

수열반응에 의한 석탄회로부터 제올라이트(K-Chabazite)의 생성기작 및 물질특성 규명

이한샘¹ · 유지호² · 이창훈³ · 이동석⁴ · 신현상^{1,†}

¹서울과학기술대학교 환경공학과, ²충남보건환경연구원, ³한국환경공단, ⁴강원대학교 환경공학과

Formation and Characterization of K-Chabazite from Coal Fly Ash by Hydrothermal Reaction

Han-Saem Lee¹, Ji-Ho Yoo², Chang-Hoon Lee³, Dong-Seok Rhee⁴, and Hyun-Sang Shin^{1,†}

¹Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul 01811, Korea

²Chungnam Institute of Health and Environment, HongSung 32254, Korea

³Korea Environment Corporation, Incheon 22689, Korea

⁴Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, ChunCheon 24341, Korea

Received November 8, 2017/Revised November 28, 2017/Accepted November 28, 2017

In this study, the formation and physicochemical properties – such as the cation exchange capacity (CEC) and crystalline phases – of zeolite produced from coal fly ash (CFA) by the alkali hydrothermal reaction were investigated by performing XRD and SEM analyses. The hydrothermal reaction was carried out using alkali solutions with various KOH concentrations (M), liquid/solid ratio (L/S ratio; L/kg), and reaction times at a constant temperature (100°C). The results show that K-Chabazite (ca 40%) with CEC values of 220~240 meq/100 g was obtained at 3~4 M KOH concentration, 5~10 L/S ratio, and >48 h reaction time. The three steps in the alkali hydrothermal reaction for K-Chabazite formation – namely, the dissolution of Al and Si ions in CFA, condensation of the ions, and crystallization – were analyzed on the basis of the reaction time. The adsorption capacity (% removal) of the zeolite product for the removal of mixed heavy metals (Cu, Cd, Cr, and Pb; each at a concentration of 100 mg/L at pH 5.0) in a solution was also evaluated, and the efficacy of the zeolite product as an adsorbent was discussed.

Key words: Coal fly ash, Hydrothermal synthetic, K-Chabazite, Formation mechanism, Metal adsorption

1. 서 론

석탄 비산재(coal fly ash)는 석탄을 원료로 하는 화력 발전소에서 미분탄을 고온에서 연소시켰을 때 발생하는 구형의 입자상 연소 부산물이다¹⁾. 국내 화력발전소의 경우 대부분 미연탄 연소방식을 채택하고 있어 전기집진기(ESP)에서 배출되는 비산재가 일반적으로 총 석탄재의 70~90%를 차지하고 있으며, 석탄 비산재(coal fly ash, CFA)의 배출량은 발전 에너지의 생산량에 비례하

여 점점 증가하는 추세이다²⁾. 국내의 경우 발생하는 비산재의 대부분(> 90%)이 시멘트 및 레미콘-콘크리트 혼화재의 원료로 재활용되고 있으나 운송비용 등을 고려한 경제성 측면에서 고부가가치 자원으로서의 재활용 방안이 더 확대될 필요가 있다²⁾.

석탄 비산재는 탄종에 따라 다소의 차이는 있으나, 알루미늄과 규소 화합물이 구형의 유리질(glass phase) 및 석영(quartz)과 몰라이트(mullite)와 같은 결정상 상태로 전체의 약 60~80%를 차지한다^{3,4)}. 따라서, 비산재는 다

[†]To whom correspondence should be addressed.

양한 에너지를 사용한 물질변환을 통해 높은 산업적 가치를 가진 규산 알루미늄 광물인 제올라이트(zeolite)로의 합성에 유용한 재료로 재활용이 가능하다. 석탄 비산재로부터 제올라이트의 수열 합성은 국내·외에서 오랫동안 활발하게 연구된 분야로서 제올라이트 생성물은 석탄재 원시료의 화학적 조성 및 결정상 특성 및 합성방법과 합성조건 등의 변수에 따라 다양한 물질 특성을 부여할 수 있는 것으로 알려진다^{5,6)}.

Brassell 등⁵⁾은 석탄재를 재활용하여 Na-P1, Phillipsite, K-Chabazite 등 높은 이온교환성을 지닌 제올라이트를 pilot plant 규모로 합성할 수 있음을 보고한 바 있으며, 합성변수가 합성효율 제고에 중요 요인임을 발표한 바 있다. Jeong 등²⁾은 Si/Al 비를 조절하여 Zeolite A와 Zeolite X를 합성한 바 있으며, Gitari 등¹⁾은 석탄재를 140°C에서 48hr 동안 열수 합성한 이후 저온에서 48hr 동안 추가로 합성시간을 가지므로 411 meq/100g의 높은 이온교환성을 지닌 순수 Na-P 제올라이트 생성물을 합성한 바 있다. 이 외에도 다양한 탄종의 석탄재를 통해 ZCET40, ZDs40 등의 제올라이트를 합성하여 중금속 등의 유해물질 제거를 위한 연구가 진행된 바 있다⁶⁾. 현재까지의 연구결과에 의하면 Na-P1, Phillipsite, K-Chabazite 등의 제올라이트가 비교적 우수한 양이온교환특성을 보이며, 단일상으로 합성될수록 더욱 효율적인 것으로 알려진다^{1,7-9)}. 특히, 최근 들어서는 수열 처리 시 마이크로파 또는 초음파를 사용함으로써 기존 합성방법에 비교해 생성되는 제올라이트 성능을 크게 개선할 수 있는 것으로 알려진다^{5,9,10)}. Gordon 등¹⁰⁾은 마이크로파 또는 초음파를 이용함으로써 기존의 가열이나 용융방식과 비교해 에너지를 줄이면서 합성시간을 크게 단축할 수 있음을 보고하였다. 그러나 Bukhari 등⁹⁾은 다양한 합성방법에 대한 비교연구를 통해 마이크로파나 초음파 이용 방법은 pilot 규모에서의 합성 효율 검증이 요구되며, 합성조건에 따른 석탄회로부터의 제올라이트 생성 기작에 대한 보다 명확한 규명이 필요함을 강조하였다.

본 연구에서는 비산 석탄재의 환경소재로서의 재활용을 목적으로 국내 화력발전소에서 발생하는 석탄 비산재로부터 높은 이온교환성을 지닌 제올라이트를 합성하고, 중금속(Cd, Cd, Pb, Cr)과의 흡착능을 평가하였다. 특히, 반응 시간에 따른 석탄 비산재로부터 제올라이트 생성 과정을 분석함으로써 제올라이트 생성기작을 고찰하였고 제올라이트 생성물의 입도, 비표면적 및 용출실험 등을 통해 환경소재로서의 효용성을 평가하였다.

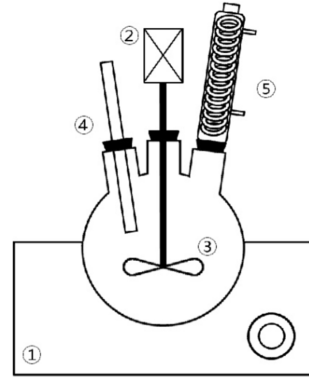


Fig. 1. The hydrothermal synthesis apparatus used in this experiment: ① heating mantle ② motor ③ impeller ④ thermometer ⑤ condenser.

2. 재료 및 방법

2.1. 석탄 비산재 시료 및 제올라이트 합성

시료는 국내 Y 화력발전소의 전기 집진기에서 포집한 석탄 비산재(coal fly ash, CFA)를 입수하여 강열 감량(850°C, 48hr)을 통하여 집진 또는 보관 과정 중 포함될 수 있는 미연 탄소분을 제거한 후 사용하였다. 수열반응을 통한 제올라이트 합성은 1000 mL의 3구 플라스크에 임펠러와 냉각기 및 온도계를 설치한 Fig. 1의 장치를 사용하여 수행하였다. 실험은 반응조건에 따른 제올라이트 생성과정을 조사하기 위해 알칼리(KOH) 농도, 고액비(L/S, mL/g), 반응시간(hr) 변화 등으로 나누어 수행하였다.

알칼리(KOH) 농도 영향 평가는 1~4 N KOH 용액 750 mL에 75 g의 석탄회(L/S=10)를 혼합하여 진행하였고, 고액비(L/S) 평가는 석탄회(g)와 4 N KOH 용액(mL)의 혼합비를 달리하여(L/S=2~20) 진행하였다. 각 실험은 48시간 동안 100°C(±5°C)에서 300 rpm으로 일정하게 교반시키며 수열 반응시켰다. 반응이 종료된 후에는 반응용기를 상온에서 냉각시킨 후, 원심분리(at 10,000 rpm, 30분)와 음압펌프를 이용한 여과(0.45 μm, cellulose acetate, advantec)를 통하여 고체상의 반응생성물을 회수하였다. 회수한 반응생성물은 증류수를 사용하여 세척액의 pH가 8.0~8.5가 될 때까지 반복 세척한 후, 105°C에서 24시간 동안 건조하였다. 수열 반응시간에 따른 제올라이트 생성과정 평가는 4 N KOH, 고액비 5의 조건에서 반응시간을 달리하여(0~64 hr) 진행하였다. 반응시간별 반응상등액과 반응생성물은 수열 반응

중 일정 시간 간격으로 약 10 mL씩을 취해 앞선 방식과 동일하게 여과(0.45 μm)와 수 세척 및 건조과정을 통해 준비하였다.

2.2. 분석 방법

석탄 비산재 및 반응 생성물의 화학조성, 결정상, 입자표면 형태는 각각 X선 형광분석기(XRF), X선 회절 분석기(XRD), 주사전자현미경(SEM) 등을 이용하여 분석하였다. XRF (Phillips Analytical B. V, Phillips PW 2404) 분석은 40 kV 전압, 30 mA 전류 하에서 X-ray 관구를 사용하였다. XRD 분석은 고온 분말입자 상태의 시료를 측정용 유리셀 표면에 부착시킨 후 XRD (Simens, D5000)을 사용하여 수행하였다. 측정조건은 Cu-K α , 40 kV, 30 mA의 광원세기에서 step size 0.02, 주사속도 5°/min., 주사범위(2 θ)는 5~60°이었다. XRD 결과는 피크동정 프로그램(SIROQUANT, ver. 2.5)으로 1차 해당 피크영역의 결정을 동정한 후 선행 참고문헌의 결과와 대조하여 최종적으로 생성물질의 결정상을 판별하였다^{5,6,15-17}. SEM(JMS-6400 scanning microscope) 분석은 건조된 분말시료를 금속 판막에 분산하여 부착시킨 후, JEC-1100E Ion Sputtering 장치를 이용 Au로 코팅시킨 후 수행하였다. 양이온 교환능력용량(CEC, meq/100 g)은 pH 7에서 1 N 암모늄 아세테이트법을 이용하여 측정하였다¹¹. 합성 전후의 BET(Micromeritics int ASAP-2010) 분석은 탈기(degassing)를 통해 불순물을 제거한 후 진행하였다. 수열 반응 전후 시료에 대한 입도분석은 레이저 회절 방식의 입도분석기(Mastersizer 3000, Malvern Co.)를 이용하여 실시하였다.

2.3. 금속 흡착 및 용출실험

제올라이트 생성물의 중금속 흡착능은 혼합 중금속(Cd, Cu, Pb, Cr)용액을 대상으로 batch 실험을 통하여 평가하였다. 시험용액(200 mL, pH 5.0)에서의 각 중금속 농도는 100 ppm이었으며 제올라이트 생성물 첨가량(1~5 g)을 변화시키며 수행하였다. 중금속 흡착량은 흡착속도 선행연구 결과를 고려하여 60분 동안 100 rpm으로 교반하면서 충분한 흡착평형에 도달시킨 후 상등액을 취하여 0.45 μm 실린지 필터로 여과한 후 AAS(Solar

M6, Thermo Co.)로 잔류 농도를 측정하여 결정하였다^{5,6}. 또한, 흡착제로서의 제올라이트 생성물의 활용성을 평가하기 위해 석탄 비산재 원시료, 천연제올라이트(Nat. Zeol) 및 이온교환수지(IER, Germany) 등의 흡착능을 동일한 반응조건에서 비교하였다. 석탄 비산재 원 시료 및 제올라이트 생성물 시료의 환경 유해성 평가는 국내 폐기물공정시험 기준 내 용출시험 방법(KSLT, ES 06510.b)과 국외의 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) 용출 시험법을 적용하여 수행하였다¹². 용출 실험은 3회 실시하였으며 용출액의 중금속농도는 평균값으로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄 비산재의 특성

본 실험에서 사용한 석탄 비산재(CFA)의 XRF 결과는 Table 1에 나타내었다. 석탄회 원시료의 주성분은 제올라이트 합성의 출발물질인 SiO₂와 Al₂O₃가 약 75.0%로 주종을 이루며, Fe₂O₃, K₂O, TiO₂, MgO, CaO 등의 순으로 함유되어 있었다. 제올라이트 합성에 방해물질로 알려진 미연탄소는 강열 감량(LOI) 분석 결과, 13.3%를 포함하고 있었다. XRD 분석 결과, 주요 결정상은 Quartz(SiO₂, 2 θ : 21°, 27°, 35°)와 Mullite(Al₆Si₂O₁₃, 2 θ = 16°, 26°, 33°, 41°)로 구성되어 있었다(Fig. 2). CFA 원시료의 CEC 값은 8.6 \pm 1.4 meq/100g이었으며, 입자의 형태(morphology)는 일반 석탄재에서 흔히 관찰되는 매끄러운(smooth) 입자 표면을 가진 구형의 세노스피어(cenosphere) 형태가 주로 관찰되었다¹³. Fig. 3에 나타난 입도분포는 0.5~500 μm 범위에 걸쳐 넓게 분포하고 있었으며 10 μm 이하의 미세 입자와 100 μm 이상의 입도를 가진 입자가 각각 25.2%, 9.4%를 차지하였다. 체적평균으로 계산된 평균 입도는 43.4 μm 이었다.

3.2. 합성 조건에 따른 반응 생성물의 특성

알칼리(KOH) 농도와 고액비 및 반응시간에 따른 반응 생성물의 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity, CEC) 값과 주요 결정상은 Table 2에 제시하였고, 주요 조건별 XRD 패턴 변화는 Fig. 2에 나타내었다. KOH의

Table 1. Chemical compositions of CFA used in this study and the zeolite product (K-Chabazite) obtained from CFA

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI*
CFA	46.6	28.3	4.5	0.7	0.7	0.2	3.7	1.6	0.2	13.3
K-Chabazite	35.8	36.2	5.6	3.4	1.4	0.3	7.3	2.0	0.1	7.3

*LOI: loss of ignition.

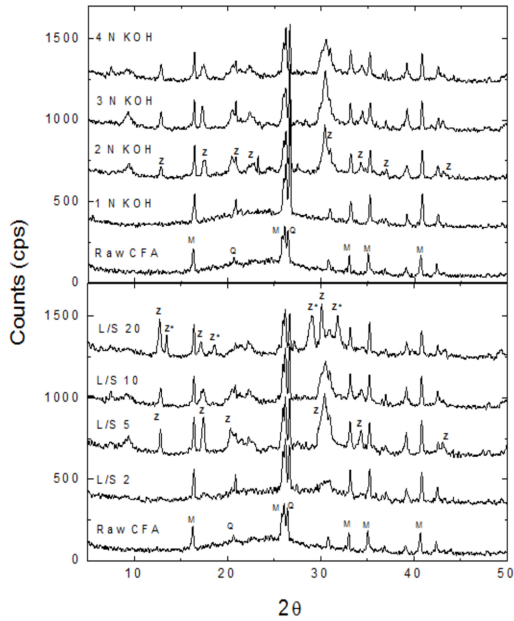


Fig. 2. XRD pattern of synthetic zeolites from coal fly ash with respect to KOH concentration (upper) and L/S ratio (below).

농도 변화에 따른 실험 결과, 2~4 N 조건에서 반응 생성물의 CEC가 180~220 meq/100g로 CFA 원시료(8.6 ± 1.4 meq/100g) 비해 20배 이상 높은 양이온 교환능을 나타냈다. XRD 분석결과에서도 2 N KOH 이상에서 피크(2θ) 12.8°, 17.5°, 20.4°, 30.3°, 34.2° 등에서 새로운

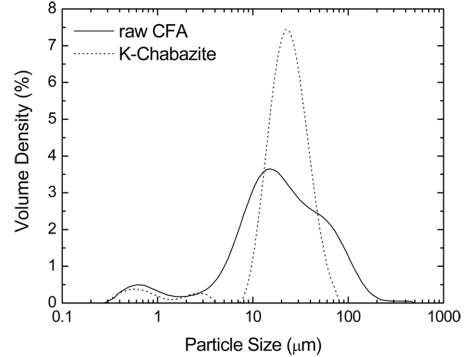


Fig. 3. Particle size distributions of coal fly ash and synthetic zeolite.

결정상의 피크(Z)가 나타났으며, XRD 피크 pattern을 SIROQUANT (ver. 2.5) 프로그램을 사용하여 해석한 결과 생성된 제올라이트의 주요 결정상은 K-Chabazite임을 확인하였다¹⁴⁾.

고액비(L/S, ml/g) 변화에 따른 반응 생성물의 CEC 값(meq/100g)은 고액비 2에서 120, 고액비 5~10와 20에서 각각 약 220와 234로 고액비가 높아지면서 증가하는 경향을 나타냈다(Table 2). XRD 분석결과에서도 고액비 5~20조건에서는 K-Chabazite에 해당하는 제올라이트 결정피크가 생성되었다. 한편, 고액비 2에서의 CEC 값은 제올라이트 결정이 생성되지 않았음에도, 앞서 1N KOH, 고액비 10 조건에서와는 달리 비교적 높은 CEC 값을 나타냈다(14 vs. 120 meq/100g). 이는 상대적으로

Table 2. Experimental conditions used for alkaline activation of CFA in each experiment

No.	Treatment conditions			CEC (meq/100g)	Crystal phases
	KOH Conc. (N)	Time (hr)	L/S (mL/g)		
1	1.0	48	10	14	M, Q
2	2.0	48	10	180	K-Cha, M, Q
3	3.0	12	5	70	M, Q
4	3.0	24	5	100	M, Q
5	3.0	36	5	182	K-Cha, M, Q
6	3.0	48	5	220	K-Cha, M, Q
7	3.0	48	10	210	K-Cha, M, Q
8	3.0	60	5	240	K-Cha, M, Q
9	3.0	96	5	216	K-Cha, M, Q
10	4.0	48	2	120	M, Q
11	4.0	48	5	220	K-Cha, M, Q
12	4.0	48	10	220	K-Cha, M, Q
13	4.0	48	20	234	K-Cha, Z*, M, Q

M: mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Q: quartz(SiO_2), K-Cha: K-Chabazite($\text{KAl}_2\text{Si}_6\text{H}_2\text{O}$, JCDPS 12-0194)³⁾, Z*: new type zeolites, not assigned.

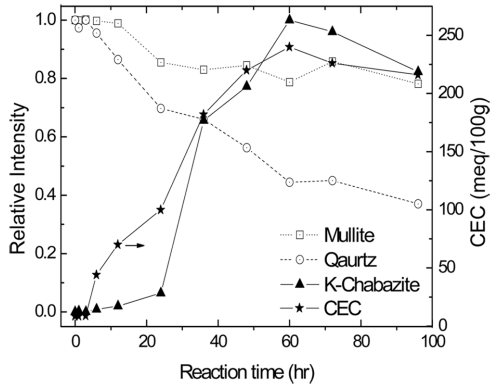


Fig. 4. Relative intensities of the XRD peaks on specific crystal phases and the CEC values of synthetic products with respect to reaction time (hr).

높은 알칼리 농도(4 N KOH) 조건에서 CFA의 비정질(amorphous phase) 규산염의 용해가 증가하여 양이온 교환능을 가지는 알루미늄규산염 젤이 많이 형성되었기 때문에 판단된다⁵⁾. 이러한 사실은 Fig. 2의 고액비 2 시료의 XRD 스펙트럼에서 CFA의 비정질 규산염을 나타내는 백그라운드 피크($2\theta=15\sim30^\circ$)가 사라진 것을 통해서도 확인할 수 있다. 한편, 고액비 20 시료의 반응 생성물에서는 K-Chabazite에 해당하는 피크세기가 감소하고, $2\theta=18.5^\circ, 29.0^\circ, 31.9^\circ$ 등에서 새로운 결정상 피크가 나타났다. XRD 피크 분석 결과, 이들은 KOH 조건에서 생성될 수 있는 Kasilite, Perialite 등이 혼합된 형태로 추측된다¹⁵⁻¹⁷⁾. 이상의 결과로부터 제올라이트 생성물의 CEC 값과 결정상의 순도 등을 토대로 수열합성 반응은 3~4 N KOH 용액에서 고액비(L/S) 5~10으로 48 hr 이상 진행하는 것이 적절할 것으로 판단되었다.

3.3. 반응 시간별 K-Chabazite 결정의 생성 특성

앞선 실험결과를 토대로 적정 반응조건(4 N KOH, L/S=1:5, 100°C)에서 반응시간의 변화(0~96 hr)에 따른 반응 생성물의 CEC(meq/100g)와 XRD를 분석하였고, 그 결과는 각각 Figs. 4와 5에 도시하였다. 반응생성물의 CEC 값(meq/100g)은 반응 3 hr까지 CFA 원료와 유사한 8.5 ± 1.6 이었으나, 이 후 빠르게 증가하여 반응 24~36 hr 구간에서 84에서 180으로 약 2배 이상 급격히 높아졌다. CEC는 반응 64 hr(230 meq/100g)까지 일정하게 증가하였으며 이후 소폭 감소하였다. 이러한 결과는 반응 36 hr을 전후로 제올라이트로의 결정화가 진행되었음을 제시하며 Fig. 5의 XRD 분석결과와도 일치한

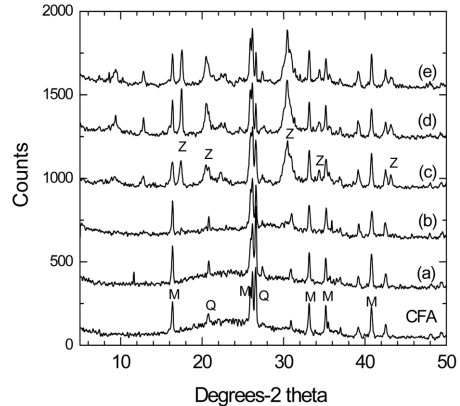


Fig. 5. XRD patterns of synthetic zeolite from CFA with respect to reaction time of (a) 3h, (b) 24h, (c) 36h, (d) 48h, (e) 64h and (f) 96h (at 100°C , 3N KOH, S/L=1/5, M: Mullite, Q: Quartz, Z: Zeolite).

다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응 36 hr 경과 시점에서 K-Chabazite 결정 피크가 나타났으며, 이 후 96 hr까지 동일한 XRD 피크 패턴이 유지됨을 알 수 있었다.

반응시간에 따른 제올라이트 생성과정을 보다 명확히 관찰하기 위해 반응 생성물의 XRD 스펙트럼으로부터 얻은 K-Chabazite, Quartz, Mullite의 피크세기(normalized peak intensity)의 변화양상을 조사하였고, 그 결과는 Fig. 4에 CEC 결과와 함께 나타났었다. K-Chabazite($2\theta=31^\circ$)의 상대 피크세기는 반응 24 hr 이후 급격히 증가하였으며 64 hr에서 최대로 성장한 것을 볼 수 있다. 이로부터 반응 24 hr까지는 결정화를 위한 준비단계로서 석탄화에서 용출된 Si와 Al 이온이 알루미늄 규산염 젤 상태로 응결(condensation)되는 과정에 있음을 알 수 있다⁵⁾. 한편, 석탄화 시료에 존재하는 Quartz의 피크세기($2\theta=27^\circ$)는 반응 3 hr 후부터 일정하게 감소하는 경향성을 보였으며, 96 hr 경과 후에는 0.4까지 크게 감소하였다. 반면, Mullite의 피크세기($2\theta=26^\circ$)는 반응 12 hr까지 일정하게 유지되었으며, 전체적으로 매우 낮은 감소율을 나타냈다. 이는 반응 초기(0~3 hr) 석탄화 입자내 유리질 규산염(glass SiO_2)에서 용출된 Si가 소모된 후, 약 6 hr 후부터 결정성 Quartz가 KOH와의 반응에 의해 용해되었기 때문으로서, Mullite 결정은 쉽게 용해되지 않는다는 문헌 결과와도 일치한다¹⁸⁾. 이상의 XRD와 CEC 분석 결과로부터, 비산 석탄재 시료로부터 Si, Al의 용출은 0~3 hr 사이에 진행되며, 용출된 Si와 Al이 3~24 hr 사이에 알루미늄규산염 젤화되어 석탄화 입자표면에 응결됨을 알 수 있다. 또한, 24

~36 hr 사이에 알루미늄규산염 젤이 K^+ 의 첨가와 함께 K-Chabazite 제올라이트로의 결정화되며, 36~64 hr 영역에서 결정성이 높아지는 단계를 거침을 알 수 있다⁵⁾.

위와 같은 제올라이트 생성기작은 Fig. 6에 나타난 반응 용액 내 시간별 Al와 Si 농도 변화와 Fig. 7에 나타난 시간별 SEM 사진을 통해서도 입증할 수 있다. Al와 Si 이온의 시간별 변화량을 살펴보면 Si의 경우 많은 양이 총 반응 시간동안 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Quartz가 알칼리 용액에 쉽게 용해됨을 입증한다. 한편, Al 이온은 반응 후 2 hr까지 급격히 증가하다 이후 24 hr까지 감소하였다. 이는 CFA 내 Al의 주요 성상인 Mullite가 알칼리 용액에 쉽게 녹지 않아 Al 이온이 제한적으로 침출되며 응축 과정에서 Si와 함께 제올라이트 결정생성에 소모되었기 때문으로 판단된다. 앞서 반응 시간별 결과에서와 같이 0~3 hr 사이에 침출된 Al이 3~24 hr 사이에 알루미늄규산염으로 젤화된 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 CFA를 통한 제올라이트 합성에 Al 이온 침출량이 제올라이트 생성량 및 반응생성물의 CEC에 영향을 미치는 한계물질(limiting agent)임을 확인하였고, 더 많은 제올라이트 결정의 생성과 높은 CEC 값을 얻기 위해서는 Al(즉, Mullite) 침출량을 높일 수 있는 침출방법의 적용 또는 외부에서 Al을 첨가하는 방법이 유용할 것으로 판단된다. Fig. 7은 시간별 반응생성물의 입자에 대한 SEM 분석결과로서, 사진을 보면 초기 구형의 세노스피어(cenosphere) 형태를 보이는 석탄회 입자 표면(0 hr)이 반응 시간이 경과할수록 비닐 모양의 결정성 물질(K-Chabazite)로 덮혀진 모습을 확인할 수 있다. 24 hr 이후 구형입자 표면의 제올라이트 결정성 물질의 형태가 선명해지는 것을 볼 수 있으며, 이로부터 앞서 제시한 바와 같이 24 hr 이후부터 K-Chabazite로의 결정화가 진행됨을 확인하였다. 이상의 반응시간 별 제올라이트 생성기작에 대한 정보는 실험 변수 조절을 통한 결정화 효율의 증가나 새로운 결정상 물질의 생성 등에 유용한 기초 자료로 활용 가능하다.

이상에서 도출한 적정 합성조건(3 N-KOH, L/S 5, 64 hr)에서 얻은 K-Chabazite의 CEC 값은 240 meq/100g 으로서 기존 제올라이트(CEC, 15~200 meq/100g)에 비교해 높은 수준으로 이온교환성 흡착제로서 활용 가능함을 알 수 있다. 입도 분석결과 CFA 원시료가 0.5~500 μm 범위에서 넓은 입도 분포를 가지는 반면, 제올라이트 생성물은 입도 10~100 μm 범위에 93.0% 이상의 입자가 분포하였다(Fig. 2). 즉, 제올라이트 생성물의

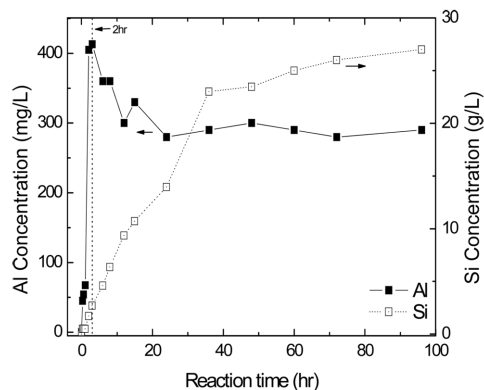


Fig. 6. Al and Si concentrations in solution with respect to reaction time (at 100°C, 3N KOH, S/L=1/5).

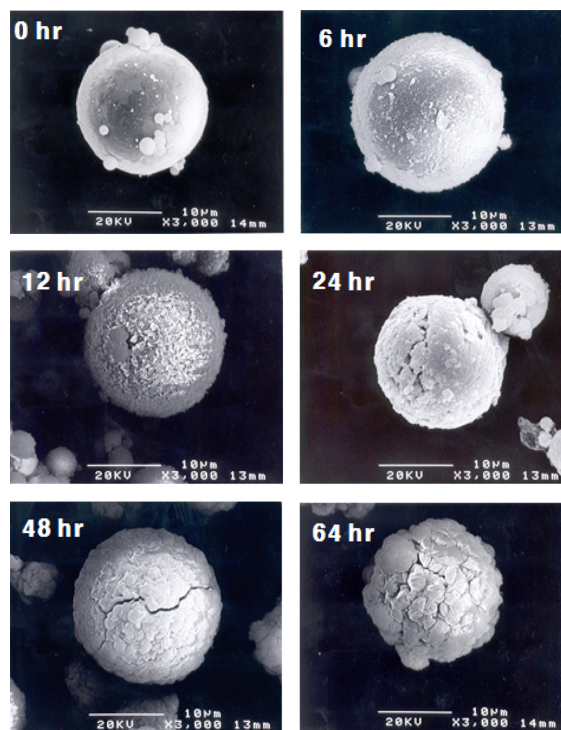


Fig. 7. SEM photographs of coal fly ash (0 hr) and the reaction products in 3.0 M KOH with respect to reaction time (hr)(at 100°C, S/L=1/5).

입도 분산도(span)는 1.35로서 CFA 원시료의 분산도(3.56) 보다 약 2.7배 정도 낮아졌다. 이로부터 수열합성을 통하여 균일한 입도의 제올라이트(평균입도, 25.7 μm)가 생성되었음을 확인하였으며, 특히 작은 입도(< 10 μm)의 석탄회 입자가 제올라이트 결정 형성에 크게 기

Table 3. Specific surface areas, pore volumes and average pore diameters of CFA and the zeolite products (K-Chabazite)

Sample	Surface Area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average Pore Diameter (nm)
CFA	1.65	0.0027	6.68
K-Chabazite	37.47	0.0781	7.18

여한 것으로 판단된다. Table 3은 제올라이트 생성물의 BET 분석결과를 나타낸 것이다. K-Chabazite 입자의 비표면적(m²/g)과 기공부피(pore volume, cm³/g)가 각각 37.5과 0.08로서 CFA 원시료(1.65, 0.003)에 비교해 20배 이상 증가하였다. 이는 제올라이트 생성물 입자의 표면 흡착자리가 크게 증가하였음을 의미하며 CFA 원시료가 효과적인 흡착제로 전환되었음을 제시한다.

3.4. 제올라이트 생성물의 금속 흡착 및 용출시험 결과

이상에서 얻은 제올라이트 생성물을 대상으로 금속 혼합용액 내에서의 흡착능을 평가하였다. Fig. 8은 혼합 금속(Cu, Cd, Cr, Pb)을 대상으로 실행한 배치 실험(200 mL, pH 5)의 흡착능 결과를 나타낸 것이다. 제올라이트 생성물의 첨가량(g)이 증가함에 따라 Cr의 경우를 제외하고는 모두 흡착제 첨가량 2 g에서부터 99.0% 이상의 제거율을 보였다. 제올라이트 생성물 1g 첨가 시 흡착제 제거율을 기준으로 본 실험조건에서의 금속 종류별 흡착능은 Pb > Cd > Cu >> Cr의 순으로 나타났다. 이러한 혼합 용액 내에서의 흡착 반응은 합성 제올라이트와 원소간 상대적 친화력 차이에 기인한 것으로 보였으며 이로 인해 비교적 Hard한 Pb가 본 결과와 같이 타 금속에 비해 그 반응성이 크게 나타나는 것으로 판단되었다^{19,20}. 이상의 결과를 토대로 제올라이트 생성물의 흡

착능을 타 흡착제와 비교하여 그 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 제올라이트 생성물(K-Cha)은 모든 금속이온에 대해 99.5% 이상의 높은 제거율을 나타낸 반면, 천연 제올라이트(Nat. Z)는 Pb이온에 대해 91.0%의 제거율을 보이나, Cd, Cr에 대하여는 각각 70.0%, 53.0%의 상대적으로 낮은 제거율을 보였다. 이온교환수지(IER, Germany)의 경우에는 Pb와 Cd에서 높은(> 99.5%) 제거율을 보이나 Cu와 Cr에 대하여는 제올라이트 생성물보다 약 10.0% 낮은 제거율을 보였다. 각 흡착제에 대한 원소별 흡착 양상은 이온교환수지와 천연 제올라이트가 합성 제올라이트와 유사하게 나타나 Hard한 Pb의 제거율이 높게 나타났다. 이와 반대로 합성 이전의 석탄 비산재(CFA)는 상대적으로 Hard한 원소의 제거율이 더 낮게 평가되어 수열 반응에 의한 제올라이트 생성물이 금속이온에 대하여 양호한 흡착능을 보임을 확인할 수 있었다.

Table 4는 제올라이트 생성물의 중금속 용출시험결과를 나타낸 것으로서 측정값은 CFA 원시료와 제올라이트 생성물 모두 KSLT 용출시험기준에서 제시하는 유해성의 기준치 이하로 나타났다. 특히, KSLT와 비교해 금속 용출량이 높은 TCLP에서도 기준치 이하의 낮은 용출량을 나타내었으며 모든 측정 항목에서 CFA 원 시료

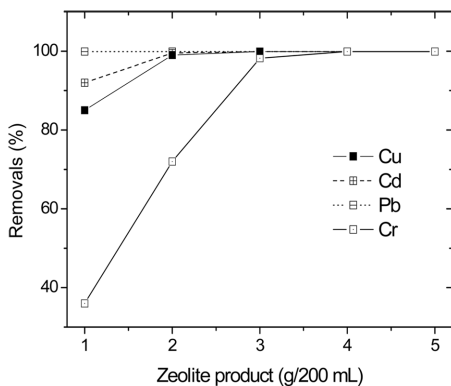


Fig. 8. Removal rates (%) of the heavy metals in solution (each 100 mg/L) with respect to the zeolite product loading (g) (at pH 5).

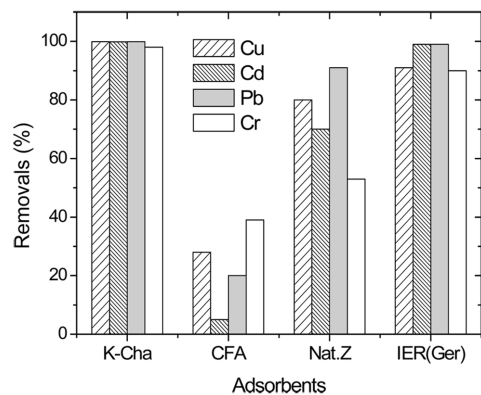


Fig. 9. Comparison of removal rates (%) of the heavy metals (each 100 mg/L) in solution on the different types of adsorbents (reaction time of 60 min., 3.0g/200 mL, at pH 5).

Table 4. Results of leaching test for the CFA and the zeolite product (K-Chabazite)

Methods ^a	Samples	Concentrations (unit: µg/L)								
		Hg	As	Se	Cr	Cu	Ag	Cd	Ba	Pb
KSLT ^b	CFA	0.1	15.7	69.1	44.1	16.3	0.7	0.5	95.6	14.7
	K-Cha	<0.01	12.1	25.0	5.1	14.0	0.10	0.2	13.1	1.4
TCLP ^c	CFA	0.1	62.8	36.2	33.2	27.2	1.5	2.7	267.0	20.1
	K-Cha	<0.01	25.0	15.1	3.0	16.2	0.30	0.9	60.8	2.0
KSLT Regulatory level ^b (unit: mg/L)		<0.005	<1.5	-	<1.5 ^d	<3.0	-	<0.3	-	<3.0
TCLP Regulatory level ^c (unit: mg/L)		<0.2	-	<1.0	<5.0	-	<5.0	<1.0	<100	<5.0

^aCriteria of hazardous material according to the solid waste leaching test, ^bKorea standard leaching test, ^cToxicity characteristic leaching procedure, ^dbased on Cr⁶⁺.

에 비해 유해 물질의 용출량이 원소 종류에 따라 1.3~10배 더 낮았다. 중요 유해 중금속인 Cd와 Pb 용출 농도는 각각 0.2와 0.5 ppb로 CFA 원 시료(0.5, 14.7 ppb)에 비하여 2.5~10배 낮아졌으며, Cr은 5.1 ppb로서 약 9배 낮은 용출 농도를 보였다. 이로부터 비산 석탄회로부터 수열반응을 통해 얻은 제올라이트 생성물은 재활용 측면에서 환경적으로도 금속이온의 용출영향은 무시 가능한 수준임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 석탄 비산재로부터 높은 이온교환성 및 결정상을 갖는 제올라이트 생성물을 얻기 위한 적정 수열반응 조건을 도출하였고, 반응시간에 따른 제올라이트 생성기작을 규명하였다. 또한, 금속 흡착능 평가실험을 통하여 제올라이트 생성물의 흡착제로서의 활용가능성을 평가하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 알칼리(KOH) 수열반응을 통한 석탄 비산재로부터 제올라이트 합성 실험결과, 적정 반응 조건은 3~4 N KOH, 고액비(L/S) 5~10, 반응시간 48 hr(at 100°C) 이상이었으며 얻어진 제올라이트 생성물의 CEC 값은 220~240 meq/100g으로 ca. 44~48%의 결정도(순수 제올라이트의 CEC 값, 500 meq/100g 기준)를 지닌 K-Chabazite를 얻을 수 있었다.

2) 반응시간에 따른 생성물의 CEC, XRD, SEM 분석 및 용출이온(Al, Si) 농도변화 분석 결과로부터 제올라이트 결정(K-Chabazite)의 생성 특성에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 반응시간별 제올라이트 생성과정(3 N KOH, 고액비 5)은 (i) 0~3 hr, 석탄비산재로부터 Al, Si 용해; (ii) 3~24 hr, 석탄재 입자 표면에 알루미늄노규산염 젤 형성 및 응결; (iii) 24~64 hr, 젤의 성장과 K-Chabazite로

의 결정화 등이었다. 제올라이트 생성과정에 대한 정보는 적정 Si 또는 Al의 농도 투입시점과 비율의 결정을 통한 새로운 결정상 물질의 합성이나 새로운 에너지원(예, 초음파 또는 마이크로파 등)과 실험 변수 조절을 통한 결정화 효율의 증가 등에 유용한 기초 자료로 활용 가능하다.

3) 제올라이트 생성물(K-Chabazite)과 혼합 중금속 이온(Cu, Cd, Cr, Pb, 각 100 mg/L, at pH 5)과의 흡착 실험결과, 고액비 3 g/200 ml의 조건에서 99.0% 이상의 제거율을 보였으며 흡착능은 Pb > Cd > Cu >> Cr의 순으로 나타났다. 제올라이트 생성물은 기존 천연제올라이트 및 이온교환수지와 비교하여 우수한 흡착능을 보여 중금속 제거용 흡착제로서 활용 가능성을 알 수 있었으며, 용출시험법(KSLT, TCLP)에 따른 중금속 용출 농도도 비산석탄재 원 시료에 비교해 원소 종류에 따라 1.3~10배 낮아 환경적으로 무해한 수준임을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교의 교내 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. W. Gitari, L. F. Petrik and N. M. Musyoka, "Hydrothermal conversion of south african coal fly ash into pure phase zeolite Na-p1", *Zeolite-Useful Minerals*, **2016**, 2, 25-42.
2. J. B. Jeong and K. Y. Choi, "Synthesis of zeolite A from coal fly ash by alkali fusion of followed by hydrothermal treatment", *Journal of Korean Oil Chemist's Society*, **2015**, 32, 240-247.
3. R. S. Blissett and N. A. Rowson, "A review of the multi-

- component utilisation of coal fly ash”, *Fuel*, **2012**, 97, 1-23.
4. S. V. Vassilev and C. G. Vassileva, “A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour”, *Fuel*, **2007**, 86, 1490-1512.
 5. J. P. Brassell, T. V. Ojumu and L. F. Petrik, “Upscaling of zeolite synthesis from coal fly ash waste: Current status and future outlook”, *Zeolite-Useful Minerals*, **2016**, Chapter 1, 3-23.
 6. M. Visa, “Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment”, *Powder Technology*, **2016**, 294, 338-347.
 7. C. A. Rios and D. C. Roberts, “A comparative study if two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolite”, *Fuel*, **2009**, 88, 1403-1416.
 8. D. Mainganye, T. V. Ojumu and L. F. Petrik, “Synthesis of zeolites Na-P1 from South African coal fly ash: Effect of impeller design and agitation”, *Materials*, **2013**, 6, 2074-2089.
 9. S. S. Bukhari, J. Behin, H. Kazemian and S. Rohani, “Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review”, *Fuel*, **2015**, 140, 250-266.
 10. J. Gordon, H. Kazemian and S. Rohani, “Rapod and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwace irradiation”, *Microporous Mesoporous Mater*, **2012**, 162, 3-43.
 11. X. Jie, W. Zhe, W. Deyi, Z. Zhenjia and K. Hainan, “Synthesis of zeolite/aluminum oxide hydrate from coal fly ash: A new type of adsorbent for simultaneous removal of cationic and anionic pollutants”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, 52, 14890.
 12. N. Gupta, V. V. Gedam, C. Moghe and P. Labhassetwar, “Investigation of characteristics and leaching behavior of coal fly ash, coal fly ash bricks and clay bricks”, *Environmental Technology & Innovation*, **2017**, 7, 152-159.
 13. W. M. Soh, J. Tan, J. Y. Heng and C. Cheeseman, “Production of cenospheres from coal fly ash through Vertical Thermal Flame (VTF) process”, *Materials Science Forum*, **2016**, 880, 7-10.
 14. T. Fukasawa, A. Horigome, T. Tsu, A. D. Karisma, N. Maeda, A. N. Huang and K. Fukui, “Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal treatment”, *Fuel Processing Technology*, **2017**, 167, 92-98.
 15. N. Murayama, H. Yamamoto and J. Shibata, “Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction”, *Int. J. Miner. Process*, **2002**, 64, 1-17.
 16. S. S. Nam, M. W. Lee, S. B. Kim, K. W. Lee and M. K. Ko, “Synthesis of various type zeolites from coal fly ash”, *Environ. Eng.*, **2000**, 5, 35-40.
 17. X. Querol, J. C. Umaña, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M. J. Domingo and E. Garcia-Rojo, “Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. examples of potential applications”, *Fuel*, **2001**, 80, 857-865.
 18. Y. Luo, S. Ma, C. Liu, Z. Zhao, S. Zheng and X. Wang, “Effect of particle size and alkali activation on coal fly ash and their role in sintered ceramic tiles”, *Journal of the European Ceramic Society*, **2017**, 37, 1847-1856.
 19. G. S. Simate, N. Maledi, A. Ochieng, S. Ndlovu, J. Zhang and L. F. Walubita, “Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2016**, 4, 2291-2312.
 20. H. S. Shin, C. H. Lee, Y. S. Lee, K. H. Kang, “Removal of heavy metals from aqueous solution by a column packed with peat-humin”, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **2005**, 27, 535-541.