

저온 플라즈마 반응에 의해 생성된 반응활성종을 이용한 원소상 수은의 제거

정 주 영 · 정 종 수
한국과학기술연구원 환경공정연구부
(2005년 11월 22일 접수; 2006년 4월 14일 채택)

Removal of Gaseous Elemental Mercury Using Reactive Species Produced by Dielectric Barrier Discharge

Ju-Young Jeong and Jong-Soo Jurng

Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea
(Manuscript received 22 November, 2005; accepted 14 April, 2006)

Removal of elemental mercury (Hg^0) with the reactive species produced from dielectric barrier discharge (DBD) was studied. We investigated the effect of operating parameters such as the applied voltage, residence time, initial concentration and co-existence of other pollutants. The removal of Hg^0 was significantly promoted by an increase in the applied voltage of the DBD reactor system. It is important to note that at the same input power, the removal efficiency of Hg^0 was much higher than that of NO gas. These results imply that if the DBD system is used as a NOx treatment facility, it is capable of removing Hg^0 simultaneously with NOx.

Key Words : Mercury, DBD, Reactive species, Ozone, Plasma

1. 서 론

소각로 및 발전소에서 대기 중으로 배출되는 수은은 높은 독성과 생물에 축적되는 특성 때문에 최근 세계적으로 큰 환경적 관심을 모으고 있으며, 여러 선진국에서는 이미 배출가스 중 수은의 배출규제를 엄격히 하고 있다. 미국은 수은화합물을 189개의 유해성 대기오염물질(HAPs)중 하나로 분류하여 배출가스 중의 농도를 $0.08mg/Nm^3$ 이하로 제한하고 있고, 유럽의 경우는 $0.05mg/Nm^3$ 으로 규제하며, 독일은 1990년 17th BImSchV로 수은배출에 대한 규제가 강화되어 현재는 $0.03mg/Nm^3$ 으로 타 선진국에 비해서도 상당히 엄격하다^{1,2)}. 한편 국내에서도 소각시설 및 화력발전소 등 대기배출시설의 수은 배출허용기준을 설정·관리하고 있으며, 2005년 1월부터 소각설비에 대해서 $0.1mg/Nm^3$ 로 기준이 강화

되었으나, 발전설비 등 일반산업설비 배출가스에 대해서는 $5mg/Nm^3$ 기준을 유지하고 있어, 규제가 상대적으로 느슨한 편이다³⁾.

연소가스 배출시설에서 가스상 수은은 주로 원소상 수은(Hg^0)과 산화수은(Hg^{+2})의 형태로 대기 중에 배출된다. 이때 산화수은의 경우는 주로, $HgCl_2(g)$, $HgO(s,g)$, $HgSO_4$ 등으로 존재하는 것으로 알려져 있다. 반면 입자상 물질 중에 포함된 수은은 전체의 약 10% 미만인 것으로 보고되고 있다⁴⁾. 입자상 수은의 대부분은 전기집진장치(Electrostatic precipitators)나 백 필터(Bag filter)에 의해 효과적으로 제거가 가능하고, $HgCl_2(g)$, $HgO(s,g)$ 와 같은 산화수은의 경우도 비교적 수용성이 높으므로 세정집진장치와 같은 배출가스 후처리 설비에 의해 용이하게 제거할 수 있다. 반면, 원소상 수은은 난수용성, 높은 휘발성 및 화학적 안정성 등의 특성 때문에 기존 후처리 설비로는 제거가 어려운 실정이다.

연소가스 중의 원소상 수은의 처리 방법으로는 활성탄을 이용한 흡착기술이 주로 이용되어 오고 있다^{5~7)}. 이 방식은 분말상 활성탄을 전기집진기 또

Corresponding Author : Jong-Soo Jurng, Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea
Phone: +82-2-958-5688
E-mail: jjurng@kist.re.kr

는 백 필터 전단에 분사하는 방법과 배출가스 세정의 최종 단계에 흡착층을 설치하는 방법으로 구분할 수 있다. 현재 대형 소각시설에서 많이 적용되고 있는 흡착제 분사 방식과 흡착층 설비 등은 운영비용이 비싸고, 적용 온도범위가 넓지 않고, 수은을 흡착한 폐 활성탄의 2차 처리 문제 등이 단점으로 지적되고 있으며, 게다가 원소상 수은의 흡착 효율을 높이기 위해서 값이 비싼 화학적 침착활성탄을 사용하여야 한다. 최근에는 UV 광원 및 광촉매 등에서 발생하는 각종 반응활성종을 이용하여 원소상 수은을 산화시키고, 산화된 수은을 기존 후처리 설비에 의해 제거하는 연구도 시도되고 있다. 이태규 등^{7,9)}은 소각로에서 광촉매 입자를 in-situ로 생성시킨 후 광촉매 표면에서 발생하는 라디칼을 이용해 원소상 수은을 산화·흡착시켜 제거하는 기술에 대해 보고하였다. 이 기술은 기존의 전기집진기 운영시 발생하는 UV를 활용할 수 있기 때문에 성능과 경제적으로 우수한 기술로 평가되고 있다. 한편, 저압수은 램프를 이용해 254 nm의 UV를 연소가스 중에 조사하여 수은을 제거하는 기술이 보고되고 있다^{10,11)}. 이 기술은 단파장의 UV에 의해 여기된 수은과 공기 중의 산소와의 반응에 의해 생성된 오존이 재차 여기된 수은과 연쇄 반응함으로써 산화수은(HgO)이 생성되는 원리를 이용한 방식이다.

본 연구에서는 다양한 반응활성종을 활용한 원소상 수은의 산화제거 기술에 대해 검토하였으며, 반응활성종을 생성시키는 방식으로 저온 플라즈마 방식을 채택하였다. 최근 이 플라즈마 공정을 이용하여 연소가스중 대기오염물질을 제거하기 위한 연구

가 활발히 진행되고 있다¹²⁻¹⁵⁾. 대표적인 예가 연소가스 배출시설에서 저온 플라즈마를 이용한 탈황·탈질 공법으로 대기압 조건에서 플라즈마 방전을 일으켜 배연가스에 포함된 SO₂ 및 NO_x를 제거하는 기술이다. 이 방식은 가스 중에 고전압 펄스를 발생시켜 배가스 내의 산소, 질소, 수분 등으로부터 다양한 라디칼을 생성시켜 배가스 중의 SO₂ 및 NO_x를 각각 황산(H₂SO₄)와 질산(HNO₃)로 산화시킬 수 있다. 저온 플라즈마 기술은 건식공정으로 기존의 전기집진기와 동일한 선-평판 구조를 사용할 수 있기 때문에 초기 투자비용이 저렴하고, 반응기의 설계도 비교적 간단하며, 대규모 장치가 가능하여 주로 연소 배기가스 처리 기술로 개발이 활발히 진행되고 있다. 그러나 국내·외에서 플라즈마 반응에 의해 생성된 반응활성종을 이용하여 원소상 수은의 제거에 적용한 연구 사례는 보고되고 있지 않다.

본 연구는 저온플라즈마 반응에 의해 반응기 내에 생성시킨 반응활성종에 의해 원소상 수은을 산화제거할 수 있는지 조사하기 위한 연구이다. 즉, 다양한 반응활성종에 의해 원소상 수은을 기존의 후처리 설비에 의해 제거할 수 있는 산화수은의 형태로 전환되는지를 조사하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 운전조건(체류시간, 초기농도, 인가전압)에 따른 원소상 수은의 제거 특성을 조사하였고, 또한 NO_x의 동시 제거 효과에 대해서도 검토하였다.

2. 실험 및 장치

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 나타낸다. 실험장치는 원소상 수은가스 발생부

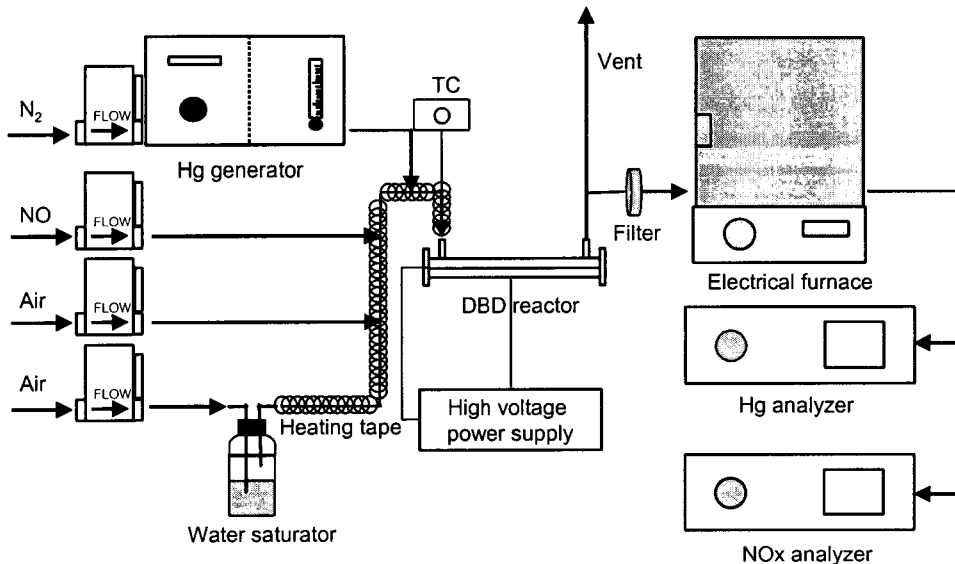


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for removing elemental mercury by DBD reactor.

및 유량 조절부, 플라즈마 반응기, 수은 측정부로 구분된다. 원소상 수은은 액상 수은을 넣은 확산 튜브(permeation tube)를 장착한 발생기(Dynacalibrator, VICI Metronics Inc.)에서 일정한 농도로 발생시켜 반응기 내로 주입하였다. NO 가스의 공급은 표준 농도로 제조된 가스를 이용하였고, 수은 함유 가스와 함께 혼합하여 반응기 내로 도입하였다.

한편, 본 연구에서 사용한 플라즈마 방식은 무성방전(Dielectric barrier discharge)으로서 반응기는 와이어/실린더형으로, 실린더의 내경이 15 mm이고, 길이는 250 mm이며, 반응기 재질은 Pyrex이다. 코로나 발생 전극은 반응기 중간에 설치된 스테인레스 선(직경 0.5mm)이며, 접지전극을 위해 반응기 외벽에 250mm의 길이를 가진 원통형의 구리판을 도포하였다. 원소상 수은 농도의 측정은 253.7nm 파장을 광원으로 사용하는 cold vapor atomic adsorption(CVAA)방식의 수은 연속측정 모니터(Mercury vapor monitor, VM-3000, Mercury Instruments Inc.)를 이용하였다. 한편, CVAA 측정 방식은 가스 중에 오존이 존재할 경우 간섭을 받기 때문에 가스를 약 400°C로 가열한 전기로를 통과시켜 오존을 선택적으로 열분해시킨 후 측정기에 도입하였다. 이때 예비실험을 통해 상기 설정온도에서는 원소상 수은 농도에는 영향을 주지 않는 것을 확인하였고, 또한 플라즈마 반응에 의해 산화된 수은이 재차 환원되는 현상도 발생하지 않았다. 배가스중 NO 가스의 측정은 연소가스 자동연속 분석 모니터(QUINTOX, Kane-May Co. Ltd.)에 의해 측정하였다. 플라즈마 반응기 내에서 생성된 입자상 물질을 제거하기 위해 반응기 후단에 고효율의 필터(HEPA)를 설치하였다.

본 실험은 수은의 제거시 공정변수의 영향을 알아보기 위해 인가전압(4KV-15KV), 체류시간(0.22초-0.55초), 초기농도(100-1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)를 변화시켜 실험을 수행하였다. 모든 실험 결과들은 3회 이상의 실험을 실시한 후 측정값의 평균치를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인가전압의 영향

플라즈마 인가전압 변화에 따른 원소상 수은의 제거효과에 대한 실험을 실시하였다. 실험은 반응기로 인가되는 펄스 주파수와 체류 시간 및 초기농도를 일정하게 유지한 채, 인가전압을 증가시켜 가면서 수은의 제거 효과를 조사하였고, 그 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 본 실험에서 설정한 반응조건에서 4.7 KV 이하의 인가전압에서는 원소상 수은의 출구농도와 입구농도가 동일하였지만, 4.7 KV 이상의 전압이 인가되면 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 반응기 출구에서 수은의 농도가 매우 빠르게 감소되

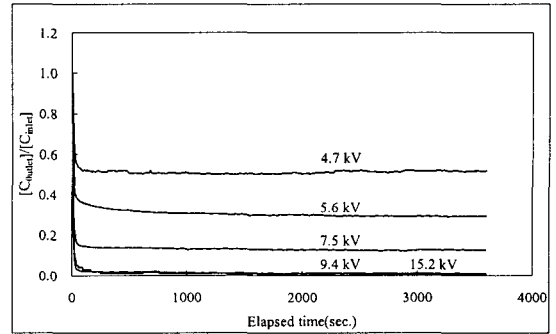
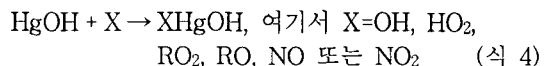
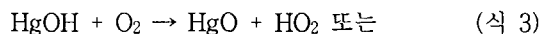
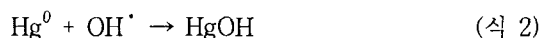
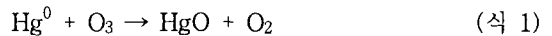


Fig. 2. Time course variation of elemental mercury removal with increase of applied voltage; Pulse frequency, 60Hz; Residence time, 0.37s; Hg⁰ concentration 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Humidity, ca.15%; O₂ concentration, 11%, Gas temperature, 150°C.

었다. 이는 플라즈마 반응기 내에서 반응활성종과 원소상 수은이 산화반응을 일으켜 원소상 수은이 아닌 다른 수은산화물로 변환됨을 의미한다. 4.7 KV에서 50% 수준인 수은의 제거율은 인가전압을 증가시키기에 따라 수은의 제거율이 급격히 상승하였으며, 인가전압이 9 KV이상일 경우 수은의 제거율은 99% 이상이 되었다.

플라즈마 반응기에 전압을 인가하면 반응기내 공기중 분자상 물질의 절연과피 현상에 의해 OH라디칼, O₃, O⁻, O²⁻ 등 다양한 반응활성종이 생성되는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾. 따라서 원소상 수은은 이러한 반응활성종에 의해 산화반응을 일으켜 수은 산화물의 형태로 배출되는 것으로 추정된다. (식 1)~(식 5)은 플라즈마 반응기 내에서 반응활성종과 원소상 수은의 대표적 산화반응의 예를 나타낸다^{16,17)}.



따라서 인가전압이 증가하면 상기한 반응활성종의 생성속도가 증가하기 때문에 수은의 산화 제거율이 증가하는 것으로 사료된다. 한편 반응가스 중에 수은 이외의 다른 화학종이 없다면 상기 식에 나타낸 바와 같이 원소상 수은은 HgO로 전환될 것으로 추정된다. 이 산화수은은 원소상 수은에 비해 증기압이 낮아지므로 대부분 고체상으로 전환되어, 주

로 반응기 내벽에 충돌하여 부착되거나 또는 입자 상 물질로 배출되는 것으로 알려져 있다^{11,12}. 따라서 이러한 HgO로 전환되면 백필터나 전기집진기 등의 후처리 설비에 의해 쉽게 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

3.2. 체류시간의 영향

Fig. 3은 원소상 수은의 제거에 미치는 반응기내 체류시간의 영향을 나타낸 실험결과이다. 실험은 체류시간 변화와 함께 인가전압을 증가시켜 제거되는 수은의 농도를 조사하였다. 실험 결과, 동일한 인가전압의 공급조건에서 체류시간이 0.2초에서 0.55초까지 증가함에 따라 수은의 제거율이 증가하였다. 인가전압이 7.5KV에서 체류시간 0.2초에서는 수은 제거율이 약 80% 수준이었지만, 0.55초가 되면 거의 100%에 이르렀다. 이는 반응기내에 생성된 반응활성종과 수은과의 접촉시간이 길어져 수은의 산화반응이 효과적으로 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다.

한편, 체류시간에 따라 수은 제거율이 상승하는 정도는 인가전압이 증가하면 감소되었다. 즉, 인가전압이 상대적으로 낮은 4.7KV에서는 체류시간이 감소함에 따라 수은의 제거율이 급격히 저하되는 반면, 15KV 이상의 인가전압에서는 체류시간의 변화와 관계없이 매우 높은 제거율을 보였다. 이는 인가전압이 낮은 경우 반응기 내에 생성되는 반응활성종의 양이 불충분하여 체류시간이 짧으면 수은과 반응활성종과의 반응이 효과적으로 일어나지 않지만, 인가전압이 높은 경우에는 수은과 반응할 수 있는 풍부한 활성라디칼이 존재하기 때문에 짧은 체류시간에도 충분한 효과가 나타나는 것으로 사료된다. 이상의 실험결과는 반응활성종을 이용한 원소상 수은의 제거에 있어서 일정 이상의 전압을 공급하면 짧은 체류시간에도 높은 제거율을 유지할 수 있

다는 것을 의미하고 있다.

3.3. 초기농도의 영향

반응기 내로 공급되는 원소상 수은의 농도 차이에 따른 수은 제거율의 변화를 조사하였다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이, 수은의 공급농도가 증가하면 수은의 제거율이 감소하였다. 특히, 수은 제거율의 감소 경향은 공급하는 인가전압의 영향을 크게 받아서, 저농도 영역에서는 비교적 낮은 전압에서도 높은 제거율이 얻어지는 반면, 고농도에서 높은 제거율을 얻기 위해서는 보다 높은 인가전압의 공급이 필요한 것으로 확인되었다. 이는 수은의 공급농도가 증가하면 낮은 인가전압 조건에서 생성되는 반응활성종의 양으로는 수은의 산화반응에 참여하는 반응활성종이 부족하게 되어 수은의 제거율이 저하되지만, 높은 인가전압에서는 높은 농도의 수은의 유입량에 대해서도 충분히 반응할 수 있는 다량의 반응활성종이 발생되기 때문에 높은 제거율이 유지되는 것으로 판단된다. 본 실험에서는 9KV 이상으로 유지하면 수은농도 100~1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 비교적 넓은 범위의 농도에 대해 높은 제거율을 얻을 수 있는 것으로 확인되었다.

3.4. 공존물질의 영향

연소 배기가스 중에 NOx 등의 오염물질도 반응활성종과 반응할 가능성이 있기 때문에 수은의 제거 반응에 영향을 미칠 수 있는 공존물질의 영향을 조사할 필요성이 있다. Fig. 5는 동일한 반응조건에서 원소상 수은의 단독 존재시와 NO 가스가 공존했을 때 각각의 조건에서 수은 제거율을 비교하여 나타낸 것이다. 또한 수은의 경우와 유사하게 NO 가스의 제거율을 단독 존재시와 수은과 공존했을 때를 비교하여 제시하였다. 실험결과, 수은의 제거

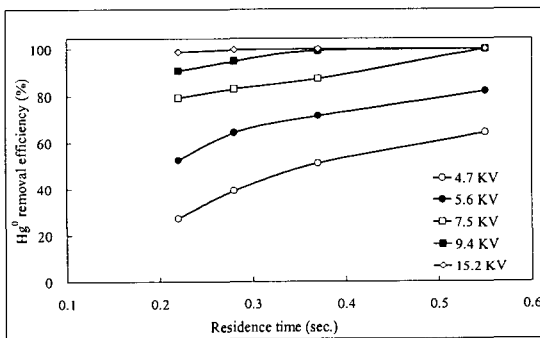


Fig. 3. Effect of residence time on removal of elemental mercury; Pulse frequency, 60Hz; Hg⁰ concentration 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Humidity, α .15%; O₂ concentration, 11%, Gas temperature, 150 $^{\circ}\text{C}$.

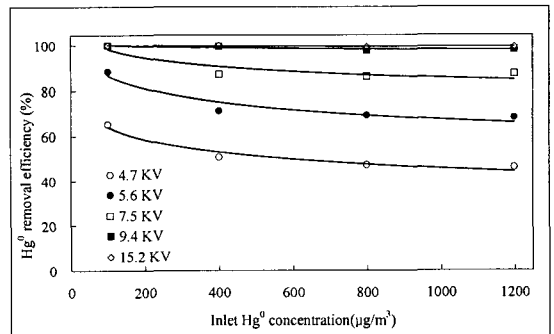


Fig. 4. Effect of initial concentration on removal of elemental mercury; Pulse frequency, 60Hz; Residence time, 0.37s; Humidity, α .15%; O₂ concentration, 11%, Gas temperature, 150 $^{\circ}\text{C}$.

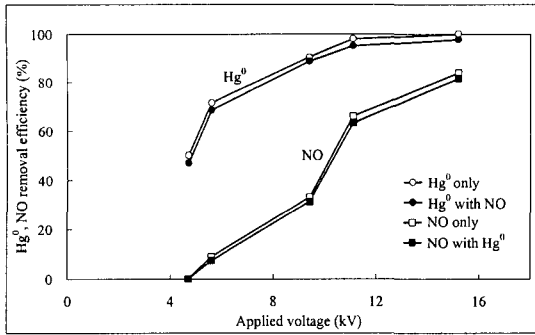


Fig. 5. Effect of co-existence of NO gas on removal of elemental mercury; Pulse frequency, 60Hz; Residence time, 0.37s; Hg⁰ concentration, 400 μ g/m³; NO concentration, 100 ppm; Humidity, α .15%; O₂ concentration, 11%, Gas temperature, 150 $^{\circ}$ C.

율은 단독 존재시보다 NO 가스가 공존할 경우 약간 감소하는 것으로 조사되었다. 또한 NO 가스 제거율도 수은의 경우와 유사하게 수은이 공존할 경우 약간 감소되는 경향을 나타냈다. 이러한 감소효과는 반응기내 생성된 일정량의 반응활성종에 대해 수은과 NO 가스의 경쟁적 산화반응 때문인 것으로 추정되었다. 다만, 원소상 수은과 NO 가스의 공존 조건에서 100ppm 정도의 비교적 고농도의 NO 가스가 공존했음에도 불구하고, 수은 제거율의 감소 정도가 그다지 크지 않았던 이유는 주어진 반응조건에서 수은과 NO를 동시에 충분히 산화시킬 수 있는 양의 반응활성종이 생성되었기 때문인 것으로 사료된다.

한편 본 실험에서는 동일한 인가전압의 조건 하에서 원소상 수은의 제거율이 NO의 제거율에 비해 훨씬 높은 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 실제 연소 배기가스중 NOx 처리 설비로서 플라즈마 공정을 도입할 경우 추가적 설비의 도입 없이 NOx의 제거와 동시에 원소상 수은의 제거 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 플라즈마 반응에 의해 발생하는 반응활성종을 이용한 원소상 수은의 제거 가능성을 확인하고, 운전조건에 따른 제거특성을 조사하기 위한 목적으로 수행되었으며, 결론은 다음과 같다.

플라즈마 반응기에 인가되는 전압이 증가되면 반응활성종의 생성이 촉진되기 때문에 원소상 수은의 제거율이 증가하였다. 본 실험에서 인가전압이 9KV 이상 주어진다면 1200 μ g/m³의 고농도의 원소상 수은

도 완전히 제거되는 것으로 조사되었다. 인가전압이 낮으면 반응기내 체류시간의 영향이 크지만, 높은 전압이 인가되면 체류시간에 관계없이 높은 수은 제거율이 얻어지는 것으로 나타났다. 동일 인가전압에서는 공급되는 수은의 농도가 낮을수록 보다 높은 수은 제거율이 얻어졌다. 반응가스 중에 원소상 수은과 함께 100 ppm의 NO 가스가 공존할 때 반응활성종에 대한 경쟁 효과로 인해 수은의 제거율이 약간 감소되는 경향을 나타냈다. 이상의 연구 결과는 연소시설에서 NOx 제거를 위해 최근 주목받고 있는 플라즈마 공정을 적용할 경우 추가적 설비의 도입 없이 NOx의 제거와 동시에 원소상 수은의 제거가 가능하다는 것을 시사하고 있다. 또한 이상의 연구결과는 향후 플라즈마 반응 외에 반응활성종을 발생시키는 단파장 UV 램프 조사 등의 방법에 의한 수은과 NOx의 동시제거에 대한 활발한 연구가 기대된다.

감사의 글

이 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업과 한국과학기술연구원(KIST) 기관고유사업의 연구비 지원을 통해 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참고 문헌

- 1) 정종수, 이성준, 이교우, 김병화, Jochen Seier, 2002, 소각로 배출가스 중 수은화합물의 무기성 및 유기성 흡착제를 이용한 흡착성능 실험, 한국폐기물학회지, 19(3), 300-308.
- 2) Lee, S. J., Y. C. Seo, J. S. Jung, J. H. Hong, J. W. Park, E. H. Hyun and T. G. Lee, 2004, Mercury emissions from selected stationary combustion sources in Korea, Sci. Total Environ., 325(1-3), 155-161.
- 3) 환경부 보도자료, 2005, 국내 수은 관리현황.
- 4) Yudovich, Y. E. and M. P. Ketris, 2005, Mercury in coal: a review Part 2. Coal use and environmental problems, Int. J. Coal Geol., 62, 135-165.
- 5) Pavlish, J. H., E. A. Sondreal, M. D. Mann, E. S. Olson, K. C. Galbreath, D. L. Laudal and S. A. Benson, 2003, Status review of mercury control options for coal-fired power plants, Fuel Process. Technol., 82(2-3), pp. 89-165.
- 6) Lee, S. J., Y. C. Seo, J. S. Jung and T. G. Lee, 2004, Removal of gas-phase elemental mercury by iodine- and chlorine-impregnated

- activated carbons, *Atmos. Env.*, 38(29), 4887-4893.
- 7) Jurng, J. S., T. G. Lee, G. W. Lee, S. J. Lee, B. H. Kim and J. Seier, 2002, Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents, *Chemosphere*, 47(9), 907-913.
 - 8) 현정은, 이태규, 2004, In-situ로 생성된 나노 입자를 이용한 소각장치로부터의 수은의 배출 제어, *고분자 과학과 기술*, 15(2), 184-190.
 - 9) 이용규, 이태규, 김우식, 2005, 다양한 광원하에서 TiO₂의 의한 수은제거 효율 비교, *화학공학*, 43(1), 171-175.
 - 10) Granite, E. J. and H. W. Pennline, 2002, Photochemical removal of mercury from flue gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5470-5476.
 - 11) McLaren, C. R., E. J. Granite and H. W. Pennline, 2005, The PCO process for photochemical removal of mercury from flue gas, *Fuel Process. Technol.*, 87(1), 85-89.
 - 12) 김성민, 김동주, 김교선, 2005, 저온 플라즈마 공정에 의한 효율적인 탈황 및 탈질, *화학공학*, 43(1), 129-135.
 - 13) 장성식, 박정철, 김석구, 김경태, 고동준, 2004, 저온 플라즈마를 이용한 대기오염물질 동시 제거기술 개발, *대기환경공학회 춘계학술연구발표논문집*, 307-314.
 - 14) Yan, P., M. Fujiwara, Y. Zhou and M. Ishida, 2001, Investigation on luminescence and NO_x removal by pulse corona discharges, *J. Electr.*, 51-52, 266-271.
 - 15) Chae, J. O., 2003, Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment, *J. Electr.*, 57(3-4), 251-262.
 - 16) Calvert, J. G. and S. E. Lindberg, 2005, Mechanism of mercury removal by O₃ and OH in the atmosphere, *Atmos. Env.*, 39(18), 3355-3367.
 - 17) Shon, Z. H., K. H. Kim, M. Y. Kim and M. H. Lee, 2005, Modeling of study of reactive gaseous mercury in the urban air, *Atmos. Env.*, 39(4), 749-761.