

## 소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A의 합성

### Synthesis of Na-A type Zeolite From Melting Slag

장 영 남 (Young-Nam Jang)\* · 채 수 천 (Soo-Chun Chae) · 배 인 국 (In-Kook Bae) ·  
류 경 원 (Kyung-Won Ryou)

한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Gajeong-dong, 30, Daejeon 305-350, South Korea)

**요약 :** 소각재 용융슬래그를 출발물질로 하여 알카리 조건하에서 활성화시킴으로써 Na-A형 제올라이트를 합성하였다. 합성실험은 스텐레스 철재로 제작된 반응용기를 사용하였다. 출발물질은 슬래그 외에 수정인공합성 공장에서 배출되는 '규산질 수용액'과  $\text{NaAlO}_2$  수용액을 사용하였는데, 전자의 화학조성은  $\text{SiO}_2$  5.7 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$  3.2 wt%이고, 후자는 몰비가  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.2$ 와  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 9$ 의 조건으로 알루미늄 드로스와  $\text{NaOH}$  수용액을 반응시켜 제조하였다. 위에서 언급된 슬래그, '규산질 수용액' 그리고  $\text{NaAlO}_2$  수용액을 혼합시킨 혼성물을 약 80°C에서 7~8시간 반응시키면 Na-A형 제올라이트가 단일상으로 합성되었다. 출발물질의 이상적인 혼합비율은  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 의 몰비가 1.3~1.4 : 0.8~0.9 : 2이었으며 반응용액과 슬래그의 비율은 1 : 7~10 (g/cc)이었다. 합성된 제올라이트의 형태는 균일한 입방형이었으며 입도는 약 1  $\mu\text{m}$ 이었다. 한편,  $\text{Ca}^{2+}$ 이온에 대한 이온교환용량(CEC)은 180~210 meq/100 g이었으므로 통용되는 세제용 제올라이트와 비교하면 약 80% 수준이었으므로 폐수처리나 오염된 중금속처리와 같은 환경처리용으로 사용될 수 있을 것이다.

**주요어 :** 제올라이트, Na-A, 용융슬래그, 열수합성, 양이온교환용량

**ABSTRACT :** Na-A zeolite were synthesized from melting slag of the incinerated ash by the alkaline activation processes. The experiments were performed in stainless steel vessels, with continuous stirring during the reaction periods. The silica-rich solution, a starting material, which was the waste of crystal growth factory, contains 5.7 wt%  $\text{SiO}_2$  and 3.2 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$ . And  $\text{NaAlO}_2$  was made by the reaction of aluminium dross and  $\text{NaOH}$  solution and its molar ratios were  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.2$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 9$ . During the residence time of 7~8 h at 80°C, the mixing of the silica-rich solution,  $\text{NaAlO}_2$  and melting slag yields the production of homogeneous Na-A zeolite. The optimal reactant composition in molar ratio of  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  was 1.3~1.4 : 0.8~0.9 : 2 and mixing ratio of solution and slag was 1/7~10 (g/cc). Synthesized Na-A zeolite has cubic form uniformly and its size ranges about 1  $\mu\text{m}$ .  $\text{Ca}^{2+}$  ion exchange capacity of the Na-A was about 180~210 meq/100 g, corresponding approximately 80% to the commercial detergent builder.

**Key words :** Na-A zeolite, melting slag, hydrothermal synthesis, cation exchange capacity

\*교신저자: crystal@kigam.re.kr

## 서 론

도시 쓰레기의 소각잔류물(비산회재) 내에는 중금속, 다이옥신류와 같은 유해물질이 함유되어 있어 이를 단순 매립할 경우 2차 오염의 가능성이 매우 높다. 또한 폐기물 소각처리시설의 수적 증가로 인해 소각재의 발생량이 급격히 증가하고 있으나, 적절한 처분시설이 없어 방치되고 있으며, 이로 인한 소각장 조업중단사태를 빚고 있다. 그러나 소각잔류물을 용융처리하면, 에너지 소모량은 많지만 유해성 유기물질은 완전히 분해되고 중금속은 슬래그화 과정에서 안정화되므로 유해폐기물의 별도처리 시설, 혹은 위탁처리비용이 필요 없으며, 매립에 따른 2차 환경오염의 가능성이 축소되는 등 장점이 있다.

특히, 소각재를 환원환경 하에서 용융시키면 비중차에 의해 중금속과 Al-Si 계의 산화물은 대부분 분리되며 후자는 활성도가 높은 유리질 이므로 제올라이트를 형성시키기 위한 Al 및 Si 성분의 공급원으로 활용이 가능하다.

제올라이트는 A-형 제올라이트가 최초로 합성된 후, X-형, Y-형, ZSM-5 등 150여 종에 달하는 합성상이 개발되었다(Milton, 1968). 그러나 보다 경제적인 제조법을 개발하기 위해 천연물질 혹은 산업폐기물, 예를 들면, 벤토나이트(Saric *et al.*, 1980), 화산성 유리질 암석(노진환, 1990), 폐유리(장영남 외, 2001), 석탄회(Tanaka *et al.*, 2002, Chareonpanich *et al.*, 2004) 등을 이용한 제올라이트 합성연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 용융슬래그를 이용한 연구는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 자원재활용과 저가의 제올라이트 생산법을 개발하기 위해 용융 슬래그를 출발물질로 사용하여 단일상의 A형 제올라이트 합성을 시도하고 생성된 제올라이트의 형태, 양이온 교환능력 등의 특성을 밝혀 세제용 A-형 제올라이트와 비교하였다.

### 출발물질의 특성

#### 용융슬래그

본 연구에서는 소각재를 약 1400°C, 환원조건하에서 용융시키고 용융체 중에서 상부충만을 채취하여 굽냉시킨 후 분쇄한 300매쉬 이하

의 미분체를 출발물질로 하였다. 슬래그에 대한 X-선 회절분석 결과, 유리질 물질의 전형적인 패턴이 확인되었으며 결정질로서는 석영이 미량으로 함유되어 있었다(그림 1). 용융슬래그의 주요 구성원소의 화학조성은 ICP 및 AAS 법으로 분석하였으며  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 가 약 58 wt%였다(표 1).

#### 규산 소다 용액

수정합성 공장에서 배출되는 액상의 폐기물인 규산소다 용액을 Si 성분의 공급원으로 사용하였다. 이때, 규산소다 용액은 무색투명한 Na-Si계 용액으로써 AAS 및 ICP 법에 의해 분석한 결과,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 각각 5.7%, 3.2%, 10 ppm 함유하고 있었다. 반응실험을 위해 규산소다 용액을 가열하여 부피를 1/3, 1/2, 1/1.5 등으로 감소시키거나 중류수와 혼합함으로써 규산소다 용액의  $\text{SiO}_2$  함량을 각각 약 17, 11, 8, 3.8% 등으로 변화시켰다.

#### 알루미늄산 소다

알루미늄산 소다는 폐기물인 알루미늄 드로스를 10% NaOH 용액과 반응시켜 다음과 같은 반응식에 의해 제조하여 Al 성분의 공급원으로 사용하였다. 이때, 반응물의 몰비가  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.2$  및  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 9$ 가 되도록 평량하였다.



#### 합성방법

합성실험은 Henmi (1987)의 방법을 기초로 하여 다음과 같이 실행하였다. 슬래그, 중류수, 규산 소다 용액을 혼합하고 알루미늄산 소다를 추가한 후, 연속 교반시키며 80~90°C에서 가열하였다. 열원으로는 프로그램 온도조절기(HY-P100)가 장착된 머플형 전기로와 J-type 열전대를 사용함으로써  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 범위 내에서 온도조절이 가능하였다. 또한 반응용기는 1리터 용량의 Ni-합금 스텐레스 재질로 된 것이었으며 교반속도는 150~200 rpm으로 조절하였다.

반응이 끝난 후 반응용기를 실온까지 자연냉

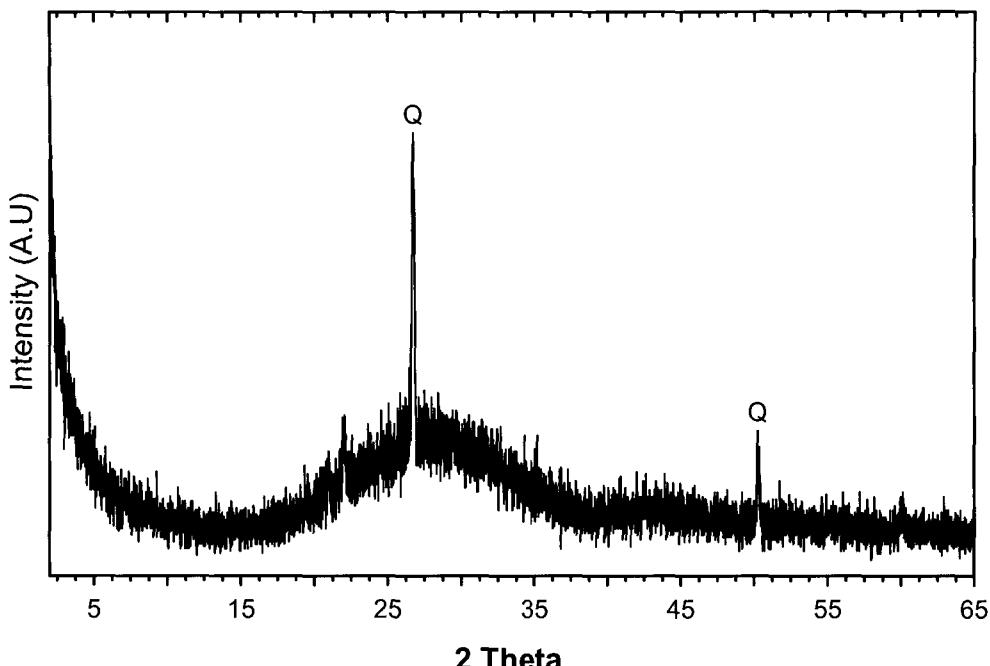


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of melting slag from the incinerated ash.

Table 1. Chemical compositions of melting slag

(Unit : %)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Igloss
36.02	22.45	0.70	16.35	0.78	0.26	6.67	0.31	0.05	0.19	16.01

각시킨 후, 중류수와 함께 20분간 진탕하고 원심분리하는 과정을 반복하여 시료의 pH가 11 이하가 되도록 세척하였다. 최종적으로 씻어낸 시료를 90°C에서 20~25시간 동안 건조하였다.

각 단계별로 합성된 제올라이트는 주로 X-선 회절 분석 및 주사 전자현미경을 이용하여 합성상을 분석하고 결정형태 등의 특성을 파악하였다. 한편, Ca<sup>2+</sup> 이온에 대한 이온교환용량은 EDTA 적정법으로 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 반응의 주요인자

제올라이트를 합성하기 위해 반응용기에 출발물질인 규산 소다 용액(이하, D용액으로 표기), 알루미늄산 소다(이하, L5로 표기), 중류수 그리고 슬래그 등 4가지 출발물질을 혼합하고, 일정한 온도에서 가열하여 결정화시켰다. L5를

전체용액 대비 1.0~2.5 M 첨가하여, Na-Al 이온의 농도를, 그리고 용융슬래그와 전체용액을 1:7~1:13 범위의 비율로 혼합하여 Na-Al-Si의 농도를 변화시켰다. 실험결과를 표 2와 3에 제시하였다.

반응온도 80°C에서, SiO<sub>2</sub>가 3.8 wt% 포함된 용액에 슬래그와 용액의 혼합비율(이하, S/L로 표기함)을 1:7~8로 하고, L5를 1.8~2.0 M으로 혼합하였을 때 비교적 결정도가 양호한 Na-A형 제올라이트가 합성되었다(표 2의 group V). 이때의 혼합용액의 Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> 비율은 1.3~1.4 : 0.8~0.9 : 2으로써 화학양론적 조성에 비해 Na 성분이 과량으로 Al 성분은 부족한 상태이었다. 제올라이트 합성에서 가장 쉽게 형성되는 불순물인 하이드록시 소달라이트 [Na<sub>6</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O] (hydroxysodalite)가 생성되지 않았으며 슬래그가 미반응체로서 잔류하지 않음으로써 단일상으로 Na-A가 형성됨을 확인하였다. XRD 분석결과, 합성된 A형 제올라이

**Table 2.** Experimental results of zeolitization depending on the chemistry of the solution: The starting materials are slag, sodium silicate solution and sodium aluminate

Group No	No	Starting Material	S/L	Aging	T (°C)	hr	R (g)	product	pH	CEC	I
I	21	wg+d62n+1ML5	1/10	-	80	24	37	A+(S)	12.4	157	25
	23	wg+d62n+1ML5	1/7	-	80	48	65	A+(S)+(G)	12.0	-	14
	34	wg+d62n+1.5ML5	1/8	-	80	20	71	A+G	11.9	145	23
	29	wg+d62n+1.5ML5	1/6	-	80	90	84	A+(S)+G	12.2	-	14
II	18	wg+d68n+1ML5	1/10	-	80	48	60	A+S	12.4	-	17
	26	wg+d68n+1ML5	1/6	-	90	48	80	A+S	11.4	-	13
	20	wg+d68n+1.5ML5	1/10	-	80	48	69	A+S	12.3	-	13
	30	wg+d68n+2ML5	1/6	-	85	90	84	A+(s)+G	12.1	-	10
III	40	wg+d61n+1.5L5	1/8	-	80	20	51	A+(G)	11.6	148	25
	17	wg+d61n+1.5ML5	1/10	-	80	48	63	A+S	12.6	-	16
	41	wg+d61n+1.5ML5	1/8	-	90	20	55	A+(G)	11.6	156	25
IV	24	wg+d+0.5L5	1/10	-	80	48	52	P+(S)	12.3	-	-
	39	wg+d+1.5ML5	1/8	-	80	20	45	A+(G)	11.6	165	22
	68	wg+d+2ML5	1/8	7/50	80	15	61	A	13.4	-	16
V	190	d+2ML5	-	-	80	6	41	A	13.4	230	45
	103	wg+d81n+1ML5	1/11	-	80	5	70	P	13.5	-	-
	104	wg+d81n+1.8ML5	1/11	-	80	5	85	A	13.5	175	28
	94	wg+d81n+2.5ML5	1/11	-	80	6	94	A	13.7	190	30
	99	wg+d81n+3ML5	1/11	-	80	5	81	A	13.5	186	30
	109	wg+d81n+2ML5	1/15	-	80	5	75	A	13.5	194	35
	171	wg+d81n+2ML5	1/11	7	80	3	55	A+G	13.5	-	25
	151	wg+d81n+2ML5	1/14	7	80	16	82	A	13.2	181	38
	100	wg+d81n+2ML5	1/13	-	90	5	92	A+S	13.5	195	23
	150	wg+d81n+2ML5	1/13	5	80	5	99	A	13.3	200	38

\* wg: slag, A: A-type zeolite, R: recovery in gram, G: glassy material, S: hydroxysodalite, K: katoite, L5: NaAlO<sub>2</sub> S/L: ratio of slag and liquid. I: intensity of reflection on the diffractogram in arbitrary unit. Parenthesis represents phases with small amount. CEC : cation exchange capacity. d62n, d68n, d61n, d81n and d represent the content of SiO<sub>2</sub> of sodium silicate solution with 17, 11, 8, 3.8 and 5.7 wt%, respectively.

**Table 3.** Experimental results of zeolitization depending on the chemistry of the solution: The starting materials are NaOH solution, slag and sodium aluminate

No	Starting Material	S/L	aging	hr	R(g)	pH	product	I
60	wg+0.3N+1.5L5	1/6	50/1d	7	42	13.0	G+(A+S)+K	7
58	wg+0.3N+1.5L5	1/6	50/1d	7	53	13.0	G+(Q+A)	3
66	wg+0.3N+1.5L5	1/10	50/1d	13	35	13.3	G+(A+S+K)	5
64	wg+0.3N+1.5L5	1/10	50/1d	24	39	13.2	G+(A+K)	12
65	wg+0.3N+1.5L5	1/10	-	24	39	13.2	G+(A+S+K)	5
67	wg+0.3N+2L5	1/10	-	7	29	13.4	G+(S+K+A)	8
42	wg+1N+1L5	1/5	-	15	81	12.9	G+A+(S+K)	10
43	wg+1N+1L5	1/5	25/1d	7	11	13.0	G+A+S+K	11
45	wg+1N+1L5	1/6	50/1d	14	81	12.5	G+A+S+K	9
50	wg+1N+1L5	1/5	50/1d	7	49	13.0	G+A+(S+K)	11
46	wg+1N+1.5L5	1/6	50/1d	15	71	12.4	G+A+S+K	9
35	wg+1N+2L5	1/10	-	48	41	12.0	G+S+K	10
27	wg+2N+1.5L5	1/10	-	48	54	11.2	G+S+K	-
37	wg+2N+2L5	1/10	-	20	45	11.9	G+S+(K)	-
8	wg+3N	1/10	-	6	27	12.3	G+Q	2

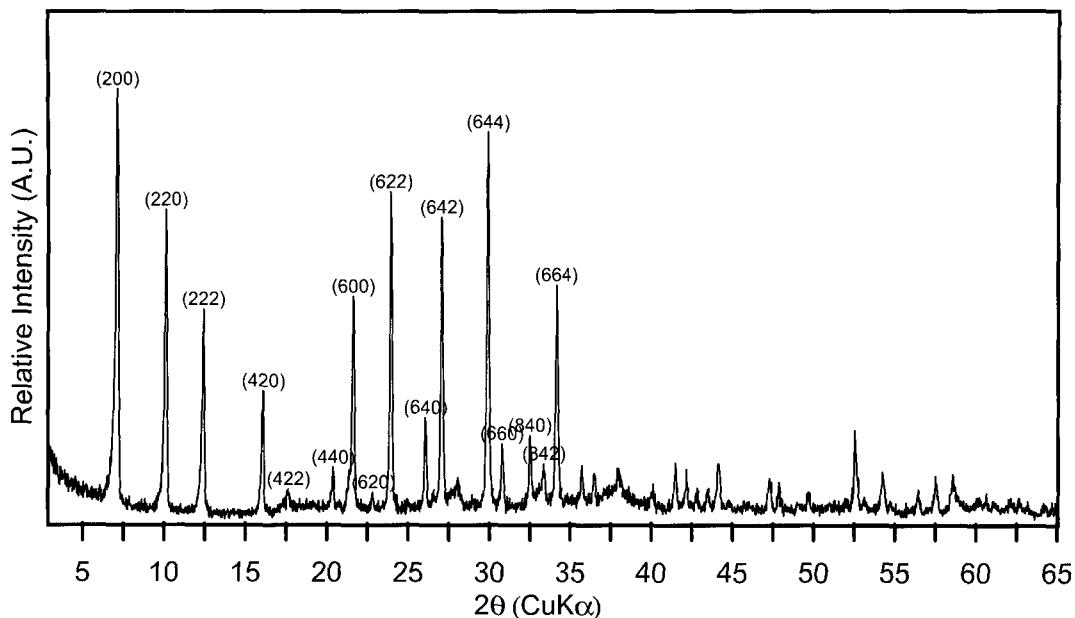


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of A-type zeolite based on melting slag.

트의 단위포 화학식은  $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$  이었으며  $12.27 \text{ \AA}$  (200),  $8.68 \text{ \AA}$  (220),  $7.08 \text{ \AA}$  (222),  $3.70 \text{ \AA}$  (622) 및  $3.27 \text{ \AA}$  (642)의 회절선이 특징적으로 나타났다(그림 2).

그러나 L5의 농도가  $1.5 \text{ M}$  이하이거나(표 2, Group No I, II, III), S/L의 혼합비율이  $1 : 7$  이하로 용액의 함량이 적은 경우(표 2, Group No I, II) 그리고 반응시간이 3시간 이하일 경우에(표 2, Group No. V, No. 171) 유리질 물질이 남아 있어  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 의 비율과 반응시간, 반응온도 등이 제올라이트 합성에 중요한 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 또한, D 용액의  $\text{SiO}_2$  함량이 약  $3.8 \text{ wt\%}$  이하이며 L5 농도가  $1.5 \text{ M}$  이하에서는 결정도가 현저히 낮아지거나 혹은 반응속도가 급속히 감소하면서 P-형 제올라이트가 단일상 혹은 주요상으로 생성되었으며(표 2, Group No. IV, V), 또한 경우에 따라 X-형 제올라이트가 미량으로 나타났다. 반응온도가 높고 알카리도가 높을수록 하이드록시 소달라이트가 불순물로써 쉽게 생성되었다.  $80^\circ\text{C}$  이하에서는 슬래그가 다량 잔류하고 제올라이트의 형성도 불량하였다.

D용액을 사용하지 않은 경우는,  $\text{NaOH}$  용액의 농도 및 L5의 혼합비율과 무관하게 제올라이트의 생성이 매우 불량하였으며, 하이드록시소

달라이트 혹은 카토아이트  $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8]$  가 주 구성성분 혹은 미량으로 슬래그와 공존하였다(표 3). 또한, 이러한 조건에서의 제올라이트 생성은 숙성반응(aging) 여부, 숙성온도 및 숙성시간, 반응시간,  $\text{NaOH}$  용액의 농도와 L5의 혼합비율과 무관하였다.

양호한 A형 제올라이트가 형성되는 합성조건에서 반응시간이 1~3시간 범위에서 A-형 제올라이트의 회절선 강도는 대체적으로 일정하였고 다만 반응시간에 비례하여 유리질 성분이 감소하는 것을 확인할 수 있었다(표 2, Group No. V, No. 171). 또한 4시간 반응 후에는 X-선 회절 및 SEM 관찰결과, 유리질 성분이 제거된 것으로 보였으므로 거의 대부분의 용융 슬래그가 A-형 제올라이트로 전환된 것으로 판단되었다(그림 3). 반응시간 16시간 까지는 A-형 제올라이트가 안정하게 존재하였으며 24시간의 경우는 미량 그리고 48시간일 때는 다량의 하이드록시소달라이트가 생성되었다(표 2, Group No. V 151, Group No. II). 용액에  $\text{NaOH}$ 를 추가로 섞거나 그리고 온도가 높을수록 하이드록시소달라이트 등의 불순물이 발견됨으로써 수화젤법(hydrogelation)의 결과와 매우 유사한 결과를 나타냈다(정필조 외, 1983).



Fig. 3. Scanning electron micrograph Na-A type of zeolite synthesized from melting slag;  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ; reaction time = 6 h.

### 회수량

반응 결과물의 회수량은 슬래그의 입도, S/L 비율, 혼합용액의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{SiO}_2$  함량 그리고 반응시간이 중요한 요소로 작용하였다. 일반적인 반응과 마찬가지로 제올라이트화 반응은 슬래그의 입도가 작아질수록 반응성이 높으므로 회수량이 증가하였는데 슬래그 분말이 대부분 반응에 참여하기 위해서는 325매쉬 이하의 입도가 필요하였다. 슬래그의 입도가 200매쉬 이하인 것을 출발물질로 사용할 때 반응에 참여하지 않고 잔류하는 유리질 슬래그는 제올라이트화 작용이 진행될수록 표면의 용해흔적이 뚜렷하게 관찰되며, 점차적으로 제올라이트에 의해 표면이 코팅되어 가는 것이 확인되었다(그림 4).

또한, 회수량은 혼합용액의  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  비율이 화학양론적 조성에 근접할수록  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{SiO}_2$  함량에 비례하여 회수량이 증가하였다. 즉, L5의 첨가량이 1.5 M 이상에서 2 M까지 증가하면 회수량이 증가하였으나 L5 첨가량이 1 M 이하일 경우 24시간까지 반응시켜도 용액 슬래그가 다량 잔류하고 제올라이트는 거의 생성되지 않았다.

그리고 1~3시간 동안은 반응시간에 비례하여 회수량이 증가하였으나 9~24시간까지 연장하면 회수량은 오히려 점차 감소하는 경향을 나타냈으므로 혼합용액의 종류에 상관없이 4~5시간 이내에 실질적인 제올라이트화 반응은

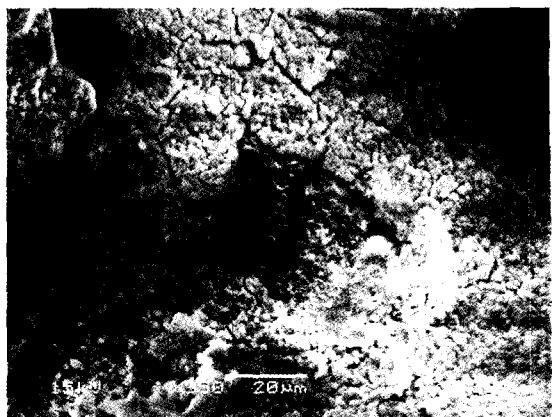


Fig. 4. SEM photograph of zeolitization on the surface of slag.

종료되는 것으로 해석이 가능하였다. 반응물질을 상온에서 1일 동안 숙성시키거나 혹은 종결정을 첨가하여 처리하였을 때 반응후 반응결과물의 회수량과 결정도가 증가하는 경향을 나타내었다.

D용액과 L5 만으로 반응시킨 경우의 회수량에 비해 슬래그를 첨가하면 회수량이 약 2배 정도 증가하였다(표 2, Group No. V, No. 190, 151). 이것은 슬래그가 용액과 반응하여 제올라이트화하는 것을 반증하는 것으로써 고상의 용융슬래그로부터 이온화되는 각 성분은 용액 내에 과포화 상태로 존재하는  $\text{Na}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  이온들과 반응함으로서 이미 생성된 것과 동일 종류의 제올라이트 핵을 형성하거나 혹은 핵의 성장에 기여하는 것으로 판단된다.

### 이온교환용량 및 기타 물리적 특성

$\text{Ca}^{2+}$  이온에 대한 이온교환용량(CEC)을 측정한 결과, 합성된 양호한 A-형 제올라이트의 이온교환용량은 180~210 mg/g 범위이었으며 시판중인 세제용 제올라이트에 비해 약 80% 범위였다(표 2). CEC는 X-선 회절강도, 회수량 그리고 S/L의 비율에 뚜렷한 상관관계를 나타내었다. 또한, 숙성반응을 시키거나 종결정을 첨가하면 CEC가 증가되었으나 16시간 이상의 장기 간일 때는(표 2, Group No. V 151) 감소하는 경향을 나타냄으로써 수화겔법(정필조 외, 1983)에 의한 결과와 일치하였다.

전자현미경 관찰에 의하면 본 연구에서 합성

된 Na-A는 세제용에 비해 큰 차이를 보이고 있다. 세제용 Na-A 제올라이트는 일반적으로 cubo-dodecahedron 형태를 취하는데 본 연구에서 합성된 Na-A는 단독으로 혹은 쌍정 형태를 이루면서 정육면체 형태로 성장하였다(그림 3). 앞에서 언급한 바와 같이, S/L의 비율이 크거나 용액내의  $\text{SiO}_2$  함량과 L5의 첨가량이 감소할수록 결정성장은 점차 불량해졌다. 입자의 크기는 대략  $1\ \mu\text{m}$  내외이었고 입도는 대체로 균질하게 분포하였다.

한편, Na-P형 제올라이트는  $1\ \mu\text{m}$  이하 크기의 미립질 결정으로 구형에 가까운 제올라이트 집합체 형태로 관찰되었다.

반응전 용액의 pH는 12.5이었고 냉각 후에는 13.0~13.4 범위이었으며, 반응 후에는 용액의 알칼리성이 예외 없이 증가하였다.

## 결 론

1) 반응온도  $80^\circ\text{C}$ 에서,  $\text{SiO}_2$ 가 3.8~3.3 wt% 포함된 용액에 슬래그와 용액의 혼합비율을 1:7~8로 하고,  $\text{NaAlO}_2$ 를 1.8~2.0 M으로 혼합하였을 때 비교적 결정도가 양호한 A형 제올라이트가 단일상으로 합성되었다. 이때의 각 성분별 몰비는  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1.3 \sim 1.4 : 0.8 \sim 0.9 : 2$ 였다.

2) 각 성분의 과포화도가 높을수록 A-형 제올라이트의 핵이 형성되기 유리하며, 이온화되어 있는 Si 및 Al 이외에 슬래그의 Si 및 Al 성분이 제올라이트화 반응에 참여함으로써 추가적 원물질(precursor)로 작용될 수 있었다.

3) 반응 결과물의 회수량은 슬래그의 입도, 반응시간, 반응온도, 출발물질의 화학조성이 가장 중요한 요소였다.

4) 합성된 A-형 제올라이트에는 하이드록시 소달라이트 등과 같은 불순물이 없었다.

5) 합성된 A-형 제올라이트의 결정형태는 대체적으로 입방형이었으며 입도는  $1\ \mu\text{m}$  정도였다.

6) 합성된 A형 제올라이트의  $\text{Ca}^{2+}$  이온교환 용량은 180~210으로써 기존의 hydrogel process에 의한 것에 비해 약 80% 수준이었으므로 폐수처리나 오염된 중금속처리와 같은 환경처리 용으로 사용될 수 있을 것이다.

## 사 사

이 연구는 과학기술부 21C 프론티어 사업 산업폐기물 재활용기술개발사업의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

## 참 고 문 헌

- 노진환 (1990) 유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구(1) : Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트의 저온 수열합성. 한국광물학회지, 3, 7-17.  
장영남, 배인국, 채수천, 유경원 (2001) 브라운관의 후면 유리 폐기물을 이용한 제올라이트 합성. 자원환경지질, 34(2), 167.  
정필조, 김종혁, 김진태 (1983) 합성제올라이트 제조 기술개발에 관한 연구. 화학연구소 연구보고서. 151p.  
Chareonpanich, M., Namto, T., Konkachuichay, P., and Limtrakul, J. (2004) Synthesis pf ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. Fuel Proc. Tech., 85, 1623-1634.  
Henmi, T. (1987) Increase in Cation Capacity of Coal Fly Ash by Alkali Treatment. Clay Sci., 6, 277-282.  
Milton, R. M. (1968) Commercial Development of Molecular Sieve Technology, Molecular Sieves. Soc. Chem. Indus., London, 199-203.  
Saric, S., Flis, S., Zajc, A., and Drzaj, B. (1980) Symposium of Technology of Manufacture of Petrolium and Gas, Zadar.  
Tanaka, H., Sakai, Y., and Hino, R. (2002) Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. Mat. Res. Bull., 37, 1873-1884.

2005년 2월 21일 원고접수, 2005년 3월 4일 게재승인.