

석탄회의 황산화반응과 알루미늄이온의 마이크로파 추출

박영중 · 박영민 · 양태영 · 윤석영 · 박홍채[†]
부산대학교 재료공학부
(2003년 7월 14일 접수; 2003년 8월 6일 승인)

Sulfating Reaction of Coal Fly Ash and Microwave Extraction of Aluminum Ions

Young Jeung Park, Young Min Park, Tae Young Yang, Seog Young Yoon, and Hong Chae Park[†]
School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received July 14, 2003; Accepted August 6, 2003)

초 록

황산암모늄에 의한 석탄회의 황산화반응 및 반응생성물로부터 황산에 의한 알루미늄이온의 마이크로파 추출에 관하여 검토하였다. 석탄회와 황산암모늄의 반응생성물인 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 는 350°C 이상에서 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 로 분해하였다. 황산화반응생성물(400°C , 120분)로부터 마이크로파 열원을 이용한 알루미늄이온의 최대 추출율은 84%(석탄회중의 Al 함량을 기준)이었으나, 재래식 가열시는 동일한 반응조건(1 M, H_2SO_4 , 90°C , 240분)에서 77%이었다.

ABSTRACT

The sulfating reaction of coal fly ash with ammonium sulfate and the microwave extraction of aluminum ions from the resultant materials using sulfuric acid have been investigated. The $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ formed by the reaction of coal fly ash and ammonium sulfate decomposed to $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ at $\geq 350^\circ\text{C}$. The maximum efficiency of aluminum ions extracted from the sulfating reaction product (400°C , 120 min) by microwave heating (90°C , 240 min) using 1 M H_2SO_4 was 84% (based on Al content in coal fly ash) but 77% by conventional heating at same condition.

Key words : Coal fly ash, Sulfating reaction, Ammonium sulfate, Sulfuric acid, Microwave extraction, Aluminum ions

1. 서 론

급속한 산업화에 수반하여 필연적으로 발생하는 산업폐기물에 의한 환경오염은 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 물론 폐기물의 발생량을 감소시키는 것이 최선의 방법이었으나 이는 산업화의 여건상 환경오염방지를 위한 근본적인 해결책이 될 수 없다. 다른 해결방법의 하나로 자원순환기술의 이용, 즉 “자원리사이클링”을 들 수 있다. 최근 산업폐기물의 재활용에 관한 개념이 저부가가치의 단순 이용에서 탈피하여 폐기물에 함유되어 있는 유효성분을 효율적이고 경제적으로 처리하여 적정한 수준이상으로 고급화시키고 일반적인 제조공정에서 적용되는 단위조작을 통하여 새로운 물질을 합성함으로써 고부가가치의 창출과 부존자원을 보존하는 방향으로 전환되고 있다.

석탄화력발전소로부터 대량으로 발생되는 플라이애쉬(이하 ‘석탄회’라 칭함)의 자원화는 발전소 폐기물처리에 있어서 해결하여야만 할 가장 중요한 과제중의 하나이다.

석탄회는 다량의 미연소 잔유물을 함유하고 있는 무기물의 미세한 입자들로 구성되어 있다. 석탄회의 화학성분은 원탄의 종류에 따라 다소간의 차이가 있으나 그 주요 성분은 알루미늄(Al_2O_3)과 실리카(SiO_2)이다. 따라서 이로부터 산업용 소재로서 널리 사용되고 있는 알루미늄의 함성이 가능하다 하겠다. 석탄회를 비롯한 카올린, 알루미트, 실리마나이트 등과 같은 Al_2O_3 를 함유하고 있는 비보옥사이트 광물로부터 알루미늄을 추출하기 위하여 장치가 비교적 간단하고 설비투자비가 적게 드는 산을 이용한 황산화반응법이 이용되고 있다.¹⁻³⁾

마이크로파공정기술은 재래식 열공정에 비하여 마이크로파 열원의 고유한 특성(물질의 선택적, 직접적, 신속한 내부가열)으로 인하여 비용과 에너지를 현저하게 절약할 수 있으므로 건조, 식품공정, 고분자합성, 재료공정, 접합, 폐기물 처리와 같은 다양한 분야에 응용되고 있다.⁴⁻⁸⁾ 또한 산에 의한 유기·무기물질의 마이크로파 용해는 이들의 용해속도를 가속화시키는 것으로 보고^{9,10)}되어 있다.

본 연구의 목적은 석탄회로부터 고순도 알루미늄을 합성하기 위한 석탄회의 황산화반응, 알루미늄이온의 추출, 명반의 합성 및 열분해와 같은 일련의 연속공정에서 우선적으로 황산암모늄과 석탄회의 반응에 미치는 반응조

[†]Corresponding author : Hong Chae Park
E-mail : hcpark1@pusan.ac.kr
Tel : +82-51-510-2392 Fax : +82-51-512-0528

건의 영향을 검토하고 아울러 황산화반응생성물로부터 알루미늄이온의 추출에 미치는 황산화반응조건과 황산에 의한 침출조건의 영향을 파악함으로써 명반합성 이전단계에서의 최적의 공정조건을 도출하는데 있다. 아울러 알루미늄이온의 추출에 미치는 재래식가열 및 마이크로파가열방식의 영향을 비교하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 충남 태안화력발전소에서 산출되는 석탄회를 출발물질로 사용하였다. 석탄회의 결정상과 화학성분을 조사하기 위하여 XRD(D/max-IIA, Rigaku)와 XRF(Philips PW2400, Philips)를 각각 사용하였다. 입자의 형상을 SEM(JSM500, Jeol)을 사용하여 관찰하였다. 입자크기분포를 레이저산란법(Mastersize Microplus, Malvern Instruments)으로 비표면적을 질소흡착을 이용한 BET법¹¹⁾



Fig. 1. SEM photograph of coal fly ash.

Table 1. Characteristics of Coal Fly Ash

Chemical component (wt%)	Crystalline phase	S_{BET} (m ² /g)	Agglomerate size distribution (μm)		
			<30%	<50%	<90%
SiO ₂ (53.83)	mullite, sillimanite, quartz	3.82	2.3	8.0	42.1
Al ₂ O ₃ (23.29)					
Fe ₂ O ₃ (5.96)					
MnO(0.10)					
CaO(7.87)					
MgO(0.83)					
K ₂ O(0.99)					
Na ₂ O(0.70)					
P ₂ O ₅ (0.65)					
TiO ₂ (0.85)					
Ig. Loss (10.33)					

으로 측정하였다. 잔류 탄소를 제거하기 위하여 공기중에서 600°C, 2시간 석탄회를 하소하였다. 에탄올을 분산매로 석탄회를 24시간동안 불밀링하고 회전진공증발한 후 200 mesh 이하로 체가름하였다.

석탄회의 미세구조와 특성을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 석탄회는 53.83 SiO₂와 23.29 wt% Al₂O₃를 함유하였으며 3.82 m²/g의 비표면적과 42.1 μm(<90%)의 응집입자크기를 갖는 구상 및 판상 형상의 입자가 혼재된 규산염광물로 구성되어져 있었다.

석탄회 5 g과 황산암모늄(>99%, Shinyo Chemicals)을 일정한 몰비((NH₄)₂SO₄/석탄회 5 g중의 Al₂O₃(이하 'AS/FA'라 표기함)=8, 10, 12, 14)로 혼합한 후 반응온도 300~400°C, 반응시간 1~3시간 범위의 조건에서 황산화반응을 행하였다. 반응생성물을 200 cc의 황산(First grade reagent, Junsei Chemicals)과 함께 삼각 플라스크에 주입하고 항온조 및 마이크로파 가열장치(2.45 GHz, 3 kW, Hankuk Microwave Co.)내에서 교반하면서 황산농도 1~3 M, 반응온도 70~90°C, 반응시간 1~3시간의 조건으로 Al³⁺ 이온의 침출반응을 행한 후, 진공여과함으로써 여액과 주로 실리카로 구성된 잔사를 분리하였다. ICP(ICP-IRIS, Thermo Jarrel Ash Co.)를 사용하여 여액중의 알루미늄 성분을 정량하고 다음 식을 사용하여 추출율을 계산하였다.

$$\text{추출율(\%)} = (\text{여액중의 Al함량} / \text{석탄회 5 g중의 Al함량}) \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 황산화 반응

석탄회와 황산암모늄의 반응생성물에 미치는 반응조건(온도, 시간, 황산암모늄의 양)의 영향을 검토하였다. AS/FA=12(몰비)의 혼합물을 300°, 350°, 400°C에서 각각 2시간 반응시켜 얻은 생성물에 대한 XRD 회절패턴을 Fig. 2

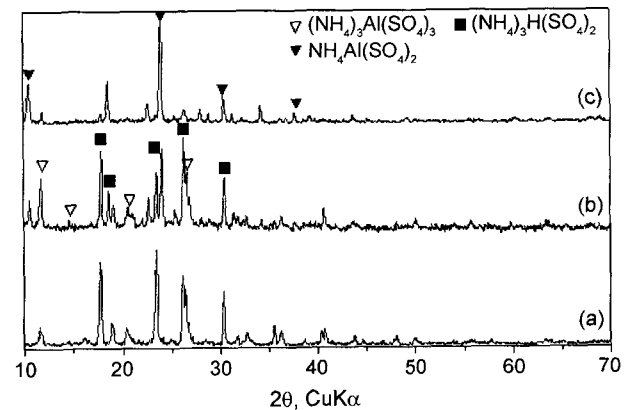


Fig. 2. XRD patterns of coal fly ash reacted with ammonium sulfate (AS/FA=12, molar ratio) at (a) 300°C, (b) 350°C, and (c) 400°C for 120 min.

에 나타내었다. 300°C 반응생성물에서는 주상인 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 이외에 $(NH_4)_3Al(SO_4)_3$ 가 확인되었다. 반응온도가 350°C로 증가하면서 $NH_4Al(SO_4)_2$ 회절피크가 출현하였으며 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 와 $(NH_4)_3Al(SO_4)_3$ 의 회절강도의 변화는 미미하였다. 400°C에서는 $NH_4Al(SO_4)_2$ 이외의 다른 상의 회절피크는 거의 소실하였다. 황산암모늄의 열분해와 고령토와의 반응에 관한 Bayer 등¹²⁾의 고온 XRD 분석에 의하면, $(NH_4)_2SO_4$ 는 170°C 이상에서 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 로 전이한 뒤 이어서 ~230°C에서의 용융과 더불어 $(NH_4)_3Al(SO_4)_3$ 가 부분적으로 생성되기 시작하며 이것은 250°C 이상에서 $NH_4Al(SO_4)_2$ 로 분해한다. 따라서 이상의 XRD 분석결과로부터, 반응온도에 따른 석탄회의 황산화과정을 다음과 같이 유추할 수 있다. i) $\leq 300^\circ C$ 에서 $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_3H(SO_4)_2 \rightarrow$ 용융 $\rightarrow (NH_4)_3Al(SO_4)_3$, $3(NH_4)_3H(SO_4)_2 + Al_2O_3 = 2(NH_4)_3Al(SO_4)_3 + 3NH_3 + 3H_2O$ 로 진행하며, 이 반응은 최소한 350°C까지 계속된다. ii) 350~400°C에서 $(NH_4)_3Al(SO_4)_3$ 의 생성반응은 지속적으로 일어나며 온도의 상승과 더불어 400°C까지 $NH_4Al(SO_4)_2$ 로의 $(NH_4)_3Al(SO_4)_3$ 의 분해반응($2(NH_4)_3Al(SO_4)_3 = 2(NH_4)Al(SO_4)_2 + 4NH_3 + 2H_2O + 2SO_2 + O_2$)이 일어남으로써 황산화반응은 거의 종료된다. 원칙적으로 3가지의 황산염, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 , $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 는 석탄회의 황산화반응에 관여할 수 있다. 석탄회를 구성하고 있는 각종 규산염광물의 결정학적 안정성으로 인하여 황산화반응온도가 고령토의 경우보다 50~100°C가량 높은 것으로 나타났다.

반응시간은 황산암모늄과 석탄회의 반응에 상당한 영향을 주는 것으로 나타났다(Fig. 3). 400°C, 1시간 반응에서는 2시간 반응과는 달리 350°C, 2시간 반응생성물과 유사한 XRD 회절패턴을 나타내었으며 불충분한 황산화반응으로 인하여 상당량의 미반응 황산염, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 가 존재함을 알 수 있다. 400°C, 3시간 반응에서는 2시간 반응생성물과 비교하여 결정상의 변화없이 $NH_4Al(SO_4)_2$ 의 회절강도만 다소 증가하였다. 400°C, 2시간 반응생성물에 미치는 AS/FA의 몰비(8~14)의 영향은 그다지 크지는 않았다(Fig. 4).

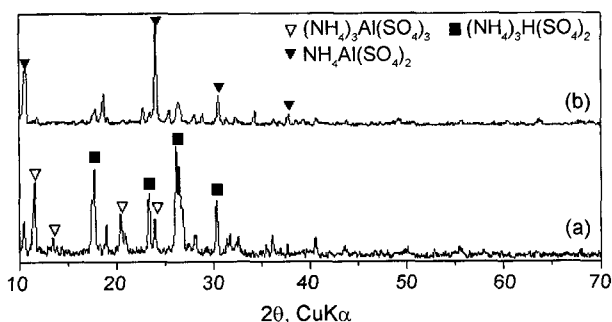


Fig. 3. XRD patterns of coal fly ash reacted with ammonium sulfate (AS/FA=12, molar ratio) at 400°C for (a) 60 and (b) 180 min.

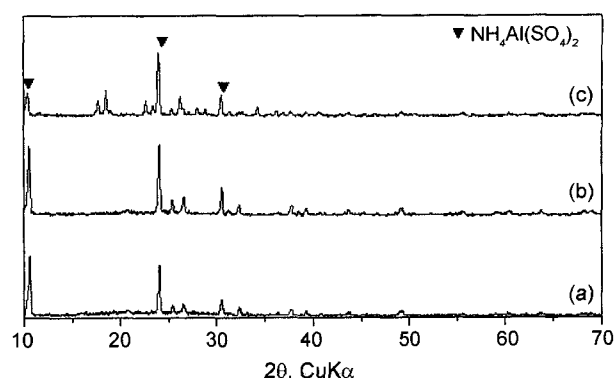


Fig. 4. XRD patterns of coal fly ash reacted with ammonium sulfate at 400°C for 120 min under different AS/FA molar ratio: (a) 8, (b) 10, and (c) 14.

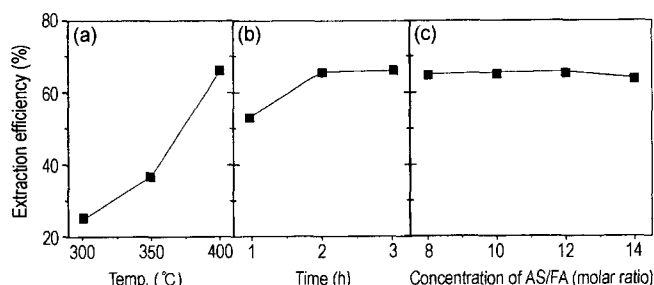


Fig. 5. Extraction efficiency of Al^{3+} ions according to different sulfating condition of coal fly ash after leaching with 1 M H_2SO_4 at 90°C for 120 min. (a) AS/FA=12 (molar ratio), reaction time 120 min; (b) AS/FA=12 (molar ratio), reaction temperature 400°C; (c) reaction temperature 400°C, time 120 min.

3.2. 알루미늄 성분의 추출

석탄회의 황산화반응조건(온도, 시간, 황산암모늄의 양)을 달리하여 얻은 생성물을 황산처리(1 M H_2SO_4 , 90°C, 2 h)하고, 그 여액을 정량분석하여 구한 Al 성분의 추출율을 Fig. 5에 나타내었다. 주어진 황산화반응조건 하에서 최대 ~66%의 Al^{3+} 이온의 추출율을 나타내었다. 추출율은 황산화반응(Figs. 2~4)의 진행도와 잘 일치(알루미늄 함유 화합물의 생성량이 많을수록 추출율 증가)하고 있음을 알 수 있다. 본 실험에서는 추출율의 계산을 황산화반응에 사용한 일정량의 석탄회 중의 Al 함량을 기준으로 하였으므로, 만약 이를 황산화반응생성물인 $NH_4Al(SO_4)_2$ 중의 Al 함량을 기준으로 한다면 추출율은 훨씬 증가할 것으로 생각된다.

외관적으로 황산화반응이 종료(Figs. 2~4)되고 또한 Al 성분의 최대 추출율(Fig. 5)을 나타내는 반응조건(400°C, 2시간, AS/FA=12몰)에서 얻은 생성물에 대하여 침출조건(반응온도, 시간, H_2SO_4 의 농도, 가열방식)이 Al 성분의 추출정도에 미치는 영향을 검토하였다. i) 황산농도(1 M)와 반응시간(2시간)을 고정하고 반응온도를 70°, 80°, 90°C

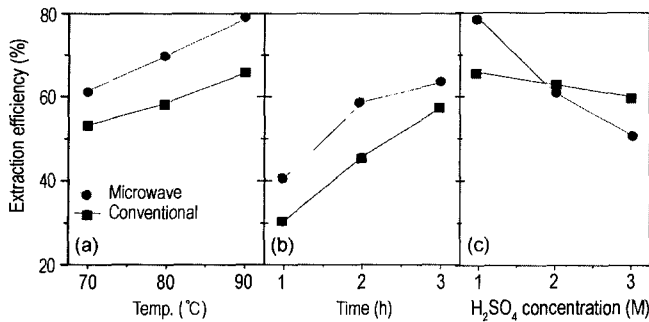


Fig. 6. Microwave and conventional extraction efficiency of Al³⁺ ion according to different leaching condition of coal fly ash reacted with ammonium sulfate (AS/FA=12, molar ratio) at 400°C for 120 min. (a) 1 M H₂SO₄, leaching time 120 min; (b) 1 M H₂SO₄, leaching temperature 90°C (c) leaching temperature 90°C; time 120 min.

로 변화시키면서 Al성분의 추출율을 조사한 결과(Fig. 6(a)), 반응온도의 증가와 더불어 추출율은 증가하는 것으로 나타났다. 또한 마이크로파 가열방식의 경우가 재래식 가열에 비하여 반응온도에 따라서 13~20%의 추출율의 증가를 나타내었다. ii) 황산농도(1 M)와 반응온도(90°C)를 고정하고 반응시간을 1시간에서 3시간으로 증가시킬 때 Al성분의 추출율은 마이크로파 (재래식) 가열의 경우 60% (50)에서 84%(77)로 증가하였으며 마이크로파의 적용효과는 반응시간이 증가할 때 다소간 감소하였다(Fig. 6(b)). iii) 반응온도(90°C)와 반응시간(2시간)을 고정하고 황산의 농도변화(1~3몰)에 따른 Al성분의 추출율(Fig. 6(c))에 있어서는 몰농도가 증가할수록 추출율은 감소하였다. 특히 황산의 농도가 2몰 이상에서는 마이크로파열원의 경우가 재래식 열원의 경우보다 오히려 추출율이 작았다.

이상의 실험결과는 다음과 같은 관점에서 이해될 수 있다. i) 황산화반응생성물인 NH₄Al(SO₄)₂는 적용된 침출 온도범위(70~90°C)에서 안정하므로 대부분의 반응에서와 마찬가지로 반응온도(Arrhenius식)와 반응시간의 증가는 Al성분의 추출량을 증가시켰다. iii) 마이크로파 적용시의 높은 추출율은 국부적인 가열로 인한 반응물질의 해리속도의 증가^{10,13}와 마이크로파의 비열적효과(향상된 확산속도)¹⁴로 인하여 반응중간의 충돌횟수의 증가에 기인한 것으로 생각된다. iv) 황산의 농도가 증가할수록 황산의 강한 산화작용으로 인하여 용액중의 Al³⁺ 이온이 Al₂O₃로 되려는 자기부동화현상¹⁵이 일어나 Al³⁺ 이온의 추출율이 감소하는 것으로 추정된다. 또한, 마이크로파에 응답하여 분극효과의 크기는 반응에 참여하는 분자의 쌍극자 특성에 의존하며, 이 값은 특히 물분자가 반응에 관여할 때 높다. 따라서 황산의 농도가 높아질수록 마이크로파 효과는 감소하며 오히려 재래식 열원에 비하여 Al₂O₃로의 자기부동화를 위한 활성화에너지를 증가시키는 것 같다.

4. 결 론

황산암모늄을 사용한 석탄회 황산화반응 및 황산에 의한 알루미늄이온의 마이크로파 추출에 관한 일련의 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 석탄회의 황산화반응은 300°C 이하에서 시작하여 (NH₄)₃Al(SO₄)₃를 생성하며 400°C까지 NH₄Al(SO₄)₂로의 분해반응이 일어남과 동시에 종료함을 알았다. 반응온도와 반응시간은 황산화반응에 상당한 영향을 주었으나 일정량 (AS/FA=8몰)이상의 황산암모늄첨가의 영향은 거의 없었다.

2. 황산화반응생성물을 마이크로파 황산처리(1 M H₂SO₄, 90°C, 3시간)함으로써 ~84%(사용한 양의 석탄회에 함유된 알루미늄 기준)의 Al³⁺ 이온을 추출할 수 있었다. Al³⁺ 이온의 추출율은 반응온도(70~90°C) 및 반응시간(1~3시간)이 증가할수록 또한 재래식 가열에 비하여 마이크로파 가열(7~10%)의 경우가 증가하였으나 황산의 농도(1~3 M)가 증가할수록 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 2002년 에너지기술 학술진흥사업(과제번호: 2002-C-CC03-P-01)의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

1. M. A. Mohamed, M. E. Kassim, and E. A. El-katany, "Optimization of the Extraction of Aluminum Sulfate and Ammonium Aluminum Sulfate Alums from Aluminum Dross Tailings," *J. Mater. Res.*, **13** [4] 1075-83 (1998).
2. Y. S. Park, C. T. Lee, and Y. H. Yoo, "Reaction of α -Al₂O₃ with Ammonium Fulfate (II)," *J. Kor. Ins. Chem. Eng.*, **24** [5] 300-406 (1986).
3. J. H. Choy, J. S. Yoo, J. T. Kim, C. K. Lee, and N. H. Lee, "Alum and Hydroxide Routes to α -Al₂O₃ (II) Ultra-fine Alumina by Thermal Decomposition," *J. Kor. Chem. Soc.*, **35** [4] 422-26 (1991).
4. I. J. Chabinsky, "Application of Microwave Energy Past, Present and Future," pp. 17-29 in *Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 124, Microwave Processing of Materials*. Eds. by W. H. Sutton, M. H. Brooks, and I. J. Chabinsky, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988.
5. W. H. Sutton, "Microwave Processing: Steps to Successful Commercialization," pp. 3-5 in *Ceramic Transactions, Vol. 59, Microwave: Theory and Application in Materials Processing III*. Eds. by D. E. Clark, D. C. Folz, S. J. Oda, and R. Silbergliitt, American Ceramic Society, Westerville, 1995.
6. J. Herz, J. Chang, and M. Brodwin, "Microwave Induced Polymerization of Monomer Impregnated Hardened Cement,"

- ibid*, pp. 711-15.
7. S. S. Park and T. T. Meek, "Microwave Processing of Zirconia-alumina Composite in a 2.45 GHz Electromagnetic Field," *J. Mater. Sci.*, **26** 6309-13 (1991).
 8. J. Jacob, L. H. L. Chia, and F. Y. C. Boey, "Thermal and Non-thermal Interaction of Microwave Radiation with Materials," *J. Mater. Sci.*, **30** 5321-27 (1995).
 9. S. S. Park, E. H. Hwang, B. C. Kim, and H. C. Park, "Synthesis of Hydrated Aluminum Sulfate from Kaolin by Microwave Extraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [6] 1341-45 (2000).
 10. L. B. Fischer, "Microwave Dissolution of Geologic Material : Application to Isotope Dilution Analysis," *Anal. Chem.*, **58** 261-63 (1986).
 11. J. S. Leeds, "Principles of Ceramic Processing," p. 5, John Wiley & Sons, New York, 1995.
 12. G. Bayer, G. Kahr, and M. Mueller-Vonmoos, "Reactions of Ammonium Sulfates with Kaolinite and Other Silicate and Oxide Minerals," *Clay Minerals*, **17** 271-83 (1982).
 13. H. M. Kingstone and L. B. Jassie, "Microwave Energy for Acid Decomposition at Elevated Temperatures and Pressures Using Biological and Botanical Samples," *Anal. Chem.*, **58** 2534-41 (1986).
 14. L. Perreux and A. Loupy, "A Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium, and Mechanistic Considerations," *Tetrahedron*, **57** 9199-223 (2001).
 15. Y. H. Baik and C. K. Lee, "A Study on the Extraction of Alumina from Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19** [2] 157-61 (1982).