# Waste Management & Research
# 논문 리뷰

Title : Mercury recovery from cold cathode fluorescent lamps using thermal desorption technology

(열탈착 기술을 통한 냉음극형광램프 내 수은 회수)

2015. 6. 16

연구개발팀

한국전자제품자원순환공제조합
Korea Electronics Recycling Cooperative

## Ⅰ 논문 개요

□ 제목 : Mercury recovery from cold cathode fluorescent lamps using thermal desorption technology(열탈착 기술을 통한 냉음극형광램프 내 수은 회수)

□ 저널 : Waste Management and Research

□ 저자 : T.C. Chang[1)], C.M.Chen[1)], Y. F. Lee[1)], S.J. You[2)]

□ 기관 : [1)] Institute of Environmental Engineering and Management, National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, ROC

[2)] Department of Bioenvironmental Engineering and R&D Center for Membrane Technology, Chung Yuan Christian University, Chungli, Taiwan, ROC

## Ⅱ 초록 요약

□ 초록

- 냉음극형광램프(Cold Cathode Fluorscence Lamp, CCFL)는 전자제품의 제조 특히, 평판 디스플레이 생산에 있어서 전세계적으로 많이 이용되고 있으며 열탈착 기술에 의해서 수은이 회수·제거되고 있음
- CCFL 내부 구성물질의 다양성으로 인해 열탈착 효율 저감 및 고비용이 문제점으로 대두
- 본 연구의 목적은 CCFL 내부 구성물질인 아말감, 형광물질 및 수은오염물질등의 열탈착 테스트를 통해 **최적 열탈착 공정 조건**을 도출하기 위함
- 실험결과, **아말감**(amalgam)과 **수은/형광물질혼합분말**(mercury/fluorescent powder)은 **550℃~850℃** 사이에서 수은 탈착이 최적으로 일어났고, **진사**(cinnabar)는 **300℃~380℃** 사이에서, **고압수은램프**(High-pressure mercury lamps)와 **형광물질튜브**(flourescent tubes containing mercury/fluorescent-powder)는 **50℃~250℃**사이에서 각각 최적 탈착 반응이 일어남
- **수은/형광물질혼합분말**(mercury/fluorescent powder)의 최적 탈착반응은 **약 550℃** 이상에서 최적으로 일어나는데 반해, **형광물질**(commercial phosphor)이 **단일로 존재할 때, 약 50℃~200℃** 사이에서 최적 탈착반응이 일어남
- 수은과 형광물질이 분리되지 않은 상태에서는 열탁착 반응이 고온에서 일어나지만, 단일물질로 존재할때는 저온에서도 열탈착이 일어나므로 수은과 형광물질 분리할 수 있는 전처리 과정을 도입함으로서 수은 처리비용의 저감을 도모하고자 함

## III 본문 요약

### 1. 서론

□ 수은의 특성 및 발생현황

- 수은은 녹는점이 낮고(-39℃) 끓는점이 높아(357℃) 상온에서 액체로 존재하는 유일한 금속이며 인체에 유해한 독성물질로 미국 EPA에 의해 유독 물질로 규정되고 있음
- CCFL은 튜브(유리, 형광물질)와 전극(금속, 아말감)으로 구성되어 있으며 CCFL 파손 시, 이러한 내부 구성물질이 섞이게 되므로 고온 열탈착 공정을 이용하여 처리중
- CCFL은 LCD(Liquid Crystal Display)제조에 주로 사용되고 있으며 LCD 1대당 50~100mg의 수은이 함유되어 있는 것으로 보고됨(Electronic Industries Alliance, 2005)
- 대만 EPA 조사자료에 따르면, 2004년 대만에서 500만톤의 CCFL이 버려진 것으로 알려져 있으며, 이를 순수한 수은의 양으로 계산하면 315kg에 해당함
- 일본의 경우, CCFL을 전자제품 제조에 많이 이용하는 것으로 알려져 있으나, 연간 10~20ton의 수은을 사용하는 반면, 회수량은 0.6ton에 불과한 것으로 알려짐

☞ **폐전자제품 또는 CCFL로부터 수은을 적절하게 회수하는 것은 매우 어려움**

☞ **국내 현황 : 1) 수은회수 공정을 개발하기 위한 개발·투자비용이 큼 → 기업의 접근 어려움**
**2) 국내 CCFL 및 수은건전지 회수 → 공급량 부족 & 수익 창출 구조 미형성**

□ 수은회수 연구동향

- 브라질에서는 수 년간 폐수은을 토양에 **매립**한 결과 수은이 방출되어 환경에 심각한 문제를 일으킨 사건 발생(Raposo & Roeser, 2001)
- 황과 철 이온을 이용한 수은 **고체화** 연구 기술을 개발하였으나, 고체화된 수은을 다시 재사용을 할 수 없다는 단점이 발생(Piao & Bishop, 2006)
- 산 세척(acid-washing)과 끓는점 이상의 고온 열처리(400℃)를 통해 폐전기전자제품으로부터 수은을 제거하는 방법을 고안함(Jang et al. 2005)
- 전처리 작업없이, 수은을 끓는점(357℃) 이상의 고온(550~700℃)상태로 유지시켜 열탈착 방법을 통해 회수하는 방법 제안(Massacci et al. 2000)

☞ **현실적으로, 수은의 끓는점 이상의 고온 열탈착 방법을 통한 CCFL내부의 수은을 제거하는 방법이 가장 적합한 것으로 판단됨**

☞ **국내 기술개발 현황 : 1) 이승희(경기대) 교수 → 파일럿 규모시설 개발(수은 함량 5ppm이하로 저감)**
**2) 고등기술연구원 → 수은방출 최소화(무해화)를 고려한 CCFL분리·해체 공정 개발**

## 2. 본론

### □ 실험 설계

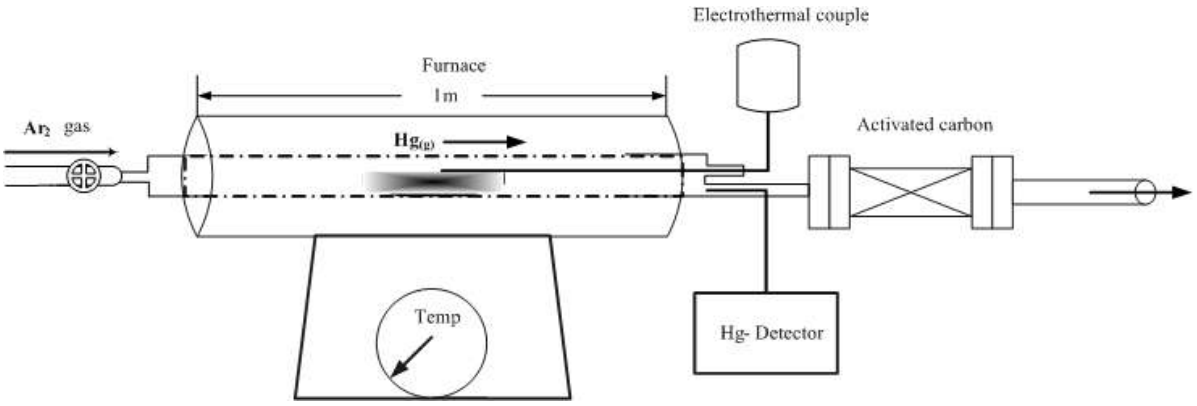



그림 1. 벤치스케일의 열탁착 실험 설계 모식도

- <그림. 1>의 수은 열탈착 설비는 2.5cm의 직경의 고온관(연소열 가열로)과 수은 증기 분석기로 구성되어 있음
- 실험장비의 사용법은 10mg의 샘플을 가열로에 넣고, 온도를 10℃/min로 올려주면서 850℃까지 올려주며, 이때 아르곤 가스를 1L/min의 속도로 함께 주입함
- 본 논문에서 열탈착 실험에 사용된 샘플 종류는 다음과 같이 6종류임
  - **순수 수은(pure mercury)**
  - **진사(cinnabar)**
  - **아말감(amalgam)**
  - **형광물질튜브(flourescent tube)**
  - **고압수은램프(high pressure tubes containing mercury/fluorescent-powder)**
  - **수은/형광물질혼합분말(mercury/fluorescent powder from real plants)**

  ☞ **상기 6가지 타입의 수은함유물질이 파손CCFL에서 일반적으로 발견됨**

### □ 예비실험 및 결과

- CCFL은 낮은압력의 수은램프로서 전자방출에 의해 빛을 발현하고 관의 유리벽 내부에 형광물질(phosphor)이 코팅되어 있으며 그 외에도 아말감, 네온, 아르곤도 포함되어 있음
- 형광물질은 상업적으로 이용되면서, 구성물질에 대한 자료가 많지 않으므로, 본 실험에서 SEM(scanning electron microscope)과 EDS(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 통해 구성성분을 분석함
- CCFL은 낮은압력의 수은램프로서 전자방출에 의해 빛을 발현하고 관의 유리벽 내부에 형광물질이 코팅되어 있으며 그 외에도 아말감, 네온, 아르곤도 포함되어 있음

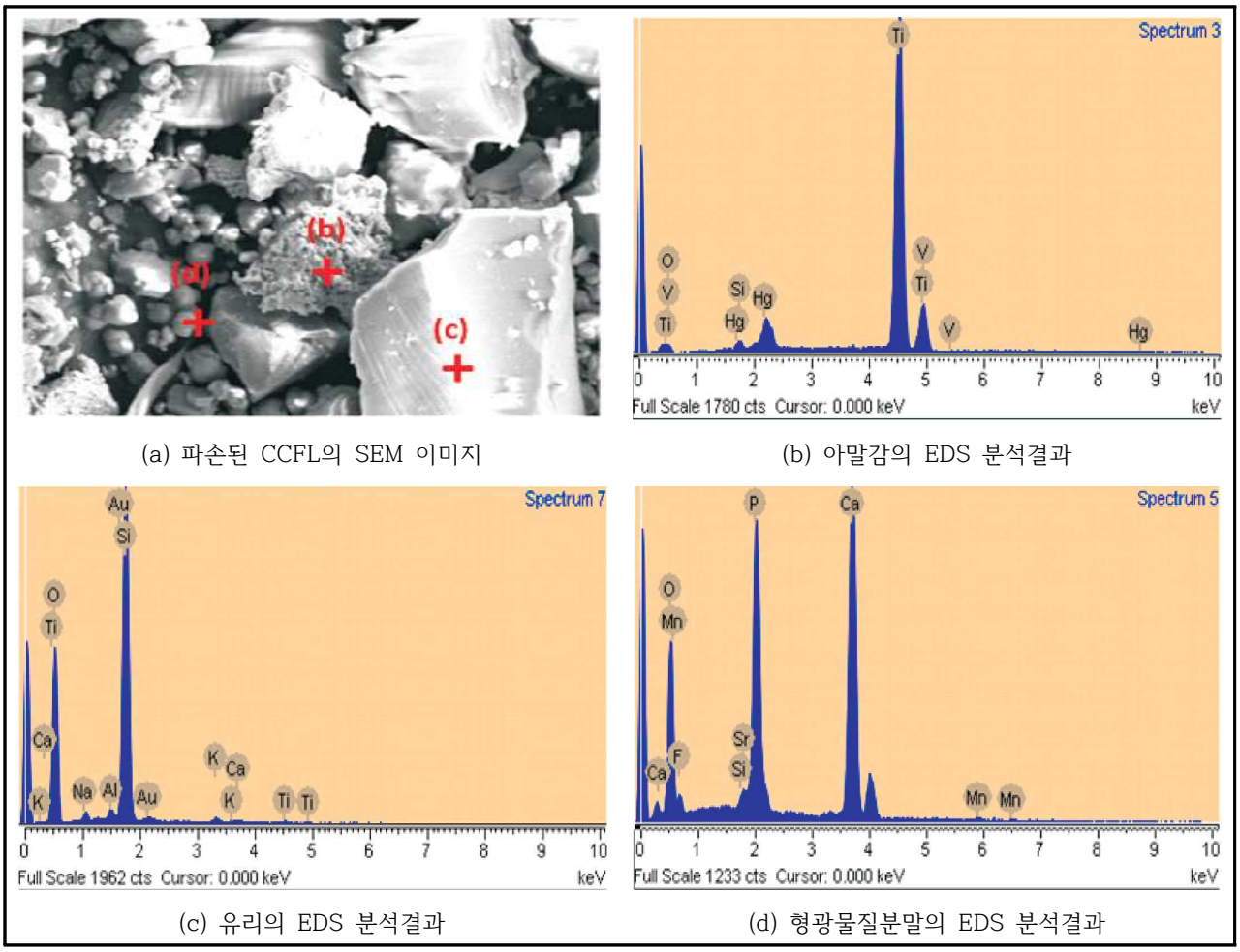
  ☞ **파손CCFL 內 구성물질을 확인하고자 예비실험(SEM, EDS)을 수행함**

표 1. 파손된 CCFL로부터 Energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS) 분석결과

| (A)EDS analysis of amalgam portion(%) | | | (B)EDS analysis of glass portion(%) | | | (C)EDS analysis of phosphor powder portion(%) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Elements | Weight percentage | Atom percentage | Elements | Weight percentage | Atom percentage | Elements | Weight percentage | Atom percentage |
| O | 6.3 | 17.8 | O | 55.7 | 69.0 | O | 43.3 | 62.2 |
| Si | 0.5 | 0.8 | Na | 1.4 | 1.2 | F | 5.3 | 6.4 |
| Ti | 84.5 | 78.7 | Al | 0.8 | 0.6 | Si | 0.4 | 0.3 |
| V | 1.2 | 1.0 | Si | 39.9 | 28.1 | P | 16.0 | 11.8 |
| Hg | 7.5 | 1.7 | K | 1.1 | 0.5 | Ca | 32.5 | 18.6 |
| | | | Ca | 0.5 | 0.3 | Mn | 0.5 | 0.2 |
| | | | Ti | 0.6 | 0.3 | Sr | 2.0 | 0.5 |
| Total | 100.0 | 100.0 | Total | 100.0 | 100.0 | Total | 100.0 | 100.0 |

- 파손된 CCFL의 수은 및 기타 성분을 알아보기 위해 아말감, 유리, 형광물질가루를 EDS 분석 한 결과, <표 1>과 같은 구성물질들이 검출됨

☞ **예비실험 결과, O, Si, Ti, V, Hg, Na, Al, k, Ca, F, P, Mn 등 다양한 원소로 구성**




(a) 파손된 CCFL의 SEM 이미지

(b) 아말감의 EDS 분석결과

(c) 유리의 EDS 분석결과

(d) 형광물질분말의 EDS 분석결과

그림 2. 파손된 CCFL의 SEM이미지와 아말감, 유리, 형광물질분말의 EDS 분석 결과

□ 본실험 및 결과

- 수은 열탈착 장비를 통해, 서론에서 언급한 여러 가지(6가지) 타입의 수은함유물을 분석함.
- 일반적으로, LCD 모니터/TV 內 CCFL은 **수은/형광물질혼합분말**(mercury/fluorescent powder from real plants) **형태로 존재하는 양이 가장 많은** 것으로 알려짐
- 실험결과, 온도 증가에 따른 수은 최대 탈찰은 **순수 수은**(pure mercury)이 **가장 빠르고**(150~200℃), **수은/형광물질혼합분말**(mercury/fluorescent powder from real plants)이 **가장 느림**(550~850℃) <표 2>.
- 최대탈착 반응온도가 낮을수록 수은 회수 경제성이 우수한 것으로 판단할 수 있으며, 반대로 반응온도가 높을수록 에너지소비가 커지므로 비경제적인 공정이라 판단할 수 있음.

  ☞ **실험결과, CCFL 內 차지하는 비중이 높은 수은/형광물질혼합분말이 가장 비경제적임**(고에너지 소모)

  ☞ **튜브와 아말감의 선별을 통해, 형광물질과 수은을 분리할 경우 → 처리효율 증가**(저에너지 소모)

  ☞ **본실험 결과를 통해 수은과 형광물질 분류·처리시 효율적이긴 하나, 실제로 이러한 공정을 도입한 국내 사례는 전무함**

표 2. CCFL내 함유물질 별 수은 열탈착 최적 반응실험 결과

| 수은 함유 구성물질 타입 | 탈착순서 | 최대탈착 반응온도 |
|---|---|---|
| 순수 수은(pure mercury) | 1 | 약 130℃ |
| 진사(cinnabar) | 4 | 약 350℃ |
| 아말감(amalgam) | 5 | 약 630℃ |
| 형광물질튜브(flourescent tube) | 2 | 약 150℃ |
| 고압수은램프<br>(high pressure tubes containingmercury/fluorescent-powder) | 3 | 약 170℃ |
| 수은/형광물질혼합분말<br>(mercury/fluorescent powder from realplants) | 6 | 약 670℃ |

## Ⅳ 결론 및 제언

□ 결론

- **CCFL은 튜브(유리, 형광물질)와 전극(금속, 아말감)으로 구성**되어 있으며 CCFL 파손 시, 내부 **구성물질이 섞이게 되어** 고온 수은 **탈착기술을 이용한 회수가 불가피**
- 본 연구에서는 CCFL내부를 구성하는 물질들을 분리하여 각각 **최적의 수은 열탈착반응 적정온도를 측정**하고자 가열로와 수은증기 분석장비를 이용하여 실험 수행
- 파손CCFL의 아말감, 유리, 형광물질분말을 이용한 EDS 예비실험 결과, O, Si, Ti, V, Hg, Na, Al, K, Ca, F, P, Mn 등 **다양한 원소로 구성**되어 있음을 확인
- 본 실험에서는 파손된 CCFL로부터 순수수은, 진사, 아말감, 형광물질튜브, 고압수은램프, 수은/형광물질혼합분말 6가지 형태로 물질을 분리하여 수은 열탈착 실험을 수행
- 본 실험 결과, **순수한 수은**이나 **고압수은램프**는 열탈착 기술을 이용하여 수은을 회수할 때, 비교적 낮은 온도(130~170℃)에서 회수가 가능하여 에너지 소비가 적으나, **아말감**이나 **수은/형광물질혼합분말**은 **550**℃ 이상에서 최대 탈착반응을 일으켜 에너지 소비가 심한 것으로 나타남
- 특히, 실제 LCD TV/모니터에서 발생된 파손CCFL 내부에는 아말감과 수은/형광물질혼합분말이 많은 비중을 차지하고 있는 것으로 조사됨에따라 실제 수은 회수 시, 고에너지 사용으로 비용적인 부담이 클 것으로 나타남
- 반면, 형광물질 단일성분으로 열탈착 공정을 수행한 경우 약 150℃에서 최적 수은탈착 반응이 일어남에 따라, 형광물질의 효과적인 분리 처리비용을 절감할 수 있는 것으로 나타남
- 파손CCFL에서 튜브와 아말감의 효과적인 분리가 선행된다면, 형광물질과 수은이 효과적으로 분리될 것이며, 열탈착 처리비용도 부가적으로 줄어들 것으로 예상됨

□ 제언

- 국내 권역별 리싸이클링센터에서는 폐LCD로부터 CCFL을 분리하여 전량 폐기(매립)하고 있는 실정임
- 국내의 경우, 기술 개발 및 시설 투자비용에 비해 수집·처리할 수 있는 수은(공급)양이 부족하기 때문에 CCFL의 튜브, 아말감 분리 및 열탈착 공정 상용화 기술을 기관이 개별적으로 보유하기 힘듬
- 국내 여건을 고려할 때, 실증화 설비에서 전처리 공정을 도입하여 수은과 형광물질을 분리·선별 하기 위한 기술력을 확보하는 것이 선행되어야 함
- 수은 제거·회수 관련 기술개발현황 및 제반여건을 고려했을 때, 국내 RC에 적용가능한 설비개발을 꾸준히 지속해야 할 것으로 보이며 이는 개별업체가 아닌 국가 및 정부부처 차원에서 추진되어야 할 것으로 생각됨