J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 17, No. 4, 2008, 57-65

≫ 研究論文 ≪

熔融슬래그로부터 Na-A型 제올라이트의 水熱合成 擧動에 對한 考察†

李成基 ·⁺裵仁國* · 張永南* · 蔡洙天* · 柳卿媛*

科學技術聯合大學院大學校, *韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Behavior of Na-A Type Zeolite from Melting Slag in its Hydrothermal Synthesis†

Sung-Ki Lee, ⁺In-Kook Bae*, Young-Nam Jang*, Soo-Chun Chae* and Kyoung-Won Ryu*

University of Science and Technology
**Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources*

요 약

도시 소각재 용융슬래그로부터 반응시간 및 SiO_2/Al_2O_3의 비를 변화시키면서 Na-A형 제올라이트의 수열합성 거동에 대하여 고찰하였다. 반응시간에 대한 Na-A형 제올라이트를 수열합성한 반응물의 거동은 반응 초기에 첨가된 규산소다와 알루민산 소다가 먼저 반응하여 핵을 생성하였다. 생성된 핵은 시간이 지남에 따라 용융슬래그로부터 용해된 SiO_2 및 Al_2O_3 성분들과 반응하여 Na-A형 제올라이트로 성장되었다. 수열반응은 10시간 이내에 완결되며, 반응시간이 10시간 이상으로 증가하면 생성된 Na-A형 제올라이트가 용해되면서 하이드록시소달라이트로 변환되었다. 또한 SiO_2/Al_2O_3 = 0.80~1.96에서 Na-A형 제올라이트만 형성되었으나, SiO_2/Al_2O_3 = 2.54에서 Na-A형 제올라이트와 더불어 Na-P형 제올라이트가 생성되었다.

주제어 : 용융슬래그, Na-A형 제올라이트, 반응시간, Na-P형 제올라이트, 하이드록시소달라이트

Abstract

The behavior of Na-A type zeolite formed in hydrothermal synthesis of melting slag from municipal incineration ash has been investigated with varying synthesis time and SiO_2/Al_2O_3 ratio. Sodium silicate and sodium aluminate feed was found to initially form nuclei of Na-A type zeolite in the behavioral study of the reaction products with different synthesis times. As the synthesis time increased, the nuclei have grown to Na-A type zeolite crystals by reacting with SiO_2 and Al_2O_3 dissolved from the melting slag. The hydrothermal synthesis was completed in 10 hr in the SiO_2/Al_2O_3 ratio of 1.38 and after that time, the Na-A type zeolite formed was dissolved and transformed into hydroxysodalite. Only Na-A type zeolite was formed in the SiO_2/Al_2O_3 ratio ranging 0.80 to 1.96, whereas Na-P type zeolite as well as Na-A type was formed in the $SiO_2/Al2O_3$ ratio of 2.54.

Key words : melting slag, Na-A type zeolite, reaction time, Na-P type zeolite, hydroxysodalite

1. 서 론

현대사회는 인구증가와 산업화로 인해 폐기물의 발생량이 증가하고 있다. 도시에서 발생되는 폐기물은 비용과 부지 선정 등의 문제로 인해 매립 대신, 소각 등의 다른 방법으로 처리되고 있다. 소각 후 발생되는 소각재는 폐기물 양의 약 20% 정도에 해당하지만, 다이옥신류와 여러 가지 중금속들이 포함되어 있어 이를 매립할 경우 2차 오염에 대한 문제가 야기된다[1-3]. 약 1300°C의 온도에서 소각재를 용융시키면 다이옥신등과 같은 물질들은 분해되고, 중금속들은 제거되거나 안정화된다[1,4,5]. 용융슬래그는 주로 로반재나 세골재로 이용되고 있지만[6], 용융시 많은 에너지가 소비되므로 경제적이지 못하여, 다른 용도로의 개발이 필요하다.

제올라이트는 결정질의 함수 알루미노규산염 광물의 총칭이고, 기본단위는 Si 또는 Al을 중심으로 한 $[SiO_4]$ 및 $[AlO_4]$ 사면체이다. 이 기본단위들이 산소

† 2008년 6월 4일 접수, 2008년 8월 4일 수리
⁺E-mail: bae@kigam.re.kr

원자에 의해 연결된 규칙적인 입체망상구조를 이루어 고유한 크기의 세공을 형성한다. 제올라이트는 $[AlO_4]$ 사면체의 영구 음전하를 보상하기 위해 교환가능한 양이온(Na^+, Ca^{2+}, K^+ 등)을 포함하는 물질이다. 제올라이트의 이러한 특성을 이용하여 분자체, 촉매, 세제용 빌더, 비료 및 환경개선재료로 이용되고 있다[7,8]. 제올라이트의 다양한 용도로 인해 현대 사회에서 많이 발생되는 폐기물을 이용하여 제올라이트를 합성하려는 연구가 행해졌다[9-11].

제올라이트는 고순도 시약으로부터 최초로 합성된 이래(Linde Type A 제올라이트), X-형, Y-형, ZSM-5형 등 150여 종에 달하는 합성상이 개발되었다[7]. 그 중에서, Na-A형 제올라이트는 100°C 이하의 온도에서도 쉽게 합성되며, 양이온 교환능력이 우수하여 세제용 빌더로 주로 사용되고 있다. 폐기물로부터 제올라이트를 합성하게 되면 경제적 측면뿐 아니라 폐기물의 재활용 측면에서 큰 의미를 지닌다. 폐기물로부터 합성된 제올라이트는 공장지대, 광산폐수 등에 저가의 중금속 흡착제로 이용될 수 있다. 폐기물인 용융슬래그는 알루미노규산염의 유리질 물질을 포함하고 있어 제올라이트 합성의 출발물질로 사용 가능하며, 이를 이용한 제올라이트 합성에 관한 연구도 많이 진행되어 있으나[12-15], 수열합성에 대한 거동에 대해서 아직 명확하게 규명되지 않았다.

본 연구에서는 TSL(Top Submerged Lance)법으로 용융시킨 용융슬래그로부터 시간에 따른 생성물의 변화를 XRD(X-ray diffraction), SEM(Scanning Electron Microscopy), FT-IR(Fourier Transform Infrared), 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity, CEC), BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적 측정기 등으로 분석하여 용융슬래그로부터 Na-A형 제올라이트의 수열합성에 대한 거동을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

Na-A형 제올라이트를 저온 수열법으로 합성하기 위하여 본 연구에서 사용한 출발물질은 용융슬래그(melting slag, S), 알루민산소다 용액(sodium aluminate, $NaAlO_2 \cdot nH_2O$, A) 및 규산소다 용액(sodium silicate, $Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$, D)이다.

용융슬래그는 서울 마포소각장에서 발생된 것을 사용하였다. 수냉법에 의해 냉각된 용융슬래그는 90°C에서 24시간 이상 건조하였고, 볼밀(ball mill)을 이용하여 3시간 이상 분쇄한 후, 200 mesh 체를 통과한 시료를 초기물질로 사용하였다. 용융슬래그에 대한 화학성분 및 미량성분을 측정한 결과, 제올라이트의 주성분인 SiO_2(26.6 wt.%) 및 Al_2O_3(10.9 wt.%) 그리고 Fe_2O_3(19.6 wt.%)와 FeO(18.9 wt.%)의 철 화합물을 함유하고 있었으며, Cr, Cu, Pb, Zn 등 중금속을 미량 포함하고 있었다(Table 1). XRD 분석결과, 용융슬래그는 비정질 형태가 관찰되었고, 결정질 상으로 자철석(Magnetite, Fe_3O_4)과 부스타이트(Wuestite, FeO)가 포함되어 있었다(Fig. 1).

Na-A형 제올라이트 합성 시, 조성을 조절하기 위해

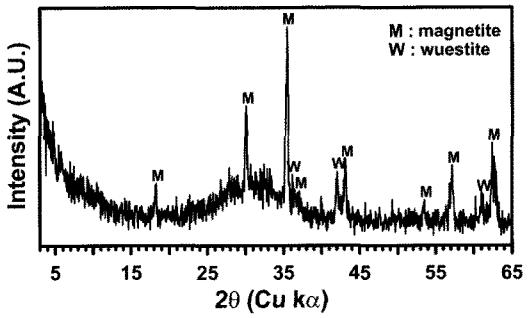


Fig. 1. XRD pattern of melting slag.

Table 1. Chemical analysis of melting slag

Major elements (Chemical analysis) (wt.%)												
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	Ig. loss	Sum
26.6	10.9	19.6	18.9	12.4	3.6	0.7	2.7	0.8	0.7	0.9	3.0	100.7
Trace elements (ICP analysis) (wt.%)												
As (ppm)	Cd (ppm)	Cr	Cu	Pb	Zn							
<1	<1	0.37	0.59	0.21	2.42							

알루민산 소다(A)와 규산 소다(D)를 첨가하였다. 알루민산소다 용액(A)은 밀폐된 유리용기에 $NaOH/Al(OH)_3$의 비를 1.2, 물과 고체의 비를 약 1 : 1로 혼합하여 약 120~130°C에서 투명한 액체가 될 때까지 가열하여 제조되었다. 규산소다 용액(D)은 상업적으로 국내에서 시판되는 것으로 SiO_2 28~30 wt.%, Na_2O 9~10 wt.% 및 H_2O 60~62 wt.%로 구성되어 있었다.

2.2. 합성방법

합성에 사용한 장치는 Fig. 2에 제시하였다. 5리터 용량의 유리용기(pyrex 재질)에 증류수, 규산소다, 알루민산 소다 그리고 용융슬래그를 연속적으로 투입하면서 수열 반응시켰다. 반응물의 조성은 $S : D : A : H_2O$의 비율을 1 : 1.5 : 3 : 11의 질량비($SiO_2/Al_2O_3 = 1.38$, $SiO_2/Na_2O = 1.00$, $H_2O/Na_2O = 60$)로 혼합한 후, 반응시간을 1시간에서 60시간까지 변화시키면서 수행하였다. 또한 반응시간을 8시간, 반응온도를 약 80°C로 유지하며 Table 2와 같이 SiO_2/Al_2O_3 비율을 변화시키면서 수행하였다. 가열장치는 히팅 맨틀을 사용하였으며, 반응온도 80~83°C로 유지하였고, 반응물질의 원활한 교반을 위하여 교반속도 180~200 rpm으로 연속교반하였다. 반응 후, 생성물은 실온으로 냉각시켜 원심분리하고, 고체 물질은 반복 세척하여 세척액의 pH가 12 이하가 되도록 하였다. 최종 생성물은 90°C의 건조기 내에서 건조하였다.

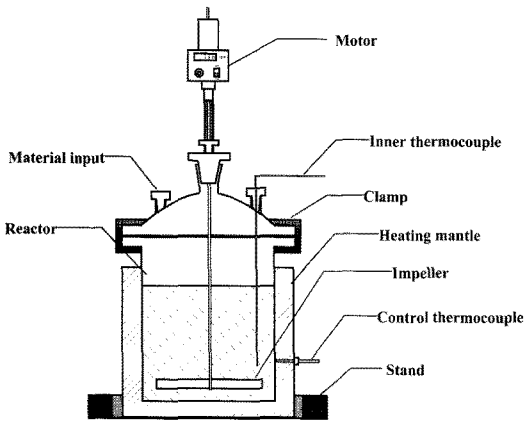


Fig. 2. Apparatus of zeolite synthesis.

2.3. 분석방법

X-선 회절기(Philips Co., X'pert MPD, CuKα tube, 40kV, 30mA)를 사용하여 출발물질 및 합성물질의 상들을 확인하였고, 화학분석법 및 ICP-AES(France Jobin Yvon, Model JY 38 Plus)를 사용하여 용융슬래그 및 합성 제올라이트의 성분을 분석하였다. 입자의 형상은 시료를 OsO_4(osmium tetraoxide)로 코팅하여 Hitachi FE-SEM S-4700으로 관찰하였다. FT-IR 분석은 KBr 150 mg에 시료 1 mg을 혼합하여 사발로 분쇄 · 혼합한 후, 압축기에서 시편을 제조하여 Nicolet FT-IR 380을 이용하여 분석하였다. 분석 조건은 분해능 4 cm^{-1}, 주사(scan)수 32회의 조건으로 투과시켜, 400~1750 cm^{-1}의 범위에서 측정하였다. BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적은 Micromeritics tristar로 분석하였으며, 분석 전에 시료를 200°C에서 2시간 건조시켰다. 양이온 교환능은 ammonium acetate법으로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 반응시간에 따른 실험결과

$SiO_2/Al_2O_3 = 1.38$, $SiO_2/Na_2O = 1.00$, $H_2O/Na_2O = 60$의 조성에서 반응온도 80°C에서 반응시간을 1시간에서 60시간까지 변화시키면서 합성한 생성물의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 3과 Table 3에 나타내었다. 용융슬래그, 합성된 Na-A형 제올라이트 그리고 상용 Na-A형 제올라이트의 적외선 분광분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 생성물에서 1670 cm^{-1}부근에서 OH 신축진동에 의한 흡수대가 관찰되었다. 슬래그는 940과 470 cm^{-1}부근에서 넓은 흡수대 그리고 1400 cm^{-1}부근에서 약한 흡수대가 나타났다. Na-A형 제올라이트의 흡수대는 1110, 1005, 666, 556, 467 cm^{-1}부근에서 관찰된다.

Table 2. Reactant composition

No	Compositions	SiO_2/Al_2O_3	SiO_2/Na_2O	H_2O/Na_2O
MZ-01	$Na_{1.65}Al_{1.38}Si_{0.55}O_4 \cdot 54.3H_2O$	0.80	0.67	66
MZ-02	$Na_{1.54}Al_{1.13}Si_{0.77}O_4 \cdot 46.2H_2O$	1.38	1.00	60
MZ-03	$Na_{1.48}Al_{0.94}Si_{0.92}O_4 \cdot 40.6H_2O$	1.96	1.25	55
MZ-04	$Na_{1.40}Al_{0.81}Si_{1.04}O4 \cdot 40.7H_2O$	2.54	1.48	58

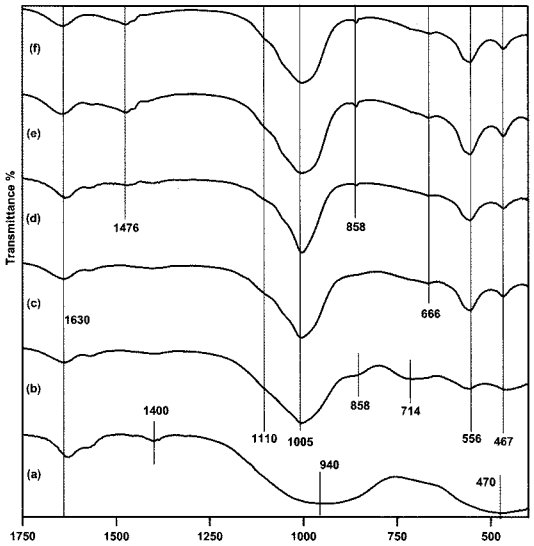


Fig. 3. FTIR spectra of synthesized zeolite with reaction time, (a) slag (b) 1hr (c) 3hr (d) 5hr (e) 10hr (f) 20hr (A : Na-A type zeolite, M : Magnetite, H : Hydroxy-sodalite).

Table 3. Characteristic FT-IR absorbtion(cm^{-1}) of synthesized Na-A zeolite and Na-P zeolite

Alignment[7]	Na-A type zeolite (cm^{-1})	Na-P type zeolite (cm^{-1})
T-O bend (T = Si or Al)	467	440
Double ring (Si-O-Si)	556	580 612
Symmetric Stretch (Si-O-Al)	666	740
Asymmetric Stretch (T-O tetrahedra, T = Si or Al)	1005	1006
Asymmetric stretch (shoulder)	1110	1110

용융슬래그를 수열 반응시킨 결과, 반응시간 1시간에서 1005, 858, 714, 556, 467 cm^{-1}의 흡수대가 나타났다. T-O 굽힘 진동(T = Si 또는 Al)에 해당하는 556 cm^{-1}과 이중고리(double ring)에 해당하는 467 cm^{-1}의 흡수대는 반응시간이 지남에 따라 증가되었다. 비정질 전구체의 T-OH 진동(여기서, T = Si 또는 Al)에 해당하는 858 cm^{-1}의 흡수대와 비정질 전구체에 해당하는 714 cm^{-1}의 흡수대가 나타났다[16,17]. 858과 714 cm^{-1}에서 나타난 흡수대는 반응시간 3시간에서 Na-A형 제올라이트가 성장함에 따라 사라졌으며, 이는 Shigemoto *et al.*[16] 및 Demotier *et al.*[17]의 결과와 일치하였다. 반응시간이 3시간일 때, 1110 cm^{-1}에서 비대칭 신축진동에 해당하는 쇼울더(shoulder) 흡수대가 나타났으며, Si-O-Al의 대칭 신축진동에 해당하는 666 cm^{-1}에서 흡수대가 나타나 Na-A형 제올라이트가 생성되었음을 보여준다. 반응시간 5시간에서는 3시간의 결과와 비교하여 제올라이트의 흡수대에서 큰 차이는 없었으나, 858 cm^{-1}과 1476 cm^{-1}에서 새로운 흡수대가 나타났다. 1476과 858 cm^{-1}에서 나타난 흡수대의 경우, 상용 Na-A 제올라이트나 슬래그에서는 나타나지 않는 흡수대이며(Fig. 4), 규질이암으로부터 합성한 Na-A형 제올라이트의 FT-IR 분석결과[18]에서도 나타나지 않는 흡수대이다. 따라서, 이 흡수대는 용융슬래그의 자철석에서 유래된 것으로 판단된다. 반응시간 10시간에서는 1476, 858, 666 cm^{-1}에서의 흡수대가 다소 증가되었다. 반응시간 15시간이후에서는 적외선 분광분석에서 큰 차이를 보이지 않았다.

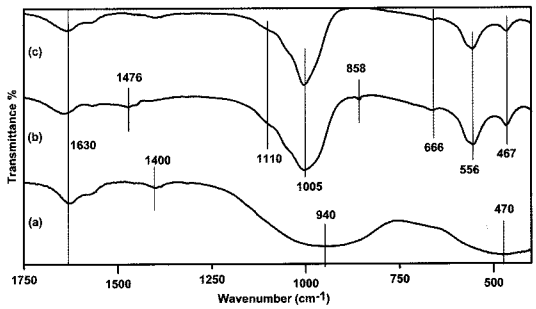


Fig. 4. FTIR spectra of (a) slag, (b) synthesized Na-A zeolite and (c) commercial Na-A zeolite.

FT-IR 분석을 기초로 하여 용융슬래그로부터 Na-A형 제올라이트를 합성하는 수열합성에 초기 거동은 다음과 같이 요약할 수 있다. 반응시간 1시간인 초기의 반응에서 생성된 입자들로부터 제올라이트의 핵이라 할 수 있는 비정질 전구체가 생성되었음을 알 수 있다. 또한 반응시간이 5시간일 때, 용융슬래그에 포함되어 있던 자철석에서 유래된 것으로 판단되는 흡수대는 용융슬래그가 용해되어 Si와 Al 성분이 용출되면서 자철석이 분리되었다는 것을 의미한다. 따라서 반응시간 5시간에서 용융슬래그가 용해되고, 용해된 성분들이 제올라이트의 성장에 기여함으로써 결정도가 증가된다는 것을 알 수 있다.

XRD 분석결과를 Fig. 5에 제시하였다. 반응시간 1시간에서 Na-A형 제올라이트가 미약하게 형성되기 시작하였으며 비정질과 자철석은 아직 남아있었다. 반응시

간 3시간에서 10시간까지 합성시킨 결과, Na-A형 제올라이트의 결정도가 증가하여 반응시간 10시간에서, 결정성이 가장 우수한 Na-A형 제올라이트가 합성되었다. 15시간 반응시킨 경우, Na-A형 제올라이트의 결정도는 약간 감소되었으며, 20시간에서는 하이드록시소달라이트가 생성되었다.

반응시간에 따른 SEM 관찰 결과는 Fig. 6과 같다. 출발시료인 슬래그는 입자의 크기는 균일하지 않지만

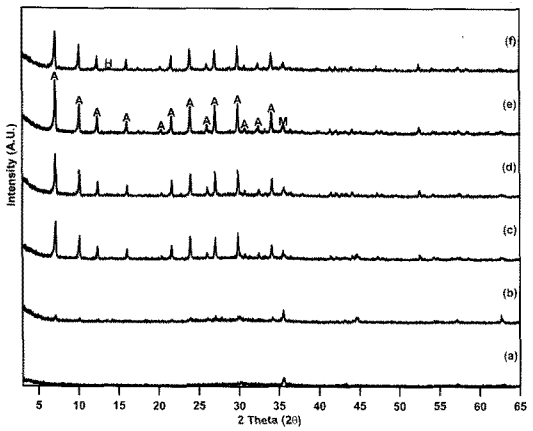


Fig. 5. XRD patterns of synthesized zeolite with reaction time (a) slag (b) 1hr (c) 3hr (d) 5hr (e) 10hr (f) 20hr (A : Na-A type zeolite, M : Magnetite, H : Hydroxysodalite).

깨끗한 표면을 갖고 있다(Fig. 6a). 반응시간 1시간에서, 슬래그의 표면에 부착된 미세한 입자들이 관찰되었다(Fig. 6b). 미세한 입자들은 초기에 첨가된 규산소다와 알루민산 소다가 반응하여 생성된 입자들로 판단된다. 반응시간 3시간에는, 약 1.5~2.0 μm 크기의 표면이 깨끗한 구형 입자들이 생성되었으며(Fig. 6c), 슬래그가 용해된 흔적도 관찰되었다. 반응시간 5시간에서는, 1.5~2.0 μm 크기의 제올라이트 결정이 관찰되었다(Fig. 6d). 반응시간 3시간에서 관찰되었던 구형의 입자들은 관찰되지 않았으며, 용융슬래그로부터 용해된 Si와 Al 성분들이 반응하여 제올라이트로 성장한 것으로 판단된다. 반응시간 10시간에서, 제올라이트의 형상은 5시간 생성물과 큰 차이는 없었다(Fig. 6e). 반응시간 15시간에서는 제올라이트 결정의 표면에 불순물이 많이 부착되어 있었다. 반응시간 20시간에서는, 하이드록시소달라이트(hydroxysodalite)(Fig. 6f)의 결정이 새롭게 관찰되었다. 생성된 Na-A형 제올라이트로부터 용해된 Si와 Al 성분들이 하이드록시소달라이트로 재결정화된 것으로 판단된다. 20시간 이후의 반응시간에서는 생성물에 큰 변화가 관찰되지 않았다.

XRD와 SEM 분석결과로부터, 수열합성 반응이 완료된 후에, Na-A형 제올라이트의 거동을 확인할 수 있었다. 즉, 15시간 이후에 Na-A형 제올라이트의 결정도 감소와 하이드록시소달라이트의 생성은 Na-A형 제올라이

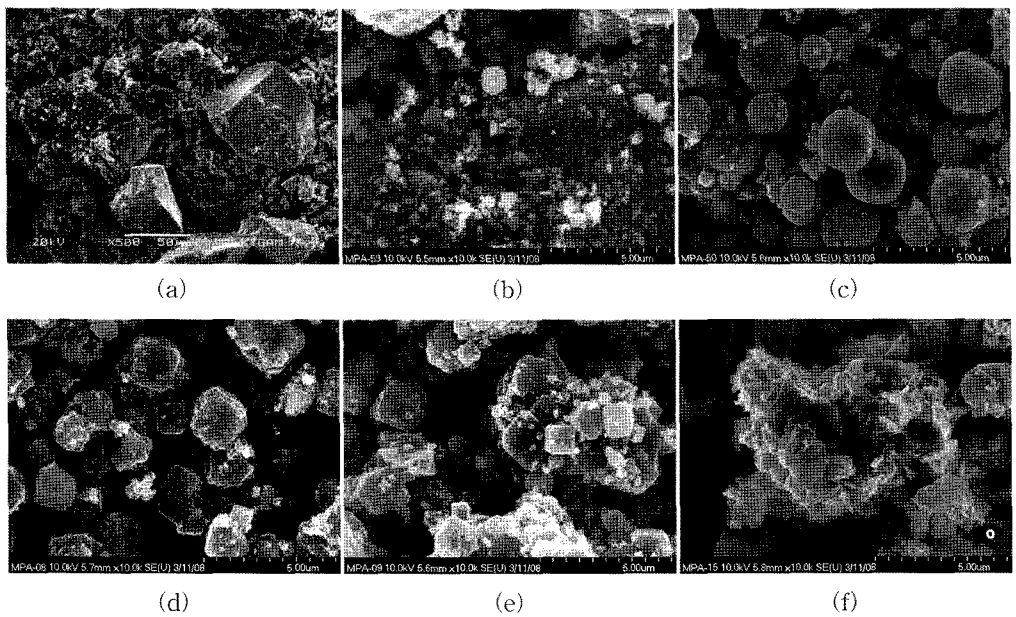


Fig. 6. SEM images of (a) slag, (b) 1hr (c) 3hr (d) 5hr (e) 10hr and (f) 20hr.

트가 용해되면서 하이드록시소달라이트가 생성된 것을 의미한다. 이는 또한 Na-A형 제올라이트가 염기성 조건에서 안정하지 않은 물질이라는 것을 보여주며, Na-A형 제올라이트를 NaOH 용액에서 반응시키면 하이드록시소달라이트로 변환된다는 내용과 부합되는 결과이다[19]. 또한 이러한 결과는 규질이암으로부터 제올라이트를 합성한 연구에서도 관찰되었다[18].

반응시간에 따른 BET 비표면적 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 반응 1시간에서는 제올라이트가 미약하게 생성되었기 때문에 표면적이 10 m^2/g의 값을 나타내었다. 반응시간 3시간에서 10시간까지 비표면적이 증가되어 반응 10시간에서는 20 m^2/g의 값을 보였다. 반응시간 15시간에서도 10시간과 비슷한 20 m^2/g의 비표면적을 나타내었으나, 반응시간이 증가되어 20시간 이후부터는 비표면적이 30 m^2/g으로 향상되었다. 이는 생성된 Na-A형 제올라이트의 용해와 작은 하이드록시소달라이트 입자의 생성에 의해 비표면적이 증가된 것으로 판단된다.

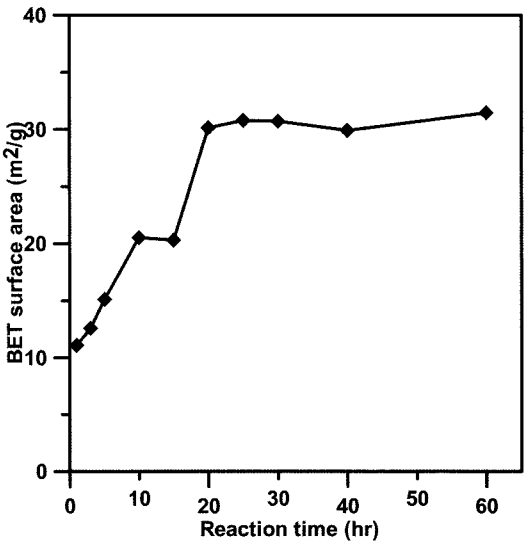


Fig. 7. BET surface area change with reaction time.

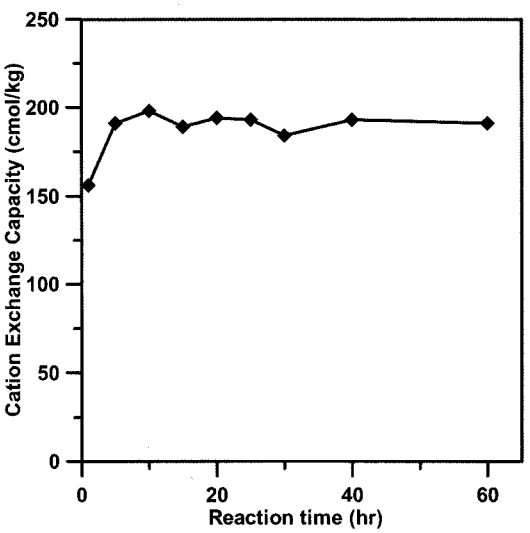


Fig. 8. Cation exchange capacity change with reaction time.

반응시간에 따른 양이온 교환능에 대한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 반응시간 1시간에서는 150 cmol/kg 정도의 값을 보였다. 그러나 반응시간 3시간에서는 양이온 교환능이 190 cmol/kg으로 증가되었다. 이는 생성된 입자들이 양이온 교환능을 갖는 Na-A형 제올라이트의 결정이라는 것을 보여준다. 5시간 이후의 반응시간에서는 양이온 교환능이 190 cmol/kg 정도로 거의 일정하였다.

3.2. SiO_2/Al_2O_3 변화

반응시간을 변화시켜 실험한 결과 반응시간 10시간 이내에 Na-A형 제올라이트의 합성 반응은 완결되는 것으로 판단된다. 반응시간 8시간에서 SiO_2/Al_2O_3 비율을 변화시키면서 80°C에서 수열반응시켰으며, 생성물의 XRD 측정 결과를 Fig. 9에 나타내었다. SiO_2/Al_2O_3 = 0.80에서, Na-A형 제올라이트의 피크가 약하게 나타났으며, 비정질의 회절 패턴은 나타나지 않았다. SiO_2/Al_2O_3 = 1.38에서는 Si의 양이 증가되었기 때문에 Na-A형 제올라이트의 결정도가 향상되었다. SiO_2/Al_2O_3 = 1.96의

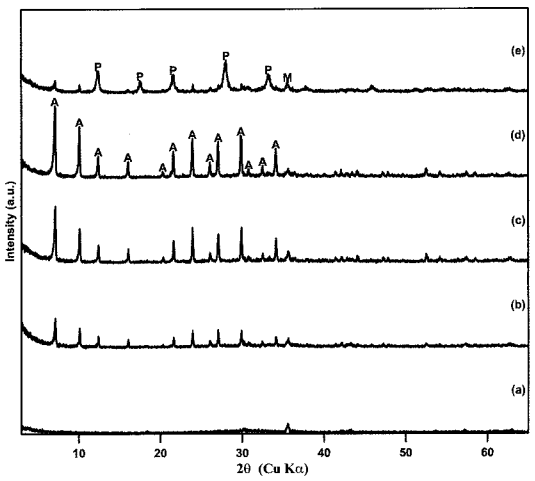


Fig. 9. XRD patterns of product with SiO_2/Al_2O_3 ratio, (a) slag (b) 0.80, (c) 1.38 (d) 1.96 and (e) 2.54 (A : Na-A zeolite, P : Na-P zeolite, M : magnetite).

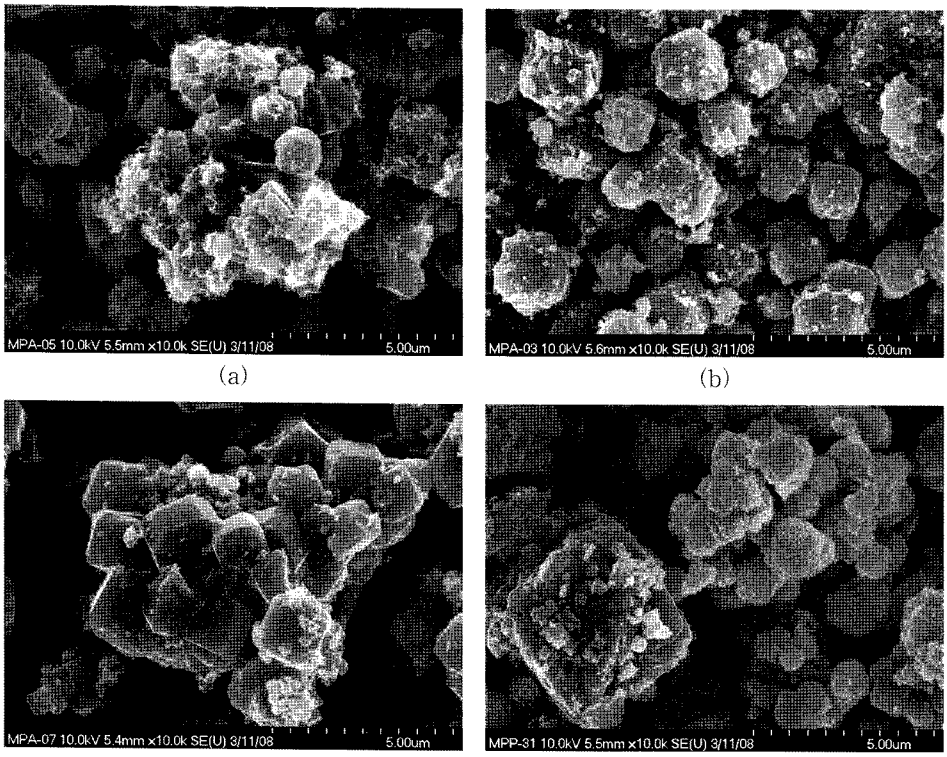


Fig. 10. SEM images of reaction product with SiO_2/Al_2O_3 ratio (a) 0.80 (b) 1.38 (c) 1.96 and (d) 2.54.

조건에서, 결정성이 가장 우수한 제올라이트가 생성되었으며, Na-A형 제올라이트의 화학량론 조성과 거의 일치하기 때문으로 판단된다. $SiO_2/Al_2O_3 = 2.54$인 경우는, 결정도가 약한 Na-A형 제올라이트의 회절 패턴과 결정도가 큰 Na-P형 제올라이트의 회절 패턴이 나타났으며, Na-P형 제올라이트가 더 많이 생성되었다.

XRD 분석에서 나타난 결과는 SEM 관찰(Fig. 10)에서도 확인할 수 있었다. $SiO_2/Al_2O_3 = 0.80$에서, 정육면체 및 cubo-dodecahedron의 Na-A형 제올라이트 결정과 함께 토버모라이트라고 추정되는 다른 결정 형태도 관찰되었다. SiO_2/Al_2O_3의 비가 증가하면서, Na-A형 제올라이트의 결정도도 증가하였다. $SiO_2/Al_2O_3 = 2.54$에서는, Na-A형 제올라이트뿐만이 아니라 Na-P형 제올라이트의 결정도 관찰할 수 있었다.

Fig. 11은 SiO_2/Al_2O_3 비율에 따른 생성물의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. $SiO_2/Al_2O_3 = 0.80$에서, Na-A형 제올라이트가 생성됨에 따라 슬래그의 Si-O 결합에 해당하는 470 cm^{-1} 흡수대가 Na-A형 제올라이트의 T-O(T = Si 또는 Al) 굽힘진동에 해당하는 467 cm^{-1}

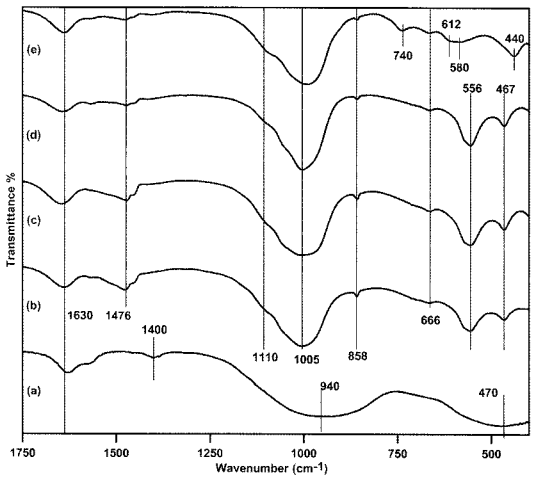


Fig. 11. FTIR spectra of reaction product at various SiO_2/Al_2O_3 ratios, (a) slag, (b) 0.80 (c) 1.38 (d) 1.96 and (e) 2.54.

로 이동하였다. 556 cm^{-1}에서 Na-A형 제올라이트의 이중고리에 해당하는 흡수대도 나타났다. Na-A형 제올라

이트의 전형적인 적외선 흡수대인 666, 1005 그리고 1110 cm^{-1}도 보였다. SiO_2/Al_2O_3 = 1.38-1.96으로 증가하면서 상대적인 흡수 강도가 증가하였다. SiO_2/Al_2O_3 = 2.54인 경우, 467 cm^{-1}의 T-O 굽힘 진동은 Na-P형의 440 cm^{-1}으로 이동하였고, 556 cm^{-1}의 이중고리도 Na-P형의 612 cm^{-1}와 580 cm^{-1}으로 이동하면서 분리되었다. 또한 740 cm^{-1}에서 Na-P형 제올라이트의 흡수대도 나타남으로써, Na-P형 제올라이트가 생성되었다는 것을 보여주었다.

SiO_2/Al_2O_3의 비를 변화시키면서 생성된 반응물들의 상을 분석한 결과는 Na-A형 제올라이트를 단일 상으로 합성된 조성영역은 SiO_2/Al_2O_3 = 1.38~1.96이었으며 이는 SiO_2/Al_2O_3 = 1.7-2.0에서 Na-A형 제올라이트의 단일상이 생성된다는 Howell *et al.*[20]의 결과와 거의 일치하고 있다.

4. 결 론

용융슬래그로부터 비교적 저온인 80℃에서 Na-A형 제올라이트의 수열합성 거동에 대한 결과는 다음과 같다.

1. FT-IR 분석 결과로부터, 수열반응 초기에 일어나는 거동에 대하여 관찰할 수 있었다. 즉, 수열반응 1시간에서는 반응 초기에 첨가된 규산소다와 알루민산 소다에 의해 제올라이트의 전구체 또는 핵이 생성되었다. 또한 반응시간 5시간에서 용융슬래그가 용해되어 제올라이트의 성장에 기여하는 것으로 나타났다.

2. Na-A형 제올라이트 생성반응이 종결된 후에 대한 수열반응 거동은 XRD 및 SEM 분석으로 관찰할 수 있었으며, 반응시간 15시간 이후에서는, Na-A형 제올라이트가 용해되면서 하이드록시소달라이트가 생성되었다.

3. SiO_2/Al_2O_3 비율을 변화시킨 결과, SiO_2/Al_2O_3 = 0.80에서, Na-A형 제올라이트의 결정이 약하게 생성되었으며, SiO_2/Al_2O_3 = 1.38~1.96에서는 단일상의 Na-A형 제올라이트가 나타났고, SiO_2/Al_2O_3 = 2.54에서는 Na-P형 제올라이트가 생성되었다.

4. SiO_2/Al_2O_3 = 1.96에서 결정도가 가장 우수한 Na-A형 제올라이트가 생성되었다.

사 사

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

참고문헌

1. Sakai, S. I. and Hiraoka, M., 2000: *Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes*, Waste Management, **20**(2-3), pp. 249-258.
2. Kim, K. H. *et al.*, 2005: *Characteristics of major dioxin/furan congeners in melted slag of ash from municipal solid waste incinerators*, Microchemical Journal, **80**(2), pp. 171-181.
3. Okada, T. *et al.*, 2007: *Recovery of zinc and lead from fly ash from ash-melting and gasification-melting processes of MSW--Comparison and applicability of chemical leaching methods*, Waste Management, **27**(1), pp. 69-80.
4. Kuo, Y. M., Lin, T. C., and Tsai, P. J., 2004: *Metal behavior during vitrification of incinerator ash in a coke bed furnace*, Journal of Hazardous Materials, **109**(1-3), pp. 79-84.
5. Jung, C. H., Matsuto, T., and Tanaka, N., 2005: *Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste (MSW)*, Waste Management, **25**(3), pp. 301-310.
6. Osada, M., 1997: *Direct melting process for MSW recycling*, Studies in Environmental Science, **71**, pp. 73-78.
7. Breck, D. W., 1974: *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley and Sones, New York.
8. Tominaga, H., 1987: *Sciences and applications of zeolite*, Kodansha, 128 (in Japanese).
9. 진지영, 문희수, 장영남, 1999: *석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성*, 대한자원환경지질학회지, **32**, pp. 575-584.
10. 장영남 외, 2001: *브라운관 후면유리폐기물을 이용한 제올라이트 합성*, 대한자원환경지질학회지, **34**(2), pp. 167-173.
11. Wajima, T. *et al.*, 2004: *The synthesis of zeolite-P, Linde Type A, and hydroxysodalite zeolites from paper sludge ash at low temperature (80): Optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis*, American Mineralogist, **89**, pp. 1694-1700.
12. 장영남 외, 2005: *소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A의 합성*, 한국광물학회지, **18**(1), pp. 11-17.
13. 채수천 외, 2005: *청라도시소각장 용융슬래그로부터의 Na-A형 제올라이트 합성*, 한국지질자원연구원 논문집, **9**(4), pp. 14-23.
14. 이성기 외, 2006: *도시 소각재 용융슬래그로부터 P형 제올라이트 합성*, 한국광물학회지, **19**(1) pp. 7-14.
15. 채수천 외, 2008: *Na-A형 제올라이트의 합성 및 중금속에 대한 흡착능*, 한국광물학회지, **21**(1) pp. 37-44.
16. Shigemoto, N., Sugiyama, S., and Hayashi H., 1995: *Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS*, Journal of Materials Science **30**, pp. 5777-5783.

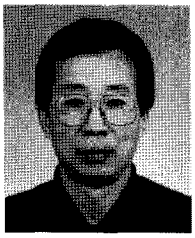
17. Demortier, A. *et al.*, 1999: *Infrared evidence ofr the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin*, International Journal of Inorganic Material, **1**, pp. 129-134.
18. 배인국 외, 2007: *규질 이암으로부터 Na-A형 제올라이트 수열합성 반응기구에 대한 연구*, 한국광물학회지, **20**(3), pp. 223-229.
19. Subotic, B. *et al.*, 1980: *Transformation of zeolite A into hydroxysodalite*, Journal of Crystal Growth, **50**, pp. 498-508.
20. Howell, P. A., Island, G., and Acara, N. A., 1964: USA Patent, 3,119,660.

李 成 基

- 2002년 2월 경상대학교 고분자공학과 학사
- 2005년 2월 성균관대학교 화학과 이학석사
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학전공 박사과정 수료

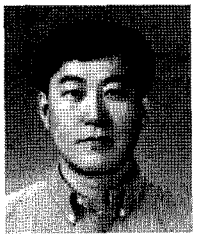
裵 仁 國

- 1985년 인하대학교 무기재료공학과 학사
- 1987년 인하대학교 무기재료공학과 공학석사
- 2000년 인하대학교 무기재료공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원



張 永 南

- 1978년 고려대학교 지질학과 학사
- 1980년 고려대학교 지질학과 이학석사
- 1983년 하이델베르그 광물학과 diplom
- 1986년 하이델베르그 광물학과 이학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원



蔡 洙 天

- 1982년 연세대학교 지질학과 학사
- 1985년 연세대학교 지질학과 이학석사
- 2000년 연세대학교 지구시스템과학과 이학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원

柳 卿 媛

- 1985년 충남대학교 식품영양학과 학사
- 2000년 충남대학교 지질학과 이학석사
- 2007년 충북대학교 지구환경과학과 이학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 위촉연구원