

다양한 광원하에서의 TiO_2 에 의한 수은제거 효율비교

이용규 · 이태규[†] · 김우식

연세대학교 화학공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
(2004년 11월 2일 접수, 2004년 12월 30일 채택)

Comparison of the Mercury Removal Efficiency using TiO_2 Powder under Various Light Sources

Yong Gyu Lee, Tai Gyu Lee[†] and Woo-Sik Kim

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea
(Received 2 November 2004; accepted 30 December 2004)

요 약

자외선을 대체하여 형광등이나 자연광(햇빛)을 이용하여 TiO_2 로 수은제거 실험을 수행하였다. 반응기는 내부의 TiO_2 가 광원에 최대한 노출되도록 디자인하였으며 회전할 수 있게 하였다. 반응기 내부에 TiO_2 와 유리비드를 섞어 넣어 기상수은과 흡착제와의 접촉면적을 최대화하였다. 광촉매가 가장 활성을 잘 보이는 UV black light뿐 아니라 실험에 사용된 모든 광원에서 99% 이상의 수은제거효율을 보였다. 인체에 무해하고 경제성이 좋은 형광등이나 태양광하에서도 99% 이상의 수은제거효율을 얻었다.

Abstract – In this study, mercury was removed by TiO_2 using fluorescent light and sunlight, instead of UV lamps. A reactor was specially designed to increase the TiO_2 's exposure to the light source and to make the rotational speed constant. The contacting surface area between mercury and adsorbents was increased by packing the adsorption bed with mixture of TiO_2 and glass beads. The mercury removal efficiency was more than 99% under all light sources tested in this study. The mercury removal efficiency was more than 99% under the fluorescent light or sunlight which is harmless and cheap or free.

Key words: Mercury, TiO_2 , Sunlight

1. 서 론

최근 중금속오염문제가 야기되면서 환경에 대한 관심이 높아지고 있다. 중금속은 극히 소량으로도 체내에 악영향을 미칠 수 있으며 체내에 축적된다는 특징을 가지고 있다. 폐수나 쓰레기 등으로 수질이 오염되는 것은 직접적으로 눈에 보여 인지가 빠르고 따라서 엄격한 규제가 이루어지고 있다. 하지만, 대기오염은 직접적으로 눈에 보이지 않으나 오염범위가 넓고 오염 물질의 양이 많다는 특징을 지니고 있다. 특히 각종 연소기반의 오염 배출원에서의 수은을 비롯한 중금속의 배출은 많은 우려를 낳고 있다. 이미 미국에서는 1990년 Clean Air Act Amendments를 통해 11개 중금속의(As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se) 배출을 가장 효과적인 적용 가능한 기술로서 그 배출을 제어하도록 되어있다[1]. 그 중에서도 특히 수은은 다른 중금속과는 달리 높은 휘발성, 강한 유해성 그리

고 체내에 축적이 되는 특성으로 해서 더욱 관심의 대상이 되고 있다. 또한, 수은은 연소장치에서 대기 중으로 배출시 다른 중금속이 입자의 형태로 배출되는 것과는 달리 주로 원소상태의 기체로 배출되는 것으로 알려져 있다.

수은의 각종 오염원에서 배출량에 관한 자료는 국내의 경우 아주 미비한 상황이다. 수은 배출량의 경우 정량적으로 파악된 모든 연소장치에 의한 배출량이 미국의 경우 전체 배출량의 80%를 차지하는 것으로 알려져 있다[2, 3]. 배출되는 수은의 형태에 대해서는 아직까지도 아주 신뢰할만한 채집, 분석 방법이 없는 것으로 인해 단언하기 힘든 것이 사실이다. 오랫동안 수은 분석기술개발에 투자를 해온 미국만 해도 계속해서 US EPA(environmental protection agency)가 추천하고 인증하는 채집방법이 바뀌고 있는 실정이다. 하지만, 지금까지의 가능한 방법으로 채집, 분석한 결과는, 석탄을 원료로 하는 연소장치의 경우 주로 원소수은의 형태로 배출되는 것을 보여주고 있다[4].

연소가스내의 중금속을 제거하는 대표적인 방법으로는 크게 흡착을 들 수 있다. 그러나 수은의 경우 휘발성이 강하기 때문에, 물리

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: teddy.lee@yonsei.ac.kr

[‡]이 논문은 연세대학교 김우식 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

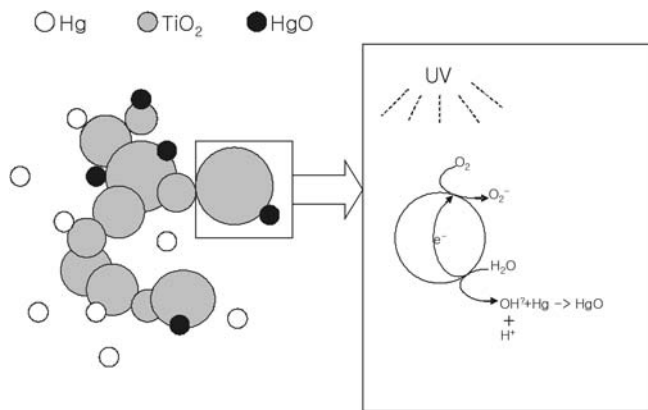


Fig. 1. Mechanistic description of Hg capture by UV irradiated TiO₂ (Lee *et al.*[5]).

적인 흡착만으로는 수은을 흡착제에 잡아두기가 힘들다. 또한, 기상
의 원소수은을 산화시키는 것도 연소가스를 통해서 배출되는 수은
을 제어할 수 있는 효과적인 방법 중 하나인데, 그것은 일단 원소상
태의 수은이 산화가 되면($\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+}$), 약한 산성을 띤 용액에서도

높은 용해도를 갖게 되기 때문이다. 발전소 등에서 많이 사용되는
습식탈황장치(wet scrubber)에서는 약산성을 띤 수용액을 이용하여
산화수은을 용해시켜 연소가스 중에서 제거한다. 그러나 원소수은
은 전자구조가 $5d^{10}6s^2$ 의 닫힌 구조이기 때문에 반응성이 아주 낮고
기상에서의 산화가 쉽게 일어나지 않아 적용이 쉽지 않다. 이러한
이유들로 인해, 수은의 배출을 최소화하려는 연구는 대부분 거의 원
소수은을 대상으로 하고 있다.

최근에 TiO₂를 이용하여 VOCs나 다른 증기상을 제거하려는 연
구가 많아지고 있다. 기존의 발표된 이론에 의하면 Fig. 1에서 보는
것과 같이 TiO₂ 입자들에 광원을 쬌어주게 되면 TiO₂ 특유의 광반
응성으로 인해 표면에 OH 라디칼을 형성하고 이것이 원소수은을
산화시킴으로써 TiO₂와 HgO 사이에 강한 화학결합이 형성되어, 배
기가스로부터 원소수은이 제거된다[5].

본 연구에서는 광촉매로 이미 널리 알려지고 수급이 용이한 TiO₂
와 에너지 소비가 크고 인체에 유해한 자외선 대신 설치, 유지비용
이 저렴한 형광등이나 태양광을 이용하여 수은제거 실험을 수행하였
다. 반응기는 기상수은과 흡착제의 접촉면적을 최대화하면서 광반응
특성을 살릴 수 있도록 디자인하였다. 광원이 효율적으로 투과할 수
있도록 유리비드를 섞어주었으며, 반응기를 회전 가능하게 설계하였
다. 또한, 다양한 광원을 이용하여 수은제거효율을 비교하였다.

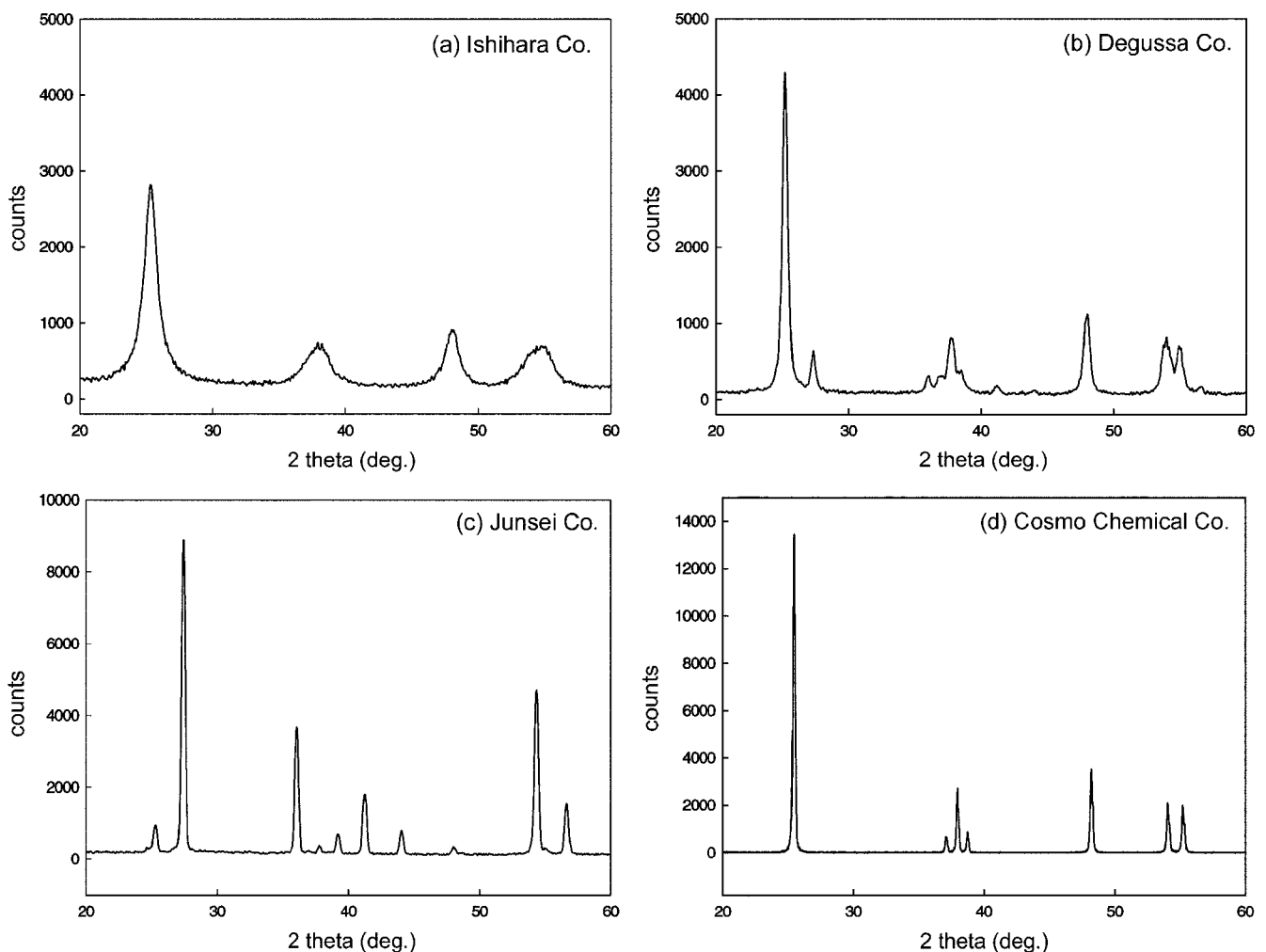


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ samples tested on this study.

2. 실험

2-1. TiO_2 및 광원

TiO_2 powder는 상업적으로 널리 이용되는 독일 Degussa사의 P25와 일본 Ishihara사와 Junsei Chemical사의 TiO_2 그리고 한국 코스모화학(주)의 KA100을 사용하였다. Degussa사의 P25와 코스모화학(주)의 KA100, Junsei Chemical사의 TiO_2 은 powder 형태의 것을 구입하여 사용하였고, Ishihara사의 TiO_2 는 anatase 30% 수용액을 건조해 powder를 얻었다. 각 TiO_2 powder의 결정성은 X-ray diffraction(XRD)로 분석하였다. Degussa사의 P25는 anatase와 rutile의 비가 약 80 : 20이었으며, Ishihara사의 TiO_2 와 코스모화학(주)의 KA100은 pure anatase였고, Junsei Chemical사의 TiO_2 는 pure rutile이었다. 각 powder의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다.

TiO_2 를 활성화하기 위한 광원은 광촉매가 활성을 가장 잘 나타내는 것으로 알려진 UV black(Philips TLD 36 w/08, 125 cm long, 36 W lamp)과 UV sterilizing(Philips GB36TB, 125 cm long, 36 W lamp), fluorescent(Osram FL-40D, 125 cm long, 40 W), blue light를 사용하였고, 에너지 소비가 없는 태양광에서도 실험을 수행하였다. 광원은 파장을 고려하여 선택하였으며 광원의 파장과 relative intensity를 Fig. 3에 나타내었다

2-2. 실험장치

일반 형광등으로도 실험할 수 있게 형광등 크기에 맞춰 소켓을 제작하였고, UV black light나 UV sterilizing light를 사용할 때 유해한 빛에 노출되지 않도록 검은색 아크릴로 차단막을 설치하였다. 반응기 앞뒤로 수은분석기(VM3000, Mercury Instruments, 독일)와 연결하여 반응기 전후의 수은 농도를 실시간으로 측정하였다. 실험장치를 Fig. 4에 간략히 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수

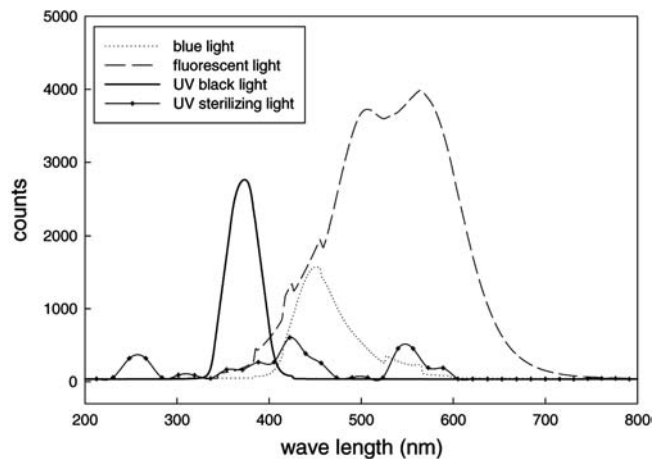


Fig. 3. Wave length and relative intensity of tested light sources.

있듯이, 반응기는 빛의 투과를 위해서 pyrex로 제작하였고, 수은 제거 효율을 증가시키기 위해서 유리비드와 TiO_2 를 혼합하여 적은 양의 TiO_2 로 기상수은과의 접촉면적을 최대화하였다. 반응기를 회전 가능하게 제작하여 반응기 안의 TiO_2 가 광원에 최대한 노출되게 하였다.

2-3. 수은 농도측정

원소수은의 온도를 oil bath를 사용하여 일정하게 유지하면서 carrier gas N_2 를 75 sccm으로 공급하고 air를 1,500 sccm으로 공급하였다. 일정온도로 안정화될 때까지 by-pass시켜 수은의 농도를 일정하게 유지한 후 실험하였다. 수은의 주입농도가 안정화된 후에 반응기 쪽으로 기상수은을 흘려보내 광원이 차단되었을 때의 반응기 전후의 수은농도를 측정하였다. 반응기를 일정속도로 회전시켜 TiO_2

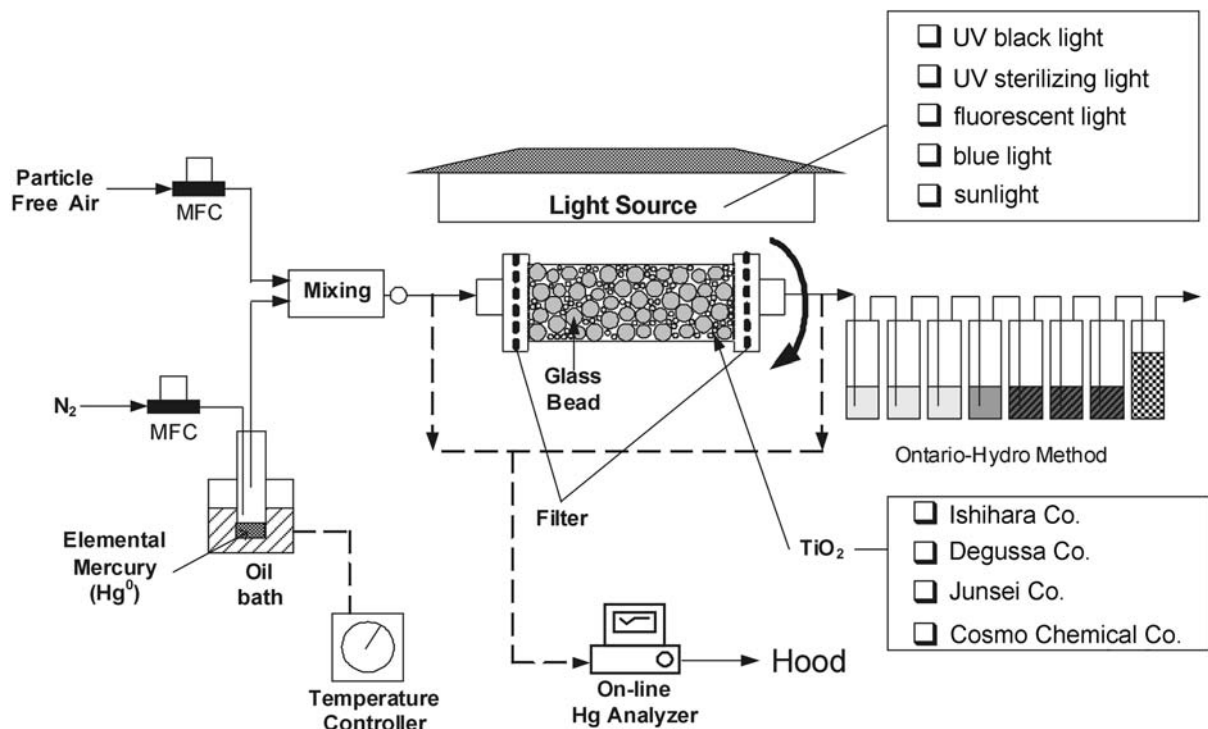


Fig. 4. Schematic diagram of the experimental setup.

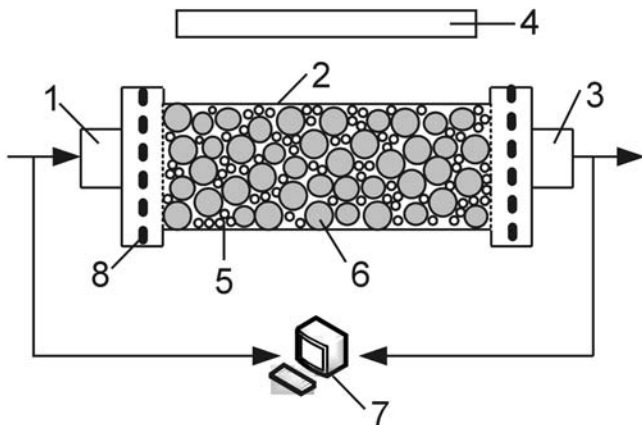


Fig. 5. Experimental reactor for mercury removal.

- | | |
|------------------|----------------------------|
| 1. Inlet | 5. TiO ₂ powder |
| 2. Pyrex reactor | 6. Glass beads |
| 3. Outlet | 7. Mercury analyzer |
| 4. Light source | 8. Filter |

가 광원에 최대한 노출될 수 있도록 유지하였다. 광원을 점등하고 일정시간 광원에 노출해 수은제거효율을 계산한 후에 소등하여 광반응 여부를 확인할 수 있었다. 반응기 배출구에서 배출되는 가스들은 미국 환경청(EPA)에서 공인된 Ontario Hydro 방법을 이용하여 배출가스 내에 수은의 화학종별(원소수은, 산화수은)로 농도를 측정하였다. Ontario Hydro 방법은 다른 용액 속에 각각 다른 종류의 수은을 용해시켜 수은의 화학종별로 정량적 측정을 할 수 있는 방법이다.

2-4. 배출가스 내 수은종별 농도 측정

배출가스 내 수은의 화학종별 농도를 측정하기 위해서 미국 EPA의 Ontario Hydro 방법을 선택하였다. 이 방법은 석탄화력발전소에서 배출되는 가스 내에서 원소수은, 산화수은, 입자수은 및 총 수은을 측정하는데 사용될 수 있다. Hg⁰와 Hg²⁺를 각각 다른 용액 속에 용해시켜 농도를 측정할 수 있는데 3가지 흡수액을 사용하며 총 8개의 임핀저를 사용한다. 앞의 3개 임핀저에는 KCl 수용액을 넣어 주어 Hg²⁺를 포집하며 4번째 임핀저에는 HNO₃-H₂O₂ 수용액을 넣어 SO₂의 간섭현상을 배제하는 역할을 하며 Hg⁰의 흡수량에 포함한다. 5-7번째 임핀저에는 KMnO₄-H₂SO₄ 수용액을 넣어 Hg⁰를 포집한다. 마지막 한 개의 임핀저에는 실리카겔을 충전하여 배가스 중 수분이 제거된다[6].

2-5. 수은제거 성능 및 경제성 비교

수은을 제거하기 위해 흡착제로 가장 많이 사용되고 있는 활성탄과 과과시간을 비교하여 보았다. 같은 조건에서 활성탄과 TiO₂를 반응기에 넣고 초기 수은 농도의 80%까지 도달하는 시간을 측정하였다. 수은제거 성능 및 경제성을 비교하기 위해서 활성탄은 특별한 처리가 되지 않은 것은 선택하였고, TiO₂는 유지비용이 저렴한 형광등하에서 실험을 하였다.

3. 결 과

3-1. 수은제거효율

실험에 테스트 된 광원과 TiO₂ powder의 종류에 따른 수은제거

효율 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 UV black, UV sterilizing, fluorescent, 태양광의 경우에는 TiO₂ powder의 종류에 크게 영향을 받지 않고 99% 이상의 수은제거효율을 보였으며, 수은제거속도는 과과범위 300-400 nm의 UV black light에서 가장 빠른 반응을 보였으나 형광등이나 태양광에서도 광원을 조사 후 바로 수은이 제거되는 빠른 반응성과 높은 수은제거효율을 보여주었다. 가격이 저렴하고 도료용으로 많이 사용되는 코스모화학(주)의 TiO₂는 태양광과 UV black에서 99% 이상의 수은제거효율을 보였으며 형광등에서도 80% 이상의 수은제거효율을 나타내었다.

또한, 400 nm이상의 파장을 가진 blue light에서도 85%에 가까운 수은제거효율을 보였고, Junsei Chemica사의 rutile form TiO₂의 경우에는 수은제거효율이 99% 이상 도달하였는데 이는 TiO₂가 anatase보다 rutile일 때 좀 더 긴 파장에서도 활성을 보이는 때문이다.

3-2. 배출가스 내의 수은종별 농도분석

반응기 안의 TiO₂가 광원에 노출되어 수은제거효율이 99% 이상일 때의 배출가스를 US EPA의 Ontario Hydro 방법을 이용하여 수은 화학종별로 정량분석을 하였다. 그 결과 배출가스 중에 산화수은은 검출되지 않았고 원소수은만이 미량 검출되었다. 따라서 반응기를 지난 후에는 산화수은 형태로 배출되는 것이 아니라 TiO₂에 화학흡착되어 수은이 제거되었다. 기존의 연구에서 TiO₂로 수은을 흡착하였다는 종전의 XRD 결과와 부합된다[7].

3-3. 수은제거 성능 및 경제성 비교

활성탄과 TiO₂를 이용해 수은을 제거하면서 초기 수은 농도의 80%까지 도달하는 시간을 측정하였고, 이 데이터를 이용해 활성탄 1 g이 제거한 수은의 양과 TiO₂ 1 g이 제거한 수은의 양을 계산하였다. Table 1에 두 흡착제의 과과실험 결과를 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이, 활성탄이 TiO₂에 비해 단가가 저렴하나 효율을 고려하여 경제성을 계산하면 TiO₂가 활성탄에 비해 유지비가 적게 든다. 과과시간의 차이만큼 흡착제의 교체비용을 감안하면 TiO₂가 더 유용하다. 또한, 활성탄은 연소가스가 소각로에서와 같이 고온일 때, 연소의 우려가 있고 흡착효율은 더욱 떨어진다.

5. 결 론

TiO₂ powder와 유리비드를 반응기에 넣고 여러 광원에 대한 수은제거효율을 실험해 본 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

(1) 태양광하에서도 TiO₂를 이용하여 배가스 내 원소수은의 99% 이상 제거가 가능하였다. 실험에 사용된 모든 광원에서 수은제거효율이 99% 이상이었고 반응속도도 매우 빨랐다. 공급이 용이하고 설치비용이나 유지비용이 저렴한 형광등에서도 99% 이상의 수은제거효율을 보였다.

(2) Ontario Hydro 방법을 이용하여 수은 종별 농도를 측정된 결과, 광원을 조사하면 화학흡착을 통해 TiO₂가 수은과 complex를 형성하여 수은을 제거하였다.

(3) 수은제거효율이 실험에 테스트된 TiO₂ powder의 종류에 따라서는 크게 영향을 받지 않았다. 단지 400 nm 이상의 파장을 가진

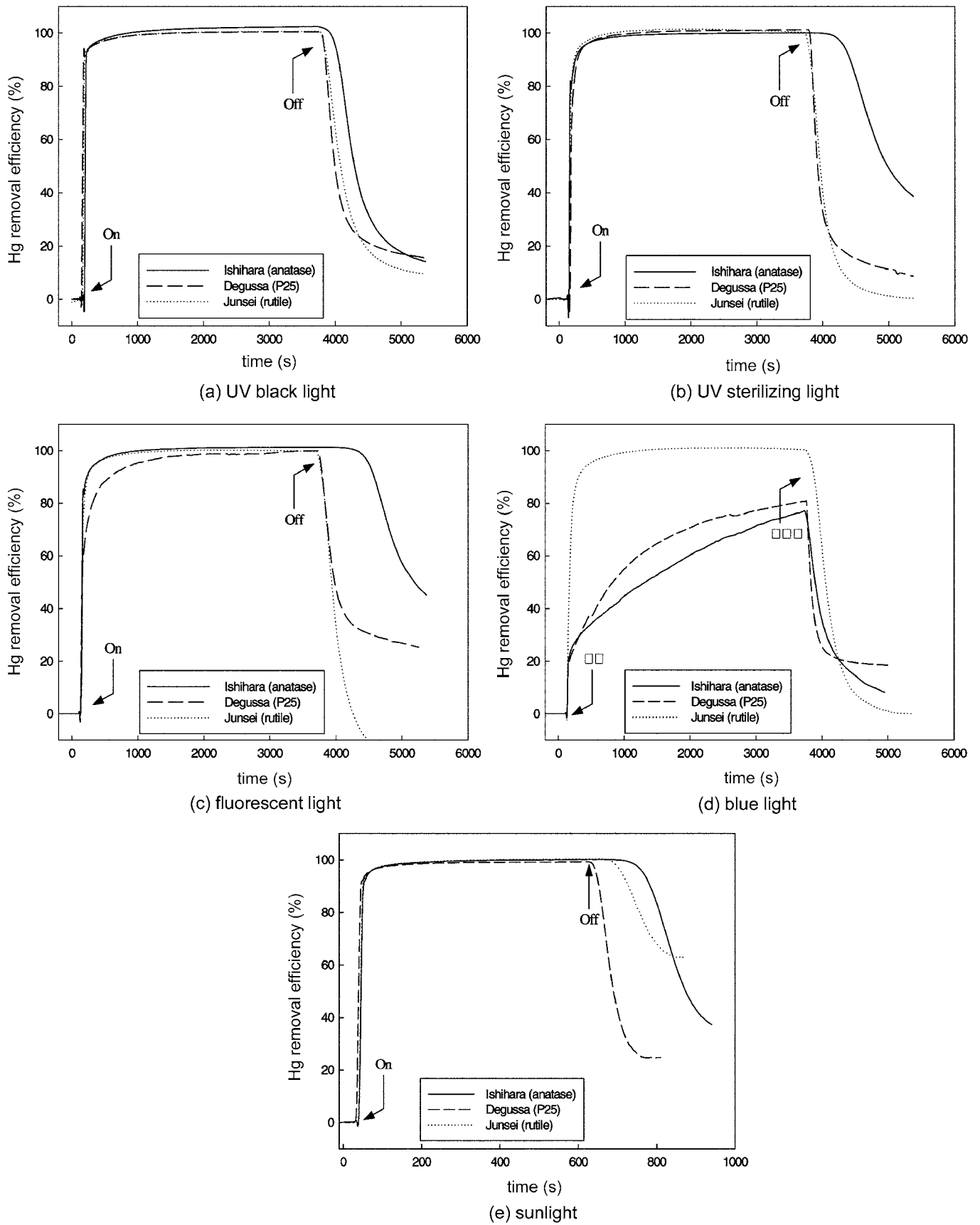


Fig. 6. Hg removal efficiency under various light sources.

Table 1. Comparison between TiO₂ and activated carbon

	TiO ₂	Activated carbon
Average time to reach 80% of the initial Hg conc.	-570 hrs	-40 hrs
Amount of Hg per gram of adsorbent	-48.0 mg	-2.5 mg
Estimated cost per gram of Hg	-\$0.015 (\$0.0025/g TiO ₂)	-\$0.20 (\$0.0017/g AC)

blue light의 경우, rutile이 99% 이상의 제거효율로 85%의 anatase보다 고효율의 수은제거 성능을 보였는데, 이는 TiO₂가 anatase보다 rutile일 때 좀 더 긴 파장에서도 활성을 보이기 때문이다.

감 사

본 저자는 김우식 교수님의 끊임없는 학문에의 열정과 헌신적인 제자사랑에 다시 한번 머리숙여 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. U.S. Environmental Protection Agency, "Mercury Study Report to Congress," EPA Report; EPA-452/R-97-003, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Washington, DC(1998).
2. Owens, T. M. and Biswas, P., "Vapor Phase Sorbent Precursors for Toxic Metal Emissions Control from Combustors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(3), 792-798(1996).
3. Lee, T. G., Hedrick, E. and Biswas, P., "Comparison of Hg⁰ Capture Efficiencies of Three in situ Generated Sorbents," *AIChE J.*, **47**(4), 954-961(2001).
4. Lengyel, Jr. J., DeVito, M. S. and Bilonick, R. A., "Interlaboratory and Intralaboratory Variability in the Analysis of Mercury in Coal," *J. Air & Waste Mgmt. Assocn.*, **46**(4), 317-326(1996).
5. Lee, T. G., Biswas, P. and Hedrick, E., "Overall Kinetics of Heterogeneous Elemental Mercury Reactions on TiO₂ Sorbent Particles with UV Irradiation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(6), 1411-1417(2004).
6. U.S. EPA, The Ontario Hydro Method, Draft Manual, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.(1998).
7. Wu, C. Y., Lee, T. G., Tyree, G., Arar, E. and Biswas, P., "Capture of Mercury in Combustion Systems by In Situ Generated Titania Particles with UV Irradiation," *Environ. Eng. Sci.*, **15**(2), 137-148(1998).