

가스 상 수은의 건식 흡착제어에서의 흡·탈착 특성

이준재¹, 서미래^{1,2}, 김범식^{1*}, 서정권¹, 박유인¹, 박호범²
¹한국화학연구원, ²한양대학교 화학공학과
 (bskim@kriect.re.kr*)

Adsorption and Desorption Properties of Gaseous Mercury by Zeeman Cold Vapor-Atomic Absorption Spectroscopy

Joon-Jae Lee¹, Mi-Rae Seo^{1,2}, Beom-Sik Kim^{1*}, Jeong-kwon Suh¹, You-In Park¹,
 Ho-Bum Park²
¹KRICT(Korea Research Institute of Chemical Technology), ²Hanyang University
 (bskim@kriect.re.kr*)

서론

유해대기오염물질(HAPs : Hazardous Air Pollutants)은 최근 대기 질 관리에 있어 가장 관심이 대두되고 있는 환경오염물질 중 하나이다. 이 중 수은화합물은 신경독성 물질로서 독성이 강하며, 생물농축 특성으로 인하여 대기 중에 소량으로 배출되더라도 인체에 심각한 영향을 미칠 수 있는 물질로 알려져 있다. 이에 여러 선진국에서는 배출가스 중 수은의 배출규제를 엄격히 하고 있는데 미국의 경우 189개의 HAPs 중 하나로 규정하여 수은 배출 허용치를 30ppt이하로 하고 있으며, 유럽의 경우 30ppt이하로 규정하고 있다. 미국은 보일러의 경우 발생 열량에 따른 원단위 발생량을 규정하고 있다. 국내 역시 25종의 특정대기유해물질 중 하나로 관리되고 있으며 배출 기준을 강화하고 있어 2010년에는 100ppt이하로 예정되어 있다.

이와 같은 수은화합물의 주요 배출원은 석탄 화력발전소를 비롯한 도시폐기물소각로, 유해폐기물소각로, 병원폐기물소각로 등의 연소 시설이며, 미국 EPA의 보고서에 따르면 전체 수은의 배출량 중 약 54.8%가 연소 설비에 의해 배출되는 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 연소 시설에서의 수은 배출 형태는 크게 원소수은(elemental)과 산화수은(oxidized)형태로 나뉜다. 이 중 HgCl₂와 HgO 형태의 산화수은은 수용성으로 습식대기오염방지시설에서 비교적 쉽게 처리될 수 있지만, 원소수은의 경우에 있어서는 기존 처리 방법으로 처리가 어려워 많은 연구의 대상이 되고 있다.

게다가 국내의 경우 수은화합물의 배출과 제어에 대한 관심이 점차 증가하고는 있으나 축적된 자료의 부족으로 인하여 연구에 어려움을 겪고 있으며 배출원의 체계적인 분류 및 수은화합종의 분포 및 측정에 있어서 시작 단계에 위치하여 있다. 이에 수은 배출 제어 기술의 바탕이 되는 수은 측정 기술에 대한 연구 및 확립이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

이와 같은 실정을 반영하여 본 연구에서는 실시간으로 미량 수은을 측정할 수 있으며 배출 수은의 종류별 농도 측정이 가능한 건식 제어 방식을 확립하고자 우선적으로 건식 흡착제를 개발하고 그 흡착제의 수은 흡·탈착 특성을 알아보고자 하였다. 건식 흡착제는 이온교환 방법을 통하여 Ag가 담지된 탄소계 기공소재를 제조하였으며, 이들 흡착제의 수은 흡·탈착 특성을 다양한 분위기 하에서 TPD(TPR)장치를 활용하여 측정함으로써 건식 제어에 의한 가스 상 수은 측정 기술의 기반을 확립하고자 한다.

실험 방법

저농도 기상 수은의 고농도 농축이 가능한 건식 흡착제 즉, Ag가 담지된 탄소계 기공 소재를 제조하기 위하여 강산성 이온교환수지(SK1BH, DIAION)에 Ag 이온을 이온교환시킨 후 유기 고분자 물질인 이온교환수지를 탄소계 기공소재로 변환시키기 위하여 열처리를 실시하였다. 열처리 과정은 탄화/활성화 과정으로 나누어 진행되었으며, 질소 분위기에서 700°C까지 탄화과정을 거친 후, 연속하여 질소 분위기에서 수증기를 주입시켜 주며 900°C까지 승온 후 30분 동안 온도를 유지하면서 활성화시켰다.

이와 같이 제조된 Ag가 담지된 탄소계 기공소재의 수은 흡·탈착 특성을 평가하기 위하여 아래의 Fig. 1과 같이 TPD(Temperature programmed desorption, Temperature programmed reduction, TPR)장치를 활용하여 실험을 하였다. 수은 흡·탈착 특성 평가를 위한 기기 장치의 모든 연결선들은 테프론으로 연결하여 발생 장치에서 발생하는 수은의 손실을 없게 하였다. 수은 발생 장치는 VICI Metronics Inc.의 Metronics, Dynacal Permeation device(HE-SR, 0.8cm)를 사용하였으며 발생 수은량은 50°C에서 18ng/min이었다. 수은 발생 장치에 permeation tube를 사용한 이유는 취급이 용이하며 일정량의 수은을 지속적으로 발생시킬 수 있는 장점 때문이나 정상상태 도달 시간이 길다는 단점이 있다. 수은의 흡착은 질소 또는 공기 분위기, 상온~100°C에서 이루어졌으며 수은 탈착 특성은 비활성 분위기인 질소 분위기와 환원 분위기인 5% H_2/He 분위기 두 조건 하에서 10°C/min으로 승온하여 800°C까지 온도 변화를 주면서 탈착 특성을 평가하였다.

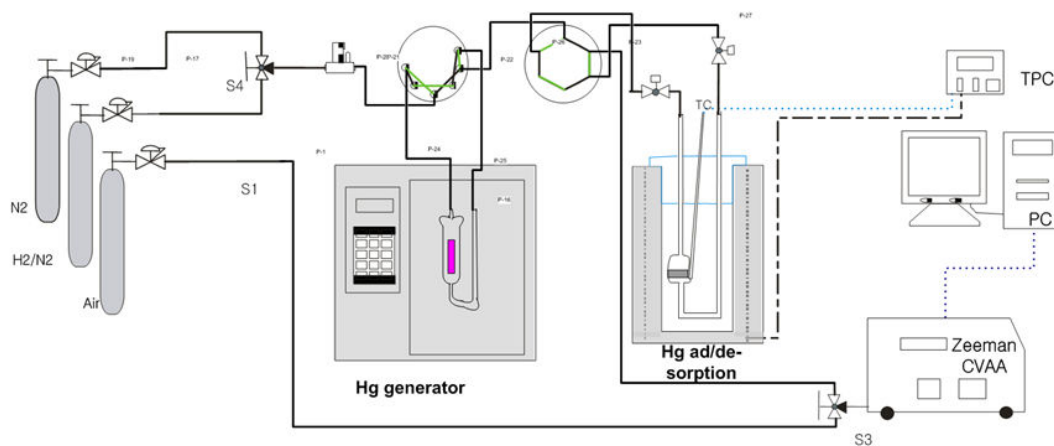


Fig. 1 Ag가 담지된 탄소계 기공소재의 수은 흡·탈착 특성 평가를 위한 TPD 장치

결과 및 토론

본 연구에서는 탄소계 흡착제의 수은 흡·탈착 특성을 알아보려고 하였다. 탄소계 흡착제 중에서 구상 활성탄을 이용하였으며 이 활성탄은 이온수지계와 피치계로 강도가 강하고 먼지 등의 발생이 거의 없는 클린룸 또는 식용이 가능한 흡착제이다. 또한 수은의 금속 아말감 특성을 조사하기 위해서 Ag가 담지된 탄소계 기공소재(Ag-SPAC)의 특성과 탄소계 기공소재(SPAC)의 특성 비교를 실시하였다. SEM-Image를 통하여 소재의 형태 및 크기를 알아본 결과 Ag 담지 여부에 관계없이 두 소재 모두 300 μm ~ 400 μm 의 크기를 갖는 구형 탄소계 기공소재를 제조할 수 있었다. 또한 EDS분석 및 열감량에 의해 측정된 Ag 함량은 탄소계 기공소재의 5 wt%였다.

Ag-SPAC의 흡착제로서의 성질을 파악하고자 Fig. 2(A)와 같이 BET분석을 통하여 질소 흡·탈착 등온곡선을 얻었다. 그 결과 hysteresis loops가 거의 없는 type IV형태의 곡선을 보이고 있었으며, 낮은 상대 기압조건($P/P_0 = 0 \sim 0.05$)에서 well-define capillary condition을 나타냈다. Fig. 2(B)는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)방정식을 이용한 기공크기분포를 나

타낸 것으로 Ag-SPAC의 BJH desorption average pore diameter는 46.9Å 정도의 크기를 갖는 기공이 주를 이루고 있었다. Ag-SPAC의 비표면적은 388.7m²/g 정도로 나타나고 있었다. 이에 탄소계 기공소재의 흡착능과 담지된 Ag로 인하여 수은은 건식 흡착제에 흡착 및 아말감 효과를 통하여 농축이 가능할 것으로 보인다.

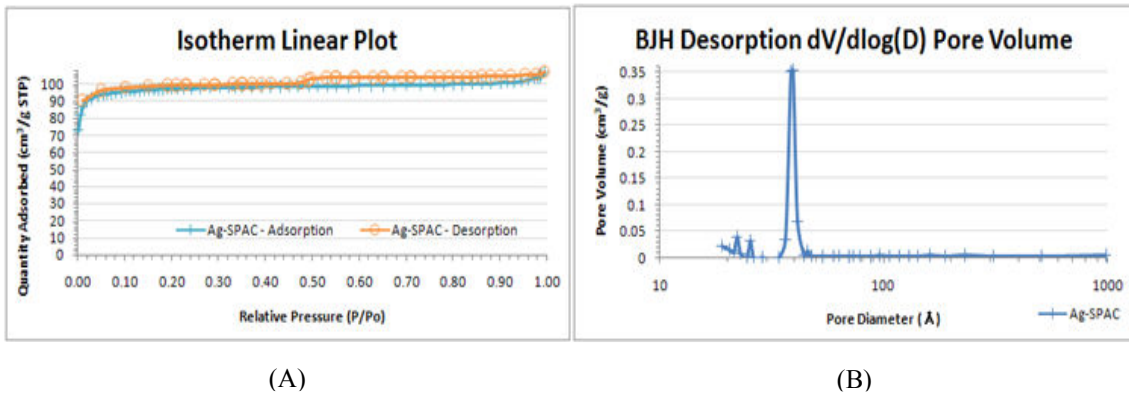


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms(A) and the corresponding pore-size distribution(B) of Ag-SPAC.

대기 중의 미량 수은을 측정하기 위해서는 건식 흡착제의 수은 흡착 및 농축 능력이 뛰어나야 한다. 이에 본 연구에서 사용된 탄소계 기공소재의 수은 흡착력을 알아보기 위하여 100℃, 질소 분위기에서 수은 흡착능을 살펴보았다. 그 결과 Fig. 3에서 보는 것과 같이 미량으로 발생하는 수은을 99% 이상 흡착하여 농축하는 것을 알 수 있었다. 이로써 본 소재를 활용하여 현장에서의 가스 상 수은의 건식 흡착 제어 시스템 구축이 가능할 것으로 보인다.

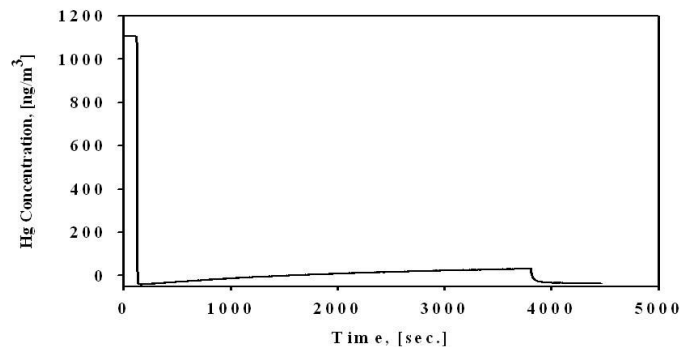


Fig. 3 Hg adsorption profile at 100℃ in N₂ atmosphere

이와 같이 흡착된 수은의 탈착 특성을 평가하기 위하여 온도를 선형적으로 증가시키면서 흡착제의 흡착 site와 흡착력 등을 비교·평가하여 보았다. 그 결과 Fig. 4에서 보는 것과 같이 수은 탈착 site가 상이하게 나타나 Ag 담지 여부에 관계없이 여러 흡착 site가 존재하는 것으로 나타났다. 또한 Ag가 담지된 탄소계 기공소재[Fig. 4(B)]의 경우 Ag가 담지되지 않은 탄소계 기공소재[Fig. 4(A)]와 비교하였을 때 좀 더 sharpe한 형태의 그래프 모형을 보이고 있었으며 N₂/H₂ 분위기 즉, 환원 분위기를 조성하였을 경우[Fig. 4(C)]가 다른 경우보다 sharpe한 형태의 탈착곡선 형태를 보이고 있었다. 이로써 Ag 금속을 탄소계 기공소재에 담지시킴으로써 낮은 온도에서 쉽게 수은의 탈착이 이루어지며 환원 분위기를 조성하였을 경우 좀 더 쉽게 수은을 탈착시킬 수 있을 것으로 보인다.

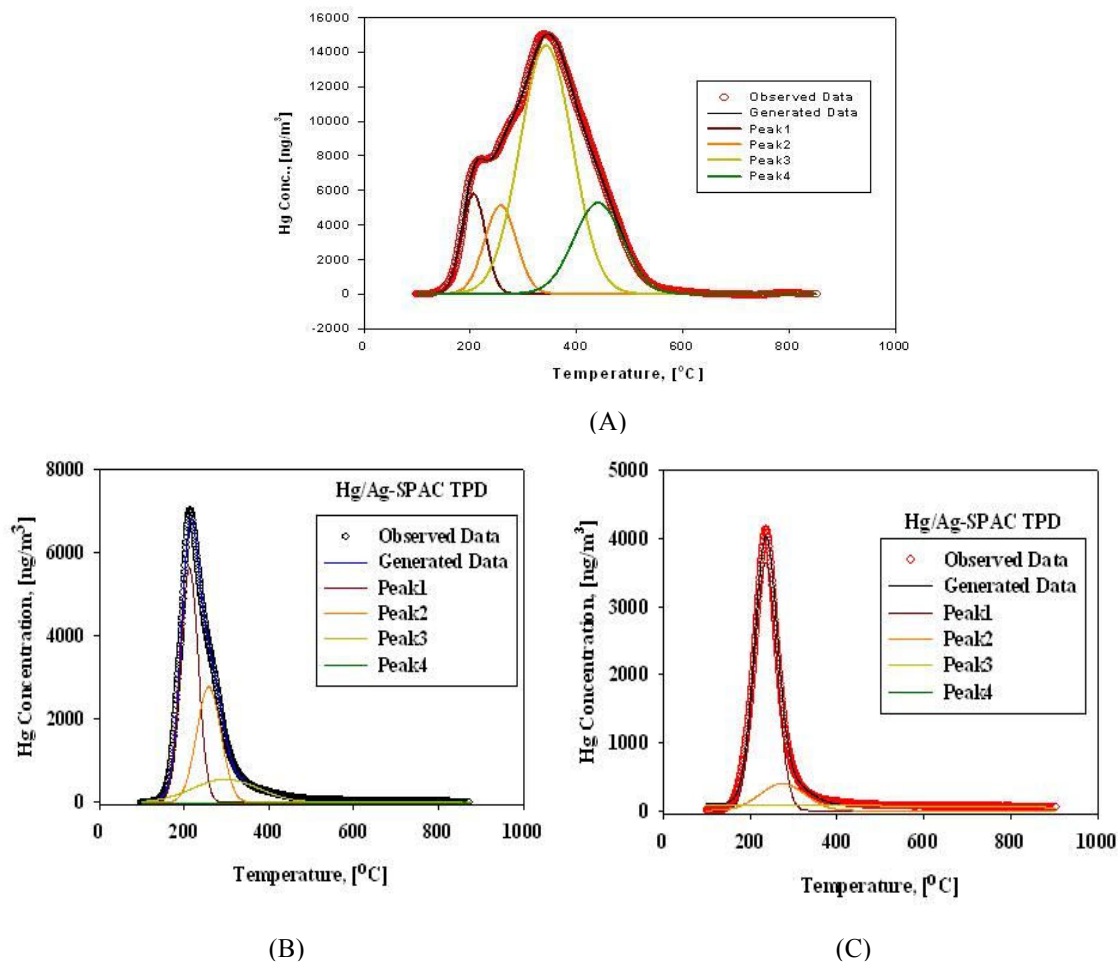


Fig. 4 Characteristics of Hg Desorption (A)SPAC in N_2 atmosphere (B)Ag-SPAC in N_2 atmosphere (C)Ag-SPAC in H_2/N_2 atmosphere

결론

Ag가 담지된 탄소계 기공소재를 활용한 가스 상 수은의 흡·탈착 특성을 평가한 결과 기체 중 0.06ppt이하의 미량 수은을 99%이상 흡착·농축할 수 있을 뿐만 아니라 낮은 온도에서 수은의 탈착을 유도할 수 있어 가스 상 수은의 건식 제어 및 측정에 용이할 것으로 판단된다. 또한 차후 수은의 여러 흡착 site의 크기 및 양을 평가함으로써 보다 개선된 기상 수은 흡착제의 개발과 수은 형태에 따른 농도 측정이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “차세대 핵심 환경기술 개발사업”으로 지원받은 과제로 진행되었음을 알립니다.

참고문헌

1. Kevin C. Galbreath and Christopher J., Environmental Science and Technology, 30(8) 2421-2426(1996)
2. J.A. Korpiel and R.D. Vidic, Environmental Science and Technology, 31 2319-2325(1997)
3. Zhijian Mei and Zhemin Shen, Journal of Hazardous Material 152 721-729(2008)