

증기상 원소수은의 흡착제 개발 및 흡착특성 연구

조남준

한국기술교육대학교 에너지신소재·화학공학부

Development of Adsorbent for Vapor Phase Elemental Mercury and Study of Adsorption Characteristics

Namjun Cho

School of Energy Materilas & Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education

요약 한번 배출된 수은은 소멸되지 않고 자연환경에 축적 및 순환되며 생태계 및 인류보건에 심각한 위해를 준다. 미국에서는 수은의 인위적 배출량의 약 32 %를 차지하는 것으로 알려진 석탄 화력발전소의 배출가스의 증기상의 원소수은을 제거를 위해 황점착 활성탄 사용을 고려하고 있다. 본 연구에서는 석탄 연소설비 배출가스 중의 증기상의 원소수은을 저감하기 위한 고효율의 다공성 수은흡착 소재를 개발하여 소재의 수은 흡착 특성을 조사하였다. 30°C에서 증기수은 흡착능 조사 결과 수은흡착용으로 상용화된 활성탄 Darco FGD 대비 실리카 나노소재인 MCM-41의 경우는 약 35 %에 불과하였으나 황을 1.5% 함침한 경우 133 %까지 증가하였고, 폐동 재생공정에서 회수한 용광로 비산재의 경우는 523 %의 효율을 보였다. 또한 30 °C, 80 °C 및 120 °C의 온도에서 흡착능을 조사한 결과 80 °C에서 가장 우수한 흡착성능을 나타냈다. MCM-41은 실리카 나노튜브로 구조가 견고해 여러 번 재사용할 수 있을 뿐더러 활성탄을 사용할 경우 우려되는 열점 형성으로 인한 화재 가능성이 없어 추가적인 장점까지 지니고 있다.

Abstract Mercury, once released, is not destroyed but accumulates and circulates in the natural environment, causing serious harm to ecosystems and human health. In the United States, sulfur-impregnated activated carbon is being considered for the removal of vapor mercury from the flue gas of coal-fired power plants, which accounts for about 32 % of the anthropogenic emissions of mercury. In this study, a high-efficiency porous mercury adsorption material was developed to reduce the mercury vapor in the exhaust gas of coal combustion facilities, and the mercury adsorption characteristics of the material were investigated. As a result of the investigation of the vapor mercury adsorption capacity at 30°C, the silica nanotube MCM-41 was only about 35 % compared to the activated carbon Darco FGD commercially used for mercury adsorption, but it increased to 133 % when impregnated with 1.5 % sulfur. In addition, the furnace fly ash recovered from the waste copper regeneration process showed an efficiency of 523 %. Furthermore, the adsorption capacity was investigated at temperatures of 30 °C, 80 °C, and 120 °C, and the best adsorption performance was found to be 80 °C. MCM-41 is a silica nanotube that can be reused many times due to its rigid structure and has additional advantages, including no possibility of fire due to the formation of hot spots, which is a concern when using activated carbon.

Keywords : Mercury Vapor, Adsorbent, Adsorption Capacity, Silica Nanotube, Fly Ash, Sulfur Impregnation

본 논문은 한국기술교육대학교 교육연구진흥과제로 수행되었음.

*Corresponding Author : Namjun Cho(Korea Univ. of Tech. & Edu.)

email: njuncho@koreatech.ac.kr

Received February 3, 2021

Revised March 2, 2021

Accepted May 7, 2021

Published May 31, 2021

1. 서론

수은은 자연환경에 한번 배출되면 대기, 수질 토양 등에 오랫동안 잔류하며 복잡한 물리화학적 변화를 거치며 식물의 성장장애를 일으키거나 생물농축을 통해 인체 및 자연환경에 심각한 악영향을 끼치는 독성물질로 알려졌다. 특히 인체의 경우 중추신경계에 악영향을 미치는 독성물질로 알려져 있어 수은 배출에 대한 경각심과 규제가 국제적으로 점점 강화되고 있다[1-3].

석탄 연소설비 배출가스 중의 수은은 농도가 낮고 대기오염 유해물질 중 차지하는 비율이 매우 작다는 이유로 무시되어 왔다. 그러나 석탄 화력발전소에서 사용하는 석탄에는 평균 0.1 ~ 0.15 ppm의 수은이 함유되어 있으며, 대용량 석탄 연소 설비의 배출가스 중에 포함되어 있는 수은농도는 ~ ppb 수준으로 낮으나 배출량은 인위적 배출원의 약 1/3을 차지할 정도로 가장 큰 오염원으로 알려지고 있다. 미국 EPA의 보고에 따르면 전세계 수은 배출량은 연간 4,400~7,500톤 정도인 것으로 추산되며 지역별로는 아시아의 배출량이 전체의 53 %를 차지할 정도로 매우 심각한 편이다[4,5]. 따라서 선진국에서는 석탄연소시설이나 소각시설의 배출가스 중 수은의 배출규제를 엄격히 제한하고 있다.

석탄 연소시설에서 배출되는 수은의 종류는 세가지로, 산화수은(Hg^{2+}), 입자상 수은(Hg^0) 및 원소수은(Hg^0)으로 분류된다[6-9]. 산화수은과 입자상 수은은 전기집진기(ESP, electrostatic precipitators)와 탈황설비(FGD, flue gas desulfurisation)가 설치되어 있는 경우 이들 설비에서 효율적으로 제거되거나 원소수은은 거의 제거되지 않고 대부분 배출된다[10, 11]. 따라서 많은 연구자들이 연소설비 배출가스 중 증기상 원소수은을 제거하기 위한 기술 개발을 위해 노력해 왔다. 이중 가장 일반적인 기술은 활성탄을 이용하여 흡착 제거하는 것이다. 하지만 일반 활성탄의 경우는 제거 효율이 낮아 황(S), 염소(Cl), 요오드(I) 등을 점착한 활성탄들이 연구되었다[12-15]. 그러나 점착활성탄의 경우 가격이 고가이며 또한 사용 후 수은이 흡착된 활성탄을 처분해야 하는 문제가 있다. 또한 활성탄은 열점 형성으로 인한 화재의 위험이 있어 낮은 온도에서 적용해야 하는 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 활성탄을 대체할 수 있는 재사용 가능하고 비용이 저렴한 효율적인 흡착제를 개발하여 증기상의 원소수은의 흡착 특성을 조사하였다. 또한 온도에 따른 흡착 효율을 조사하여 최적의 흡착 온도조건을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 흡착소재의 합성

산 촉매 MCM-41 합성은 둥근바닥 플라스크에 초순수 360 mL와 1.241 g의 CTAB(Cethyltrimethylammonium Bromide; 대정, 99 %) 및 141.78 g의 c-HCl(대정, GR 급)를 가하고 녹인 후 1.320 mL의 TEOS(Tetraethyl Ortho Silicate; JUNSEI, 95 %)를 가하고 10분간 교반 후 80 °C의 항온조에서 48시간 반응시켰다. 생성된 흰색 침전을 여과하고 초순수로 여러 번 씻은 후 110°C 진공건조기에서 24시간 건조한 다음 전기로에서 550 °C에서 6시간 동안 소성하여 유기물을 제거하였다.

염기 촉매 MCM-41의 합성은 둥근바닥 플라스크에 초순수 70 mL와 5.76 g의 CPBr(Cethylpyridinium Bromide; Aldrich, 97 %)을 가하고 교반하면서 NH_4OH (대정, 28 %)을 18.8 mL 가하였다. 용액이 투명해진 후 TEOS 6.26 g을 천천히 가한 후 30분간 교반한 후 80 °C의 항온조에서 72시간 반응시켰다. 생성된 노란색 침전을 여과하고 초순수로 여러 번 씻은 후 110 °C 진공건조기에서 24시간 건조한 다음 전기로에서 550 °C에서 6시간 동안 소성하여 유기물을 제거하였다. 제조된 MCM-41에 황(S)을 점착시키기 위해 MCM-41의 질량 대비 0.5 %, 1 % 및 1.5 %의 황을 각각의 플라스크에 넣고 CS_2 용매로 녹인 후 MCM-41을 첨가하여 침지한 다음 CS_2 용매를 증발시켜 건조하였다.

2.2 흡착소재의 분석 방법

제조된 흡착소재의 형상 분석은 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM -7500F)와 투과현미경(TEM, Transmission Electron Microscope, ZEISS LIBRA 120)를 사용하였다. 흡착소재의 원소분석은 원자흡수분광기(Varian spectra AA -800, USA)와 원소분석기(Fisions EA 1110 CHNS-O, Italy)를 사용하였다. 흡착소재의 비표면적 측정은 미세기공 물리흡착기(Micromeritics ASAP-2020M)를 사용하였으며, BET(Brunaur, Emutte, Teller)식과 BJH(Barrett, Joyner, Halenda)식을 이용하여 시료의 비표면적과 미세기공의 분포 등을 얻었다.

2.2 증기수은 흡착실험 방법

증기상 수은의 흡착실험을 위한 비교 대상으로 Norit사의 활성탄 중 수은 흡착용으로 판매되는 Darco FGD

와 GL-50를 사용하였으며, 이들의 비표면적은 각각 450 m²/g, 1070 m²/g이었다. 본 연구에서 제조한 MCM-41, 황을 첨착한 S-MCM-41 및 폐동 재생공장에서 얻어진 용광로의 비산재(furnace fly ash)를 흡착제로 사용하여 이들 활성탄과 흡착특성을 비교하였다.

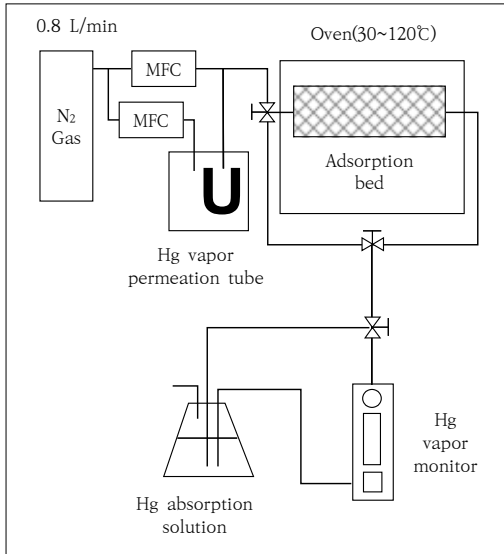


Fig. 1. Vapor phase elemental mercury adsorption test system.

원소수은의 흡착실험을 위해 흡착 시스템을 Fig. 1과 같이 설계 제작하였다. 흡착실험 장치는 온도에 따라 일정 농도의 증기상 원소수은을 발생시키는 증기수은 발생 장치와 흡착제를 충전하여 온도를 제어할 수 있는 흡착 베드, 증기상 원소수은을 검출하는 수은검출기로 구성되어 있다. 수은을 이송하여 각 시스템을 연결하는 관은 1/8 inch의 stainless steel 재질을 사용하였다. 흡착베드는 직경 9.5 mm, 길이 50 mm의 스테인레스 재질을 사용하여, 50 mg의 흡착제를 충전 후 베드 양쪽에 유리 섬유로 막고 흡착베드를 고정하였다. 흡착베드는 열풍오븐 내에 장착하여 온도를 30~120 °C로 조절하였다. 증기상 수은 공급원으로는 수은 투과관(Dynacal permeation tube, VICI Metronics)을 스테인레스 재질의 12.7 mm의 U자 관에 넣어 0.1 °C로 온도조절이 가능한 수조에 담가 사용하였다. U자 관의 앞쪽 절반은 2 mm의 유리구슬(glass bead)로 채워 수은 이송 가스가 충분히 평형 온도에 도달 하도록 하였다.

정확한 유량 조절을 위해 유량조절기는 MKS사의 MFC와 컨트롤러를 사용하였다. 수은 증발기 쪽의 기체

와 이송기체는 99.999 %의 고순도 질소(N₂)를 사용하였다. 유량은 0.8 L/min으로 정확히 조절하여 수은증기의 농도는 200 µg/m³이 유지되도록 하였다. 수은 증기의 농도는 수은 증기 모니터(Mercury Vapor Monitor, VM-3000, Mercury Instruments Inc.)를 사용하였고, 측정방식은 CVAA 방식으로 파장 253.7 nm의 수은등을 사용하였다. 수은 증기의 농도 측정은 흡착층을 우회한 농도(C₀)가 안정화 될 때까지 연속 측정하여 기록한 후에, 흡착층을 통과한 농도(C) 값을 일정한 간격으로 기록하였다. 배기가스 중의 잔류 수은을 제거하기 위해 검출기 후단에 1.5 % KMnO₄와 10 % H₂SO₄ 흡수용액을 설치하여 수은을 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착소재 분석 결과

Fig. 2는 열기축매로 합성된 MCM-41의 N₂ 기체의 흡착-탈착 등온선이며 BET식과 BJH식을 이용하여 얻어진 시료들의 비표면적과 미세기공 분포 및 기공의 평균 직경은 Table 1에 수록하였다.

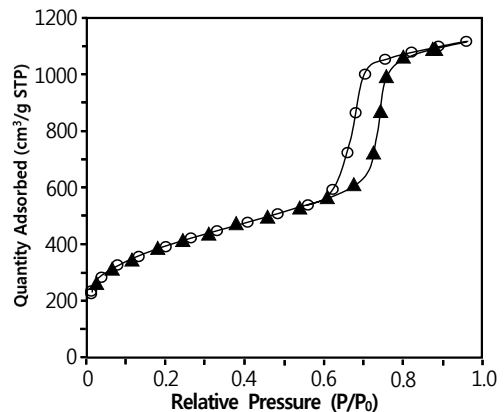


Fig. 2. N₂ gas adsorption-desorption isotherm of MCM-41(base).

Table 1은 합성된 MCM-41과 폐동 재생공정에서 수집한 용광로 비산재(furnace fly ash)의 BET 표면적 분석결과를 보여준다. 표에서 보는 바와 같이 산촉매 MCM-41의 비표면적은 928 m²/g, 열기축매 MCM-41은 1180 m²/g로 열기축매 MCM-41의 비표면적이 우수하여 이후 열기축매 MCM-41의 흡착특성을 조사하였다. 비산재의 경우는 1091 m²/g로 비교적 큰 비표면적을 가

지는 것으로 나타났다. Darco FGD와 GL-50은 각각 450 m²/g과 1070 m²/g로 FGD의 비표면적이 작은 것은 황점착에 의해 기공이 감소한 것으로 판단된다. 비산재의 주요 원소성분은 C(24.4%), Cu(9.57%), Pb(8.24%), Sn(6.17%), S(2.55%), Cd(0.37%) 및 Fe(0.18%)이었으며 나머지는 대부분 산화물, 수화물 및 미량성분들인 것으로 생각된다.

Table 1. BET surface area, pore volume and pore diameter of adsorbents

Material	BET surface area	Pore volume	Ave. Pore diameter
MCM-41(acid)	928 m ² /g	0.60 cm ³ /g	2.3 nm
MCM-41(base)	1180 m ² /g	0.83 cm ³ /g	3.2 nm
Furnace Fly Ash	1091 m ² /g	1.02 cm ³ /g	-
Darco FGD	450 m ² /g	-	-
Darco GL-50	1070 m ² /g	-	-

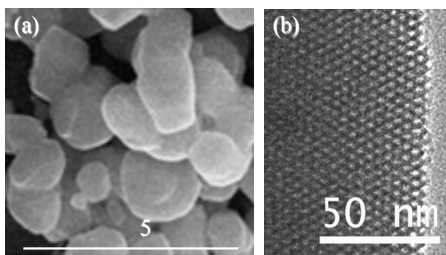


Fig. 3. SEM images of MCM-41 (Base)

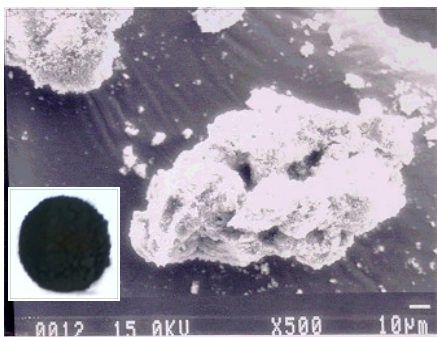


Fig. 4. SEM and photographic(inset) images of furnace fly ash

Fig. 3는 합성된 실리카 나노튜브 MCM-41의 SEM 사진이다. Fig. 3의 (a)에서 보듯이 입자의 크기는 직경 1 μm 내외이고 고배율로 확대한 (b)는 5 nm 이내의 기공이 형성된 6각형의 단면구조를 나노튜브들이 규칙적으

로 배열된 모양을 보여준다. Fig. 4는 폐동 재생공정에서 얻은 비산재의 SEM 영상과 사진 영상으로 불규칙한 모양의 작은 입자들이 불규칙하게 붙어 있음을 보여준다.

3.2 흡착성능 시험 결과

수은 흡착제들의 흡착특성을 비교하기 위해 수은 흡착제로 상용화된 Norit사의 활성탄 Darco FGD와 FL-50의 흡착특성을 측정하였고 본 연구에서 제조한 실리카 나노튜브 MCM-41 및 용광로 비산재 등과 비교하였다. Fig. 5는 30 °C에서 측정한 FGD 활성탄의 시간에 따른 수은 흡착성능의 변화를 보여준다. 세로축은 증기 수은의 유입농도(C₀) 대비 흡착제를 통과한 후의 수은 배출농도(C)의 비이고 가로축은 분단위 시간의 변화이다. 그림에서 보듯이 처음 약 15분 동안은 거의 모든 수은이 흡착되어 농도비가 영(0)에 도달하였다가 시간이 지남에 따라 흡착제가 수은으로 포화됨에 따라 지수적으로 감소함을 보여주고 있다. 이 흡착곡선의 상부 면적이 흡착성능에 해당하며 30 °C에서 FGD 활성탄의 흡착성능을 100 %로 하여 나머지 소재들의 원소수는 흡착성능을 비교하였다.

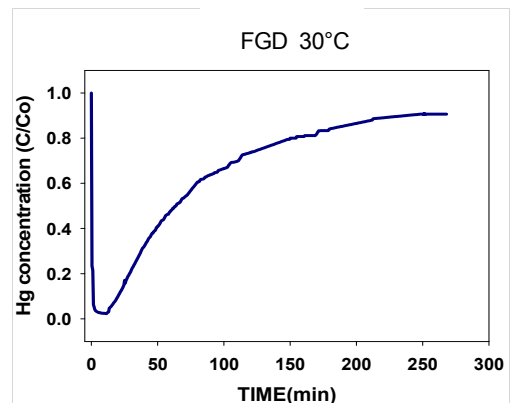


Fig. 5. Vapor mercury adsorption of Darco FGD at 30 °C

Fig. 6는 활성탄 FGD와 FL-50의 원소수는 흡착 성능을 30 °C, 80 °C 및 120 °C에서 비교한 것이다. 그림에서 보듯이 온도에 따른 흡착 성능은 30 °C에 비해 80 °C에서 약 116 %로 약간 증가하였다가 120 °C에서는 58 %로 급격히 감하며, 두 활성탄 모두 80 °C에서 가장 우수하고, 120 °C에서는 급격하게 감소하였다. 또한 활성탄 FGD에 비해 FL-50의 흡착성능은 모든 온도에서 약 74 % 정도인 것을 알 수 있다.

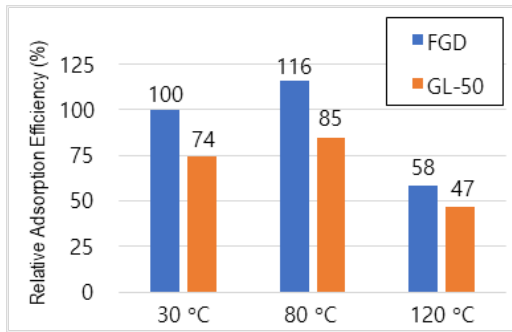


Fig. 6. Vapor mercury adsorption capacity of Darco FGD and FL-50 at various temperature.

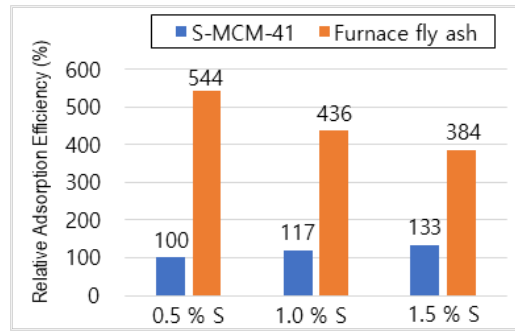


Fig. 8. Vapor mercury adsorption capacity of sulfur impregnated MCM-41 and furnace fly ash at 30 °C.

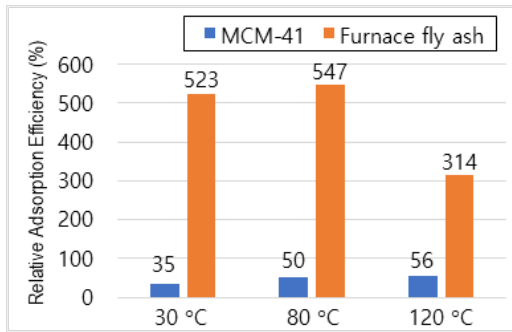


Fig. 7. Vapor mercury adsorption capacity of MCM-41 and furnace fly ash at various temperature.

Fig. 7은 30, 80 및 120 °C에서 합성된 MCM-41과 폐동 재생공정의 용광로 비산재의 증기수은 흡착성능을 보여주고 있다. 활성탄 FGD 대비 MCM-41의 흡착성능은 각 온도에서 35 %, 50 %, 56 % 정도로 저조하였다. 반면에 용광로 비산재의 경우는 각 온도에서 523 %, 547 %, 314 %로 수은흡착용 활성탄 FGD의 5배 이상으로 흡착성능이 매우 우수하였다. 폐동재생 용광로의 분진이 이렇게 높은 수은흡착능력을 보이는 이유는 비표면적이 1091 m²/g 정도로 다공성일 뿐만 아니라 약 2.5%의 황 성분을 포함하고 있다. 또한 수은과 아말감을 잘 형성하는 구리, 납, 주석 등의 금속 성분이 약 24 % 가량 함유되어 있기 때문으로 생각된다. 이 비산재는 폐동재생 용광로에서 부가적으로 발생하는 부산물로서 폐기물로 버려지는 소재이므로 고가의 활성탄 FGD 대신에 증기수은 흡착소재로 사용할 경우 매우 효율적이며 경제적인 수은흡착 소재로 사용할 수 있을 것이다.

Fig. 8은 실리카 나노튜브 MCM-41과 용광로 비산재에 황을 질량비로 0.5 %, 1.0 % 및 1.5 % 함침시킨 후 30 °C에서 증기수은 흡착성능을 FGD와 비교한 것이다. 황을 첨착하기 전에 MCM-41의 수은 흡착성능은 FGD의 35 %에 불과하였으나 황을 0.5 % 첨착한 경우 FGD와 동일한 성능을 보였으며, 1.0 % 및 1.5 % 첨착한 경우는 각각 117 % 및 133 %로 크게 증가하였다. 이는 MCM-41의 경우 비표면적이 1180 m²/g로 매우 높은 다공성 물질이므로 수은을 흡착할 수 있는 흡착자리가 많기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 실리카 나노튜브 MCM-41에 황을 첨착시킬 경우 수은흡착용 활성탄보다 효율적으로 증기수은을 제거할 수 있을 것이다. 또한 활성탄을 수은 흡착제로 사용할 경우 사용 후에 수은이 흡착된 활성탄을 폐기해야 하지만 MCM-41의 경우는 흡착된 수은을 CS₂ 등의 용매로 용해시킨 후에 재사용할 수 있는 장점이 있어 효율적인 증기수은 흡착제로 사용될 수 있을 것이다.

비산재에 황을 0.5 % 첨착시킨 경우 흡착성능이 약간 증가하였으나 1.0 % 및 1.5 %로 황의 함량이 증가함에 따라 흡착성능이 점점 감소하였다. 이는 비산재에 이미 약 2.5%의 황 성분이 존재하므로 0.5 % 이상 더 황을 첨착하는 것은 비산재의 기공을 막아 비표면적을 감소시키는 결과를 초래할 뿐, 증기수은의 흡착성능을 향상시키지 못하는 것으로 생각된다.

4. 결론

석탄 화력발전소 등 석탄 연소시설은 본질적으로 석탄에 함유되어 있는 수은으로 인해 많은 양의 수은을 배출

하고 있다. 특히 증기수는 일반적인 방법으로 제거하기 어려운 한계가 있어 다양한 방법들이 연구되고 있다. 본 연구에서 개발한 실리카 나노튜브 MCM-41은 비표면적이 매우 큰 다공성 물질로 황 점착을 통해 증기수를 효과적으로 흡착 제거할 수 있다. 또한 무기계 실리카나노소재로서 구조가 견고해 여러 번 재사용할 수 있을 뿐더러 활성탄을 사용할 경우 우려되는 열점 형성으로 인한 화재 가능성이 거의 없어 추가적인 장점까지 지니고 있다. 또한 비산재는 폐동재생 용광로에서 부가적으로 발생하는 부산물로서 폐기물로 버려지는 소재이므로 고가의 활성탄 FGD 대신에 증기수는 흡착소재로 사용할 경우 매우 효율적이며 경제적인 수흡착 소재라 생각된다.

References

[1] M. C. Ferens, "Review of the Physiological Impact of Mercury", US Environmental Protection Agency, US Gov. Printing Office, Washington D.C. 1997.

[2] K. M. Rice, E. M. Walker, M. Wu, C. Gillette, E. R. Blough, "Environmental mercury and its toxic effects", *J. Prev. Med. Public Health*, Vol.47, No.2, pp.74-83, March 2014.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3961/jpmph.2014.47.2.74>

[3] Z. M. Siddiqi, "Transport and fate of mercury in the environment", *Handbook of Environmental Materials Management*, pp.1-20, Springer, 10 January 2018.

[4] J. M. Pacyna, J. Munthe, "Summary of research projects on mercury funded by European Commission DG Research", *Workshop on Mercury: needs for further international environmental agreements*, Brussels, 29-30, March 2004.

[5] *Control of mercury emissions from coal fired electric utility boilers: an update*, Air pollution prevention & control division, U.S. Environmental Protection Agency; 2005.

[6] J. Yang, Y. Zhao, S. Zhang, C. Zheng, *ect.*, 'Mercury removal from flue gas by magnetospheres present in fly ash: role of iron species and modification by HF', *Fuel Process. Technol.*, Vol.167 pp.263-270, 2017.

[7] J. Y. Park, *Study of Mercury Emissions from the Exhaust of Coal-fired Power Plants and Automobiles*, Master's thesis, Yonsei Uiversity, Korea, June 2006.

[8] J. H. Lee, Study on the emission characteristics of mercury compounds from anthropogenic sources and laboratory furnace, Yonsei Uiversity, Korea, July 2006.

[9] Y.-I. Yoon, W.-K. Choi, S.-H. Lee, H.-K. Lee, "Status of Combined SO_x, NO_x and Mercury Control Technology from the Fule Gas", *Prospectives of*

Industrial Chemistry, Vol.8 No.1, pp.12-25, 2005.

[10] E. S. Edgerton, B. E. Hartsell, J. J. Jansen, 'Mercury Speciation in Coal-fired Power Plant Plumes Observed at Three Surface Sites in the Southeastern U.S.', *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, No.15, pp.4563-4570, 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1021/es0515607>

[11] M. Attari, S. S. Bukhari, H. Kazemian, S. Rohani, "A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.5, pp.391-399, 2017.

[12] S. Vitolo, R. Pini, "Deposition of sulfur from H₂S on porous adsorbents and e fect on their mercury adsorption capacity", *Geothermics* Vol.28, pp.341-354, 1999.

[13] C. Lee, "Development of high efficiency adsorbent, injection system and adsorbent coated filter for control of Hg on coal-fired power plants", Technical Report-2013000110002, Korea Environmental Industry & Technology Institute, Korea, June 2015.

[14] B. Padak, M. Brunetti, A. Lewis, J. Wilcox, "Mercury binding on activated carbon", *Environ Prog*, Vol.25, pp.319-326, 2006.

[15] Z. Tan, L. Sun, J. Xiang, H. Zeng, J. Qiu, "Gas- phase elemental mercury removal by novel carbon- based sorbents", *Carbon*, Vol.50, pp.362-371, 2012.

조 남 준(Namjun Cho)

[정회원]



- 1986년 2월 : 고려대학교 대학원 화학과 (이학석사)
- 1994년 12월 : University of Pittsburgh 화학과 (이학박사)
- 1996년 6월 ~ 1998년 2월 : SKC 중앙연구소 선임연구원

• 1998년 2월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지소재·화학공학부 교수

<관심분야>

나노바이오소재, 환경분석