J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 10, No. 6, 2001, 29-34
≫ 研究論文 ≪

多重自然落下 空氣分級에 의한 精製石炭灰로부터 뮬라이트 및 제올라이트의 合成

†黃 演*・裵光賢**

*서울産業大學校 材料工學科, **韓國地質資源研究院 資源活用研究部

Synthesis of Mullite and Zeolite from Fly Ash Refined by Multi-Air Classification

†Yeon Hwang* and Kwang-Hyun Bae**

*Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology
**Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

요 약

석탄회 분말을 다중자연낙하법에 의한 공기분급에 의하여 미립 및 조립의 분말로 정제 및 분급한 후 각각의 분말을 사용하여 뮬라이트 및 제올라이트를 합성하였다. 평균 입경이 6.5 μm인 미립 석탄회에 Al_2O_3를 첨가한 후 1450°C 이상의 온도에서 소성하여 뮬라이트 상의 소결체를 얻었다. 평균 입경 56.3 μm인 조립 석탄회를 사용하여 3.5 M NaOH 수용액과 120°C에서 수열 반응시켜 phillipsite 형 제올라이트를 합성하였다. 이와 같은 방법으로 모든 입도의 석탄회 분말을 무기재료의 합성에 이용 할 수 있었다.

주제어: 석탄회, 다중자연낙하법, 입도분급, 뮬라이트, 제올라이트

ABSTRACT

Fly ash powders were refined and separated into fine and coarse size by multi-air classification, and each particle was used for synthesizing mullite and zeolite. Mullite was prepared by sintering the mixture of fine fly ash with mean size of 6.5 μm and Al_2O_3 powder at above 1450°C. Zeolite was synthesized through hydrothermal reaction with coarse fly ash mean size of 56.3 μm in 3.5 M NaOH solution at 120°C. The whole range of particle size can be recycled through size classification into fine and coarse fractions, which are used for syntheses of inorganic materials.

Key words: Fly ash, Multi-air classification, Classification, Mullite, Zeolite, Recycle

1. 서 론

석탄은 수십 년 이내로 임박한 석유 부족시대에 유력한 대체 에너지 자원이다. 그러나 석탄은 연소 시 산화유황, 산화질소, 이산화탄소, 석탄회 등을 배출한다. 석탄회의 일부는 시멘트 등의 원료로 이용되고 있으나 대부분 매립되고 있다. 이러한 폐기물 처리에 관한 문제뿐만 아니라 자원의 재이용이라는 측면에서 석탄회를 사용 가능한 자원으로 전환시키는 것이 매우 중요하게 되었다. 석탄회는 석영과 뮬라이트가 주성분인 무기 물질이므로 석탄회를 재이용하여 부가가치가 높은 무기재료로 전환한다면 상기의 목적을 충분히 달성할 수 있을 뿐만 아니라 나아가 지구상의 광물 자원을 절약하고 원료의 제조 시 발생하는 각종 부산물을 억제할 수 있다.

석탄회와 조성이 비슷한 무기재료로는 제올라이트와 뮬라이트를 들 수 있다. 제올라이트란 "결정성 함수 알루미노 규산염"의 총칭으로 주요 구성 성분으로는 SiO_2, Al_2O_3, H_2O, Na_2O, K_2O, CaO 등이 있다. 기본 구성 단위는 SiO_4-AlO_4 4면체가 되는데, 각 제올라이트에 균일한 크기의 공동과 세공이 형성되어 있어 분

† 2001년 2월 21일 접수, 2001년 11월 23일 수리
† E-mail: yhwang@duck.snut.ac.kr

자 흡착능 및 양이온 교환 특성을 갖는다.[1,2] 뮬라이트는 알루미나-실리카계 화합물로서 $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$의 화학식으로 나타내며, x는 0.17~0.59의 값을 갖는다.[3] 기계적 강도가 우수하고 열충격성, 내열성, 내식성 등의 성질을 갖기 때문에 뮬라이트질 소결체는 이화학용 자기, 로심관, 열전대 보호관, 내화물 등의 고온 재료 및 내열 재료로 이용된다.

이와 같은 고부가가치 무기재료로 전환하기 위해서는 출발 원료인 석탄회의 물성을 조절할 필요가 있는데, 특히 미연소 탄소 입자를 제거하여야 하고 순도 및 입도를 조절하여야 한다. 즉 석탄회의 미연 탄소의 함량, 결정성, 입도, 불순물 등의 제어를 통하여 고부가가치의 무기재료 합성에 이를 수 있다고 판단된다. 본 연구에서는 석탄회 분말을 정제하여 미연 탄소 함량을 낮추고 입도 크기별로 분급한 후 뮬라이트 및 제올라이트 합성에 필요한 기본 조건을 조사하였다. 미립의 정제 석탄회는 뮬라이트의 합성에 이용하고 조립의 석탄회는 제올라이트의 합성에 이용함으로써 모든 입도 크기의 석탄회를 무기재료의 합성에 이용하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 다중자연낙하법으로 2400 rpm의 회전속도로 공기분급하여 평균 입도가 6.5 μm 및 56.3 μm인 석탄회 분말을 사용하였다. 석탄회의 다중자연낙하 공기분급 장치에 관한 자세한 내용은 다른 문헌에 소개되어 있다.[4,5] 분급된 미립 석탄회의 조성을 Table 1 에 나타내었다. 분석된 화학조성에 따라서 부족한 알루미나 분량을 계산한 후 이를 α-Al_2O_3 또는 $Al(OH)_3$ 분말을 사용하여 보충하였다. Al_2O_3 및 $Al(OH)_3$를 3/2-뮬라이트 조성(x=0.25)에 맞게 칭량한 후 플라스틱 용기에서 알루미나 볼을 사용하여 10시간 건식 혼합하였다. 혼합된 분말을 알루미나 도가니에 담아 900°C에서 2시간 유지하여 미연 탄소분을 제거한 후 1100°C~1350°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말을 500 kg/m^2의 압력으로 직경 10 mmΦ인 디스크 형태로 1축 가압 성형한 후 1450°C~1600°C의 온도에서 4시간 소성하였다. 소성 시편의 상을 X-선 분말회절기(XRD)를 사용하여 30 kV, 30 mA의 조건으로 분석하였고, 미세구조는 주사전자현미경(SEM)으로 확인하였다.

분급 후 남은 조립의 석탄회 분말을 사용하여 수열법으로 제올라이트를 합성하였다. 조립의 석탄회의 화학조성은 Table 1 에서 보듯이 미립 분말과 비교하여 SiO_2의 함량이 많고 Al_2O_3가 적은 것을 제외하고는 큰 차이가 없었더. 용량 100 cm^3인 테프론 용기에 석탄회 12.5 g, 3.5 M NaOH 수용액 80 ml를 함께 넣은 후, 승온 시 압력이 새지 않도록 밀폐 시켜서 80°C, 100°C 및 120°C로 승온하였다. 온도가 설정된 온도로 올라간 후 24시간 유지시켜 제올라이트로 반응시켰다. 합성이 끝난 제올라이트 분말은 더운물로 충분히 세척하여 잔류 NaOH를 제거하였다. 제올라이트 상 및 분말의 표면 구조를 XRD와 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 분급 특성

Fig. 1 은 본 실험에서 사용한 공기 분급기의 개략도를 나타낸 그림이다. (a)는 전체 시스템을 나타내며, (b)는 1단계에서 작동하는 싸이클론을 나타낸다. 싸이클론의 공기 투입구를 통하여 석탄회 분말이 유입되는데 싸이클론에 유입된 입자는 회전하는 공기의 원심력에 의하여 외벽으로 이동하게 된다. 이때 크고 무거운 입자는 중력에 의하여 하부로 수거되고 작고 가벼운 입자는 공기층 소용돌이에 의해 다음 단계로 운반된다. 1단계에서 수십 μm 크기의 입자가 15~20%의 수율로 회수되고, 2단계인 백 필터에서는 10 μm 이하의 입자가 80~85% 회수된다. 3단계는 전기집진기로서 백 필터를 투과하는 5 μm 이하의 매우 미세한 입자가 있을 경우 작동시키며 10~15%의 수율을 보이고, 1,2단계는 합하여 85~90%의 수율을 보인다.

Fig. 2 는 각 단계에서 회수된 분말의 미연탄소 함량

Table 1. Chemical composition of coal fly ash used for the experiments (wt%)

Fly Ash	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Ig. Loss
Raw mixture	62.3	24.5	5.1	3.3	1.1	1.2	0.4	1.3	0.1	0.3	6.8
Coarse (2nd step)	63.9	23.6	5.5	2.9	1.2	1.3	0.4	1.2	0.1	0.2	7.7
Fine (3rd step)	56.1	28.0	3.3	4.8	0.9	0.8	0.4	1.5	0.1	0.8	3.2

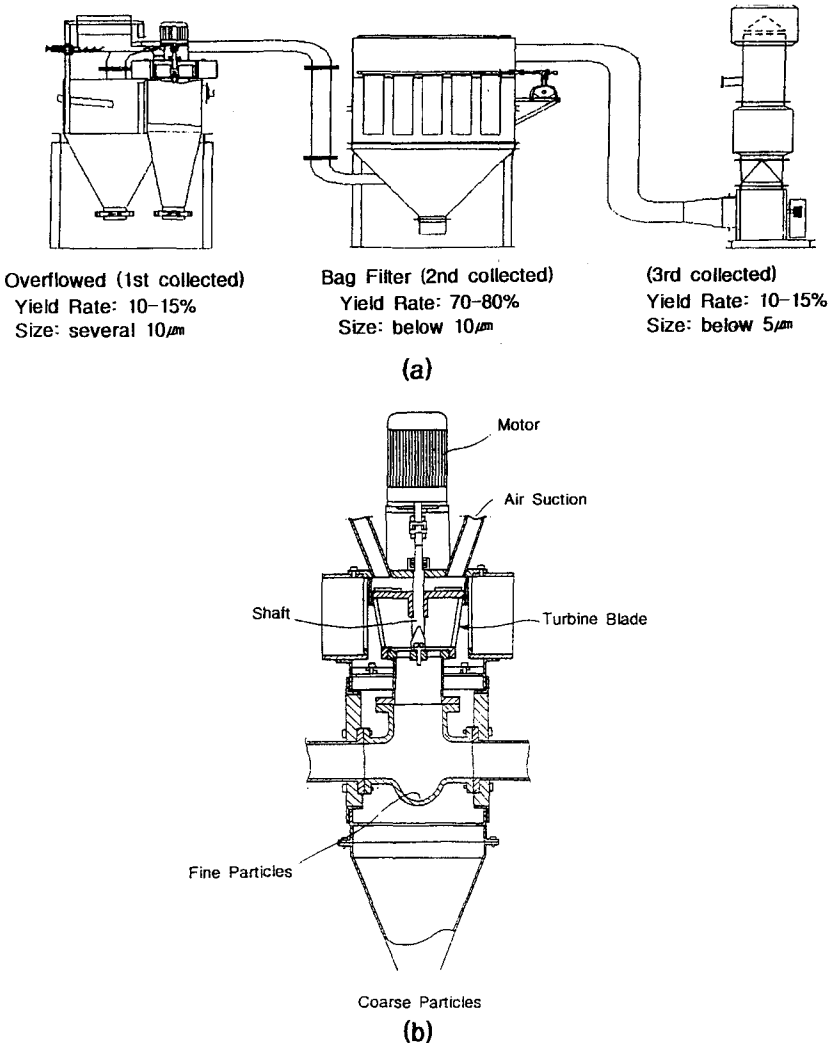


Fig. 1. (a) Schematic diagram of multi-air classification system and (b) cyclone at the first step.

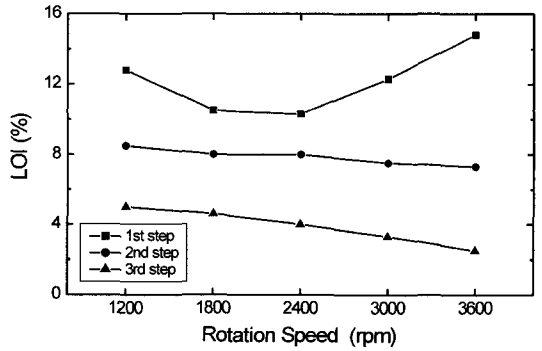


Fig. 2. Unburned carbon content (LOI) of the coal fly ash classified at each step.

을 나타낸 그림으로, 입도가 미립화될수록 미연탄소의 함량이 줄어들어 정제되는 것을 알 수 있다. 이는 석탄회에 함유된 미연 탄소분이 주로 큰 입자 형태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다.[4)]

다중자연낙하 공기분급기의 특징으로는 출발 원료의 입도에 크게 의존하지 않고 10 μm 정도의 입도를 얻을 수 있다는데 있다. 예를 들어 Fig. 3 은 공기 분급기에 의하여 초기 분말입도가 현저히 다른 2종류의 석탄회 분말의 1,2 단계 분급 특성을 나타낸 그림이다. 1단계에서 수거된 조립 분말의 입도가 2가지 석탄회에 대하여 차이가 나는 것은 석탄회의 입자 크기 차이에서 비롯되는 것이다. 그러나 주목할 것은 2 종류의 석탄회

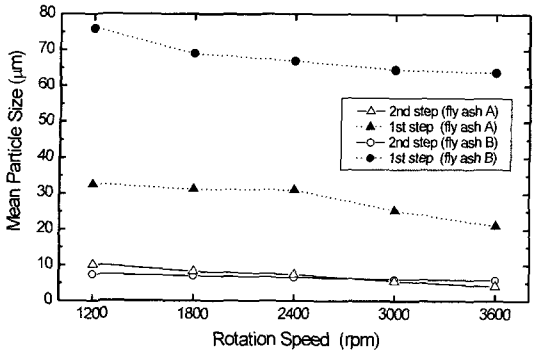


Fig. 3. Particle size variation of the coal fly ash collected at the first and second step by multi air classification.

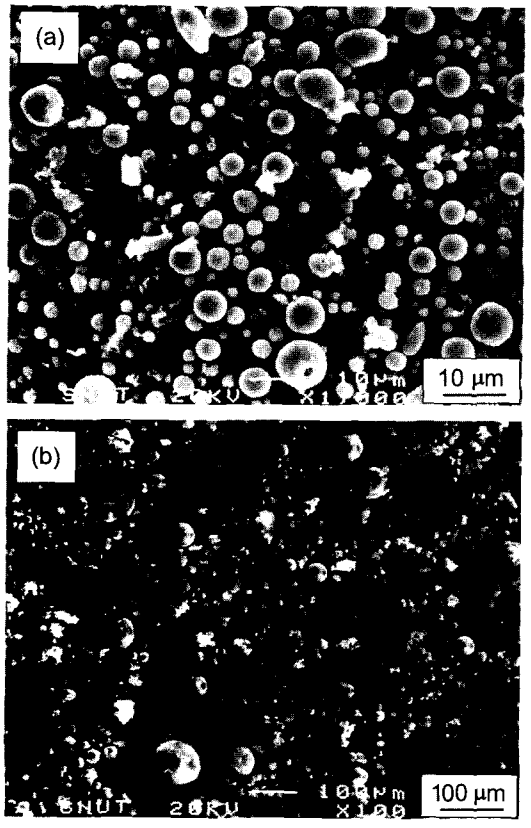


Fig. 4. SEM photographs of (a) fine (collected at 3rd step) and (b) coarse (collected at 2nd step) coal fly ash powders.

의 입도가 크게 다름에도 불구하고 분급 후의 2단계 미립 석탄회 분말은 서로 비슷한 크기를 갖는다는 점이다.

본 연구에서는 2단계 및 3단계에서 수거된 석탄회 분말을 조립 및 미립의 석탄회라 칭하고 각각의 분말을

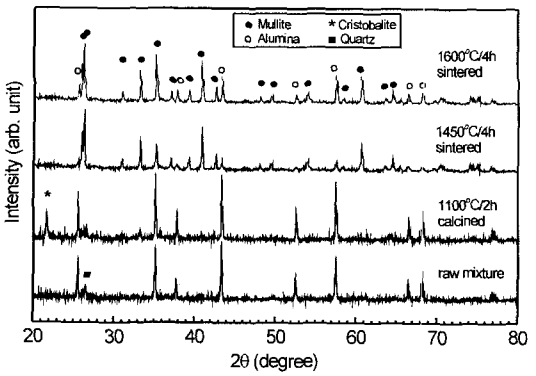


Fig. 5. XRD patterns of Al_2O_3-mixed fly ash powder, calcined powder and sintered body.

제올라이트 및 뮬라이트 합성에 사용하였고, 각 분말의 SEM 사진을 Fig. 4 에 나타내었다.

3.2. 뮬라이트 합성

뮬라이트의 제조는 종래 원료를 혼합하여 분쇄한 분말을 성형 가공하여 고온에서 소성하여 소결체를 제조하던지, 혹은 혼합된 원료를 고온에서 합성한 후 분쇄하여 분말로 제조하는 방법이 있다. 원료로서는 알루미나 실리케이트 광물, 규석, 보크사이트 또는 수산화 알루미늄 등이 사용된다. 석탄회의 주된 상은 뮬라이트와 실리카이므로, 여기에 뮬라이트 조성에 비하여 부족한 알루미나 성분을 첨가하여 소성하면 뮬라이트가 얻어질 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 5 는 Al_2O_3를 첨가한 조성의 혼합 분말, 1100°C 하소 및 1600°C 소성한 시편의 XRD pattern을 나타낸 그림이다. 하소 전의 원료 혼합물은 알루미나, 뮬라이트, 실리카 등의 피크를 보이고 있다. 1100°C~1350°C에서 하소하였으나 뮬라이트화 반응은 거의 진행되지 않았고, 각 하소온도에 있어서 상변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 단 석탄회에 함유되어 있던 quartz 상은 하소 후 고온상인 cristobalite 상으로 전환되어 있음을 알 수 있다.

1100°C에서 2시간 하소한 분말을 사용하여 소성한 결과 1450°C 이상의 온도에서 뮬라이트가 합성되었다. Fig. 5 에서 보듯이 1450°C 및 1600°C에서 4시간 소성한 시편은 뮬라이트 상으로 합성되어 있음을 알 수 있다. 부족한 알루미나를 보충하기 위하여 Al_2O_3 및 $Al(OH)_3$를 사용하였는데, 소성 후 양자의 XRD pattern의 차이점은 발견할 수 없었다. 석탄회의 입도가 큰 분

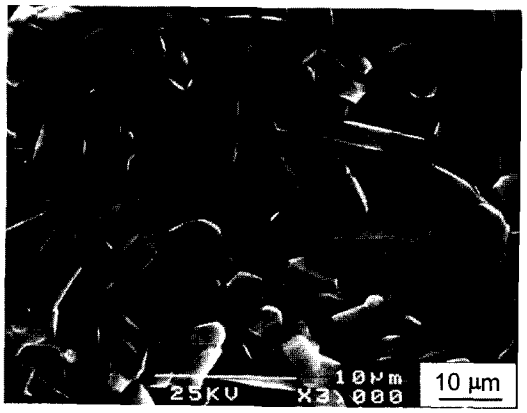


Fig. 6. SEM photographs of the mullite sintered at 1600°C for 4 hours.

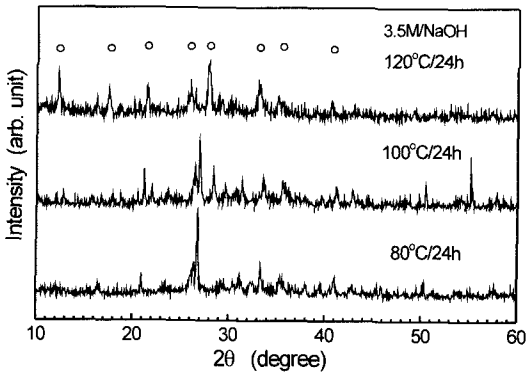


Fig. 7. XRD patterns of hydrothermally synthesized Phillipsite-type zeolite powders in 3.5M NaOH water solution.

말을 사용하여 뮬라이트화 반응을 시킨 경우 1600°C 이상의 고온에서 뮬라이트가 합성되는데 반하여[6] 본 실험의 경우는 평균입경이 6.5 μm인 미립의 석탄회 분말을 사용하였기 때문에 1450°C의 비교적 낮은 온도에서도 뮬라이트가 합성됨을 알 수 있었다.

Fig. 6 은 1100°C에서 하소한 후 1600°C에서 4시간 소성한 소결시편의 SEM 사진을 나타낸다. 소성 밀도는 2.95 g/cm^3 이었다. 미세조직을 보면 각이진 주상 형태의 입자모양을 하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 형상은 철 함량이 많은 조성을 용융하여 뮬라이트를 제조하였을 때 나타나는데,[3] 본 실험에서 사용한 석탄회에도 약 3%의 Fe_2O_3가 함유되어 있어서 주상 형태의 입자로 성장한 것으로 판단된다. 산화철이나 알칼리 성분을 정제하면 고순도의 뮬라이트를 저온에서 합성 가능하리라고 예상되며, 앞으로 연구가 진행되어야할 분야이다.

3.3. 제올라이트 합성

Fig. 7 에 평균입경 56.3 μm인 조립의 석탄회를 3.5M NaOH 수용액에서 24 시간 수열 반응시킨 분말의 XRD pattern을 나타냈다. 반응온도가 100°C 이하인 경우 미반응 석탄회의 피크가 관찰되는 반면에 120°C에서 24시간 반응시키면 phillipsite-type[7,8]의 제올라이트가 수열 합성되는 것을 알 수 있었다. Fig. 8 은 석탄회를 3.5M NaOH 수용액으로 120°C에서 24시간 반응시킨 분말의 SEM 사진이다. Fig. 8(a) 를 보면 분말의 크기는 수 μm에서 수십 μm 까지 다양하였는데, 이는 출발 원료인 석탄회 분말의 입도 분포에 따른

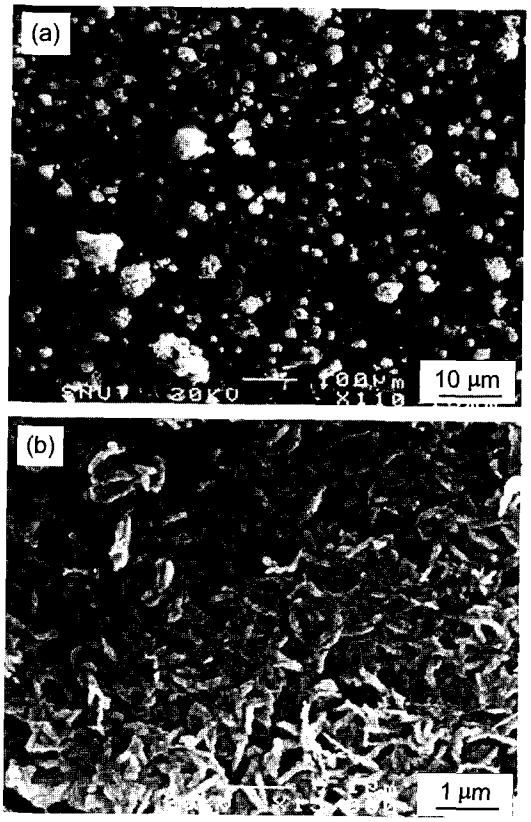


Fig. 8. SEM photographs of zeolite powders synthesized in 3.5M NaOH solution at 120°C. (a) Zeolite powders and (b) surface morphology of the powder.

것이다. Fig. 8(b) 는 제올라이트 분말의 표면 형상인데, 길이가 약 1 μm이고 너비가 약 0.1 μm인 형태로 나타났다.

4. 결 론

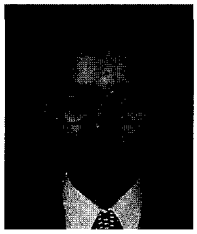
공기분급에 의하여 석탄회 분말을 분급하여 평균 입도가 6.5 μm인 미립 석탄회 및 56.3 μm인 조립 석탄회를 사용하여 뮬라이트 및 제올라이트를 합성하였다. 다중자연낙하법으로 석탄회를 입도별로 미립의 원료로부터 조립의 원료까지 얻을 수 있는데, 미립 원료는 뮬라이트와 같이 합성 온도가 높은 물질의 합성에 이용하고 조립 원료는 수열반응에 의하여 제올라이트화 하여 모든 입도의 석탄회 분말을 무기재료의 합성에 이용 할 수 있었다. 뮬라이트의 경우 석탄회의 화학조성으로부터 부족한 알루미나 성분을 계산하여 Al_2O_3를 첨가한 후 1450°C 이상의 온도에서 소성하면 뮬라이트 상으로 합성됨을 확인하였다. 제올라이트의 경우는 3.5 M NaOH 수용액과 석탄회를 120°C에서 수열 반응시켜 phillipsite 형 제올라이트를 합성할 수 있었다.

참고문헌

1. J. Weitkamp and L. Puppe Eds. : "Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 398-416 (1999).
2. 富永博夫 : "ゼオライトの科學と應用", 講談社, pp. 128-137 (1987).
3. H. Schneider, K. Okada and J. Pask : "Mullite and Mullite Ceramics", John Wiley & Sons Ltd, Chichester, p. 4 (1994).
4. 배광현, 양정일, 손정수, 황 연 : "다중 자연낙하 공기 분급에 의한 석탄회중 미연탄소 제거에 관한 연구", 한국자원리싸이클링학회 춘계학술발표대회, 부경대학교 (1999).
5. K. H. Bae, Y. Hwang and C. H. Park : "Removal of Unburned Carbon from Coal Fly Ash by Froth Flotation and Multi Air Classification Processes", 3rd China-Korea Joint Workshop on Coal & Clean Energy Utilization Technology, Taiyuan, Shanxi, China (2000).
6. 井上俊夫 : "石炭灰を原料としたムライト質燒結體の製造方法", 公開特許公報 平3-122046.
7. T. Henmi : "Chemical Conversion of Colal Fly Ash into Artificial Zeolite and Its Recycling", New Ceramics, No. 7 (1997).
8. Y. Nishikawa, N. Murayama, H. Yamamoto, J. Shibata and K. Ogawa : "Hydrothermal Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash by Using $NaOH/Na_2CO_3$ Solution", Shigen-to-Sozai, 115(13), 971 (1999).

黃 演

- 1992년 서울대학교 무기재료공학과 공학박사
- 1996년 일본무기재질연구소 STA fellowship
- 1999년 한국지질자원연구원 자원활용연구부 선임연구원
- 현재 서울산업대학교 재료공학과 교수



裵 光 賢

- 1983년 상지대학교 자원공학과 공학사
- 1985년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 1994년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 선임연구원