복성 표준편차를 계산하여 ± 2.0 % 이하임을, 응답시간은 제로가스 주입 후 스펀가스를 도입하여 최종 지시값의 90 %에 도달하는 시간과 최종 지시값이 안정된 후 제로가스를 다시 도입하여 10 %에 도달하기까지의 시간을 측정하여 큰 값이 5분 이내임을 확인하였다.

$$\text{반복성(\%)} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i)^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n C_i)^2}{n-1}}}{\text{측정범위}} \times 100$$

여기서, C_i = i번째 지시값

n = 시험회수이다.

2.2.3 대기 확산모델링 조사 방법

대기 확산 모델링은 점오염원에서 오염물질 배출 후 이동경로를 파악하기에 용이한 E2M3의 EPS-15 CALPUFF 모델링을 이용하였다. 프로그램에 탑재된 지형자료를 사용하였으며, 기상자료는 기상청 기상자료개방포털의 종관기상관측(ASOS) 자료를 통해 기온, 풍속, 풍향, 습도, 해면기압, 일사량 값을 1시간 단위로 입력하였다. 오염물질 배출 후 2 ~ 3

일동안의 확산경향을 확인하여 이동하는 경로를 판단하였다.

III. 결과 및 토의

3.1. 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx) 배출농도 조사

본 연구에서는 인천광역시 내 대기오염물질 배출사업장 31개소를 선정하여 업종에 따라 구분하였으며, 질소산화물 및 황산화물을 각각 측정하였다(Table 3~7).

대기오염물질 배출사업장의 NOx 조사 결과 0.0 ~ 44.4(12) ppm으로 검출되었으며, 평균 6.4 ppm이다. 배출허용기준대비 배출농도의 비율은 0.0 ~ 88.8 %로 평균 8.5 %가 검출되었으며, 괄호 안의 숫자는 표준산소농도 적용치이다.

질소산화물은 황산화물에 비해 많은 사업장에서 검출되었다. 이는 모두 연소, 건조 등과 같이 가열에 의한 배출시설인 것에 기인한다. 조사된 대부분의 사업장들이 연료로 LNG를 사용하고 있었으며, LNG는 질소성분이 극소량이나 메탄이 주성분임에 따라 연소온도가 매우 높기 때문에 고온 연소로 인해 Thermal NOx가 발생한 것으로 판단된다(허재성, 2000).

또한 방지시설의 경우에도 대부분 습식처리기술을 이용하고 있었으며 이는 대기 중 탈질법 중 효율이 높은 선택적 촉매 환원법(SCR), 선택적 비촉매 환원법(SNCR) 대비 배출된 질소산화물의 제어효율이 낮은 것으로 알려져 있다(Y. H. Kim et al., 2021). 이는 상기 환원법들이 촉매, 운영온도 등에 의한 비용이 고가임에 따라 실질적으로 중·소형사업장에서는 이와 같은 방법을 적용하기가 어려운 실정이다. 차후 총량관리제를 통한 점진적

인 질소산화물의 저감을 위해서는 저감 효율이 우수한 방지시설을 설치할 수 있는 제도적 장치가 마련될 필요성이 있다고 판단된다.

SOx 배출 조사 결과는 0.0 ~ 33.5 ppm으로 나타났으며 전체 평균치는 3.6 ppm이다. 이 수치는 배출허용기준 대비 0.0 ~ 16.8 %로 평균 1.9 %의 비율이다. 전체 31개의 시설에서 16개 시설이 불검출되었으며, 이는 유류 중 황 함유량 기준의 강화로 대부분의 사업장이 황이 포함되지 않은 LNG를 사용하거나 저유황연료를 이용함에 따라 SOx 배출량이 저감되었고, SO₂의 제어효율이 준수한 흡수에 의한 시설을 방지시설로 이용하였기 때문에 이같은 결과값이 나타난 것으로 보인다(Z. Mengjing et al., 2021; L. Duan et al. 2017).

일부 목재 및 나무제품 제조업이나 폐기물 처리업 그리고 폐수처리업종의 사업장에서 황산화물이 배출되었는데 이는 목재 또는 폐기물을 소각하는 과정에 있어 SO₂가 배출된 것으로 판단된다. D나 AA 사업장의 경우 공통적으로 흡수에 의한 시설이 존재하지 않았는데, 이 또한 황산화물 배출에 영향을 준 것으로 보인다.

Table 3. 대기오염물질 배출농도 조사 결과(목재 및 나무제품 제조업 등)

사업 장명	업종	배출시설	방지시설	배출허용기준(NOx)	배출허용기준(SOx)
				측정결과(NOx)	측정결과(SOx)
A	일반목재 가구제조업	소각보일러	SNCR, 원심력집진, 여과집진시설	50(12)* ppm	20(12)* ppm
				44.4(12)* ppm	불검출
B	기타목재 가구제조업	도장시설 등	흡착 및 여과시설	150 ppm	200 ppm
				1.0 ppm	0.1 ppm
C	목재 및 나무 제품제조업	건조시설	원심력집진시설, 세정집진시설	150 ppm	200 ppm
				0.3 ppm	3.4 ppm
D	목재 및 나무 제품제조업	건조시설	원심력집진시설, 전기집진시설	150 ppm	200 ppm
				3.3 ppm	19.4 ppm
E	목재 및 나무 제품제조업	건조시설	원심력집진시설, 전기집진시설	150 ppm	200 ppm
				8.7 ppm	2.6 ppm

※(): 배출허용기준 중 표준산소농도

Table 4. 대기오염물질 배출농도 조사 결과(비금속 광물제품 제조업 등)

사업 장명	업종	배출시설	방지시설	배출허용기준(NOx)	배출허용기준(SOx)
				측정결과(NOx)	측정결과(SOx)
F	비금속광물 제품제조업	건조 및 선별시설 등	원심력집진시설, 여과집진시설	150 ppm	200 ppm
				9.6 ppm	불검출
G	산업용화학 제품제조업	반응시설 등	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	4.0 ppm
H	플라스틱 합성피혁제조업	보일러	연소조절에 의한 시설	60(4)* ppm	70(4)* ppm
				34.1(4)* ppm	1.8(4)* ppm

※(): 배출허용기준 중 표준산소농도

Table 5. 대기오염물질 배출농도 조사 결과(폐기물 처리 관련 업종)

사업 장명	업종	배출시설	방지시설	배출허용기준(NOx)	배출허용기준(SOx)
				측정결과(NOx)	측정결과(SOx)
I	폐기물 중간재활용업	분쇄시설 등	여과집진시설	150 ppm	200 ppm
				1.0 ppm	불검출
J	폐기물 종합재활용업	기타로	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				11.0 ppm	18.6 ppm

Table 6. 대기오염물질 배출농도 조사 결과(폐수처리업)

사업 장명	업종	배출시설	방지시설	배출허용기준(NOx)	배출허용기준(SOx)
				측정결과(NOx)	측정결과(SOx)
K	폐수처리업	폐수증발시설	응축, 오존산화, 흡 수시설	150 ppm	200 ppm
				1.1 ppm	불검출
L	폐수처리업	응축시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				1.0 ppm	불검출
M	폐수처리업	폐수증발 농축시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				2.7 ppm	0.1 ppm

N	폐수처리업	폐수증발 농축시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				4.6 ppm	0.1 ppm
O	폐수처리업	농축시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				23.8 ppm	33.5 ppm
P	폐수처리업	증발시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				1.0 ppm	0.9 ppm

Table 6. 대기오염물질 배출농도 조사 결과(금속 가공제품 제조업 등)

사업 장명	업종	배출시설	방지시설	배출허용기준(NOx)	배출허용기준(SOx)
				측정결과(NOx)	측정결과(SOx)
Q	도금업,기타 금속가공업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	불검출
R	도금업,기타 금속가공업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	불검출
S	도금업,기타 금속가공업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	8.9 ppm
T	도금업,기타 금속가공업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	불검출
U	도금업,기타 금속가공업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				0.4 ppm	불검출
V	도금업,기타 금속가공업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	불검출
W	도금업	탈지시설 등	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	1.0 ppm
X	도금업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	1.0 ppm
Y	비철금속 주조업	용해로	원심력·여과집진, 흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				9.4 ppm	불검출
Z	도금업	도금시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	불검출
AA	선철주물 주조업	용해로, 선별시설	여과집진시설	60 ppm	140 ppm
				39.2 ppm	15.2 ppm
AB	도금업,기타 금속가공업	산처리시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	불검출
AC	도금업,기타 금속가공업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	불검출
AD	도금업,기타 금속가공업	산처리시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				0.4 ppm	불검출
AE	도금업,기타 금속가공업	탈지시설	흡수제의한시설	150 ppm	200 ppm
				불검출	불검출

3.2 NO, NO₂ 배출비율 조사

대기 중에서 질소산화물의 배출은 자연적 오염원과 인위적 오염원으로 구분할 수 있으며, 인위적 오염원의 배출이 대부분이다. 인위적 오염원 내 고온 연소 공정에서는 NO가 90 % 이상, NO₂를 포함한 다른 산화물들이 나머지를 차지하는 것으로 보고되고 있다(Table 8)(박상훈, 2018).

연소열에 의해 생성되는 NO_x의 발생은 이론적으로 Fuel NO_x, Thermal NO_x, Prompt NO_x로 구분할 수 있다. Fuel NO_x는 연료 속의 질소(N₂)성분이 연소되며 대기 중의 산소에 의해 산화되는 방식이고, Thermal NO_x의 경우 대기 중의 N₂와 O₂가 연소·산화반응하여 질소산화물이 생성된다. Prompt NO_x는 연료 중 탄화수소(Total Hydro Carbon)가 CN, HCN등을 형성하며 질소산화물이 형성된다는 이론이나, 생성량이 극히 적으며, 실증화가 부족한 것으로 알려져 있다.

이 중 Thermal NO_x는 약 1,300 °C를 기점으로 급격하게 증가하는 것으로 알려져 있으며, 1,300 °C 부근에서의 NO 이론적 배출량은 NO₂ 대비 99 % 이상이다(D. J. Mackinnon, 1974). 이러한 이론적 경향이 실측에서도 나타나는지의 여부를 판단하기 위해 각 업종에서 NO_x를 가장 다량 배출한 사업장들을 대상으로 NO와 NO₂의 농도 비율을 조사하였다(Table 9).

목재 및 나무제품제조업, 비금속 광물제품제조업 및 금속 가공제품제조업에서의 결과는 NO가 97 % 이상 배출되었으나, 폐기물처리업, 폐수처리업 등의 업종에서는 NO₂의 비율이 상대적으로 높은 수치를 나타낸 것을 확인하였다. 이는 연소온도가 낮아 NO_x 배출량이 적고 NO₂ 비율은 상대적으로 높은 상기의 연소 배출 이론에 일부 기인한다고 볼 수 있다. 하지만 배출시설, 방지시설 및 덕트와 같은

사업장 내 시설의 노후화, 습식시설에서의 NO₂ 제어 등과 같은 현장조건들을 고려할 수 없으므로 이와 같은 결과값으로 명확한 결론을 내리기는 어려울 것으로 보인다.

Table 8. NO, NO₂ 평형농도 계산

T(°C)	78 % N ₂ , 21 % O ₂ 조건에서의 이론 농도(ppm)	
	NO	NO ₂
25	3.40 x 10 ⁻¹⁰	2.00 x 10 ⁻⁴
225	6.00	0.04
725	35	1.9
1,225	785	6.8
1,975	8,100	13.2
2,225	20,660	20

Table 9. 업종 별 NO/NO₂ 비율 조사 결과

업종	사업장명	NO	NO ₂
목재 및 나무제품제조업 등	A	43.4 ppm (97.7 %)	1.0 ppm (2.3 %)
비금속 광물제품제조업 등	H	34.1 ppm (100.0 %)	0.0 ppm (0.0 %)
폐기물 수집운반 처리 및 원료 재생업 등	J	7.1 ppm (64.5 %)	3.9 ppm (35.5 %)
하·폐수 및 분뇨처리업 등	O	6.9 ppm (29.0 %)	16.9 ppm (71.0 %)
금속 가공제품제조업 등	AA	39.2 ppm (100.0 %)	0.0 ppm (0.0 %)

한편, 황산화물의 경우 연소 시 연료에 포함된 거의 모든 황이 SO₂로 발생되며, 발생된 SO₂가 잔류산소와 더불어 냉각될 때에만 일부 SO₃로 전환된다. SO₃는 노벽이나 연돌, 매연 물질에 흡착되기 용이하고 수증기와 반응하여 포화증기압이 매우 낮은 황산(H₂SO₄)을 형성한다(Y. S. Kang, 2011). 따라서 SO₃의 분석은 정전위전해법을 통한 대기 중 현장 즉시 측정이 불가능하여, SO₂와 SO₃ 배출비율 분석은 제외하였다.

3.3 확산모델(CALPUFF)을 활용한 배출오염물질 이동 특성 평가

본 연구에서 도출된 대기오염물질 배출사업장에서의 NO_x 및 SO_x 배출이 주변지역에의 영향 여부를 판단하기 위해 모델링을 이용하여 대기확산정도를 확인하였다.

점오염원에서 발생하는 오염물질의 이동경로를 확인하기 용이한 모델인 CALPUFF 모델을 선정하였고, 관련 기상자료는 기상청 기상자료개방포털의 종관기상관측(ASOS), 인천기

상대(112) 자료를 사용하였다. 사용된 기상자료는 풍향(도), 풍속(m/s), 기온(℃), 습도(%), 해면기압(hPa), 일사량(W/m²), 안정도, 혼합고(m)이며, 대상 대기오염물질 배출사업장의 배출가스 온도(℃), 배기가스 속도(m/s) 굴뚝 내경(m), 굴뚝 높이(m)의 인자도 사용하였다. 모델링은 시료채취가 이뤄진 시점부터 48 ~ 72 시간으로 설정하였고, 대기오염물질 배출사업장을 중심으로 반경 10 km 범위를 영역으로 설정하여 수행하였다(Fig 8, 9).

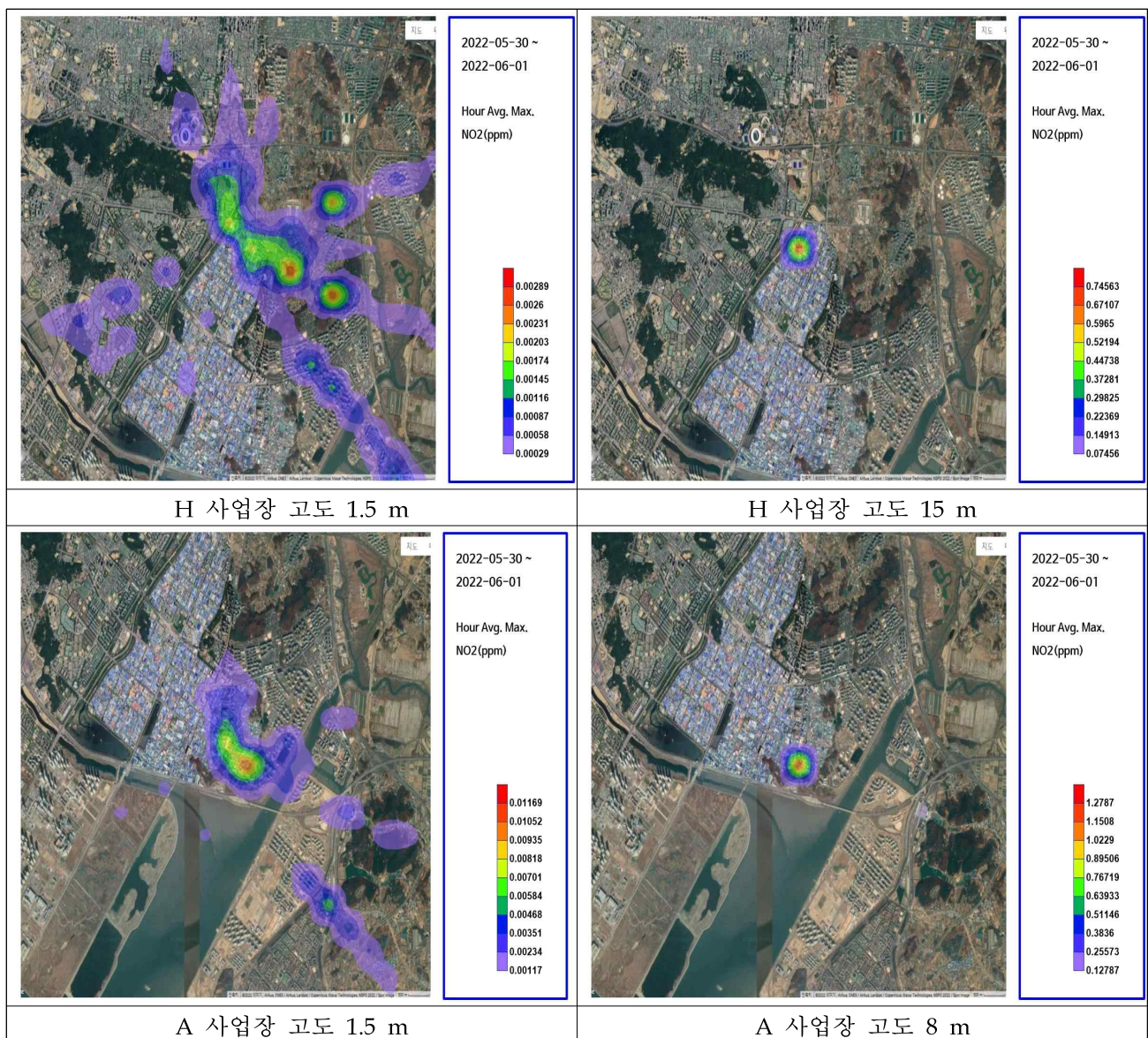


Fig. 8. NO_x 다량 배출사업장 확산모델 조사 결과.

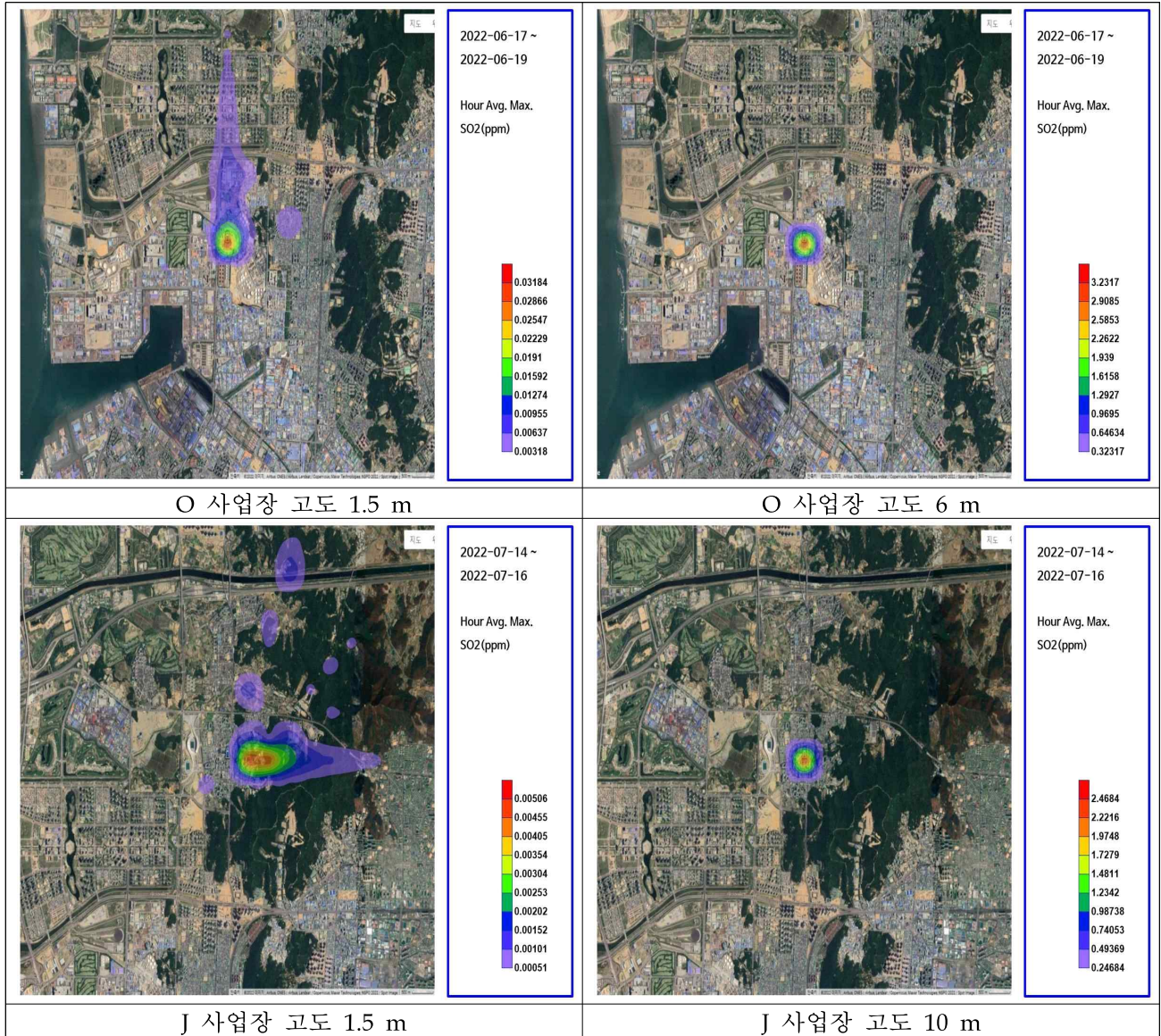


Fig. 9. SOx 다량 배출사업장 확산모델 조사 결과.

확산모델 조사는 인체에 직접적인 위해를 줄 수 있는 고도인 1.5 m 높이와 각 사업장의 굴뚝 배출구 고도(6 m 이상) 두가지로 구분하여 수행하였다.

조사 결과 NOx와 SOx 모두 굴뚝 배출구 고도에서는 상대적으로 높은 농도가 검출되나, 주변지역까지는 확산되지는 않은 경향을 나타냈다. 1.5 m에서는 반대로 배출량 대비 매우 낮은 오염물질 농도를 보여주며, 기상상황에 따라 주변지역까지 영향이 있음을 확인

할 수 있다.

이는 조사된 일자동안 모두 맑은 날씨가 유지되었기 때문에 하강기류가 발생하여 상기와 같은 결과가 나타난 것으로 판단되며, 1.5 m에서의 오염물질 농도가 상대적으로 낮더라도, 산업단지 내 다수의 사업장 및 배출구가 위치한 것을 고려할 때 지속적인 검사 및 지도점검이 요구될 것으로 보인다.

IV. 결 론

본 연구는 대기오염물질 배출사업장에서 발생하는 2차 미세먼지 원인물질인 NO_x와 SO_x의 배출허용 준수 여부를 판단하고 배출시설의 적정성 확인 및 모델링 분석을 통해 인천광역시 내 대기질 개선을 위한 기초자료를 생성하고자 하였다.

1. 질소산화물은 연소와 관련된 시설(용해로, 건조시설, 보일러 등)에서 다소 검출되었으며, 운영온도 상승 시 다량 발생하는 것으로 판단된다. 조사 결과 최대 배출허용기준 대비 88.8 %까지 검출되는 경향이 나타났기에 이와 같은 가열시설에 대한 주기적인 지도점검이 필요할 것으로 보인다.

2. 황산화물은 일부 업체를 제외하고는 검출되지 않거나 매우 낮은 수치의 검출량을 나타내었다. 이는 유류 중 황 함유량 기준 강화로 인해 대다수의 사업장이 저황유나 청정연료로 교체하였고, 스크러버와 같은 습식시설에서의 제어가 용이함에 따른 결과로 판단된다.

3. NO 및 NO₂ 비율 조사 결과 NO_x 값이 높은 사업장에서는 97 % 이상이 NO로 배출되었으며, 반대로 NO_x 농도가 낮은 사업장의 경우에는 NO₂의 비율이 상대적으로 높은 경향을 나타내었다. 이는 연소온도에 따른 Thermal NO_x의 발생량과 NO, NO₂ 화학평형 이론과의 연관성이 있다고 볼 수 있으나, 방지지설 및 덕트와 같은 사업장 내 시설의 노후화, 습식시설에서의 NO₂ 제어 등과 같은

현장조건들을 고려할 수 없으므로 명확한 결론을 내리기는 어려울 것으로 보인다.

4. 확산 모델 조사 결과 NO_x와 SO_x 모두 굴뚝 배출구 높이에서는 비교적 높은 농도가 검출되나, 확산도는 낮은 경향을 나타냈다. 1.5 m에서는 반대로 낮은 오염물질 농도를 보여주며, 기상상황에 따라 주변지역까지 영향이 있음을 확인할 수 있다. 이는 하강기류가 발생하여 관측된 결과로 판단되며, 1.5 m에서의 오염물질 농도가 상대적으로 낮더라도, 산업단지 내 다수의 사업장 및 배출구가 위치한 것을 고려할 때 지속적인 검사 및 지도점검이 요구될 것으로 보인다.

V. 참고문헌

1. 최종원 (2018) 세 가지 미세먼지 (PM/SO_x/NO_x)를 동시 저감하기 위한 All-in-one 시스템 개발, 설비저널, 48(10), p. 106-111
2. 정순관 (2017) 미세먼지의 발생 및 인체 유해성, 화학공학소재연구정보센터 전문연구정보
3. 관계부처 합동 (2017) 미세먼지 관리 종합대책
4. WHO working group (2003) Health Aspects of Air pollution with particulate matter, Ozone and Nitrogen dioxide
5. 환경부 (2016) 바로 알면 보인다. 미세먼지, 도대체 뭘까?
6. 임소영, 조재한 (2017) 미세먼지 추이의 국별·지역별 비교와 정책 시사점, 산업연구원 정책자료, 2017-314

7. KOSIS 국가통계포털 (2019) 대기오염물질 배출량
8. 인천광역시 수도권 대기환경관리 시행계획 (2021) 인천연구원
9. 허재성 (2000) LNG 연소배가스중 이산화탄소와 질소산화물 저감을 위한 공정모사 연구(The study of process siumulation for the reduction of CO₂ and NO_x from LNG flue gas)
10. Y. H. Kim, J. B. Ju (2021) Recent Technical Trend of removal technologies of air pollutant NO, Journal of Energy & Climate change, 16(2), p. 128-148
11. Meijing Z., Peng X., Junjie L., Junhua L., Jiamin G., (2021) A review of removing SO₂ and NO_x by wet scrubbing, Sustainable Energy Technologies and Assessment, 47, 101451
12. L. Duan, J. Cui, Y. Jiang, E. J. Anthony, (2017) Partitioning behavior of Arsenic in circulating fluidized bed boilers co-firing petroleum coke and coal, Fuel Process Technology, 166, p. 107-114
13. 박상훈 (2018) 서울지역의 질소산화물(NO, NO₂) 농도특성과 오존(O₃) 생성에 미치는 영향 연구
14. D. J. Mackinnon (1974) Nitric oxide formation at high temperature, Journal of the Air Pollution Control Assocication, 24, 7282956
15. Y. S. Kang, S. S. Kim, H. D. Lee, J. K. Kim, S. C. Hong (2011) A study on SO_x Emission characteristics in coal combustion, Applied for chemistry enginerring, 22(2), p. 219-223