

# 수열합성법에 의한 화력발전소 바닥재로부터 zeolite의 합성

한기천, 유광석, 조계홍, 조희찬\*, 안지환  
한국지질자원연구원  
\*서울대학교

## Synthesis of Zeolite from Coal Bottom Ash by Hydrothermal Process

Gi-Chun Han, Kwang-Suk You, Kye-Hong Cho, Hee-Chan Cho\*, Ji-Whan Ahn  
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources  
\*Seoul National University

### 요 약

본 연구에서는 화력발전소 바닥재를 중금속 흡착제로 활용하기 위한 기초연구로서 수열합성법에 의해 제올라이트를 합성하였다. 화력발전소 바닥재를 분쇄하여 반응온도(80~150℃) 및 NaOH 농도(1~5M)를 변화시키면서 알칼리 수열합성법으로 반응시킨 결과, NaP1, hydrxoy-sodalite, tobermorite 등이 생성되었으며, 양이온 교환 능력이 높은 NaP1은 120 ℃ 이하의 온도와 2M 이하의 NaOH 농도에서 주로 합성되었다.

### 1. 서 론

국내 화력발전소로부터 발생하는 석탄회의 발생량은 1998년 370만톤에서 2003년에는 500만톤이 넘는 것으로 보고되고 있다. 화력발전소로부터 발생하는 석탄회는 포집되는 위치에 따라 비산재와 바닥재로 나뉘며 그 발생 비율은 약 8 : 2이다. 비산재는 시멘트 원료, 콘크리트 혼화제 등으로 활용되어 그 재활용률이 발생량의 80% 이상이나, 바닥재는 거의 재활용 되지 못하고 ash pond에 매립되고 있다.

국내와는 달리 유럽 등에서는 도로 건설이나 콘크리트의 모래 대체재로서 화력발전소 바닥재가 활용되고 있는데, 화력발전소 비산재의 재활용이 주로 화학조성, 포졸란 반응성과 같은 화학적 성질을 이용하는 것과는 달리 바닥재의 재활용은 비중, 입도분포와 같은 물리적 성질에 의해 결정되고 있다. 현재 화력발전소 비산재의 재활용 연구는 부가가치는 낮아도 비산재의 성질이나 상태에 크게 좌우되지 않고 대량으로 사용할 수 있는 건축·토목분야 외에도 최근에는 흡착제, 유가금속의 회수 및 제올라이트 제조 등 부가가치가 높은 용도로서의 재활용 방법에 대한 연구도 점차 증가하고 있다. 이 중 제올라이트 제조는 합성된 제올라이트의 양이온 교환능력(CEC: cation exchange capacity)이 수십배 이상 향상시켜 토양이나 수질 내 중금속 또는 유해물질의 흡착 및 제거제로 활용함으로써 폐기물을 유용자원으로 바꿀 수 있을 뿐만 아니라, 산업 폐기물 처리 문제도 해결할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

국내 대부분의 화력발전소는 비산재의 일부분을 바닥재와 함께 습식처리하고 있어 바닥재

의 일부분이 비산재와 유사한 성질을 갖으며, 바닥재 또한, 비산재와 유사한 조성을 갖는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 수열합성을 통해 화력발전소 바닥재로부터 zeolite 합성하고자 하였으며, 반응온도, NaOH 농도 변화에 따른 합성상 변화와 합성된 zeolite에 대한 양이온교환능력을 평가하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

본 연구에 사용된 화력발전소 바닥재는 경상남도 지역에 위치한 H 발전소로부터 채취하였다. 채취한 바닥재는  $100\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 항량으로 건조한 후 불밀을 사용하여  $100\mu\text{m}$ 이하로 분쇄하였다. 바닥재로부터의 zeolite 합성은 알칼리 수열합성법으로 제조하였다. 바닥재 50g을 1~5M의 NaOH 용액 125mL에 넣어 슬러리를 제조한 후 500mL의 스테인레스 재질의 autoclave에서 80, 100, 120,  $150^\circ\text{C}$ 의 온도로 24시간까지 반응시켰다. 반응산물은 고액분리하여 액상의 Si와 Al을 분석하였고, 고상은 증류수로 충분히 세척한 후  $80^\circ\text{C}$ 에서 12시간 건조한 후 광물상을 분석하였다. 바닥재 및 합성된 제올라이트의 형상은 주사전자현미경(Leo 1455VP)을 통해 분석하였다. 바닥재의 화학조성은 X-선 형광분석기(MXF-2100, Shimadzu)를 사용하여 분석하였고, 바닥재 및 합성된 zeolite의 광물상은 X-선 회절분석기(X'pert, Phillips)에 의해 분석하였다. 용액 중의 Si, Al의 정량은 유도결합플라즈마분석장비(ICP-AES 7500, Shimadzu)을 사용하였다. 합성된 zeolite의 양이온 교환 능력은 ammonium acetate법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1은 본 연구에서 사용된 화력발전소 바닥재의 화학조성을 보여준다. 주요 성분은 zeolite의 주성분인 Si, Al의 산화물임을 알 수 있으며, 각각 43.39%, 23.08%로 전체의 66.47%를 차지하였다.

Table 1. Chemical composition of coal bottom ash and coal fly ash

[unit : wt.%]

Element	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
content	43.39	23.08	13.90	9.04	0.86	0.41	0.55	1.41	0.22	0.15	6.58

석탄회의 수열합성에 의한 제올라이트 합성은 ①dissolution ②condensation & gelation ③crystallization에 의해 일어난다. 먼저 용해반응에서는 온도가 상승하는 동안 OH<sup>-</sup>에 의해 석탄회의 Si와 Al 성분이 용출되므로 석탄회의 입자표면이 울퉁불퉁하게 변한다. 응축과 겔화 반응에서는 용출된 Si<sup>4+</sup>와 Al<sup>3+</sup> 이온이 aluminosilicate gel 형태로 되어 석탄회의 표면을 덮으면서 제올라이트 결정으로 성장한다. Fig. 1은  $100^\circ\text{C}$ , 2M의 NaOH 농도에서, 시간에 따른 XRD 분석 결과로서, 반응시작 후 6시간까지는 큰 변화가 없지만 9시간부터 NaP1이 합성되기 시작하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2는 각 반응시간에 따른 용출액 중의 Al, Si 농도분

석결과로서 Al의 경우, 3시간까지는 용출량이 낮지만 6시간부터 용출량이 급격이 증가하였으며, Si의 경우, 6시간까지 용출량이 낮고 9시간부터 용출량이 크게 증가하였다. 이것은 바닥재로부터 Al이 Si에 비해 먼저 용출되며, Si가 일정농도 용출되면서 NaP1의 제올라이트가 합성되는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 3에 나타난 바닥재 입자 중 cenosphere의 시간에 따른 SEM 결과로부터 확인할 수 있다.

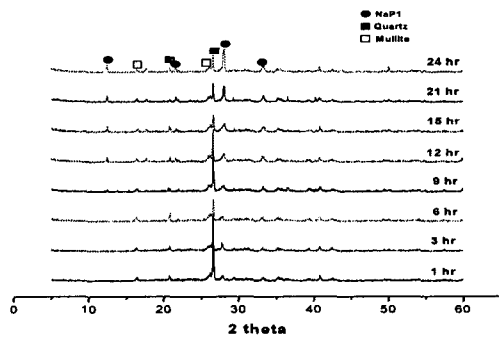


Fig. 1. XRD patterns of synthesized zeolite from coal bottom ash with reaction time in 2 M NaOH at 100°C.

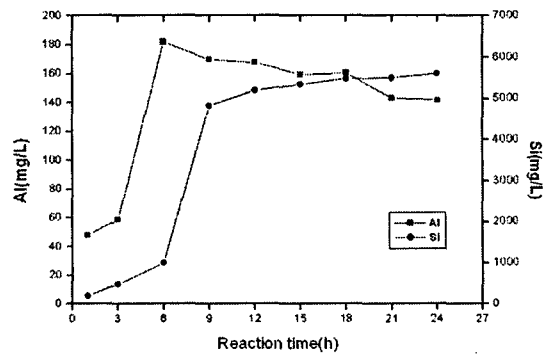


Fig. 2. Si and Al concentration in the solution with reaction time.(100°C, 2M NaOH).

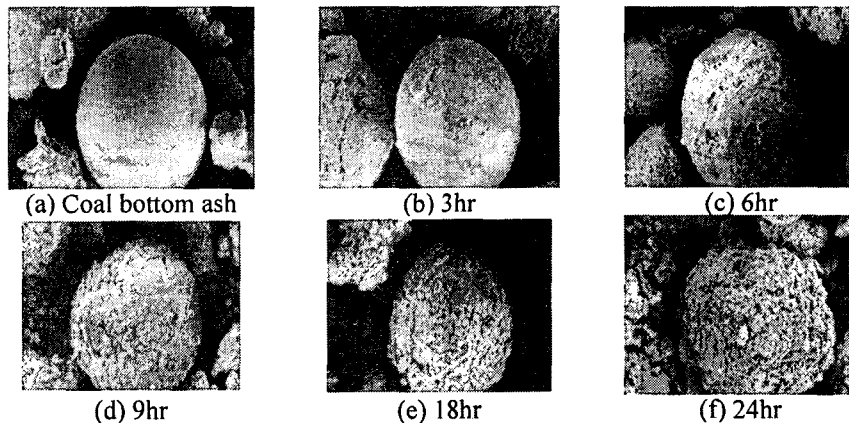


Fig. 3. SEM photographs of cenosphere particle in coal bottom ash at each reaction time. (100°C, 2M NaOH).

Table 2는 본 실험에서 고려한 시간 및 NaOH 농도변화에 따라 24시간 반응시켰을 때의 합성상의 XRD 분석결과이다. 120°C 이하에서는 NaOH 농도가 2M까지 NaP1이 주요 상이었으며, 3M부터는 hydroxy-sodalite와 tobermorite가 혼재하였다. 150°C에서는 주로 NaP1과 hydroxy-sodalite, tobermorite가 혼재하였다. 일반적으로 hydroxy-sodalite나 tobermorite는 pore size가 작고, 양이온교환능력이 작아 분자체나 이온교환제로서의 잠재적 활용 가능성이

적은 것으로 알려져 있다. 반면에 NaP1은 양이온교환능력 뛰어나고 Pb나 Sr 이온의 제거율이 높아 활용 분야가 넓다. 따라서, NaP1의 합성 조건을 고려했을 때, 2M이하의 NaOH 농도에서 120℃이하가 적합한 것으로 판단된다. Fig 4는 각 조건에서 제조된 zeolite의 양이온교환용적 측정 결과로서 120℃ 2M의 NaOH 농도에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 3M 또는 4M의 NaOH 농도 이상에서는 CEC가 감소하였다. 이것은 농도가 증가할수록 양이온 교환능력이 낮은 hydrxoy-sodalite와 tobermorite 등의 생성되기 때문이라 판단된다.

Table 2. Zeolite synthesized from coal bottom ash with various temperatures and NaOH concentration

Temp.	NaOH conc.				
	1M	2M	3M	4M	5M
80 ℃	NaP1	NaP1	NaP1 HS	HS NaP1	HS NaP1
100 ℃	NaP1	NaP1	HS NaP1	HS NaP1	HS NaP1
120 ℃	NaP1	NaP1	HS T NaP1	HS T NaP1	HS T NaP1
150 ℃	NaP1 HS T	NaP1 HS T	HS T	HS T	HS T

HS:hydroxy-sodalite,

T:tobermorite

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 화력발전소로부터 zeolite를 합성하고자 하였다. 그 주요 결과는 다음과 같다.

1. 바닥재로부터 합성된 주요상은 hydro-sodalite, NaP1, tobermorite였다. NaP1은 2M 이하의 NaOH농도와 120 ℃이하에서 주로 합성되었다. 3M 이상의 NaOH 에서는 hydro-sodalite, tobermorite 등이 혼재되었다.
2. 온도 및 NaOH 농도 변화에 대해 합성된 산물의 양이온교환능력은 120℃, 2M의 NaOH 농도에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 양이온교환능력이 높은 NaP1의 생성이 이 조건에서 주로 합성되기 때문으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. 오영환, 이재호, 이동훈 : "석탄비산재로부터 제올라이트 A의 합성과 합성 제올라이트의

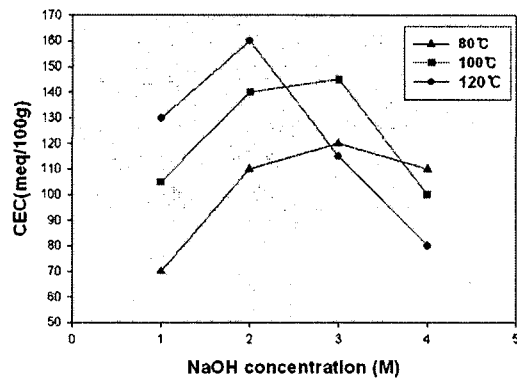


Fig. 4. CEC value of the products synthesized from coal bottom ash with various temperatures and NaOH concentrations.

- 암모늄 이 온에 대한 흡착특성”, J. Korean Solid Waste Engineering Society, Vol.7, No.1, 36-44 (2000)
2. M. Cheriaf, J. Cavalcante Rocha, J. Péra : “Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash”, Cement and Concrete Research 29, 1387 - 1391 (1999)
3. X. Querol et al, 1997 “Synthesis of Na-zeolites from fly ash”, Fuel, Vol.76, No.8, 793-799 (1997)
4. G.G. Hollman, G. Steenbruggen and M. Janssen-Jurkovicova, “A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash”, Fuel 78, 1225-1230 (1999)
5. 류완호 등, “석탄회를 이용한 제올라이트의 합성과 증금속 흡착 특성”, HWAHAK KONGHAK vol.41, No.5, October, 655-660 (2003)