대한위생학회지. 제14권 제3호(1999)
Korean J. Sanitation. Vol. 14, No. 3, pp63~70(1999)

유연탄 비산회로부터 합성한 제올라이트 4A에 의한 중금속 이온의 흡착

김상호 · 연익준 · 김광렬
충북대학교 환경공학과

Adsorption of Heavy Metal Ions by Synthesized Zeolite 4A using Bituminous Coal Fly Ash

Sang-Ho Kim · Ik-Jun Yeon · Kwang-Yul Kim
Department of Environmental Engineering
Chungbuk National University, Cheongju, 361-763

Abstract

A study on the zeolite synthesized of bituminous coal fly ash from power plant has been carried out to reuse industrial waste. The synthesized zeolite was proved to be 4A type by means of the X-ray diffraction analysis and the degree of crystallinity was found to be higher than 90%. Then the synthesized zeolite was used as an adsorbent to remove the heavy metal ions in the Cu, Pb, and Cd containing wastewater and water. Also, adsorption characteristics and kinetics of synthesized zeolite in the each metal ion solutions were studied. In each ion solutions, the adsorbed amounts of Pb, Cd, and Cu to the unit weight of synthesized zeolite were 141.6, 118.8, and 131.4mg/g respectively when each metal ion concentration was 500 mg/L solution. The adsorption kinetics was fitted well to the Freundlich isotherms. The value of 1/n for Pb, Cd, and Cu were 0.27, 0.50, and 0.66, respectively. Those results showed that the synthesized zeolite could be used as an adsorbent to remove single heavy metal ions in the wastewater and water.

The heats of adsorption, ΔH values of Pb, Cd, and Cu were 4.87, 14.95, and 18.23kacl/mol by the Henry-van't Hoff equation.

I. 서 론

산업폐기물 중 고형폐기물은 다른 폐기물들과 마찬가지로 그 자체의 독성이나 유해성 등으로 환경오염을 야기하는 반면 물리적 처리, 화학적 처리 또는 기타 처리방법에 따라 자원화될 수 있는 양면적인 특성을 지니고 있다. 그중 현재 대부분의 대규모 화력발전소에서 폐기물로 발생되고 있는 비산회는 석탄을 미분화하여 1400℃ 정도의 고온에서 연소시킬 때 연소가스와 함께 배출되는 입자상 오염물로서 주로 전기집진기 등으로 포집되고 있다. 비산회는 사용되는 석탄의 종류에 따라 무연탄 비산회와 유연탄 비산회로 나눌 수 있는데 주로 유연탄 비산회가 대부분을 차지한다[1]. 산업폐기

물인 석탄비산회는 약 15% 정도가 재활용되고 있을 뿐 나머지 85% 이상이 매립 처분되고 있는 실정이다[2]. 그 결과 매립지의 확보와 매립에 따른 경제적 부담과 비산회의 수송, 저장 및 취급시의 환경오염 유발 그리고 매립지의 사후 관리비용 등의 문제점들이 야기되고 있어 보다 근본적인 비산회의 처리대책이 매우 시급한 실정이다.

석탄비산회의 처리기술 및 활용방안에 대한 연구는 여러 가지 형태로 제안된 바 있으며 대표적인 것으로 석탄비산회 중의 유효금속을 회수하는 연구가 있으나 아직까지 획기적인 결과를 얻어내지 못하고 있는 실정이며 또 다른 연구로는 비산회를 직접 이용하여 구조물을 만들거나 또는 시멘트 및 콘크리트의 혼화재로 활용하는 것 등이 있다[3].

결정성 알루미노 실리케이트(crystalline aluminosilicate)인 천연제올라이트는 1756년 Cronstedt에 의해 현무암 공동에서 생성된 결정성 광물로 처음 발견되었으며, 합성제올라이트는 1938년 Besser에 의해 처음으로 연구된 이래 Milton과 Union Carbide사에 의해 상온에서부터 물의 비점까지의 온도범위에서 비평형 반응으로 여러 가지 합성 제조방법이 연구되었으며 제올라이트의 저온합성방법이 개발되면서 공업적으로 대량생산이 가능해짐에 따라 화학공업분야에서 다양한 용도로 이용이 되고 있다[4].

한편 Al과 Si가 구성성분의 90% 이상을 차지하는 유연탄 비산회를 이용한 제올라이트의 합성에 관한 연구로, Rho 등은 유연탄비산회와 NaOH를 반응시켜 제올라이트 4A형을 합성하였다[5]. 또한 보다 높은 결정화도의 제올라이트를 합성하기 위하여 유연탄 비산회내의 Si와 Al을 용출시켜 90% 이상의 결정화도를 갖는 제올라이트 4A형을 합성한 연구[6~8]에 의하면 유연탄 비산회내의 Si와 Al을 NaOH용액에서 용출시킨 후 제올라이트 합성에 필요한 성분들의 몰비를 맞추기 위해 첨가물로 $NaAlO_2$를 사용하였으며, 용출과정, 숙성과정 및 결정화 과정 등의 반응조건을 제시하였다.

제올라이트의 주요 용도로는 앞에서 설명한 것 외에 이온교환능과 흡착특성을 이용하여 산업폐수 중의 중금속 이온 제거, 암모늄이온 제거와 H_2S 및 CO_2 가스의 회수 또는 제거 등 환경분야에서 광범위하게 응용이 되고 있다[9~12].

제올라이트의 용도에 있어서 또 하나의 중요한 것은 촉매로서의 용도이다. 석유정제, 크래킹 또는 리포밍의 촉매로 사용되며, 강력한 유기화학 반응에도 이용된다. 농업부문에서는 제올라이트의 다공성, 흡착성을 이용하여 가축 사료, 비료, 살균제, 살충제, 건조에 등의 혼합제로 이용된다[13]. 중금속 폐수의 처리방법으로는 추출법, 흡착법, 이온교환법 등이 대표적이며 이때 흡착제 및 이온교환체로는 주로 활성탄, 활성알루미나 등이 이용되어 왔으나 천연제올라이트가 발견된 이후로 제올라이트의 이용이 급격히 증가하고 있다.

본 연구에서는 화력발전소 산업폐기물인 비산회에 의한 환경오염 방지와 비산회의 주요 성분인 Al과 Si의 자원화를 위한 목적으로 활용도가 높은 제올라이트를 비산회로부터 합성하고자 하였으며, 또한 합성된 제올라이트의 활용방안으로 합성된 제올라이트의 물성 등을 규명하고자 중금속폐수에 대한 흡착실험을 수행하였다.

II. 재료 및 방법

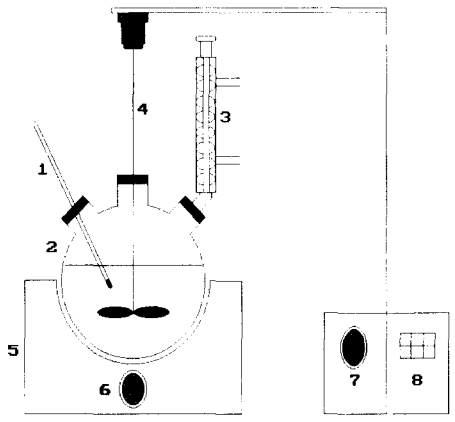
1. 시 료

제올라이트 합성을 위한 시료는 충남 보령 화력발전소에서 호주산 유연탄의 연소시 전기집진기에서 포집된 비산회를 사용하였으며 ICP(Inductively Coupled Plasma, Lab8440, Labtam Co.)로 분석한 비산회의 조성은 Table 1.과 같다.

시료의 전처리 과정으로 -230mesh의 비산회를 유리 및 황과 미연탄소분을 제거하기 위하여 KS. L 5450에 따라 800℃에서 항량이 되도록 강열한

Table 1. Chemical Composition of Bituminous Coal Fly Ash

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	SO_3	others
wt%	66.6	25.3	5.19	0.37	0.33	0.26	0.30	0.31	1.44



1. Thermometer 2. Reactor 3. Reflux condense
4. Agitator 5. Heating mantle
6. Temperature controller
7. Speed controller 8. Tachometer

Fig. 1. Schematic diagram of reactor.

후 데시케이터에서 보관하면서 제올라이트 합성용 시료로 사용하였다.

그 밖에 제올라이트 합성에 사용된 시약으로써 NaOH(Yakuri Co.)와 $NaAlO_2$(Kanto Co.)는 모두 특급시약을 사용하였다.

2. 반응기

비산회로부터 알루미나와 실리카의 추출, 제올라이트 합성, 반응물의 숙성 그리고 제올라이트의 결정화 반응 등을 수행하기 위하여 사용된 반응기는 Fig. 1.과 같이 3L 용량의 3구 플라스크에 교반기와 온도계 그리고 환류냉각기를 각각 장치한 후, 이를 다시 맨틀히터에 고정시켰으며 온도조절기와 속도조절기를 이용하여 반응온도의 조절과 교반속도를 500rpm으로 유지하도록 하였다.

3. 제올라이트 합성

비산회로부터 수열반응에 의한 제올라이트 합성 실험은 크게 세가지 과정으로 나눌 수 있으며, Fig. 2.는 전체반응에 대한 흐름도이다. 첫 번째 과정은 비산회로부터 알루미나와 실리카의 용출 반응으로

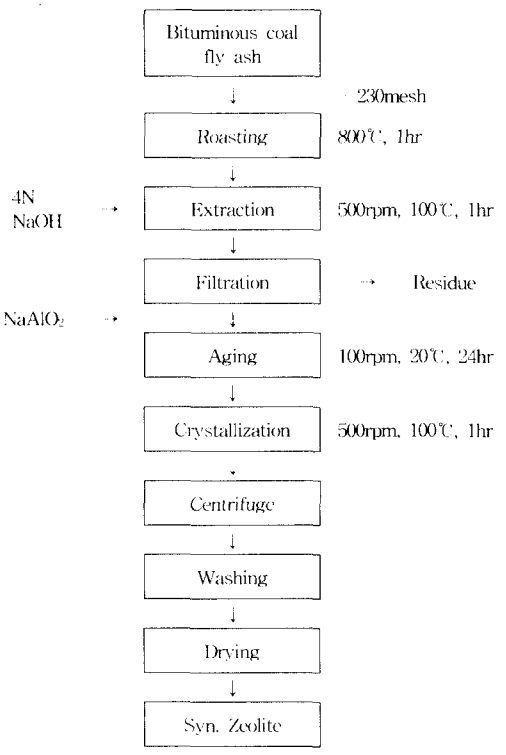


Fig. 2. Schematic flow diagram for the hydrothermal reaction synthesis.

1L의 4N NaOH 수용액과 비산회 40g을 함께 반응기에 넣고 100℃에서 500rpm으로 1hr 동안 교반하여 비산회로부터 알루미나와 실리카 성분을 용출시켰다. 반응이 끝난 생성물은 정치시키면서 방냉하고 그 상등액을 분리한 후 $NaAlO_2$를 첨가하여 sodium aluminosilicate 겔을 생성하였다. 두 번째 과정은 숙성과정으로 생성된 sodium aluminosilicate 겔을 취하여 삼각플라스크에 담고 진탕수조에서 20℃로 24hr 동안 120rpm으로 진탕시켜 숙성함으로써 제올라이트의 핵 생성을 위해 유도하였다. 세 번째 과정은 제올라이트 결정화 과정으로 숙성이 끝난 반응물을 첫 번째 단계에서 사용하였던 반응기에 넣고 100℃에서 500rpm으로 1hr동안 교반하여 결정이 생성되도록 하였다. 결정생성 반응후 합성된 제올라이트 결정을 회수하기 위하여 반응물을 여과하고 여기서 얻어진 결정은 세척액의 pH가 10이하가 될 때까지 증류수로 반복하여 세척한 다음 110℃에서 24hr동안 건조하였다. 합성된 제

올라이트는 X-선 회절분석기(Model RTP 300RC, Rigaku 사)로 분석하여 4A형 제올라이트임을 확인하였으며, 결정화도는 ASTM card(No. 11-590)[14]로부터 확인하여 상대적인 값(%)으로 나타내었다.

본 실험에서 비산회는 실리카와 알루미나 공급원으로 사용되었으며 $NaAlO_2$를 첨가하여 본래 비산회의 SiO_2/Al_2O_3 몰비 3.63과 Na_2O/Al_2O_3 몰비 0.04를 각각 2와 3으로 조절하였고 또한 H_2O/Na_2O 몰비를 24가 되도록 조정하여 반응물의 조성이 $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 72H_2O$가 되도록 하였다.

4. 중금속 흡착실험

4. 1 시 료

중금속 흡착실험을 위해 1급시약인 $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$(Junsei Chemical Co.)로 Pb, Cd, Cu의 농도가 1000mg/L인 각각의 용액을 만들어 이를 모액으로 희석하여 사용하였으며 중금속의 농도분석은 AA(Atomic Absorption Spectrophotometer, PERKIN-ELMER 3100)로 하였다.

4. 2 흡착실험

반응시간에 따른 제올라이트의 중금속 흡착능에 알아보고자 500mg/L의 중금속 용액 30mL에 합성제올라이트의 양을 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1g으로 달리하여 60mL PE병에 넣은 후 20℃의 항온조에서 110rpm의 교반속도로 반응시간을 6hr까지 하여 잔류농도를 측정하였으며, 합성제올라이트의 양 0.1g과 Pb, Cd, Cu 각각 400, 500, 600, 700, 750, 800, 850mg/L의 중금속 용액을 30mL을 PE병에 넣은 후 20℃ 항온조에서 110rpm의 교반강도로 2hr 흡착반응후 농도를 측정하여 그 결과를 Freundlich, Langmuir, BET 등온흡착식에 적용시켜 보았다. 또한 합성제올라이트의 양 0.1g에 대해 반응온도를 20, 40, 60, 그리고 75℃로 달리하고, 그때의 중금속 농도를 400, 500, 600, 700mg/L로 하여 110rpm의 교반강도에서 2hr 흡착반응후 잔류농도를 측정하였다. 이 결과를 Henry-van't Hoff식에 적용하여 흡착열을 계산하였다.

5. 흡착열 계산 및 등온흡착식의 적용

제올라이트에서 중금속 이온의 흡착반응시 흡착열의 계산을 위하여 Henry-van't Hoff 식인 식(1)을 이용하였다.

$$\ln \frac{Q_2}{Q_1} = \Delta \frac{H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

(1)식으로부터 기울기 $\Delta H/R$에 기체상수를 곱하면 흡착열의 계산이 가능하다.

또한 Freundlich 등온흡착식, Langmuir 등온흡착식 및 BET 등온흡착식을 이용하여 합성된 제올라이트와 중금속간의 흡착실험 결과를 해석하였으며 그 식은 (2), (3), (4)와 같다.

$$x/M = K \; C_A^{1/n} \quad (2)$$

$$q = \frac{a q_{max} C_e}{1 + a C_e} \quad (3)$$

$$q = \frac{q_{max} b C_e}{(C_s - C_e) \cdot \left[1 + (b-1) \cdot \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (4)$$

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 생성물의 XRD분석

합성된 물질의 XRD분석결과는 Fig. 3.에 나타내었으며, 제올라이트 4A형에서 주피크를 나타내는 2θ 값인 6.8, 9.8, 12, 21, 23.6, 26.7, 29.6, 33과 유사한 범위에서 주피크가 나타나는 것으로 보아 합성된 생성물은 제올라이트 4A형임을 확인할 수 있었다. 또한 ASTM에 의해 결정화도를 계산한 결과 90% 이상으로 나타났다.

2. 중금속 흡착실험

2. 1 반응시간에 대한 영향

중금속 Pb, Cd, Cu의 농도가 각각 500mg/L인 용액에서 합성제올라이트의 양을 0.1, 0.3, 0.5, 1g으로 달리하여 시간에 따른 초기농도에 대한 잔류

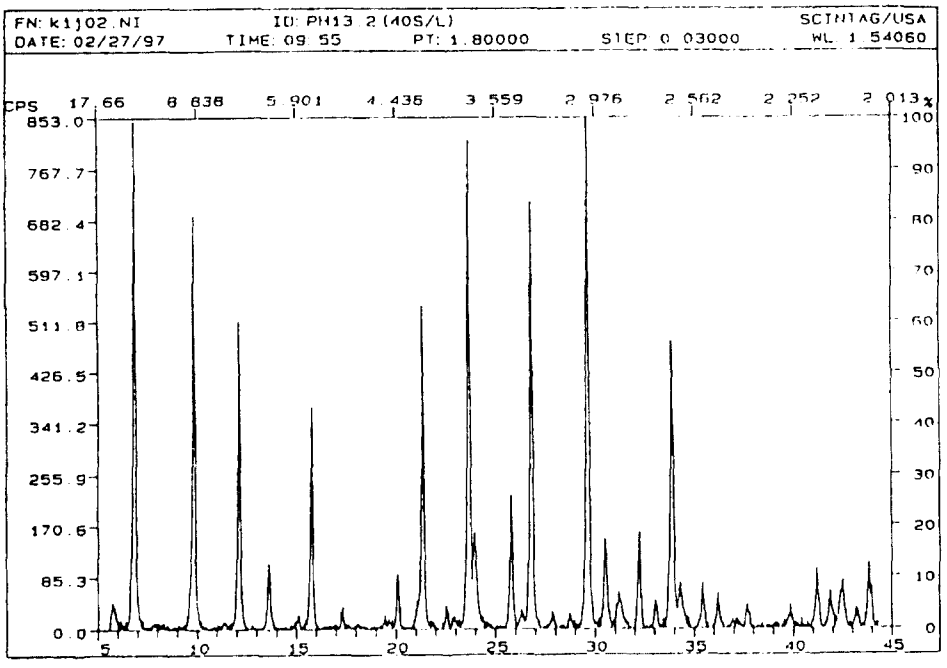


Fig. 3. XRD patterns of synthesized zeolite.

농도의 비의 관계는 Fig. 4~6.에 나타내었다. 반응

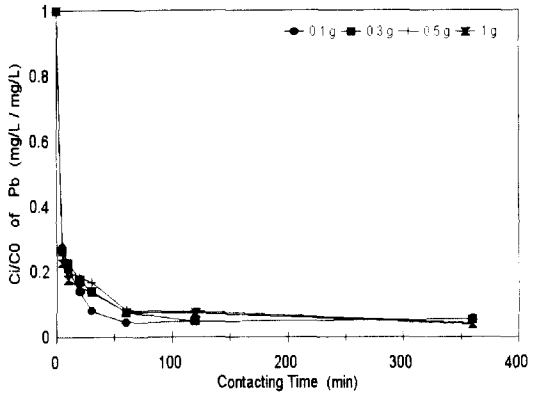


Fig. 4. The ratio of Ci/C0 of Pb vs. reaction time at pH 4.5, 20℃, and 120 rpm.

시작 후 30min 동안 중금속의 잔류농도는 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 반응시간 2hr 이후에는 잔류농도의 변화가 거의 없어 2hr 이내에 흡착반

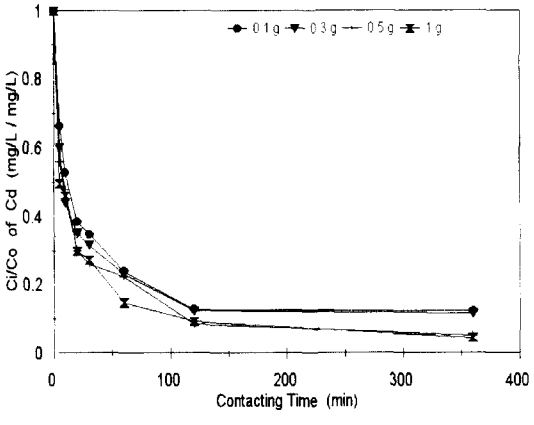


Fig. 5. The ratio of Ci/C0 of Cd vs. reaction time at pH 4.5, 20℃, and 120 rpm.

응이 완결됨을 알 수 있었다. 또한 합성제올라이트의 양이 증가할수록 평형에 이르는 시간이 빨라짐을 알 수 있다.

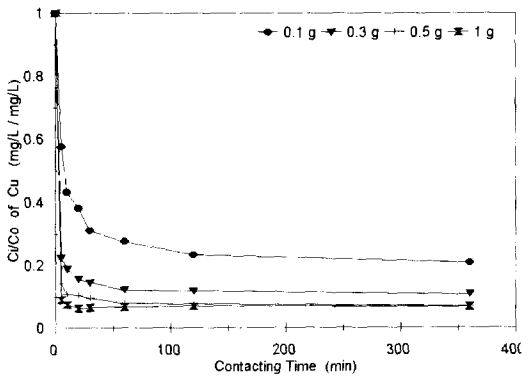


Fig. 6. The ratio of Ci/C0 of Cu vs. reaction time at pH 4.5, 20℃, 120 rpm.

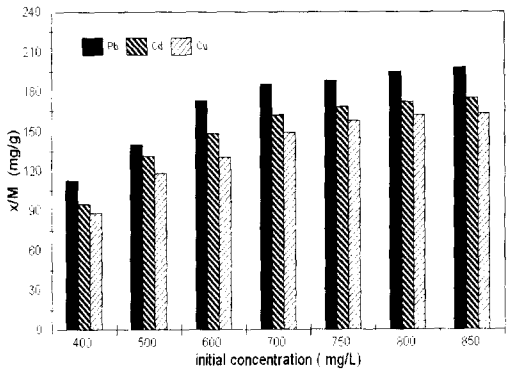


Fig. 7. The amount of adsorbed heavy metal ions vs. their initial concentration at pH 4.5, 120 rpm, 2hr, and 0.1g of synthesized zeolite.

2.2 등온흡착식의 적용

합성제올라이트 0.1g으로 중금속 시료용액의 농도가 각각 400, 500, 600, 700, 750, 800, 850mg/L인 각각의 용액에서 2hr 동안 흡착반응시킨 결과를 Fig. 7.에 나타내었다. 초기농도가 증가할수록 그 흡착능은 증가하는 경향을 보이고 있으며 농도가 750mg/L이상일 경우에는 흡착능의 증가가 거의 없음을 알 수 있다.

또한 Freundlich, Langmuir, BET 등온흡착식에 적용시킨 결과를 Fig. 8.~10.에 나타내었고, 각 등온흡착식의 상수 및 회귀분석 결과를 Table 2.에

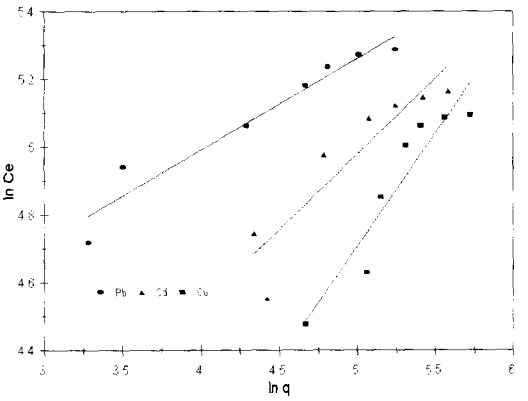


Fig. 8. Freundlich isotherms of adsorption for different metal ions.

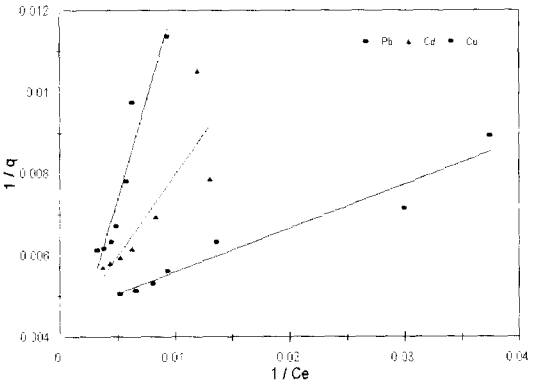


Fig. 9. Langmuir isotherms of adsorption for different metal ions.

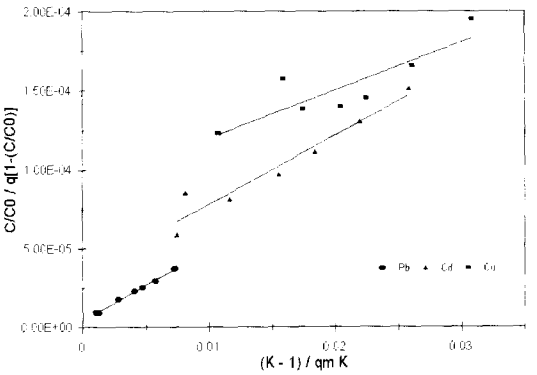


Fig. 10. BET Isotherms of adsorption for different metal ions.

Table 2. Variables of Adsorption Isotherms

Variables		Pb	Cd	Cu
Freundlich Isotherm	1/n	0.2699	0.4449	0.6647
	k	49.9	15.7	4.0
	Std. Err. of Y Est.	0.0561	0.1033	0.0891
	R Squred	0.94	0.84	0.89
Langmuir Isotherm	qmax	221.5	250.9	395.7
	a	0.041906	0.010023	0.002623
	Std. Err. of Y Est.	0.00036	0.00101	0.00066
	R Squred	0.95	0.72	0.91
BET Isotherm	qmax	222.8	228.0	322.4
	b	1044.02	125.31	34.47
	Std. Err. of Y Est.	6.6E-7	8.8E-5	1.3E-5
	R Squred	1.00	0.94	0.74

나타내었다. 회귀선과 x/M의 실험값과의 표준오차를 나타내는 Std. Err. of Y Est.값은 클수록 그 정확성이 작아짐을 나타내는 것으로 BET 등온흡착식이 다른 등온흡착식에 비해 그 오차가 작은 것을 볼 수 있다. 또한 결정계수 R squared값은 x/M값의 변화가 Ce의 변화로부터 설명되는 정도를 나타내는 것으로 Pb의 경우 세가지 등온흡착식에 대하여 그 값이 90%이상의 높은 값을 보이고 있으며, Cd의 경우 BET식, Cu의 경우 Langmuir식에서 높은 값을 보이고 있다. 또한 Freundlich 등온흡착식의 경우에는 세가지 중금속에 대한 값이 모두 높게 나타났다.

2.3 흡착열의 계산

제올라이트 0.1g을 중금속 용액의 농도 500mg/L에 넣고 2hr 동안 20, 40, 60, 75℃로 각각 반응시켰을 경우 흡착능의 변화를 Fig. 11.에 나타내었으며, 각 중금속의 이온 반경, 흡착능 및 흡착열을 Table 3에 나타내었다. 반응온도가 20℃이었을 경우 흡착능은 Pb, Cd, Cu가 각각 141.6, 131.4, 118.8mg/g로 나타났으며, 이를 몰수로 계산했을 경우 0.683, 1.169, 2.218 mmol/g이었다. 이 결과는

Table 3. Adsorption Capacities and Heats(ΔH) of Adsorption for Pb, Cd, and Cu ions

	Pb	Cd	Cu
Atomic Weight (g/mol)	207.2	112.4	53.6
Atomic Radious (Å)	1.81	1.71	1.57
Ionic Radious (Å)	1.19	0.95	0.73
x/M (mg/g)	141.6	131.4	118.8
(mmol/g)	0.683	1.169	2.218
ΔH (kcal/mol)	4.87	14.95	18.23

같은 이온에 대하여 활성탄을 이용하여 동일한 조건으로 흡착실험[15]한 결과 그 흡착능이 각각 74.0, 50.0, 52.0 mg/g인 것에 비해 두배 이상의 높은 값으로 합성된 제올라이트가 흡착제로서의 이용가능성을 보여주고 있다. Fig. 11.에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가할수록 흡착능은 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이 값들을 이용하여 Henry-van't Hoff식에 의해 흡착열을 계산한 결과 Pb, Cd, Cu에 대하여 각각 4.87, 14.95, 18.23 kcal/mol의 값을 얻었다.

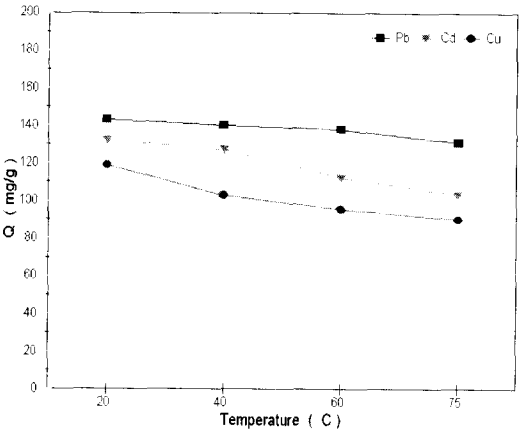


Fig. 11. The amount of adsorbed heavy metal ions on zeolite 4A vs. reaction temperature at pH 4.5, 120 rpm, and 2hr with 0.1g of synthesized zeolite.

Ⅳ. 결 론

화력발전소 폐기물인 유연탄 비산회로부터 제올라이트를 합성하고 단일 중금속이온에 대한 흡착실험을 한 연구결과는 다음과 같다.

1. 유연탄 비산회로부터 수열합성반응에 의해 얻은 반응생성물은 XRD 분석 결과 제올라이트 4A임을 확인하였으며 90% 이상의 높은 결정화도를 얻었다.
2. 각 500mg/L의 Pb, Cu, Cd 용액에 대한 합성 제올라이트의 흡착반응 결과 제올라이트 단위무게당 흡착된 중금속의 양은 각각 141.6, 131.4, 118.8 mg/g이었다.
3. Pb, Cd, Cu의 흡착반응 결과를 Freundlich, Langmuir, BET 등온흡착식에 적용시켜 본 결과 BET 등온흡착식이 낮은 오차로 실험값과 유사한 경향을 보이고 있으며, Freundlich 등온흡착식에 적용시켜 1/n값을 산출한 결과 0.27, 0.50, 0.66을 나타내었다.
4. 제올라이트와 중금속의 흡착반응시 그 반응온도를 변화시켰을 경우 반응 온도가 증가함에 따라 흡착되는 양은 감소하는 경향을 보였으며, Henry- van't Hoff 식 에 의해 Pb, Cd, Cu의 흡착반응열, ΔH를 계산한 결과 각각 4.87, 14.95, 18.23kcal/mol이었다.

이상의 결론으로 유연탄 비산회로부터 제올라이트 4A를 합성할 수 있었으며 이를 이용하여 수중의 중금속이온의 제거에 흡착제로 사용할 수 있는 가능성을 보였다.

Ⅴ. References

1. Hong, Sung-chang, et. al., J. of Korean Society of Environmental Engineering, 18(5), pp.563-572, 1996.
2. Lee, Si-jin et. al., J. of Korean Society of Environmental Engineering, 17(10), pp.1017-1029, 1995.
3. Lee, Yang-hwan, Thesis for D.E., Yunsei University, 1983.
4. A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, 1988.
5. Rho et al., J. of Korea Solid Wastes Engineering Society, 13(5), pp.644~649, 1996.
6. Kim, Jae-Hwan, Thesis for M.E., Chungbuk National University, 1996.
7. Ju, Soyoung, Thesis for M. E., Chungbuk National University, 1997.
8. Kim et al. Korean J. of Sanitaion, 12(1), pp.49~58, 1997.
9. 오영민, 동아논문, 16, pp.25~107, 1979.
10. D. Domine, Molecular Sieve, Soc. of the Chem. Ind., London, 1968.
11. Sherman et al, United States Patent, 3885927, 1975.
12. Yeon et al., Korean J. of Sanitation, 14(1), pp. 42~53, 1999.
13. 편집위원회, 제올라이트와 그 이용, 技報堂, 1977.
14. ASTM Card No. 11-590, 1993.
15. Shin, Taeksoo, Thesis for M.E., Chungbuk National University, 1998.