

# 울산지역 공단에서 발생하는 비산재를 이용한 제올라이트 합성 Synthesis of Zeolite Using Discharged Fly Ash in an Industrial Complex in Ulsan

이창한<sup>†</sup> · 박종원\*  
Chang-Han Lee<sup>†</sup> · Jong-Won Park\*

부산가톨릭대학교 환경행정학과 · \*일솜(주) 기술연구소  
Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan · \*ILSOM Co., Ltd.

(2010년 10월 14일 접수, 2011년 5월 20일 채택)

**Abstract :** In this study, zeolite was synthesized by hydrothermal, fusion, and fusion/hydrothermal methods with fly ash, coal fly ash, and a waste catalyst discharged from thermal power plants and incinerator in Ulsan area. Coal fly ashes (CFAs) and a waste catalyst containing amounts of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ranging from 60.29 to 89.62 wt%. CFAs were mainly composed of quartz and mullite which were assayed by a XRD pattern. Zeolite could be synthesized by CFAs and the waste catalyst when all methods were used. Na-A zeolite (Z-C1, Z-C2, and Z-W5) are mainly synthesized by the fusion method from CFAs and the waste catalyst. Z-C1 and Z-C2 formed by-products, calcite peaks, which is caused by the content of CaO in CFAs and the addition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for a synthetic process.

**Key Words :** Fly Ash, Waste Catalyst, Zeolite, Synthesis

**요약 :** 본 연구에서는 울산지역의 화력발전소 및 소각로에서 발생하는 비산재, 석탄계 비산재와 폐촉매를 이용하여 수열합성, 용융합성, 용융/수열합성법에 의해 제올라이트를 합성하였다. 석탄계 비산재(F-C1과 F-C2)와 폐촉매(F-W5)는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 60.29~89.62 wt%이며, F-C1과 F-C2는 XRD 패턴 분석에서 quartz와 mullite를 포함하고 있었다. 석탄계 비산재와 폐촉매를 이용한 제올라이트 합성은 3가지 합성방법에서 모두 가능하였다. 석탄계 비산재와 폐촉매는 용융합성법에 의해 주로 Na-A형 제올라이트(Z-C1, Z-C2와 Z-W5)로 합성되었으며, 합성된 제올라이트(Z-C1 and Z-C2)는 비산재의 CaO 성분과 합성과정에서 첨가된 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의해 불순물인 calcite 피크를 형성하였다.

**주제어 :** 비산재, 폐촉매, 제올라이트, 합성

## 1. 서론

석유화학산업에 있어 에너지 소비는 점차 증가되고 있는 추세이며, 이 에너지원은 화력 또는 원자력 발전에 의존하여 생산하고 있다. 산업단지의 경우 석탄 화력발전에서 에너지 생산이 높은 비중을 차지하고 있으며, 원료인 석탄의 약 40~50%가 비산재로 발생되고 있다.

비산재의 주성분은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 60%를 이루고 있으며, 그 외에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO 등 다양한 금속산화물과 미연탄소분이 포함되어 있다. 미연탄소분은 소각 조건에 따라 함량이 달라지며 일반적으로 10% 이내라고 알려져 있다. 외국에서 화력발전소에서 발생하는 비산재의 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제올라이트로 합성하여 화학 및 환경 분야에 적용하는 연구가 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 비산재로부터 합성된 제올라이트는 유가금속 이온 제거 및 선택적 흡착/회수<sup>2,3)</sup>에 적용하고 있으며, 합성 제올라이트 이외에도 카올린, 실리카, 비산재 등을 다공성 무기물질을 흡착체<sup>4,5)</sup>로 사용하고 있다. 흡착 특성은 중금속 종류, 제올라이트 구조 및 표면특성에 따라 물리·화학적 상호관계에 영향을 받는다고 알려져 있다.

울산지역은 다양한 공장에서 비산재가 발생되고 있으며, 발생량은 107개 업체에서 2006년을 기준으로 연간 21만톤

규모로 발생되고 있다. 이 중 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높을 것으로 예상되는 비산재는 전체의 30%인 6만3천여톤이 될 것으로 예상된다.<sup>6)</sup> 발생하는 비산재는 비산재에 포함된 미연탄소분과 유해중금속 함량에 따라 시멘트 혼화재 및 매립에 의해 처리되는 것으로 나타났다.

본 연구는 울산지역 화력발전소 및 소각로 등에서 발생하는 폐기물인 비산재를 3종의 제올라이트 합성방법(수열합성, 용융합성, 용융 및 수열합성)을 이용하여 합성 제올라이트를 제조하는 것이다. 제올라이트의 합성 가능성은 X선 형광분석(XRF)에 의한 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량분석, X선 회절 분석(XRD)에 의한 제올라이트 결정화 구조, 그리고 주사전자현미경(SEM)의 분석자료를 검토하여 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 비산재의 종류 및 특성

비산재는 발생원이 다른 비산재 4종(F-C1, F-C2, F-W3, 및 F-W4)과 폐촉매 1종(F-W5)을 이용하여 실험하였다. F-C1과 F-C2는 울산지역의 2개사 석탄보일러의 전기집진기에서 포집된 비산재이며, F-W3과 F-W4는 사업장 폐기물 소

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: chlee@cup.ac.kr Tel: 051-510-0624 Fax: 051-510-0626

각장에서 발생하는 부산재이다. F-W5는 석유화학공정에서 적용 후 폐기되는 제올라이트계 폐촉매이다. 부산재 4종과 폐촉매 1종을 이용하여 제올라이트를 합성하였다.

## 2.2. 제올라이트 합성 및 분석

부산재를 이용한 제올라이트로 합성방법은 Murayama 등 (2002)이 제시한 수열 합성법과 Molina와 Poole (2004)이 제시한 용융과 용융 및 수열 합성법을 기초로 하여 알칼리 용액 농도, 숙성시간, 결정화 온도 및 시간을 부산재 시료 적합하게 조절하여 적용하였다.<sup>7,8)</sup> 본 연구는 제올라이트 합성을 통한 부산재의 재이용을 평가하는 것으로서 기존 연구에서 순도를 높이기 위한 숙성 후 침전성분(불순물) 제거과정을 수행하지 않았다. 적용된 부산재와 NaAlO<sub>2</sub> 비는 Tanaka 등(2002)이 제시한 NaA형 제올라이트의 합성조건과 본 연구의 기초실험을 통해 결정된 1:1.5의 Si/Al의 몰비로 고정하여 적용하였다.<sup>9)</sup>

수득율(Y)은  $Y = \frac{m_z}{m_s + m_{Al}} \times 100$ 의 관계로부터 계산하였

으며, 이 값은 투입된 물질에 대해 합성된 물질량에 대한 비율을 나타내며 순도와는 무관하다. 여기에서,  $m_s$ 는 부산재 또는 폐기물량(g)이고,  $m_{Al}$ 는 투입된 NaAlO<sub>2</sub>량(g)이고,  $m_z$ 는 합성된 물질량(g)이다.

### 2.2.1. 수열 합성(Method A)

수열합성은 부산재에 NaAlO<sub>2</sub>를 첨가하여 1:1.5의 Si/Al의 몰비로 조절한다. 합성 제올라이트는 Si/Al의 몰비로 조절한 시료를 3 M의 NaOH 수용액상에서 10시간 동안 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 이온형태로 용출하였고, 이 용액을 상온에서 5시간 동안 숙성하고 승온시켜 100℃에서 5시간 동안 결정화 과정을 거쳐 생성된 고형물질을 여과/세척하여 제조하였다.

### 2.2.2. 용융 합성(Method B)

용융합성은 부산재에 NaAlO<sub>2</sub>를 첨가하여 1:1.5의 Si/Al의 몰비로 조절하고, 이 시료와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 NaOH를 1:1.2로 혼합하여 가열로에 주입하고 800℃에서 1시간 동안 용융시켜 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 용출하였다. 이 시료를 상온에서 5시간 동안 숙성하고 승온시켜 100℃에서 5시간 동안 결정화 과정을 거쳐 생성된 고형물질을 여과/세척하여 제조하였다.

### 2.2.3. 용융 및 수열 합성(Method C)

용융 합성방법은 부산재에 NaAlO<sub>2</sub>를 첨가하여 1:1.5의 Si/Al의 몰비로 조절하고, 이 시료와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 1:1.2로 혼합하여 가열로에 주입하고 800℃에서 1시간동안 용융시켜 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 용출하였다. 이 시료를 3 M의 NaOH 수용액상에서 5시간 동안 숙성하고 승온시켜 100℃에서 5시간 동안 결정화 과정을 거쳐 생성된 고형물질을 여과/세척하여 제조하였다.

## 2.2.4. 분석 방법

부산재 및 합성 제올라이트의 성분 분석은 X선 형광분석 장치(XRF : PHILIPS PW2400)를 이용하였으며, 흡착제 시료를 105℃에서 28시간 정도 건조한 시료에 바인더를 넣어 pellet을 제작하여 분석하였다. XRF의 분석조건은 가속전압과 전류를 각각 50 kV과 600 μA로 하여 분석시간을 200 s로 설정하였다.

제올라이트 합성 및 결정화 정도는 X선 회절장치(XRD : D8 Advance, Bruker AXS)를 이용한 X선 회절 패턴을 통해 분석하였다. XRD의 분석조건은 X선 생성을 위한 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였고, 분말형태의 시료를 주입하여 2θ를 5°에서 50°까지 0.02° step (3 s/step)으로 하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 부산재 시료의 특성 분석

#### 3.1.1. 미연분 함량

Fig. 1은 F-C1, F-C2, F-W3, F-W4, 및 F-W5의 미연분 함량을 나타낸 것이다. F-C1과 F-W3은 미연분 함량이 각각 1.96과 2.35 wt%로서 F-C2와 F-W4가 6.06과 6.25% (w/w)인데 비해 낮게 나타났다. F-W5는 미연분 함량이 0.50 wt%로 매우 낮게 나타났다. 각 보일러 및 소각공정의 운전에 따라 부산재에 포함된 미연분 함량이 차이가 났으며 본 실험에서는 미연분이 5% 미만일 경우 제올라이트 합성을 저해하지 않았으며, Ahmaruzzama (2010)가 제시한 결과에서도 부산재 또는 고형폐기물에 포함된 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 미연분(불순물)의 함량이 제올라이트 결정화에 영향을 줄 수 있다고 하였다.<sup>5)</sup> 따라서, 본 연구 시료 5종에 대해 제올라이트 결정화에 영향을 미치지 않기 위한 조건으로 실험하기 위해 800℃에서 1시간 동안 소성하여 미연분을 제거한 후 제올라이트 합성에 이용하였다.

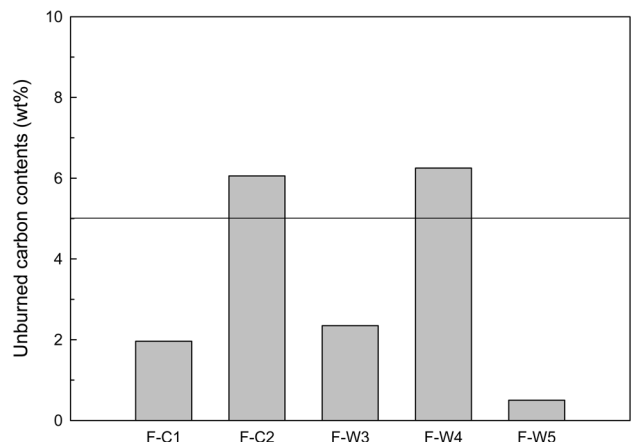


Fig. 1. Comparison of unburned carbon contents in raw materials.

**Table 1.** Chemical composition (wt%) of fly ashes and a waste catalyst

Sample	Si/Al ratio (w/w)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Others
F-C1	2.39	44.49	15.80	0.7	20.86	6.64	6.78	0.01	0.18	0.58	3.95
F-C2	2.49	51.06	17.37	0.75	14.15	4.69	6.84	0.03	1.63	0.65	2.82
F-W3	2.34	24.46	8.86	7.76	11.9	15.86	6.53	7.32	2.31	2.42	12.58
F-W4	1.43	7.49	4.43	1.71	3.3	11.82	5.1	0.22	33.66	0.23	32.04
F-W5	0.98	48.04	41.58	0.32	0.16	1.16	1.16	0.03	0.12	0.95	6.47

**3.1.2. 화합물 조성**

F-C1, F-C2, F-W3, F-W4, 및 F-W5를 800°C에서 1시간 동안 소성하여 미연탄소를 제거한 후에 시료에 포함된 화합물 조성을 Table 1에 나타내었다. SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총 함량은 F-C1과 F-C2에서 각각 60.29와 68.43 wt%로 나타났고, Si/Al 비는 각각 2.39와 2.49로 나타났다. F-W5는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 89.62 wt%가 포함되어 있었으며, Si/Al 비는 0.98로 나타났고. F-C1과 F-C2는 Al 원료를 추가로 주입하여 Si/Al 비를 1.5로 조절하고, F-W5는 Si/Al 비를 조절하지 않아도 제올라이트를 합성이 가능할 것으로 판단되었다.

F-W3과 F-W4는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 각각 33.32와 11.92%로 낮게 나타났으며, 다른 시료에 비해 SO<sub>3</sub> 성분이 상대적으로 높아 제올라이트 합성의 가능성이 낮아 제올라이트 합성 원료로 적합하지 않을 것으로 판단되었다.

**3.1.3. 합성 가능성 평가**

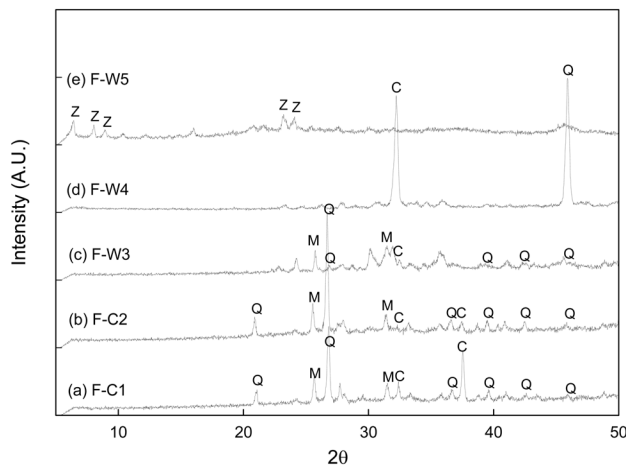
Fig. 2는 F-C1, F-C2, F-W3, F-W4, 및 F-W5의 XRD 패턴을 분석하여 나타낸 것이다. F-C1과 F-C2는 석탄계 비산재이기 때문에 quartz와 mullite 피크가 많이 나타났으며, 이 중에서 F-C1은 연소/탈황과정에서 주입되는 CaO에 의해 Calcite 피크가 높게 나타났다. Li는 비산재의 XRD 패턴에서 다량의 quartz, mullite, hematite 등 존재하며, NaOH 용액에 침적하면 hematite가 감소하고 결정화된 aluminosilicate가 생성되어 제올라이트로 합성된다고 보고하였다.<sup>10)</sup> F-

W5는 석유화학공정에서 폐기되는 제올라이트계 폐촉매가 주성분이기 때문에 2θ가 6.41 (UCSB-8Co), 8.10 (AIPO-52), 8.91 (ZSM-12) 및 23.13 (ZSM-11)에서 기준문헌에 제시된 제올라이트 피크가 확인되었다.<sup>11)</sup> F-C1, F-C2, F-W3, 그리고 F-W4는 XRD 패턴에서 quartz, mullite, calcite와 같은 결정성 물질의 피크가 관찰되었다. 석탄계 비산재인 F-C1과 F-C2는 제올라이트의 전구물질인 aluminosilicate를 생성할 수 있는 주요한 유리질인 quartz와 mullite의 피크가 높게 나타났으며, SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 비율도 60% 이상으로 제올라이트 합성에 적합할 것으로 판단되었다.

**3.2. 제올라이트 합성**

Table 2는 합성방법(A, B, 및 C)에 따른 합성 제올라이트의 수득율(Y)을 나타낸 것이다. F-W3과 F-W4는 합성방법 A에서 제올라이트로 합성은 가능하였으나 수득율이 1% 이하로 낮게 나타났다. F-W5는 합성방법 C에서 수득율이 1% 이하로 낮게 나타났으며, 합성방법에 따라 수득율이 크게 차이가 났다. F-W4는 Table 1에서 나타낸 것과 같이 비산재에 포함된 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 10% 이하이기 때문에 수득율이 매우 낮아진 것으로 사료되었다. 각 합성조건에서 수득율은 합성방법에 따라 차이를 보이지만, 석탄계 비산재로 합성된 F-C1과 F-C2는 합성방법 A와 B에서 다른 시료에 비해 수득율이 55~95%로 비교적 높게 나타났다. 본 연구에서 적용된 합성조건에서 합성방법 C는 수득율이 5% 이하로 매우 낮게 나타났다. F-W5는 합성방법 A와 B를 이용하여 약 50% 정도의 수득율을 얻을 수 있었다.

Fig. 3과 Fig. 4는 F-C1과 F-C2를 이용하여 합성방법 B (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)와 C로 합성된 제올라이트의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 3과 Fig. 4는 2θ가 28.0과 37.0 부근에서 CaCO<sub>3</sub>가 결정화된 calcite로 보이는 피크가 높게 나타났다. Calcite 피크는 본 연구에 적용된 F-C1과 F-C2가 석탄의 보일러에서 연소되는 과정에 탈황을 위해 첨가되는 다량의 CaO



**Fig. 2.** XRD patterns of fly ashes, (a) F-C1, (b) F-C2, (c) F-W3, (d) F-W4 and (e) F-W5. Q = quartz; M = mullite; C = calcite; Z = zeolite.

**Table 2.** Production yield (w/w%) of synthetic zeolite

Methods	Yield (w/w%)				
	F-C1	F-C2	F-W3	F-W4	F-W5
A	95	80	< 1	< 1	50
B (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	72	70	< 1	< 1	< 1
B (NaOH)	55	65	50	< 1	56
C	3	4	3	< 1	< 1

와 합성과정에서 첨가된  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에 의해 생성된 피크로 보이며, 결정화를 위한 알카리 첨가제 농도가  $1.0 \text{ mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  이상이면 calcite 피크가 나타난다는 Murayama<sup>8)</sup>의 연구결과와 일치하였다.<sup>8)</sup> Qui(2008)는 용융과 수열합성법을 조합하여 합성한 제올라이트의 XRD 패턴에서 결정화를 위해 첨가된 알카리시약( $\text{NaOH}$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )과 비산재에

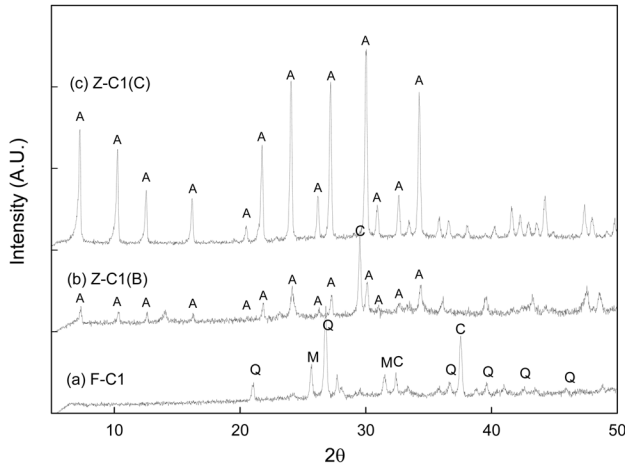


Fig. 3. XRD patterns of a fly ash and products, (a) F-C1, (b) Z-C1 (B), (c) Z-C1 (C). Q = quartz; M = mullite; C = calcite; Z = zeolite; A = Na-A zeolite.

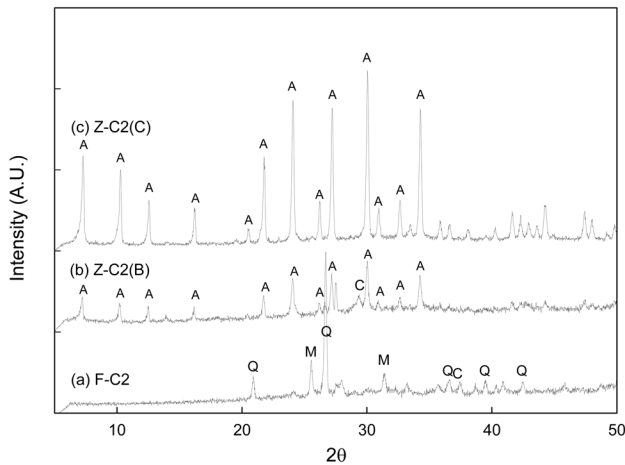


Fig. 4. XRD patterns of a fly ash and products, (a) F-C2, (b) Z-C2 (B), (c) Z-C2 (C). Q = quartz; M = mullite; C = calcite; Z = zeolite; A = Na-A zeolite.

포함된  $\text{CaO}$ 의 반응에 의해 carbonate cancrinite ( $\text{NaCa}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_{22}\text{H}_2\text{O}$ )와 calcium silicate hydroxide ( $\text{Ca}_{4.5}\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$ )의 피크가 나타난다고 보고하였다.<sup>12)</sup>

Table 1에 나타난 결과에서도 다른 시료에 비해 F-C1과 F-C2의  $\text{CaO}$  함량이 각각 20.86과 14.15%로서 매우 높게 나타났다. F-C1과 F-C2로 합성한 제올라이트 Z-C1(B, C)과 Z-C2(B, C)의 경우, Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 것과 같이 합성 방법 B와 C에서 합성된 제올라이트의 XRD 피크의  $2\theta$ 가 7.18, 10.17, 12.46, 16.11, 20.41, 21.67, 23.99, 26.11, 27.11, 29.94, 30.83, 32.54 및 34.18에서 Na-A형 제올라이트( $\text{Na}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 27.4\text{H}_2\text{O}$ ) XRD 피크를 확인 할 수 있었다.<sup>11)</sup> 합성방법 C에 의해 합성된 Z-C1(C)과 Z-C2(C)는 합성방법 B에 의해 합성된 Z-C1(B)과 Z-C2(B)에 비해 Na-A형 제올라이트의 구조와 동일한 위치의 XRD 피크가 높은 강도로 나타났다. Fig. 5는 F-C1, Z-C1(B), 및 시약급 Na-A zeolite의 결정구조를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. a) F-C1은 구형의 입자상 비산재가 많이 관찰되었다. 제올라이트로 합성된 b) Z-C1과 c) 시약급 Na-A zeolite는 정방형의 결정구조를 가지는 입자상이 주로 관찰되었지만, b) Z-C1은 정방형 결정구조 입자상이외에 완전하게 결정화되는 입자상 물질들이 많이 확인되었다.

Fig. 6은 F-W3을 이용하여 합성방법 B와 C로 합성된 제

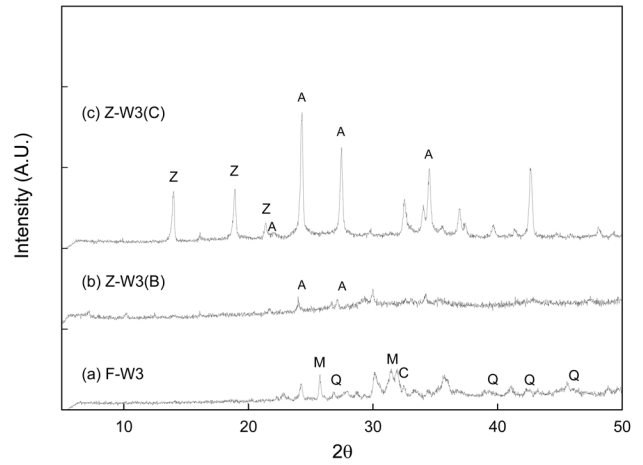


Fig. 6. XRD patterns of a fly ash and products, (a) F-W3, (b) Z-W3 (B), (c) Z-W3 (C). Q = quartz; M = mullite; C = calcite; Z = zeolite; A = Na-A zeolite.

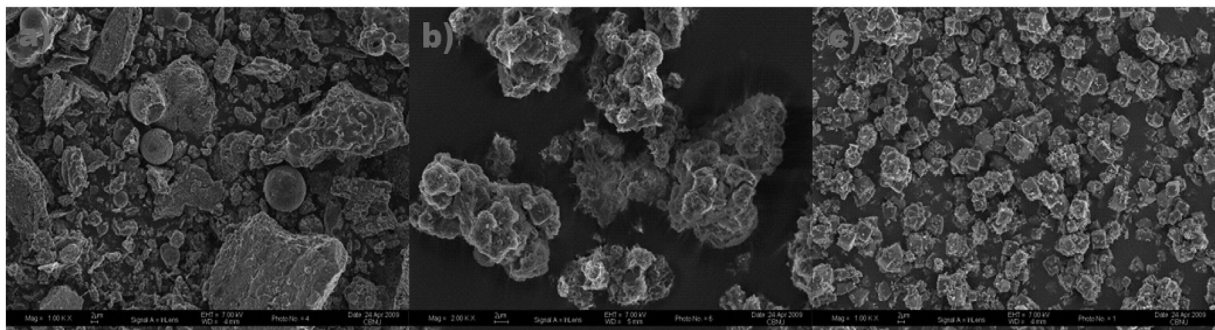


Fig. 5. SEM images ( $1,000 \times$  magnification) of a) F-C1, b) Z-C1 (B), and c) Na-A zeolite (reagent grade).

올라이트의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. F-W3은 2θ가 26.71의 quartz 피크 높이도 낮고, SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량도 33.32 (w/w)%로 낮았다. 따라서, 합성방법 B에 의해 합성된 물질도 XRD 피크도 낮게 나타났으며 Na-A형 제올라이트 구조로 결정화되었다고 보기는 어려웠다. 합성방법 C로 합성한 물질은 2θ가 14.00, 18.75 및 21.23에서 AIPO형 제올라이트와 sodalite를 특성을 가지는 피크가 높게 나타났다. 이 결과는 시료의 종류, 알카리 농도, 반응온도 및 반응 시간에 따라 합성 제올라이트의 구조가 달라질 수 있다는 것을 나타내고 있다.

Fig. 7은 F-W5를 이용하여 합성방법 A와 B로 합성된 제올라이트의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. F-W5는 Table 1의 결과에서와 같이 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 80% 이상 높고 Si/Al 비도 0.98로 적절하였기 때문에 결정화도는 높일 수 있지만 수득율이 낮은 합성방법 C로는 실험하지 않았다. F-W5로 합성한 제올라이트 Z-W5(A, B)는 합성방법 B에 의해 합성된 Z-W5(B)가 합성방법 A에 의해 합성된 Z-W5

(A)에 비해 2θ가 7.18, 10.17, 12.46, 16.11, 20.41, 21.67, 23.99, 26.11, 27.11, 29.94, 30.83, 32.54 및 34.18에서 Na-A형 제올라이트의 XRD 피크가 높은 강도로 나타났다. Fig. 8은 합성방법 B로 동일하게 하여 합성된 제올라이트의 XRD 피크를 비교한 것이다. Z-W5(B)는 Z-C1(B)과 Z-C2(B)에 비해 Na-A형 제올라이트의 피크가 많이 나타났다. 이 결과에서 시약급 Na-A 제올라이트의 XRD의 피크 높이를 기준으로 산정한 결정화도는 Z-C1(B), Z-C2(B), 및 Z-W5(B)가 각각 54%, 51%, 및 82%로 나타났다. 석탄계 비산재인 F-C1과 F-C2에 포함된 약 14.2~20.9%의 CaO 함량이 Na-A형 제올라이트로 결정화시 저해요인으로 작용하였으며 F-W5는 제올라이트에서 유래한 폐촉매이므로 CaO와 같은 방해물질이 적어 결정화도가 높았다. Moutsatsou (2006)은 CaO가 약 34%가 포함된 비산재를 이용하여 제올라이트를 합성한 결과에서 결정화도가 30~45%이었다고 보고하였으며,<sup>13)</sup> CaO 함량에 따라 제올라이트의 결정화도 낮아질 수 있음을 제시한 바 있다. 따라서, F-C1과 F-C2의 성분 중 CaO 함량이 낮아진다면, 합성방법 B에 의해서도 결정화도를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 울산지역 화력발전소 및 소각로 등에서 발생하는 폐기물인 비산재를 3종의 제올라이트 합성방법(수열합성, 용융합성, 용융 및 수열합성)을 이용하여 합성 제올라이트를 제조하였고, 제올라이트의 합성 가능성을 X선 형광분석(XRF), X선 회절분석(XRD), 그리고 주사전자현미경(SEM)에 의해 비교한 결과이다.

5종의 비산재 시료 중 석탄계 비산재인 F-C1과 F-C2 그리고 폐촉매인 F-W5가 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 각각 60.29, 68.43 및 89.62 wt%가 포함되어 있고 quartz와 mullite의 XRD 피크가 높게 나타난 시료가 제올라이트 합성에 적합하였다.

합성방법 B에 의해 합성된 Z-C1 (B)과 Z-C2 (B)는 XRD 피크의 2θ가 7.18, 10.17, 12.46, 16.11, 20.41, 21.67, 23.99, 26.11, 27.11, 29.94, 30.83, 32.54 및 34.18에서 Na-A형 제올라이트(Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>·27.4H<sub>2</sub>O)를 나타내는 XRD 피크를 확인할 수 있었다. 또한, 석탄계 비산재인 F-C1과 F-C2는 탈황을 위해 첨가되는 다량의 CaO와 합성과정에서 첨가된 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의해 생성된 calcite 피크가 나타났다. 동일한 조건에서 Z-W5 (B)는 Z-C1 (B)과 Z-C2 (B)에서 Na-A형 제올라이트의 XRD 피크가 높은 강도로 나타났으며, 결정화도도 높았다.

#### 사 사

본 연구는 지식경제부와 한국산업단지공단의 생태산업단

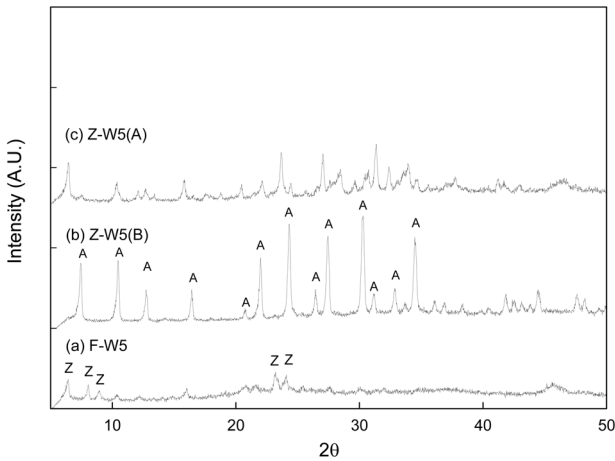


Fig. 7. XRD patterns of a fly ash and products, (a) F-W5, (b) Z-W5 (B), (c) Z-W5 (A). Q = quartz; M = mullite; C = calcite; Z = zeolite; A = Na-A zeolite.

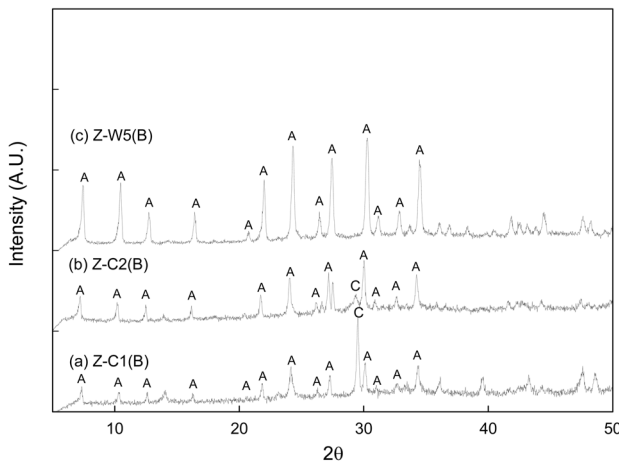


Fig. 8. XRD patterns of products, (a) Z-C1(B), (b) Z-C2 (B), (c) Z-W5 (B). Q = quartz; M = mullite; C = calcite; Z = zeolite; A = Na-A zeolite.

지구축사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

## 참고문헌

1. Wang S., Soudi M., Li L. and Zhub Z. H., "Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater," *J. Hazard. Mater.*, **133** (1-3), 243~251(2006).
2. Hui K. S., Chao C. Y. H. and Kot S. C., "Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash," *J. Hazard. Mater.*, **127**(1-3), 89~101(2005).
3. Apiratikul R. and Pavasant P., "Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  using modified zeolite from coal fly ash," *Chem. Eng. J.*, **144**(2), 245~258(2008).
4. Wang S. and Wu H., "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents," *J. Hazard. Mater.*, **136**(3), 482~501(2006).
5. Ahmaruzzaman. M., "A review on the utilization of fly ash," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**(3), 327~ 363(2010).
6. Lee C. H., "Establishment of recycling network of synthetic catalyst using discharged fly ash in an industrial complex of Ulsan," Ministry of Knowledge Economy, Final report (2008).
7. Molina A. and Poole C., "A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash," *Miner. Eng.*, **17**(2), 167~173(2004).
8. Murayama N., Yamamoto H. and Shibata J., "Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction," *Int. J. Mene. Proc.*, **64**(1), 1~17(2002).
9. Tanaka H., Sakai Y. and Hino R., "Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites," *Mater. Res. Bull.*, **37**(11), 1873~1884(2002).
10. Li L., Wang S. and Zhu Z., "Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution," *J. Colloid and Inter. Sci.*, **300**(1), 52~59(2006).
11. Treacy M. M. J. and Higgins J. B., "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites," Elsevier, Amsterdam(2001).
12. Qiu W. and Zheng Y., "Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash," *Chem. Eng. J.*, **145**(3), 483~488 (2009).
13. Moutsatsou A., Stamatakis E., Hatzitzotzia K. and Protonotarios V., "The utilization of Ca-rich and Ca-Si-rich fly ashes in zeolites production," *Fuel*, **85**(9), 657~663(2006).