

산처리한 생활폐기물 용융슬래그의 수열반응 특성

Acid Treatment of Melting Slag and Its Hydrothermal Reaction

이 성 기 (Sung-Ki Lee)¹ · 배 인 국 (In-Kook Bae)^{2*} · 장 영 남 (Young-Nam Jang)² ·
채 수 천 (Soo-Chun Chae)² · 류 경 원 (Kyoung-Won Ryu)²

¹과학기술연합대학원대학교 자원순환공학

(University of Science and Technology, 52, Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Korea)

²한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Gwahang-no 92, Yuseong-gu, Daejeon 305-350 Korea)

요약: 생활폐기물 소각재를 용융시켜 제조한 슬래그에는 제올라이트 합성에 영향을 주는 많은 불순물이 포함되어 있다. 이러한 불순물들은 원하는 제올라이트 합성을 방해하며, 수율과 순도를 저하시킨다. 용융 슬래그에는 특히 Fe₂O₃, FeO 그리고 CaO가 많이 포함되어 있다. 이런 불순물들을 제거하기 위해 염산으로 슬러리의 초기 pH를 1, 3, 5 그리고 7로 하여 각각 처리하였다. 실험결과, 슬러리의 초기 pH가 낮아질수록 SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂ 등의 함량은 증가되었으나, Al₂O₃, FeO, CaO, Na₂O, K₂O, MgO 등의 함량은 감소되었다. 염산처리한 슬래그를 NaOH 용액과 함께 80°C에서 반응시킨 결과, 슬래그, pH 7과 pH 5에서 처리한 시료로부터는 토버모라이트(tobermorite)가, pH 3과 pH 1에서 처리한 시료로부터는 Na-P1형과 Na-X형 제올라이트가 생성되었다. 또한 CaO가 제올라이트 합성을 방해한다는 것을 확인하였다.

주요어: 용융 슬래그, 염산, 토버모라이트, 제올라이트, 수열반응

ABSTRACT: Melting slag generated from municipal-incinerator ash contains lots of impurities which have adverse effects on zeolite synthesis. These impurities are detrimental to zeolite synthesis, and the yield and purity of zeolite was decreased. And thus its performance is lowered. In melting slag, there are lots of components such as Fe₂O₃, FeO and CaO. To remove these impurities, we treated the melting slag with hydrochloric acid at initial pH 1, 3, 5, and 7. After the treatment, the SiO₂, Fe₂O₃, and TiO₂ ratios increased, but the Al₂O₃, FeO, CaO, Na₂O and MgO ratios decreased. We reacted these treated slag in a NaOH solution under hydrothermal conditions at 80°C. The hydrothermal products from the slag and the slag treated at pH 7 and pH 5 were determined to be tobermorite, whereas those at pH 3 and pH 1, Na-P1 and Na-X zeolite respectively. CaO was found to inhibit the synthesis of zeolite.

Key words: melting slag, hydrochloric acid, tobermorite, zeolite, hydrothermal reaction

*교신저자: bae@kigam.re.kr

서 론

도시에서 발생된 생활폐기물을 소각하여 얻어진 소각재에는 다이옥신과 여러 가지 중금속들이 포함되어 있다(Okada *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2005; Kirby and Rimstidt 1993; Sakai and Hiraoka, 2000; Sakai and Miraoka, 1997). 소각재를 약 1300°C의 온도에서 용융시키면 중금속들은 휘발되어 제거되거나 안정화되며, 다이옥신은 분해된다(Jung *et al.*, 2005; Kuo *et al.*, 2004; Sakai and Hiraoka, 2000; Sakai and Hiraoka, 1997; Kawakami *et al.*, 1996). 이렇게 얻은 생성물을 용융슬래그라 하며, 주로 로반재나 잔골재로 이용되고 있다(Osada, 1997). 하지만 소각재를 용융시킬 때, 많은 에너지가 소비되었기 때문에 로반재나 잔골재로 이용하는 것은 경제적이지 못하며 부가가치 향상을 위한 용도개발이 필요하다.

본 연구에서 사용한 용융 슬래그는 도시에서 발생된 생활폐기물로부터 얻어진 생성물이므로 다양한 성분들로 구성되어 있다. 도시소각재 용융슬래그는 다량의 SiO₂와 Al₂O₃를 포함하고 있어 제올라이트로의 전환이 가능하다. 그러나, 다른 화합물들은 제올라이트 합성에서 저해인자로 작용하거나 원치 않는 물질을 생성하여 합성된 제올라이트의 성능을 저하시킨다. 특히, CaO는 제올라이트 합성에서 불순물로 작용하여 제올라이트의 생성을 방해한다는 것이 알려져 있다(Juan *et al.*, 2007; Ojha, 2004).

제올라이트는 선택적 분리, 양이온 교환 등의 기능을 이용하여 분자체, 촉매, 세제용 빌더, 비료 및 환경개선택재료로 이용되고 있다(Breck, 1975; Tominaga, 1987). 이런 제올라이트는 고순도 시약을 사용하여 최초로 합성된 이래(Linde A 제올라이트), X-형, Y-형, ZSM-5 등 150여 종에 달하는 제올라이트가 “hydrogelation”법에 의해 합성되었다(Breck, 1974). 그러나 보다 경제적인 제조법을 개발하기 위해 천연물질 예를 들면, 고령토(Breck, 1974), 벤토나이트(Saric *et al.*, 1980), 할로이사이트(정필조 외, 1990) 등을 이용하여 “clay conversion”법에 의한 제올라이트 합성연구가 활발히 이루어져 왔다. 또한, 석탄회(진지영 외, 1999), 유리폐기물(장영남 외, 2001), 제지 슬러지 소각재(Wajima *et al.*, 2004), 용융슬래그(장영남 외, 2005;

채수천 외, 2005, 이성기 외, 2006) 등의 산업폐기물을 제올라이트 합성에 이용한 연구도 수행되었다.

본 연구에서는 염산으로 pH를 변화시켜 처리한 용융 슬래그의 성분 및 상변화를 관찰하였다. 또한 이 염산처리된 슬래그를 NaOH 용액으로 80°C에서 12~72시간 동안 수열반응시켜 얻어지는 생성물의 특성을 평가한 후, 제올라이트 합성에 CaO가 미치는 영향을 고찰하였다.

실험방법

출발물질

본 연구에서는 서울에 소재한 M 소각장에서 발생한 용융 슬래그를 출발물질로 사용하였다. 용융슬래그에는 제올라이트 합성에 필요한 Al₂O₃와 SiO₂가 각각 10.9%와 26.6% 포함되어 있다(표 1). 하지만 소각재를 용융할 때 용제(flux)로서 고철을 첨가하였기 때문에 용융슬래그는 다양한 철화합물을 포함하고 있다. 용융슬래그는 수냉되었기 때문에 90°C에서 24시간 이상 건조하여 불밀로 분쇄한 후, 200 메쉬(mesh) 이하의 것만 시료로 사용하였다. 용융슬래그에 함유된 불순물을 제거하기 위해 사용된 염산은 동양제철화학(주)에서 구입한 농도 35 wt% 염산이었다. 용융슬래그를 수열반응하기 위하여 사용된 NaOH 용액은 동양제철화학(주)에서 구입한 25 wt% NaOH 용액이었다.

염산처리

용융 슬래그를 염산으로 pH를 변화시켜 처리한 물질의 화학분석 값은 표 2에 나타내었다. 먼저 증류수와 슬래그를 각각 10 : 1의 질량비로 혼합한 후 염산을 첨가하여 슬러리의 초기 pH를 각각 7, 5, 3, 1로 조절하였다. 염산을 첨가한 후 시간이 지나면, pH가 점점 올라가므로 염산을 첨가하는 시간은 30분 이내로 하여 초기 pH값으로 정하였다. 이렇게 만들어진 혼합물을 24시간 동안 실온에서 강하게 교반하였다. 반응 생성물을 원심 분리기로 분리하였다. 분리한 고체는 물로 pH 5 이상이 되도록 수세한 후 90°C 오븐에서 24시간 이상 건조하였다.

Table 1. Chemical analysis of melting slag

Major elements (Chemical analysis) (%)												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ig. loss	Sum
26.6	10.9	19.6	18.9	12.4	3.6	0.7	2.7	0.8	0.7	0.9	3.0	100.7
Trace element (ICP analysis) (%)												
As (ppm)	Cd (ppm)	Cr	Cu	Pb	Zn							
<1	<1	0.37	0.59	0.21	2.42							

Table 2. Chemical analysis of non-treated and acid treated slag

Major elements (Chemical analysis) (%)															
sample name	solid/solution	pH _{ini.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Total	CaO/SiO ₂
S1	1:10	pH 10	26.6	10.9	19.6	18.9	12.4	3.6	0.7	2.7	0.8	0.7	0.9	97.8	0.50
H1	1:10	pH 7	25.7	6.07	18.0	27.7	9.35	1.79	0.57	3.12	0.69	0.53	1.26	94.78	0.39
H2	1:10	pH 5	25.3	6.76	17.7	28.4	9.10	1.76	0.56	3.26	0.68	0.57	1.28	95.37	0.39
H3	1:10	pH 3	33.5	7.60	25.6	12.6	2.91	1.19	0.37	1.12	0.31	0.70	1.58	87.48	0.09
H4	1:5	pH 1	43.2	5.04	25.9	9.59	0.46	0.50	0.05	0.20	0.19	0.78	1.65	87.56	0.01
Trace elements (ICP analysis) (%)															
sample name	solid/solution	pH _{ini.}	As (ppm)	Cd (ppm)	Cr	Cu	Pb	Zn							
S1	1:10	pH 10	<1	<1	0.37	0.59	0.21	2.42							
H1	1:10	pH 7	<1	<1	0.32	0.043	0.012	0.29							
H2	1:10	pH 5	<1	<1	0.32	0.043	0.012	0.28							
H3	1:10	pH 3	<1	<1	0.45	0.036	0.017	0.16							
H4	1:5	pH 1	<1	<1	0.47	0.0057	0.0067	0.10							

NaOH 용액에서의 반응

시판되는 25 wt% NaOH 용액을 물과 1 : 1로 혼합한 후 30분 동안 잘 혼합하여 12.5 wt% NaOH 용액을 만들었다. 염산으로 처리한 용융슬래그는 표 3의 비율로 12.5 wt% NaOH 용액으로 수열반응시켰다. 이때, 반응온도는 약 80°C, 반응시간은 12~72시간으로 하였다. 비교를 위해 염산으로 처리하지 않은 용융슬래그도 동일한 조건에서 수열반응시켰다. 반응이 끝난 후, 생성물은 원심분리기로 고액 분리하였다. 고체생성물은 pH가 12 이하가 되도록 증류수로 세척하여 건조시켰다. 본 연구에서 수행된 공정

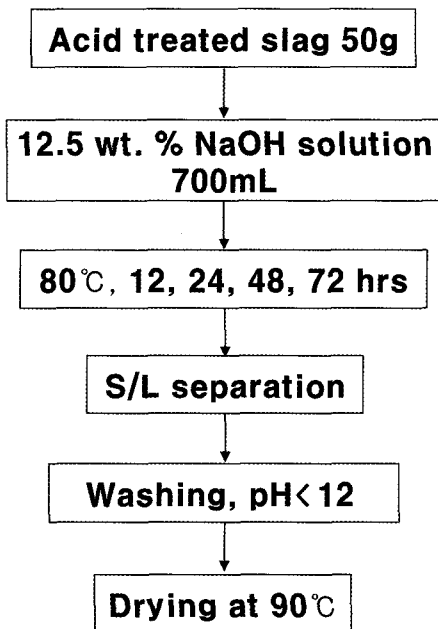
은 그림 1과 같다.

분석방법

출발물질과 생성물의 상은 X-선 회절기(Rigaku, RU-200, CuK α = 1.54178 Å)를 이용하여, 2 θ = 3~65° 범위에서 5°/min의 스캔속도로 측정하여 확인하였다. 용융 슬래그와 산 처리한 생성물에 포함되어 있는 주성분은 습식 화학분석으로 분석하였으며, 미량원소는 ICP-AES (France, Jobin Yvon, Model JY 38 plus)를 사용하여 분석하였다. 또한 SEM (JEOL, JSM-5410)을 이용하여 염산처리한 시료와 NaOH 용액의

Table 3. Reaction of non-treated, treated slag with NaOH solution

sample name	Solid (g)	Solution	Temp. (°C)	Reaction time (h)	Crytalline phase
S11	S1 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	12	tobermorite, magnetite
S12	S1 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	24	tobermorite, magnetite
S13	S1 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	48	tobermorite, magnetite
S14	S1 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	72	tobermorite, magnetite
H11	H1 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	12	tobermorite, magnetite
H12	H1 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	24	tobermorite, magnetite
H13	H1 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	48	tobermorite, magnetite
H14	H1 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	72	tobermorite, magnetite
H21	H2 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	12	tobermorite, magnetite
H22	H2 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	24	tobermorite, magnetite
H23	H2 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	48	tobermorite, magnetite
H24	H2 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	72	tobermorite, magnetite
H31	H3 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	12	Na-X, Na-P1, magnetite
H32	H3 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	24	Na-X, Na-P1, magnetite
H33	H3 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	48	Na-P1, magnetite
H34	H3 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	72	Na-P1, magnetite
H41	H4 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	12	Na-P1, Na-X, magnetite
H42	H4 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	24	Na-P1, Na-X, magnetite
H43	H4 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	48	Na-P1, Na-X, magnetite
H44	H4 50	12.5 wt. % NaOH 700mL	80	72	Na-P1, Na-X, magnetite

**Fig. 1.** The process of NaOH reaction with acid treated slag.

로 수열반응시킨 생성물의 형상을 관찰하였다.

결과 및 고찰

염산처리한 용융 슬래그

용융 슬래그는 SiO_2 , Al_2O_3 그리고 Na_2O 와 같은 제올라이트 합성에 필요한 성분도 포함하고 있지만, CaO , MgO , MnO , Fe_2O_3 , FeO , K_2O 같은 불순물도 상당량 포함되어 있다. 이를 제거하기 위해 염산으로 처리하였다.

표 2는 초기 pH에 따른 슬래그의 조성 변화를 나타낸 것이다. SiO_2 는 pH 7과 5에서 거의 일정하다가 pH 3과 1에서 비율이 증가되었다. Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , MnO 는 pH가 낮아짐에 따라 용해되어 함량이 줄어들었다. 그러나, TiO_2 와 P_2O_5 는 pH가 낮아짐에 따라 비율이 증가되었는데, 이는 TiO_2 와 P_2O_5 가 산에 의해 용해되지 않기 때문으로 생각된다.

미량원소중 Cu, Pb, Zn 등의 비율은 pH 감소에 따라 용해되어 줄어들었지만, Cr의 비율은 증가되었다. As와 Cd는 모든 시료에서 검출한계 미만으로 존재하는 것으로 나타났다.

염산 처리한 용융 슬래그의 XRD 패턴을 그

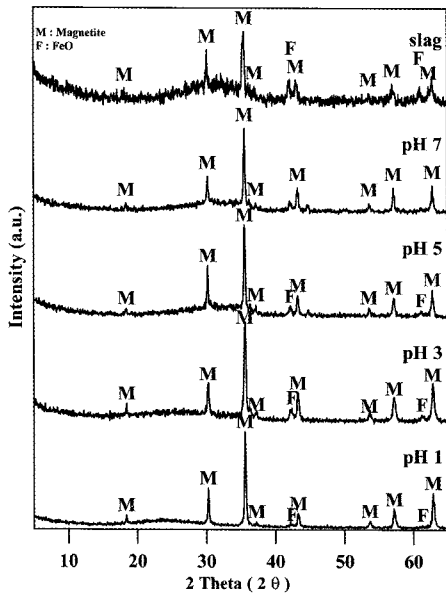


Fig. 2. XRD patterns of non-treated and acid treated slag.

림 2에 나타내었다. 용융 슬래그의 경우, 비정질인 30° 근처의 유리상과 결정질인 자철석(magnetite) 및 FeO가 관찰되었다. 비정질의 패턴은 pH가 낮아짐에 따라 점점 작아졌다. 또한 pH 7

과 5에서 30° 근처에 보이는 돔 형태의 비정질 회절 패턴이 pH 3과 1에서는 25° 근처로 이동하였다. 이는 염산처리에 의해 성분이 변화되는 것으로 판단되며, CaO를 포함한 비정질 유리상이 SiO₂ 위주의 비정질 유리상으로 변화되었음을 보여주는 것으로 보인다. FeO는 pH가 낮아질수록 작아졌지만, 자철석은 낮은 pH에서도 결정성이 뚜렷하였다. 이는 자철석이 낮은 pH에서도 안정하다는 것을 보여주고 있으며, 자철석을 제거하기 위해서는 다른 물리적 및 화학적 방법이 필요함을 알 수 있었다.

그림 3은 용융 슬래그와 염산으로 처리한 용융 슬래그의 SEM 사진이다. pH 7과 pH 5에 염산으로 처리한 시료는 원시료와 유사하게 깨끗한 입자 표면을 보인다. 그러나, pH 3에서 처리한 시료는 표면에 부착된 물질이 관찰되었다. 이것은 반응 초기에 용해된 성분들이 슬러리의 pH가 증가됨에 따라 슬래그 입자 표면에 다시 부착된 것으로 보인다. 이는 용해된 Al³⁺이 pH 3~4에서 안정한 Al(OH)₃를 생성하여 침전된다는 Kragten(1978)의 보고와 일치하고 있다.

pH 1에서 처리된 시료의 표면에서는 염산에 의해 용해된 흔적이 관찰되었다. 이는 표 2에서 여러 성분들의 함량이 많이 줄어들어 나타난

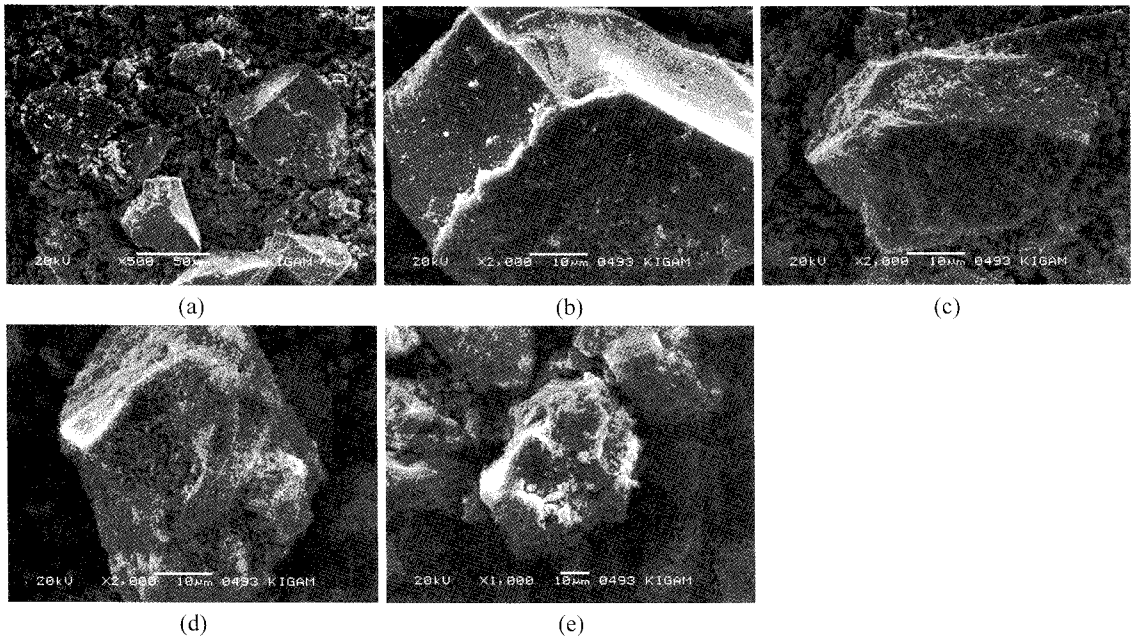


Fig. 3. SEM images of non-treated and acid treated slag (a) S1, (b) H1, (c) H2, (d) H3, (e) H4.

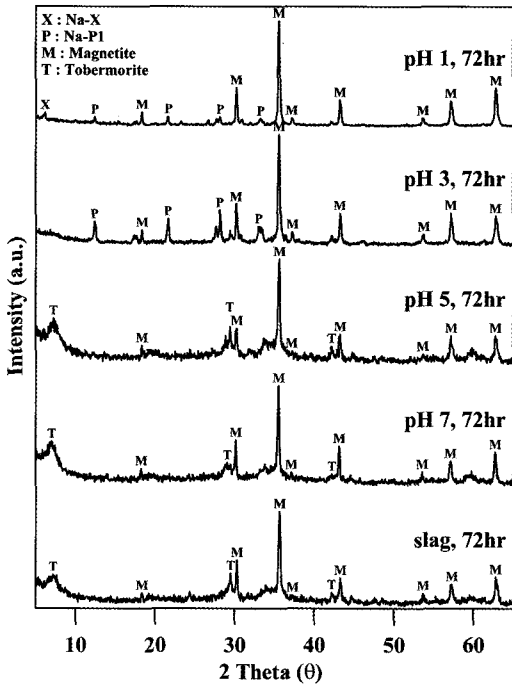


Fig. 4. XRD patterns of non-treated and acid treated slag reacted with NaOH solution (72 h).

결과로 보인다. 또한 칼슘과 알루미늄 화합물이 pH 3 이하에서 용해될 수 있다는 Kragten (1978)의 내용과 일치한다.

염산 처리한 용융 슬래그와 NaOH 용액의 반응

염산으로 처리한 용융 슬래그는 제올라이트 합성에 필요한 Al_2O_3 와 Na_2O 가 제거되고, SiO_2 는 남게 되므로 SiO_2/Al_2O_3 의 비율을 증가되었다. 염산 처리한 용융 슬래그를 NaOH 용액에서 수열 반응시켜 얻은 생성물을 관찰하였다.

그림 4는 염산 처리한 용융 슬래그와 NaOH 용액을 80°C에서 72시간 동안 반응시켜 얻은 생성물의 XRD 패턴이다. pH 3으로 처리한 시료(그림 5)를 제외하고 모든 생성물에서 시간에 따른 XRD 패턴의 차이가 크지 않아 72시간만 나타내었다. 모든 시료에서 자철석의 XRD 패턴이 관찰되었으므로, 저온인 80°C의 NaOH 용액 내에서 수열반응은 자철석에는 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

미처리 용융슬래그, pH 7 및 5에서 산 처리한 슬래그를 수열 반응시킨 결과, 자철석과 토

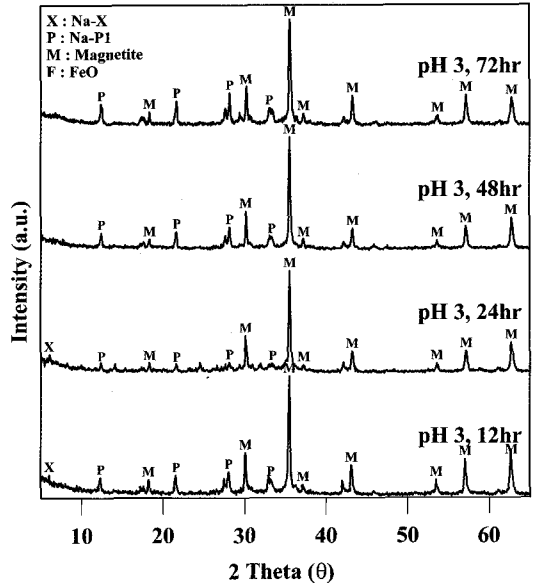


Fig. 5. XRD patterns of acid treated slag (pH 3) reacted with NaOH solution.

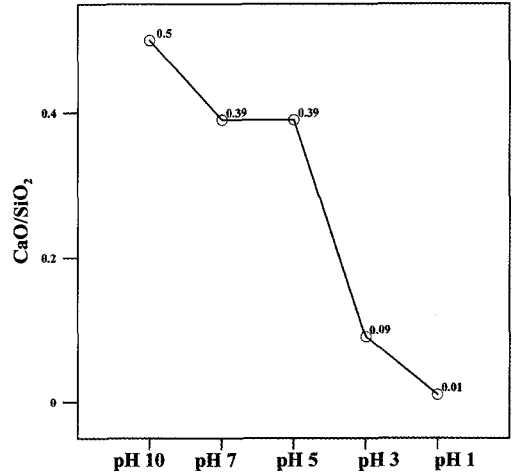


Fig. 6. CaO/SiO₂ ratio change of each samples.

버모라이트(tobermorite)의 결정상이 주로 나타나고 있다. 이것은 이들 시료에 상당량의 칼슘 성분이 포함되어 있기 때문이다. 표 2와 그림 6에 용융 슬래그와 pH별로 염산 처리한 용융 슬래그에서 CaO/SiO₂ 몰비를 나타내었다. 토버모라이트가 생성되는 이론적인 CaO/SiO₂ 몰비는 0.8이다(Fernández, et al., 2006). 그러나 용융 슬래그의 경우 CaO/SiO₂ 몰비가 0.5이고 pH가 낮아질수록 몰비가 감소되어, pH 7과 pH 5에서

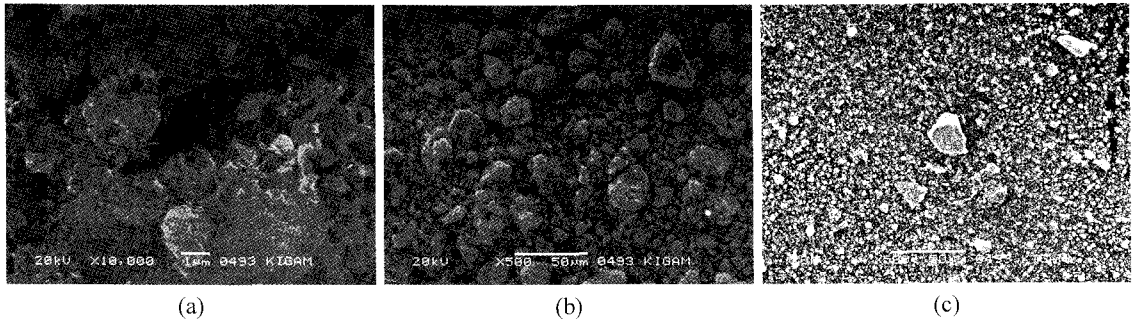


Fig. 7. SEM images of products after hydrothermal reaction with NaOH solution. (a) synthesized tobermorite; (b) S14; (c) H34.

염산 처리한 시료는 CaO/SiO₂ 몰비가 0.39로 되었지만, 토버모라이트가 합성되는 것이 관찰되었다. 따라서 CaO/SiO₂의 몰비가 0.39로 낮은 경우에도 칼슘성분이 존재하면 토버모라이트가 합성됨을 알 수 있었다.

pH 3과 pH 1에서 처리한 슬래그의 CaO/SiO₂ 몰비는 각각 0.09와 0.01로, 이들 시료를 수열 반응시켜 얻은 생성물에서는 토버모라이트가 관측되지 않았다. 이러한 이유는 시료 내에 포함되어 있던 칼슘성분이 산처리에 의해 제거되어 제올라이트의 생성을 촉진하였기 때문으로 생각된다.

또한, 칼슘성분이 다량 포함된 경우에는 Na-P1형과 Na-X형 제올라이트가 생성되지 않았지만, 칼슘성분이 제거됨에 따라 이들 Na-P1형과 Na-X형 제올라이트가 생성되는 것으로 나타나, 칼슘 이온이 Na형 제올라이트의 생성을 방해하는 성분으로 작용한다는 것을 알 수 있다(Juan, *et al.*, 2007; Ojha, *et al.*, 2004; Wajima, *et al.*, 2004).

그림 5는 pH 3에서 염산으로 처리한 슬래그를 원료로 하여 80°C에서 12시간에서 72시간 반응시켰을 때 얻어진 생성물을 XRD로 분석한 것이다. 다른 산처리 시료와 달리 시간에 따른 생성물에 차이가 있었다.

pH 3에서 제조한 슬래그에서는 그림 4에서 나타난 것처럼 토버모라이트의 결정상이 나타나지 않았으며, 12~24시간 정도 수열반응 시켜 Na-X형과 Na-P1형 제올라이트의 결정상이 얻어졌다. 그러나 48시간 이상 반응시키면 Na-P1형 제올라이트만이 생성되었다.

이와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 Na-X형

제올라이트가 생겼다가 사라지는 것은 하종필과 김익진(1999)에 의한 해석처럼, Na-X형 제올라이트는 반응시간이 증가하면 Na-X형 제올라이트가 용해되어 Na-P1형 제올라이트가 생성되기 때문으로 생각된다.

한편 pH 1에서 처리된 슬래그의 경우, Na-P1형과 Na-X형 제올라이트가 동시에 얻어졌다. 따라서, pH 1에서 처리한 슬래그의 수열반응조건을 제어함으로써 Na-P1형 또는 Na-X형 제올라이트를 만들 수 있을 것으로 보이며, 이에 대한 연구가 더 필요하다.

그림 7은 미처리 슬래그, pH 7~1에서 처리한 슬래그를 가지고 수열합성으로 만든 물질의 SEM으로 촬영한 결과를 보인 것이다. 슬래그(S1 계열), pH 7 시료(H1 계열) 그리고 pH 5 시료(H2 계열)에서는 토버모라이트 결정상이 보였고 그림 7(a)와 같다. 슬래그, pH 7 시료 그리고 pH 5 시료 모두에서 입자들의 크기가 많이 작아졌으며, NaOH 용액에 의해 Si, Al, Ca 등의 성분이 용해되었기 때문으로 보인다(그림 7(b)).

pH 3과 pH 1에서 처리한 경우는 그림 3에서 본 SEM 사진과 달리 모든 생성물의 입자 크기가 많이 작아졌다(그림 7(c)). 마찬가지로 NaOH 용액에 의해 Si, Al 등이 용해되어 제올라이트 합성에 관여된 것으로 보인다. 하지만 Na-P1형과 Na-X형 제올라이트의 결정상은 결정성이 낮아 관찰하기는 어려웠다.

결론

생활폐기물 소각제로부터 제조한 용융 슬래

그를 염산으로 처리하여 성분과 상변화를 관찰하고 처리한 슬래그를 NaOH 용액과 수열반응시킨 결과는 다음과 같다.

산처리에 의해 여러가지 성분들이 제거되어 XRD 상의 결정성은 미약하였고, 토버모라이트를 제외하고 Na-P1형과 Na-X형 결정은 SEM으로 관찰되지 않았다. 하지만 NaOH 용액과 반응시킴으로써 Na-P1형, Na-X형 제올라이트의 합성 가능성을 확인하였고, 부족한 성분을 보충한다면 결정성이 우수한 제올라이트를 얻을 수 있을 것이다.

1) 용융 슬래그의 주 결정상은 유리질, 자철석 그리고 FeO였는데, 염산으로 pH를 감소시키자 비정질의 패턴이 30° 부근에서 25° 부근으로 이동되었고, FeO는 감소되었으나, 자철석은 그대로 남아있었다.

2) 염산으로 처리한 슬래그에서, pH가 낮아짐에 따라 SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, P₂O₅ 등의 비율은 증가되었고, Al₂O₃, FeO, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, MnO 등의 비율은 감소되었다. Cu, Pb, Zn은 감소하였고 Cr은 증가되었다. As, Cd는 검출한계 미만이었다.

3) 산처리된 용융 슬래그를 관찰한 결과, pH 7에서 처리한 시료와 pH 5에서 처리한 시료는 원래의 용융 슬래그 형태와 크게 다르지 않았고, pH 3에서 처리한 시료는 용해된 Al³⁺가 표면에 재결정화된 Al(OH)₃가 부착되어 있었으며, pH 1에서 처리한 시료는 성분의 용해흔적이 보였다.

4) 염산으로 처리한 슬래그와 NaOH 용액을 반응시켜 XRD를 측정한 결과, 산처리하지 않은 용융 슬래그의 수열반응 생성물과 pH 7 및 pH 5에서 처리한 수열반응 생성물에서는 자철석과 토버모라이트의 XRD 패턴이 나타났다. 그러나, pH 3과 pH 1에서 처리한 슬래그의 수열반응 생성물에서는 Na-P1, Na-X 그리고 자철석의 XRD 패턴이 관찰되었다.

5) 슬래그 수열반응 생성물, pH 7 및 pH 5에서 처리한 슬래그의 수열반응 생성물은 SEM에서 토버모라이트 결정을 관찰하였지만, pH 3과 pH 1에서 처리한 슬래그의 수열반응 생성물에서는 결정성이 낮아 SEM에서 Na-P1형과 Na-X형 제올라이트 결정을 관찰할 수 없었다.

6) 슬래그에 CaO가 존재하는 경우에는 제올라이트는 생성되지 않았으나, CaO가 제거된 시

료에서는 Na-P1형과 Na-X형 제올라이트가 생성되어 칼슘 성분이 Na형 제올라이트의 생성을 방해한다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 자원재활용기술개발사업의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사의 뜻을 표한다.

참고문헌

- 이성기, 배인국, 장영남, 채수천, 류경원 (2006) 도시 소각재 용융슬래그로부터 P형 제올라이트 합성. 한국광물학회지, 19(1) 7-14.
- 장영남, 배인국, 채수천, 류경원 (2001) 브라운관 후면유리폐기물을 이용한 제올라이트 합성. 한국자원환경지질학회지, 34(2), 167-173.
- 장영남, 채수천, 배인국, 류경원 (2005) 소각재 용융 슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A의 합성. 한국광물학회지, 18(1), 11-17.
- 정필조 외 (1990) 한국산 할로사이트로부터 세제보조용 제올라이트 제조법. KR 90-1488.
- 진지영, 문희수, 장영남 (1999) 석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성. 자원환경지질학회지, 32, 575-584.
- 채수천, 장영남, 배인국, 윤도우, 이성기, 류경원 (2005) 청라도시소각장 용융슬래그로부터의 Na-A형 제올라이트 합성. 한국지질자원연구원 논문집, 9(4), 14-23.
- 하종필, 김익진 (1999) NaX zeolite의 결정화에 Seed-fid에 따른 영향. 한국세라믹학회지, 36(10), 1048-1055.
- Breck, D.W. (1974) Zeolite Molecular Sieves. John Wiley and Sones, New York, 313-320.
- Catalfamo, P., Patane, G., Primerano, P., Di Pasquale, S. and Corigliano, F. (1994) The presence of calcium in the hydrothermal conversion of amorphous alminosilicates into zeolite: Interference and removal. Materials Engineering, 5, 159-173.
- Fernández, R., Cuevas, J., Sánchez, L., Vigil de la Villa, R. and Leguey, S. (2006) Reactivity of the cement-bentonite interface with alkaline solutions using transport cells. Applied Geochemistry, 21, 977-992.
- Juan, R., Hernández, S., Manuel Andrés, J. and Ruiz, C. (2007) Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. Fuel, 86, 1811-1821.
- Jung, C.H., Matsuto, T. and Tanaka, N. (2005)

- Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste (MSW). *Waste Management*, 25, 3, 301-310.
- Kawakami, I., Esaki, M., Tetsuyama, I. and Sumitomo, M. (1996) Immobilization of fly ash from MSW incinerators and ash-melting furnaces. *Waste Management*, 16, 5-6, 483-489.
- Kim, K.H., Seo, Y.C., Nam, H., Jung, H.T., You, J.C., Kim, D.J. and Seo, Y.C. (2005) Characteristics of major dioxin/furan congeners in melted slag of ash from municipal solid waste incinerators. *Microchemical Journal*, 80, 2, 171-181.
- Kirby, C.S. and Rimstidt, J.D. (1993) Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 652-660.
- Kragten, J. (1978) *Atlas of Metal-ligand Equilibria in Aqueous Solution*. Ellis Horwood Limited, Chichester.
- Kuo, Y.M., Lin, T.C. and Tsai, P.J. (2004) Metal behavior during vitrification of incinerator ash in a coke bed furnace. *Journal of Hazardous Materials*, 109, 1-3, 18, 79-84.
- Ojha, K., Pradhan, N.C. and Samanta, A.N. (2004) Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Mater Sci B* 27 (6) 555-564.
- Okada, T., Tojo, Y., Tanaka, N. and Matsuto, T. (2007) Recovery of zinc and lead from fly ash from ash-melting and gasification-melting processes of MSW - Comparison and applicability of chemical leaching methods. *Waste Management*, 27, 1, 69-80.
- Osada, M. (1997) Direct melting process for MSW recycling. *Studies in Environmental Science*, 71, 73-78.
- Sakai, S.I. and Hiraoka, M. (1997) Overview of MSWI residue recycling by thermal processes. *Studies in Environmental Science*, 71, 1-12.
- Sakai, S.I. and Hiraoka, M. (2000) Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes. *Waste Management*, 20, 2-3, 249-258.
- Saric, S., Fils, S., Zajc, A. and Drzaj, B. (1980) Symposium of technology of manufacture of petrol and gas, Zadar.
- Tominaga, H. (1987) "Sciences and applications of zeolite," Kodansha, 128 (in Japanese).
- Wajima, T., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O. and Nishiyama, T. (2004) The synthesis of zeolite-P, Linde Type A, and hydroxysodalite zeolites from paper sludge ash at low temperature (80°C) : Optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis. *American Mineralogist*, 89, 1694-1700.
-
- 2007년 11월 26일 원고접수, 2007년 12월 12일 게재승인.