

3C4) 석탄연소 시 배출되는 수은거동연구

A Study on the Emission Behavior of Mercury from Coal Combustion

박규식 · 이주형 · 장하나 · 김정훈 · 이상협 · 서용철
연세대학교 환경공학과

1. 서 론

대기 중으로 배출된 수은은 원소수은과 산화수은으로 존재하며 단기간 또는 장기간 이동, 건식 또는 습식 침적(deposition)되어지는데 이는 수증 또는 지표로 유입되고 유기수은 중 강한 독성을 띤 메틸수은(Methylmercury)으로 변환되어 생물농축(Bio-accumulation)을 통해 최종적으로 인간 또는 생태계에 장기간으로 노출되어진다. 장기간 노출된 수은이 체내로 유입될 경우 중추신경 및 심장, 간 등에 큰 독성을 보이며 특히 임신부나 임신가능성이 있는 여성 섭취할 경우 태아에게 치명적 악 영향을 미치는 것으로 알고 있다. 이에 지난 몇 년간 독성학자 및 환경전문가들의 연구대상이 되어왔다. 미국 EPA의 보고서에 따르면, 수은의 주요 배출원은 석탄 화력발전소, 도시생활폐기물소각로, 유해산업폐기물소각로, 병원폐기물소각로 등으로 미국의 연간 전체 배출량의 약 87%를 차지하는 것으로 나타났으며, 이에 선진국에서는 수은 배출기준을 강화하고 있다. 한국의 배출허용기준은 2005년 현재 소각시설 또는 소각보일러에 $0.1(12\%O_2)mg/m^3$ 이하, 기타시설에서 $5mg/m^3$ 이하를 적용하고 있는데 이는 선진국에 비해 높게 책정되어 있는 상태이다. 본 연구는 Coal-furnace를 이용하여 수은 화학종의 분포도를 파악하고 석탄화력 발전소에서 배출되는 수은의 배출거동을 조사하고자한다

2. 연구 방법

본 연구의 Coal-furnace 연소실험을 위해 석탄 화력발전소의 국내도입석탄 중 가장 많이 활용되고 있는 유연탄 2종(호주탄, 중국탄)과 국내산 무연탄 1종을 대상으로 실험하였다. 실험에 앞서 Coal의 수은 함유량을 알고자 EPA method 7471A로 전처리하였으며, 또한 연소실험 후 발생된 가스상의 수은 화학종을 분석하고자 Ontario-Hydro Method를 이용하여 채취 및 전처리하였다. 전처리 된 분석시료용액은 환원제 $SnCl_2$ 를 넣어 Hg^0 으로 환원 기화시켜 분석하는 CVAAs(Cold-Vapor Atomic Absorption spectroscopy)로 분석하였으며, 수은 분석을 위해 수은 분석기기(Mercury analyzer RA915+RP-91, Lumex)를 이용하였다. Coal-furnace 연소실험은 유연탄 2종과 1종을 일정량(10g) 투입하여 $600^\circ C$, $800^\circ C$ 에서 완전연소상태에서 약 90분동안 stack sampler를 활용해 Ontario-Hydro Method로 채취하였다.

또한 인위적 배출원 중 석탄화력발전소 1곳을 대상으로 Ontario-Hydro method로 등속흡인하여 수은 화합물을 채취 분석하였으며 ESP 전단, 후단, Stack에서의 수은 농도 및 화학종 분포도를 조사하고 석탄, 석회석, 유입수와 비산재, 바닥재, 석고, 슬러지 등에서의 수은농도를 파악하여 Mass balance를 도출해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Coal 분석 결과

분석 대상 석탄 수은 함유량 분석결과 유연탄 2종의 평균수은 함유량은 $0.059ppm$ 으로 무연탄 $0.297ppm$ 의 5배 적은 수치를 보여주고 있었으며, 유연탄의 경우 Meij 등 연구자료와 비교하여 평균 $0.115ppm$ 으로 2배정도 적은 수치를 나타내고 있다.

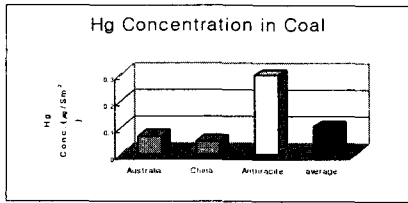


Fig. 1. Mercury concentration in Coal

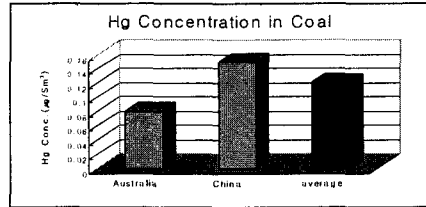


Fig. 2. Mercury concentration in Coal(Meij et al.)

3.2 Coal-furnace에서의 온도조건에 따른 연소실험 결과

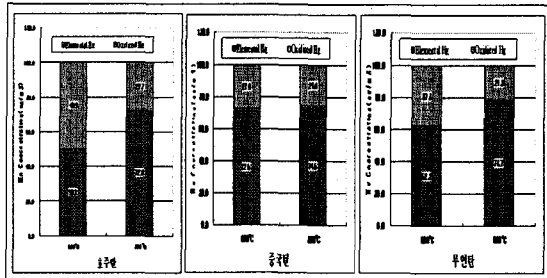


Fig. 3. Mercury speciation in Coal-furnace

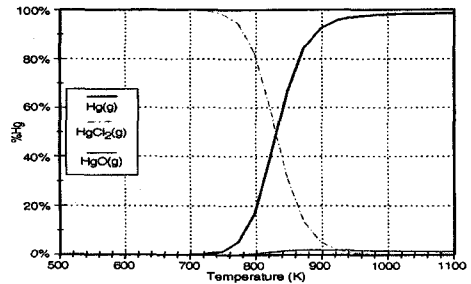


Fig. 4. Equilibrium mercury speciation in temp.

Coal 연소 시 온도결정은 그림 4의 열역학적 수은분포평형관계를 토대로 600, 800°C로 결정하였으며 온도가 800°C 이상에서 모든 수은화합물은 원소수은으로 전환되어지는 것을 알 수 있다. Coal-furnace의 연소온도에 따른 수은 화학종 변화에 대한 연소 실험결과, 그림 3에서 보듯이 중국탄의 경우 원소수은 함량이 600°C(72.6%)에서 800°C(74.6%)로 증가하였으며, 호주탄의 경우도 50.1%에서 72.3%로 급격히 원소수은 함량이 증가하였다. 국내탄의 경우도 62.2%에서 78.7%로 증가하고 있는 것으로 측정되었다.

3.3 석탄화력발전소에서의 수은 화학종 분포 결과 및 Mass balance

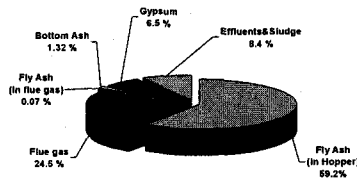
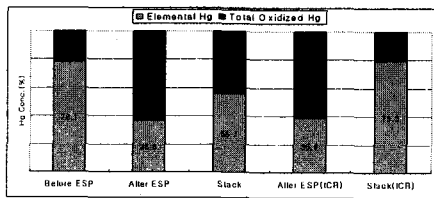


Fig. 5. Mass balance and Mercury speciation of Coal-fired Power Plant

석탄화력발전소에서 수은 화학종 분포변화 추이를 살펴보면, ESP 전단에 원소수은(78.21%)의 비율이 산화수은(21.9%)보다 큰 것을 나타냈으며, 이는 고온의 연소로에서 ESP까지 체류시간이 비교적 짧아 배기가스 중에서 산화될 수 있는 기회가 적은 원인으로 판단되어지며, ESP를 거치면서 원소수은의 비율이 36.8%로 줄어들고 산화수은이 63.2%로 증가하는 것은 ESP내에 비산재와 배기가스 중 일부 산성가스 등과의 접촉이 증가되어 원소수은의 산화기회가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이는 US EPA ICR(Information Collection Request) 자료와 비교해 볼 때 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이러한 자료를 토대로 수은의 유입량과 유출량을 계산한 결과, 그림 5에서 보듯이 ESP에서 채취된 fly ash가 59.2%로 가장 많으며 gypsum 6.5%, bottom ash 1.32%, flue gas의 fly ash가 0.07%, 기타 sludge 등이

8.4%로 나타났으며, stack flue gas에 24.5%가 포함된 것으로 조사되었으며 이는 네덜란드에서 22년간 조사한 결과와 비교시에도 유사한 것으로 나타났다.

사 사

이 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대사업과 한국전력연구원의 연구지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Round Meij, Leo H. J. Vredendregt, Henk te Winkel (2002) The Fate and Behavior of Mercury in Coal-fired Power Plants, Air & Waste Managc. Assoc. vol. 59, no. 8, 912-917
- Constance L. Senior (2000) Gas-phase transformation of mercury in coal-fired power plant, Fuel Pro. Tech., vol 63, 197-213