

## 4C3) 인위적 배출원에서 발생하는 수은화합물 배출특성 및 배출량 산정

### Emission Estimation and Characteristics of Mercury Compounds from Anthropogenic Sources

박규식<sup>1)</sup> · 이상협 · 이주형 · 김정훈 · 서용철

<sup>1)</sup>환경부 환경기술과, 연세대학교 환경공학과

#### 1. 서 론

최근 대기 질 관리에 있어 가장 관심이 집중되고 있는 유해대기오염물질(HAPs: Hazardous Air Pollutants)중의 하나인 수은은 자연계에 존재하고 있는 전이금속 물질중의 하나로서 주요 배출원은 크게 인위적 배출원 및 자연적 배출원으로 나타낼 수 있다. 이러한 수은의 인위적인 배출원은 미국 EPA "Mercury Study Report to Congress"에 따르면 연소에 의한 점오염원이 87%, 제조업에 의한 점오염원이 10%, 면오염원이 2%, 마지막으로 다양한 오염원이 1%를 차지하는 것으로 나타났으며, 연소에 의한 80%의 수은 배출량 중 33%가 석탄연소, 19%가 생활폐기물소각, 18%가 산업용 보일러, 10%가 감염성 폐기물 소각에 의한 것으로 나타났다.

인위적인 배출원에서 배출되는 수은화합물의 경우 대기 중에 원소수은( $Hg^0$ )과 산화수은( $Hg^{2+}$ )으로 존재하며 산화수은의 경우 수일 미만의 짧은 체류시간을 보이고 있는 반면에 원소수은의 경우 수용성이 낮으며, 또한 상대적으로 반응성이 낮아 1년 이상 장기간 체류시간을 보이고 있다(Wang, 2007). 그로 인해 대기 중에 존재하는 수은화합물의 대부분은 원소수은 형태로 존재하며, ozone( $O_3$ ), hydroxyl radicals (OH) 등에 의해 가스상 산화수은 형태로 전환되어 지거나 대기 중의 안개, 구름 등에 존재하는  $O_3$ 과의 반응으로 인해 수용성 산화수은 형태로 전환되어지는 경우도 있다. 대기 중의 산화수은과 원소수은은 건식/습식에 의해 지표나 호수 또는 바다로 침적되어지고 침적된 수은화합물은 Sulfate-Reducing Bacteria(SRB) 등과 같은 중간 매개체의 존재로 유기수은인 메틸수은(methylmercury)으로 전환되어 진다(EPRI, 2004).

이러한 메틸수은의 형성은 매체에 침적되어있는 총 수은의 양 중 일반적으로 1%로 또는 0.1% 작거나 그보다 더 적게 나타날 수가 있으며, 이러한 수생태계의 수은 농도는 또한 대기오염원으로부터 밀접한 상관 관계를 가지고 있다(Niessen et al., 2003; Zelewski et al., 2001; Hines et al., 2000; Bloom et al., 1999; Bubb et al., 1991). 이러한 수은의 배출에 의해 생태계에 미치는 영향은 국지적인 영향뿐만이 아닌 수은의 화학적 특성에 따른 장거리 이동성이 더욱 부각됨으로서 선진국들의 수은에 관한 다양한 연구 및 국가 수은 배출량 산정이 이루어지고 있으며, 더 나아가 수은의 장거리 이동성에 따른 영향을 조사하고 있다.

2000년 전 세계적으로 인위적 배출원에서의 수은 배출량은 약 2190ton/yr으로 이중 아시아가 차지하는 양은 1179ton/yr이며 이는 전체 배출량 중 53.8%에 해당된다(Pacyna, 2006). 아시아에서 배출되는 1179ton/yr의 수은 중 중국의 배출량 605ton/yr과 일본의 배출량 144ton/yr을 제외하면 우리나라에서 배출되는 수은의 양 또한 적지 않음을 짐작해 볼 수 있다.

이에 따라 본 연구에서는 국내 산업별 수은화합물의 배출특성 및 배출량을 산정함으로써 우리나라의 수은 배출량 저감과 국제적인 문제에 대처하기 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

#### 2. 연구 방법

##### 2.1 수은화합물의 측정 및 분석 방법

수은화합물의 경우 크게 원소수은( $Hg^0$ ), 산화수은( $Hg^{2+}$ ), 입자상수은( $Hg_p$ )으로 구분되어 있으며, 국내에서는 현재 수은 화합물 측정방법으로 대기오염공정시험방법 제3장 제2절 제27항 수은화합물(원자흡광

광도법, 흡광광도법)으로 나타나 있으며, 국내에서 사용되는 측정방법의 경우 수은화합물의 총 수은만을 측정하는 방법이다. 때문에 배출가스 중 수은화합물 분석을 위한 시료 채취 방법은 수은화합물의 화학종( $Hg^0$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Hg_p$ ) 구분이 가능한 미국 EPA의 Ontario Hydro Method(ASM D6784) 방법(그림 1)을 사용하여 측정을 하였다. Ontario Hydro Method의 방법은 총 8개의 입편저를 사용하며 1N KCl 흡수액으로  $Hg^{2+}$ 를 채취하고, 나머지  $HNO_3-H_2O_2$ 와  $KMnO_4-H_2SO_4$  흡수액은  $Hg^0$ 를 흡수하여 배기가스 중 수은화합물의 화학종 구분이 가능하며, 등속흡인을 통하여 배가스 중에 먼지를 포집하여 입자상 수은( $Hg_p$ )을 채취 할 수 있는 장점이 있다.

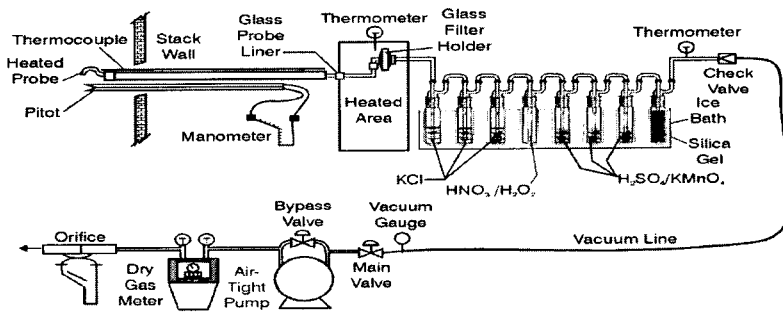


Fig. 1. Diagram of Sampling Train for Ontario Hydro Method.

## 2.2 수은화합물의 배출계수 및 배출량 산정

선진국의 경우 Europe(excluding Russia)은 EU ESPREME project, Russia는 ACAP, USA는 US EPA NEI for HAPs를 통하여 수은의 인위적 배출원 정보를 확보하였으며, 수은의 인위적 배출량이 가장 많은 Asia 대륙 중 중국의 경우 가장 활발한 수은 배출계수 및 배출량 산정 작업이 진행되고 있다. 또한 미국 EPA의 경우 AP-42에 따라 수은 배출계수를 규정하고 있다(Pacyna et al., 2006).

이에 따라 본 연구를 진행하기에 앞서 인위적인 수은 배출원인 점 오염원을 파악하기 위하여 미국 EPA “Mercury Study Report to Congress”에서 제시하고 있는 산업별 수은 배출 기여도 자료를 이용하여 미국의 배출원 분류 체계(SCC: Source Classification Codes)와 비교하였다. 또한 이렇게 정립되어진 수은 배출원에 대한 산업을 국내 산업 분류에 맞도록 적용하기 위하여 국내 산업별 분류체계인 “대기보전정책수립지원시스템(CAPSS: Clean Air Policy Support System)”을 참고하여 국내 수은 배출원 분류표를 작성 하였다.

우리나라 수은화합물의 배출량 산정을 위하여 각 산업별 수은화합물의 측정결과를 바탕으로 아래와 같은 기본 식 1)을 이용함으로써 배출계수를 산정하였다. 산정된 수은 배출계수를 이용하여 2005년 기준 산업별 수은 배출원으로 분류되는 업체 수 및 이동오염원 등록대 수에 따른 국가적인 수은 배출량을 산정하여 보았다.

$$\text{배출계수(mg/ton)} = \frac{\text{Hg 농도(ug/Nm}^3\text{)} \times \text{건조배출가스 유량(m}^3\text{/hr)} \times 10^{-3}}{\text{연료 사용량(ton/hr)}} \quad \text{식 1)}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 산업별 수은 배출특성

산업별 수은화합물의 배출농도를 알아보기 위하여 지금까지 측정된 자료를 종합하여 평균 농도가 표 1에 나타나 있다. 발전소의 경우 크게 국내에서는 유연탄 발전소, 무연탄 발전소, 중유 및 LPG 발전소

로 나누어진다. 일반적으로 석탄의 경우 0.02-1ppm의 수은이 함유되어 있으며(Swaine, 1990; Sloss, 1995), 유연탄 보다 무연탄에 함유된 수은의 양이 더 많은 것으로 보고되어 진다(환경부, 2006). 이러한 이유로 APCDs(Air Pollutant Control Devices) 전단에서 유연탄 화력발전소에 비하여 무연탄화력발전소의 수은 농도가 높게 나타났다. 일반적으로 화력발전소의 수은 제거효율은 무연탄 발전소에 비하여 유연탄 발전소의 제거효율이 더 높은 것으로 판단된다. 또한 석탄 화력발전소에 비해 증류 발전소의 경우 APCDs 전단에서 배출되는 수은의 양이 상당히 적게 나타난다.

Table 1. Mercury Emission Concentrations in Average from Various Anthropogenic Sources.

Category of Industrial		Mercury Concentration Before APCDs (ug/Sm <sup>3</sup> )	Mercury Concentration at Stack(ug/Sm <sup>3</sup> )	Removal Efficiency (%)
Power Plants	Bituminous	7.16(n=9) SD=1.91	2.44(n=9) SD=0.47	65.94
	Anthracite	16.51(n=5) SD=12.12	12.25(n=4) SD=7.00	25.85
	Heavy Oil	0.49(n=3) SD=0.5	0.09(n=2) 0.07	81.57
Municipal Waste Incinerators		69.06(n=17) SD=61.78	5.61(n=19) 3.31	91.88
Industrial Waste Incinerators		391.66(n=9) SD=699.49	228.45(n=9) SD=394.98	41.67
Cement Kilns		27.10(n=2) SD=19.25	6.43(n=4) SD=4.22	76.28
Ion-Manufacturing	Electric Furnaces	N.S	5.58(n=5) SD=5.59	-
	Sintering Furnaces	N.S	14.49(n=3) SD=4.71	-
Non Ferrous Manufacturing	Primary Zink	N.S	N.S	-
	Primary Copper	N.S	N.S	-
	Primary Lead	N.S	N.S	-
Mobile Sources	Gasoline		0.26(n=3) SD=0.09	-
	Light Oil		0.32(n=3) SD=0.09	-

N.S : Not Sampling  
SD : Standard Deviation

생활폐기물 소각시설, 지정폐기물 소각시설, 시멘트 소성로의 경우 소각시설의 특성상 다양한 성상의 폐기물 들이 투입되며, 투입되는 물질들에 따른 수은의 배출 농도가 변화할 수 있는 특성을 나타낸다. 그에 따라 APCDs 전단의 배출 농도의 Standard Deviation이 다른 산업들에 비해 높게 나타나고 있다. 생활폐기물 소각시설의 경우 Dioxin의 문제로 인하여 각 다양한 방지시설을 갖추고 있으며, 이에 따라 수은 배출농도 또한 다른 산업들에 비하여 높은 농도의 수은이 배출되나 수은 제거효율이 높게 나타났으며, 지정폐기물 소각시설의 경우 주로 영세한 시설들이 많으며 방지시설이 퇴화되었을 뿐만 아니라 다양한 방지시설들이 마련되어 있지 않다. 이러한 이유로 Stack에서 배출되는 수은의 농도가 높은 것으로 판단되어 진다. 시멘트 소성로의 경우 또한 다양한 방지시설 및 안정화된 운영으로 인하여 수은의

제거 효율이 높다. 철강제조업 과 비철금속 제조업의 경우 국내에 상주하는 기업들의 경우 세계적으로 많은 양의 철강 또는 비철금속을 제조 하는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 금속을 제련하는 과정에서 많은 양의 수은이 배출되어질 것으로 보인다. 이동오염원의 경우 점오염원을 제외한 면오염원 중 가장 큰 부분을 차지할 것으로 판단되어진다. 본 연구에서 측정되어진 자동차의 수은 농도는 Won et al. (2007)에서 연구되어진 농도와 유사한 것으로 나타났다.

### 3.2 인위적 배출원에서의 수은 배출계수 및 배출량 산정

배출계수란 오염물질의 배출에 연관된 조업으로 인해 대기로 배출되는 오염물질의 양을 나타내는 값이므로, 배출계수는 단위 무게, 부피, 오염물질을 배출하는 조업 시간당 오염물질의 양을 나타낸다. 현재 대부분의 국가에서는 연료 연소에 의한 오염물질 배출계수는 미국의 자료 AP-42를 기초로 하고 있다. 우리나라의 배출계수 개발은 그 동안 산발적이고 부분적으로 추진되어 왔으며, 본 연구를 통하여 산업별 수은 배출계수를 산정하여 보았다.

작성된 수은 배출원 목록을 토대로 하여 국내 산업별 수은 배출원을 발전소(석탄화력, 중유발전, LPG 발전), 생활폐기물소각시설, 지정폐기물소각시설, 시멘트 소성로, 철강제조업, 비철금속제조업을 점오염원으로 설정하였으며, 이동오염원인 자동차를 면 오염원으로 설정하였다. 이에 따른 결과는 표 2에서 보는 바와 같다. 배출계수의 경우 실제 측정되어진 수은 농도를 이용하여 배출계수 산정식을 통하여 배출계수를 산정하였다. 본 연구를 통해 산정된 배출계수의 경우 AP-42 또는 여러 논문상에 나타나 있는 배출계수 보다 비교적 적게 산정되었다.

산정된 배출계수를 통한 우리나라 전체 배출량을 산정하여 보았다. 우리나라 수은 배출량 파악을 위하여 본 연구를 통해 산정된 배출계수를 이용한 배출량과 AP-42 또는 다른 연구자에 의해 발표된 배출계수를 이용한 배출량을 표 3과 같이 나타내었다. 그에 따른 우리나라 수은화합물의 배출량은 비철금속의 경우 실측 자료가 없는 관계로 문헌상의 최소 배출량을 적용하였을 경우 수은화합물의 총 배출량은 44.87ton/yr로 나타났다. 이는 Pacyna et al.(2006)의 2000년에 우리나라 수은 배출량이 46ton/yr이라는 연구결과와 유사하게 나타났으며, 더욱 정확한 수은 배출량을 산정하기 위해서는 배출계수의 정확도 및 정밀도를 높이기 위하여 다양한 산업별 측정이 이루어 져야 한다.

산출된 배출량에 따른 우리나라 산업별 수은 배출 기여도를 파악 하고자 그림 2와 같이 나타내었다. 일반적으로 수은 배출원 중 제일 큰 배출원으로 예상되었던 석탄화력발전소에 비하여 비철금속이 54.62%로 가장 큰 배출원으로 파악되었으며, 지정폐기물소각시설 24.35%, 철강제조업 10.21%, 발전소 7.72%, 시멘트소성로 2.51%, 이동오염원 0.37%, 생활폐기물소각로 0.22% 순으로 나타났다. 미국의 경우 EPA "Mercury Study Report to Congress"에 따르면 점오염원 중 석탄화력발전소, 생활폐기물소각로, 산업용 보일러, 감염성 폐기물 소각시설 순으로 수은의 배출량이 많은 것으로 나타나 있으며, 우리나라와 미국의 산업 구조에 따라 수은 배출량 기여도가 산업별로 차이가 있는 것으로 보인다.

Table 2. Mercury Emission Factors Estimated from Results Measured at Various Anthropogenic Sources.

Category of Industrial		Emission Factors	Emission Factors (AP-42 or in other)
Power Plants	Bituminous	2.31ug/Sm <sup>3</sup> (n=13)	42mg/ton
	Anthracite	12.24ug/Sm <sup>3</sup> (n=4)	52mg/ton
	Heavy Oil, LPG	0.09ug/Sm <sup>3</sup> (n=1)	14mg/ton
Municipal Waste Incinerators		39.90mg/ton(n=17)	1000 <sup>2</sup> , 2800 <sup>3</sup> mg/ton
Industrial Waste Incinerators		6982.77mg/ton(n=12)	
Cement Kilns		26.12mg/ton(n=4)	FF: 12 <sup>1</sup> mg/ton ESP: 110 <sup>1</sup> mg/ton 40 <sup>3</sup> mg/ton
Iron-Manufacturing	Electric Furnaces	5.58 ug/Sm <sup>3</sup> (n=5)	0.02 <sup>1</sup> g/ton
	Sintering Furnaces	14.49 ug/Sm <sup>3</sup> (n=3)	0.03 <sup>1</sup> g/ton
Non Ferrous Manufacturing	Primary Zink	N.A	13.8 - 156.4 <sup>3</sup> g/ton
	Primary Copper	N.A	9.6 <sup>3</sup> g/ton
	Primary Lead	N.A	43.6 <sup>3</sup> g/ton
Mobile Sources	Gasoline	0.0053g/ton(n=3)	0.058 <sup>3</sup> g/ton
	Light Oil	0.097g/ton(n=3)	

<sup>1</sup> US EPA AP-42 Emission Factor

<sup>2</sup> Pacyna et al., (2006) Emission Factor

<sup>3</sup> Streets et al., (2005) Emission Factor

N.S : Not Available

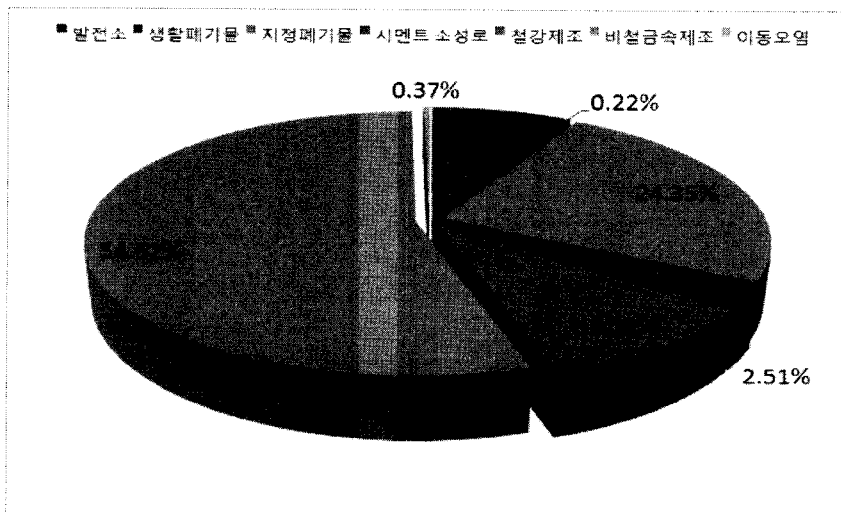


Fig. 2. Estimated Mercury Emission Contribution Rate of Various Source Categories in Korea.

Table 3. Estimate of Mercury Emissions in Korea.

		Power Plant	Municipal Waste Incinerator	Industrial Waste Incinerator	Cement Kiln	Ion-Manufacturing	Non Ferrous Manufacturing	Mobile Source
Emissions (ton/yr)	this study	3.47	0.1	10.92	1.13	4.55	-	0.17
	other	2.00 <sup>1</sup>	2.5 <sup>2</sup>	-	0.85 <sup>1</sup>	8.01 <sup>3</sup>	24.5 <sup>3</sup>	1.22 <sup>3</sup>
			7.1 <sup>3</sup>		1.72 <sup>3</sup>		119.4 <sup>3</sup>	

<sup>1</sup>using EFs from AP-42, <sup>2</sup>using EFs from Pacyna et al.(2006), <sup>3</sup>using EFs from Streets et al.(2005)

### 사 사

이 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대 사업 및 BK21 사업의 일환으로 수행 되었습니다.

### 참 고 문 헌

- 환경부 (2006) HAPs 중 수은 배출계수 및 배출특성 평가기술 개발, 연세대학교.
- Bubb, J.M., T. Rudd, and J.N. Lester (1991) Distribution of Heavy Metals in The River Yare and Its Associated Broads. I : Mercury and Methylmercury. *Sci. Total Environ.*, 102, 147-168.
- Bloom, N.S., G.A. Gill, S. Cappellino, C. Dobbs, L. McShea, C. Driscoll, R. Mason, and J. Rudd, (1999) Speciation and Cycling of Mercury in Lavaca Bay, Texas, Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 33, 7-13.
- EPRI (2004) Atmospheric Mercury Research Update, Final Report, CA : 2004. 100500.
- Hines, M.E., M. Horvat, J. Faganeli, J.C.J. Bonzongo, T. Barkay, E.B. Major, K.J. Scott, E.A. Bailey, J.J. Warwick, and W.B. Lyons (2000) Mercury Biogeochemistry in The Idrija River, Sloveni, from above The Mine into The Gulf of Trieste *Environ. Res.*, 83, 129-139.
- Niessen S., D. Foucher, O. Clarisse, J.C. Fischer, N. Mikac, Z. Kwokal, V. Fajon, and M. Horvat (2003) Influence of Sulphur Cycle on Mercury Methylation in Estuarine Sediment (Seine estuary, France). *J. Phys. IV* 107, 953-956.
- Pacyna, E.G., J.M. Pacyna, F. Steenhuisen, and S. Wilon (2006) Global anthropogenic mercury mission inventory for 2000, *Atmospheric Environment*, 40, 4048-4063.
- Swaine, D.J. (1990) Trace Elements in Coal, Butterwords, London, 128-134.
- Sloss, L.L. (1995) Mercury-Emissions and Effects-The Role of Coal, IEA Coal Research IEAPER/19.
- Streets, D.G., J. Hao, Y. Wu, J. Jiang, M. Chan, H. Tian, and X. Feng (2005) Anthropogenic Mercury Emissions in China, *Atmospheric Environment*, 39, 7789-7806.
- Wang, Z.W., Z.S. Chen, D. Ning, and X.S. Zhang (2007) Gaseous Elemental Mercury Concentration in Atmosphere at Urban and Remote Sites in China, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 176-180.
- Won, J.H., J.Y. Park, and Lee T.G. (2007) Mercury Emissions from Automobiles Using Gasoline Diesel, and LPG, *Atmospheric Environment*, 41, 7547-7552.
- Zelewski, L.M., G. Benoit, and D.E. Armstrong (2001) Mercury Dynamics in Tivoli South Bay, a Freshwater Tidal Mudflat Wetland in The Hudson River. *Biogeochemistry*, 52, 93-112.