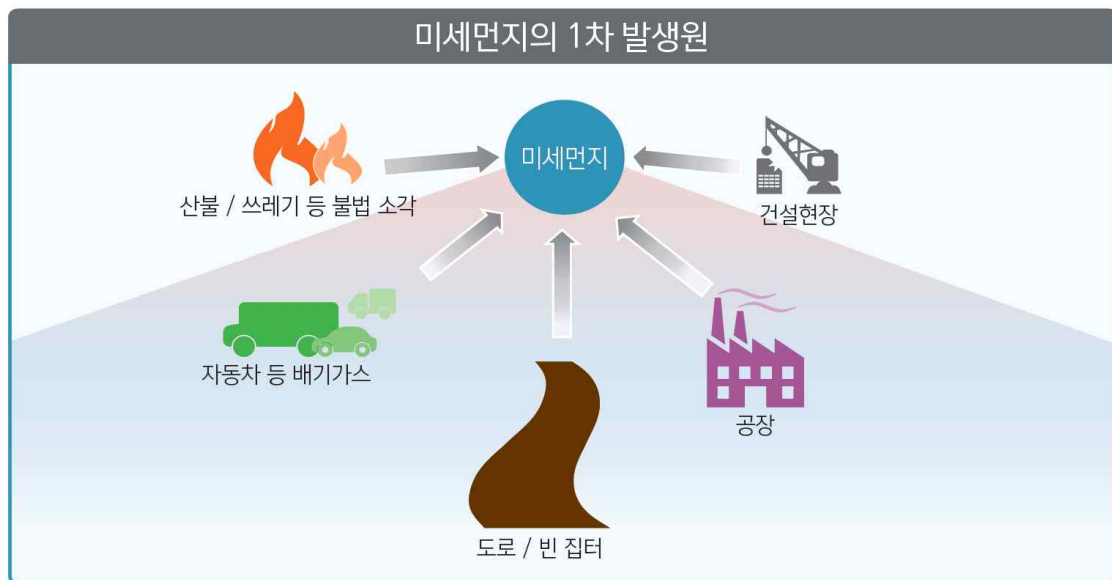


2. 미세먼지 발생경로

미세먼지란 단어를 떠올릴 때 가장 먼저 생각되는 단어는 ‘황사’로 생각된다. 황사 (yellow dust, yellow sand, China dust storms 등)는 중국이나 몽골의 사막에 있는 모래와 먼지가 상승하여 편서풍을 타고 우리나라로 날아와 환경적 피해를 주는 물질이다. 최근에는 중국 산업단지를 거치면서 그을음, 재, 일산화탄소 혹은 수은, 카드뮴, 크롬 등 중금속 등이 황사에 동반되어 우리나라로 날아오기 때문에 과거 황사에 의한 피해보다 우리 국민의 인체에 더 큰 문제를 야기할 수도 있다. 그러나 이러한 자연발생적 황사는 계절에 따른 일시적인 요인이고 우리에게 큰 문제가 되고 있는 미세먼지는 인위적 배출에 의해 생성되는 것이 대부분이다. 본고에서는 미세먼지 발생원에 대한 자세한 고찰을 하고자 한다.

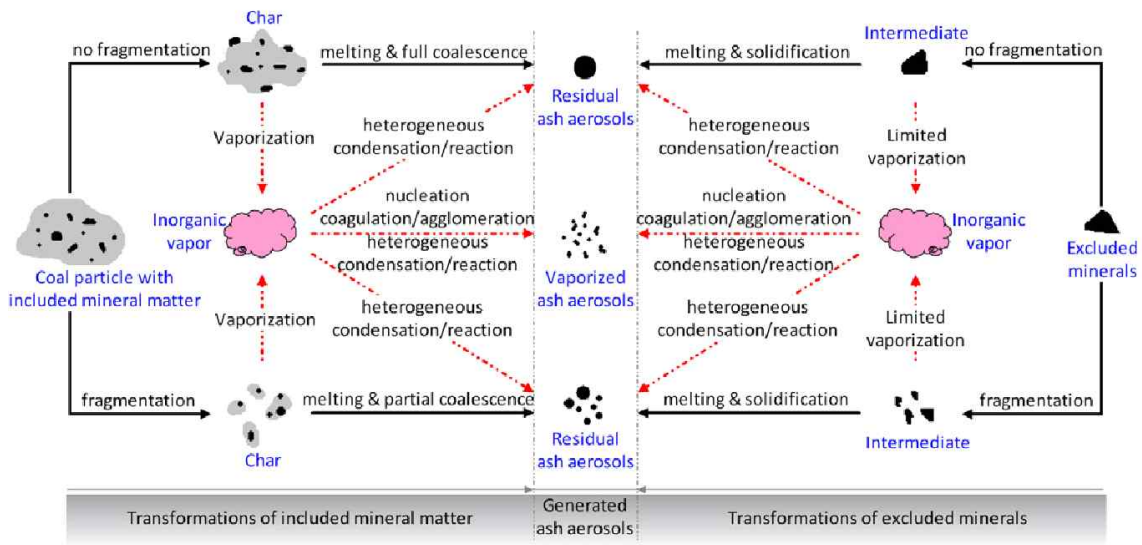
미세먼지 발생원은 자연적인 것과 인위적인 것으로 구분할 수 있다. 자연적 발생원은 흙먼지, 바닷물에서 생기는 소금, 식물의 꽃가루 등이 있으며 인위적 발생은 보일러나 발전시설 등에서 석탄, 석유 등 화석연료를 태울 때 생기는 매연, 자동차 배기가스, 건설현장 등에서 발생하는 날림먼지, 공장 내 분말형태 원자재, 부자재 취급과정에서의 가루성분, 소각장 연기 등이 있다. 또한 발생 경로에 따라 굴뚝 등 발생원으로부터 고체 상태로 배출되는 1차 발생과 가스 상태로 배출된 물질이 공기 중의 다른 물질과 화학반응을 일으켜 고체입자로 변하는 2차 발생으로 분류할 수 있다.



[그림 2-1] 미세먼지 1차 발생원.

[환경부, 미세먼지 도대체 뭘까?, 2016.04]

1차 미세먼지 발생원 중 가장 많은 양을 차지하는 석탄화력발전소의 발생 경로를 살펴보면 다음과 같다. 석탄에는 약 150 종류 이상의 광물질(mineral matter)이 존재하며 일반적으로 clay minerals, oxide and hydroxide minerals, sulfide minerals, carbonate minerals의 4 종류로 분류된다[Mineral Matter in Coal, Tang Xiuyi]. 이 중 clay minerals가 약 60% 이상 존재하며 kaolinite 형태와 illite-sericite 형태가 대부분을 구성하고 있다. 석탄 연소과정에서 생성되는 입자의 생성경로는 다음 [그림 2-2]와 같다.



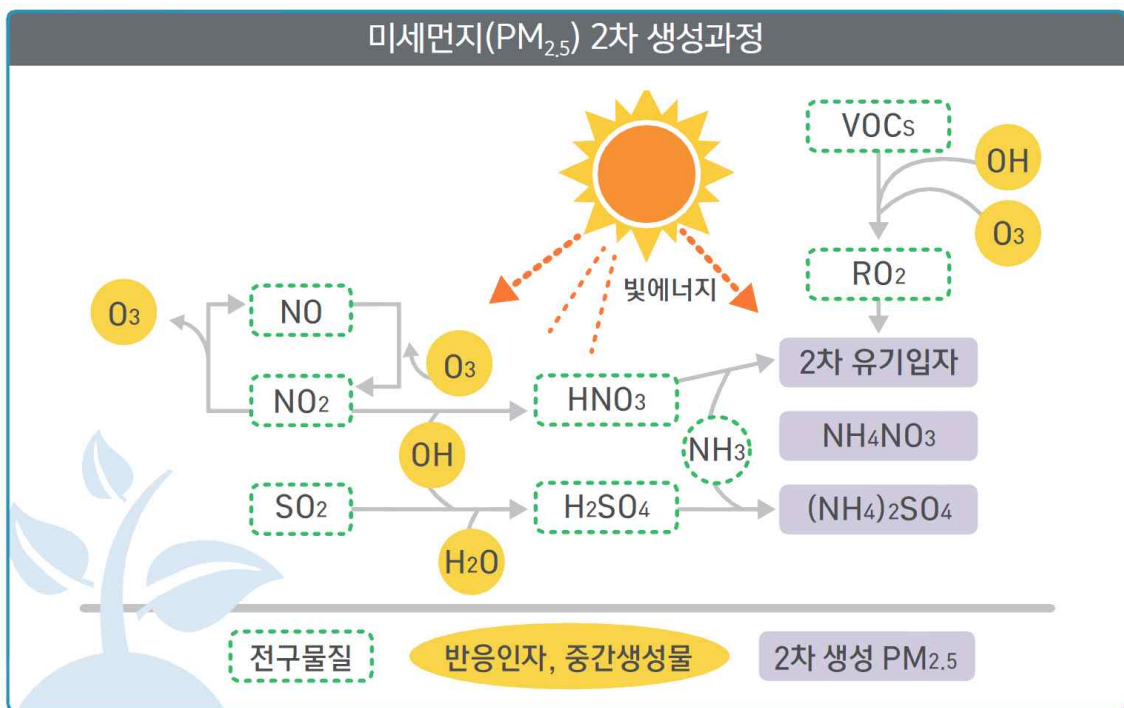
[그림 2-2] 석탄 연소에 발생하는 주요 미세먼지의 생성경로.

[M. Xu et. al, "Coal combustion-generated aerosols: Formation and Properties, Proceedings of the Combustion Institute, 33, 1681-1697, 2011].

[그림 2-2]에서 실선으로 표시된 부분은 석탄내 광물질이 고체로 직접 생성되는 경로이며 점선으로 표기된 부분은 연소시 발생한 증기상 물질이 nucleation, condensation 반응을 통해 입자로 생성되는 경로를 나타낸 것이다[증기상 물질로 생성되어 다시 입자화되는 경로이나 대기 중으로 배출될 때 입자형태로 배출되기 때문에 1차 발생으로 분류하며 초기에 언급한 2차 생성과는 구분 지어야 함]. 입자로 직접 생성되는 경로를 간단히 설명하면 석탄내 광물질(mineral grain)이 고온에 의해 녹으며 녹은 광물질이 인접한 광물질과 결합(coalescence)하여 입자로 생성된다. 증기화 반응을 거쳐 입자로 생성되는 경로는 다음과 같다. 석탄내에 존재하는 여러 가지 광물질은 각각의 휘발도가 다르다. 순수한 원소의 경우 Na, K는 Ca, Mg보다는 더 높은 휘발도를 갖으며 입자생성의 중요한 원소 물질인 Si, Al, Fe등은 아주 낮은

휘발도를 갖는다. 연소 조건과 석탄 상태에 따라 변하기는 하지만 고온이 조건에서 광물질이 휘발도 순으로 증기화되며 생성된 핵에 의해 nucleation-coagulation/agglomeration 경로를 통해 입자화 될 수도 있으며 상대적으로 낮은 온도에서 증기화되는 광물질이 증기화되지 않은 광물질에 condensation되는 heterogeneous 반응에 의해 입자로 생성될 수 있다.

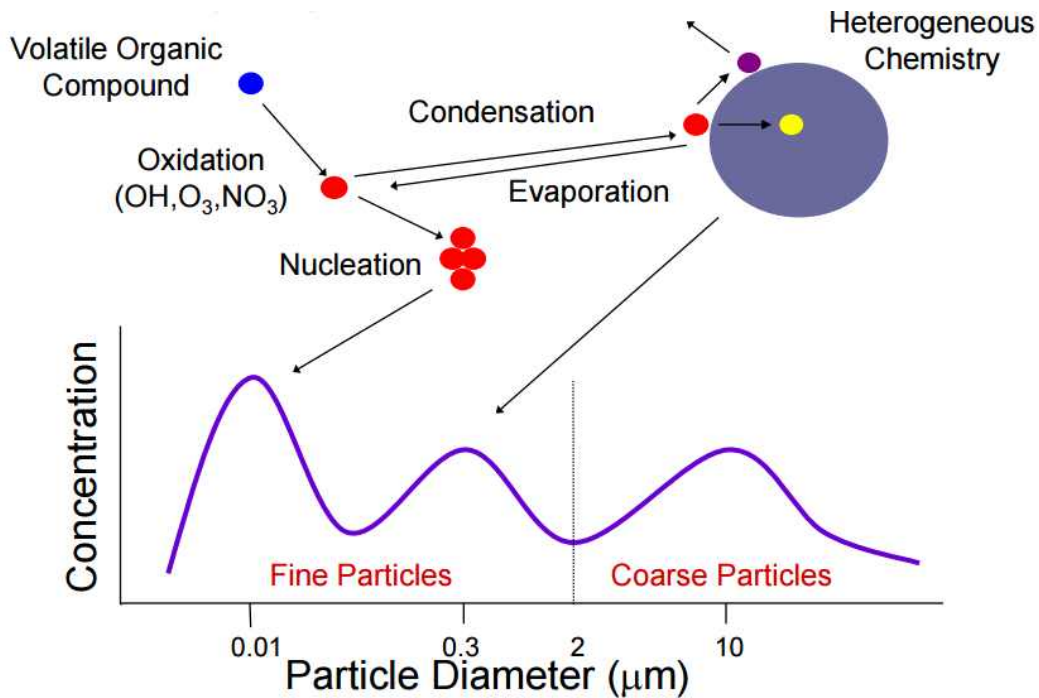
총 미세먼지 중 차지하는 비율이 더 많은 2차 미세먼지는 도장 공정, 주유소 유증기 등에서 배출되는 휘발성유기화합물, 연소과정 중에서 발생하는 질소산화물, 황산화물이 화학반응을 통해 2차 유기입자(Secondary Organic Particles)를 생성한다.



[그림 2-3] 2차 미세먼지 생성과정.

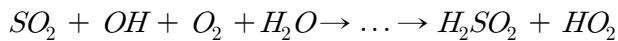
[환경부, 미세먼지 도대체 뭘까?, 2016.04]

휘발성유기화합물은 대기중에서 반응성이 강한 OH, O₃, NO₃ 등과 반응하여 핵을 생성한 후 핵성장(nucleation) 반응을 통해 작은 입자로 생성되거나 주위에 있는 입자에 응축(condensation)되어 상대적으로 큰 입자로 생성되는 heterogeneous 반응 경로를 따라 입자화 된다.

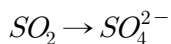


[그림 2-4] 휘발성유기화합물의 2차 미세입자 생성 경로.
 [David Cocker, Aerosol Formation in the Atmosphere]

연소과정에서 발생하는 황산화물(SO₂)은 OH radical에 의해 황산으로 산화된다.

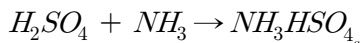
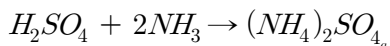


구름이 존재하는 상황에서 sulfate로 변화하는 다른 반응경로는 구름 분포(cloud cover CC(0~1))와 상대 습도(RH %)에 의존하며 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

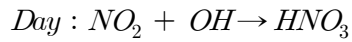


$$k = 8.3 \times 10^{-5} \times (1 + 2CC)(1 + 0.1 \max[RH - 90, 0])$$

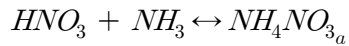
만약 암모니아가 존재한다면 황산은 암모니아와 바로 반응하여 ammonium sulfate를 형성하여 입자화된다.



대기중에 존재하는 암모니아는 1차적으로 황산과 반응하여 소모되며 잔류 암모니아가 질산(HNO₃)과 반응하여 ammonium nitrate를 형성한다. 질산의 생성경로는 낮과 밤에 따라 다르게 나타난다.



반응이 빠르고 비가역적(irreversible)인 ammonium sulfate 생성과 달리 ammonium nitrate는 반휘발성(semi-volatile)물질로 다음과 같이 가역반응으로 나타난다.



이 반응은 주위의 온도와 습도에 영향을 받는다.

이와 같이 미세먼지의 생성은 입자로 배출되는 1차 미세먼지와 가스상으로 배출되나 화학반응에 의해 입자화되는 2차 미세먼지로 구분할 수 있다. 따라서 우리에게 해를 주는 미세먼지를 줄이기 위해서는 1차 미세먼지 뿐 아니라 2차 미세먼지로 변하는 물질에 대한 사전 제거가 중요함을 알 수 있다. 다음 고부터는 1차 미세입자, VOCs, SOx, NOx를 제거하는 공정에 대해 기술하겠다.