

4F4) 활성 카올리나이트를 이용한 증기상 유해 중금속의 고온 제거 High-temperature removal of vapor-phase toxic metals using activated kaolinite

양희철, 윤종성¹⁾, 조용준, 김준형

한국원자력연구소 핵화학연구팀, ¹⁾충남대학교 화학공학과

1. 서론

연소공정에서 카드뮴과 납과 같은 유해중금속이나 세슘과 같은 방사성 핵종은 고온에서 증기화 하고 배가스의 온도가 낮아짐에 따라 여러 경로를 거쳐 입자화하지만 최종적으로는 0.1-0.5 μm 크기의 미세한 입자로 존재하게 된다. 널리 상용화되고 있는 cyclone, electrostatic precipitator, bag house 등의 집진 설비로는 집진 메커니즘상 이 크기범위의 입자들의 효과적으로 제거할 수 없다. (Barton, 1990). 고온에서 이러한 증기상 유해중금속을 입자화하기 전에 흡착제거하는 기술이 미세한 입자의 생성을 근본적으로 방지하는 효과적인 제어기술로 개발이 기대되고 있다(Linak, 1993; Yang, 2001).

본 연구에서는 유해중금속인 카드뮴과 납, 모의 방사성 핵종인 세슘을 활성 카올리나이트를 이용하여 고온 배가스로부터 흡착 제거하는 특성을 고찰하였다. 연구목적은 개발중인 방사성 폐기물 열처리공정의 후연소 검용 고온 흡착로의 개발을 위한 기초 자료를 확보하는데 있다.

2. 연구 방법

실험장치는 중금속 증기발생 열천칭 분석기, 고온 흡착탑 및 다중 금속시료채취장치로 크게 구성된다 (Fig. 1참조). 카올린 광물을 전처리하여 제조된 0.3-0.4 mm 크기의 다공성 카올리나이트 그래놀을 1173 K로 유지되는 충전층에 충전하고 이를 통하여 증기상 중금속인 CdCl₂, PbCl₂ 및 CsCl을 포함하는 모의 연소기체를 통과시켰다. 모의 연소기체의 주 조성은 12% O₂, 5% CO₂와 나머지는 N₂이며 증기상의 CdCl₂, PbCl₂ 및 CsCl을 각각 100±10 ppm 범위에서 포함하도록 하였다. 각 중금속 증기의 농도는 여러 가지 시료의 무게감량을 동시에 측정할 수 있는 열천칭분석기를 이용하여 사전에 실험적으로 판측된 시료량에 따른 주어진 온도에서의 무게감량에 따른 휘발속도로부터 조절되었다 (Yang, 2001). 카올리 나이트 흡착층을 지나는 배가스는 유리섬유 여과기(HEPA grade, 0.45 μm 평균기공)와 금속증기 포집 임핀저(질산+과산화수소) 4기를 거쳐 배출하였다. 실험후 금속포집 흡착제와 유리섬유필터를 혼합산(HF-HCl-HNO₃(3:1:1))에 녹였다. 각 용액과 임핀저 용액들을 AA를 분석하여 포함된 중금속의 함량을 조사하였다. 완전히 포화된 흡착제시료에 대한 XRD와 EPMA분석을 통하여 포집생성물의 조성으로부터 포집기구를 고찰하였다.

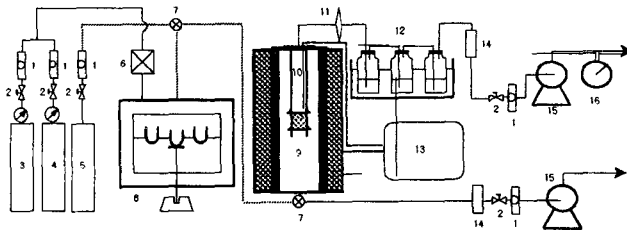


Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental High-Temperature Sorption System
 (1. Flow meter 2. Needle valve 3. N₂ 4. O₂ 5. Steam generator 6. Gas Mixer 7. Valve
 8. Thermo-gravimetric furnace 9. High temperature sorption bed 10. Thermocouple
 11. Filter 12. Impingers 13. Controller 14. Silicagel bed 15. Vacuum pump 16. Dry gasmeter)

3. 결과 및 고찰

그림 1에 1173 K에서 흡착시간에 따른 각 흡착량을 나타내었다. 주어진 조건에서 세 중금속중기의 흡착은 60 시간 정도 이후에 평형에 도달하였으며 세 금속 중기 중에서 세슘의 평형 흡착량이 가장 많았다. 흡착 생성물의 환경적 유해성을 평가하기 위하여 유독성 성분 침출실험 (Toxicity characteristic leachability procedure: TCLP) 실험을 실시하고 그 결과를 표 1에 나타내었다(U.S. EPA, 1992). 표 1에 나타낸 침출분율(fractional leachability)은 전체 흡착 금속량에 대한 침출된 중금속의 양을 나타낸다. 세슘의 경우 TCLP 시험에서 흡착된 양의 거의 절반이 침출되었다. 이 결과와 XRD 및 EPMA의 분석으로 세슘의 흡착속도가 납이나 카드뮴에 비해 빠르고 평형 흡착량이 많지만 거의 반정도가 물리적 흡착 생성물인 CsCl로 존재함을 알 수 있었다. 상대적으로 카드뮴과 납의 흡착량은 적었지만 0.5% 미만의 침출분율을 보였고 XRD 및 EPMA 분석을 통해서 확인한 결과, 대부분의 흡착 생성물은 $CdO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 와 $PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 과 같은 환경적으로 무해한 금속-광물 복합체로 생성됨을 확인하였다.

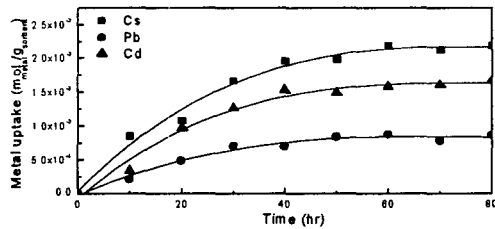


Fig. 1. Metal uptakes as a function of time at 1173 K.

Table 1. Results of TCLP extraction test of fully saturated kaolinite granules.

Metal Species	Cd	Pb	Cs
Fractional Leachability	0.54	0.1	<48.6

4. 결론

활성 카올리나이트는 납, 카드뮴 및 세슘과 같은 중금속 중기를 용축하기 전에 고온에서 포집할 수 있어 연소공정에서 금속 에어로졸의 생성을 근본적으로 예방하는데 사용될 수 있다. 포집된 납과 카드뮴의 99.5% 이상이 환경적으로 무해한 형태로 형태였지만 세슘의 경우 거의 반 정도가 환경적으로 유해한 침출성 CsCl의 형태로 존재하므로 세슘의 경우, Cl성분의 존재에 따른 여러 메커니즘에 대한 좀더 깊은 고찰이 진행되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발기금으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Barton, R. G., Clark, W. D. and Seeker, W. R. (1990). Fate of metals in waste combustion systems. *Combust. Sci. and Tech.* 74, 327-342.
- Linak, W. P. and Wendt, J. O. L. (1993). Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control. *Progr. Energy Combust. Sci.*, 19, 145-185.
- Yang, H. C., Yun, J. S., Kang, M. J., Kang, Y. and Kim, J. H. (2001). Mechanisms and kinetics of high temperature cadmium sorption by packed bed of calcined kaolin. *J. Environ. Sci. and Health.* A36, 1689-1707.
- U. S. EPA. (1992). Test methods for evaluating solid waste: physical/chemical methods. SW-846, 3rd Edition, Revision 1.