

고령토에 의한 증기상 중금속의 고온 제거에 관한 연구 - 납 흡착 반응 특성 -

윤종성[†] · 양희철* · 강문자* · 김준형* · 강 용

충남대학교 화학공학과

*한국원자력연구소 핵연료주기 연구개발단

(2000년 8월 17일 접수, 2001년 6월 22일 채택)

Study on High-Temperature Capture of Vapor-Phase Heavy Metal by Kaolin - Lead Sorption Reaction Characteristics -

Jong-Sung Yun[†], Hee-Chul Yang*, Mun-Ja Kang*, Joon-Hyung Kim* and Yong Kang

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Nuclear Fuel Cycle R&D Group, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

(Received 17 August 2000; accepted 22 June 2001)

요 약

소결시킨 kaolin 흡착제 고정층에서의 기체상 납 흡착반응을 973-1,173 K의 온도범위에서 속도론적으로 고찰하였다. 흡착 반응속도에 대한 반응온도 및 기체상 반응물 농도의 영향은 속도론적 모델을 통한 실험자료 분석으로 평가되었다. 납-흡착제 반응에 대한 보다 자세한 정보는 반응 전·후 흡착제에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석 및 현미경분석으로 얻어졌다. Kaolin 광물의 소결 생성물인 metakaolinite와 기체상 납과의 반응은 안정적인 금속-광물 화합물($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)을 생성하였다. 반응온도의 증가는 납 제거속도를 증가시켰지만 최대 흡착량에는 영향을 주지 못했다. 납 농도에 대한 반응차수, m 은 1.67로 결정되었다. Arrhenius 식에 의해 구해진 활성화에너지 E_a 는 10.16 kcal/mol이었다.

Abstract - This study investigated the kinetics of the sorption reaction for gaseous lead capture in the packed bed of calcined kaolin at 973-1,173 K. The effects of bed temperature and gaseous reactant concentration on the sorption reaction rate were observed by the analysis of experimental data with a developed kinetic model. Detailed information on the lead-sorbent reaction were obtained by the XRD(X-ray diffraction) pattern analysis and the microscopic analysis of pre- and post-sorption sorbent samples. The reaction between metakaolinite, which is the calcination product of kaolin minerals, and the gas-phase lead generated stable metal-mineral complexes($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). An increase in bed temperature resulted in an increase of capturing rate, but it had no effect on maximum uptake. The order of sorption reaction with respect to the lead concentration, m , was determined to be 1.67. The activation energy, E_a , was estimated as 10.16 kcal/mol, according to the Arrhenius relationship.

Key words: Reaction Kinetics, Activation Energy, Reaction Order, Lead, Metakaolinite

1. 서 론

고온 소각공정은 유해성 유기폐기물을 효과적으로 처리할 수 있어 산업적으로 널리 이용되고 있는 공정이다. 폐기물에 포함된 유해성 유기물은 소각공정 중 고온의 공정온도로 인해 연소 또는 열분해 되어 그 독성이 소멸된다. 그러나 폐기물 속에 포함되어 있는 유해중금속은 연소과정 중에 독성이 소멸되지 않고 여러 소각공정으로 분배된다. 즉 바람직한 경로인 소각로 또는 후연소로 바닥재(bottom ash), 배기체 집진장치에서 포집된 비산재(fly ash) 및 세정탑 잔류물(scrubber residue)에 뿐만 아니라 바람직하지 않은 경로인 굴뚝에서 배기되는 배기체에도 상당량 분배하게 된다. 납, 카드뮴과 같이 고온에서 휘발되는 유해중금속

은 배기체 처리장치에서 효과적으로 제거되지 않는 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입도의 입자로 주로 분포한다[1].

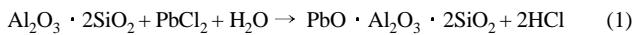
납은 축전지와 안료 등 여러 용도로 산업 전반에 걸쳐 사용량이 증대되고 있어 도시형 폐기물에 상당량이 포함되어 있다. 이러한 납이 포함된 폐기물을 소각하면 전체 납 중 대부분은 소각재중에 잔류하게 된다. 그러나 휘발된 중금속의 대부분 즉 폐기물에 포함되어 있는 전체 납의 약 2.3% 정도가 그대로 대기중으로 방출된다[2]. 특히 납은 다른 중금속에 비해 폐기물중의 PVC와 같은 염화물과 친화력(affinity)이 높은 금속이다. 즉 소각공정중 상대적으로 적은 염화물의 양에도 PbCl_2 형태로 비교적 높은 증기압의 기체상 납이 존재한다. 또한 납에 대한 평형조성 계산을 통해서 여러 가지 형태의 납염화물을 고려할 경우 상온에서도 기상으로 존재하는 PbCl_4 가 존재할 수 있다[3-7].

폐기물 소각공정에서 휘발성 유해중금속의 배출을 억제할 수 있는 유

[†]E-mail: jsyun88@hanmail.net

망한 방법중의 하나는 무기질 고체 흡착제를 이용하여 미세한 입자의 형태로 응축되기 전에 고온에서 반응시켜 포집하는 방법이다. 이 방법은 증기상 유해 중금속(Cd, Pb 등)과 무기 흡착제와의 고온반응을 통해 환경적으로 무해한 내침출성 물질을 생성하는 기술로 최근 많은 연구가 진행 중에 있다[8-18]. 흡착제의 가능한 사용방법은 소각로 내부 즉 반응영역에 직접 흡착제를 주입하는 방법과 연소후 배기체를 고온에서 처리하는 방법으로 나눌 수 있다. Perdek 등[8]은 소각공정 중에 분말상의 흡착제를 분사시켜 효율적으로 중금속을 처리할 수 있음을 제시하였다. 다른 방법은 고온의 흡착제 고정층이나 유동층에 중금속 기체를 통과시킴으로써 연소 배기체 중의 중금속을 효율적으로 제거하는 연구가 진행중이다[9-18].

Uberoi 등[15]은 열원칭 반응기를 이용하여 갖가지 무기흡착제(silica, alumina, kaolinite, bauxite, emathlite)의 증기상 납에 대한 상대적인 흡착성능에 대해 조사하였다. 이들은 염화물 형태의 유해중금속인 $PbCl_2$ 의 제거에 kaolinite의 탈수화물(dehydration)인 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 가 주도적 성분임을 제시하였다. XRD 분석을 통해 확인된 반응생성물의 구조를 통해 증기상 납과 kaolinite와의 반응식은 다음과 같이 제시되었다.



본 연구에서는 유해중금속인 납과 고온 흡착제로 자연산 고령토를 사용하여 흡착반응에 대한 메커니즘을 고찰하였다. 이를 위해 다공성 흡착제 고정층으로의 기체상 중금속 확산(diffusion)을 조사하였다. 또한 흡착제의 반응 전과 후의 구조적(structural) 변화 및 형태학적(morphological) 고찰을 위해 XRD(X-ray diffraction)분석과 전자현미경 분석을 실시하였다. 이를 바탕으로 기-고 흡착반응의 기본적 속도론적 인자인 활성화 에너지(activation energy)를 구하였고, 기체상 반응물인 납의 농도에 대한 반응차수(reaction order)를 결정하였다.

2. 이 론

최소 이동저항(minimal transport resistance)에서의 초기반응 속도자료를 통해 기-고 반응의 기초적인 반응 속도론적 인자를 결정할 수 있다. 즉 반응초기의 반응속도 자료는 활성화 에너지와 반응차수의 결정을 가능케 한다. 이를 위해 기체상 반응물($PbCl_2$)과 metakaolinite($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 사이의 반응식이 제시되어야한다. 우선 반응식 (1)에 의하여 기체상 납과 흡착제 사이의 반응을 나타낼 수 있고, 이에 의해 반응속도를 일반적인 반응속도식으로 나타낼 경우 다음과 같다.

$$-r_{init} = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{init} = \eta \cdot k \cdot P_{PbCl_2}^m \cdot A_{metakaolinite} \quad (2)$$

$$A_{metakaolinite} = S_o(1-x) \quad (3)$$

여기에서 η 는 다공성 흡착제 내에서 확산이 반응속도를 감소시키는 정도를 나타내는 유효인자(effectiveness factor)이고, k 는 반응속도상수, m 은 기체상 반응물질에 대한 반응차수 그리고 S_o 는 고령토의 초기 비표면적이다. 식 (3)의 경우 반응 초기단계에서는 전화를 χ 가 매우 낮아 거의 무시할 수 있으므로 $A_{metakaolinite}$ 는 S_o 로 나타낼 수 있고, 초기 반응속도는 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다[10, 13].

$$-r_{init} = \eta \cdot k \cdot P_{PbCl_2}^m \cdot S_o \quad (4)$$

반응속도 상수를 Arrhenius 식에 의해 나타낼 경우 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

여기에서 k_o 는 빈도인자(frequency factor)를 나타낸다.

식 (4)에 (5)를 대입하여 정리하면 반응 초기단계에서의 반응속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_{init} = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{init} = \eta k_o S_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_{PbCl_2}^m \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(\eta k_o S_o) + m \cdot \ln(P_{PbCl_2}) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

P_{PbCl_2} 가 일정한 상태에서 $\ln(dx/dt)$ 와 $(1/T)$ 사이의 선형적인 관계를 통해 활성화 에너지 E_a 를 구할 수 있고, $\ln(dx/dt)$ 와 $\ln(P_{PbCl_2})$ 사이의 선형관계에 의해 기체상 반응물의 농도를 기준한 반응차수 m 을 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

중금속으로 오염된 소각로 배기체를 모사하여 무기 흡착제가 탑재된 고온의 흡착층을 통과시킴으로써 고온에서의 중금속 제거특징을 알아보기 위해 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 중금속 휘발장치로 공업분석기(Proximate Analyzer, MAC-500, LECO Co.)를 이용하였다. 이 장치의 특징은 1,273 K까지 가열할 수 있는 노(furnace) 내부에 시료의 무게변화를 측정하는 미량저울(microbalance)이 설치되어 있으며, 원하는 실험조건인 가열속도, 온도, 연소분위기 등은 컴퓨터로 자동 제어된다[3]. 이 장치의 덮개 중 연소기체 배출구는 고정층 반응기와 연결하기 위해 개조되었다. 연결관은 내경이 1"인 flexible stainless steel tube를 사용하였다. 이 관은 873 K로 가열하여 기체상 반응물이 고정층까지 가는 도중 응축이 일어나지 않도록 하였다. 고정층 반응기 설치를 위해 우선 내경 2"인 inconel 튜브를 전체적으로 1,373 K까지 가열할 수 있도록 세라믹 관형로를 튜브 외부에 설치하였다. 그리고 이 튜브의 내부에 300 mesh 스크린과 내경 1", 길이 1.5"인 관부속품을 이용하여 약 10 g의 고령토를 충전할 수 있는 크기의 고정층을 설치하였다.

실험에 사용된 납은 염화물 형태인 $PbCl_2$ (Shinyo pure chemical Co.)

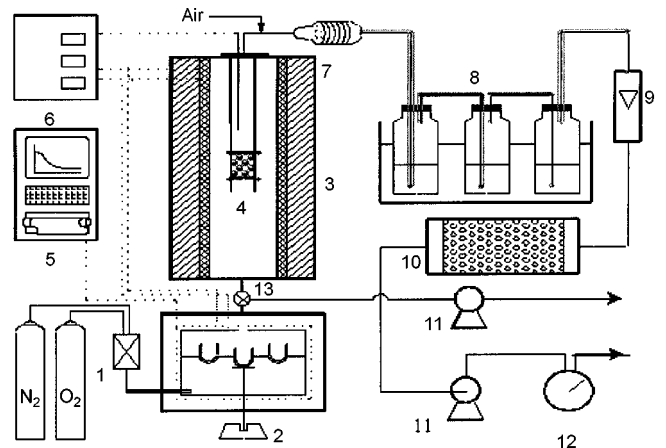


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

1. Mass flow controller
2. Thermogravimetric furnace
3. High-temperature tube furnace
4. Sorbent bed
5. TGF control and data acquisition system
6. HTF controller
7. Cascade impactor
8. Impingers
9. Flow regulator
10. Silicagel bed
11. Vacuum pump
12. Dry gasmeter
13. Valve

Table 1. Mineral composition of natural kaolin examined by quantitative XRD analysis

Mineral species	Composition(%)	Indexes
Kaolines	58.5	Kaolinite and Halloysite
Anorthite	27.9	Feldspar
Muscovite	13	Mica(Muscovite+Illite)
Montmorillonite	0.6	Montmorillonite+Chlorite
Quartz	tr.	Quartz (traceable)

Table 2. Physical and chemical properties of calcined natural kaolin in the size range of 300-400 μm

Physical properties	Apparent density[g/cc]	0.82
	BET surface area[m ² /g]	15.5
Chemical composition, wt%(EPMA)	Al ₂ O ₃	32.83
	SiO ₂	50.78
	CaO	14.80
	Fe ₂ O ₃	1.59

를 사용하였다. 무기질 흡착제로는 고온에서 기체상 중금속과 반응성이 좋은 것으로 알려져 있는 고령토를 사용하였다. 이것은 경남 산청군 소재의 (주)대명에서 공급받아 사용하였다. 산청산 고령토의 광물조성을 조사하기 위해 XRD 정량 분석(SIROQUANT software)을 실시하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이에 의하면 유해 중금속과 고온에서 화학적으로 반응하는 광물로 알려진 kaolin 계열의 광물($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$) 즉 kaolinite와 halloysite가 58.5% 정도 존재하였다. 그 나머지는 anorthite, muscovite, montmorillonite 그리고 quartz가 차지함을 알 수 있었다. 실험에 사용할 흡착제 제조를 위해 1,173 K에서 2시간동안 소결하여 kaolinite와 halloysite를 탈수화물(dehydration) 형태인 meta-kaolinite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)로 전환시켰고, 그 밖의 불순물 및 수분을 제거하여 사용하였다. 소결된 흡착제의 화학조성 및 반응 후 흡착제의 구조적 특징을 알아보기 위해 전자현미경 분석(JEOL, JXA 8600)과 XRD 분석(Philips, X'pert MPD)을 실시하였다. 소결된 흡착제를 표준체(standard sieve)를 사용하여 300-400 μm 범위의 입도로 분리하여 사용하였고, 흡착제의 비표면적 및 기공크기를 알아보기 위해 BET(Brunauer, Emmett and Teller) 측정을 실시하였다. 그 결과는 Table 2에 나타내었다.

Metakaolinite와 기체상 중금속의 반응은 973-1,173 K의 온도범위에서 행하여졌다. 이러한 온도범위는 기체상 PbCl_2 가 응축하는 온도보다 높은 온도범위로 반응성 규명에 적합한 온도범위이다. 기체상 중금속의 농도를 일정하게 유지하기 위해 미리 측정된 PbCl_2 의 휘발속도를 이용하였고, 운반기체는 8% H_2O , 16% O_2 그리고 나머지는 N_2 로 구성된 혼합기체를 사용하여 20 l/min의 일정한 유량으로 공급하여 주었다. 이러한 방법으로 정해진 기체상 반응물의 농도범위는 9.8-16.3 Pa이었다. 반응 후 흡착제는 383 K로 오븐에서 건조시킨 후 미량저울을 이용하여 증가된 무게를 측정함으로써 흡착량을 결정하였다.

4. 결과 및 고찰

흡착제와 기체상 반응물 사이의 근본적인 반응 메커니즘 및 반응 전·후 흡착제의 구조적 변화를 XRD와 전자현미경으로 분석하였다. Fig. 2의 (a)에 흡착제로 사용된 소결시킨 고령토 입자의 반응이전의 모습에 대한 단면을 나타내었다. 본 연구에서 사용된 흡착제는 수 μm 에서 수십 μm 정도의 아주 작은 알갱이 형태의 meta-kaolinite가 서로 엉겨붙어 하나의 입자를 이루고 있는 다공성 구조를 지니고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 meta-kaolinite 뿐만 아니라 상대적으로 굵은 입도의 feldspar

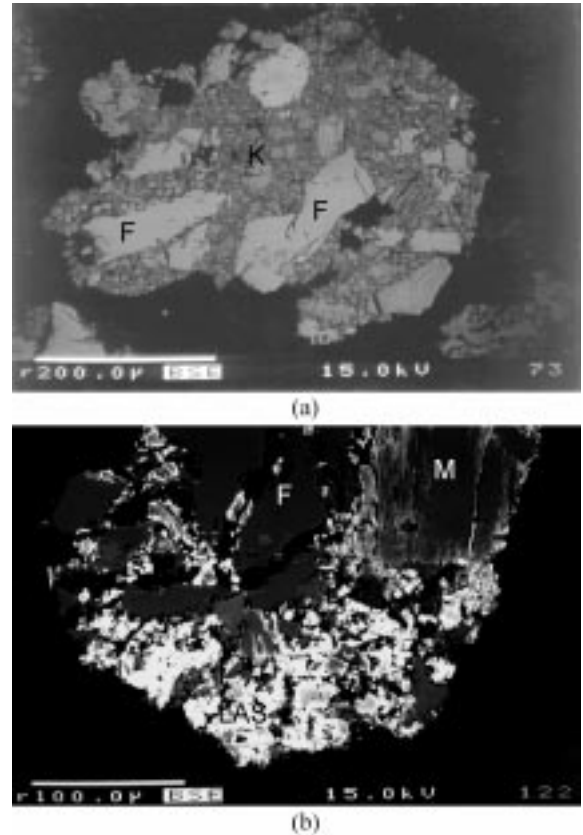


Fig. 2. (a) SEM photograph of inside the calcined raw sorbent particle (F: feldspar, K: kaolinite). (b) Distribution of lead inside the fully reacted sorbent particle(LAS: Lead Aluminum Silicate, M: Muscovite).

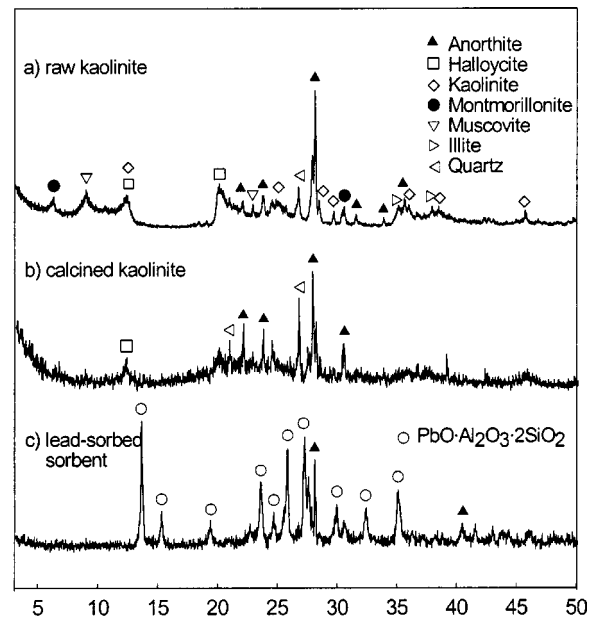


Fig. 3. Powder XRD patterns of (a) raw, (b) calcined, (c) lead-sorbed kaolin sorbents.

나 muscovite와 같은 광물도 함께 존재한다는 것을 알 수 있다. Fig. 2의 (b)는 반응 후 흡착제에서의 납 분포를 나타낸다. Feldspar나 muscovite와 같은 광물에는 납과 반응한 흔적을 찾을 수 없었지만 meta-kaolinite

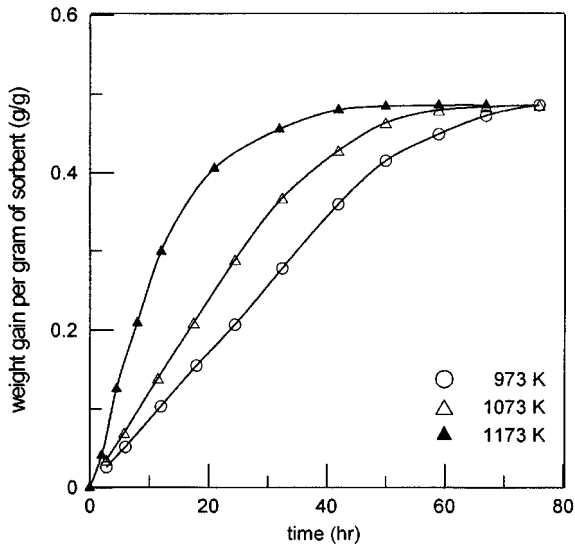


Fig. 4. Lead sorption in a packed bed of kaolinite at 973, 1,073, 1,173 K with a constant PbCl_2 -carrying gas passing condition ($V_G=20$ l/min, $C_m=175$ ppmv).

가 분포한 곳에는 입자의 내·외부를 포함하여 전체적으로 반응이 일어났다. 따라서 본 연구에 사용된 흡착제에서 kaolin 광물 양을 파악하는 것은 반응 전화율을 계산하는데 필수적이다. Fig. 3의 (a)와 Table 1에 소결 이전 흡착제에 대한 XRD 분석으로 파악된 광물종류와 XRD 광물정량 분석으로 파악된 광물별 조성을 나타냈다. Table 1에는 원료 흡착제중 관심의 대상인 kaolin 광물(kaolinite, halloysite)이 58.5% 함유되어 있음이 나타나 있다. 이 흡착제를 1,173 K의 온도에서 소결시킬 경우 Fig. 3의 (a)에서 확인된 kaolin 광물($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$)은 탈수 반응(dehydration)을 거쳐 Fig. 3의 (b)와 같이 무정형(amorphous)인 metakaolinite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)의 형태로 전환된다. Fig. 3의 (c)는 이렇게 소결시킨 흡착제와 기체상 납의 반응으로 생성된 물질의 XRD 패턴이다. Metakaolinite는 납과의 고온반응으로 인해 결정구조를 갖는 lead aluminum silicate($\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)로 전환된다[15]. 그러나 다른 종류의 광물(feldspar, muscovite 등)은 소결 중 어떠한 화학적 변형도 없었고, 기체상 납과의 반응에도 참여하지 않았다.

Fig. 4에 소결시킨 흡착제의 납 제거 특징을 살펴보기 위해 기체상 납의 온도별 포화흡착선도를 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 납의 제거 속도가 증가하는 것을 살펴볼 수 있었다. 그러나 반응온도를 증가시킨다 하더라도 납의 포화 흡착량은 변함없이 단위 원료 흡착제당 0.491 g의 납이 제거됨을 알 수 있었다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 기체상 납의 제거 효율이 증가하는 것은 본 흡착제와 기체상 반응물과의 반응이 흡열 반응에 의한 화학흡착 반응임을 알 수 있다. 이를 바탕으로 정확한 반응의 속도론적 해석을 위해서 흡착제의 세공 확산(pore diffusion)에 대한 영향을 고찰하였다. 우선 확산속도단계와 반응속도단계의 상대적 중요성을 알 수 있고, 최적의 충전층 설계를 위한 필수요소인 유효인자(effiveness factor)를 구하였다. 유효인자를 구하기 위해서는 실험적으로 흡착제층의 단위 부피당 반응속도 M_R 에 대한 자료를 얻어야 하는데, 이는 다음과 같다.

$$M_R = -\frac{1}{V_R(1-\epsilon)} \frac{dn}{dt} \quad (8)$$

여기에서 $-(dn/dt)$ 는 층부피 V_R 에 대한 몰 반응속도이고, ϵ 은 층의 공극률이다[18, 19]. 본 연구에서 사용된 흡착제를 350 μm 의 평균입도를 가진 원형의 입자로 가정하였을 때 ϵ 은 0.6 정도이었고, V_R 은 15.2 cm^3

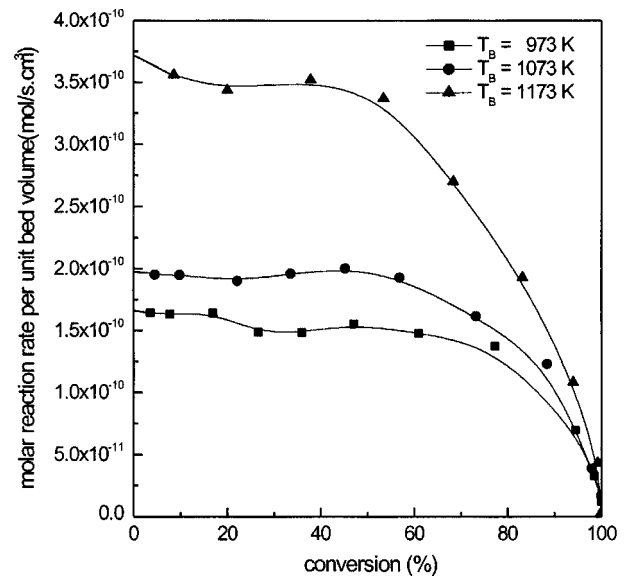


Fig. 5. Molar conversion rate of metakaolinite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) into lead aluminum silicate($\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) in unit bed volume, as a function of a conversion ($S_0=15.5$ m^2/g , $C_m=175$ ppmv).

였다. Fig. 5에서는 본 연구에서 행한 실험 data를 이용하여 식 (8)에 의해 계산된 전화율에 대한 단위 층부피당 몰 반응속도를 나타내었다. 기체상 납과 흡착제의 반응에서 몰반응속도는 전화율이 약 50% 정도가 될 때까지는 거의 변화가 없는데 이는 흡착반응이 다공성 흡착제에서의 표면반응이 주가 됨을 나타낸다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 흡착제 표면에서 반응 가능한 metakaolinite의 양이 감소하게 되고, 중금속 기체는 미반응된 입자의 중심으로 확산되면서 반응속도에 중요한 저항으로 작용하게 된다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 몰 반응속도가 증가함으로써 온도에 대한 강한 의존성을 나타낸다.

단위 층부피당 몰반응속도가 $\eta k_p(1-\epsilon)C_s^m$ 임을 이용하여 Thiele 계수 Ψ 와 유효인자 η 와의 관계를 나타내는 반응인자 Φ 에 대한 값을 정의할 수 있다.

$$\Phi \equiv \Psi^2 \eta = \frac{r_0^2}{D_p C_s} M_R \quad (9)$$

식 (9)의 우측항의 값들 중 다공성 흡착제에 대한 중금속 기체의 유효확산계수($D_p=D\theta\tau^{-1}$)값을 제외한 모든 변수는 실험적으로 구할 수 있다[19-21]. r_0 는 원형 흡착제 입자의 평균 반경을 나타내고, C_s 는 흡착제 표면에서의 중금속 기체의 농도이다. 이로써 Thiele 계수($\Psi=r_0(S_0 k_p C_s^{m-1})^{0.5}$)와 유효인자($\eta=3\Psi^{-1}(\tanh^{-1}\Psi-\Psi^{-1})$)의 관계 및 실험적으로 구한 값들을 통해 유효인자를 구하였다[19]. 이렇게 구한 유효인자를 통해 흡착제와 기체상 반응물의 반응속도를 지배하는 주요한 요인중의 하나인 기공 확산의 영향을 고찰함으로써 고체시료의 구조적 특징이 반응 속도에 미치는 영향을 알 수 있다. 즉 유효인자는 Table 3에 나타난 바와 같이 본 연구에서 행한 반응온도 범위와 흡착제 입도에 의해 0.9961-

Table 3. Parameters for calculating effectiveness factor(η) and calculated results for lead capture

T_b (K)	V_G (l/min)	D_p (cm^2/s)	C_s ($\times 10^{-9}$)	M_R/V_R ($\times 10^{-8}$)	Φ	η
973	20	0.09	2.388	1.353	0.0305	0.9979
1073	20	0.11	2.388	1.708	0.0342	0.9977
1173	20	0.12	2.388	3.292	0.0584	0.9961

0.9979로 거의 1에 가까운 수치를 나타냈다. 이는 기공 확산이 반응속도에 미치는 영향은 거의 무시할 수 있고, 더 이상 흡착제 입자의 크기를 작게 한다고 하더라도 시스템의 압력손실만 증가시킬 뿐 더 이상의 반응속도 증가는 기대하기 힘들다는 것을 나타낸다[18, 19].

본 연구의 궁극적인 목적이 기-고 반응의 기초적인 반응 속도론적 인자를 결정하기 위한 것이기 때문에 기체상 반응물과 흡착제 사이의 초기 반응만을 고려하여 최소 이동저항(minimal transport resistance)의 조건을 유지하며 실험하였다. 즉 20 l/min의 비교적 높은 유속으로 실험을 하여 외부 확산저항을 제거하고자 하였고, 낮은 전하율에서 실험함으로써 반응생성물의 구조적 변화로 인한 흡착제 입자 내부로의 확산저항이 반응속도에 영향을 미치지 않도록 하였다. 식 (2)에 나타낸 바와 같

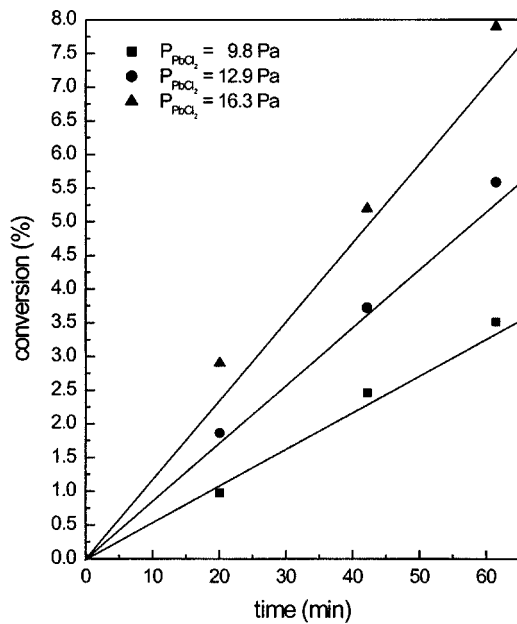


Fig. 6. Effect of lead partial pressure on kaolinite conversion($S_0=15.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $T=1,173 \text{ K}$).

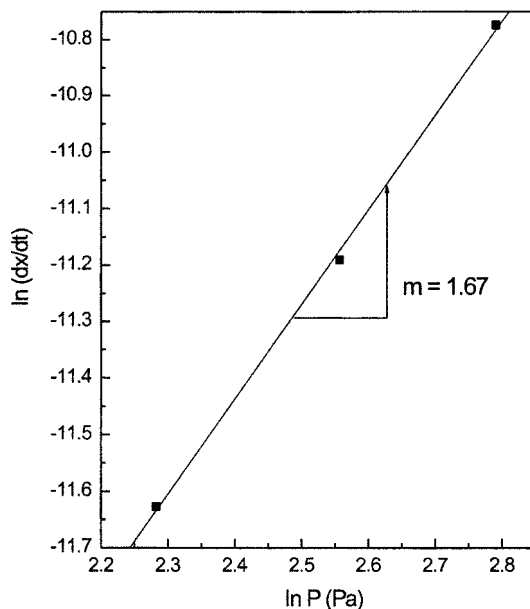


Fig. 7. Estimation of reaction order m , with respect to lead partial pressure($T=1,173 \text{ K}$, $S_0=15.5 \text{ m}^2/\text{g}$; slope, $m=1.67$).

이 반응온도와 기체상 반응물의 농도는 증감속 고온 흡착반응의 반응속도를 결정하는 주요인이다. 본 연구에서는 기체상 반응물 농도와 반응온도에 대한 반응속도의 영향을 고찰하기 위해 농도에 대한 반응차수 및 활성화 에너지를 구하였다. PbCl_2 의 분압은 9.8-16.3 Pa 범위로 변화시켜 반응속도 변화를 살펴보고, 반응온도는 973-1,173 K의 범위에서 변화를 주었다.

Fig. 6과 8에 기체상 반응물의 농도와 반응온도가 반응속도에 미치는 영향을 각각 나타내었다. 우선 Fig. 6에서 기체상 PbCl_2 의 농도가 반응에 미치는 영향을 살펴보았다. 1,173 K의 일정한 반응 온도와 $15.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 흡착제 비표면적에서 PbCl_2 의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 증

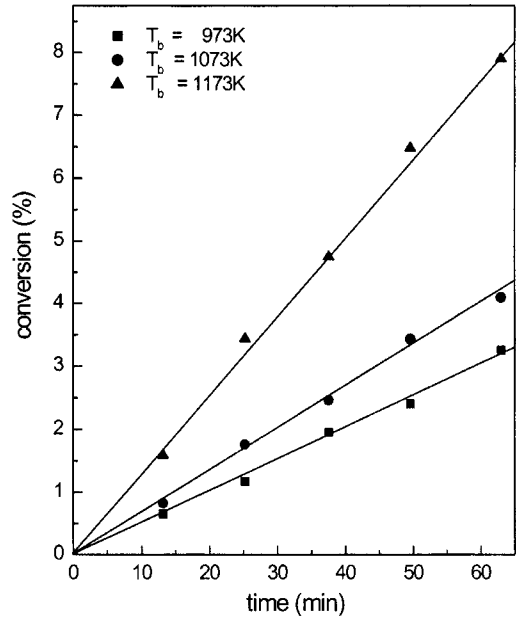


Fig. 8. Effect of temperature on the conversion of metakaolinite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) into lead aluminum silicate($\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)($S_0=15.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $P_{\text{PbCl}_2}=16.9 \text{ Pa}$).

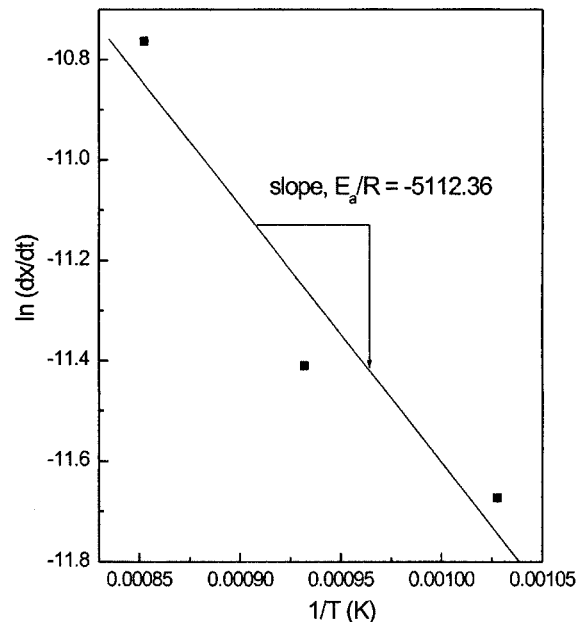


Fig. 9. Estimation of activation energy of the reaction of lead($S_0=15.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $P_{\text{PbCl}_2}=16.9 \text{ Pa}$; $E_a=10.16 \text{ kcal/mol}$).

가하는 것을 살펴볼 수 있었다. 이러한 기체상 $PbCl_2$ 의 분압이 반응에 미치는 영향을 정량적으로 고찰하기 위해 식 (7)에 의해 $\ln(dx/dt)$ 와 $\ln(P_{PbCl_2})$ 사이의 선형관계를 도식하여 Fig. 7에 나타내었다. 이 그래프의 기울기로부터 반응차수 m 이 1.67로 결정되었다. 이 값은 식 (9)에서 나타난 등온계(isothermal system)의 입자내 반응에서 화학반응속도에 대한 분자확산속도의 비를 나타내는 반응인자 Φ 를 통해 구해진 이론적 반응차수 값에 비교될 수 있다. 즉 Thiele modulus Ψ 와 유효인자 η 의 관계로 정의된 값인 Φ 가 작아질수록 유효인자는 1에 가까워진다. 전형적으로 $\eta \gg 0.95$ 라는 조건하에서 단일 반응물의 비가역 반응에 대한 반응차수를 Φ 값에 의해 가정할 수 있다. Table 3에서 나타난 바와 같이 본 연구에서 얻어진 Φ 값은 0.0305-0.0584 정도로 0.3 이하의 값을 나타내므로 납과 metakaolinite의 총괄반응은 2차 반응으로 추측할 수 있는데 실험적으로 구한 반응차수 값인 1.67과 거의 일치하고 있다[22].

Fig. 8에서는 온도에 대한 반응속도의 영향을 살펴보기 위해 973-1,173 K의 온도범위에서의 전화를 변화를 나타내었다. 이때의 $PbCl_2$ 의 농도는 평균 175 ppm이었으며, 흡착제의 비표면적은 $15.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 여기에서는 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 전형적인 흡열반응의 양상을 보이는 것을 살펴볼 수 있었다. 이로부터 식 (7)에 따라 $\ln(dx/dt)$ 와 $(1/T)$ 사이의 선형적인 관계를 Fig. 9에 나타내고 이를 통해서 활성화 에너지 E_a 를 결정할 수 있었는데, 그 결과 $PbCl_2$ 와 metakaolinite의 반응 활성화에너지 E_a 는 10.16 kcal/gmol 로 결정되었다. 이 값은 Mahuli 등이 제시한 SeO_2 과 CaO 사이의 반응 활성화 에너지인 10.4 kcal/gmol 과 비슷한 값이지만 As 와 CaO 의 반응에서의 활성화 에너지인 4.03 kcal/gmol 보다는 큰 값을 가져 비교적 높은 온도 의존성을 보였다[10, 13].

5. 결 론

국내산 고령토와 기체상 $PbCl_2$ 의 흡착반응에 대한 실험을 통하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 국내산 고령토를 구성하고 있는 광물 중 kaolin 광물($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$)만이 탈수화(dehydration) 생성물인 metakaolinite($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 형태로 납과 반응하여 환경적으로 안정적인 생성물인 lead aluminum silicate($PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 생성하였다.

(2) 흡착반응 온도의 증가는 고령토에 의한 납 제거 속도를 증가시키는 흡열반응의 양상을 보였지만 납의 포화 흡착량에는 영향을 미치지 않았고, 기공내 확산저항도 거의 없었다.

(3) 기체상 반응물($PbCl_2$)의 분압에 대한 반응차수 m 은 1.67로 결정되었고, Arrhenius 방정식에 의해서 구한 활성화 에너지 E_a 는 10.16 kcal/gmol 로 결정되었다.

사용기호

A	: available specific surface area of sorbent [m^2/g]
C_m	: gaseous reactant concentration [ppmv]
C_s	: molar concentration of metal vapor at the surface of sorbent particle [mol/cm^3]
D	: molar diffusion coefficient [cm^2/s]
D_p	: effective diffusion coefficient of reactants in the pores of the bead [cm^2/s]
E_a	: activation energy [kcal/mol]
k	: intrinsic reaction rate constant [1/s]
k_o	: frequency factor
k_s	: intrinsic reaction rate constant based on pore surface area [$\text{cm}^2/\text{mol} \cdot \text{s}$]

k_v	: volumetric reaction rate constant [$\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$]
m	: order of reaction with respect to bulk gas-phase concentration [-]
M_R	: molar reaction rate per unit bed volume [$\text{mol}/\text{s} \cdot \text{cm}^3$]
n	: molar quantity of sorbed metal on the sorbent particle [mol]
P	: partial pressure of gaseous reactant [Pa]
r_o	: radius of a porous spherical bead [cm]
r	: distance from the center of sphere [cm]
S_o	: initial specific surface area of kaolinite particle [cm^2/g]
S_v	: pore surface area per unit volume of the bead [l/cm^3]
t	: reaction time [s]
T	: absolute temperature [K]
T_B	: temperature of sorption bed [K]
T_F	: temperature of metal vaporizing furnace [K]
V_G	: volumetric reactant gas flow rate [l/min]
V_R	: bed volume [cm^3]
x	: conversion [-]

그리스 문자

η	: effectiveness factor [-]
θ	: void fraction of spherical bead [-]
Ψ	: Thiele modulus [-]
τ	: tortuosity factor [-]
Φ	: reaction parameter defined by Eq. (9) [-]
ε	: void volume fraction in the bed [-]

참고문헌

1. Barton, R. G., Clark, W. D. and Seeker, W. R.: *Combust. Sci. and Tech.*, **74**, 327(1990).
2. Edwin, A. K. and Howell, H. H.: *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40**, 1220(1990).
3. Yang, H. C., Kim, J. H., Seo, Y. C. and Kang, Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 261(1996).
4. Yang, H. C., Kim, J. H., Oh, W. J., Park, H. S. and Seo, Y. C.: *Environ. Eng. Sci.*, **15**, 299(1998).
5. Yang, H. C., Kim, J. H., Seo, Y. C. and Kang, Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **11**, 232(1994).
6. Lee, C. C.: *JAPCA*, **38**, 941(1988).
7. Linak, W. P. and Wendt, J. O. L.: *Progr. Energy Combust. Sci.*, **19**, 145(1993).
8. Perdek, J. and Randall Seeker, W.: *Superfund Innovative Technology Evaluation Program*, **7**, 332(1994).
9. Davison, R. L., Natusch, D. F. S. and Wallace, J. R.: *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 1107(1974).
10. Ghosh-Dastidar, A., Mahuli, S., Agnihotri, R. and Fan, L. S.: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 447(1996).
11. Ho, T. C., Chen, C., Hopper, J. R. and Oberacker, D. A.: *Combust. Sci. & Technol.*, **85**, 101(1992).
12. Lee, H. T., Ho, T. C., Hsiao, C. C. and Bostick, W. D.: Proc. of 1996 International Conf. on IT3, Savannah, Georgia, USA, 561(1995).
13. Mahuli, S., Agnihotri, R., Chauk, S., Ghosh-Dastidar, A. and Fan, L. S.: *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3226(1997).
14. Scotto, M. A., Peterson, T. W. and Wendt, J. O. L.: 24th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1109(1992).
15. Uberoi, M. and Shadman, F.: *AIChE Journal*, **36**, 306(1990).

16. Wouterlood, H. J. and Bowling, K. M.: *American Chemical Society*, **13**, 93(1979).
17. Eddings, E. G., Lighty, J. S. and Kozinski, J. A.: *Environ. Sci. Technol.*, 1791(1994).
18. Yang, H. C., Yun, J. S., Kang, M. J., Kim, J. H. and Kang, Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 646(1999).
19. Sherwood, T. K., Pigford, R. L. and Wilke, C. R.: "Mass Transfer," McGraw-Hill, Chemical Engineering Series, 319(1975).
20. Park, H. C. and Moon, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **1**, 165(1984).
21. Perry, R. H. and Green, D.: "Perry's Chemical Engineers Handbook," McGraw-Hill, INC., 6, 3/285(1984).
22. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice," McGraw-Hill, INC., **2**, 471(1993).