

석탄회로 합성한 제올라이트에 대한 암모니아성 질소 흡착특성 조사

류완호[†] · 이원목 · 백일현* · 배장순**

한밭대학교 화학공학과 에너지청정기술연구소

305-719 대전시 유성구 덕명동 산16-1

*한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

**단국대학교 공업화학과

330-714 충남 천안시 안서동 산29-1

(2002년 11월 23일 접수, 2003년 5월 9일 채택)

The Synthesis of Zeolite Using Fly Ash and its Investigate Adsorption Character

Wan-Ho Roo[†], Won-Mook Lee, Il-Hyun Baek* and Jang-Sun Bae**

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University RCECT,

San 16-1 Duckmyoung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Energy & Environ., Research Department,

71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

** Department of Industrial Chemistry, Dankook University, San 29-1 Anseo-dong, Chonan 330-714, Korea

(Received 23 November 2002; accepted 9 May 2003)

요 약

국내 석탄화력 발전소에서 폐기되는 석탄회를 이용하여 폐수 중 암모니아성 질소 제거용 흡착제를 제조하고자 NaOH를 반응물로 한 수열합성 반응을 이용, 제올라이트를 합성하였으며 제조된 제올라이트를 실제공정에 활용하기 위하여 흡착실험 및 공정모사를 수행하였다. 또한 흡착제를 구형으로 제조하여 암모니아성 질소의 등온 흡착 공정에 이용하였으며 이 결과 Langmuir식에 잘 일치함을 알 수 있었다. 고정층에서의 흡착 거동은 축 방향 분산흐름, 입자 내부에서의 표면 확산 및 Sips 흡착 등온식을 바탕으로 한 고정층 흡착모델의 주요 공정 변수에 대한 파과곡선을 잘 모사할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract – Zeolite was synthesized from coal fly ash produced by a domestic power plant and applied for the removal of ammonia from waste water. Zeolite was synthesized using a hydrothermal method involving an alkaline reaction with NaOH, and adsorption experiments and simulations were conducted. Adsorption experiments with the pelletized spherical zeolite were carried out. The experimental data obtained from adsorption isotherms agreed well with the Langmuir equation. Also, most of the correlated results for the fixed bed model based on surface diffusion and Sips adsorption isotherms equation were consistent with the experimental data.

Key words: Coal Fly Ash, Zeolite, Adsorption Isotherms

1. 서 론

흡착제를 이용한 흡착공정은 대기 및 수질 오염물질의 제거, 혼합물의 분리 및 정제 등에 광범위하게 이용되어 왔다. 이는 흡착분리가 특정 성분에 대한 높은 선택성을 가질 뿐 아니라 실온 근처의 낮은 온도에서도 조작이 가능하다는 장점이 있기 때문이다[1]. 이러한 흡착제를 제조하고자 화력발전소에서 석탄 연소 후 발생, 폐기되는 석탄회를 이용하였다. 현재 발생되는 석탄회는 시멘트의 크링커 제조원료와 콘크리트 혼화제로서 일부분 사용하고 있고, 활용되지 못한 석탄회는 화력 발

전소 주변의 해면 가까이에 매립장을 설치하여 대부분 폐기하기 때문에 연안환경문제의 발생으로 매립지의 확보에 많은 어려움을 안고있는 실정이다[2-3]. 석탄회의 처리문제를 해결하기 위한 재활용 촉진 및 제 자원화 기술의 개발이 필요하다. 이러한 관점에서 석탄회가 가지는 성질을 이용하여 제올라이트를 합성하고자 하였으며, 이에 대한 흡착공정을 선정하고자 하였다. 이는 주어진 공정에 대한 해석방법을 찾게 되면 실험을 통하지 않더라도 흡착제의 물성, 조작조건의 변화에 대한 상태를 예측할 수 있을 뿐 아니라 최적 조작조건을 결정하여 시간과 비용면에서 경제적인 새로운 흡착제와 공정의 개발 및 설계에 기여할 수 있기 때문이다.

본 실험에서는 '고탄소 석탄회를 이용한 흡착제의 개발'에서 석탄회를 NaOH 수용액을 이용, 수열합성 방법으로 제조한 흡착제의 기본적

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: whroo@hanbat.ac.kr

인 물성과 pH의 변화에 대한 흡착성질, 양이온 교환능 및 암모니아성 질소의 흡착 능력, 중금속 흡착능력, 구(bead)형 제립 조건 등은 보고되었기 때문에 서술하지 않았다[4]. 또한 석탄회로 제조된 흡착제는 SEM, XRD, BET, Porosimeter, TGA와 같은 분석기기를 이용하여 분석한 결과 층상의 결정구조를 가지는 형태를 나타내었고[4], 이러한 형태는 phillipsite의 구조로써 층상으로 넓어진 축합 형식이 탁월하며 층간으로 축합하기 때문에 전체로는 삼차원적 골격구조를 구성하여 암모니아성 질소의 흡착능력이 우수하다고 보고되었다[5, 6].

본 연구에서는 석탄회를 이용하여 합성한 흡착제를 현장적용 실험을 하기 전에 실험실적으로 축산 폐수 중에 함유되어있는 암모니아성 질소를 제거하는데 필요한 연속공정에서의 흡착현상을 알아보고자 한 것이다.

흡착 현상은 석탄회로 제조된 분말형의 흡착제(Fly ash zeolite=FA-zeolite)와 구(bead)형 흡착제, 이를 비교하기 위하여 시판중인 5A-type 제올라이트(pellet)(Junsei Co., G.R)를 사용하였으며, 각 흡착제의 암모니아성 질소 흡착능과 온도와 농도, 유속, 흡착제의 양에 따른 공정변수를 주어 이를 평형실험이나 고정층 실험에 의해 흡착 평형관계를 알아보고자 하였다. 따라서 본 실험에서는 단일성분의 흡착평형 특성을 해석하기 위해 Freundlich Langmuir, Sip 식을 사용하였다[1, 7-9]. 또한 회분식 흡착조 내에서는 흡착물질의 이동이 film transfer, external diffusion, internal diffusion[1]과 이온교환 반응공정에 의해 일어나기 때문에 속도론적인 거동을 조사하였고, 동적 해석을 위해 표면확산모델(SDM)식을 흡착평형식인 Langmuir 식과 조합하여 수행하였다[10].

고정층 흡착장치 내에서는 단일 및 다성분 이온의 과과실험을 통하여 해석에 적합한 모델연구를 수행하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 등온흡착실험

본 연구에 사용된 흡착제는 석탄회를 4N-NaOH로 100 °C, 4시간동안 수열합성 반응하여 필립사이트(phillipsite)형의 분말 흡착제를 합성하였으며[4-6], 이를 직경이 2 mm 크기의 구(bead)형으로 제립한 것을 사용하였다.

등온흡착실험은 300 ml의 삼각플라스크에 분말형의 흡착제(FA-zeolite) 2 g을 정확하게 칭량하여 넣고, 배출되는 축산폐수를(암모니아성 질소 농도 150 mg/l) 희석하여 2, 4, 10, 20, 30, 45 mg/l로 만들어 각각의 플라스크에 100 ml 씩 넣었다. 플라스크를 밀봉한 후 12시간 항온 수조내에서 25, 35, 50 °C로 온도변화를 주어 흡착평형실험을 하였다.

흡착 평형실험을 끝낸 후, 용액을 취하여 상등수를 0.45 µm의 멤브레인 필터를 통과시켜 암모니아성 질소의 농도를 분석하였다.

2-2. 회분식 흡착실험

회분식 흡착실험은 4개의 baffle이 달린 carberry형 회분식 반응조를 사용하였다.

임펠라의 크기는 35 mm×50 mm이고, 항온수조에 의해 35 °C로 일정하게 온도를 유지시키면서 실험을 수행하였다.

초기 실험용액의 양은 2 l에 흡착제의 양은 20 g을 사용하였고, 초기 농도는 20, 60, 100 mg/l, 그리고 교반속도는 500 rpm으로 하여 외부물질전달저항에 대한 영향이 없도록 하였다. 사용한 실험장치를 Fig. 1에 도시하였다.

2-3. 고정층 흡착실험

고정층 흡착 실험장치는 Fig. 2에 도시하였고 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 흡착 칼럼은 내경이 0.02 m, 길이가 0.2 m의 유리관을 사용하였다.

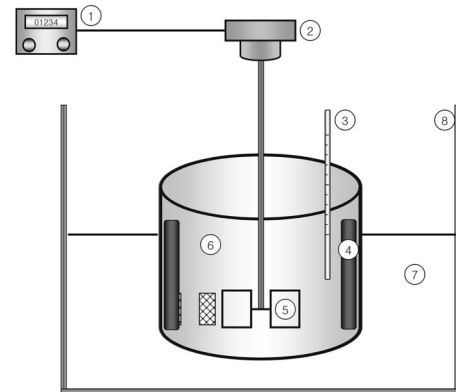


Fig. 1. Schematic diagram of experimental batch adsorber.

1. Speed cont.
2. Moter
3. Thermometer
4. Baffle
5. Cage
6. Bulk sol.
7. Heater
8. Water bath

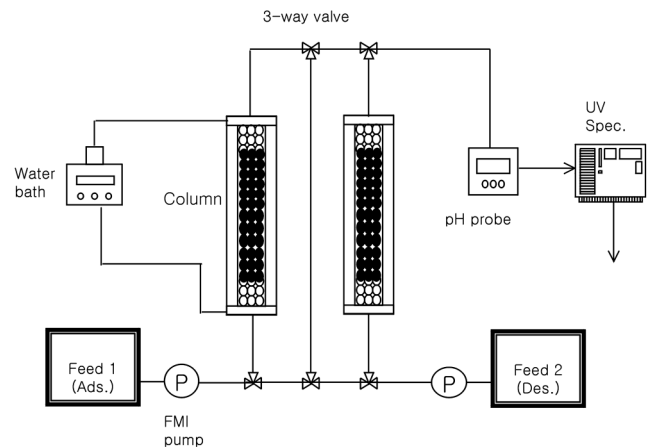


Fig. 2. Schematic diagram of experimental fixed-bed adsorber.

Table 1. Experimental condition of fixed-bed adsorber

Variables	Units	Experimental conditions
Bead length	m	0.01, 0.02, 0.03
(Amount of asorbent)	g	(29, 58, 87)
Bead diameter	m	0.02
Bead porosity	-	0.50
Particle porosity	-	0.12
Particle density	kg/m ³	1,082
Packing density	kg/m ³	1,060
Flow rate	ml/min	10, 20
Temperature	°C	35
Initial concentration of ammonia solution	mg/l	60, 100

실험에 사용된 흡착제는 석탄회로 합성하여 구형으로 제립한 흡착제와 비교 대상물질로 시중에서 시판되는 원통(pellet)형태의 5A-type 제올라이트(Junsei Co., G.R)를 사용하였다. 실험은 이들의 흡착제를 유리관에 채우고 일정크기의 유리구슬로 상부와 하부에 채워 channeling 현상을 방지하였다. 유속은 미량펌프에 의해 일정하게 조정하였고, 일정 시간 간격으로 유출액의 농도를 분석하였다.

이와 같이 실험한 등온흡착 실험, 회분식흡착 실험 및 고정층흡착 실험에서의 암모니아성 질소의 농도 분석은 UV-분광기(HACK-5000)를 사용, 425 nm 영역에서 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 흡착제의 등온흡착실험 및 흡착평형 해석

온도가 흡착 평형량에 미치는 영향을 실험하기 위하여 분말형의 흡착제(FA-zeolite)를 이용한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림은 흡착제를 2 g, 온도를 25, 35, 50 °C로 변화시키면서 실험한 결과를 나타내었는데 온도에 따른 흡착량의 변화는 거의 없었다. 일반적으로 온도의 변화에 따라서 흡착량의 변화도 나타나야 되는데, 본 실험의 결과에서는 30 mg/l 이하의 저 농도에서는 25 °C와 35 °C에서 거의 같은 양의 흡착량을 보여 주고 있다. 이는 낮은 농도 영역에서의 온도범위가 너무 작아서 생긴 결과라고 판단된다. 그러나 50 °C에서는 낮은 농도에서 흡착량의 차이는 있지만 그 값은 작게 나타내었다. 30 mg/l 이상의 농도에서는 온도변화에 따른 흡착량의 변화는 없었다. 이는 흡착량은 높은 온도보다는 낮은 온도 즉 실온 부근의 온도에서 흡착량이 증가한다고 보고되어 있는데 거기에는 농도와 압력 변수에 따라서 조금씩 달라진다고 하였다[1]. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 단일성분의 흡착평형 데이터를 이용하여 흡착 등온식을 결정하기로 하였다.

흡착등온식은 2개의 파라미터를 갖는 Langmuir 식과 Freundlich 식 및 3개의 파라미터를 갖는 Sips 식으로 구하였다.

흡착등온식의 파라미터는 실험 데이터를 이용하여 최소자승법으로 구하였고, 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 실험값 및 계산값 사이의 평균오차는 다음 식으로 구하였다.

$$E(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{(q_{exp} - q_{pre})}{q_{pre}} \right\} \quad (1)$$

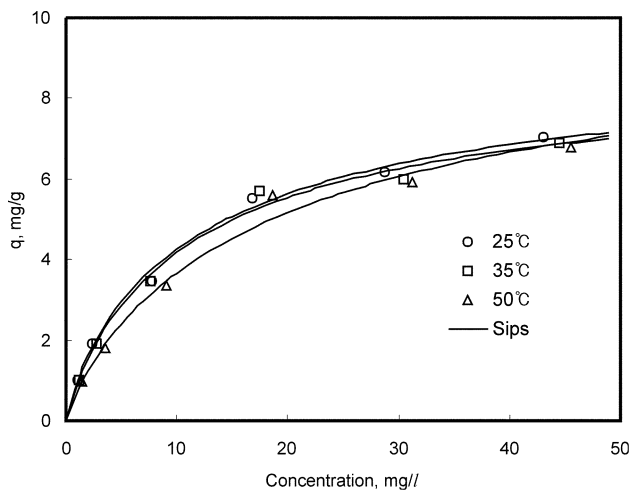


Fig. 3. Adsorption isotherm of synthesized FA-zeolite powder in terms of temperature.

Table 2. Adsorption isotherms of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on FA-zeolite bead type at 35 °C

Isotherm	Parameter	Value
Langmuir	q_m	1.9342
	b	0.0412
	E(%)	3.346
Freundlich	k	0.0820
	n	1.1569
	E(%)	3.449
Langmuir-freundlich (sips)	q_m	1.9342
	b	0.0375
	n	0.9431
	E(%)	3.777

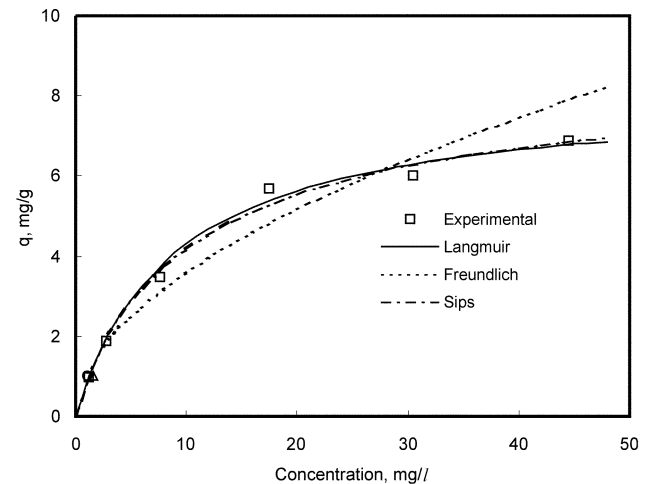


Fig. 4. Adsorption isotherm of synthesized FA-zeolite powder at 35 °C.

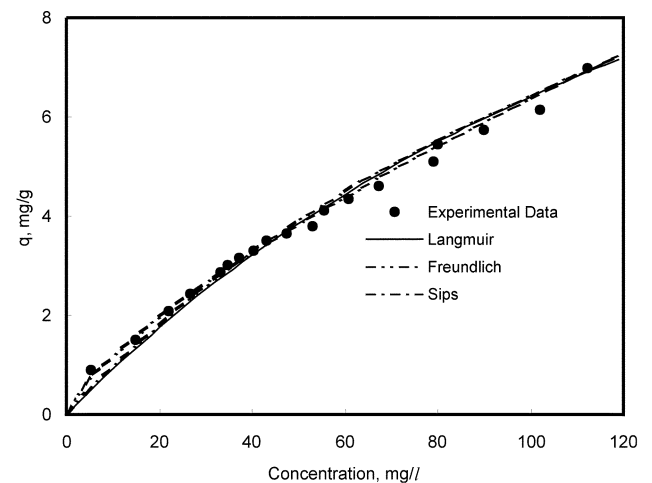


Fig. 5. Adsorption isotherm of synthesized FA-zeolite bead type at 35 °C.

이러한 온도에 따른 흡착량의 실험 결과를 바탕으로 흡착평형 실험을 35 °C에서 수행하기로 하였다. 이때의 실험 조건은 분말형 흡착제의 양을 2 g, 반응온도를 35 °C, 농도는 축산폐수를 2, 4, 10, 20, 30, 45 mg/l 으로 희석하여 실험하였다. 이에 따른 분말 형태의 흡착제에 대한 암모니아성 질소 흡착평형 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 보면 흡착평형 데이터는 Sips 식보다는 Langmuir, 또는 Freundlich 식이 보다 잘 예측됨을 알 수 있다. 그러나 구형으로 제조한 흡착제는 Fig. 1의 회분식 흡착장치를 이용하여 암모니아성 질소의 농도가 150 mg/l 인 축산폐수를 2 l, 흡착제 20 g을 케이지에 넣고 5분마다 시료를 채취, 암모니아성 질소의 농도를 분석한 결과이다. 이렇게 분석한 흡착평형 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 실험 결과를 보면 적용된 모든 식들에 잘 예측되고 있음을 나타냈지만, 본 실험에서는 구형의 흡착제를 이용하여 열역학적으로 일관성이 좋고 입자내부의 확산모델과 쉽게 결합할 수 있는 Langmuir 식을 사용하기로 하였다.

3-2. 공정변수에 따른 파과곡선

흡착물질의 파과곡선은 흡착평형, 물질이동 및 장치내의 유체역학적 상황에 따라 변하게 된다. 흡착분리를 위한 파과곡선을 모사하는 경우는 흡착평형관계 및 물질이동 현상을 함께 고려하는 것이 바람직하다고 보고되었다[1, 7, 8]. 따라서 모사에 사용된 격막 물질전달계수는 식 (1)에서 주어진 Ranz and Marshall 식에 의하여 구하였다. 입자의 직경

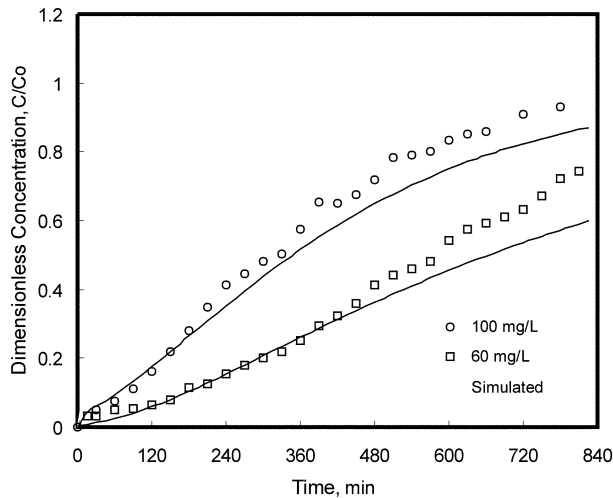


Fig. 6. Influence of concentration on breakthrough curves of NH_4^+ -N on FA-zeolite (bead type) (flow rate=10 ml/min, length=0.2 m(58 g).

이 2.0×10^{-3} m, 흡착관의 직경이 0.02 m, 용액의 유속이 1.062×10^{-3} m 인 경우에 $k=1.584 \times 10^{-5}$ m/s로 구하여졌다. 이 계산에서 사용한 물리적인 상수는 물의 것을 사용하였으며 흡착물질은 암모니아성 질소였다.

입자내부에서의 흡착물질의 표면확산계수는 회분식에서 구하여진 평균값을 이용하였다. 파과곡선의 계산에서 사용된 격막 물질전달계수의 값은 실험조건에 관계없이 일정한 값을 사용하였고, 입자내부의 물질전달계수는 농도에 관계없이 평균값을 사용하였다.

따라서 격막 및 입자내부의 물질전달계수를 일정하게 유지한 가운데 주요 공정변수인 농도, 유속 및 흡착제 양의 변화에 따른 파과곡선을 Fig. 6-8에 나타내었다. 실험장치는 Fig. 2의 고정층 흡착실험 장치를 이용하였으며, 직경이 2 mm인 구형의 흡착제를 사용하였다. Fig. 6은 칼럼에 흡착제를 58 g(20 cm) 넣고, 유속은 10 ml/min, 농도를 60, 100 mg/l로 변화시키면서 12시간동안 실험한 결과이다. 이 그림에서 보면 각 농도에서 시간이 경과함에 따라 지속적으로 흡착이 이루어짐을 나타내고 있다. 이는 흡착량은 실온 부근의 온도와 높은 농도에서 흡착이 잘 이루어진다고 보고 된 결과와도 일치되었다[1].

Fig. 7은 농도 100 mg/l와 흡착제의 양을 87 g(30 cm)으로 고정시키고 유속을 10, 20 ml/min로 변화를 주어 실험한 결과이며, Fig. 8은 유속 (10 ml/min)과 농도(100 mg/l)를 고정시키고 흡착제의 양을 29 g(10 cm), 58 g(20 cm), 87 g(30 cm)로 하여 실험한 결과를 나타내었다. Fig. 7, 8의 결과로 볼 때 일반적으로 흡착칼럼이 길거나 유속이 매우 느린 경우

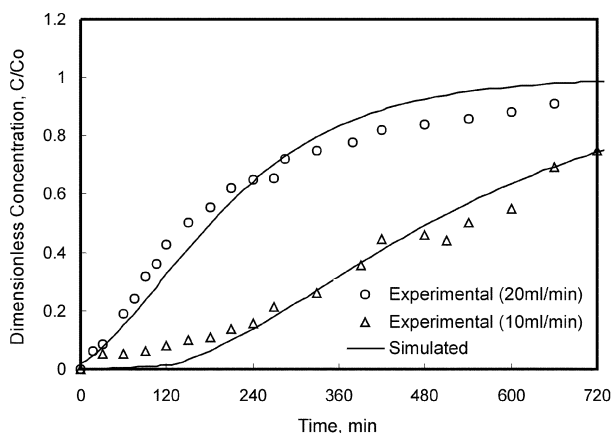


Fig. 7. Influence of flow rate on breakthrough curves of NH_4^+ -N on FA-zeolite (bead type) (length=0.3 m(87 g), concentration=100 mg/l).

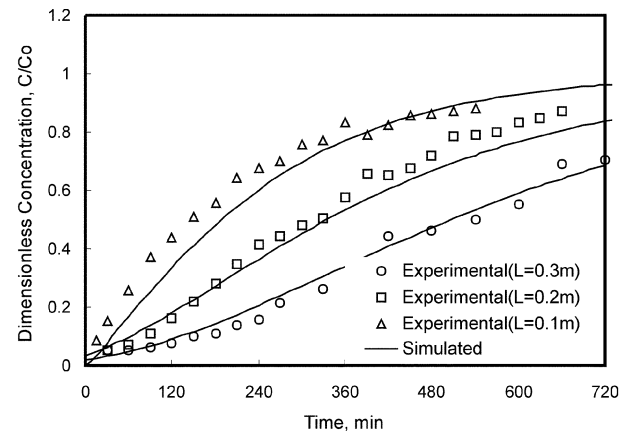


Fig. 8. Influence of column length on breakthrough curves of NH_4^+ -N on FA-zeolite (bead type) (flow rate=10 ml/min, concentration=100 mg/l).

에는 흡착평형 관계가 파과곡선을 지배하는 것으로 알려져 있고, 이상적인 흡착의 경우에는 거의 계단형태로 파과가 이루어지며, 흡착 칼럼이 짧거나 유속이 빠른 경우, 즉 흡착 층내의 체류시간이 짧은 경우에는 물질 이동의 영향이 상대적으로 크게 나타난다고 보고되었다[1].

따라서 실험에 의한 각 공정변수의 변화에 따른 파과곡선을 나타낸 결과로써 기호로 나타낸 점은 실험에 의하여 얻어진 결과이며 실선은 모사에 의하여 구하여진 파과곡선을 나타낸 것으로 공정 변수에 대해 실험에 의해 얻어진 단일성분의 파과곡선은 이용된 모델에 비교적 정확하게 묘사되고 있음을 알 수 있었다.

대부분의 흡착 등온식은 빠르게 일정한 상태에서 MTZ(mass transfer zone)에 도달하지만 본 연구에서 선정 한 흡착제는 상대적으로 느리게 도달함을 알 수 있었다. 이는 제올라이트를 이용한 암모니아성 질소의 제거는 이온교환 메커니즘에 따르기 때문이라 생각한다. 일반적으로 이온교환은 물리흡착에 비해 흡착의 세기는 크나 흡착속도는 상대적으로 느리기 때문이다.

3.3. 흡착제별 비교 평가

석탄화로 제조한 구(bead)형 흡착제의 성능 평가 비교를 위해 시판되는 5A-type 제올라이트를 선정, Fig. 2의 고정층 파과실험 장치를 이용하여 실험한 결과를 Fig. 9, 10에 나타내었다. 비교 흡착제로 5A-type을

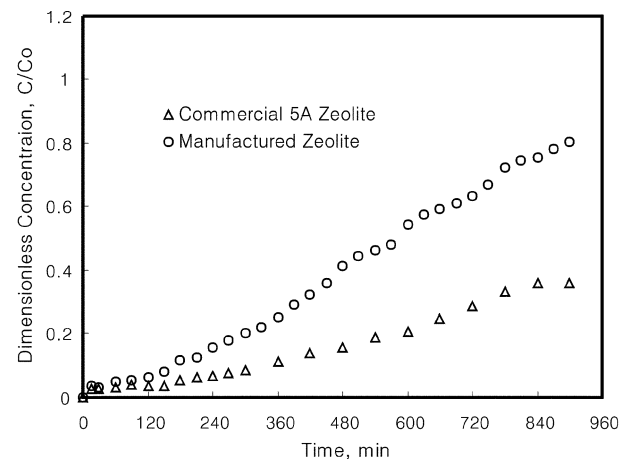


Fig. 9. Comparison of 5A-type zeolite and FA-zeolite under the condition of constant zeolite weight (flow rate=10 ml/min, concentration=60 mg/l).

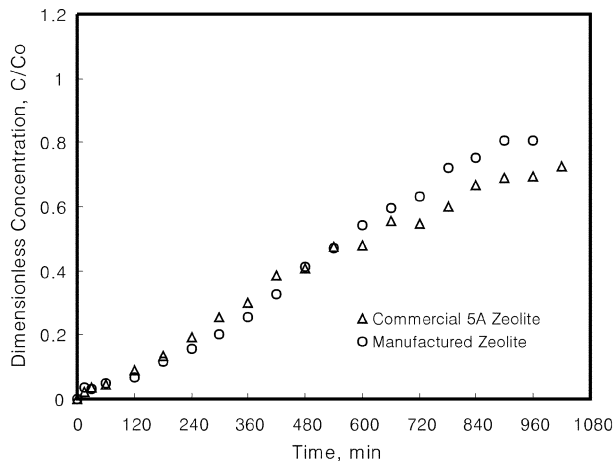


Fig. 10. Comparison of 5A-type zeolite and FA-zeolite under the condition of constant zeolite volume (flow rate=10 mg/min, concentration =60 mg/l).

선정한 이유는 국내에서 시판되는 제올라이트가 대부분 분말형태이므로 고정층 실험장치에서 실험하기가 어렵기 때문에 원통(pellet)형의 제올라이트로써 쉽게 구할 수 있는 것을 사용하였다. 이때 시료의 겉보기 비중은 구형의 흡착제는 1.06 g/cm³이며, 5A-type 제올라이트는 0.73 g/cm³으로 비중의 비가 1.45:1이었다[4]. Fig. 9는 두 시료를 무게비로써 실험한 결과로 실험조건으로는 암모니아성 질소 농도를 60 mg/l, 유속은 10 ml/min, 반응시간을 16시간으로 하였으며, 시료를 각각 60 g씩 충전하여 실험하였다. 이 실험 결과 석탄회로 제조한 구형의 흡착제가 5A-type 제올라이트보다 흡착량의 차이가 많이 났다. 이는 겉보기 비중의 차이에 따라서 같은 무게일 때 부피에서 많은 차이를 보이기 때문이라 생각된다. 따라서 부피비를 일정하게 하여 실험한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이때의 실험 조건은 시료의 양을 두 칼럼에 30 cm로 충전하여 실험하였다. 그 결과 구형 흡착제와 5A-type 제올라이트의 암모니아성 질소 흡착량이 거의 같은 결과를 보여주었다. 이는 실제 흡착공정에서 흡착 칼럼에 충전하는 흡착제는 무게 비보다는 부피 비로 공정을 설계하는 것이 중요한 요소로 작용하기 때문이며, 따라서 구(bead)형 흡착제는 상용화 제올라이트 대용 흡착제로서 활용이 가능하고, 또한 암모니아성 질소 제거용 흡착제로도 매우 효과적으로 응용할 수 있다고 판단한다.

4. 결 론

석탄회를 수열합성하여 제조한 흡착제를 이용하여 축산 폐수중에 함유된 암모니아성 질소의 흡착성질에 관한 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

흡착평형관계는 Langmuir 식으로 잘 나타낼 수 있었으며, 고정층에서 흡착거동은 축 방향 분산흐름과 표면확산이 결합된 흡착모델로 설명할 수 있었다. 고정층 흡착모델을 이용한 석탄회로 제조한 흡착제의 흡착특성은 모사치와 흡착 실험값이 잘 일치함을 보여주었다.

또한 구형으로 제조한 흡착제(FA-zeolite)와 시판중인 5A-type 제올라이트와의 흡착능 비교에서도 무게비 보다는 부피비로 충전하였을 때 우수한 흡착능을 보여주었다.

참고문헌

1. Ruthven, D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Process," John Wiley & Sons, New York(1985).
2. Cha, D. W. and Lee, H. S., "Current Status of Fly Ash and FGD/Gypsum Utilization in KEOPCO," 249-252(1999).
3. Cha, D. W. and Lee, H. S., "Current Status of Fly Ash and FGD/Gypsum Utilization in KEOPCO," 256-260(1999).
4. Baek, I. H., Min, B. M., Choi, W. G., Lee, J. S. and Roo, W. H., "Development of Adsorbent Using Highly Unburned Carbon Fly Ash," Kier-A03709(2000).
5. "Development Technical in Resources on Zeolite Conversion of Industrial Waste," *Environment Measure Series(1), Japan*, 34-36 (1994).
6. Yoko, S., "NH₄⁺-N Adsorption Characteristics of Zeolite Synthesized from Fly Ash," *Nippon Kagaku Kaishi*, **2**, 136-140(1996).
7. Dubinin, M. M., Astakhov, V. A., 2ad Int. Conf. On Molecularsieve Zeolite(1970).
8. Freundlich, H., "Colloid and Capillary Chemistry," Mathuen, London, 110-134(1926).
9. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass Mica and Platinum," *J. of the Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361(1918).
10. Slater, M. J., "Principles of Ion Exchange Technology," *Butterworth Heinemann*(1991).