

비산회로부터 합성한 제올라이트 4A의 칼슘 이온교환 특성

연익준 · 주소영 · 김광렬
충북대학교 환경공학과

Characteristic of Ca^{2+} Ion Exchange by the Synthesized Zeolite 4A from Fly ash

Ik-jun yeon · So-Young Ju · Kwang-Yul Kim
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Abstract

A study on the synthesis of zeolite 4A using the bituminous coal fly ash from power plant was carried out. This study aims to investigate possibility for detergent builder with synthesized zeolite. It was examined at the crystallization conditions of atmospheric pressure and that of pressurization. The synthesized zeolite was proved to be Zeolite 4A type by means of the XRD and SEM analysis, and then the synthesized zeolite was used as an absorbent to remove the Ca^{2+} ions in the water.

In this study, commercial zeolite and synthesized zeolite reached equilibrium within 10 and 30 minutes respectively. The amount of Ca^{2+} ions exchanged by the commercial zeolite, atmospheric pressure zeolite(zeolite A) and pressurized zeolite(zeolite PA) were 391mg/L(as CaCO_3), 323mg/L(as CaCO_3) and 355mg/L(as CaCO_3) respectively.

I. 서론

석탄은 환경 오염 측면에서 여러 가지 단점을 가지고 있지만 저렴한 가격과 액체 화석 연료의 한계량 때문에 그 사용이 세계적으로 점차 증가하고 있다. 국내의 경우 석탄은 화력발전소의 연료로서 사용량이 증가하고 있어 1996년 말 현재 국내에서 생산되는 석탄 비산회의 양은 약 400여 만톤에 이르고 있으며 2006년에는 지금의 5배에 가까운 양이 사용될 전망이다¹⁾. 석탄 사용으로 발생하는 석탄회의 재활용을 살펴보면 1994년 기준으로 선진국들은 비산회 재활용율이 이미 50%를 크게 상회하고 있으며, 재활용분야 역시 시멘트 혼화

제 및 첨가제, 시멘트 블럭, 시멘트 점토제, 용설재, 각종 충진제, 고화건재, 지반·성토제, 그라우팅, 소성블록, 기타 특수분야 등에서 쓰이고 있지만, 국내의 경우 시멘트 원료, 콘크리트 혼화재, 온돌바닥재, 벽돌, 기와 등 건축용과 지반성토제, 도로공사 등 토목용으로 64만톤이 재활용되었을 뿐 석탄회의 적절한 재활용분야가 없어 그대로 매립되는 실정이다^{2,3)}.

제올라이트는 1756년 스웨덴의 광물학자인 Cronstedt가 현무암질 광상내에서 새로운 광물인 천연 제올라이트를 발견한 이후 한정된 공급량으로 그 이용에 제한을 받게됨에 따라 이를 극복하기 위하여 인공적으로 제올라이트를 생산하기 위한 제올라이트 합

성에 관한 연구들이 시작되었다. 합성제올라이트는 A형과 faujasite형, pentasil형의 세가지가 주로 사용되고 있으며, A형 제올라이트는 세공의 크기에 따라 다시 3A, 4A, 5A 형태로 분류되어진다. 각각의 세공 크기는 3.0, 3.8, 4.3Å으로 이러한 세공의 크기는 격자 구조 내에 들어 있는 교환성 양이온을 다른 크기의 양이온으로 교환시킴으로서 인위적으로 조절이 가능하다⁴⁾.

제올라이트는 입자의 화학적 구조의 특이성과 분자체 크기에 따른 분리효과가 밝혀진 후 선택적 분자 흡착, 촉매, 이성화반응과 우수한 양이온 교환능을 이용한 폐수처리 그밖에 유해중금속, 암모니아/암모늄 이온의 제거, 방사성 폐기물에서의 방사능 물질 제거, 합성세제용 보강제 등 많은 분야에 사용되고 있으며⁵⁾ 국내·외적으로 폐기물인 비산회로부터 제올라이트의 합성에 관한 많은 연구가 수행되었다^{6~9)}.

세제는 크게 두가지 구성요소를 갖고 있는데, 그 첫째는 계면활성제이고, 둘째는 detergent builder라 불리는 보강제이다. 세제에서 사용되어지는 보강제는 세정작용을 저해하는 경도 성분을 제거하는 물질로 1970년대 초까지만 해도 인산염계 STPP(Sodium Tripolyphosphate)가 가장 많이 쓰였으나 인산염계 보강제는 저수지나 호수에서 조류의 성장을 촉진시켜 부영양화 현상을 일으키는 공해요인으로 밝혀지면서 현재는 이미 사용이 금지되었다^{10, 11)}. 따라서 인산염 대체를 위한 연구중 수용성 무기물질(soda, sodium silicate)과 유기착물(citrate, NTA, EDTA Na염)에 집중되었는데 그중 제올라이트등은 양이온 교환용량이 큰 것이 우수하며 특히 Ca^{2+} 교환량이 인산염과 거의 비례함을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 국내 화력 발전소에서 대량 배출되며 Al_2O_3 와 SiO_2 를 다량으로 함유하고 있어 재활용 가치가 높음에도 불구하고 오히려 산업폐기물로 매립 처리되고 있는 유연탄 비산회를

원료 물질로 제올라이트를 합성하여 칼슘이온교환능 실험으로 세제용 빌더로서의 응용가능성을 검토하였다.

II. 실험방법 및 분석

1. 시 료

충남 보령 화력발전소의 호주산 유연탄의 연소시 전기집진기에서 포집된 비산회를 사용하였으며, KS¹²⁾에 따라 강열감량과 수분 등을 분석하고 ICP (Inductively Coupled Plasma Lab8440, Labtam, Co.)로 화학분석을 하였으며, 비산회의 조성은 유연탄의 조성에 따라 달라지는데 본 연구에서 시료로 사용된 비산회의 조성은 Table 1.에 나타내었는데 제올라이트 합성의 주성분인 SiO_2 와 Al_2O_3 가 각각 54.8%와 25.3%로 전체 구성 성분중 80% 정도를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 제올라이트 합성시 사용된 시약으로써 NaOH(Shinyo Co., Ltd.)와 $NaAlO_2$ (Junsei Co., Ltd)는 특급시약을 사용하였다.

2. 제올라이트 합성 실험

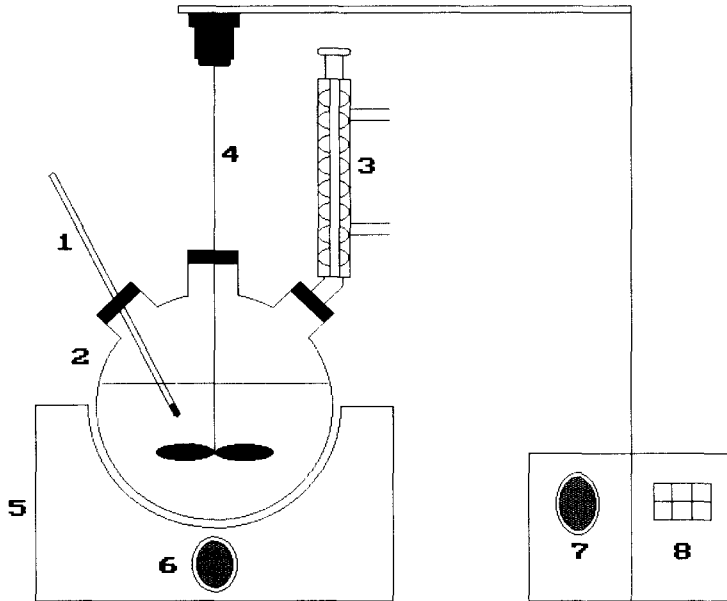
2.1 합성장치

본 실험에서 사용된 제올라이트의 합성에 사용된 합성장치는 Fig. 1.에 나타내었으며, 2L 용량의 3구 플라스크에 교반기, 온도계, 환류냉각기를 각각 장치한 후, 이를 다시 히팅맨틀에 고정시켰으며 온도와 속도조절기를 이용하여 반응온도의 조절과 교반속도를 500rpm으로 유지하도록 하였다.

이 합성장치를 이용하여 비산회로부터 NaOH 수용액을 이용하여 알루미늄과 실리카의 성분의 추출과, 제올라이트의 결정화 반응 등을 수행하여 상압하에서 제올라이트를 합성하였다. 또한 결정화시의 온도와 압력이 미치는 영향을 살펴보기 위해

Table 1. Chemical compositions of bituminous coal fly ash

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	SO_3	LOI.	Moist.	others
wt%	54.80	25.30	0.68	4.29	3.22	0.50	0.79	0.66	0.24	3.52	4.92	1.08



- | | |
|---------------------|---------------------------|
| 1. Thermometer | 2. Reactor |
| 3. Reflux condenser | 4. Mechanical stirrer |
| 5. Heating mantle | 6. Temperature controller |
| 7. Speed controller | 8. Tachometer |

Fig. 1. Schematic diagram of extraction and crystallization reactor.

여 추출과정을 수행한 후 Fig. 2.에 나타난 autoclave (Model BC0200SS05AG26D, Autoclave Engineers)를 이용하여 결정화과정을 가압하에서 수행하여 제올라이트를 합성하였다.

2.2 제올라이트 합성과정

본 연구에서 합성하고자 하는 제올라이트의 실험방법에 대한 전체 공정은 Fig. 3.에 나타내었다. 800°C로 진저리한 비산회 80g을 1L의 4N NaOH을 이용하여 100°C, 500rpm으로 교반하여 추출한 후 부족분의 Na를 보충시켜 주기 위해 넣어주는 NaAlO₂를 첨가하여 24hr 동안 110rpm으로 진탕시켜 숙성시킨 후, 다시 3구 플라스크 반응기에 넣고 100°C 500rpm으로 1hr 동안 결정화 과정을 거쳐 상압하에서 제올라이트 4A형(Zeolite A)을 합성하였으며, 합성된 제올라이트 결정을 회수하기 위하여 반응물을 여과하고 여기서 얻어진 결정은

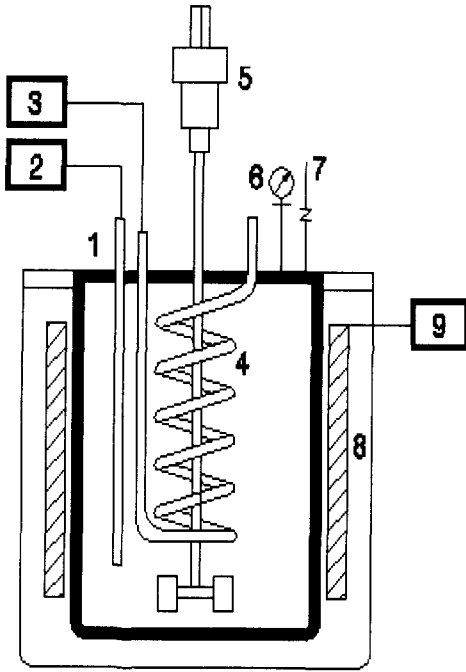
세척액의 pH가 10이하가 될 때까지 증류수로 반복하여 세척한 후 110°C에서 24hr 동안 건조하여 사용하였다.

가압하에서 제올라이트 4A(Zeolite PA)를 합성하기 위하여 결정화 단계만을 80°C, 30psi의 조건에서 1hr 동안의 결정화 조건으로 제올라이트를 합성하였다.

합성된 물질이 제올라이트 4A형임을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(Model RTP 300RC, Rigaku Co.)과 SEM(Model S-2500C, Hitachi Co.)을 이용하였다.

3. Ca²⁺ 교환능 실험

본 실험에서 인공적으로 Ca²⁺용액을 제조하기 위하여 CaCl₂·2H₂O (TEDIA Co.)시약을 사용하여 농도가 400 mg/L(as CaCO₃)인 용액을 제조하여 실험에 사용하였다. 인공 제조한 Ca²⁺용액 1L에



- 1. Thermowell
- 2. Thermister thermometer
- 3. Cooling water pump
- 4. Cooling coil
- 5. Agitator
- 6. Pressure gauge
- 7. Pressure control valve
- 8. Heater
- 9. Temperature controller

Fig. 2. Schematic diagram of pressurized hydrothermal reactor.

상압(zeolite A)과 가압하(zeolite PA)에서 결정화 과정을 거쳐 합성된 제올라이트와 시판용 제올라이트 1g씩을 주입하여 회분식으로 교반하면서 12hr 반응시킨후 용액을 GF/C 필터(Whatman Cat No. 1822047)로 여과하여 여액을 ICP로 분석하였으며, Ca^{2+} 교환능을 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 제올라이트의 합성

본 실험에서 합성된 물질에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었는데 합성된 제올라

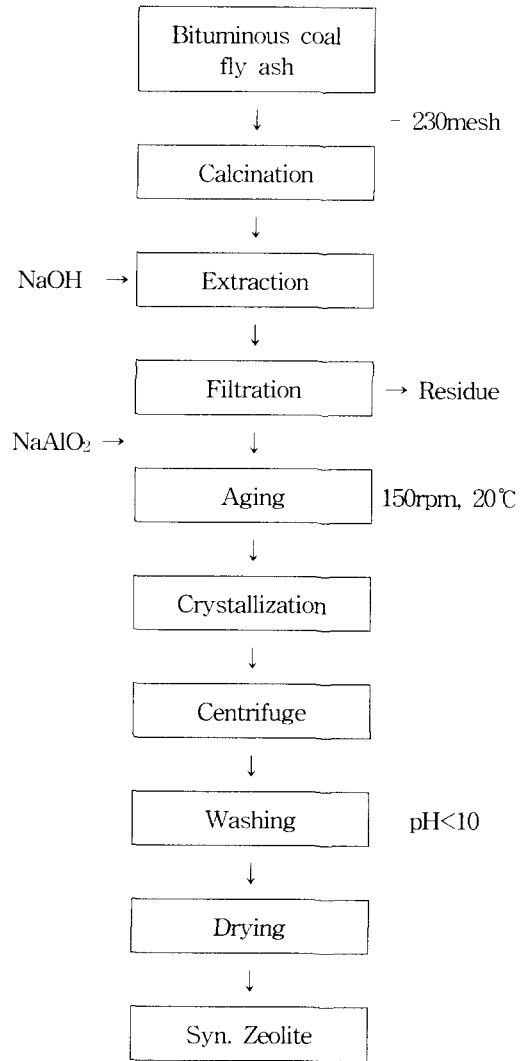
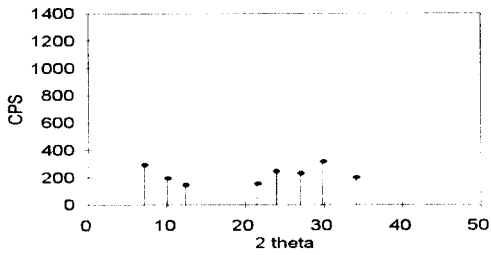
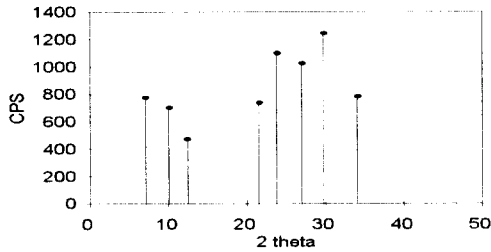


Fig. 3. Block diagram of synthetic procedure.

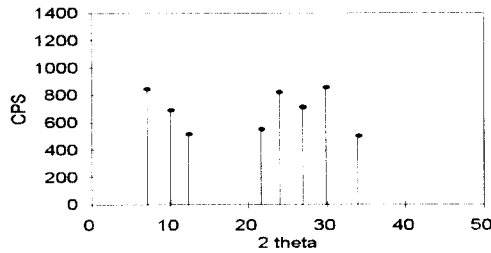
이트는 ASTM¹³⁾ 방법에 따라 4A형태임을 확인할 수 있었고 이때 대상물질로는 시판용 제올라이트(Junsei Co.)를 사용하였다. 또한 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 각 제올라이트의 결정생성물의 형태는 SEM사진을 통하여 전형적인 4A형태인 정육면체임을 확인할 수 있었고 가압상태에서 결정화 과정을 수행한 반응물인 경우 결정의 크기가 1 μ m 미만으로 상대적으로 상압의 경우와 시판용보다 작은 결정들이 생성되었다.



(a) Commercial Zeolite



(b) Zeolite PA



(c) Zeolite A

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of products and commercial zeolite.

2. 칼슘이온 교환능

합성된 제올라이트를 가정용 합성세제의 빌더로서 사용하기 위하여 경도의 원인이 되는 Ca^{2+} 의 교환능을 각각의 제올라이트에 대한 실험을 한 결과는 다음과 같다.

2.1 반응시간에 의한 영향

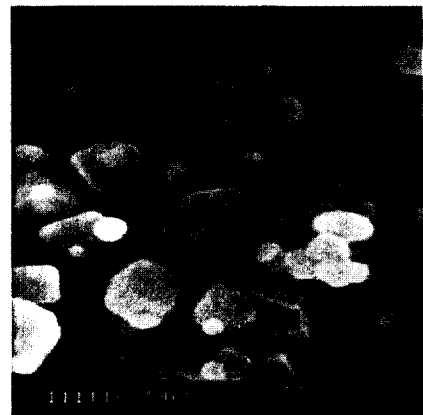
Fig. 6에 반응시간에 따른 Ca^{2+} 의 교환능을 나타내었는데 가압과 상압에서 합성된 제올라이트와 시판용 제올라이트 모두 반응시간이 증가함에 따라



(a) Commercial Zeolite



(b) Zeolite PA



(c) Zeolite A

Fig. 5. SEM photographs of products and commercial zeolite.

Ca²⁺ 교환능이 증가함을 알 수 있다. 시판용 제올라이트의 경우 평형 농도에 이르는 시간이 10min 이내로 Ca²⁺ 교환반응이 빠르게 진행되었지만, 가압과 상압하에서 합성된 제올라이트의 경우 30min이내에서 평형 농도에 이르는 것으로 나타났다.

2.2 pH에 의한 영향

Fig. 7에 각각의 합성된 제올라이트와 시판용 제올라이트에 대해 pH를 7~12까지 변화시키면서 제올라이트 1g당 Ca²⁺의 교환능을 나타내었다. pH가 증가할수록 교환능이 증가하다 pH 11에서 최대의 교환능을 보이지만 pH 12의 경우 교환능이 감소함을 알 수 있었다. 또한 가압과 상압하에서 합성된 제올라이트의 Ca²⁺이온의 최대 교환능이 각각 355 mg/L(as CaCO₃), 323 mg/L(as CaCO₃)로 시판용 제올라이트의 391 mg/L(as CaCO₃)보다는 낮은 값이었지만 좋은 이온교환능을 나타내어 세제용 빌더나 경도제거용으로서의 사용 가능성을 보였다.

결정화 과정을 상압과 가압하에서 수행한 제올라이트의 Ca²⁺이온 교환능이 다소 차이를 보이는 것은 Fig. 5의 SEM분석에 보여진 바와 같이 합성된 제올라이트의 결정의 크기 때문으로 사료된다.

IV. 결론

화력발전소에서 배출되는 비산회부터 제올라이트

트 합성과 칼슘이온 교환능에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유연탄 비산회를 NaOH로 추출한 알루미늄 규산염 성분내 NaAlO₂를 첨가물로 하여 얻은 합성된 최종생성물은 X선-회절분석과 SEM 사진을 통하여 제올라이트4A 형태임을 확인하였다.
2. 가압과 상압에서 합성된 제올라이트와 시판용 제올라이트 모두 반응시간이 증가함에 따라 Ca²⁺ 교환능이 증가하였고 시판용 제올라이트의 경우 평형 농도에 이르는 시간이 10min 이내였으며 가압과 상압하에서 합성된 제올라이트의 경우 평형 농도에 이르는 시간은 30min이내로 나타났다.
3. 합성된 제올라이트 4A형을 이용하여 Ca²⁺ 교환능 실험을 수행한 결과 가압과 상압에서 합성된 제올라이트와 시판용 제올라이트 모두는 pH 증가함에 따라 Ca²⁺ 교환능이 증가하여 pH 11의 경우 최대 교환능이 각각 355 mg/L(as CaCO₃), 323mg/L(as CaCO₃)와 391 mg/L(as CaCO₃)을 나타내었으며 그 후 pH가 증가함에 따라 Ca²⁺ 교환능이 감소함을 알 수 있다.
4. 가압하에서 합성된 제올라이트가 상압하에서 합성된 제올라이트의 결정의 크기보다 작아 Ca²⁺ 교환능이 더 높게 나타난 것으로 판단되

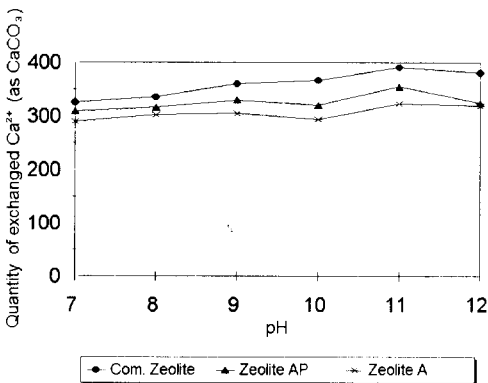


Fig. 6. Variation of Ca²⁺ exchanged capacity according to the time.

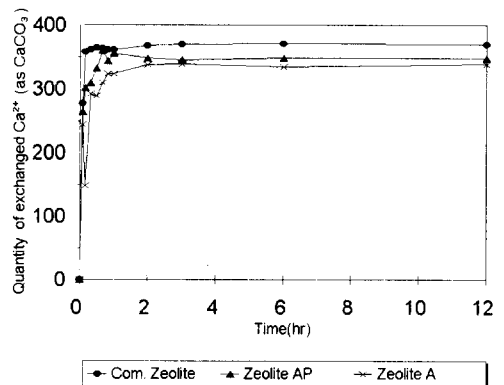


Fig. 7. Variation of Ca²⁺ exchanged capacity according to the pH.

며, Ca^{2+} 교환능값이 시판용에는 못미치지만 좋은 이온교환능을 나타내어 세제용 빌더나 경도제거용으로의 사용 가능성을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. S. C. Hong, et. al., J. of Korean Society of Environmental Engineering, 18, 5, 563-572, 1996
2. "Fly Ash in Concrete", Canada, Malhotra, 1994
3. M. H. Um, et. al., J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 6, 3, 435-445, 1995
4. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieve", John Wiley and Sons, 1974
5. R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, 1982
6. F. Mondragon, Fuel, 69, 263-266, 1990
7. N. Shigemoto, et. al., 日本化學會誌, 5, 484-492, 1992
8. B. S. Shin, et. al., Korean J. of Chem. Eng., 12, 3, 352-357, 1995
9. I. J. Yeon, et. al., Korea J. Sanitation. 14, 1, 42-53, 1999
10. Mashhide Okawa, 粘土科學, 25, 1, 32, 1985
11. Longman, "The analysis of Detergents & Detergents Products", Wiley and Sons, London, 1975
12. KS L 5405, 1992
13. ASTM card, No. 11-590, 1993