

여러 가지 광물 흡착제에 의한 기체상 카드뮴의 고온흡착특성

윤종성* · 강 용* · 양희철† · 강문자 · 김준형

한국원자력연구소 핵연료주기 기술개발단

305-353 대전시 유성구 덕진동 150

*충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2002년 9월 27일 접수, 2003년 1월 15일 채택)

High Temperature Adsorption Characteristics of Gaseous Cadmium by Various Mineral Sorbents

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

Nuclear Fuel Cycle R&D Group, Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 27 September 2002; accepted 15 January 2003)

요 약

기체상 염화카드뮴에 대한 7가지 무기흡착제의 제거특성을 고온 고정층 반응기를 이용하여 고찰하였다. 사용된 흡착제는 알루미나(alumina), 보오크사이트(bauxite), 안달루사이트(andalusite), 샤롯데(chamotte), 고령토(kaolin), 납석(pyrophyllite) 그리고 규석(silica)이다. 카드뮴 제거에는 고령토, 샤롯데 및 규석이 상대적으로 뛰어난 특성을 지닌 것을 알 수 있었다. 이들에 의해 흡착된 카드뮴은 TCLP 용출시험에 의해서 쉽게 용출되지 않는 우수한 침출특성을 지니고 있었다. 반응생성물에 대한 분석으로부터 고온무기흡착제를 이용한 카드뮴 제거에 대한 다음의 세가지 메커니즘이 제시되었다: 1) 불용성 물질($\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)을 생성하는 화학적 흡착반응, 2) 수용성 물질인 CdCl_2 로의 물리흡착, 3) 흡착제 표면에 불용성 물질인 CdO 의 형성.

Abstract – The characteristics of seven inorganic sorbents for the capture of gaseous cadmium chlorides were investigated using a high-temperature fixed bed sorption reactor. The investigated sorbents were alumina, bauxite, andalusite, chamotte, kaolin, pyrophyllite and silica stone. Kaolin, chamotte and silica stone appeared to be the relatively promising sorbents for cadmium capture. Sorbed cadmium by those minerals was not easily leached by TCLP extraction. From the analyses of post-sorption sorbent samples, three kinds of capturing mechanisms for cadmium capture by high temperature inorganic sorbents were suggested: 1) chemical reaction to form water-insoluble cadmium-mineral complexes such as $\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$ and $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 2) physical adsorption of gaseous chloride to form water-soluble cadmium chloride(CdCl_2), and 3) formation of water-insoluble cadmium oxide(CdO) on sorbent surface.

Key words: Inorganic Sorbents, Cadmium Chloride, High Temperature Fixed Bed, Leachability, Reaction Mechanism

1. 서 론

고온의 소각공정은 유기 폐기물의 효과적인 처리공정으로 널리 이용되고 있다. 그러나 폐기물 중에 함유된 유해중금속은 고온에서의 휘발 및 배출로 인해 잠재적으로 환경적인 유해성을 지니고 있다. 즉 고온의 소각 온도에서 휘발된 중금속 중금속은 배기체내에서 균일하게 응축(homogeneous condensation) 또는 불균일하게 응축(heterogeneous condensation) 등의 경로로 입자화 되지만 상업적인 집진 장치로는 쉽게 제거되지 않는 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자로 대부분 분포된다. 이로 인해 이들 입자는 대부분 대기 중

출되어 인체에 치명적인 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다[1-4].

카드뮴은 폐기물 소각공정 중에 대기 중 방출되는 주요한 유해중금속 중의 하나이다. 카드뮴과 이것의 화합물은 금속도금, 안료, 배터리 그리고 플라스틱 산업 등 많은 산업분야에서 사용되어지고 있다. 이러한 광범위한 사용으로 인해 다양한 폐기물에 많은 양이 존재하고, 이것은 연소공정 중 휘발됨으로써 비산재(fly ash)와 대기 중 방출되는 입자 내에 상당량이 포함된다. 폐기물내의 카드뮴은 연소시 주변의 다른 원소(O_2 , Cl_2 , S 등)와 반응하여 카드뮴 화합물이 생성된다. 이러한 화합물은 모두 매우 안정된 물질로 상온에서는 휘발되지 않는다. 그러나 고온으로 연소될 경우 불안정하게 되어 쉽게 휘발된다[5]. 휘발된 카드뮴 화합물은 연소실의 하행향 흐름에서 입자상 물질로 응축된다. 대부분의 시스템에서 카드뮴과 같은 휘발성 중금속은 결국 submicron 크기의 아주 작

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nhcyang@kaeri.re.kr

은 입자로 생성되어 기존의 상업적 배기체 처리장치로 제어하기가 힘들다[2, 5]. 실제로 도시형 폐기물 소각로의 경우 폐기물에 존재하는 카드뮴의 약 10%정도가 대기로 방출된다[6].

폐기물 소각공정에서 카드뮴과 같은 휘발성 유해중금속의 배출을 억제할 수 있는 유망한 방법중의 하나는 무기질 고체 흡착제를 이용하여 미세한 입자의 형태로 응축되기 전에 고온에서 반응을 유도하여 포집하는 방법이다. 이 방법은 증기상의 중금속과 무기 흡착제와의 고온반응을 통해 환경적 측면에서 안정적인 물질을 생성하는 기술로 이에 대한 많은 연구가 진행 중에 있다[7-23]. 흡착제의 사용방법으로 제시되는 것은 소각로 내부에 직접 흡착제를 주입하여 중금속을 처리하는 방법과 연소후 배기체를 고온에서 처리하는 방법으로 나눌 수 있다. Perdek 등[21]과 Masseron 등[22]은 소각공정 중에 분말상의 흡착제를 주입시킴으로써 보다 높은 온도에서 보다 높은 반응속도로 중금속 물질을 처리하고자 하였다. 특히 Masseron 등[22]은 drop tube furnace를 이용하여 분말상의 무기 흡착제를 하방향으로 주입하는 방법을 사용함으로써 기체상 카드뮴을 제거하고자 하였고, Freundlich 등은 선을 이용하여 화학흡착반응의 특성 변수값을 구함으로써 분말상 흡착제와 기체상 반응물간의 반응 메커니즘을 규명하고자 하였다. 그러나 이러한 방법은 높은 온도에서 흡착평형에 도달하기 힘들고 체류시간이 작기 때문에 흡착제의 이용률이 낮은 단점을 지니고 있다[23]. 이러한 단점을 극복하기 위해 무기질 흡착제를 고정층이나 유동층 형태로 연소로 후단에 설치하여 고온의 중금속 기체를 통과시킴으로써 연소 배기체 중의 중금속을 효율적으로 제거하고자 하는 연구가 활발히 진행 중에 있다[7-20].

본 연구에서는 주요 광물조성 원소인 Al과 Si의 비가 서로 다른 7가지의 자연산 광물에 대해 증기상 카드뮴의 제거특성을 알아보았다. 같은 조건에서 각 광물에 대한 기체상 카드뮴의 흡착량을 비교하고, 흡착 후 생성물의 고온 탈착실험 및 TCLP(Toxicity Characteristics Leachability Procedure)분석을 통하여 환경적 안정성을 평가하였다[24]. 아울러 흡착 후 생성물질의 XRD(X-ray Diffraction) 분석, SEM(Scanning Electron Microphotograph) 그리고 EPMA(Electron probe microanalysis)를 통해 흡착반응 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 개조된 공업분석기

(Proximate Analyzer, MAC-500, LECO Co.)를 이용하여 고정층에 공급되는 중금속의 농도를 일정하게 유지하였다. 중금속 시료투입 후 중금속의 휘발속도가 일정해지기 전에는 반응기 바로 전의 valve를 이용하여 by-pass시키다가 휘발속도가 일정해진 후 중금속 기체를 반응기에 공급하였다. 고정층 반응기는 1,100 °C까지 가열되는 내경 2-inch의 inconel 튜브 내에 1-inch tube와 300 mesh screen을 사용하여 약 10 g의 고령토를 충전할 수 있도록 설계되었다. 고정층을 통과하는 카드뮴(CdCl_2 : Aldrich Co., >99.9%)의 농도는 160 ppm으로 일정하게 유지하였다. 기체의 공급유량은 20 L/min으로 하였고, 중금속 휘발은 700 °C의 온도로 실시하였다. 무기흡착제 고정층의 온도는 700 °C로 유지시켜 중금속과의 흡착반응을 진행하였다.

2-2. 실험재료

광물의 화학조성에 따른 기-고 반응성 평가를 위해 광물의 특성을 결정짓는 주요 성분원소인 Al과 Si의 비율이 서로 다른 7가지 광물을 흡착제로 사용하였다. 사용된 광물들은 알루미나(alumina), 보오크사이트(bauxite), 안달루사이트(andalusite), 샤뫼트(chamotte), 고령토(kaolin), 남석(pyrophyllite) 및 규석(silica stone)이다. XRF(X-ray Fluorescence Spectroscopy)를 통해 확인된 광물들의 Al과 Si의 조성에 따른 분류와 XRD를 통해 확인된 주요 구성광물을 Table 1에 나타내었다. 알루미나는 국내 업체인 (주)대한 세라믹에서 공급받아 사용하였고, 보오크사이트는 중국산, 안달루사이트는 아프리카산, 샤뫼트는 국내 진주, 고령토는 국내 산정, 남석은 국내 완도광산 그리고 규석은 국내 양구광산에서 채취된 것을 사용하였다. 이러한 자연산 광물 시료들을 900 °C의 머플노

Table 1. Approximate mineral composition of tested mineral sorbents

Tested sorbent	Approximate composition(%)		Major mineral species
	Al_2O_3	SiO_2	
Alumina	>99.5	-	Corundum(Al_2O_3)
Bauxite	89	7	Corundum(Al_2O_3)
Andalusite	58	39	Andalusite($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$)
Chamotte	40	55	Mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
Kaolin	33	52	Kaolinite($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)
Pyrophyllite	18	76	Pyrophyllite($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
Silica stone	-	>99	Quartz(SiO_2)

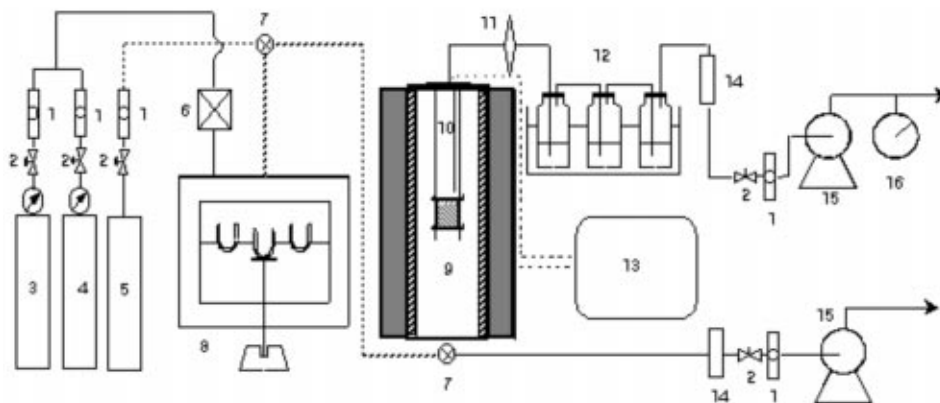


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

- | | | |
|--------------------|----------------------------------|-------------------|
| 1. Flow meter | 7. Valve | 12. Impingers |
| 2. Needle valve | 8. Thermo gravimetric furnace | 13. Controller |
| 3. N_2 | 9. High temperature sorption bed | 14. Silicagel bed |
| 4. O_2 | 10. Thermocouple | 15. Vacuum pump |
| 5. Steam generator | 11. Filter | 16. Dry gasmeter |
| 6. Gas mixer | | |

내에서 2시간동안 소결한 후 체질하여 35-48 mesh의 것을 선택하여 흡착제로 사용하였다.

2.3. 반응생성물 분석

흡착된 중금속의 양은 흡착제의 무게 증가량으로 결정되었다. 중금속 흡착시료의 반응 메커니즘을 확인하기 위해 XRD 분석(Philips, X'pert MPD)을, 형태구조학적 변형을 알아보기 위해 SEM(JEOL, JXA 8600) 분석을 실시하였다. 또한 SEM 분석법 중 BSE(Back Scattering Electron) 분석법을 통해 광물 입자내 중금속분포형태를 확인할 수 있었다. 또한 EPMA를 통해 광물입자에 흡착된 중금속의 화학적 조성을 결정하였다. 탈착실험은 순수한 질소(>99.999%)분위기에서 1,100 °C의 온도로 열중량 분석기(SDT 2,960, TA Instruments)를 이용하여 더 이상의 무게감량이 없을 때까지 실시하였다. 물에 가용성 물질인 염화카드뮴(CdCl_2)은 녹는점이 568 °C이고, 물에 불용성 물질인 산화카드뮴(CdO)은 900 °C의 온도에서 열분해되는 성질이 있기 때문에 1,100 °C의 온도에서 탈착실험을 실시할 경우 흡착제에 물리적으로 흡착되어 있는 염화물 및 산화물 형태의 카드뮴의 양을 알 수 있다. TCLP 실험법으로 흡착된 중금속의 용출성을 분석하여 환경안정성에 대하여 평가하였다[24]. TCLP 분석법에 의해 사용되는 용출액은 500 ml의 물에 5.7 ml의 아세트산을 혼합한 후 1 N의 NaOH 용액, 64.3 ml를 더하여 전체 부피가 1 l가 되도록 희석한 것으로, 이 용액의 pH는 4.93 ± 0.05 정도이다. 이렇게 제조된 용출액을 이용하여 18 ± 2 시간동안 흡착제에 흡착되어 있는 중금속을 용출시킨 후에 이 용액의 중금속 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

여러 가지 광물 흡착제 고정층에 의한 카드뮴의 상대적인 제거효율을 Fig. 2에 나타내었다. 고령토가 카드뮴제거에 가장 뛰어난 성능을 지니고 있었고 샤롯데, 규석 및 알루미나도 비교적 우수한 흡착능을 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 흡착된 카드뮴의 화학적 형태를 대략적으로 알아보기 위해 1,100 °C의 온도에서 탈착실험을 실시하였고 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에서 확인된 샤롯데, 고령토 그리고 규석은 800 °C의 온도까지 거의 탈착이 이루어지지 않다가 950 °C 이상의 온도에서 급격한 탈착이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 즉 녹는점이 568 °C인 CdCl_2 의 형태로 물리흡착된 카드뮴은 고령토, 샤롯데 그리고 규석의 흡착제에서는 거의 존재하지 않았고, 약 35%에 달하는 탈착량의 대부분

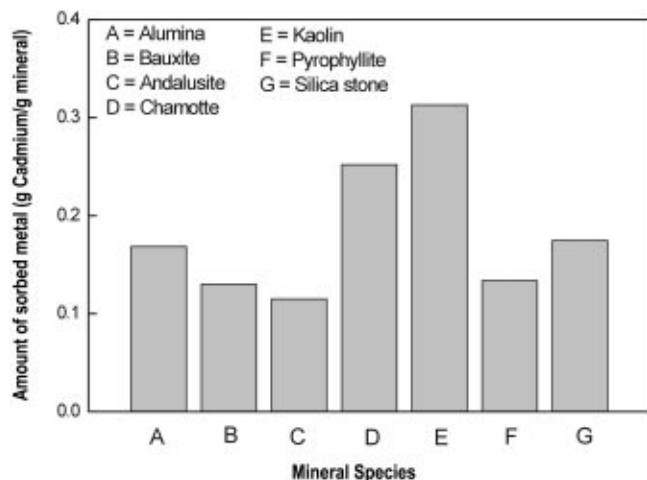


Fig. 2. Cadmium uptake of inorganic sorbents by passing simulated flue gas through packed bed of 35-48 mesh mineral sorbent particles at 700 °C(160 ppm CdCl_2).

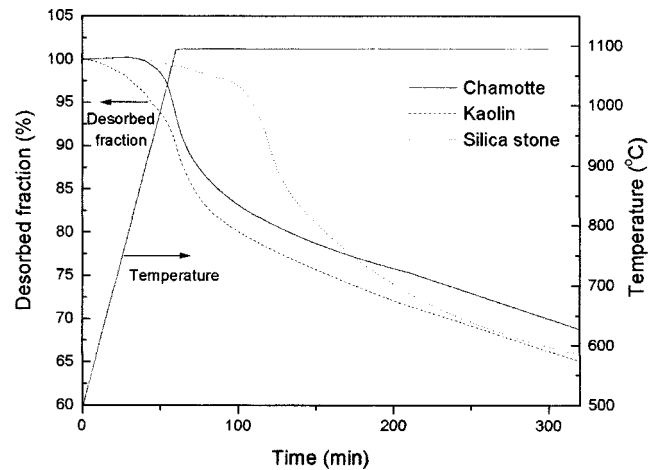


Fig. 3. The results of desorption test of cadmium sorbed chamotte, kaolin and silica stone.

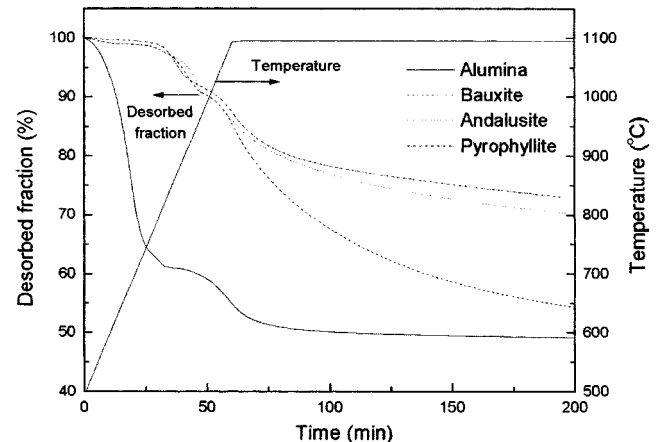


Fig. 4. The results of desorption test of cadmium sorbed alumina, bauxite, andalusite and pyrophyllite.

이 950 °C의 온도에서 열분해되는 특징을 지닌 CdO 의 형태임을 유추할 수 있다. 이로써 Fig. 3의 탈착실험에서 사용된 흡착제들은 카드뮴을 양적으로는 물론 환경적으로도 안정된 형태로 제거함을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 4의 탈착실험에서 사용된 4가지 흡착제의 경우 10% 이상이 900 °C이하의 온도에서 탈착되어 Fig. 3의 실험에서 사용된 흡착제에 비해 염화물 형태로 물리흡착된 카드뮴이 많았다. 특히 알루미나의 경우 900 °C이하의 온도에서 흡착량의 40%정도가 탈착됨으로써 제거된 카드뮴의 대부분이 CdCl_2 형태로 물리흡착됨을 제시할 수 있다.

카드뮴 흡착시료에 대한 용출실험 결과는 Table 2에 나타내었다. 여기에서 용출분율, FI은 다음의 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$F_L = \frac{\text{용출된 중금속의 양(g)}}{\text{흡착된 중금속의 총량(g)}} \times 100 \quad (1)$$

다른 광물에 비해 상대적으로 많은 양의 카드뮴이 흡착된 알루미나의 경우 F_L 값이 20.087로 높은 값을 나타내었다. 즉 탈착실험의 결과와 같이 알루미나는 카드뮴을 물에 대한 용해도가 높은 염화물 형태로 물리흡착하여 제거함으로써 카드뮴 제거흡착제로서 부적합함을 제시할 수 있다. 그러나 상대적으로 많은 양의 카드뮴을 제거한 aluminosilicate 계열의 광물인 샤롯데와 고령토는 F_L 값이 0.015와 0.344의 값을 나타냄으로써 포집된 카드뮴이 불용성 물질인 CdO 로 물리흡착되었거나 혹은 화학반응을 통해 Cadmium aluminum silicate($\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)로 생성

Table 2. Fractional leaching(F_L) of post-sorption mineral sorbents

Sorbed metal	Alumina	Bauxite	Andalusite	Chamotte	Kaolin	Pyrophyllite	Silica
Cd	20.087	0.097	0.112	0.015	0.344	0.234	0.095

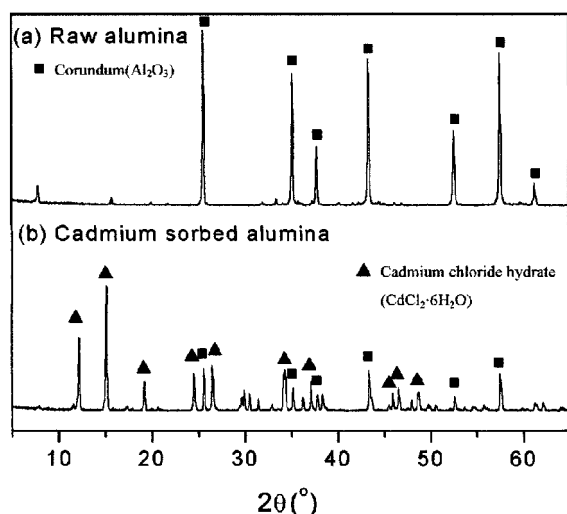


Fig. 5. Powdered XRD patterns of (a) raw and (b) cadmium-sorbed alumina.

되었음을 유추할 수 있다. 또한 순수 silicate 광물인 규석도 F_L 값이 0.095의 값을 나타냄으로써 흡착된 많은 양의 카드뮴이 Cadmium silicate ($\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$)와 같은 화학반응물로 생성되었음을 유추할 수 있다.

반응생성물의 용출 및 탈착실험에 의해 일부 제시되었던 제거메커니즘을 보다 명확히 규명하기 위해 XRD 분석을 실시하였고 그에 대한 결과를 Fig. 5-11에 나타내었다. 알루미나의 주요 조성광물은 Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 corundum(Al_2O_3)이다. 알루미나의 카드뮴 흡착생성물의 XRD 분석결과(Fig. 5(b)) 용출 및 탈착실험의 결과와 일치하는 염화물 형태의 카드뮴인 $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 peak가 확인되었다. 즉 카드뮴과 알루미나의 흡착은 $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 물질을 생성하는 화학적 반응에 의한 것이 아니라 단순한 물리적 흡착에 의해 염화물 형태로 흡착 반응이 진행되었고, 이로 인해 카드뮴의 용출 및 탈착이 잘 이루어졌다.

보오크사이트의 XRD 측정결과를 Fig. 6에 나타냈다. 보오크사이트는

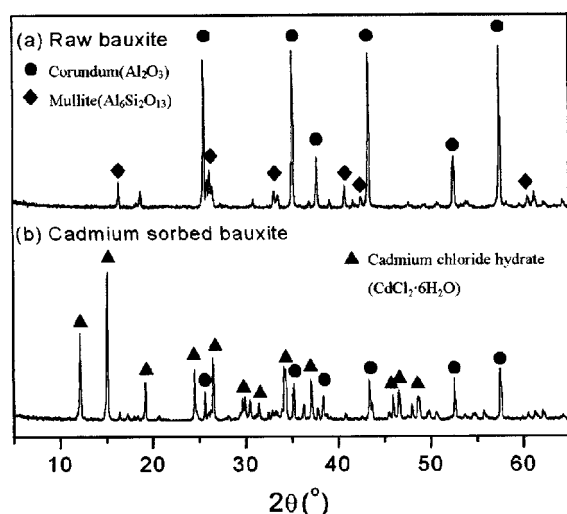


Fig. 6. Powdered XRD patterns of (a) raw and (b) cadmium-sorbed bauxite.

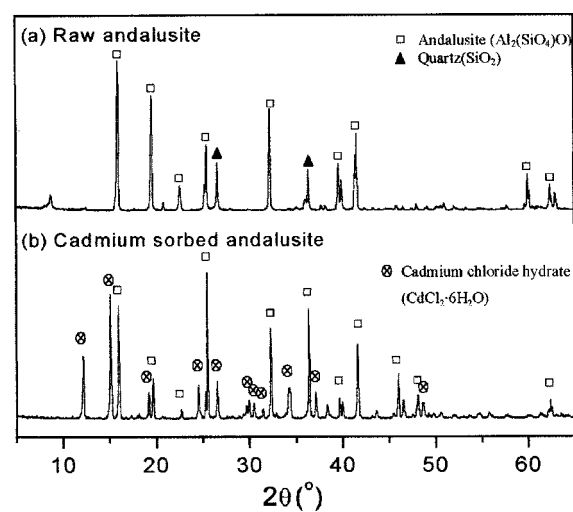


Fig. 7. Powdered XRD patterns of (a) raw and (b) cadmium-sorbed andalusite.

대부분의 corundum과 적은 양의 mullite로 구성되어 있다(Fig. 6(a)). 카드뮴흡착 보오크사이트[Fig. 6(b)]에서는 cadmium aluminum silicate와 같은 화학반응생성물이 XRD 분석을 통해 확인되지 않았고, $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 peak만 확인됨에 따라 주요 흡착메커니즘이 물리흡착임을 확인할 수 있었다. 따라서 보오크사이트는 적은 흡착량과 물리적 흡착이라는 카드뮴 제거메커니즘으로 인해 카드뮴제거 흡착제로서는 부적합함을 알 수 있다.

Fig. 7에서는 흡착반응후의 안달루사이트에 대한 XRD pattern을 나타내었다. 원료 안달루사이트[Fig. 7(a)]는 대부분의 andalusite[$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$]와 미량의 quartz로 구성되어 있다. 카드뮴 흡착 안달루사이트[Fig. 7(b)]에서는 XRD 상으로는 $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 peak만 확인됨으로써 물리적으로 카드뮴이 제거되었고, 흡착량 자체도 적어 카드뮴 흡착제로서는 부적합하다.

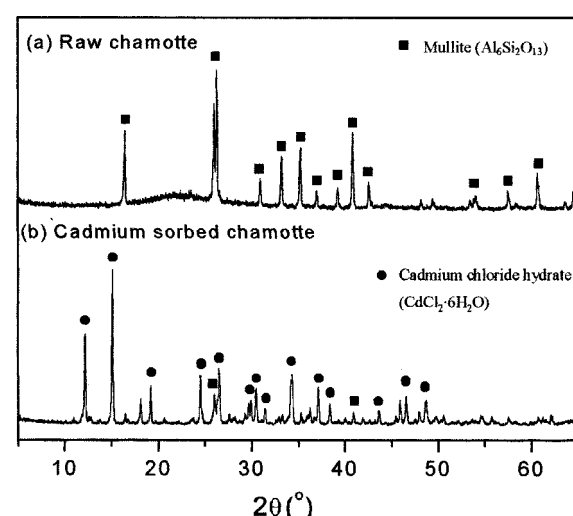


Fig. 8. Powdered XRD patterns of (a) raw and (b) cadmium-sorbed chamotte.

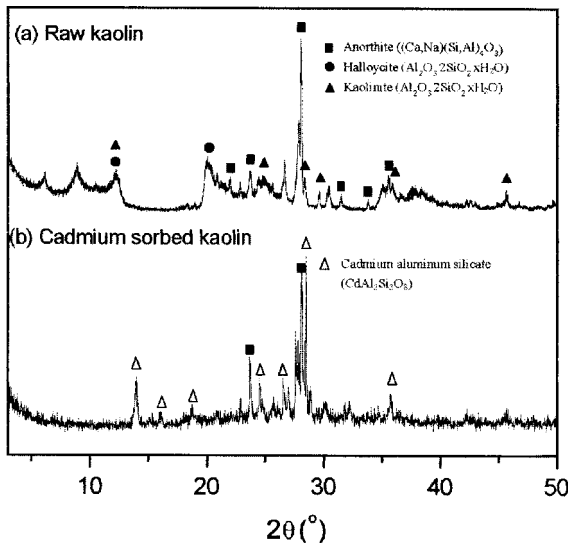


Fig. 9. Powdered XRD patterns of (a) raw and (b) cadmium-sorbed kaolin.

샤롯데의 중금속과의 반응 전·후 물질에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 샤롯데는 대부분 mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)로 구성되어 있다 (Fig. 8(a)). 카드뮴흡착 샤롯데에서는 높은 흡착량 및 낮은 탈착량과 용출량에도 불구하고 $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 XRD peak만을 확인할 수 있었다. 이는 화학반응이 일어나기 이전에 샤롯데 표면에 응축되어있던 CdCl_2 만이 측정된 것으로 사료된다.

Fig. 9에는 반응 전·후 고령토 입자의 XRD pattern이 나타나 있다. 카드뮴 흡착시료에 대한 XRD 측정결과 내침출성이고 열적으로도 안정적인 cadmium aluminum silicate의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 고령토의 경우 비교 대상광물 중 가장 흡착능이 우수한 뿐만 아니라 용출 및 탈착량도 적어 중금속 흡착제로서 가장 우수한 특성을 지니고 있었다.

Fig. 10에서는 흡착 전·후 납석(pyrophyllite)의 XRD pattern을 나타내었다. 카드뮴흡착 납석에서는 $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 cadmium aluminum silicate가 동시에 확인되었다. 즉 납석의 카드뮴 제거메커니즘은 최초 염화물 형태로 물리흡착이 선행된 후 화학반응이 진행됨을 유추할 수 있다. 그러나 Fig. 2에서 확인된 납석의 카드뮴 흡착제거양이 다른 광물에 비해

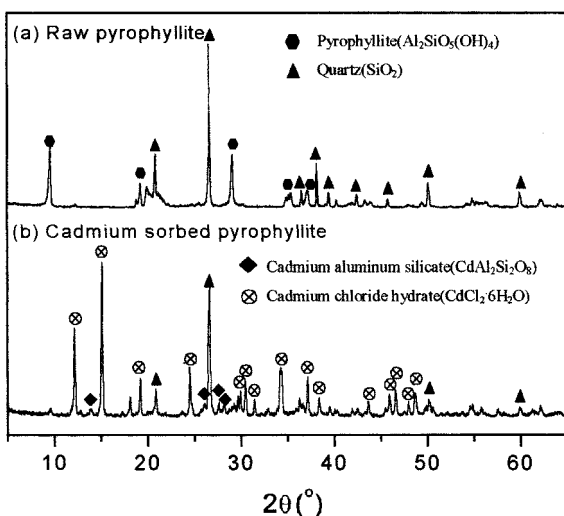


Fig. 10. Powdered XRD patterns of (a) raw and (b) cadmium-sorbed pyrophyllite.

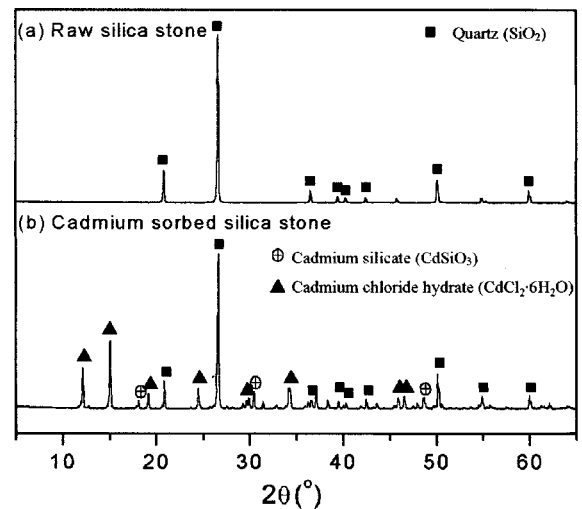


Fig. 11. Powdered XRD patterns of (a) raw and (b) cadmium-sorbed silica stone.

아주 적어 화학반응의 진행속도가 아주 느림을 유추할 수 있고, 이로 인해 카드뮴흡착제로서 적당하지 않았다.

Fig. 11에서는 반응 전·후 규석(silica stone)의 XRD pattern을 나타내었다. 카드뮴흡착 규석[Fig. 11(b)]에서는 화학반응 생성물인 cadmium silicate ($\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$)의 구조뿐만 아니라 물리흡착의 증거인 $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 까지 발견되었다. 즉 규석의 카드뮴 제거메커니즘은 납석과 같이 염화물 형태의 카드뮴이 먼저 물리흡착된 후 화학반응이 진행되지만, 화학반응의 진행속도가 납석에 비해 빨라 Fig. 2에서 확인된 바와 같이 흡착량도 다른 광물에 비해 우수해 카드뮴 제거 흡착제로서 우수한 성능을 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

대표적인 순수원소 광물인 알루미늄과 규석의 제거 메커니즘을 비교하고, 우수한 흡착능력에도 불구하고 XRD에 의해 정확한 제거메커니즘이 규명되지 않은 샤롯데에 대해 SEM(Scanning Electron Microphotograph) 측정과 EPMA(Electron Probe Micro-Analysis) 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 우선 알루미늄, 샤롯데 그리고 규석의 원료광물에 대한 단면의 모습을 Fig. 12(a), (c) 그리고 (e)에 나타내었다. 세가지 광물은 공통적으로 미세기공(micro-pore)이 발달하지 않고 단지 거대기공(macro-pore)만이 존재하는 형태를 지니고 있었다. 그러나 각 광물에 의한 카드뮴 흡착 형태는 BSE image[Fig. 12(b), (d), (f)]를 통해 극명히 구분되는 것을 확인할 수 있었다. 즉 카드뮴 흡착 알루미늄[Fig. 12(b)]은 입자의 표면에 카드뮴이 분포되지 않고 입자내 존재하는 거대기공내에 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 카드뮴 분포부 분(CA)에 대한 EPMA 분석결과 Al, Cd 및 Cl의 질량분율이 각각 3.44, 77.44 그리고 7.92% 존재함으로써 흡착된 카드뮴이 염화물의 형태로 물리흡착되어 있음을 확인할 수 있었다. 카드뮴 흡착 샤롯데[Fig. 12(d)]에 대한 반응부분(CC)의 경우 Al, Si 및 Cd 원소의 질량비가 각각 5.53, 21.62 그리고 70.16% 존재하고 Cl원소는 발견되지 않았다. 이는 샤롯데에 흡착된 대부분의 카드뮴이 CdO 로 물리흡착되었거나 혹은 광물-중금속의 화학반응에 의해 cadmium aluminum silicate로 생성되었음을 유추할 수 있다. 또한 입자 전반부에 걸쳐 Cl원소는 확인되지 않는 상태에서 입자의 중심부까지 Cd의 흡착이 확인됨으로써 다른 광물에 비해 활발히 화학반응이 진행됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로써 XRD 분석에 의해 측정된 물리흡착의 증거는 단순히 화학흡착 이전에 샤롯데 입자의 표면에 물리흡착된 소량의 CdCl_2 가 XRD에 의해 측정된 것이고, 대부분의 카드뮴은 샤롯데에 의해 안정적으로 제거됨을 알 수 있다. Fig. 12(f)는 카드뮴 흡착 규석에 대한 BSE image를 나타낸 것이다. 규석입

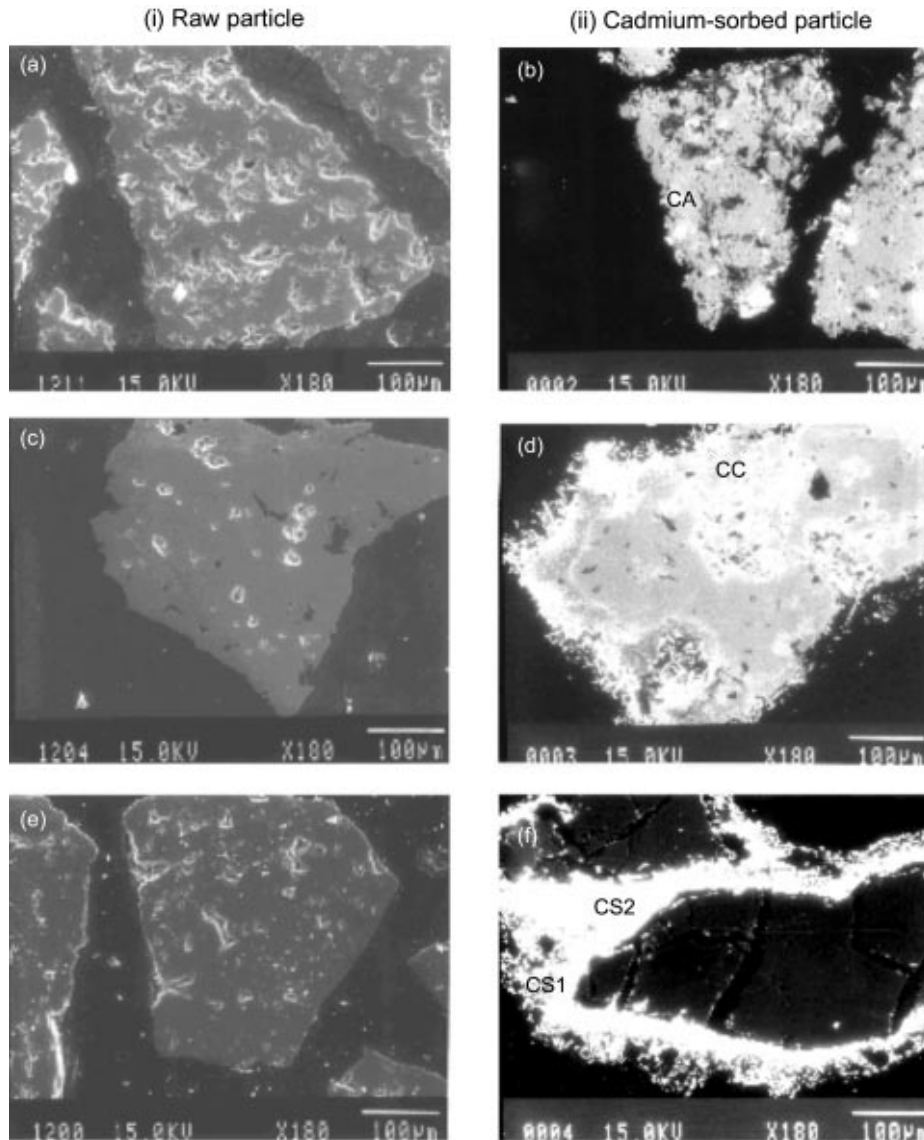


Fig. 12. SEM and EPMA results of raw and cadmium-sorbed mineral particles (b) CA-Cadmium sorbed alumina(Al: 3.44%, Cd: 77.44%, Cl: 7.92%), (d) CC-Cadmium sorbed chamotte(Al: 5.53%, Si: 21.62%, Cd: 70.16%), (f) CS1-Cadmium sorbed silica stone(Si: 31.19%, Cd: 43.36%, Cl: 2.90%), CS2-Cadmium sorbed silica stone(Si: 19.30%, Cd: 80.70%).

자 표면부인 CS1에서는 EPMA 결과 Cl원소가 2.90% 존재하다가 입자의 내부로 화학반응이 진행되면서 CS₂에서는 Si와 Cd원소만이 확인될 뿐 Cl의 존재는 확인되지 않았다. 즉 Al의 순수원소광물인 알루미나의 경우는 단순한 물리흡착에 의한 카드뮴제거가 이루어졌지만, 순수 Si원소로 구성된 규석의 경우에는 입자의 표면에서부터 화학반응이 진행되어 가면서 안정적으로 카드뮴이 제거됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

흡착실험과 탈착 및 용출시험 결과를 종합해 볼 때 카드뮴 제거에는 alumino-silicate 계열의 광물인 고령토, 샤롯데 뿐만 아니라 순수원소광물인 규석도 상대적으로 뛰어난 제거능을 지니고 있음을 알 수 있었다.

자연산 광물에 의한 증기상 카드뮴의 제거 메커니즘을 다음의 세가지로 요약하여 제시할 수 있었다.

- (1) 환경적으로 안정적인 반응물($\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

을 생성하는 화학반응에 의한 흡착.

(2) 물에 용출되기 쉬운 형태인 기체상 염화물 형태(CdCl_2)로 고체 흡착제 표면에 직접 흡착되는 물리흡착.

(3) 기체상 중금속 염화물의 탈염화 반응(dechlorination)을 통해 물에 녹지 않는 금속 산화물 형태(CdO , PbO)로의 물리적 흡착.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Davison, R. L., Natusch, D. F. S. and Wallace, J. R., "Dependence of Concentration on Particle Size," *Environ. Sci. Technol.*, **8**(13), 1107-1110(1974).

2. Barton, R. G., Clark, W. D. and Seeker, W. R., "Fate of Metals in Waste Combustion System," *Combust. Sci. and Tech.*, **74**(5), 327-331(1990).
3. Yang, H. C., Kim, J. H., Oh, W. J., Park, H. S. and Seo, Y. C., "Behavior of Hazardous and Radioactive Metals in a Laboratory Furnace and a Demonstration-Scale Incinerator," *Environ. Eng. Sci.*, **15**(4), 299-210(1998).
4. Yang, H. C., Kim, J. H., Seo, Y. C. and Kang, Y., "Vaporization Characteristics of Heavy Metal Compounds at Elevated Temperatures," *Korean J. Chem. Eng.*, **11**, 232-237(1994).
5. Wang, K. S., Chiang, K. Y., Lin, S. M., Tsai, C. C. and Sun, C. L., "Effect of Chloride on the Emission of Toxic Compounds in Waste Incineration: Study on Partitioning Characteristics of Heavy Metal," *Chemosphere*, **38**(8), 1833(1999).
6. Korzun, E. A. and Heck, H. H., "Sources and Fates of Lead and Cadmium in Municipal Solid Waste," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40**(9), 1120-1125(1990).
7. Eddings, E. G., Lighty, J. S. and Kozinski, J. A., "Determination of Metal Behavior During the Incineration of a Contaminated Montmorillonite Clay," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(11), 1791-1794(1994).
8. Davison, R. L., Natusch, D. F. S. and Wallace, J. R., "Trace Element in Fly Ash: Dependence of Concentration on Particle Size," *Environ. Sci. Technol.*, **8**(13), 1107-1110(1974).
9. Ghosh-Dastidar, A., Mahuli, S., Agnihotri, R. and Fan, L. S., "Selenium Capture Using Sorbent Powders: Mechanism of Sorption by Hydrated Lime," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(2), 447-452(1996).
10. Ho, T. C., Tan, L., Chen, C. and Hopper, J. R., "Characteristics of Metal Capture During Fluidized Bed Incineration," *AIChE Symposium Series*, **87**(281), 118-126(1991).
11. Ho, T. C., Chen, C., Hopper, J. R. and Oberacker, D. A., "Metal Capture During Fluidized Bed Incineration of Waste Contaminated with Lead," *Combust. Sci. & Technol.*, **85**(4), 101(1992).
12. Ho, T. C., Wang, S. K. and Hopper, J. R., "Effects of Chlorine and Sulfur on Metal Capture by Sorbents During Fluidized Bed Incineration," Proc. of 1996 International Conf. on IT3, Savannah, Georgia, USA., 415(1996).
13. Lee, H. T., Ho, T. C., Hsiao, C. C. and Bostick, W. D., "Study of Metal Volatilization from Contaminated Soil in a Fluidized Bed Incinerator," Proc. of 1996 International Conf. on IT3, Savannah, Georgia, USA., 561(1995).
14. Mahuli, S., Agnihotri, R., Chauk, S., Ghosh-Dastidar, A. and Fan, L. S., "Mechanisms of Arsenic Sorption by Hydrated Lime," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(11), 3226-3231(1997).
15. Carrol, G. J. and Venkatesh, S., "The Relative Effectiveness For Mineral-Based Sorbent For Metal Capture in a Bench-Scale Incinerator," Abstract Proceedings of 21st Annual RREL Research Symposium, EPA/600/R-95/012, 84-85(1995).
16. Uberoi, M., Punjak, W. A. and Shadman, F., "The Kinetics and Mechanisms of Alkali Removal From Flue Gases by Solid Sorbents," *Progr. Energy Combust. Sci.*, **16**(4), 205-211(1990).
17. Masseron, R., Gadiou, R. and Delfosse, L., "Study of The Adsorption of CdCl₂ Vapor on Various Minerals Using a Drop Tube Furnace," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(20), 3634-3640(1999).
18. Uberoi, M., Punjak, W. A. and Shadman, F., "High Temperature Adsorption of Alkali Vapors on Solid Sorbents," *AIChE Journal*, **35**, 1186-1194(1989).
19. Uberoi, M. and Shadman, F., "High-Temperature Removal of Cadmium Compounds Using Sorbents," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(7), 1285(1991).
20. Chen, J. C., Wey, M. Y. and Lin, Y. C., "The Adsorption of Heavy Metals by Different Sorbents under Various Incineration Conditions," *Chemosphere*, **37**(13), 2617-2625(1998).
21. Linak, W. P. and Wendt, J. O. L., "Toxic Metal Emissions from Incineration: Mechanisms and Control," *Progr. Energy Combust. Sci.*, **19**(2), 145-185(1993).
22. Perdek, J. and Randall Seeker, W., "Reactor Filter System," Superfund Innovative Technology Evaluation Program, EPA/540/R-94/526, Nov., 332-333(1994).
23. Yang, H. C., Yun, J. S., Kang, M. J., Kim, J. H. and Kang, Y., "Effectiveness and Mechanisms of High-Temperature Lead Capture by Various Aluminum Silicate Minerals," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(6), 1037-1042(2002).
24. Yang, H. C., Yun, J. S., Kang, M. J., Kang, Y. and Kim, J. H., "Mechanisms and Kinetics of High-Temperature Cadmium Sorption by Packed Bed of Calcined Kaolin," *J. Environ. Sci. Health*, **A36**(9), 1689-1707(2001).
25. Yang, H. C., Yun, J. S., Kang, M. J., Kang, Y. and Kim, J. H., "Mechanisms and Kinetics of High-Temperature Cadmium and Lead Capture by Calcined Kaolin at High Temperatures," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 499-505(2001).
26. Yang, H. C., Yun, J. S., Kang, M. J., Kim, J. H. and Kang, Y., "Capture of Volatile Hazardous metals Using a Bed of Kaolinite," *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(5), 646-653(1999).