

화력발전소 비산회를 이용한 제올라이트합성

김재환 · 연익준 · 김광렬
충북대학교 공과대학 환경공학과

Synthesis of zeolite from power plant fly ash

Jae-Hwan Kim · Ik-Jun Yeon · Kwang-Yul Kim
Dept. of Environmental Engineering, Chungbuk Nat'l Univ.

Abstract

A study on the synthesis of zeolite from bituminous coal ESP fly ash as a raw material, which was emitted from the power plant, was carried out to reduce environmental problems and reuse of the industrial wastes. Bituminous coal fly ash was used as the source of silica and alumina. Zeolite was synthesized by hydrothermal reaction in aqueous NaOH solution with sodium aluminate as additive.

The objective of this study is to elucidate the effect of several experimental variables on the synthesis of zeolite. The effects of pre-roasting temperature, mixing speed, leaching alkalinity, and molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of the products were investigated.

The synthesized zeolite was proved to be NaA, which is known as 4A type, by comparing with SEM images, and X-ray diffraction analysis. And also we know that the transformation of zeolite A takes place into other types of zeolites, i.e. Hydroxysodalite, zeolite P, with the variation of leaching alkalinity.

I. 서 론

제올라이트는 결정성 규산 알루미늄의 총칭으로서, Si와 Al원자를 중심으로, 그 주위에 4개의 산소가 배위결합을 이루고 있는 SiO_4 와 AlO_4 의 사면체를 기본구조로 하고 있으며¹⁾ 이러한 화학적 구조의 특이성과 분자체 크기에 따른 분리 효과가 밝혀진 이후 선택적 분자 흡착, 이온교환, 촉매, 이성화반응 등 공업적으로 응용 분야가 급속히 넓혀져 왔다. 제올라이트는 각 결합단위의 형태에 따라 크게 A형과 X, Y형 그리고 펜타실(Pentasil)형으로 구분되며²⁾, 또한 제조 방법에 따라 gel-based zeolites와 clay-based zeolites의 두 가지 형태로 구분되는데³⁾ clay-based zeolites는 주로 고령토⁴⁾나 Husk ash⁵⁾등 함알루미늄물질을 출발물질로 한다.

한편, 비산회는 연소로의 형태에 따라 배출형태가 다르고 또한 포집되는 위치에 따라 바닥회와 비산회로 구분되며 각각 회의 배출량, 물리화학적 특성 등이 달라지게 된다. 그러나 국내 화력발전소의 경우 거의 대부분 미분탄 연소방식을 채택하고 있어 전기집진기(ESP)에서 배출되는 비산회가 일반적으로 총 석탄회의 75~90%를 차지하고 있으며 향후 국내에서 비산회의 배출량은 에너지 수요증가와 함께 크게 증가될 것으로 예측된다.

이와같이 유연탄회의 발생량이 증가하는 추세에 따라 현재 일부의 발전소에서는 석탄회의 효율적인 이용과 처분방법에 대하여 다각적인 연구와 시도를 하고 있으며, 그 결과 시멘트 원료중 점토 대체물질 그리고 건축, 토목 분야에서 극히 일부 이용되고 있으나 대부분의 석탄회는 현재까지 주로 매립 처분되고 있는 실정이다. 국내 발생 유연탄회의 재활용율은 약 11% 정도에 불과한 반면 영국,

프랑스, 독일 등 유럽 여러 나라들은 70년대 말에 이미 50%를 넘어섰음⁶⁾을 비교해 볼 때 석탄회의 재활용에 대한 연구는 매우 저조한 실정이라고 할 수 있다. 또한 석탄회는 미세 결정성화합물로 운반, 수송, 저장, 매립시 생물체들의 호흡기관에 대한 유해성 문제⁷⁾와 화학 성분의 침출에 의한 토양 및 수질오염 문제 등을 야기시킬 수 있다.

따라서 본연구에서는 매립에 따른 환경오염문제를 감소시키고 폐기물의 자원화를 위해 석탄회중 유연탄 비산회의 활용을 증대시키기 위한 시도로 비산회의 주성분인 실리카 및 알루미늄 등을 반응원료로 하여 수열반응으로 제올라이트를 합성하고, 합회발분의 열분해를 위한 가스온도와 알칼리도가 제올라이트의 입자 형태와 크기 및 결정화수율에 미치는 영향 등에 대하여도 검토하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시 료

1.1. 시료의 분석

시료는 충남 보령화력발전소의 전기집진기에서 포집된 비산회를 사용하였다. 시약으로 NaOH(Shinyo Co., Ltd)와 NaAlO_2 (Junsei Co., Ltd)는 모두 특급시약을 사용하였으며 시료중 강열감량과 수분은 KS⁸⁾⁹⁾에 따라 분석하고 나머지 화학성분들은 ICP로 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 시료의 평균입径은 22.24 μm 이었다.

Table 1. Chemical Compositions of Bituminous Fly Ash

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	SO_3	LOI.	Moist.	others
wt %	54.8	25.3	0.68	4.29	3.22	0.50	0.79	0.66	0.17	3.77	4.92	0.90

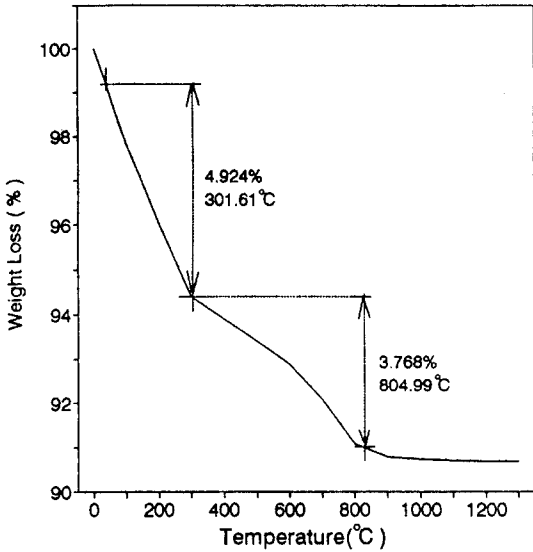


Fig. 1. TGA Curve of Bituminous Coal Fly Ash

Fig.1은 시료에 대한 TGA(Dupon-2000)분석 결과로써 1단계 분해반응에서는 302°C까지 전체 무게의 약 5%가 감소되는데, 이것은 석탄 연소시 석탄의 함유 광물 및 유기성 물질이 고온에서 용해된 후 H₂O, CO₂, SO₂와 함께 구형팽창(ballooning mechanism)에 의해 만들어진 중공형(hollow)의 cenospheres입자¹⁰⁾들과 팽창에 의한 파열현상(bursting mechanism)으로 생성된 plerospheres입자¹¹⁾들이 응집된 표면의 유리수분과 결정수의 이탈에 의한 것으로 추정된다. 800°C 부근까지의 2단계 분해반응은 KS^{8,9)}에 의한 분석 결과 강열감량에 해당되는 것으로 나타났다.

1.2. 시료의 준비

합성실험에 앞서 시료의 준비과정에서 비산회를 800°C에서 1hr동안 강열시켜 데시케이터에 보관한 것을 매번 100g씩 취하여 제올라이트 합성원료로 사용하였으며, 이러한 전처리 과정이 합성반응과 생성된 제올라이트에 미치는 영향을 확인하고자 700 및 900°C로 강열처리

한 시료와 강열처리를 하지 않은 시료에 대해서도 비교하였다.

2. 실험

2.1. 반응장치

본 실험에 사용된 반응장치는 Fig.2와 같이 1ℓ 용량의 3구 플라스크에 임펠러와 온도계 그리고 냉각기를 각각 장치한 후 가열판 위의 oil bath상에 고정시키고 항온을 유지하면서 합성반응을 하였다. 교반속도는 500rpm으로 고정하였고 반응 온도는 자동 온도 조절 장치에 의하여 100±1°C로 하였다.

2.2. 실험방법

비산회로부터 수열 반응에 의한 제올라이트 합성은 크게 세가지 단계로 나누어 수행되었으며, Fig.3은 전체

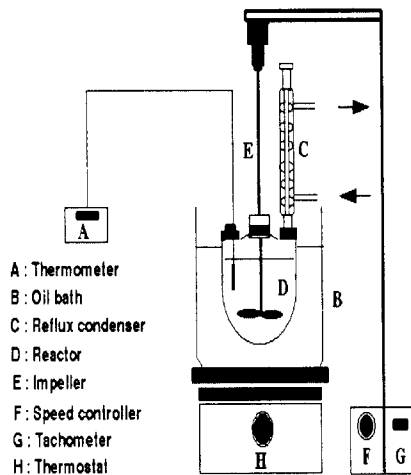


Fig. 2. Synthetic Reactor of Zeolite

반응에 대한 흐름도이다. 첫 번째 단계로써 비산화 100g을 1~5N수산화나트륨 수용액 500ml에 넣고 100℃에서 500rpm으로 1hr동안 교반하여 granular sodium aluminosilicate gel을 생성하고 반응이 끝난 생성물은 정지시켜 방냉한다. 두번째 단계는 방냉시킨 위 시료의 상등액을 50ml씩 취하여 P.E.병에 담고 진탕수조에서 25℃로 24hr동안 150rpm으로 진탕시켜 제올라이트의 핵 생성을 위해 숙성시킨다. 세 번째 단계는 제올라이트 결정화 과정으로 숙성이 끝난 반응물을 첫 번째 단계에서 사용하였던 반응기에 모두 넣고 100℃에서 200~600rpm으로 1hr동안 교반하여 교반속도가 결정의 크기에 미치는 영향을 살펴보고 본실험에서는 500rpm으로 고정시켜 결정생성을 유도하였다. 결정생성반응 후 반응물로부터 제올라이트 결정을 원심분리기로 분리하고 pH가 10이하가 될 때까지 증류수로 세척한 다음 여과하여 120℃에서 12hr이상을 건조하였다.

본 실험에서 비산화는 실리카와 알루미늄으로 사용되었으며 NaAlO₂를 첨가하여 본래 비산화의 SiO₂와 Al₂O₃의 몰비 3.63과 Na₂O와 Al₂O₃의 몰비 0.04를 각각 2.00과 3.00으로 조절하였고 또한 H₂O와 Na₂O의 몰비를 30.00이 되도록 조정하여 3Na₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ · 90H₂O의 조성이 되도록 하였다.

2.3. 기기분석

합성된 제올라이트의 결정화도 분석과 결정모양을 조사하기 위해 X-선회절분석기(Model LT801, Scintac Inc.)와 전자현미경(Model S-2500C, Hitachi Co.)을 사용하였으며, 결정화도는 ASTM card(No. 11-590)로부터 확인하였다¹²⁾.

평균입경분포는 Mastersizer(Model E, Malvern instruments Co.)를 사용하여 시료인 비산화와 반응 생성물을 대상으로 분석하였다.

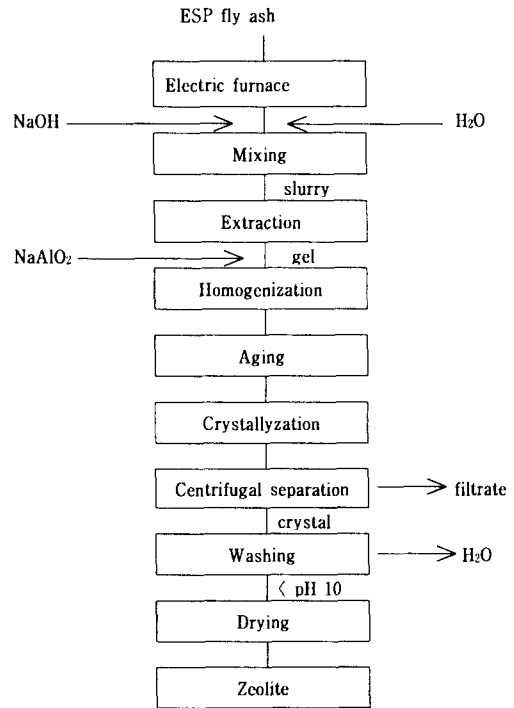


Fig. 3. Schematic Flow Diagram of Synthetic Procedure

III. 결과 및 고찰

1. 알칼리도

1.1. 표면적에 대한 영향

반응물의 조성을 제올라이트4A의 조성에 맞추기 위하여 수산화나트륨 용액의 농도를 1~5N로 변화시키며 700, 800, 900℃로 각각 전처리한 비산화로부터 제올라이트를 합성한 결과, 수산화나트륨 용액의 농도에 따른 제올라이트 결정모양의 관계를 표면적의 비로 Fig. 4에 나타내었다.

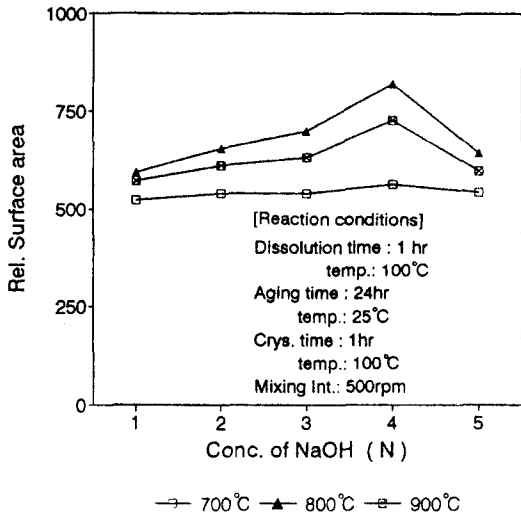


Fig. 4. Effect of Alkalinity on the Surface Area of Products

Fig.4에서 알칼리도 변화에 따른 각 반응 생성물들의 입자 단위무게당 표면적 변화는 알칼리농도가 증가함에 따라 조금씩 증가하며 4N에서 최대 증가율을 나타내고 있다. 이것은 수산화나트륨 용액에 의해 비산회로부터 용출되는 Si와 Al 그리고 Na이온으로 부터 생성되는 sodium aluminosilicate hydrogel에서 Si와 Al의 몰비에 따른 Na이온이 당량으로 존재함으로써 정육면체의 제올라이트A의 결정 생성이 촉진되기 때문이다. 그러나 5N의 경우 Na이온이 과량으로 존재함에 따라 제올라이트A의 결정화속도를 촉진시키나, 생성된 결정의 변형으로 인하여 구형의 hydroxysodalite가 생성됨으로서 결정의 모양이 정육면체인 제올라이트A보다 오히려 결정의 표면적은 결과적으로 감소하는 결과를 나타내었다. 또한 알칼리농도가 낮을 경우에는 시료로부터 Si와 Al의 용출양이 적어 합성조건의 불충분으로 결정화 속도가 매우 늦은 것으로 나타났다. 800°C로 전처리한 비산회로부터의 생성물 평균입경은 Table 2와 같은데 농도차에 따른 각 생성물들의 평균입경은 전체 평균치의 ±6.67% 범위로 생성물들의 입자 크기에는 커다란 차이가 없으나 표면적의 차이로부터 입자의 모양이 달라짐을 알 수 있다.

Table 2. The Effect of Alkalinity on the Mean Particle Diameter of Synthesized Products

NaOH conc.(N)	1	2	3	4	5	±
Particle Dia. (μm)	26.35	21.91	23.59	21.29	22.10	6.67(%)

1.2. 생성물에 대한 영향

X-선회절 분석 결과는 Fig.5에 나타난 바와 같고 이때 2θ는 45°로 하였으며 Linde 4A 표준피크로부터 해석하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 수산화나트륨 용액의 농도가 1N의 경우 석영 형태의 SiO₂와 제올라이트P의 강한 피크가 나타났는데 시료중의 미반응 SiO₂가 반응 생성물 중에 그대로 존재하고 있음을 알 수 있다. 2N부터는 제올라이트4A의 피크가 나타나기 시작하고, 3N에서는 제올라이트4A의 피크가 더욱 증가한 반면, 석영의 피크는 감소하고 hydroxysodalite의 피크가 처음으로 약하게 보였다. 4N과 5N의 경우 4A는 4N일 때 가장 높았고 5N에서 다시 감소하는 결과를 나타내고 있으나, hydroxysodalite는 오히려 5N에서 가장 높은 피크를

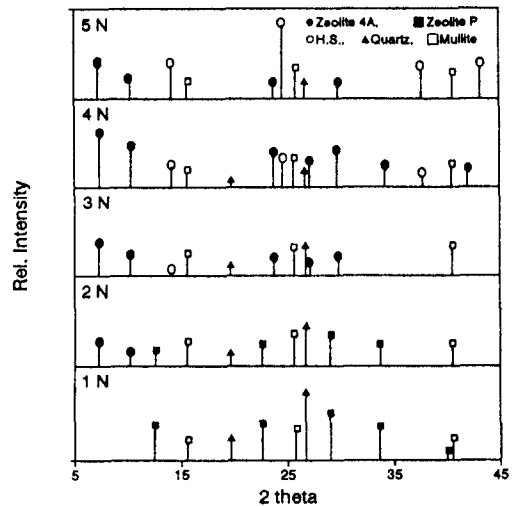


Fig. 5. X-Ray Diffraction Patterns of Products

보였고 석영은 4N일 때 가장 작은 피크를 나타내었다. 또한 시료중에 Mullite의 형태로 들어있는 Si와 Al성분은 알칼리용액의 농도와 관계없이 거의 일정한 크기의 피크를 나타냄으로서 합성반응에 이용되지 못함을 알 수 있다.

제올라이트P는 1, 2N에서만 최절피크가 강하게 나타나고 수산화나트륨의 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 보이며 3N에서는 나타나지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 4N일 때, 시료로부터 용출되는 Si와 Al의 몰조성비 및 이에 대응하는 Na이온의 농도비가 제올라이트A를 합성하기 위한 최적조건이 됨을 알 수 있다.

1.3. 생성물 조성에 대한 영향

생성물의 조성을 알기위해 ICP로 분석한 결과를 Fig.6과 7에 나타내었다. Fig.6에서는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰비가 수산화나트륨의 농도가 4N일 때 0.55로 가장 높았는데 제올라이트A의 전형적 조성인 1.5에 미치지 못하는 것은 반응물 내에 혼재하는 불순물로 인하여 생성된 sodium aluminosilicate gel이 순수한 제올라이트로 결정화되지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig.7에서는 알칼리도 증가에 따른 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 농도의 변화에 따라 급격한 감소를 보여 4N일 때 2.7로 최저치를 나타내고 5N에서 다시 증가하는 경향을 보였다. 이것은 alumino silicate gel을 구성하는 SiO_2 와 Al_2O_3 가 Na이온과 결합하여 sodium alumino silicate gel을 만들때, Al_2O_3 가 두개의 OH이온과 반응하여 2AlO_2^- 을 생성함으로써 SiO_2 와의 치환반응이 증가함으로 반응물 내에 Si의 농도가 감소하고 Al의 농도가 증가하기 때문이다. 따라서 알칼리농도가 높을수록 OH이온의 농도가 높아져 2AlO_2^- 의 생성이 잘되나 5N의 경우 Al농도에 비하여 OH이온의 농도가 너무 높아 과량의 OH이온에 의하여 다른 부반응들이 생김으로써 오히려 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 증가하는 것으로 추측된다.

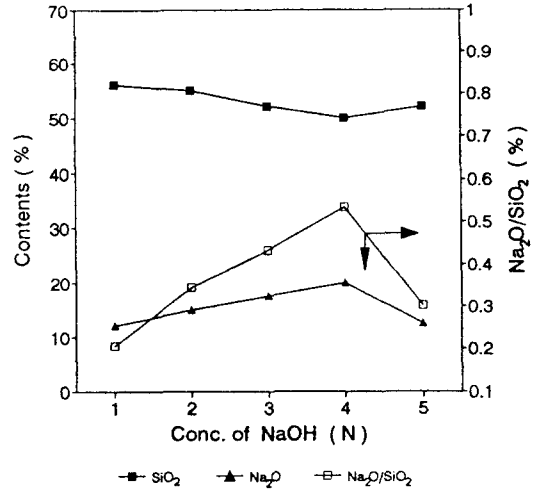


Fig. 6. The Contents of SiO_2 , Na_2O and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ Mole Ratio in the Product

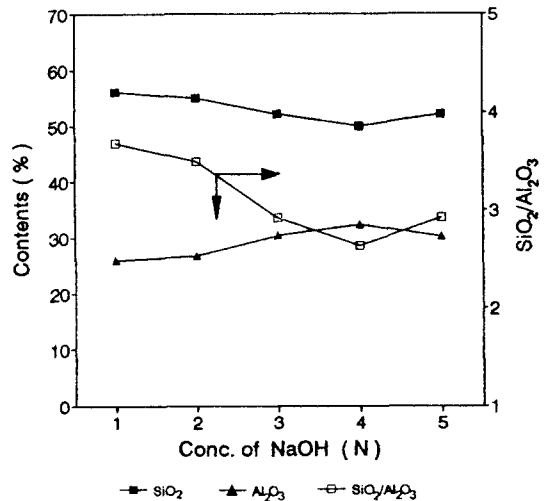


Fig. 7. The Contents of SiO_2 , Al_2O_3 and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Mole Ratio in the Product

1.4. 결정 형태에 대한 영향

합성된 제올라이트A의 결정 형태를 조사하기 위하여 SEM으로 관찰한 결과를 Fig.8에 나타내었다. 4N일 때 정육면체의 입자가 관찰됨으로서 제올라이트A가 생성되었음을 알 수 있다.

그러나 5N의 경우 구형입자들이 많이 보이는 것으로 보아 hydroxysodalite가 생성 되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 X-선 회절분석 결과와 잘 일치하는 것으로

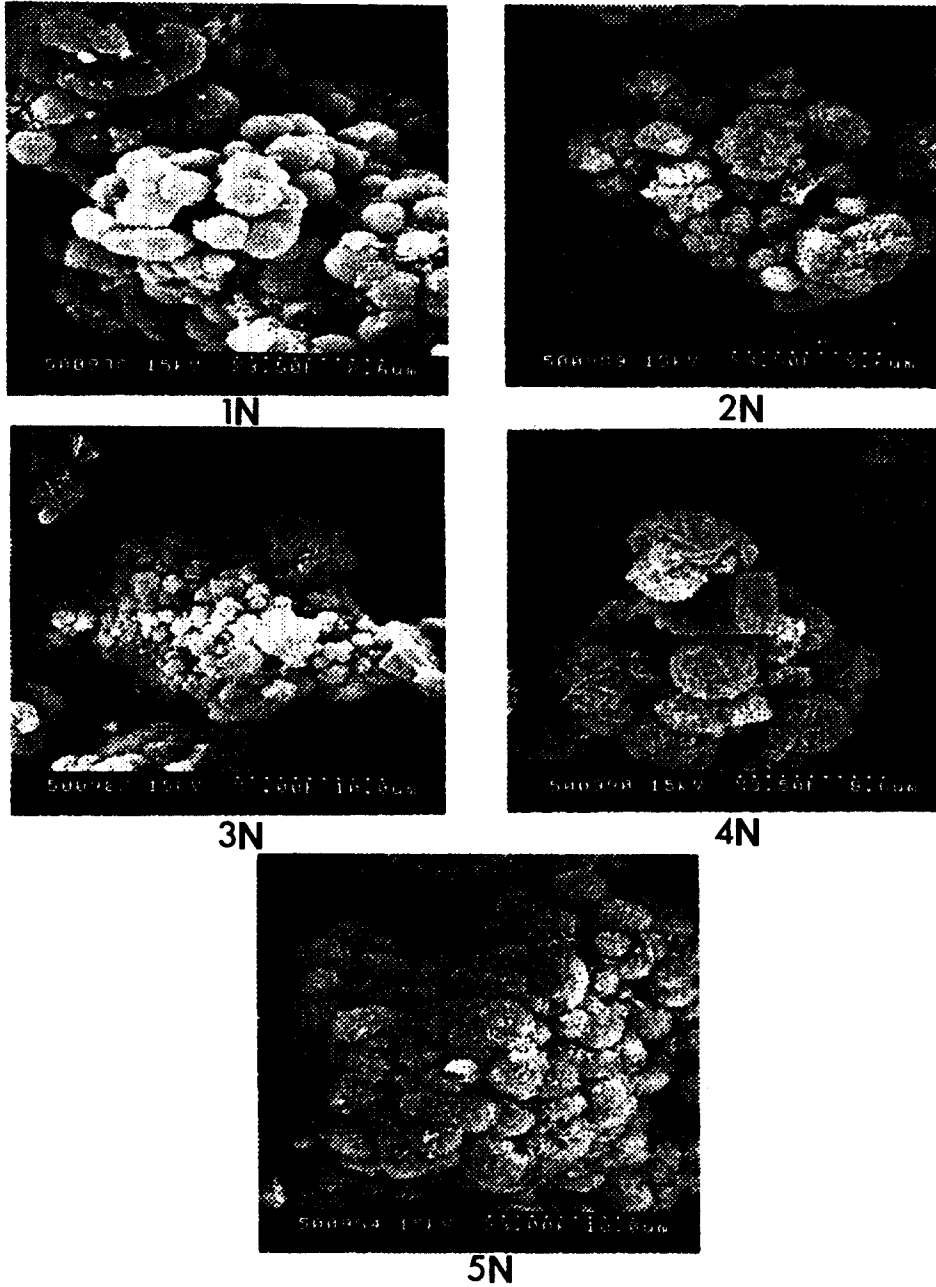


Fig. 8. SEM Photographs of Synthesized Zeolite

4N일 때 제올라이트A의 합성이 가장 잘 됨을 알 수 있다.

2. 전처리온도의 영향

2.1. 결정 성장에 대한 영향

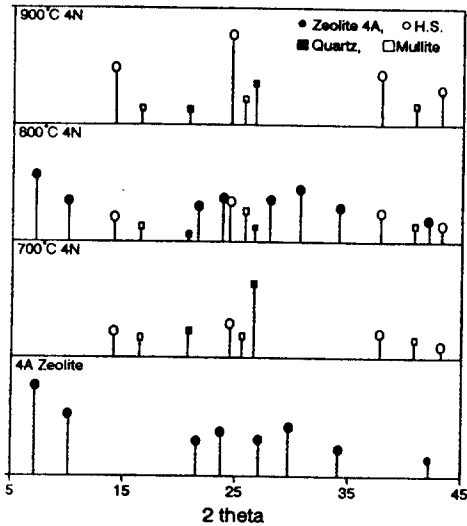


Fig. 9. X-Ray Diffraction Patterns of Product Various Calcination Temperatures

수산화나트륨용액의 농도를 최적조건인 4N로 하고 700, 800, 900°C에서 각각 강열시킨 비산회로부터 제올라이트를 합성하고 시료의 열처리온도가 합성제올라이트 조성에 미치는 영향을 알아보기 위한 X-선 회절분석 결과는 Fig.9와 같다. Fig.에서 700과 900°C의 경우 제올라이트4A의 피크는 전혀 나타나지 않고 있으며, 700°C의 경우 900°C에 비하여 Hydroxysodalite의 생성이 훨씬 적고 상대적으로 석영의 피크가 높은 것으로 보아 비산회로부터 반응이 잘 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 그러나 800°C의 경우 시판용 제올라이트4A의 표준피크와 비교하여 동일한 피크를 나타내고 있으며 앞에서 고찰한 바와 같이 비산회 중의 mullite는 역시 반응에 참여하지 않음을 알 수 있었다.

따라서 합성된 제올라이트중의 불순물인 mullite의 제거나 합성과정에서 생성되는 Hydroxysodalite의 반응억제 방법 등을 강구할 수 있다면 충분히 상업적으로 이용할 수 있는 제올라이트A의 합성이 비산회로부터 가능할 것으로 예상된다.

3. SEM분석

Fig.10은 800°C에서 강열처리한 시료로부터 최적 조건인 4N수산화나트륨 용액에서 합성된 제올라이트 결정의 SEM 사진으로 배율을 달리하여 관찰한 결과이다. 제올라이트A의 전형적인 결정체로 정육면체의 모양을 하고 있으며, 또한 시판용 제올라이트와 비교할 때 결정체 표면에 소량의 다른 형태의 결정들이 붙어 있거나 정육면체 결정들의 복합체 형태를 하고 있다.

4 교반속도와 결정의 크기

제올라이트 결정화 과정에서 교반속도가 결정 크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 교반속도와 생성물의 단위 무게당 표면적을 Fig.11에 나타내었다.

교반속도의 범위를 200에서 600rpm까지 증가시킨 결과 생성된 결정의 표면적이 상대적으로 증가되는 경향을 보임으로서 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있고, 이러한 현상은 제올라이트핵으로부터 성장하는 결정과 접촉하는 유체에 의해 결정체 표면에 형성된 경계면의 박막(thin layer)두께가 감소하여 유체로부터의 물질 전달율이 증가되고, 또한 입자간의 뭉침 현상이 감소하여 상대적으로 보다 작은 결정이 생성되기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 500rpm이후 부터는 물질전달율의 값이 한계치에 이르러 결정화에 커다란 차이를 나타내지 않기 때문에 변화가 없는것으로 생각된다.

IV. 결 론

유연탄 비산회로부터 제올라이트A합성에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유연탄 비산회의 알루미늄규산염성분으로부터 합성된 제올라이트는 최종 생성물의 약 45%이었으며 X선-회절분석과 SEM사진을 통하여 4A형태임을 확인하였다.

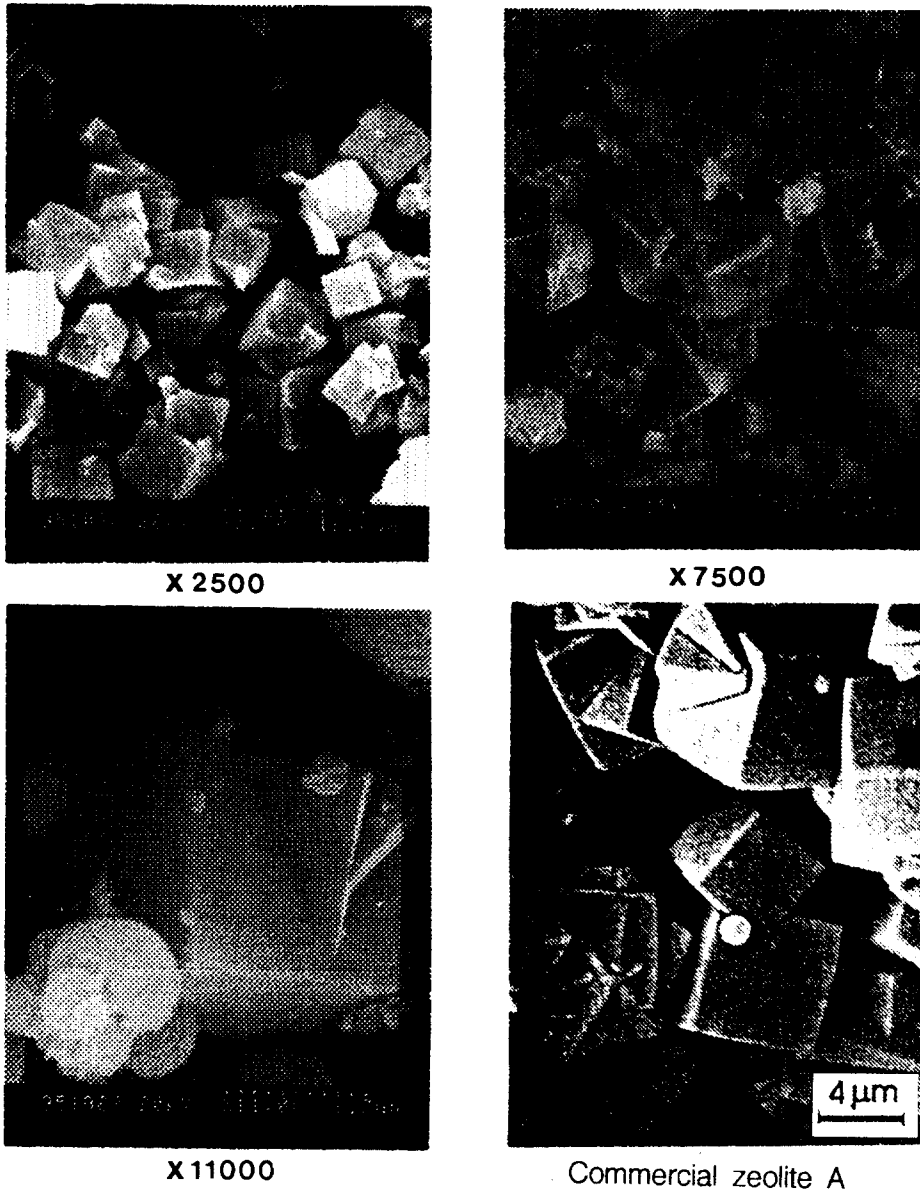


Fig. 10. SEM Photographs of Commercial Zeolite A Type and Synthesized Zeolite

- 2) 제올라이트 합성시 비산회중의 Al 및 Si 함량을 기준으로 알칼리용액으로써 수산화나트륨의 농도는 4N일 때 가장 좋았다.
- 3) 시료의 전처리 과정으로 비산회의 강열 온도는 800℃ 일 때 미연탄소분의 제거가 가장 높고 또한 제올라이트A의 생성이 가장 잘 되었다.

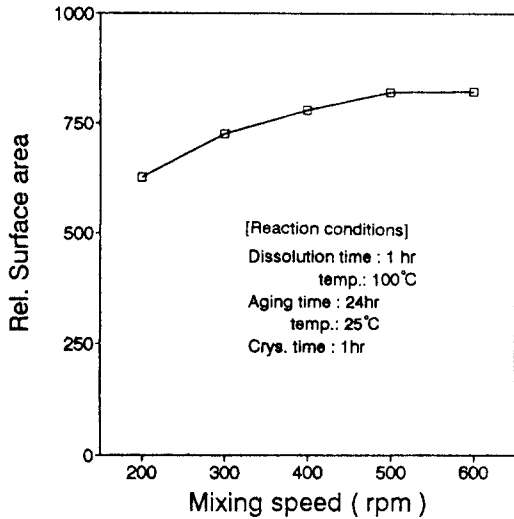


Fig. 11. Effect of Mixing Speed on the Surface Area of Products Obtained in 4N NaOH Solution after Calcination at 800 °C

참 고 문 헌

1. Breck D. W : Zeolite, Molecular Sieves, John Wiley and Sons, Inc., New York. N. Y., 1974.
 2. Ruthven Douglas M. : Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, Int. Pub, 1984.
 3. Layman, Patricia L. : Chem. & Eng. News, 60(39), 10-13, 1982.
 4. Antonio de Lucas, et.al. : Ind. Eng. Chem. Res., 31(9), 2134-2139, 1992.
 5. Rawtani, Areun V., et.al. : Ind. Chem. Eng. Res., 28(9), 1411-1414, 1989.
 6. 장정효, 공업화학회지, 7(1), 49-56, 1989.
 7. Lee D Hansen, et.al. : Ame. Chem. Soc., 15(9), 1057-1062, 1981.
 8. KS L, 5405, 1992.
 9. KS L, 1559, 1992.
 10. Richard D. Smith, et. al. : Env. Sci. &Tech, 13(5), 553-558, 1979.
 11. Fisher, G. L., et al. : Science, Vol. 192, 553, 1976.
 12. Hsin C. and Ting Y. Lee : Ind. Ame. Chem. Soc, 29, 749-754, 1990.
- 4) 4N 수산화나트륨용액에서 800°C로 강열처리한 시료로부터 합성된 제올라이트는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.55$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.7$ 이었다.
 - 5) Sodium aluminosilicate gel로부터 제올라이트의 결정화 반응에서 mullite 및 Hydroxysodalite 등에 의해 균일한 결정의 생성이 방해되고 조성비 중 Na_2O 의 함량과 순도가 낮아지며 결정입자의 크기가 커지는 경향을 나타내었다.
 - 6) 결정화과정에서 교반속도는 500rpm일 때 가장 작은 입자가 생성 되었으며 이후 rpm의 증가에도 같은 결과를 나타내었다.