

도시 소각재 용융슬래그로부터 P형 제올라이트 합성

Synthesis of P-type Zeolite Using Melting Slag from Municipal Incineration Ash

이 성 기(Sung-Ki Lee)¹ · 배 인 국(In-Kook Bae)^{2,*} · 장 영 남(Young-Nam Jang)²
채 수 천(Soo-Chun Chae)² · 류 경 원(Kyoung-Won Ryu)³

¹과학기술연합대학원
(University Science and Technology)

²한국지질자원연구원
(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources)

³충북대학교
(Chungbuk National University)

요약: 현대 산업사회의 큰 문제로 대두되고 있는 도시소각재를 용융시킨 용융슬래그를 출발물질로 하여 부가가치가 높은 P형 제올라이트를 “hydrogelation”법과 “clay conversion”법을 혼합한 새로운 방법에 의해 수열합성하였다. 출발물질은 용융슬래그 이외에 Si 공급원으로 시판되는 규산소다용액을, Al 공급원으로는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 약 1.2인 알루미늄산소다용액을 사용하였다. 80°C의 반응 온도에서 P형 제올라이트의 최적합성조건은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비율 3.2~4.2, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 의 비율 70.7~80.0, 그리고 반응시간이 15시간 이상일 때이었다. P형 제올라이트가 합성되었을 때, 크기가 일정하지 않은 용융슬래그 입자들은 용해되어 사라졌으며, 그 대신 균일한 크기의 P형 제올라이트 결정이 형성되었다. 암모늄 아세테이트법에 의해 측정된 합성 제올라이트의 양이온 교환능은 240 cmol/kg 정도이었다.

주요어: 용융 슬래그, P형 제올라이트, 양이온 교환능, 수열합성

ABSTRACT: Melting slag generated from the lots of municipal incineration ash, which causes the one of big urban problems in modern industrial society, was used as starting material for the hydrothermal synthesis of zeolite. P-type zeolite has been successfully synthesized by the combined process of both “hydrogelation” and “clay conversion” method. Commercial sodium silicate was used as Si source, and NaAlO_2 was prepared by the reaction in a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 1.2. The optimum conditions for zeolite synthesis was found to be the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the 3.2 and 4.2 range, the $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio in the 70.7 and 80.0 range, and more than 15-hour reaction time at 80°C. In the synthesized zeolite, inhomogeneous melting slag particles were disappeared and homogeneous P-type zeolite crystal was grown. The cation exchange capacity of the synthesized zeolite was determined to be approx. 240 cmol/kg.

Key words: melting slag, P-type zeolite, cation exchange capacity (CEC), hydrothermal synthesis

*교신저자: bae@kigam.re.kr

Table 1. Chemical Analyses of melting slag

Major Element (Chemical Analysis)												(Unit : wt. %)	
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig.loss	Sum	
26.6	10.9	19.6	18.9	12.4	3.6	0.7	2.7	0.7	0.8	0.9	3.0	100.7	
Trace Element (ICP Analysis)													
As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (%)	Pb (%)	Cu (%)	Zn (%)								
<1	<1	0.37	0.21	0.59	2.42								

서 론

현대 사회는 인구 증가와 급속한 산업화로 인해 많은 양의 도시 쓰레기가 발생하고 있다. 이를 처리하는 방법으로 쓰레기를 매립하는 방법이 많이 사용되나 매립장 부비 선정과 환경오염의 문제 등으로 소각하는 방법이 많이 행해지고 있다. 그러나 도시 쓰레기를 소각 처리하여 단순 매립할 경우, 소각재 내에 함유되어 있는 중금속, 다이옥신류의 용출에 의한 환경오염 가능성이 있다. 더욱이 소각시설의 수적인 증가로 인해 소각재의 양이 급격히 증가하고 있으나, 마땅한 처분시설이 없어 방치되고 있으며 이렇게 방치된 소각재로 인해 중금속이 용출되는 등의 환경 문제가 발생되고 있다. 또한, 소각재를 처분하지 못해 소각장의 조업이 중단되는 일도 발생하고 있는 실정이다. 이런 소각재를 용융처리하면, 에너지 소모량은 많지만 유해성 유기물질은 완전히 분해되고 중금속은 용융과정에서 회수되거나 안정화되므로 환경오염의 가능성이 축소된다. 또한 도시소각재를 용융시켜 발생한 도시소각재용융슬래그(이하, 용융슬래그로 약함)는 콘크리트용 세골재 및 로반재 등으로 재활용되고 있다. 그러나 용융 시, 다량의 에너지가 필요하여 고비용이 요구되기 때문에, 도시소각재의 용융처리가 아직 본격적으로 상용화되지 못하고 있다. 따라서 도시소각재의 용융처리의 상용화 측면에서 용융슬래그를 고가의 고기능성 기능재료로서 개발하여 재활용되는 연구가 절실히 요구되고 있다. 소각재를 용융시키면 알루미늄계 규산염(alumino-silicate)계의 활성도가 높은 유리질이 생성되므로 제올라이트를 형성시키기 위한 Al 및 Si 성분의 공급원으로 활용이 가능하다.

제올라이트는 고순도 시약을 사용하여 최초

로 합성된 이레(Linde A 제올라이트), X-형, Y-형, ZSM-5 등 150여 종에 달하는 합성상이 “hydrogelation”법에 의해 개발되었다(Breck, 1974). 그러나 보다 경제적인 제조법을 개발하기 위해 천연물질 예를 들면, 고령토(Breck, 1974), 벤토나이트(Saric *et al.*, 1980), 할로이사이트(정필조 외, 1990) 등을 이용한 “clay conversion”법에 의한 제올라이트 합성연구가 활발히 이루어져 왔다. 또한, 석탄회(진지영 외, 1999), 유리폐기물(장영남 외, 2001), 용융슬래그(장영남 외, 2005; 채수천 외, 2005) 등의 산업폐기물을 사용하여 hydrogelation법과 clay conversion법을 혼합한 새로운 방법인 소위 KIGAM process를 이용하여 Na-A형 제올라이트를 합성하였다. 그러나 도시소각재로부터의 용융슬래그를 이용한 P형 제올라이트의 수열합성에 대한 연구는 아직 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 국내에서 발생된 용융슬래그 및 이로부터 합성된 제올라이트에 대한 XRD 분석, SEM 분석, 양이온 교환능 등의 품질평가를 통하여 단일상의 용융슬래그 P형 제올라이트 합성하는 최적조건을 확립하고자 하였다.

실험방법

출발물질

본 연구에서는 마포 소각장에서 발생한 소각재를 용융시킨 용융 슬래그를 출발물질로 사용하였다. 소각재는 용융할 때 광재로서 고철을 사용하기 때문에 용융슬래그는 많은 철분을 함유하고 있지만(Fe₂O₃ 19.6%, FeO 18.9%), Al₂O₃와 SiO₂가 각각 10.9%와 26.6%씩 포함되어 있어(표 1) 제올라이트 합성을 위한 출발물질로서 가능하였다. 그림 1은 용융슬래그를 절단한 파

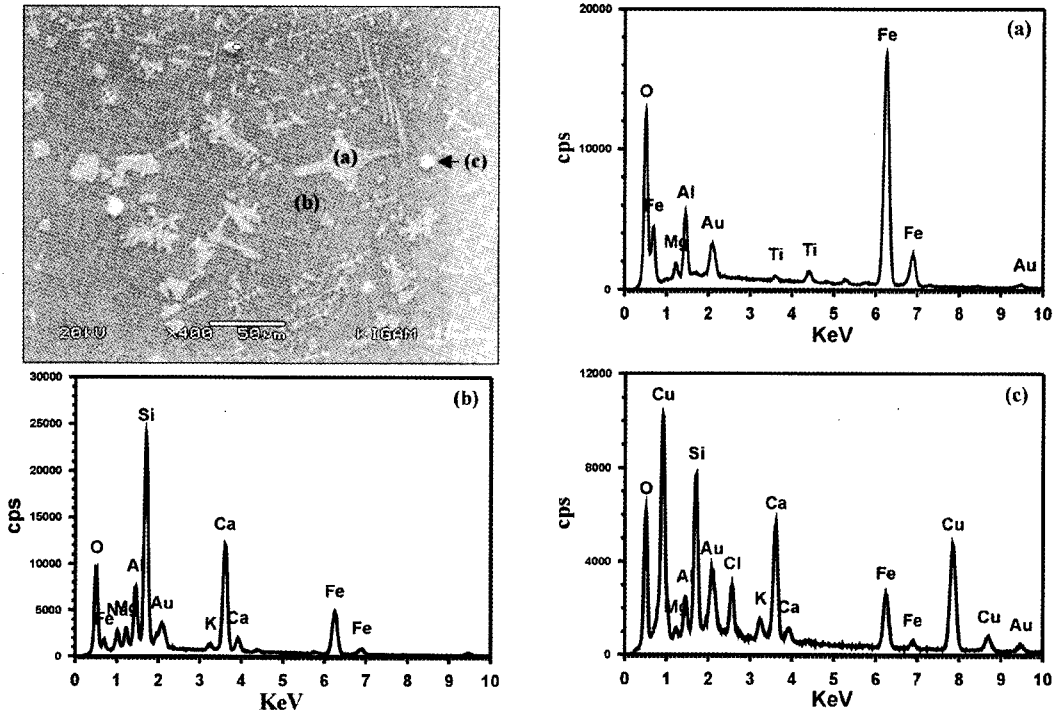


Fig. 1. SEM image and EDS patterns of melting slag.

단면을 연마한 연마면에 대한 SEM 관찰 사진이다. SEM 사진에는 침상이나 피상, 밝은 동그란 부분과 matrix 부분로 크게 나눌 수 있으며 각 부분에 대한 정성적인 성분분석을 EDS 분석을 통하여 수행하였다. 그 결과, 먼저 matrix 부분(그림 1b)은 SiO₂ 및 Al₂O₃를 주요 구성 성분으로 하는 용융슬래그의 XRD 패턴(그림 2)에서 관찰된 돔 형태에 해당하는 무정형 유리질임을 알 수 있었고, 밝은 동그란 부분(그림 1c)은 Cu 성분을 포함하는 금속 혹은 화합물인 것으로 판단된다. 또한, 침상이나 피상(그림 1a)은 Fe 성분이 주구성 성분을 이루고 있다. 이 상들은 Fe를 포함하고 있으므로 그림 2의 XRD 패턴에서 관찰된 결정질 부분에 해당하는 마그네타이트 혹은 wuestite의 철 화합물인 것으로 판단된다.

용융슬래그는 수냉되었으므로 90℃에서 약 1시간 정도 건조한 후에 불필로 3시간 분쇄한 후, 200메쉬 이하의 미분체를 출발물질로 사용하였다. 출발물질인 용융슬래그에서 제올라이트 합성 시, 부족한 Na₂O, Al₂O₃ 및 SiO₂ 성분은 알루미늄소다(sodium aluminate) 및 규산소다(sodium silicate)를 통하여 보충하였다. 알루

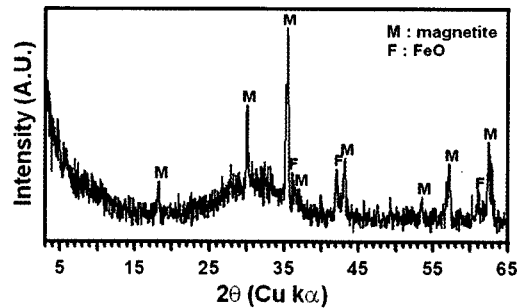


Fig. 2. XRD pattern of melting slag from the municipal incinerated ash.

민산소다는 밀폐된 유리용기에 NaOH/Al(OH)₃의 비를 1.2, 물과 고체의 비를 약 1 : 1로 혼합하여 약 120~130℃에서 투명한 액체가 될 때까지 가열하여 제조하였다. 규산소다 용액은 상업적으로 국내에서 시판되는 SiO₂ 28~30 wt.%, Na₂O 9~10 wt.% 및 H₂O 60~62 wt.% 조성의 것을 사용하였다.

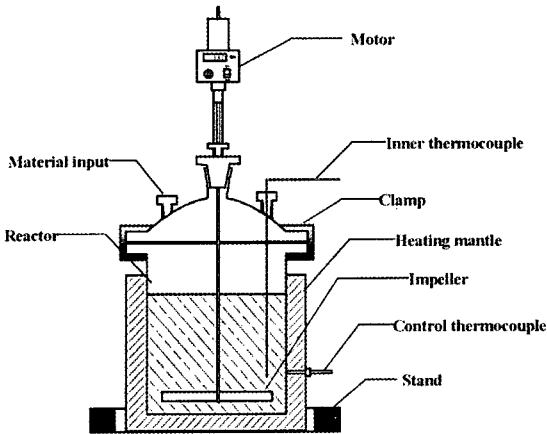


Fig. 3. The apparatus of hydrothermal synthesis used in this work.

합성방법

반응용기는 5리터 용량의 유리용기를 사용하였고 그 모식도는 그림 3에서 보여 주고 있다. 본 연구에서 사용된 KIGAM process는 그림 4와 같다. 물에 규산소다, 알루미늄산 소다, 용융슬래그를 순으로 반응시키면서 연속적으로 투입하였다. 용융슬래그, 규산소다 용액 및 알루미늄산소다 용액에 포함된 성분의 몰비를 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.26 \sim 6.93$ 및 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 70.7 \sim 138.4$ 의 조성범위로 첨가하고, 반응온도 $80 \sim 83^\circ\text{C}$ 정도의 저온 상압 하에서 교반속도 $180 \sim 200 \text{ rpm}$ 로 연속 교반하면서 약 5~60시간 동안 수열반응시켰다. 반응이 끝나면 생성물을 반응용기로부터 배출하여 실온까지 방냉하였다. 냉각된 시료를 고체와 액체로 원심분리한 후, 고체는 증류수와 함께 10분간 진탕하여 혼합한 다음 원심분리하는 과정을 반복하여 반응물의 pH가 12 이하가 되도록 수세하였다. 최종적으로 씻어낸 반응물을 90°C 의 건조기 내에서 20~30시간 동안 건조하여 분석하였다. 처음에 원심분리에 의해 고체와 분리된 반응 후의 용액은 재사용되었다.

분석방법

X-선 회절기(Philips사, X'pert MPD)를 사용하여 출발물질 및 합성물질을 상들을 확인하였고, 화학분석법 및 ICP-AES (France Jobin Yvon, Model JY 38 Plus)를 사용하여 용융슬래그 내

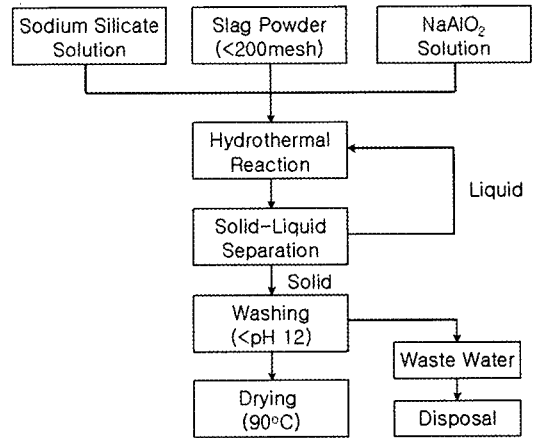


Fig. 4. Synthetic process for the production of Na-P zeolite using melting slag.

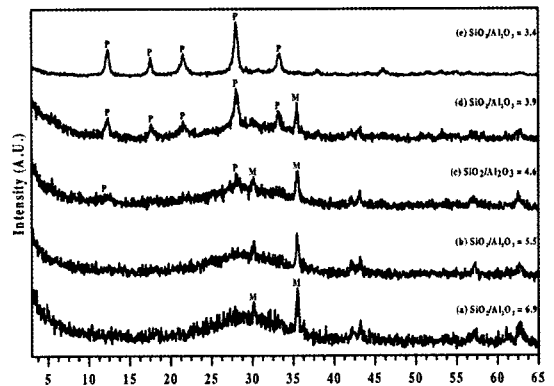


Fig. 5. XRD pattern of zeolite synthesized with various $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

의 중금속을 분석하였다. Au를 이용한 표면코팅으로 시료를 처리하여, 생성물의 형태와 모양은 SEM으로 관찰하였고, EDS 분석을 통해 용융슬래그의 구성성분들에 대하여 정성적으로 관찰하였다. 또한 Ammonium acetate를 이용하여 합성된 제올라이트의 양이온 교환능을 측정하였다.

결과 및 고찰

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비율에 따른 결과

그림 5는 용융슬래그, 알루미늄산소다 및 규산소다의 비율 변화시키면서 반응시간 15시간 동

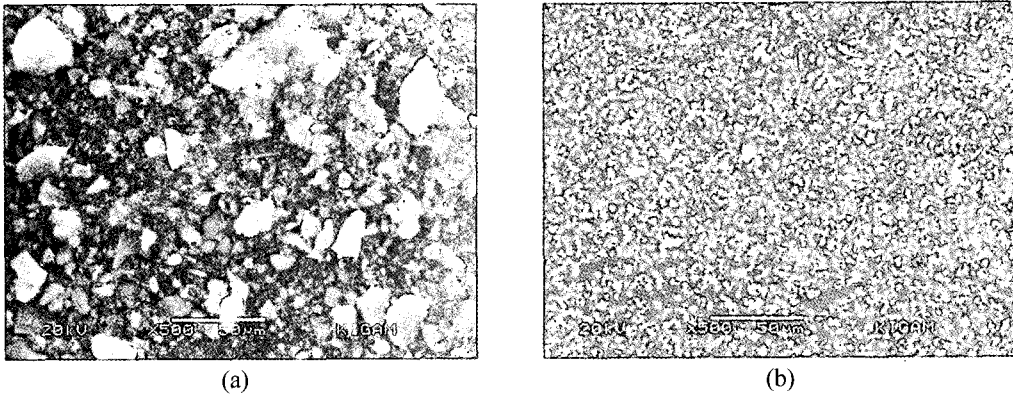


Fig. 6. SEM images of zeolite synthesized with various $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. a) at 6.9, b) at 3.9.

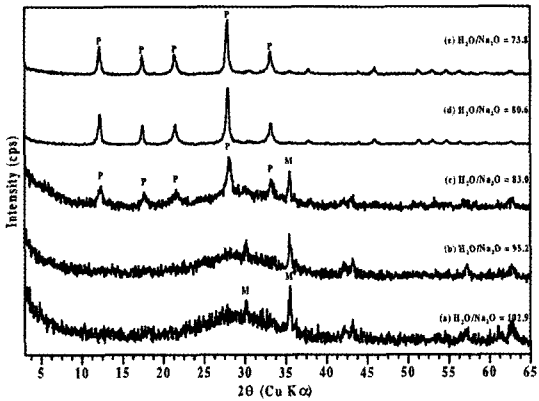


Fig. 7. XRD patterns of zeolite synthesized with various $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio.

안 수열반응시킨 생성물의 XRD 패턴이다. Al 공급원인 알루미늄산소다를 일정하게 하고 Si 공

급원인 규산소다 용액의 비를 변화시키면서 합성한 결과, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.6 \sim 6.9$ 의 비율에서는 P형 제올라이트 피크는 관찰되지 않았으며 용융슬래그의 패턴과 유사한 양상을 보였다(그림 5a-b). 비율이 4.6에서 P형 제올라이트는 처음으로 관찰되었고(그림 5c), 4.6 이하일 때 P형 제올라이트가 합성되었음을 보여주고 있다(그림 5d-e). SEM 관찰결과에서도 유사한 결과가 관찰되었다(그림 6). 비율이 4.6 일 때, 크기가 불균일한 $30 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 크기의 용해되지 않은 용융슬래그가 많이 보이지만(그림 6a), 비율을 3.4로 한 경우, 크기가 큰 용융슬래그가 사라지고 균일하고 작은 결정들이 보이고 있다(그림 6b). $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비율에 대한 SEM 및 XRD 분석결과, 비율이 4.6 이하일 때 결정도가 우수한 단일상의 P형 제올라이트가 합성되었음을 확인하였다.

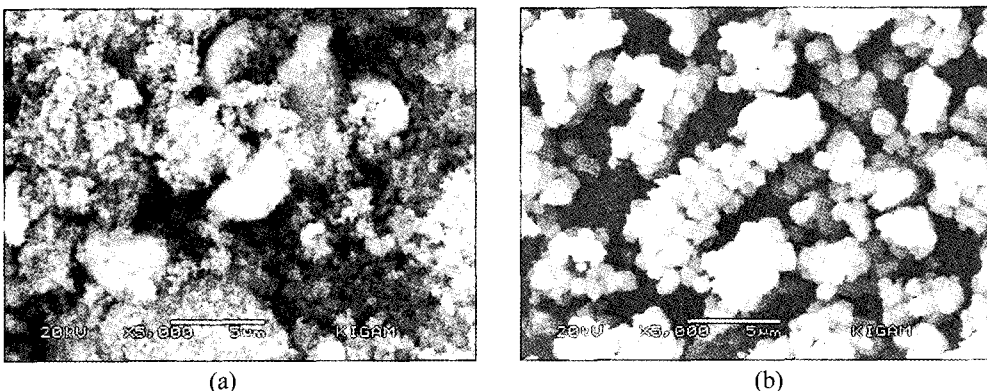


Fig. 8. SEM images of zeolite synthesized with various $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. a) at 102.9, b) at 80.6.

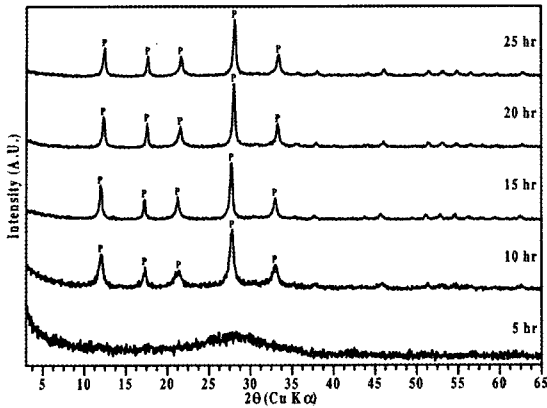


Fig. 9. XRD patterns of zeolite synthesized with various reaction time.

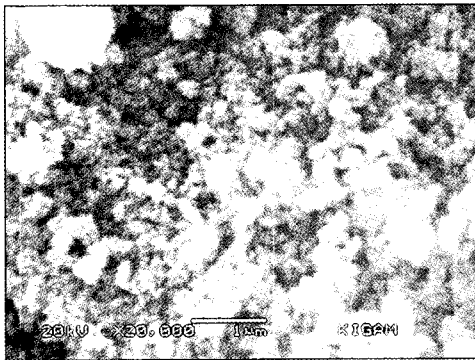
H₂O/Na₂O의 비율에 따른 합성결과

그림 7은 H₂O/Na₂O의 비율을 변화시켜 얻은

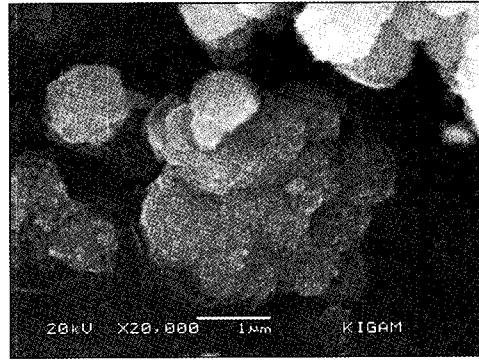
생성물의 XRD 패턴이다. H₂O/Na₂O의 비율이 83.0~102.9일 때, P형 제올라이트 피크가 보이지 않으며 용융슬래그와 유사한 양상의 XRD 패턴이 관찰되었다. 비율이 83 정도에서 제올라이트가 최초로 생성되기 시작하여, 83 이하에서는 P형 제올라이트의 피크가 관찰되었다. SEM 관찰결과(그림 8)도 XRD 분석결과와 잘 일치하고 있다. H₂O/Na₂O의 비가 감소함에 따라 용융슬래그가 제올라이트화로 잘 만들어지며, 이는 알칼리 농도가 높아짐으로써 용융슬래그가 용해도가 높아져 제올라이트화 반응이 가속화됨을 보여주고 있다.

반응시간에 따른 합성결과

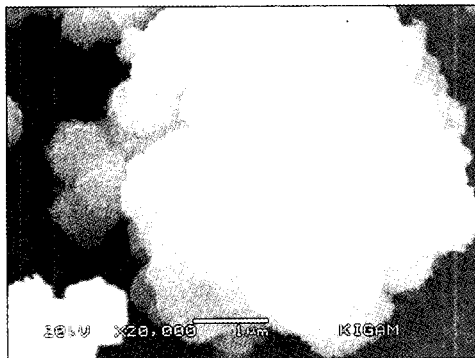
앞선 실험에서 가장 우수하고 경제적인 P형 제올라이트가 합성된 SiO₂/Al₂O₃ = 4.2, H₂O/Na₂O = 76.9의 조건 하에서 반응시간에 따른



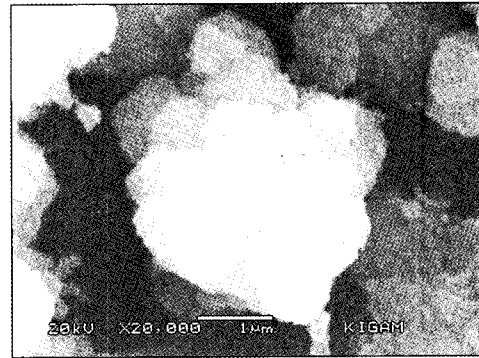
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. SEM images of zeolite synthesized with various reaction time. (a) 5 hr, (b) 10 hr, (c) 15 hr, (d) 25 hr.

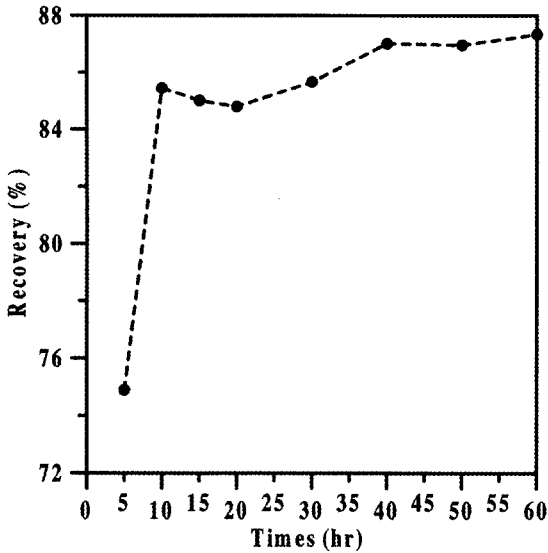


Fig. 11. Relation of synthesized zeolites between recovery and reaction time.

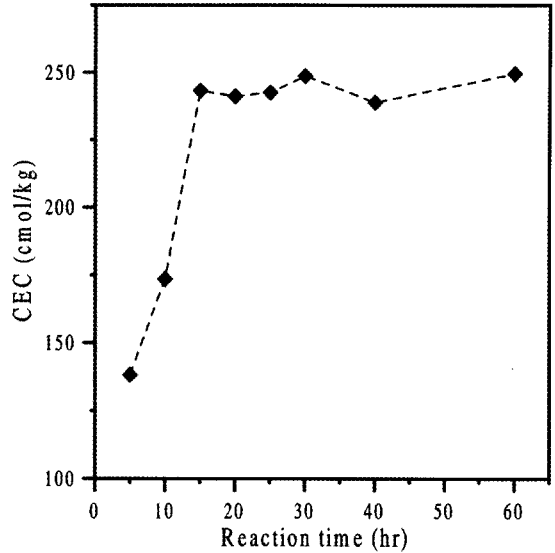


Fig. 12. Relation of synthesized zeolites between CEC and reaction time.

생성물의 XRD 패턴은 그림 9와 같다. 반응시간이 5시간일 때, 비정질 회절패턴을 보이고 있다. 반응시간이 10시간일 경우, P형 제올라이트가 비로소 생성되기 시작하였다. 반응시간이 15시간 이상일 때는 강한 P형 제올라이트 피크가 단독으로 관찰되었다.

그림 10은 각 시간별로 반응물의 형태를 SEM 분석결과이다. 5시간의 반응시간에서는 P형 제올라이트의 형상이 관찰되지 않았고 그림 9의 XRD 패턴에서 P형 제올라이트가 확인되지 않고 유리질 패턴이므로, 아직 용융슬래그가 용해되지 않았으며 또한 핵생성도 되지 않은 단계라고 판단된다. 10시간의 반응시간에서는 P형 제올라이트의 형태가 관찰되었지만 XRD 패턴에서는 약한 피크의 세기가 관찰된 결과로부터 이 단계는 핵생성 혹은 결정화 초기단계라 할 수 있다. 15시간 이상의 반응시간에서는 P형 제올라이트의 형태를 갖춘 상들을 관찰할 수 있었다. 따라서 XRD 및 SEM 분석결과로부터 용융슬래그로부터 P형 제올라이트의 합성은 용융슬래그가 용해되는 단계와 용해된 성분과 Al 및 Si 공급원들이 초기에 반응하여 꺾화된 성분과 반응하여 핵이 생성되는 단계, 마지막으로 생성된 핵이 결정으로 성장하는 결정화 숙성단계로 구성되어 있음을 알 수 있다.

그림 11은 생성물의 회수율과 반응시간과의

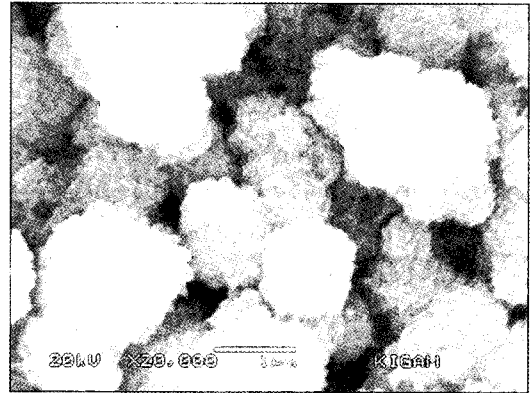


Fig. 13. SEM image of synthesized P-type zeolite.

관계를 나타내었다. 반응시간이 5시간일 때, 회수율이 75% 정도로 낮았으나, 반응시간을 10시간 주었을 경우에는 회수율이 약 85% 정도로 향상되었으며 15시간 이상의 반응시간에서는 85~87%의 범위이었다.

그림 12는 반응시간이 합성된 제올라이트의 양이온 교환능에 미치는 영향을 관찰하였다. 5시간에서는 양이온교환능이 140 cmol/kg의 값을 보였으나, 10시간에서는 175 cmol/kg를 보이고 있으며, 15시간 이후부터는 240 cmol/kg의 값을 보였으며 15시간 이상의 반응시간에서는 양이온교환능 값이 거의 일정하였다.

그림 13은 50시간 동안 반응시켜 합성된 P형 제올라이트의 SEM 사진이다. 보는바와 같이, P형 제올라이트의 꽃봉우리의 결정형태를 보임으로써 양호하였다. 반응시간을 길게 하면 결정화 시간이 길어서 결정의 모양이 양호하다는 장점은 있으나 경제적인 측면도 고려되어야 한다. 위의 실험에서 생성물의 회수율만을 고려하면, 회수율이 10시간의 반응시간 후에 85~87%로 거의 일정하므로 짧은 시간에 생성물 회수율을 고려한 경제적인 면에서 양호하지만, XRD, SEM 및 양이온교환능의 분석결과를 고려하여 볼 때, 15시간의 반응시간이 P형 제올라이트를 합성하는 최적의 조건임을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 용융슬래그를 이용하여 hydrogelation법과 clay conversion법을 혼합한 새로운 방법으로 저온에서 P형 제올라이트 합성하였다. 이렇게 합성된 제올라이트의 여러 가지 제올라이트의 응용 중에서도 고순도를 요구하지 않는 중저가의 폐수처리나 가스 흡착과 같은 환경개선제 용도로 사용될 수 있을 것으로 판단되며, 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1) 용융된 슬래그는 알루미늄-규산염으로 이루어진 유리(aluminosilicate glass)상을 보이므로 활성화 공정이 필요하지 않으며 제올라이트를 합성하는 출발원료로서의 가능성을 확인하였다.

2) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2\sim 4.2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 70.7\sim 80$ 의 조성에서 15시간 이상 반응시켰을 때, 단일상의 P형 제올라이트가 잘 합성되었고, SEM 관찰결과, P형 제올라이트는 2~3 μm 정도의

균질한 꽃봉오리 모양의 결정형태를 나타내고 있었다.

3) 양이온 교환능은 약 240 cmol/kg 정도의 값을 보였으며 총 침가량의 약 87% 정도가 회수되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 자원재활용기술개발사업의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

참고문헌

- Breck, D.W. (1974) Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sones, New York, 313-320.
- Saric, S., Fils, S., Zajc, A., and Drzaj, B. (1980) Symposium of technology of manufacture of petrol and gas, Zadar.
- 장영남, 배인국, 채수천, 류경원 (2001) 브라운관 후면유리폐기물을 이용한 제올라이트 합성, 한국자원환경지질학회지, 34(2), 167-173.
- 장영남, 채수천, 배인국, 류경원 (2005) 소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A의 합성, 한국광물학회, 18(1), 11-17.
- 정필조 외 (1990) 한국산 할로사이트로부터 세제보조용 제올라이트 제조법, KR 90-1488.
- 진지영, 문희수, 장영남 (1999) 석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성, 자원환경지질학회지, 32, 575-584.
- 채수천, 장영남, 배인국, 윤도우, 이성기, 류경원 (2005) 청라도시소각장 용융슬래그로부터의 Na-A형 제올라이트 합성, 한국지질자원연구원 논문집, 9(4), 14-23.

2006년 2월 27일 원고접수, 2006년 3월 20일 게재승인.