

석탄에 존재하는 중금속원소들의 고온거동에 관한 고찰

김형택 · 최병철 · 권혁보*

이주대학교 에너지학과, *경남대학교 신소재공학부

Comprehensive Assessment of Thermal Behavior of Heavy Metal Elements in Coal

Hyung-Taek Kim, Byung-Chul Choi and Hyok-Bo Kwon*

Department of Energy, Ajou University

*Department of Material Science & Engineering, Kyungnam University

요 약

본 논고에서는 석탄의 화학조성, 입도 및 광물질 종류들에 따라 중금속 성분들의 고온 거동을 해석하여 대규모 석탄화력발전소의 중금속화합물 배출규제기준 결정과 관련된 기초자료를 제공하고자 시도하였다. 먼지, Sb, Ca, Pb, Ni, As, Cr, Mg, Se, Be, Co, Hg, Mn, Cd, Ti, Zn 등 원소들의 휘발성을 석탄에 포함된 광물질의 고온거동을 조사하여 분석한 결과, 중금속물질 배출 정도는 광물질들의 고온상 기체/고체 분포 여부 및 광물질들의 고온에서의 변이 과정과 밀접한 관계가 있는 것으로 인식되었다. 또한, 반응 후 중금속물질들의 비산제와 슬래크에의 존재 분포를 입도 별로 해석하였으며 그 결과를 EF enrichment factor를 이용하여 해석하였다.

Abstract — The purpose of this study is to provide the basic database for the establishment of heavy metal elements emission standard in large-scale coal-fired power plants through the evaluation of high temperature behavior of these elements according to the chemical composition, particle size and mineral identity in the original coal. Volatility behaviors of Sb, Ca, Pb, Ni, As, Cr, Mg, Se, Be, Co, Hg, Mn, Cd, Ti and Zn elements were analyzed by the investigation of high temperature behavior of minerals in coal. Coal minerals which were closely related to the thermal behavior of heavy metal element, were classified according to the type of element in the mineral. Physical/chemical substitution of component in mineral during the high temperature process was also investigated. Finally, distribution of heavy metal element between fly ash and slag after the reaction was investigated with the variation of particle size, and their content in fly ash and slag are normalized by using the EF enrichment factor.

1. 서 론

석탄 활용 에너지변환과정 즉 연소, 또는 가스화과정에서 석탄에 포함된 중금속 성분들이 고온거동 운전조건에 따라 일부가 가스상으로 배출되므로 새로운 대기오염원으로 인식되고 있다. 특히, 미국의 1990년에 개정된 공기청정수정안(Clean Air Act Amendments)에 의해 위해공기오염물(hazardous air pollutants, HAPs)로 지정된 189개의 물질 중 미분탄 화력발전 설비에서 11개의 중금속 물질을 포함한 37개의 위해공기오염물이 배출되고 있다고 EPRI(electric power research institute)는

조사한 바 있다¹⁾. 미분탄 화력발전소에서 배출되는 위해공기오염물의 규제치를 설정하기 위하여는 석탄 연소 및 가스화 과정에서 상기 물질들의 생성 및 기/고상 분배에 관한 상세한 정보가 필요하게 된다. 이와 같이 선진국의 화력발전설비 위해공기오염물 및 중금속물질 배출규제 기준 설정에 필요한 기초연구가 선행되어야 한다.

본고에서는 석탄 내부에 존재하는 미량 중금속원소들의 고온거동을 존재 광물질 형태 및 반응조건에 따른 해석을 통하여, 향후 예상되는 중금속원소들의 배출규제에 대비하기 위한 기초자료를 제공하고자 한다. 현재 규제

대상인 미량 중금속원소는 Sb, Ca, Pb, Ni, As, Cr, Mg, Se, Be, Co, Hg의 11가지 원소이며, 또한 발암물질로 분류되는 Mn, Cd, Ti, Zn 등도 유해중금속 물질로 분류된다^[3]. 석탄 연소 또는 가스화 조건에 따른 미량 중금속원소의 고온 거동을 살펴보기 위해서는 원단 내에 존재하는 미량원소가 포함된 광물질 성분 및 각 광물질의 반응조건에 따른 거동을 파악하는 것이 선행되어야 할 것이다. 그러나, 미량 중금속원소 함량은 석탄의 산지에 따라 측정치가 달라지며, 또한 극소량 존재하므로 분석 방법에 따라서도 상이한 결과를 보여준다 Lyon의 연구 결과에 의하면 미량 중금속원소는 휘발도에 따라서 4가지로 분류하고 있다^[4]. 첫째, 고온과정에서 휘발하여 배가스에 포함되어 있는 원소(Bi, I, H), 둘째, 분진이나 미세입자의 형태로 배출되는 원소(As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Se, Zn), 셋째, 석탄가스화 후 슬래그에 포함되는 원소(Al, Be, Ca, Ce, Cs, Fe, Mg, Mn, Th), 넷째, 둘째와 셋째 사이에 위치하는 원소(Cr, Ni, U, V)들이다. 또한 수소화합물(B₂H₆, SeH₄, AsH₃)과 카보닐화합물(Fe-carbonyl, Ni-carbonyl)은 쉽게 휘발하는 것으로 알려져 있다.

최근 환경규제가 강화됨에 따라 차세대 발전기술로 각광을 받고있는 석탄가스화 복합발전, 가압 유동층 복합발전 시스템의 경우, 고온고압에서 운전되므로 석탄 내에 함유된 중금속 물질들이 배기가스와 같이 배출될 가능성이 더욱 많아진다. 따라서, 석탄회분의 화학적조성과 용융특성 및 무기물 진이과정 등과 미량 중금속원소의 상관관계를 고찰함으로써 석탄에 존재하는 유해미량금속의 특성에 대한 기본적인 자료를 구축하여 차세대 발전기술 이용시 유해 중금속물질의 배출 성향을 알수 있는 방법을 도출하는데 목적이 있다.

2. 석탄 무기성분의 특성

석탄에 포함된 무기질 성분의 종류에 따라 미량 중금속원소의 거동이 상이하며, 일반적으로 미량원소는 반응 초기의 고온조건에서 휘발된 후 반응조건, 반응시간, 온도, 회입자의 크기, 미네랄 종류에 따라 허부공정에서 다양한 거동이 예상된다.

2-1. 석탄 내의 무기성분

석탄 중 무기물의 생성원인은 크게 두가지로 나누며, 석탄 생성의 주원료인 식물에 포함된 무기성분들이 유기적 결합상태에서 탄화된 경우는 대부분 본래부터 석탄의 구성요소로서 본질회(inherent ash)라 하고 광물질들이 탄화과정에서 유입되어 형성된 경우를 유입회(extraneous ash)라 한다 본질회는 석탄 종류에 따라 전체 회분의 약 3~20%를 차지하며 유기적으로 결합되어 있

으므로 물리적 방법으로는 제거되지 않으며 석탄 마세랄(marcceral)에 포함되어 가스화나 연소 시에 촉매 역할을 한다. 반면 유입회는 석탄의 전처리 과정에서 상당부분 제거될 수 있다.

석탄내 무기물원소의 존재 형태는 미세구조 속의 물에 용해된 양이온, 유기 결합된 양이온, 무정형상, 분리된 미네랄 상으로 구분될 수 있다. 유기결합에 의한 무기질의 분율은 석탄등급에 따라서 다양하며 저급탄의 경우 유기적으로 결합된 무기성분이 약 60% 정도까지 달하는 경우도 있다. 준역청탄과 갈탄은 산소 성분이 많으며 그 중 약 25%의 산소가 카복실산 그룹 내에 존재하여 Na, Mg, Ca, K, Sr, Ba 등의 양이온과 결합하고 있다. 또한 삼기 원소들은 작용기 등에 의하여 키레이트 화합물 형태로 존재한다. 반면에 고급탄, 즉 역청탄과 무연탄의 무기성분은 주로 미네랄 형태로 존재한다.

석탄내의 대부분의 무기물은 미네랄 형태로 존재하며 미네랄의 종류는 석탄의 지역적 특성에 따라 달라지나 대부분 규산염, 산화물, 탄산염, 황화물, 황산염, 및 인산염의 형태로 존재한다. 석탄화의 첫 단계에서 파쇄된 암석조각이 바람과 물에 의해 유입되어 생성된 미네랄을 부스러기 광물(detrital)이라고 하며 주로 점토와 석영 성분을 포함한 규산염으로 구성되어있다. 또한 초기 단계에서 석탄화 과정이나 석탄층에서 생성된 미네랄의 형태를 신천성(syngenetic)이라고 하며 탄산염, 황산염, 산화물, 인산염 등이 포함된다. 석탄화의 후기단계에서 생성된 미네랄을 후성적(epigenetic)이라고 부르며 주로 석탄 미세구조 즉, 구멍(cavity), 췌기(cleas), 틈(fissures) 내의 산화물, 황화물, 탄산염 등으로 구성되어 유기물질들과 밀접한 형태로 석탄 내부에 존재한다.

2-2. 미량원소의 존재형태

석탄의 연소가스화 후 회분 구성하는 원소는 다음의 그룹으로 나눈다 전체 석탄 중의 질량농도가 0.5% 이상인 Si, Al, Fe, Ca 등을 주원소라고 하고, 질량농도가 0.02~0.5%의 범위인 K, Mg, Na, P, Ba, Sr, B 등을 부원소라 한다 미량원소(trace element)는 석탄내의 질량농도가 ppb-0.02% 범위 내에 드는 물질로서 대부분의 중금속들이 이 범주에 속한다.

석탄내의 미량원소의 존재형태는 유기결합에 포함되어 칼복실산이나 유기 착화합물 형태로 존재하는 경우와 미네랄 종인 황화물, 황산염, 규산염, 인산염, 탄산염 화합물의 형태로 존재한다. 이상의 무기성분은 연소/가스화 과정에서 기상, 액상, 고상으로 분배되며 분배 정도는 무기물질이 석탄입자나 미네랄에 결합된 형태와 원소자체의 특성에 따라 결정된다. 유럽의 대규모 미분탄 화력발전소 7곳에서 사용되는 준역청탄 표준시료의 미

Table 1. Trace element distribution between mineral and organic groups.

	Organic	Al-Si-O	Sulfide	Heavy minerals	Calcite
Be	86	12	.	.	.
Cr	25	62	.	13	.
Mn	20	50	15	.	15
Co	.	59	17	.	14
Ni	.	75	24	.	.
Zn	.	10	90	.	.
As	.	.	88	.	.
Se	.	.	100	.	.
Rb	.	100	.	.	.
Mo	.	38	62	.	.
Cd	.	.	80	.	.
Hg	.	.	100	.	.
Pb	.	64	25	.	.

량원소 조성은 Table 1과 같이 중금속의 구성성분에 따라 다양하며, Hg, Se Rb의 경우처럼 한 성분으로만 구성된 경우도 있지만 대부분 몇 개의 성분에 분포되어 있다⁶⁾.

일반적으로 석탄에 함유된 광물질 종류에 따라 포함되어 있는 무기원소 성분들이 달라진다. 점토와 장석은 Al, Ca, Mg, Na, P, Ti, Li, Cr, Ni, Cu, Ga, Rb, V, Sr, Y, Sn, Cs, Ba, Ta, Pb, Bi, Th, U 등의 원소와 친화성을 보이고, 황철광은 S, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Hg, W, Pb, Tl 등의 원소와 탄산염은 C, Ca, Mn, Co 등의 원소와 황산염은 S, Ca, Fe, Ba 등의 원소와 친화성을 보인다. 또한 석탄 내부의 유기물질과 주로 함께 존재하는 원소들로는 C, N, S, Be, B, Ge, V, W, Zn 등이 있다.

Table 2. Major and trace element contents with different size fraction of fly ash.

Element	Size fraction (μm)					
	0.3~2.5	2.5~10	10~35	35~50	50~100	>100
Ca	6.14	5.07	9.78	14.57	3.94	3.23
Mg	0.86	0.77	0.58	0.69	0.57	0.52
Ti	0.55	0.58	0.62	0.52	0.54	0.42
Be	12.6	12.1	10.2	9.0	8.6	6.8
Cr	848.4	352.1	152.0	146.1	103.0	101.7
Mn	395.3	276.4	196.9	254.9	252.0	219.1
Co	159.1	61.1	32.0	17.6	18.4	15.7
Zn	615.6	413.0	171.0	132.4	90.0	101.1
Ni	438.9	230.7	108.0	69.1	62.4	61.0
As	164.4	97.8	53.2	46.9	36.8	27.8
Se	2.9	1.7	0.9	0.7	1.3	3.3
Cd	3.3	1.8	1.0	1.7	1.1	1.9
Sb	9.8	5.7	3.1	4.9	2.8	2.7

석탄에 미량 함유된 중금속원소들은 대부분 높은 휘발성을 가지고 있어 고온에서 증기상태로 존재하였다가 반응기 후단에서 온도가 낮아지면 대부분 석탄회 입자에 포집되거나 일부는 반응조건에 따라 증기상태로 집진설비를 통과한다. 따라서 집진효율을 결정하는 입자의 크기 분포가 중금속원소의 거동에 중요한 요소로 작용한다. 석탄 연소시 비산화 입자크기에 따른 중금속분포는 Table 2와 같다⁶⁾. 석탄회 성분 중 주원소에 해당하는 Ca, Mg, Ti 등은 입도 크기와 상관없이 거의 일정한 분포를 보이나, 미량 중금속원소들인 Cu, Mn, Co, Zn, Ni, As 등은 휘발되었다가 미세입자로 응축되므로 작은 입자에 분포를 더 많이 가지고 있다.

3. 연소조건에 따른 거동

연소 과정동안에 무기물질의 거동을 예측하기 위하여는 석탄에 포함된 무기 성분의 회합, 결합, 크기, 함유량에 대한 상세한 정보가 필요하다. 석탄에 존재하는 무기 성분들은 온도가 상승함에 따라 일반적으로 변화하게 되는데 탈수반응이 가장 먼저 일어나고, 탄산염 및 황산염 성분이 분해되면서 CO₂와 SO₂가 방출되며 황철광이 산화된다. 약 650°C 이상에서는 석탄내의 유기물이 분해되어 염소와 황 성분이 HCl 및 H₂S 형태로 되면서 일칼리(Na₂O 또는 K₂O) 성분과 함께 휘발화가 일어난다.

3-1. 무기성분내의 물리적 성분치환

미량중금속의 거동과 관련된 석탄 무기성분의 물리적 성분치환은 연소/가스화 조건과 무기성분의 조성에 따라 (1) 무기물질이 화 입자에 회합되는 경우, (2) 화 입자 표면에서 회 입자가 떨어져 나가는 경우, (3) 화가 부서짐으로 불완전한 회합이 되는 경우, (4) 탈휘발화 반응으로 인하여 화 표면에서 회성분이 대류 이동되는 경우, (5) 무기 미세알 입자가 파쇄되는 경우, (6) 세노스피어(cenosphere)가 형성되는 경우, (7) 무기성분들이 휘발/응축되는 경우로 나눌 수 있다. 이러한 석탄회 입자의 물리적 변이과정을 Fig 1에 도시하였으며 그 결과로 대부분 석탄회의 입도분포는 bimodal 분포를 보인다⁷⁾.

광물질 유입으로 형성된 미세알의 성분치환은 미세알의 물리적 특성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 석영(SiO₂)은 각형(angular) 구조가 부서지지 않는 상태로 연소과정을 통과해 존재한다. 점토는 탈수반응, 용융, 세노스피어 형성을 통하여 분해된다. 황철광은 존재 형태에 따라 분쇄되는 정도가 달라지나, 연소과정 동안에 자류철석(pyrrhotite)으로 성분 치환된 후 결국 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃로 산화된다. 황산염은 이산화황이 날라가면서 분쇄되어 1 μm 이하의 입자도 배출된다고 보고되었다⁸⁾.

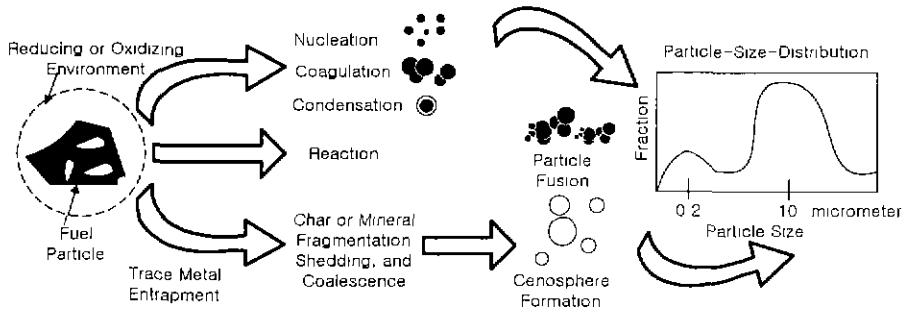


Fig. 1. Transformation sequence of minerals in coal ash.

유기성분에 포함된 미네랄의 성분치환은 좌 입자의 연소특성에 따라 결정된다. 석탄연소는 석탄입자가 가열되어 열분해가 일어나 휘발된 물질이 연소되는 탈휘발화 과정과 좌연소의 두 단계로 구성된다. 각 단계는 연속적으로 일어나기도 하고 동시에 진행되기도 한다. 탈휘발화 과정은 좌연소에 비해 매우 빠르게 진행되고 석탄입자의 총 연소과정은 미분탄 연소의 경우처럼 평균입도가 80~100 μm 인 경우 일초 미만에 반응이 진행된다. 연소온도는 석탄입자의 크기, 연료/공기비, 혼합성, 석탄의 조성, 과잉공기의 양에 의해서 결정되며 가스온도는 1800 K이고 좌입자의 온도는 200~400 K 정도 더 높다. 연소과정 동안 대부분의 비휘발성 무기성분은 좌에 남아있다.

연소과정 동안 무기성분의 두가지 극단적인 거동 현상은 미네랄 그레이인이 하나의 회입자를 형성하는 경우와 석탄입자가 하나의 회입자를 형성하는 경우이다. 석탄 종류에 따라 차이점을 보이는 회의 크기분포는 좌의 연소 특성에 기인한다. 예를 들면, 석탄입자는 팽창되어 연소과정 동안에 공벽(hollow space)과 다공(porous space)을 형성한다. 팽창의 정도는 석탄의 조성, 마세탈 분포 및 연소조건에 따라 결정된다. 기공이 많은 좌입자는 화염영역이 확대되면서 좌입자가 분해되어 더 작은 입자가 형성된다. 또한 단위 미네랄 그레이인 당 생성된 회입자는 석탄내의 원래 미네랄의 크기와 비슷하다. 반면 큰 입자는 석탄 입자 표면에서 탄소가 수축하면서 회입자들끼리 떨어당기는 과정에서 형성된다. 그러므로 큰 입자는 팽창하지 않는 경우와 움츠러든 구형(shrinking sphere)으로 연소가 일어날 경우 생성된다¹⁰⁾.

무기성분의 기화(vaporization) 및 응축(condensation)은 미세입자의 형성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 더욱, 증기상은 비말(entram)된 회 입자의 표면에 응축되어 응점이 낮아진다. 무기성분의 휘발 정도는 석탄입자의 온도, 성분의 증기압, 그 부분 가스상의 분위기에 따라 결정된다. 석탄 입자의 표면 주위에는 탄소성분의 연소

로 인하여 환원분위기가 되어 더 많은 휘발성 성분이 발생된다.

저등급 갈탄과 역청탄에 포함된 Na, Ca, Mg, K 등의 무기성분은 유기적으로 결합되어서 연소과정 동안에 휘발되는 경향이 있다. 석탄과 좌입자의 연소과정에서 입자 표면의 경계층에 산소가 부족하기 때문에 Ca, Mg들이 휘발될 경향이 많게 된다. 휘발된 후, 약 3%의 산소 농도 하에서 빠르게 산화되어 1 μm 이하의 입자를 생성한다. 부분 산화되어 생성된 좌입자의 표면에 부착되어 유기결합된 Ca이 SEM에 의해서 관찰되었다. 이러한 입자는 Ca이 응축되거나 좌표면에 수축되어 발생한 결과이다. 이러한 결과는 좌 연소과정에서 석탄입자재의 미네랄 그레이인과 유기결합된 양이온의 사이에 반응이 발생된다는 주목할 만한 증거이다¹¹⁾.

3-2. 무기성분내의 화학적 성분치환

회 음착물 생성시 화학적 성분치환은 알루미노규산염, 규산염, 규화물, 황산염, 인산염, 염화물, 황화물 등의 시스템에서 주로 이루어지며 철산화물, 알칼리산화물에서도 발생된다. 또한 성분치환 정도는 반응시간, 과잉공기, 온도 등에 따라 결정된다. 예를 들면, 철화합물은 연소기의 복사구역에서 슬래그의 음착형성에 관여한다고 알려져 있다. 즉 산소농도, 온도, 반응시간에 따라 FeS_2 가 Fe_2O_3 또는 Fe_3O_4 로 산화된다. 회분의 거동은 1273 K 보다 높은 온도영역에서는 규산염에 의해서 지배받고 1170~1300 K 사이의 온도영역에서는 규산염과 황산염이 1170 K 보다 낮은 온도영역에서는 황산염이 음착형성에 중요한 역할을 한다¹¹⁾.

회입자 중간체의 화학적 조성은 연소시스템 내에서 용융 현상에 영향을 받으며 황철광, 알루미노규산염, K-알루미노규산염 등의 미네랄들이 연소과정 동안 변형되어 철 산화물, 철 알루미노규산염 등의 유리상이 생성된다. 생성된 비산화는 다양한 크기와 화학적 조성 분포를 갖는다. 나트륨같은 알칼리원소는 대류영역에서 파울링 음착의

형성에 매우 중요한 것으로 알려져 있다. 석탄 내부에 유기물에 부착되어 있는 나트륨은 미분탄 회염상에서 쉽게 휘발된다. Rasske에 따르면 휘발성의 나트륨은 황산염이 되거나 규산염 입자표면에 쉽게 용해된다^[6]. 나트륨화합물은 1470~1870 K의 온도영역에서는 규산염(Na₂Si₂O₆)으로 존재하며 1370 K 보다 낮은 온도영역에서는 황산염으로 존재한다. 따라서, 연소과정 진행시 나트륨의 휘발화가 제한되어 약 60%가 규산염 상에 용해되고 나머지가 황산염으로 존재한다고 제안하였다. 증기압 및 열역학계산에 의하면 약 1200 K 이상에서 Na, KOH, KCl 등이 상당량 증기상태로 존재하며 1200 K 보다 낮은 온도에서는 주로 황산염 상태로 응축된다

4. 석탄내 미량원소의 연소과정에서의 함량분배

석탄의 광물질 종류에 따라 광물을 구성하는 미량원소들이 구별되므로 광물질 별로 친화성(affinity)을 가지는 미량원소가 결정된다^[4]. 먼저 무기물질로 점토와 장석은 Al, K, Mg, Na, P, Ti, Li, Cr, Ni, Cu, Ga, Rb, V, Sr, Y, Sn, Cs, Ba, Ta, Pb, Bi, Th, U, 황화철은 S, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Hg, W, Pb, Tl, 탄산염은 C, Ca, Mn, Co, 황산염은 S, Ca, Fe, Ba 등의 원소와 친화성을 가진다. C, N, S, Be, B, Ge, V, W, Zr 등의 원소는 유기성분과 친화성을 갖는다. 이런 석탄 내부에 존재하는 광물질들이 연소나 가스화 과정에서 회성분으로 전환되므로 비산화 및 슬래그에 존재하는 광물질의 종류에 따라 미량원소의 친화성은 달라진다. 알루미늄규산염의 친화성은 3가지 경우를 들 수 있는데, 무정형 유리상으로 존재하는 Al, Ba, Be, Bi, Cr, Cs, Cu, Ga, K, Li, Mg, Na, Pb, Rb, Sr, Ta, Ti, Th, Tl, U, V, Y, Zr 등의 원소, 비산화에서 플라이트(mullite)상으로 존재하는 Al, Cs, Sr, Rb 등의 원소, 슬래그에서 장석상으로 존재하는 Al, Ba, Ca, K, Li, Na, Ti, La, Ce, Nd, Pr 등이 있다. 산화철 내에서 헤마타이트(hematite) 또는 마그네타이트(magnetite) 형태로 존재하는 원소는 Fe, Co, Cr, Cu, Mn, Ni 등이 있고 칼슘화합물에 석회(lime)이나 무수석고(anhydrite) 형태로 존재하는 원소는 As, B, Ca, Cd, Ge, Mo, S, Se, Sb, Sn, Zn 등이 있고, 미반응 탄소 입자와 결합된 원소로는 C, N, Se, W, Sb, Sc, Pb 등이 있다.

물론 입자 크기에 따라 존재하는 원소들의 종류도 달라진다. 대부분의 미량원소는 입자 크기가 작아질수록 농축되어 As, B, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hg, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Tl, U, V, W, Zn 등의 원소들은 미세 입자(0.3~10 μm)의 농도는 2~20배가 된다. 이

러한 원소들은 석탄 중 유기성분 및 황화물과 친화성이 있고 휘발성 원소로 분류되며 이런 원소들은 잠재적으로 휘발성을 가진 그룹과 일치한다. 이러한 원소들은 휘발성 거동 후 하부공정에서 산화 칼슘에 흡착 또는 응축되어 배기스에 포함되어 방출되는 양이 급격히 줄어든다. 따라서 미량 원소들이 비산화에 응축되기 때문에 비산화의 잠재적 독성이 증가한다. 특히 8 μm 보다 작은 비산화 입자는 호흡할 때 인체로 유입되는 데 미량 원소들이 주로 알루미늄규산염 세노스피어와 황산염 형태로 존재하기 때문에 쉽게 용해되어 인체 내에 미량원소를 방출한다 반면, 입자크기에 영향이 없는 원소로는 Al, Ba, Ca, Cs, Fe, K, Li, Mg, Mn, P, Pb, Sr, Ta, Ti, Th, Y, Zr 등이고 비휘발성 원소의 그룹에 속한다

미분탄 연소과정에서 회성분은 미량원소의 종류에 따라 비산화 또는 슬래그에 분배되어 배출된다. 비산화에는 As, B, Bi, Cd, Ge, Hg, Mo, Pb, S, Se, Sn, Tl 등이 다량 축적되는 데 이런 원소들은 연소과정 중 휘발된 후 배가스 처리과정에서 일부분 응축되어 비산화 형태로 배출되기 때문이다. 상기의 미량원소들은 배연탈황 과정에서 SO₂가 CaO에 흡착되는 경로와 비슷하게 흡착된다^[12]. 슬래그에서 축적을 보이는 원소들에는 C, Cu, Fe, Mn 등이 있다. 슬래그에는 Cu와 Mn처럼 산화철에 같이 존재하는 미량원소들이 축적된다. Fe를 함유한 상의 축적은 보일러 운전시 무거운 슬래그와 가벼운 비산화 사이에 밀도 분포에 영향을 준다. C는 미반응 석탄 입자 포함으로 인하여 주로 슬래그에 축적된다. 또한 비산화와 슬래그에 비슷한 분포를 보이는 원소들에는 Li, Be, V, Cr, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Y, Cs, Ba, Ta, W, Th, U, Al, Ca, K, Mg, N, Na, P, Ti 등이 있다.

석탄연소에서 미량원소의 거동을 설명하기 위하여 고상의 비산화와 슬래그 중의 미량원소의 농도를 축적인자를 사용하여 식(1)과 같이 표준화하였다^[13].

$$EF = \frac{[X]_s / [Al]_s}{[X]_c / [Al]_c} \quad (1)$$

식(1)에서 [X]_s와 [X]_c는 각각 비산화 및 슬래그에 존재하는 성분원소, X에 대한 농도를 [Al]_s와 [Al]_c는 알루미늄 농도를 나타내고 있다. 휘발성 원소인 경우는 EF < 1이며, 응축으로 인하여 비산화에 축적되기 때문에 EF_{비산화} > EF_{슬래그}가 된다. 일반적으로 대용량 발전소에서 비산화는 슬래그보다 4배 정도 더 많이 생성되므로 총 EF는 EF_T = (EF_{비산화} * 0.8) + (EF_{슬래그} * 0.2)로 나타낼 수 있다.

축적인자 표준화의 연구결과에 의하면, Fe와 S를 제외한 주 원소의 비산화/슬래그 분배는 매우 적다. 그 이유는 Fe는 비중이 커 슬래그 형성 과정중 축적되고 S는 휘발되어 비산화에 주로 응축되기 때문이다. 휘발화 거동을 보이는 미량원소들은 B, Zn, Ga, Ge, As, Se,

Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Tl, Bi, Pb 등으로 유기성분 및 황화물과 친화성이 있는 원소들이다. 또한 이 원소들은 입자크기 분석 결과 및 비산화슬래그 분배 분석 결과 휘발성 원소임을 알 수 있었다. 슬래깅 생성과정 중 비중이 큰 Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Ba 등의 원소는 슬래그에 축적되며 또 이 원소들은 Fe와 친화성이 있어 슬래그에서 종종 발견된다. B, Zn, Ga, Ge, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, Tl, Bi, Pb 등의 원소는 EF가 1보다 약간 작음에도 불구하고 휘발성 거동을 가진다 이러한 현상은 배가스 내의 SOx와 분진 제거과정동안 온도가 1400°C에서 150°C까지 떨어지면서 휘발된 미량원소들의 응축과 흡착에 기인한다. 이러한 응축현상은 주로 소석회(CaO)의 흡착에 의해 발생된다. 단지 Se와 Hg의 경우는 흡착 정도가 상당히 떨어지는 것으로 알려져 있다.

5. 결 론

본고는 대용량 석탄화력발전 설비에서 배출되는 미량 중금속 원소들의 고온 거동을 원탄의 화학적 조성, 회입자의 크기 그리고 미네랄의 종류에 따른 해석을 통하여 앞으로 예상되는 중금속 원소의 배출규제에 대비하기 위한 기초자료를 제공하였다. 규제대상이 되는 미량 중금속원소인 Sb, Ca, Pb, Ni, As, Cr, Mg, Se, Be, Co, Hg 등과 발암물질로 분류되는 Mn, Cd, Ti, Zn 등의 고온반응을 통한 휘발도에 따른 분류를 알아보고, 원탄내의 미량중금속원소의 존재형태도 알아보았다 미량 중금속 원소의 거동을 밀접한 관련이 있다고 알려진 석탄의 미네랄 성분을 정의하고 이들의 고온반응을 통한 거동을 물리, 화학적 성분치환을 통해 알아보았다. 끝으로 고온반응을 통한 석탄내 미량중금속원소의 반응 후 회분과 슬래그의 존재유무와 회분입자 크기에 따른 존재형태를 통해 이들의 반응후 회분과 슬래그와의 친화성을 정의하고 EF 축적인자를 이용하여 미량중금속원소의 고온 거동후 회분과 슬래그의 존재유무에 대한 표준화를 보였다.

참고문헌

- 1 Brown, T.D and Schmidt, C.E.. "Comprehensive Assessment of Toxic Emissions from Coal-Fired Power Plants", presented at the Managing Hazardous Air Pollutants: State of the Art Conference, Washington, D C, USA, November 4-6 (1991).
- 2 Senior, C.L and *et al.* "Toxic Substances from Coal Combustion - A Comprehensive Assessment", presented at the Advanced Coal-Based Power & Environment System '98 Conference, Morgantown, WV, USA, July (1998).
- 3 Finkleman, R.B.: "Mode of occurrence of Hazardous Elements in Coal", pp. 1-3 (1993).
- 4 Trace Element Measurements at the Coal-fired Steam Plant edited by Lyon W. S., CRC Press (1977).
- 5 Querol, X. and *et al.*: "Trace Elements in Coal and Their Behavior during Combustion in a Large Power Station", Fuel, 74(3), 336 (1995).
- 6 Bool, L.E. III and *et al.* "Toxic Substance from Coal Combustion - A Comprehensive Assessment", presented at the Advanced Coal-Based Power & Environmental System '97 Conference, Morgantown, WV, USA, July (1997).
- 7 Benson, S.A and *et al.*: "Trace Metal Transformations in Gasification" ACSM., pp. 2-3 (1995).
- 8 Mineral Impurities in Coal Combustion edited by E. Raask., Hemisphere Publishing Company (1985).
- 9 Sarofim A.F. and *et al.*: "The Physical Transformation of the Mineral Matter in Pulverized Coal under Simulated Combustion Condition". Combust. Sci. Technol. 16, 187 (1997).
- 10 Ratafia-Brown, J.A.: "Overview of Trace Element Partitioning in Flames and Furnaces of Utility Coal-fired Boilers". Trace Elements Transformations in Coal-fired Power Systems-Workshop April (1993).
- 11 Fundamentals of Coal Combustion edited by L. Douglas Smoot., Elsevier Science Publisher, pp. 316-317 (1993).
- 12 Gutberlet, H.: VGB Kraftwerkstechnik, 68, 264 (1988).
- 13 Raask, E.: "Mineral Impurities in Coal Combustion: Behavior, Problems and Remedial Measures". Springer-Verlag, Berlin (1985).