한국대기환경학회지 제 24 권 제 5 호
J. KOSAE Vol. 24, No. 5 (2008) pp. 574~583
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

고정오염원에서의 중금속 배출특성 연구

Characteristics of Heavy Metal Emissions from Stationary Sources

박정민 · 이상보 · 차준석[1] · 권오상 · 이상학[2],*
국립환경과학원 배출시설연구과, [1]국립환경과학원 무기물질분석연구과,
[2]경북대학교 화학과

(2008년 6월 17일 접수, 2008년 9월 16일 채택)

Jung-Min Park, Sang-Bo Lee, Jun-Seok Cha[1],
Oh-Sang Kwon and Sang-Hak Lee[2],*
Emission Sources Research Division, National Institute of Environmental Research
[1]*Inorganic Analysis Research Division, National Institute of Environmental Research*
[2]*Department of Chemistry, Kyungbuk National University*

(Received 17 June 2008, accepted 16 September 2008)

Abstract

The results of HAPs emission data using TRI (Toxic Release Inventory), SODAM (Source Data Management system) were investigated and the emissions of 7 heavy metals from their sources and emission processes were also analyzed. Questionnaire for source data analysis as well as the stack sampling were carried out for 17 factories among 6 selected industrial types. The annual amount of emissions was estimated based on the measured concentration and flow rates. All sources were operated with high efficiency control devices and the concentration levels of all heavy metals were shown to be below 0.1% of regulation standard. The highest emission source of heavy metals was steel manufacturing industry with the annual emission of 342.9 kg/yr and followed by hazardous waste incinerator, paint manufacturing, nonferrous metal manufacturing, rolling & press goods manufacturing and storage battery manufacturing. In the case of Hg, the emissions were quite significant from electric acros of steel manufacturing industry, although the concentration level was below the emission standard, showing the necessity of specific care for its management.

Key words : HAPs (Hazardous Air Pollutants), Heavy metals, Emissions

1. 서 론

전 세계적으로 산업 환경의 고도화와 생활양식의 변화 등에 따라 환경 중으로 유입되는 유해물질의 종류와 양이 증가하고 있으며 또한 화학물질의 급속한 사용량 증가로 환경오염물질에 의한 환경노출의 기회도 늘어나고 있다. 특히 중금속류, 농약류, PCBs 등 무수히 많은 유해화학물질의 배출에 의한 환경오

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)53-950-5338, E-mail : shlee@knu.ac.kr

염과 위해성이 점증되고 있다. 현재 상업적으로 유통되고 있는 화학물질 중 독성, 생체축적성, 혹은 환경잔류성 등이 강한 물질들은 배출원, 소멸과정 및 환경유해성 등에 관한 충분한 정보를 가지고 있어야 효과적인 관리가 가능하다(최성득, 2008; 낙동강물환경연구소, 2001).

국내 주요 산업체를 대상으로 한 화학물질배출량조사(Toxic Release Inventory) 결과에 의하면 총 배출량의 대부분이 대기로 배출되고 있으며, 화학물질 총 배출량의 대기 중 배출비율은 2002년 99.6%, 2003년 99.7%로 나타나있다. 특히 대기 중으로 배출되는 물질들 중에서 독성, 발암성, 축적성 등이 커서 인체 및 생태계에 미치는 영향이 큰 유해대기오염물질(HAPs: Hazardous Air Pollutants)들은 일반대기오염물질보다 더욱 엄격한 관리가 필요하다(국립환경과학원, 2006). 현재 국내에서는 특정대기유해물질로 35종을 지정하여 관리하고 있으나(양성봉 등, 2008) 외국에 비해 그 숫자가 매우 적으며(미국: 188종, 독일: 174종, 일본: 234종) 미규제 물질들의 위해도 및 건강피해 정도를 고려할 때 향후 규제대상물질의 확대가 필수불가결한 상황이다(한국환경정책평가연구원, 1994).

중금속류는 일반적으로 비중이 4~5 g/cm^3 이상인 금속을 지칭하나 오늘날에는 오히려 환경 중의 거동이나 독성에 중심을 두어 인체 건강이나 환경에 유해한 금속 혹은 반금속(metalloid; 흑연, 비소 등)을 통칭하는 경우가 많다. UNECE(1998)는 1998년 6월 덴마크의 오후스에서 수은, 납, 카드뮴 등 3개 중금속에 관한 의정서를 체결하였는데 이 의정서에서는 중금속을 안정되고 비중이 4.5 g/cm^3 이상인 금속 혹은 일부 반금속과 이들의 화합물로 정의하였다.

우리나라의 경우 현재 대기환경보전법에서 카드뮴 등 7개 물질(Cd, Pb, Cr, As, Hg, Ni, Be)이 특정대기유해물질로 지정·관리되고 있으며 이 중 베릴륨을 제외한 6개 물질과 구리와 아연이 대기오염물질로서 배출허용기준이 설정되어 있다(환경부, 2007). 중금속의 인위적 배출은 방지시설 등의 영향으로 대부분 감소추세이나 주요 인위적 배출원은 비철금속 공정과 화석연료 연소 그리고 산업폐기물 소각 시설 등이다. 수은은 화석연료연소가, 카드뮴은 비철금속생산 공정이, 납은 유연휘발유 사용이 가장 주요 배출원으로 알려져 있다(김영성, 2003).

Barton *et al.*(1990)은 연소공정에서 중금속이 미세에어로졸로 입자화되는 경로에 대해 고찰하고 그 보건학적 유해성에 대해 설명하였고, 모델연구를 통하여 소각공정에서 각종 중금속의 분배 및 배출농도를 예측하고 여러 형식의 소각공정의 경험적인 자료들과 비교하였다. Fournier and Waterland(1991)는 로터리킬른 소각로에서 유해중금속의 거동특성을, Eddings and Lighty(1992)는 고체폐기물소각과정에서 중금속의 거동에 대한 기초연구를 수행하였고 또 실제 소각로나 용융로에서 각종 유해중금속의 고온 휘발성 및 분포특성에 대한 실험을 수행하였으며 그 결과에 대해 고찰한 바 있다.

우리나라의 경우 이동배출원에서 배출되는 중금속물질에 관련된 연구는 진행된 바 있으나 고정배출원에서 배출되는 중금속물질의 배출특성에 대한 연구는 미비하다(국립환경과학원, 2003, 2001). 또한 배출원에서의 유해대기오염물질의 제어와 삭감수단의 선정, 그리고 정책효과 판단을 위해서는 배출시설의 현황과 배출물질, 배출량 등을 정확하게 파악하는 것(이석조, 2004)이 기본적인 자료이나 현재 일부 인위적 배출원에 대해서만 중금속 배출특성이 조사되고 있어 오염물질의 배출량을 정확히 산정/비교하고 규제하기 위해 각 시설에서 배출되는 양을 예측하고 시설별 배출계수를 산정하기 위한 노력들이 요구되어 진다(유종익 등, 2002).

따라서 본 연구에서는 중금속류 배출원에 대해 기존의 데이터베이스를 통해 분석하고 배출량이 많은 업종에 대해서 시설별 실측을 통해 배출량을 산정하여 배출특성을 파악하고자 하였다. 또한 업종별로 인위적 배출원에서 배출되는 특정대기유해물질로 설정되어진 카드뮴 등 7개 중금속 물질의 농도와 배출량은 향후 유해대기오염물질 인벤토리 구축을 위한 기초 자료의 제공을 목적으로 하였다.

2. 연구 방법

2.1 연구대상 시설의 선정

연구대상 물질(중금속 7종)이 배출되는 업종을 선정하기 위해 국립환경과학원 대기배출원조사(SODAM, SOurce DAta Management system)에 등록된 자료 중 2003년의 조사결과(환경부, 2004)를 중심으로 현황 및 배출량을 분석하였다. SODAM에 보고된 배출량

Table 1. Emissions of heavy metals from sources ('03 SODAM). (Unit: Kg/yr)

Types	Cd	Cr	As	Pb	Ni	Hg	Total
Primary nonferrous metal processing industry	–	3,294.5	–	–	937.5	–	4,233.0
Cold rolling & pressing goods manufacturing industry	–	1,085.4	–	–	83,726.8	–	84,812.2
Paint manufacturing industry	–	6.2	–	–	–	–	6.2
Steel industry	–	831.8	–	–	931.8	–	1,763.6
Hazardous waste incinerator	1,502.1	3,725.3	2,778.1	16,368.5	28,698.9	190.4	53,263.3
Storage battery manufacturing industry	–	–	–	28,724.9	–	–	28,724.9
Sub-total emission (6 industrial types)	1,502.2	8,943.2	2,778.2	45,093.5	114,325	190.4	172,803.2
Total emission	2,262.0	14,296.1	4,552.3	68,668.1	130,811.2	348.0	220,937.7

자료는 각 사업장 굴뚝에서의 실측농도와 유량에 의해 직접 계산한 배출량 데이터를 합산한 수치이다. 2003년 조사대상 사업장 수는 2,588개(1종: 597개, 2종: 1,003개, 3종: 988개)로 나타났는데 이 중 중금속을 배출하는 곳은 69개 업종, 147개 사업장으로 조사되었다. 69개 업종 중 배출상위 업종은 축전지제조업, 냉간압연 및 압출제품 제조업, 기타 제1차 비철금속산업, 제철제강 및 합금철 제조업, 일반도료 및 관련제품 제조업, 지정폐기물소각업(지정폐기물 소각처리) 등 6개 업종이었다. SODAM에 의한 배출량 산정결과 6개 업종의 연간 중금속 배출량 합은 172,803.2 kg/yr로 전체 조사업종에서 배출되어지는 중금속 양(220,937.7 kg/yr)의 78.2%를 차지하는 것으로 나타났다. 6개 업종의 업종별 사업장 수는 지정폐기물소각업이 가장 많은 31개소였으며 다음은 냉간압연 및 압출제품 제조업, 제철제강 및 합금철 제조업 순으로 각각 18, 13개소였다. 선정되어진 6개 업종 중 오염물질별 배출량 상위 사업장을 선정한 후 TRI D/B를 이용하여(환경부, 2004) 2차 선정과정을 거쳐 최종 17개 사업장을 대상으로 Pb 등 7개 중금속에 대한 실측조사를 수행하였다. 또한, 선정되어진 17개 사업장에 유해대기오염물질 배출원 조사표(Questionnaire)를 송부하여 사업장의 일반정보 및 원료 사용량 등의 기초정보를 조사하였다. 이는 각 업종에서의 일반적인 공정흐름을 확인하고, 대기오염방지시설의 효율 및 배출계수 산정을 위한 세부 data로 활용되었다.

2.2 시료채취 및 분석

2.2.1 시료채취

배출시설에서 배출되는 중금속 성분은 입자상오염물질과 함께 배출되는 특성이 있기 때문에 대기오염공정시험방법 중 먼지 시험방법에 따라 반자동식 시료채취기(CAE, M-5 METER, USA)로 먼지 시료채취 방법과 동일하게 등속흡인으로 채취하였다. 시료채취에 사용되어진 원통형 여과지(Whatman 2814432)는 110±5°C(배출가스 온도가 110±5°C 이상일 경우 배출가스온도와 동일)에서 비결합 수분을 완전히 제거하고 데시케이터에서 실온으로 방냉한 후 무게를 측정하여 중금속 분석용으로 사용하였다. 가스상으로 존재하는 수은, 비소 등은 흡수액(수은: 황산 및 과망간산칼륨 용액, 비소: 수산화나트륨 용액)을 이용하여 채취하였다.

2.2.2 시료의 전처리 및 분석

중금속 분석은 대기오염공정시험방법(환경부, 2002)을 준수하였고 분석시료 전처리는 이산화납 등의 난용성 물질의 분해를 위해 질산-과산화수소수법에 따랐다(그림 1). 중금속 추출을 위하여 사용한 시약은 유해중금속분석용 등급으로 HNO_3와 H_2O_2(30%) 등의 시약을 사용하였다. 수은시료의 전처리는 대기오염공정시험법 제27항의 제1안과 US EPA METHOD 101A에 따라 원통형 여과지에 포집된 입자상 수은과 황산 · 과망간산칼륨 용액에 산화시켜 포집된 가스상 수은을 각각 전처리하였다. 비소의 경우 대기오염공정시험법 제17항에 따라 입자상 비소는 시료가 부착된 여과지를 적당한 크기로 잘라 250 mL 비이커에 넣고 질산과 황산을 이용하여 전처리하였으며 가스상 비소는 시료를 채취한 흡수병 내의 용액을 250 mL 비이커에 씻어 넣고 입자상 비소 전처리 방법과 동일하게 실험하였다. 전처리된 분석용 시료는 원자흡광광도계(Spectra AA, Varian, USA)를 사용하

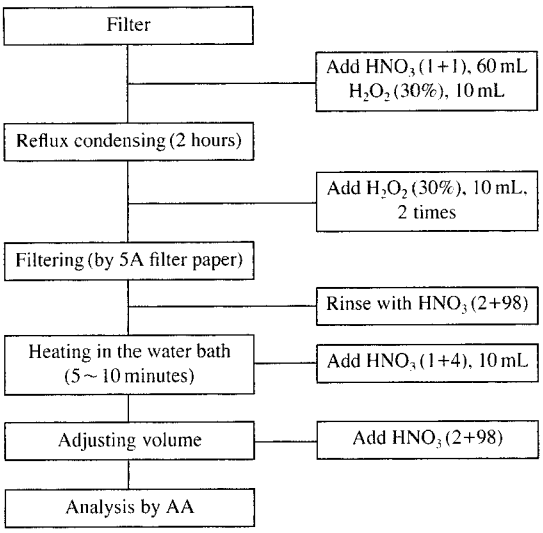

Fig. 1. Procedures for heavy metals sample analysis.

Table 2. AA condition for heavy metals.

Condition for AA-GTA	
- Instrument: Spectra AA - Gas supplies: 3 L/min (acethylene) - Lamp current: EDL~20 (mA) - Slit width: 0.1~1.0 (nm)	- Wavelength: 180~990 (nm) - Tube: Coated GTA - Temperature: 40~3,000°C

여 분석하였고, 분석조건은 표 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연구대상 시설의 현황 및 공정

중금속 7종에 대한 실측조사를 실시한 6개 업종, 17개 사업장의 현황 및 공정을 표 3에 나타내었다. 축전지제조업에서 중금속이 배출되는 공정은 용융용해로와 차량주조산전공정이었으며 3개 사업장의 실제측정공정 시설용량은 전체 중금속 배출공정에 대해 3.2~6.4%를 차지하였다. 냉간압연 및 압출제품 제조업은 전기아연도금(EGL공정), ETL탈지/산처리/도금 공정에서 중금속이 배출되는 것으로 나타났으며 이 공정 중 실제측정공정의 굴뚝 시설용량은 77.8~100%였다. 기타 제1차 비철금속의 경우는 3개 사업장이 각각 다른 공정이었는데 실측공정의 시설용량은 산업 용융로(판 및 선공정)공정 28.8%, 전해전리(칼라첨가)공정 100%, 냉각공정은 56.1%를 차지하였다. 제철 제강 및 합금철 제조업은 전기아크로공정에서 중금속이 주로 배출되는 것으로 나타났는데 이 공정 중 실측한 공정의 시설용량은 각각 14.5, 100%로 나타났다. 일반 도료 및 관련제품제조업은 배합공정에서, 지정폐기물소각업은 소각공정에서 중

Table 3. Status & process of major emission sources for heavy metals.

Types	Emission	Sampling process	Control devices
Storage battery manufacturing industry	A-1 (4.65%)[a]	Melting process	Spray tower
	A-2 (3.18%)	Melting process	Bag filter
	A-3 (6.38%)	Minting	Spray tower
Cold rolling & pressing goods manufacturing industry	B-1 (100%)	Zinc galvanizing	Spray tower
	B-2 (77.8%)	Fat removed/galvanizing	Spray tower
	B-3 (83.3%)	Zinc galvanizing	Spray tower
Primary nonferrous metal processing industry	C-1 (28.8%)	Melting process	Cyclone+bag filter
	C-2 (100%)	Electrolysis process	Spray tower
	C-3 (56.1%)	Cooling process	Bag filter
Steel industry	D-1 (100%)	Electric arc furance	Bag filter
	D-2 (14.5%)	Electric arc furance	Bag filter
Paint manufacturing industry	E-1 (13.9%)	Mixing process	Bag filter+spray tower
	E-2 (17.8%)	Mixing process	Bag filter+spray tower
	E-3 (100%)	Mixing process	Bag filter+activated carbon
Hazardous waste incinerator	F-1 (100%)	Incineration	Cyclone+bag filter
	F-2 (41.7%)	Incineration	EP+WS+SDR
	F-3 (61.6%)	Incineration	SDR+cyclone+bag filter

( )[a]: capacity ratio of sampling process for all heavy metal emissions

금속이 배출되는 것으로 나타났으며 실측 공정의 시설용량은 각각 13.9~100, 41.7~100%를 차지하는 것으로 조사되었다. 6개 업종에서 주로 사용하는 방지시설은 스크러버형식의 분무탑, 백필터 또는 백필터+분무탑, 싸이클론+백필터 등인 것으로 조사되었다.

Table 4. Emission standards and measured concentrations of dust by each emission source.

Industrial types (Emission standard)	Emissions	Conc. of PM (mg/m^3)
Storage battery manufacturing industry (100 mg/m^3)	A-1	14.84
	A-2	5.65
	A-3	7.55
Cold rolling & pressing goods manufacturing industry (100 mg/m^3)	B-1	8.74
	B-2	3.70
	B-3	11.33
Primary nonferrous metal processing industry (100 mg/m^3)	C-1	12.29
	C-2	15.10
	C-3	8.20
Steel industry (20 mg/m^3)	D-1	11.30
	D-2	7.80
Paint manufacturing industry (50 mg/m^3)	E-1	10.42
	E-2	9.30
	E-3	16.20
Hazardous waste incinerator (30~80 (12) mg/m^3)	F-1	6.96
	F-2	3.78
	F-3	7.30

3. 2 연구대상 업종에 대한 배출량 산정

3. 2. 1 시설별 먼지배출현황 및 중금속 배출농도

대부분의 중금속은 입자상으로 존재하기 때문에 17개 대상 사업장 배출시설의 먼지배출현황을 살펴보았다. 먼지는 대부분 배출허용기준의 20~10% 이내의 양호한 수준으로 배출되고 있는 것으로 나타났으며, 제철제강 및 합금철제조업의 전기아크로 및 일반도료 및 관련제품제조업 중 유성페인트 제조시설의 배합공정의 경우 고효율집진장치를 운전함에도 불구하고 기준의 약 56~39% 및 32% 수준으로 약간 높게 배출되는 것으로 나타났다.

배출원별 먼지의 배출허용기준 및 배출농도는 표 4에 나타내었다. 이 중 일반도료 및 관련제품제조업 중 E-3의 도료용 유성페인트 배합공정에서 16.20 mg/m^3으로 가장 높은 배출농도를 나타낸 반면, 냉간압연 및 압출제품제조업의 표면처리공정(ETL탈지/도금)에서 3.70 mg/m^3으로 가장 낮은 값을 나타내었다.

업종별로 검출된 중금속의 농도를 살펴보면 축전지제조업의 경우 연분공정에서 가공 · 생산되어지는 Pb의 3개 사업장 평균 농도가 126.5 μg/m^3로 가장

Table 5. Concentrations of heavy metals from each emission source. (Unit: μg/m^3)

		As	Pb	Cd	Ni	Be	Cr	Hg
Storage battery manufacturing industry	A-1	ND*	94.80	2.00	ND	ND	6.65	6.05
	A-2	ND	94.60	8.68	15.60	ND	44.30	10.30
	A-3	ND	190.0	ND	ND	ND	87.80	2.55
Cold rolling & pressing goods manufacturing industry	B-1	ND	43.00	9.73	41.50	ND	48.90	2.71
	B-2	ND	12.90	12.30	17.00	ND	21.20	3.86
	B-3	1.77	5.13	ND	35.60	ND	24.00	0.28
Primary nonferrous metal processing industry	C-1	6.75	11.60	0.002	19.80	ND	15.80	0.43
	C-2	ND	1.22	ND	ND	ND	88.00	ND
	C-3	ND	0.56	3.20	ND	ND	11.50	1.36
Steel industry	D-1	ND	4.80	0.02	13.40	ND	21.70	1.89
	D-2	ND	14.50	12.60	0.88	ND	69.50	8.38
Paint manufacturing industry	E-1	11.90	199.0	24.60	52.60	ND	64.70	0.53
	E-2	ND	41.10	0.39	141.0	ND	76.70	1.04
	E-3	ND	616.0	ND	29.70	ND	130.0	0.03
Hazardous waste incinerator	F-1	ND	ND	ND	83.50	ND	38.30	3.86
	F-2	14.10	18.70	1.80	20.30	ND	2.10	7.33
	F-3	ND	12.30	3.70	13.70	ND	7.40	7.40

* ND: Not Detected

높은 농도수준을 보였으며 다음은 Cr, Hg, Ni 순으로 각각 46.24, 6.31, 5.19 μg/m³로 나타났다. 냉각압연 및 압출제품제조업종에서는 산세척과 표면도금공정에서 배출되어지는 Cr의 평균 농도가 31.35 μg/m³로 가장 높게 검출되었다. 기타 제1차 비철금속산업의 경우도 Cr이 38.45 μg/m³로 가장 높게 검출되었으며 Hg이 0.60 μg/m³로 검출되지 않은 Be을 제외하고 가장 낮은 농도로 조사되었다. 제철제강 및 합금철제조업은 Cr이 45.53 μg/m³로 다른 중금속류에 비해 높은 검출수준을 보였다. 일반도료 및 관련제품제조업의 경우는 착색원료의 주재료로 사용되는 Pb이 285.3 μg/m³으로 상당히 높게 검출되었다. 지정폐기물소각업의 경우는 Ni가 39.17 μg/m³로 다른 금속에 비해 상대적으로 높은 농도로 검출되었다. 물질별로 살펴보면 Be은 검출되지 않았으며, Pb이 6개 업종에서 평균 76.10 μg/m³로 가장 높게 검출되었으며 다음은 Cr, Ni, Cd 순으로 각각 44.69, 27.35, 4.75 μg/m³이었다. 표 5에 각 사업장에서 배출되는 중금속의 평균농도를 나타내었다.

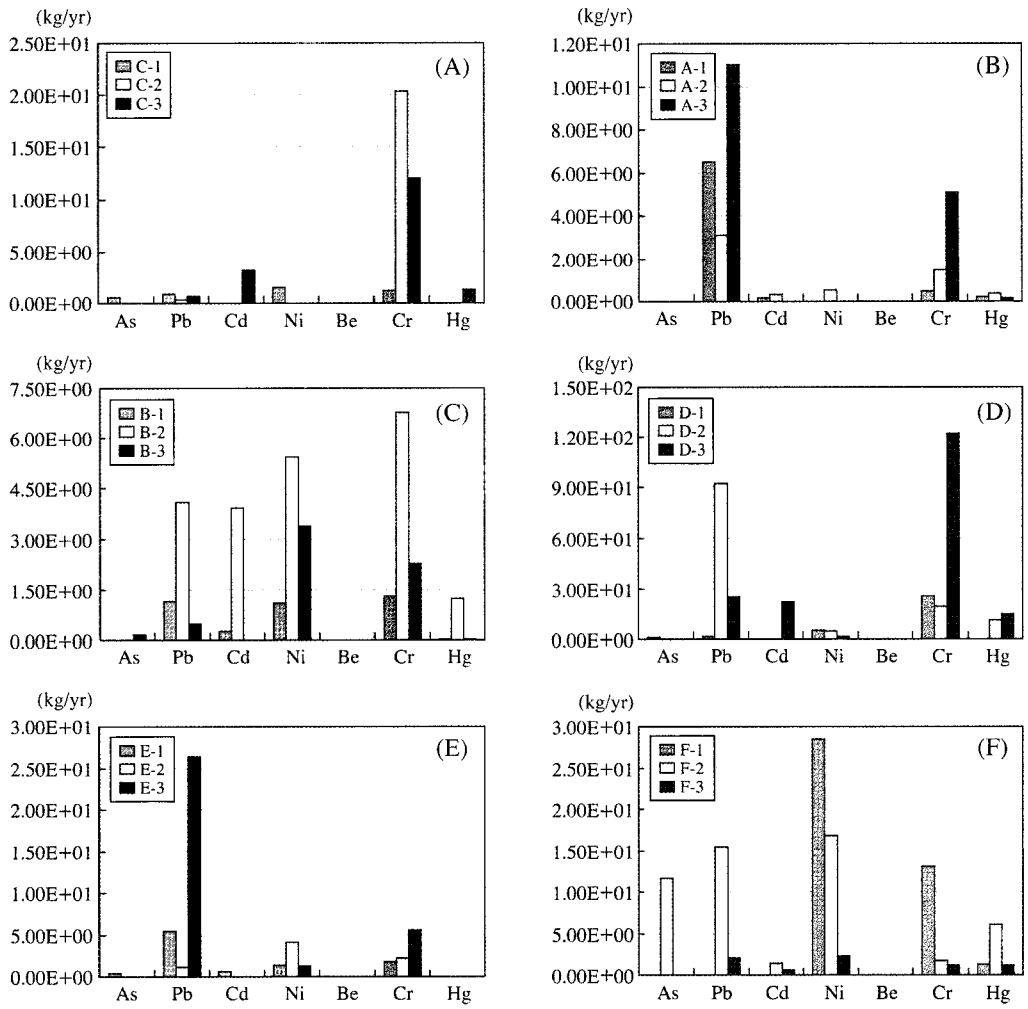

Fig. 2. Discharge amount of Heavy metals at each individual emission source (A: Storage battery manufacturing industry, B: Cold rolling & pressing goods manufacturing industry, C: Primary nonferrous metal processing industry, D: Steel industry, E: Paint manufacturing industry, F: Hazardous waste incinerator).

3.2.2 업종별 중금속 배출량

업종별로 중금속 7종에 대한 배출량을 비교하여 배출원별 특성을 파악하기 위해 검출된 농도에 대해 각 사업장의 배기가스 유속과 굴뚝 내경 등을 이용하여 업종별로 배출량을 산정하였다. 그림 2에는 각 업종별 중금속류 배출량을 나타내었으며 그림 3에는 각 업종별 배출비율을 나타내었다.

3.2.2.1 축전지제조업

3개 조사대상 시설의 연간 중금속 배출량은 총 29.3 kg으로, 이 중 Pb가 전체의 71% (20.6 kg/yr)로 가장 높았으며 다음은 Cr으로 24% (7.00 kg/yr)이었으며 그 외의 금속은 5% 미만이었다. 축전지 제조업 조사대상 3개 사업장에서 배출되는 단위 시간당 중금속 배출량은 배출원별로 차이는 존재하였으나, 납과 그 부산물로서의 크롬의 배출량이 다른 중금속에

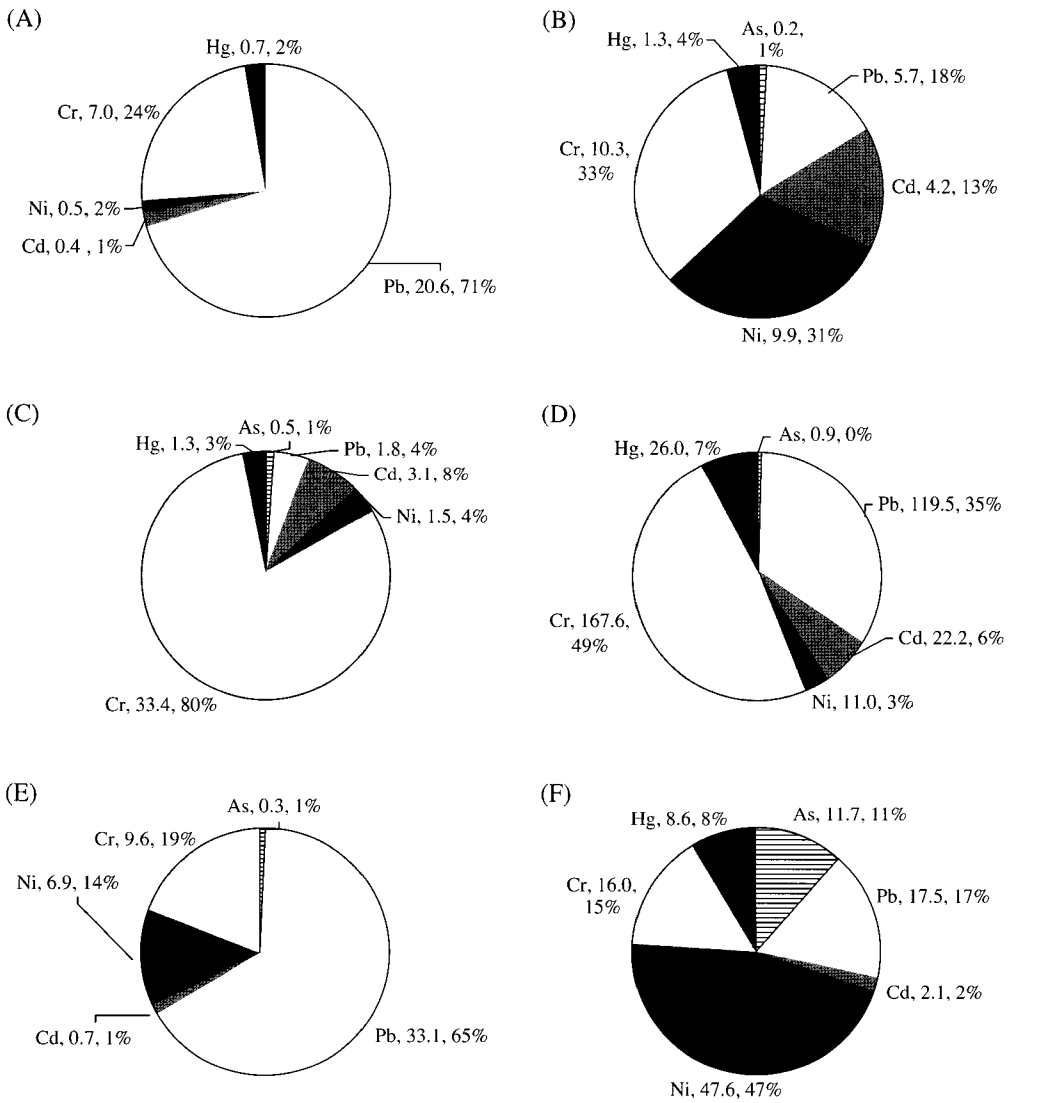

Fig. 3. Discharge ratio of heavy metals with industrial types (A: Storage battery manufacturing industry, B: Cold rolling & pressing goods manufacturing industry, C: Primary nonferrous metal processing industry, D: Steel industry, E: Paint manufacturing industry, F: Hazardous waste incinerator).

비해 월등히 많이 배출되는 것을 확인할 수 있었다. 주요 배출시설인 납 용융용해로 및 차량주조산전 공정의 실측결과에서 나타난 Pb 및 Cr의 단위 시간당 배출량이 각각 0.0004~0.0055 kg/hr, 0.000056~0.0025 kg/hr으로 조사되어, Pb과 Cr이 축전지제조업에서 배출되는 주요 중금속인 것으로 나타났다. 이는 기판(Grid)을 성형하기 위하여 합성연괴(Ingot)를 로(Melting Pot)에서 녹인 후 금형을 이용해 기판을 성형하는 과정에서 납이 배출되었기 때문으로 판단된다.

3.2.2.2 냉간압연 및 압출제품제조업

냉간압연 및 압출제품제조업의 경우 냉간압연공정의 특성상 냉연강판의 표면에 크롬이나 주석 등을 도금하는 공정 및 산세 처리 과정의 표면처리 공정에서 다양한 종류의 중금속이 배출되어 비교적 여러 원소의 중금속이 고루 배출되는 것을 확인할 수 있었으며, 그 중 Cr, Ni의 함량이 다소 두드러졌다. 3개 조사대상 시설의 연간 중금속 총배출량은 약 32.0 kg 이었다. 냉간압연 및 압축제품제조업에서 공통적으로 크롬과 니켈의 배출량이 두드러진 원인은 강판의 내식성, 내열성, 내마모성, 광택, 굳기 등의 향상을 위해 크롬을 도금하는 공정(EGL)에 기인한 것으로 확인되었다. 냉간압연 및 압출제품제조업종의 경우 배출원별로 확연히 구분되는 배출량의 차이를 보였으며, 특히 B-2배출원의 경우 동종의 타배출원에 비해 다량의 중금속을 배출하는 것으로 확인되었다. 이는 공정가동률에 의한 것으로 B-2의 경우 조사 당시 97.1%의 높은 공정가동률을 보였으며, 이에 반해 B-1과 B-3에서 각각 17.2%와 34.6%로 다소 미비하게 공정을 가동함으로써 발생한 차이로 분석결과 확인되어졌다. 냉간압연 및 압출제품제조업종의 표면처리 공정에서 배출되는 Ni의 배출량은 0.00013~0.00065 kg/hr로 나타났다.

3.2.2.3 기타 제1차 비철금속산업

기타 제1차 비철금속산업에서의 연간 중금속 총배출량은 약 41.8 kg으로 조사되었으며, Cr의 배출량이 전체의 약 80% (33.4 kg/yr)로 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 제1차 비철금속산업에서의 중금속 배출은 양백설(동, 아연, 니켈, 주석 등의 혼합물)을 용해하는 과정과 알루미늄 샤시를 제조하는 공정 중 특히 전해전리, 알칼리 공정에서 원료로 사용되는 중금속물질들이 대기 중으로 배출될 수 있으며 배출될 수 있는 대표적인 중금속물질로 Cr과 Ni를 들 수 있다. Cr과 Ni은 탄소강의 내식성과 표면거침도 개선 등의 강판성질 개선을 위한 표면코팅공정의 원료로서 사용되며 그로 인해 다량의 Cr과 Ni 취급업종으로 TRI에 나타나있다. 그리고 SODAM의 D/B 자료와도 유사한 배출 경향성을 확인할 수 있었다.

기타 제1차 비철금속산업의 해당 배출원 3곳 모두 배출허용기준을 충분히 만족하고 있으며, C-2 및 C-3 배출원의 경우 방지시설의 노후로 인하여 C-1 배출원보다 상대적으로 크롬의 배출이 많은 것으로 나타났으며, 투입 원자재 역시 재활용 원료를 95% 이상 사용하는 사업장인 것으로 조사되었다.

3.2.2.4 제철제강 및 합금철제조업

제철제강 및 합금철제조업종의 조사대상 배출시설인 전기아크로는 빌렛, 환강, 철근 등을 생산하는 1차 금속제조시설로서 공정을 살펴보면 고철 scrap을 예열한 후 전기로에 장입하고 용융, 정련 과정을 거쳐 용강을 주조하는 연속공정으로 되어있다. 또한 제철소의 제강공정은 자연에서 채취한 원석과 무연탄 등을 사용하여 고로에서 철을 생산하는 것으로 원료가 되는 철광석은 대부분 철 성분을 띠고 있으며 그밖에 탄소(C), 규소(Si), 망간(Mn), 니켈(Ni) 등 여러 가지 금속들의 합금으로 이루어져있다. 이러한 철광석을 순수한 철로 만들어내기 위해 코크스를 태워 발생하는 불안정한 상태의 일산화탄소(CO)를 환원제로 선철을 만드는 과정을 제선공정이라 하며 이러한 제선공정에서 나온 선철을 강으로 재조하기 위해 탄소량을 줄이고 불순물을 제거하기 위한 재 정련 과정을 제강공정이라 한다. 2개 조사대상 전기아크로의 연간 중금속 배출량은 약 342.9 kg으로 이 중 Cr (168.0 kg/yr, 49%)과 Pb (120.1 kg/yr, 35%)이 대부분을 차지하는 것으로 나타났는데 이는 고철 중 불순물로 혼입되어 있는 Cr과 Pb이 정련과정에서 배출된 것으로 판단된다.

제철제강 및 합금철제조업의 경우, 사업장이 모두 대기 1종의 대규모 배출원으로서 먼지의 배출허용기준이 20 mg/Sm^3으로 다른 업종에 비해 매우 강한 배출기준을 적용받고 있어, 각 사업장에서는 규제기준 충족 및 배출저감을 위하여 고효율 집진기를 설치 가동하고 있다. D-3의 경우 D-2보다 다소 높은 중금

속 배출량을 보이고 있으나, 이는 공정 가동율 차이에 의한 것으로 D-2의 41.7% 비해 D-3에서 101.2%의 공정을 가동한 것으로 확인되었다. 전기아크로에서는 Pb (0.011～0.017 kg/hr)과 Cd (0.015 kg/hr), Cr (0.0023～0.085 kg/hr)이 주로 배출되어지는 것으로 나타났으며 Hg도 일부 배출되는 것으로 조사되었다

전기아크로의 중금속 배출농도는 매우 낮지만 여러 종류의 물질이 배출되는 것으로 조사되었는데, 이는 지정폐기물소각업과 같이 측정당시 전기아크로에 장입 및 용융시키는 고철 및 폐철의 종류에 따라 배출 중금속 종류가 달라질 것으로 판단된다. 따라서 본 연구의 결과를 바탕으로 하여 전기아크로에서 배출되는 Hg 등 HAPs의 정확한 자료 확보 및 측정결과의 대표성 확보를 위한 정밀 조사가 필요한 것으로 사료된다.

3. 2. 2. 5 일반도료 및 관련제품제조업

일반도료 및 관련제품제조업의 대상시설에 대한 실측결과 Pb과 Cr의 배출율이 65% (33.1 kg/yr), 19% (9.64 kg/yr)로서 3개 대상 시설의 연간 배출량 50.8 kg의 대부분을 차지하였으며, 이는 도료제조 시 색상의 투명성/산화방지 등의 기능을 부여시키기 위해 사용되어지는 크롬옐로우 $PbCrO_4$ (황색) 및 연백 $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$의 혼합과정에서 다량의 납과 크롬이 배출되는 것으로 확인되었다.

일반 도료의 배합공정에서 배출되는 중금속의 종류 및 배출량은 Pb (0.00054～0.011 kg/hr)과 Cr (0.00079～0.0023 kg/hr), Ni (0.00053～0.0018 kg/hr) 순으로 배출되었으며, As 및 Cd도 미량 배출되었다. 공정 가동율은 E-1, E-2, E-3 순으로 61.8%, 71.5%, 45.9%로 확인되었으며 전체 중금속 배출량 또한 유사한 추이를 보였다.

3. 2. 2. 6 지정폐기물소각업

지정폐기물소각업의 경우 실측조사 대상 시설의 연간 중금속 배출량이 103.5 kg으로 Ni의 함량이 47% (47.6 kg/yr)로 가장 많이 배출되었으며, Pb 17% (17.6 kg/yr), Cr 15% (15.5 kg/yr), As 11% (11.4 kg/yr)순으로 배출되고 있는 것으로 나타나 업종의 특성상 다양한 중금속이 배출됨을 볼 수 있었다. 지정폐기물소각업종의 경우 여타 다른 중금속 주요 배출업종과 달리 투입폐기물의 성상이 불균일할 뿐만 아니라, 여러 가지 변수로 인해 배출량 산정에 많은 어려움이 있었다.

4. 결 론

국내 중금속 배출시설을 대상으로 유해대기오염물질 중 중금속류의 배출특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 카드뮴, 납, 크롬, 니켈, 베릴륨 등 7종의 중금속 물질을 조사한 결과 배출허용기준이 있는 물질인 카드뮴, 납, 크롬, 구리, 니켈, 아연의 배출 농도는 모든 시설에서 배출허용기준보다 낮은 농도로 배출되고 있는 것으로 조사되었다. SODAM에 조사된 주요 중금속 배출업종은 1차 비철금속, 축전지제조업 등 6개 업종이었으며 이들 업종의 연간 총 배출량은 172,803 kg/yr로 전체 업종의 중금속 배출량 220,937 kg/yr의 78.2%를 차지하는 것으로 나타났다. 업종별 중금속 배출특성 파악을 위해 6개 업종, 17개 사업장에 대해 실측조사 결과, 17개 사업장 모두 7개 중금속이 중금속 배출허용기준의 0.1% 이하의 농도로 조사되었으며, 연간 배출량은 제철제강 및 합금철제조업이 342.9 kg으로 가장 높게 나타났으며 다음은 지정폐기물소각업, 일반도료 및 관련제품제조업, 기타 제1차 비철금속산업, 냉간압연 및 압출제품제조업, 축전지제조업 순으로 나타났다. SODAM의 자료가 실측값보다 높게 나타나는 원인으로는 측정당시 공정가동율 및 운전조건에 의한 것으로 판단된다. 실측당시 배출원별 공정 가동율 등은 평균 40% 이하로 시설용량대비 공정 가동율이 매우 낮은 것으로 조사되었으며, 각 배출원별 정상적 공정 가동시에는 SODAM 배출량과 유사하거나 다소 높을 것으로 분석되었다. 특히 수은의 경우, 배출가스량이 많은 제철제강 및 합금철제조업의 전기아크로에서 농도는 배출허용기준 미만이지만 양적으로 많이 배출되는 것으로 나타났는데 이를 고려하여 우선적인 관심을 가지고 관리해야 할 것으로 판단된다. 이번 연구를 통하여 사업장의 HAPs 관리 및 배출실태를 폭넓게 파악하고 대표성과 신뢰도 향상을 위해서는 대상 업종의 사업장 수 확대와 이들 사업장에 대한 보다 정밀한 조사가 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

국립환경과학원 (2001) 유해대기오염물질 배출시설의 중금속 배출계수 개발.

국립환경연구원(2003) 중금속 배출계수 산정을 위한 공동조사-국가 배출계수 자료집(V).

국립환경과학원(2006) 유해대기오염물질 배출원별 시설 및 관리기준 설정연구(II).

김영성(2003) 대기중 잔류성유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.

낙동강물환경연구소(2001) 낙동강본류 및 지천의 미량유기오염물질조사.

양성봉, 유미선, 이영준, 유은진, 최성헌(2008) 석유정제산업에서의 유기성 유해대기오염물질의 비산배출량 산정, 한국대기환경학회지, 24(2), 229-237.

유종익, 이성주, 김기현, 장하나, 석정희, 석광설, 홍지형, 김병화, 서용칠(2002) 산업폐기물 소각시설의 입자상 물질 및 중금속의 배출특성, 한국대기환경학회지, 18(3), 213-221.

이석조(2004) 유해대기오염물질 연구현황 및 추진방향, 2004년 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 277-280.

최성득(2008) 장기 배출량 자료와 다매체 환경모델을 이용한 국내 대기 중 PCB 농도 및 패턴 예측, 한국대기환경학회지, 24(2), 249-258.

한국환경정책평가연구원(1994) 유해대기오염물질 규제에 관한 국내 대응방안 연구.

환경부(2002) 대기오염공정시험방법.

환경부(2004) 대기배출원조사 결과('03).

환경부(2004) 화학물질배출량 조사결과('03).

환경부(2007) 대기환경보전법령집.

Barton, R.G., W.D. Clark, and W.R. Seeker(1990) Fate of metal in waste combustor system, Combust. Sci. and Tech., 74, 327-342.

Eddings, E.G. and J.S. Lighty(1992) Fundamental studies of metal behavior during solids incineration, Combust. Sci. and Tech., 85, 375-390.

Fournier, Jr. D.J. and L.R. Waterland(1991) The fate of trace metals in a rotary kiln incinerator with a single-stage ionizing wet scrubber; Volumn I Technical Results, Report No. Epa/600/2-91/032a, Acurex Corp., Jefferson, AK.

UNECE(United Nations Economic Commissions for Europe)(1998) The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants(POPs), URL http://www.unece.org/env/lrtap/pops_hl.htm; The 1998 Aarhus Protocol on Heavy Metals, URL http://www.unece.org/env/lrtap/hm_hl.htm.