

도시쓰레기 소각재 용융슬래그로부터 P형 제올라이트 합성

배인국, 이성기*, 장영남, 채수천, 류경원**
한국지질자원연구원, 과학기술연합대학원, 충북대학교

Synthesis of P-type Zeolite Using Melting Slag from Municipal Incineration Ash

I.K. Bae, S.K. Lee*, Y.N. Jang, S.C. Chae, K.W. Ryu**
KIGAM, UST*, Chungbuk University**

I. 서론

도시 쓰레기를 소각 처리하여 단순 매립할 경우, 소각재 내에 함유되어 있는 중금속, 다 이옥신류의 용출에 의한 환경오염 가능성이 있다. 그러나 소각재를 용융처리하면, 에너지 소모량은 많지만 유해성 유기물질은 완전히 분해되고 중금속은 용융과정에서 안정화되므로 환경오염의 가능성이 축소되고, 또한 재활용할 수 있는 등 장점이 있다. 도시소각재를 용융한 용융슬래그 (이하, 용융슬래그로 약함)는 콘크리트용 세골재 및 로반재 등으로 재활용되고 있다. 그러나 용융 시, 다량의 에너지가 필요하여 고비용이 요구되기 때문에, 도시소각재의 용융처리가 아직 본격적으로 상용화되지 못하고 있다. 따라서 도시소각재의 용융처리의 상용화 측면에서 용융슬래그를 고가의 고기능성 기능재료로서 개발하여 재활용되는 연구가 절실히 요구되고 있다. 소각재를 용융시키면 알루미늄 규산염 (alumino-silicate)계의 활성도가 높은 유리질이므로 제올라이트를 형성시키기 위한 Al 및 Si 성분의 공급원으로 활용이 가능하다.

제올라이트는 고순도 시약을 사용하여 최초로 합성된 이레 (Linde A 제올라이트), X-형, Y-형, ZSM-5 등 150여 종에 달하는 합성상이 개발되었다¹⁾. 그러나 보다 경제적인 제조법을 개발하기 위해 천연물질 혹은 산업폐기물, 예를 들면, 고령토¹⁾, 벤토나이트²⁾, 할로이사이트³⁾, 석탄회⁴⁾, 유리폐기물⁵⁾, 용융슬래그⁶⁾ 등을 사용한 제올라이트 합성연구가 활발히 이루어져 왔다.

본 연구에서는 국내에서 산출되는 도시 소각재 용융 슬래그를 출발물질로 사용하여 단일상 P형 제올라이트의 최적 합성조건을 확립하고자 하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 사용된 용융슬래그는 도시소각재를 용융할 때 광재로서 고철을 사용하였으므로 용융슬래그 내에는 많은 철분이 함유되어 있다. 용융 슬래그를 EDAX (Fig. 1a) 및 XRD (Fig. 1b) 분석을 통하여 관찰한 결과, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O 및 CaO 등이 주성분인 비정질 물질 (glass)과 함께 결정질로서 자철석 및 FeO로 구성되어 있었다. 수냉되어 수분을 함유하고 있는 용융슬래그를 90°C에서 약 1시간 정도 건조한 후, 불밀에 의해 분쇄한 200매쉬 이하의 미분체로 제조하여 출발물질로 사용하였다.

용융슬래그에서 제올라이트 합성 시, 부족한 Na₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂ 성분은 알루미늄산소다 (L) 및 규산소다 (D)를 통하여 보충하였다. 알루미늄산소다는 밀폐된 유리용기에 NaOH/Al(OH)₃의 비를 1.2, 그리고 물과 고체의 비를 약 1 : 1로 혼합하여 약 120~130°C에서 투명한 액체가 될 때까지 끓여서 약 30분간 반응하여 제조하였다. 규산소다 용액은 상업적으로 국내에서 제조된 SiO₂ 28~30 wt.%, Na₂O 9~10 wt.% 및 H₂O 60~62 wt.% 조

성의 것을 사용하였다.

반응용기는 5리터 용량의 유리용기를 사용하였고 그 모식도는 Fig. 2a에서 보여 주고 있다. 합성실험은 Henmi⁷⁾의 방법을 기초로 하여 다음과 같이 실행하였다. 용융슬래그, 규산소다 용액 및 알루미늄산소다 용액을 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.4\sim 4.3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 62\sim 94$ 및 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.51\sim 0.67$ 의 조성 범위로 첨가하고, 반응온도 $80\sim 83^\circ\text{C}$ 정도의 저온 상압 하에서 회전속도 $180\sim 200\text{rpm}$ 로 연속교반하면서 약 5~70시간 동안 반응시킨 후, 반응물을 반응로 및 반응용기로부터 배출하여 실온까지 방냉하였다. 냉각된 시료를 증류수와 함께 10분간 진탕하고, 원심분리하는 과정을 반복하여 반응물의 pH가 12 이하가 되도록 수세하였고 최종적으로 씻어낸 반응물을 90°C 의 건조기 내에서 20~30 시간 동안 건조하였다. 처음에 원심분리에 의해 고체와 분리된 반응 후의 용액은 재사용되었으며, 그 공정도는 Fig. 2b와 같다.

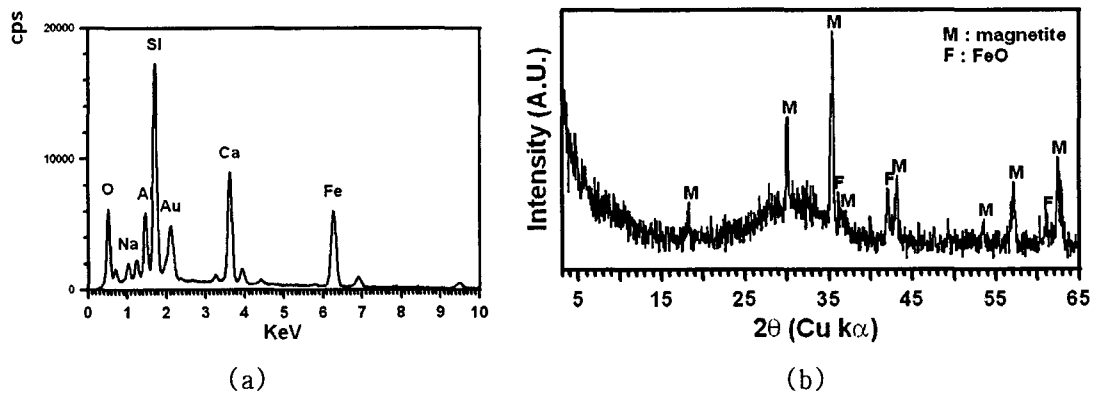


Fig. 1. EDAX spectrum(a) and XRD pattern(b) of melting slag from the municipal incinerated ash.

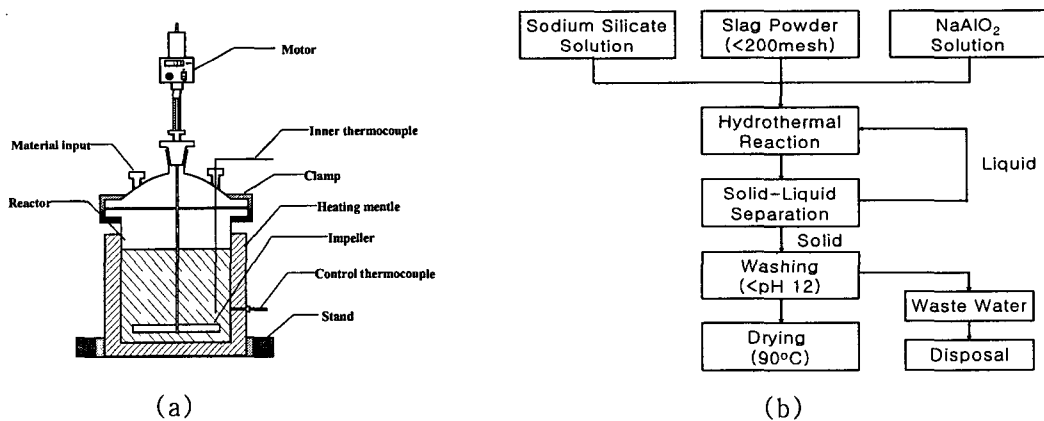


Fig. 2. The apparatus(a) and synthetic process(b) for the production of P type zeolite using melting slag.

III. 결과 및 고찰

Fig. 5는 용융슬래그, 알루미늄산소다의 양을 일정하게 하고 규산소다의 양을 변화시키면서 반응시간 15시간 동안 수열반응시킨 생성물의 XRD 패턴 및 SEM 사진이다. 규산소다의 양이 증가함에 따라 P형 제올라이트의 결정도가 증가하며, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 4.0$ 에서 P형 제올라

이트가 관찰되었고, 약 4.3에서 단일상의 P형 제올라이트를 합성할 수 있었다.

Fig. 6은 반응시간을 변화시키면서 수열반응시킨 생성물의 XRD 패턴 및 SEM 사진이다. 반응시간이 10시간에서 P형 제올라이트가 비로써 합성되었고 15시간에서 우수한 결정도를 갖는 단일상의 P형 제올라이트가 합성되었다.

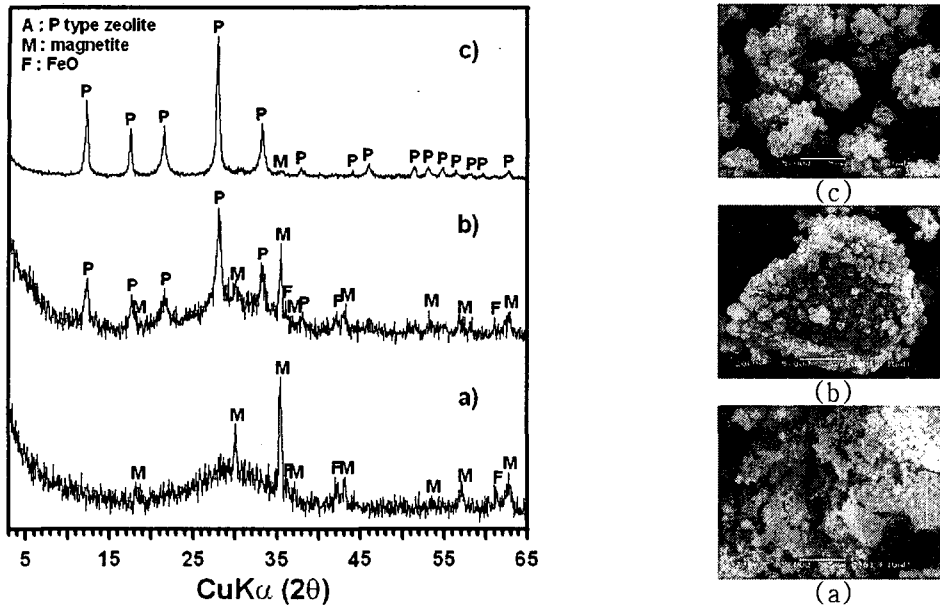


Fig. 5. XRD patterns and SEM photographs of product reacted from slag depending composition ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). a) 2.4, b) 4.0, c) 4.3.

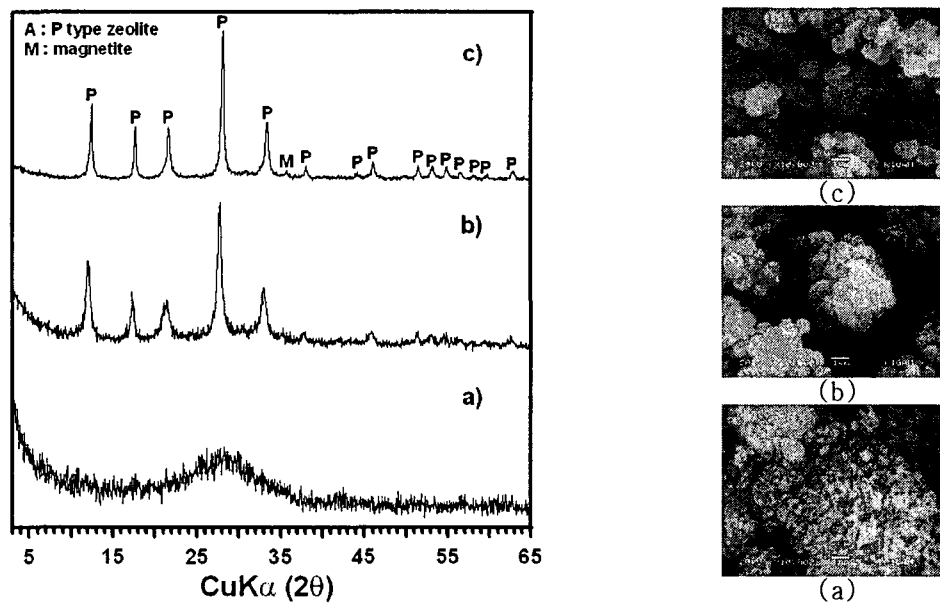


Fig. 6. XRD patterns and SEM photographs of product reacted from slag depending reaction time. a) 5h, b) 10hr, c) 15hr

IV. 결론

본 연구에서는 국내에서 산출되는 도시 소각재 용융 슬래그를 이용하여 수열법으로 우수한 단일상의 P형 제올라이트 합성하였다. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.3\sim 3.5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 62\sim 69$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5\sim 0.6$ 의 조성 범위에서 반응온도 $80\sim 83^\circ\text{C}$ 정도, 회전속도 $180\sim 200\text{rpm}$ 및 반응시간이 15시간 이상에서 결정도가 우수한 단일상의 P형 제올라이트를 합성할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 자원재활용기술개발사업의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

V. 참고문헌

1. Breck, D.W. (1974) Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sones, New York, 313-320.
2. Saric, S., Fils, S., Zajc, A., and Drzaj, B. (1980) Symposium of technology of manufacture of petrol and gas, Zadar.
3. 정필조 등, (1990) 한국산 할로이사이트로부터 세제보조용 제올라이트 제조법, KR 90-1488.
4. 진지영, 문희수, 장영남, (1999) 석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성, 자원환경지질학회지, 32, 575-584.
5. 장영남, 배인국, 채수천, 유경원, (2001) 브라운관 후면유리폐기물을 이용한 제올라이트 합성, 한국자원환경지질학회지, 34(2)
6. 장영남, 채수천, 배인국, 류경원, (2005) 소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A의 합성, 한국광물학회, 18(1), 11-17.
7. Henmi, T., 1987, "Increase in Cation Capacity of Coal Fly Ash by Alkali Treatment," *Clay Sci.*, 6, 277-282.