



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월11일
(11) 등록번호 10-1155091
(24) 등록일자 2012년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/62 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 101/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0079396
(22) 출원일자 2010년08월17일
심사청구일자 2010년08월17일
(65) 공개번호 10-2012-0016882
(43) 공개일자 2012년02월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR100587915 B1
KR1020090065143 A
KR1020090006934 A
논문1

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
송경선
대전광역시 유성구 과학로 124, 한국지질자원연구원 (가정동)
장영남
대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도룡동, 현대아파트)
(74) 대리인
특허법인남촌

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 최병철

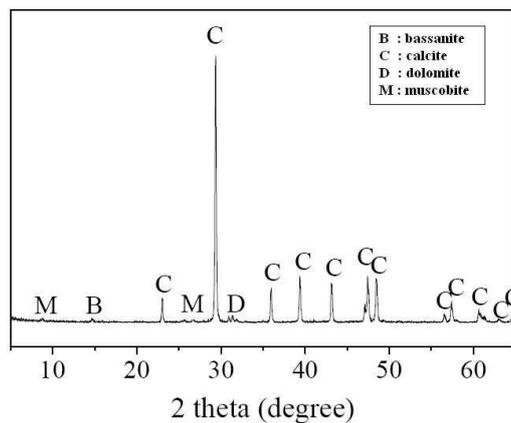
(54) 발명의 명칭 FGD 석고 탄산화 반응으로 얻은 폐탄산칼슘을 이용한 카드뮴 흡착방법

(57) 요약

본 발명은, FGD(Flue Gas Desulfurization) 석고를 건조하는 단계; 상기 건조된 FGD 석고를 여과하는 단계; 수산화암모늄 용액하에서 상기 여과된 FGD 석고를 CO₂ 가스와 반응시키는 단계; 황산암모늄 상청액을 여과한 후, 원심분리하여 흡착제를 수득하는 단계; 상기 흡착제를 건조하는 단계; 및 상기 건조된 흡착제를 이용하여 카드뮴 용해된 용액으로부터 카드뮴을 흡착하는 단계를 포함하는 카드뮴의 흡착방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, FGD 석고를 이산화탄소와 반응시켜 얻은 생성물을 이용하여 폐수로부터 카드뮴을 흡착하는 방법을 제공하고, pH 완충 효과를 지닌 완충제로서 작용함으로써, 카드뮴을 효과적으로 흡착할 수 있으며, 저렴한 비용의 FGD 석고를 사용함으로써 카드뮴을 제거하는 경제적인 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

FGD(Flue Gas Desulfurization) 석고를 건조하는 단계;
 상기 건조된 FGD 석고를 여과하는 단계;
 수산화암모늄 용액 하에서 상기 여과된 FGD 석고를 CO₂ 가스와 반응시키는 단계;
 황산암모늄 상청액을 여과한 후, 원심분리하여 흡착제를 수득하는 단계; 및
 상기 흡착제를 건조하는 단계;
 상기 건조된 흡착제를 이용하여 카드뮴 용해된 용액으로부터 카드뮴을 흡착하는 단계
 를 포함하는 카드뮴의 흡착방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 카드뮴 100 mg/L를 제거하는데 흡착제는 20g/L 보다 많은 양이 투입되는 것을 특징으로 하는 카드뮴의 흡착방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 카드뮴 용해된 용액의 초기 pH는 6 ~ 11의 범위인 것을 특징으로 하는 카드뮴의 흡착방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 FGD 석고를 10L/min의 범위 유속의 15% CO₂ 가스와 반응시키는 것을 특징으로 하는 카드뮴의 흡착방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 FGD 석고 탄산화 반응으로 얻은 폐탄산칼슘을 이용한 카드뮴 흡착방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 FGD 석고와 이산화탄소와의 반응에 의하여 수득된 폐탄산칼슘의 흡착제로서의 pH 완충 효과 및 우수한 카드뮴 흡착 효율에 의하여, 저렴한 비용으로 카드뮴을 흡착하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 저렴하고 효과적인 흡착제들이 폐수로부터 중금속을 제거하기 위하여 연구되고 있다. 탄산칼슘(칼사이트)은 2가의 금속 양이온의 흡착제로서 중요한 역할을 하고, 환경 및 생태학적 시스템에서 그들의 농도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0003] Ca/Mg를 포함하는 광물을 이용하는 광물탄산화는 대기 중 CO₂ 격리를 위하여 적용가능한 기술 중 하나이다. 카드뮴은 인간에게 해로운 금속이며, 폐수 중 빈번히 발생한다.

- [0004] FGD 시스템은 석탄 화력발전소에서 산성의 가스(주로, SO_x)를 조절하기 위하여 널리 적용된다. 석회암 및 칼슘계 흡착제는 종래 이산화황 제거에 사용되었고, 황산칼슘(석고)은 주요 생성물로 여겨진다.
- [0005] 본 발명은 FGD-석고의 이산화탄소 격리로부터 얻어진 부산물을 이용하여 pH 완충제로서 및 오염된 물에서부터 카드뮴 제거를 위한 흡착제로서의 잠재성을 알아보는 것이다. 카드뮴은 그 독성과 유해한 물에서의 빈번한 존재 및 산화-환원 반응에 대한 비민감성에 근거하여, 생성물의 흡착 효력을 테스트하기 위한 대표적인 금속으로 선택되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, FGD 석고로 이산화탄소를 포집하여 얻은 생성물을 이용하여 폐수로부터 카드뮴을 흡착하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 흡착제가 pH 완충 효과를 지닌 완충제로서 작용함으로써, 카드뮴을 효과적으로 흡착할 수 있는 흡착방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 FGD 석고와 이산화탄소와의 반응에서 얻어진 생성물을 이용하여 저렴한 비용으로 카드뮴을 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, FGD(Flue Gas Desulfurization) 석고를 건조하는 단계; 상기 건조된 FGD 석고를 여과하는 단계; 수산화암모늄 용액하에서 상기 여과된 FGD 석고를 CO₂ 가스와 반응시키는 단계; 황산암모늄 상청액을 여과한 후, 원심분리하여 흡착제를 수득하는 단계; 상기 흡착제를 건조하는 단계; 및 상기 건조된 흡착제를 이용하여 카드뮴 용해된 용액으로부터 카드뮴을 흡착하는 단계를 포함하는 카드뮴의 흡착방법을 제공한다.
- [0010] 또한, 카드뮴 100 mg/L를 제거하는데 상기 흡착제는 20g/L 보다 많은 양이 투입되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 상기 카드뮴 용해된 용액의 초기 pH는 6 ~ 11의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 상기 FGD 석고를 10L/min의 범위 유속의 15% CO₂ 가스와 반응시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 의하면, FGD 석고로 이산화탄소를 포집하여 얻은 생성물을 이용하여 저렴한 비용으로 폐수로부터 카드뮴을 흡착하는 방법을 제공하고, pH 완충 효과를 지닌 완충제로서 작용함으로써, 카드뮴을 효과적으로 제거하는 경제적인 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명에 따른 흡착제의 분말 X선 회절 패턴(XRD pattern).
- 도 2는 150rpm에서 1일 또는 2일 동안의 웨이킹 전이나 후의 2.0 g/L 흡착제의 부유물의 pH를 나타낸 그래프.
- 도 3은 흡착제 투입량(g/L)의 함수로서, pH 조절 없이 24시간 후의 카드뮴(II) (100 mg/L)의 제거 비율(%)을 나타낸 그래프.
- 도 4는 카드뮴(II)의 마지막 용해 농도의 함수로서, 본 발명에 따른 흡착제의 10 g/L 농도에서 pH 조절 없이 24시간 지속 후에 흡착된 카드뮴(II)을 나타낸 그래프.
- 도 5a는 초기 카드뮴(II) 농도 20 ~ 200 mg/L의 범위에서 본 발명에 따른 흡착제(10 g/L)에 의한 카드뮴(II) 흡착의 랑뮴르(Langmuir) 등온선.
- 도 5b는 초기 카드뮴(II) 농도 20 ~ 200 mg/L의 범위에서 본 발명에 따른 흡착제(10 g/L)에 의한 카드뮴(II)

흡착의 프렌들리치(Freundlich) 등온선.

도 6a 및 도 6b는 각각 2일 동안의 pH 조절 없는 흡착제 및 12시간 동안 pH 7인 흡착제에 의한 카드뮴(II) 흡착 속도.

도 7는 pH의 함수로서 카드뮴(II) 오염된 용액에서의 카드뮴(II) 흡착을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은, FGD(Flue Gas Desulfurization) 석고를 건조하는 단계; 상기 건조된 FGD 석고를 여과하는 단계; 수산화암모늄 용액하에서 상기 여과된 FGD 석고를 CO₂ 가스와 반응시키는 단계; 황산암모늄 상청액을 여과한 후, 원심분리하여 흡착제를 수득하는 단계; 상기 흡착제를 건조하는 단계; 및 상기 건조된 흡착제를 이용하여 카드뮴 용해된 용액으로부터 카드뮴을 흡착하는 단계를 포함하는 카드뮴의 흡착방법에 관한 것이다.

[0016] 본 발명에서는, FGD 석고와 이산화탄소로부터 형성된 칼사이트-풍부 생성물의 특징을 알아보고, 폐수에서의 카드뮴(II)의 제거를 위한 저비용의 효과적인 흡착제로서 제공한다.

[0017] 이하, 본 발명을 첨부한 도면을 참조하여 실시예로서 상세히 설명한다.

[0018] < 실시예 >

[0019] 배치 실험은 수용액상에서의 카드뮴 흡착을 위해 수행되었고, 흡착제 용량, 초기 카드뮴(II) 농도, 접촉 시간 및 카드뮴(II)-오염 용액의 pH를 다양하게 조절하였다.

[0020] 재료 및 방법

[0021] 흡착제 및 카드뮴(II) 준비

[0022] FGD-석고는 대한민국 인천시 영흥 열 발전소로부터 수득하였고, 60°C에서 밤새 건조한 후, 탄화를 위하여 200 메쉬(74 μ m)로 걸렀다. 수산화암모늄(ammonium hydroxide) 용액의 FGD-석고가 초기 반응온도 50°C에서 10 L/min의 유속으로 이산화탄소 가스(15%)와 반응하여 생산물이 생성되었다(수득률 90%). 황산암모늄 상청액을 여과한 후에, 생성물은 원심분리하고, 60°C에서 밤새 건조하였다.

[0023] 흡착제의 특성

[0024] 흡착제로 사용되는 생성물의 특성은 Cu/K α 방사를 이용하는 XRD (X'pert MPD, Philips), 주요성분에 대해서는 XRF (XRF-1700, Shimadzu), 미량의 성분(trace elements)을 위하여는 산 분해(acid digestion (HNO₃/HClO₄)) 후의 ICP-OES (Optima 5300dV, Perkin Elmer)으로 알아보았다. 흡착제 특성을 위하여 채용된 XRF 분석 및 ICP-OES 방법에서의 검출한계는 각각 0.01% 및 4.0 mg/kg이다. 입자크기 분포는 레이저 스캐터링 입자크기분석기(HELOS/RODOS & SUCELL, Sympatec GmbH)를 이용하여 측정하였다. 생성물의 표면적은 N₂ 가스의 흡착의 BET법을 이용한 표면적 및 다공성 분석기(ASAP 2010, Micromeritics)로 결정하였다.

[0025] Δ pH (=pH_{equilibrium} - pH_{initial})가 0인 지점으로 정의되는 영전하(pH_{pzc}) 점은 다음과 같은 방법으로 측정하였다: 10 mM의 NaCl 45 mL(지지 전해질)을 일련의 50ml의 코니칼 튜브로 옮겼다. 이 용액들의 초기 pH(pH_{initial}) 값의 범위는 0.01, 0.05, 또는 0.1mM의 HCl이나 0.01, 0.05, 또는 0.1mM의 NaOH를 추가함으로써 pH 2 ~ 12로 조절하였다. 총 부피가 50 mL가 될 때까지 10 mM NaCl를 더 추가한 후에, 생성물 0.1 g을 각 플라스크에 추가하였다. 부유물은 1일 또는 2일간 혼합하고, 5분 동안 5000rpm으로 원심분리한 후 pH를 측정하였다.

[0026] 배치 흡착 실험

[0027] 흡착 속도를 위한 실험을 제외하고, 모든 흡착 실험들은 150rpm의 속도로 온도가 조절된 셰이커에서 3번 시행되었다. 반응 온도는 25 ± 0.2 °C에서 일정하게 유지되었고, 반응 지속은 24시간이었다.

[0028] pH 7로 유지되는 흡착 속도를 위한 하나의 실험을 제외하고, 부유물의 pH는, 흡착제의 pH 완충 기능 때문에 모든 실험에서 반응 동안 pH 조절 없이 측정된다. 흡착제의 pH 완충 효과는 반응 전 후에 부유물의 pH로부터 예측되었다.

[0029] 흡착을 위한 실험은 4부분으로 나뉜다.

[0030] 첫 실험은 초기 흡착제 투입 양을 변화시키면서 행해진다. 흡착제는 100 mg/L Cd(II) (100 mL)을 포함한 수용액상에서 2.5 ~ 40 g/L의 범위에서 투입되었다.

[0031] 두 번째 실험은 초기 카드뮴(II) 농도를 변화시키면서 흡착 등온선(isotherm)을 얻기 위해 수행되었다. 초기 카드뮴(II) 농도는 20 mg/L씩 증가시키면서 20 ~ 200mg/L (100 mL)의 범위에서 변화되었고, 흡착제 투입량은 10 g/L이었다.

[0032] 세 번째 실험에서는, 일정한 pH(pH 7)(12시간) 및 pH 조절없이(48시간) 10 g/L의 고액비로 10 mM NaCl에서 카드뮴(II) 100 mg/L를 사용하여 흡착 반응속도 (kinetic)를 연구하였다. 시간이 지남에 따라 용액의 pH가 증가되는 양상을 보였기 때문에, pH를 7.0 ± 0.1 로 일정하게 맞추기 위해서 첨가되는 0.1M의 HCl 또는 0.1M의 NaOH의 부피량의 증가 때문에, pH 7에서의 실험은 12시간 동안만 지속하였다. 부유물은 혼합막대(stir bar)로 약 150 rpm으로 혼합하였다. 용해된 카드뮴(II) 농도를 측정하기 위하여, 각각의 다른 시간에 15mL씩을 추출해 내었다.

[0033] 네 번째 실험은 카드뮴(II) 오염된 물에서의 흡착제의 능력을 pH의 함수로서 측정하는 것이다. 10mM NaCl의 지지 전해질(background electrolyte)을 가진 100 mg/L 농도의 카드뮴(II) 용액 100 mL의 pH값은 0.01, 0.05, or 0.1 M의 HCl 또는 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, or 1.0 M의 NaOH 용액으로 전체 부피의 1%보다 적은 양으로 pH 4 ~ 11의 범위에서 조절되었고, 그 후 흡착제는 pH-조절 배지(미디엄)에 첨가되었다. 흡착제가 없는 대조군 테스트는 카드뮴(II) 흡착의 양에서 탄산염(carbonate) 또는 수산화물(hydroxide) 농도의 효과를 측정하기 위해 수행되었다. 실험군들을 0.2 μ m의 멤브레인 필터(cellulose acetate, Sartorius)로 여과하고 기기분석용 등급의 HNO₃로 산성화시킨 후에, 용해된 카드뮴(II)은 ICP-OES(Optima 5300dV, Perkin Elmer)로 분석하였다. 카드뮴의 검출 제한은 0.02 mg/L이었고, 반복실험을 포함하여 분석의 불확실성은 15% 이내이다.

[0034] 결과

[0035] 흡착제의 특성

[0036] 생성물의 입자 크기는 1 ~ 100 μ m의 범위이고 부피 평균 지름(VMD)은 4.37 μ m인데, 이는 폐석고의 VMD(27.4 μ m)보다 훨씬 작다. 각각의 탄산화 또는 카드뮴의 흡착을 위하여 폐석고 또는 생성물을 분쇄할 필요는 없었다. 이는 원광 물질과 비교하여 경제적인 뿐만 아니라 환경적으로 유리하다. N₂-BET 특이성 표면적은 3.76 m²/g이며, XRD 패턴은 주로 칼사이트로 이루어져 있고, 추가로 적은 양의 바사나이트(bassanite), 돌로마이트(dolomite), 및 머스코바이트(muscovite)를 포함하고 있다(도 1). 표 1은 칼사이트-풍부 생성물의 메이저 구성성분 및 마이너 구성성분(각각 XRF 및 ICP-OES 결과)을 요약하였다.

표 1

[0037]

Major elements	%	Trace elements	mg/L
CaO	51.64	Cd	<4.0
SO ₃	4.63	Pd	<4.0

SiO ₂	1.91	Cu	<4.0
Al ₂ O ₃	0.85	Cr	<4.0
MgO	0.57	As	<4.0
Fe ₂ O ₃	0.41	Co	<4.0
K ₂ O	0.31	Hg	<0.05
Na ₂ O	0.04		
TiO ₂	0.03		
P ₂ O ₅	0.02		
MnO	<0.01		
Ignition loss	39.59		

[0038] 산화물 형태의 칼슘이 51.64%로 전체 무게 중 가장 높으며, Cd, Pb, Cu, Cr, As, Co, 및 Hg와 같은 독성 중금속이 각각 4.0 mg/L 미만을 차지한다.

[0039] 도 2는 150rpm에서 1일 또는 2일 동안의 셰이킹 전이나 후의 2.0 g/L 생성물의 부유물의 pH를 나타낸 그래프이다. 초기 pH와 마지막 pH가 만나는 점(pH = 8.8)은 부산물의 표면이 수용액 상과 반응하는 것으로부터 수소화나 탈수소화 없이 이 pH 값에서 중성임을 나타낸다.

[0040] 도 2에서 볼 수 있는 것과 같은 1일(1d) 또는 2일(2d) 동안 수용액 상에서 생성물을 흔든 후에, 초기 pH와 마지막 pH가 만나는 점인 영전하점, ΔpH (pH_{initial} - pH_{final}) 은 8.8이다. 1일 및 2일 사이에 생성물 pH의 증대된 변화는 보이지 않았다. 이는 생성물과 물의 계면에 전하의 발달이 1 ~ 2일 동안 일정하다는 것을 보여준다.

[0041] 흡착제 투입량의 효과

[0042] 도 3은 흡착제 투입량(g/L)의 함수로서 pH 조절 없이 24시간 후의 카드뮴(II) (100 mg/L)의 제거 비율(%)을 나타낸 그래프이며, 삽입된 그래프는 흡착제 투입량의 함수로서 pH의 변화를 보여준다. 사각형 및 원 기호는 각각 초기 pH(빈 사각형) 및 마지막 pH(빈 원)를 의미한다.

[0043] 도 3은 흡착제 투입량이 2.5 ~ 40g/L의 범위에서 증가함에 따라, 제거된 카드뮴(II) (100 mg/L)의 퍼센티지가 21.5% ~ 98.2%로 증가하는 것을 보여준다. 투입량이 20g/L를 초과하는 때는 제거 퍼센티지가 100%로 일정하다. 이는 투입량이 20g/L를 초과할 때, 100 mg/L의 카드뮴이 완전하게 제거될 수 있음을 확인케 한다. 카드뮴(II) 제거와 흡착제 투입량의 관계는 증가하는 흡착제 투입량과 함께, 흡착제의 증가하는 표면적에 기인하는 흡착 사이트의 유용성 증가의 결과이다. 도 3의 삽입 그래프는 초기pH와 마지막 pH 값이 흡착제 투입량의 함수인 것을 보여준다. pH 전개 패턴은 흡착제 투입량의 함수로서 카드뮴 제거의 퍼센티지의 변화와 닮았다. 흡착제 투입량의 증가와 함께, 칼사이트의 분해는 증가하고, 그 결과 카보네이트 종의 농도가 증가하고, 결과적으로 수용액 상에서 pH가 증가한다. 흡착제 투입량이 카드뮴(II)을 제거하는데 불충분할 때 (< 70%), 초기 pH(1d 지속 전) 및 마지막 pH(2d 지속 후)의 pH 차이는 낮다(< 0.2 unit of pH). 다시 말하면, 흡착제 투입량이 12.5 ~ 40g/L로 변할 때, 초기 pH는 중성근방(~7.0)이나, 마지막 pH는 7.9로 증가했다. 이는 흡착제가 카드뮴(II)를 흡착하기 충분할 때, 카드뮴(II)이 생성물의 표면을 커버한 후 남아있는 잔여 표면적이 더 많은 데에 기인한다.

[0044] 흡착 등온선

[0045] 도 4는 카드뮴(II)의 용해된 농도의 함수로서 고정된 흡착제 투입량(10g/L)에서 1일 지속 후에 흡착된 카드뮴(II)를 나타내었다.

[0046] 초기 카드뮴(II) 농도의 함수로서 1일 지속 전후의 생성물 부유에서의 pH는 도 4의 삽입 그래프에서 나타내진다. 초기 pH는 초기 카드뮴(II) 농도의 증가(20 ~ 200 mg/L)와 함께 감소하고, 1일 지속 후 pH전개로부터의 pH 차이는 더 낮은 금속 농도에서는 더 크지만, 도 4의 포화 범위에서는 유사하다(ΔpH ~ 0.3).

[0047] 실험 데이터는 랑뮈어 및 프렌들리치 등온선 모델로 분석하였다. 랑뮈어 모델은 제한된 수의 독립적이고 동등한 흡착 사이트를 가지는 흡착제에서 흡착물의 균일한 단층 흡착을 가정하고, 그 선의 형태는 다음의 등식 (2)로 나타낼 수 있다. 프렌들리치 모델은 활성 사이트가 지수적으로 분포할 수 있으며, 흡착된 분자들은 흡

착된 분자간의 상호작용뿐만 아니라 흡착제와의 상호작용으로 무제한적인 표면 커버리지를 갖는 것으로, 그 선의 형태는 다음의 등식 (3)으로 표시할 수 있다.

[0048] 등식 (2) :
$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

[0049] 등식 (3) :
$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

[0050] 상기 식에서, q 및 Ce는 각각 1일 지속 후 흡착제 및 용액의 단위 부피당 카드뮴(II) 농도를 나타내고, K는 흡착 능력과 관련된 프렌들리치 상수, q_{max} 는 최대 흡착능이고, b 및 n은 흡착 에너지용 상수이다.

[0051] 직선 플롯 및 랑뮈어 및 프렌들리치 등온선 등식의 매개변수들은 도 5 및 표 2에 나타내었다. 도 5a 및 도 5b 는 각각 초기 카드뮴 농도 20 ~ 200mg/L의 범위에서 1.0g/L 농도의 생성물에 의하여 흡착된 카드뮴의 랑뮈어 등온선(도 5a) 및 프렌들리치 등온선(도 5b)이다.

표 2

[0052]

Langmuir	Value
q _{max} (mg/g)	8.03
b (L/g)	0.79
R ²	0.9993
Freundlich	Value
K	5.13
n	10.0
R ²	0.9829

[0053] 프렌들리치 매개변수들은 logCe의 함수로서 logq의 직선 플롯으로부터 얻을 수 있다.

[0054] 랑뮈어 모델에서 R2 의 수치(0.9993) 및 등온선의 모양으로부터, 균일한 단층 흡착이 칼사이트-풍부 생성물에 의한 카드뮴(II) 제거와 연관되어 있음을 확인할 수 있다. 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 랑뮈어 형태에서는, 흡착물의 흡착이 초기 금속 농도가 증가함에 따라 급속히 증가하다가 정체되는 것을 알 수 있다. 그 정체로부터 급속이온 농도가 증가하면서 흡착제 표면의 활성 사이트가 포화상태로 도달하였음을 알 수 있다. 생성물인 흡착제는 FGD 석고로부터 재활용된 것으로, 분쇄하거나 갈 필요가 없기 때문에 경제적 및 환경학적으로 장래성 있는 흡착제이다.

[0055] 흡착 속도

[0056] 카드뮴(II) 흡착 속도는 pH 7로 고정된 조건 및 pH 조절 시스템 없는 상황에서 각각 모니터링되었다. 도 6a는 pH 조절 없이 시간의 함수로 카드뮴(II)를 나타내었고, 도 6b는 pH 7에서 나타내었다.

[0057] 도 6a에서 볼 수 있는 것과 같이, 반응 동안 pH 변화는 전체 카드뮴(II)의 80% 이상이 흡착되는 지점에서(약 12시간) 뚜렷하다. 카드뮴(II) 제거의 효능은 초기 5분 동안이 최고이며(전체 카드뮴(II)의 약 20%), 뒤이어 1시간 까지가 높은 편이며(약 35%), 서서히 감소하여 정체된다. 초기의 높은 흡착 속도는 표면에서의 풍부한 과량의 흡착 사이트에 기인할 수 있다. 12시간 후의 pH 증가는 표면에 흡착된 카드뮴(II)이 더 깊은 구조로 확산되고 칼사이트의 용해(dissolution)가 가속화되기 때문일 수 있다. 데이비스 등에 의해 보고된 calcite (CaCO₃) (pKsp = 8.47) 및 otavite (CdCO₃) (pKsp = 11.3)의 안정화 상수와 비교하여, 카드뮴(II)에 의해 덮인 수화된 CaCO₃는 칼사이트보다 더 낮은 용해성을 가진 것으로 가정될 수 있다.

[0058] 용액 pH의 효과

[0059] pH는 흡착제뿐만 아니라 흡착물의 양성자화(protonation) 또는 탈양성자화(deprotonation)에 영향을 미침으로써 금속 흡착 행위에 중대한 영향을 미친다. 그러나, 칼사이트에 의한 금속 흡착에서 pH 효과에 대한 종래의 평가는, 오픈 시스템에서 칼사이트-물의 평형 때문에 일반적으로 효과가 없다(unavailable)는 것이었다. 5분 내에는 카드뮴(II) 흡착이 도 6에서 보는 것처럼 매우 빠르기 때문에, 반응의 시작에서부터 칼사이트-풍부 생성물을 포함하는 용액에서 일정한 pH로 조절하면서 반응을 모니터링 하는 것은 현실적으로 불가능하였다.

[0060] 도 7는 pH의 함수로서 카드뮴(II) 오염된 용액에서의 카드뮴(II) 흡착을 나타낸 그래프이다.

[0061] 특정 pH(4 ~ 11)를 가진 고의로 만들어진 카드뮴(II)으로 오염된 용액(100 mg/L)에서 pH 효과에 관하여 실험을 시행하였다. 비록 수용액 상에서 카드뮴 이온들이 용액의 초기 pH가 증가함으로써 점진적으로 제거되는 것처럼 보이지만, 흡착제를 추가하기 전에 용액에서 pH의 효과는 중요하지 않다(도 7). 카드뮴 제거는 4.0 ~ 5.0의 낮은 pH 범위에서 70%에 도달하고, pH 6.0 ~ 8.0에서는 약 80%, pH 9에서는 90%, 및 pH>9에서는 최대 100%에 도달하여, pH 6.0 이상이 바람직하다. 카드뮴(II) 제거 효능이 심지어 낮은 pH범위인 4.0 ~ 5.0에서도 제거 효율이 70%나 된다는 사실은 흡착제의 완충 효과에 기인한다. 흡착제를 추가하고 난 바로 후의 초기 pH를 도 7에 비교하였다. pH 4.0 ~ 8.0의 초기 용액의 pH는 7.0 근처까지 올라가고, pH가 9.0 이상이면 내려간다. 흡착제 추가 후 용액의 pH는 칼사이트-풍부 흡착제에 의한 카드뮴(II) 제거를 좌우하는 주요 요인인 것으로 예상된다.

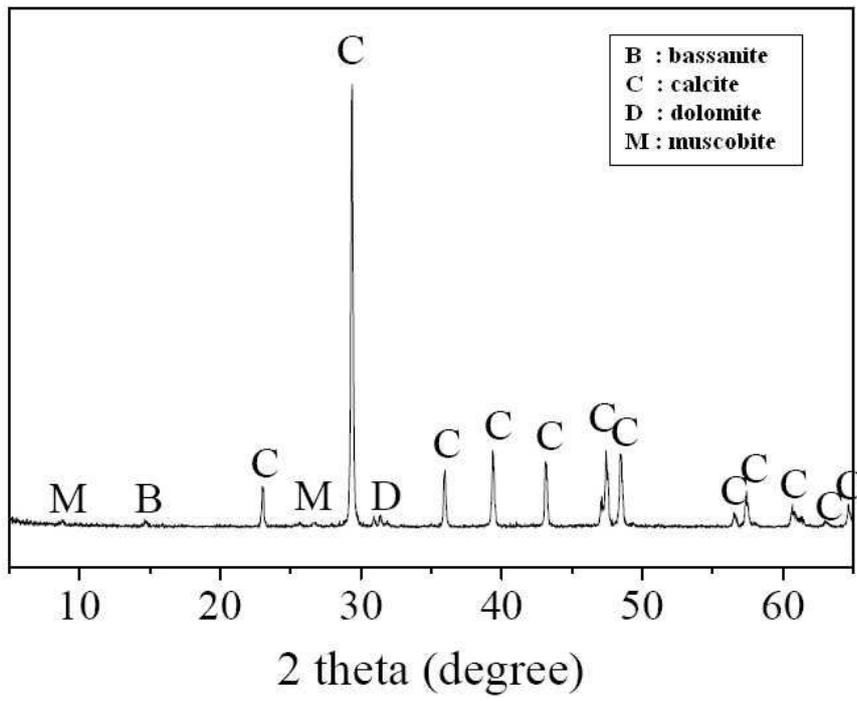
[0062] 대조군 샘플에서, 흡착제 없이, 카드뮴(II) 흡착은 pH 4 ~ 8에서 탐지되지 않았으나, pH 9부터는 눈에 띄게 증가하였다.

[0063] 결론

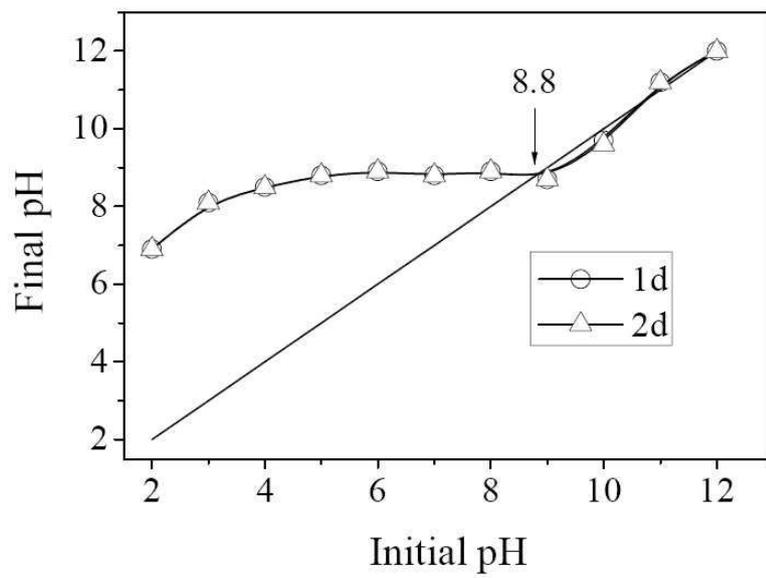
[0064] 상기 실시예는 FGD 석고를 이용하여 이산화탄소를 포집하여 얻어진 생성물의 pH완충제 및 폐수의 카드뮴 제거용 흡착제로서의 능력을 연구하기 위하여 수행되었다. 생성물은 각각 4.37 μ m, 3.76 m²/g, 및 pH 8.8에서, VMD, N₂-BET 특이성 표면적, 및 pH_{zpc}.에 의해 칼사이트-풍부 분말로서 특징지워졌다. 생성물의 카드뮴의 흡착은 흡착제 투입량, 초기 카드뮴(II) 농도, 반응 시간 및 pH 값을 달리하여 조사되었다. 카드뮴(II) 제거 퍼센티지는 흡착제 투입량이 증가함에 따라 증가되며, 20 g/L 을 초과한 흡착제 투입량이 100 mg/L의 카드뮴(II)을 제거하기 위하여 필요하다. 흡착 등온선은 랑뮈어 흡착 모델과 잘 맞고, 최대 흡착능은 8.03 mg/g이다. 카드뮴(II)은 초기 단계(5분내)에서 빨리 흡착되며, 약12시간 가까이까지 계속적으로 느리게 계속된다. 12시간 후에, 흡착 속도는 거의 일정해지며, pH는 칼사이트 용해로 인해 증가하였다. 칼사이트-물 평형 때문에, 흡착제는 미리 pH가 조절된 카드뮴(II)으로 오염된 용액에 첨가되고 pH 효과를 조사한다. 흡착제 첨가 직후에, 4 ~ 8의 용액의 pH는 circumneutral (~7.0)로 이동한다. 흡착제를 추가한 후 용액의 pH는 카드뮴(II) 흡착을 조절하는 데에 주요 인자인 것으로 가정할 수 있다. 이러한 결과들은 FGD 석고를 이용하여 이산화탄소를 포집하는 반응으로 얻은 칼사이트-풍부 생성물이 효과적인 pH 완충제이며 폐수의 카드뮴 제거용 흡착제임을 증명하는 것이다.

도면

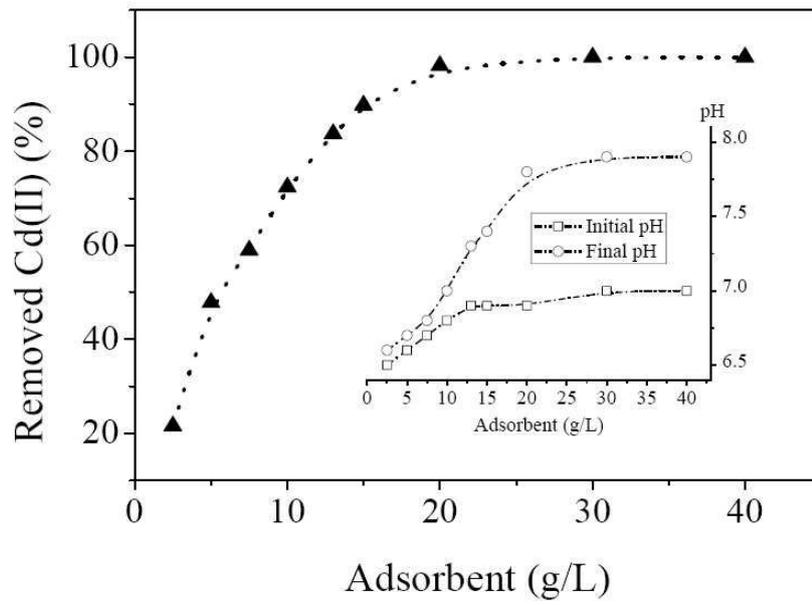
도면1



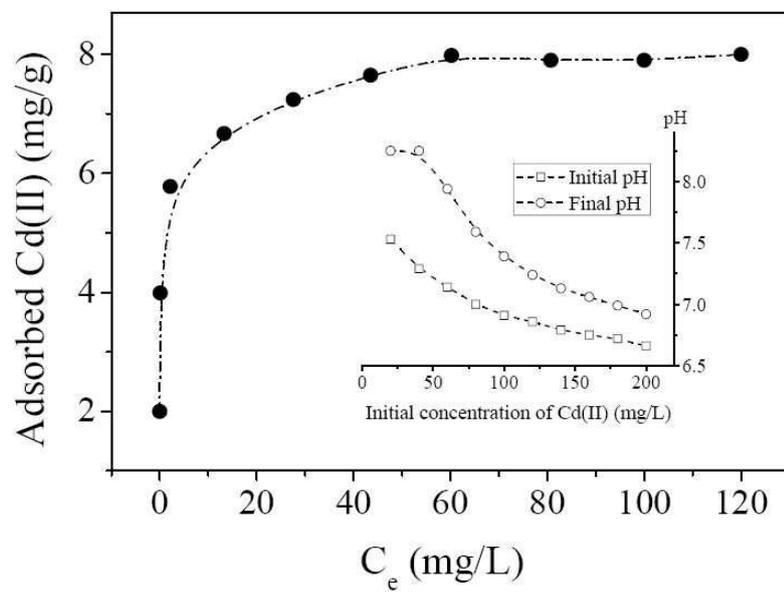
도면2



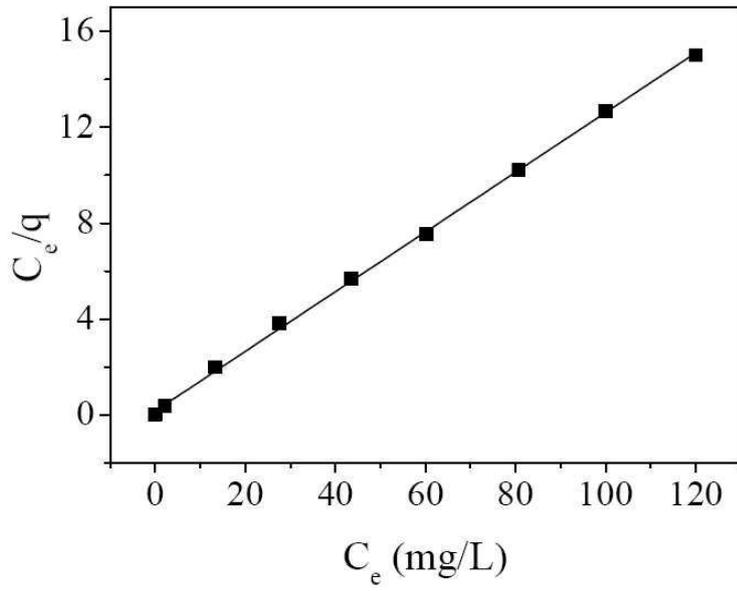
도면3



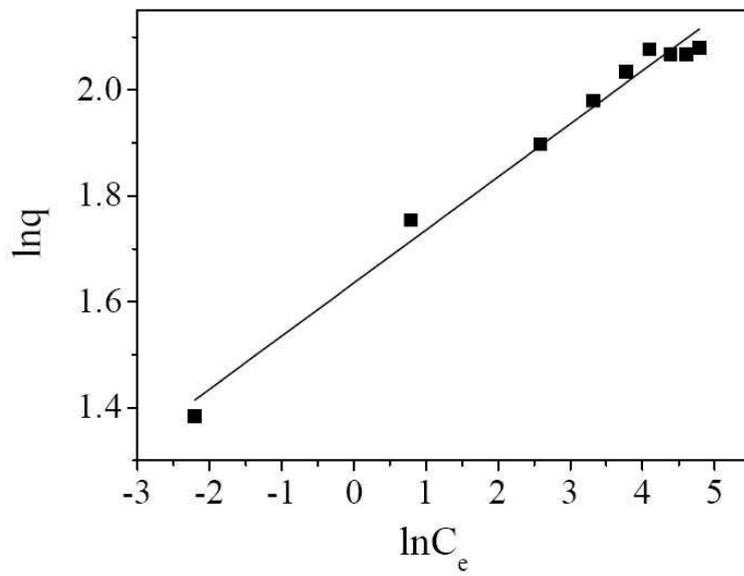
도면4



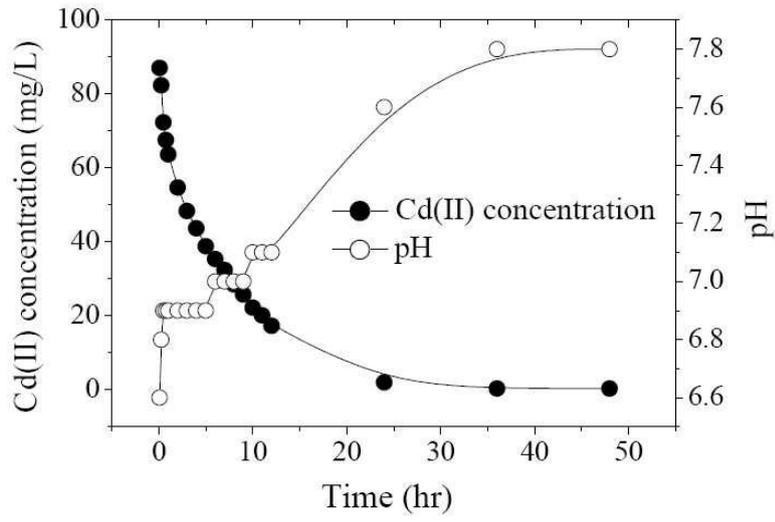
도면5a



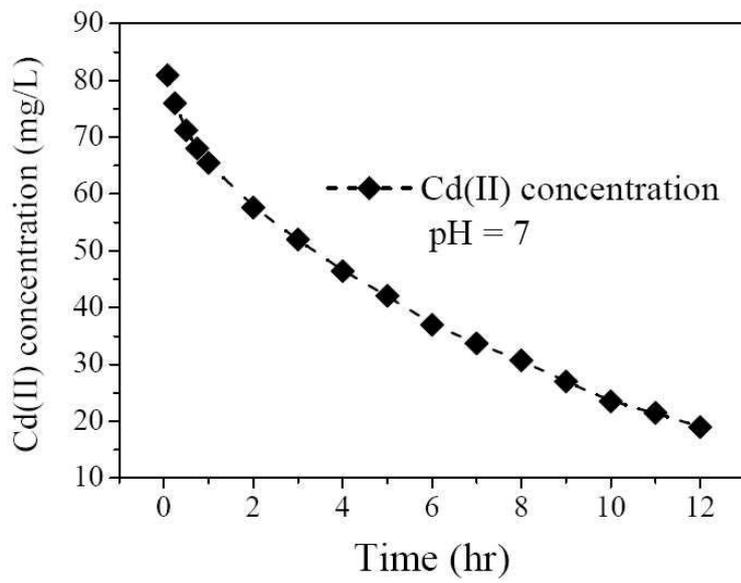
도면5b



도면6a



도면6b



도면7

