

석탄회를 이용한 제올라이트의 수열합성

배광현 · 황 연* · 조성백

한국지질자원연구원 자원활용연구부, *서울산업대학교 재료공학과

Hydrothermal Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash

Kwang-Hyun Bae, Yeon Hwang* and Sung-Baek Cho

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience &
Mineral Resources, Taejon 305-350

*Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of
Technology, Seoul 139-743

요 약

국내의 화력발전소에서 발생하는 석탄회를 사용하여 2.0 M~3.5 M 농도의 NaOH 수용액과 80°C~120°C에서 24시간 수열 반응시켜 필립사이트 형 제올라이트를 합성하였다. 합성된 제올라이트 분말의 특성을 XRD, SEM, IR 등을 이용하여 조사하였다. 석탄회의 산지에 따른 조성 변화, 합성 시의 온도 및 NaOH의 농도 변화 등이 수열 합성된 제올라이트에 미치는 영향은 IR 흡수 스펙트럼에서 잘 나타났다. 석탄회의 SiO₂ 함량이 높고 합성온도와 NaOH 농도가 높을 수록 TO₄(T = Si, Al) 사면체가 규칙성이 높은 구조로 합성되었다.

Abstract

Phillipsite-type zeolite powders were synthesized from domestic coal fly ash by hydrothermal reaction with 2.0 M~3.5 M NaOH solution at 80°C~120°C for 24 h. The properties of zeolite were investigated by XRD, SEM and IR spectroscopy. The effects of chemical composition of fly ash, reaction temperature and NaOH concentration on the zeolite synthesis were well appeared on IR spectra. It is found that the TO₄ (T = Si, Al) tetrahedra have a well ordered structure as the SiO₂ content, synthesis temperature and NaOH concentration become high.

1. 서 론

석탄회 (coal fly ash)는 화력발전소에서 발생되는 산업폐기물이다. 석탄은 석유가 부족하게 될 때 사용할 수 있는 유력한 대체 에너지 자원이며, 석탄회는 1993년 2,192천 톤이 발생되었고 2006년도에는 6,000천 톤 정도 발생하리라고 예상된다.¹⁾ 석탄회는 시멘트 등의 원료로 이용되고 있으나 굵은 입도를 가진 것은 대부분 매립되고 있다. 이러한 폐기물 처리에 관한 문제뿐만 아니라 자원의 재 이용이라는 측면에서 석탄회를 사용 가능한 자원으로 전환시키는 것이 매우 중요하게 되

었다. 석탄회의 재 이용 기술은 산업폐기물을 매립하는데 따른 2차 오염을 줄이므로 환경적으로 의의가 있다.

석탄회는 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분인 무기물질이므로 석탄회를 재 이용이 가능하고 부가가치가 높은 무기재료로 전환한다면 상기의 목적을 충분히 달성할 수 있을 뿐만 아니라 나아가 지구상의 광물 자원을 절약하고 원료의 제조 시 발생하는 각종 부산물을 억제할 수 있다. 석탄회와 조성이 비슷한 무기재료로는 제올라이트를 들 수 있는데, 제올라이트란 “결정성 함수 알루미늄 규산염”의 총칭으로 주요 성분으로는 SiO₂, Al₂O₃, H₂O, Na₂O,

K₂O, CaO 등이 있다. 이는 우수한 흡착능 및 양이온 교환능으로 인하여 각종 오염물질 제거, 촉매 재료, 오염토양 개질, 수질 정화, 유해가스 흡착, 항균제 등으로 사용된다.²⁾

본 연구에서는 석탄회로부터 제올라이트를 수열 합성하고자 하였다. 국내의 화력발전소에서 수거된 미정제 석탄회를 출발 원료로 사용하여 제올라이트 합성에 필요한 기본 조건 및 제올라이트의 합성 시 알칼리와의 반응 조건에 따른 제올라이트의 성상 및 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 국내의 2개 화력발전소에서 배출되는 석탄회를 사용하여 제올라이트를 합성하였는데, ICP로 분석한 조성을 Table 1에 나타내었다. 수열합성법에 의한 제올라이트의 합성은 다음과 같은 방법으로 진행하였다. 석탄회 12.5 g 및 3.5 M의 NaOH 수용액 80 ml을 용량 100 ml인 테프론 용기에 함께 넣어서 교반하였다. 합성 시 압력이 저하되지 않도록 테프론 용기를 스텐리스 용기에 넣고 밀폐 시켰다. 수열 합성 온도는 80°C, 100°C 및 120°C로 설정하였으며, 각 온도까지 승온시킨 후 24시간 유지시켜 제올라이트로 반응시켰다. 합성이 끝난 제올라이트 분말은 증류수로 세척하여 잔류 NaOH를 제거하였다.

제올라이트 상을 확인하기 위하여 X-선 분말회절기(XRD)를 사용하여 30 kV, 30 mA의 조건으로 분석하였으며, 적외선 흡광분석(IR)으로 Si과 Al의 결합상태를 400~1300 cm⁻¹의 파수 범위에서 조사하였다. 분말의 형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 석탄회의 XRD 결과를 나타내었는데,

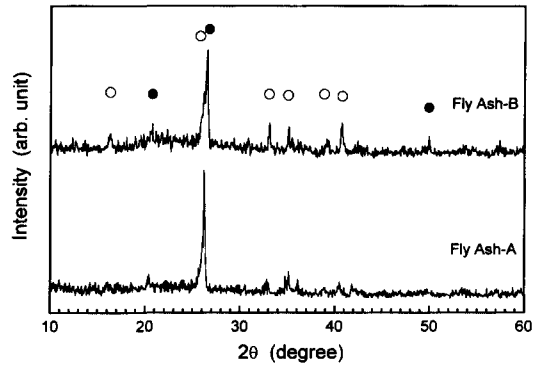


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of fly ash-A and fly ash-B powders. Symbol ● denotes peaks from quartz and ○ from mullite, respectively.

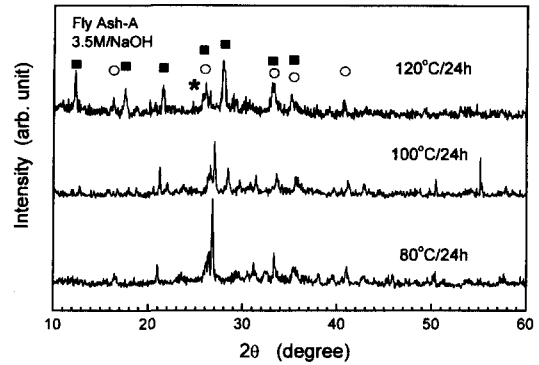


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hydrothermally synthesized zeolite powders from fly ash-A with 3.5 M NaOH at various temperature. Symbol ■ denotes peaks from phillipsite type zeolite, ○ from mullite, and * from hydroxy-sodalite, respectively.

A 및 B 화력발전소의 석탄회(이하 석탄회-A 및 석탄회-B로 표기) 모두 플라이트 및 석영 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 석탄회-A는 석탄회-B보다 석영 상의 양이 많은 것으로 나타났고, 이는 Table 1의 조성과 일치하고 있다. Fig. 2는 석탄회-A를 사용하여 3.5 M NaOH 수용액에서 24시간 수열 반응시킨 분말의 XRD 패턴이다. 80°C에서 120°C로 반응온도가 높아짐에 따라서 미반응

Table 1. Chemical composition of coal fly ash-A and fly ash-B used in zeolite synthesis

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | MnO | P ₂ O ₅ | Ig. Loss |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|------------------|-------------------|------------------|-----|-------------------------------|----------|
| A | 62.3 | 24.5 | 5.1 | 3.3 | 1.1 | 1.2 | 0.4 | 1.3 | 0.1 | 0.3 | 6.8 |
| B | 59.6 | 31.1 | 4.8 | 0.9 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 1.6 | 0.1 | 0.4 | 8.4 |

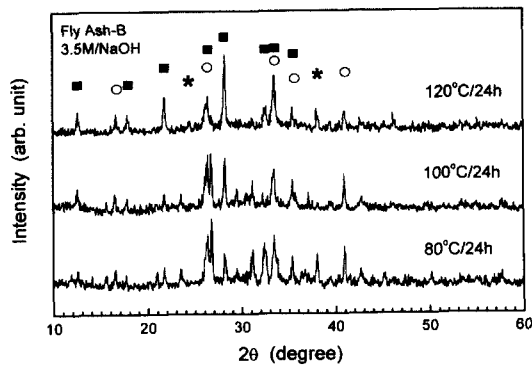


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of hydrothermally synthesized zeolite powders from fly ash-B with 3.5 M NaOH at various temperature. Symbol ■ denotes peaks from phillipsite type zeolite, ○ from mullite, and * from hydroxy-sodalite, respectively.

된 석탄회의 피크가 작아지고 필립사이트 (phillipsite) 형의 제올라이트가 수열 합성되는 것을 알 수 있으며, 120°C에서 24시간 반응시킨 결과 필립사이트형 제올라이트 이외에 미반응 몰라이트 및 소다라이트 (sodalite, $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$) 상이 공존하고 있음을 알 수 있다. 석탄회와 NaOH를 수열 반응시키면 일반적으로 필립사이트형 제올라이트가 합성되는 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 동일한 원료를 사용하여 2.0 M NaOH 수용액에서 24시간 수열 반응시킨 결과 3.5 M NaOH 수용액에서와 마찬가지로 120°C까지 온도를 올렸을 때 제올라이트가 합성되었으며, XRD 패턴 상에서 큰 차이점을 발견할 수 없었다.

Fig. 3은 석탄회-B를 사용한 경우의 XRD 패턴이다. 낮은 온도에서는 충분한 반응이 일어나지 않았으나 120°C가 되면 필립사이트형의 제올라이트 합성과 더불어 석탄회-A의 경우와 마찬가지로 미반응 몰라이트 및 소다라이트가 보이고 있다. 석탄회-A 및 석탄회-B를 사용하여 3.5 M NaOH 수용액에서 합성한 결과는 XRD에서 큰 차이점을 발견할 수 없었다.

Fig. 4는 석탄회-A 및 석탄회-B를 3.5 M NaOH 수용액에서 반응시켜 합성한 제올라이트 분말의 표면 형상이다. 표면에는 결정화된 제올라이트 입자의 형상이 관찰되고 있는데, 석탄회-A의 경우 길이가 약 1 μm 이고 너비가 약 0.1 μm 인 주상형

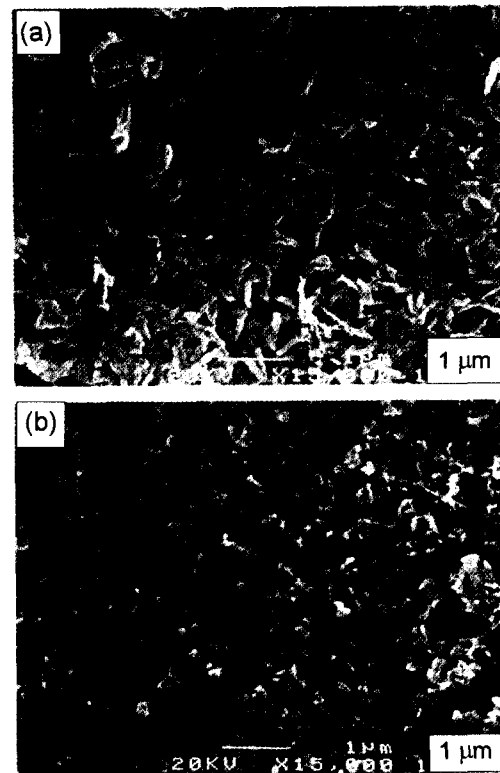


Fig. 4. SEM micrographs of zeolite powder surfaces synthesized from (a) fly ash-A and (b) fly ash-B with 3.5 M NaOH at 120°C.

태의 분말이 관찰된다. 이와 같은 분말은 응집된 형태로 나타났는데 응집된 2차 분말의 크기는 수 μm에서 수십 μm까지 다양하였다. 이는 출발 원료인 석탄회의 분말 입도에 따른 것으로, 합성된 제올라이트 분말의 입도는 석탄회 분말의 입도와 동일하게 유지되는 것으로 판단된다. 그러나 석탄회-A 및 석탄회-B로부터 합성된 제올라이트 결정은 서로 약간 다른 형태를 가지는데, 이는 각 석탄회의 조성 차이에서 비롯되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 석탄회-A를 사용하여 3.5 M NaOH 수용액으로 합성한 필립사이트의 적외선흡광 스펙트럼(IR)이다. 제올라이트의 IR 스펙트럼은 크게 2가지 범주로 나뉘어지는데, 하나는 TO_4 (T=Si, Al) 사면체의 내부 진동에 의한 band 이고 다른 하나는 사면체의 연결에 대한 외부 진동이다. 전자에는 대칭 신축진동, 비대칭 신축진동, T-O bend 등이 있고, 후자에는 대칭 신축진동, 비대칭 신축진

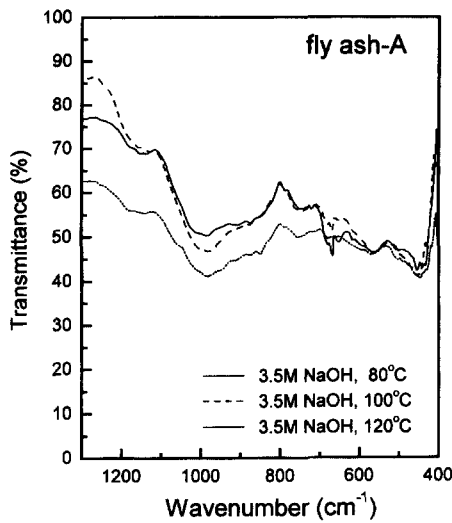


Fig. 5. IR spectra of phillipsite type zeolite synthesized from fly ash-A with 3.5 M NaOH at various temperature.

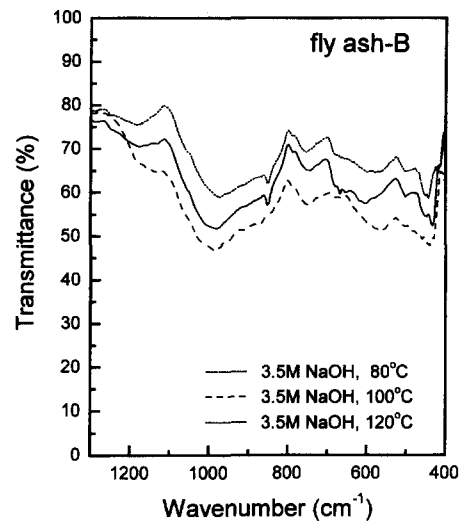


Fig. 6. IR spectra of phillipsite type zeolite synthesized from fly ash-B with 3.5 M NaOH at various temperature.

동, double ring, pore opening 등이 있다.^{5,6)} Fig. 5를 보면 파장 448 cm^{-1} 에서 T-O bend가 보이고, 565 cm^{-1} 에서 double ring, 665 cm^{-1} 및 745 cm^{-1} 에서 내부 및 외부 대칭 신축진동($\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$)이, 그리고 986 cm^{-1} 및 1150 cm^{-1} 에서 내부 및 외부 비대칭 신축진동($\leftarrow\text{OT}\rightarrow\leftarrow\text{O}$)이 관찰되고 있으므로 전형적인 제올라이트의 IR 스펙트럼과 일치하고 있음을 알 수 있다. 80°C 에서 합성한 분말의 경우 전체적으로 제올라이트의 특징적인 진동이 뚜렷하지 않은 상태이다. 그러나 합성 온도가 올라감에 따라 각 진동에 대한 흡수 peak가 뚜렷해지며, 특히 내부 대칭 신축진동의 peak에서 잘 나타난다.

Fig. 6은 석탄회-B를 사용하여 3.5 M NaOH 수용액으로 합성한 필립사이트의 적외선흡광 스펙트럼(IR)이다. 앞서 살펴본 석탄회-A의 경우와 비슷한 IR 스펙트럼을 얻었다. 그러나 Fig. 5와 비교하면 665 cm^{-1} 근처의 내부 대칭 신축진동 peak가 석탄회-A의 경우가 보다 뚜렷함을 알 수 있다. 석탄회와 NaOH 수용액이 반응하여 제올라이트가 합성되는 과정은 용해, 축합 및 석출 과정을 거치게 되는데, 석탄회 원료에 비정질 상이 많이 함유되어 있을수록 반응 속도가 빨라진다.⁷⁾ 석탄회에 함유된 Al_2O_3 는 일반적으로 물라이트 상으로 결

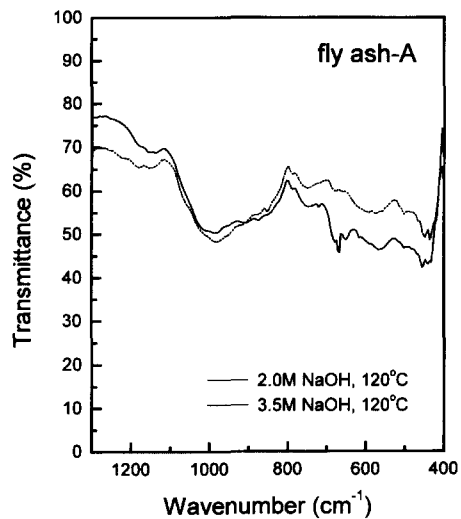


Fig. 7. IR spectra of phillipsite type zeolite synthesized from fly ash-A with 2.0 M and 3.5 M NaOH at 120°C .

정화한 경우가 많으므로 석탄회의 조성 중 Al_2O_3 , 즉 물라이트 상이 많을수록 제올라이트화 반응이 늦을 것으로 예상되고, 이와 같은 이유로 석탄회-A의 경우가 보다 잘 배열된 TO_4 사면체를 갖는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 석탄회-A에 대하여 2.0 M 및 3.5 M

NaOH를 사용하였을 때 IR 스펙트럼의 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 2와 Fig. 3의 XRD 패턴에서 2.0 M 및 3.5 M NaOH 수용액에 대한 결정구조의 차이점이 나타나지 않는데 비하여 IR 스펙트럼에서는 TO_4 사면체의 진동 모드가 NaOH의 농도에 대하여 차이를 보이고 있다. 즉 3.5 M의 NaOH 수용액을 사용한 경우가 보다 뚜렷한 진동을 보이고 있으므로 각 Si, Al, O 원자들이 정확한 위치에 자리하고 있고 결합 거리가 일정함을 알 수 있다.

4. 결 론

국내의 화력발전소에서 발생하는 석탄회를 출발원료로 하여 NaOH와 수열 반응시켜 필립사이트형 제올라이트를 합성하였다. 2.0 M~3.5 M 농도의 NaOH 수용액을 사용하여 80°C~120°C의 온도범위에서 수열반응 하였다. 120°C에서 24시간 반응시킨 결과 필립사이트형 제올라이트가 합성되었으며, 그 외에 소다라이트 및 미반응 물라이트 상이 검출되었다. XRD 패턴에서는 석탄회의 조성, 합성 온도, NaOH의 농도 등의 영향이 크게

나타나지 않았으나, IR 흡수 스펙트럼을 조사한 결과 SiO_2 의 함량이 높은 석탄회를 사용하는 경우 및 합성온도와 NaOH 농도가 높을 수록 TO_4 사면체의 흡수 진동이 뚜렷해져 보다 규칙성이 높은 구조로 합성됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 석탄회: 이용가치와 재활용 기술, 한국전력공사 (1994).
- 2) 富永博夫, ゼオライトの科學と應用, 講談社, (1987).
- 3) Henmi, T., *New Ceramics*, **7**, 54 (1997).
- 4) Nishikawa, Y., Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J. and Ogawa, K., *Shigen-to-Sozai*, **115**, 971 (1999).
- 5) Flanigen, E. M., Szymanski, H. A. and Khatami, H., *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 201 (1971).
- 6) Huang, H. H., *J. Catal.*, **24**, 183 (1972).
- 7) Murayama, N., Ogawa, K., Nishikawa, Y., Yamamoto, H. and Shibata, J., *Shigen-to-Sozai*, **116**, 905 (2000).