

화학처리 및 금속이온 교환된 천연 제올라이트의 질소 흡착특성

이재영·심미자*·김상욱

서울시립대학교 화학공학과, *서울시립대학교 생명과학과
(1994년 7월 26일 접수, 1994년 8월 23일 채택)

Nitrogen Adsorption Characteristics of Chemical-treated and Metal Ion-exchanged Natural Zeolite

Jae-Young Lee, Mi-Ja Shim*, and Sang-Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., *Dept. of Life Sci., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea
(Received July 26, 1994, Accepted August 23, 1994)

요 약: 경북 감포지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 각기 다른 농도의 HCl과 NaOH로 화학처리한 시료와 금속 양이온 교환한 시료를 제조 하였다. 이들 시료에 대한 질소의 흡착특성을 25°C, 100~760 torr의 범위에서 조사하였다. 산 처리한 시료의 질소 흡착량은 처리하기 전보다 감소하였으며, 알칼리 처리한 시료는 많이 증가하였다. 0.5N-HCl 처리 후 0.5N-NaOH로 연속처리한 경우 약 200% 정도 흡착량이 개선되었으나, 알칼리 처리 후 산으로 연속처리한 경우에는 오히려 감소하였다. Na⁺, K⁺, Cs⁺를 이온교환한 경우 이온의 크기가 증가할수록 흡착량은 감소했으며, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺를 이온교환한 경우는 이온의 크기가 증가할수록 흡착량이 증가하였다.

Abstract: The characteristics of the nitrogen adsorption with natural zeolite produced in Kampo area according to the chemical treatment by HCl and/or NaOH or the exchanging metal ion were investigated in the pressure range of 100~760torr at 25°C. The amount of nitrogen adsorption was followed at increment in the order of NaOH treatment>nontreatment>HCl treatment. Adsorption amount on natural zeolite treated with 0.5N-HCl/NaOH was improved about 200%, whereas that on natural zeolite treated with 0.5N-NaOH/HCl was decreased. When metal ion of natural zeolite was exchanged with Na⁺, K⁺ and Cs⁺, adsorption amount of nitrogen was decreased as the size of cation was increased. But metal ion of natural zeolite was exchanged with Mg²⁺, Ca²⁺ and Ba²⁺, the amount of nitrogen adsorption was increased.

1. 서 론

1940년대 제올라이트의 분자체 특성이 알려지면서 120여 종의 합성제올라이트가 개발되었고, 적어도 40여 종의 천연제올라이트가 생산되는 것으로 보고되고 있다. 이중 이용가치가 있는 것으로 주목받고 있는 것은 clinoptilolite, heulandite, chabazite, faujasite 및 mordenite 등이다[1-6].

제올라이트에 의한 기체의 흡착특성에 영향을 주는 인자로는 제올라이트 세공의 크기, 세공내에 존재하는 양이온과 흡착기체와의 친화력[1-2] 외에도 제올라이트의 표면처리 방법, 압력, 흡착온도, 평형에 이르는 데 걸리는 시간 등[3]이 있으며, 이들이 복합적으로 작용하기 때문에 제올라이트의 흡착 및 분자체 효과는 매우 다양하다. 제올라이트의 이러한 특이흡착성능을 이용하여 각종 가스의 건조, 천연가

스의 정제, 공기 중의 질소 분리, 탄화수소의 분리 등[4-5] 실제 공정에 이용하고 있다. 현재 국내에서도 촉매 및 기체 흡착용 합성 제올라이트를 다량 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 합성 제올라이트는 그 효과는 다양하고 우수하지만, 생산 원가가 비싸기 때문에 최근에 와서는 천연 제올라이트에 관심이 모아지고 있다. 그러나 천연 제올라이트는 그 구조가 불완전하고 불순물을 함유하고 있기 때문에 전처리에 의한 개질이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 경북 감포산 천연 제올라이트의 화학처리 및 표면이온종의 치환에 따른 질소 흡착 특성을 고찰하였다. 이를 위해 산처리 및 알칼리 처리를 통하여 표면적과 다공성을 증가시키거나, 알칼리 금속 및 알칼리 토류금속으로 이온교환하였다. 이들 시료에 대한 질소의 흡착 등온선을 측정하여, 산 처리 및 알칼리 처리에 의한 다공성 증가, 금속이온 추출 및 세공의 크기 변화와 질소 흡착과의 관계, 교환된 금속 양이온의 종류에 따른 흡착특성 변화 등을 조사하였다.

2. 실험

경북 감포지역에서 산출되는 clinoptilolite형 천연 제올라이트를 사용하여 산 처리, 알칼리 처리 및 금속이온 교환하여 사용하였다.

산처리 방법은 0.5N, 1.0N, 2.0N, 5.0N HCl 용액 및 NaOH 용액 700ml에 천연 제올라이트 70g을 플라스크에 넣고, 교반하면서 100°C, 2시간 동안 가열 처리 하였다. 이를 중성이 될 때까지 수세한 다음 110°C에서 24시간 건조 후 18~20mesh로 분쇄하여 흡착시료로 사용하였다. 연속처리방법은, 먼저 0.5N HCl 용액 처리 후 0.5N NaOH 용액으로 연속처리 하였고, 같은 방법으로 0.5N NaOH 처리 후 0.5N HCl로 처리하였다. 양이온 교환은 1mol의 Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ 염산염 용액을 사용하여 산 처리와 같은 방법으로 처리하였다.

흡착실험은 pyrex로 제작한 보편적인 BET 흡착 장치를 사용하여 25°C, 100-760torr의 범위에서 흡착량을 측정하였다. 시료를 300°C에서 2시간 진공 배기하고, 25°C로 냉각시켜 무게를 정확히 평량한 다음 흡착병에 넣고 질소를 주입하여 1시간 동안 흡착 시켰다. KSL-3120 방법으로 화학조성을 분석하였고, X-선 회절 분석은 ENRAF NONIUS FR 590

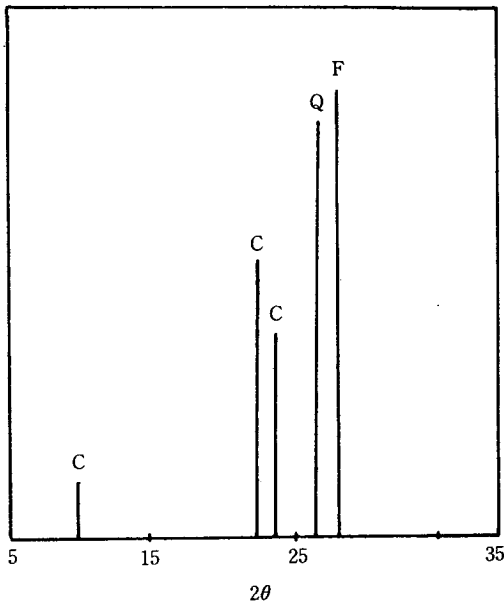


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of natural zeolite. C: clinoptilolite, F: feldspar, Q: quartz

Table 1. Chemical Composition of Natural Zeolite

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss
61.70	14.65	3.75	6.19	0.76	2.15	2.69	8.11

(Netherlands)를 사용하였다. 산 및 알칼리 처리에 의한 결정모양 및 표면상태를 살펴 보기 위해 JSM 840A(England)으로 SEM을 분석하였고, 격자내 알루미늄의 추출 여부를 확인하기 위해 BOMEM MB120(Germany)으로 IR spectrum을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 사용된 천연 제올라이트의 구조와 화학조성을 알아 보기 위해 X-선 회절 패턴과 화학조성을 분석하였고, 이를 각각 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에서와 같이 석영, 장석 등이 함유되어 있는 clinoptilolite형 제올라이트의 특성피크를 나타내지만 화학조성을 보면 Silica/Alumina의 원자비가 약 3.7 정도의 값을 보였고 Ca²⁺, Na⁺, K⁺와 Mg²⁺ 등의 금속양이온을 함유하고 있었다. 일반적으로 순수한 clinoptilolite일 경우 Silica/Alumina의

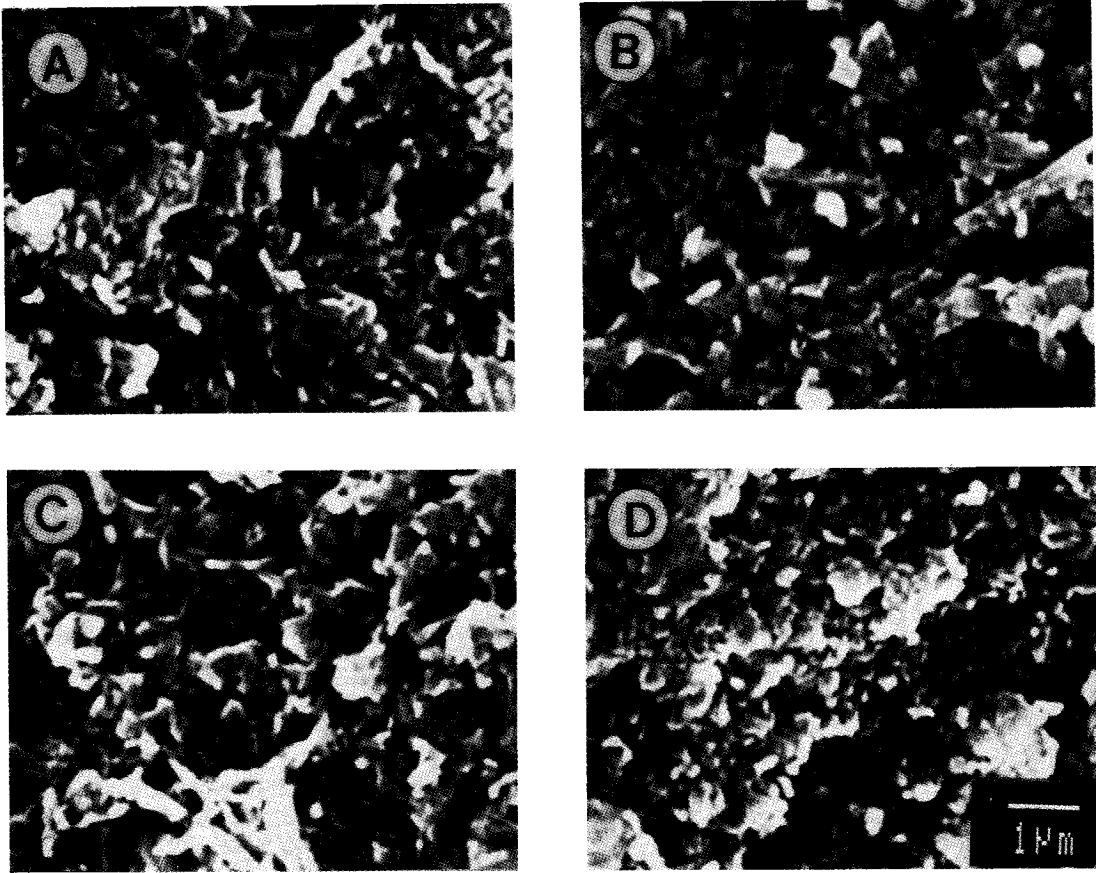


Fig. 2. Scanning electron micrograph of chemical treated zeolites.

A : nontreated B : 0.5N HCl C : 0.5N NaOH D : 0.5N NaOH/HCl

비가 4.0 이상을 갖고 있어야 되고 그 이하의 값을 나타내면 clinoptilolite와 유사한 구조를 가지는 heulandite로 알려져 있다. 그러나 XRD 패턴에서 보는 바와 같이 22.7° 에서의 heulandite 특성피크가 나타나지 않고 22.4° 에서 clinoptilolite의 특성피크가 나타난 것은 석영, 장석 등의 불순물이 함유되어 상대적으로 Silica/Alumina의 비가 적어졌기 때문이라 생각된다.

화학처리 전후의 천연 제올라이트의 표면 morphology 변화를 SEM으로 살펴 보았으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. 처리하지 않은 시료의 SEM 사진을 보면, 여러 가지 모양의 결정형태가 혼재해 있는 것을 볼 수 있으며, 산 및 알칼리 또는 연속 처리한 시료에서는 표면이 부식됨으로 인해 다공성이 증가된 것을 볼 수 있었다.

일반적으로 T-O($T=Si$ or Al)의 신축 진동 파수는 제올라이트 골격구조 내에 존재하는 알루미늄 수가 감소함에 따라 고주파수 쪽으로 이동하며, 산과 알칼리로 제올라이트를 처리하면 격자 내의 알루미늄이 용출되어 세공의 크기가 변하게 된다[6-7]. 이를 확인하기 위해 $1400\sim 400\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 IR을 측정(Fig. 3) 하였다. 그림에서 보듯이 처리하지 않은 시료의 A 스펙트럼보다 화학처리한 B의 스펙트럼이 고주파수 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있으며, 이것으로 보아 화학처리에 의해 알루미늄이 추출됐음을 알 수 있다. 알루미늄이 추출될수록 수축진동이 고주파수 쪽으로 이동하는 것은 Al-O 결합보다 Si-O의 결합길이가 더 짧고, 결합력이 더 강하기 때문에 알루미늄의 추출로 인한 Si-O 결합의 영향력이 더 커지기 때문이다[8].

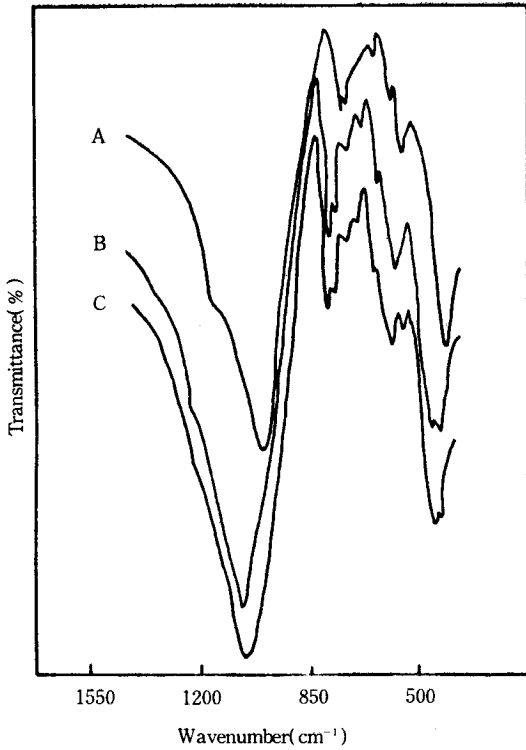


Fig. 3. Infrared spectra of chemical treated zeolites.
A : nontreated, B : 0.5N HCl, C : 0.5N NaOH

처리하지 않은 시료와 0.5N 산 처리, 알칼리 처리 또는 연속처리한 시료에서의 질소흡착을 수행하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전반적으로 0.5N의 알칼리 용액에서 처리한 시료는 처리 전보다 흡착량이 약간 증가하였지만, 산 처리된 시료는 처리하지 않은 시료에 비해 흡착량이 감소하였다. 또한 0.5N NaOH/HCl로 연속처리한 천연 제올라이트는 단독으로 산 처리한 것보다도 약간 더 감소하였지만, 0.5N HCl/NaOH로 연속처리한 시료의 질소 흡착량은 현저히 증가한 것을 볼 수 있었다. 이처럼 화학처리 방법에 따라 흡착량이 변하는 이유는 화학처리방법에 따라 세공 내 양이온의 종류가 교환되며, 이로 인해 세공의 크기 변화 및 흡착 분자와의 친화성이 변하기 때문이다. 본 실험에서 사용한 clinoptilolite형 천연 제올라이트는 Table 1에서와 같이 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 등의 양이온을 함유하고 있으며, Ca형 clinoptilolite의 세공 크기는 약 3.8~4.0Å 정

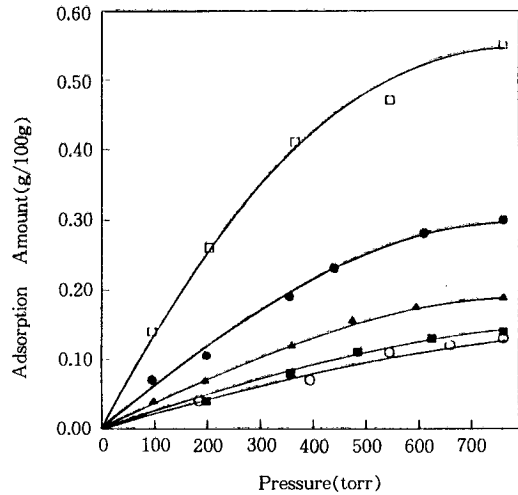


Fig. 4. Comparison of adsorption isotherms at 25°C for nitrogen on chemical treated zeolites.
(▲) nontreated, (■) 0.5N HCl, (●) 0.5N NaOH, (○) 0.5N NaOH/HCl, (□) 0.5N HCl/NaOH.

도이며, Na형 clinoptilolite는 4.0~5.0Å 정도의 세공 크기를 갖는다고 알려져 있다[9~10]. 단독 산 처리한 시료와 NaOH/HCl 연속처리한 시료는 산에 의해 세공내 금속 양이온이 용출되면서 표면의 이온종이 주로 H^+ 이온으로 교환되며, 단독 알칼리 처리와 HCl/NaOH 연속처리 시료는 세공내 금속 양이온이 주로 Na^+ 이온으로 교환된다.

산 처리에 의해 H^+ 이온으로 교환된 시료는 처리하지 않은 시료보다 작은 이온반경을 갖는 이온종으로 치환됨에 따라 세공의 용적이 증가하였음에도 불구하고 질소의 흡착량은 오히려 감소했음을 알 수 있다. 이는 산의 강한 용출력에 의해 질소흡착에 유리한 금속 양이온들이 빠져나감으로써 흡착점이 감소하였고, 질소 분자에 비해 세공의 크기가 너무 커서 질소의 확산에 의한 흡착점과의 접촉기회가 더 적어지기 때문이라 생각된다. Na^+ 이온으로 교환된 시료는 세공크기의 확대효과보다는 양이온 종류에 따른 친화성 흡착을 하는 것으로 생각된다. Fig. 6과 7에서 보면, 양이온의 종류에 따른 질소 흡착량은 Na^+ 양이온으로 교환된 경우가 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온으로 교환된 경우보다 크음을 알 수 있다. 이들 양이온들은 Table 1에서 보듯이 천연 제올라이트 내

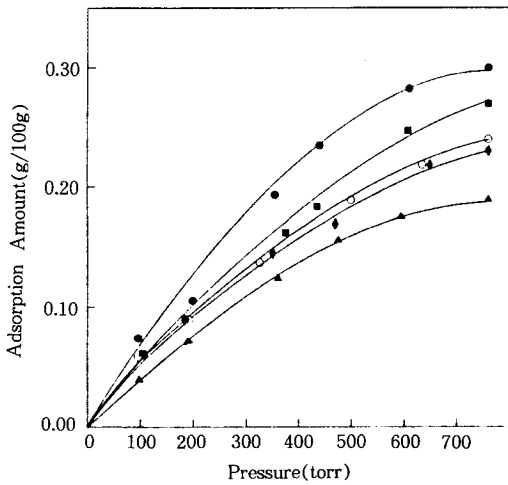


Fig. 5. Comparison of adsorption isotherms at 25°C for nitrogen on alkali treated zeolites. (▲) nontreated, (●) 0.5N NaOH, (■) 1.0N NaOH, (◆) 2.0N NaOH, (○) 5.0N NaOH.

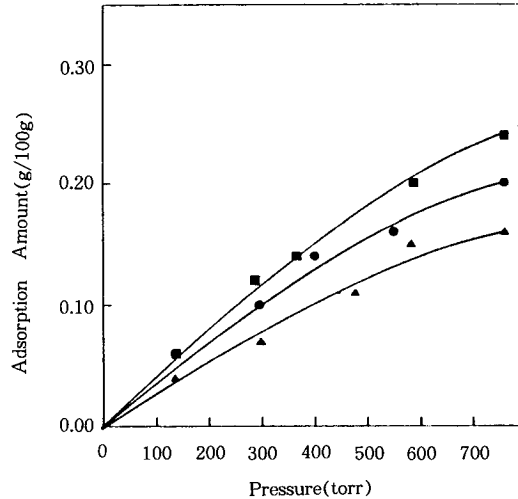


Fig. 7. Comparison of adsorption isotherms at 25°C for nitrogen on alkali earth metal ion exchanged zeolites. (▲) Mg²⁺, (●) Ca²⁺, (■) Ba²⁺.

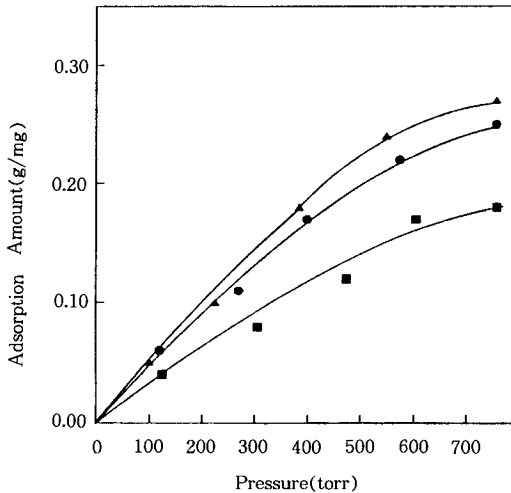


Fig. 6. Comparison of adsorption isotherms at 25°C for nitrogen on alkali metal ion exchanged zeolites. (▲) Na⁺, (●) K⁺, (■) Cs⁺.

에 존재하고 있으며, NaOH로 알칼리 처리했을 때 질소 흡착이 증가하는 것은 Na⁺ 양이온이 다른 금속 양이온들과 교환됐기 때문에 질소의 흡착량이 증

가하는 것이다. 특히 산 처리 후 알칼리로 연속처리한 시료의 흡착량이 200% 정도 증가한 것은 산 처리에 의한 금속 양이온의 용출 및 표면 불순물이 제거된 후 Na⁺ 이온으로 교환됐기 때문이라 생각된다.

Fig. 5는 알칼리 처리 농도에 따른 질소 흡착량과의 관계를 나타내었다. 그림에서 보듯이 처리하지 않은 시료에 비해 흡착량이 증가했으며, 처리 농도가 낮을 수록 질소 흡착에 유리함을 알 수 있다. 산 처리한 시료의 경우에 있어서도 흡착량은 떨어지지 않, 그 경향성은 비슷했다. 일반적으로 제올라이트는 (Si, Al)₂O₃ 사면체 내에서 Si⁴⁺가 일부 Al³⁺로 치환됨으로 인해 발생하는 전하결손을 보상하기 위해서 양이온들이 세공 내에 존재하게 되며, 이들 양이온들은 정전기적으로 강하게 대전되어 있기 때문에 극성을 띠는 분자가 쉽게 흡착된다. 그러나, NaOH 처리 농도가 증가하면 알루미늄이 더 많이 추출되며, 이로 인해 net 음의 하전량이 감소하기 때문에 영구 사중극자 모멘트를 형성하는 질소 흡착에 불리하게 된다[11-12]. 그러나, 5.0N NaOH로 처리한 경우에는 2.0N NaOH 처리보다 약간 증가했는데, 이는 알칼리에 의한 표면층 부식으로 새로운 표면층이 형성됐기 때문이라 생각된다[13].

Fig. 6의 Na⁺, K⁺, Cs⁺으로 양이온 교환된 천연

제올라이트의 질소 흡착 등온선(25°C)에서 질소의 흡착량은 $Na^+ > K^+ > Cs^+$ 의 순서로 나타났으며, Na^+ 로 이온 교환된 시료는 40% 정도 흡착량이 개선됐으며, 이 값은 단독 알칼리 처리에 의해 Na^+ 가 교환된 시료의 값과 거의 비슷함을 알 수 있다. 이것은 앞에서도 말한 바와 같이, 알칼리에 의한 다공성 증가 및 세공확대 효과보다는 Na^+ 와의 친화성 흡착 효과가 더 큼을 말해주고 있다. K^+ 로 치환된 경우 흡착량은 30% 정도 개선됐으나, Cs^+ 으로 교환된 경우는 흡착량이 오히려 감소했다.

Fig. 7에 나타낸 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 으로 양이온 교환한 시료의 흡착 등온선을 살펴 보면 위와는 반대로 이온반경이 증가함에 따라 흡착량이 증가됨을 알 수 있다. 즉, Mg^{2+} 를 교환한 경우 흡착량이 오히려 감소했으며, Ba^{2+} 로 치환한 경우 치환 전에 비해 약 25% 정도 개선되었다. 이는 이온반경이 증가하므로 인해 흡착점의 수가 증가하고 질소와의 접촉기회가 증가하기 때문으로 여겨진다.

따라서 양이온으로 치환할 경우 양이온 종류에 따라 흡착량의 변화가 있는 것은 세공 내에 존재하는 양이온의 양과 크기 및 질소와의 친화력 등이 복합적으로 작용한 결과라 생각된다.

4. 결 론

화학처리 및 금속이온 교환 천연 제올라이트의 질소 흡착특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

화학처리한 시료에서 산처리한 시료보다 알칼리 처리한 시료가 더 많이 흡착했으며, 저농도에서 처리한 경우가 더 유리하였다. 특히 산 처리 후 알칼리로 연속처리한 시료는 200%에 달할 정도로 흡착량이 개선되었다. 그러나, 알칼리 처리 후 산 처리한 시료는 단독 산처리한 것보다 오히려 적게 흡착되었다. Na^+ , K^+ , Cs^+ 를 이온 교환한 경우 이온의 크기가 증가할수록 흡착량은 감소했지만, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 를 이온교환한 경우는 이온의 크기가 증가할수록 흡착량이 증가함을 알 수 있다.

단독 알칼리 처리한 시료, Na^+ 이온 교환 시료,

그리고 HCl/NaOH 연속처리한 시료의 흡착량을 비교하면, HCl/NaOH 연속처리한 시료의 흡착량이 월등히 큰 것을 알 수 있는데, 이는 산처리에 의한 다공성 증가 및 세공확대 후에 질소와의 친화성이 커 질소흡착에 유리한 Na^+ 이온으로 치환되기 때문이다.

감 사

이 연구는 선경그룹의 연구비 지원에 의하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. Szostak, *Molecular Sieves-Principles of Synthesis and Identification*, VNR Company, Ch. 1 (1989).
2. A. Dyer, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Ch. 3 (1988).
3. D. G. Blackmond and E. I. Ko, *J. Catal.*, **94**, 343 (1985).
4. R. S. Atkins, *Hydrocarbon Proc.*, **49**, 132 (1970).
5. G. Seo, K. M. Kim, H. Moon, and H. C. Park, *Hwahak Konghak*, **19**, 349 (1981).
6. J. Y. Lee, H. K. Lee, J. S. Lee, M. J. Shim, and S. W. Kim, *J. Korean Institute of Surf. Eng.*, **26**, 285 (1993).
7. B. H. Ha, *ibid.*, **12**, 75 (1974).
8. P. K. Maher, F. D. Hunter, and Scherzer, *J. Adv. Chem. Ser.*, **101**, 266 (1971).
9. R. F. Gould, *Molecular Sieve Zeolites II*, *Amer. Chem. Soc.*, 220 (1971).
10. R. M. Barrer, *J. Chem. Phys.*, **47**, 82 (1950).
11. R. M. Barrer, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 415 (1966).
12. F. L. Slejko, *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York, (1985).
13. Y. T. Han and B. H. Ha, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **2**, 77 (1991).