

In-situ generated 나노입자 이용 소각장치로부터의 수은의 배출제어

이태규 | 연세대학교
환경생명공학부 화학공학전공 조교수
E-Mail : feddy.lee@yonsei.ac.kr

1. 서론

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 배출량에 관한 자료는 국내의 경우 아주 미비한 상황이다. 대신 미국의 예를 들자면(US EPA, 1998), 이미 인위적인 활동으로 인한 수은의 배출량이 자연적인 배출량을 넘어섰고, 지구 전체를 기준으로 하는 기체상태로 배출되는 인위적인 수은의 배출량은 연간 1,000~6,000 ton에 이르는 것으로 보고되고 있다.⁽¹⁾ 인위적인 활동에 의한 수은의 배출중에서도 각종 연소장치에서의 배출이 대부분을 차지하는데, 석탄에 의존하는 발전소들과 쓰레기 소각장치들이 그 예이다.

수은 배출량의 경우 정량적으로 파악된 모든 연

소장치에 의한 배출량이 미국의 경우 전체 배출량의 80%를 차지하는 것으로 알려져 있다.⁽²⁾ 배출되는 수은의 형태에 대해서는 아직까지도 아주 신뢰할만한 채집, 분석 방법이 없는 것으로 인해 단언하기 힘든 것이 사실이다.

오랫동안 수은 분석기술개발에 투자를 해온 미국만 해도 계속해서 US EPA가 추천하고 인증하는 채집방법이 바뀌고 있는 실정이다. 가장 최근에 인 증받은 Ontario Hydro Method라는 채집법도 이미 그 약점으로 인해 공격의 대상이 되고 있는 실정이다. 하지만 지금까지의 가능한 방법으로 채집, 분석한 결과는, 석탄을 원료로 하는 연소장치의 경우 주로 수은이 원소상태로 배출되는 것을 보여주고 있다.

연소가스내의 중금속을 제거하는 대표적인 방법으로는 크게 흡착을 들 수 있다. 그러나, 수은의 경우 휘발성이 강하기 때문에, 물리적인 흡착만으로는 수은을 흡착체에 잡아두기가 힘들다. 또한 기상의 원소수은을 산화시키는 것도 연소가스를 통해서 배출되는 수은을 제어할 수 있는 효과적인 방법중 하나인데, 그것은 일단 원소상태의 수은이 산화가 되면($Hg[0] \rightarrow Hg[II]$), 약한 산성을 띤 용액에도 훨씬 증가된 수용성을 갖게 되기 때문이다. 발전소 등에서 많이 사용되는 습식탈황장치(wet scrubber)의 약산성을 띤 수용액을 이용하여 산화수은을

용해시켜 연소가스중에서 제거할 수 있다. 그러나, 이 방법 또한 그 적용이 쉽지 않은 것이, 원소수은은 전자구조가 5d106s2의 닫힌 구조를 갖고 있기 때문에 반응성이 아주 낮고 따라서 기상에서의 산화가 쉽게 일어나지 않기 때문이다. 이러한 이유들로 인해, 수은의 배출을 최소화하려는 연구는 거의 대부분 원소상태의 수은을 대상으로 하고 있다.

현재 가장 보편적인 수은의 배기가스에서의 제거 방법은 흡착제를 이용하는 것이다. 그 중에서도 활성탄이 흡착제로서 가장 많이 사용되고 있는데, 활성탄의 경우도 엄밀하게는 순수한 물리적인 흡착으로만 보기는 힘들다. 활성탄 자체가 수은에 특별한 chemical affinity(화학적 친화력)를 가진 것으로 추정되고 있다. 최근에는 활성탄의 화학적 친화력을 극대화하기 위해서 황이나 요오드와 같은 화학물질을 첨착하는 방법이 사용되기도 한다. 활성탄은 주로 분무식(injection method)을 많이 쓰고 있는데, 수은의 배출농도가 높은 쓰레기 소각장치등에서는 높은 효율을 보이지만 화력발전소와 같이 아주 낮은 농도의, 그것도 원소상태의 수은으로 배

출되는 경우 그 효율이 높지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 활성탄을 이용하는 경우, 높은 가격에도 불구하고, 낮은 적용온도범위, 느린 흡착속도, 낮은 재활용률 등이 문제점으로 지적되고 있다.

따라서 지금 수은의 배출제어연구에 있어서 가장 중요하고 시급한 것은 활성탄을 비롯한 기존의 흡착제들을 대신할 수 있는 새로운 흡착제를 찾아낸 후, 그에 맞는 적용기술을 개발하고, 검증하며, 마지막으로 가장 효율적인 operating condition을 찾아내는데 있다.

2. 본론 및 결과

본인이 지난 2001년까지 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(그림 1).⁽³⁻⁸⁾

● Target Species (g) ● Sorbent Precursor (g) ● MeOx (g) ● MeOx (s)

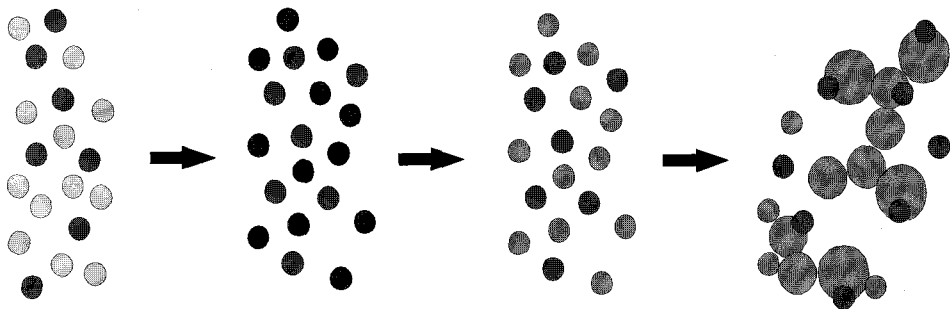


그림 1. 제안된 새 기술을 이용한 기상의 중금속오염물질의 배출제어

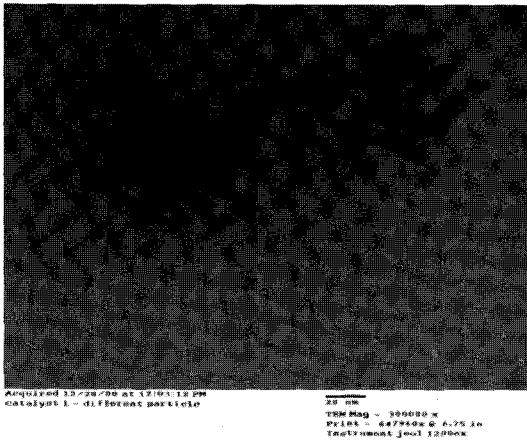


그림 2. In-situ 방법으로 형성된 나노 흡착제의 TEM 사진

2.1 In-situ Vapor Phase Sorbent Precursor Injection Technology

이 새로운 기술의 장점으로는 첫째, 흡착제의 크기와 모양을 원하는 대로 생성시킬 수 있다는 것이며, 둘째, 생성된 흡착제들이 agglomerate의 형태

를 가지며(그림 2), 또한 단위 입자가 나노미터 크기를(10~20nm) 가지기 때문에, 단위 질량당 표면적(specific surface area)이 같은 질량을 가지는 구(sphere)형태의 mm크기의 기존 흡착제들에 비해 상대적으로 높다는 것이다. 셋째, 흡착제의 형태가 열린 구조(open structure)로 만들어지기 때문에 목표로 하는 오염물질(중금속)의 흡착제 표면으로의 접근이 용이하다는 것이며, 마지막으로, 흡착제입자의 생성으로 통해 기체의 중금속들이 작은 입자를 형성하는 자체를 막을 수 있다는 데 있다. 이 점이 중요한 이유는, 각종 입자제거장치들(백 필터, 전기집진기)이 산화중금속입자의 전형적인 배출 크기에서 가장 낮은 제거효율을 갖기 때문이다. 이 잡기 힘든 중금속이 입자로 변환되는 것을 근본적으로 차단할 수 있다는 것은 아주 고무적인 일이다. 일례로 납 (Pb)의 경우, 이 새로운 기술을 이용하여 SiO₂를 in-situ로 생성시키고, 물리적인 흡착을 통해 100%에 가까운 납 제거 효율을 얻었다. 앞에서 제안된 새 기술인 in-situ 방법으로 생성

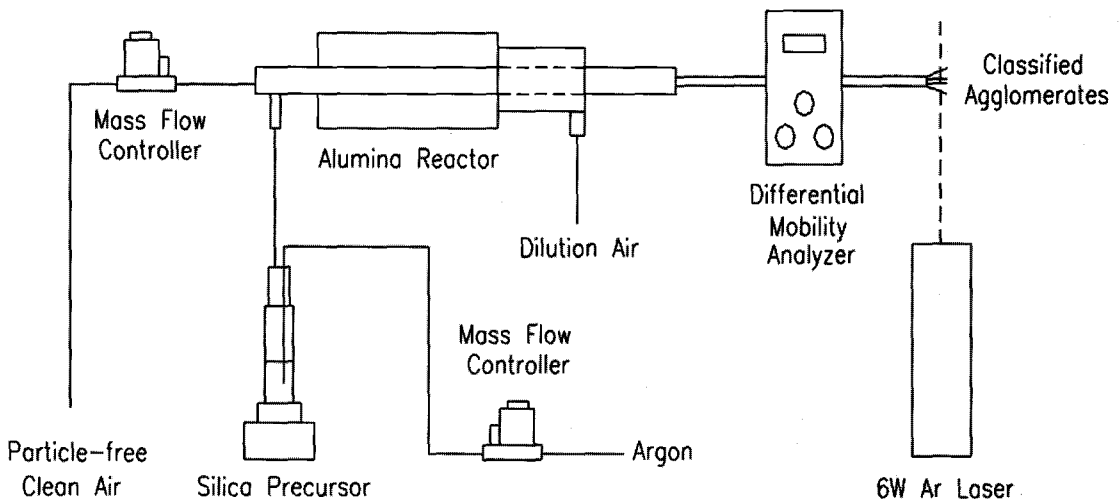


그림 3. Optical System Part 1
(생성된 나노 흡착제를 크기에 따라 분리해내는 장치)

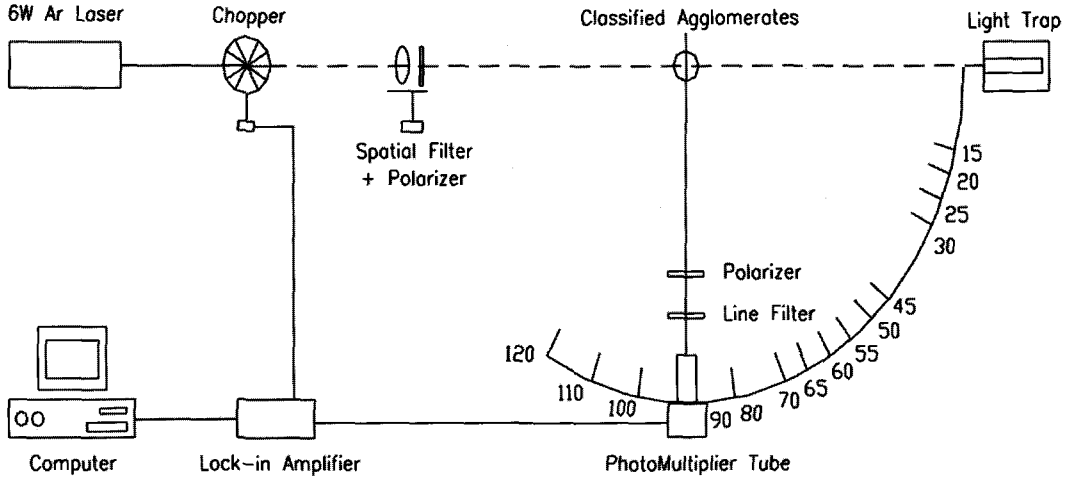


그림 4. Optical System Part 2

(크기에 따라 분리해낸 나노 흡착제에 Argon laser를 쏘는 장치)

된 SiO₂의 구조적인 특성을 연구하기 위해, 그림 3과 4에 보이는 장치를 꾸렸다. 그림 3의 장치는 생성된 SiO₂ 입자들 중, 정해진 크기를 갖는 입자들만을 걸러내기 위한 장치이다. 원하는 크기로 걸러낸 SiO₂ 입자들에 아르곤 레이저를 쏘아주게 된다. 레이저가 입자들에 부딪혀 산란되는 것을 여러 각도에서 수집하여 분석하면 입자들의 형태 및 크기에 관한 정보를 얻을 수 있게 된다 (그림 4).

이러한 optical 실험장치를 통해 얻은 정보들을 이용하여 나타낸 것이 바로 그림 5이다. Agglomerate의 구조는 보통 fractal dimension을 통해 나타내는 데, 이 수치가 낮을수록 열린 구조를, 높을수록 닫힌 구조를 갖게된다. 예를 들면, 선의 형태인 경우, fractal dimension의 값은 1에 가깝고, 면의 형태인 경우에는 2에 가까운 값을 가진다. 완전한 구의 경우, 3을 가지지만 조금이라도 구에서부터 열린 구조를 지니면 3에 못 미치는 값을 가지게 된다. 그림 5에서 언급하고 싶은 몇 가지 점들은 다음과 같다. 첫째, 입자의 지름으로 표현된 agglom-

erate입자의 크기가 커질수록 fractal dimension의 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 다시 말해서, agglomerate입자의 크기가 커질수록 점점 더 열린 구조로 바뀌는 것을 알 수 있다. 둘째, in-situ방법을 사용하여 우리가 원하는 크기와 형태의 흡착제를 생성하는 것이 가능함을 보여준다는 것이다. 흡착제가 열린 구조를 가질 때의 장점은 이미 거론한 바와 같이 제거를 목표로 하는 기상의 오염물질의 흡착제 표면으로의 접근이 용이하다는 것이다. 특히, 앞으로 거론이 될 TiO₂를 사용하여 수은을 제거하는 방법에 있어서 자외선이 이산화티타늄의 표면에 도달하는 것이 매우 중요한데, 열린 구조의 경우 그것이 닫힌 구조에 비해 훨씬 용이하다는 것이다. 마지막으로, 결과물의 흡착제 형태가 아주 작은 (10~20nm) primary 입자들로 이루어진 agglomerate이라는 점이다. 왜냐하면, 이러한 입자들은 같은 질량을 가진 bulk 형태의 흡착제들에 비해 훨씬 큰 표면적을 가지기 때문이다.

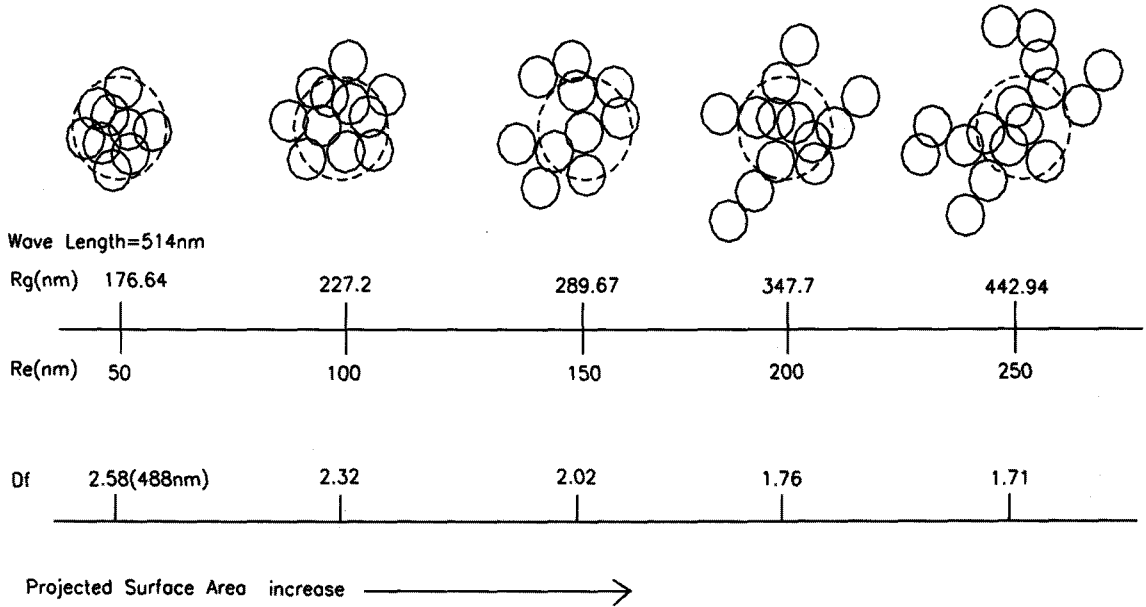


그림 5. 나노 흡착제의 크기변화에 따른 구조 및 형태의 변화

2.2 원소수은의 제거

원소수은의 경우는 위에서 이미 언급한 바와 같이 높은 휘발성으로 인해 일반적인 흡착제로는 제거하기가 힘들다. 대표적인 세 가지의 흡착원료를 이용하여 그들의 수은 제거효율을 조사하였는데, 그것은 Si-, Ca-, 그리고 Ti- 이다. 이미 제안된 기술 (In-situ Vapor Phase Sorbent Precursor Injection Technology)을 이용하면, 각각 in-situ 로 agglomerate 형태의 SiO₂, CaO, 그리고 TiO₂를 생성하게 된다. SiO₂는 Pb (납)의 제거에 있어서 탁월한 효율을 보였기 때문에 선택되었고, CaO는 이미 황의 제거를 위해 널리 사용되고 있으므로 일석 이조의 효과를 노릴 겸해서 선택되었다. 마지막으로, TiO₂의 경우, 이미 광촉매로서의 그 성능이 입증된 바, 원소수은의 흡착 또는 산화제의 가능성을 염두에 두고 선택하였다.

표 1에서 볼 수 있듯이, 우선 SiO₂와 CaO는, 광

반응성이 없는 관계로 자외선을 쬐주었을때나 안 쬐주었을때나 같은 결과를 보이고 있다. SiO₂의 경우, 원소수은의 제거효율이 거의 제로에 가깝다. 그것은 실리카 흡착제가 전적으로 물리적인 흡착만을 통해 오염물질을 제거하기 때문이다. 다른 중금속과는 달리 원소수은은 그 높은 휘발성으로 인해 물리적인 흡착만으로는 기상의 원소수은을 제거할 수 없다. CaO의 경우, 널리 알려진 바와 같이 그 자체가 매우 높은 chemical affinity (화학적 친화력)를 가지므로 기본적으로 원소상태의 수은을 흡착해냄을 보여주고 있다. 자외선을 쬐어주지 않는 조건에서 TiO₂는 제로에 가까운 효율을 보이는데 그것은 자외선이 없는 조건에서 TiO₂는 광반응성을 띄지 않기 때문에 SiO₂의 경우와 마찬가지로 물리적인 흡착만을 하기 때문이다. 주목할 만한 것은 TiO₂ 경우로서 자외선을 쬐어주는 조건에서 수은을 100% 가까운 효율로 제거하고 있다. 이것은 화력

표 1. 나노 흡착제의 원료물질에 따른 수은 제거효율비교

흡착제 종류	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 %

발전소와 같이 저농도로 원소수은을 배출하는 경우에 있어서 아주 고무적인 결과이다.

화력발전소에서의 경우, 실제로 무연이나 유연탄을 태우게 되면 농도의 차이는 있지만 수십에서 수백의 다른 종류의 화학물질들이 발생하게 된다. 가장 대표적인 발생물로 입자상의 fly ash와 기상의 황, 염소 화합물들을 들 수 있다. Fly ash의 경우, 그 성분이 주로 iron oxide와 SiO₂ 계열이며 황, 염소 화합물로는 대표적으로 SO₂와 HCl이 있다. 따라서, 석탄 연소시에 발생하는 실제의 배가스에 가깝게 simulation 하기 위해 배가스 성분중 가장 큰 비중을 차지하는 SO₂와 HCl을 주입하였다. SO₂의 경우, 유한수의 active site를 원소수은과 SO₂ 분자가 경쟁적으로 차지하게 되므로 원소수은만을 고려할 때는 제거 효율은 조금 낮아졌으나 주입되는 TiO₂의 양을 아주 조금만 증가시킴으로써 고효율을 다시 회복할 수 있었다. 모사된 석탄연소 배가스에 HCl을 첨가한 경우에는 TiO₂+uv에 의한 원소수은의 흡착과정이 전혀 영향을 받지 않았으며, 오히려 염소가 기체상태의 수은을 산화시킴으로써 연소가스중의 원소수은의 농도를 더욱 저감시키는 효과를 가져오는 것으로 사료된다(표 2). 마지막으로, SiO₂를 주입함으로써 연소 배가스중의 fly ash를 모사한 결과, 어느 정도이상의 습도가 유지될 경우(약 5%), TiO₂ 표면의 OH 라디칼 생성에 필요한

표 2. 염소(Cl)가 TiO₂+uv에 의한 원소수은의 제거효율에 미치는 영향

System	Elemental Hg Removal Efficiency [%]
Air + Hg + HCl	12.61
Air + Hg + HCl + UV	17.39
Air + Hg + HCl + Ti + UV	94.78

충분한 양의 물분자가 공급됨으로써, TiO₂+uv를 통한 원소수은의 흡착과 산화에 별다른 영향이 없는 것으로 관찰되었다. 최소한의 습도가 유지되어야 하는 이유는, SiO₂가 어느 정도 물분자를 흡수하는 경향이 있기 때문이다(실제로 실리카겔은 흡수제로서도 많이 쓰이고 있다).

그림 6에 TiO₂가 in-situ로 생성된 후, 자외선이 공급되는 조건하에서 연소가스중의 원소수은을 제거하는 일련의 과정들이 나와있다. 기체 상태로 주입되는 Ti의 precursor는 바로 고온에서 TiO₂로 산화되고 반응온도가 떨어지면서 기체에서 고체로 나노미터 크기의 입자들을 생성하기 시작한다(nucleation). 이 단위 입자들은 그 후에 condensation, coagulation, sintering 등의 과정을 거쳐 포도송이 같이 생긴 agglomerate(그림 2)들을 생성한다. 이 때 기체의 원소수은들이 TiO₂입자표면에

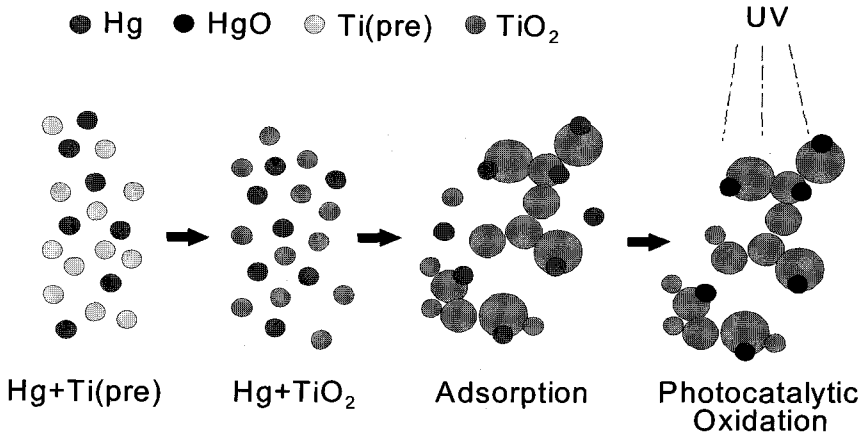


그림 6. In-situ로 생성된 TiO₂+uv에 의해 원소수은이 제거되는 과정

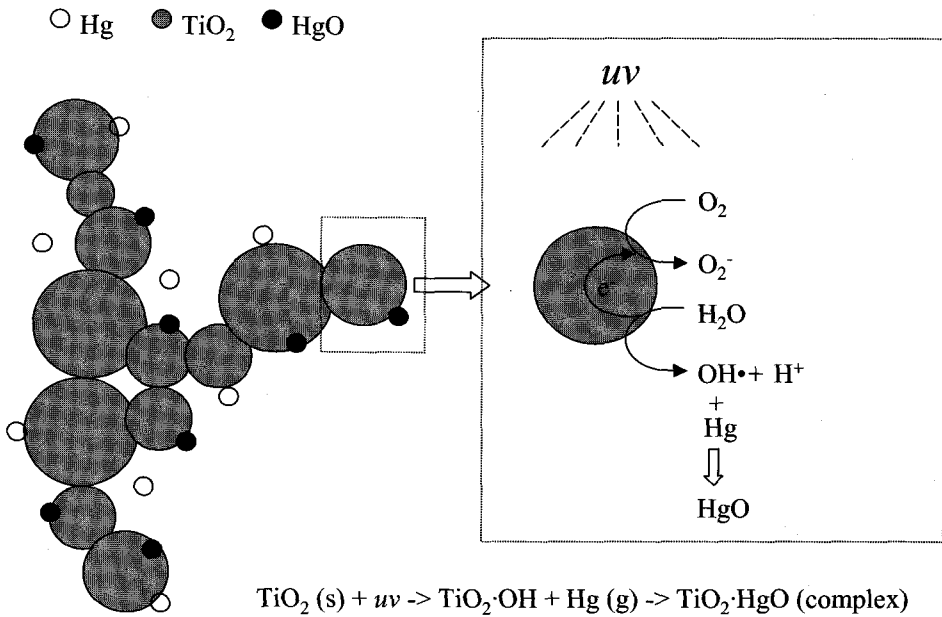


그림 7. 광반응에 의한 TiO₂ 표면에서 원소수은의 화학흡착과정

흡착되나, 휘발성으로 인해 곧 탈착된다. 그러나, TiO₂입자들에 자외선 (uv)를 쬐어주게 되면 TiO₂ 특유의 광반응성으로 인해 표면에 OH 라디칼을 형성하고 이것이 원소수은을 산화시킴으로써 TiO₂와

HgO사이에 강한 화학결합을 생성하여, 배가스로부터 원소수은을 제거하게 된다(그림 7).

이러한 TiO₂-HgO 복합물은 그 후로도 크기와 형태의 조절을 통해 가장 높은 효율로 제거가 되게

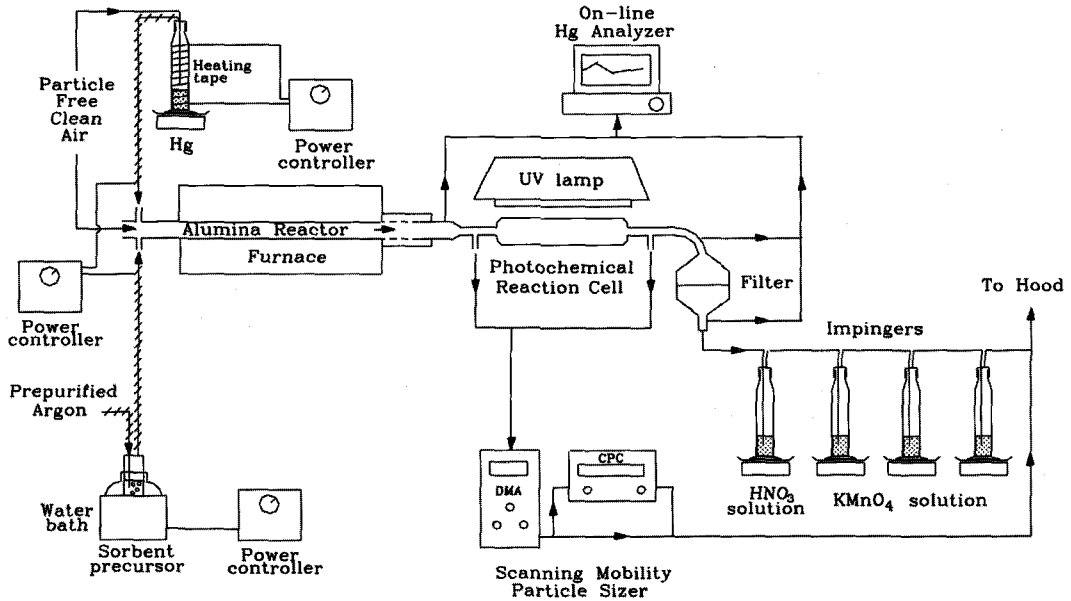


그림 8. In-situ 방법의 연구를 위해 사용된 실험장치

공기 engineering을 할 수 있다. 그림 8은 이 실험에 실제로 사용된 장치를 보여주고 있다.

TiO₂ 입자에 흡착된 수은이 어떤 형태의 수은인지를 확인하기 위해 찍은 XRD pattern이 그림 9에 나와있다. 자외선을 쬐어주지 않은 경우, TiO₂ 외에

는 peak가 나와있는 것이 없으나(아래 커브), 자외선을 쬐어준 경우, 앞의 경우에는 없었던 HgO peak이 나타났음을 알 수 있다(위 커브).

본 연구에서는 자외선 램프($\sim 900 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)를 이용하여 자외선을 주사하였지만 실제 발전소의 경우는 전기집진기에서 발생하는 코로나(corona)에서

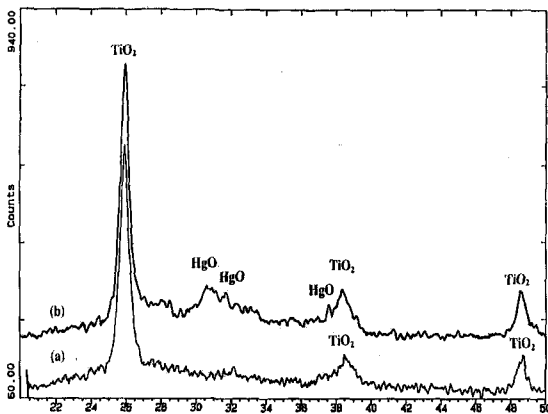


그림 9. 자외선 유무에 따른 배가스 처리후의 결과를 성분비교 (XRD)

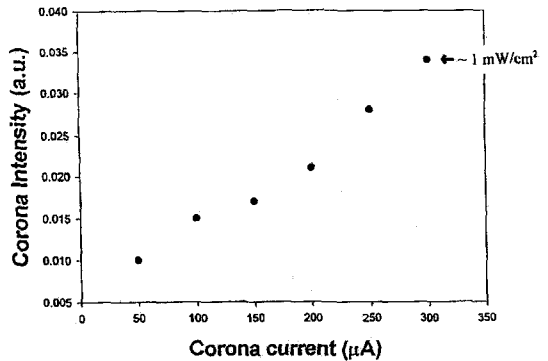


그림 10. 실제 전기 집진기에서의 코로나의 자외선 세기의 측정

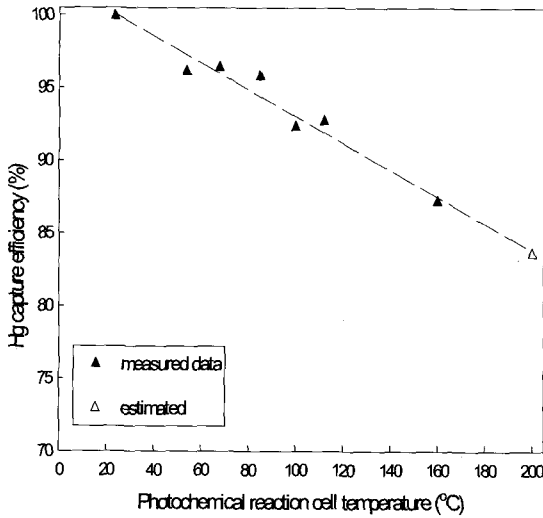


그림 11. 광반응기내의 온도에 따른 TiO_2 -uv의 원소수은제거효율 변화

충분한 세기($\sim 1mW/cm^2$)의 자외선이 방출되기 때문에 특별한 부속장치 없이 그대로 이 기술을 적용할 수 있을 것이라 기대된다 (그림 10).

또한 배가스가 전기집진장치를 들어갈 때의 온도는 보통 섭씨 150~200도 사이이다. 그 온도에서 어느 정도 효율을 가지는지를 알아보기 위한 실험을 수행한 결과가 그림 11에 나와있다.

결과에서 나타났듯이, 실온의 경우 100%에 가까운 높은 원소수은 제거 효율을 보였으며, 160°C에서 약 90%의 효율을 보였다. 이 데이터를 근거로, 광반응온도 200°C까지 extrapolate 한 결과, 약 85% 정도의 원소수은 제거효율을 얻어 질 수 있음을 짐작하게 하였다.

3. 결론

환경문제해결을 위해 제안되는 어떤 종류의 기술이나 정책이 경제적인 측면에서 경쟁력을 가지는가 하는 것은 환경관련 연구에서 매우 중요하다. 아무

리 기술이 뛰어나도 높은 운용비 때문에 쓰이지 않는 환경기술이 허다한 것이 현실이다. 최근의 예를 들어봐도, 경제논리에 막혀 환경정책이 제대로 진행되지 않는 것을 보면 경제성이 얼마나 중요한지 알 수 있을 것이다 (자동차 오염물질 배출량 규제 등). 실제로, 연소배가스중 수은제거에 있어서 가장 큰 경쟁상대라고 할 수 있는 활성탄 분무법과 이 연구를 통해 제안된 In-situ Vapor Phase Sorbent Precursor Injection Technology의 원소수은제거 효율과 각각의 경제성을 비교해보았다. 활성탄 분무법의 효율 및 가격의 산출은 다른 연구자의 연구 보고에 기초하여 추정된 것임을 밝혀두는 바이다. 활성탄 1g에 의해 제거된 수은의 양이 0.4mg인데 반해 in-situ로 생성된 TiO_2 1g에 의해 제거된 수은의 양은 150mg으로 활성탄의 경우보다 약 400배이다. 또한 1lb의 수은을 제거하기 위해 드는 활성탄 활용기술의 일년 운용비가 \$14,000에서 \$38,000인데 반해, 같은 양의 수은을 제거하는데 드는 TiO_2 의 일년치 비용은 \$4,000정도이다.

따라서, 제안된 새 기술은 기술적인 측면과 경제적인 측면의 두가지 큰 관점에서 기존의 원소수은 또는 수은의 제거방법에 비해 유리한 점을 갖고 있다고 하겠다. 우선 기술적인 측면으로는, 별다른 추가적인 고가의 장치없이 기존의 연소장치설비에 그대로 적용할 수 있는 기술이라는 점이 유리하다. 또한, 경제적인 측면에 있어서도, 기존의 수은제거방법 중 가장 큰 경쟁상대라고 할 수 있는 활성탄 분무법보다 훨씬 저렴한 운용비로 같은 효율을 얻을 수 있다는 점이 유리하다. 국내의를 통틀어 중금속, 특히 수은의 배출에 관한 관심이 높아지며, 국내 각종 연소장치에서의 수은배출의 규제가 멀지 않은 지금, In-situ Vapor Phase Sorbent Precursor Injection Technology는 가장 매력적인 해결방법이 될 것이라 생각한다.

- 참고문헌 -

1. Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. "A Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Water and Soils by Trace Metals," *Nature*, 333, 134 (1988).
2. Biswas, P. "Mercury Measurement and Its Control: What We Know, Have Learned, and Need to Further Investigate," *Journal of Air Waste Management Association*, 49, 1469-1473 (1999).
3. Lee, T.G., Hedrick, E., and Biswas, P. "Comparison of HgO Capture Efficiencies of Three Different In Situ Generated Sorbents" *AIChE Journal*, 47, 954 (2001).
4. Jurng, J., Lee, T. G., Lee, G. W., Lee, S. J., Kim, B. H., and Seier, J. "Mercury Removal from Incineration Flue Gas by Organic and Inorganic Adsorbents" *Chemosphere*, 49, 907 (2002).
5. Lee, T. G., Hedrick, E., and Biswas, P. "Study of Mercury Reaction in the Presence of Chlorine Species: Homogeneous Gas Phase and Heterogeneous Gas-Solid Phase" *J. Air & Waste Mgmt. Assoc.*, accepted for publication (2002).
6. Lee, T. G., Hedrick, E., and Biswas, P. "Overall Kinetics of Heterogeneous Elemental Mercury Reactions on TiO₂ Sorbent Particles with UV Irradiation" *Chemosphere*, submitted, in-review (2001).
7. Lee, T. G., and Biswas, P. "Comparison of the Electrical Mobility Equivalent Radius and Light Scattering Inferred Radius of Gyration for Silica Aggregates" *Aerosol Sci. Technol.*, to be submitted (2002).
8. Hedrick, E., Lee, T.G., Biswas, P., and Zhuang, Y. "The Development of Iodine Based Impinger Solutions for the Efficient Capture of Hg⁰ using Direct Injection Nebulization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis" *Environment Science and Technology*, 35, 3764 (2001).