한국대기환경학회 2001 추계학술대회 논문집
Proceeding of the 32nd Meeting of KOSAE (2001)
Korean Society for Atmospheric Environment

SS1,특강) 연소장치에서의 수은의 화학물리적 특성에 관한 연구와 발생 및 배출의 최소화 기술 개발

STUDY OF MERCURY KINETICS AND CONTROL METHODOLOGIES IN SIMULATED COMBUSTION FLUE GASES

이태규
한국과학기술연구원 지구환경연구센터

1. 서 론

각종 연소기반의 오염 배출원에서의 수은을 비롯한 중금속의 배출은 많은 우려를 낳고있다. 이미 미국에서는 1990년 Clean Air Act Amendments를 통해 11개의 중금속의 (As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, and Se) 배출을 가장 효과적인 적용 가능한 기술로서 그 배출을 제어하도록 되어있다. 그 중에서도 특히 수은은 다른 중금속과는 달리 높은 휘발성, 강한 유해성, 그리고 체내에 축적이 되는 특성으로 해서 더욱 관심의 대상이 되고 있다. 또한 수은은 연소장치에서 대기중으로 배출시 다른 중금속이 입자의 형태로 배출되는 것과는 달리 주로 원소상태의 기체로 배출되는 것으로 알려져 있다.

수은의 각종 오염원에서의 배출에 관한 자료는 국내의 경우 아주 미비한 상황이다. 미국의 예를 들자면 (US EPA, 1998), 이미 인위적인 활동으로 인한 수은의 배출량이 자연적인 것을 넘어섰고, 지구 전체를 기준으로는 기체상태로 배출되는 인위적인 수은의 배출량은 연간 1,000~6,000 ton에 이르는 것으로 보고되고 있다 (Nriagu and Pacyna, 1988). 인위적인 활동에 의한 수은의 배출중에서도 각종 연소장치에서의 배출이 대부분을 차지하는데, 석탄에 의존하는 발전소들과 쓰레기 소각장치들이 그 예이다. 수은 배출량이 정량적으로 파악된 모든 연소장치에 의한 배출량이 미국의 경우 전체 배출량의 80%를 차지하는 것으로 알려져 있다 (Biswas, 1999).

수은의 배출에 있어서 아직까지도 아주 신뢰할만한 채집, 분석 방법이 없는 것은 사실이다.미국의 경우에도 계속해서 US EPA가 추천하고 인증하는 채집방법이 바뀌고 있는 실정이다. 가장 최근의 Ontario Hydro Method 도 이미 공격의 대상이 되고 있는 실정이다. 하지만 가능한 방법으로 채집, 분석한 결과는, 석탄을 원료로 하는 연소장치의 경우 주로 수은은 원소상태로 배출되는 것을 보여주고 있다. 원소상태의 수은의 경우 전자구조가 닫힌 구조를 갖고 있기 때문에 반응성이 아주 낮다. 또한 휘발성이 강하기 때문에, 기체상태에서의 산화나 물리적인 흡착을 이루어내기가 힘들다. 물리적인 흡착이 중요한 이유는 현재 가장 보편적인 수은의 배기가스에서의 제거 방법이 각종 흡착제를 이용한 것이기 때문이다. 가장 널리 사용되고 효율이 높은 것으로 알려진 활성탄의 경우도 엄밀하게는 순수한 물리적인 흡착으로만 보기는 힘들다. 수은에 특별한 chemical affinity를 가진 것으로 추정되고 있다. 산화의 경우는 일단 원소상태의 수은이 산화가 되면 (Hg[I] -> Hg[II]), 약한 산성을 띈 용액에도 훨씬 증가된 수용성을 갖게 되기 때문이다. 따라서 수은의 배출을 최소화하려는 연구는 거의 대부분 원소상태의 수은을 목표로 하고 있다. 일단 산화된 수은은 상대적으로 훨씬 용이하게 잡을 수 있기 때문이다.

이미 위에서 거론된 바와 같이 가장 보편적인 수은의 제거방법은 흡착제를 이용하는 것이다. 그 중에서도 현재는 활성탄이 가장 많이 쓰이고 있다. 활성탄은 주로 투입식 (injection method) 을 많이 쓰고 있는데, 수은의 배출농도가 높은 쓰레기 소각장치등에서는 높은 효율을 보이지만 화력발전소와 같이 아주 낮은 농도의, 그것도 원소상태의 수은으로 배출되는 경우 그 효율이 높지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 활성탄을 이용하는 경우, 높은 가격에도 불구하고, 낮은 적용온도범위, 느린 흡착속도, 낮은 재활용률등이 문제점으로 지적되고 있다.

따라서 본 연구의 목적은 활성탄을 비롯하여 기존의 흡착제들을 대신할 수 있는 새로운 흡착제를 찾아낸 후, 그 적용기술을 개발하고, 검증하며, 마지막으로 가장 효율적인 operating condition을 찾아내는

데 있다.

2. 본론 및 결과

본인이 지난 몇 년간 근무하던 Cincinnati 대학의 Aerosol and Air Quality Research Laboratory에서는 이미 수은을 제외한 다른 중금속을 제거할 수 있는 새로운 형태의 기술을 개발한 바가 있다. 그것은 기체상태에서 나노미터 크기의 흡착제 입자들을 in-situ로 생성시켜 목표로 하는 오염물질들을 흡착시키는 것이다. 이 새로운 기술의 장점은 1) 흡착제의 크기와 모양을 원하는 대로 생성시킬 수 있다는 것이며 (그림 1), 2) 생성된 흡착제들이 agglomerate의 형태를 가지며, 또한 단위 입자가 나노미터 크기를 가지기 때문에 (10~20 nm) 단위 질량당 표면적 (specific surface area)가 구 (sphere)형태의 mm 크기의 기존 흡착제들에 비해 상대적으로 높다는 것이다. 또한 fractal dimension의 수치가 낮은 open structure의 흡착제로 만들어 내기 때문에 목표로 하는 오염물질 (중금속)의 흡착제 표면으로의 접근이 용이하다는 것이며. 3) 흡착제입자의 생성으로 인해 기체의 중금속들이 작은 입자를 형성하는 것을 막을 수 있다는 데 있다. 이 것이 중요한 이유는, 백 필터나 싸이클론은 말할 것도 없고, 작은 크기의 입자들을 효과적으로 잘 제거하는 것으로 알려진 전기 집진기도 (ESP, Electrostatic Precipitator), 입자로 형성된 중금속의 일반적인 배출 크기인 150~250 nm에서는 가장 낮은 집진 효율을 갖게 된다. 이 잡기 힘든 중금속이 입자로 변환되는 것을 근본적으로 차단할 수 있다는 것은 아주 고무적인 일이다. 위에서 언급한 바와 같이 이 새로운 기술을 이용하면 흡착제를 전기 집진기나 백 필터를 통해 제거 할 수 있는 크기로 (>250nm) 만들어 낼 수 있다. 일례로 납 (Pb)의 경우, 이 새로운 기술을 이용하여 SiO_2를 in-situ로 생성시켜 100%에 가까운 제거 효율을 얻었다.

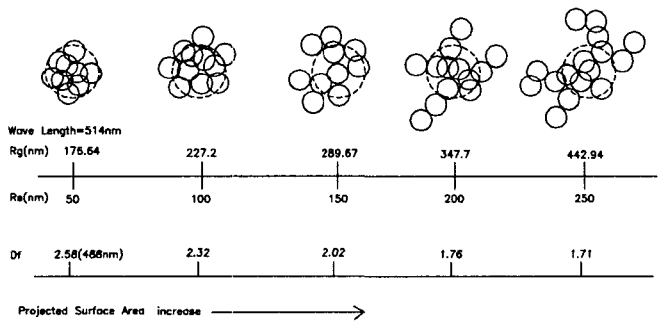


Fig. 1. Mechanistic Description of Evolution of Fractal Morphology

원소상태의 수은 같은 경우는 위에서 이미 말한 바와 같이 강한 휘발성으로 인해 일반적인 흡착제로는 제거 하기가 힘들다. 따라서 본 연구에서는 대표적으로 세 흡착원료를 이용하여 수은 제거의 가능성을 조사하였는데, 그것은 Si-, Ca-, 그리고 Ti- 이다. 제안된 기술을 이용할 시에, 각각 in-situ로 agglomerate 형태의 SiO_2, CaO, 그리고 TiO_2를 생성하게 된다. SiO_2는 Pb (납)의 제거에 있어서 탁월한 효율을 보였기 때문에, CaO는 이미 황의 제거를 위해 널리 사용되기 때문에 일석이조의 효과를 노릴 겸해서 선택되었고, 그리고 TiO_2의 경우 광촉매로서의 기능을 이용해 볼 목적으로 선택되었다.

위에서 언급된 새 기술을 이용하여 TiO_2를 in-situ 생성하여 원소상태의 수은을 제거하는 일련의 과정들이 그림 2에 나와있다. 기체 상태로 주입되는 Ti의 precursor는 바로 고온에서 TiO_2로 산화되고 반응온도가 떨어지면서 기체에서 고체의 나노미터 크기의 입자들을 생성하기 시작한다 (nucleation). 이 단위 입자들은 그 후에 condensation, coagulation, sintering등의 process를 거쳐 그림 3과 같은 agglomerate들을 생성한다.

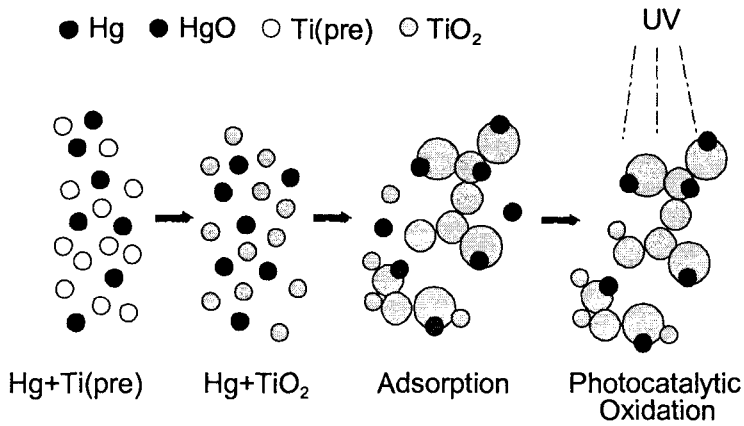


Fig. 2. Mechanistic Description of Hg Uptake by In-Situ Generated TiO2+uv

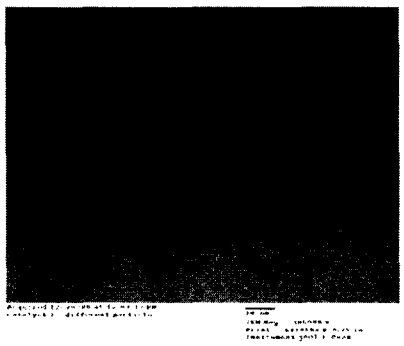


Fig. 3. In-situ로 생성된 agglomerate형태의 흡착입자

이 때 기체의 원소수은들이 TiO_2입자표면에 흡착되나, 휘발성으로 인해 곧 탈착된다. 그러나, TiO_2입자들에 자외선 (uv)를 쐬어주게 되면 TiO_2 특유의 광반응성으로 인해 표면에 OH 라디칼을 형성하고 이것이 원소수은을 산화시킴으로써 TiO_2와 HgO사이에 강한 화학결합을 생성하여, 배가스로부터 원소수은을 제거하게 된다. 이 TiO_2-HgO 복합물은 그 후로도 크기와 형태의 조절을 통해 가장 높은 효율로 제거가 되게끔 engineering을 할 수 있다. 그림 4는 본 연구에 사용된 실험장치이다.

표 1에서 볼 수 있듯이 TiO_2+uv의 경우가 100%에 가까운 제거 효율을 보이며 가장 효과적으로 원소수은을 제거하는 것을 볼 수 있다. 이것은 화력발전소와 같이 저농도로 원소수은을 배출하는 경우에 있어서 아주 고무적인 결과이다.

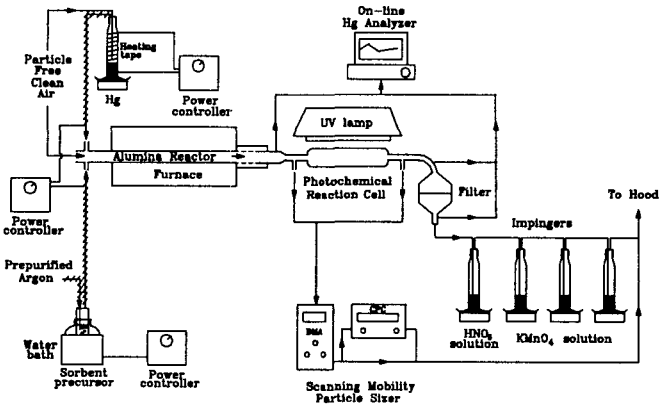


Fig. 4. Schematic Diagram of the Experimental Setup

Table 1. Hg Capture Efficiency of Various Sorbent Materials Tested

	without SO_2	with SO_2
◆TiO_2 only:	< 2%	< 2%
◆TiO_2 with UV:	98.6%	55 ~ 64%
◆CaO with and without UV:	33.2%	18 ~ 24%
◆SiO_2 with and without UV:	~ 0%	~ 0%

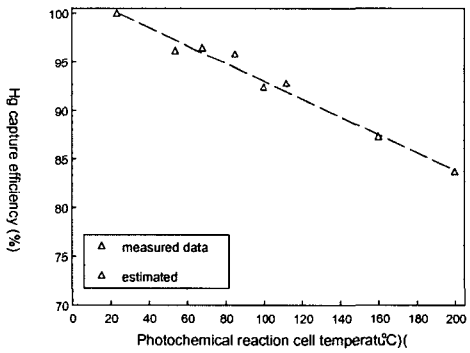
표2의 결과는 석탄 연소시에 발생하는 실제의 배가스에 가깝게 simulation 하기 위해 가장 큰 비중을 차지하는 황과 염소를 주입한 경우이다. 황의 경우, active site을 수은과 황이 나누어 가졌기 때문에 수은만의 제거 효율은 조금 낮아졌으나 주입되는 TiO_2의 양을 아주 조금만 증가시킴으로써 고효율을 다시 회복할 수 있었다. 염소의 경우는 기체상태의 수은을 산화시키는 효과를 가져옴으로써 오히려 원소수은의 제거 효율 증가를 가져온 것으로 사료된다 (표 2).

본 연구에서는 자외선 램프를 이용하여 자외선을 주사하였지만 실제 발전소의 경우는 전기집진기에서 발생되는 코로나에서 (corona) 충분한 세기의 자외선이 방출되기 때문에 특별한 부속장치 없이 그대로 이 기술을 적용할 수 있을 것이라 기대된다. 또한 배가스가 전기집진장치를 들어갈 때의 온도는 보통 섭씨 150~200도 사이이다. 그 온도에서 어느 정도 효율을 가지는지를 알아보기 위한 실험을 수행한 결과가 그림 5에 나와있다.

Table 2. Hg Transformation in the Presence of Chlorine Species

System	Elemental Hg removal efficiency [%]			
Air + Hg + HCl*	12.61			
Air + Hg + HCl + UV*	17.39			
Air + Hg + HCl + Ti*	77.17			
Air + Hg + HCl + Ti + UV*	94.78			
Air + Hg + HCl + Ti + UV				
Initial HCl inlet concentration [ppm]	0	27.8	83.4	139
Elemental Hg removal efficiency [%]	85.81	92.9	94.33	96.81

Air flow rate through the Hg washing bottle: 20 cc/min
Water bath temperature of the Hg washing bottle: 24 ℃($C_{Hg,o}$ = ~ 6.5 : g/m^3)
Ar flow rate through the Ti precursor bubbler: 250 cc/min
Water bath temperature of the Ti precursor bubbler: 85 ℃
* HCl concentration: 55.6 ppm



Typical Flue Gas Temperature Entering the ESP: 140 ~ 180 °C

Fig. 5. Hg Removal Efficiency at the Elevated Reaction Temperature

TiO_2+uv가 원소수은 제거에 효과적임이 밝혀진 후에, 이산화티타늄을 이용한 원소수은의 제거 반응에 대한 기초연구를 수행하였다. 반응속도상수, activation energy, 반응차수 등이 구하여 졌다 (표 3).

Table 3. Kinetic Study of Hg Uptake by TiO2+uv

Type of TiO_2	In Situ Generated		Degusa P25 (0.001g)	Aerosol Route (0.001g)
á	1.06		1.41 ~ 1.42	
å	0.390		0.380 ~ 0.384	
Temperature Range [℃]	24 ~ 80	110 ~ 130	24 ~ 70	24 ~ 70
Controlling Process	surface reaction	adsorption	adsorption	adsorption
E_a +	10.77	-25.96	-32.67	-40.38
A *	$1.84 \cdot 10^{-9}$	$1.24 \cdot 10^{-9}$	$9.57 \cdot 10^{-12}$	$9.63 \cdot 10^{-12}$
k_{app}(24 ℃) *	$2.32 \cdot 10^{-11}$	-	$1.94 \cdot 10^{-12}$	$1.34 \cdot 10^{-12}$
k_{app}(70 ℃) *	$4.22 \cdot 10^{-11}$	-	$3.21 \cdot 10^{-13}$	$1.21 \cdot 10^{-13}$

+ [kJ/mol]

** $[(m^2/g)^{-1}(\mu g/m^3)^{-}$ ($W/cm^2)^{-}$ $(sec)^{-1}$

참고문헌

U.S. Environmental Protection Agency, Mercury Study Report to Congress, EPA Report; EPA-452/R-97-003, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Washington, DC (1998).

Nriagu, J. O. and J. M. Pacyna, A Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Water and Soils by Trace Metals, Nature, 333, 134 (1988).

Biswas, P. J. Air Waste Mgmnt. Assocn. 1999, 49, 1469-1473.