

석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성

진지영* · 문희수* · 장영남**

Synthesis of Zeolite From Fly Ash

Jin, Jiyoung*, Moon, Hi-Soo* and Jang, Young-Nam**

ABSTRACT: Through alkaline hydrothermal activation processes, zeolite minerals were synthesized from fly ashes produced at Youngwol and Boryoung power plants. The syntheses were performed in a closed teflon vessel with a teflon-coated magnetic bar for continuous stirring during the reaction periods. The experiments were carried out at three different reaction temperatures (100°C, 200°C, and 250°C), with varying NaOH concentrations (0.5~8 N) and reaction times (24 to 288 hours). Mineralogical characterization of the reaction products indicated that Na-P1, analcime, and hydroxysodalite were dominant zeolites formed from the both fly ashes at the given experimental conditions. The highest amount of zeolites produced from the Youngwol and Boryoung fly ash were: 60 and 45 wt% for Na-P1, 70 and 45 wt% for analcime, 50 and 40 wt% for hydroxysodalite, respectively. A small amount of zeolite A was present in Na-P1 dominant products of Youngwol but not in Boryoung ashes. The maximum cation exchange capacity of the NaP-dominant sample is about 250 meq/100g. This suggests the possibility of its utilization as an ion-adsorbent.

서 론

국내 화력발전소에서 생산되는 석탄회는 1997년 기준으로 약 320만톤/년에 이르고 있으며 2005년까지 계속적으로 증가하여 약 570만톤/년에 이를 것으로 추정되고 있으며, 이의 재활용은 시멘트 및 콘크리트 혼화재, 도로 충전재, 도자기 첨가제, 경량골재원료 등의 공업적 이용 및 토양개량제, 비료 원료물질로서 활용되고 있다. 이러한 재활용의 비율은 전체 배출량의 10~20%에 지나지 않으며 대부분은 발전소 인근에 매립되고 있는 실정이다. 이러한 매립폐기처분은 석탄회를 가장 쉽게 처리할 수 있는 방법이나, 회처리분의 조성비가 막대하게 소요된다. 또한 석탄회의 표면에 농집되어 있는 중금속의 단기 및 장기 유출로 인한 잠재적인 오염가능성도 문제시되고 있다 (Jones and Lewis, 1960; Dreesen *et al.*, 1977; Mattigod *et al.*,

1990; Lee and Hahn, 1997; 최선경 등, 1998). 이러한 산업 폐기물인 석탄회는 알루미늄과 규소의 화합물이 구형의 유리질 상태로 전체의 약 80%를 차지하므로 (이규호 등, 1997) 산업적으로 유용하게 활용되고 있는 알루미늄-규산염 광물 (aluminosilicate mineral) 인 제올라이트 합성의 재료가 될 수 있다.

석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성은 국내외에서 수 차례 수행된 바 있으며 (이덕배 등, 1998; Hiller and Wirsching, 1985; Shin *et al.*, 1995; Shigemoto, 1993; Querol *et al.*, 1995), 합성된 제올라이트는 출발 물질인 석탄회에 비해 양이온 교환능력이 월등히 상승하여 중금속이나 알칼리 금속 이온, 또는 암모늄 이온 등을 흡착시키는 데 사용될 수 있다 (Singer and Berggaut, 1995). 이러한 기존의 연구결과들을 보면 석탄회의 불균질한 화학조성상의 특성으로 인해 단일상이 아닌 P 및 X 유형의 제올라이트, 퍼저사이트 (faujasite) 등이 복합적으로 합성되었으며 모질물 내에 K의 함량이 많은 경우 소량의 필립사이트 (phillipsite)도 함께 형성되었다. 그러나 제올라이트는 종류에 따라 각기 독특한 채널구조 (channel system)

* 연세대학교 지구시스템과학과 (Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea)

** 한국자원연구소 (Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 303-350, Korea)

또는 공동구조 (interconnected cage-like voids)를 보이며 양이온 교환능력과 흡착능력이 차이가 있으므로 단일한 상으로 합성할 때 더욱 효율적인 활용방법을 기대할 수 있다.

이와 같은 관점에서 본 연구에서는 석탄회를 사용하여 균질한 상의 제올라이트가 합성될 수 있는지의 여부와 그 때 생성된 제올라이트의 제반 물리적, 화학적 특성을 밝혀 이온흡착제 등으로의 활용 가능성을 검토하고자 하였다.

연구방법 및 실험조건

출발 물질

본 연구에서는 국내 영월 및 보령 화력 발전소에서 배출된 석탄회를 출발물질로 선정하였다. 영월 화력발전소에서 사용하는 석탄은 국내산 무연탄 (anthracite)으로서, 연소효율이 낮아 석유와 함께 섞어 사용하고 있으며 연소 후 석탄회의 발생비율이 50% 정도로 높다. 반면 보령 화력발전소에서는 수입 역청탄 (bituminous coal)을 사용하고 있는데 탄소의 함량과 연소효율이 높고 발생하는 석탄회의 비율이 10% 정도이다 (전력연구원, 1997). 제올라이트를 합성하기 위한 출발물질은 화력 발전소의 전기집진기에서 채취한 Electrostatic Precipitator Ash를 그대로 사용하였으며 시료를 충분히 섞어주는 것 이외에 입도 분리나 전처리 과정을 거치지 않았다.

합성 실험조건

본 연구에서의 제올라이트 합성은 Henmi의 방법 (Henmi, 1987)을 기초로 하여 다음과 같이 실행하였다. 60 ml 테프론 반응용기 (teflon bomb)에 5g의 석탄회를 넣고 NaOH 용액의 농도, 온도, 반응시간에 따른 변화를 알아보기 위하여, NaOH 용액의 농도를 0.5N, 1N, 2N, 4N 및 8N로 하여 각기 31.2 ml를 가한 후 열판의 표면온도를 100°C, 200°C, 250°C로 하여 3시간에서 12일까지 가열하였다. 이때 실제 반응온도와 열판의 표면온도의 차이는 약 50°C에 해당된다. 모든 합성반응은 닫힌계 (closed system)에서 실행되었으며 가열반응시 석탄회 시료가 반응액과 잘 섞이도록 연속적으로 교반시켜 주었다 (Table 2). 테프론 반응용기의 수증기압을 각 온도에서 일관되게 하기 위하여 석탄회의 중량은 5g으로 정하고, NaOH용액의 부피는 농도

에 상관없이 31.2 ml로 통일하였다.

반응이 끝난 후 테프론 반응용기를 실온까지 자연적으로 냉각시킨 후 250 ml 원심분리용 용기에 증류수 100 ml를 가하여 15분간 진탕하고 원심분리하는 과정을 5차례 이상 반복하여 고체 표면에 붙어있는 잔류 반응액을 제거하였다. 이때 측정된 시료의 pH는 12 정도이다. 최종적으로 씻어낸 시료를 50°C에서 24시간 이상 건조하였다.

분석방법

주사 전자 현미경과 입도분석장치를 이용하여 종류, 형태 및 입도 분포 등, 출발물질의 특성을 파악하였으며 화학조성은 ICP-MS 및 습식법으로 분석하였다. 열수합성법에 의해 각 단계별로 합성된 제올라이트의 감정은 X선 회절 분석을 통하여 이루어졌다. 출발물질로 부터 제올라이트로 전환된 비율은 회절선 0.01°의 채취 간격과 2°/분 주사속도의 조건으로 step-scanning 하여 matrix-flushing 방법으로 반정량하였다. 또한 pH=7에서 1N 암모늄 아세테이트법 (류관호 등, 1999)을 이용하여 열수 처리 이전의 출발 물질과 합성된 제올라이트들의 양이온 교환용량을 측정하여 비교하였다.

출발 물질의 광물학적 특성

유리질 물질 (amorphous glass)

석탄회의 대부분을 구성하는 구형의 유리질 입자들은 석탄 내의 무기물질이 용융되어 액체화 또는 기체화 되었다가 급냉되면서 (장용선, 1997) 표면장력으로 인하여 구형을 이루게 된다 (Fig. 1a). 이러한 입자들 중에는 내부에 큰 공동이 있는 세노스피어 (cenosphere) (Fig. 1b)와 내부에 여러 개의 다른 작은 구들을 포함하는 플레로스피어 (plerosphere) (Fig. 1c)가 섞여 있는데 내부가 비어있는 경우 내부가 채워져 있는 것보다 일반적으로 반경이 크다. 석탄회의 입도는 매우 넓은 영역에 걸쳐져 있으므로 밀도는 약 1.6 gcm⁻³ 미만에서 3.2 gcm⁻³ 이상 정도이다 (Ghosal and Self, 1995).

영월과 보령의 석탄회의 입도분포를 보면 입자 크기의 범위가 약 1 μm에서 600 μm까지 매우 넓다. 평균 입자 크기는 영월의 석탄회는 약 110 μm이고 보령의 석탄회는 약 30 μm이며 보령의 경우는 1 μm이하의 미립자들이 약 5% 가량 포함되어 있는 것이 특징이다

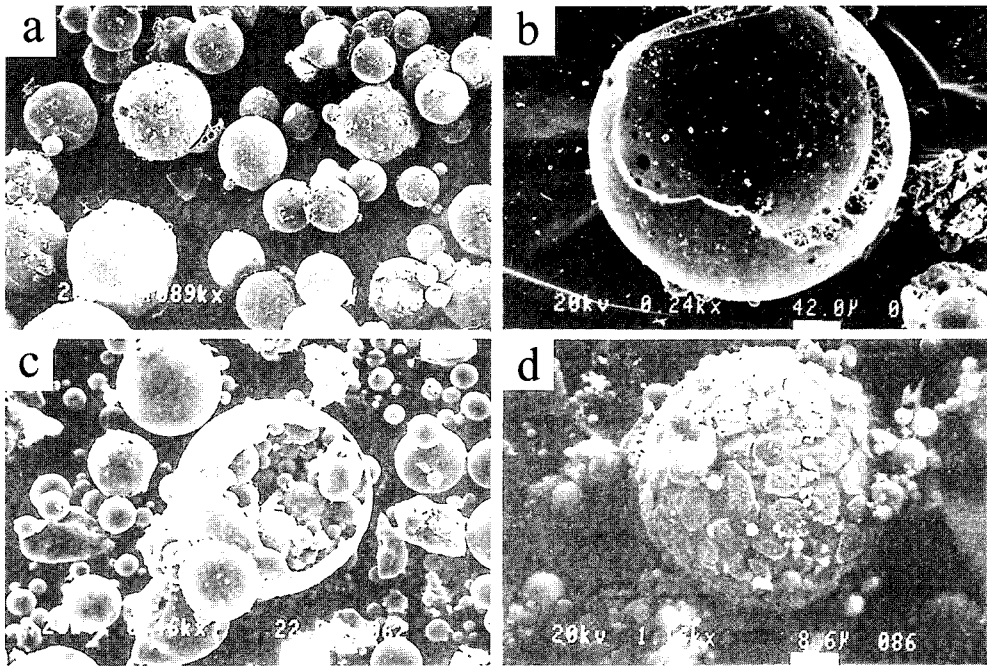


Fig. 1. Scanning electron micrographs of various particles in fly ash from Youngwol power plant ; (a) spheric aluminosilicate glasses, (b) a cenosphere, (c) a plesphere, (d) a Fe-rich particle.

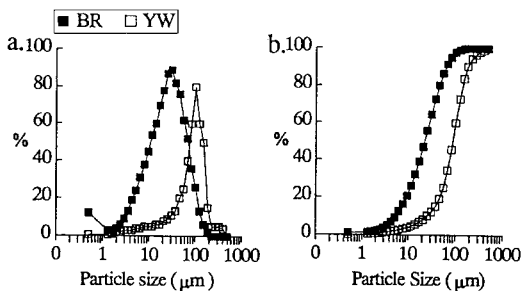


Fig. 2. Grain-size distribution curves of fly ash from Youngwol (YW) and Boryoung (BR) power plants.

(Fig. 2).

구형의 유리질 물질들은 석탄 내의 석영, 황철석, 카올리나이트 및 일라이트 등의 광물들이 용융, 냉각되는 과정에서 Si, Al, K, Ca, Na, Fe, Mg 및 Ti 등의 원소들이 불규칙적인 분포와 함량으로 고체화되며 따라서 입자간에는 물론이고, 한 입자 내에서도 원소의 분포와 함량이 매우 불균질하다 (Ludlow *et al.*, 1992). 이들 원소들의 일반적인 분포 경향을 보면 Si가 중심부에 집중되어 있으며 주변부에 Al 및 알칼리 원소들이 분포한다 (장용선, 1997). 또한 구형의 산화철 유리질 물질은 표면에 독특한 결정 성장 패턴을 가지고 있다 (Fig. 1d).

Table 1. Major and minor element contents of coal and fly ash produced at Youngwol (YW) and Boryoung (BR) power plants (major elements, %; trace elements, ppm).

	Coal		Fly Ash	
	YW	BR	YW	BR
SiO ₂	21.63	8.49	44.61	55.20
Al ₂ O ₃	13.11	3.47	25.11	19.86
Fe ₂ O ₃	1.81	1.49	3.79	9.70
MgO	0.37	0.16	0.75	1.18
CaO	0.25	0.56	0.50	3.72
Na ₂ O	0.09	0.05	0.16	0.28
K ₂ O	1.65	0.15	3.32	0.97
TiO ₂	0.59	0.23	1.54	1.22
P ₂ O ₅	0.08	0.07	0.21	0.33
MnO	0.02	0.01	0.04	0.01
Total	39.6	14.68	80.03	92.47
Co	4	11	8	53
Cr	22	19	80	95
Cu	34	13	77	66
Ni	14	41	41	174
V	46	38	130	147
Pb	16	6	36	29
Zn	19	21	43	93

화학적조성

영월 및 보령 화력발전소에서 발생하는 석탄회의 화

확조성은 Table 1과 같다. 영월 화력발전소에서 사용하는 무연탄은 보령 화력발전소에서 사용하는 역청탄보다 Ca를 제외한 모든 주원소 성분의 함량이 더 높다. 열시차분석 결과 석탄회 내의 불완전 연소된 탄소의 연소온도 또한 영월의 경우 (815°C)가 보령의 것 (643°C)보다 높으며, 석탄회에 포함되어 있는 함량도 훨씬 많음을 알 수 있다.

SiO₂와 Al₂O₃의 비율을 보면 영월의 석탄회는 약 1.78:1 이고, 보령의 석탄회는 약 2.78:1이다. 또한, 보령의 석탄회에는 철 산화물의 함량이 약 10% 정도나 포함되어 있으며 영월의 석탄회에는 K의 함량, 보령의 석탄회에는 Ca의 함량이 각기 다소 높은 편이다. 석탄회 내에 존재하는 부원소는 Co, Cr, Cu, Ni, V, Pb, Zn 등 이고 이 중 가장 낮은 함량과 가장 높은 함량을 나타내는 원소들은 영월 석탄회의 경우 Co=8 ppm 과 V=130 ppm 이며, 보령 석탄회의 경우 Pb=29 ppm과 Ni=174 ppm였다.

광물조성

X선 회절 분석 결과, 영월과 보령 화력발전소에서 배출되는 석탄회의 주요 구성광물은 석영과 물라이트이다 (Fig. 3). 원시료의 경우 XRD로는 검출되지 않으나 자력선별기로 분리된 시료에서는 부성분 광물로서 적철석과 자철석이 포함되어 있으며 이들은 석탄 내의

황철석으로 부터 기인된 것이다 (이규호 등, 1997; 최선경 등, 1998).

연소온도가 1200~1600°C에 달함에도 불구하고 석영이 크리스토파라이트나 트리디마이트로 전이하지 않고 그대로 석탄회 내에 존재하는 이유는 연소장치 내부의 온도가 불균일하기 때문으로 판단된다. 이러한 물라이트와 석영은 제올라이트 합성반응에서 규소나 알루미늄의 부분적 공급원으로서 작용할 것으로 판단된다.

실험분석 결과 및 토의

제올라이트의 종류와 정상

본 연구에서 수행한 열수 합성 반응에서 조절할 수 있는 반응조건은 온도, 반응 시간, 그리고 NaOH 용액의 농도 등 3가지였다. 영월과 보령의 석탄회 시료가 화학조성 및 입도가 서로 상이함에도 불구하고 실험조건을 각각 달리 조절하면서 실험한 결과, 두 종류의 시료에서 공통적으로 Na-P1, 아날심, 하이드록시 소달라이트를 단일 광종으로 합성할 수 있었다. 제올라이트 A는 영월의 석탄회를 사용한 경우에만 생성되었으며, 단일한 상으로 합성되지 않고 Na-P1과 함께 생성되었다. 생성된 제올라이트의 종류를 Table 2에 수록하였다. 반응용액의 pH는 모두 13 이상으로서 강염기성이었다.

Na-P1의 특징적인 회절선은 7.13Å(110), 5.02Å(200), 4.12Å(211), 3.18Å(310), 2.69Å(321) 등이고, 아날심은 5.60Å(211), 4.85Å(220), 3.67Å(321), 3.43Å(400), 2.92Å(332) 등이다. 제올라이트 A는 12.23Å(200), 8.59Å(220), 7.08Å(222), 3.70Å(622), 3.27Å(642) 등의 회절선들에 의해서 감정되었으며, 하이드록시 소달라이트의 특징적인 회절선은 14.12Å(110), 3.62Å(211), 2.80Å(310), 2.56Å(222), 2.09Å(411) 등이었다. 이들의 대표적인 X선회절 양상을 Fig. 4에 도시하였다.

Na-P1은 Fig. 5에서 보듯이 결정이 단독으로 존재하지 않고 군집을 이루어 분포하는 것이 일반적인 특징인데, 본 연구에서는 합성과정에서 결정화 작용의 단계에 따라 매우 다른 결정 형태를 보였다. 초기 단계에 있는 Na-P1의 형태는 Fig. 5a와 같이 팔면체형 결정들의 집합체를 이루며, 결정화 작용이 완성되면 Fig. 5b와 같이 능의 윤곽이 비교적 뚜렷한 팔면체 또는 육팔면체의 기둥형태 (columnar shape)를 나타내었다. 또한, Na-P1의 군집 형태는 Fig. 5a나 b와 같이 대부

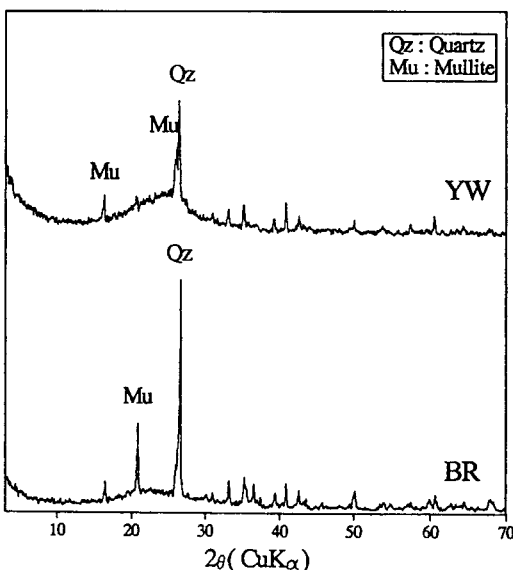


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of fly ash from Youngwol (YW) and Boryoung(BR) power plants.

Table 2. Activation conditions and the products synthe-sized from fly ash of Youngwol and Boryoung power plant.

Sample No.	Fly Ash (g)	NaOH (ml)	NaOH (N)	*Temp. (oC)	Reaction time (hour)	**Products
Youngweol power plant						
yw-1	5	31.25	4	100	24	P,A,M,Q
yw-2	5	31.25	4	200	24	P,A,M,Q
yw-3	5	31.25	4	200	72	P,A,M,Q
yw-4	5	31.25	0.5	250	24	M,Q
yw-5	5	31.25	1	250	24	P,M,Q
yw-6	5	31.25	1	250	72	P,M,Q
yw-7	5	31.25	1	250	120	P,SA,M
yw-8	5	31.25	2	250	24	P,SA,M
yw-9	5	31.25	2	250	48	P,SA,M
yw-10	5	31.25	2	250	72	SA,M
yw-11	5	31.25	2	250	120	SA,M
yw-12	5	31.25	4	250	12	P,HS,M,Q
yw-13	5	31.25	4	250	24	P,A,M,Q
yw-14	5	31.25	4	250	72	P,M,Q
yw-15	5	31.25	4	250	168	P,M
yw-16	5	31.25	8	250	24	HS,M,Q
yw-17	5	31.25	8	250	168	HS,M,Q
Boryoung power plant						
br-1	5	31.25	4	100	24	P,M,Q
br-2	5	31.25	4	100	168	P,M,Q
br-3	5	31.25	0.5	200	24	Q,M
br-4	5	31.25	1	200	24	P,M,Q
br-5	5	31.25	1	200	72	P,M,Q
br-6	5	31.25	1	200	168	P,M,Q
br-7	5	31.25	2	200	24	P,M,Q
br-8	5	31.25	2	200	72	P,M,Q
br-9	5	31.25	2	200	168	P,M,Q
br-10	5	31.25	4	200	24	P,M,Q
br-11	5	31.25	0.5	250	24	M,Q
br-12	5	31.25	1	250	24	P,M,Q
br-13	5	31.25	2	250	24	P,M,Q
br-14	5	31.25	2	250	72	P,SA,M,Q
br-15	5	31.25	2	250	168	SA,M,Q
br-16	5	31.25	2	250	288	SA,M
br-17	5	31.25	4	250	24	P,M,Q
br-18	5	31.25	4	250	72	P,M,Q
br-19	5	31.25	4	250	168	SA
br-20	5	31.25	4	250	288	SA,HS
br-21	5	31.25	8	250	24	HS

M: multite, Q: Quartz, SA: synthetic analcime, HS: Hydroxy sodalite, P: Na-P1.

*Temp.: Temperature on the surface of hot-plate.

**Products: Phase assembles after hydrothermal reaction in teflon bomb identified by XRD technique.

분 구형을 이루나, Fig. 5c와 같이 미연소된 탄소 입자를 둘러싸고 불규칙한 형태로 군집을 이루기도 하였다.

합성 아날심시 경우, 자연산 아날심처럼 잘 발달된 결정면을 보이지는 않았으나, Fig. 5d에 제시된 바와 같이 등축 편방체나 육면체와 팔면체의 취형을 띠며 Na-P1과는 달리 1개의 결정이 단독으로 존재하기도 하고 크기가 다른 여러 결정들이 모여 있는 형태를 보이기도 하였다.

하이드록시소달라이트는 제올라이트 또는 준장석류로 분류되는 광종으로서 SEM 관찰 시 대체적으로 구형의 집합체를 이루고 있으나 Höller and Wirsching (1985)의 연구에서와 마찬가지로 일정한 결정형태를 보이지 않고 다양한 형태를 띄지만, 반응조건에 따른 형태 변화 양상은 관찰되지 않았다.

제올라이트 A는 단일상으로 합성되지 않았으나, A의 합성을 도모하기 위해서는 노진환 (1992)의 제안처럼

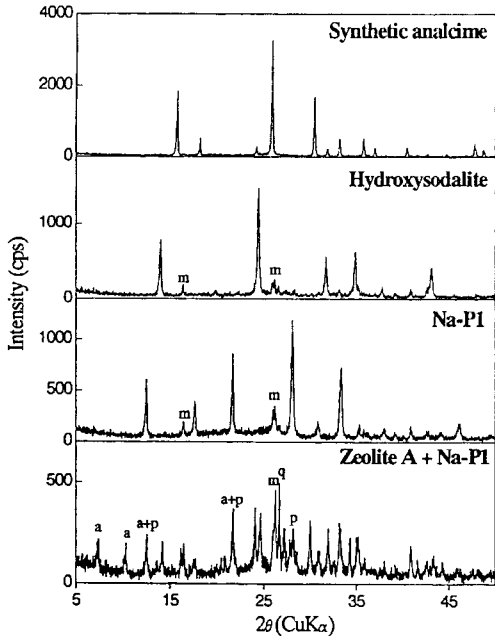


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the four representative zeolites synthesized from fly ash : p, Na-P1; a, Zeolite A; m, Mullite; q, Quartz.

NaAlO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 등의 시약을 추가로 첨가하여 수용액 내에 Al 함량을 증가시켜 주어야 할 것으로 생각된다.

제올라이트의 합성효율

반응조건에 따른 합성 결과 생성되는 제올라이트는 그 종류 뿐 아니라 함량에도 차이가 있다. 그러한 사실은 X선 회절 분석시 회절강도로 추정할 수 있다. 본 연구에서는 매트릭스 플러싱법 (Chung, 1974)을 적용하여 합성 제올라이트의 함량을 반정량적으로 분석하였다. 매트릭스 플러싱법에서 분석의 오차를 줄이기 위해서는 대상 시료와 유사한 결정성을 가진 순수 물질을 이용하여 K_i 값을 구해야 한다. 본 연구에서 분석하고자 하는 제올라이트들은 그들의 K_i 값들이 측정되어 있지 않을 뿐만 아니라, 제올라이트 자체의 결정성이 낮아 오차가 클 것이 예상되었으므로 시약을 이용하여 동일한 열수 합성법으로 생성된 순수한 제올라이트를 기준물질 (reference material)로 이용하였다. 그 결과는 Table 3에 제시하였다. 영월 시료를 이용한 경우, 반응조건에 따라 제올라이트 A는 전체 중량의 약 7~15%, Na-P1은 약 10~60%, 합성 아날심은 약 10~70%, 하이드록시소달라이트는 약 10~50%까지 생

성되었다. 출발 물질 내에 들어있던 석영의 함량은 약 3%, 물라이트는 약 13%였으며 약 17%의 미연탄소가 포함되어 있다. 보령의 경우, 제올라이트 A는 생성되지 않았고, Na-P1은 약 20~50%, 합성 아날심은 5~50%, 하이드록시소달라이트는 30~40%까지 생성되었다. 출발 물질 내의 석영과 물라이트의 함량은 영월의 것보다 높아서 각각 약 10%와 15% 가량이었고 미연탄소의 함량은 약 4%였다. 반응시간이 증가함에 따라 석영과 물라이트의 함량이 감소하는 것으로 보아 이들이 점차적으로 용해되어 용액 내에 Si와 Al를 공급하고 있음을 알 수 있었다. 100%와 각 조성의 총합의 차는 제올라이트로 전환되지 않고 남아 있는 유리질 물질의 함량으로 간주하였다.

단일한 상의 제올라이트를 합성하기 위하여 반응온도와 용액의 농도를 변화시키면서 실험한 결과를 Table 3과 Fig. 6에 제시하였다. 영월 시료를 이용한 경우, Na-P1을 단일한 상으로 얻기 위한 최적의 온도, 수산화나트륨 수용액의 농도는 250°C, 4N 이었고, 3일에서 7일로 반응시간을 증가시켰을 때 산출량이 단지 약 1% 정도 증가하는 것으로 보아 3일 정도면 반응이 완결되는 것으로 생각되며 최대 산출량은 원시료 중량비로 약 60%이었다. 합성 아날심은 250°C, 2N, 5일 조건에서 최대 산출량이 약 70%이었다. 보령 시료를 사용한 경우, Na-P1은 250°C, 2N, 1일 조건에서 최대 산출량이 약 40%였으며, 합성 아날심은 250°C, 4N, 7일 조건에서 최대 산출량이 약 45%였다 (Table 3).

영월 시료를 사용했을 때 생성된 제올라이트 A는 보령 시료보다 상대적으로 Al의 함량이 높은 출발 물질의 영향으로 형성된 것으로 보이며, 시간이 경과됨에 따라 잔류용액 내에 규소의 함량이 높아져서 Na-P1 형성의 조건으로 전이되어 A의 함량이 줄어들고 Na-P1의 함량이 증가하는 것으로 생각되었다 (Table 3a).

Fig. 6c에 나타난 것처럼 동일한 온도 (250°C)에서 Na-P1과 아날심이 함께 생성되었다가 반응 시간이 증가됨에 따라 아날심이 단일 광종으로 생성되는 현상은 Höller and Wirsching (1985)의 실험 결과와 동일하며, 이러한 결과 역시 잔류 용액이 점차적으로 silicic 해지면서 단위포 내 규소 함량이 높은 광종이 형성되는 것으로 생각되었다.

본 연구의 실험 결과 하이드록시소달라이트는 NaOH 수용액의 농도가 8N일 때 단일 광종으로 생성되었으며, 이와 같이 반응액의 $[\text{OH}^-]$ 가 매우 높을 때 하이드록시소달라이트가 가장 우선적으로 생성되는 현상은 순수 화학 시약을 사용한 hydrogel process에서도 혼

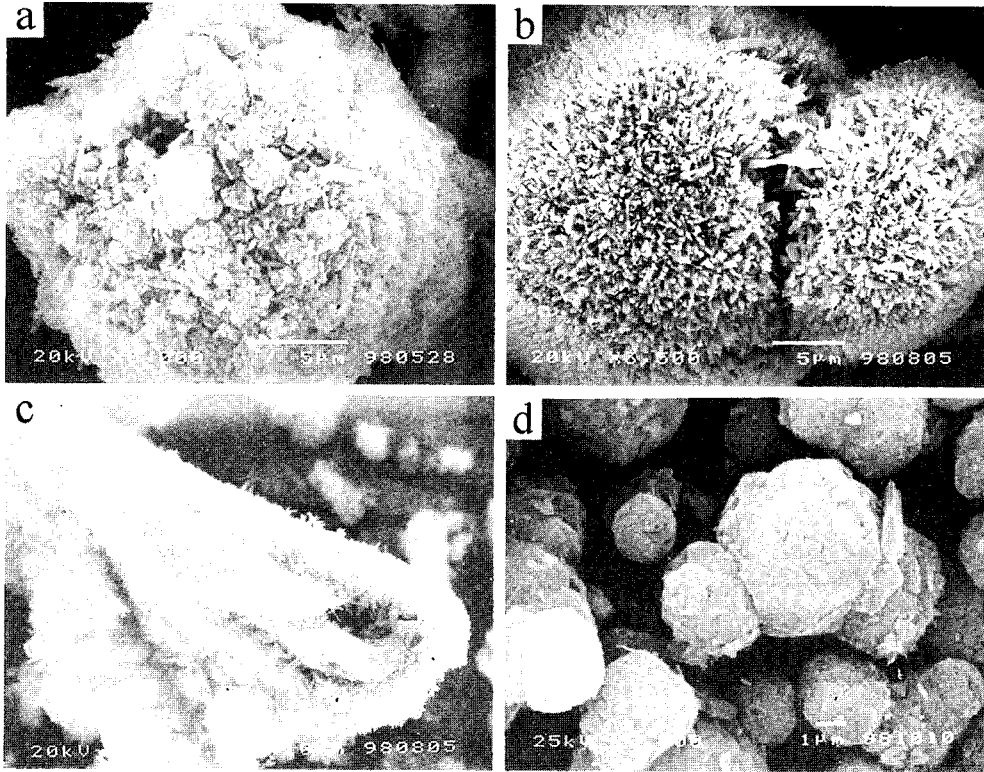


Fig. 5. Scanning electron micrographs of zeolite Na-PI and synthetic analcime; (a) Na-PI aggregates formed by the experimental alteration of the fly ash from Youngwol power plant; T; 200°C; solution; 4.0 N NaOH; reaction time; 12 h. (b) Na-PI aggregates formed by the experimental alteration of the fly ash from Youngwol power plant; T; 250°C; solution; 4.0 N NaOH; reaction time; 7 days. (c) Na-PI aggregates formed with enveloping an unburnt carbon particle, (d) synthetic analcime formed by the experimental alteration of the fly ash from Boryoung power plant; T; 250°C; solution; 2 N NaOH; reaction time; 12 days.

Table 3. Composition data after hydrothermal treatments of fly ash samples of Youngwol(a) and Boryoung power plants(b). (a)

Sample No.	NaOH (N)	Temp. (oC)	Time (hour)	CEC (meq/100g)	A (%)	Na-PI (%)	SA (%)	HS (%)	M (%)	Q (%)	C (%)	Total (%)
yw-1	4	100	24	199	14.36	9.48	0	0	11.84	2.33	17.34	55.36
yw-2	4	200	24	172	12.37	18.19	0	0	11.72	2.72	14.63	59.63
yw-3	4	200	72	211	8.13	21.83	0	0	10.42	2.75	17.11	60.24
yw-4	0.5	250	24	22	0	0	0	0	12.99	2.8	15.44	31.23
yw-5	1	250	24	182	0	31.31	0	0	11.39	2.74	14.6	60.05
yw-6	1	250	72	217	0	40.33	0	0	9.36	1.11	14.9	65.69
yw-7	1	250	120	170	0	33.75	27.69	0	8.79	0	14.61	83.84
yw-8	2	250	24	179	0	48.55	6.98	0	8.93	0	15.95	80.41
yw-9	2	250	48	185	0	49.84	13.61	0	10.85	0	12.21	86.51
yw-10	2	250	72	40	0	0	65.84	0	4.22	0	14.49	84.55
yw-11	2	250	120	27	0	0	68.93	0	6.2	0	13.74	88.86
yw-12	4	250	12	176	0	25.03	0	9.49	13.62	0.18	13.95	62.27
yw-13	4	250	24	200	7.51	58.78	0	0	9.3	0.7	14.55	90.84
yw-14	4	250	72	243	0	59.91	0	0	13.3	0.57	12.86	86.65
yw-15	4	250	168	205	0	60.96	0	0	11.03	0	22.89	94.87
yw-16	8	250	24	67	0	0	0	39.28	10.59	2.97	15.86	68.7
yw-17	8	250	168	76	0	0	0	47.93	9.54	0.57	15.29	73.33

*A: zeolite A, P: Na-PI, SA: synthetic analcime, HS: hydroxy sodalite, M: mullite, Q: quartz, C: unburnt carbon

Table 3. Continued.

(b)

Sample No.	NaOH (N)	Temp. (°C)	Time (hour)	CE (meq/100g)	A (%)	Na-Pl (%)	SA (%)	HS (%)	M (%)	Q(%)	C (%)	Total (%)
br-1	4	100	24	37	0.00	13.87	0.00	0.00	16.30	13.90	3.89	55.87
br-2	4	100	168	192	0.00	25.27	0.00	0.00	14.55	11.12	3.90	54.83
br-3	0.5	200	24	29	0.00	0.00	0.00	0.00	14.28	10.70	3.08	28.06
br-4	1	200	24	146	0.00	30.10	0.00	0.00	12.55	12.11	3.23	57.99
br-5	1	200	72	160	0.00	32.67	0.00	0.00	13.07	9.41	3.20	58.35
br-6	1	200	168	175	0.00	42.50	0.00	0.00	13.92	7.78	3.34	67.54
br-7	2	200	24	171	0.00	34.94	0.00	0.00	15.05	11.90	3.54	65.42
br-8	2	200	72	188	0.00	39.10	0.00	0.00	14.81	11.15	3.63	68.69
br-9	2	200	168	191	0.00	44.25	0.00	0.00	14.72	5.64	3.47	68.08
br-10	4	200	24	159	0.00	23.77	0.00	0.00	16.30	11.93	3.68	40.51
br-11	0.5	250	24	8.5	0.00	0.00	0.00	0.00	10.95	10.18	3.31	24.44
br-12	1	250	24	159	0.00	39.49	0.00	0.00	9.84	8.81	3.09	61.23
br-13	2	250	24	175	0.00	42.89	0.00	0.00	14.20	12.41	3.30	72.81
br-14	2	250	72	175	0.00	45.85	4.52	0.00	13.94	2.80	3.71	70.81
br-15	2	250	128	26	0.00	0.00	41.06	0.00	13.92	1.86	3.69	61.53
br-16	2	250	288	22	0.00	0.00	36.86	0.00	6.88	0.00	3.37	47.11
br-17	4	250	24	179	0.00	33.67	0.00	0.00	12.66	8.97	3.69	58.99
br-18	4	250	72	194	0.00	38.05	0.00	0.00	18.06	0.96	4.14	61.21
br-19	4	250	168	31	0.00	0.00	45.01	0.00	0.00	0.00	3.78	48.79
br-20	4	250	288	127	0.00	0.00	19.71	31.41	0.00	0.00	3.16	54.28
br-20	8	250	24	66	0.00	0.00	0.00	38.10	0.00	0.00	3.35	41.45

*P: Na-Pl, SA: synthetic analcime, HS: hydroxy sodalite, M: mullite, Q: quartz, C: unburnt carbon

히 나타나는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상은 [OH⁻]가 증가함에 따라 SiO₂의 상대적 활동도가 감소하기 때문인 것으로 설명되고 있다 (Breck, 1974).

합성 제올라이트의 양이온교환능력

이온흡착제로서 활용될 수 있는 가능성을 알아보기 위해 합성실험 후 각 시료의 조성비를 정량분석하고, 각각의 양이온 교환 용량 (CEC)을 측정하여 그 결과를 Table 3에 제시하였다. 실험 결과 원 석탄회의 양이온 교환 용량은 2 meq/100g 정도로 매우 낮았으나, 합성된 제올라이트는 생성물의 종류와 함량에 따라 약 10~120배 가량 증가하였다. 합성 제올라이트의 CEC를 비교하면 영월 화력발전소의 석탄회를 열수 반응시킨 경우 Na-Pl이 전체 중량의 약 60% (시료번호 yw-14)인 시료는 CEC가 243 meq/100g이고, 하이드록시소달라이트가 약 48% (yw-17)일 때, 76 meq/100g이며, 합성 아날심은 약 66% (yw-10)인 시료는 40 meq/100g이었다.

본 연구에서 단일 광종으로 합성된 Na-Pl의 경우 출발물질 보다 양이온 교환용량이 최대 약 120배까지 증가하였으므로 폐수 중의 중금속 제거, 어장에서의 암모늄 제거, 또는 토양개량제 등으로의 활용을 모색할

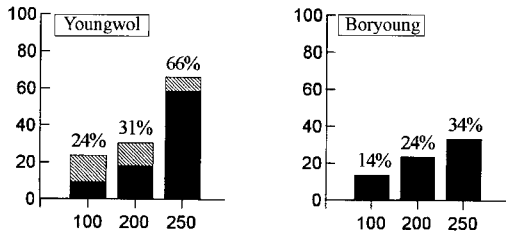
수 있을 것이며, 매년 막대한 양으로 배출되는 석탄회 처리 비용을 절약함은 물론 폐기물을 재활용하여 주변 환경 오염을 방지하는 효과를 도모할 수 있을 것이다.

결 언

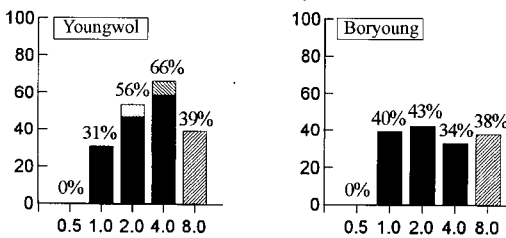
석탄회는 알루미늄-규산질 유리질 물질이 80% 정도를 차지하므로 제올라이트 합성의 원료로 사용될 수 있다. 영월 (SiO₂/Al₂O₃=1.78)과 보령 (SiO₂/Al₂O₃=2.78)의 석탄회를 100~250°C에서 고농도의 NaOH와 열수 처리한 결과 공통적으로 Na-Pl, 합성 아날심, 하이드록시소달라이트의 3 종류를 단일 광종으로 합성할 수 있었으며, 제올라이트 A는 Al의 함량이 상대적으로 높은 영월 석탄회를 사용한 경우 Na-Pl과 함께 생성되었다. 이 중 Na-Pl은 생성되는 온도 범위가 100~250°C로 가장 넓었으며 합성 아날심은 250°C에서만 생성되었다.

합성 제올라이트의 조성비를 반정량적으로 분석한 결과 각 합성상의 최대 산출량/전체중량은 Na-Pl이 약 60%, 합성 아날심은 약 70%, 하이드록시소달라이트는 약 50%, Na-A는 약 15%였으며 합성상의 종류에 따라 최대 산출량을 얻기 위한 반응시간은 2~5 일 정도가 소요되었고 영월 및 보령 시료의 입도 차이는 반응

A. Transition of zeolites with Temperature
(4N NaOH, 24 hours)



B. Transition of zeolites with NaOH Concentration
(250° C, 24 hours)



C. Transition of zeolites with reaction time
(2N NaOH, 250° C)

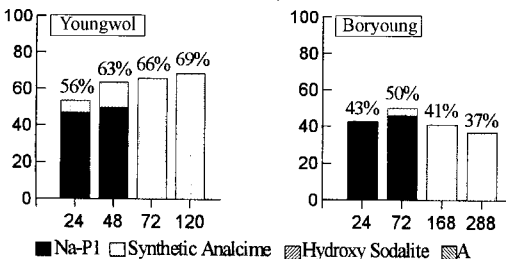


Fig. 6. Results of semiquantitative analysis for the zeolites synthesized from the fly ash of Youngwol and Boryoung power plants as a function of temperature, solution concentration, and reaction time.

시간 및 산출량에 영향을 끼치지 않는 것으로 보인다.

사 사

이 연구는 1998년도 교육부 기초과학육성연구비 (과제번호: BSRI-98-015-D00273)와 전력광물자원연구센터로부터 일부 재정지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

노진환 (1990) 유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구 (1): Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트의 저온

수열합성, 한국광물학회지, 3권, p. 7-17.
 류관호, 배장순, 백일현, 빈현숙 (1999) 석탄회를 이용한 제올라이트성 물질의 합성과 흡착특성. 한국폐기물학회지, 16권, p. 181-186
 이규호, 최선경, 문희수, 이상훈 (1997) 영월 화력발전소에서 배출된 석탄회의 광물학적, 지화학적 특성. 자원환경지질, 30권, p. 443-450.
 이덕배, 이경보, 이상복, 한상수, 逸見彰男 (1998) 인공 제올라이트에 의한 폐수 중 중금속 흡착. 韓土肥誌, 31권, p. 61-66.
 장용선 (1997) 석탄회의 이화학적 변이성과 광물학적 특성. 광물과 산업, 10권, p. 8-13.
 전력 연구원 (1997) 석탄회 품질특성 시험 결과 및 분석 보고서.
 최선경, 문희수, 송윤구, 유장한 (1998) 영월지역 토양 중 PFA로부터 기인된 잠재적 독성원소의 분포. 자원환경지질, 31권, p. 509-518.
 Barrer, R.M. (1950) Ion-exchange and Ion-sieve Process in Crystalline Zeolites. J. Chem. Soc., p. 2342-2350.
 Barrer, R.M. (1962) Some features of ion exchange in crystals. Chem. and Ind., p. 1258
 Breck, D.W. (1974) Zeolite Molecular Sieves : structure, chemistry, and use. Senior Research Fellow Union Carbide Corporation, New York, p. 133-279.
 Chung, F.H. (1974) Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures: I. Matrix-Flushing Method for Quantitative multicomponent Analysis. J. Appl. Clay, v. 7, p. 519-525.
 Dreesen D.R., Gladney E.S., Owens J.W., Perkins B.L., Wienke C.L. and Wangen L.E. (1977) Comparison of levels of trace elements extracted from fly ash and levels found in effluent waters from a coal fired power plant. Environmental Science and Technology, v. 10, p. 1017-1019.
 Ghosal, S. and Self, S.A. (1995) Particle size-density relation and cenosphere content of coal fly ash. Fuel, v. 74, p. 522-529.
 Henmi, T. (1987b) Increase in cation capacity of coal fly ash by alkali treatment. Clay Sci., v. 6, p. 277-282.
 H ller, H. and Wirsching, U. (1985) Zeolite formation from fly ash. Fortschr. Miner., v. 63, p. 21-43.
 Jones L.H. and Lewis A.V. (1960) Weathering of fly ash. Nature, v. 185, p. 404-405.
 Lee, Sanghoon and Hahn, Jeongsang (1997) Geochemistry of leachate from fly ash disposal mound. J. Environ. Sci. Health, v. 32 (A), p. 649-669.
 Ludlow, D.K., Erickson, T.A., and Benson, S.A. (1992) Fly ash development from sodium, sulfur and silica during coal combustion. Fuel, v. 71, p. 15-18.
 Matousova, O. (1968) Sorption of lithium isotopes on zeolites. Mineral, v. 10, p. 113-117.
 Mattigod S.V., Rai D., Eary L.E. and Ainsworth C.C. (1990) Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from the fossil fuel combustion residue : I-Review of the major elements. Journal of Environmental Quality, v. 19, p. 188-201.
 Querol, X., Alastuey, A., Fernandez-Turiel, J.L., and Lopez-Soler, A. (1995) Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. Fuel, v. 74, p. 1226-1231.
 Shigemoto, N., Hayashi, H. and Miyaura, K. (1993) Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash

- by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *Journal of materials science*, v. 28, p. 4781-4786.
- Shin, Bang-Sup., Lee, Sung-Oh., and Kook, Nam-Pyo (1995) Preparation of Zeolitic Adsorbents from Waste Coal Fly Ash. *Korean. J. of Chem. Eng.*, v. 12, p. 352-357.
- Singer, A. and Bergaut, V. (1995) Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 1748-1753.
- Suboti , B., mit, I., Mad ija, O. and Sekovani , L. (1982) Kinetic study of the transformation of zeolite A into zeolite P. *Zeolites*, v. 2, p. 135-142.
-

1999년 3월 4일 원고접수, 1999년 10월 3일 게재승인.