

화력발전소 바닥재로부터 zeolite의 합성

전소연, 김정아*, 한기천, 유광석, 박진구, 안지환, 조진상**, 주성민**
한국지질자원연구원
*인하대학교
**단양 석회석 신소재 연구재단

Synthesis of Zeolite from Coal Bottom Ash

So-Youn Jun, Jung-Ah Kim*, Gi-Chun Han, Kwang-Suk You, Jin-Koo Park, Ji-Whan Ahn, Jin-Sang Cho**, Sung-Min Joo**
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources
*Inha University
**Research Institute of Limestone and Advanced Materials

1. 서 론

현재 국내화력발전소에서는 석유대신 가격이 저렴하고 공급원이 안정한 석탄을 연료로 사용하고 있다. 그러나 석탄은 1500 °C 이상의 온도에서 연소 시, 폐기물인 석탄재를 발생시킨다.

석탄재는 석탄의 연소 과정 시 포집하는 위치에 따라 비산재와 바닥재로 나눌 수 있는데, 전기집진기에 의해서 집진되어 집진기 하부 호퍼에 모이는 미립의 비산재가 80%, 노벽이나 고열기, 재열기 등에 부착되어 있다 자중에 의해 보일러 바닥으로 떨어지는 조립의 바닥재가 20% 정도의 비율로 발생한다.

비산재는 포졸란 특성과 함께 구형의 형태를 이루고 있기 때문에 시멘트 원료 및 콘크리트 혼화재 등으로 대부분 재활용되고 있다. 실제 비산재의 국내 재활용율은 1992년 10.6%에서 시작하여 2003년에는 80.2%로 확대되었으며, 재활용 분야도 건축·토목 뿐만 아니라, 제올라이트 등의 고부가 가치 용도로 확대되고 있다. 비산재로부터 합성된 제올라이트는 360 meq/100 g 정도까지의 높은 양이온 교환 능력(CEC)을 갖으며, 이것을 이용하여 토양이나 수질 내 중금속 등의 유해물질 흡착이나 제거제로 이용될 수 있다.

비산재의 제올라이트로의 전환은 Höller와 Wirsching에 의해서 처음으로 연구되었고, 그 후로 Shigemoto¹⁾, Querol²⁾³⁾, Murayama⁴⁾ 등 많은 연구자들에 의해 NaP1, X, A, faujasite, cabazeite, hydroxy-sodalite 등 다양한 종류의 제올라이트 합성에 대한 연구들이 활발히 수행되어 왔다. 국내에서는 Kim⁵⁾⁶⁾, Jeon⁷⁾, Roo⁸⁾ 등에 의해 알칼리수열합성법을 이용한 NaP1, X, Analcime, faujasite, Concrinite 등의 제올라이트 합성에 대한 연구사례가 있지만 국외에 비해 매우 적은 편이다.

바닥재는 발생 후 해수에 냉각시켜 매립 처분하는 방식을 취하고 있으며, 입경이 1-25 mm 정도로 보일러 하부에 모여 분쇄 후 대부분 ash pond에 버려지게 된다. 바닥재의 재활용에 대해서는 바닥재의 굵은 입자, 색깔, 유리질 조직 등의 물리적 성질로 인해 일부 콘크리트 잔골재의 저가 대체제나 도로 건설의 노반재로 사용하고 있다⁹⁾. 바닥재의 제올라이트로의 전환에

대한 연구사례는 현재까지 국내외 모두 보고되어 있지 않지만, 바닥재 자체의 이온교환능력(CEC)을 이용하여 가용성의 Phosphorus(P)를 침전시켜 수질내의 부영양화를 감소시키기 위한 연구나 토양개량제로 이용한 연구사례들이 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 바닥재의 고부가가치 무기재료로의 재활용을 위해 화력발전소 바닥재를 대상으로 하여 화학조성, 광물상 등 기초 특성을 파악하였고, NaOH 농도, 반응시간에 따른 제올라이트 합성 특성을 파악하였다.

2. 실험

2.1. 바닥재의 특성분석

본 연구에 사용된 바닥재는 경상남도 하동지역의 화력발전소의 ash pond로부터 채취하였으며, 100℃에서 항량까지 건조한 후 실험실용 mill로 분쇄(D₅₀=42μm)하여 실험의 시료로 사용하였다.

분쇄된 바닥재의 입도분포는 입도분석기(HORIBA LA-920)로 분석하였고, 화학조성은 X선 형광분석기(MXF-2100, Shimadzu)로, 광물상은 X-선 회절분석기(X'pert, Phillips)를 이용하여 분석하였다. 중금속 함유량 및 중금속 용출량은 유도결합플라즈마분광기(ICP-AES 7500, Shimadzu)에 의해 측정하였다. 이 때, 중금속 용출량은 국내 폐기물 용출시험법에 준하여 실험한 후 용출액 중의 중금속 농도를 측정하였다.

2.2. 제올라이트 합성

전형적인 제올라이트 합성방법인 알칼리 수열합성법을 이용하여 NaOH 농도에 따른 합성상을 조사하였다. NaOH는 시약급의 NaOH(98%, DC chemical Co.)를 사용하였으며, 1, 2, 3, 4, 5M의 NaOH 용액을 제조하여 각 용액 75 mL와 바닥재 12g을 혼합한 후 stainless steel 재질의 autoclave를 이용하여 120 ℃에서 8, 24, 48 hr 동안 각각 수열처리를 하였다. 수열처리에 의해 합성된 혼합물은 증류수로 충분히 세척하여 잔류 Na 이온을 제거한 후, 100 ℃에서 3시간 건조하여 X-선 회절분석기로 합성상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 분쇄 후 바닥재의 입도분포를 나타내었다. 분쇄 후 바닥재의 입도는 20~100 μm의 범위였고, 40~50 μm가 대부분을 차지하고 있었다. 바닥재의 화학조성은 XRF(MXF-2100, Shimadzu)를 사용하여 분석한 결과 주성분인 SiO₂와 Al₂O₃ 함량이 각각 43.39%, 23.08%로 전체의 약 70% 정도를 차지하고 있어, 비산재와 마찬가지로 제올라이트 합성이 가능하다고 판단되었다. 이 외에 Fe₂O₃가 13.90%, CaO가 9.04%였고 나머지 미량성분들의 함량은 Table 1과 같다. Fig. 2는 바닥재의 X선 회절 분석결과로, 화력발전소 바닥재의 주요광물상은 quartz, mullite, hematite, labradorite로 나타났다.

Table 1. Chemical composition analysis of Coal bottom ash

(Unit : wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Igloss
43.39	23.08	13.90	9.04	0.86	0.41	0.55	1.41	0.22	0.15	6.58

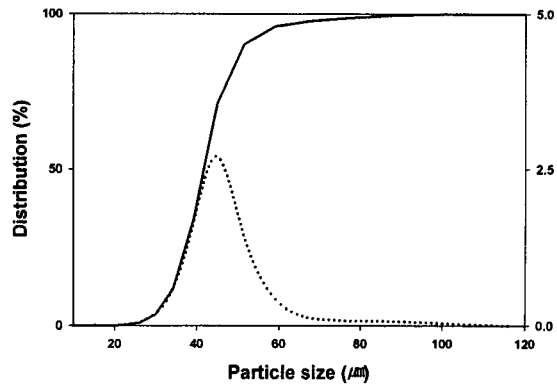


Fig. 1 Particle size distribution of coal bottom ash after grinding.

비산재나 바닥재는 잠재적으로 위험한 중금속을 함유하기 때문에 용출 가능성을 평가할 필요가 있다. 중금속 함유량은 재활용이 많이 이루어지는 비산재에 비해 오히려 바닥재가 적게 발생하는 것으로 알려져 있다. Table 2에 바닥재의 주요 중금속 함유량을 나타내었다. 중금속 함유량은 Cr이 56 mg/kg으로 가장 높았고, 나머지 중금속 함유량은 Pb > Cr > Cu > Cd 순으로 나타났다. 중금속 용출량은 모두 불검출로 나와 바닥재가 일반폐기물로 분류됨을 알 수 있었다.

Table 2. Content of heavy metals in coal bottom ash

(Unit : mg/kg)

	As	Pb	Cd	Cr	Cu
Content	11	63	1	56	52

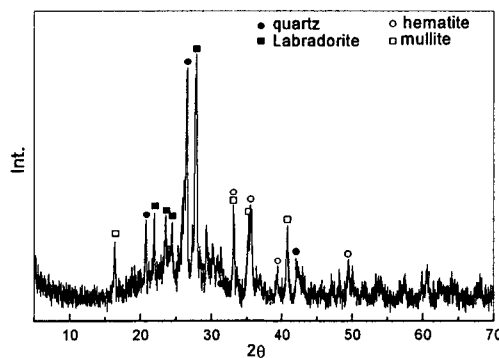


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of coal bottom ash.

바닥재를 이용한 제올라이트 합성은 120 °C의 온도 범위에서 NaOH의 농도를 1~5M로 달리 하여 합성시간에 따라서 수행하였다. NaOH 농도와 합성 시간에 따라 생성된 제올라이트 상의 변화를 Table 3에 정리하였다. NaOH 농도가 1M일때 8시간 전에는 아무런 반응이 일어나

지 않았고, 2M까지는 48시간의 반응시간 동안 NaP1만이 합성되다가 3M 8시간 반응 후에는 hydroxy-sodalite와 tobermorite 가 생성되기 시작한다. NaP1은 대체로 CEC가 크고 납이나 스트론튬 이온의 제거율이 높은 것으로 알려져 있고 hydroxy-sodalite는 CEC가 작은 제올라이트로 알려져 있다. Quartz는 낮은 농도에서도 반응시간이 지남에 따라 점점 녹아서 반응에 참여하였고, 3M과 4M 24시간까지는 매우 작은 비율로 존재하다가 48시간 반응 후에는 모두 녹아서 제올라이트 생성에 참여하는 것으로 판단되고, mullite는 5M 8시간 반응 후까지 존재하다가 24시간 반응 후에야 모두 녹는 것으로 나타났다.

Table 3. Zeolite synthesized from coal bottom ash as a function of reaction time and NaOH concentration at 120 °C. (P1: NaP1, Q: quartz, M: mullite, HS: hydroxy-sodalite, T: tobermorite)

농도 \ 시간	8hr	24hr	48hr
1M	Raw	P1 Q, M	P1, M, Q
2M	P1, Q, M	P1, Q, M	P1, Q, M
3M	P1, HS, Q, M, T(very minor)	HS, T, P1, M(very minor), Q(very minor)	HS, T, P1, M(very minor)
4M	P1, HS, Q, M, T(very minor)	HS, T, P1, M(very minor), Q(very minor)	HS, T, M(very min -or), P1(very minor)
5M	P1, HS, T, M	HS, T, P1(very minor)	HS, T, P1 (very minor)

Fig. 3은 NaOH 농도를 1~5M로 달리하여 각각의 농도에서 48시간 동안 수열반응시킨 후에 생성된 제올라이트의 X-선 회절분석 결과이다. 1M NaOH 농도에서는 비교적 많은 비율의 물라이트와 함께 NaP1만이 존재하였고, 2M 에서는 NaP1의 주피크가 증가하였으며, 3M에서는 NaP1의 존재는 대부분 매우 작은 비율의 피크만을 관찰할 수 있었고 tobermorite와 함께 hydroxy-sodalite가 주로 생성되었다. 4M 이상에서는 대부분이 hydroxy-sodalite와 tobermorite가 관찰되었다.

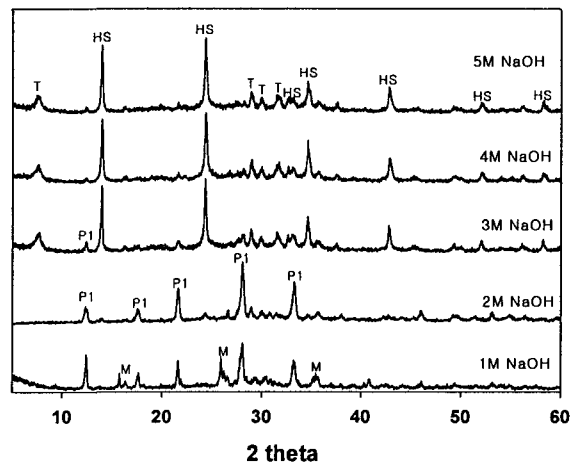


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products obtained in various NaOH concentrations. (P1: NaP1, Q: quartz, M: mullite, HS: hydroxy-sodalite, T: tobermorite)

4. 결론

바닥재의 고부가가치 무개재료로의 재활용을 위해 120 °C에서 알칼리 수열합성법을 이용하여 제올라이트 합성을 시도해 본 결과, 2M의 NaOH 농도 이하에서는 CEC가 높아 수질정화나 토양개질에의 적용이 가능한 NaP1 제올라이트를 다수 얻을 수 있었으며, 3M이상에서는 hydroxy-sodalite나 tobermorite도 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. N. Shigemoto, H. Hayashi and K. Miura, 1993 : *Selective formation of Na-X, zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction*, J. Mater. Sci., 28, pp4781-4786.
2. X. Querol, N. Moreno, J. C. Umana and A. Alastuey, 2002 : *Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview*", International Journal of Coal Geology, 50, pp413-423.
3. X. Querol et al, 2001 : *Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications*. Fuel 80, pp857-865.
4. N. Murayama, H. Yamamoto and J. Shibata, 2002 : *Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction*", Int. J. Miner. Process, 64, pp1-17.
5. 김철현 등, 2002 : *석탄회로부터 FAU 제올라이트의 합성* , Applied Chemistry, Vol.4, No.1, pp320-323.
6. 김미영 등, 1998 : *석탄회의 유리질과 물라이트로부터 제올라이트의 생성*, Applied Chemistry, Vol.4, No.1, pp316-319.
7. 전상구 등, 1999 : *석탄회재로부터 합성된 제올라이트를 이용한 페플라스틱 열분해, 화학공학의 이론과 응용*.
8. 류완호 등, 2003 : *석탄회를 이용한 제올라이트의 합성과 중금속 흡착 특성*". HWAHAK KONGHAK vol.41, No.5, October, pp655-660.
9. M. Cheriaf, J. Cavalcante Rocha and J. Pera, 1999 : *Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash*", Cement and Concrete Research 29, pp1387-1391.
10. S. Mukhtar, A.L. Kenimer, S.S. Sadaka and J.G. Mathis, 2003 : *Evaluation of bottom ash and composted manure blends as a soil amendment material*, Bioresource Tech., 89, pp217-228.