

실험용 연소로에서 석탄 연소 시 발생하는 수은 배출특성 연구

A Study on Emission Characteristics of Mercury from Coal Combustion at a Lab-scale Furnace

박규식 · 이주형 · 김정훈 · 이상협 · 서용철*
연세대학교 환경공학부, 환경과학기술연구소
(2007년 11월 7일 접수, 2008년 1월 14일 채택)

Kyu-Shik Park, Ju-Hyoung Lee, Jeong-Hun Kim,
Sang-Hyeob Lee and Yong-Chil Seo*
Department of Environment Engineering, YIEST, Yonsei University
(Received 7 November 2007, accepted 14 January 2008)

Abstract

This study investigated mercury emission at various combustion conditions and analyzed mercury species in flue gas from coal combustion at a laboratory scale furnace in coal. The results of this study can be used to predict and to assess mercury emission at coal boilers and power plants. The coal used in the plants generally contains about 0.02~0.28 mg of mercury per kg. Bituminous and anthracite coal used for the experiment contained 0.049 and 0.297 mg/kg of mercury, respectively. Mercury emissions during coal combustion at temperatures range of 600°C to 1,400°C was measured and analysed using Ontario Hydro method; the speciation changes were also observed in mercury emissions. The results showed higher fraction of elemental mercury than that of oxidised mercury at most temperatures tested in this experiment. The fraction of elemental mercury was lower in combustion of anthracite coal than in bituminous combustion. As expected, equilibrium calculations and real power plants data showed good similarity. The distribution of particle size in flue gas had the higher peak in size above 2.5 µm. However the peak of mercury enrichment in dust was at 0.3 µm, which could be easily emitted into atmosphere without filtration in combustion system. When the CEA (Chemical equilibrium and Application) code was used for combustion equilibrium calculation, Cl was found to be the important component effecting mercury oxidation, especially at the lower temperatures under 900°C.

Key words : Mercury, Speciation, Coal combustion, Particle size, Chlorine

1. 서 론

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)33-760-2438, E-mail : seoyc@yonsei.ac.kr

대기 중으로 배출되는 유해대기오염물질 (HAPs: Hazardous Air Pollutants)은 최근 대기질 관리에 있

어서 가장 관심을 받는 환경오염물질 중의 하나이다. HAPs는 휘발성 유기오염물질(VOCs), 중금속류 등이 대부분이며 우리나라에서는 특정 대기유해물질로 정의하며 수은, 벤젠 등 총 25종으로 분류하고 관리하고 있다(환경부, 2001). 이러한 많은 HAPs 중 미국을 비롯한 유럽연합 등에서는 수은화합물에 대한 유해성과 배출현황에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 미국 EPA의 보고서(U.S. EPA, 1997)에 따르면, 수은 화합물의 주요 배출원은 석탄 화력발전소, 도시 폐기물 소각로, 유해폐기물 소각로, 병원폐기물 소각로 등의 연소설비를 지목하고 있다. 특히 전체 연간 수은 배출량의 약 87%가 연소설비에서 배출되어진다고 보고하고 있다.

석탄 화력발전소 등 인위적 배출원에서 대기 중으로 배출되는 수은화합물은 크게 입자상 수은화합물(Hg_p)과 가스상 수은화합물로 나눌 수 있다. 이 중 가스상 수은화합물은 대부분 원소수은(Hg⁰) 및 산화수은(Hg²⁺)의 형태로 존재한다. 산화수은의 경우 수일 미만의 짧은 체류시간을 보이는 반면, 원소수은의 경우 낮은 반응성으로 인해 6개월에서 2년 정도로 장기간 체류하는 특성을 보인다(EPRI, 2004). 그로 인해 대기 중에 존재하는 수은화합물의 대부분은 원소수은의 형태로 존재하면서 생물농축 등을 통하여 인체에 위대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 석탄에는 0.02~0.28 μg/g의 수은이 함유되어 있으며 도시폐기물 내에도 형광등, 배터리 등에 의해 폐기물 톤당 0.4 μg/g의 수은을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다(Meij *et al.*, 2002). 한편 다른

어떤 에너지원보다도 많은 양의 수은을 함유한 석탄은 보일러 및 소각로 등에서 연소 시 석탄에 함유된 염소 및 칼슘 등에 의하여 쉽게 기화하고 반응하여 인체에 유해한 원소수은을 대기 중으로 방출할 수 있다. 이때 석탄 내 함유된 수은의 함량, 연소 조건 및 기타 화학성분 등에 의하여 수은의 배출량에도 많은 차이가 있을 수 있다.

석탄 연소에 따라 보일러 및 소각시설에서 발생하는 수은의 농도를 정확히 예측하고 평가하기 위하여 석탄 내 함유된 각종 화학성분의 세부적인 자료와 연소조건에 따른 수은의 배출특성에 대한 변화를 정확히 파악하고 있어야 한다.

이에 따라 본 논문에서는 lab-scale 상에서 연료의 연소 시 수은 배출특성을 파악하고자 하였다. 이를 위하여 자체 제작한 lab-scale furnace를 이용하여 우리나라 주요 석탄 발전소에서 사용하고 있는 석탄을 대상으로 연소실험을 실시하였다. 이때 Ontario Hydro Method를 적용하여 수은화합종의 분포변화를 살펴 보았다. 또한 LPI(Low Pressure Impactor)를 활용하여, 연소온도별 배출 연소가스 중의 먼지를 채취하고 입도별 수은 배출정도를 파악하여 보았다. 수은화합물의 열역학적 특성에 따른 생성 메카니즘과 연소온도별 화합종의 변화에 대한 특성을 파악하기 위해 미국 NASA에서 개발한 평형계산 프로그램인 CEA(Chemical Equilibrium and Application)를 이용하여(Gordon and Mebride, 1994), 석탄 내 염소함량에 따른 온도별 산화정도를 평가하여 보고서 하였다.

Table 1. Mercury and calcium concentration in coal samples.

Coal type	Hg conc. (mg/kg)				Ca conc. (mg/kg)	
	Analysis 1	Analysis 2	Analysis 3	Average		
NCA	0.059	0.081	0.065	0.068	2166.4	
Sanseo	0.074	0.061	N.D.	0.068	2311.6	
Shinwha	0.040	N.D.	0.057	0.049	9889.0	
B.A.	0.061	0.041	N.D.	0.051	212.6	
Bituminous	Rotosouth	0.037	0.081	0.067	0.062	2801.7
	Fording	0.034	N.D.	0.044	0.039	1820.2
	Indominco	0.024	N.D.	N.D.	0.024	1780.2
	Kuzbass	0.057	0.041	0.061	0.053	4171.8
	Ensharm	0.012	N.D.	N.D.	0.012	2833.4
	K.P.C.	0.032	N.D.	N.D.	0.032	1259.2
	Anthracite	0.188	0.466	0.238	0.297	

*Indonesia: Rotosouth, Indominco, K.P.C, Russia: Kuzbass, Canada: Fording

Table 2. Chlorine concentration in coal sample.

Coal type	Cl conc. (ppm)				Remarks
	Analysis 1	Analysis 2	Analysis 3	Average	
Bituminous	NCA	628	629	628	628
	Sanseo	261	266	262	263
	Shinwha	172	90.6	129	130
	B.A	97.2	165	128	263
	Rotosouth	18.0	42.2	29.9	30.0
	Fording	133	85.4	94.4	104.3
	Indominco	7.90	6.23	7.09	7.09
	Kuzbass	15.3	16.9	16.4	16.2
	Ensharm	617	554	612	594
	K.P.C.	37.9	37.4	37.9	37.8
Anthracite	26.8	16.2	18.9	20.6	
SRM 1632c ¹	1,074	1,079	1,076	1,075	Chlorine conc. in SRM 1632c 1,139±0.041 ppm

¹Standard Reference Material 1632c: Trace Elements in Coal (bituminous)

2. 실험 및 방법

2.1 석탄의 특성

우리나라에서 많이 사용하는 석탄 11종의 유연탄 및 무연탄을 대상으로 미국 EPA 7471A (U.S. EPA, 1994)를 이용하여 석탄 내 수은 함유량을 2~3회 분석하였다. 그 결과는 표 1에 제시한 바와 같다. 유연탄의 경우, 인도네시아산 Ensharm이 최소 함유량 (0.012 mg/kg)을 그리고 중국의 산서와 호주의 NCA가 최대 함유량 (0.068 mg/kg)을 나타내었다. 그러나 유연탄의 평균 수은 함유량은 0.049 mg/kg으로 국내 무연탄 평균 수은 함유량 0.297 mg/kg에 비해 6배 낮은 수치를 보여주었다. 그리고 Ca 함유량을 조사하기 위하여 대상 석탄을 acid digestion 후 IC (Ion Chromatography)로 분석을 실시하였다. 석탄 내 Ca 함유량은 B.A. (인도네시아)의 경우 212.6 mg/kg으로 다른 유연탄에 비하여 낮은 수치를 보여주었다. 반면, Shinwha (중국의 경우, 최대 9,889 mg/kg으로 타 석탄에 비하여 매우 높은 수치를 보여주었다.

유연탄 중 평균 수은농도는 0.049 mg/kg을 기록한다 (Meij *et al.*, 2002). 이는 Meji *et al.* (2002)의 평균 농도 (0.12 mg/kg)보다는 다소 낮으나, 호주 (0.08 mg/kg), 러시아 (0.06 mg/kg), 인도네시아 (0.04 mg/kg)의 석탄 내 수은 함유량과 비교할 경우 유사한 수준에

해당한다.

석탄의 염소 함유량을 확인하기 위하여 미국 EPA의 ASTM D 2361-02 규격시험방법 중 Eschka method (U.S. EPA, 2002)를 이용하였다. 이를 위해 Thermo Orion사의 model 960 Auto Titrator라는 전위차 측정계를 사용했다. 석탄별 염소함량은 표 2에 제시된 바와 같다. 유연탄 중 Rotosouth, Indominco, Kuzbass, KPC 등 4개 종류와 무연탄은 50 mg/kg보다 낮은 것으로 조사되었다. 그러나 기타 NCA 등 다른 유연탄의 염소농도는 최소 100 mg/kg이 넘는 것으로 나타났다. 특히 NCA와 Ensharm은 600 mg/kg 수준의 고농도 염소를 함유하는 것으로 나타났다.

2.2 연소 실험

국내 화력발전소에서 사용하는 석탄을 대상으로 연소 시 발생하는 수은화합물이 어떠한 인자에 영향을 많이 받는지를 연구하기 위해, lab-scale 수준의 furnace를 제작 (그림 1)하였다. 연소로의 규격은 150 (W) × 150 (H) × 1,200 (L) mm에 해당한다. 석탄 연소 시 사용온도는 1,400°C (최고 1,500°C)이며 40 kW 용량으로 연소가 가능하도록 설계하였다. 석탄을 furnace에 공급하는 방법은 미세한 분탄을 공급해야 하는 실험조건을 고려하여 2단의 원심력 scrubbing 방식의 micro-feeder를 부착하였다.

본 연소 실험에 사용한 석탄은 국내 화력발전소에

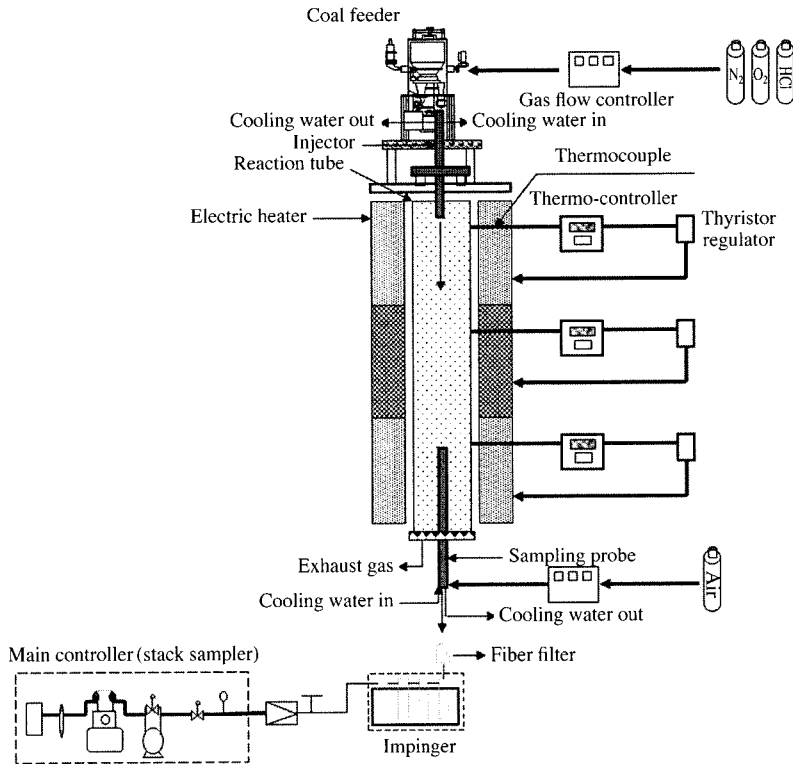


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale furnace.

서 가장 많이 사용하는 유연탄 3종류(NCA, Shinwha, Fording)와 국내산 무연탄 1종류이다. 특히 유연탄은 수은 함유량이 높고 염소함량의 변화폭이 큰 석탄을 선정하였다. Lab-scale furnace에 석탄 시료 주입은 사전에 조사한 feeder 공급량 조사 결과를 토대로 하였다. 이때 석탄을 원활히 공급하기 위하여 105°C에서 사전 건조하였다. 또한 원활한 연소를 위하여, 일정량의 연소공기와 회석공기를 주입하였다. 총 연소 가스 채취유량과 발생가스 채취시간은 표 3과 같다.

석탄 연소시험 시 수은의 화학종(speciation) 변화에 가장 중요한 인자로 작용하는 것은 석탄 연소온도로 알려져 있다. Senior *et al.* (2000)이 발표한 내용을 보면, 다음과 같다. 첫째, 석탄연소에 의한 수은화학종의 열역학적 분포 특성을 보면, 연소 온도가 1,000K 이상이면 모든 수은화합물은 원소수은(Hg⁰)의 형태로 존재한다. 둘째, 700K 이하에서는 산화수은(HgCl₂)이 우세하게 존재한다. 셋째, 800K~900K 온도에서는 원소수은과 산화수은의 변화가 가장 심

하게 나타나는 것으로 되어있다. 그러나 800K 부근에서 HgO가 생성되기 시작하지만, HgSO₄, HgCl, HgS 등의 화합물은 열역학적으로 존재량이 미미한 것으로 보고되고 있다(Senior *et al.*, 2000).

이에 따라 lab-scale furnace 석탄 연소 시험을 600°C (873K), 800°C (1,073K), 900°C (1,173K), 1,200°C (1,473K), 1,400°C (1,773K)에서 실시하였다. 각 온도별 선정 사유는 다음과 같다. Senior *et al.* (2000)에 따르면 600°C(873K)는 원소수은의 50%가 산화수은으로 변화하는 지점으로 알려져 있다. 800°C(1,073K)는 거의 모든 수은화합물이 원소수은으로 존재한다. 그리고 900°C (1,173K), 1,200°C (1,473K), 1,400°C (1,773K)는 실제 석탄발전소의 연소 및 운영 조건을 고려하여 선정하였다.

2.3 수은 측정방법

본 연구에서는 원소수은과 산화수은을 구별할 수 있는 Ontario Hydro Method를 활용하여 측정을 실시

Table 3. Combustion conditions of coal using lab-scale furnace.

Coal type	Temp. (°C)	Air rate (L/min)		Time (min)	Sampling flow (Nm ³)	Feeding (g)	
		Burning	Dilution				
NCA	600	—	—	90	0.91	10.00	
	800	—	—	90	0.93	10.00	
	900	70	10	80	1.21	14.64	
	1,200	50	10	80	1.17	14.64	
	1,400	50	10	80	1.16	14.64	
Bituminous	Shinwha	600	—	—	90	0.78	10.00
		800	—	—	90	0.72	10.00
		900	50	10	80	1.12	3.63
		1,200	50	10	80	1.23	3.63
		1,400	50	10	80	1.10	3.63
	Fording	600	—	—	90	0.80	10.00
		800	—	—	90	0.78	10.00
	Anthracite	600	—	—	90	0.89	10.00
		800	—	—	90	0.76	10.00
		900	50	10	80	1.16	12.64
1,200		50	10	80	1.06	12.64	
1,400		50	10	80	1.13	12.64	

1. Rinse filter holder and connector with 0.1 N HNO₃.
2. Add 5% w/v KMnO₄ to each impinger bottle until purple color remains.
3. Rinse with 10% v/v HNO₃.
4. Rinse with a very small amount of 10% w/v NH₂OH · H₂SO₄ if brown residue remains.
5. Final rinse with 10% v/v HNO₃.

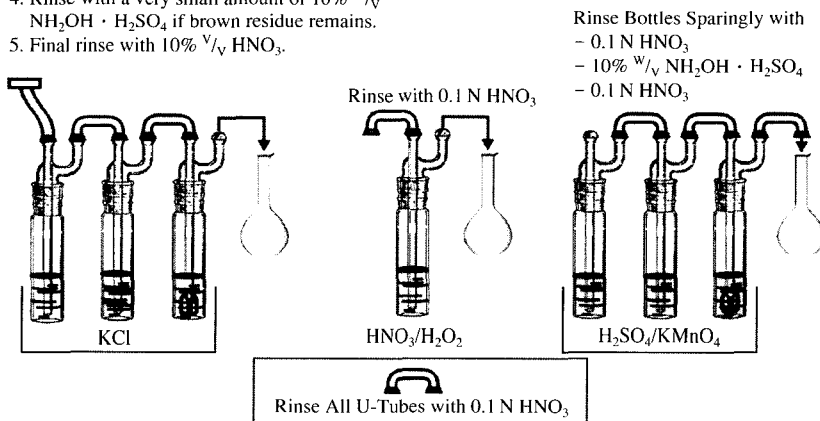


Fig. 2. Ontario Hydro method (U.S. EPA, 1999).

하였다(그림 2). 가스상의 수은을 채취하기 위해 Ontario Hydro Method의 임핀저 내에 100 mL의 1 N KCl 용액 3개와 100 mL의 10% H₂O₂-5% HNO₃ 용액 1개와 100 mL의 4% KMnO₄-10% H₂SO₄ 용액 3개를 넣었다. 마지막에 실리카겔 약 200~300 g을 넣어 수분을 보정해 주었다. 시료 채취가 끝난 후 1 N KCl에

서 채취한 흡수액을 흡수병에 넣은 다음 채취관 노즐, 채취관 연결관 및 여과지 홀더 등에서의 세정액을 합하였다. 또한 산성화된 10% H₂O₂-5% HNO₃ 용액 1개와 100 mL의 산성화된 4% KMnO₄-10% H₂SO₄ 용액 3개도 위와 같은 방법으로 채취하여 흡수병에 흡수액과 세정액을 합하였다. 1 N KCl 용액의 흡수병

을 분석하여 이를 산화수은 농도로 환산하고 산성화된 10% H₂O₂-5% HNO₃과 산성화된 4% KMnO₄-10% H₂SO₄ 용액의 흡수병을 분석한 후 이를 원소수은으로 정량화하였다.

여과지와 시료 흡수액 각각에 대해 전처리를 실시하였으며, 전처리한 분석시료 용액과 함께 산성화한 환원제 10% SnCl₂(10% HCl) 용액을 넣어 Hg²⁺ 형태로 채취한 수은을 Hg⁰으로 환원 기화시켜 주었다. 이는 다시 환원기화흡광광도(CVAAs: Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy) 방식인 수은분석기기(Mercury analyzer RA-915+ RP-91, Lumex)를 이

용하여 원소수은, 산화수은 및 총 수은 농도를 분석하였으며 입자상 수은의 농도는 EPA 7471A Method로 분석하여 나타내었다. 수은 분석 기기의 정도관리를 위해 NIST(National Institute of Standards and Technology) 표준물질인 SRM(Standard Reference Material) 1632C를 이용하여 분석기기의 정확도 및 정밀도를 검증하였다. SRM 1632C에 함유된 수은의 농도는 0.0938 mg/kg이며, RA915+(CVAAs)를 이용한 분석결과는 0.0859±0.003 mg/kg으로 나타났다. 바탕 용액을 통한 표준편차(n=8)결과값으로 계산한 LOD(Limit of Detection)값은 3.66 ng/L로 나타났다.

Table 4. Results of mercury emission concentration from coal combustion at the drop-tube furnace. (unit : µg/Nm³)

Coal type	Temp. (°C)	Emission conc.	Particulate mercury	Vapor mercury		
				Subtotal	Hg ⁰	Hg ²⁺
NCA	600	0.60	0.01 (1.90)	0.59 (98.10)	0.30 (50.10)	0.29 (49.90)
	800	0.93	0.26 (28.10)	0.67 (71.90)	0.48 (72.30)	0.19 (27.70)
	900	0.55	0.13 (23.49)	0.42 (76.51)	0.38 (89.82)	0.04 (10.18)
	1,200	0.37	0.14 (36.39)	0.23 (63.61)	0.22 (94.75)	0.01 (5.25)
	1,400	0.72	0.13 (18.58)	0.59 (81.42)	0.55 (93.26)	0.04 (6.74)
Bituminous	600	0.69	0.06 (8.80)	0.63 (91.20)	0.46 (72.60)	0.17 (27.40)
	800	0.55	0.07 (12.20)	0.48 (87.80)	0.36 (74.60)	0.12 (25.40)
	900	0.49	0.02 (4.43)	0.47 (95.57)	0.32 (67.79)	0.15 (32.21)
	1,200	0.70	0.02 (2.25)	0.68 (97.75)	0.64 (94.54)	0.04 (5.46)
	1,400	0.59	0.00 (0.79)	0.59 (99.21)	0.50 (84.45)	0.09 (15.55)
Fording	600	0.96	0.46 (47.60)	0.50 (52.40)	0.29 (58.80)	0.21 (41.20)
	800	0.66	0.15 (22.90)	0.51 (77.10)	0.29 (57.40)	0.22 (42.60)
Anthracite	600	1.57	0.14 (8.70)	1.43 (91.30)	0.89 (62.20)	0.54 (37.80)
	800	3.06	0.67 (21.90)	2.39 (78.10)	1.88 (78.70)	0.51 (21.30)
	900	0.55	0.01 (1.01)	0.54 (98.99)	0.19 (34.80)	0.35 (65.20)
	1,200	0.53	0.00 (0.86)	0.53 (99.14)	0.28 (52.61)	0.25 (47.39)
	1,400	1.09	0.02 (1.96)	1.07 (98.04)	0.74 (69.17)	0.33 (30.83)

※ (): unit, % of mercury compound speciation

2.4 분진 입도별 분석

Dehati Low Pressure Impactor (LPI)를 이용하여 분진을 입도별로 채취하여 분진의 입도에 따른 수은의 함유량을 알아보고자 하였다. LPI의 원리는 다중노즐들을 가진 Inertial Cascade Impactor와 같다. LPI는 30 nm~10 μm의 공기역학적 직경에 따른 입자를 분류할 수 있게 총 13단으로 구성되어 있다. 내부는 jet plate, impaction plate, substrate hold-down ring와 Spacer ring로 구성이 되어있다. 각각의 plate는 stack으로 배출되는 입자상물질(약 10 micron 이상의 입자는 pre-separator에서 제거됨) 중 미세입자를 다양한 size 범위로 나누어 채취할 수 있다. LPI를 이용하여 호주탄인 NCA 연소 시 먼지 중 수은화합물을 측정하였다. 이를 위하여 105°C에서 대상 시료를 2시간 건조 후, lab-scale furnace로 연소시킨 후 cyclone 후단에서 LPI로 채취하였다. 연소 온도는 1,200°C과 1,400°C로 하고 연소 측정시간은 1 hr~2 hr으로 하였다. 이때 시료의 채취 유량은 9.76 L/min로 일정하게 유지하였다. 수은 분석을 위해 알루미늄 호일 여지와 LPI의 시료를 microwave로 전 처리한 후에 Mercury Analyzer (M-6000A, Cetac)를 이용하여 분석하였다. Mercury Analyzer의 검출한계는 20 ppt이며 분석의 정밀도 및 정확도를 측정하기 위하여 1,000 ppm (Inorganic Venture)의 표준물질을 회석하여 정도관리를 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 수은 농도 및 화학종 변화

Lab-scale furnace에서의 석탄(유연탄 및 무연탄) 연소실험을 통한 수은화합물 배출농도는 표 4와 같다. 실험조건에 따른 수은 배출농도의 경우 주입량에 따라 차이가 날 수 있으나 대체적으로 연소 온도에 따른 차이가 없는 것으로 나타났다. 석탄별 총 수은 농도는 NCA 0.55~0.96 μg/Nm³, 신화 0.55~0.70 μg/Nm³, Fording 0.66~0.96 μg/Nm³의 범위를 보여주었다. 그러나 무연탄의 경우 0.53~3.06 μg/Nm³으로 유연탄보다 높은 경향을 보여주었다. 특히 800°C에서의 배출농도는 3.06 μg/Nm³으로 타 유연탄에 비해 2배 이상 높게 나타났다. 이는 무연탄 자체에 함유된 수은 함유량이 유연탄보다 높은 것에 기인한 것으로

판단된다.

Lab-scale furnace에서의 석탄(유연탄 및 무연탄) 연소실험을 통한 수은화합물 화학종 분포변화는 그림 3과 같다. 연소온도에 따른 수은 화학종 변화 분포를 분석한 결과, NCA의 경우 600°C를 제외한 800~1,400°C의 모든 연소 온도에서 상대적으로 원소수은이 산화수은보다 70% 이상 높은 형태를 보여주었다. 또한 원소수은 분포율이 600°C에서는 50.10%에서 1,400°C에서는 93.26%로 높아지는 등 연소 온도가 높아질수록 원소수은 분포율이 증가하였다. 다만, 1,200°C의 원소수은 분포율이 94.75%으로 1,400°C의 93.26%보다 높게 형성되어졌다. 그러나 NCA의

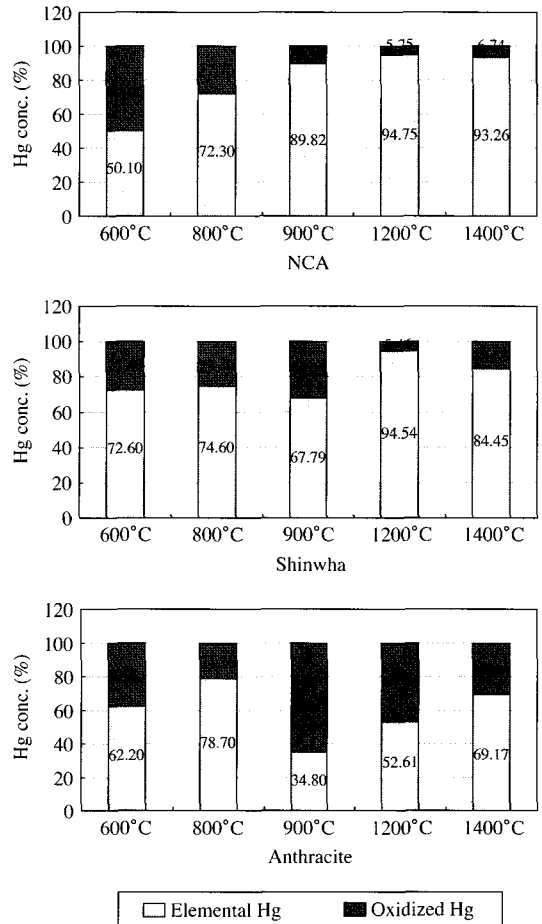


Fig. 3. Distribution of mercury speciation at various combustion temperatures using the drop-tube furnace (bituminous and anthracite coals).

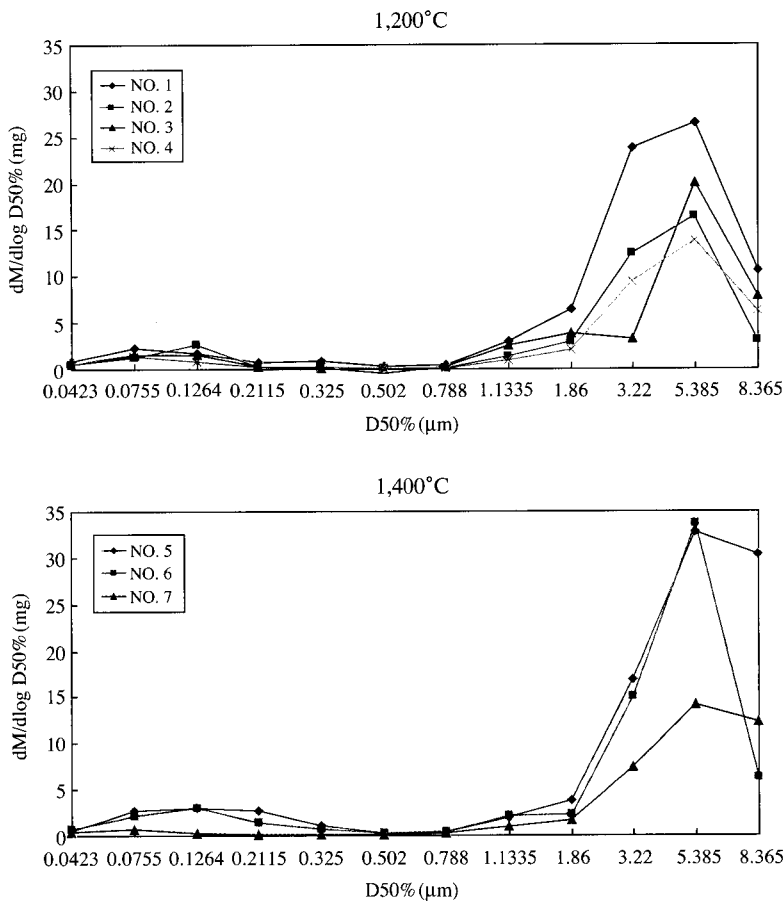


Fig. 4. Particle size distribution in flue gas from bituminous coal combustion at 1,200°C and 1,400°C.

경우 전체적으로 볼 때 800°C 이상에서 산화수은보다 원소수은이 크게 우세한 형태를 보여주었다. 이는 온도가 고온으로 갈수록, 산화수은은 감소하고 원소수은은 증가한다는 기존 문헌연구 Senior *et al.* (2000)과 유사한 경향을 보여주었다.

신화 석탄의 경우 회수율은 다른 타 석탄에 비하여 80% 이상 높은 회수율을 보여주었다. 신화 역시 NCA와 유사하게 모든 연소 온도에서 원소수은이 산화수은보다 우세한 화학종 분포율을 보여주고 있었다. 반면에 Fording의 경우 타 유연탄과 다르게 연소 온도가 높아졌음에도 불구하고 원소수은의 비율이 증가하지 않고, 오히려 약간 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 상대적으로 원소수은 비율이 산화수은보다 50% 이상 높았으며 이는 고온으로 인해 원소

수은이 산화수은보다 우세하기 때문이라 판단된다.

무연탄의 경우는 유연탄과 수은 화학종의 분포변화 비교 시 유연탄에 비해 다소 불안정한 결과를 보여주었다. 그러나 900°C를 제외하곤 모두 원소수은이 산화수은보다 우위에 있음을 알 수 있었다. 이 역시 기존 문헌 연구 Senior *et al.* (2000)과 유사하였다. 그러나 무연탄의 경우 유연탄과 달리 고온으로 갈수록(900°C 제외) 상대적으로 원소수은의 비율은 증가하나 유연탄의 연소율보다는 전체적으로 낮게 형성되어졌다. 그 이유는 무연탄 내의 carbon과 oxygen 함량과 관계가 있는 것으로 추측된다. 무연탄은 유연탄과 다르게 carbon함량은 상대적으로 적고 oxygen 함량은 유연탄보다 높다. 즉 무연탄의 경우 낮은 함량의 carbon으로 인해 낮은 연소효율을 보여주면서

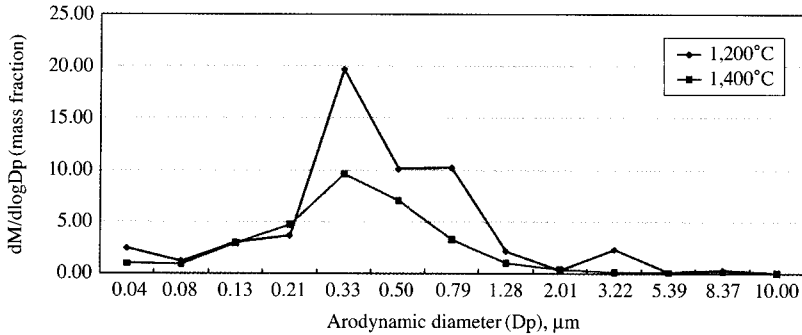


Fig. 5. Hg mass fraction of different size particles at 1,200°C and 1,400°C.

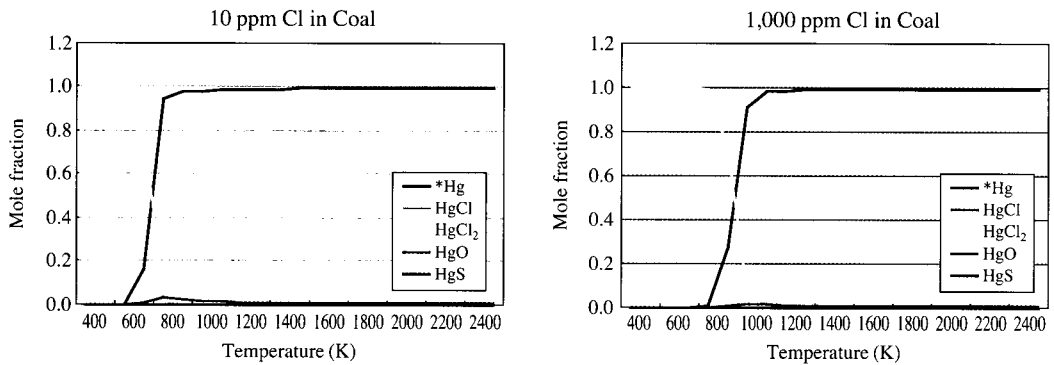


Fig. 6. Calculation results of Hg content with various Cl contents in NCA coal based on CEA Code.

높은 oxygen 함량으로 인해 수은의 원소수은 형태로의 전환이 쉽지 않기 때문인 것으로 보인다.

전체 결과를 종합해 볼 때, 석탄 연소 시 온도가 높아질수록 수은의 높은 휘발성으로 인해 원자화되어지는 분율이 증가하는 것으로 보인다. 따라서 수은의 산화율과 연소 온도와는 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 한편, lab-scale에서의 연소실험에서 조사한 원소수은과 산화수은의 비율이 실제 발전소 ESP (Electrostatic Precipitator) 전단에서와 유사한 경향을 보이는 것으로 조사됐다. 1,200°C 이상에서의 신화, NCA 무연탄의 경우 원소 수은이 52.61~94.75% 범위를 나타내고 산화수은이 5.25~47.39% 수준으로 나타났다. 이는 Lee *et al.* (2006)의 연구 결과와 비교 시 ESP전단의 원소수은(58.7~68.8%)과 산화수은(31.2~41.3%)의 비율과 수치에 다소 차이를 보인다. 그러나 원소수은이 지배적이라는 점에서는 서

로 유사한 경향을 보이고 있다.

3.2 분진 입도별 수은의 분포 특성

연소 온도에 따른 입경별 먼지 분포 결과는 다음 그림 4와 같다. 1,200°C와 1,400°C도 모두에서 1.3~8.4 μm의 범위와 0.03~0.3 μm 범위에서 이봉 형태로 5.4 μm에서 가장 우세한 형성을 보여주었다. 그러나 PM-2.5 이하에서는 0.1 μm 또는 0.2 μm에서 가장 우세한 형성을 보여주었다.

한편, 1,200°C와 1,400°C로 연소 온도를 구별하여 실험한 결과 먼지 입경별에 따른 큰 차이점을 보이지 않았다. 다만, PM-2.5 이하의 경우 1,200°C보다 1,400°C에서 입자의 형성이 뚜렷하고 높게 형성되어진 것을 볼 수 있었다. 이는 높은 온도로 인해 연소 효율이 증가하였기 때문으로 추측된다.

그림 5는 먼지 입경별 수은 분포도를 온도별로 구

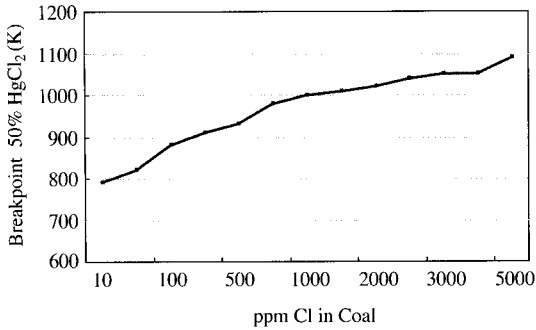


Fig. 7. Equilibrium mercury speciation in flue gas: temperature of 50% HgCl₂ in gas a function of bit. Coal chlorine content (air ratio 1.5).

분하여 제시하였다. 그 결과 PM-2.5~PM-10에서는 먼지에 따른 수은 형성이 이루어지지 않았으나, 입경 분포도는 0.1~1.3 μm 범위에서는 뚜렷하게 나타났다. 특히 연소 온도 1,200°C와 1,400°C 모두 0.3 μm에서 가장 높게 수은이 형성되어졌다. 이를 통해 수은의 연소 과정에서 PM-2.5~PM-10보다는 PM-2.5 이하에서 수은의 농축이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이는 고온에서 석탄 연소 시 특별한 입자제거시설이 설치되어지지 않고 직접적으로 대기 중으로 배출될 경우, PM-2.5 이하의 입자가 대기 중으로 배출되어 쉽게 사람의 호흡에 의해 흡입되기 때문에 폐 침착 등으로 인체의 악영향을 미칠 것으로 우려된다.

3.3 염소 함유량에 따른 수은변화

CEA (Chemical Equilibrium and Application) code는 화학물의 열역학적 자료를 토대로 다양하고 복잡한 화학평형 조성을 예측하는 방법이 해당한다. 이 방식은 Gibbs 자유에너지와 Helmholtz 에너지의 최소화 기법과 온도와 압력에 관련된 열역학적 matrix를 이용한다(Gordon and Mebride, 1994). 약 2,000개 이상의 화학물질에 대한 열역학 특성 database를 기반으로 이 프로그램은 aerodynamics와 thermodynamics 분야에 광범위하게 사용되고 있다. 그림 6은 유연탄 NCA의 염소 함량에 따른 수은의 speciation 양상을 평형코드로 계산한 결과에 해당한다. NCA에 대한 CEA code의 적용을 위해 원소분석 자료 및 수은 함량에 대한 기초자료를 계산하였다.

석탄 내 염소함유량이 차지하는 비율이 10 ppm일 때보다 100배 많은 1,000 ppm일 경우, 산화수은(HgCl₂)이 50% 형성되는 온도가 700K에서 900K로 증가한다. 이는 석탄 내 염소함량이 많을 경우, 산화수은으로의 전환율이 크며, 더 고온에서 원소수은으로 전환됨을 알 수 있다. 본 실험에서 적용한 온도 범위 중 800°C 이하의 온도에서는 산화수은과 원소수은의 전환 정도의 확인이 가능하다(그림 3). 염소 농도가 큰 NCA 석탄의 경우, Shinwha 석탄보다 더 높은 산화수은의 분율을 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 900°C 이상에서는 염소의 영향이 감소한다. 오히려 고온에서 원소수은으로 전환되는 경향에 따라 대부분의 수은이 원소수은으로 발생됨을 알 수 있다. 이를 종합하면, 900°C보다 낮은 온도에서는 염소 농도가 산화수은의 발생에 영향을 주므로, 염소의 농도가 높을수록 산화수은으로 전환이 원활하다. 그러나 그 이상의 온도에서는 원소수은으로의 전환이 더 지배적이 됨을 확인하였다. 대부분의 석탄발전소에서 1,200°C 이상으로 석탄을 연소하므로 염소의 영향이 크지 않을 것으로 기대된다. 그러나 소각로 등과 같이 낮은 온도에서 연소하는 경우, 염소의 영향이 상대적으로 크게 나타날 수 있다.

석탄 내 염소의 함량에 따른 수은의 산화율 정도를 온도와 염소 농도에 따라 도식하면 그림 7와 같다. 이는 염소함량이 많아질수록, 50%의 산화수은이 일어나는 온도가 증가하고 있음을 나타내고 있다. 기존 문헌 자료인 Senior *et al.* (2000)에서도 이와 유사한 형태를 보여주고 있다. 이러한 자료의 분석 결과를 종합할 때, 실제 석탄 화력발전소에서의 실측 실험은 아니지만 CEA code를 통해 석탄 내 염소함량이 연소 시 수은의 산화에 효과적으로 작용하는 것을 알 수 있다. 이를 감안할 때 염소 농도가 수은의 산화에 영향을 미치는 요인 중 하나로 볼 수 있고, 이는 온도에 따라 그 영향의 정도가 달라짐을 알 수 있다.

4. 결 론

연소 대상물질인 석탄에 대한 기초자료를 조사한 결과, 석탄의 수은함유량은 유연탄(평균 0.049 mg/kg)에 비해 무연탄(평균 0.297 mg/kg)이 6배 정도 높은

수치를 보여주었다. 또한 석탄 내 염소함량을 분석한 결과 유연탄 중 일부와 무연탄은 50 ppm 이하인 것으로 나타났다. 유연탄의 경우 600 ppm 수준의 고농도 염소를 함유하는 것도 확인할 수 있었다. 석탄 연소 시 연소 온도별 수은 배출농도는 NCA 석탄의 경우 0.55~0.96 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, 신화의 경우 0.55~0.70 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, Fording은 0.66~0.96 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 의 범위를 보여주었다. 그러나 무연탄의 경우 0.53~3.06 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 으로 유연탄보다 높은 함량으로 나타났다. 이는 무연탄 자체에 함유된 수은함량이 유연탄보다 높은 것에 기인한 것으로 판단된다. 석탄 연소 시 배가스 중 수은 화학종(speciation)의 분포변화는 전반적으로 산화수 은보다 원소수은이 우세하였다. 무연탄의 경우, 유연탄과 수은 화학종의 분포변화 비교 시 유연탄에 비해 다소 불안정한 결과를 보여주었다. 그러나 역시 일반적으로 원소수은이 산화수은보다 우위에 있었다. 이는 온도가 높아질수록 수은의 높은 휘발성으로 인해 쉽게 원자화되어지기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 수은의 산화율과 연소 온도와의 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 또한 lab-scale에서의 연소 실험에서 조사한 원소수은과 산화수은의 비율이 실제 발전소 방지시설 전단에서와 유사한 결과로 나타났다. 1,200°C 이상에서 신화, NCA, 무연탄의 경우 원소 수은이 52.61~94.75% 범위로 산화수은은 5.25~47.39% 수준으로 나타났다. 이는 발전소의 방지시설 전단의 원소수은(58.7~68.8%)과 산화수은(31.2~41.3%)의 비율과 수치에 다소 차이가 있지만, 원소수은이 지배적인 경향은 동일하다.

석탄 연소 시 발생하는 먼지의 입경별 분포는 PM-2.5~PM-10 범위에서는 5.4 μm , PM-2.5 이하에서는 0.1 또는 0.2 μm 에서 우세한 이봉형태를 취하였다. 반면에 수은의 경우 PM-2.5~PM-10 범위에서는 거의 농축되지 않고, PM-2.5 이하(특히 0.3 μm)에서 peak mode를 형성하였다. 석탄 내 함유된 염소 함량을 감안할 때 CEA code를 적용할 결과, 염소함량이 많아질수록 50%의 산화수은이 발생하는 온도가 증가하였다. 또한 석탄 내 염소함량이 연소 시 수은의 산화에 효과적으로 반응하고 있는 것을 확인하였다. 이를 감안할 때, 염소 농도가 수은의 산화에 영향

을 미치는 요인임을 확인하였다. 특히 900°C 이하의 낮은 온도 범위에서는 염소의 영향이 산화수은으로의 전환에 기여가 크게 나타나는데, 이는 평형 계산의 결과와 같은 현상을 보였다. 그 이상의 높은 온도에서는 연소 온도가 원소수은으로의 전환에 영향을 주는 인자로 확인되었다. 따라서 거의 대부분의 수은이 원소수은으로 발생함을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 환경기술진흥원의 차세대핵심연구과제 로 수행되었으며 BK21 사업의 지원에도 감사를 드립니다.

참고 문헌

- 환경부(2001) 대기환경보전법, 별표 8.
- EPRI (2004) Atmospheric Mercury Research Update final report, CA: 1005500.
- Gordon, S. and B.J. McBride (1994) Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications I. Analysis., NASA Reference Publication 1311.
- Lee, S.J., Y.C. Seo, H.N. Jang, K.S. Park, J.I. Baek, H.S. An, and K.C. Song (2006) Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plants, Atmospheric Environment, 40, 2215-2224.
- Meij, R., L. Vredenburg, and H. Winkel (2002) The fate and behavior of mercury in coal-fired power plants, Air & Waste Management Association, 52, 912-917.
- Senior, C.L., A.F. Sarofim, T. Zeng, J.J. Helble, and R. Maman-Paco (2000) Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants, Fuel Processing Technology, 63, 197-213.
- U.S. EPA (1994) Method 7471A, Mercury in Solid or Semi-solid Waste.
- U.S. EPA (1997) Mercury Study Report to Congress, Volume II, EPA-452/R-97-004.
- U.S. EPA (1999) Ontario Hydro Method (ASTM D6784-02).
- U.S. EPA (2002) Test Eschka Method, Standard Test Method for Chlorine in Coal.