

석탄재로부터 다기능성 흡착제 개발을 위한 기초연구

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

Basic Study for Development of Multi-functional Adsorbent from Coal Ash

Heon-young Cho*, Jun-ho Oh, 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

화력 발전소에서 대량으로 발생하는 석탄재 중에서 미연 탄소분이 많이 함유된 저회 (bottom ash)를 화학적으로 처리하여, 저회의 주성분인 실리카와 알루미나 성분으로부터 제올라이트를 합성하여 이온교환반응에 의한 암모니아성 질소 흡착력을 부여하고, 저회 중에 약 15%정도 함유된 미연탄소를 활성화하여 활성화탄 흡착 기능을 부여하는 동시에, 염화마그네슘 · 생석회 등을 처리하여 흡착제에 침전반응에 의한 오르토 인산이온 제거 기능을 부가한 다기능성 흡착제를 제조하여, 축산 폐수처리장 · 농어촌 소규모 하수처리장 또는 하수의 고도처리용 흡착제로 활용하고, 이때 발생하는 폐 흡착제를 복합비료용 원료로 재활용하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 흡착제 제조방법

기존에 발표된 문헌들을 참고하면, fly ash(비산회)로부터 제올라이트 A/P형을 합성하는 방법에는 1) 비산회를 직접 제올라이트 원료로 활용하여 다양한 형태의 제올라이트 및 실리카-알루미나계 화합물이 혼재한 합성물을 제조하여 각종 이온들의 흡착제로 활용하는 방법, 2) 비산회로부터 강알칼리 용액을 사용하여 실리카 성분과 알루미나 성분을 용해하여 추출한 다음 부족한 성분인 알루미늄을 첨가하여 제올라이트 4A/P 형을 합성하는 방법이 있다.

본 연구에서는 합성 활성화탄-제올라이트를 하수의 고도처리 및 폐수 처리에서 흡착 제거용으로 활용 할 것을 목적으로 하여, 1)의 방법으로 저회 자체를 원료로 활용하고, 여기에 저회에 함유되어 있는 미연탄소를 염화아연 용액으로 활성화 하여 활성화탄-제올라이트를 개발하고자 하였다.

2.2. 실험계획

500 ml 삼각플라스크에 냉각기를 설치하고 BA 100g과 2N NaOH 200 ml를 넣고, 반응온도 100℃에서 1~3시간동안 용해시키고, 숙성 온도 25℃ · 시간 20h로 고정하였으며, 결정화 온도 100℃ · 시간 1~5h로 변화시켜서, 표1과 같은 실험인자와 수준을 설정하여 직교배열 3인자 3수준 $\{L_9(3^4)\}$ 실험계획법에 따라서 표2와 같이 실험하였다. 합성된 흡착제는 200ml 증류수로 10회(총2000ml) 세척한 다음, 110℃ 오븐에서 완전히 건조하고, 다시 분쇄하여 200 mesh 통과 분을 시료로 사용하였다.

표 1. 실험인자 및 수준

실험인자	수 준			열배치
	0	1	2	
ZnCl ₂ 농도[M]	0	1	2	1열
용해 시간[hr]	1	3	5	2열
결정화 시간[hr]	1	3	5	4열

표 2. 실험 계획

실험 번호	실험조건			A			B			C			수세 후 pH
	A	B	C	[M]	[hr]	[hr]	A 처리용액 [N, g]	B 용해시간 [100℃,hr]	C 결정화시간 [100℃,hr]	A	B	C	
1	0	0	0	0	1	1	2.0M NaOH, 200ml	1	1	1	11.31		
2	0	1	1	0	3	3		3	3	3	11.25		
3	0	2	2	0	5	5		5	5	5	10.95		
4	1	0	2	1	1	5	2.0M NaOH, 200ml ZnCl ₂ , 28g	1	5	5	10.61		
5	1	1	0	1	3	1		3	1	1	10.93		
6	1	2	1	1	5	3		5	3	3	10.95		
7	2	0	1	2	1	3	2.0M NaOH, 200ml ZnCl ₂ , 55g	1	3	3	6.53		
8	2	1	2	2	3	5		3	5	5	6.70		
9	2	2	0	2	5	1		5	1	1	6.69		

2.3. 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(NH₄⁺-N)분석

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-NH₃ F. Phenate Method에 따라서, 25mgNH₄⁺-N/L 원 용액을 사용하여 분석하였다.

2) 인(PO₄⁻³-P) 분석

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-P C. Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method에 따라서, 5 mgPO₄⁻³-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.

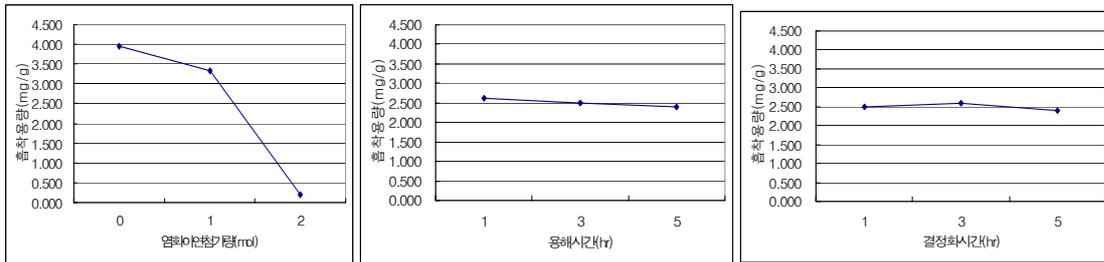
4) XRD 분석

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

3. 실험결과 및 고찰

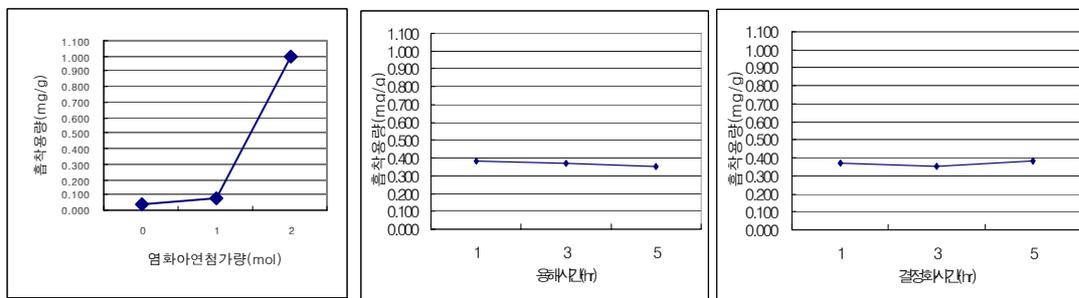
하수로부터 질소와 유기물을 동시에 제거할 수 있는 흡착제를 개발하기 위하여 석탄재를 NaOH 용액으로 처리하여 제올라이트를 합성하는 동시에, 석탄재에 함유된 미연탄소를 활성화하기 위하여 ZnCl₂를 처리 농도 · 시간과 결정화 시간을 변화시키면서 흡착제를 합성하여 각종 이온들에 대한 흡착 시험을 한 결과 다음과 같다.

가. $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 의 흡착특성



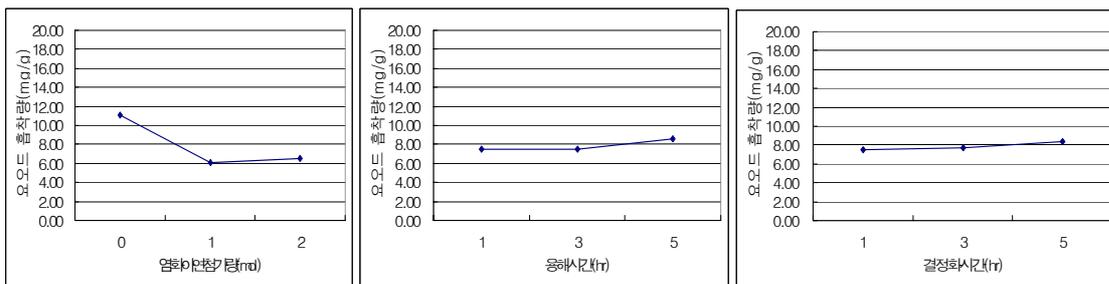
25 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{L}$ 용액에서 석탄재로부터 제조한 흡착제의 질소(N) 흡착능력은, 석탄재의 용해시간과 결정화 시간에는 크게 변하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 석탄재를 2N NaOH 용액과 ZnCl_2 용액으로 처리하면, 염화아연의 농도가 증가함에 따라서 질소의 흡착 능력이 크게 감소되는 것으로 나타났다.

나. $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 의 흡착특성



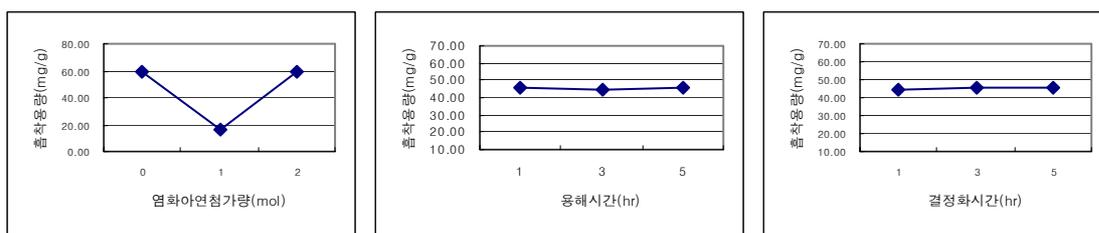
석탄재로부터 제조한 흡착제의 인(P) 흡착능력 또한 석탄재의 용해시간과 결정화 시간에는 크게 변하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 석탄재를 2.0M NaOH 용액으로 처리 시에 2.0M ZnCl_2 용액으로 혼합 처리하면 P의 제거능력이 크게 향상되는 것으로 나타났다.

다. 요오드의 흡착특성



석탄재로부터 제조한 흡착제의 요오드의 흡착능력은 ZnCl_2 처리 농도와 결정화 시간이 증가함에 따라서 감소하지만, 처리시간이 증가하면 요오드 흡착 능력이 증가하는 것으로 나타났다.

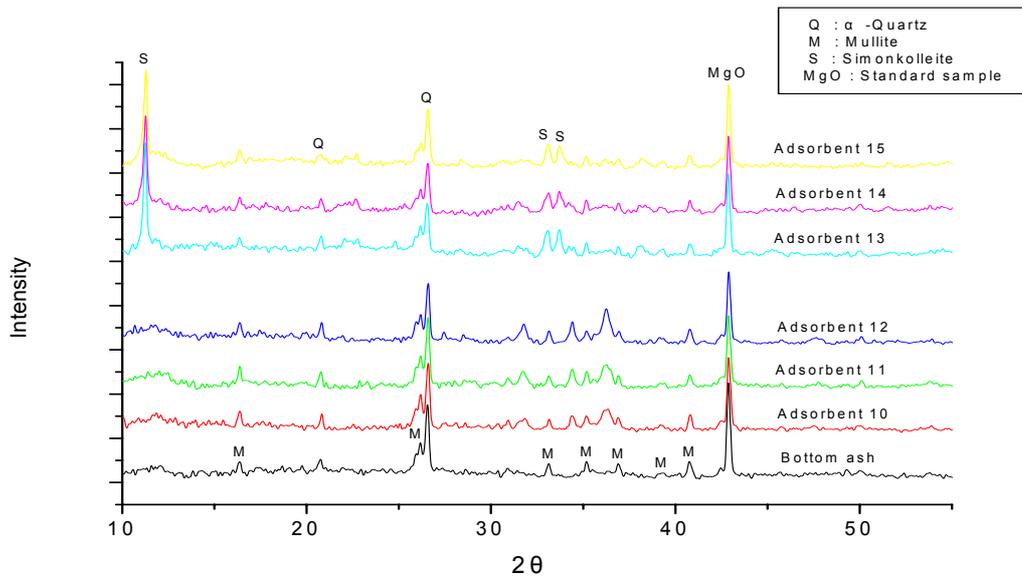
라. 메틸렌블루 흡착특성



석탄재로부터 제조한 흡착제의 메틸렌블루 흡착 능력은, 석탄재를 2.0M NaOH 용액으로 처리 시에 $ZnCl_2$ 를 혼합 처리하면 크게 감소하는 것으로 나타났다.

마. XRD분석 결과

석탄재로부터 다기능성 흡착제를 제조할 경우 2.0 M $ZnCl_2$ 를 첨가하면, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 가 합성되었다.



4. 결론

석탄재를 2.0M NaOH 와 $ZnCl_2$ 용액으로 처리하면, 암모니아성 질소 흡착용량이 감소하지만, 인산 이온 흡착용량이 크게 향상되며, 합성된 제올라이트의 여과 특성이 향상된다.

석탄재를 2.0M NaOH 와 2.0M $ZnCl_2$ 용액으로 처리하면, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 가 생성되어 인산 이온과 메틸렌블루 흡착용량이 1.0M $ZnCl_2$ 로 처리한 것보다 크게 향상된다.