

유전체 장벽 방전을 이용한 원소수은의 산화특성

변영철 · 고경보 · 조무현 · 남궁원 · 신동남^{*,†} · 고동준^{*} · 김경태^{*}

포항공과대학교 환경공학부
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31
*포항산업과학연구원
790-600 경북 포항시 남구 효자동 산 32
(2006년 10월 18일 접수, 2006년 11월 17일 채택)

Oxidation of Elemental Mercury using Dielectric Barrier Discharge Process

Youngchul Byun, Kyung Bo Ko, Moo Hyun Cho, Won Namkung, Dong Nam Shin^{*,†}, Dong Jun Koh^{*} and Kyoung Tae Kim^{*}

School of Environmental Science and Technology, POSTECH, San 31, Hyoja-dong Nam-gu Pohang 790-784, Korea

**Research Institute of Industrial Science & Technology, San 32, Hyoja-dong Nam-gu Pohang 790-600, Korea*

(Received 18 October 2006; accepted 17 November 2006)

요 약

대표적인 수은 발생원인 도시폐기물 소각로와 화력 발전소 등지에서 배출되는 원소수은(Hg^0)은 산화수은(Hg^{2+}) 및 입자상 수은(Hg^p)과 달리 기존의 대기오염 방지시설로 제거하기 난해한 편이다. 그로 인해 원소수은의 효율적 제거에 대한 많은 연구가 진행중이며, 이 연구에서는 저온 플라즈마(non-thermal plasma)의 하나인 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge: DBD) 공정을 이용하여 원소수은 산화에 관한 실험을 수행하였다. 실험 결과, 공기 상의 DBD 공정에서는 생성되는 산소 원자와 오존에 의해서 원소수은이 산화수은으로 전환됨을 알 수 있었으며, 원소수은의 산화율을 결정하는 주된 변수는 반응기에 주입되는 에너지 밀도임을 확인할 수 있었다.

Abstract – We have investigated the oxidation of gas phase elemental mercury using dielectric barrier discharge (DBD). In the DBD process, active species such as O_3 , OH, O and HO_2 are generated by collisions between electrons and gas molecules. Search active species convert elemental mercury into mercury oxide which is deposited into the wall of DBD reactor because of its low vapor pressure. The oxidation efficiency of elemental mercury has been decreased from 60 to 30% by increasing the initial concentration of the elemental mercury from 72 to 655 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. The gas retention time at the DBD reactor has showed the little effect on the oxidation efficiency. The more oxygen concentration has induced the more oxidation of elemental mercury, whereas there has been no appreciable oxidation within pure N_2 discharge. It has indicated that oxygen atom and ozone, generated in air condition determine the oxidation of elemental mercury.

Key words: Elemental Mercury, Non-Thermal Plasma, Dielectric Barrier Discharge (DBD), HgO

1. 서 론

최근 환경에 대한 관심이 커지면서 중금속 오염문제가 심각한 사회 문제로 대두되고 있다. 중금속은 극히 소량으로도 인체에 악영향을 미칠 수 있으며 체내에 축적되는 특징을 가지고 있다. 그 중 수은은 잔류독성이 크고 장기간에 걸쳐 인간과 동식물에 영향을 주는 대표적인 중금속 중의 하나이다. 또한, 인체 및 생태계에 직간접적인 영향을 미치며 신경독성 물질로서 생물의 성장장애 및 생물농축을 일으킨다[1]. 일본에서는 미나마타병과 같이 수은에 의한 큰 사회적 파장이 일어나기도 했었다.

대기 중으로 배출되는 수은의 가장 큰 배출원은 폐기물, 하수슬러지, 산업폐기물 및 병원폐기물 등의 소각로, 석탄을 연료로 쓰는 화력 발전소 등이 있다. 이러한 연소 시설에서 배출되는 수은은 원소수은(Hg^0), 산화수은(Hg^{2+}) 그리고 입자상 수은(Hg^p)이 대부분을 이룬다[2]. Table 1에서 알 수 있는 것과 같이 산화수은은 용해성이 높으므로 기존의 습식 세정 장치 등에 의한 제거가 용이하다[3]. 또한 입자상 수은은 집진기 또는 습식 스크러버와 같은 대기오염 방지설비에 의해 효과적으로 제거가 가능하다[4]. 이에 반해 원소수은은 용해성이 낮으며, 높은 휘발성 등의 특성으로 기존의 처리 설비로는 제거가 어렵다[2]. 그에 따라 연소 가스로부터 배출되는 수은의 제거에 관한 연구는 원소수은의 산화가 주를 이루고 있다.

국내에서는 2005년 1월을 기준으로 소각로에서는 100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jydnshin@rist.re.kr

Table 1. Physicochemical properties of elemental mercury and some of its compounds[3]

Property	Hg ⁰	HgCl ₂	HgO	HgS
Melting point (°C)	-39	277	Decomposition @ +500 °C	584 (sublimation)
Boiling point (°C)	357 @1atm	303 @1atm		
Vapor pressure (Pa)	0.180 @20 °C	8.99×10^{-3} @20 °C	9.20×10^{-12} @25 °C	n.d
Water solubility (g/l)	49.4×10^{-6} @20 °C	66 @20 °C	5.3×10^{-2} @25 °C	$\sim 2 \times 10^{-24}$ @25 °C
Henry's law coefficient [Pa m ³ mol ⁻¹]	729 @20 °C 0.32 @25 °C 0.18 @5 °C	3.69×10^{-5} @20 °C	3.76×10^{-11} @25 °C	n.d

기타 수은 발생 시설에 대해서는 5,000 µg/Nm³ 등으로 수은 규제가 강화되었지만 아직도 미국과 독일 등의 다른 선진국과 비교하면 규제의 폭이 느슨한 편이다. 이에 대하여 환경부에서는 2006년 6월에 수은의 사용을 억제하고 배출량의 저감을 위한 대책으로 수은 관리 종합 대책을 발표하기도 하였다.

수은 제거 기술에 대해서는 여러 국가에서 많은 연구가 이루어진 상태이며, 그 중 가장 대표적인 것으로 활성탄을 이용한 흡착기술을 들 수 있다[3]. 하지만 원소수은의 경우 휘발성이 강하기 때문에 물리적인 흡착만으로는 수은을 잡아두기가 힘들다. 최근에는 활성탄에 I, Cl, S 등의 성분을 첨착한 화학적 흡착의 연구가 활발히 진행되어져 왔지만 이러한 방법은 운영비용이 비싸고 적용 온도범위가 넓지 않으며 첨착하는 화학물질의 값이 비싸다는 단점이 지적되고 있다[5]. 또 다른 수은 제거 기술로는 UV(ultraviolet) 광원에 의해 광촉매에서 발생하는 반응 활성종을 이용한 원소수은의 산화가 있다[6]. 최근에는 253.7 nm의 파장을 이용한 원소수은의 광 산화에 관한 연구 또한 활발히 진행되고 있으며 미국에서는 이미 벤치 스케일의 실험 또한 진행되어 왔다[7].

사회적 문제가 되고 있는 대부분의 배가스는 수은과 함께 NO_x, SO_x, HCl과 같은 산성오염물질을 함께 포함한다. 만약 수은과 이러한 오염물질을 함께 제거할 수 있는 복합오염물질 제거 설비가 개발된다면 이는 경제적, 실용적 측면에서 더욱 발전된 설비가 될 것이다[8]. 이러한 취지에 부합하여 기존의 수은 제거방식에서 탈피하여, 새로이 플라즈마 공정을 이용한 원소수은의 산화 가능성에 대한 방안을 모색해 보았다. 그 동안 플라즈마 공정은 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)을 동시에 처리하거나 휘발성 유기물질(VOCs)을 저감시키기 위한 연구로 활발하게 진행되어 왔으며, 최근에는 실제 산업 공정에 적용하고 있다[9-12]. 이전의 연구들에 의하면 플라즈마 공정을 이용한 원소수은의 산화 및 제거에 대한 가능성은 인정되어 왔으나[13-14], 그와 관련한 구체적인 연구는 아직까지 미미한 수준에 머물러 있는 실정이다.

따라서, 이번 연구에서는 저온 플라즈마 공정의 하나인 DBD(dielectric barrier discharge)에서 발생하는 다양한 종류의 반응 활성종들(active species)을 이용하여 원소수은의 산화수은으로의 전환 가능성에 대해 알아보았으며 원소수은의 주입 농도, 반응기에서의 체류시간, 산소 농도 변화에 따른 산화율의 변화를 확인하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. 실험 장치

이 연구에 사용된 실험장치는 크게 DBD 반응기, 플라즈마를 받

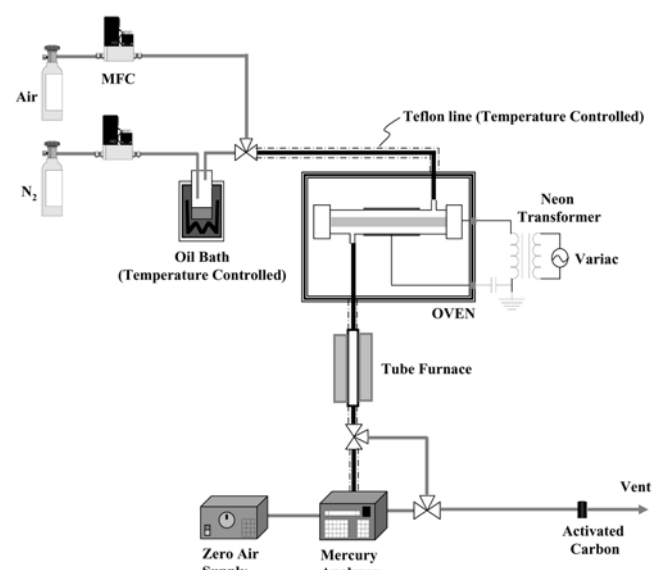


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

생하기 위한 전원장치, 가스공급장치, 원소수은 분석장치로 구성되었으며, 그 개략도는 Fig. 1과 같다. 실험에 사용된 DBD 반응기는 실린더 형으로 고전압이 인가되는 방전 전극으로는 직경 6.3 mm의 스테인레스(stainless steel rod)를 사용하였으며, 유전체로는 내경 10 mm, 외경 12 mm의 석영을 사용하였다. 석영의 외벽에 길이 100 mm의 구리테이프를 감아 접지 전극으로 사용하였다. DBD 반응기는 오븐에 넣어 온도를 150 °C로 유지하였으며 수은 분석기에 들어가기 전까지 모든 가스 유동 라인인 테프론 관만을 사용하여 금속성 물질에 의한 수은 흡착을 배제시켰다. 또한, 분석기 전단과 DBD 반응기 전단의 모든 유동 라인인 열선(heating tape)을 감아 온도를 150 °C로 일정하게 조절하였다.

플라즈마 발생을 위해 반응기에 인가하는 고전압은 60 Hz의 교류 전압을 트랜스포머(18 kV/20 mA, Hyosung Electric, Inc.)로 증폭하여 사용하였으며, 고전압의 조절을 위해 슬라이더를 사용하였다. 플라즈마 발생 시 반응기에서 소모되는 전력은 lissajous plot을 이용하여 계산하였다. 이 방법은 반응기에 인가되는 전압과 전류의 곱을 시간에 대해 적분하는 방법 대신에 인가 전압과 전하량에 대한 그래프의 면적을 계산함으로써 반응기에서 소모되는 전력을 확인하는 방법이다. 반응기로 인가되는 고전압은 1,000 : 1 고전압 프로브(high voltage probe, DongA Tech.)를 연결하여 측정하였으며 전하량은 10 : 1 프로브(Tektronix, P6139A)와 1 µF 축전기를

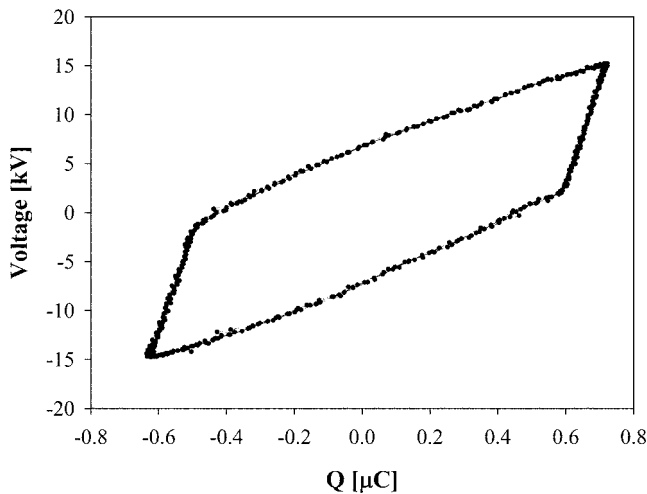


Fig. 2. Lissajous plot.

이용하여 측정하였다. Fig. 2는 디지털 오실로스코프(Tektronix, TDS 620B)상에서 얻어진 전압-전하량 그래프이다. 이 그래프의 면적에 인가 주파수를 곱하게 된 값이 반응기에서 소모된 전력이 된다[15].

실험에 사용한 기체의 유량은 MFC(mass flow controller; Brooks 5850E series)를 이용하여 조절하였다. 흡수병에 채워진 수은(C&S Specialty Inc. 99.999%)은 0.1 N HNO₃를 이용하여 산화막을 제거한 뒤 사용하였으며, 반응기로 주입되는 수은의 농도변화는 흡수병을 담은 항온조의 온도(± 0.1 °C, 원소수은의 농도변화 ± 3 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)를 변화시켜 조절하였다. 일정한 농도의 수은을 반응기로 유입시키기 위해 질소가스 50 sccm을 항온조(vWR Scientific, 1156)내의 흡수병으로 통과시켰다. 원소수은 농도변화는 253.7 nm의 빛을 이용하는 CVAAS(cold vapor atomic absorption spectrometry) 방식의 원소수은 분석기를 사용하여 측정하였으며, Fig. 3은 원소수은 측정장치의 구성과 특징을 보여주고 있다. 이번 실험에 사용한 CVAAS에서는 원소수은 농도에 따라 흡수되는 빛의 세기가 다르고 그 빛의 세기를 reference cell에서의 빛의 세기와 비교를 통해 농도 값으로 환산하는 방식이다. CVAAS 방식의 수은 분석기는 간단하면서도 정확히 원소수은의 농도를 측정할 수 있는 장점이 있으나, 253.7 nm의 빛을 흡수하는 다른 물질이 존재한다면 원소수은 농도 측정이

어렵다는 단점을 가지고 있다[16]. 특히 이 실험에 사용되는 플라즈마 반응기에서 발생하는 미 반응 오존이 수은 분석기로 유입될 경우, 이는 원소수은의 분석에 심각한 문제가 발생하게 된다. 이를 해결하기 위해 수은 분석기 전단에 350 °C의 tube furnace를 설치하여 오존만을 선택적으로 제거하였다. 수은 분석기에 주입되는 reference gas는 공기를 활성탄과 실리카 겔 그리고 필터를 통과하여 잔류 먼지와 수분, 그리고 입자상 물질을 완전히 제거한 후 reference cell로 주입 하였다(Thermo Environmental Instruments Inc. Zero Air Supply). 두 개의 솔레노이드 밸브를 통해 두 개의 gas cell에 교대로 sample gas와 reference gas를 주입하고, 7초 동안 cell을 채운 후 3초 동안의 신호를 적분한 값으로 수은 농도에 관한 정보를 얻게 된다. 분석기로부터 나오는 수은 농도는 data logger(National Instrument DAQ board & Labview 8.0)를 이용하여 기록되도록 하였다.

2-2. 실험 방법

Table 2는 DBD내에서 원소수은 산화에 미치는 여러 가지 운전 변수의 영향을 규명하기 위해서 변화시킨 변수들을 나타내고 있다.

DBD 공정의 전기적 운전변수는 0~16 kV의 첨두전압을 60 Hz로 인가하여 반응기에 주입되는 전력을 달리하였으며, 원소수은 산화에 미치는 초기농도, 반응기 체류시간, 가스 조성의 영향을 알아보기 위하여 표에 나타나 있는 범위에서 각각의 변수들을 달리하며 실험을 수행하였다. 장시간 플라즈마 운전을 할 경우, 플라즈마 방전에 의해 형성된 산화수은 중 일부는 낮은 증기압으로 인해 DBD 반응기의 내벽과 테프론 관에 흡착하게 된다. 이렇게 흡착된 산화수은은 원소수은의 흡착을 야기시킬 수도 있으며 플라즈마에 의해 다시금 원소수은으로 환원되어 질 수도 있다[17]. 이는 플라즈마 방전을 이용한 원소수은 산화율의 측정 재연성에 심각한 영향을 초래할 수 있다. 이러한 영향을 배제하기 위해 매 실험 시마다 DBD반응기를 0.1 N의 HNO₃를 이용한 초음파 세척기에서(Branson 5200) 90분간 세척 한 후 증류수로 씻어 내어 말린 뒤에 사용하였으며 모든 가스 유동 라인은 새로운 테프론 관으로 교체한 후, 다음 실험을 진행하였다. 한번 설치한 DBD 반응기는 2시간 이상 사용하지 않았고 2시간이 지난 뒤에는 다시금 위와 같은 절차로 세척한 뒤 사용하였다.

이 논문에서 표기된 에너지 밀도는 단위 기체 유량에 전달되는 전기 에너지, SED(specific energy density, J/L)를 나타내며, 식 (1)과 같이 구해진다.

Specific Energy Density(J/L)

$$= \frac{\text{Discharge power(J/s)}}{\text{Gas flow rate L/(min)}} \times 60(\text{Hz}) \quad (1)$$

원소수은의 산화율은 식 (2)와 같은 방법으로 구하였다.

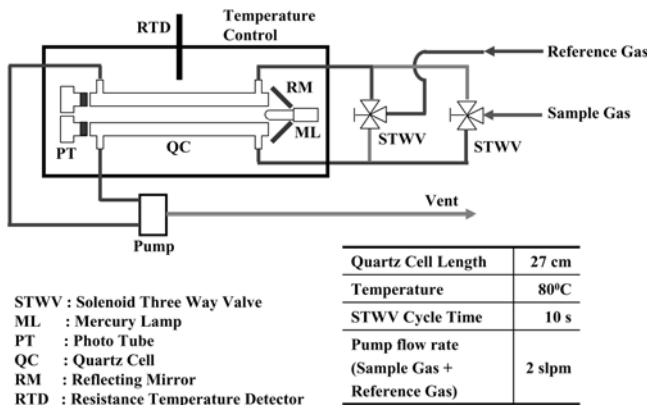


Fig. 3. Schematic diagram and conditions of the elemental mercury detector.

Table 2. Experimental parameters and ranges

Parameter	Range
Input voltage and frequency	0 ~ 16 kV, 60 Hz
Specific energy density	15 ~ 90 J/L
Hg ⁰ concentration	70 ~ 655 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
Gas flow rate	1.2 ~ 3.6 slpm
Gas retention time in the reactor	0.32 ~ 0.95 s
Oxygen concentration	0, 12, 54, 100%

$$\text{Hg}^0 \text{ oxidation efficiency (\%)} = \frac{[\text{Hg}^0]_{\text{inlet}} - [\text{Hg}^0]_{\text{outlet}}}{[\text{Hg}^0]_{\text{inlet}}} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 오존의 선택적 제거

원소수는 분석에 사용되는 CVAAS는 253.7 nm 파장의 빛을 이용하여 원소수는 농도를 정량화 하는 장치이다. 하지만 원소수는과 같이 253.7 nm의 빛을 흡수하는 또 다른 가스성분이 유입될 경우, 원소수는 농도 정량화에 심각한 영향을 초래할 수 있다. Table 3은 대표적인 오염물질에 의한 파장 253.7 nm의 UV 흡수 계수를 보여 준다[18]. 이 표에서 알 수 있듯이 오존은 파장 253.7 nm의 빛을 흡수하는 대표적 흡수 물질 중 하나로, DBD 공정 중 수은과 미 반응하는 오존이 수은 분석기로 유입 시에 정확한 수은 농도를 측정할 수 없게 된다. 따라서, DBD 공정을 이용한 원소수의 산화율을 CVAAS를 통해 확인하기 위해서는 미 반응 오존이 수은 분석기로 유입되기 전에 선택적으로 제거되어야 한다. 기존에 오존 제거를 위해 사용되어지는 방법들로는 금속 촉매를 이용한 오존의 분해, 물을 통한 오존의 흡수, 그리고 열에 의한 오존의 분해 등이 있다[19]. 금속 촉매를 통한 오존의 분해는 촉매 표면에 원소수가 흡착되는 문제가 발생하며 물에 의한 오존의 흡수 또한 그 흡수 반감기(8분)가 길어 실험에 사용하기는 부적합한 것으로 확인되었다. 따라서, 이 실험에서는 미 반응 오존 제거를 위하여 열 분해 방법을 사용하였다. 실험에 사용한 오존 분해 반응기는 길이 41 cm, 내경 3.4 cm의 석영관을 사용했으며, 석영관 내 온도는 350 °C이다. Fig. 4는 오존의 열 분해를 위한 석영관 내에서 열에 의한 원소수의 산화 가능성을 확인하는 그래프이다. 310 µg/Nm³ 농도의 원소수를 일정한

계 주입하면서, 오존 열 분해 반응기의 온도를 분 당 3 °C로 올려가며 원소수는 산화 가능성을 확인해 보았다. 그림에서 볼 수 있듯이 전 온도 구간에 걸친 원소수는 농도 변화는 ±7 µg/Nm³이며 350 °C에서의 원소수는 변화가 이 실험에 미치는 영향은 미미하다는 것을 확인할 수 있었다. 플라즈마 반응에 의해 형성 되는 대표적 산화수 은인 HgO의 경우, Table 1에서 알 수 있듯이 열 분해 가능 온도가 500 °C 근처이므로 350 °C에서의 분해는 일어나지 않음을 알 수 있다. 즉, 350 °C의 오존 분해 반응기는 원소수의 추가적인 산화 또는 산화수은의 열 분해에 의한 원소수으로의 환원을 유발하지 않고 오존만을 선택적으로 제거함으로써 원소수는 분석기에 오존이 유입되는 문제를 막을 수 있게 된다. 이와 같은 이유로 오존만을 350 °C로 열 분해하는 것은 원소수의 산화를 확인에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

3-2. 원소수의 산화 경로

상압 플라즈마 중 가장 대표적인 DBD 공정은 두 전극 사이에 유전체를 삽입하여 과도한 전류가 흐르는 아크방전을 억제하고 유전체 전극에서 형성되는 벽전하 또는 표면전하의 충전과 방전을 이용하여 플라즈마를 발생시키는 공정이다. 이러한 플라즈마 형성 시, 가장 큰 특징은 플라즈마를 이루는 전자들이 다른 중성기체 및 이온들보다 높은 온도(5~10 eV)를 가지게 된다는 것이며, 이 전자들은 주변의 질소, 산소 및 수분들과 충돌에 의해 많은 양의 O, N, OH, HO₂ 같은 라디칼 및 오존 등을 형성하게 된다. 특히 DBD 공정은 전 세계 상업용 오존 발생기의 95% 이상을 차지할 정도로 오존 생성에 탁월한 효과를 보여준다. Fig. 5는 이번 실험에 사용된 DBD 반응기에 주입된 에너지에 따른 오존 생성농도를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 주입되는 에너지가 커질수록 생성되는 오존 양도 증가하는 것을 알 수 있다.

그 동안 O, OH 라디칼 및 오존 등의 활성종들과 원소수은과의 반응에 대하여 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔지만 아직까지 명확한 물리화학적 메커니즘은 규명되지 않고 있다. 다만 활성종들이 원소수은과 반응하여 이를 산화수은으로 변화시킨다고 보고하고 있다[20-22]. 아래 반응 경로는 DBD 반응기 내에서 반응 활성 종과 원소수은과의 산화반응에 대한 주요 가능 메커니즘을 나타낸다.

Table 3. 253.7 nm absorption coefficient of some pollutants[18]

Species	Absorption coefficient [atm ⁻¹ cm ⁻¹ at 273 k, base e]
SO ₂	~3
O ₃	~310
NO ₂	~2
Hg ⁰	1.6 × 10 ⁷
OCS	0.2

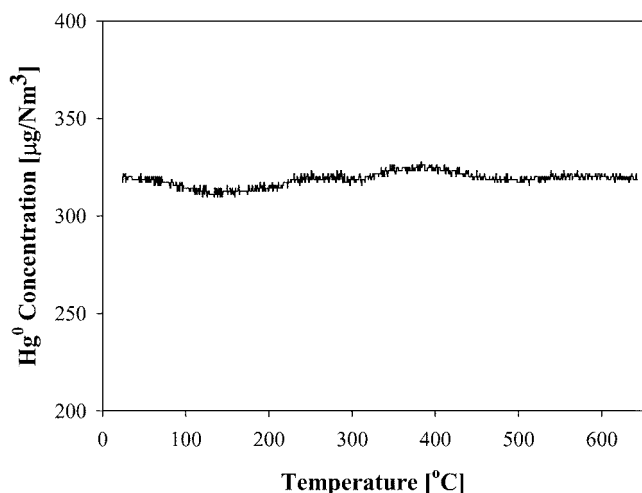


Fig. 4. Effect of temperature on elemental mercury concentration.

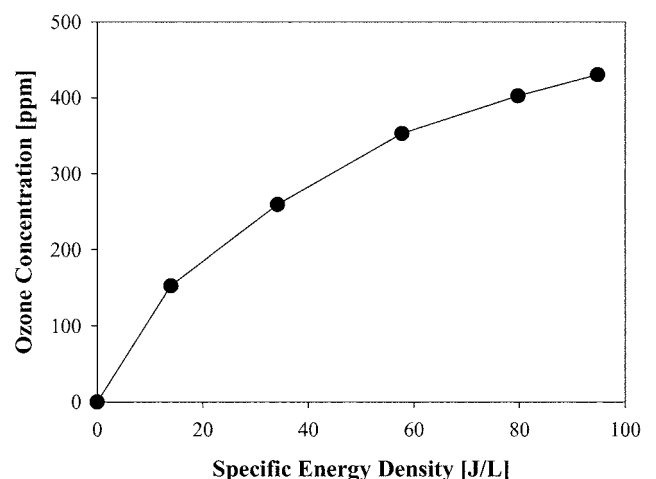
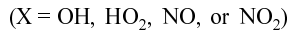


Fig. 5. Ozone concentration as a function of SED.



오존과 원소수은의 반응속도에 대한 실험적 규명은 Ariya 등[20]에 의해 연구가 진행되어 졌으며, 오존과 수은의 반응 메커니즘에 대한 이론적 설명은 Calvert 등[22]에 의해 연구되어 졌다. 그들의 연구에 의하면 오존과 원소수은과의 반응으로 4-membered ring 형태나 3-membered-ring transition state 형태의 HgO_3 가 생성이 되며, 이 종들이 wall 등을 만나 고체상의 $\text{HgO}_{(s)}$ 로 증착될 것이라고 예견하고 있다.

식 (4)의 원소수은과 산소 원자와의 반응메커니즘에 대한 연구는 아직 진행되지 않은 상태이다. 그렇지만 Thomsen 등[23]에 의해 유기수은과 산소 원자와의 반응에 관한 반응성은 그 결과가 보고 되어 있는 상태이며 그 때의 반응속도는 $(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이라고 보고되고 있다. OH 라디칼과 원소수은과의 반응성에 대한 실험은 somma 등[24]과 Ariya 등[25]에 의해 비슷한 결과를 얻은 보고가 되고 있다. 그렇지만 다른 활성 라디칼과의 반응에 의해 그 결과값이 정확하지 않을 것이라는 예측 또한 제시되고 있는 상황이다[22].

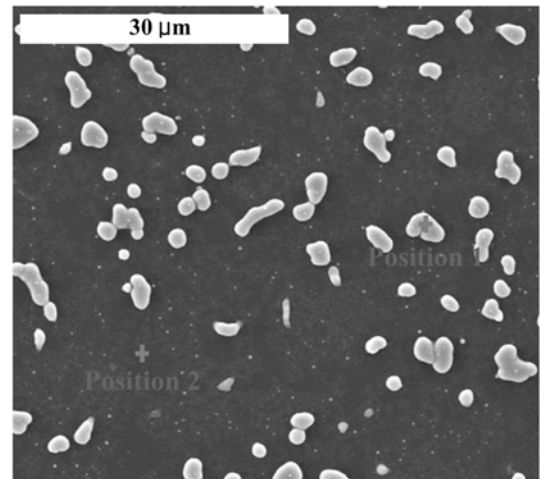
아직까지 원소수은과 여러 활성 종에 대한 정확한 물리화학적 메커니즘 규명은 이루어지지 않은 상태이지만 원소수은과 활성종들과의 반응에 의한 최종 상태는 산화수은이며 이 산화수은은 낮은 증기압으로 인하여 반응기 표면과 가스 유동 라인 내벽에 흡착될 것으로 예상된다. Fig. 6은 장시간 사용한 DBD 반응기의 석영 내면을 주사전자현미경(scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS)을 통해 얻은 사진과 각각의 위치에서의 구성 원소를 보여준다. Fig. 6(a)의 position 1 지점은 산화수은의 흡착이 이루어지지 않은 지점으로 Fig. 6(b)에서 수은 peak 또한 검출되지 않음을 확인할 수 있다. Fig. 6(a)의 position 2 지점은 산화수은의 흡착이 이루어진 부분으로 Fig. 6(b)에서 수은 peak를 확인할 수 있다. 생성된 산화수은이 플라즈마 반응기 내부에 흡착됨으로 인하여 반응기의 부식이나 전류 전압 특성의 변화는 발생하지 않았다. 이는 실제 제거되는 원소수은의 농도는 수십 ppb로서 생성된 산화수은이 관을 부식시키거나 전류 또는 전압의 특성을 변화시키기에 충분치 않기 때문이다.

3-3. 원소수은의 초기 농도에 따른 산화율의 변화

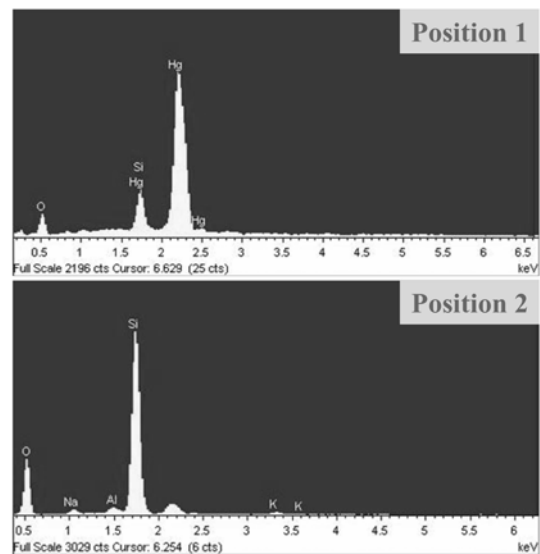
Fig. 7은 DBD 반응기 내로 주입되는 원소수은의 초기 농도 값에 따른 산화율의 변화를 보여준다. 원소수은의 초기 농도는 $72 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, $283 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 그리고 $655 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 로 변화시키며 산화율을 확인해 보았다. 그림에서 알 수 있듯이 원소수은의 공급 농도가 $72 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 에서 $655 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 로 증가할 때 산화율은 60%에서 30%로 감소하는 것을 알 수 있다. 원소수은의 농도가 많아 질수록 수은을 산화하기 위한 에너지는 많아지게 되고 같은 에너지일 때는 산화율이 감소하게 되는 것이다. 이는 기존에 많은 연구가 이루어진 DBD에서의 NO의 제거율과 같은 경향을 보임을 알 수 있다[15].

3-4. 가스의 체류시간이 원소수은 산화에 미치는 영향

원소수은의 산화에 미치는 체류시간의 영향을 주입된 전력에 따



(a)



(b)

Fig. 6. The SEM and EDS analysis of quartz surface. (a) SEM image (b) EDS Spectra at position of 1 and 2.

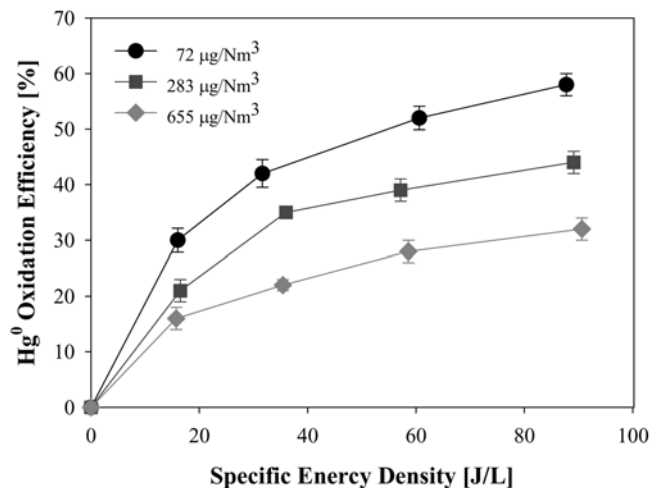


Fig. 7. Effect of elemental mercury concentration on the oxidation efficiency as a function of SED.

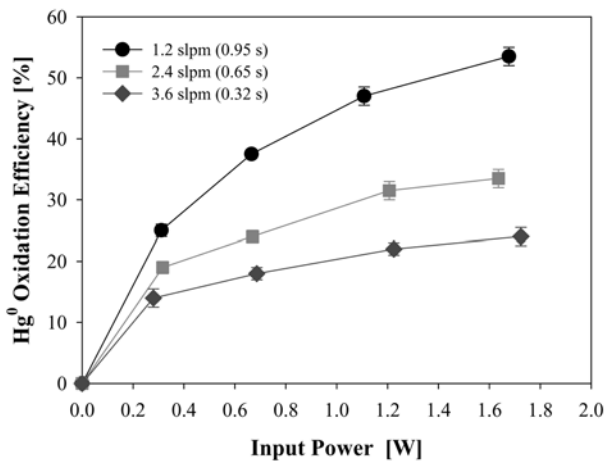


Fig. 8. Effect of residence time on the oxidation efficiency as a function of input power.

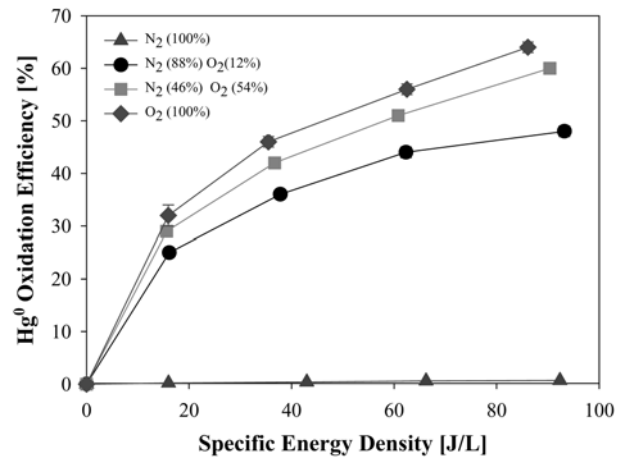


Fig. 10. Effect of oxygen concentration on the elemental mercury oxidation efficiency as a function of SED.

라 Fig. 8에 나타내었다. 초기 원소수은의 농도는 $285 \pm 6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 으로 유지하였으며, 기체의 유량을 1.2~3.6 slpm으로 변화시켜 DBD 반응기에서의 체류시간을 0.95초에서 0.32초로 조정하였다. 체류시간이 증가함에 따라 원소수은의 산화율이 주입된 전력에 따라 증가하는 현상을 관찰 할 수 있다. 이러한 현상은 체류시간이 증가함에 따라 높은 에너지가 기체 흐름에 전달되기 때문이다. 같은 조건에서 얻어지는 결과들을 에너지 밀도에 따라 산화율과 원소수은의 농도에 관해 도시하면 Fig. 9와 같다. 각각의 체류시간에서 20 J/L일 때 제거 효율이 $25 \pm 3\%$ 임을 알 수 있다. 비록 같은 에너지 밀도에서 체류 시간이 짧아 질수록 산화율의 상승효과가 나타나지만 체류시간의 변화가 에너지 밀도에 따른 원소수은의 산화율에는 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. DBD 공정 내에서 에너지 밀도가 원소수은의 제거에 가장 주요한 인자중의 하나라는 것을 알 수 있다.

3-5. 산소 농도에 따른 원소수은의 산화 경향

이 실험에서는 초기 원소수은의 농도를 $285 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 으로 유지하면서 질소와 산소의 비율을 달리하여 산소의 농도가 원소수은의 산화

에 미치는 영향에 대하여 살펴 보았다. 실험에 사용된 산소의 농도를 전체 유량의 0, 12, 54, 100%로 변화시켰다. Fig. 10은 산소와 질소의 농도를 달리하면서 나타나는 DBD에서의 원소수은의 산화율을 보여준다. 산소만 100% 주입 시 88 J/L에서 산소의 농도에 따라 그 제거율이 65%까지 증가되었다. 이는 산소에 의해 DBD 반응기 내에서 발생하는 O 원자와 오존의 생성이 수은의 산화에 직접적인 영향을 끼치는 것을 알 수 있는 결과이다. 반면에 산소를 포함하지 않고 질소만으로 방전을 일으켰을 시에는 원소수은의 제거는 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 이 또한 DBD 반응에서의 원소수은의 산화는 질소가 아닌 산소가 주 산화 반응의 반응물질임을 알 수 있는 결과이다.

4. 결 론

이번 연구에서는 DBD 공정을 통해 원소수은의 산화 가능성을 확인하였으며, 원소 수은의 농도, 체류시간, 산소 농도에 따른 산화율의 차이를 알아보았다. 얻어진 주요결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 원소수은의 농도에 따른 산화율은 같은 에너지 밀도에서 농도가 낮을수록 그 효과가 상승하는 것을 알 수 있다.
- (2) 가스의 체류시간은 같은 에너지 밀도에서 원소수은의 산화율에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.
- (3) 공기상의 DBD 공정에서 원소수은의 산화를 결정하는 것은 산소에 의해 생성되는 산소 원자와 오존에 의한 것이라는 것을 알 수 있다.
- (4) 결과적으로 공기상의 DBD 공정에서 원소수은의 산화율에 주요한 영향을 미치는 인자는 에너지 밀도와 산소에 의해 생성되는 산소원자 그리고 오존이라는 것을 알 수 있다.
- (5) 위의 결과로 플라즈마 공정을 통한 원소수은의 제거는 탈황·탈질 및 수은 등을 동시에 처리하는 복합오염물질 제거기술로서의 가능성이 높은 것으로 판단된다. 이를 위해 향후, 플라즈마 공정을 통한 수은 제거의 효율 상승 방법 모색, 다른 배가스 조성에서의 원소수은의 제거율 확인 및 플라즈마 안에서의 원소수은은 제거에 관한 정확한 메커니즘 등의 추가 연구가 요구되어 진다.

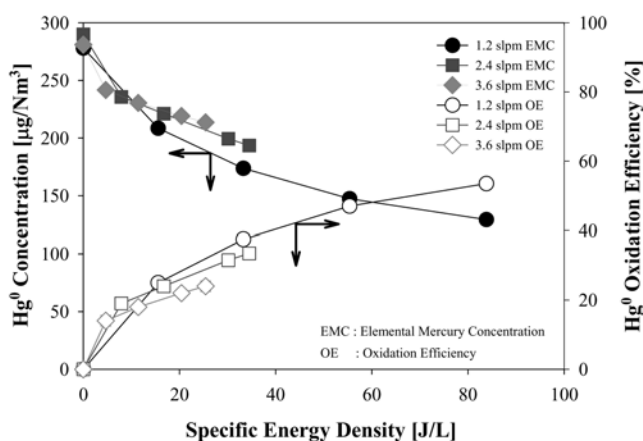


Fig. 9. Effect of residence time on the elemental mercury concentration and oxidation efficiency as a function of SED.

감 사

이 논문은 2006년도 두뇌한국21 사업에 의하여 지원되었으며 포항산업과학연구원의 재정적 도움에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. Annau, Z. and Cuom, V., "Mechanisms of Neurotoxicity and Their Relationship to Behavioral Change," *Toxicology*, **49**, 219-225(1998).
2. Carpi, A., "Mercury from Combustion Sources : A Review of the Chemical Species Emitted and Their Transport in the Atmosphere," *Water, Air Soil Pollut.*, **98**, 241-254(1997).
3. Schroeder, W. H. and Munthe, J., "Atmospheric Mercury-an Overview," *Atmospheric Environment*, **32**(5), 809-822(1998).
4. Otani, Y., Kanaoka C., Usui C., Matsui S. and Emi H., "Adsorption of Mercury Vapor on Particles," *Environ. Sci. & Tech.*, **20**(7), 735-738(1986).
5. Lee, S. J., Seo, Y. C., Jurng, J. S. and Lee, T. G., "Removal of Gas-phase Elemental Mercury by Iodine- and Chlorine-impregnated Activated Carbons," *Atmospheric Environment*, **38**, 4887-4893(2004).
6. Lee, T. G., Biswas, P. and Hedrick, E., "Overall Kinetics of Heterogeneous Elementary Mercury Reaction on TiO_2 Sorbent Particles with UV Irradiation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1411-1417(2004).
7. Granite, J. E., and Pennline, H. W., "Photochemical Removal of Mercury from Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5470-5476(2002).
8. Yoon, Y. I., Choi, W. K., Lee, S. H. and Lee, H. K., "Status of Combined SO_x , NO_x and Mercury Control Technology from the Flue Gas," *Pros. Ind. Chem.*, **8**(1), 12-25(2005).
9. Clements, J. S., Mizuno, A., Finney, W. C. and Davis, R. H., "Combined Removal of SO_2 , NO_x and Fly Ash from Simulated Flue Gas Using Pulsed Streamer Corona," *IEEE. Trans. Ind. Applicat.*, **25**(1), 62-69(1989).
10. Urashima, K. and Chang, J. S., "Removal of Volatile Organic Compounds From Air Streams and Industrial Flue Gases by Non-thermal Plasma Technology," *IEEE. Trans. Dielec. Elec. Insul.*, **7**(5), 602-614(2001).
11. Lee, Y. H., Jung, W. S., Choi, Y. R., Oh, J. S., Jang, S. D., Son, Y. G., Cho, M. H., Namkung, W., Koh, D. J., Mok, Y. S. and Chung, J. W., "Application of Pulsed Corona Induced Plasma Chemical Process to an Industrial Incinerator," *Environ. Sci. & Tech.*, **37**(7), 2563-2567(2003).
12. Futamura, S., Einaga, H., Zhang, A., "Comparison of Reactor Performance in the Non-thermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants," *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **37**, 978-985(2001).
13. Liang, X., Looy, P. C., Jayaram, S., Berezin, A. A., M. S. and Chang J. S., "Mercury and Other Trace Elements Removal Characteristics of DC and Pulse-energized Electrostatic Precipitator," *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **38**(1), 69-76(2002).
14. Masuda, S., Wu, Y., Urabe, T. and Ono, Y., "Pulse Corona Induced Chemical Process for DeNO_x, DeSO_x, and Mercury Vapor Control of Combustion Gas," Proc. Of 3rd Int. Conf. on Electrostatic Precipitation, Abano, Italy, October 667-676(1987).
15. Lee, Y. H., Chung, J. W., Choi, Y. R., Chung, J. S., Cho, M. H. and Namkung, W., "NO_x Removal Characteristics in Plasma Plus Catalyst Hybrid Process," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **24**(2), 137-154(2004).
16. Morita, M., Yoshinaga, J. and Edmonds, J. S., "The Determination of Mercury Species in Environmental and Biological Samples," *Pure & Appl. Chem.*, **70**(8), 1585-1615(1998).
17. Pitoniak, E., Wu, C. Y., Mazyck, D. W., Powers, K. W. and Sigmund W., "Adsorption Enhancement Mechanisms of Silica-titania Nanocomposites for Elemental Mercury Vapor Removal," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(5), 1269-1274(2005).
18. Okabe, H., Photochemistry of Small Molecules, A Wiley-Interscience Publication(1978).
19. Rice, R. G. and Netzer, A., Handbook of Ozone Technology and applications. Vol. 1 ANN ARBOR SCIENCE(1982).
20. Pal, B. and Ariya, P. A., "Studies of Ozone Initiated Reactions of Gaseous Mercury: Kinetics, Product Studies, and Atmospheric Implications," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 572-579(2004).
21. Lin, C.-J., Pehkonen, S. O., "The Chemistry of Atmospheric Mercury: A Review," *Atmospheric Environment*, **33**, 2067-2079(1999).
22. Calvert, J. G., Lindberg, S. E., "Mechanisms of Mercury Removal by O_3 and OH in the Atmosphere," *Atmospheric Environment*, **39**, 3355-3367(2005).
23. Thomsen, E. L. and Egsgaard, H., "Rate of Reaction of Dimethylmercury with Oxygen Atoms in the Gas Phase," *Chem. Phys. Lett.*, **125**(4), 378-382(1986).
24. Sommar, J., Gardfeldt, K., Stromberg, D. and Feng, X., "A Kinetic Study of the Gas-phase Reaction Between the Hydroxyl Radical and Atomic Mercury," *Atmospheric Environment*, **35**, 3049-3054(2001).
25. Pal, B. and Ariya, P. A., "Gas-phase HO-initiated Reactions of Elementary Mercury: Kinetics and Product Studies, and Implications," *Environ. Sci. & Tech.*, **38**(12), 5555-5566(2004).