

Vapor Phase Mercury Removal by Sulfur Impregnated Activated Carbons and Sulfur Impregnation Protocol

Si Hyun Lee[♠], Sun Young Cha and Yeong Seong Park*

Energy and Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research, P.O. Box 103, Yusong, Daejeon, 305-600 Korea

*Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Tonggu, Daejeon 300-716, Korea

[♠]e-mail: LSH3452@kier.re.kr

(Received February 17, 2001; accepted March 29, 2001)

Abstract

Mercury has been identified as a potential health and environmental hazardous material. Activated carbon adsorption offers promising potential for the control of mercury emissions, and sulfur impregnated (sulfurized) activated carbons has been shown to be an effective sorbent for the removal of vapor phase Hg⁰ from sources. In this work, vapor phase mercury adsorption by sulfur impregnated activated carbons were investigated. Sulfur impregnated activated carbons were made by variation of impregnation temperature, and the comparison of adsorption characteristics with commercial virgin and sulfurized carbons were made. Factors affecting the adsorption capacity of virgin and sulfurized activated carbons such as pore characteristics, functional groups and sulfur impregnation conditions were discussed. It was found that the sulfur allotropes plays a critical role in adsorption of mercury vapor by sulfurized activated carbons.

Keywords : Mercury Removal, Impregnated Activated Carbons, Sulfur Impregnation, Sulfur Allotropes

1. 서 론

수은은 유해 대기오염물질(HAPS; Hazardous Air Pollutants) 중에서도 특히 독성이 강해서 인체에 치명적인 영향을 미치는 물질로 알려져 있으며 미국 EPA에서는 납(Pb)과 비소(As) 다음 세 번째로 유해한 물질로 규정하여 규제하고 있다. 수은은 다른 중금속 물질들과는 달리 상온에서 액상으로 존재하며 퍼짐성이 강하고 증기압이 높아 (Table 1 참조[1]) 상온에서도 증기로 존재할 수 있는 가능성이 높은 물질이다.

수은의 높은 증기압으로 인해 수은 증기가 대기중에 존재할 가능성이 높음에도 불구하고 국내 대기 배출시설에 대해서는 Table 2에서 보는 바와 같이 규제치가 매우 높다. Table 3에 수은 증기압으로 계산한 수은의 대기중 포화농도를 나타내었다. 10°C에서 5 mg/m³가 포화되므로 겨울철에는 수은을 그대로 방치해도 된다는 결론이 도출된다. 따라서 시급히 규제가 이루어져야 된다는 것을 알 수 있다.

국내에서 대기중의 수은을 규제하지 않는 이유는 국내에서는 아직까지 수은에 의한 대기환경문제가 큰 관심의 대상이

아니며, 한편으로는 국내의 대형 소각로에서 배출되는 수은의 양이 많지 않기 때문이다. 그러나 문제가 되는 것은 국내 대기환경규제가 대형 소각로에 국한되어 있고 대형 소각로는 상대적으로 수은을 포함할 확률이 적은 일반 쓰레기를 대상으로 하기 때문에 수은 배출량이 적을 수밖에 없다는 것이다. 수은은 산업폐기물에 많이 잔존한다. 따라서 산업폐기물을 소각하는 중형 소각로에서 배출되는 수은의 양은 매우 많으며 이들 중형 소각로는 배출가스에 대한 규제대상이 현재는 아니기 때

Table 1. Vapor pressure of various materials at 25°C [1]

Material	Vapor Pressure (mmHg)
Water	23.756
Lead	2.47×10 ⁻²³
Mercury	2.74×10 ⁻⁶

Table 2. Mercury emission limits in the world

State	Emission Limit
EUC	100 µg/m ³
USA	50~130 µg/m ³ (differ with each state)
Japan	100 µg/m ³
Korea	5 mg/m ³ (= 5,000 µg/m ³)

Table 3. Saturated concentration of mercury in air with temperature

Temperature (°C)	Concentration in Air (Saturated, mg/m ³)
10	5.56
20	13.18
30	29.47
40	62.4
50	126.1

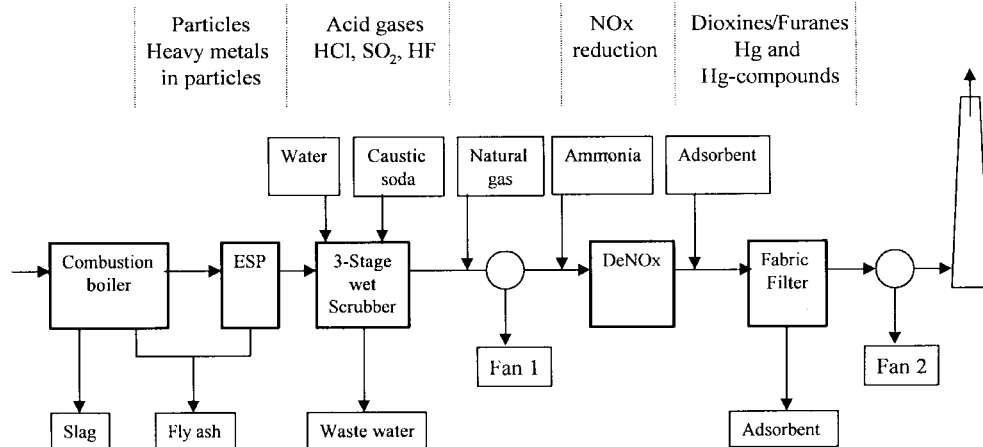


Fig. 1. Process scheme for flue gas cleaning.

문에 수은의 대기중 배출이 전혀 제한되지 않고 있는 것이다.

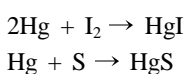
대기중 수은은 크게 산화수은(Hg^{+2})과 원소수은(Hg^0)으로 존재한다. 산화수은은 물에 쉽게 용해되므로 배가스 처리용 스크러버에서 제거가 가능하다. 고온에서 증기상으로 존재하는 원소수은은 스크러버나 집진장치를 그대로 빠져나간다.

수은은 세계적으로 약 5,000톤/년이 대기중에서 유통하고 있으며 이중에서 4,000톤은 인위적인 시설들 즉, 소각로, 석탄 화력발전소, 산업시설에서 배출되고 있다[2-4]. 산업시설에서의 배출로는 수은을 함유하는 물질의 파편과 산업폐기물 등이 있다[5].

Fig. 1에 연소 및 소각 배가스 처리시스템의 가장 기본적인 구성도를 나타내었다. Fig. 1과 같이 배가스 처리는 집진, 탈황, 탈질, 다이옥신/수은 제거의 4단계를 거친다.

증기상 원소수은 제거의 가장 확실한 방법은 활성탄을 이용한 흡착이다. 특히 황을 첨착한 첨착활성탄소의 개발이 많이 연구되고 있다[2-4, 6-8]. 활성탄외에 활성탄과 지올라이트를 결합한 지오키본 또는 혼합 무기염을 이용한 방법이 연구되고 있지만[9] 현재까지는 활성탄이 가장 유력한 방법으로 인정되고 있다. 그러나 활성탄을 사용하는 경우에도 C/Hg(탄소/수은)가 100,000 이상이어서 활성탄의 사용량이 많아 이를 감소시키는 방법이 연구되고 있으며 활성탄을 산화시켜 산소기능기(oxygen functional group)를 갖게 하거나[6] 수은과 반응하는 물질을 첨착시킨 첨착활성탄이 연구되고 있는 것이다. 첨착활성탄은 화학적 결합력을 이용하는 것으로써 처리량으로 비교하면 일반활성탄의 최대 500배까지 처리가 가능하다.

수은 제거용 첨착활성탄 제조에 사용되는 첨착물질로는 요오드와 황이 있으며 다음의 메카니즘으로 수은을 제거하게 된다.



요오드를 첨착시키는 방법은 KI를 물에 용해시켜 활성탄과 접촉시키는 것이며 황은 황을 용해시킬 수 있는 적당한 용매

가 없어서 고체상태의 원소황을 첨착시키거나 chelate제(S)를 이용하여 첨착시키는 방법이 사용되고 있다. 일반적으로 요오드를 첨착시키는 경우에는 요오드 10% 첨착을 기준으로 약 10~12%(w/w)의 수은을 제거하는 것으로 알려져 있으며 황을 첨착시키는 경우에는 황 15%의 첨착을 기준으로 12~18%(w/w)의 수은을 제거하는 것으로 알려져 있다.

본 논문에서는 활성탄에 대한 황의 첨착방법과 황첨착활성탄소를 이용하여 증기상 수은을 제거하는 방법에 대하여 고찰하였다. 일반활성탄과 첨착활성탄의 수은 증기 흡착능 차이를 고찰하였으며 상용 첨착활성탄과 본 연구에서 제조한 첨착활성탄의 성능을 비교하여 수은 흡착능력이 우수한 황 첨착방법을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 활성탄

활성탄은 일반활성탄과 첨착활성탄을 구별하여 비교하였다. 일반활성탄은 Calgon BPL(USA), Kuraray GW(Japan), DY(Korea), SH(4×10, Korea)를 사용하였으며 첨착활성탄으로는 Sutcliffe CB-II(UK), Calgon HGR(USA), 그리고 본 연구에서 Kuraray GW와 BPL, 그리고 SH(4×10)에 황을 첨착시켜 제조한 Kuraray(S400), BPL(S600), SH(4×10, S400)를 사용하였다. 황 첨착방법에 대해서는 다음에 설명한다.

일반활성탄과 첨착활성탄의 특성을 Table 4에 나타내었다. 야자계인 Kuraray GW를 제외하면 대부분 충전밀도는 0.4가 넘고 입자크기는 4×10 이상이다. Kuraray GW는 야자계이기 때문에 입자크기가 상대적으로 작다. 일반활성탄은 모두 표면적이 1,000 m²/g 또는 그 이상이고 첨착활성탄인 CB-II와 HGR은 황이 첨착 되어있어서 표면적이 크게 감소한 것을 보여준다.

2.2. 유황 첨착

유황 첨착은 원소황을 비점 또는 그 이상의 온도에서 가열

Table 4. Characteristics of activated carbons used in this study

Activated Carbons	Mercury Adsorption Capacity (%w/w) ^a , S (%) ^b	Carbon Source	Packing Density (g/L)	Surface Area (m ² /g)	Size (mesh)
Calgon BPL	—	Bituminous Coal	0.42	960	4×12
Kuraray GW	—	Coconut	0.38	1150	16×30
DY	—	Bituminous Coal	0.45	1100	4×12
SH(4×10)	—	Bituminous Coal	0.45	1000	4×10
CB-II	18~20, 15	Bituminous Coal	0.45	537	4×10
HGR	16~18, 10	Bituminous Coal	0.45	620	4×8

^{a,b}: given data from company

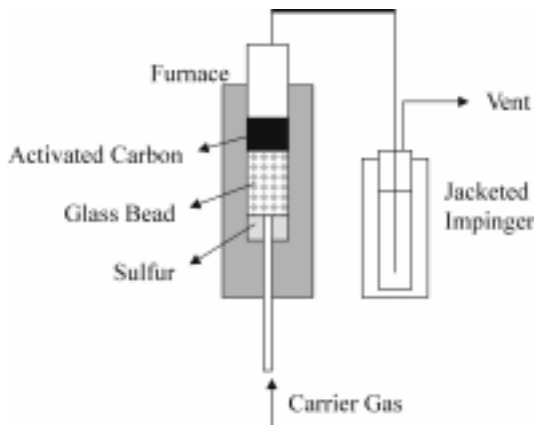


Fig. 2. Sulfur impregnation apparatus.

하여 기화시킨 후 활성탄에 흡착시키는 방법을 사용하였다. 침착에 사용한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 1인치 컬럼에 5 mm의 유리구슬을 채우고 컬럼 하단에 원소 유황 5 g을 넣고 유리구슬 상단에 활성탄 5 g을 채우고 일정온도에서 일정 시간동안 가열하여 유황을 침착시켰다. 증발된 유황의 carrier gas로는 질소를 사용하였다(50 cc/min). 침착후 방냉하여 침착 활성탄의 유황성분을 원소분석기(Elementar, vario EL)로 분석하였으며 황의 침착특성을 TGA(SETARAM TGDTA 92)로 질소분위기에서 상온에서 600°C까지 5°C/min로 승온하면서 분석하였다.

2.3. 수은 흡착실험

수은 흡착실험장치를 Fig. 3에 나타내었다. 수은 permeation cell에 일정량의 수은을 넣고 소량의 질소(10~25 cc/min)로 증발시키고 이를 보다 많은 양의 질소(~500 cc/min)로 희석하여 일정량의 수은농도를 갖도록 제조하였다. 흡착에 사용된 컬럼은 ID 6 mm의 유리 컬럼이며 중간에 quartz filter를 넣고 다시 quartz wool로 일정 높이를 맞춘 후 여기에 활성탄(18×30) 50 ± 5 mg을 채웠다. 컬럼을 일정온도로 유지되는 공기오븐에 넣고 수은 가스를 흘렸다.

수은을 함유한 가스의 유량은 500 cc/min가 되게 맞추었으며 활성탄의 bed height는 충전밀도에 따라 약간의 차이가 있긴 하지만 대부분 0.5 cm이었으며 가스의 겉보기 흐름속도

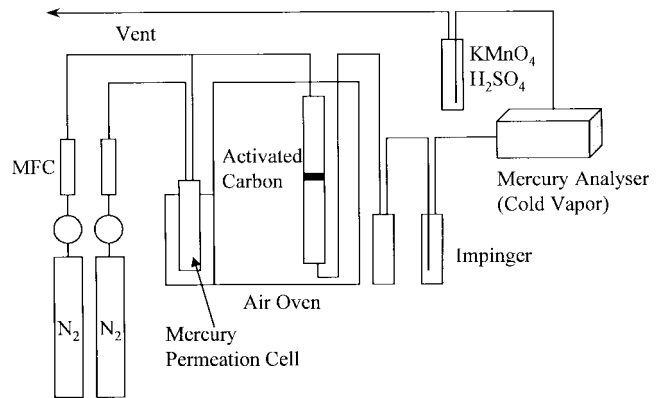


Fig. 3. Vapor phase mercury adsorption system.

(superficial velocity)는 30 cm/sec, 접촉시간은 0.015 ± 0.002 sec 이었다. 수은의 농도는 1.6~2 µg/L이었으며 이것이 본 실험에서 사용할 수 있는 최대의 농도였고 이 이상의 농도에서는 수은이 이송관의 벽에 응축이 시작되어 평형 농도가 변하는 현상이 발생하여 실험이 곤란하였다. 수은 발생기 온도는 30°C를 유지하였으며 흡착은 100°C에서 수행하였다. 수은 분석은 cold vapor mercury analyser(Buck 40)를 이용하였다.

수은의 농도가 근본적으로 낮기 때문에 현재의 실험조건에서 활성탄의 평형 흡착량을 관측하기 위해서는 약 1개월 이상의 실험시간이 소요되므로 본 연구에서는 평형자료는 얻지 못하였고 50시간을 최대로 하여 흡착성능을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 일반활성탄의 수은 흡착

일반활성탄의 수은 흡착특성을 Fig. 4에 나타내었다. Calgon BPL은 기상용 활성탄으로 잘 알려진 활성탄인데 Fig. 4에서 보논바와 같이 수은 흡착성능은 우수하지 않은 것을 알 수 있다. BPL은 1시간 동안에 약 300 µg/g의 흡착성능을 보였으며 더 이상의 흡착을 보이지 않아 중단하였다. DY는 BPL보다 성능이 우수하여 약 7시간까지 흡착이 진행되었으며 약 800 µg/g의 수은을 흡착하였다. BPL에 황을 침착시켜 (다음절에서 보

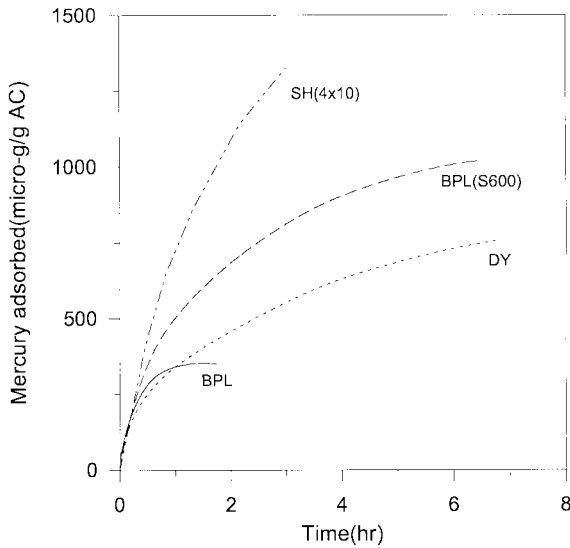


Fig. 4. Mercury adsorption characteristics of virgin activated carbons.

이겠지만 다른 활성탄은 400°C에서 황을 침착시켰고 BPL은 400°C 침착이 효과가 크지 않아 600°C에서 2시간 침착시킨 것을 사용하였음) 제조한 침착활성탄도 성능이 약간 증가하긴 하지만 크게 증가한 것은 아니다. BPL(S600)의 결과를 Fig. 4에 일반활성탄과 같이 나타낸 것은 이의 성능이 침착활성탄보다 일반활성탄과 유사하기 때문에 비교를 쉽게 하기 위해서이다. 이에 비해서 국산활성탄인 SH(4x10)은 BPL이나 DY보다 우수한 성능을 보여 침착 원료물질로 선정될 수 있음을 알 수 있다. 또한 Kuraray GW는 침착활성탄이 아님에도 불구하고 Fig. 5에 보인 바와 같이 다른 침착활성탄과 유사한 성능을 보여 약 30시간 동안의 흡착실험에서 7,500 μg/g의 흡착성능을

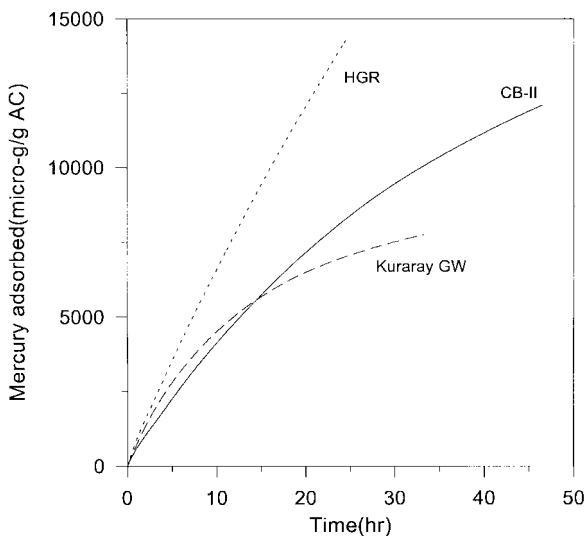


Fig. 5. Mercury adsorption characteristics of sulfur impregnated activated carbons.

보였으며 이러한 이유로 Fig. 5에 침착활성탄과 같이 비교하였다.

일반활성탄의 경우에 Kuraray GW, SH(4x10)과 BPL, DY가 수은 흡착능력의 차이를 크게 보이는 것은 흥미로운 현상이다. Kuraray GW와 BPL의 경우에는 실험시간 내에서만 약 25배의 성능의 차이를 보이는 것을 알 수 있었는데 실제로 Kuraray GW는 흡착을 계속 지속할 수 있을 정도로 흡착능력의 여유를 갖고 있었으므로 그 차이는 더욱 커질 것으로 보아야 할 것이다.

이러한 차이를 규명하기 위하여 활성탄의 물리적 특성의 대표적 성질인 기공크기 분포를 분석하여 Fig. 6에, 그리고 화학적 특성의 대표적 성질인 기능성 그룹의 차이를 보기 위하여 FTIR로 분석하여 Fig. 7에 각각 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 DY와 Kuraray GW는 기공크기가 큰 차이가 없으며 BPL이 약간 크게 나타나고 있고 SH(4x10)은 100 Å 이상의 기공도 많이 갖고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 기공크기와 수은 흡착능력은 상관성이 없는 것으로 나타나고 있다. SH(4x10)이 BPL이나 DY보다 많은양의 수은을 흡착하는 것은 기공크기가 커서 분자크기가 상대적으로 큰 수은을 흡착하기가 용이하다는 것은 설명할 수 있으나 Kuraray GW가 기공크기가 작음에도 불구하고 SH(4x10)보다 우수한(3시간 비교 1800 : 1300 μg/g) 성능을 보이는 것은 기공크기로는 설명이 안된다. 침착활성탄인 CB-II는 미세기공이 적은 것을 알 수 있으며 이는 바로 미세기공에 황이 침착되어 있다는 것을 의미한다.

Kuraray GW는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 다른 일반활성탄과는 달리 oxygen functional group을 많이 갖고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 7에서 산소기능기에 의한 vibration bend가 나타나는 영역은 1600 cm⁻¹ 영역인데 Kuraray GW가 DY나 BPL

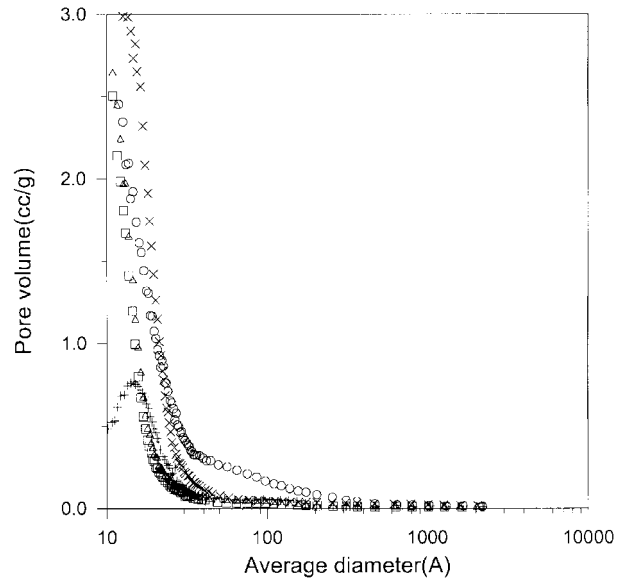


Fig. 6. Pore size distribution of the activated carbons (+ ; CB-II, △ : Kuraray, ○ ; SH(4x10), □ ; DY, × ; BPL).

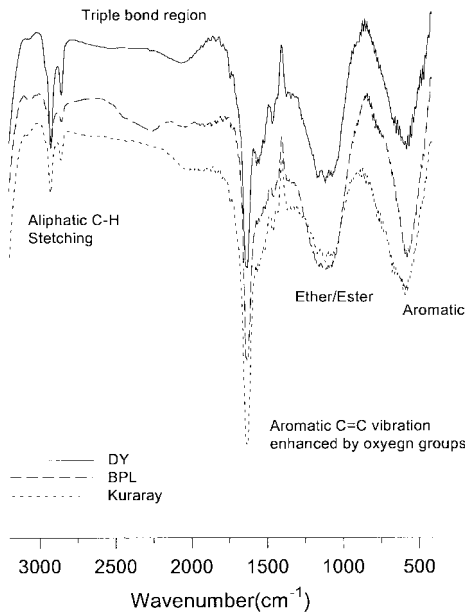


Fig. 7. FTIR spectrum of virgin activated carbons.

보다 약 10~25% 정도 큰 peak을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 산소기능기는 수은 흡착에 큰 영향을 미치고 있음은 이미 Otani[2] 등이 밝힌 바 있다.

따라서 일반활성탄을 수은의 흡착에 응용하기 위해서는 SH(4×10)같이 기공크기가 크거나 Kuraray GW와 같이 산소기능기를 갖고 있는 것을 선정하여야 하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 침착활성탄의 수은 흡착

3.2.1. 유황 침착

일반활성탄에서 우수한 성능을 보인 SH(4×10)과 Kuraray

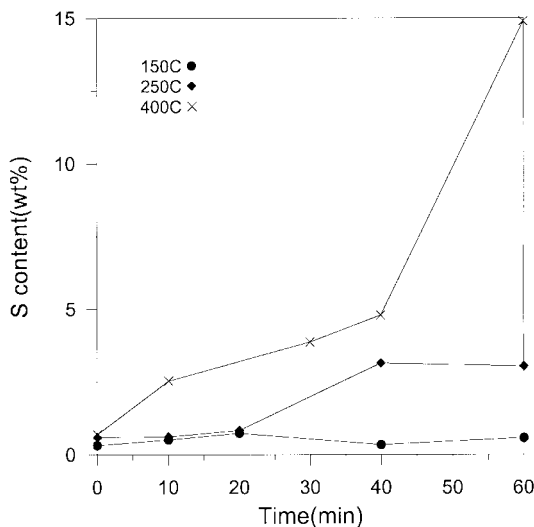


Fig. 8. Sulfur impregnation with temperature and time.

GW를 대상으로 유황을 침착시켰다. 상용활성탄을 기준으로 볼 때 침착시켜야 할 황은 약 10~15% 정도이고 Fig. 8에서 보는 바와 같이 150°C와 250°C에서는 1시간을 침착 시켰음에도 황을 3% 이상 침착시키기 어려웠고(실제로 3% 황 침착한 것은 흡착성능도 일반활성탄과 유사하였음) 유황의 비점 근처인 400°C가 되어야 비로소 1시간 동안에 약 15%의 유황이 침착 되는 것을 알 수 있다. 따라서 모든 침착은 400°C에서 1시간 동안 수행되었다.

3.2.2. 수은 흡착

유황을 침착한 침착활성탄의 수은 흡착성능을 Fig. 9에 나타내었다. SH(4×10, S400)의 경우 Kuraray GW(S400)보다 조금 우수한 성능을 보이긴 하지만 거의 유사하다고 보아야 하며 앞에서 비교한 상용 침착활성탄 CB-II보다는 많이 우수하며 HGR과 유사한 성능을 갖는다는 것을 알 수 있다.

유황 침착활성탄의 수은 흡착성능은 침착된 유황의 양으로 결정되는 것이 아니다. 황은 monatomic sulfur(S)에서부터 polyatomic sulfur(가장 일반적인 것이 S₈) 까지 약 8가지의 동소체(allotropes)를 갖는다. Table 5에 온도에 따라 증기압으로 계산된 기상중의 황 allotropes의 분율을 나타내었다[3]. Table 5에서 보는 바와 같이 낮은 온도에서는 S₆~S₈까지의 동소체가 주 조성이며 온도가 400°C 이상이 되어야 S₅ 이하가 존재하는

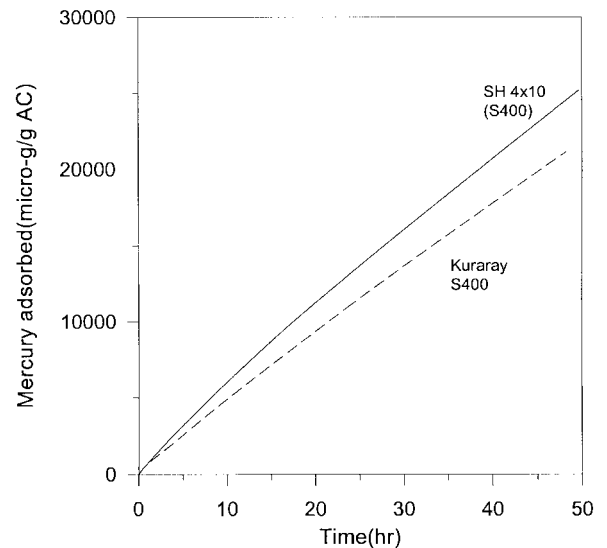


Fig. 9. Vapor phase mercury adsorption characteristics of Kuraray(S400) and SH4×10(S400).

Table 5. Fraction of sulfur allotropes at different temperature [3]

Temperature (°C)	S ₈ (%)	S ₇ (%)	S ₆ (%)	S ₅ (%)	S ₂ (%)	Vapor Pressure (atm)
180	65	15	15			0.0027
250	49	27	21			0.017
400	22	36	28	5	2	0.496
600			59		16.4	> 3.817

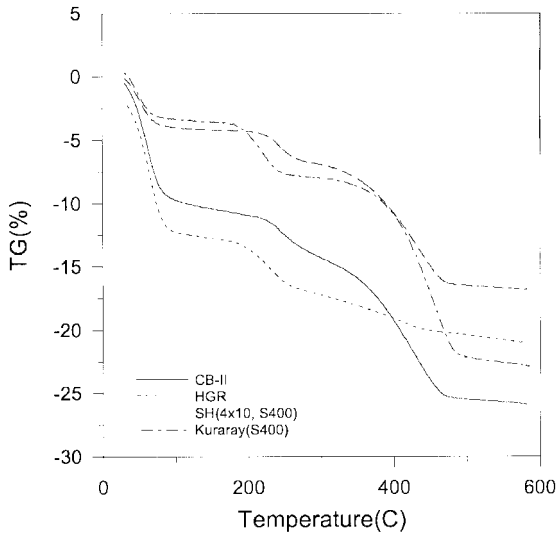


Fig. 10. Thermograms of sulfur impregnated activated carbons.

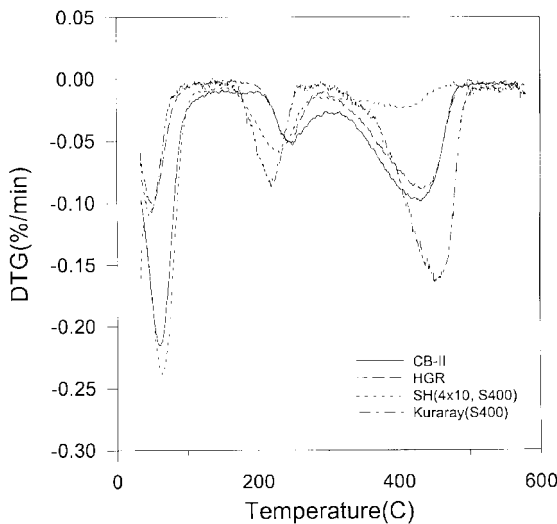


Fig. 11. Derivative thermograms of sulfur impregnated activated carbons.

것을 알 수 있다. S_6 이상은 ring 형태이며 큰 기공에 주로 침착되고 분자군을 형성하여 안정화되려고 하는 경향이 강하므로 수은의 흡착에 기여하는 정도가 작다. 수은 흡착을 위해서는 S_5 이하의 황이 많아야 하는 것이다.

Fig. 10과 Fig. 11에 유황 침착활성탄의 TGA thermogram을 비교하였다. Thermogram을 보면 크게 3단계로 무게변화가 일어나는 것을 알 수 있는데 첫 번째는 수분의 증발이고 침착된 유황은 크게 두가지로 나뉘어 지는 것을 알 수 있다. 250°C 정도에서 작은 양이, 그리고 400°C 이상에서 많은 양의 황이 제거되는데 400°C 이상에서의 증발은 황의 비점과 같은 온도 범위이므로 일반적인 황, 즉 안정적인 동소체인 S_8 류가 제거되는 것이며 250°C 정도에서의 소량의 황의 증발(3~5%)은 수은의 제거에 역할을 하는 S_5 이하의 황이라고 판단된다.

Fig. 10과 Fig. 11을 비교해 보면 CB-II는 250°C에서 제거되는 황이 약 3%, HGR이 약 2.7%, SH(4x10, S400)은 약 3.7%, 그리고 Kuraray(S400)이 4.2%를 갖고 있는 것을 알 수 있다. 250°C에서 제거되는 황의 함량으로만 보면 Kuraray(S400)이 가장 우수하고 HGR이 가장 낮겠으나 실제로 그렇지 않은 것은, 수은 흡착성능은 황의 화학흡착 외에 기공에 의한 물리적 흡착이 또한 기여를 하므로 분자크기가 크고 안정한 S_6 이상의 황은 많을수록 오히려 반대의 영향을 미친다. 즉 Fig. 10에서 앞의 황분율과 뒤의 황분율의 비를 비교해보면 SH(4x10, S400)이 0.82로 가장 높고 HGR과 Kuraray(S400)이 0.28로 유사하며 CB-II가 가장 낮은 0.24를 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 차이가 바로 수은 흡착능의 차이, 즉 $SH(4x10, S400) \cong HGR > Kuraray > CB-II$ 의 순서로 판단된다. 본 연구에서 제조한 SH(4x10, S400)이 전체 황함량은 8.2%로 다른 활성탄들의 황함량(12.3~19.1%)에 비해 낮으면서도 수은 흡착성능이 가장 우수하므로 매우 효과적으로 침착활성탄을 제조한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

증기상 수은 제거를 위해 유황 침착활성탄소의 제조와 제조된 침착활성탄소의 수은 흡착성능을 고찰하였다. 수은의 제거능력을 증가시키는 방법으로 반응성 유황을 침착하는 조건을 규명하였고 이의 영향을 고찰하였다.

일반활성탄으로 수은을 제거하기 위해서는 기공이 크거나 기능성 그룹에 산소기능기가 있는 활성탄을 선택하여야 하는 것을 알 수 있었으며 침착활성탄소의 원료물질로 사용되기 위한 일반활성탄의 조건은 기공이 큰 것이 좋은 것을 알 수 있었다.

반응성 유황의 침착량이 증가할수록 수은의 흡착제거 성능이 증가하는 것을 알 수 있었으며 반대로 안정한 유황 동소체가 지배적인 경우(S_6 이상)에는 이들이 기공을 막아 오히려 흡착성능이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 따라서 유황 침착시에 반응성 유황만을 선택적으로 침착시키는 방법을 개발할 필요가 있다.

감 사

본 연구는 산업기반기술개발사업으로 수행되었으며 연구비를 지원해준 산업기술평가원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Perry, R. H.; Chilton, C. H. "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1973,

- 3-45.
- [2] Korpiel, J. A.; Vidic, R. D. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2319.
- [3] Liu, W.; Vidic, R. D.; Brown, T. D. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 531.
- [4] Hsi, H. C.; Chen, S.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M. J.; Richardson, C. F.; Carey, T. R.; Chang, R. *Energy & Fuel* **1998**, *12*, 1061.
- [5] Seok, K. S. "Environmental Databook II, Air Pollutants: Chapter 3- Mercury", **2000**.
- [6] Matsumura, Y. *Atmospheric Environment* **1974**, *8*, 1321.
- [7] Otani, Y.; Kanaoka, C.; Usui, C.; Matsui, S.; Emi, H. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 735.
- [8] Krishinan, S. V.; Gullett, B. K.; Josewicz, W. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1506.
- [9] Roberts, D. A.; Albiston, J.; Broderick, T.; Greenwell, C.; Stewart, R. "Novel process for removal and recovery of vapor phase mercury", DOE report, 1998, DE-AC22-95PC95257-32.