

규질 이암으로부터 Na-A형 제올라이트의 scale-up 수열합성 및 중금속흡착

Scaling up Hydrothermal Synthesis of Na-A Type Zeolite from Natural Siliceous Mudstone and Its Heavy Metal Adsorption Behavior

배 인 국(In-Kook Bae) · 장 영 남(Young-Nam Jang) · 신 희 영(Hee-Young Shin)* ·
채 수 천(Soo-Chun Chae) · 류 경 원(Kyoung-Won Ryu)

한국지질자원연구원

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

요약 : 포항지역 널리 분포하고 있는 규질이암으로부터 상업화를 위한 50리터 bench scale 수열장치를 사용하여 Na-A형 제올라이트의 합성을 성공적으로 수행하였고 또한 이 제올라이트를 이용하여 환경 개선제로 활용하는 연구를 수행하였다. 초기물질로 사용된 규질이암은 제올라이트의 주요 성분인 SiO₂ 및 Al₂O₃가 각각 70.7% 및 10.0% 함유되어 제올라이트의 합성에 유리한 조성을 가지고 있다. 이전의 실험실적 규모에서 수행된 동일한 조건인 Na₂O/SiO₂ = 0.6, SiO₂/Al₂O₃ = 2.0, H₂O/Na₂O = 98.6의 조성비로 80℃에서 18시간 동안 합성한 결과, Na-A형 제올라이트의 결정도 및 결정형태는 실험실적 규모와 유사하였고, 회수율 및 양이온교환능은 각각 95% 및 215 cmol/kg으로 실험실적 규모에서 보다 약간 우수한 결과를 나타냈다. 합성된 Na-A형 제올라이트를 이용하여 모사폐액(Pb, Cd, Cu, Zn 및 Mn)에 중금속 제거율을 조사한 결과, 중금속 제거율은 Pb > Cd > Cu = Zn > Mn의 순서이었다. Mn을 제외한 다른 중금속들은 1500 mg/L에서 99% 이상의 제거율을 보였고, Mn의 경우도 98%의 제거율을 보여 합성된 Na-A형 제올라이트는 중금속 흡착제로서 우수한 특성을 나타냈다.

주요어 : Na-A형 제올라이트, bench scale, 규질이암, 모사폐액, 중금속 제거율

ABSTRACT: The feasibility of commercializing the hydrothermal synthesis of Na-A type zeolite from siliceous mudstone has been conducted using a 50-liter bench-scale autoclave and the application of the zeolite as an environmental remediation agent. Siliceous mudstone, which is widely distributed around the Pohang area, was adopted as a precursor. The siliceous mudstone is favorable for the synthesis of zeolite because it contains 70.7% SiO₂ and 10.0% Al₂O₃, which are major ingredient of zeolite formation. The synthesis of zeolite was carried out under the following conditions that had been obtained from the previous laboratory-scale tests: 10 hr reaction time, 80℃ reaction temperature, Na₂O/SiO₂ ratio = 0.6, SiO₂/Al₂O₃ ratio = 2.0 and H₂O/Na₂O ratio= 98.6. The crystallinity and morphology of the zeolite formed were similar to those obtained from the laboratory-scale tests. The recovery and cation exchange ion capacity were 95% and 215 cmol/kg, respectively, which are slightly higher than those obtained in laboratory scale tests. To examine the feasibility of the zeolite as an environmental remediation agent, experiments for heavy metal adsorption to zeolite were conducted. Its removal efficiencies of heavy metals in simulated waste solutions decreased in the following sequences: Pb > Cd > Cu = Zn > Mn. In a solution of 1500 mg/L total impurity metals, the removal efficiencies

*교신저자: hyshin@kigam.re.kr

for these impurity metals were near completion (> 99%) except for Mn whose efficiency was 98%. Therefore, the synthetic Na-A type zeolite was proven to be a strong absorbent effective for removing heavy metals.

Key words : Na-A zeolite, bench scale, siliceous mudstone, simulated waste solutions, heavy metal removal efficiencies

서 론

제올라이트는 일반적으로 결정질 함수 알루미늄 노규산염 광물로서 SiO_4 및 AlO_4 사면체들을 기본단위로 하는 규칙적으로 균일하게 배열된 고유한 크기의 공공이나 세공을 가지고 있고(Flanigen, 1991), 또한 영구 음전하를 가지는 결정구조 중의 (AlO_4) 때문에 전기적 중성을 유지하기 위한 알칼리 금속 등의 양이온이 세공이나 공공 내에 존재하여, 양이온 교환을 쉽게 할 수 있다. 이런 특성 때문에 분자체(molecular sieve) 기능, 촉매기능, 세제용 빌더(builder), 비료 및 환경개선재료로 이용되고 있다(Breck, 1975; Tominaga, 1987). 제올라이트는 Barrer (1948)에 의하여 처음 합성된 이래, 순수한 시약을 사용한 다양한 종류의 제올라이트에 대한 합성법이 개발되었다(Milton, 1959; 1968; Breck, 1974). 그 중에서 특히 Na-A형 제올라이트는 “Linde A” (Milton, 1959; 1968)가 고순도 시약을 사용하여 최초로 합성된 이래, 산업적으로 보다 경제적인 제조법을 개발하기 위하여 자연산 점토, 특히 카올린과 같은 경제적 출발물질인 천연물질을 이용한 저온 열수합성연구가 수행되었다(Howell *et al.*, 1964; Costa *et al.*, 1988; 정필조 등, 1990). 포항지역에 널리 분포되어 있는 자연산 규질이암(노진환, 1994)은 매장량이 풍부하고 무기질 성분 중에서 SiO_2 및 Al_2O_3 를 80% 이상 함유하고 있기 때문에 실험실적 규모의 Na-A형 제올라이트의 합성(배인국 등, 2007)에서 출발물질로 사용하여 경제성을 확보하는 연구가 수행된 바 있다. 이에 자연산 천연물질로부터 상용 제올라이트를 개발하기 위하여 전단계인 bench scale 수열장치를 사용한 scale up 연구가 필요하다.

본 연구에서는 bench scale 수열합성장치를 이용하여 포항지역에 널리 분포되어 있는 자연산 규질이암을 이용하여 열처리공정 없이 저온수열법에 의하여 Na-A형 제올라이트를 합성하는 scale-up 최적조건을 확립하고, 합성된 Na-A형

제올라이트의 환경개발물질로서의 가능성을 타진하고자 모사 폐액을 이용하여 중금속(Pb, Cu, Zn, Cd, Mn)에 대한 흡착능력을 평가하였다.

실험방법

출발물질

국내에서 포항지역(포항시 북구 흥해읍 축천리 산 15번지 내)에 널리 분포되어 있는 규질이암에 대한 XRF 분석결과, 화학조성은 SiO_2 (70.7%) 및 Al_2O_3 (10.0%)을 주성분으로 하므로 제올라이트를 합성하는데 적합하였다(표 1). 규질이암의 주구성광물은 단백석(Opal-CT, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)이며, 그 밖에 석영, 운모 및 스�멕타이트 등의 광물을 포함하고 있다(그림 1). SEM 사진(그림 2)에서도 볼 수 있듯이 단백석은 원형의 성계 형상을 하고 있어 수열반응시 접촉면이 커서 반응성이 매우 우수할 것으로 판단된다.

Na-A형 제올라이트의 scale-up 수열합성

bench scale 수열합성 장치는 교반장치(Motor and Impeller), 반응용기(50 리터-Reactor) 및 기름 가열장치 등 세 부분으로 구성되어 있다(그림 3). 합성온도는 K-type 열전대로 조절하였다. 규질이암의 화학조성과 목적으로 하는 Na-A형 제올라이트의 화학조성상의 차이를 고려하여 실리카의 공급원인 규산소다(sodium silicate)와 알루미늄의 공급원인 알루미늄산 소다(Sodium aluminate)를 첨가하여 합성하였다.

출발물질인 규산소다와 알루미늄산 소다를 적절한 몰비($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$)로 조절하여, 반응용기에서 80℃의 반응온도 하에 교반속도 200 rpm으로 18시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 반응생성물은 필터 프레스(filter press)를 이용하여 반응용액을 처음으로 분리하고 필터 내에 존재하는 고체분에 대하여는 pH 12 이하가 되도록 세척한 후,

Table 1. Chemical compositions of natural siliceous mudstone from Pohang (Unit : wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ig. loss	Sum
70.67	10.04	0.03	0.12	1.25	1.95	0.39	0.41	0.04	0.01	13.64	98.86

90℃ 오븐에서 약 12시간 동안 건조하였다. 특히

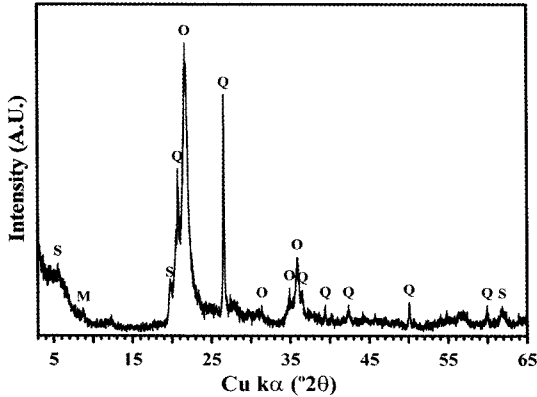


Fig. 1. XRD pattern of natural siliceous mudstone from Pohang. O: opal-CT, Q: quartz, M: mica, S: smectite.

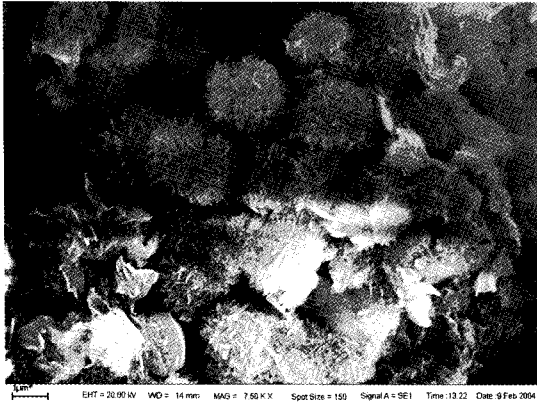


Fig. 2. SEM photograph of natural siliceous mudstone from Pohang.

처음에 분리한 반응용액은 제올라이트의 합성을 위한 반응 및 종자용액으로 재활용하였다(그림 4).

중금속 흡착

중금속의 흡착실험을 위한 모사 폐액은 Pb, Zn, Cu, Cd 및 Mn (1000 ppm; Kanto Chemical Co. Inc.) 표준시료 용액을 50 ppm으로 희석하여 제조하였다. 각각 희석시킨 모사 폐액에 제올라



Fig. 3. The apparatus of hydrothermal synthesis for the bench scale.

이트(mg)/반응용액(mL) = 100~200/100의 비율로 1~24 h 동안 진탕한 후, 원심분리기를 사용하여 고액분리하여, 상등액에 대하여 ICP/MS 분석을 실시하였으며, 각 조건별 제올라이트의 중금속 흡착제거율을 아래 식에 의하여 구하였다(심상권, 2000).

$$\text{흡착제거율(\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

여기에서, C_i는 시료의 초기농도(ppm)이고, C_f는 흡착반응 후, 상등액의 농도(ppm)이다.

결과 및 토의

그림 5는 합성제올라이트의 XRD 회절패턴을

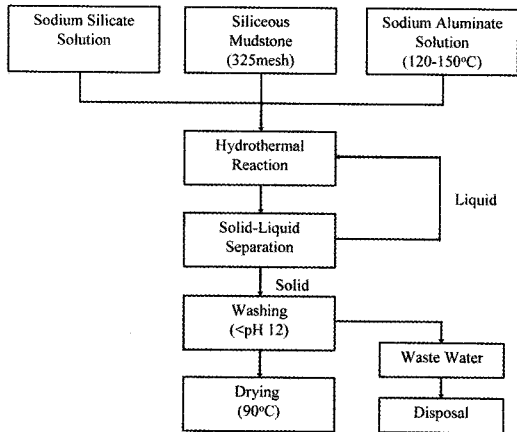


Fig. 4. Synthetic process for the production of Na-A type zeolite using siliceous mudstone by the bench scale autoclave.

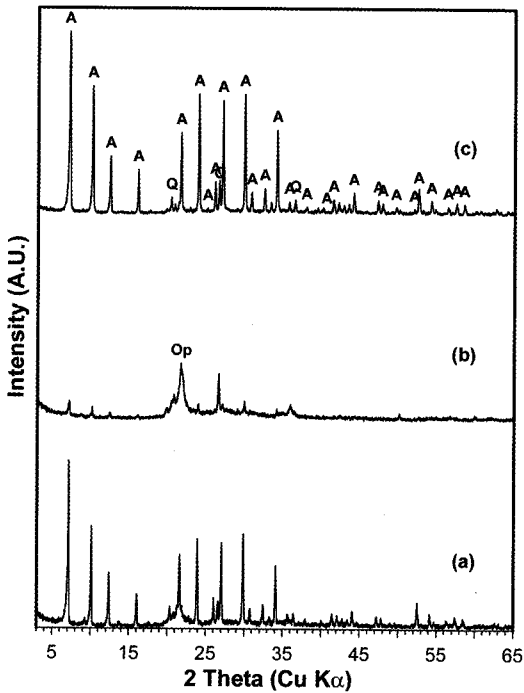


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of products synthesized on laboratory scale (a), and by the bench scale autoclave without seed solution (b) and with seed solution (c). A: Na-A type zeolite, Op: opal-CT, Q: quartz.

나타낸 것이다. 이전의 1리터 용량의 수열장치를 이용한 실험식 규모(배인국, 2007)에서 수행된 동일한 조건인 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.6$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$

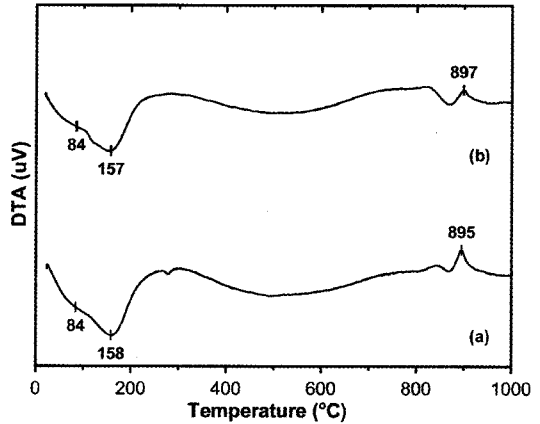


Fig. 6. DTA curves of product synthesized by the bench scale autoclave without seed solution (a) and with seed solution (b).

2.0, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 98.6$ 의 조성비로 80°C 에서 18 시간 동안 종자용액을 사용하지 않고 합성 결과(그림 5b), 대부분이 단백석과 석영이 존재하고 Na-A형 제올라이트의 결정도도 매우 낮아 거의 합성이 일어나지 않음을 알 수 있다. 또한 회수율도 61.2% 정도로 낮았고 양이온 교환능도 규질임이 10 cmol/kg인데 반하여 약간 높아진 58 cmol/kg 정도를 나타냈다. 위와 동일한 조건으로 종자용액을 사용한 경우(그림 5c), 석영은 합성에 참여하지 않은 채 남아 있으며, 단백석은 Na-A형 제올라이트를 합성하는데 참여하면서 용해되었고, Na-A형 제올라이트의 결정도는 실험실적 규모의 결정도(그림 5a)와 유사하였다.

회수율의 경우, 실험실 규모에서 약 92% 정도의 회수율을 보였지만 bench scale 수열장치로부터 합성된 Na-A형 제올라이트에서 약간 높은 95%의 회수율을 보였다. 양이온교환능은 215 cmol/kg 정도로 나타나 실험실적 규모에서의 180 ~ 200 cmol/kg와 비교하여 약간 우수한 결과를 나타냈다.

이런 결과는 DTA 분석결과에서도 확인할 수 있다(그림 6). 84°C 에서 shoulder를 형성하고 157°C 에서 강한 흡열반응 피크를 보이며 897°C 에서 제올라이트 결정이 파괴될 때 나타나는 발열반응 피크를 보였다(그림 6b). 이는 실험실적 규모에서의 DTA 곡선(그림 6a)과 거의 유사하다.

SEM 관찰결과, 실험실적 규모(그림 7a)와 유사하며 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 정도의 균질한 cubo-dodecahedron 형 혹은 입방형의 결정형태를 갖춘 Na-A형 제올

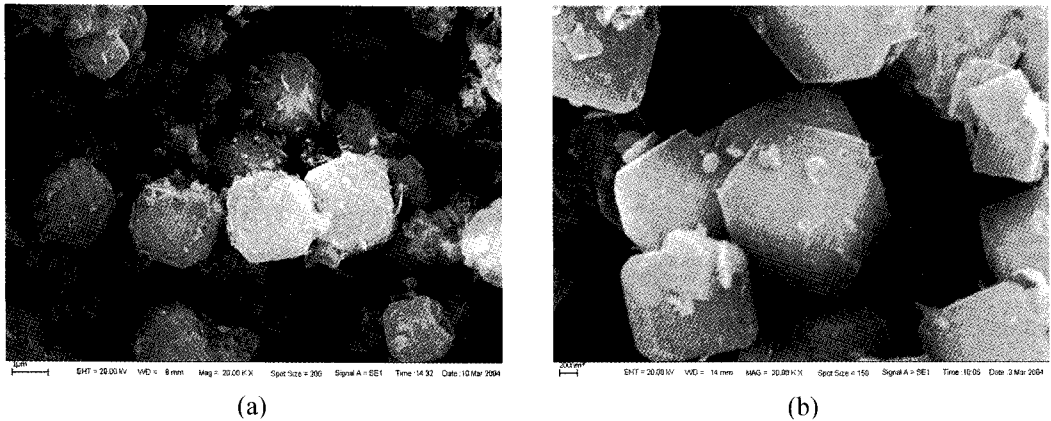


Fig. 7. SEM photographs of products synthesized by the laboratory scale (a) and the bench scale autoclave with seed solution (b).

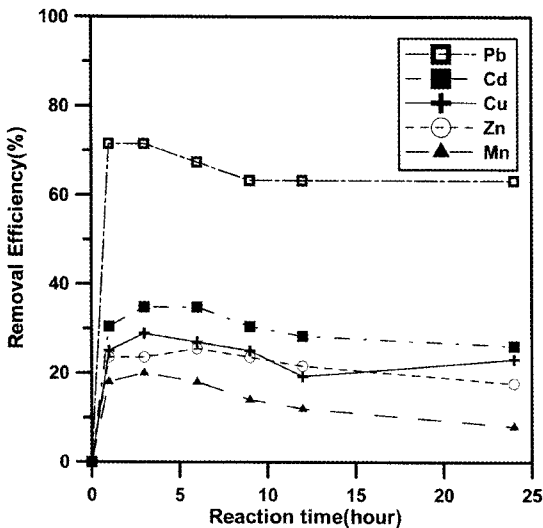


Fig. 8. Removal efficiency of heavy metals of synthetic Na-A type zeolite with reaction time.

라이트를 관찰할 수 있었다(그림 7b).

합성된 Na-A형 제올라이트를 환경개선제로 사용하기 위하여 50 ppm 농도의 모사 폐액(Pb, Cd, Cu, Zn, Mn)의 양은 100 ml, 합성 Na-A형 제올라이트는 0.1 g (1000 mg/L)로 고정하고 반응시간에 따르는 중금속 흡착 효과를 실험하였다. 정해진 시간(1, 3, 6, 9 및 24시간)에 따라 시료를 채취하여 남아 있는 이온의 농도를 ICP로 분석하여 중금속 제거율을 구하였다(그림 8). 공통적으로 합성 Na-A형 제올라이트에서 초기 1시간 이내에 매우 빠른 중금속 흡착이 일어나고 반응시간이 길어짐에 따라 거의 일정하였으며 10시

간 이후부터는 서서히 평형치에 도달하므로 약 10시간 정도에서 이온교환이 평형에 이르는 것을 알 수 있다. 중금속 제거율은 24시간 후로 각각 63.3%, 26.1%, 23.1%, 17.6% 및 8%이었으며 원소별로는 Pb > Cd > Cu = Zn > Mn의 순서이었다. 류완호 등(2003)은 석탄회로부터 합성한 제올라이트에 대한 중금속 흡착연구에서 Mn의 흡착이 낮은 원인은 Mn은 pH 2.0 영역 즉 강산성영역에서 제올라이트의 표면이 양성화되어 흡착능력이 증가하며, pH 5 이상에서는 흡착이 거의 일어나지 않기 때문에 석탄회로 합성한 제올라이트는 pH 8 정도에서 Mn이 알칼리도가 높아 흡착이 잘 이루어지지 않는 것으로 보고한 바 있는데, 본 실험에서도 이와 일치하고 있다.

중금속의 제거율을 Na-A형 제올라이트의 양에 따라 측정하기 위하여 50 ppm 농도의 모사 폐액 100 ml, 반응시간을 24시간으로 고정하고 Na-A형 제올라이트의 양(1000, 1250, 1500, 1750 및 2000 mg/L)을 변화시켜 흡착실험을 한 결과는 그림 9에 있으며, 중금속 제거율의 순서는 그림 7의 결과와 유사하였다. Mn을 제외한 다른 중금속들은 1500 mg/L에서 99% 이상의 제거율을 보였으며 Mn의 경우, 98%의 제거율을 보여 합성된 Na-A형 제올라이트는 우수한 중금속 흡착능력을 보였다. Pb의 경우 1250 mg/L에서 99%가 제거되고 1500 mg/L 이상에서는 거의 100%가 제거되어 가장 높은 제거율을 나타냈다. Cd의 경우도 비교적 높은 제거율을 보였으며 1250 mg/L에서 97%의 제거율을 보였는데, 1500 mg/L에서 거의 100% 제거율을 나타냈다. 중간정도의 제거

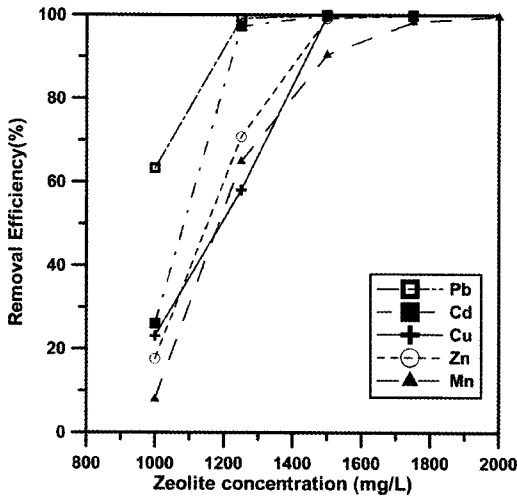


Fig. 9. Removal efficiency of heavy metals using synthetic Na-A type zeolite as function of concentration.

율을 나타낸 Cu와 Zn은 1500 mg/L에서 각각 99.7% 및 99.2%의 제거율을 보였으며, 1750 mg/L에서 99.9%의 제거율을 나타냈다.

본 연구는 실험실적 규모에서 얻어진 결과를 토대로 규질이암으로부터 저온수열법에 의한 bench scale 수열장치로부터 Na-A형 제올라이트 합성에 성공하였으며, 이를 경제적 차원에서 우위를 보인 중저가의 환경개선재로서 사용할 수 있음을 확인하였다.

결 론

규질이암으로부터 bench scale 수열장치를 이용하여 저온수열법에 의하여 Na-A형 제올라이트를 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.6$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 98.6$ 의 조성비로 80°C에서 18시간의 조건에서 종자용액을 사용하여 성공적으로 합성하였고, 이의 특성평가를 수행하였다. 제올라이트의 특성 중 가장 중요한 요소인 양이온 교환능은 215 cmol/kg으로서 실험실적 규모에서 합성된 Na-A형 제올라이트(180~200 cmol/kg)에 비하여 약간 우수하였다. 종자용액을 사용하지 않은 경우, 회수율도 61.2% 정도로 낮은 반면에 종자용액을 사용한 경우, 95%의 회수율을 보여 종자용액의 사용이 우수한 결정을 제조할 수 있음을 확인하였다. 합성된 Na-A형 제올라이트를 환경개선제로 사용하기 위한 50 ppm 농도의 모사 폐액(Pb, Cd, Cu, Zn, Mn)을 사

용하여 중금속 흡착 효과를 알아 본 결과, 공통적으로 합성 Na-A형 제올라이트는 모든 금속이온의 반응이 초기 1시간 이내에 매우 빠른 중금속 흡착이 일어나고 10시간 이후부터는 서서히 평형치에 도달하여 이온교환이 평형에 이르며 중금속 제거율은 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} = \text{Zn} > \text{Mn}$ 의 순서이었다. Na-A형 제올라이트의 양에 따른 효과는 Mn을 제외한 다른 중금속들은 1500 mg/L에서 99% 이상의 제거율을 보였으며 Mn의 경우도 98%의 제거율을 보여 합성된 Na-A형 제올라이트는 우수한 중금속 흡착능력을 보였다. 규질이암으로부터 저온수열법에 의한 bench scale 수열장치로부터 Na-A형 제올라이트 합성에 성공함으로써, 향후 경제적 차원에서 우위를 갖는 중저가의 환경개선재로서 사용할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학부 21C 프론티어 자원재활용기술개발사업의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

참고문헌

- 노진환 (1994) 제3기 연일충군의 층서, 암상 및 속성광물상. 한국석유지질학회지, 2, 91-99.
- 류완호, 이원목, 홍필선, 양천희, 안재영, 백일현, 이병노 (2003) 석탄회를 이용한 제올라이트의 합성과 중금속 흡착특성, 화학공학, 41(5), 655-660.
- 배인국, 장영남, 채수천, 윤도우, 조성준, 이성기, 류경원 (2007) 자연산 규질이암을 이용한 Na-A형 제올라이트 수열합성. 한국시스템공학회지, 44(1), 61-70.
- 심상권, 박진태, 김대삼 (2000) 제올라이트를 이용한 중금속 원소들의 흡착 특성. 13(1), 96-100.
- 정필조, 김종혁, 김진태. (1990) 한국산 할로이사이트로부터 세제보조용 제올라이트 제조법. KR90-1488.
- Barrer, R.M. (1948) Synthesis of zeolite mineral with chabazitelike sorptive properties. J. Chem. Soc., 127-132.
- Breck, D.W. (1974) Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. Senior Research Fellow Union Carbide Corporation, New York, 313-320.
- Breck, D.W. (1975) Synthetic Zeolites: Properties and Applications. In : Lefond, S. J. (Ed.), Industrial Minerals and Rocks. Amer. Inst. Min. Metallur. Petrol. Engin., New York.
- Costa, E., Lucas, A., Uguina, M.A., and RuizInd, J.C. (1988) Synthesis of 4A zeolite from calcined kao-

- lins for use in detergents. Eng. Chem. Res., 27(7), 1291-1296.
- Flanigen, E.M. (1991) Zeolites and Molecular Sieves: an Historical Perspective. Introduction to Zeolite Science and Practice, Vol. 58, Bekkum, H. van, Flanigen, E.M. and Jansen. J.C., New York: Elsevier.
- Howell, P.A., Island, G., and Acara, N.A. (1964) USA Patent, 3,119,660.
- Milton, R.M. (1959) USA Patent 2,882,243.
- Milton, R.M. (1968) Commercial development of molecular sieve technology, Molecular Sieves, Soc. Chem. Indus. London.
- Tominaga, H. (1987) Sciences and applications of zeolite, Kodansha, 128 (in Japanese).
-
- 접수일(2008년 8월 25일), 수정일(1차 : 2008년 11월 20일),
게재확정일(2008년 11월 20일)