

무연탄 순환유동층 발전소로부터 배출되는 수은을 포함한 중금속 및 미세분진의 배출 특성

김정훈 · 유종익 · 서용철[†]

연세대학교 환경공학부 환경과학기술연구소
220-710 강원도 원주시 흥업면 매지리 234
(2009년 11월 14일 접수, 2009년 12월 1일 채택)

Characterization of Heavy Metals Including Mercury and Fine Particulate Emitted from a Circulating Fluidized Bed Power Plant Firing Anthracite Coals

Jeong-Hun Kim, Jong-Ik Yoo and Yong-Chil Seo[†]

Department of Environmental Engineering, YIEST, Yonsei University, 234 Maeji-ri, Heungup-myun, Wounju-si, Gangwon-do 220-710, Korea
(Received 14 November 2009; accepted 1 December 2009)

요 약

유해대기오염물질인 중금속의 배출은 그 위해성으로 인해 엄격한 법적 규제를 하는 등 지대한 관심이 기울여지고 있다. 무연탄을 사용하는 상용 화력발전시설로부터 배출되는 중금속의 농도 및 배출특성에 대한 연구를 실시하였다. 대상 발전시설은 순환 유동층 연소로, 싸이클론, 보일러, 전기집진기 설비로 구성되었고 가스상 수은을 포함한 주요 중금속의 농도를 측정하기 위해 분진과 가스상 시료를 전기집진기(ESP) 전단과 연돌에서 측정하였다. 총 먼지량(TPM), PM-10, PM-2.5와 같은 입자상 물질의 배출량은 ESP 전단에서 각각 23,274, 9,555, 7,790 mg/Sm³로 매우 높았으며, 이는 예측했던 바와 같이 미분탄 화력발전소보다 높은 수치였다. 그러나 ESP에 의한 먼지의 제거효율이 높기 때문에 연돌에서의 총 먼지량은 0.16 mg/Sm³ 정도였다. 마찬가지로 중금속 배출량 또한 ESP에서 높은 제거효율을 보였다. 입도분포와 입경 범위 별 중금속 농축 정도에 대한 데이터를 살펴볼 때 일부 금속의 농도는 작은 입경 범위에서 더 농축된 것을 보여 입자의 크기와 상관관계를 지어 볼 수 있었다. 수은의 경우 다른 금속들과 다르게 높은 휘발성 때문에 대부분이 가스 상태로 배출되며 그로 인하여 수은의 제거효율은 68% 정도로 다른 중금속들에 대한 제거효율보다 낮았다. ESP를 지나면서 수은 화학종이 원소수은에서 산화수은으로 변하는 것이 확인되었으며, 그로 인하여 습식세정탑이 설비된 다른 석탄 화력발전소에서는 원소 수은이 지배적인 데 반해 본 시설의 경우 연돌에서 총 수은의 절반 정도만 원소수은이었다.

Abstract – Emission of heavy metals as hazardous air pollutants has been focused with tightening regulatory limits due to their hazardousness. Measurements and characteristic investigations of heavy metals emitted from a commercial power plant burning anthracite coal have been carried out. The plant consists of a circulating fluidized bed combustor, a cyclone, a boiler and an electrostatic precipitator(ESP) in series. Dust and gaseous samples were collected to measure main heavy metals including gaseous mercury before ESP and at stack. Dust emissions as total particulate matter (TPM), PM-10 and PM-2.5 at inlet of ESP were very high with 23,274, 9,555 and 7,790 mg/Sm³, respectively, as expected, which is much higher than those from pulverized coal power plants. However TPM at stack was less than 0.16 mg/Sm³, due to high dust removal efficiency by ESP. Similarly heavy metals emission showed high collection efficiency across ESP. From particle size distribution and metal enrichment in sizes, several metal concentrations could be correlated with particle size showing more enrichment in smaller particles. Mercury unlike other solid metals behaved differently by emitting as gaseous state due to high volatility. Removal of mercury was quite less than other metals due to its volatility, which was 68% only. Across ESP, speciation change of mercury from elemental to oxidized was clearly shown so that elemental mercury was half of total mercury at stack unlike other coal power plants which equipped wet a scrubber.

Key words: Circulating Fluidized Combustor, Heavy Metals, Mercury, Dust Emissions

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: seoyc@yonsei.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

도시에 인구가 밀집되고, 산업시설이 고도화되면서 소모되는 전력, 자원 등이 급속도로 증가함에 따라 화력발전시설은 없어서는 안 되는 시설임과 동시에 입자상을 포함하는 유해대기오염물질을 배출하는 고정오염원으로 자리 잡았다. 또한 석탄화력발전시설에서 배출되는 입자상 물질(particulate matters, PM)에는 중금속이 미량 포함되어 있다. 입자상 물질 중 조대입자의 경우 대부분 비강부에서 걸러지며 비염 등과 같은 호흡기 질환을 발생시키는 반면 PM-10(공기역학적 직경이 10 micrometers보다 작은 입자상 물질)과 PM-2.5(공기역학적 직경이 2.5 micrometers보다 작은 입자상 물질)와 같은 미세입자 및 초미세 입자의 경우 폐포 깊숙이 침투해 면역질환 심지어 암까지도 유발할 수 있다. 연소 공정에서 입자상 물질은 i) 초기에 가장 작은 입자, 즉 핵(nuclei)은 가스에서 입자로의 전환에 의해 형성되며 이들은 응집과 표면부착에 의한 성장으로 heterogeneous nucleation을 형성[1,2], ii) 불안전 연소 생성물에 포함되어 있는 재(광물입자 및 무기성 염류)가 비산재로 전환의 두 가지 경로에 의해서 형성될 수 있다. 첫 번째 기전에서는 1 micron보다 작은 미세 또는 초미세 입자를 형성하게 되며 두 번째 기전을 통해서서는 전형적으로 1 micron보다 큰 입자가 형성되게 된다[3]. 입자에 포함된 중금속에 대한 연구는 대기로의 배출을 제어하기 위해서 중요한 요소라고 할 수 있다. 석탄을 연소하는 공정은 대기로 여러 종류의 중금속을 배출하게 되는데 이러한 인위적인 배출원에서 배출된 중금속 중 수은(Hg)의 경우 높은 휘발성으로 인하여 배출가스 공정중에서 대부분 가스의 형태로 존재하게 된다. 이러한 특성 때문에 다른 중금속과 달리 기존 방지시설에 의해 제거되지 않으며, 또한 HAPs 물질로써 적은 양으로 인체에 치명적인 영향을 미치는 특징을 나타낸다. 연료 연소 및 폐기물 소각 시 수은의 가스상의 원소수은(Hg^0)과 산화수은(Hg^{2+})의 형태, 입자상의 Hg^0 로 배출되는데 산화수은(Hg^{2+})의 경우 수용성의 특징을 갖기 때문에 습식세정장치(wet scrubber)와 같은 대기오염방지시설(air pollution control devices, APCDs)을 통해서 제거가 가능하며 입자상 수은(Hg^0)의 경우 전기집진기(electrostatic precipitator)나 백필터(bag filter)와 같이 입자상 물질을 제어하기 위한 방지시설을 통해서 제거가 가능하다[4]. 석탄화력발전시설에 대한 배출특성에 대한 연구는 오염물질을 제어하기 위한 기술의 개발, 인간의 건강 및 환경보호 측면에서 중요한 일이다.

본 연구는 최근에 미세입자 및 유해 중금속, 특히 가스상 물질인 수은 등의 유독성에 따라 국내 또는 국제적으로 이들을 포함하는 특정유해대기오염물질(hazardous air pollutants, HAPs)의 규제가 강화되는 추세이므로 석탄발전소 중 특히 수은을 포함한 중금속의 함량이 높은 anthracite coal을 순환유동층으로 연소하는 시설에서 HAPs의 배출 특성을 알아보기 위한 일환으로 실시되었다. 미세분진의 배출 특성과 시설의 분진제어효율, 이에 따른 중금속의 발생 및 입자상의 농축 정도를 급속별로 알아보았으며 특히 수은의 배출 특성은 다른 연구에서 볼 수 없는 자료로 조사를 시도하였다.

2. 실 험

2-1. 실험 대상 시설

실험대상 보일러는 국내에서 생산되는 무연탄을 연료로 사용하

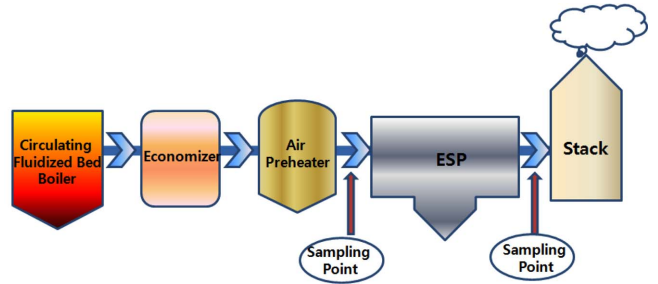


Fig. 1. APCDs configuration and sampling points.

는 화력발전소에 설치된 보일러로서 용량이 증기 발생량으로 693 ton/hr(200 MW)이며 탈황을 위해 석회석과 무연탄을 혼합 연소시키는 옥내형 순환 유동층 보일러이다. 배출되는 입자상 물질 제어 시설로는 전기집진기(14,650 m³/min)가 설치되어 있다. 보일러는 연료를 공급받아 증기를 생산하고 배출가스는 절탄기(economizer) 및 공기에열기(pre-heater)를 통과한 후에 병렬 연결된 2기의 전기 집진기를 통과하여 150 m 고연돌을 통해 배출된다. 측정 지점은 전기 집진기의 전단과 후단에서 측정하였으며 배가스 온도는 방지 시설 전후단이 130 °C 이하며 유속은 전기집진기 전단이 23 m/s, 후단이 15 m/s이다. 대기오염방지시설은 전기 집진기이며 저온연소와 다단계연소를 통하여 NO_x를 억제한다. 발생된 석탄회의 처리 방법을 보면, fly ash의 경우 전량 밀폐된 사일로(silo)에 저장된 후 시멘트 원료로 재활용되며 바닥재(bottom ash)는 경화된 상태로 밀폐형 컨베이어에 이송되어 습윤화 과정을 거쳐 회 처리장에 전량 압입 저장된다. 운전상황은 24시간 연속으로 가동하며 대상 시설의 연간 석탄 사용량은 601,950 ton이며 발전량은 1,213,992 MWh/년이다. Fig. 1에 실험 대상시설의 방지시설 구성과 측정지점을 나타내었다.

2-2. 입도분석을 포함한 입자상 물질의 시료 채취 및 분석 방법

총먼지(total particulate matter, TPM)의 측정 및 분석은 US EPA M-5[5]에 의해서 이루어졌으며 중금속의 경우 US EPA M-5로 측정된 후 EPA M-03050B[6](ICP-MS)를 이용하여 분석하였다. 또한 PM-10과 PM-2.5의 배출농도와 배출되는 입자상 물질의 입도분포를 측정하기 위한 다단계 충돌 입도분석기(cascade impactor)로서 EPA에서 제안하는 실험방법(Method 201A-Determination of PM-10 Emissions) [7]에 적합한 Andersen Instruments사의 Mark III particle sizing stack sampler를 사용하였다.

2-3. 수은화합물 채취분석방법

수은측정방법은 EPA Ontario Hydro Method[8]와 EPA Method 101 A[9]를 사용하였다. Ontario Hydro(standard test method for elemental, oxidized, particle-bound, and total mercury in flue gases generated from coal-fired stationary sources) 방법은 총 8개의 임핀저가 사용되는데, 1st-3th에서 1N KCl 흡수액으로 산화수은(Hg^{2+})을 채취하고, 4th에서 HNO₃-H₂O₂ 흡수액을 사용하여 SO₂의 중화 및 원소수은(Hg^0)을 흡수하고, 나머지 5st-7th 임핀저에서 KMnO₄-H₂SO₄ 흡수액은 원소수은(Hg^0)을 흡수하여 배기가스 중 수은화합물의 화학종 구분이 가능하다. EPA 101A(Determination of Particulate and gaseous mercury emission from sewage sludge incinerators)는

Table 1. Sampling and analysis method

| Pollutants | Sampling method | Analytical method |
|---|---|---|
| Total Particulate matter | US EPA M-5 | |
| PM-10, PM-2.5 | US EPA M-201A | |
| Heavy metals (Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, As) | US EPA M-5, US EPA M-201A | EPA M-3050B (ICP-MS) |
| Gaseous mercury and particle bond mercury | EPA Ontaio Hydro Method, EPA Method 101 A | Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy |

우리나라 대기오염공정시험법과 유사하며 총 4개의 임핀저가 사용되며, 1st~3th 임핀저의 4% KMnO₄-10%H₂SO₄ 흡수액에서 모든 수은화합물을 흡수하게 된다. EPA 101 A 방법의 단점은 수은화합물의 화학종 구분이 불가능하다는 점이다. Table 1에 본 연구에 사용된 시료 채취 및 분석 방법을 종합적으로 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 투입 무연탄의 특성

실험 대상 화력발전시설로 투입되는 무연탄의 특성을 Table 2에 나타내었다. 발열량, 공업분석, 원소분석 및 무연탄에 포함된 중금속 함량을 분석하였는데 원소분석 결과를 살펴보면 C 64.4, S 0.4, H 1.2, N 0.2 and O 1.7%이었다. 또한 무연탄의 평균 수분(moisture) 함량은 4.5, 휘발분(volatile)은 8.9, 고정탄소(fixed carbon)는 54.8, 재(ash)의 경우 32.2%를 나타냈다. 대상 무연탄 시료의 저위 발열량은 평균 4,673 kcal/kg의 결과를 보였으며 중금속의 경우 구리(Cu),

Table 2 Properties of anthracite coal

| Low Heating Value, kcal/kg | | 4,673 | | Particle size, under 2 mm, wt% | | 63 | |
|----------------------------|--------------|-------|-----------------------------|--------------------------------|--------|----|--|
| Proximate Analysis, wt% | Moisture | 4.5 | As | 2.97 | | | |
| | Fixed Carbon | 54.8 | Cd | <0.24 | | | |
| | Volatile | 8.9 | Cr | 4.59 | | | |
| | Ash | 32.2 | Cu | 27.18 | | | |
| Elemental Analysis, wt% | C | 64.4 | Heavy Metal Analysis, mg/kg | Ni | 12.34 | | |
| | H | 1.2 | | Pb | 20.11 | | |
| | O | 1.7 | | Zn | 27.26 | | |
| | N | 0.5 | | Mn | 88.40 | | |
| | S | 0.4 | | Mg | 980.36 | | |

Table 3. Heavy metals in TPM emission from tested CFBC

| Facility | Sampling point, measurement number | TSP conc. (6) (mg/Sm ³) | Cd | Pb | Cr | Cu | Ni | Zn | As |
|----------|------------------------------------|-------------------------------------|-------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| CFBC | Inlet APCD #1 | 20543.08 | 13.04 | 1497.16 | 1068.42 | 1268.41 | 1155.97 | 817.29 | 278.61 |
| | Inlet APCD #2 | 23237.97 | 9.91 | 1452.38 | 631.99 | 1317.32 | 740.65 | 697.03 | 322.17 |
| | Inlet APCD #3 | 27920.26 | 9.80 | 1464.01 | 594.30 | 1499.72 | 656.29 | 695.96 | 387.19 |
| | Inlet APCD #4 | 24037.73 | ND | 1525.22 | 509.42 | 1509.88 | 437.35 | 603.28 | 297.52 |
| | Inlet APCD #5 | 25559.07 | 6.29 | 1563.62 | 521.19 | 1552.65 | 474.22 | 616.66 | 318.82 |
| | Inlet APCD #6 | 27232.09 | 6.98 | 1597.25 | 591.14 | 1657.32 | 548.21 | 653.15 | 328.00 |
| | Inlet APCD #7 | 12011.53 | ND | 809.32 | 283.72 | 869.34 | 245.03 | 385.97 | 150.07 |
| | Inlet APCD #8 | 16340.09 | ND | 1030.8 | 320.56 | 1104.40 | 284.17 | 414.83 | 173.33 |
| | Inlet APCD #9 | 19864.07 | 5.75 | 1215.82 | 338.14 | 1056.37 | 313.62 | 420.52 | 230.87 |
| | Avg. | 23274.45 | 5.75 | 1350.62 | 539.88 | 1315.04 | 539.50 | 589.41 | 276.29 |
| | Stack #1 | 0.16 | ND | ND | ND | 3.24 | 1.80 | ND | ND |
| RE (%) | 99.99 | 100 | 100 | 100 | 99.75 | 99.67 | 100 | 100 | |

The value in bracket is the oxygen concentration in %; ND=Not Detected; CFBC: Circulating Fluidized Bed Combustor

니켈(Ni), 납(Pb), 아연(Zn), 망간(Mn), 마그네슘(Mg) 등에서 높은 함량을 나타내었다.

3-2. 총 먼지 및 중금속 배출특성

석탄에는 미량의 중금속이 함유되어 있는데 대기로 배출되는 중금속의 농도는 석탄에 포함된 중금속 함량과 직접적인 관계가 있다. 게다가 중금속의 배출특성은 연소공정의 유형, 대기오염제어시설의 구성 등에 영향을 받게 된다. 본 연구에서는 대기오염방지시설 전/후단에서 총먼지와 총먼지 중에 함유된 중금속(Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, As)의 농도를 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 대기오염방지시설 전단에서의 총먼지의 농도는 23274.45 mg/Sm³(12011.53~27920.26 mg/Sm³), 방지시설 후단에서의 농도는 0.16 mg/Sm³로 나타났으며 이러한 결과는 입자상 물질에 대한 전기집진기의 제거효율(removal efficiency)이 99.99% 이상이라는 것을 의미한다. 전형적으로 유동층 연소시설에서 발생하는 먼지의 농도는 일반 연소 시설과 비교할 때 상당히 높은 것으로 알려져 있다[10]. 배출된 중금속 중에서는 납이 1,350.62 mg/Sm³으로 가장 높은 농도를 나타냈으며 카드뮴이 5.75 mg/Sm³으로 가장 낮은 농도를 보였다. 전기집진기에 대한 중금속의 제거 효율은 99.75~100%를 나타냈는데 연소공정을 통해 배출되는 중금속 중 수은을 제외한 대부분이 입자에 부착되어 전기집진기에서 제거되기 때문이다. Maeji 등에 따르면 연소공정 동안에 미량원소는 3가지 종류로 분류된다고 한다[11]. Class I 원소들의 경우 연소공정 동안에 휘발되지 않으며 바닥재와 비산재로 배출된다. Class II 원소들은 휘발이 이루어지지만 온도가 감소함에 따라 입자상물질로 응축되고 핵형성 기작을 거친 후 비산재의 형태로 배출된다. 하지만 이러한 미세입자의 상당 부분이 초미세(sub-micron) 입경을 갖기 때문에 대기오염방지시설을 통과하게 되며 제거 효율에 영향을 미치게 된다. Class III 원소들은 휘발성이 있으며 대기오염제어시설 내에서 부분적으로 응축된다. 이번 연구에서 측정된 중금속 중 Hg의 경우 Class III로 분류되기 때문에 쉽게 대기오염방지시설을 통과하게 되며 가스상 화학종으로 분류된다. Pb, Cd, Zn의 경우 Class II로 분류되어 상당히 많은 부분이 방지시설에 의해서 제거되는 결과를 나타내었다. Ni, Cr은 Class I으로 분류되어 비산재로 배출될 뿐만 아니라 바닥재에도 함유되어 있을 것으로 사료된다. 대기오염방지시설 전단에서의 중금속 중별 농도는 납>구리>아연>크롬>니켈>비소

Table 4. Heavy metals in PM-10 emission from tested CFBC

| Facility | Sampling point, mesurement number | PM-10 conc. (6) (mg/Sm ³) | Cd | Pb | Cr | Cu | Ni | As |
|----------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------|----------|---------|---------|--------|--------|
| CFBC | Inlet APCD #1 | 562.23 | 2.72 | 843.17 | 559.29 | 648.48 | 507.35 | 110.58 |
| | Inlet APCD #2 | 12931.12 | 4.36 | 1154.70 | 603.16 | 909.67 | 502.15 | 160.02 |
| | Inlet APCD #3 | 15172.55 | 7.45 | 1604.49 | 1819.94 | 1265.23 | 929.03 | 225.76 |
| | Avg. | 9555.30 | 4.84 | 1,200.79 | 994.13 | 941.13 | 646.18 | 165.45 |
| | Stack #1 | ND | 0.37 | 1.77 | 4.53 | 2.40 | 1.73 | 2.71 |
| | RE (%) | 100.00 | 92.36 | 99.85 | 99.54 | 99.74 | 99.73 | 98.36 |

>카드뮴 순으로 높은 함량을 보였으며 연돌에서는 거의 대부분의 중금속이 검출이 되지 않거나 매우 낮은 농도를 나타냈다. 또한 이러한 중금속들 중 휘발도(volatility)가 높으며 끓는점이 낮은 카드뮴과 비소의 경우 배출 농도가 비교적 낮게 나타났다.

3-3. PM-10 및 중금속 배출특성

본 연구에서는 무연탄 순환유동층으로 배출되는 총먼지뿐만 아니라 입도분석이 이루어 졌으며 Table 4는 PM-10의 농도 및 PM-10에 포함된 중금속의 농도를 나타낸 것이다. 순환유동층 연소시설에서 배출되는 PM-10의 평균 농도는 9,555.30 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 이며 전기 집진기를 통해서 제거되는 PM-10의 제거효율은 92.36~99.85% 인 것으로 조사되었다. 높은 농도의 미세분진 발생도 유동층연소로가 갖는 특징으로 다른 미분탄 연소 발전시설에 비해 높게 나타났다. 분진의 제어효율이 크므로 분진에 포함된 입자상 중금속이 효과적으로 제어되고 있다. 다만 금속간의 약간 차이를 보이면서 약간의 휘발성이 있는 카드뮴, 비소, 납의 경우 제거효율이 비교적 낮은 모습을 보였다. 대기오염방지시설 전단에서 납과 크롬이 각각 1,200.79, 994.13 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 가장 높은 값을 나타냈으며 카드뮴이 4.84 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 가장 작은 값을 나타냈다. 총먼지에 함유된 중금속 종별 농도와 유사하게 납의 농도가 가장 높으며 카드뮴의 농도가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 대기오염방지시설 전단에서의 중금속 종별 농도는 납>크롬>구리>니켈>비소>카드뮴 순으로 높은 함량을 보였으며 굴뚝에서의 농도는 크롬>비소>구리>납>니켈>카드뮴 순으로 나타났다. 굴뚝에서는 배출되는 중금속 농도가 매우 낮기 때문에 중금속 종별 농도가 거의 유사한 경향을 보이고 있었다.

3-4. 입경별 중금속 농축

먼지의 입경 별 중금속의 농축도(enrichment)를 알아보기 위해서 다단식 충돌 입도분석기를 이용하여 채취된 시료에 대해 TPM, PM-10, 10~2.5, 2.5~0.5, 0.5 micron 미만의 입경 범위로 구분한 후 각 입경별로 중금속을 분석한 결과, 무연탄에서의 중금속 함량, 각각의 금속의 끓는점(boiling point)을 조사하였으며 이를 Table 5에 나타냈다.

입자 형성 기작에 기초하여 볼 때 금속의 입경 별 농축도에 관한 주요 요소는 휘발도(volatility)이다. 수은을 제외한 대부분의 중금속들은 높은 끓는점을 갖기 때문에 대부분은 입자의 형태로 부착될 수 있을 것이다. 수은의 끓는점은 약 367 °C로 연소공정에서 대부분 가스상의 형태로 분포하게 된다. 그러므로 공정의 배가스 중 수은의 배출특성을 살펴보기 위하여 수은의 포집과 분석은 대기오염방지시설의 전단과 후단에서 실시하였다.

중금속의 농도는 농축에 의해서 석탄에 함유된 농도보다 연소공정후의 총 먼지에서 높은 값을 나타낸다. 재의 함량은 30% 정도를 나타냈다. 총 먼지에서의 중금속 농도는 석탄의 중금속 농도와 비교할 때 높은 양(positive)의 상관관계를 보인다(correlation coefficient (r)=0.94). 그러나 수은 및 비소와 같은 몇몇 금속 종의 휘발성 때문에 입자의 형태보다 가스의 형태로 분포된다. Table 5에 나타난 것처럼 일반적으로 금속 종들은 TPM보다 PM-10, 즉 미세입자에 농축이 더 많이 되는 것을 볼 수 있다. 또한 미세입자의 크기 분포에 따라 농축도를 해석하기 위해 대략적으로 측정된 중금속을 나누어 보면 두 개의 그룹으로 나눌 수 있다. 첫 번째, 비교적 낮은 끓는점을 가진 카드뮴과 비소의 경우(끓는점, Cd: 765 °C, As: 613 °C) PM-10 부근에서의 농축도가 가장 높은 것으로 단일 mode를 보이는 것으로 사료된다. 또한 높은 끓는점을 갖는 다른 금속의 경우 PM-10 부근에서의 높은 농축도와 매우 작은 입경 범위(0.5 micron 이하)에서도 중간크기(2.5~0.5 micron)의 입경 범위에서보다 높은 농축도를 보여 이중 모드(double mode)를 보이는 것을 볼 수 있다. 이는 종전의 연구자들이 입경 범위에 따른 입자 종의 중금속 농도와 분진이 이중모드를 보이는 연구결과를 보인 것과 유사한 결과를 실 플랜트에서 확인할 수 있는 것이었다[2,12].

배가스 중의 먼지에 중금속 농축도에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 본 연구에서 또한 각각의 중금속 종에 대해서 입경별로 중금속 농축도를 분석하였으며 기존의 연구를 바탕으로 배가스의 먼지 중 중금속 농축도에 대한 메커니즘에 대한 연구를 위해서 입자의 입경에 따른 중금속 농도의 상관관계를 조사하였다[10]. 입경에 따른 중금속 농도를 파악하기 위해 입경의 역수에 대한 중금속 농도에 로그를 취하여 Fig. 2에 나타냈다. 또한, 실험자료로부터 상관관계를 알아보기 위해 다음 식을 사용하여 도식화하였다.

Table 5. Enrichment of heavy metals in different particle sizes in combustion flue gas at inlet of APCDs

| Metals | Boiling point (°C) | Coal conc. | TPM | PM-10 | 10~2.5 μm | 2.5~0.5 μm | <0.5 μm |
|--------|--------------------|------------|-------|--------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| Cd | 765 | 0.24 | 0.20 | 1.20 | 0.43 | 0.31 | 0.45 |
| Pb | 1740 | 20.11 | 53.10 | 262.90 | 130.83 | 56.96 | 75.15 |
| Cr | 2672 | 4.59 | 21.10 | 268.60 | 72.39 | 52.95 | 143.31 |
| Cu | 2567 | 27.18 | 51.90 | 212.10 | 100.95 | 45.11 | 66.08 |
| Ni | 2732 | 12.34 | 21.00 | 160.80 | 60.52 | 29.12 | 71.18 |
| As | 613 | 2.97 | 10.70 | 26.20 | 19.65 | 6.52 | 0.00 |

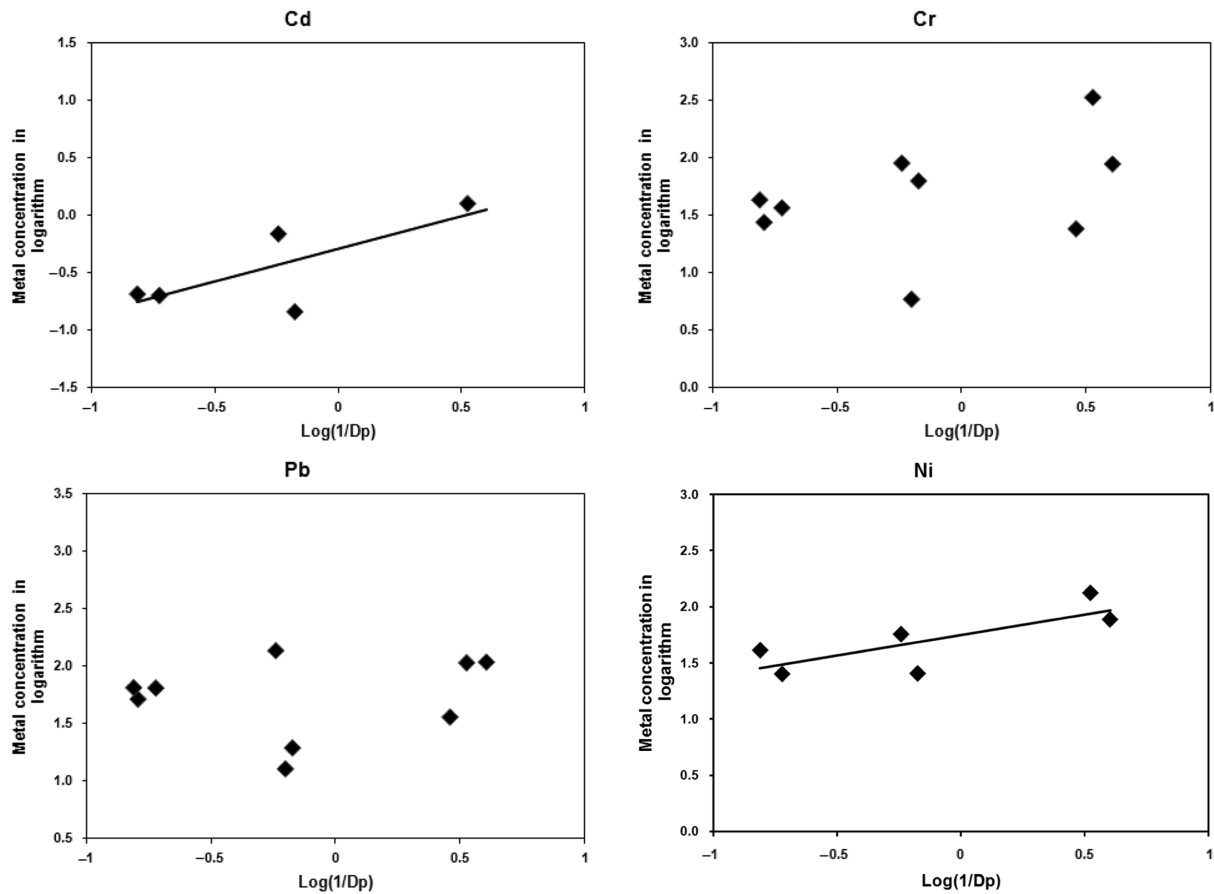


Fig. 2. Relationships between particle size and metal concentrations at anthracite coal power plant.

$$\text{Log}(W_i) = k_1 \text{Log}\left(\frac{1}{D_p}\right) + k_2 \tag{1}$$

where, W_i =concentration of species i in particulate matter, mg/kg

D_p =representative particle diameter, μm

k_1 and k_2 =experimentally decided characteristics value

입자형성에 있어서 응축 메커니즘은 입경(D_p)에 따른 농도(W_i)에 따라 변하게 된다. 시간에 따라 입자의 크기가 변하지 않는다고 가정(얇은 film으로 가정)할 때, 연속체 얇은 막 확산(Continuum film diffusion)은 $W_i \sim (1/D_p^2)$ 로 결과를 얻을 수 있으며 이때의 기울기는 2이다. 반면, 질량 전달이 입자의 크기와 관계가 없는 자유 분자의 얇은 막 확산(free molecular film diffusion)은 $W_i \sim (1/D_p)$ 로 결과를 얻을 수 있으며 기울기 1을 보인다[12]. Table 6에 나타난 것처럼 카드뮴의 경우 기울기가 1에 가까운 것을 알 수 있다. 본 연구결과에 따르면 카드뮴의 경우 자유 분자의 얇은 막확산이 지배적인 응축 메커니즘임을 알 수 있으며 다른 금속류의 경우에는 입자형성의 지배적인 메커니즘이 한 가지 메커니즘에 국한된 것이 아니라 복잡한 메커니즘이 동시에 적용되는 것을 알 수 있다. 기울기가 적은 니켈과 같은 금속이나 선형형태의 기울기를 갖지 못하는 다른 중금속의 경우 낮은 휘발성 때문에 바닥재에 남아 있으려는 경향을 보인다. 이번 연구를 통하여 몇몇 금속종들은 실험 전 이론을 통하여 예상했던 배출 경향을 발견할 수 없었다. 특히 반휘발성(semi-volatile)의 특징을 갖는 납의 경우 미세입자에 보다 농축되어 있을 것으로 예상했지만 특정한 경향을 발견할 수 없었다.

Table 6. Characteristic value from experiment

| Species | Slope(k_1) | Interception (k_2) | Range of R^2 | |
|---------|-----------------|------------------------|----------------|------|
| | | | from | to |
| Cd | 0.80(0.67~0.92) | -0.16 | 0.69 | 1.00 |
| Ni | 0.39(0.19~0.60) | 1.75 | 0.81 | 0.98 |

3-5. 수은의 배출 및 화학종

국내 무연탄 화력발전소를 대상으로 실시한 본 연구의 수은화합물 배출특성 조사결과는 Fig. 3에 제시하였으며 Fig. 3에 나타나 있는 것처럼 수은은 산화수은(Hg^{2+}), 원소수은(Hg^0), 입자상수은(Hg^p)으로 연소 공정에서 배출된다. 무연탄 화력발전소 수은 배출 결과를 살펴보면, ESP 전단에서의 배출농도는 $7.28 \mu\text{g}/\text{Sm}^3 \sim 10.25 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 평균 $8.75 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 을 나타내었으며 ESP를 지난 후 최종 stack에서의 배출농도는 $2.75 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 을 나타내어 ESP를 지난 후 수은화합물의 일부 제거되었음을 알 수 있었다. 그리고 수은화합물에 대한 대기오염방지시설의 제거효율은 68% 정도로 앞서 언급된 다른 종류의 중금속에 대한 제거효율에 비해 상당히 낮은 것을 발견할 수 있었다. 이전의 연구들에서도 이와 유사한 경향을 보였다[13,14]. 수은의 경우 높은 휘발성에 의해서 배출가스 중에 가스의 형태로 분포되게 된다. 측정이 이루어진 대부분의 중금속의 경우 끓는점(boiling point)이 상당히 높기 때문에 입자의 형태로 배출되어 입자상 물질을 제거하기 위한 대기오염방지시설에서 쉽게 제거되어 높은 제거효율을 보이는 반면 수은의 경우 끓는점이

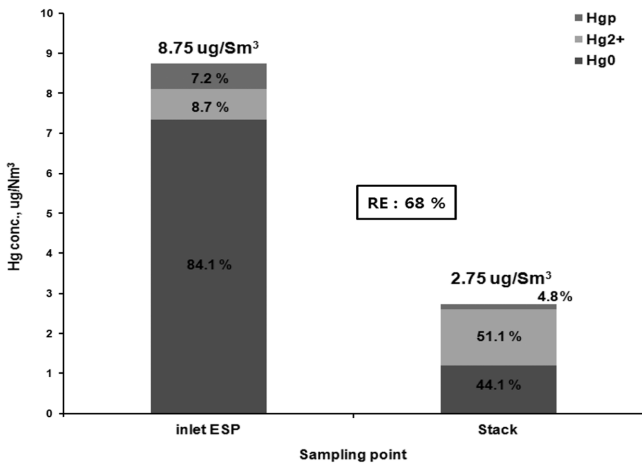


Fig. 3. Speciation of mercury across APCDs at anthracite coal power plant.

낮기 때문에 대부분 가스상으로 존재하게 된다. 따라서 입자상 물질을 제어하기 위한 시설에서 제거되지 못하고 쉽게 방지시설을 통과하여 대기로 배출되기 때문에 낮은 제거효율을 보인다. 대부분의 비휘발성 중금속은 비산재(fly ash)나 바닥재(botton Ash)의 형태로 분포되며 수은과 같은 휘발성 중금속은 가스의 형태로 연소로부터 배출되기 때문에 비산재 및 바닥재에서 낮은 농도를 보인다[15].

연소소에서 발생하는 수은은 고온의 조건과 산화에 영향을 주는 물질(할로젠물질 등)이 적으므로 일반적으로 평형으로부터 계산 가능한대로 원소수은의 분포가 큼을 알 수 있다. 그러나 ESP를 지나면서 ESP 전단과 후단의 수은의 화학종의 변화를 보면 분진의 제어와 함께 제어된 수은은 모두 원소수은인 것 같이 보인다. 물론 일정량의 수은이 제거되지만 이는 온도의 낮아짐과 ESP를 지나면서 산화수은이 증가된 것을 분명히 알 수 있다. 대기오염방지시설 전단에서 수은 화학종의 분포특성을 살펴보면 원소수은(Hg⁰), 산화수은(Hg²⁺), 입자상수은(Hg_p) 순이었으며 전기집진기를 통과하면서 Hg⁰은 감소하고 산화수은이 증가하는 경향을 보였다. 이는 원소수은(Hg⁰)이 배가스의 조성(산가스 함량 등)에 의해서 산화되어 산화수은으로 전환된 것으로 사료된다. 따라서 전단에서 약 84% 정도를 보이던 원소수은이 ESP를 지나면서 연돌을 통해서 배출되는 수은 화합물의 수은화합종 별 분석결과를 살펴보면 5%만이 입자상(Hg_p)으로 배출되면 44%가 원소수은(Hg⁰)으로, 51%가 산화수은(Hg²⁺)으로 배출된다. 이와 같은 결과는 석탄화력 발전소에서 배출되는 수은화합물의 배출특성에 대한 이전의 연구결과와도 유사한 경향을 보이고 있다[16,17]. 앞서 언급한 것처럼 수은화합물의 화학종 중 입자형태는 전기집진기를 통해서 제거가 가능하며 수용성이 있는 산화형태의 수은은 습식세정시설과 같은 방지시설을 통해서 제거가 가능한 것을 알 수 있다. 하지만 본 연구 대상시설의 경우 습식형태의 대기오염방지시설을 갖추고 있지 않았기 때문에 수은의 제거효율이 높지 못하였으며 대기로 배출되는 산화수은 분포가 높은 것을 알 수 있다. 따라서 습식세정탑의 설치를 통해 산화수은의 제거를 시도하면 수은의 제거효율은 거의 두 배 이상으로 높아질 것으로 판단되어 이의 설치를 제안할 수도 있다. 일반적으로 연소시설의 대기오염방지시설의 제거효율은 방지시설의 구성, 석탄의 특성, 배가스의 특성에 따라 달라질 수 있음을 확인할 수 있었다[18].

4. 결 론

인위적 배출원에 대한 HAPs 물질의 배출이 중요한 이슈로 대두되므로 무연탄을 연소하는 순환유동층 방식의 발전시설에서 배출되는 중금속 및 입자상 물질의 배출특성을 파악하기 위해 실측 및 이의 해석을 실시하였다. 순환유동층의 대기오염방지시설 전단에서 발생하는 총먼지의 농도는 23,274 mg/Sm³, PM-10의 농도는 9,555 mg/Sm³, PM-2.5의 7,790 mg/Sm³로 나타났다. 이는 다른 형태의 발전소 및 유연탄 연소 시보다 더 높은 배출을 보였지만 대기오염제어설비를 통해 99.9% 이상의 제거효율을 보여 연돌에서는 먼지의 농도는 0.16 mg/Sm³로 낮은 값을 보였다. 총먼지 중 중금속 함량을 살펴보면 대기오염방지시설 전단에서의 중금속 중별 농도는 납>구리>아연>크롬>니켈>비스>카드뮴 순으로 높은 함량을 보였으며 연돌에서는 거의 대부분의 중금속이 검출이 되지 않거나 매우 낮은 농도를 나타냈다. PM-10 중 중금속 함량의 경우 일부 중금속의 경우 TPM에서보다 더 농축되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 먼지의 입경 별 중금속의 농축도(enrichment)를 살펴본 결과 타 연구 중 실험 장치에서 보였던 이중모드의 결과를 일부 금속에서 확인할 수 있었다. 카드뮴의 경우 입경에 따른 농축도의 상관관계를 지어볼 수 있었으며 이를 통해 자유 분자의 얇은 막확산이 지배적인 응축 메커니즘임을 알 수 있었으며 다른 금속류의 경우에는 입자형성의 지배적인 메커니즘이 한 가지 메커니즘에 국한된 것이 아니라 복잡한 메커니즘이 동시에 적용되어 연관식으로서의 표현이 어려웠다.

수은의 경우에는 배가스 흐름에서 대부분 가스상으로 존재하며 연돌을 통해서 배출되어 타 금속에 비해 훨씬 낮은 제거효율(68%)을 보였다. 또한 수은 화학종의 변화는 연소소에서 발생 시는 고온으로 인해 원소분진이 주로 차지하였으나 ESP를 지나면서 산화현상과 분진에 흡착된 수은의 일부 제거로 산화수은의 비율이 54%를 보였다. 이는 습식장치가 있는 타 석탄 연소시설의 경우 원소수은이 지배적인 것과는 다른 결과로 만약 수은의 추가 제거를 필요로 하는 경우 습식 제어 장치를 통해 제거가 가능함을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 환경부 차세대 핵심사업 ‘동북아시아 월경성 수은화학종의 발생원 및 우리나라에 미치는 영향에 관한 종합적 연구’의 일환으로 수행되었으며, BK21 지원도 감사드립니다.

사용기호

- D_p : representative particle diameter[μm]
- k₁ and k₂ : experimentally decided characteristics value[-]
- W_i : concentration of species i in particulate matter[mg/kg]
- RE : removal efficiency[%]

참고문헌

1. Linak, W. P., Miller, C. A. and Wendt, J. O. L., "Fine Particle Emission from Residual Fuel Oil Combustion : Characterization and Mechanism of Formation," *Proc. Combust. Inst.* 2651-2658

- (2000).
2. Linak, W. P., Miller, C. A. and Wendt, J. O. L., "Comparison of Particle Size Distributions and Elemental Partitioning from the Combustion of Pulverized Coal and Residual Fuel Oil;" *J Air Waste Manage Assoc.*, **50**(8), 1532-1544(2000).
 3. Chang, M. B., Huang, C. K., Wu, H. T., Lin, J. J. and Chang, S. H., "Characteristics of Heavy Metals on Particles with Different Sizes from Municipal Solid Waste Incineration;" *J. Hazard. Mater.* **79**(3), 229-239(2000).
 4. U.S. Environmental Protection Agency, Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers, EPA-600/R-01-109(2002).
 5. US EPA Method 5-Determination of Particulate Matter Emissions from Stationary Sources(1977).
 6. US EPA Method 3050 B, Test method for Evaluating Solid Waste, SW-846-3050B, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, 3rd Edition US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, US Government Printing Office, Washington DC.
 7. US EPA Method 201A-Determination of PM-10 Emissions(Constant Sampling Rate Procedure).
 8. ASTM D6784-02, Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources(Ontario Hydro Method).
 9. US EPA Method 101A-Determination of Particulate and Gaseous Mercury Emission from Sewage Sludge Incinerators, 2000.
 10. Yoo, J. I. and Seo, Y. C., "Particle-Size Distributions and Heavy Metal Partitioning in Emission Gas from Different Coal-Fired Power Plants;" *Environ. Eng. Sci.* **22**(2), 272-279(2005).
 11. Meij, R., "Tracking Trace Elements at a Coal Fired Plant Equipped with a Wet Flue Gas Desulphurization Facility;" *Kema Sci. Technol. Rep.*, Special Issue **7**(5), 269-355(1989).
 12. William, P., Linak, W. P. and Wendt, J. O. L., "Trace Metal Transformation Mechanisms During Coal Combustion;" *Fuel Process. Technol.* **39**, 173-198(1994).
 13. Kim, J. H., Pudasainee, D., Lee, S. H. and Seo, Y. C., "Emission Characteristics of Toxic Metals and VOCs from Fossil Fuel Power Plants;" *1st Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering(ASCON-IEEChE)*, August, Japan(2008).
 14. Park, K. S., Seo, Y. C., Lee, S. J. and Lee, J. H., "Emission and Speciation of Mercury from Various Combustion Sources;" *Powder Technol.* **180**, 151-156(2008).
 15. Helble, J. J., "Trace Element Behavior During Coal Combustion: Results of a Laboratory Study;" *Fuel Process. Technol.* **39**, 159-172(1994).
 16. Lee, S. J., Seo, Y. C., Jang, H. N., Park, K. S., Baek, J. I., An, H. S. and Song, K. C., "Speciation and Mass Distribution of Mercury in a Bituminous Coal-Fired Power Plant;" *Atmos. Environ.*, **40**, 2215-2224(2006).
 17. Pudasainee, D., Lee, S. J., Lee, S. H., Kim, J. H., Jang, H. N., Cho, S. H. and Seo, Y. C., "Effect of Selective Catalytic Reactor on Oxidation and Enhanced Removal of Mercury in Coal-Fired Power Plants;" *FUEL*. DOI: 10.1016/j.fuel., 2009. 06. 022.
 18. Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L. and Benson, S. A., "Status Review of Mercury Control Options for Coal-Fired Power Plants;" *Fuel Process. Technol.*, **82**, 89-165(2003).