

## 석탄재로부터 2중 기능성 제올라이트 개발을 위한 기초연구

조헌영\*, 차현경, 서정목  
 공주대학교 자원재활용신소재연구센터, 공과대학 화학공학부  
 (hycho@kongju.ac.kr\*)

### Basic Study for Development of Dual-functional Zeolite from Coal Ash

Heon-young Cho\*, Hyen-kyoung Cha, Jung-mok Suh  
 Regional Research Center for New Materials by Recycling,  
 School of Chemical Engineering, Engineering College,  
 Kongju National University  
 (hycho@kongju.ac.kr\*)

#### 1. 서론

화력발전소에서 대량으로 발생하는 석탄재의 재활용성을 높이고 고부가가치화를 도모하기 위하여 제올라이트를 합성하였다. 특히 본 연구에서는 양이온 교환성능이 탁월한 제올라이트에 오르토인산이온( $\text{PO}_4^{3-}$ )과 같은 음이온 제거능력을 동시에 부여하기 위하여, 석탄재로부터 제올라이트를 합성하는 과정에서 염화마그네슘 농도 · 반응온도 · 반응시간을 변화시켜서 처리하였다. 이렇게 합성된 2중 기능성 제올라이트의  $\text{NH}_4^+$ -N과  $\text{PO}_4^{3-}$ -P와 의 제거능력을 인공하수를 사용하여 측정하고 그 결과를 보고한다.

#### 2. 실험 재료 및 방법

##### 2.1 실험 재료

가. 석탄재(BA: Bottom Ash)

석탄재는 서천화력발전소에서 발생하는 저회(bottom ash)를 분쇄하여 No. 200 체 통과분을 시료로 사용하였으며, 국내 석탄재발생 추이 · 화학성분은 표 1~2와 같다.

나. 화학약품

석탄재를 화학적으로 처리하기 위하여 사용한 NaOH,  $\text{MgCl}_2$  등과 같은 약품은 시약급을 사용하였다.

표 1. 국내 석탄회 발생 추이

(단위 : 천톤)

구분		서천	영동	영월	군산	동해	소계	
무연탄	2000년	348	262	181	53	127	971	
	2005년	430	6	-	-	589	1026	

구분		보령	삼천포	여수	태안	하동	당진	영흥도	신규	소계
유연탄	2000년	748	641	141	529	784	493	-	-	3,390
	2005년	803	628	129	800	827	550	880	70	4,687

표 2. 국내 석탄회의 화학성분(2001년 입하실적 기준)  
(단위 : %)

구분	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	lg.loss
F. A.	49.5	29.9	4.7	0.6	0.6	-	3.8	0.1	9.0
B. A.	47.7	25.4	5.7	0.6	0.7	-	3.3	0.1	15.3

\* 영원화력은 1995년도 분석치 임.

## 2.2 실험방법

500 ml 삼각플라스크에 냉각기를 설치하고 BA 100g과 2N NaOH 200 ml를 넣고, 반응온도 100°C에서 1~3시간동안 용해시키고, 숙성 온도 25°C · 시간 20h로 고정하였으며, 결정화 온도 100°C · 시간 1~5h로 변화시켜서, 표3과 같은 실험인자와 수준을 설정하여 직교배열 3인자 3수준(L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)) 실험계획법에 따라서 표4와 같이 실험하였다. 합성된 흡착제는 200ml 증류수로 10회(총2000ml) 세척한 다음, 110°C 오븐에서 완전히 건조하고, 다시 분쇄하여 200 mesh 통과 분을 시료로 사용하였다.

표 3. 실험인자 및 수준

실험인자	수 준			열배치
	0	1	2	
MgCl <sub>2</sub> 농도[M]	0	1	2	1열
용해 시간[hr]	1	3	5	2열
결정화 시간[hr]	1	3	5	4열

표 4. 실험 계획

실험 번호	실험조건			A [M]	B [hr]	C [hr]	BA 100g당 사용량 및 조건			수세 후 pH
	A	B	C				A 처리용액 [N, g]	B 용해시간 [100°C,hr]	C 결정화시간 [100°C,hr]	
1	0	0	0	0	1	1	2.0M NaOH, 200ml	1	1	11.31
2	0	1	1	0	3	3		3	3	11.25
3	0	2	2	0	5	5		5	5	10.95
4	1	0	2	1	1	5	2.0M NaOH, 200ml MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 51g	1	5	9.42
5	1	1	0	1	3	1		3	1	9.38
6	1	2	1	1	5	3		5	3	9.14
7	2	0	1	2	1	3	2.0M NaOH, 200ml MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 102g	1	3	8.81
8	2	1	2	2	3	5		3	5	8.90
9	2	2	0	2	5	1		5	1	8.87

다. 흡착성능 시험방법

BA로부터 합성된 흡착제 200 mesh 통과 분 5g을 50 ml 시험용액에 넣고, 30분 동안 교반하여 흡착 평형을 이루게 한 다음, 여과하여 흡수도를 다음 시험 방법에 따라서 측정하였다.

1) 질소(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)분석

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-NH<sub>3</sub> F. Phenate Method에 따라서, 25mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L 원 용액을 사용하여 분석하였다.

2) 인(PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>-P) 분석

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-P C. Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method에 따라서, 5 mgPO<sub>4</sub><sup>-3</sup>-P/L 원 용액을 사용하여 분석하였다.

3) 요오드 및 메틸렌 블루 흡착 시험

KS M 1802[활성탄 시험 방법]의 액상 흡착 성능 시험 방법에 따라서 시험하였다.

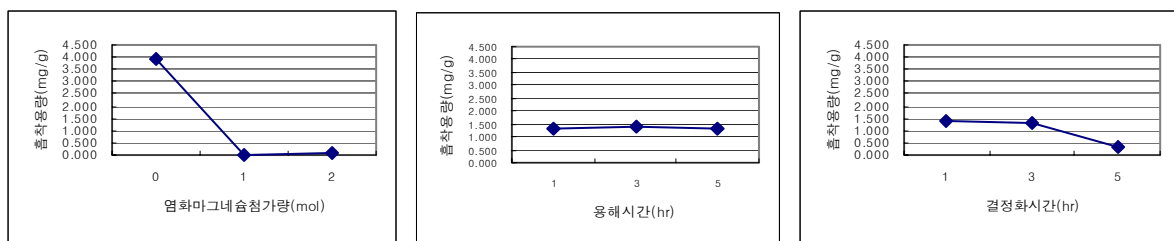
4) XRD 분석

석탄재의 화학처리에 따른 제올라이트 합성 결과를 확인하기 위하여, MgO를 기준시료로 XRD 분석을 하여 제올라이트 합성 정도를 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

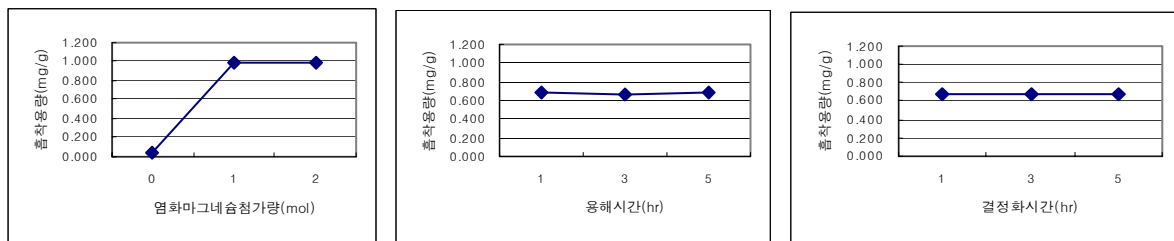
화력발전소로부터 대량으로 발생하는 석탄재 중에서 특히 재활용도가 낮은 저회(bottom ash)를 재활용하여 2중 기능성 흡착제를 암모니아성 질소·올토인산염 음이온·요오드 이온·메틸렌 블루 흡착특성을 실험한 결과는 다음과 같다.

3.1 NH<sup>4+</sup>-N 흡착용량



석탄재로부터 제조한 흡착제의 질소(N) 흡착능력은, 석탄재의 용해시간과 결정화 시간에는 크게 변하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 석탄재를 2.0M NaOH 용액으로 처리 시에 MgCl<sub>2</sub>를 혼합하여 처리하면 질소의 흡착 능력이 거의 상실되는 것으로 나타났다.

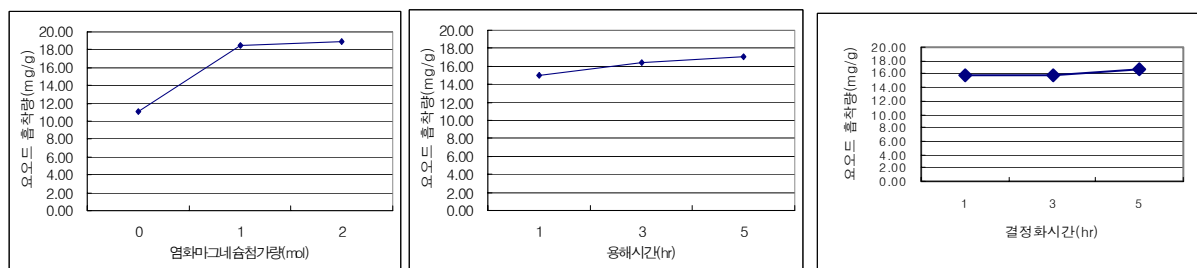
3.2 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 흡착용량



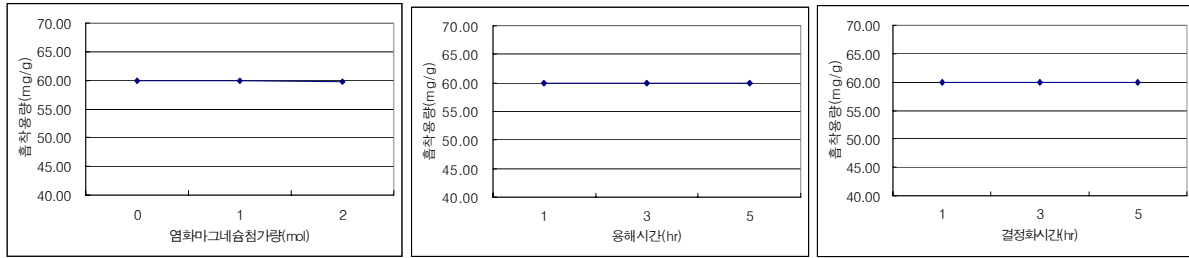
석탄재로부터 제조한 흡착제의 인(P) 흡착능력 또한 석탄재의 용해시간과 결정화 시간에는 크게 변하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 석탄재를 2.0M NaOH 용액으로 처리 시에 MgCl<sub>2</sub>를 혼합하여 처리하면 P의 제거능력이 크게 향상되며, MgCl<sub>2</sub>의 첨가농도는 1.0M 이하면 충분한 것으로 나타났다.

3.3 요오드 흡착용량

석탄재로부터 제조한 흡착제의 요오드의 흡착능력 역시, 석탄재의 용해시간과 결정화 시간에는 크게 변하지 않지만, 석탄재를 2N NaOH 용액으로 처리 시에 1.0M MgCl<sub>2</sub>를 혼합하여 처리하면 요오드 제거능력이 크게 향상되는 것으로 나타났다.

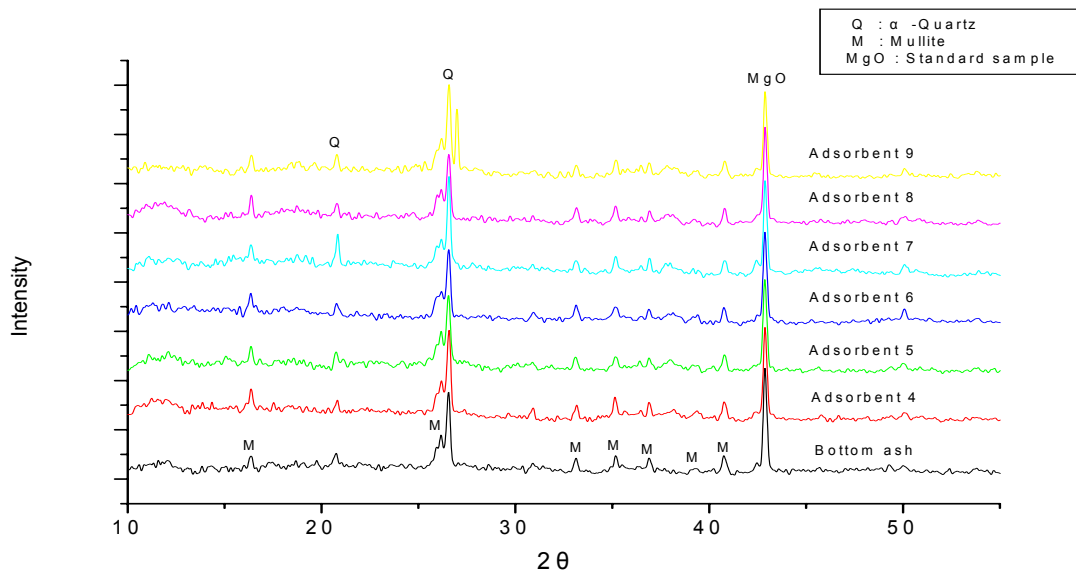


### 3.4 메틸렌블루 흡착용량



석탄재로부터 제조한 흡착제의 메틸렌블루 흡착 능력은, 석탄재를 2N NaOH 용액으로 처리 시에  $MgCl_2$ 를 혼합 처리함에 따라서 변화가 없는 것으로 나타났다.

### 3.5 XRD 분석 결과



석탄재로부터 제올라이트를 합성할 때에, 2중 기능성을 부여하기 위하여  $MgCl_2$ 를 첨가하면, 제올라이트가 합성되지 않는다.

## 4. 결론

석탄재를 2.0M NaOH, 100°C에서 1~5시간 용해하고 결정화하며, 20~24시간 동안 실온에서 숙성시키면 제올라이트 NaP1이 합성된다.

석탄재를 2.0M NaOH 와  $MgCl_2$  용액으로 처리하면, 용액의 pH가 낮아지고, 제올라이트가 합성이 방해되어서 암모니아성 질소 흡착용량이 크게 감소하지만, 인산 이온과 요오드 흡착용량은 크게 향상되며, 합성된 제올라이트의 여과 및 세정 특성이 크게 향상된다.