

석탄 비산회로부터 수열법에 의한 제올라이트 4A의 합성시 온도와 압력의 영향

윤철 · 연익준 · 김광렬

충북대학교 환경공학과
(1999년 7월 23일 접수 ; 1999년 9월 2일 채택)

The Effects of Temperature and Pressure on Synthesis of Zeolite 4A from Coal Fly Ash by Hydrothermal Reaction

Cheol Yoon · Ik-jun Yeon · Kwang-yul Kim

Dept. of Env. Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., Cheong-ju 361-763, Korea
(Received July 23, 1999 ; Accepted September 2, 1999)

Abstract : This study was carried out to synthesize the zeolite using the bituminous coal fly ash emitted from power plant that occurs several environmental problems. In spite of the fly ash has contained high content of SiO_2 and Al_2O_3 , it disposed mainly landfill. If the effective methods to recover the SiO_2 and Al_2O_3 were developed, the fly ash could be utilized valuable raw materials. In this study, the fly ash was used as raw material to synthesize the zeolite by pressurized hydrothermal reaction. Also, experimental parameters included temperature(70~110°C), and pressure(140~200 psi) of crystallization were investigated. The more crystallization pressure was increased, the more Zeolite 4A was synthesized at 70 and 90°C. Zeolite 4A of metastable phase tend to be transformed into sodalite of stable phase at 110°C.

I. 서론

국내 화력발전소에서 발전용 연료로 사용되는 석탄은 석유와 천연가스와는 달리 가격이 저렴하며, 매장량이 비교적 풍부해 널리 쓰이고 있지만, 그로 인한 대기오염이나 폐기물 등 여러 가지 환경오염의 발생이 문제가 되고 있다. 석탄의 연소 결과 발생하는 석탄회는 산업폐기물이지만 재활용여부에 따라 유용한 산업자원으로 자원 재창출 및 환경오염 방지의 효과가 있음에도 불구하고, 거의 매립되고 있는 실정이다. 석탄회는 미분탄이 고온의 연소로에서 연소될 때 배기가스와 함께 배출되어 전기집진기에서 포집되는 비산회와 연소로의 하부로 낙하되는 괴상 또는 입자가 큰 바닥회로 분류되는데, 전체 석탄회의 70~90%를 비산회가 차지한다. 한편, 국내 화력발전소용 연료로 무연탄보다 유연탄의 비중이 커짐에 따라 2006년까지 97.5% 정도를 유연탄이 점유하게 될 것으로 예상되고 있으며, 따라서 유연탄회는 전체 발전소에서 배출되는 석탄회의 93% 정도를 차지할 것으로 예상되어진다.

2006년에는 506만톤이 발생할 것이라고 예상되어지며 이중 유연탄회의 대부분은 유연탄 비산회가 차지할 것으로 보인다.

석탄회는 진비중이 1.9~2.3이고, 입도가 1~100 μm , 비표면적이 2000~4000 cm^2/g 인 다공성 구형입자로, 알칼리성이며, 주성분이 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 인 mullite, quartz, hematite 등의 광물로 구성되어 있다. 이런 유용한 성분들과 포졸란 활성의 특성 때문에 석탄회는 시멘트 원료, 콘크리트 혼화재, 온돌 바닥재 등 건축용과 지반성토재, 도로공사 등 토목용으로 사용되며, 경량골재, 합판접착제 등의 용도로도 사용된다. 하지만 이렇게 유용한 용도로 쓰일 수 있는 석탄회가 국내에서는 거의 산업폐기물로 매립되고 있어 재활용율은 매우 빈약한 실정이다. 1996년도 국내 석탄 소비량은 2146만톤이며 그 결과 292만톤의 석탄회가 발생하였으나 그 재활용량은 64만톤으로 겨우 21.9%에 지나지 않는다.^{1,2)}

한편, 제올라이트는 결정성 알루미늄 실리케이트(crystalline aluminosilicate) 화합물을 총칭하는 것으로, 1756년 Cronstedt에 의해 처음 천연제올라이트

트가 발견된 이래 그 수요가 폭발적으로 증가하게 됨에 따라, 현재는 주로 합성제올라이트가 사용되고 있으며 여러 가지 합성방법이 연구되어 다양한 합성제올라이트가 제조되어 화학공업분야에 광범위하게 이용되고 있다. 합성제올라이트는 산소고리의 세공지름이 3~11Å인 다공성 구조로서, 탈착이 자유로운 수분을 다량 함유하며, 높은 양이온 교환능과 가스에 대한 선택적 흡착력이 뛰어나고, 균일한 세공지름과 탈수 및 재흡수 특성과 낮은 비중, 높은 백색도를 가져 분자체, 흡착제, 건조제, 이온교환체, 촉매 등으로 사용되고 있다.³⁾ 이온교환체로서 제올라이트의 활용 예로 제올라이트의 우수한 양이온교환능을 이용한 폐수처리를 들 수 있으며 그밖에 유해중금속, 암모니아/암모늄 이온의 제거, 방사성 폐기물에서의 방사능 물질 제거, 합성세제용 보강제 등으로도 사용되고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 현재 일부만 재활용될 뿐 많은 양이 매립되고 있는 화력발전소 폐기물인 유연탄 비산회를 이용하여, 그 중의 실리카와 알루미늄 성분을 추출하고, 부족한 Na성분을 보충하여 수열법으로 제올라이트 4A형($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{12}]$)을 합성하는데 있어 결정화 과정에서의 온도와 압력에 따른 영향을 살펴 보았다.

II. 실험

1. 비산회의 조성 및 구조분석

시료는 보령 화력발전소에서 발전용 연료로 수입한 호주산 유연탄의 연소시 전기집진기에서 포집된 비산회를 재활용하기 위하여 비산회 중 미연탄소분만을 제거하여 판매하고 있는 한국 플라이애쉬공업(주)의 것을 사용하였다.

비산회의 조성은 유연탄의 조성에 따라 달라지는데 본 연구에서 시료로 사용된 비산회의 조성은 ICP(Inductively Coupled Plasma, Model Lab8440, Labtam Co.)로 분석하였으며, Table 1에 나타낸

Table 1. Chemical Compositions of Bituminous Coal Fly Ash

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	LOI	Moist.	Others
wt%	54.80	25.30	0.68	4.29	3.22	0.50	0.79	0.66	0.24	3.52	4.92	1.08

바와 같이 제올라이트 합성의 주성분인 SiO₂와 Al₂O₃가 각각 54.8%와 25.3%로 전체 구성성분 중 80% 정도를 차지하고 있음을 알 수 있다.

시료의 전처리 과정으로 유리 수분 및 휘발성분

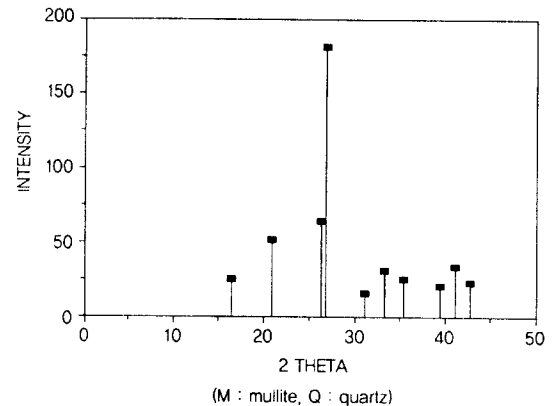


Fig. 1. XRD patterns of calcined bituminous coal fly ash.

과 미연탄소분을 제거하기 위하여 KSL-5450에 따라 비산회를 800°C에서 항량이 되도록 가소한 후 데시케이터에 보관하였다.

전처리한 시료의 성분 분석을 위해 X-선 회절 분석기(XRD ; model RINT 2000, Rigaku Co.)로 X-선 회절 분석을 한 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 주성분은 mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)와 quartz(SiO_2)임을 알 수 있다. 한편 제올라이트 합성에 사용한 시약으로 NaOH (Junsei Chemical Co.)와 NaAlO₂ (Kanto Chemical Co.) 등은 모두 특급시약을 사용하였으며, 합성된 제올라이트의 결정화는 X-선 회절분석 결과와 SEM 사진으로부터 결정의 화학조성 및 형태를 확인하였다.

2. 제올라이트의 합성

비산회의 주성분인 알루미늄과 실리카를 추출하여 제올라이트의 합성원료로 하기 위해 시료의 전처리 과정으로 유연탄 비산회를 230mesh 이하로 체분리한 후 800°C에서 1시간 가소시켜, 데시케이터에 보관한 비산회 80g을 4N의 NaOH 수용액 1L에 각각 넣고 500rpm으로 100°C에서 1시간 교반함으로써 알루미늄과 실리카 성분을 추출하였다.^{5, 6)}

추출실험에 사용된 실험장치로 온도조절기가 달린 가열맨틀 위에 3구플라스크를 고정시키고 온도계와 기계식 교반기 그리고 환류냉각기를 각각 장치하였으며, 교반기는 속도조절이 가능하고 환류냉각

기에는 냉각수를 계속 순환되도록 하였다.

반응이 끝난 생성물을 정지시키면서 방냉하고 그 상등액을 여과분리한 후 부족한 Na성분을 보충하기 위하여 NaAlO_2 15g을 가하여 sodium aluminosilicate 겔을 생성하였다. 생성된 sodium aluminosilicate 겔을 용기에 담아 진탕수조에서 20℃, 110rpm으로 24시간 진탕하면서 숙성시킴으로써 추출반응을 완료하였다. 숙성이 끝난 후 반응물을 autoclave(model BC0200SS05AG26D, Autoclave Engineers)에서 70~110℃의 온도와 140~200 psi의 압력에서 결정화 반응을 수행하였다. 생성된 제올라이트 결정들을 회수하여 세척수의 pH가 10 이하가 될 때까지 증류수로 수차례 세척한 후 건조시킴으로써 최종 합성 제올라이트를 얻었다.

III. 결과 및 고찰

1. 4A형 제올라이트의 구조분석

4N NaOH수용액으로 500rpm, 100℃의 조건에서 비산회로부터 알루미늄과 실리카를 추출하고서 24시간 숙성한 다음, autoclave에서 온도를 70, 90, 110℃로, 압력을 140~200 psi로 각각 변화시켜 가압수

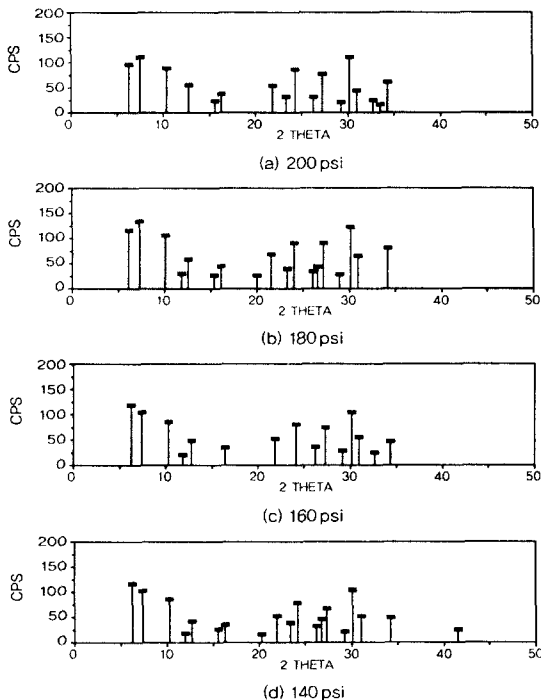


Fig. 2. XRD patterns of synthesized zeolites depend on pressure of crystallization at 70℃.

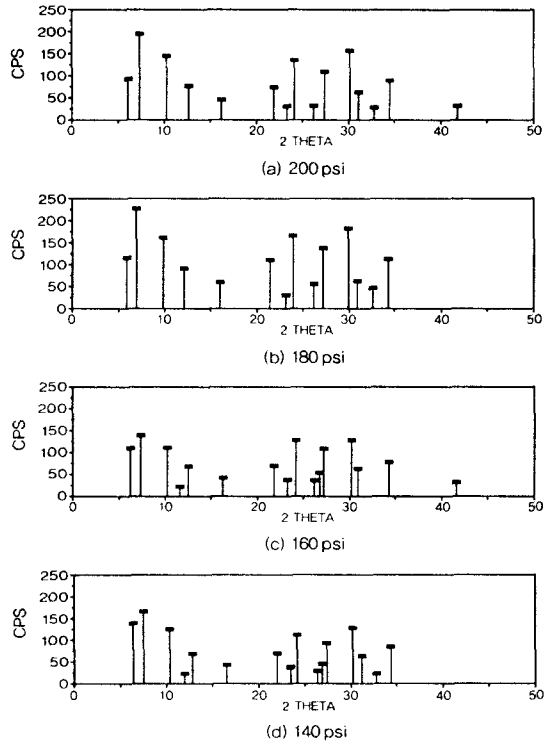


Fig. 3. XRD patterns of synthesized zeolites depend on pressure of crystallization at 90℃.

열반응으로 결정화반응을 수행하였다. 이때 얻어진 생성물을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 2~4에 나타내었다.

Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 결정화 온도 70과 90℃에서 faujasite와 4A형 제올라이트가 합성되었음을 알 수 있다. 즉, 2θ 값 6.2에서 피크가 나타남으로써 faujasite가 생성되었음을 알 수 있고, 7.2와 29.9에서 가장 큰 피크가 나타남으로써 4A형 제올라이트가 생성되었음을 알 수 있다. 그밖에 mullite의 작은 피크들도 나타나고 있어 합성된 제올라이트는 주로 4A형이나 합성과정에서 faujasite나 비산회중의 들어 있던 mullite구조가 그대로 잔류하고 있음을 알 수 있다. 또한 온도가 증가할수록 피크값이 커지는 것으로 보아, 결정화도도 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에서 결정화의 온도가 110℃로 증가하면, 90℃까지 나타나던 faujasite와 4A형 제올라이트 형태가 나타나지 않고, 2θ 값 14.2 부근과 24.7 부근에서 큰 피크를 갖는 sodalite 형태가 나타났다. 이는 온도가 증가함에 따라 준안정물질인 4A형 제올라이트가 안정한 sodalite 형태로 바뀌는 것으로 생각된다.^{7,8)}

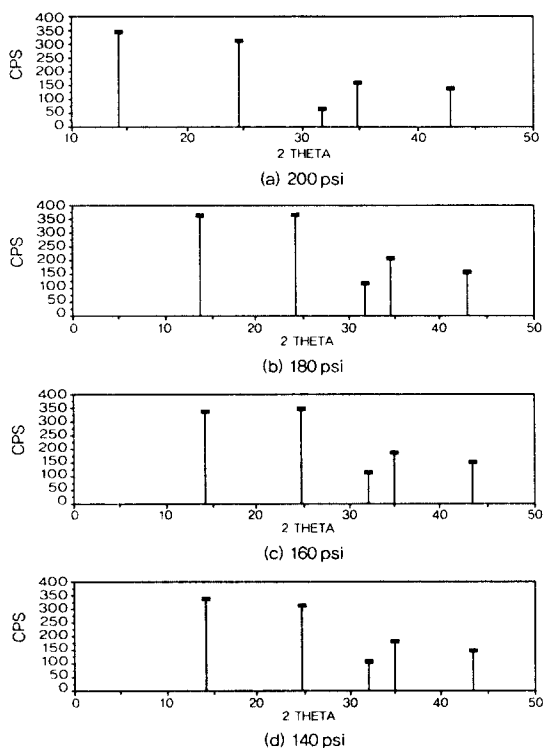


Fig. 4. XRD patterns of synthesized zeolites depend on pressure of crystallization at 110°C.

한편, 70와 90°C에서의 결정화반응시 압력에 따른 결정구조와의 관계를 고찰한 결과 압력이 감소할수록 faujasite의 수득률은 조금씩 높아지는 반면 4A의 수득률은 180psi를 정점으로 증가하다 감소하는 경향을 나타내고 있고 mullite의 수득률은 변화를 보이지 않으므로 mullite의 구조가 제올라이트의 합성반응조건과 관계없이 제올라이트 합성원료인 비산회로부터 기인한 것으로 판단된다. 따라서 비산회중에 mullite구조를 이루고 있는 실리카는 추출 또는 합성 과정에서 본래의 형태를 그대로 유지하고 있는 것으로 사료된다.

2. 합성 제올라이트의 모폴러지

Fig. 5는 본 연구에서 합성한 제올라이트와 시판용의 결정형태를 비교하기 위하여 시판용 제올라이트 4A와 faujasite(Junsei Co., Japan), 그리고 본 연구에서 생성된 제올라이트 4A와 sodalite로 전이된 SEM 사진을 나타낸 것이다.

(c)의 90°C, 180 psi 조건에서 얻어진 합성물은 전형적인 4A 제올라이트인 정육면체 결정을 보여주고 있으며, 가압에서 결정화 과정을 거친 반응물의

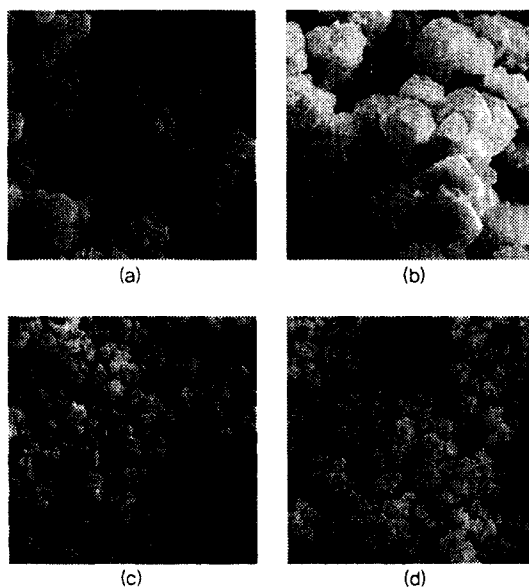


Fig. 5. SEM photographs of commercial zeolites and synthesized zeolites.

- (a) Commercial Zeolite 4A (5000X)
- (b) Commercial Faujasite (4000X)
- (c) Synthesized Zeolite 4A (5000X)
- (d) Synthesized Zeolite Sodalite type (3000X)

결정의 크기는 상용화되고 있는 제올라이트보다 작은 크기를 나타내고 있다.

이는 세제빌더용 제올라이트의 결정 크기는 1 μ m 이하인 것이 바람직하다는 연구결과⁹⁾가 있어 결정화 과정을 가압으로 합성한 제올라이트의 경우 크기가 1 μ m 미만이므로, 본 연구에서 합성한 제올라이트 4A는 세제 빌더로서의 이용이 가능할 것으로 판단된다.

(d)는 110°C, 180 psi의 경우로 온도, 압력 증가로 sodalite로 전이가 됨을 확인할 수 있었다.

IV. 결론

화력발전소 폐기물인 유연탄 비산회를 이용해, 실리카와 알루미늄 성분을 추출하고, Na 성분을 보충해 준 후, 결정화 과정을 가압수열 합성반응으로 제올라이트를 합성시 압력과 온도가 미치는 영향에 대해 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 유연탄 비산회를 NaOH 수용액으로 추출하여 aluminosilicate 겔을 생성 하여 가압수열 반응으로 결정화시 70~110°C의 온도와 140~200 psi의 압력에 따라 여러 가지 형태의 제올라이트들이 합성됨

을 알 수 있었다.

2. 가압수열 반응시 압력이 감소함에 따라 faujasite의 수득율이 약간씩 증가하는 반면, 4A 제올라이트의 수득율은 압력이 커짐에 따라 증가하면서 180 psi에서 최고값을 나타내었다.

3. 가압수열 반응시 결정화 온도가 증가할수록 제올라이트의 결정화가 더 진행되었으며, 온도가 110°C에서는 제올라이트의 결정 구조가 불안정한 4A형에서 sodalite로 전이되어 보다 안정하게 됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Choi. W. K., et. al., *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **10(3)**, pp.463-475 (1993)
2. 한국전력공사, 석탄회 및 탈황석고 활용 국제 워크샵(1997)
3. Barrer R. M., "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press (1982)
4. Dyer A., "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons (1988)
5. Shin, B. S., et. al., *Kor. J. of Chem. Eng.*, **12(3)**, pp.352-357 (1995)
6. Kim, J. H., *Kor. J. Sanitation*, **12(1)**, pp.49-58 (1997)
7. Berk K. H., et. al., *Chem. Tech.*, **37(6)**, pp.342-350 (1985)
8. Lin C. F., et. al., *Env. Sci. & Tech.*, **29(4)**, pp.1109-1117 (1995)
9. 中澤忠久, *油化學*, **32**, p.202 (1983)