大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 659～665. 2008.

하수슬러지 소각 비산재를 이용한 제올라이트 P1 및 Analcime의 합성

이제승・정숙녀・박철휘†,*

서울특별시보건환경연구원・*서울시립대학교 환경공학과

(2008년 3월 18일 접수, 2008년 6월 10일 채택)

Synthesis of Zeolite P1 and Analcime from Sewage Sludge Incinerator Fly Ash

Je Seung Lee・Sook Nye Chung・Chul Hwi Park†,*

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Health and Environment
**Department of Environmental Engineering, University of Seoul*

ABSTRACT : This study is about zeolite synthesis from the sewage sludge incinerator fly ash of "S" sewage treatment center located in Seoul. For this purpose, the properties of raw fly ash as starting material, the hydrothermal conditions for zeolite synthesis and the environmental applicabilities of synthesized zeolites were examined. Fly ash from sewage sludge incinerator has large quantities of SiO_2 and Al_2O_3 and their contents are 42.8 wt.% and 21.2 wt.% respectively. So fly ash is considered to be possible starting material for zeolite synthesis. The results from leaching test of fly ash showed that the concentration of hazardous metals were very low as compared with the Korea leaching standard of the Waste Management Law. But the concentration from total recoverable test of fly ash were higher than the fertilizer standard of Fertilizer Management Law. Major zeolite products synthesized by hydrothermal reaction are analcime in teflon vessel and zeolite P1 in borosilicate flask. Optimum conditions for the synthesis of analcime were 1 N of NaOH concentration, 16 hour of reaction time and 135℃ of reaction temperature. For the zeolite P1 formation, the proper conditions were demonstrated to be 5 N of NaOH concentration, 16 hour reaction time and 130℃ of reaction temperature in this study. Hazardous metal contents in the analcime product are similar with those in raw fly ash. In case of the zeolite P1, the contents are reduced to nearly a half. Raw fly ash and the analcime product showed NH_4^+ ion exchange capacity of 0～1.0 mg of $NH_4^+g^{-1}$ and 3.0～7.4 mg of $NH_4^+g^{-1}$, respectively. However, the zeolite P1 product reached exchange capacity to 14.6～17.8 mg of $NH_4^+g^{-1}$. This values are in the range of those of natural clinoptilolite and phillipsite. From this point of view, zeolite synthesis from sewage treatment sludge incinerator fly ash is a good alternative for solid waste recycling.

Key Words : *Sewage Sludge Incinerator Fly Ash, Zeolite Synthesis, Analcime, Zeolite P1, NH_4^+ Ion Exchange*

요약 : 본 연구는 서울특별시 소재 S 물재생센터의 하수슬러지 소각로에서 발생하는 비산재를 이용한 제올라이트 합성에 관한 것이다. 이를 위해 출발물질로서 소각비산재의 특성, 제올라이트 합성을 위한 수열반응조건, 합성된 제올라이트의 적용성을 조사하였다. 하수슬러지 소각 비산재에는 중량으로 각각 42.8%와 21.2%로 많은 양의 SiO_2와 Al_2O_3를 함유하고 있어, 제올라이트 합성의 출발물질로 이용이 가능하였다. 소각 비산재의 중금속 유해성 파악을 위해 용출시험과 함유량 시험을 실시하였는데, 용출시험 결과는 폐기물관리법에서 규제하는 용출기준에 비해 매우 적은 양이 검출되었으나, 함유량 시험에서는 비료관리법 상의 보통 비료 중 유기질 비료 및 부산물 비료의 중금속 위해성 기준을 초과하였다. 수열반응 결과, 주로 생성된 제올라이트는 analcime과 zeolite P1이었다. Analcime은 teflon 반응용기에서 생성되었고, 최적의 반응조건은 알칼리(NaOH)용액의 농도 1 N, 합성온도 135℃, 합성시간 16시간이었다. 한편, Zeolite P1은 붕규산 유리질 반응용기에서 합성되었고, 알칼리(NaOH)용액 농도 5 N, 합성온도 130℃, 합성시간 16시간에서 가장 많은 양이 합성되었다. 수열반응 후의 유해 중금속 함유량은 합성전과 비교하여 analcime 생성물에서는 비슷한 수준으로, zeolite P1 생성물에서는 약 절반 정도 감소하였다. 합성된 제올라이트의 성능은 암모늄 이온의 교환정도로서 파악하였는데, 소각 비산재에서 0～1.0 mg NH_4^+/g, analcime합성물 3.0～7.4 mg NH_4^+/g, 그리고 zeolite P1합성물에서 14.6～17.8 mg NH_4^+/g이었다. 천연 제올라이트인 clinoptilolite와 phillipsite의 암모니아 제거능력이 15～35 mg NH_4^+/g 정도인데, 본 연구에서는 zeolite P1합성물이 이 범위를 충족하였다. 이러한 관점에서 하수슬러지 소각 비산재를 이용한 제올라이트 합성은 폐기물 재활용의 좋은 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 하수슬러지 소각 비산재, Zeolite 합성, Analcime, Zeolite P1, NH_4^+이온교환

1. 서 론

2005년도 기준 국내 하수슬러지 발생량은 7,052 톤/일이며, 이 중 해양투기 77%, 매립 1%, 소각 11%, 재활용 11% 등으로 처리되고 있다.[1] 그러나, 폐기물의 해양투기를 규제하는 런던협약 '96의정서 발효(2006. 3. 22)로 슬러지의 해양투기가 불가능하게 될 경우, 소각과 재활용의 비중 증가로 인해 하수 슬러지 소각재의 발생량이 증가할 것으로 예상된다. 소각재를 이용한 재활용의 경우 고형화를 통해

† Corresponding author
E-mail: chpark@uos.ac.kr
Tel: 02-2210-2176 Fax: 02-2244-2245

시멘트 원료로 이용하거나,[2] 소각재를 용융을 통해 유리를 제조하는 연구[3] 및 차수제 또는 점토벽돌을 제작하여 건설재료로의 활용방안에 대한 연구[4] 등이 있었다. 그러나 하수처리 슬러지 소각재를 이용한 제올라이트 합성에 관한 연구는 미미한 실정이다. 제올라이트는 현재 많은 분야에서 유용하게 적용되는 광물로서 천연으로 생산되기도 하지만, 합성을 통해 많은 종류가 만들어지고 있다. 제올라이트의 합성은 출발원료의 성격에 따라 규산알루미늄계 시약 형태의 원료를 사용하는 방법, 천연의 광물질을 이용하는 방법 그리고 환경 폐기물을 이용하는 방법으로 구분된다. 이 중에서 폐기물을 이용하는 방법은 산업화를 위한 품질 유지에는 다소 문제가 있으나, 고품질이 요구되지 않는 용도에 적용한다면 환경오염 물질의 재활용이라는 측면에서 유용한 방법이 될 수 있다. 기존의 폐기물로부터 제올라이트의 합성과 관련된 연구는 주로 도시폐기물 소각시설에서 발생한 소각재의 용융 슬래그를 이용하거나,[5~8] 석탄 화력발전소에서 발생하는 석탄회[9] 및 유리 폐기물을 이용하여[10] 전통적인 수열합성법에 의해 이루어졌고, 합성된 제올라이트는 주로 zeolite A(Na-A) 나 zeolite P1(Na-P1)이었다.

본 연구에서는 서울특별시 소재 S 물재생센터 내 하수처리 슬러지 소각로에서 발생하는 비산재를 이용하여 제올라이트 합성을 시도하였고, 출발물질의 특성과 최적의 제올라이트 합성조건 및 생성물의 성능을 파악하였다.

2. 합성재료 및 방법

2.1. 합성재료

제올라이트 합성의 출발물질로 사용한 소각재는 서울특별시에 위치한 S 물재생센터의 하수슬러지 소각로(유동상식, 90 ton/day)에서 발생한 비산재를 이용하였다. 소각대상물질은 슬러지와 함께 일부 스크린 협잡물을 포함하고 있다. 연소가스 처리는 흡수 반응탑, 건식 반응집진기, 세정탑으로 구성되어 있으며, 슬러지 전용 소각시설이므로 도시 고형폐기물 소각로와 달리 소각대상물질이 균질한 상태이고, 이로 인해 소각재도 균질한 상태로 배출되고 있다. 따라서 합성에 이용한 소각재는 별다른 전처리를 하지 않았다. 출발물질의 특성파악으로 폐기물공정시험법의 용출시험과 함유량 시험을 실시하였으며, 결정구조를 파악하기 위해 XRD(RIGAKU, JAPAN, D/max-2500/PC)로 분석하였고, 주성분은 XRF(RIGAKU, JAPAN, ZXX PRIMUS II)를 이용하였다. 비산재의 표면은 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 제올라이트 합성

제올라이트 합성은 autoclave(HIRAYAMA, JAPAN, HVE 50)를 이용한 수열반응(hydrothermal reaction)을 이용하였다. 합성에 사용한 장치의 모식도는 Fig. 1과 같으며, 반응조의 최대 승온 온도는 135℃이었다. 수열합성 전 autoclave 반응조 내에 증류수를 약 4 L 주입하였다. 합성에 이용한 용기는 200 mL teflon 용기와 300 mL borosilicate 삼각플라스크이었으며, 비산재 0.5～1 g과 NaOH 용액 5～10 mL를 혼합하여 중량비로 1 : 10이 되도록 하였다. 반응 용기의 상부는 액체의 손실을 막으면서 가스는 통과하여 수증기 압력이 전달될 수 있도록 실리콘 재질의 stopper로 막았다. 합성 변수로는 반응 온도, 반응 시간, NaOH 농도 그리고 반응 용기의 재질로 하였으며, 반응 온도 110～135℃, 반응 시간 8～20시간, NaOH 농도 1～5 N에서 합성을 실시하였다. 전체적인 합성 절차는 Fig. 2와 같다. 출발물질인 소각재는 수열반응 후 고액 분리를 위해 5A 여지로 여과하였고, 강알칼리성인 합성물의 pH를 저하시키

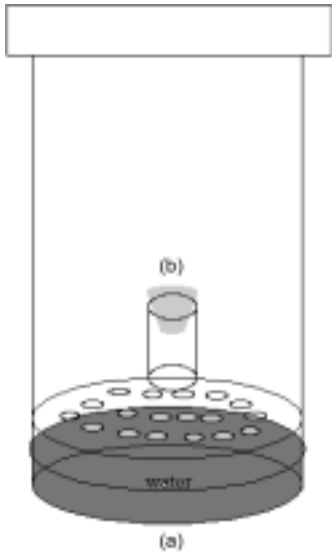


Fig. 1. Schematic diagram of the autoclave reactor for hydrothermal synthesis. (a) : autoclave reactor, (b) : reaction vessel

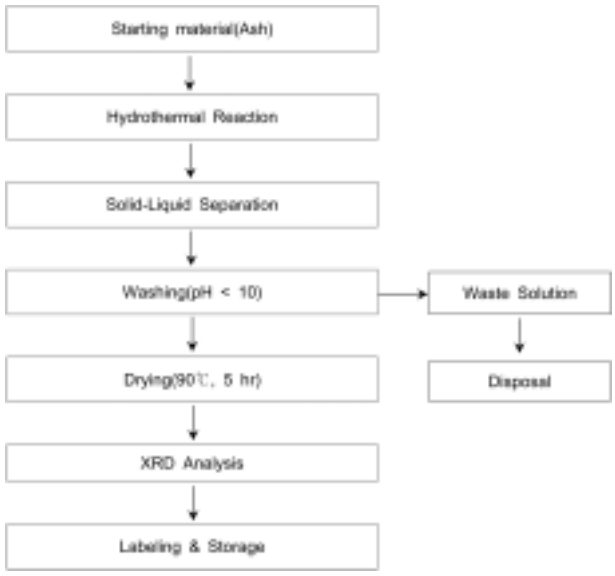


Fig. 2. Flow chart of zeolite synthesis.

기 위해 여지 위에서 증류수로 수세하여 pH를 약 10 이하로 저하시켜 회수하였다. 회수된 제올라이트 생성물은 90℃에서 5시간 건조한 후 플라스틱 용기에 보관하였고, 제올라이트 생성물의 특성을 평가하기 위한 시료로 사용하였다.

2.2.2. Zeolite 생성물의 특성 조사

제올라이트 생성물의 유해성은 폐기물공정시험방법의 함유량 시험에 따라 유해 중금속 분석을 실시하였다. 분석을 위한 전처리는 제올라이트 생성물 약 0.1 g과 농질산 10 mL 그리고 내부표준물질(Y:Yittrium)을 1 mg/L 되도록 주입한 후 마이크로웨이브를 이용하였다. 마이크로웨이브 가동시간은 최대 power(900 Watt)의 70%에서 20분 가동하였고, 승온 온도는 170℃로 하였다. 전처리된 시료는 여과 후 전량을 50 mL로 하였으며, 분석은 유도결합발광광도계(ICP-OES)를 이용하여 내부표준법에 의해 분석하였다. 또한, 생성된 제올라이트의 성능은 암모늄 이온과의 이온 교환 정도로서 파악하였다. 이를 위해 암모늄 이온 약 18 mg/L 함유한 용액을 제조하였다. 제올라이트 생성물은 0.1 g을 소숫점 셋째 자리까지 정확히 달아 250 mL 삼각플라스크에 넣은 후 암모늄 이온 함유용액 200 mL를 제올라이트 분말이 최대한 비산하지 않도록 천천히 주입하였다. 그리고 일정한 교반 조건에서 각각 15, 30, 60, 120, 180, 300분간 접촉시킨 후 여과한 액을 암모늄 이온 분석용 시료로 하였다. 분석은 수질오염공정시험법의 흡광광도법(인도페놀법)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발물질(starting material)의 특성

XRF를 이용하여 분석한 비산재의 주성분(major component)을 Table 1에 나타내었다. 분석결과 슬러지 소각 비산재의 주요 성분이 SiO_2와 Al_2O_3로서 각각 42.8 wt. % 및 21.2 wt. %를 차지하여 Zeolite 합성을 위한 출발물질로서 가능할 것으로 나타났다. Fig. 3과 4는 슬러지 소각재의 XRD 및 SEM 분석결과이다. XRD 결과에서 보는 바와 같이 석영(quartz)의 피크가 뚜렷하게 보이고 있다. 그러나 석영 이외의 물질에 대해서는 피크의 강도가 약하여 명확한

Table 1. Major chemical composition of starting material

Analyte	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	TiO_2
Composition(%)	42.8	21.2	10.8	8.90	6.60	2.26	3.22	1.12

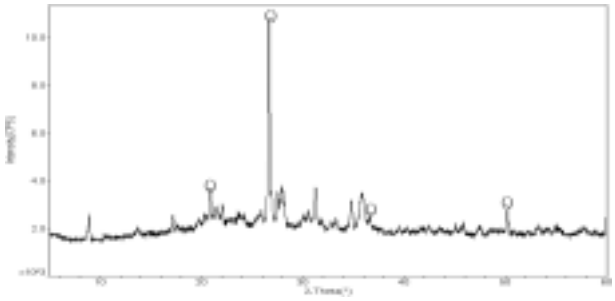


Fig. 3. XRD pattern of raw fly ash(Q : Quartz).

정성이 곤란하였다. 제올라이트를 합성할 경우 합성에 이용되는 원료 물질의 결정 구조가 석영질보다 유리질일 경우 합성이 용이한 것으로 알려져 있다.[11] 이것은 석영질의 경우 알칼리 용액에서 용해되기가 더 어렵기 때문으로 판단된다. 비산재의 표면은 SEM 분석에서 보는 바와 같이 비정질의 불규칙한 모습을 보이고 있다.

한편, 슬러지 소각재의 유해성을 알아보기 위한 폐기물공정시험법의 용출시험 및 함유량 시험을 하였는데, 결과는 Table 2와 같다. 슬러지 소각재의 용출시험결과는 폐

Table 2. Results of leaching test and total recoverable test of raw fly ash

Leaching test			Total recoverable test		
Parameter	Standard[a]	Conc.(mg/L)	Parameter	Standard[b]	Conc.(mg/Kg)
Pb	3	n.d.[c]	Pb	150	263.5
Cr^{6+}	1.5	n.d.	Cr	300	559.4
Cd	0.3	n.d.	Cd	5	13.5
As	1.5	n.d.	As	50	35.4
Cu	3	0.039	Cu	300	1665.2
Zn	n.s.[d]	0.035	Zn	900	3817.4
Hg	0.005	n.d.	Hg	2	1.3
CN	1	n.d.	Ni	50	211.1

[a] Korea leaching test standard, [b] Hazard standard for fertilizer, [c] not detected, [d] not set as regulatory standard

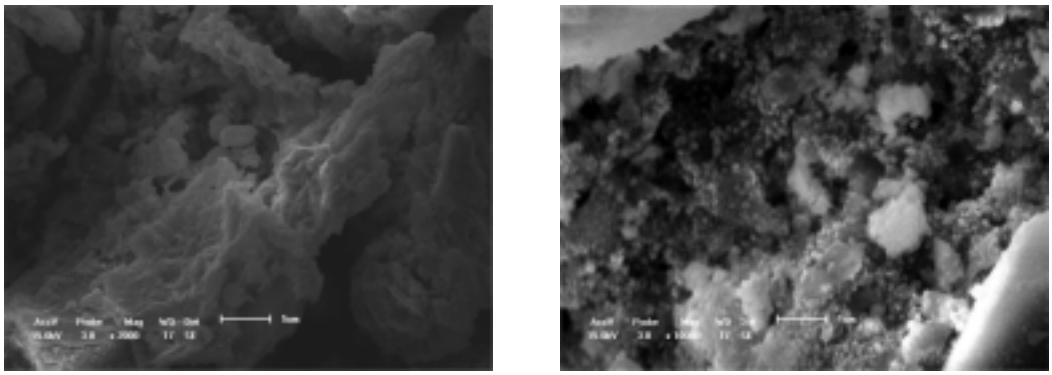


Fig. 4. SEM images of raw fly ash.

기물관리법에서 정하는 용출기준[12]에 비해 매우 낮은 수준으로 나타나고 있어, 슬러지 소각재 중 유해 중금속의 용출로 인한 환경 유해성은 미미할 것으로 판단된다. 그러나 함유량 시험의 결과는 비료관리법 상의 보통 비료 중 유기질 비료 및 부산물 비료의 중금속 위해성 기준(비료관리법 시행령 제10조 제1항 별표1)을 전반적으로 크게 상회하여 농업용 토양개량제 및 비료로의 이용에 제한요인이 될 수 있다.

3.2. 제올라이트 합성

하수슬러지 소각 비산재를 이용하여 autocalve 반응기로 제올라이트를 합성하였다. 합성에는 teflon 재질의 용기와 borosilicate 재질의 용기가 이용되었다. Teflon 재질의 반응용기를 이용한 것은 제올라이트 합성에 있어 NaOH 용액 이외의 어떠한 반응물 없이 소각 비산재만 이용된 것을 의미하고, borosilicate 재질의 용기는 소각재의 주요 구성성분인 quartz의 용해도가 낮아 Si의 공급을 증가시킬 수 있도록 유리질의 반응 용기를 이용한 것이다. 합성결과 생성된 주요 제올라이트는 teflon 재질의 용기에서 analcime, borosilicate 재질의 용기에서 zeolite P1이었다.

3.2.1. Teflon 재질의 반응용기를 이용한 제올라이트 합성

Teflon 재질의 반응용기를 이용하여 제올라이트를 합성한 결과는 Table 3과 같다. Table 3에서 보는 바와 같이 수열합성을 통하여 zeolite A, zeolite P1, sodalite, analcime이 얻어졌다. 이온교환능력이 커서 유용한 제올라이트로 분류되는 zeolite A와 zeolite P1은 1 N NaOH 용액으로 125℃ 이하의 온도에서 합성되는 것을 볼 수 있으나, XRD 회절강도로 볼 때 생성량이 상당히 적게 나타났다. 온도를 135℃까지 승온하고 합성하였을 경우에는 생성되지 않는 것으로 보아, 이들 물질을 합성하기 위해서는 125℃ 이하의 온도에서 긴 합성시간이 필요할 것으로 판단된다.

또한 제올라이트 합성에 가장 쉽게 형성되는 불순물인 sodalite는 알칼리 용액의 농도가 높아짐에 따라 생성량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 합성온도가 높아짐에 따라 1 N NaOH 용액에서 analcime의 합성량이 증가하는 것으로 나타나며, 135℃에서 16시간 합성하였을 경우

Table 3. Experimental conditions used for synthesis experiments and zeolites synthesized in teflon vessel

NaOH Conc.(N)	t(h)	T(℃)	Zeolites or remaining mineral
1	12	110	quartz****, zeolite A
3	12	〃	quartz***
5	12	〃	sodalite*, quartz**
1	16	120	quartz***, zeolite A, zeolite P1
3	16	〃	quartz***, sodalite**
5	16	〃	quartz***, sodalite**
1	12	125	quartz***, zeolite A, zeolite P1
1.5	12	〃	quartz***, zeolite A, analcime*
2	12	〃	quartz***, sodalite**
1	12	130	quartz**, analcime**
3	12	〃	quartz**, sodalite*
5	12	〃	quartz**, sodalite**
1	8	135	analcime**, quartz**
3	8	〃	sodalite**, quartz**
5	8	〃	sodalite**
1	**16**	**135**	**analcime****, quartz***
3	16	〃	sodalite**, quartz**
5	16	〃	sodalite**

The mark * represents mineral content according to maximum raw peak intensity by XRD peak pattern. none, trace amount; *, 2,000～5,000 cps; **, 5,000～8,000 cps; ***, 8,000～10,000 cps; ****, above 10000 cps

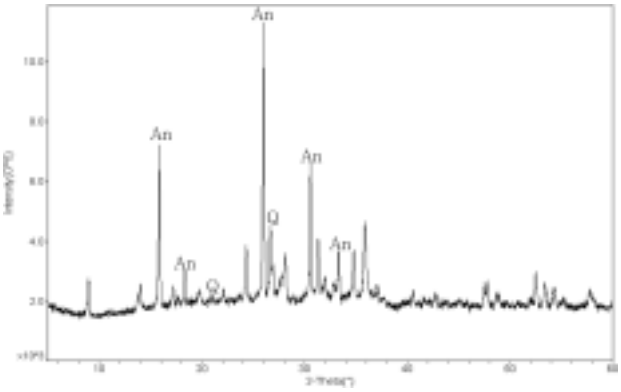
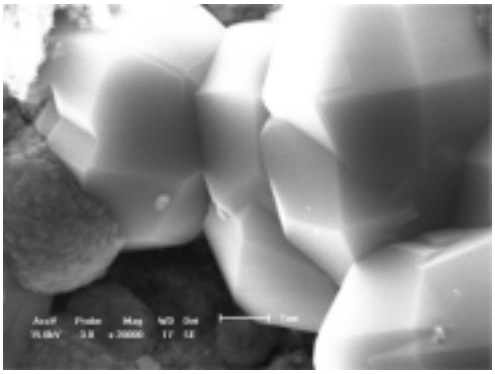


Fig. 5. XRD peak pattern of analcime product(An : analcime).



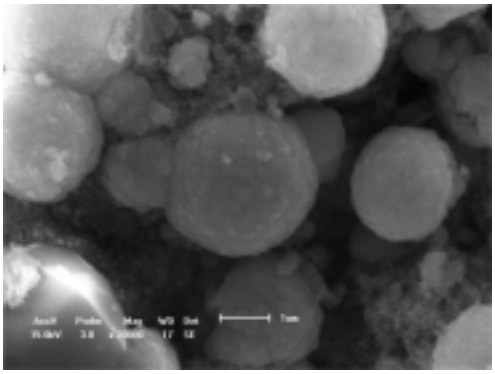


Fig. 6. SEM images of analcime product.

Table 4. Zeolite products synthesized from fly ash and JCPDS files for XRD identification and list of major XRD reflections(2θ, in decreasing XRD intensity) for zeolites

Zeolite product	JCPDS	Chemical formular
Sodalite	49-0937	$Na_6Al_6Si_6O_{24}\cdot 8H_2O$
Zeolite A	39-0223	$Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}$
Zeolite P1	39-0219	$Na_6Al_6Si_{10}O_{32}\cdot 12H_2O$
Analcime	41-1478	$NaAlSi_2O_6\cdot H_2O$

6 Major XRD reflections (2θ)

Zeolite P1	Analcime	Zeolite A	Sodalite
28.07	25.99	7.19	13.93
12.46	15.84	10.18	24.02
21.66	30.58	12.48	42.60
33.36	52.53	16.13	34.55
17.65	33.31	24.02	37.39
46.03	18.30	29.98	49.62

가장 많이 합성되었다. 따라서 analcime의 합성온도는 zeolite A나 zeolite P1에 비해 높다는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 이 반응조건(1 N NaOH 용액, 135℃, 16시간)에서 합성된 제올라이트 생성물의 X선 회절분석 결과이며, 회절각(2θ) 15.84, 18.30, 25.99, 30.58, 33.31, 52.53에서 analcime의 피크가 강하게 나타나고 있다. 전체적으로 볼 때 반응온도의 증가에 따라 합성되는 제올라이트의 종류가 zeolite A, zeolite P1에서 analcime로 변화하며, 알칼리 농도의 증가는 sodalite의 생성을 증가시키는 것으로 나타났다. Zeolite A, zeolite P1의 경우는 반응시간을 상당히 증가시키면 생성율을 증가시킬 수 있을 것으로 생각되지만, 본 연구에서 확인하지는 않았다. Fig. 6은 가장 강한 회절강도를 보인 analcime 합성물의 SEM 사진을 나타내고 있는데, 크고 표면이 매끄러운 것과 거친 표면을 가진 것, 그리고 작은 결정의 덩어리가 혼재된 형태로 나타나고 있다. Table 4는 본 연구에서 수열 반응을 통해 합성된 제올라이트의 XRD 정성분석을 위한 JCPDS File과 회절 피크가 나타나는 회절각(2θ)을 나타내고 있다.

3.2.2. Borosilicate 재질의 반응용기를 이용한 제올라이트 합성

출발물질의 특성에서 고찰한 바와 같이 슬러지 소각 비산재는 주로 석영질로 이루어져 있어 수열반응에서 실리카의 공급이 원활하지 않을 수 있다. 실리카원을 지속적으로 공급할 경우 생성되는 제올라이트 종류를 파악하기 위해 borosilicate 재질의 용기를 이용하였다. 합성결과는 Table 5와 같으며, teflon 용기를 사용하였을 경우와 비교해서 생성되는 제올라이트의 종류는 유사하지만, 합성 조건 및 생성량에서 매우 다른 결과를 얻었다. 생성된 제올라이트 물질은 sodalite, analcime, zeolite P1이었으며, 대부분의 조건에서 zeolite P1이 합성되는 것을 확인하였다. 120℃에서 sodalite와 zeolite P1이 합성되었으며, sodalite는 알칼리 농도가 증가할 경우 합성이 되었으나, 생성량은 적은 것으로 나타났다. 이 온도에서 zeolite P1은 3 N NaOH 용액에서 16시간과 20시간으로 합성했을 경우 생성량이 많았으며, 20시간으로 시간을 증가하여도 생성량이 더 증가하지는 않았다. 130℃에서는 analcime과 zeolite P1이 합

Table 5. Experimental conditions used for synthesis experiments and zeolites synthesized in borosilicate flask

NaOH Conc.(N)	t(h)	T(℃)	Zeolites or remaining mineral
1	8	120	quartz****
3	8	〃	sodalite*, quartz***
5	8	〃	sodalite*, quartz***
1	12	〃	quartz****
3	12	〃	zeolite P1*, quartz***
5	12	〃	sodalite*, quartz**
1	16	〃	quartz****
3	16	〃	zeolite P1**, quartz**
5	16	〃	zeolite P1*, sodalite*, quartz**
1	20	〃	quartz***, zeolite P1**
3	20	〃	zeolite P1**, quartz**
5	20	〃	zeolite P1*, sodalite*, quartz**
1	8	130	zeolite P1*, quartz***
3	8	〃	zeolite P1**, quartz**
5	8	〃	zeolite P1**, quartz**
1	12	〃	zeolite P1*, quartz***
3	12	〃	zeolite P1**, quartz**
5	12	〃	zeolite P1***, quartz*
1	16	〃	zeolite P1*, quartz***
3	16	〃	zeolite P1**, analcime*, quartz**
5	16	〃	zeolite P1****, quartz**, analcime
1	20	〃	zeolite P1*, quartz***
3	20	〃	zeolite P1*, analcime*, quartz***
5	20	〃	zeolite P1**, quartz**
1	16	125	quartz****
3	16	〃	zeolite P1***, analcime*, quartz****
5	16	〃	zeolite P1****, quartz**, analcime

The mark * represents mineral content according to maximum raw peak intensity by XRD peak pattern. none, trace amount; *, 2,000～5,000 cps; **, 5,000～8,000 cps; ***, 8,000～10,000 cps; ****, above 10,000 cps

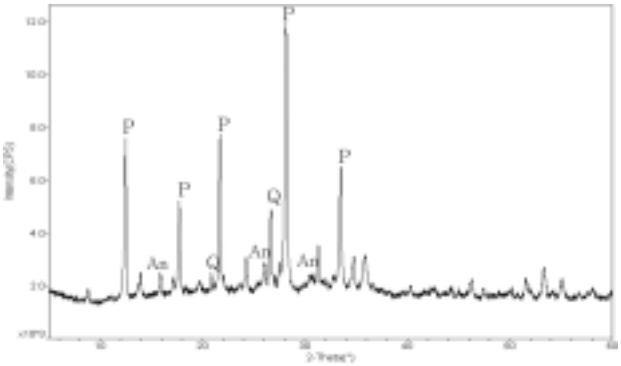
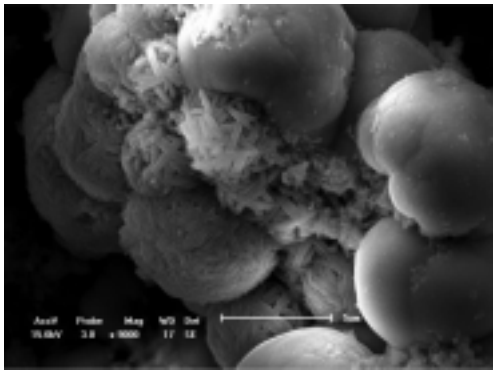


Fig. 7. XRD peak pattern of zeolite P1 product(P : zeolite P1).



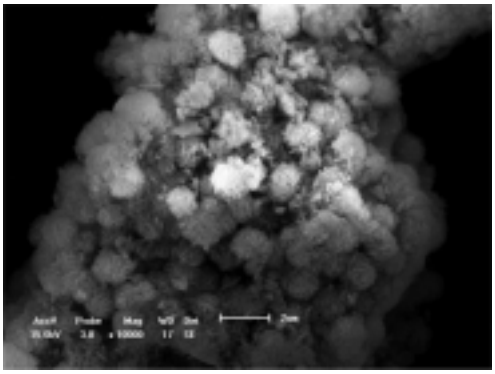


Fig. 8. SEM images of zeolite P1 product.

성되었다. Analcime은 3 N NaOH 용액에서 16시간과 20시간으로 합성했을 경우 나타났지만 생성량이 많지 않았다. 이 온도에서는 zeolite P1의 합성량이 상당히 증가하였는데, 가장 많이 합성된 조건은 5 N NaOH 용액에서 16시간 합성할 경우였다. 합성시간을 20시간으로 할 경우에는 오히려 합성량이 줄어드는 것으로 나타났다. 같은 반응 조건에서 온도를 125℃로 하였을 경우에도 5 N NaOH 용액에서 16시간 합성할 경우 합성이 가장 잘 되었는데, 130℃에서 합성한 경우와 큰 차이는 없었다. Teflon 용기를 사용했을 경우 120～125℃, 1 N NaOH 용액에서 16시간을 합성하여 미미한 정도의 zeolite P1을 얻은 것과 비교하면, 유리질로 부터의 실리카의 지속적인 공급이 생성되는 제올라이트의 합성조건과 합성량에 큰 영향을 미치게 됨을 알 수 있다. 특히 5 N 정도로 높은 알칼리 농도에서 실리카의 공급이 많아져 zeolite P1의 생성량을 증가시키는 것으로 판단된다. Fig. 7은 5 N NaOH 용액, 130℃, 16시간의 반응조건에서 합성된 zeolite P1 생성물의 X선 회절분석 결과이고, 주요 회절각(2θ) 12.46, 17.65, 21.66, 28.07, 33.36, 46.03에서 zeolite P1의 피크가 강하게 나타나고 있다. Quartz와 analcime 피크가 조금 남아 있으나 대부분의 피크는 zeolite P1이었다. Fig. 8은 zeolite P1 합성물의 SEM 사진을 나타내고 있는데, 막대기 모양의 zeolite P1 결정이 실타래처럼 둥글게 엉켜진 형태를 띠고 있다.

3.3. 제올라이트 생성물의 중금속 함유량

제올라이트 생성물의 중금속 함유량은 Table 6과 같으며 합성전과 비교하여 analcime 생성물의 경우는 농도가 그리 줄어들지 않은 것으로 나타났고, zeolite P1 생성물에서는 약 절반정도 수준으로 감소하였다. 생성된 두 가지 물질 모두 토양개량제 및 비료로서 사용하기에는 중금속 위해성 기준을 상회하는 수치이다. 석탄회를 용융하여 제올라이트를 합성한 정 등[6]의 연구에서는 용융슬래그를 제조하면서 용융 상태에서 10시간 이상의 비중 분리로 유해 중금속을 분리하여 생성된 제올라이트의 유해 성분에 의한 문제점을 해결하였다. 그러나 용융 단계가 추가되면 공정이 복잡하게 되고, 제올라이트 합성 비용을 증가시키게 될 것이다. 따라서, 본 연구에서 생성된 제올라이트는 토양

Table 6. Results of total recoverable test of zeolite products (unit : mg/Kg)

Analcime		Zeolite P1	
Parameter	Content	Parameter	Content
Pb	254.6	Pb	140.1
Cr	445.7	Cr	270.0
Cd	12.1	Cd	7.7
As	n.d.	As	n.d.
Cu	1592.2	Cu	921.2
Zn	3050.9	Zn	1699.2
Ni	183.2	Ni	113.5

개량제나 비료 용도보다는, 질소 제거를 위한 수질정화 용도로 적용한다면, 출발물질이 폐기물 용출기준에 비해 매우 낮은 수준으로 나타났기 때문에 위해성으로 인한 문제는 없을 것으로 사료된다.

3.4. 제올라이트 생성물과 암모늄 이온과의 이온교환량(ion exchange capacity)

본 연구에서 합성한 제올라이트의 암모늄 이온교환량을 분석하였다. 실험에는 합성하지 않는 하수슬러지 소각 비산재와 본 연구범위의 최적 조건에서 합성된 analcime 및 zeolite P1을 이용하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이, 6시간 동안 이온 교환 반응 후의 교환량은 합성하지 않은 시료에서 0～1.0 mg NH_4^+/g, analcime에서 3.0～7.4 mg NH_4^+/g 그리고 zeolite P1이 14.6～17.8 mg NH_4^+/g으로 나타나, zeolite P1의 암모니아 제거능력이 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, 암모늄 이온 제거와 관련해서는 zeolite P1이 적용성이 높음을 알 수 있다. 또한, 천연 제올라이트인 clinoptilolite와 phillipsite의 암모니아 제거능력이 15～35 mg NH_4^+/g인 것과 비교하면,[13] 본 연구에서 생성된 zeolite P1의 암모니아 제거능력은 적절한 범위라고 할 수 있다. 한편 암모니아와의 이온교환은 매우 빠르게 일어나는 것으로 나타났는데, 15분 내에 거의 최대 교환량에 도달하였다. 그리고 6시간까지의 관찰에서 탈착에 의한 농도 증가경향은 없었다. 이러한 결과를 볼 때, 하수슬러지 소각 비산재는 제올라이트로의 자원화 잠재력이 매우 큰 물질로 판단된다.

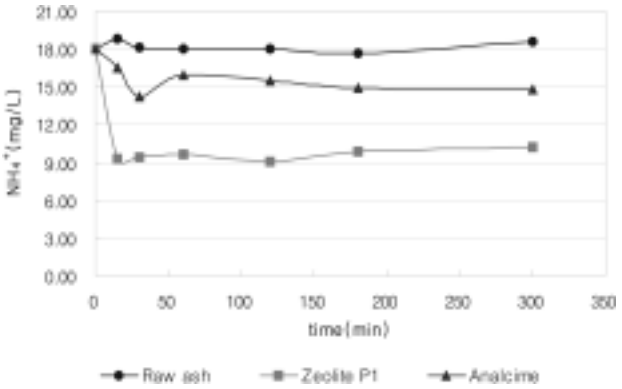


Fig. 9. NH_4^+ ion exchange properties of raw ash and zeolite products.

4. 결 론

본 연구에서는 서울특별시 S 물재생센터의 슬러지 전용 소각로에서 발생되는 폐기물인 소각 비산재를 이용하여 유용한 자원인 제올라이트를 합성하였다. 이를 위해 소각 비산재의 특성을 파악하였고, 제올라이트 합성 조건을 도출하였으며, 합성된 제올라이트의 환경 적용성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 출발물질인 하수 슬러지 소각비산재의 주요 구성성분은 SiO_2와 Al_2O_3 로서 각각 42.8 wt. %와 21.2 wt. %로 풍부하여 제올라이트 합성의 출발물질로 가능한 것으로 분석되었다. 그러나 SiO_2는 유리질이 아닌 석영질로 이루어져 있어 합성에 불리할 것으로 판단된다.

2) 하수슬러지 소각비산재는 용출시험 결과 폐기물관리법 상의 용출기준에 비해 매우 적게 분석되었으나, 함유량 시험결과는 비료관리법 상의 보통 비료 중 유기질 비료 및 부산물 비료의 중금속 위해성 기준을 전반적으로 상회하였다.

3) 수열반응에서 합성한 주요한 제올라이트는 teflon 재질의 반응용기에서 analcime이며, borosilicate 재질의 반응용기에서 zeolite P1이었다. Analcime의 합성조건은 NaOH 용액의 농도 1 N, 반응시간 16시간, 반응온도 135℃이었으며, zeolite P1의 경우는 NaOH 용액의 농도 5 N, 반응시간 16시간, 반응온도 130℃이었다.

4) 제올라이트 생성물의 유해 중금속 함유량은 합성전과 비교하여 analcime 생성물의 경우는 농도가 거의 줄어들지 않은 것으로 나타났고, zeolite P1 생성물에서는 약 절반 정도 수준으로 감소하였으나, 토양개량제 및 비료로서 사용하기에는 중금속 위해성 기준을 초과하였다.

5) 인공 폐수에서 제올라이트 생성물과 암모늄 이온과의 교환량은 합성하지 않은비산재에서 0～1.0 mg NH_4^+/g, analcime 3.0～7.4 mg NH_4^+/g, zeolite P1 14.6～17.8 mg NH_4^+/g으로, zeolite P1의 암모니아 제거능력이 우수한 것으로 나타났으며, 천연 제올라이트의 암모늄 제거능력에 비해 떨어지지 않았다.

참 고 문 헌

1. 환경부, 유기성오니 처리 종합대책(2006).
2. 김세범, 김아영, 이수구, “고형화를 통한 하수 슬러지 소각재의 재활용 가능성,” 한국폐기물학회 춘계학술연구회 발표논문집, pp. 115～118(2004).
3. 문순옥, 허종, “하수슬러지 소각재로부터 제조된 유리와 생성된 결정화 유리,” 한국폐기물학회 추계학술연구발표회, pp. 88～91(2000).
4. 이처근, 허열, “건설재로서 하수슬러지 소각재의 활용,” 건설기술연구소 논문집, **22**(2), 245～257(2003).
5. 이성기, 배인국, 장영남, 채수천, 류경원, “도시 소각재 용융슬래그로부터 P형 제올라이트 합성,” 한국광물학회지, **19**(1), 7～14(2006).
6. 정진영, “용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성 및 NaA형 제올라이트를 이용한 해수중의 N, P 제거,” 부경대학교 박사학위논문(2003).
7. 장영남, 채수천, 배인국, 류경원, “소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A의 합성,” 한국광물학회지, **18**(1), 11～17(2005).
8. 최충렬, 이동훈, 이인중, 신동현, 김장억, 박 만, “Fly ash의 NaOH 용융처리에 의한 고순도 Na-P1 Zeolite의 합성,” 한국환경농학회지, **24**(3), 232～237(2005).
9. 류완호, 박찬교, 배장순, “석탄회를 이용한 제올라이트의 합성 및 암모니아 질소 흡착,” 한국공업화학학회지, **15**(1), 17～22(2004).
10. 장영남, 채수천, 배인국, 규경원, “유리폐기물을 이용한 제올라이트 Na-A 및 Na-P의 합성,” 한국폐기물학회지, **17**(7), 833～841(2000).
11. Querol, X., Moreno, N., Umana, J. C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., Plana F., “Synthesis of zeolites from coal fly ash : an overview,” *International Journal of Coal Geology*, **50**, 413～423(2002).
12. 동화기술 편집위원회, 환경관계법규, 동화기술, pp. 405～409 (2003).
13. Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana F., Andres, J. M., Juan, R., Ferrer, P., Ruiz, C. R., “A Fast Method for Recycling Fly Ash : Microwave-Assisted Zeolite Synthesis,” *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2527～2533(1997).