한국대기환경학회 2003 추계학술대회 논문집
Proceeding of the 36th Meeting of KOSAE(2003)
Korean Society for Atmospheric Environment

3F1) 고정연소설비로부터 배출되는 수은화합물의 시료 채취 방법과 배출특성평가에 관한 연구

Evaluation of Mercury Sampling and Emission Characteristics from Stationary Combustion Sources

이성준 · 서용칠 · 정종수[1] · 이태규[2] · 홍지형[3]
연세대학교 환경공학과, [1]한국과학기술연구원(KIST), [2]연세대학교 화학공학과, [3]국립환경연구원

1. 서 론

대기오염물질 중 수은화합물질은 생태계와 인간에게 치명적인 독성과 생물농축의 특성 때문에 유해한 물질로 관리되어왔으며, 1990년 미국의 Clean Air Act Amendment(CAAA)의 188개의 대기오염물질대기오염물질(HAPs) 중의 하나이고, 국내에서도 25종의 특정대기유해물질 중의 하나로 관리되고 있는 물질이다. 미국 EPA의 보고서에 따르면, 수은화합물의 주요 배출원은 석탄 화력발전소를 비롯한 도시폐기물소각로, 유해폐기물소각로, 병원폐기물소각로 등의 연소설비가 미국 전체 연간 수은배출량의 약 87%를 차지하는 것으로 나타나 주요 배출시설에 대한 관리가 요구되는 것으로 나타났다(US EPA 1997, 1998). 연소배기가스 중 수은화합물은 주로 원자수은(element) 및 산화수은(oxidized) 형태의 가스상으로 배출된다. $HgCl_2$ 또는 HgO형태의 산화수은은 수용성을 가지므로 습식대기오염방지시설에서 비교적 쉽게 제거될 수 있지만, 원자상태의 수은은 기존의 대기오염방지설비로 처리가 어려워 많은 연구의 대상이 되고 있다. (Krivanek 1996; Laudal et. al 2000; Jurng et. al 2002) 대기중으로 배출된 수은화합물은 지표 또는 수면으로 건식 또는 습식 침적(deposition)을 하게 되는데, 원자수은의 경우 6개월에서 1년정도 대기중에서 체류할 수 있어 대기의 흐름을 따라 먼 곳까지 이동할 수 있는 특성이 있으며 자외선 등에 의해 산화되어 침적하게 된다. (Carpi, 1997) 국내에서는 수은화합물의 배출특성에 대한 연구자료가 부족한 상황이며 제어방법에 대한 많은 연구가 필요한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 국내 주요 연소설비에서 배출되는 수은화합물질의 배출특성을 평가하고, 시료채취방법에 따른 수은배출특성과 수은화학종의 분포특성을 평가하기 위해 사용연료와 연소시설의 종류에 따라 총 12개 시설의 주요 연소설비를 선정하고, 시료채취 방법으로 US EPA 101A와 Ontario Hydro Method를 이용하여 비교 실험해 보았다.

2. 연구 방법

연소설비로부터 배출되는 수은화합물의 배출농도를 평가하기 위해 석탄화력발전소, 유해산업폐기물소각로, 제철소, 오일보일러 등 사용되는 연료와 연소설비의 종류 등에 따라 총 12개 시설을 선정하여 대기오염방지설비 전단과 후단인 굴뚝에서 미국 EPA 101A 방법에 따라 수은화합물의 농도를 측정하였다. 또한, 석탄화력발전소와 유해산업폐기물소각로에서는 수은화합물의 화학종 구분(speciation)이 가능한 Ontario Hydro Method를 추가로 실시하여 두 방법의 특성을 비교하였고, 각 연소설비에서 배출되는 수은화학종의 분포특성을 평가하였다. 미국 EPA 101A는 흡수액으로 $4\%KMnO_4$-$10\%H_2SO_4$ 용액을 사용하여 총 수은을 분석할 수 있으며, Ontario Hydro Method는 세가지 흡수액인 1N KCl과 $5\%HNO_3$-$10\%H_2O_2$, $4\%KMnO_4$ -$10\%H_2SO_4$를 사용하여 원자수은과 산화수은을 구분하여 측정할 수 있는 장점이 있다.

3. 결과 및 고찰

선정된 연소설비 중 벙커 B, C 오일(Oil)을 연료로 사용하는 산업용 오일보일러와 중유 화력발전소에서 배출되는 수은농도는 본 연구에서 가장 낮은 값을 보였으며, 각각 0.08-0.25 ug/m^3, 0.2-0.21 ug/m^3의 범위를 나타내었다. 대표적인 고체연료인 석탄을 사용하는 화력발전소의 경우, 유연탄을 사용하는 발전시설보다 무연탄을 사용하는 시설에서 좀더 높은 배출농도를 보였으며, 유연탄 발전소는 2.03-4.39 ug/m^3, 무연탄 발전소에서는 3.93-31.99 ug/m^3 로 나타났다. 석탄 화력발전소의 경우 사용되는 석탄의

종류, 석탄 중 수은의 함유량, 배기가스의 조성 및 온도 등의 여러 요인들에 따라 배출특성에 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있으며 일반적으로 유연탄에 비해 무연탄에 비교적 많은 수은이 함유되어있는 것으로 나타나 본 결과도 석탄 중 수은함유량의 차이에 의한 것으로 판단된다. (Galbreath and Zygarlicke 1996) 제철소의 경우 로(furnace)의 종류에 따라 크게 소결로(sintering)와 전기로(electric)로 구분되며 본 연구에서 전기로에 비해 소결로에서 보다 높은 수은농도를 보였다. 이는 소결로의 경우, 철광석을 녹이기 위한 열원으로 코우크스가 사용되고, 전기로의 경우 고철을 사용하고 전기아크를 열원으로 하는 두 공정의 차이에 기인하는 것으로 보이며, 특히 제철공정은 연속적이기 보다 간헐적인 운전특성을 보이며 공정 주기에 따라 배출특성도 변하는 것으로 나타났다. 각각의 배출농도는 10.18-19.12 ug/m^3과 0.75-1.04 ug/m^3의 범위를 보였다.

주로 가연성 산업폐기물을 처리하는 유해산업폐기물 소각로에서 17.80-325.65 ug/m^3로 가장 높은 수은 배출농도를 나타냈다. 이는 산업폐기물의 특성상 다양한 종류의 폐기물중에 함유된 수은화합물의 양이 많은 것에 원인이 있으며 대기오염방지설의 종류에 따라 수은화합물의 제거효율도 다르게 나타났다. 습식세정시설을 갖춘 소각로의 경우, 대기오염방지시설 전단과 굴뚝에서 수은농도를 비교해 볼 때 약 85.6%의 제거효율을 보인 반면, 건식 또는 준건식 세정시설의 소각로에서의 제거효율은 각각 21.1%와 9.6%로 비교적 낮게 나타났다. 이는 산업폐기물각로의 배기가스 성분 중 산성가스(HCl, SOx 등)의 성분이 다른 연소설비에 비해 많은 특성으로 인해 산화수은의 생성 가능성이 증가되며 산화수은의 수용성에 때문에 습식세정시설에서 일부 산화수은들이 제거될 수 있기 때문이다. (Laudal et.al 2000; Miller 2000)

이러한 특성은 석탄화력반전소와 산업폐기물 소각로에서 실시한 수은화합물의 화학종(speciation)에 대한 실험결과에서도 나타났으며 Ontaro Hydro Method를 이용한 수은화학종의 분포특성은 석탄화력발전소의 경우 원자수은 85%, 산화수은 15%, 산업폐기물 소각로의 경우 원자수은 2.8%, 산화수은 97.2%로 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 수은화학종의 분포특성의 차이는 연소설비별로 적용해야할 제어기술의 선택과 적용에 판단근거를 제공하는 중요한 자료가 된다. 이상으로 주요 배출시설의 수은 배출 현황을 살펴보았으며, 국내의 수은화합물의 시료채취 공정시험법의 경우 미국 EPA 101A를 바탕으로 최근 개정된 상태이나, 수은화합물의 화학종 구분에 대한 중요성을 인식하고 이에 대한 많은 연구와 관심이 요구되고 있다.

참 고 문 헌

US EPA (1997) Mercury study report to congress. Volume VIII EPA-452/R-97-010.

US EPA (1998) Study of hazardous air pollutant emissions from electric utility steam generating units-Final report to congress. EPA-453/R-98-004a.

Carpi, A. (1997) Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. Water, Air, and Soil Pollution 98, 241-254.

Galbreath, K.C. and Zygarlicke, C.J. (1996) Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases. Environmental Science and Technology 80, 2421-2426.

Jurng, J., Lee, T.G., Lee, G.W., Lee, S.J., Kim, B.H., Seier, J. (2002) Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents. Chemosphere 49, 907-913.

Krivanek, C.S. (1996) Mercury control technologies for MWCs: The unanswered questions. Journal of Hazardous Materials 47, 119-136.

Laudal, D.L., Brown, T.D., Nott, B.R. (2000) Effects of flue gas constituents on mercury speciation. Fuel Processing Technology 65-66, 157-165.

Lee, T.G., Hedrick, E., Biswas, P. (2001) Comparison of mercury capture efficiencies of three different in situ generated sorbents. AIChE Journal 47, 954-961.

Miller, S.J., Dunham, G.E., Olson, E.S., Brown, T.D. (2000) Flue gas effects on a carbon-based mercury sorbent. Fuel Processing Technology 65-66, 343-363.