J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 26, No. 2, 2017, 33-38
https://doi.org/10.7844/kirr.2017.26.2.33
pISSN : 1225-8326 eISSN : 2287-4380

≫ 연구논문 ≪

석탄과 폐기물 연료의 수은 및 중금속 배출 특성

아흐마드 탄비어 · 박민 · 길상인* · 윤진한* · 박정민 · §이상섭

충북대학교 환경공학과, *한국기계연구원 환경기계시스템연구실

Emission Characteristics of Mercury and Heavy Metals from Coal and Waste Fuels

Tanveer Ahmad, Min Park, Sangin Keel*, Jinhan Yun*, Jeong Min Park and §Sang-Sup Lee

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea
**Department of Eco-Machinery System, Korea Institute of Machinery & Materials, Daejeon 34103, Korea*

요 약

폐기물은 이차연료나 대체연료로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 고형연료(SRF)와 건조 하수슬러지를 연소하여 배출되는 중금속 물질을 분석하였다. 석탄, SRF, 건조 하수슬러지의 구리(Cu), 크롬(Cr), 카드뮴(Cd), 니켈(Ni), 아연(Zn), 납(Pb), 비소(As), 수은(Hg) 함량을 조사하였고, 각 물질이 연소가스에서 가스상으로 존재하는 농도를 분석하였다. 실험결과, 가스상으로 배출되는 Cu, Cr, Cd, Ni, Zn, Pb의 양은 매우 적은 것으로 나타났다. 그러나 가스상 수은은 연소 배기가스에서 많은 양이 배출되었다. SRF는 연소 배기가스에서 높은 수은 산화도를 보였고, 건조 하수슬러지는 높은 수준의 수은 배출농도를 보였다.

주제어 : 중금속, 석탄, 고형연료, 건조 하수슬러지

Abstract

Waste can be utilized as secondary or alternative fuel. Solid recovered fuel (SRF) and dried sewage sludge were combusted to investigate heavy metal emissions from their combusiton in this study. Content of copper (Cu), chromium (Cr), cadmium (Cd), nickel (Ni), zinc (Zn), lead (Pb), arsenic (As) and mercury (Hg) of coal, SRF and dried sewage sludge were determined, respectively. Concentrations of these heavy metals in the combustion flue gas were also determined. As a result, emissions of gas-phase Cu, Cr, Cd, Ni, Zn, Pb and As compounds were found to be little. However, a significant amount of gas-phase Hg was emitted from combustion of coal, SRF and dried sewage sludge. While SRF showed a high mercury oxidation percentage in its combustion flue gas, dried sewage sludge showed a high level of gaseous mercury emission.

Key words : Heavy metal, Coal, SRF, Dried sewage sludge

· Received : January 17, 2017 · Revised : February 20, 2017 · Accepted : February 27, 2017
§ Corresponding Author : Sang-Sup Lee (E-mail : slee@chungbuk.ac.kr)
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdae-Ro, Seowon-Gu, Cheongju, 28644, Korea
ⓒThe Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

폐기물 자체는 성상, 형상, 발열량 등의 변동이 심해 연료로 사용하기 어려움이 있으므로, 수분 및 불연성분을 제거한 후 가공해서 폐기물 고형연료(Solid Recovered Fuel, SRF)를 만든다. 생활 폐기물로 만든 SRF는 가연성분이 균일하고 함수율은 10% 이하이며, 3,500 ~ 4,500 kcal/kg 정도의 발열량을 가진다[1]. 또한 하수슬러지를 건조 및 가공하여 연료화한 경우 3,000 ~ 4,500 kcal/kg의 발열량을 가진다[2]. 이러한 폐기물 연료의 발열량은 국내 무연탄과 비슷한 수준으로 볼 수 있다. 여러 연구를 통하여 폐기물을 연료화하는 것은 가능해졌으나 화력발전의 주 연료인 석탄에 비하여 많은 중금속을 함유하고 있어 연소할 경우 중금속 물질 배출에 따른 문제점을 야기할 수 있다[3,4].

폐기물 연료의 연소에 따른 중금속 배출 특성을 이해하기 위하여 연구들이 진행되어 왔다. Cenni et al. (1998)은 유연탄과 건조 하수슬러지를 혼합하여 연소하여 배출되는 재와 배기가스의 중금속 거동 특성을 평가하였다[5]. 그 결과 크롬(Cr), 니켈(Ni), 망간(Mn)은 바닥재에서, 납(Pb), 수은(Hg), 아연(Zn)은 비산재에서 많이 분포하고 있으며, Hg는 가스상으로 많이 배출되었다. Corella et al. (2000)은 하수슬러지를 연소하여 중금속의 분포도를 살펴보았다[6]. 그 결과 구리(Cu), Ni, Zn, 카드뮴(Cd), Pb, Cr은 대부분 입자 제어시설 재에서 검출 되었으며 Cd은 배기가스에서 1.8%의 분포도를 보였으며 나머지 중금속들은 1% 미만의 분포도를 보였다. Zhang et al. (2008)은 생활 폐기물 소각로에서 시료를 수집하여 중금속을 분석하였다[7]. 비소(As), Cr, Cu, Ni, Zn, Pb 등은 대부분 바닥재에서 80% 이상 분포하였으며 Cd, Hg는 대기오염 방지시설에서 많이 검출되었다. Reimann et al. (1989), Belevi et al. (2000), Lemann et al. (1995), Jung et al. (2004)의 연구에서도 유사한 경향의 결과를 확인할 수 있다[8-11].

본 연구에서는 국내에서 사용하고 있는 석탄, 생활폐기물 연료, 건조 하수슬러지를 단독연소하였을 때 배출되는 중금속 물질의 특성을 조사하였다. 특히 기존에 보고된 연구결과가 부족한 수은의 배출농도를 분석하여, 연료의 변화에 따른 수은의 거동특성을 이해하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 연료는 국내에서 발생한 생활폐기물을 가공하여 만든 SRF와 국내 하수처리장에서 수거하여 건조한 시료를 사용하였다. 석탄은 시중에서 판매되고 있는 제품을 구입하여 사용하였다. 원소분석은 원소분석기(Elemental Analyzer, FLASH 112, Thermo Fisher Scientific, U.S.A.)를 사용하였다. 시료를 고온에서 완전연소시켜 생성된 가스를 컬럼에서 분리한 후 열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector)로 분석하여 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 황(S) 함량을 결정하였다. 또한 각 시료에 대한 공업분석도 시행하였다. 분석 결과는 Table 1에 정리되어 있고, 이는 저자의 이전 연구 논문에서도 찾을 수 있다[12].

연료의 Cu, Cr, Cd, Pb, Zn, As, Ni 함량은 EPA method 3050B를 이용하여 전처리한 후 EPA 6010 방

Table 1. Results of ultimate and proximate analysis (unit: %)

	C	H	N	S	Moisture	Volatile	Fixed C	Ash
Coal	74.4	4.35	1.39	0.48	5.8	30.4	55.7	8.2
SRF	51.8	6.8	1.2	0.22	2.7	81.9	2.9	12.5
Sludge	35.2	5.42	5.6	0.55	3.2	46.4	5.7	44.7

Table 2. Elemental content of the fuel samples (unit: mg/kg)

	Cu	Cr	Cd	Ni	Zn	Pb	As	Hg	Cl	Fe
Coal	ND	ND	ND	ND	120	ND	ND	0.048	160	1600
SRF	880	110	ND	30	750	100	ND	0.58	13100	6200
Dried sewage sludge	182	430	ND	35	1900	30	ND	0.67	100	7800

법으로 구하였으며, Hg 함량은 자동수은 분석기(DMA-80, Mileston, U.S.A.)를 이용하여 구하였다. 염소(Cl) 함량은 EN-14582법을 이용하여 구하였다. 그 결과는 Table 2에 정리하였다. 표에서 보는 바와 같이 SRF와 건조슬러지는 석탄과 비교할 때 중금속(Cr, Zn, Pb, Hg)의 함량이 매우 높았다. 특히 수은의 함량은 석탄과 비교할 때 10 배 이상으로 나타났다. 염소 함량은 건조슬러지가 석탄과 유사한 수준을 보인 반면에 SRF는 1.31%에 해당하는 매우 높은 함량을 보이고 있다.

2.2. 실험 장치 및 방법

연료를 연소로에 연속적으로 공급하기 위하여 연료 공급 시스템(Powder feeder-S06, DAEWON, Korea)을 사용하였다. 연료 공급량에 맞추어 일정한 공기비를 유지하기 위하여 질량유량조절기(Brooks Model 5850E, Brooks Instrument, U.S.A.)를 사용하였다. 연소로는 석영으로 제작하였다. 연소로 외부에 전기로를 설치하여 연료의 착화온도 이상의 온도를 외부에서 공급하였다. 연소로 외부와 전기로의 내부 사이에 온도조절기기(CT-100, KS ENS, Korea)를 설치하여 연소로 외부의 온도가 950°C를 유지할 수 있도록 하였다. 연소 배출 가스의 농도는 가스분석기(Vario Plus, MRU, Germany)를 통하여 측정하였다. 연소로 이후의 관에는 열 테이프(heating tape)를 감아서 수증기가 응축되는 것을 방지하였다. 이 연소로의 개략도는 Fig. 1에 나타나 있다.

연소로 외부의 온도가 950°C를 유지하였을 때, 6 L/min의 공기를 연소로에 주입하고, 연료를 주입하여 연소 실험을 시작하였다. 연소 후 배출되는 가스 중 CO_2, 일산화탄소(CO)의 농도는 가스분석기를 통하여 2초 간격으로 측정하였다. 가스상 수은의 농도는 Ontario Hydro Method를 이용하여 산화수은과 원소수은을 구별하여 구하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 1 N 염화칼륨(KCl) 수용액에는 산화수은이 흡수되고, 5% 질산(HNO_3)/10% 과산화수소(H_2O_2) 수용액과 4% 과망간산칼륨($KMnO_4$)/10% 황산(H_2SO_4) 수용액에는 원소수은이 흡수된다[2]. 각 수용액에 흡수된 수은의 양은 수은분석기(RA-3A, Nippon Instruments, Japan)를 통하여 결정하였다. 중금속 농도는 5% 질산(HNO_3)/10% 과산화수소(H_2O_2) 흡수액에 흡수된 중금속을 분석하여 구하였다. 각 조건에서 총 15분 연소하였으며, 연소 배기가스 채취 및 흡수는 연소가 정상상태로 유지되는 5분부터 총 10분간 수행하였다. Table 3은 연소 장치와 실험 방법을 요약한 내용이다.

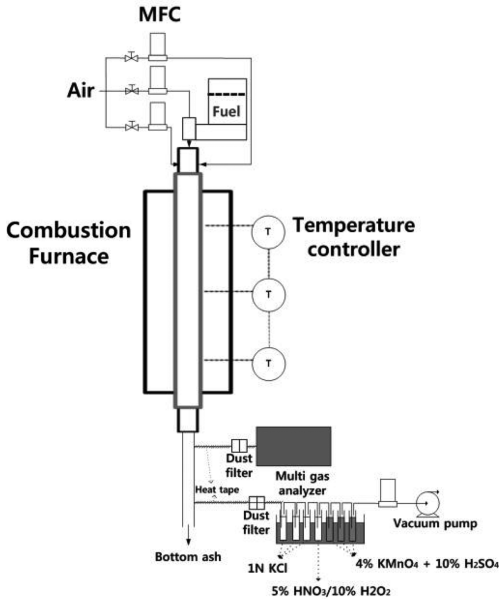

Fig. 1. Schematic diagram of the combustion system.

Table 3. Summary of experimental conditions

Item	Condition
Fuel	Coal, SRF, dried sewage sludge
Air flow rate	6 L/min
Excess air	20%
Inside diameter of the combustor	4.4 cm
Height of the combustor	100 cm
Temperature outside the combustor	950°C

3. 결과 및 고찰

3.1. 연소 안정도

본 연구에서 사용한 연소로가 SRF와 건조 슬러지의 단독 연소에도 적합한지 평가하기 위하여 연소의 안정도를 분석하였다. 이 연소로는 이전 연구에서 석탄의 안정적인 단독 연소가 가능함을 보여주었다[13]. Fig. 2는 SRF와 건조 슬러지를 단독 연소하였을 때 시간에 따라 배출되는 CO_2의 농도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 연소 시작 후 CO_2의 농도는 빠르게 증가하다가 1분 내에 정상상태에 도달하여 일정하게 유지된다. 이는 안정적인 연소가 유지됨을 보여주는 것이다. 따라

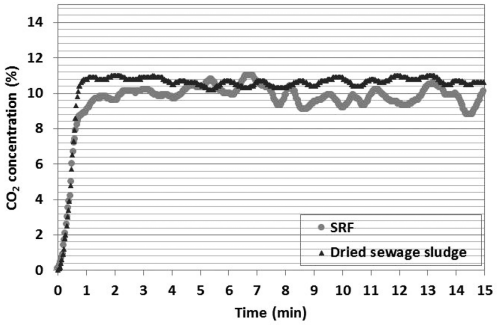

Fig. 2. CO_2 concentrations in the combustion flue gas of SRF and dried sewage sludge.

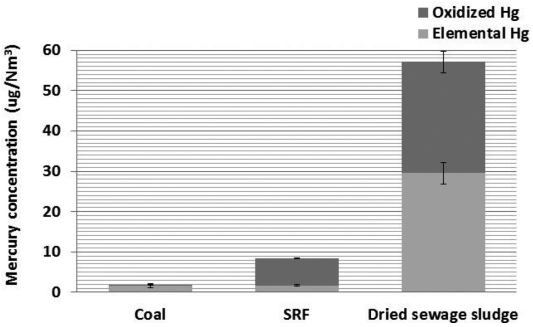

Fig. 3. Concentrations of elemental and oxidized mercury from combustion of coal, SRF and dried sewage sludge, respectively.

서 연소가 정상상태로 유지되는 5분부터 총 10분 동안 연소 배기가스를 채취하여 배기가스 내 중금속 농도를 분석하였다. 또한 각 연소 실험마다 배출되는 CO_2 농도 분석을 통하여 안정적인 연소가 유지됨을 확인하였다.

3.2. 중금속 배출특성

각 연료의 연소 시 발생하는 배기가스를 채취하여 가스상으로 배출되는 양을 구하였다. 그리고 연소로에 주입된 각 중금속의 양에 대비하여 가스상으로 배출되는 중금속의 비율을 Table 4에 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 수은을 제외한 대부분의 중금속은 가스상으로 거의 배출되지 않는 것으로 나타났다. Zn가 상대적으로 높은 가스상 배출량을 보였으나, 이는 연소로에 주입된 중금속 대비 0.5% 수준인 것으로 나타났다. 이는 Cu, Cr, Ni, Zn, Pb 중금속의 경우 연소 배기가스에서 대부분 입자상으로 배출되는 것을 뜻하므로, 바닥재와 대비하여 비산재의 중금속 함량을 조사하는 연구가 수행되어야 함을 보여준다. 조사한 중금속들 가운데 수은은 특히 많은 양이 가스상으로 배출되는 것으로 나타났는데, 이는 수은의 높은 휘발성에 기인한다. 따라서 본 논문에서는 수은의 배출특성 결과를 분석하였다.

Fig. 3은 연료의 연소 가스에서 원소수은과 산화수은의 농도를 나타내고 있다. 원소수은은 수은 원소가 기체상으로 존재하고 있는 형태를 뜻하며, 산화수은은 원소수은이 산화되어 $HgCl_2$, HgO, $HgSO_4$ 등의 수은 화합물 형태로 가스상에 존재하는 것을 뜻한다. 산화수은은 물에 녹고, 알칼리성 흡수제에 쉽게 포집되는 반면에, 원소수은은 기존의 대기방지시설에서 거의 제거되지 않으므로, 수은 제거를 위한 기술을 적용하여 제거해야 한다. 따라서 수은 제어를 위한 전략을 세우기 위해서는 가스상으로 배출되는 수은에 대한 종분석을 하는 것이 매우 중요하며, 산화수은은 대부분 $HgCl_2$의 형태일 것이라고 예상할 뿐 정확히 어떤 화합물이지는 밝혀지지 않았다. 그림에 나타난 바와 같이 가스상으로 배출되는 총 수은(원소수은과 산화수은의 합)은 12% O_2 기준으로 석탄이 1.8 ug/Sm^3, SRF가 8.4 ug/Nm^3, 건조슬러지가 57.1 ug/Nm^3으로 나타났다. 건조슬러지의 경우는 매우 높은 수은 배출농도를 나타내었는데, 이는 대기환경보전법 시행규칙에서 폐기물 소각처리시설의 수은화합물 배출허용기준인 30 ug/Nm^3 (12% O_2 기준)보다 높은 농도에 해당하므로, 건조슬러지를 소각 처리하는 경우 방지시설을 통한 수은 제거가 필요함을 보여준다. 건조슬러지의 높은 수은 배출농도는 건조슬러지 원시료의 높은 수은 함량에 기인한다. 그러나 SRF는 건조슬러지와 유사한 수준의 수은 함량을 지니고 있음에도, 건조슬러지보다 매우 낮은 수은 배출농도를 보여주

Table 4. Percentages of heavy metals in flue gas

	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb	Hg
Coal	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	61%
SRF	N.D.	N.D.	N.D.	0.5%	0.1%	14%
Dried sewage sludge	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	65%

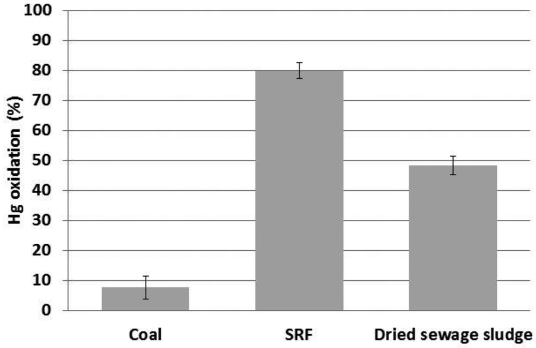

Fig. 4. Oxidation percentages of mercury emitted from combustion of coal, SRF and dried sewage sludge, respectively.

고 있다. 이는 Table 4에 보는 것처럼 SRF가 건조슬러지보다 연소 재에 수은이 존재하는 비율이 높기 때문이다. 기존 문헌의 결과에서도 Cl 함량이 높은 연료가 연소재의 수은 함량 비율이 높았던 점을 고려할 때[14], SRF의 높은 염소함량으로 인하여 상대적으로 낮은 가스상 수은 배출농도를 보여주는 것으로 판단된다.

연소 가스에서 원소수은과 산화수은의 농도를 바탕으로 다음의 식을 이용하여 수은 산화도를 계산하였다.

$$\text{수은산화도 (\%)} = \frac{\text{배출가스 중 산화수은농도}}{\text{배출가스 중 원소수은농도} + \text{배출가스 중 산화수은 농도}} \times 100$$

앞서 설명한 바와 같이 수은은 종에 따라 배기가스에서 서로 다른 거동특성을 지니므로, 수은의 산화도는 수은 제어 전략을 수립하는데 중요한 척도가 된다. Fig. 4에 보는 바와 같이 석탄 연소가스에서 수은 산화도는 7.7%, SRF 연소가스는 79.9%, 건조슬러지 연소가스는 48.3%를 나타내었다. 기존 문헌 결과에서 수은 산화에 영향을 미치는 인자로 연료의 Cl 함량과 산화철(Fe_2O_3), 산화구리(II)(CuO)와 같은 금속화합물의 함량을 들고 있다[15,16]. 따라서 SRF의 연소가스에서 매우 높은 수은 산화도를 보이는 이유는 SRF의 매우 높은 Cl 함유량으로 판단된다. 그리고 건조슬러지가 석탄과 유사한 Cl 함량을 가지고 있음에도 상대적으로 높은 수은 산화도를 보이는 이유는 건조슬러지가 Fe_2O_3, CuO와 같은 금속화합물의 함유량이 석탄보다 매우 높기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

폐기물 연료의 연소에 따른 중금속 배출특성을 조사하기 위하여 SRF, 건조슬러지를 단독 연소하여 배출되는 배기가스를 채취하였고, 가스상 중금속 물질의 농도를 분석하였다. 또한 폐기물 연료의 중금속 배출 수준을 파악하기 위하여 화력발전의 주연료인 석탄을 단독 연소하여 결과를 비교하였다. SRF와 건조슬러지는 석탄에 비하여 매우 높은 중금속 함량을 나타내었다. 그러나 Cu, Cr, Ni, Zn, Pb는 가스상으로 배출되는 비율이 매우 미미하였다. 따라서 이러한 중금속들은 비산재에 함유되어 배출되는 비율에 대한 조사가 필요하다. 이에 비하여 수은은 상당량이 가스상으로 배출되는 것으로 나타났고, 특히 건조슬러지는 대기환경보전법 배출허용기준의 약 2배에 해당하는 배출량을 보여주고 있어, 이에 따른 대응이 요구된다. Cl 함량이 매우 높은 SRF의 경우는 다른 연료보다 가스상으로 배출되는 수은의 비중이 매우 낮았으며 원소수은보다 산화수은의 비중이 매우 높았다. 따라서 Cl 함량이 높은 SRF를 연소하는 시설에서는 기존 대기 방지시설을 적절히 이용한다면 상당부분 수은 제어가 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20153010102030)과 2015년도 충북대학교 학술연구지원사업의 교내 연구비 지원을 받아 수행하였습니다.

References

1. Kim, W. H., 2003 : Fludized bed incineration technology for refuse derived fuel from municipal solid wastes, Final Report, Ministry of Trade, Industry and Energy, Korea.
2. Kang, S. W. et al., 2012 : Mercury emission characteristics from co-combustion of coal and sludge, Korean Society for Atmospheric Environment, 28(2), pp. 182-189.
3. Lee, H. Y., 2008 : A study on the characteristics and utilization of ash from sewage sludge incinerator, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 17(3), pp. 3-9.
4. Choi, W. Z. et al., 2008 : Study on recycling of incombustion materials from MSWI fluidized bed incinerator ash, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 17(4), pp. 3-9.
5. Cenni, R. et al., 1998 : Study on trace metal partitioning in

pulverized combustion of bituminous coal and dry sewage sludge, Waste Manage., 18(6-8), pp. 433-444.
6. Corella, J. et al., 2000 : Incineration of doped sludges in fluidized bed. Fate and partitioning of six targeted heavy metals, J. Hazard. Mater., 80(1-3), pp. 81-105.
7. Zhang, H. et al., 2008 : Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai, J. Hazard. Mater., 156(1-3), pp. 365-373.
8. Belevi, H. et al., 2000 : Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerator. 1. Field studies : Environ. Sci. Technol., 34(12), pp. 2501-2506.
9. Reimann, D. O., 1989 : Heavy metals in domestic refuse and their distribution in incinerator residues, Waste Manage. Res., 7(1), pp. 57-62.
10. Lemann, M. et al., 1995 : Heavy metals in municipal solid waste incineration residues, J. Power Sources, 57(1-2), pp. 55-59.
11. Jung, C. H. et al., 2004 : Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan, Waste Manag., 24(4), pp. 381-391.
12. Park, J. M. et al., 2016 : Combustion characteristics of coal and waste fuels by thermogravimetric analysis, J. of Korea Society of Waste Management, 33(5), pp. 1-6.
13. Park, M. et al., 2017 : Nitrogen oxides emissions from the MILD combustion with the conditions of recirculation gas, J. Air Waste Manage. Assoc. in press.
14. Lopez-Anton, M. A. et al., 2011 : Speciation of mercury in fly ashes by temperature programmed decomposition, Fuel Process. Technol., 92, pp. 707-711.
15. Ghorishi, S. B. et al., 2005 : Effects of fly ash transition metal content and flue gas HCl/SO_2 ratio on mercury speciation in waste combustion, Environ. Eng. Sci., 22, pp. 221-231.
16. Bhardwaj, R., Chen, X., and Vidic, R. D., 2009 : Impact of fly ash composition on mercury speciation in simulated flue gas, J. Air Waste Manage. Assoc. 59, pp. 1331-1338.

아흐마드 탄비어

• University of Engineering & Technology Peshawar 화학공학 학사
• 현재 충북대학교 환경공학과 석박사 통합과정

박 민

• 충북대학교 환경공학 학사
• 현재 충북대학교 환경공학과 석사과정

길 상 인

• KAIST 기계공학 박사
• 현재 한국기계연구원 책임연구원

윤 진 한

• 충남대학교 기계공학 박사
• 현재 한국기계연구원 책임연구원

박 정 민

• 충북대학교 환경공학 학사
• 현재 충북대학교 환경공학과 석사과정

이 상 섭

• University of Cincinnati 환경공학 박사
• 현재 충북대학교 환경공학과 부교수