

정수슬러지를 이용한 제올라이트의 합성 및 특성연구

고현진¹, 고용식^{2,*}

¹신성대학교 6차산업지원연구소
31801 충남 당진시 정미면 대학로 1
²신성대학교 화장품신소재학과
31801 충남 당진시 정미면 대학로 1

(2020년 9월 27일 접수; 2020년 11월 6일 수정본 접수; 2020년 11월 6일 채택)

Synthesis and Characterization of Zeolite Using Water Treatment Sludge

Hyun Jin Ko¹, and Yong Sig Ko^{2,*}

¹Institute of Sixth Industry, Shinsung University
1 Daehack-ro, Jungmi-myun, Dangjin-city, Chungnam, 31801, Korea
²Department of Cosmetics and Advanced Material Sciences, Shinsung University
1 Daehack-ro, Jungmi-myun, Dangjin-city, Chungnam, 31801, Korea

(Received for review September 27, 2020; Revision received November 6, 2020; Accepted November 6, 2020)

요 약

정수슬러지를 이용하여 제올라이트(zeolite)를 수열합성하고, 제올라이트의 결정화에 대한 반응온도, 반응시간, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비의 영향을 살펴보았다. 제조한 제올라이트의 결정구조, 물성 및 열적 특성은 각각 X-선 회절분석, FTIR, BET 질소흡착 및 TGA로 분석하였다. 제올라이트의 흡착성능을 조사하기 위해 암모니아성 질소, 중금속이온 및 TOC 제거효율을 측정하였다. 정수슬러지의 주성분은 Al_2O_3 와 SiO_2 로서 각각 28.79%와 27.06%를 나타내었으며, 제올라이트 합성을 위한 실리카 및 알루미나 원료는 정수슬러지 이외에 어떠한 화학원료도 추가로 첨가하지 않고 합성을 진행하였다. 정수슬러지를 이용하여 제조한 제올라이트는 A형 제올라이트의 구조를 나타내었으며, 반응기질의 조성을 $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.6\text{SiO}_2-65\text{H}_2\text{O}$ 으로 하고, 반응온도 90 °C, 반응시간 5시간, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비가 1.3인 경우에 가장 높은 결정성을 나타내었다. 합성 제올라이트의 비표면적은 $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로서 상업용 제올라이트 A 보다 높게 나타났다. 합성 제올라이트의 암모니아성 질소(NH_4^+) 제거율은 3시간 반응한 경우 68%를 나타내었으며, 제올라이트의 Pb^{2+} 및 Cd^{2+} 이온에 대한 흡착실험 결과 제거율은 각각 99.1% 및 99.3%를 나타내었다. 이는 제올라이트의 격자 내에 존재하는 Na^+ 이온과 Pb^{2+} 및 Cd^{2+} 이온 간의 원활한 이온교환이 이루어졌음을 나타낸다. 300 ppm 부식산 용액에 제올라이트의 첨가량을 변화시켜 3시간 동안 흡착실험을 수행한 결과 제올라이트 5 g을 첨가한 경우 TOC 제거율이 83%로서 가장 높게 나타났다.

주제어 : 제올라이트, 정수슬러지, 수열합성, 흡착특성, 물성조사

Abstract : Zeolite was synthesized hydrothermally using the water-treatment sludge, and the effects of various synthesis parameters like reaction temperature, reaction time, and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio on the crystallization of zeolite were investigated. Crystal structure, physical property, and thermal stability of zeolite crystals were characterized by X-ray powder diffraction, FTIR spectroscopy, BET nitrogen adsorption, and TGA measurements. The removal efficiencies of nitrogen in ammonia, heavy metal ions, and TOC were calculated to evaluate zeolite's adsorption capacity. The primary chemical composition of water-treatment sludge was 28.79% Al_2O_3 and 27.06% SiO_2 . The zeolites were synthesized by merely employing the water-treatment sludge as silica and alumina sources without additional chemicals. Zeolite crystals synthesized through the water-treatment sludge were confirmed as an A-type zeolite structure. Zeolite A had the highest crystallinity obtained from a gel with the molar composition $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.6\text{SiO}_2-65\text{H}_2\text{O}$ after 5 h at a temperature of 90 °C. The specific surface area of zeolite obtained was $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ysko@shinsung.ac.kr; Tel: +82-41-350-1243; Fax: +82-41-350-1245

doi: 10.7464/ksct.2020.26.4.263 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

which was higher than commercial zeolite A. The removal efficiency of nitrogen in ammonia was 68% after 3 h of reaction time, while the removal efficiencies of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were 99.1% and 99.3%, respectively. These results indicate active ion exchange between Pb^{2+} or Cd^{2+} ion and Na^+ ion in the zeolite framework. The adsorption experiments on the different zeolite addition conditions were performed for 3 h with 300 ppm humic acid. Based on the results, TOC's highest efficiency was 83% when 5 g of zeolite was added.

Keywords : Zeolite, Water-treatment sludge, Hydrothermal synthesis, Adsorption properties, Characterization

1. 서론

물의 사용량이 증가하면서 정수 처리에 따른 정수슬러지의 발생량도 매년 증가하고 있다[1]. 정수장에서 발생하는 슬러지는 매립, 해양투기 또는 재활용에 따라 처리되어 왔으나, 매립은 매립지의 확보에 어려움을 겪고 있고, 해양투기는 처리비용이 상대적으로 저렴한 이점이 있으나 2013년부터 런던 협약이 개정됨에 따라 해양배출이 금지되었다. 따라서 정수 처리 시설에서 슬러지의 발생량을 최소화시키는 방안이나 슬러지를 효과적으로 재활용하는 자원화 기술 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다[2,3]. 정수슬러지를 자원화 함으로써 처리비용을 절감하고 매립장의 수명 연장 및 2차 환경오염원을 차단하는 효과를 얻을 수 있다[4].

정수슬러지는 다른 폐 슬러지에 비해 중금속 성분이 비교적 적다는 점에 착안하여 농작물 재배를 위한 토양개량제로 사용되고 있으며, 해안과 공공용지의 매립용 성토재, 단열재, 경량골재 및 무기질 비료의 원료로 활용 가능성 제시되고 있다[1,5].

정수슬러지를 활용하여 악취 물질들을 제거하는데 유용한 펠렛형 흡착제를 제조하고, 펠렛형 흡착제의 물리화학적 특성과 트리메틸아민의 흡착 특성을 분석한 결과가 최근에 보고된 바 있다[6-10].

정수슬러지는 일반적으로 무기질 성분 중 35~50% SiO_2 와 20~30% Al_2O_3 을 함유하고 있으므로 제올라이트의 합성에 필요한 유용한 원료로 활용할 수 있다. 제올라이트는 대표적인 기공을 갖는 무기물질로서 기공의 크기가 1 nm 이하의 분자 수준으로 일명 분자체(molecular sieve)라고도 불린다. 이는 알루미늄, 규소 및 산소로 이루어진 골격 구조로 인한 특성과 이온 교환능력을 가지고 있어 여러 분야에서 다양하게 응용되어 왔다[11-16]. 예를 들어, 제올라이트(zeolite)를 이용하여 기공의 크기에 적합한 분자들을 선택적으로 흡착하거나 분리할 수 있으며, 고유한 산점(acid site) 및 촉매 활성 물질의 담지를 통하여 석유화학 분야에서 크래킹(cracking), 개질(reforming) 반응 등에 이용되어 왔다[17-21].

본 연구에서는 정수 처리 시 다량 발생하는 정수슬러지를 효율적으로 활용하고자 이를 원료로 사용하여 제올라이트를 수열합성하고, 물리화학적 특성과 흡착성능을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 제올라이트의 합성

제올라이트 합성용 실리카 및 알루미늄의 원료로 고산 정수

장에서 채취한 정수슬러지를 건조하여 사용하였으며, 제올라이트의 반응물 조성은 $2.1Na_2O-Al_2O_3-1.6SiO_2-65H_2O$ 을 기준으로 하여 합성하였다. 일정량의 정수슬러지에 수산화나트륨을 첨가하고 상온에서 충분히 교반하여 균일한 반응모액을 제조한 다음 이를 테프론 반응기에 넣고 80~100 °C의 일정한 온도에서 일정 시간동안 수열합성을 진행하였다. 반응종료 후 반응기를 냉각한 다음 생성물을 여과하고 증류수로 충분히 세척한 후 110 °C 오븐 내에서 24시간 동안 건조하였다.

2.2. 제올라이트의 특성분석

정수슬러지와 합성한 제올라이트의 결정구조 확인 및 결정성은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku, CuK α radiation)을 이용하여 분석하였으며, 결정의 형상은 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM-740F)을 이용하여 관찰하였다. 시료의 세공특성은 비표면적 측정장치(BEL Japan, Belsorp mini II)를 이용하여 분석하였으며, 비표면적 및 세공부피 등은 BET와 BJH 방법을 이용하여 계산하였다. 시료의 열분해 특성을 조사하기 위하여 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA) (TA Instruments Q500, USA)를 이용하였으며, 분석조건은 공급되는 분위기에서 온도를 상온에서 600 °C, 승온속도를 10 °C min^{-1} 로 하여 분석하였다. 정수슬러지의 화학적 조성분석은 형광 X-선 성분분석기(XRF, ZSX Promus-II, Rigaku)를 이용하였으며, 중금속 이온의 농도는 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma, ICP) (Optima 5300 DV, Perkin Elmer)로 분석하였다.

2.3. 합성 제올라이트의 흡착실험

2.3.1 NH_4^+ -N 흡착실험

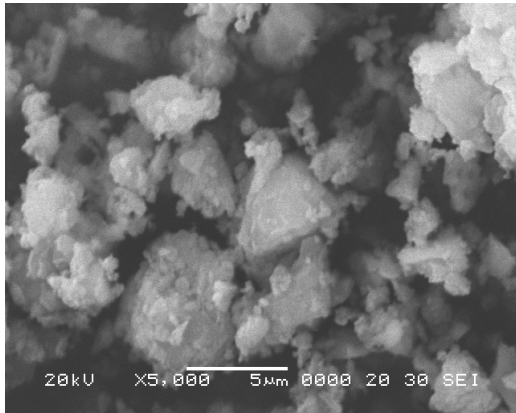
1,000 ppm 암모니아 표준용액(Ammonia Standard Solution) 10 mL를 1,000 mL에 희석하여 10 ppm 표준용액을 제조하였다. 250 mL 삼각플라스크 내에 암모니아 표준용액(농도 10 ppm) 100 mL를 넣고, 여기에 합성한 제올라이트 시료 2 g을 첨가하였다. 상온에서 자석교반기를 이용하여 250 min^{-1} 의 교반속도로 일정시간 동안 반응하면서 시료를 채취하여 0.45 μm 멤브레인 필터(membrane filter)로 여과한 다음 여액을 채취하여 네슬러(Nessler)법에 의해 자외선분광기로 측정하였다.

2.3.2 중금속 이온 흡착실험

250 mL 삼각플라스크 내에 각각 10 ppm의 Pb, Cd 수용액 100 mL를 넣고, 여기에 합성한 제올라이트 시료 2 g을 첨가하

Table 1. Chemical composition of raw sludge from water treatment plant

Component	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Loss on Ignition
wt%	28.79	0.27	0.01	2.31	1.22	0.60	0.28	0.28	0.31	27.05	0.23	38.65

**Figure 1.** SEM photograph of sludge powder from water treatment plant.

였다. 상온에서 자석교반기로 일정시간 동안 250 min⁻¹의 교반 속도로 혼합하여 반응시킨 다음 여과하고 여액을 채취하여 ICP로 잔여농도를 분석하였다.

2.3.3 총유기탄소(total organic carbon, TOC)의 흡착실험

250 mL 삼각플라스크 내에 0.3 g의 부식산을 물 1 L에 녹여 제조한 300 ppm 표준용액을 넣고, 여기에 합성한 제올라이트 분말 1~7 g을 첨가하였다. 상온에서 자석교반기를 이용하여 250 min⁻¹의 교반속도로 3시간 동안 혼합하여 흡착실험을 수행하였다. 흡착성능을 분석하기 위하여 혼합용액을 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과한 다음 100배 희석하여 총유기탄소(TOC)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

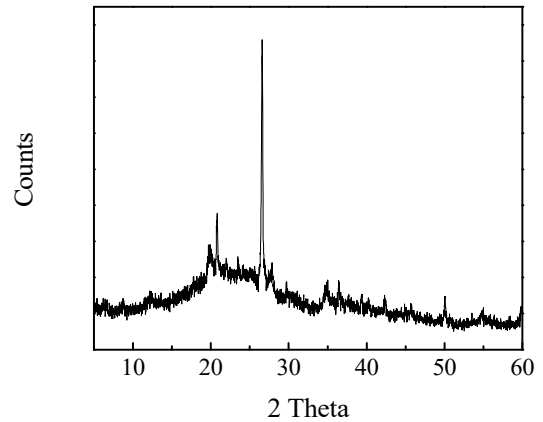
3.1. 정수슬러지의 특성 분석

3.1.1 정수슬러지의 화학 조성

제올라이트의 합성에 사용한 정수슬러지의 화학적 조성분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 정수슬러지의 주성분은 Al₂O₃와 SiO₂이며 각각 28.79%와 27.06%를 나타내었다. Al₂O₃는 주로 수처리 약품으로 사용한 응집제에 기인하고, SiO₂는 수중에 유입된 토양성분으로서 이들의 구성비는 상수원의 종류에 따라 차이가 있다[22]. 시료의 감열감량은 38.65%로서 비교적 높게 나타나 유기물 성분이 다량 함유되어 있는 것으로 판단된다.

정수슬러지의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 1.6이므로 제올라이트 합성을 위한 실리카 및 알루미늄 원료는 정수슬러지 이외에 어떠한 화학원료도 추가로 첨가하지 않고 합성을 진행하였다.

정수슬러지를 건조한 후 시료의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경 관찰을 하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내

**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of raw sludge powder.

었다. 정수슬러지는 수 마이크로미터 크기로서 토양성분과 유기물이 혼재되어 불규칙한 형태를 나타내었다.

3.1.2 정수슬러지의 결정구조

건조한 정수슬러지 분말에 대한 X-선 회절분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. X-선 회절분석 결과 주요한 X-선 회절 피크는 2θ = 26.6, 20.8, 50.1, 59.8, 35.5에서 나타났으며, 얻어진 XRD 패턴을 XRD 표준 데이터 베이스 라이브러리인 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard)와 비교한 결과 α-Quartz (SiO₂) 및 Berlinite (AlPO₄)의 주요 피크들과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 정수슬러지는 α-Quartz (SiO₂) 또는 Berlinite (AlPO₄) 결정구조를 갖는 물질들이 함유되어 있는 것으로 판단된다. 한편, 2θ = 19.8, 34.9에서의 피크는 황산알루미늄의 혼입에 기인하며, 이외의 피크들은 소량의 고령토(kaolinite), 조장석(albite)와 같은 점토광물에 해당하였다.

3.1.2 정수슬러지의 열적특성

정수슬러지의 열적특성을 살펴보기 위하여 공기와 질소분위기에서 열중량 분석을 수행하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 정수슬러지를 공기와 질소분위기에서 열처리할 때 약 100 °C 이하에서 물리 흡착된 수분증발에 의한 질량 감소는 각각 74.2, 64.0%로 나타났으며, 100~200 °C에서의 질량 감소는 잔여수분 및 결정수의 증발에 기인한다. 또한 200 °C 이상의 온도에서 발생하는 질량 감소는 유기성분 및 기타 정수장에서 처리한 화학약품의 산화 및 휘발 현상에 기인하는 것으로 생각된다. 상온에서 600 °C까지의 질량 감소는 각각 82.8, 74.1%로서 공기분위기에서의 질량감소가 질소분위기에서 보다 다소 크게 나타났다.

질소분위기에서는 시료의 열분해반응과 탄화(carbonization)가 진행되어 char 형태로 존재하며, 공기분위기에서는 시료와

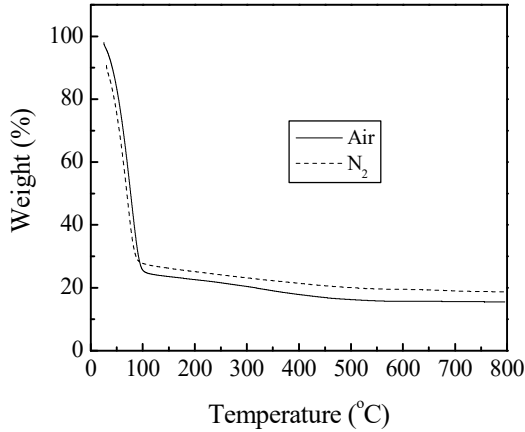


Figure 3. TGA profiles of raw sludge from water treatment plant.

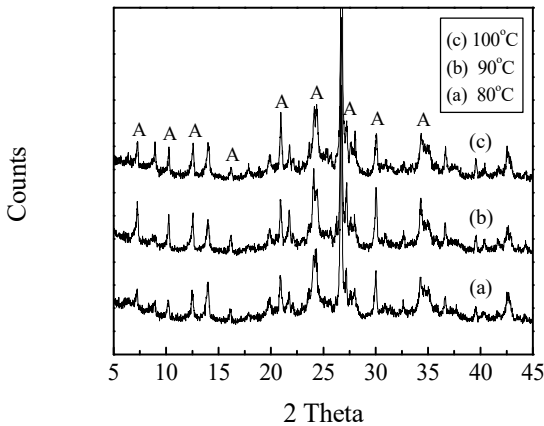


Figure 4. X-ray diffraction patterns of zeolite A samples obtained with different reaction temperatures. (A) denotes the peaks for zeolite A. Substrate composition : $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.6\text{SiO}_2-65\text{H}_2\text{O}$; reaction time : 5 h.

산소의 연소반응이 일어나 시료 내에 존재하는 유기물이 산화되어 휘발되므로 보다 큰 무게감소가 일어난 것으로 생각된다[23].

3.2. 제올라이트의 수열합성

3.2.1 반응온도의 영향

제올라이트를 합성하기 위한 실리카 및 알루미나의 원료로서 정수슬러지 이외에 화학원료를 추가로 첨가하지 않고, $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.6\text{SiO}_2-65\text{H}_2\text{O}$ 의 조성으로 반응기질을 조제하여 각각 80, 90, 100 °C의 온도에서 5시간 동안 수열합성 하였으며, 각각의 온도에서 얻어진 제올라이트 결정의 X-선 회절분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. 합성한 시료의 X-선 회절패턴은 Na-A 제올라이트의 JCPDS card (No. 43-0142)와 일치하는 것으로 확인되었다. 반응온도 80 °C에서는 결정성이 다소 낮은 제올라이트 결정이 생성되었으며, 반응온도를 증가시킨 경우 생성물의 결정성이 향상되었다. 반응온도 100 °C에서 합성한 제올라이트의 결정성은 90 °C의 경우와 대동소이하게 나타났다으므로 제올라이트 A의 합성에 미치는 영향을 알아보기

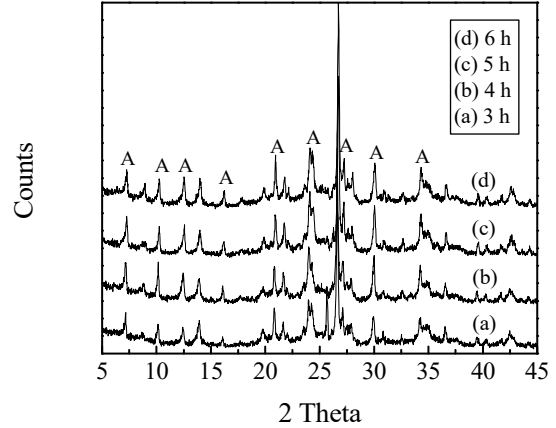


Figure 5. X-ray diffraction patterns of zeolite A samples obtained with different reaction times. Substrate composition : $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.6\text{SiO}_2-65\text{H}_2\text{O}$; reaction temperature : 90 °C. (A) denotes the peaks for zeolite A.

위한 실험에서 반응온도는 90 °C로 고정하여 진행하였다.

3.2.2 반응시간의 영향

정수슬러지로부터 제올라이트 A의 합성에 대한 반응시간의 영향을 알아보기 위하여 반응기질의 조성을 일정하게 하고, 반응온도 90 °C에서 반응시간을 변화시켜 생성된 제올라이트 결정의 X-선 회절분석 결과를 Figure 5에 나타내었다. 반응시간이 증가함에 따라 제올라이트의 결정성도 점진적으로 증가하였으며, 5시간 동안 수열합성한 경우 가장 높은 결정성을 나타내었다. 반응시간을 6시간으로 연장한 경우 생성물의 결정성은 오히려 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 정수슬러지로부터 높은 결정성의 제올라이트를 수열합성하기 위한 반응시간은 반응온도 90 °C에서 5시간이 적당한 것으로 생각된다.

3.2.3 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비의 영향

정수슬러지로부터 제올라이트 A를 수열합성할 때 생성물의 결정성에 대한 반응기질 내 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비의 영향을 알아보기 위하여 90 °C에서 5시간 동안 수열합성한 제올라이트 결정의 X-선 회절분석 결과를 Figure 6에 나타내었다.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비를 1.0, 1.3, 1.5로 변화시켜 제올라이트를 수열합성 하였으며, 실험결과 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비가 1.3인 경우에 가장 높은 결정성의 제올라이트 A가 생성되었다.

3.3. 합성한 제올라이트의 특성분석

3.3.1 제올라이트의 적외선 분광분석

Figure 7은 정수슬러지로부터 합성한 제올라이트와 상업용 제올라이트의 적외선 분광분석 결과를 나타낸다. $\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수밴드는 SiO_2 사면체에서의 Si-O 밴드의 신축진동(stretching vibration)과 관련된 것으로 SiO_4 사면체의 중합을 나타내며, 중합 결과에 의해 소듐 알루미노실리케이트 덩어리(sodium aluminosilicate cluster)가 형성되며 이는 제올라이트의

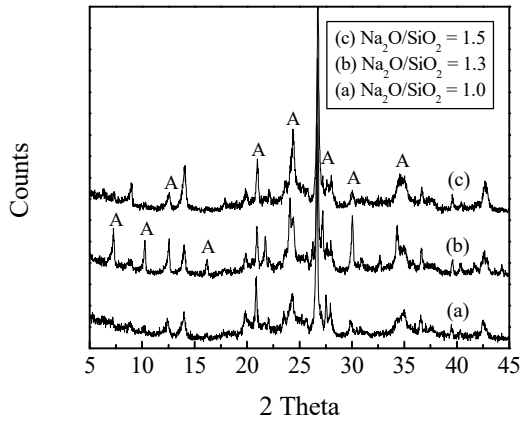


Figure 6. X-ray diffraction patterns of zeolite A samples obtained with different $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios. Substrate composition : $2.1\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-1.6\text{SiO}_2-65\text{H}_2\text{O}$; reaction temperature : 90°C ; reaction time : 5 h. (A) denotes the peaks for zeolite A.

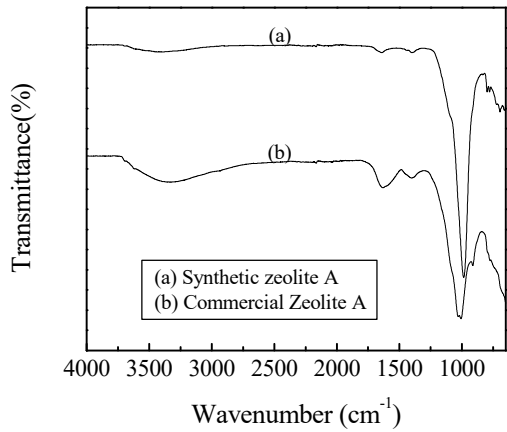


Figure 7. IR spectra for zeolite A synthesized and commercial sample.

전구체가 된다[24].

$3,600\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$ 부근의 넓은 흡수밴드는 OH의 신축진동에 기인하고, $\sim 1,630\text{ cm}^{-1}$ 에서의 밴드는 물리흡착한 물 분자의 HOH 변형형태에 기인한다. 또한 $\sim 908\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수밴드는 Si-OH 신축밴드를 나타낸다.

3.3.2 제올라이트의 세공특성

Figure 8은 정수슬러지로부터 합성한 제올라이트 A와 600°C 에서 1시간 소성한 시료의 질소 흡착 및 탈착등온선을 나타내며, 이들의 세공특성 결과를 Table 3에 나타내었다. 정수슬러지를 원료로 이용하여 합성한 제올라이트 A의 BET 비표면적은 $55\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 로서 상업용 제올라이트 A의 비표면적($17\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) 보다 높게 나타났다.

한편, 합성한 제올라이트 결정의 열적 안정성을 평가하기 위하여 600°C 에서 1시간 동안 소성한 후 비표면적을 측정하였다. 소성한 제올라이트 결정의 비표면적은 약 14.5% 감소한 것으로 나타났으며, 이는 Table 3에 나타난 바와 같이 소성과정

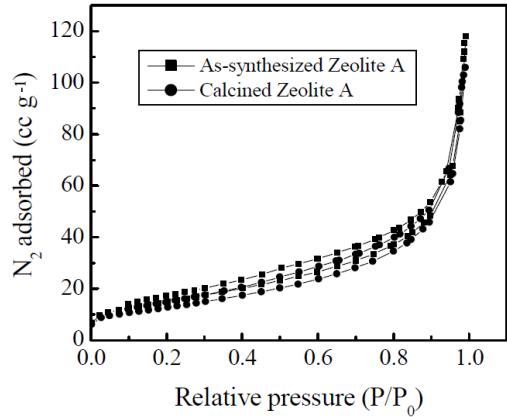


Figure 8. Nitrogen adsorption isotherms for as-synthesized and calcined zeolite A samples.

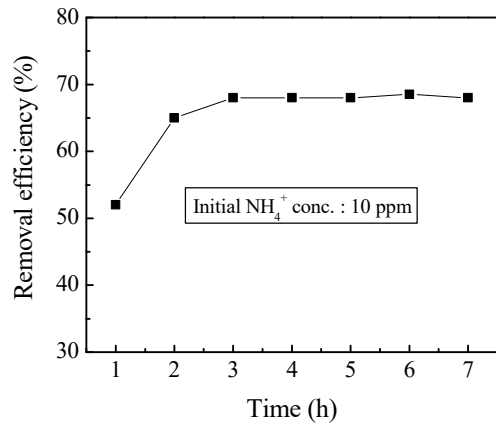


Figure 9. Removal efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for zeolite A obtained from water treatment sludge.

에서 제올라이트 결정 내의 미세 세공(micro pore)이 일부 손실되어 비표면적이 감소한 것으로 생각된다.

3.4. 합성 제올라이트의 흡착성능

Figure 9는 정수슬러지로부터 합성한 제올라이트 A의 암모니아성 질소 제거율을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 합성 제올라이트에 의한 암모니아성 질소 제거효율은 1시간 내에 급격히 증가하여 3시간 반응한 경우 68%로서 거의 평형 값에 도달하였다.

Figure 10과 Figure 11는 정수슬러지로부터 합성한 제올라이트를 이용하여 각각 Pb^{2+} 및 Cd^{2+} 이온에 대한 흡착실험 결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 Pb^{2+} 및 Cd^{2+} 이온 모두 4시간 이내에 평형 값에 도달하였으며, 각각 99.1%와 99.3%의 높은 제거효율을 나타내었다. 이는 제올라이트 격자 내에 존재하는 Na^+ 이온과 Pb^{2+} 및 Cd^{2+} 이온 간의 원활한 이온교환이 이루어졌음을 나타낸다.

Figure 12은 정수슬러지로부터 합성한 제올라이트의 유기물에 대한 흡착성능을 평가하기 위한 것으로서 제올라이트의 첨가량에 따른 총유기탄소의 제거효율을 나타낸 것이다. 300 ppm 부식산 용액 100 mL 에 제올라이트의 첨가량을 변화시켜

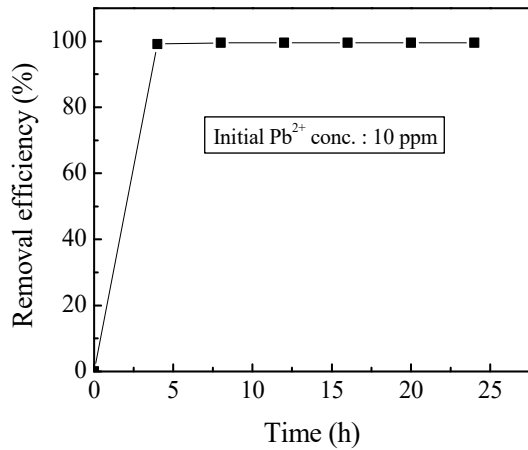


Figure 10. Removal efficiency of Pb²⁺ for zeolite A obtained from water treatment sludge.

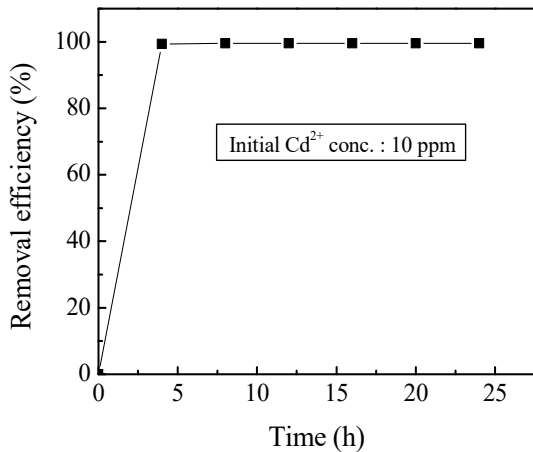


Figure 11. Removal efficiency of Cd²⁺ for zeolite A obtained from water treatment sludge.

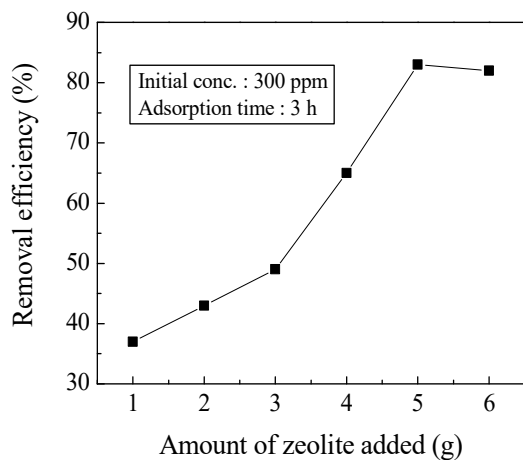


Figure 12. Removal efficiency of TOC according to the amount of zeolite A added.

3시간 동안 흡착실험을 수행하였다. 제올라이트의 첨가량이 증가함에 따라 TOC 제거효율도 증가하였으며, 제올라이트를 5 g 첨가한 경우 약 83%의 제거효율을 나타내었다. 한편, 제올라이트

트의 첨가량을 6 g으로 증가시킨 경우 제거효율은 약 82%로서 5 g을 첨가한 경우와 유사한 결과를 나타내었다.

따라서 상기와 같은 조건에서 총 유기탄소에 대해 높은 제거효율을 얻기 위한 제올라이트의 최적 첨가량은 용액에 대해 약 5%임을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 정수슬러지를 유용한 자원으로 활용하고자 이를 원료로 이용하여 A형 제올라이트를 수열합성 하였으며, 합성에 미치는 반응조건의 영향과 제조한 제올라이트의 물성 및 흡착성능 등을 조사하였다. 정수슬러지의 주성분은 SiO₂(27.05%)와 Al₂O₃(28.79%)로서 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 약 1.6이므로 제올라이트 합성을 위한 실리카 및 알루미늄 원료는 정수슬러지 이외에 어떠한 화학원료도 추가로 첨가하지 않고 2.1Na₂O-Al₂O₃-1.6SiO₂-65H₂O의 반응물 조성에서 제올라이트 A를 수열합성 하였다.

높은 결정성을 갖는 제올라이트 A의 최적 합성조건은 반응 온도 90 °C, 반응시간 5시간, Na₂O/SiO₂의 몰비가 1.3이었다. 합성한 제올라이트의 BET 비표면적은 55 m² g⁻¹로서 상업용 시료 보다 높게 나타났으며, 600 °C에서 1시간 소성한 경우 제올라이트 결정 내 미세 세공의 손실에 기인하여 비표면적이 감소하였다. 합성한 제올라이트의 흡착성능을 조사하기 위해 암모니아성 질소(NH₄⁺), 중금속 이온(Pb²⁺, Cd²⁺) 및 TOC 제거효율을 측정하였다. 암모니아성 질소는 2시간 반응 후 약 68%, Pb²⁺ 및 Cd²⁺ 이온은 4시간 내에 각각 99.1%, 99.3%의 제거율을 나타내었다. 300 ppm 부식산 용액에 약 5 g의 제올라이트를 첨가한 경우 TOC 제거율이 83%로서 가장 높게 나타났다.

References

1. Kang, K. C., Kim, Y. H., Kim, J. M., Lee, C. H., and Rhee, S. W., "Synthesis of AlPO₄-type Mesoporous Materials using Alum Sludge," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(2), 173-177 (2011).
2. Kim, J. M., Kim, M. K., Lee, J. M., Lee, C. H., Lee, S. W., Choi, D. J., and La, J. M., "Method of Manufacturing a Building Material Composition Eco-friendly," *Korea Patent*, 10-1041094 (2011).
3. Yun, D. H., Lee, B. H., and Kim, Y. T., "Strength and Leaching Characteristics of Water Sludge-added Lightweight Soil Considering Reinforcing Material and Layer," *J. Korean Geo-environ. Soc.*, **13**(8), 75-84 (2012).
4. Lee, C. H., Park, N. Y., Kim, G., and Jeon, J. K., "Comparison of Adsorption Performance of Ammonia and Formaldehyde Gas Using Adsorbents Prepared from Water Treatment Sludge and Impregnated Activated Carbon", *Appl. Chem. Eng.*, **27**(1), 62-67 (2016).
5. Kim, I. H., "Study on the Using Water Purifying AlPO₄-based Zeolite Synthesis and Ammonia Removal," PhD Dissertation, Chonbuk National University, Chonbuk, Korea (2007).

6. Kang, K. C., Kim, Y. H., Kim, J. M., Lee, C. H., and Rhee, S. W., "Synthesis of $AlPO_4$ -type Mesoporous Materials using Alum Sludge," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(2), 173-177 (2011).
7. Park, N., Bae, J., Lee, C. H., and Jeon, J. K., "Extrusion of Pellet-type Adsorbents Employed with Alum Sludge and H_2S Removal Performance," *Clean Technol.*, **19**(2), 121-127 (2013).
8. Bae, J., Park, N., Lee, C. H., Park, Y. K., and Jeon, J. K., "Adsorption Performance of Basic Gas over Pellet-type Adsorbents Prepared from Water Treatment Sludge," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 352-357 (2013).
9. Bae, J., Park, N., Kim, G., Lee, C. H., Park, Y. K., and Jeon, J. K., "Characteristics of Pellet-type Adsorbents Prepared from Water Treatment Sludge and Their Effect on Trimethylamine Removal," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(4), 624-629 (2014).
10. Park, Y. S., Lee, J. Y., and Sohn, M. J., "Regeneration Characteristics of Waste Adsorbent Made by Drinking Water Treatment Sludge" *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **36**(5), 421-427 (2019).
11. Ko, Y. S., and Ahn, H. S., "Synthesis and Characterization of Tantalum Silicalite Molecular Sieves with MFI Structure," *Microporous and Mesoporous Materials*, **30**(2-3), 283-291 (1999).
12. Ko, Y. S., and Ahn, H. S., "Isomorphous Substitution of Fe^{3+} in Zeolite LTL," *Microporous Materials*, **9**(3-4), 131-140 (1997).
13. Ko, Y. S., and Ahn, H. S., "Characterization of Zeolite L from Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O System," *Powder Technology*, **145**(1), 10-19 (2004).
14. Ko, Y. S., and Ahn, H. S., "Hydrothermal Synthesis of Zeolite L in a Na^+/K^+ Mixed Alkali System," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(6), 1546-1552 (2008).
15. Ko, Y. S., and Ahn, H. S., "Synthesis and Characterization of Zeolite L," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**(2), 173-178 (1999).
16. Ko, Y. S., Jang, H. T. and Ahn, H. S., "Hydrothermal Synthesis of Niobium Silicalite Molecular Sieves with MFI Structure," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(5), 704-771 (2007).
17. Chung, K. H., and Park, B. G., "Esterification of Oleic Acid in Soybean Oil on Zeolite Catalysts with Different Acidity," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(3), 388-392 (2009).
18. Shahed, G. V., Taherian, Z., Khataee, A., Keshkani, F., and Orooji, Y., "Samarium-impregnated Nickel Catalysts over SBA-15 in Steam Reforming of CH_4 Process," *J. Ind. Eng. Chem.*, **86**, 73-80 (2020).
19. Ko, Y. S., and Ahn, H. S., "Characterization and Catalytic Properties of Titanium Silicalite-1 Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(2), 182-191 (1998).
20. Ko, Y. S., and Ahn, H. S., "Synthesis and Characterization of Zirconium Silicalite-1," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(4), 423-428 (1998).
21. Talebian-Kiakalaieh, A., and Tarighi, S., "Synthesis of hierarchical Y and ZSM-5 zeolites using post-treatment approach to maximize catalytic cracking performance," *J. Ind. Eng. Chem.*, **88**, 167-177 (2020).
22. Kim, G., Park, N., Bae, J., Jeon, J. K., and Lee, C. H., "Adsorption Kinetics Constants for Basic Odorant on Pellet-type Adsorbents Recycled from Water-treatment Sludge," *Appl. Chem. Eng.*, **25**(2), 167-173 (2014).
23. Ghim, Y. S., "Gasification and Pyrolysis Technology for the Treatment of Plastics Waste," *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**(2), 201-206 (1992).
24. Lee, K. J., Han, S. S., Cho, C. H., and Lee, H. J., "A Study on Reaction Mechanism of Crystallization of Zeolite A and Y," *HWAHAK KONGHAK*, **29**(3), 245-252 (1991).