

PE20) 폐석탄회로부터 이산화탄소 흡착을 위한 제올라이트 합성 Synthesis of Zeolite from Waste Fly Ash for CO₂ Adsorption

이 경 미 · 조 영 민¹⁾

경희대학교 환경응용과학과, ¹⁾경희대학교 환경응용화학대학

1. 서 론

현대인의 실내공간 활동 시간 증가로 인해 실내공기질 향상을 위한 관심과 노력이 증대되고 있다. 특히 이산화탄소는 실내공기질을 평가하는데 중요한 척도로 작용한다. 이산화탄소를 포집하는 기술 가운데 흡착공정은 저농도의 이산화탄소 포집에 매우 효과적이며, 비교적 낮은 에너지로 흡착제의 재생이 가능함에 따라 에너지 소비 비용에 있어서도 매우 효과적이다(Naveen et al., 2007). 제올라이트는 3차원 구조의 결정성 물질로 결정과 구성 원자에 따라 고유한 성질을 가지고 있다. 제올라이트의 골격은 실리콘과 알루미늄으로 이루어져 있으며, 양이온 교환능력이 매우 우수하다. 골격의 구성 원자가 달라지면 골격내에서 전자농도가 달라지고 이에 따라 흡착 및 촉매 특성이 달라지게 된다(Masaru et al., 2001). 각종 폐기물 소각 및 화력발전소에서 배출되는 비산재에는 다량의 SiO₂와 Al₂O₃의 결정성 물질이 포함되어 있어 제올라이트성 물질로의 전환이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 폐석탄회 고부가가치 물질로 전환하고자 제올라이트 합성을 시도하였다. 본 연구에서는 보령 화력발전소의 석탄회를 출발물질로 선정하고, NaOH를 적용하여 용융법으로 저농도 이산화탄소 포집용 제올라이트를 합성하였다. 또한 Al-source로 NaAlO₂를 첨가하였다. 제올라이트의 양이온 종류에 따른 흡착 능력을 관찰하기 위하여 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 이용하여 합성된 제올라이트를 이온교환 시킨 후 이산화탄소 흡착 특성을 고찰하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서 사용한 출발물질 보령 화력발전소에서 배출되는 석탄회 입자이며, 합성 반응에 앞서서 입자 크기를 균일하게 하고 탄소 성분 등 불순물을 제거하기 위하여 63 μm의 체로 1차 분리하였다. 체 분리 후 석탄회의 크기는 평균 8.73 μm였으며, XRF 분석에 의한 화학적 조성은 표 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of the test fly ash analyzed by XRF.

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Content(%)	38.49	15.87	14.17	9.59	1.84	1.6	0.93	4.04

본 연구에서의 제올라이트 합성은 기존 수열합성법에 용융법을 추가하는 방식을 적용하였다. NaOH와 fly ash를 일정 비율로 충분히 혼합한 후 550°C 전기로에서 1시간 이상 용융처리시켰다. Si/Al의 비율에 의한 합성 성능 영향을 관찰하고자 Al-source로 NaAlO₂를 첨가하였으며, 이온교환수를 주입하여 상온·상압에서 12시간 동안 반응시켰다. 이러한 aging 단계를 거친 후 슬러리를 12시간 동안 수열합성하였다. 이렇게 합성된 제올라이트를 1 M의 MCH₃COOH(M=K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)와 LiCl 수용액에 1:10의 비율(solid/solution)로 혼합하여 따뜻한 조건에서 24시간 동안 방치함으로써 이온교환을 실시하였다. 합성된 제올라이트의 특성을 확인하기 위하여 XRD, SEM 그리고 BET를 이용하였다. 합성된 제올라이트는 유기 바인더를 첨가하여 pellet 형태로 제조함으로써 충전층 흡착반응기에 적합하도록 1~5 mm의 크기로 완성시켰다. 본 연구에서의 이산화탄소의 시험농도를 3,000 ppm으로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 NaOH/FA의 비율에 따른 결정형태를 관찰한 것이다. R값이 0.5일 경우, 제올라이트 Na-P1이 합성되었으며, 0.8 이상에서는 sodalite가 형성되는 것을 알 수 있다. 제올라이트 합성에서 알칼리는 중요한 반응물질이다. 알칼리 농도가 높아지면 silica와 alumina의 용해도가 높아지고, 또한 제올라이트 구조 유도물질인 Na^+ 이온의 농도도 증가하여 결정화 반응을 촉진하여 합성 속도를 빠르게 한다. 그러나 NaOH의 비율이 매우 높아질 경우 이미 형성되었던 제올라이트 상이 다시 용해되고, sodalite와 같은 더욱더 안정된 결정상을 형성하게 된다. 그러므로 Na-P1 형태의 고순도 제올라이트를 위한 최적의 NaOH/FA의 비율은 0.5인 것으로 나타났다.

그림 2는 합성한 제올라이트 P1에 각각의 양이온을 교환시킨 흡착제의 CO_2 흡착능을 나타낸 결과이다. 석탄회 원시료 입자를 흡착제로 사용하였을 경우 가장 낮은 흡착능을 보이는데, 이는 비표면적이 매우 낮고, 이산화탄소와 화학적으로 결합할 수 있는 물질이 거의 포함되어 있지 않아 흡착을 유도할 수 있는 요인이 극히 적기 때문이다. 또한 이온교환된 양이온의 종류에 따른 흡착량의 차이가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 양이온의 charge density가 강할수록 이산화탄소와의 결합력은 증가하게 된다. 일반적으로 charge density는 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ 순으로 증가하며, 2가 양이온이 1가 양이온보다 더 높은 charge density를 가진다.

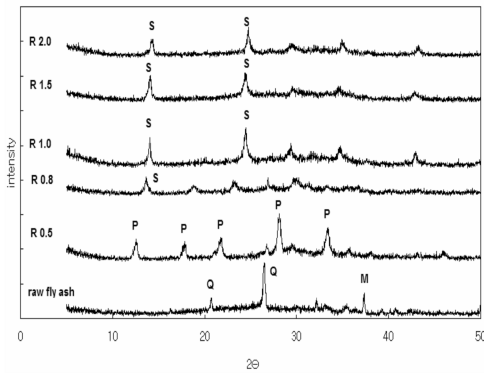


Fig. 1. XRD patterns of samples as NaOH/FA ratio(R) (P: zeolite-Na-P1, Q: quartz, M: mullite, S: hydrosodalite).

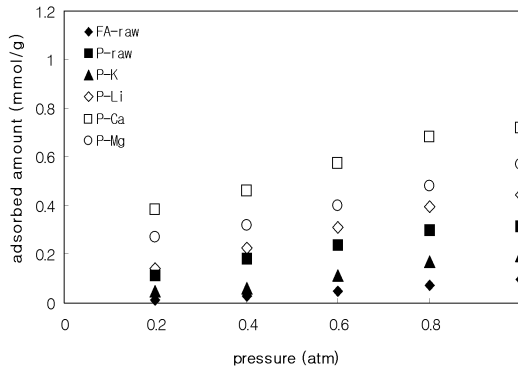


Fig. 2. Adsorbed amount of CO_2 by prepared sorbents.

사 사

본 과제는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과입니다.

참 고 문 헌

- Masaru Ogura, Shin-ya Shinomiya, Junko Tateno, Yasuto Nara, Mikihiro Nomura, Eiichi Kikuchi, and Masahiko Matsukata (2001) Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites, Applied catalysis A: General, 219, 33-43.
- Naveen Konduru, peter Lindner, and Nada marie Assaf-anid (2007) Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with zeolite 13X, AIChE Journal, 53(12), 3137-3143.