

석탄회의 중금속 흡착 특성 연구

오달영 · 조희찬

서울대학교 지구환경시스템 공학부

I. 서론

석탄은 풍부한 매장량, 저렴한 가격, 공급원의 안정성 등으로 전세계 화력발전의 근간이 되는 원료로, 국민의 생활 수준 및 에너지 소비증가에 따라 그 사용량이 계속 증가되고 있다. 화력발전소의 주요 부산물인 fly ash(이하 석탄회)는 매년 그 발생량이 증가하여 98년 기준 366만톤이 발생하였으며 이 중 32.2%인 117만톤이 재활용되고 있다.¹ 석탄회는 탄소를 다량 함유하고 있으므로 활성탄 대체제로 활용가능하며, 또한 알칼리성 물질로서 수용액상에 존재하는 금속이온들에 대한여 침전 또는 표면 전하에 의한 정전기적 흡착을 기대할 수 있다. 그리하여 본 연구에서는 국내 석탄회의 흡착성능과 특성을 알아보고자 흡착평형실험을 수행하였다. 실험에 사용된 금속이온은 아연으로 금속 이온 농도는 10 - 400mg/L, pH의 범위는 3 - 12로, 농도와 pH에 따른 배치실험이 수행되었다. 석탄회의 농도는 10g/L, 20g/L의 두 가지로 하였고, 시간에 따른 배치실험을 수행하여 석탄회의 흡착 특성을 파악하였다. 실험 결과를 Langmuir 등온흡착식으로 분석하여본 결과 적합하였으며 pH6 이상에서는 흡착율이 80%를 넘어 흡착제로서의 좋은 성능을 가지고 있는 것을 알 수 있었다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 흡착 실험

흡착 실험은 배치 실험으로 수행되었는데, 50ml 폴리에틸렌 병을 사용하였다. 우선 석탄회를 110℃에서 2시간 동안 건조시킨 후, 석탄회의 용액 내 농도가 10g/L, 20g/L가 되도록 석탄회와 증류수 50ml를 넣고 2시간동안 25℃로 고정된 수욕조 내에서 교반시켜 안정화가 되도록 하였다. 안정화 후 1M HNO₃ 와 1M NaOH를 이용하여 pH를 3-12까지 조정하였으며, 중금속을 첨가하고 2시간 동안 25℃로 고정된 수욕조 내에서 교반시켜 흡착이 되도록 하였다. 흡착이 끝난 후 여과하여 원자흡광 분석기(AAS - Perkin Elmer 3100)로 남아있는 금속 이온의 농도를 측정하였다. 이 때 안정화와 흡착에 소요되는 2시간은 미리 예비실험을 통하여 평형에 이르는 시간을 구한 것이며, 본 실험에 쓰인 중금속은 아연으로 ZnCl₂ 를 증류수에 용해하여 사용하였으며 농도는 10-400ppm이다. 또한 침전의 영향을 알아보기 위한 blank test도 함께 수행되었다.

2. Kinetics

시간에 따른 흡착율을 알아보기 위하여 위와 같은 배치 테크닉을 이용하여 실험하였다. 50ml의 폴리에틸렌 병에 석탄회와 증류수를 넣고 안정화시킨 후 50ppm의 아연 이온을 첨가하여 흡착을 수행하였다. 석탄회의 농도는 5, 10, 20g/L가 되게 하였으며, 이 때 pH는 6, 온도는 25℃로 유지하였다. 이들을 수욕조에 교반시키면서 미리 정해놓은 시간 간격에 따라 여과한 후 남아있는 금속 이온의 농도를 측정하였다.

[연락처] (우) 151-742 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1 서울대학교 지구환경시스템공학부 자원재활용 연구실,
Tel. : 02-880-5800, Fax. : 02-871-8938, E-mail : kurt029@snu.ac.kr

III. 결과 및 고찰

1. 침전

석탄회를 첨가하지 않고 pH만을 조정된 실험에 의한 침전의 결과를 각각 pH와 농도에 대해 알아보면 Zn의 ZnOH₂ 로의 침전은 pH가 7이상일 경우 두드러지기 시작하여, 12정도에서는 거의 대부분 침전하는 것을 알 수 있었다.(fig.1)

2. 흡착

1) Effect of pH and Concentration

pH가 증가할수록 Zn의 제거율을 증가한다.(fig.2) 특히 pH6을 넘어서면 제거율을 급격히 증가하는데 이는 석탄회의 표면이 알칼리성 환경에서 음전하를 띠어 금속이온을 전기적으로 흡착하며 또한 침전의 영향도 받게 되기 때문이다. Zn의 농도변화에 따른 제거를 살펴보면 농도가 증가함에 따라 제거율은 감소함을 알 수 있다.(table. 1)

2) Langmuir isotherm

Langmuir isotherm은 흡착 반응을 기술하는 가장 보편적인 방법 중의 하나로 광물에 흡착된 양이온의 농도의 역수와 물에 녹아 있는 양이온의 농도의 역수는 서로 일차 선형 관계를 가짐을 나타낸다.

Langmuir isotherm은 다음식으로 표현된다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0}$$

C_e (mg/L)는 Zn의 흡착 후 용액 내 농도이며, q_e (mg/g)는 석탄회 내 흡착된 양이다. 또한 Q^0 와 b 는 Langmuir 상수이다. 결과에 대하여 C_e/q_e vs C_e plot을 하여보면 fig.3와 같으며 선형성을 잘 대표하고 있어 Lanmuir isotherm을 잘 따르고 있음을 알 수 있다. 각 pH에 따른 Lanmuir 상수값들은 table.2와 같다.

3. Kinetics

석탄회 5, 10, 20g/L에 Zn 50mg/L를 흡착시킨 결과 48.2 - 99.4%에 이르는 흡착율을 보였다. Zn의 흡착은 초기에 매우 빠르게 일어나며 2시간이 지나 평형을 이루었다.(fig.4)

Zn의 흡착율은 Lagergren식(1898)

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_{ad}}{2.303} t$$

에 의하여 결정될 수 있는데² q_e 와 q (both in mg/L)는 Zn의 평형 후와 시간 t 에서의 흡착된 양이다. K_{ad} 는 흡착율 상수로 각기 다른 석탄회 양에 따른 $\log(q_e - q)$ 와 t 의 그래프가 fig.5와 같다. 각각의 기울기 값에 의하여 K_{ad} 값을 구하면 ash 5g/L - 4.58×10^{-3} , ash 10g/L - 5.66×10^{-3} and ash 20g/L의 경우 7.13×10^{-3} 이었고, 단위는 min^{-1} 이다.

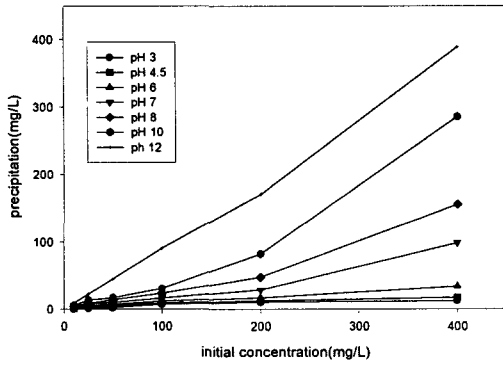


fig. 1 Precipitation vs. pH plot of zinc

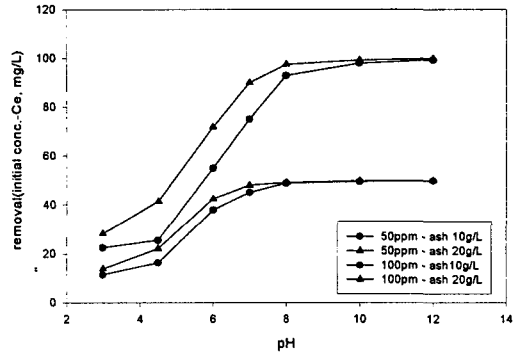


fig. 2 Removal of Zn at varying pH

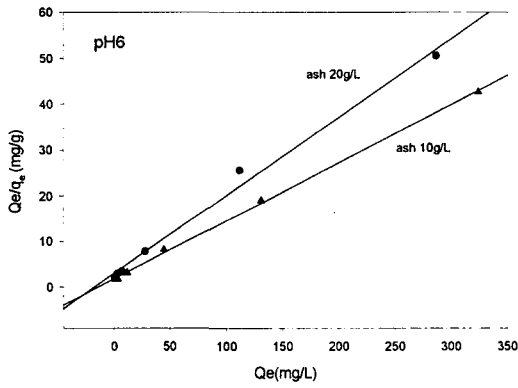


fig. 3 Adsorption isotherm at pH 6

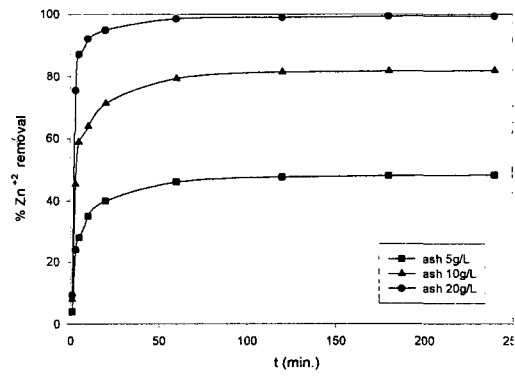


fig. 4 Equilibrium of adsorption of Zn on fly ash

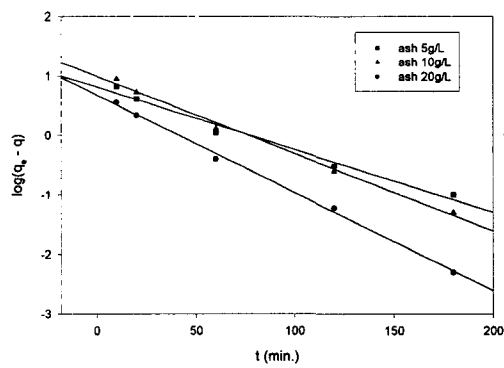


fig. 5 Lagergren plot for the removal of Zn on fly ash

table.1 Removal after adsorption of Zn on fly ash(%)

adsorbent dosage	pH	3	4.5	6	7	8	10	12
	농도							
ash 10g/L	10	27.00	34.20	85.79	91.40	98.20	99.10	99.90
	25	25.90	34.10	85.04	91.20	98.08	99.12	99.78
	50	23.30	33.02	76.00	90.32	97.76	98.92	99.67
	100	22.62	25.67	55.02	75.00	93.00	97.90	99.30
	200	14.03	17.34	34.39	53.88	77.32	92.17	98.88
	400	7.12	9.34	19.00	34.51	63.49	87.41	98.27
ash 20g/L	10	30.60	42.00	90.00	97.10	99.00	99.70	99.90
	25	30.04	36.76	87.20	96.80	98.68	99.44	99.86
	50	27.94	44.44	85.00	96.00	98.26	99.58	99.86
	100	28.33	41.43	71.80	90.00	97.46	99.18	99.84
	200	17.18	25.84	43.84	58.33	83.84	94.84	99.28
	400	9.13	14.09	28.33	37.08	72.84	90.59	98.67

table. 2 Langmuir constant of adsorption of Zn on fly ash

adsorbent dosage	pH constant	3	4.5	6	7	8	10	12
ash 10g/L	b(L/mg)	0.014	0.016	0.071	0.060	0.098	0.178	0.671
	Qo(mg/g)	3.505	4.488	7.868	14.395	26.046	36.724	44.886
ash 20g/L	b(L/mg)	0.013	0.014	0.058	0.133	0.140	0.340	1.453
	Qo(mg/g)	2.280	3.521	5.855	7.482	14.832	18.621	21.337

참고문헌

1. 한국전력공사
2. Hiemenz, P. C. : Principles of Colloid and Surface chemistry, 2nd ed., Marcel Dekker, INC. New-York(1987)
3. Khare, S. K., Panday, K. K., Srivastava, R. M. and Singh, V. N. : Removal of Victoria Blue from Aqueous Solution by fly ash, Chem. Tech. Biotechnol. Vol. 38, pp.99-104 (1987)
4. Gupta, G. S., Prasad, G. and Singh, V. N. : Removal of Chrome Dye from Aqueous Solution by Mixed Adsorbents : Fly ash and Coal, Wat. Res. Vol. 24. No. 1, pp. 45-50 (1990)
5. Viraraghavan, T. and Rao. G. A. K. : Adsorption of cadmium and chromium from wastewater by flyash, Envi. Sci. Health A26(5), pp. 721-753 (1991)
6. Diamadopoulos, E., Ioannidis, S. and Sakellaropoulos, G. P. : As(V) Removal from Aqueous Solution by Fly Ash, Wat. Res. Vol. 27. No. 12, pp. 1773-1777 (1993)
7. Srivastava, S. K., Gupta, V. K. and Mohan, D. : Kinetic parameters for the removal of lead and chromium from wastewater using activated carbon developed from fertilizer waste material, Envi. Modeling and Assesment 1, pp. 281-290 (1996)
8. Gupta, V. K., Rrastogi, A., Dwivedi, M. K. and Mohan, D : Process development for the removal of Zinc and cadmium from wastewater using slag-a blast furnace waste material, Separation Science and Technology Vol. 37, pp. 2883-2912 (1997)