

TiO₂ 광촉매를 이용한 수은 제거

이용규, 전석호, 오민정, 오미현, 강선아, 박진원, 이태규*
연세대학교
(teddy.lee@yonsei.ac.kr*)

Removal of Mercury using a TiO₂ Photocatalyst

Yong Gyu Lee, Seok Ho Jeon, Min Jeong Oh, Mi Hyun Oh,
Seon A Kang, Jin-Won Park, Tai Gyu Lee*
Yonsei University
(teddy.lee@yonsei.ac.kr*)

서론

산업혁명이후 산업화의 가속으로 환경문제가 급속도로 야기되고 있다. 특히 각종 연소 기반의 오염 배출원에서의 수은을 비롯한 중금속의 배출은 많은 우려를 낳고 있다. 그 중에서도 특히 수은은 다른 중금속과는 달리 높은 휘발성, 강한 유해성, 그리고 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.

현재 가장 보편적인 수은의 배기가스에서의 제거 방법은 흡착제를 이용하는 것이다. 그 중에서도 활성탄이 흡착제로서 가장 많이 사용되고 있는데, 수은의 배출농도가 높은 쓰레기 소각장치등에서는 높은 효율을 보이지만 화력발전소와 같이 아주 낮은 농도의, 그것도 원소상태의 수은으로 배출되는 경우 그 효율이 높지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 활성탄을 이용하는 경우, 높은 가격에도 불구하고 낮은 적용온도범위, 느린 흡착속도, 낮은 재활용률 등이 문제점으로 지적되고 있다.

최근에 광촉매를 이용하여 VOCs나 다른 중금속을 제거하려는 연구가 많아지고 있다. 본 연구에서는 기존의 활성탄을 대체하기 위해 광촉매로 이미 널리 사용되며 수급이 용이한 TiO₂를 이용하여 수은을 제거하였다. 기상수은과 흡착제의 접촉면을 최대화하기 위해 반응기 내부에 비드를 충전하였다. 빛이 효율적으로 투과하도록 회전식 반응기를 디자인 하였으며(Figure 1), 여러 광원에 있어서 수은제거효율을 알아보았다.

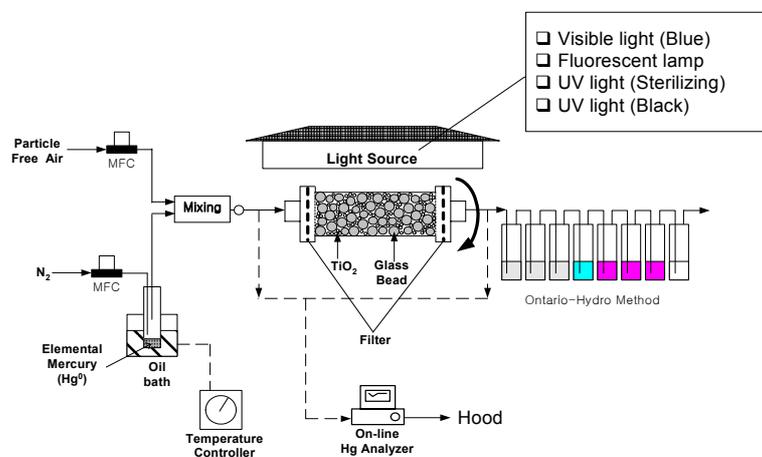


Figure 1. 수은제거를 위한 실험장치 개략도

실험

원소수은은 bath를 사용하여 온도를 일정하게 유지하면서 운반가스인 질소를 75sccm으로 공급하고 air를 1500sccm으로 공급하였다. 일정온도로 안정화 될 때까지 bypass line을 통해 흘려보내 주어 수은의 농도를 일정하게 하였다. 안정화 된 후, 반응기 쪽으로 기상 수은을 흘려보내 광원이 차단되었을 때 반응기를 지난 후의 수은농도를 측정하였다. 시간이 지난 후에 수은농도가 일정해지면 광원을 조사해주고 반응기를 지난 수은농도를 측정하였다. 반응기를 7~8 rpm으로 일정하게 돌려주어 TiO_2 가 골고루 섞이면서 광원에 최대한 노출될 수 있도록 하였다. 광촉매 TiO_2 powder는 상업적으로 널리 이용되는 독일 Degussa P25와 일본 Isihara co.의 anatase form TiO_2 , 그리고 Junsei의 Rutile form TiO_2 를 사용하였다. Figure 2에서 각 powder의 X-Ray Diffraction(XRD) 분석결과를 나타내었는데, Degussa P25는 anatase와 rutile의 비가 약 80 : 20의 비율로 섞여있고, Isihara co.의 TiO_2 는 pure anatase이며, Junsei co.는 pure rutile이다. 광원과 반응기의 거리를 10cm로 유지하면서 UV black light, UV light(살균용), 형광등, 블루등을 이용하여 각기 다른 파장에서(Figure 3) 수은제거효율을 비교하였다.

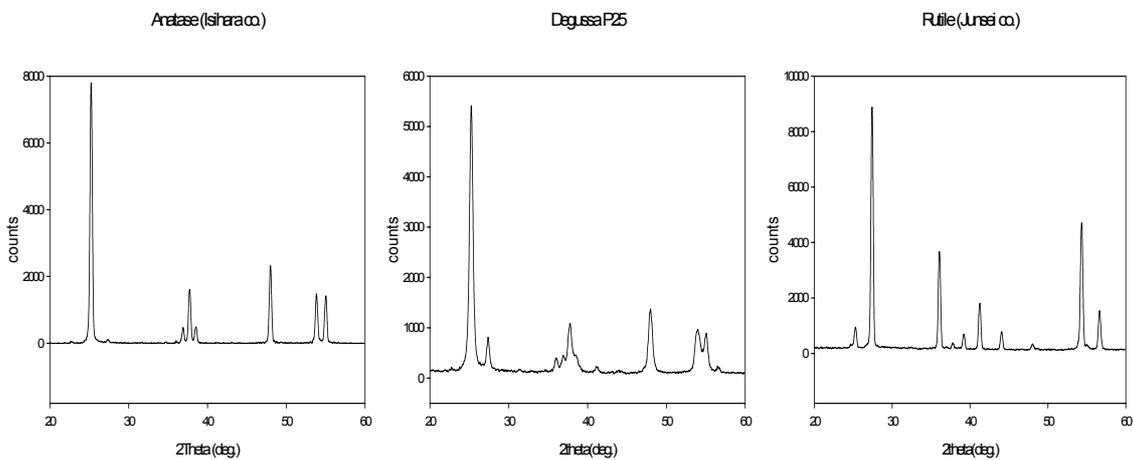


Figure 2. XRD patterns of TiO_2 samples

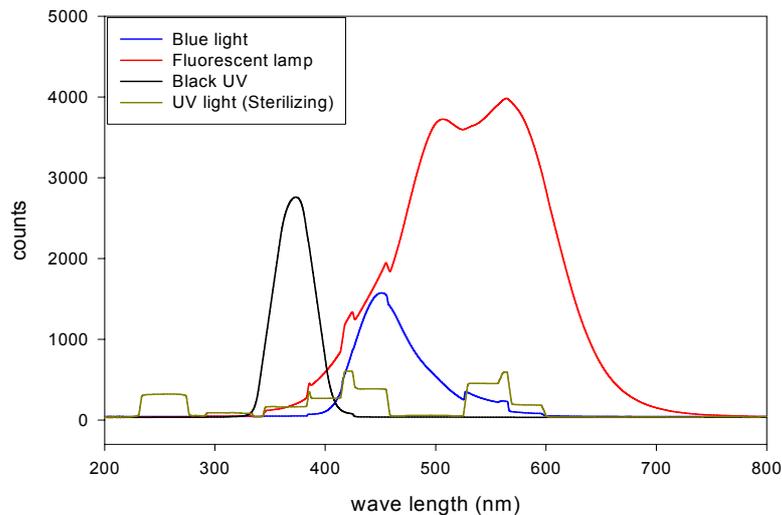


Figure 3. Wave length and Intensity of tested light sources

반응기의 전후에서 수은분석기를 이용해 실시간으로 수은농도를 측정하였고 이때 수분의 영향을 줄이기 위해 분석기 앞에 condenser를 설치하였다. 그리고 배출가스의 수은형태를 알아보기 위해 US EPA의 the Ontario Hydro Method로 sampling하여 수은농도를 측정해 보았다.

결과

광원과 TiO₂ powder의 종류에 따른 시간에 대한 수은제거효율 그래프를 Figure 4에 나타내었듯이 UV black, UV-살균등, 형광등의 경우에는 TiO₂의 powder 종류와 상관없이 99%이상의 수은제거효율을 보였으며, 수은제거속도는 광촉매 TiO₂가 활성을 잘 나타내는 파장범위 300 ~ 400nm를 갖는 UV black light에서 비교적 빠른 반응을 보였다.

또한 자외선부분이 차단된 blue light에서도 85%에 가까운 수은제거효율을 보였고, Junsei co.의 rutile form TiO₂의 경우에는 99%이상 도달하였는데 이는 rutile 결정성이 anatase 결정성보다 좀 더 긴 파장에서도 활성을 보이기 때문이다.

수은이 흡착되는가 아니면 다른 형태로 배출되는지를 알아보기 위해서 수은을 흘려보낸 TiO₂를 XRD로 분석해 보았으나 그 양이 너무 미량이라 peak가 나오지 않았다. 그래서 광원에 노출된 TiO₂를 지나간 후의 배출가스를 US EPA의 the Ontario Hydro Method를 이용하여 sampling한 후 수은분석기로 분석하여 보았다. 그 결과 배출가스중에 산화수은은 검출되지 않았고 원소수은만이 미량 검출되었다. 따라서 반응기를 지난 후에는 산화수은 형태로 배출되는 것이 아니라 TiO₂에 화학흡착되어 수은이 제거되었다.

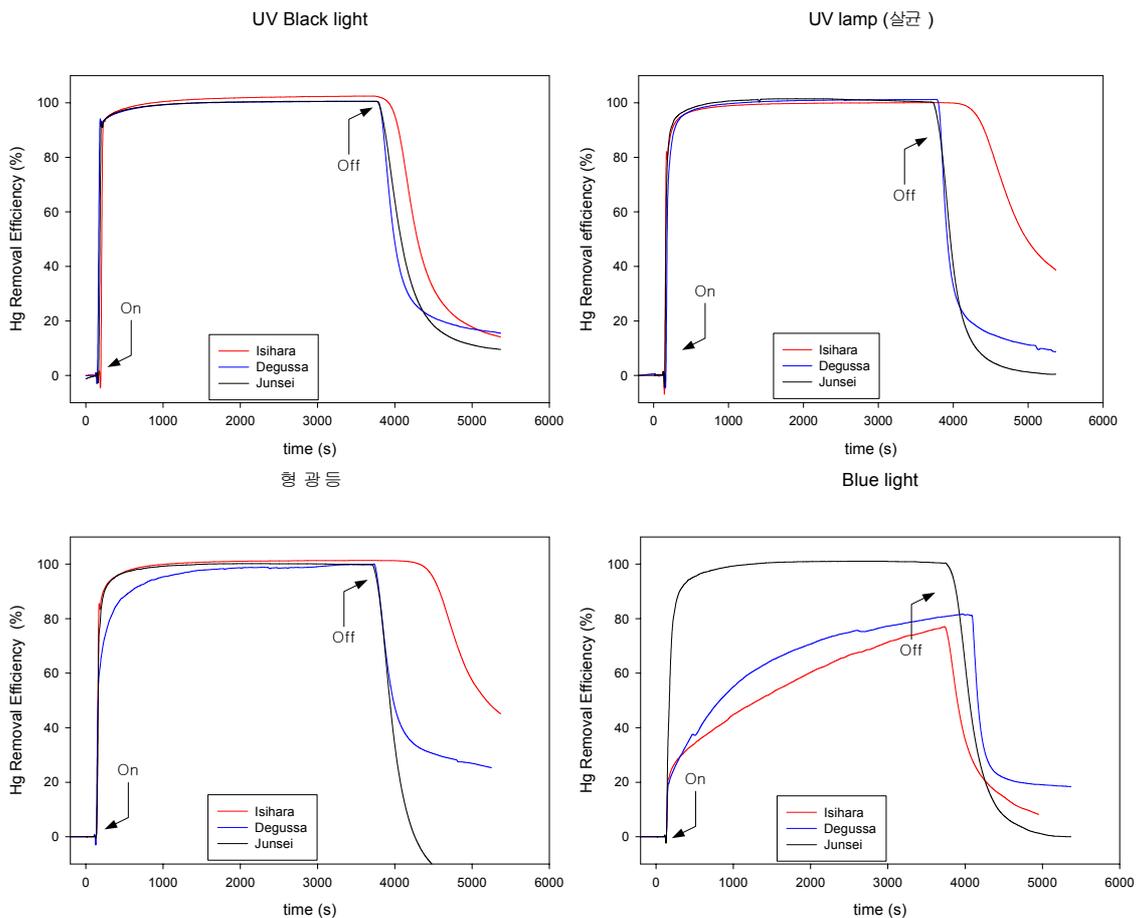


Figure 4. mercury removal efficiency for the tested light sources

결론

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

1. 광원을 조사하면 반응기안에서 TiO₂가 수은과 complex를 형성한 후 화학흡착하여 수은을 제거하였다.
2. 광원의 제약 없이 수은제거효율이 99%이상 되었다. 특히 공급이 용이하고 설치비용이나 유지비용이 저렴한 형광등에서 99%이상의 수은제거효율을 보여주고 있다.
3. TiO₂ powder에 따라서는 크게 차이 없이 99%이상 수은을 제거하였다. 단지 자외선이 차단된 블루등에서만 anatase가 80%의 제거효율에 그쳤지만 rutile의 경우는 파장이 400nm 이상인 블루등에서도 99%이상의 효율을 보였는데 이는 rutile의 결정구조가 anatase결정구조보다 긴 파장에서도 활성을 보이기 때문이다.
4. TiO₂의 결정성과 광원에 상관없이 수은을 99%이상 제거할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Lee, T.G., Hedrick, E., and Biswas, P., "Comparison of Hg⁰ Capture Efficiencies of Three Different In Situ Generated Sorbents", *AIChE J.*, 47, 954-961, 2001.
- [2] Lee, T.G., Hedrick, E., and Biswas, P., "Hg Reactions in the Presence of Chlorine Species : Homogeneous Gas Phase and Heterogeneous Gas-Solid Phase", *J. of Air & Waste Mamnt. Assoc.*, 52, 1316-1323, 2002.
- [3] Lee, T.G. and Biswas, P., "Kinetics of Mercury Capture Using Titania Sorbents", *J. of Aero. Sci.*, 29, s577-s578, 1998.
- [4] Jung, J., Lee, T.G., Lee, G.W., Lee, S.J., Kim, B.H., Seier, J., "Mercury Removal from Incineration Flue Gas by Organic and Inorganic Adsorbents", *Chemosphere*, 49, 907-913, 2002.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency, *Mercury Study Report to Congress, EPA Report*, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1998.