

# 수은 및 중금속 제거설비

이 시 훈

한국에너지기술연구원 Zero-Emission 연구센터(LSH3452@kier.re.kr)

## 수은의 배출현황

최근의 대기오염분야에서의 선진국의 관심은 소각로나 발전소에서 배출되는 수은에 집중되어 있다. 연소 배가스 중에서 대표적인 가스상 중금속은 수은(Hg)과 비소(As), 셀레늄(Se)을 들 수 있다. 이 중에서도 수은은 표 1에서 보는바와 같이 증기압이 높아

서 가스상으로 배출될 가능성이 높다.

수은은 세계적으로 연간 약 3,000톤이 가스상으로 발생하고 있는 것으로 추정되고 있다. 1,000톤은 자연적인 발생원(화산, 암반이나 해양에서의 증발)에서 발생하는 것이며 2,000톤은 인위적인 시설들, 즉 소각로나 발전소, 천연가스 그리고 형광등이나 전기제품, 촉매 생산 공정 등 일반산업체에서 발생하는 것으로 알려져 있다.

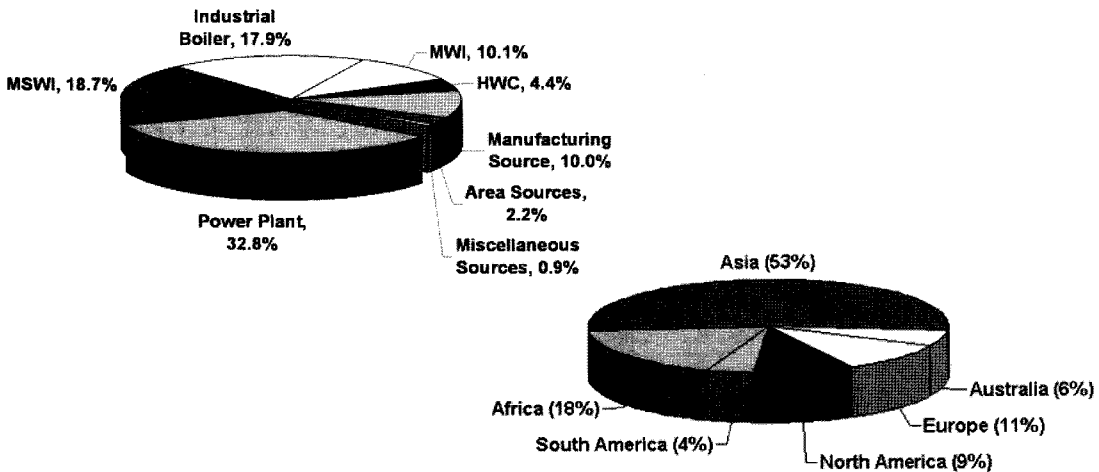
수은은 석탄에 0.1 ~ 0.15 ppm 함유되어 있는 것으로 알려져 있는데 표 2에서 보는것과 같이 산업폐기물에 1.2 ~ 1.5 ppm 함유되어 있는 것과 비교하면 약 1/10이다. 석탄의 수은 함유량은 적지만 석탄 사용량은, 미국의 경우 연간 약 10억톤을 사용하고

<표 1> 상온에서 물과 납, 수은의 증기압 비교

Material	Vapor Pressure(mmHg)
Water	23.756
Lead	$2.47 \times 10^{-23}$
Mercury	$2.74 \times 10^{-6}$

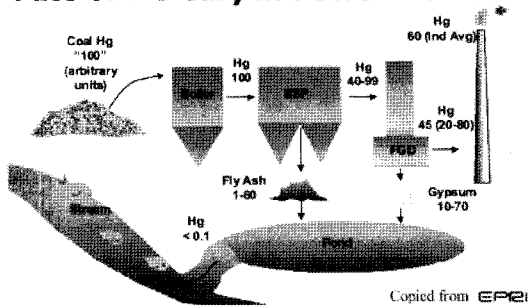
<표 2> 소각로에서의 중금속 배출량과 배출원

Element	MSW (ppm)	Lithosphere (ppm)	Major sources
Cl	5000 ~ 8000	150	Putrescibles, plastics(PVC), cleaners
S	1000 ~ 3000	500	Washing agents, disinfectants
Cu	200 ~ 1000	60	E&E waste, pigments, catalysts, herbicides
Zn	600 ~ 2000	70	Brass, corrosion protection layers, plastics (filter), pigments
As	3 ~ 10	2	Wood protection, insecticides
Br	30 ~ 200	2.4	Flame retardants, pigments
Cd	5 ~ 15	0.15	Ni/Cd accumulators, pigments, corrosion protection layers
Hg	0.5 ~ 5	0.1	Batteries, thermometers, fluorescent tubes
Pb	400 ~ 1000	14	Pigments, stabilizers, alloys, accumulators



[그림 1] 인위적 발생원에서의 수은 발생 비율과 국제적인 발생원 비율 비교

### Fate of Mercury in Power Plants



[그림 2] 발전소에서의 수은 거동

이 많다. 따라서 장기적으로는 소각로뿐만 아니라 발전소 수은 제거시설 설치의 필수적인 것이 될 것이다. 수은은 천연가스나 오일, 석탄등에 모두 함유되어 있기 때문에 화석연료를 이용한 발전시스템에서의 수은 제거는 필요하다. 2007년에 미국을 시작으로 발전소 수은 제거설비가 설치되는 경우 국내에도 파급될 가능성이 크며 이에 대비하기 위하여 수은 제거기술 대책 수립이 필요하다. 수은은 발생원에서부터 멀리 확산되기보다는 발생원 주변에 농축되는 경향이 있기 때문에 향후 국제적인 환경 이슈로 등장할 가능성이 매우 높다. 발전소에서의 수은 거동 특성을 그림 2에 나타내었다.

있고 국내의 경우에도 약 8천만톤을 사용하고 있을 정도로 산업폐기물에 비해 양이 많기 때문에 미국과 국내의 경우에 각각 약 100톤과 8톤 정도가 발생하는 것으로 추정하고 있다.

그림 1에서 보는바와 같이 발생원에서는 보일러와 소각로, 발전소가 약 70%를 차지하고 있으며 국제적으로는 중국 등 개발도상국이 많은 아시아가 전체 발생원의 약 50%를 차지하고 있다<sup>1)</sup>.

소각로는 단위 unit당 수은의 발생량이 많고 발전소는 단위 unit당 발생량은 작지만 전체 수은 발생량

### 인체유입경로

미국 환경청(EPA; Environmental Protection Agency)에서는 1990년에 개정된 청정대기법안개정안(CAAA; Clean Air Act Amendments)을 근거로 발전소에서 배출되는 수은을 규제하기로 결정하였다. 규제수준은 2003년에 국가과학원(NAS; National Academy of Science)에서 발표한 인체에 유입가능한 수은 허용기준치(MRD; Mercury Reference Dose,  $\mu\text{g Hg/kg-bw/day}$ )를 기준으로 결정되었다. 수은 허

1) Pacyna, J., Munthe J., Presentation at Workshop Mercury; Brussels, March 29-30,

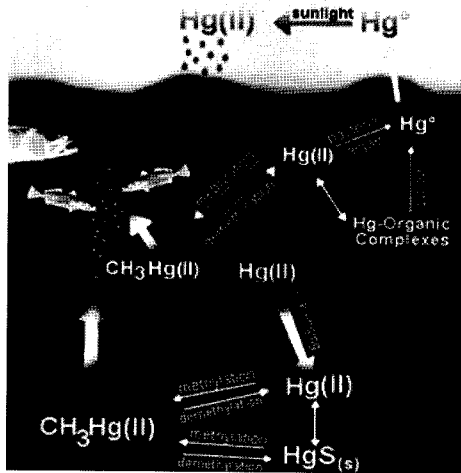
용기준치라고 하는 것은 단위에서도 알 수 있듯이 하루에 1 kg의 몸무게에 허용 가능한 수은 양을 의미한다. 예를 들어 80 kg의 몸무게를 가진 사람이 하루에 복용할 수 있는 수은 양을 의미 하는 것이다. 현재 이 MRD는 0.1  $\mu\text{g}$  Hg/kg-bw/day으로 결정되었기 때문에 결국 80 kg의 몸무게를 가진 사람은 하루에 8  $\mu\text{g}$

Hg/kg-bw/day의 수은이 유입되어도 건강상의 문제가 없다는 것을 의미한다. 이러한 결정에는 1996년까지 미국 환경청에서 조사, 작성한 독성물질배출조사 (TRI; Toxic Release Inventory)와 배출원에서 확보한 자료(ICR; Information Collection Request)가 중요한 역할을 하였으며 미국 어업청과 긴밀한 협의를 거쳐 이루어졌다.

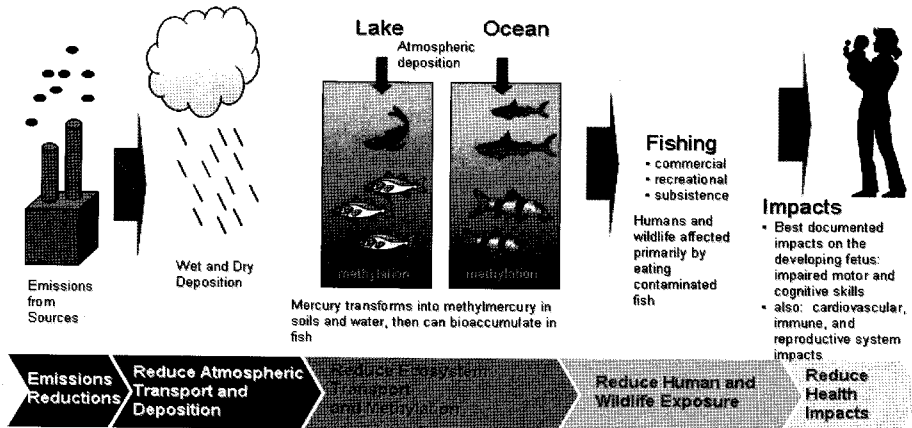
어업청과의 협의가 중요한 이유는 그림 3에서 보는바와 같이 하천이나 해양에 오염된 수은이 어류를 통해 생물학적 축적(bio-accumulation)이 되고 이 결과로 수은보다 독성이 100배가 강한 메틸수은으로 전환되기 때문이다<sup>2)</sup>.

미국 환경청은 미국 에너지청(DOE; Department of Energy)과 미연방에너지기술센터(FETC; Federal Energy Technology Center), 미국발전연구소(EPRI; Electric Power Research Institute)와 공동으로 수은의 배출원, 수은 제어기술, 수은의 종류 및 기존 설비에서의 제거특성, 그리고 인체건강에 미치는 영향을 연구하여 1997년에 Mercury Study Report를 미 의회에 제출하였다<sup>3)</sup>.

미 의회에 제출된 보고서에는 발생원에서부터 인체 유입까지의 전체 경로와 저감계획(그림 4 참조)이 수록되어 있다.



[그림 3] 수은의 전환



[그림 4] 수은의 발생 및 인체 유입경로와 저감방안

2) 최기영 Texas A&M Univ. (1999)

3) U.S. EPA Mercury Study Report to U.S. Congress (1997)



최근에는 유럽에서도 EU 회원국이 공동으로 수은 발생량 조사 및 처리기술 개발에 참여하기로 결정하였으며 현재 소각로뿐만 아니라 발전소에서 배출되는 수은에 대한 설비계획이 마련되어 있고 기술 역시 개발 중에 있다. 이러한 세계적인 추세는 곧 아시아지역과 국내에도 영향을 미칠 것이며 따라서 국내에서도 소각로뿐만 아니라 발전소 수은 배출에 대한 대응방안을 세워야 할 단계에 와 있다.

현재 국내의 대기중 수은배출 규제는 없다고 보아야 한다. 국내 대기 배출 기준치 5 mg/m<sup>3</sup>는 OECD 국가 중 어느 나라에서도 사용하지 않는 높은 기준치이다. 표 3에서 보는바와 같이 선진국의 대기 수은배출 기준치는 50~130 µg/m<sup>3</sup>이다. 국내의 경우와 비교하면 약 1/50~1/100 수준이다.

수은의 위해성은 잘 알려져 있고 역사적인 사건들도 소개되고 있다. 이라크 농산물(밀)의 수은 농축 사건, 일본 미나마타의 수은 중독사건은 세계적으로

잘 알려진 수은 관련 사건이다. 최근에는 일본에서 잡힌 고래에 허용기준치의 100배가 넘는 수은이 농축되어 있다는 조사결과가 발표된 경우도 있다.

국내의 특정대기유해물질(HAPs; Hazardous Air Pollutants) 중 수은은 아직까지 관심의 대상이 아니지만 머지않아 문제가 될 것으로 예측되며 따라서 본 논문에서는 현재 수은 처리설비에 대해 요약하여 향후 대응전략 수립에 일조를 하고자 한다. 최근의 발전소 배출 수은과 관련해서 조사와 제어기술 개발은 미국이 주도하고 있으므로 미국의 기술개발 현황을 중심으로 소개하고자 한다.

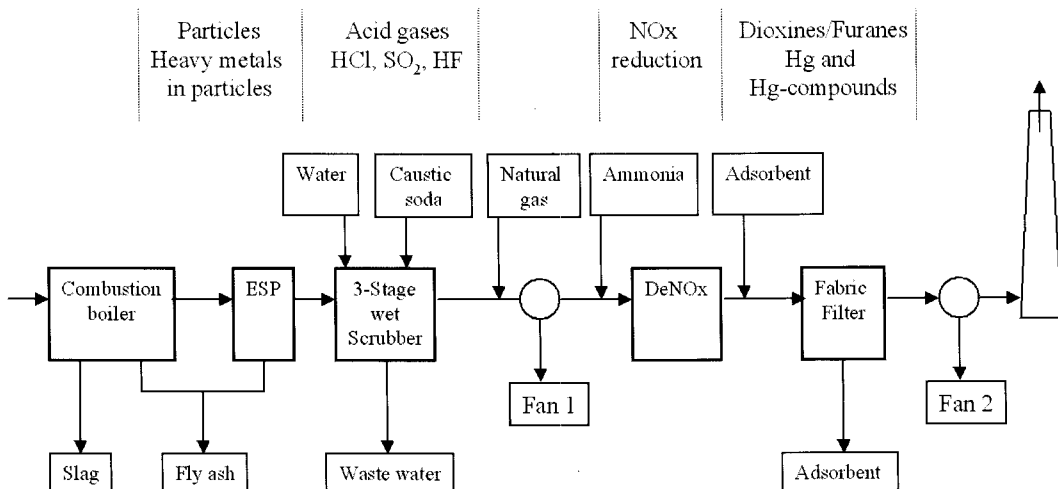
### 수은 제거설비

소각로와 발전소를 대상으로 하는 수은 제거기술은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 습식탈황공정(WFGD; Wet Flue Gas Desulfurization)에서 원소수은을 산화시켜 제거하는 방법과 활성탄 등 흡착제를 분사하는 방법이 있다.

미국의 경우 수은 대응전략은 크게 두 가지이다. 1993년에 각 발전소 수은 배출현황을 파악하는 조치를 취했고 1996년에 결과를 정리하여 발표하였으며 이 자료를 기준으로 석탄의 수은함량을 기준으로 90%를 감소시키는 것이 결정 되었다.

<표 3> 국제적인 수은 규제치

States	Emission Limit (µg/m <sup>3</sup> )
EU	100
USA	50~130
Japan	100
Korea	5,000 (2010년부터 100)



[그림 5] 연소 배가스 처리 단계

곧 이어서 적용하는 기술 선정으로 이어질 것이며 기존의 습식탈황공정을 사용 할 것인가 활성탄 분사/흡착 시스템이 적용될 것인가가 결정될 것이다. 미국 환경청에서는 가장 확실한 방법인 활성탄 주입방법을 선호하고 있는 것으로 판단되며 에너지청과 발전연구소에서는 시설비가 적게 소요되고 운전이 쉬운 습식탈황설비를 선호하고 있는 것으로 판단된다.

일반적으로 소각로를 대상으로, 기본적으로 사용되는 연소배가스 처리 4단계는 그림 5와 같다. 입상 물질을 제거하고 SO<sub>2</sub>를 포함한 산성가스를 제거한 후 NO<sub>x</sub>를 제거하고 마지막 단계에서 수은/다이옥신을 제거하기 위해 흡착제를 분사하는 경우인데 소각로에는 활성탄 분사/흡착 방법이 성공적으로 적용되고 있다고 알려져 있다.

수은을 제거하기 위해 발전소에 활성탄 주입방법을 그대로 적용하는 것은 여러 가지 문제가 있어서 적용을 결정하기 전에 많은 부분을 고려하여야 한다. 우선 상대적으로 많은 배가스 양(flue gas volume (15,000 ~ 150,000 m<sup>3</sup>/min))에 비해서 수은농도는 수십 ppb로 낮아서 활성탄 가격대비 효율면에서 경제성이 맞지 않을 수 있다. 그리고 각 발전소 보일러마다 사용하는 석탄이 다르고 따라서 발생하는 수은의 종(species)이 달라 모든 보일러에 활성탄이 일괄적으로 적용된다고 볼 수 없다. 또한 연소배가스 중에는 수은 보다 농도가 높은 다른 물질들(SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC, PCDD/PCDF)이 많고 이들이 활성탄에 경쟁적으로 흡착하므로 활성탄의 수은 흡착능력이 약화 될 수 있다. 그리고 연소배가스가 온도 150℃ 정도에서 15 m/sec의 속도로 유동하기 때문에 집진기 전단에서의 체류시간이 1초 이내로 짧다. 따라서 활성탄의 사용효율이 낮을 수 있다.

활성탄 사용은 비산재의 탄소함량을 증가시켜 비산재 활용에 영향을 미치는데 흡착제를 고효율화 하면 탄소증가량을 줄일 수 있어서 비산재 활용에 대한 영향을 감소시킨다. 일반적으로는 비산재 미활용 손실이 약 18% 정도로 계산되는데 따라서 활성탄을 고효율화 하면 이를 감소시킬 수 있다.

현재 개발되고 있는 수은 제거기술 중 상당부분이 비산재를 포함한 활성탄 등 흡착제 분사에 집중되어 있다. 발전소 연소 배가스 수은 제거기술이 흡착제로 집중되는 이유는 발전소 수은 제거기술중 습식탈황설비를 이용한 기술이나 선택적 촉매환원설비에서의 산화에 이은 습식탈황 이용기술은 기존기술을 이용하는 것이기 때문에 실제로 기술개발 여지가 별로 없기 때문이다. 기술개발이기는 보다는 현장조건의 개선에 가깝다. 연소 중 산화를 촉진하는 산화제 주입이나 탈황조건 개선 등은 새로운 것이 아니다.

### 수은/중금속 동시 제거설비

표 4에 수은과 중금속의 동시제거설비를 나타내었다. 각 공정을 요약하면 다음과 같다.

#### • ECO process

미국 Powerspan Corp.에서 개발하고 있는 ECO (Electro-Catalytic Oxidation) 공정은 SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>/PM/Hg를 동시에 처리하는 것을 목표로 하고 있으며 집진기 후단에 설치된다. 그림 6에 ECO 공정을 나타내었다. ECO 공정은 유전체장벽방전(Dielectric Barrier Discharge, DBD) 반응기를 이용하여 오염물질을 산화시키는 단계, 암모니아 스크러버를 이용하여 미반응 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>를 제거하는 단계 그리고 습식

<표 4> 수은과 중금속 동시제거설비

공정	방법 및 효율
ECO (Powerspan)	Barrier Discharge Reactor/Ammonia scrubber/Wet ESP (SO <sub>2</sub> 98%, NO <sub>x</sub> 90%, PM <sub>2.5</sub> 95%, Hg 90%)
TOXECON	Dry sorbent injection/Fabric filter, Hg 90%, PM 99%
COHPAC (EPRI)	AC Sorbent Injection/Fabric Filter, PM <sub>2.5</sub> /Hg
MerCAP™ (EPRI)	흡착제 코팅 구조물과 FF를 이용한 PM/Hg 제거기술
AHPC (EERC)	Electrostatic collection/filtration



집진기를 이용하여 미세먼지와 산화수은을 동시에 제거하는 3단계 공정으로 이루어져 있다. 2005년 현재 50 MW 규모의 시범적용 공정이 건설중이다. ECO 공정은 기존의 선택적촉매환원설비와 석회석-석고 탈황공정의 설치비 및 연간 운전비에 비해 다소 저렴하다.

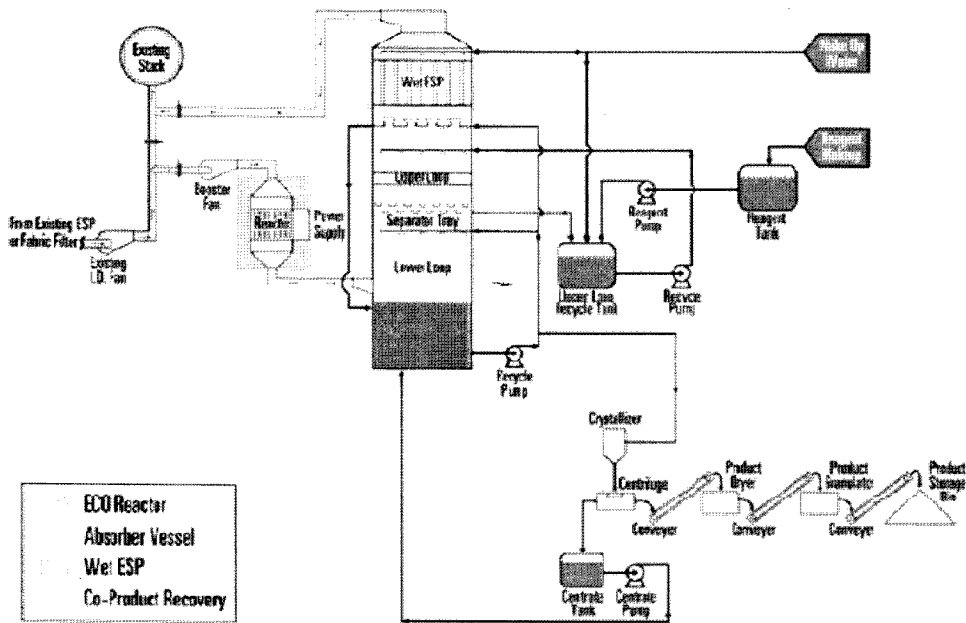
• **TOXECON process**

TOXECON은 미국 발전연구소에서 개발한 공정으

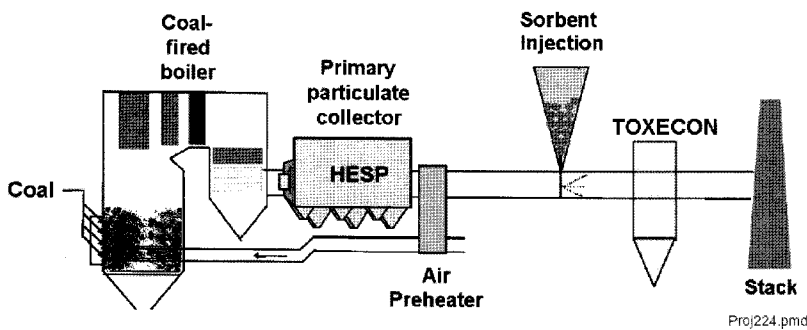
로 집진기 후단에 분말활성탄을 주입하여 물리흡착으로 수은을 제거하고 다시 섬유상필터로 분말활성탄을 제거하는 공정이다. 그림 7에 TOXECON 공정을 나타내었다.

• **COHPAC**

전기집진기의 낮은 성능문제를 보완하기 위해 새롭게 개발된 기술이 COHPAC(Compact Hybrid Particulate Collector)이며 최근에는 Hg 제거용 흡차



[그림 6] ECO Process



[그림 7] TOXECON 공정

제 분사와 함께 사용되어 미세먼지/수은 동시제거시스템으로 미국에서 상용화 되었다. COHPAC 개념 및 초기 개발은 역시 미국 발전연구소에서 이루어졌고, HRC(Hamon Research-Cottrel)에서 상업화 목적으로 설계가 이루어졌으며 유입먼지의 전단이 전기 집진기로 이루어져 있고 출구부에 여과포집진장치가 설치되어 있다. 흡착제로 분말활성탄을 사용하면 수은을 90% 이상 제거할 수 있고 sorbent로 알칼리를 사용하여 SO<sub>2</sub>를 동시처리 할 수 있다.

• AHPC

AHPC(AHPC(Advanced Hybrid Particulate Collector)는 하나의 시스템 안에 전기집진과 백필터를 같이 설치하여 방전극에서 전하를 주어 먼지에 하전을 준 후 집진극에서 제거하고 여기에서 제거되지 못한 먼지를 백필터에서 제거하는 시스템이다. 미국의 노스타코다 대학교의 EERC(Energy & Environment Research Center)에서 개발하여 상용화한 제품이다.

맺음말

수은은 아직 국내에서 문제가 되지 않고 있지만 세계적으로, 특히 미국에서는 대기분야의 연구개발이 집중되고 있는 분야이다. 유럽도 같은 경향이다. 머

지않아 아시아 지역과 국내에도 소각과 연소설비에 서의 수은배출이 문제가 될 것이다. 본 논문은 이에 대비한 기초자료를 제공하는 것을 목적으로 국내외 의 가스상 수은 배출 현황과 수은 제거설비에 대해 요약하였다. 현재 가장 많은 조사가 이루어진 곳이 미국이므로 미국에서 발전소에 대한 제어기술 전략을 중심으로 소개하였다.

수은 제거 기술은 크게 두 가지로 방향을 잡고 있다. 하나는 기존의 습식탈황설비나 NOx 저감설비 등 설치되어 있는 또는 설치예정인 대기오염방지설비를 이용한 수은 제거효율 향상과 산화수은으로의 전환율을 증가시켜 제거하는 방법이다.

다른 하나는 수은 규제정도가 더욱 심해질 경우, 예를 들어 총량규제가 되는 경우 이 기준을 맞추기 위해서는 수은 제거효율이 높은 활성탄 또는 다른 흡착제를 사용하여야 하므로 활성탄 분사흡착기술과 기타 저가흡착제 개발에 연구를 집중하고 있다.

2010년이면 미국 발전소에 수은 제거설비 설치가 의무화 될 것이다. 발전소 수은 제거효율은 각 발전소의 특성에 따라 크게 좌우된다. 즉 사용하는 석탄의 품위가 갈탄, 준역청탄, 역청탄, 고유황탄, 저유황탄중 어떤 것을 사용하고 있는가에 크게 지배된다. 평균적으로는 전체 발전소가 현재 배출되는 수은을 약 50% 정도 더 저감하여야 하는 상황이 만들어질 것으로 판단하고 있다. \*