Appl. Chem. Eng., Vol. 28, No. 3, June 2017, 355-359
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1031

Article

Zeolite X의 양이온에 따른 암모니아 흡착 성능 연구

박준우 · 서영주 · 류승형 · 김신동†

(주)이앤켐솔루션, 에너지 · 환경연구소
(2017년 4월 12일 접수, 2017년 4월 26일 심사, 2017년 5월 12일 채택)

Ammonia Adsorption Capacity of Zeolite X with Different Cations

Joonwoo Park, Youngjoo Seo, Seung Hyeong Ryu, and Shin Dong Kim†

Energy & Environment R&D Center in E&Chem Solution Corporation, 94-38, Yongjeonggyeongje-ro 1-gil, Gunnae-myeon, Pocheon-si, Gyeonggi-do 11154, Korea
(Received April 12, 2017; Revised April 26, 2017; Accepted May 12, 2017)

초 록

Si/Al 몰비율이 1.08~1.20를 가진 제올라이트 X를 수열합성반응을 이용하여 제조한 후, Mg^{2+} 또는 Cu^{2+}을 지닌 금속질 산염용액으로 이온교환을 하여 이온 교환된 제올라이트 X를 준비하였다. 모든 준비된 제올라이트 X 시료들에 대해 XRD, SEM, EDS를 이용하여 제올라이트의 결정 구조 변화를 확인하였으며, 암모니아 승온 탈착법(NH_3-TPD)을 통해 시료의 암모니아 흡착능력에 대한 분석을 진행하였다. XRD 결과, 준비된 제올라이트 X는 양이온성분에 상관없이 Faujasite (FAU) 결정상을 유지하였지만, Mg^{2+} 및 Cu^{2+}로 이온교환된 제올라이트 X에 대한 결정화도는 감소되었다. EDS분석결과, 이온 교환된 제올라이트 X시료들 안에 각각의 양이온이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. NH_3-TPD 분석결과 Mg^{2+}-와 Cu^{2+}-제올라이트 X의 암모니아 흡착능은 각각 1.76 mmol/g과 2.35 mmol/g이었으나, Na^{+}-제올라이트 X의 암모니아 흡착능은 3.52 mmol/g (NH_3/catalyst)으로 확인되었다. 향후 암모니아를 제거하기 위한 흡착제로서 Na^{+}-제올라이트 X가 활용될 가능성이 높다고 사료된다.

Abstract

Zeolite X with Si/Al molar ratio = 1.08~1.20 was produced using a hydrothermal synthesis method. Ion-exchanged zeolite X samples were then prepared by using metal nitrate solutions containing Mg^{2+} or Cu^{2+}. For all zeolite X samples, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometry (EDS) were used to identify the change in crystal structure. The analysis of ammonia adsorption capability of zeolite X samples was conducted through the ammonia temperature-programmed desorption (NH_3-TPD) method. From XRD results, the prepared zeolite X samples maintained the Faujasite (FAU) structure regardless of cation contents in zeolite X, but the crystallinity of zeolite X containing Mg^{2+} and Cu^{2+} cations decreased. The distribution of cation contents in zeolite X was identified via EDS analysis. NH_3-TPD analysis showed that the NH_3 adsorption capacity of Mg^{2+}- and Cu^{2+}-zeolite X were 1.76 mmol/g and 2.35 mmol/g, respectively while the Na^{+}-zeolite X was 3.52 mmol/g (NH_3/catalyst). Na^{+}-zeolite X can thus be utilized as an adsorbent for the removal of ammonia in future.

Keywords: *zeolite X, ammonia, adsorption, Cu^{2+}, Mg^{2+}*

1. 서 론

최근 하폐수, 매립지 침출수, 축산폐수 등에서 많은 질소 오염원들이 방출되어 부영양화 현상을 일으키는 등 수질환경에 부정적인 영향을 미치고 있다[1]. 특히, 암모니아성 질소의 방출은 수질오염뿐만 아니라 악취발생의 원인이고 대기오염원이기 때문에 암모니아성 질소를 감소시키거나 제거하는 것은 매우 중요하다[2]. 암모니아성 질소를 제거하기 위한 일반적인 방법으로는 공기 스트리핑에 의한 물리적 제거 방법[3]과 미생물을 이용한 질산화-탈질공정을 수행하는 생물학적 방법[4], 그리고 이온교환 등에 의한 화학적 방법들[5]을 적용하고 있다.

알루미늄 산화물과 규산 산화물의 결합으로 이루어진 제올라이트를 이용하여 암모니아성 질소를 제거하는 연구는 제올라이트의 결정형태, 양이온의 종류, 이온교환 온도, 양이온의 농도, 용매의 종류 등에 따라서 다양하게 진행되어 왔다[1]. 특히, 제올라이트의 암모늄 이온 제거 속도가 빠르고 용매의 농도에 상관없이 안정적으로 암모니아성 질소 제거 효율을 보인다는 보고가 있기에 꾸준히 제올라이트에 대한 연구를 진행하고 있다[6,8]. Hedström의 연구에 따르면, 천연 제올라이트인클리노프틸로라이트(clinoptilolite)를 이용하여 폐수 내의

† Corresponding Author: Energy & Environment R&D Center in E&Chem Solution Corporation, 94-38, Yongjeonggyeongje-ro 1-gil, Gunnae-myeon, Pocheon-si, Gyeonggi-do 11154, Korea
Tel: +82-31-791-9471 e-mail: catalite@hanmail.net

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Experimental Conditions of NH_3-TPD

Step	Time (min)	Temperature (℃)	Gas	Flow rate (mL/min)
1	10	30	He	50
2	60	600	He	50
3	60	600	He	50
4	1	30	He	50
5	10	30	He	50
6	30	30	NH_3	50
7	15	30	He	50
8	27	300	He	50
9	20	300	He	50

암모니아성 질소를 2.7 mg NH_4-N/g 제거하였다[9]. 수열합성으로 만들어진 제올라이트 P를 이용하여 축사에서 발생되는 폐수 속에 있는 암모니아성 질소를 제거하는 연구결과, 제올라이트 P 단위질량당 3.1 mg 암모니아성 질소를 흡착하는 것으로 보고되었다[10].

제올라이트 구조체 내부에 있는 양이온들에 따라 제올라이트 자체의 이온교환능력의 변화 및 흡착할 수 있는 산점 분포가 달라지기 때문에 암모니아성 질소가 용해되어 있는 형태인 암모늄이온의 교환능력이 제올라이트를 구성하고 있는 양이온의 성분에 따라 달라진다고 보고되고 있다. Lin의 연구의 경우 제올라이트에 있는 양이온에 따른 용액에 녹아있는 암모니아성 질소에 대한 흡착성질을 암모늄이온 흡착능 실험으로 파악하였으며 그 결과, $Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$의 이온순서로 암모늄이온의 선택성이 높았다[11].

양이온에 따른 제올라이트를 이용한 암모니아성 질소제거에 관한 연구는 대부분 수용액 상태에 존재하는 암모니아성 질소 제거에 많은 기초를 두고 있어서, 향후 악취 및 대기에서 발생되는 암모니아 가스 제거를 위한 제올라이트 활용에 관한 연구가 부족하다. 따라서, 본 연구는 2가 양이온인 Mg^{2+} 및 Cu^{2+}로 이온교환된 제올라이트 X를 사용하여 암모니아 가스에 대한 흡착성능 실험을 수행하였고, 향후 암모니아 탈기 및 저류조에서 발생되는 암모니아 가스를 자체를 흡착할 수 있는 방법 중 선택성이 뛰어난 제올라이트를 선별하는 연구를 수행하였다.

2. 실 험

2.1. 제올라이트 X 합성

본 연구에 사용된 제올라이트 X powder는 규산나트륨수용액과 알루민산나트륨 수용액을 배합하여 하이드로겔화(hydrogelation)시킨 조성물을 Teflon-lined stainless steel 고압반응기(autoclave) 내에서 수열합성하였으며, 본 연구에 사용된 제올라이트 X의 하이드로겔(Hydrogel) 몰비율은 $3.5Na_2O : Al_2O_3 : 2.9SiO_2 : 150H_2O$이다[12]. 제올라이트 X의 하이드로겔(Hydrogel)은 알루민산나트륨($NaAlO_2$, Junsei Chemicals)을 수산화나트륨용액(25%, Samchun Chemicals)에 녹인 후 준비된 규산나트륨 수용액과 혼합하여 제조하였다. 제조된 하이드로겔은 수열반응 전에 60 min간 교반 후 300 mL Teflon-lined stainless steel 고압반응기에 넣었다. 수열반응은 90 ℃에서 15 h 동안 교반하면서 반응시켰으며 반응이 끝난 제올라이트 X 합성액은 필터링 및 100 ℃ 건조과정을 통해서 Na^+-type 제올라이트 X를 얻게 되었다.

2.2. 제올라이트 X 양이온 교환

다른 금속 양이온으로 이온교환을 하기 위해서 Na^+-제올라이트 X (이후 Na-X)를 H^+-제올라이트 X (이후 H-X)로 이온교환 후 원하는 금속 양이온을 이온교환 함으로써 얻게 된다. Na-X는 암모늄이온으로의 전처리 과정을 거쳐 NH_4^+-제올라이트 X (이후 NH_4-X)로 이온교환 한 다음, 550 ℃에서 2 h 동안 소성과정을 진행하여 H-X를 얻게 된다. H^+으로 이온교환된 2g H-X는 60 ℃ 0.5M 금속 양이온 용액에 2 h 동안 교반 후 여과과정을 2회 반복 후 증류수로 2회 세척하고 100 ℃ 오븐에서 건조하였다. 건조된 금속이온으로 치환된 Cu^{2+}-제올라이트 X와 Mg^{2+}-제올라이트 X (이후 Cu-X와 Mg-X)는 550 ℃에서 2 h 동안 소성과정을 진행하여 잔여 질산이온물질들을 완벽히 제거하였다.

2.3. 물리화학적 특성 분석

이온교환된 제올라이트 X의 결정성 물질의 구조 변화를 보기 위해 분말 시료를 대진대학교 공동기기원에 있는 X선 회절분석기기(X-ray diffraction, XRD, Rigaku, Model D/MAX-2000 ultima+ 2kW)를 이용하여 실험을 수행하였으며, 분석조건은 Cu-Ka, 40 kV, 30 mA, 주사속도 2° 2θ/min, 스캔범위 5~60°, 스텝사이즈(step size) 0.03°이다. 금속이온 교환된 제올라이트의 형태적 특징 및 입자 표면의 금속 구성성분들을 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Philips XL30sFEG) 및 에너지분산형 분광분석법(EDS, EDAX Apollo XL)을 이용하여 제올라이트 원소 분석 특성을 분석하였다.

2.4. 암모니아 승온 탈착 실험

금속이온 교환된 제올라이트 X의 산점세기 특성을 분석하기 위해 암모니아 승온 탈착 실험(NH_3-TPD)을 수행하였다. NH_3-TPD에 TCD (thermal conductivity detector)가 장착된 BETCAT-M (Belcat Inc., Japan) 장비를 사용하였다. 시료의 양은 50 mg으로 하였으며, 전처리 조건은 Table 1과 같다. 전처리 후, 30 ℃에서 5 mol/mol%의 NH_3/He 가스(50 mL/min)를 흡착시킨 뒤, 300 ℃까지 10 ℃/min으로 승온하면서 탈착되는 암모니아를 TCD를 이용하여 측정하였다.

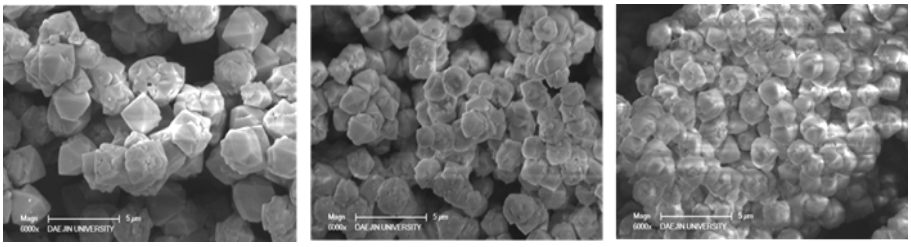
3. 결과 및 고찰

3.1. 이온교환에 따른 제올라이트 X 구조분석

합성된 Na-X의 금속이온교환에 따른 결정성 분석 및 결정상의 변화를 분석하기 위하여 본 연구에서 금속 질산염 용액을 이용하여 이온교환을 시행하여 제조된 분말의 SEM 분석결과를 Figure 1에 나타

Table 2. EDS Analysis of Zeolite X with Different Cations

Sample	Element (wt%)					
	Si	Al	O	Na	Mg	Cu
Na-X	26.01	22.23	36.63	15.14	-	-
Mg-X	26.56	22.11	38.39	7.46	5.48	-
Cu-X	23.84	21.19	34.73	7.52	-	12.72



(a) Na-X (b) Mg-X (c) Cu-X

Figure 1. SEM image of ion-exchanged zeolite X with different cations.

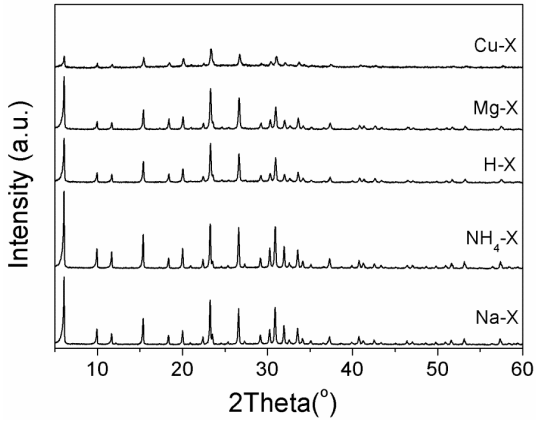


Figure 2. X-ray diffraction patterns of ion-exchanged zeolite X samples with different cations.

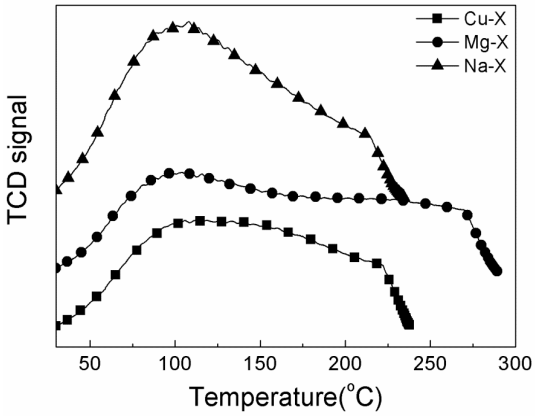


Figure 3. NH_3-TPD profiles of zeolite X with different cations : (■) Cu-X, (●) Mg-X, and (▲) Na-X.

내었다. 이온교환과정을 수행하기 전 Na-X의 형태는 SEM 분석 결과 팔면체의 결정모양을 지니고 있었고, 다른 양이온들로 이온교환을 수행하면서 제올라이트 X의 팔면체 결정 모양의 변화가 일어나지 않음을 확인하였다.

Figure 2는 합성된 Na-X 및 이온교환된 NH_4-X, H-X, Mg-X, 그리고 Cu-X에 대한 결정형태 및 결정성 크기 분석을 위한 XRD 결과를 나타내었다. Figure 2에서 보이는 것처럼 합성된 Na-X의 경우 결정구조는 SEM에서 보이는 것과 같이 팔면체를 가진 Faujasite (FAU) 구조형태가 확인되었다[13]. 또한 이온교환된 다른 제올라이트 X의 경우 결정상의 변화가 없는 FAU 구조로 확인되었다. 550 ℃에서 2 h 동안 소성과정을 수행한 H-X의 경우 모체가 된 Na-X 및 NH_4-X보다 결정성이 감소됨을 보여줬다. 이것은 NH_4-X를 소성하면서 불완전한 결정격자들이 감소하면서 제올라이트 X 안에 작은 크기의 잘 정형화된 격자들로 구성되는 형태를 지니게 된다고 볼 수 있다[14]. 2가 양이온을 지닌 금속이온으로 이온 교환한 Mg-X와 Cu-X에 대한 결정화도를 Na-X와 비교한 순서는 Na-X > Mg-X > Cu-X이다. 이는 양이온의 전위크기가 커짐에 따라 X선 회절에 영향을 미치게 되어 구조체 형태에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다[15].

3.2. 이온교환에 따른 제올라이트 X 성분분석

제올라이트 X안에 이온교환된 금속이온들의 구성성분들을 알기 위한 EDS 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 모든 이온교환된 제올라이트의 Si/Al의 몰비율은 1.08~1.15 사이에 분포되어 있어서 기존 제올라이트 X 합성에 대해 보고된 자료와 일치된 비율을 보이고 있다[12]. 이온교환된 Mg-X 및 Cu-X의 경우 초기 제올라이트 X에 구성된 Na^+ 이온들을 100% 이온교환하지 못한 것으로 나타난다. 이는 Mg^{2+} 및 Cu^{2+}의 이온 크기가 Na^+ 이온크기에 비해 훨씬 크기 때문에 제올라이트 X 내부에 위치된 Na^+ 이온들을 치환하지 못했기 때문이라는 것을 확인하였다. 이는 제올라이트 X 표면 위에 위치한 이온들만 원하는 양으로 전환되어 본 연구에서 수행되는 NH_3 가스 흡착에 대한 brønsted acid site 크기에 영향을 미친다고 판단되었다.

3.3. 이온교환된 제올라이트 X에 대한 암모니아 흡착 특성

Figure 3은 이온교환된 제올라이트 X의 암모니아 흡착특성을 알기 위해 수행된 NH_3-TPD 결과를 나타내었다. Figure 3에서 보는 것처럼 Na-X와 Cu-X의 경우 200 ℃ 이상에서는 피크의 크기가 감소됨을 발견할 수 있었다. Mg-X의 경우에는 270 ℃ 이상에서 피크의 크기가

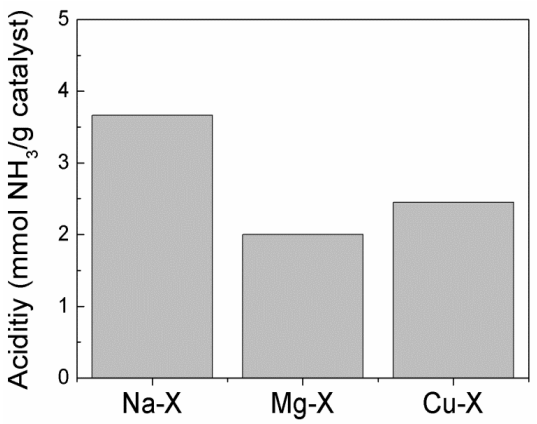


Figure 4. Acidity of zeolite X with different cations.

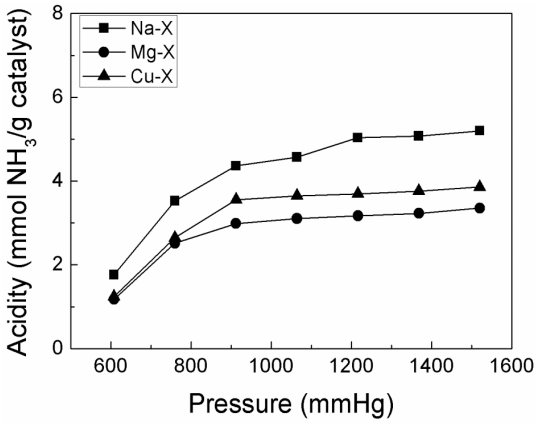


Figure 5. Acidity of ion-exchanged zeolite X with different pressure : (■) Na-X, (●) Mg-X, and (▲) Cu-X.

급격히 감소됨을 확인하였다. 이는 Mg-X에 흡착된 암모니아 가스를 탈착시킬 경우 고온의 온도가 요구됨을 알 수 있다. Na-X와 Cu-X의 경우 상대적으로 저온부(약 100 ℃)에서 높은 피크를 보여줬으며, 이로서 암모니아 가스가 100 ℃ 부근에서 탈착되는 것을 알 수 있다.

Figure 3의 TCD signal 값을 이용하여 Na-X, Mg-X, 그리고 Cu-X에 대한 제올라이트 산세기(acidity)를 계산하였으며 그 결과는 Figure 4에 나타내었다. 제올라이트의 산세기는 Na-X > Cu-X > Mg-X로 나타내었다. 1가 양이온인 Na-X는 2가 양이온을 지닌 Cu-X 및 Mg-X보다 높은 산세기를 지닌 것을 알 수 있었다. 이는 Na-X의 산점(acid site)들이 제올라이트 X에 고루 분포되어 암모니아 흡착 성능이 높아짐을 알 수 있었다. 한편, Cu-X 및 Mg-X의 경우 제올라이트의 산세기가 약한 것으로 나타내었다. 이는 아마도 이온교환과정에서 제올라이트 안에 있는 Cu^{2+} 또는 Mg^{2+} 이온들이 제올라이트에 분포되면서 구조체를 이루는 알루미나 사이트의 산점수를 감소시킴에 따라 암모니아 가스에 대한 흡착성능을 낮춘 것으로 보여진다[16].

압력변화에 따른 제올라이트 X의 암모니아 가스 흡착 특성에 대한 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 5에 나타내었다. 압력에 따른 산세기는 예상한 것처럼 Na-X가 가장 높게 나타났다. 또한 모든 제올라이트 X 샘플들은 압력이 상승함에 따라 암모니아의 흡착량이 증가되었으며, 이로서 압력이 증가하면서 제올라이트의 산점세기(acidity)가 증가되었다는 것으로 알 수 있다. 2가 양이온 교환된 Mg-X와 Cu-X의 경우, Cu-X의 암모니아 흡착량이 Mg-X보다 높은 것으로 나타났다. EDS 분석(Table 2)에서 나타난 것처럼, 이온교환된 Mg^{2+} 이온들이 Cu^{2+} 이온보다 상대적으로 제올라이트 표면에 차지하는 비율이 낮으며 이는 전체적으로 이온교환 산점들에 차지하는 Mg^{2+}이온이 Cu^{2+}이온보다 제올라이트 표면에 불균일하게 분포됨에 따라서 전체적인 암모니아 흡착량 감소 및 산점세기가 약해진 것으로 추정된다[16].

4. 결 론

실리카(silica) 및 알루미나(alumina)의 원료들을 배합하여 수열반응을 통해서 몰비율 Si/Al = 1.15를 지닌 제올라이트 X를 합성하였다. 합성된 Na-X는 2가 양이온인 Mg^{2+}와 Cu^{2+}로 이온교환과정을 통해서 Mg-X 및 Cu-X 촉매를 만들어서 암모니아 가스에 대한 흡착성능실험을 수행하였다. 이온교환에 따른 제올라이트 X의 결정상의 변화는 XRD과 SEM 결과를 통해서 Faujasite (FAU) 결정상을 유지하는 것을 알 수 있었다. 2가 양이온에 대한 이온교환 전환율이 100% 이루어지지는 않았으며, 이는 암모니아(NH_3) 가스 흡착 성능에도 영향을 미쳤다. 암모니아 흡착성능을 통한 제올라이트 X의 산세기를 비교한 결과, Na^{+}이온들이 분포된 Na-X의 암모니아 흡착능이 가장 높았으며, 이는 Na-X의 brønsted acidity가 가장 큰 것으로 판단되었다. 압력에 따른 암모니아 흡착량을 통한 산점세기를 분석한 결과에서도 Na-X가 가장 높게 나타나게 되어 1가 양이온을 가지는 제올라이트 X가 암모니아 가스를 흡착하는데 가장 효율적인 것으로 보여진다. 이는 향후 암모니아 가스 제거를 하기 위한 상용 제올라이트 흡착제로서 충분히 활용될 수 있으리라 판단되지만, 다른 1가 양이온들의 이온교환을 통한 암모니아 흡착 성능을 비교하는 연구가 추가적으로 필요하다고 판단된다.

감 사

본 연구는 환경산업기술원의 환경산업선진화기술개발사업(2014000150007)의 연구비지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. C. G. Kim, Removal of ammonium and nitrate nitrogens from wastewater using zeolite. *J. Korea Org. Resour. Recycl. Assoc.*, **24**, 59-63 (2016).
2. X. Yang, X. Wu, H. Hao, and Z. He, Mechanisms and assessment of water eutrophication. *J. Zhejiang Univ. Sci. B*, **9**, 197-209 (2008).
3. J. B. Seo and K. H. An, Effect of operational parameters on the ammonia stripping, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**, 935-939 (2006).
4. S. Jin and E. Y. Lee, Screening and isolation of ammonia removal microorganism for the improvement of livestock environment, *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **37**, 408-412 (2009).
5. D. H. Lee and M. G. Lee, Ammonia nitrogen removal by cation exchange resin, *J. Environ. Sci.*, **11**, 263-269 (2002).
6. M. P. Bernal and J. M. Lopez-Real, Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials, *Bioresour. Technol.*, **43**, 27-33 (1993).
7. S. Jorgensen, Recovery of ammonia from industrial waste water, *Water Res.*, **9**, 1187-1191 (1975).

8. S. E. Jorgensen, O. Libor, K. Lea Graber, and K. Barkacs, Ammonia removal by use of clinoptilolite, *Water Res.*, **10**, 213-224 (1976).
9. A. Hedström and L. Rastas Amofah, Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems, *J. Environ. Eng. Sci.*, **7**, 53-61 (2008).
10. A. M. Cardoso, M. B. Horn, L. S. Ferret, C. M. N. Azevedo, and M. Pires, Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.*, **287**, 69-77 (2015).
11. L. Lin, Z. Lei, L. Wang, X. Liu, Y. Zhang, C. Wan, D.-J. Lee, and J. H. Tay, Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites, *Sep. Purif. Technol.*, **103**, 15-20 (2013).
12. X. Zhang, D. Tang, M. Zhang, and R. Yang, Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO_2/Al_2O_3 on the particulate properties of zeolite crystals, *Powder Technol.*, **235**, 322-328 (2013).
13. C. F. Wang, J. S. Li, L. J. Wang, and X. Y. Sun, Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method, *J. Hazard. Mater.*, **155**, 58-64 (2008).
14. M. A. Camblor, A. Corma, and S. Valencia, Characterization of nanocrystalline zeolite Beta, *Microporous Mesoporous Mater.*, **25**, 59-74 (1998).
15. U. D. Joshi, P. N Joshi, S. S Tamhankar, V. V. Joshi, C. V Rode, and V. P Shiralkar, Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites, *Appl. Catal. A*, **239**, 209-220 (2003).
16. F. Benaliouche, Y. Boucheffa, P. Ayrault, S. Mignard, and P. Magnoux, NH_3-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.*, **111**, 80-88 (2008).