

## 4E1) 수은 신흡착제 KMS-1의 원소수은 흡착 특성 Elemental Mercury Adsorption with Novel Sorbent KMS-1

백점인 · 안희수 · 양완섭 · 장경룡 · 이시훈<sup>1)</sup>  
전력연구원, <sup>1)</sup>한국에너지기술연구원

### 1. 서 론

석탄에는 탄소, 질소, 황 등의 성분 외에도 염소, 수은, 비소 등 인체에 유해한 미량의 유해대기오염물질이 포함되어 있다. 이러한 미량 유해대기오염 물질은 석탄의 연소과정에서 가스로 방출되며 가스 정제 설비를 거치면서 상당량이 제거되고 일부는 최종적으로 대기로 배출된다. 미국의 환경부에서는 미량의 유해 대기오염물질을 Hazardous Air Pollutants(HAPs)라고 명명하고 이중 14개 항목에 대해서는 주의해서 살펴보아야할 물질로 선정한 후 배출실태 및 유해성을 조사하였다. 이러한 조사과정에서 유해성이 가장 두드러진 수은에 대해서는, 2003년말에 배출 규제안을 만들었고 2004년말까지 규제안을 확정하여 2007년말부터 수은을 배출하는 산업체가 이 규정을 준수하도록 할 예정이다. 규제대상 산업체 안에는 석탄을 대량으로 소비하고 있는 발전소나 제철소가 포함되어 있다. 이에 따라 대용량의 석탄 보일러 배가스 중에 저농도로 포함되어 있는 수은을 제거하기 위한 기술개발을 서두르고 있다. 미국 발전소의 약 75%는 연소 배가스를 정제하기 위한 설비로 입자제거 장치만 설치되어 있기 때문에 이에 적합한 수은 저감기술로 흡착제 분사 방법을 선택하고 있다. 흡착제 분사방식에서 주로 고려되고 있는 흡착제는 활성탄이다. 하지만 현재로서는 배가스 중에 ppb 수준으로 포함되어 있는 수은을 원하는 수준만큼 제거하기 위해서는 많은 양의 활성탄이 투입되어야 하고, 이는 전력생산단가의 상승과 fly ash 중의 탄소성분의 증가에 따른 ash 이용을 저하를 가져올 수 있다는 문제점을 안고 있다. 따라서 흡착제의 투입량을 줄이고 fly ash의 재활용에도 문제가 없도록 하기 위하여 고성능의 흡착제를 개발하고 있다.

본 연구에서는 현재 산업 폐기물로 분리되어 처리되고 있는 물질을 표면처리하여 만든 수은 신흡착제의 원소수은 제거효율을 고정층 반응기에서 실험하였다. 원료물질의 수은 제거효율은 원료물질이 생성과정에서 가지게 되는 표면에서의 산성 성분의 양이나 세기와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다. 활성화 과정을 이용하여 원료물질의 표면적을 증대시킨 재료는 상용 활성탄이 가지는 반응초기 최대 수은 제거효율과 비슷한 성능을 나타내었다.

### 2. 연구 방법

대용량 석탄 보일러 배가스 중의 수은 제거를 목적으로 사용하고자 하는 분사용 흡착제는 보일러 후단으로부터 입자제거장치 사이에서 배가스와 접촉할 수 있는 시간이 불과 1-2초 정도로 아주 짧기 때문에 흡착용량보다는 반응시간을 짧게 하는 것이 더 중요하다. 따라서 흡착용량과 반응속도를 높이기 위하여 황이나 요오드 등의 화학물질을 첨착하거나 산수용액으로 처리하여 흡착제의 표면을 개질하였다. 본 연구에서는 고정층 반응기를 이용하여 원료 물질과 이를 여러 가지 방법으로 표면처리 하였을 때, 그리고 활성화를 통하여 표면적을 증대시켰을 때 수은 흡착특성이 어떻게 변화하는가를 살펴보았다. 고정층 반응기 실험 장치에서 원소수은은 VICI Metronics Inc.사의 mercury permeation device를 사용하여 공급하였다. 총 반응가스 유량은 약 1.65 L/min이었으며 반응기로 공급되는 수은의 농도는  $28 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 100/325 mesh (44-149 micron)의 흡착제 60 mg이 충전된 1/2" 석영관 반응기를 거친 반응가스 중의 수은농도를 Mercury Instrument사의 원소수은 분석기인 VM3000으로 연속적으로 측정하였다. 반응기는 공기흐름조를 이용하여 130°C로 일정하게 유지하였고 흡착제가 충전된 반응기 앞쪽에 유리구슬이 충전된 관을 두어 반응가스가 반응온도로 충분히 예열되도록 반응장치를 구성하였다.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로 수은에 대해 흡착량이 아주 큰 흡착제의 경우 수은 흡착이 포화상태에 이르는 파과곡선을

얻는데는 수시간에서 수일이 걸린다. 본연구에서는 대용량 배가스에서 저농도로 포함되어 있는 수은을 불과 1-2초만에 제거하기 위한 분사용 흡착제의 경우 초기 수은 제거율이 가장 중요하다고 판단하고 흡착제의 과과곡선을 초기 최대 수은제거효율에 관심을 두고 관찰하였다.

표 1에 실험에 사용된 여러 가지 흡착제의 수은제거효율 실험결과를 정리하였다. KMS-1A와 KMS-1B는 같은 종류의 산업폐기물이나 시료 채취 장소와 원재료의 화학적 성분 함량이 다르다는 차이가 있다. KMS-1A에 대해서는 아무 처리도 하지 않은 원료물질, 원료물질을 초순수로 세척하고 건조한 재료, 원료물질을 6N 질산 수용액으로 6시간 처리하고 초순수로 세척한 후 건조시킨 재료, 그리고 원료물질을 활성화시켜 표면적을 증대시킨 재료에 대해 각각의 초기 최대 수은제거효율을 비교하여 보았다. KMS-1B는 아무 처리도 하지 않은 원료물질, 원료물질을 활성화시켜 표면적을 증대시킨 재료의 초기 최대 수은제거효율을 비교하여 보았다.

KMS-1A의 실험 결과에서 아무 처리도 하지 않은 재료의 초기 최대 수은제거효율이 초순수로 세척하여 건조시킨 경우나 질산 수용액으로 처리한 다음 초순수로 세척하고 건조시킨 경우보다 더 높게 나타났다. 이에 대한 원인을 분석하기 위하여 실험에 사용한 각 재료를 1g sample/100 ml H<sub>2</sub>O 비율로 초순수에 넣고 교반한 후 용액의 pH를 측정하였다. 그 결과 용액의 pH가 낮을수록 수은제거효율이 높게 나타났다. 이는 재료 표면에 있던 산성 성분이 세척 과정에서 없어짐으로서 원수수은을 흡착시키는 데 불리하게 작용하였음을 의미하며, 흡착제의 표면에 산성 성분이 양이 많고 세기가 강할수록 수은 흡착에 유리하다는 것을 간접적으로 보여준다. KMS-1B의 경우 원료물질을 같은 방법으로 처리한 후 용액의 pH를 측정한 결과 KMS-1A보다 높게 나타났으며, 이로부터 KMS-1B의 초기 최대 수은 제거효율이 KMS-1A보다 낮게 나타난 현상을 같은 맥락에서 해석할 수 있다.

KMS-1A와 KMS-1B를 활성화시켜 표면적을 증대시킨 경우, BET 표면적은 두 재료가 비슷하였으나 수은제거효율은 KMS-1A를 활성화한 재료가 더 높게 나타났다. 이에 대한 원인은 두가지로 해석할 수 있다. 첫 번째는 원료물질 중에 포함되어 있던 황성분의 함량이 KMS-1A가 더 높으며 활성화 후에도 여전히 황함유율이 여전히 더 높기 때문에 수은을 더 많이 흡착할 수 있다는 것이고, 두 번째는 활성화 과정에서 KMS-1A가 KMS-1B보다 수은 흡착에 유리한 기공 분포를 형성한 때문인 것으로 판단되며 이에 대한 분석은 기공크기 분포자료로부터 해석할 예정이다. KMS-1A의 경우 상용활성탄인 Calgon사의 BPL이나 Norit사의 GAC1240과 비슷한 초기 최대 수은제거효율을 나타내었다.

이상의 연구결과로부터 산업폐기물인 KMS-1을 대용량 석탄보일러 배가스 중의 미량의 수은을 제거하기 위한 분사용 흡착제로서 활용할 수 있다는 가능성을 확인하였으며, 향후 다른 화학처리법과 활성화 과정의 최적화 등에 대한 연구를 진행할 계획이다.

Table 1. Elemental mercury adsorption results of several sorbents ( $C_0 = 28 \pm 3 \mu\text{g Hg/m}^3$ , 130°C)

Sorbent	Initial maximum Hg removal efficiency (%)	C/C <sub>0</sub> after 5 min (%)	pH of the solutions of g sorbent/ 100 ml H <sub>2</sub> O	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	S content (%)
KMS-1A (as received)	18	95	2.7	4.3	7.7
KMS-1A (washed with H <sub>2</sub> O)	3	99	6.8	-	-
KMS-1A (treated with 6N HNO <sub>3</sub> )	3	99	6.8	-	-
KMS-1A (activated)	25	89	-	47.2	5.0
KMS-1B (as received)	4	97	3.4	7.5	1.2
KMS-1B (activated)	6	96	-	50.6	3.0
Calgon BPL AC	26	91	-	960	-
Norit GAC1240 AC	21	94	-	-	-

## 사 사

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.