

석탄화력발전시설에서 배출되는 TSP, PM10, PM2.5의 유해중금속 분포

송금주[†] · 문영훈 · 주종호 · 이아영 · 이재복

포항공과대학교 환경연구소

Distribution of Hazardous Heavy Metal in TSP, PM10 and PM2.5 Emitted from Coal-fired Power Plants

Geum-Ju Song[†], Young-Hoon Moon, Jong-Ho Joo, A-Yeoung Lee, and Jae-Bok Lee

*Institute of Environmental and Energy Technology, Pohang University of Science and Technology (POSTECH),
Pohang, Korea*

Received August 14, 2018/Revised September 17, 2018/Accepted September 20, 2018

In this study, the distributions of hazardous heavy metals (HHMs) in TSP, PM10, PM2.5 were investigated. In the coal used in the tested plant, that Zn and Cu were most common HHMs, and Cd was rarest. In TSPs from the SCR inlet, FGD inlet and stack, the content of Zn in the coal was the highest, but the distributions of other HHMs were different. At the SCR inlet, the distributions of HHMs in PM10 and TSP differed, and concentration of HHMs in PM10 and TSP was increased. At the FGD inlet and stack the HHM distributions in PM10 and TSP were the same. At the SCR inlet, the HHM distribution in PM2.5 differed from those in TSP and PM10. At the SCR inlet, the HHM concentration was higher in PM2.5 than in TSP and PM10. At the FGD inlet and stack the distribution of HHMs in PM2.5 was very different from those in TSP and PM10 at FGD.

Key words: TSP, PM10, PM2.5, Hazardous heavy metals, Coal-fired power plant

1. 서 론

대기오염물질이란, 대기 중에 존재하면서 인간의 건강이나 재산 등의 생활환경, 동/식물을 포함한 생태계 등 자연환경에 나쁜 영향을 미치는 물질 또는 사람의 건강, 재산이나 동/식물의 생육에 직접 또는 간접으로 유해를 줄 우려가 있는 물질을 말한다. 이러한 대기오염물질은 대기오염기준물질(Criteria Air Pollutants, CAPs)과 특정 대기유해물질(Hazardous Air Pollutants, HAPs)로 분류된다¹⁾. 대기오염기준물질이란 국가 대기환경정책 목표를 설정하고자 하는 물질을 말하며, 특정대기유해물질이란 환경기준물질 외에 인체 및 환경에 악영향을 초래할 수 있는 물질을 말한다. 이러한 물질들은 화산폭발, 산불, 늪지대 등과 같은 자연의 활동에 의해 발생하는 경우와, 인간의 인위적인 활동에 의해 발생하는 경우가 있다. 특

히, 인간의 인위적 활동에 의해 대량의 오염물질을 배출하는 시설 혹은 지역 내 소규모 시설들이 다수 모여 오염물질을 배출하는 시설의 고정 오염원과 자동차, 비행기, 기차, 선박 등 움직이는 오염원에 의한 이동 오염원들이 있다. 대기오염물질의 성상에는 가스상 물질과 입자상 물질로 구분되고 가스상 물질은 보통 물질의 연소, 합성, 분해공정 등에 의해 발생하는 기체상의 물질을 말한다. 입자상 물질은 보통 물질의 파쇄, 선별 등 기계적 처리 및 연소, 분해공정에서 발생하는 고체 또는 액체상태의 미세물질을 말하며, 미세입자와 조대입자로 구분된다. 미세입자에는 훈연, 매연, 카본블랙, 연소핵 등과 같은 1차 분진과 산소함유 탄화수소, 황산염, 질산염 등과 같은 2차 분진이 있고, 조대입자로는 시멘트먼지, 석탄먼지, 미분탄, 꽃가루 등과 같은 고체성 입자와 빗방울, 스프레이, 안개 등과 같은 액체성 입자가 있다. 발생원

[†]To whom correspondence should be addressed.

에 따라서는 1차 오염물질과 2차 오염물질로 구분하는데, 1차 오염물질은 오염원에서 대기 중으로 직접 배출된 물질로서 대기 중에서 화학반응을 하지 않거나, 반응 정도가 미약한 물질을 말하고, 2차 오염물질은 오염원에서 대기 중으로 배출된 물질들이 서로 대기 중에서 반응하여 만들어진 새로운 물질을 말한다²⁾. 과거에는 주로 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO), 총먼지(TSP), 오존(O₃) 등과 같은 오염물질이 주요 감시 및 관리대상이었으나, 최근에는 각종 산업시설에서 배출되는 인체에 유해한 성분으로 구성된 오염물질의 종류와 오염물질이 인체에 미치는 위해성의 관심이 증가되면서 이에 대한 관리가 강화되고 있다. 특히, 최근에는 입자상 물질에 대한 관리가 심화되고 있고, 입경의 세분화와 그 각각을 구성하고 있는 성분에 대한 관심이 높아지고 있다. 1983년 국내에 총 먼지(Total Suspended Particulate, TSP)에 대한 기준이 도입되었고, 1995년 먼지의 입경이 10 µm 이하인 입자(Particulate Matter 10, PM10)로 기준이 강화되었고, 현재 PM10은 24시간 평균 100 µg/m³, 연평균 50 µg/m³의 기준을 적용하고 있다. 2015년부터는 먼지의 입경이 2.5 µm 이하인 입자(Particulate Matter 2.5, PM2.5)를 추가로 관리하기 시작하였고, 관리기준은 24시간 평균 50 µg/m³, 연평균 25 µg/m³를 기준으로 관리하고 있다³⁾. 2014년 국내 대기오염물질배출량 자료에 의하면, TSP 총 배출량은 약 147톤, PM10은 약 98톤, PM2.5는 약 63톤인 것으로 조사되었다. TSP, PM10, PM2.5의 오염원별 배출비율을 보면, 점오염원 63-83%, 이동오염원 17-36%, 기타 면오염원 0.2-0.7%로 TSP, PM10, PM2.5 모두 점오염의 발생비율이 높게 나타나는 것으로 조사되었다⁴⁾. 그러나 TSP, PM10, PM2.5 각각을 보면, 입경이 작아질수록 점오염원의 배출비율이 감소하고 이동오염원에서의 배출비율이 증가하는 것으로 나타났다. 점오염원의 TSP 대비 PM10은 약 60%, PM2.5는 약 33%, PM10 대비 PM2.5는 약 55%를 나타내고 있었다. 이동오염원의 TSP 대비 PM10은 약 100%, PM2.5는 약 92%, PM10 대비 PM2.5도 약 92%를 나타내고 있었다. 이는 오염원별 발생하는 먼지의 입경이 매우 상이하고, 이동오염원의 경우 대부분이 미세먼지임을 나타내고 있다. 그러나 전체 TSP, PM10, PM2.5의 가장 높은 배출량을 나타내고 있는 것은 점오염원으로서, 점오염원 중 제조연소공정으로 조사되었다. 그러나 입경이 작아질수록 제조연소공정에서의 배출량은 감소하고 에너지산업연소에서의 배출량이 증가하는 경향을 나타내고 있었다. 이는,

총 먼지의 배출에 있어서 제조연소공정은 TSP 대비 PM10 혹은 PM2.5의 비중이 에너지산업연소시설보다 상대적으로 낮음을 의미한다. 그러므로 점오염원 중 PM10 및 PM2.5의 배출비율이 높은 에너지산업연소시설에서의 미세먼지 및 미세먼지 함유 중금속에 대한 관심이 높아졌다. 배출되는 미세먼지에 함유되어 있는 성분들은 환경대기로 배출되어 대기중에 존재하면서 미세먼지 이상으로 인간의 건강이나 생활환경, 동/식물을 포함한 생태계 등 자연환경에 나쁜 영향을 미치는 물질 또는 간접으로 유해를 줄 우려가 있는 대기오염물질로, 미세먼지의 관리를 위해서는 미세먼지가 함유하고 있는 성분에 대한 자료구축 또한 중요하다. 기존의 많은 연구자료에서 이미 미세먼지에 함유되어 있는 유해중금속이 호흡기 질환 및 심혈관 질환과 같은 인간 질병에 영향을 준다고 언급하고 있다⁵⁻⁹⁾. 또한 UNECE에서는 미세먼지의 입자가 작으면 작을수록 더 유해한 중금속을 함유하고 있다고 보고하고 있다¹⁰⁾. 그러므로 본 연구에서는 국내 가동중인 석탄화력발전시설 1개를 대상으로 투입되는 석탄에서부터 전 공정에서의 TSP, PM10, PM2.5에 함유된 유해중금속의 거동 및 배출특성을 조사하여, 투입물의 중금속 성분이 배출과정에서 입경 별 분포특성을 연구하였다.

2. 연구방법

2.1. 대상시설 및 시료

국내 용량이 큰 석탄화력발전시설은 방지시설의 처리용량의 문제로 하나의 보일러에서 2개의 배출가스 흐름 공정으로 나누어지는 경우가 대부분이다. 본 연구 대상 시설도 이러한 공정을 가지고 있고 Fig. 1에 배출가스 흐름, 온도 및 측정지점을 나타내었다. 본 연구 대상 시설은 드럼타입의 보일러를 가지고 유연탄을 사용하여 500MW 전기를 생산하는 국내 석탄화력발전시설로 사용된 석탄, 보일러 후단의 TSP, PM10, PM2.5, ESP 후단의 TSP, PM10, PM2.5, 굴뚝의 TSP, PM10, PM2.5가 함유하고 있는 중금속의 양을 조사하였다. 이때 중금속의 종류는 입자상으로 배출허용기준을 가지는 카드뮴(Cd, 0.02 mg/Sm³), 크롬(Cr, 0.3 mg/Sm³), 구리(Cu, 5 mg/Sm³), 니켈(Ni, 2 mg/Sm³), 납(Pb, 0.2 mg/Sm³), 아연(Zn, 5 mg/Sm³)을 조사하였다¹⁾.

2.2. 시료채취 및 분석방법

대기오염공정시험기준 “ES 01112.1-배출가스 입자상

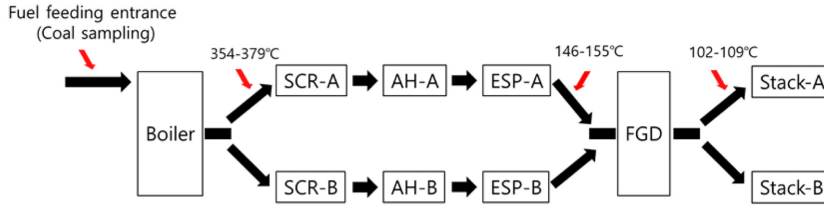


Fig. 1. Diagram of process and sampling points of the tested plant.

물질 채취방법¹¹⁾과 “ES 01317.1a-배출가스 중 미세먼지(PM10 및 PM2.5) 채취방법¹²⁾에 준하여 TSP, PM10, PM2.5를 총 3차에 걸쳐 채취하였다. 시료채취는 500°C에서 2-3시간 강열한 원형 석영필터를 각각 사용하여 시료를 채취하였다. 시료는 각 시설별 배출가스의 온도, 동압, 정압 등에 의해 다소 차이는 있었으나, 보통 2 Sm³ 이상을 채취하였다.

2.3. TSP, PM10, PM2.5의 중금속 분석 방법

석영필터에 포집된 입자상 성분의 중금속성분 분석을 위해서는 EPA 방법 3051A¹³⁾에 따라 수행하였다. 전처리방법은 필터를 극초단파시료전처리장치(Model: MARs, CEM사) 전용용기에 넣고 질산 10 mL를 주입한 후 필터가 잠기도록 약 15 mL의 증류수를 가하였다. 용기를 후드안에 정치시켜 발생가스를 제거하고 극초단파시료 전처리장치를 사용하여 분해하였다. 분해가 끝난 다음 분해액을 종이여과지(Whatman No. 41)로 여과하여 50 mL 용량플라스크에 넣고 증류수로 표선을 채우고 검액으로 사용하였다. 공 시험용으로 준비된 공 석영필터도 검액조제와 같은 방법으로 조작하여 공 시험액으로 하였다. Table 1은 극초단파시료전처리장치의 분해조건을 나타내고 있다.

시료를 전처리하여 분석액을 만든 후 분석은 ICP-MS (Inductively Coupled Atomic Emission Spectrometer, 820-MS, Varian)를 사용하였고, 분석항목은 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 6종을 분석하였다. 중금속 분석을 위해 Accustandard 사의 표준원액을 사용하였다. 검량선 작성을 위해 1000 mg/L의 표준원액을 일정 비율(1, 3, 5, 10, 20 µg/L)로 정확히 희석한 후 질산 농도를 1%로

맞추어 표준용액을 준비하였으며, 준비된 표준용액과 시료는 EPA의 200.8¹⁴⁾에 따라 분석하였다. ICP-MS의 분석원리상 감도가 낮은 low mass의 원소를 정량할 수 있는 동시에 각종 간섭을 최소화 할 수 있도록 분석기기 조건을 설정하였다. 시료의 점도, 고농도의 용존 고형물에 의한 sampler cone과 skimmer cone의 막힘 현상으로 인해 이온의 전송효율이 저하되어 나타날 수 있는 물리적인 간섭을 보정하기 위해 내부표준법을 사용하였다. 시료의 분석진행 중 고농도의 시료 분석 후에 발생할 수 있는 memory effect를 최소화하기 위해 rinse blank를 사용하여 이전시료에 대한 영향을 최소화한 후 분석을 진행하였으며, 검량선의 선형범위(Linear range)를 벗어난 농도의 시료는 증류수로 희석하여 검량선의 선형범위 이내의 농도를 나타내도록 희석한 후 분석하였다. 모든 시료처리과정은 오염을 최소화하였고, 시료의 희석 및 세척에 사용된 증류수는 Barnstead 사의 Nanopure 시스템을 이용하였다. 농도계산은 다음과 같은 방법으로 산출하였다.

$$C_M = C_{sol} \times V_{sol} / V_{Air}$$

C_M =중금속의 농도(µg/Sm³)

C_{sol} = ICP-MS 측정결과(µg/L)

V_{sol} =분석시료 최종부피(L)

V_{Air} =가스 포집량(Sm³)

2.4. TSP, PM10, PM2.5의 중금속 분석을 위한 정도관리(QA/QC)

분석장비, 분석실험실 및 분석방법의 QA/QC를 위해

Table 1. Decomposition condition of microwave sample preparation device

Max Power (W)	Power (%)	Time (min.)	Max Pressure (psi)	Temp. (°C)	Hold (min)
800W	100	50	200	180	10

기기검출한계(Instrument Detection Limit, IDL), 분석 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL), 정확도 및 정밀도 실험을 수행하였다. 수행방법은 국립환경과학원에서 제시하는 QA/QC 핸드북을 참조하였다¹⁵⁾. 기기 검출한계는 분석자료가 해당기기에서의 분석이 가능한지를 확인하기 위한 것으로, 검정곡선 작성용 표준물질 최소농도를 이용하여 7회 분석하여 그 농도값들의 표준편차에 3.14를 곱하여 산출하였다. 분석방법검출한계는 본 연구에서 사용하고자 하는 분석방법에서 분석항목의 검출이 가능한 값을 나타내기 위한 것으로, 30 µg/L의 표준물질을 7개의 공 석영필터(공시료)에 주입 후 시료와 동일한 전처리 과정을 수행 후 7개의 시료 농도의 표준편차에 3.14를 곱하여 산출하였다. 정확도 및 정밀도는 방법검출한계값 산출을 위해 분석된 공시료 7개 시료의 농도값들을 이용하여 산출하였다. 정확도는 실험방법에서 농도기지의 시료를 이용하여 그 오차에 의해 실험방법의 정확성을 판단하기 위한 항목이고, 정밀도는 실험방법의 재연성을 확인하기 위한 항목이다. Table 2은 위의 QA/QC 항목에 대한 결과를 나타내고 있다. 본 실험에 의한 정확도는 80-90%를 나타냈으므로 정확도에 있어서는 문제가 없는 것으로 확인되었고, 정밀도는 2.6-16.9%로 20% 범위를 만족하므로 실험에 있어서의 재연성을 확인할 수 있었다. 검정곡선의 선형범위는 분석기

기 및 조건의 안정성을 확인하기 위한 항목으로, 본 연구에서는 5개의 검정곡선용 표준물질을 이용하여 작성하였고, 검정곡선의 직선성 결정계수(R²)값은 6개 항목 모두 0.9998 이상으로 기기 및 검정곡선의 안정성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 공정별 TSP, PM10, PM2.5 농도

Table 3은 공정별 연소가스의 TSP, PM10 및 PM2.5의 농도를 나타내고 있다. TSP의 농도는 SCR 전단 5220.4-10121.8 (7885.8) mg/Sm³, FGD 전단 13.5-18.1 (15.8) mg/Sm³, 굴뚝 11.0-17.0 (14.1) mg/Sm³으로 나타났다. PM10의 농도는 SCR 전단 1974.4-4037.2 (2671.6) mg/Sm³, FGD 전단 10.6-14.3 (11.8) mg/Sm³ 및 굴뚝 9.6-11.2 (10.5) mg/Sm³으로 나타났다. PM2.5 농도는 SCR 전단 206.5-244.0 (221.2) mg/Sm³, FGD 전단 8.8-4.3 (6.8) mg/Sm³ 및 굴뚝 4.0-7.0 (5.9) mg/Sm³으로 나타났다. 각 입경 별 3회 측정하였고, 각 농도결과의 표준편차(RSD)는 SCR 전단 TSP는 31.4%, PM10은 44.3%, 굴뚝은 9.0%로 나타났고, FGD 전단 TSP는 14.6%, PM10은 18.1%, PM2.5는 33.7%, 굴뚝 TSP는 21.3%, PM10은 33.7%, PM2.5는 28.3%를 나

Table 2. Results of QA/QC for hazardous heavy metals

Items	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
IDL (µg)	0.001	0.363	0.105	0.349	0.024	0.307
MDL (µg/L)	0.028	7.261	2.091	6.971	0.487	6.147
Accuracy (%)	89.3	80.5	88.8	83.5	88.1	87.2
Precision (%)	4.1	3.2	2.6	12.7	6.7	16.9

Table 3. Concentration of TSP, PM10 and PM2.5 in flue gas of the tested plant (Unit: mg/Sm³)

Item	Sample No.	SCR Inlet	FGD Inlet	Stack
TSP	1	2,610.2	13.5(99.5%)*	5.5(99.8%)
	2	5,060.9	18.1(99.6%)	8.5(99.8%)
	3	4,157.7	15.9(99.6%)	8.2(99.8%)
	Avg.	3,942.9	15.8(99.6%)	7.4(99.8%)
PM ₁₀	1	1,001.5	10.6(98.9%)	4.8(99.5%)
	2	2,018.6	14.3(99.3%)	7.6(99.6%)
	3	987.2	10.6(98.9%)	6.4(99.4%)
	Avg.	1,335.8	11.8(99.1%)	6.3(99.5%)
PM _{2.5}	1	106.3	4.3(96.0%)	2.0(98.1%)
	2	122.0	8.8(92.8%)	3.5(97.1%)
	3	103.4	3.4(98.7%)	3.496(7%)
	Avg.	110.6	5.5(95.0%)	3.0(97.3%)

*Removal efficiency based on the concentration SCR inlet.

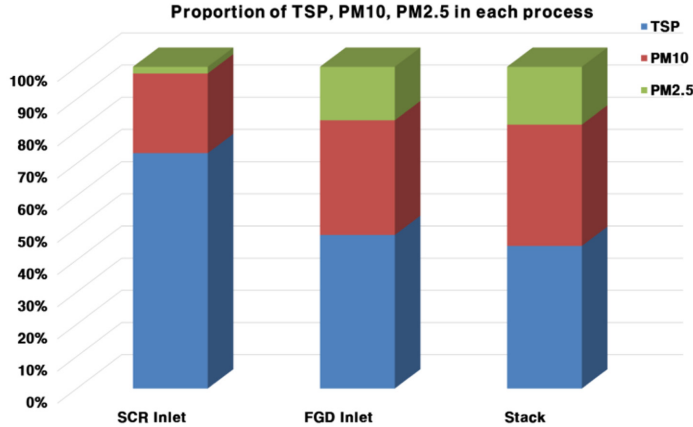


Fig. 2. Proportion of TSP, PM10, PM2.5 in each process.

타냈다. TSP, PM10 및 PM2.5의 RSD는 입상 물질이 각 공정에서 채취지점이 동일하여도 매우 다양하게 배출되고 있음을 알 수 있었다.

3.2. 투입 석탄의 중금속 농도

TSP, PM10 및 PM2.5의 유해 중금속의 농도를 조사하기 위하여, 본 연구 대상시설에서 사용된 석탄 중 유해 중금속을 분석하였다. 석탄시료의 채취는 TSP, PM10, PM2.5 시료 채취기간에 연소실 투입 전 석탄을 1일 3회씩 3일간 채취하여 1일 채취된 시료를 혼합하여 하나의 분석시료로 사용하였다. 국내 석탄화력발전시설에서 사용되는 석탄의 종류는 매우 다양하고, 필요한 발열량에 따라 석탄들을 혼합하여 사용하고 있다. 이때 혼합은 각 석탄의 발열량에 따라 혼합된다. 혼합된 각 석탄의 분석은 불가능하고 매번 혼합비도 다르기 때문에 연소되기 위해 준비된 석탄을 시료로 하였다. Table 2는 각 석탄의 중금속 농도를 나타내고 있다. 본 연구에서의 석탄시료들은 Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd 순으로 3개 시료 모두 동일한 경향을 나타내고 있었다. 특히 Zn과 Cu의 함량이 다른 중금속들에 비해 높게 나타났고, Cd가 가장 낮게 나타났다.

3.3. 각 공정별 TSP의 중금속 농도

SCR 전단의 TSP는 Zn(1036.31avg. mg/Sm³)이 가장 높게 나타났고, 다음으로는 Cu(8.80avg. mg/Sm³), Ni(4.97avg. mg/Sm³), Cr(4.82avg. mg/Sm³), Pb(3.45avg. mg/Sm³), Cd(0.01avg. mg/Sm³) 순으로 나타났다. SCR 전단의 TSP 중금속 분포경향은 사용된 석탄의 중금속 분포경향과 유사했다. FGD 전단 및 굴뚝 TSP는 Zn(757.84avg. 및 192.95avg. mg/Sm³)이 가장 높게 나타났고, 다음으로는 Ni(2.78avg. 및 1.26avg. mg/Sm³), Cr(1.09avg. 및 0.87avg. mg/Sm³), Cu(0.90avg. 및 0.23 avg. mg/Sm³), Pb(0.66avg. 및 0.10avg. mg/Sm³), Cd(0.00avg. 및 0.00avg. mg/Sm³) 순으로 나타났다. SCR 전단, FGD 전단 및 굴뚝의 TSP에서는 석탄에서의 함량이 높았던 Zn이 모두 가장 높게 나타났으나, 다른 중금속의 분포경향은 상이하게 나타났다.

3.4. 각 공정별 PM10의 중금속 농도

SCR 전단 PM10은 Zn(1926.56avg. mg/Sm³)이 가장 높게 나타났고, 다음으로는 Cu(10.42avg. mg/Sm³), Pb(7.23avg. mg/Sm³), Cr(6.29avg. mg/Sm³), Ni(5.37avg. mg/Sm³) Cd(0.03avg. mg/Sm³) 순으로 나타났다. SCR

Table 4. Concentration of the hazardous heavy metals in the coal used during the sampling of the tested plant (Unit: mg/kg)

Item	Sample No.	Pb	Cd	Cu	Ni	Cr	Zn
Coal (Fuel feeding entrance)	1	2.40	0.04	15.17	3.33	4.65	27.40
	2	3.78	0.00	14.63	4.34	5.73	52.11
	3	3.41	0.00	21.07	8.16	8.26	57.63
	Avg.	3.20	0.01	16.96	5.28	6.21	45.71

전단 PM10의 중금속 분포경향은 SCR 전단 TSP의 중금속 분포경향과는 다르게 나타났고, 농도도 증가하는 것으로 나타났다. FGD 전단과 굴뚝 PM10은 Zn(1097.20avg. 및 243.85avg. mg/Sm³)이 가장 높게 나타났고, 다음으로는 Ni(3.33avg. 및 1.62avg. mg/Sm³) 및 Cr(2.64avg. 및 0.87avg. mg/Sm³), Cu(0.57avg. 및 0.21 avg. mg/Sm³), Pb(0.44avg. 및 0.13avg. mg/Sm³), Cd(0.00avg. 및 0.00avg. mg/Sm³) 순으로 나타났다. FGD 전단 및 굴뚝 PM10의 중금속 분포경향은 FGD 전단 및 굴뚝 TSP의 중금속 분포경향과 동일하게 나타났다. 그러나 FGD 전단 PM10의 Ni, Cr, Zn의 농도는 FGD 전단 TSP의 Ni, Cr, Zn의 농도보다 더 증가하였으며, 굴뚝 PM10의 Pb, Ni 및 Zn의 농도는 굴뚝 TSP의 Pb, Ni 및 Zn의 농도보다 증가하였다.

3.5. 각 공정별 PM2.5의 중금속 농도

SCR 전단 PM2.5는 Zn(23052.66avg. mg/Sm³)이 가장 높게 나타났고, 다음으로는 Cr(35.33avg. mg/Sm³), Pb(21.77avg. mg/Sm³), Ni(15.15avg. mg/Sm³), Cu(12.81avg. mg/Sm³), Cd(1.47avg. mg/Sm³) 순으로 나타났다. SCR 전단 PM2.5의 중금속 분포경향은 SCR 입구의 TSP 및 PM10의 중금속 분포경향과 상이하게 나타났다. SCR 전단 PM2.5의 중금속 농도는 SCR 전단 TSP 및 PM10의 중금속 농도보다 증가하였다. FGD 전단 및 굴뚝 PM2.5는 Zn(2199.20avg. 및 565.61avg. mg/Sm³)이 가장 높게 나타났고, 다음으로는 Cr(3.89avg. 및 0.56avg. mg/Sm³), Ni(2.90avg. 및 0.25avg. mg/Sm³), Pb(0.37avg. 및 0.19avg. mg/Sm³), Cu(0.30avg. 및 0.10 avg. mg/Sm³), Cd(0.00avg. 및 0.00avg. mg/Sm³) 순으로 나타났다. FGD 전단 및 굴뚝 PM2.5의 중금속 분포

Table 5. Concentration of the hazardous heavy metals in TSP emitted from each process of the tested plant (Unit: mg/Sm³)

Process	sample	No.	Pb	Cd	Cu	Ni	Cr	Zn
SCR inlet	TSP	1	2.88	0.03	10.88	6.07	2.17	866.40
		2	4.92	0.00	9.69	5.30	6.31	1325.05
		3	2.57	0.00	5.82	3.54	5.98	917.48
		Avg.	3.45	0.01	8.80	4.97	4.82	1036.31
FGD inlet	TSP	1	0.37	0.00	0.76	1.42	0.91	562.28
		2	1.34	0.00	0.84	0.65	0.72	743.57
		3	0.25	0.00	1.10	6.26	1.64	967.65
		Avg.	0.66	0.00	0.90	2.78	1.09	757.84
Stack	TSP	1	0.11	0.00	0.38	0.19	0.22	213.98
		2	0.17	0.01	0.18	3.36	4.32	132.36
		3	0.03	0.00	0.12	0.22	0.17	232.51
		Avg.	0.10	0.00	0.23	1.26	0.87	192.95

Table 6. Concentration of the hazardous heavy metals in PM10 emitted from each process of the tested plant (Unit: mg/Sm³)

Process	sample	No.	Pb	Cd	Cu	Ni	Cr	Zn
SCR inlet	PM ₁₀	1	7.48	0.10	15.35	6.78	4.28	1208.79
		2	10.40	0.00	11.01	5.37	10.06	2813.58
		3	3.82	0.00	4.90	3.97	4.53	1757.32
		Avg.	7.23	0.03	10.42	5.37	6.29	1926.56
FGD inlet	PM ₁₀	1	0.43	0.00	0.79	8.82	6.49	1306.74
		2	0.27	0.00	0.41	0.36	0.77	949.64
		3	0.63	0.00	0.51	0.80	0.67	1035.21
		Avg.	0.44	0.00	0.57	3.33	2.64	1097.20
Stack	PM ₁₀	1	0.16	0.00	0.41	0.19	0.36	212.89
		2	0.04	0.00	0.17	4.43	1.83	161.37
		3	0.20	0.00	0.06	0.23	0.43	357.30
		Avg.	0.13	0.00	0.21	1.62	0.87	243.85

경향은 FGD 전단 및 굴뚝 TSP 및 PM10의 중금속 분포경향과 매우 상이하였다. FGD 전단 PM2.5는 Cr 및 Zn의 농도가 FGD 전단 TSP와 PM10의 농도보다 더 증가하였으며, 굴뚝 PM2.5는 Pb 및 Zn의 농도가 TSP 및 PM10의 Pb 및 Zn의 농도보다 더 증가하였다.

모든 공정 및 모든 입경에서 Zn의 농도가 월등히 높았고, Cd의 농도가 가장 낮게 나타났다. 이것은 1차적으로는 연소된 석탄의 성분에 의한 영향 때문으로 여겨진다. 이와 같은 경향은 기존문헌에서도 동일하게 나타나고 있다¹⁷⁻²⁰⁾. 또한 각 공정에서 입경 별 중금속 농도변화는 해당 중금속이 산화물, 염화물, 황산염 등과 같은 화합물로 이루어져 있기 때문에 각 화합물의 거동이 각 공정에서의 연소가스 온도(SCR 전단: 350°C 이상, FGD 전단: 약 150°C, 굴뚝: 약 100°C)의 영향을 받기 때문으로 판단된다. 연구대상 중금속의 농도는 ESP 과정 후에 감소했는데, ESP에서 미세입자의 제거과정에 의한 것으로 보인다. 따라서 석탄 중금속의 함량은 TSP의 중금속 농도에 영향을 미치고 가스온도와 제거과정은 TSP, PM10, PM2.5의 중금속 거동에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

3.6. 각 공정별 TSP, PM10, PM2.5의 중금속 분포

Fig. 3은 각 공정에서의 TSP, PM10, PM2.5의 중금속 분포비율을 나타내고 있다. Pb의 분포비율은 SCR 전단의 TSP는 약 11%, PM10은 약 22%, PM2.5는 약 67%로 SCR 전단에서는 PM2.5의 Pb 비중이 높게 나타났다. FGD 전단의 TSP는 약 45%, PM10은 약 10%, PM2.5는 약 25%로 TSP에서 Pb 비중이 높게 나타났다. 굴뚝의 TSP는 약 25%, PM10은 약 30%, PM2.5는 약

45%로 PM2.5에서 Pb 비중이 높게 나타났다. Pb는 연소가스 중 입자상물질이 ESP를 지나면서 PM2.5에서의 비중은 감소하고, TSP 및 PM10에서의 비중이 증가하는 것으로 나타나다가, FGD를 지나면서는 다시 PM2.5에서의 비중이 증가하고 TSP에서의 비중이 감소하는 것으로 나타났다. Cd의 분포비율은 SCR 전단의 TSP는 약 1%, PM10은 약 2%, PM2.5는 약 97%로 SCR 전단에서는 PM2.5의 Cd 비중이 높게 나타났다. FGD 전단과 굴뚝에서는 TSP, PM10, PM2.5 모두에서 Cd이 검출되지 않았다. Cd는 연소가스 중 입자상물질들이 ESP 및 FGD를 지나면서 대부분이 제거되고 있었다. Cu의 분포비율은 SCR 전단의 TSP는 약 28%, PM10은 약 32%, PM2.5는 약 40%로 SCR 전단에서는 PM2.5의 Cu 비중이 높게 나타났다. FGD 전단의 TSP는 약 51%, PM10은 약 31%, PM2.5는 약 18%로 TSP에서 Cu 비중이 높게 나타났다. 굴뚝의 TSP는 약 42%, PM10은 약 39%, PM2.5는 약 19%로 TSP에서 Cu 비중이 높게 나타났다. Cu는 연소가스 중 입자상물질이 ESP 및 FGD를 지나면서 PM2.5의 Cu 비중은 감소하고 TSP의 Cu 비중은 증가하는 것으로 나타났다. Ni의 분포비율은 SCR 전단의 TSP는 약 19%, PM10은 약 21%, PM2.5는 약 40%로 SCR 전단에서는 PM2.5의 Ni 비중이 높게 나타났다. FGD 전단의 TSP는 약 31%, PM10은 약 27%, PM2.5는 약 32%로 입경 별 비중차이가 크게 나타나지 않았다. 굴뚝의 TSP는 약 40%, PM10은 약 42%, PM2.5는 약 8%로 TSP 및 PM10에서 Ni 비중이 높게 나타났다. Ni는 연소가스 중 입자상물질이 ESP 및 FGD를 지나면서 PM2.5의 Ni 비중은 감소하고 TSP 및 PM10의 Ni 비중이 증가하는

Table 7. Concentration of the hazardous heavy metals in PM2.5 emitted from each process of the tested plant (Unit: mg/Sm³)

Process	sample	No.	Pb	Cd	Cu	Ni	Cr	Zn
SCR inlet	PM _{2.5}	1	10.09	4.41	13.18	7.55	10.29	12383.80
		2	15.23	0.00	12.12	6.80	25.96	22408.49
		3	40.44	0.00	13.14	31.11	69.74	34365.69
		Avg.	21.77	1.47	12.81	15.15	35.33	23052.66
FGD inlet	PM _{2.5}	1	0.22	0.00	0.40	0.76	2.03	2600.09
		2	0.33	0.00	0.16	6.42	7.23	1376.36
		3	0.57	0.00	0.35	1.51	2.42	2621.15
		Avg.	0.37	0.00	0.30	2.90	3.89	2199.20
Stack	PM _{2.5}	1	0.23	0.00	0.23	0.35	0.65	717.15
		2	0.23	0.00	0.00	0.20	0.33	310.19
		3	0.10	0.00	0.07	0.18	0.69	669.47
		Avg.	0.19	0.00	0.10	0.25	0.56	565.61

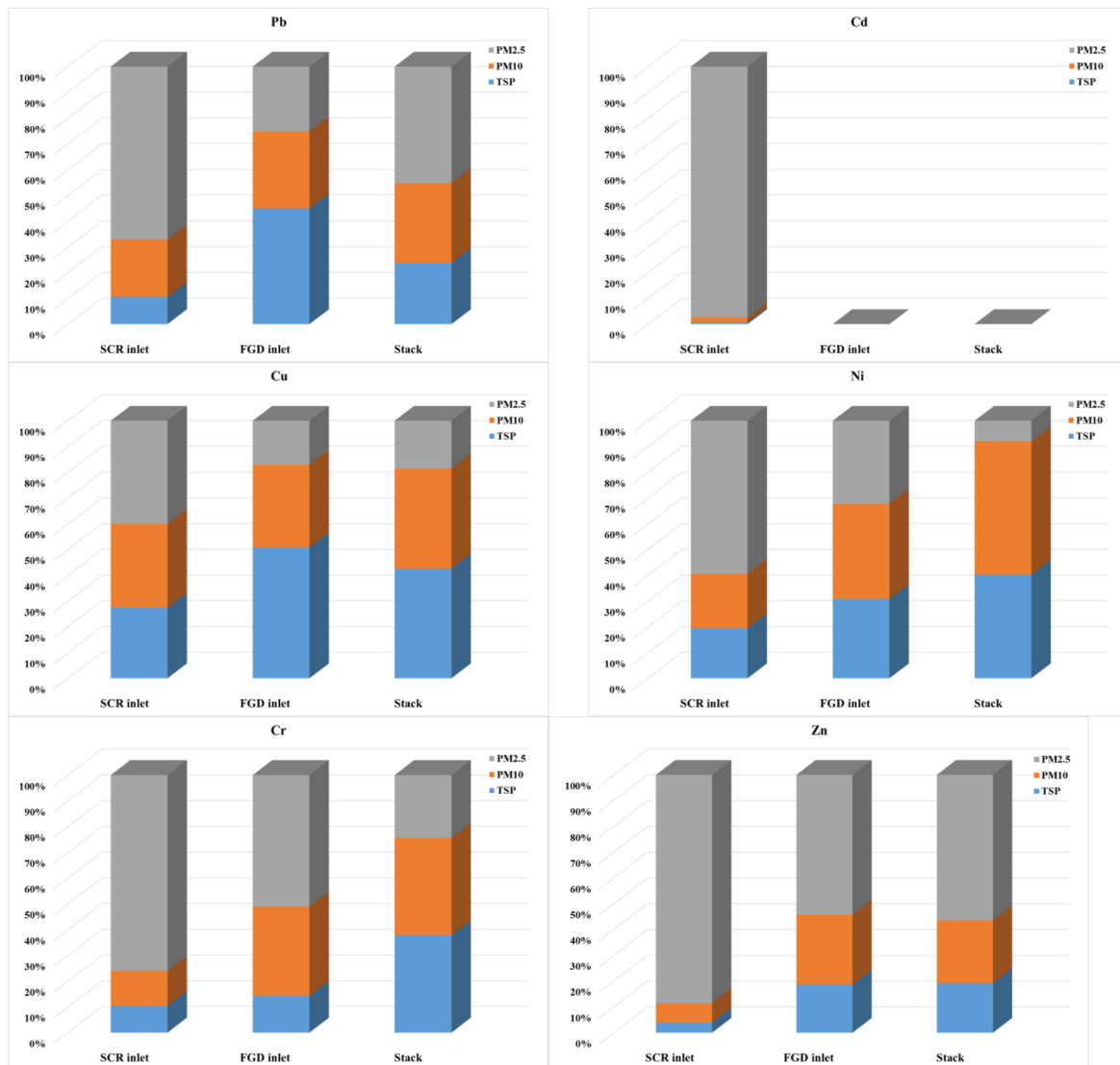


Fig. 3. Proportion of hazardous heavy metal in TSP, PM10, PM2.5 emitted from each process.

것으로 나타났다. Cr의 분포비율은 SCR 전단의 TSP는 약 10%, PM10은 약 13%, PM2.5는 약 77%로 SCR 전단에서는 PM2.5의 Cr 비중이 높게 나타났다. FGD 전단의 TSP는 약 15%, PM10은 약 34%, PM2.5는 약 51%로 PM2.5의 Cr 비중이 높게 나타났다. 굴뚝의 TSP는 약 38%, PM10은 약 37%, PM2.5는 약 25%로 TSP 및 PM10의 Cr 비중이 높게 나타났다. Cr은 연소가스 중 입자상물질이 방지시설들을 지나면서 PM2.5의 Cr 비중은 감소하고 TSP 및 PM10의 Cr 비중이 증가하는 것으로 나타났다. Zn의 분포비율은 SCR 전단

의 TSP는 약 4%, PM10은 약 7%, PM2.5는 약 89%로 SCR 전단에서는 PM2.5의 Zn 비중이 높게 나타났다. FGD 전단의 TSP는 약 19%, PM10은 약 26%, PM2.5는 약 55%로 PM2.5의 Zn 비중이 높게 나타났다. 굴뚝의 TSP는 약 19%, PM10은 약 25%, PM2.5는 약 56%로 PM2.5의 Zn 비중이 높게 나타났다. 그러나 Zn은 연소가스 중 입자상물질이 방지시설들을 지나면서 PM2.5의 Zn 비중은 감소하고 TSP 및 PM10의 Zn 비중이 증가하는 것으로 나타났다.

일반적으로 SCR 전단에서 PM2.5의 유해중금속 비중

이 높은 것은, UNECE에서 보고한 것과 같이, 입경이 작을수록 유해중금속의 함량이 높음을 확인할 수 있었다¹⁷⁾. 연소가스가 ESP를 지나면서 입자들이 제거되어 FGD 전단에서는 상대적으로 TSP 및 PM10의 유해중금속 비중이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 ESP를 지난 연소가스가 FGD를 지나면서 다시 입자상 물질이 다소 제거되어 굴뚝에서 배출되는 TSP, PM10, PM2.5의 중금속 분포경향이 FGD 전단에서와는 다른 경향을 나타냈다. 굴뚝에서의 TSP에는 Pb 25%, Cd 0%, Cu 42%, Ni 40%, Cr 38%, Zn 19%로 휘발도가 낮은 물질(Pb, Cd, Zn 등)은 TSP에서의 비중이 낮았고, 휘발도가 높은 물질(Cu, Ni, Cr 등)은 TSP에서의 비중이 상대적으로 높았다. 그러나 TSP의 비중이 약 38-42%로 약 60% 이상이 PM10 및 PM2.5로 배출되고 있는 것으로, 굴뚝에서 배출되는 먼지 중 유해중금속은 PM10 및 PM2.5에 의해 배출되고 있음을 의미하고 있다.

4. 결 론

석탄화력발전시설 1기를 대상으로 모든 공정에서 배출되는 TSP, PM10, PM2.5의 배출특성 및 유해 중금속 분포특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 석탄화력발전시설에서 배출되는 입자상 물질 중 총 먼지 제거효율은 99.8%, PM10 제거효율은 99.5%로 Rentz 등이¹⁸⁾ 제시한 석탄연소시설 전기집진설비의 분진 제거효율 99.5% 이상을 만족하고 있으나, PM2.5에 대한 제거효율은 97.3%로 TSP 및 PM10 제거효율에 비해 낮은 제거효율을 나타내고 있었다. 이는 석탄화력발전시설에서 배출되는 입자상의 물질은 대부분이 PM2.5 이하임을 알 수 있었다. 그러므로 PM2.5의 배출저감을 위한 방지시설의 개선이 필요하다고 판단된다. 이렇게 입경이 작은 입자상의 물질에는 유해중금속이 많이 함유되어 배출되는 것으로 보고되고 있는데¹⁷⁾, 본 연구의 결과와 같이 입경이 작은 물질들의 배출비중이 높으므로 그와 더불어 유해중금속의 배출비중도 높게 나타나고 있었다. 배출되는 입자상 물질 중 60% 이상이 PM10 이하의 물질로 휘발도가 낮은 Pb 및 Zn은 약 80%가, 휘발도가 높은 Cu, Ni, Cr은 약 60%가 PM10 및 PM2.5에 의해 배출되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 미세먼지의 유해중금속 함량을 줄이기 위해서는 유해중금속의 함량이 낮은 석탄의 사용과 더불어 PM2.5의 제거효율이 99.5% 이상이 되는 방지시설로의 구축이 필요하다.

참고문헌

1. 환경부, “대기환경보전법”, 2015.
2. 국립환경과학원, “대도시 대기질 관리방안 연구 - 미세먼지 생성과정 규명 및 저감대책 수립”, 2006.
3. 환경부, “환경정책기본법”, 2017.
4. 국립환경과학원, “국가대기오염물질배출량”, 2014.
5. C. Ehrlich, G. Noll, W. D. Kalkoff, G. Baumbach and A. Dreiseidler, “PM10, PM2.5 and PM1.0-Emissions from industrial plants-Results from measurement programmes in Germany”, *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 6236-6254.
6. I. M. Smith and L. L. Sloss, “PM10/2.5-emission and effects”, *IEA Coal Research Report*, 1998, London.
7. G. C. England, B. Zielinska and K. Loss, “Characterizing PM2.5 emission profiles for stationary source-Comparison of traditional and dilution sampling techniques”, *Fuel Proc. Technol.*, 2000, 65-66, 177-188.
8. L. L. Sloss, “The importance of PM10/2.5 emission”, *IEA Clean Coal Center Report*, 2004, London.
9. H. N. Soud and Z. Wu, “East Asia-air pollution control and coal fired power generation”, *IEA coal research report*, 2000, London.
10. United Nations Economic Commission for Europe (UNECE), “Heavy metal emission - Long range transboundary air pollution”, 1995.
11. 환경부, “ES 01112.1-배출가스 입자상 물질 채취방법”, 대기오염공정시험기준, 2015.
12. 환경부, “ES 01317.1a-배출가스 중 미세먼지(PM10 및 PM2.5) 채취방법”, 대기오염공정시험기준, 2015.
13. U.S.EPA, “Determining PM10 and PM2.5 Emission from Stationary Source”, EPA Method 201A, 2008.
14. U.S.EPA, “MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS”, EPA Method 3051A, 2007.
15. 국립환경과학원, “환경시험·검사 QA/QC 핸드북(제2판)”, 2011.
16. X. Liu, M. Minghou, H. Yao, D. Yu, X. Gao, Q. Cao and Y. Cai, “Effect of combustion parameters on the emission and chemical composition of particulate matter during coal combustion”, *Energy & Fuels*, 2007, 21, 157-162.
17. 국립환경과학원, “국내 배출원을 고려한 대기오염물질 성분비(speciate) 자료 구축 연구(II)”, 2009.
18. 국립환경과학원, “국내 배출원을 고려한 대기오염물질 성분비(speciate) 자료 구축 연구(III)”, 2010.
19. 국립환경과학원, “PM2.5 다량배출사업장 성분비 구축 및 관리방안 마련 연구(I)”, 2013.
20. 한국환경공단, “주요 업종별 미세먼지 배출특성 분석 결과 보고서”, 2010.