

정수슬러지를 이용한 오염 환경 복원을 위한 Zeolite 합성 연구

유광석, 한기천, 한동윤, 조계홍, 안지환, 김환*
한국지질자원연구원, 서울대학교*

Synthesis of zeolite using sludge from water purification plant to use as a environmental remediation material

Kwang-suk You, Gi-chun Han, Dong-yu Han, Kye-hong Cho, Ji-whan Ahn, Hwan Kim*
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Seoul National University*

1. 서론

국내 정수장에서 발생하는 정수슬러지는 SiO_2 의 함량이 높으며, 특히 금속 여과법에 의존하는 현재의 정수공정에서는 알루미늄계 응집제 등의 첨가로 인하여 Al_2O_3 와 금속 화학제의 성분이 높은 성상을 가진다. 이렇게 발생하는 정수 슬러지는 대부분이 매립 및 해양 투기 되고 있으며, 일부 재활용 되고 있으나 그 양은 매우 미비하다. 최근 선진국에서는 원예배양도, 하천 정화용 인 흡착제 등의 환경 복원용 소재로 활용하는 연구가 진행되고 있으나, 국내의 경우, 정수슬러지를 이용한 소재 개발 측면에서는 아직 상세한 계획들이 수립되어 있지 않으며, 성공 사례 또한 거의 전무한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 정수슬러지의 재활용을 위한 방안으로서 토질 및 수질 오염 환경 복원 소재인 Zeolite 합성 연구를 행하였으며, 본 연구를 통해 정수슬러지로 부터 Zeolite의 최적 합성 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 실험에 사용된 정수 슬러지는 김해시 정수장에서 9-10월에 발생하는 슬러지로써, 함수율은 41.26%, 유기물의 함량은 3.6%로 나타났다. 함수율은 100℃에서의 강열감량된 수치로 나타냈고, 유기물의 함량은 60℃에서의 감량으로 계산하였다. 표 1에서는 본 실험에 사용된 정수슬러지의 화학 조성을 나타내고 있다.

표 1. 정수슬러지의 화학 조성

성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI	Total
함량 (wt. %)	29.21	20.65	0.32	3.31	0.73	0.90	0.24	1.03	0.14	0.51	41.26	98.30

표 1에서와 같이 정수슬러지를 구성하고 있는 성분 중에 SiO₂가 가장 높게 나타났고, 다음으로 Al₂O₃의 함량이 20.65%로 높게 나타났다. SiO₂/Al₂O₃의 몰 비는 1.5로 Zeolite 합성이 가능할 것을 판단된다. 그림 2는 정수슬러지의 광물상을 나타낸 XRD pattern 와 입자 형태를 나타내고 있다. 분석 결과, 정수 슬러지를 구성하고 있는 SiO₂는 quartz로 나타났으며, 비정질 화합물을 다량 함유하고 있는 것을 알 수 있다. SEM 사진에서도 다량의 비정질이 관찰되어 지고 있으며, 그 형태도 매우 불규칙적인 것을 알 수 있다.

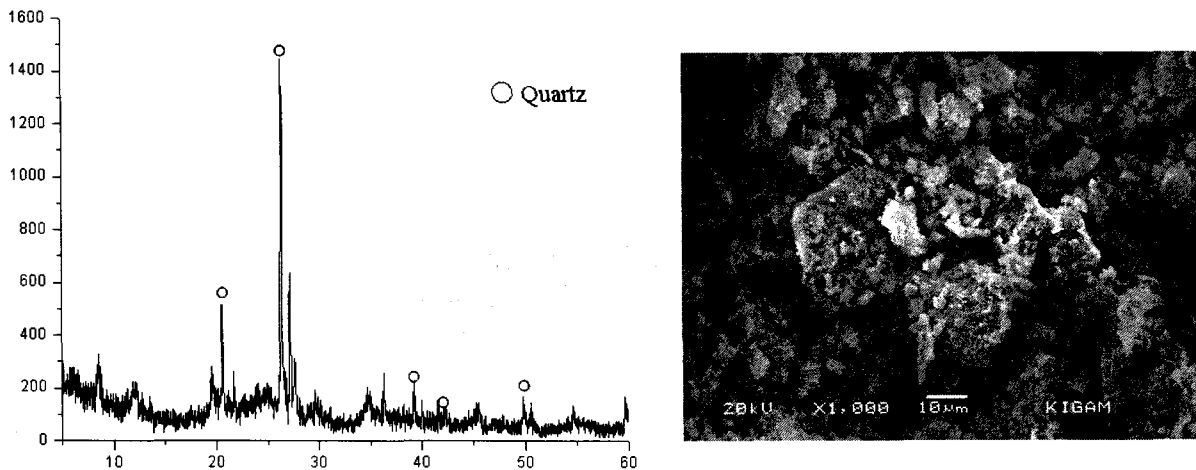


그림 1. 정수슬러지의 XRD patterns와 morphology.

2.2 실험 방법

정수슬러지를 수거하여 100℃에서 24시간 건조한 시료와 건조 후 다시 600℃에 1시간 가열한 시료를 본 실험에 사용하였다. 600℃ 가열은 정수슬러지에 함유되어 있는 유기물들을 제거하기 위한 것으로 문헌에 의하면, 600℃ 온도에서 유기물이 완전히 제거되는 것으로 보고되고 있다. 건조 및 가열 처리된 시료를 분쇄 밀을 이용하여 100µm 이하로 입도를 분쇄하여 제올라이트 합성 원료로 사용하였다. 상기의 전처리를 한 정수슬러지를 알칼리 용액인 수산화나트륨(NaOH) 용액에 첨가한 후 알칼리 수열 합성법을 이용하여 제올라이트를 합성하였다. 제올라이트 합성 기구는 크게 원료의 용해, 응축 및 겔화, 결정화의 3단계로 나눌 수 있다. 이와 같은 반응 기구는 알칼리 용액의 농도, 반응 시간, 반응 온도에 의해 크게 영향을 받는다. 본 연구에서는 NaOH 농도와 반응 온도를 달리하여 합성되는 제올라이트의 생

성 상 변화를 관찰하였다. NaOH의 농도는 1, 2, 3, 4, 5M로 조절 하였으며, 합성 온도는 80, 100, 120, 150℃로 하였다. 이때 사용된 반응 용기는 반응기 내부가 테프론으로 코팅된 스테인레스 스틸 반응기를 사용하였다. 합성 시간은 모두 24시간으로 하였으며, 반응이 끝난 후 합성된 생성물은 증류수로 충분히 세척된 후 80℃에서 건조되었다. 이렇게 얻어진 생성물의 생성 상 및 결정 형태는 XRD와 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 토론

그림 2는 100℃에서 24시간 건조된 시료를 이용하여 합성된 생성물으로써, 반응 온도 80℃에서 NaOH 농도에 따라 합성된 생성물의 XRD pattern 변화를 나타내고 있다. 이 경우 NaOH의 농도가 2M 이상에서 Hydroxy-sodalite이 생성되고 있는 것을 알 수 있다. 그림 3은 600℃에서 유기물을 제거한 후 NaOH 농도에 따라 반응 온도 80℃에서 합성된 생성물의 XRD pattern 변화를 나타내고 있다. 유기물을 제거한 후 합성한 시료에서는 Zeolite A이 합성된 것을 알 수 있다. 그러나 NaOH 농도가 증가함에 따라 생성물이 Zeolite A이 Hydroxy-sodalite으로 상 전위가 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 본 연구 결과를 통해 수열 합성 조건인 NaOH의 농도와 함께 수열합성 전 과정에서의 가열 처리가 제올라이트의 생성 상에 깊은 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

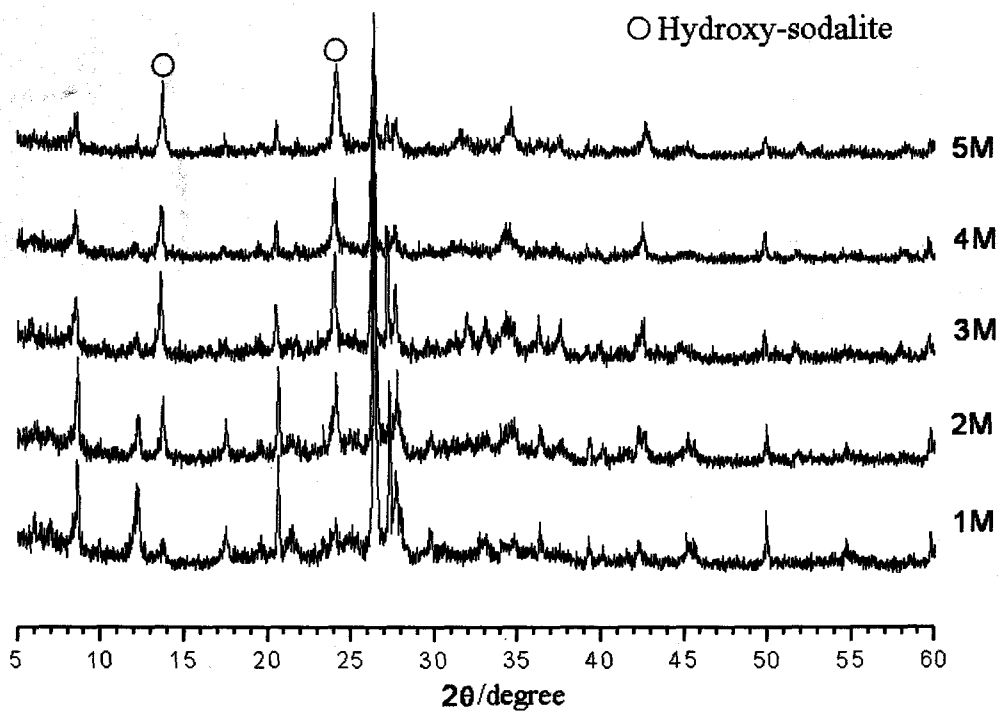


그림 2. NaOH 농도에 따른 생성물의 XRD patterns

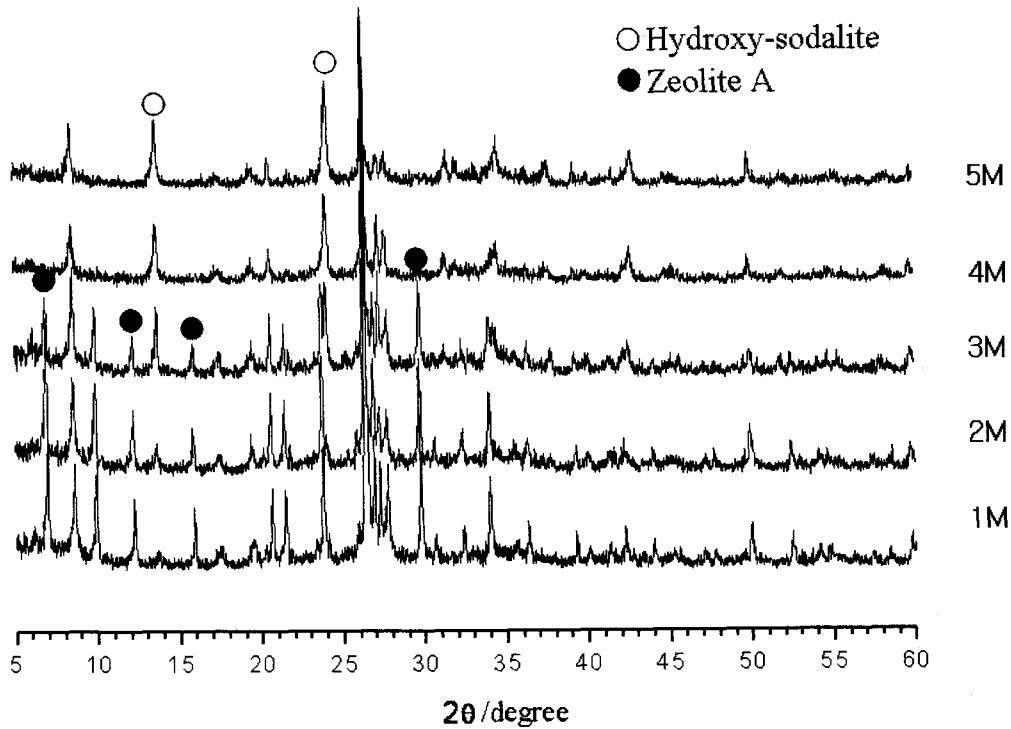


그림 3. NaOH 농도에 따른 생성물의 XRD patterns

수열합성 중의 반응 온도를 높인 경우에도 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

그림 4는 제올라이트 합성에 사용된 시료와 100°C에서 건조된 시료를 이용하여 합성된 Hydroxy-sodalite, 600°C에서 가열된 시료로부터 합성된 Zeolite A의 형상을 나타내고 있는 SEM 사진이다. 그림에서와 같이 Hydroxy-sodalite의 경우 정수슬러지 입자 표면에 치밀한 조직을 갖고 생성되었으며, 결정성은 비교적 낮은 것으로 나타났다. 그러나 Zeolite A 형의 경우, Cubic 형의 비교적 결정성이 높은 성상을 갖고 있는 것으로 나타났다.

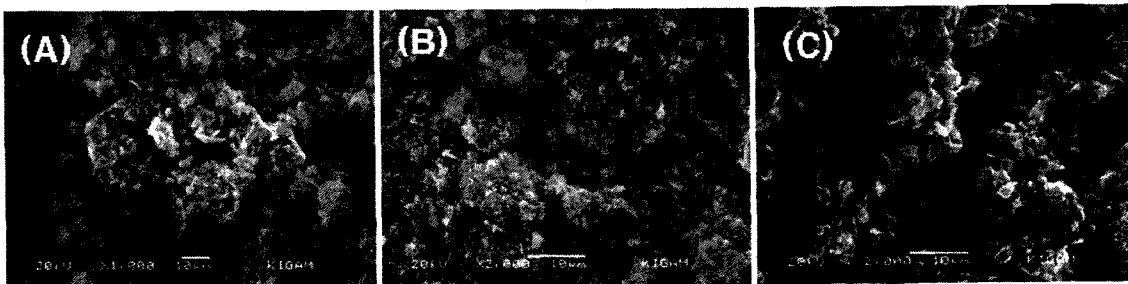


그림 4. 정수슬러지 원시료(A)과 Hydroxy-sodalite (B), Zeolite A(C)의 SEM 사진.

4. 결 론

김해시 정수장에서 발생하는 정수슬러지를 수열합성 조건 하에서 제올라이트를 합성한 결과 제올라이트의 일종인 Hydroxy-sodalite과 Zeolite A를 합성할 수 있었다. 특히 제올라이트 상 전위는 합성 용액인 알칼리 용액의 농도에 크게 영향을 받았다. 또한 합성 전 단계에서 가열 전처리가 제올라이트 상에도 영향을 미치는 것을 나타냈다. 특히 600℃에서 가열된 시료로부터 합성된 Zeolite A가 합성되었는데, 이는 유기물이 제거와 가열 처리에 따른 정수슬러지의 물리/화학적 성질의 변화에 의한 것으로 사료된다. 이에 대한 연구는 앞으로 더 진행할 예정이다.

참고 문헌

백명석, 양창룡, 김동민 “서울시 정수슬러지 발생량 및 처분에 관한 연구” 대한 환경공학회 추계 학술 발표 논문 초록집, 1994

B.E. Burriss and J.E.Smith, Management of water treatment plant residuals for small communities, USEPA Technology Workshop, 1999

USEPA, Technology transfer handbook, management of water treatment plant residual, EPA/625/R-95/008, April 1996