Appl. Chem. Eng., Vol. 34, No. 3, June 2023, 313-317
https://doi.org/10.14478/ace.2023.1037

Article

칼륨 및 칼슘 이온으로 치환된 제올라이트의 대기오염물질 흡착 성능 평가

이예환 · 김성수*,†

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2023년 3월 31일 접수, 2023년 4월 28일 수정, 2023년 5월 10일 채택)

Evaluation of Air Pollutant Adsorption Performance of Potassium and Calcium Ion-Exchanged Zeolite

Ye Hwan Lee and Sung Su Kim*,†

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea
**Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea*
(Received March 31, 2023; Revised April 28, 2023; Accepted May 10, 2023)

초 록

본 연구에서는 이온교환 공정에서 사용된 제올라이트의 재이용을 위해 물리화학적 특성 분석 및 대기오염물질(VOCs, SO_2, CO_2) 흡착 성능을 평가하였다. SEM 및 XRD 분석을 통해 사용된 제올라이트의 표면 특성을 확인하였으며, XRF 분석을 통해 조성, BET 분석을 통해 비표면적을 측정하였다. 사용된 제올라이트의 표면 특성 변화는 없었지만 칼륨 및 칼슘의 함량이 증가하고 비표면적이 감소하였다. 사용된 제올라이트의 톨루엔, 황산화물, 이산화탄소 흡착 성능 평가를 수행하였으며, 기존 제올라이트 대비 성능이 증진됨을 확인하였다. 특히 톨루엔, 황산화물에 대해서는 흡착량이 각각 2.6배, 2.3배 증가하였다. 이는 사용된 제올라이트 조성 변화에 따라 각각 중합반응 증진, 염기점 증가에 의한 것으로 판단된다.

Abstract

In this study, the physicochemical characterization and adsorption performance of air pollutants (VOCs, SO_2, and CO_2) were evaluated for the recycling of zeolite used in the ion exchange process. The surface characteristics of the zeolite used were confirmed through Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD) analysis, and the composition and specific surface area were measured through X-Ray Fluorescence (XRF) and Brunauer–Emmett–Teller (BET). There was no change in the surface properties of the used zeolite, but the content of potassium and calcium increased and the specific surface area decreased. The toluene, sulfur oxides, and carbon dioxide adsorption performance of the used zeolite was evaluated, and it was confirmed that the performance was improved compared to the fresh zeolite. In particular, for toluene and sulfur oxides, the adsorption amount increased by 2.6 times and 2.3 times, respectively, which might be due to the enhancement of the polymerization reaction and the increase of the base point, according to the composition of the used zeolite.

***Keywords**: Ion-exchanged zeolite, Adsorption, Toluene, Sulfur dioxide, Carbon dioxide*

1. 서 론

오늘날 우리나라의 가장 큰 환경문제는 미세먼지와 지구온난화이며, 환경뿐만 아니라 우리의 일상생활에 큰 피해를 야기하고 있다. 최근 환경부에서는 '제3차 대기환경개선 종합계획(2023-2032)'을 공개함으로써 오는 2032년까지 전국 연평균 초미세먼지 농도를 12 μg/m³으로 낮추기로 하였으며, 이를 기반으로 국민건강 중심의 대기질 개선을 위한 10년간의 기틀을 마련하고자 한다. 현재 초미세먼지 농도는 연평균 15 μg/m³을 초과하는 상황이며 이는 1차 미세먼지를 비롯하여 2차 미세먼지의 전구체인 황산화물(SOx), 휘발성유기화합물(VOCs) 등의 대기 중 배출 및 반응에 의한 것이다[1]. 이와 더불어 지구온난화 해결을 위해 국가 탄소중립 목표 설정과 달성을 위해 지속적인 노력이 계속되고 있는 가운데, 온실가스의 주범인 이산화탄소(CO_2)의 저감을 위한 기술이 중요한 과제로 주목받고 있다.

황산화물, 휘발성유기화합물은 가스상 오염원으로 분류되며, 종류와 농도에 따라 다양한 제거 기술이 적용될 수 있다. 황산화물은 건식[2,3], 습식[4,5], 흡착법[6] 등이 있으며 휘발성유기화합물은 산화법[7], 흡수법[8], 흡착법[9-11] 등이 있다. 이산화탄소는 흡수법[12], 흡착법[13] 등이 있으며 배가스에서 이산화탄소를 흡착 및 분리 후 포집하여 지중에 저장하거나 화학적 전환을 통해 새로운 물질을 만들 수 있다. 최근까지도 흡착법은 가스상 오염물질을 대기 중으로부터 제거

† Corresponding Author: Kyonggi University
Department of Environmental Energy Engineering, Suwon-si 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2023 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

또는 분리할 수 있는 가장 간단하고 경제적인 공정으로 다양한 배출원에서 이용되고 있다.

흡착법에 사용되는 흡착제는 대표적으로 활성탄, 제올라이트 등이 있다. 활성탄은 가격이 저렴하고 흡착성능이 우수하여 과거부터 많이 사용되어 왔다. 하지만 폐흡착제라는 2차 폐기물 발생을 억제하기 위해 재생 공정을 거치는데 이 때 활성탄은 내구성이 저하되고 흡착된 물질에 따라 화재의 위험이 있다는 문제가 제기되어 최근 제올라이트를 흡착제로 대체하고 있다. 제올라이트는 다공성 구조체로 높은 흡착용량을 가지고 있고 활성탄 대비 낮은 온도로 탈착이 가능해 안정성과 내구성이 뛰어나다고 알려져 있다[14]. 또한 개질 등을 통해 물리화학적 특성을 제어할 수 있다는 장점이 있어 관련 연구가 진행되고 있다[15]. 다만 개질된 제올라이트는 제품의 가격이 상대적으로 높아 공정의 경제성을 저하시킬 우려가 있다.

본 연구에서는 공정의 경제성을 확보하고 자원순환경제를 위해 수용액 상 이온교환에 사용되었던 제올라이트를 가스상 오염물질을 제거하는데 적용하고자 한다. 본 연구에 사용된 제올라이트는 전기화학 공정에 투입되는 염화칼륨 수용액에 존재하는 미량의 칼슘을 제올라이트에 포함된 나트륨 이온과 교환된 것이다. 이온 교환 성능이 저하된 제올라이트를 이용하여 황산화물, 질소산화물, 휘발성유기화합물, 이산화탄소 흡착성능을 확인하고자 하며, 처리되지 않은 fresh 제올라이트와 성능을 비교하여 적용성 평가를 수행하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 흡착제는 13X 제올라이트와 치환된 13X 제올라이트이다. 치환된 제올라이트(ion exchanged zeolite, 이하 13X zeolite (IEx))는 칼륨 수용액 내 칼슘 이온을 제거하기 위해 사용되었던 것으로 제올라이트의 나트륨 이온이 칼륨 및 칼슘 이온으로 교환된 것이다. 이온교환 후 13X zeolite (IEx)는 공기를 주입하며 400 ℃에서 2시간동안 소성하여 사용하였다.

2.2. 제올라이트의 특성 분석

제올라이트의 표면 특성 확인을 위해 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, Model JSM-6500F, JEOL) 분석 및 XRD 분석(X'Pert PRO MRD)을 수행하였다. 또한 제올라이트의 이온 조성을 확인하기 위하여 XRF (X-ray fluorescence, ZSX Primus, Rigaku) 분석, 비표면적을 확인하기 위해 BET (ASAP 2020)을 수행하였다.

2.3. 흡착성능 평가 장치 및 방법

실험 장치는 크게 가스 주입부, 반응기, 분석부로 구성되어 있다. 가스 주입부는 전체에 걸쳐 스테인리스 관으로 하였으며 가스의 유량은 mass flow controller (MFC)를 이용하여 일정하게 유지하였다. 주입 가스는 톨루엔, 이산화황, 이산화탄소이며 각각의 농도는 250 ppm, 200 ppm, 1000 ppm이며 N_2 balance이다. 반응기는 내경 8 mm, 높이 650 mm의 석영관으로 제작하였으며 흡착제를 고정하기 위해 세라크울을 사용하였다. 실험에 사용된 흡착제의 양은 0.25 g 또는 0.5 g이다. 분석부는 주입 가스에 따라 상이하며 톨루엔은 총탄화수소(THC) 분석기, 이산화황은 검지관, 이산화탄소는 non-dispersive infrared absorption (NDIR)을 각각 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제올라이트의 물리화학적 특성

본 연구에서 사용된 제올라이트는 칼슘 수용액 내 칼슘이온을 제거하기 위한 이온교환제로 사용된 것으로 이온교환에 따른 물리화학적 특성 변화를 확인하고자 다양한 분석을 수행하였다. 이온교환에 사용된 제올라이트의 표면 특성 변화를 확인하기 위해 SEM 분석을 수행하였으며 13X zeolite (fresh)의 분석 결과와 함께 Figure 1에 나타내었다. 5000, 10000, 25000배로 확대하여 제올라이트의 표면 특성에 대해 비교하였으나 이온교환에 따른 차이는 없는 것으로 판단된다. 제올라이트의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며 Figure 2에 나타내었다. 이온교환된 제올라이트의 결정 구조는 13X 제올라이트와 유사하였으며 구조 붕괴 등이 나타나지 않았다. 이온

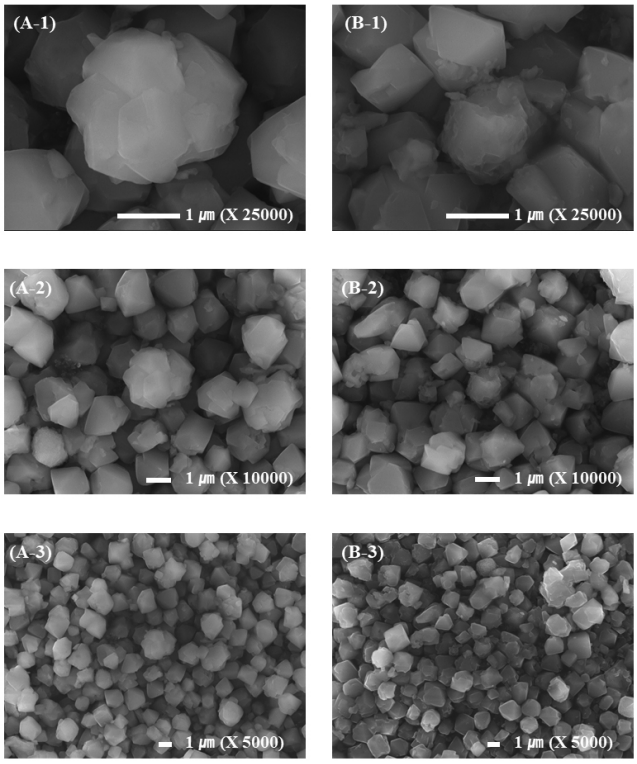

Figure 1. SEM Images of (A) 13X zeolite (fresh) and (B) 13X zeolite (IEx).

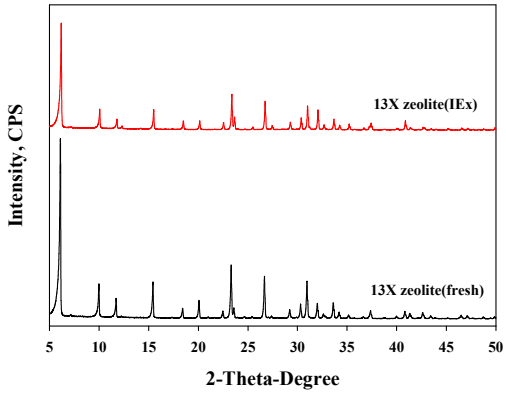

Figure 2. XRD analysis of 13X zeolite (fresh) and 13X zeolite (IEx).

Table 1. XRF Analysis of 13X Zeolite (Fresh) and 13X Zeolite (IEx)

Component	Result (wt%)	
	Fresh	IEx
Na	6.01	2.22
Al	25.74	16.8
Si	57.85	28.96
K	5.02	43.09
Ca	0.78	5.15

Table 2. Surface Area of 13X Zeolite (Fresh) and 13X Zeolite (IEx)

	Fresh	IEx
Surface area (m^2g^{-1})	454.35	417.84

교환된 제올라이트의 성분 확인을 위해 XRF 분석을 수행하였으며 Table 1에 나타내었다. 13X 제올라이트는 Na형의 제올라이트로서 Si, Al, Na가 주성분으로 알려져 있다. 분석 결과, 이온교환된 제올라이트에는 칼륨 및 칼슘의 함량이 증가하였으며 제올라이트 표면에 칼륨 및 칼슘이 우점하는 것으로 판단된다. BET 분석 결과 이온 교환된 제올라이트의 비표면적은 417.84 m^2/g으로 감소하였다.

3.2. 휘발성유기화합물(VOCs) 흡착 성능

칼륨 및 칼슘이온으로 치환된 13X 제올라이트와 fresh 제올라이트의 VOCs 흡착 성능을 Figure 3에 나타내었다. 주입되는 VOCs로 toluene 250 ppm을 선정하였으며 흡착제의 무게는 0.5 g으로 하였다. 13X 제올라이트는 약 15분 후부터 톨루엔 농도가 증가하기 시작하여 20분에 파과점 도달하였고 29분에 흡착 성능이 끝났다. 칼륨 및 칼슘 이온으로 치환된 13X zeolite (IEx)는 약 30분 후부터 톨루엔 농도가 증가하여 51분에 파과점 도달, 약 72분에 흡착 반응이 종료되었다. 두 흡착제의 흡착량을 비교하여 Figure 3(b)에 나타내었다. 13X zeolite (fresh)는 파과점까지 0.0237 g/g를 흡착하며 총 0.0243 g/g의 흡착량을 나타낸 반면 13X zeolite (IEx)는 파과점까지 0.0517 g/g를 흡착하며 총 0.0634 g/g의 toluene을 흡착하였다. 이온교환된 제올라이트는 칼륨 및 칼슘뿐만 아니라 염화칼륨 수용액으로부터 기인된 염소가 존재하며 염소 이온이 톨루엔과 중합반응을 일으켜 성능이 증진된 것으로 사료된다.

3.3. 황산화물(SOx) 흡착 성능

SO_2 흡착 성능 평가는 200 ppm 조건에서 수행되었으며 흡착제의 무게는 0.25 g으로 충진하였다. 13X zeolite는 약 10분 후부터 SO_2 농도가 증가하여 약 23분 후 파과점에 도달하였다. 이후 반응시간이 90분일 때 흡착 반응은 종료되었고 흡착제 무게 당 SO_2 흡착량은 0.1289 (파과점), 3.5780 (반응 종료 기준) g/g을 나타내었다. 반면 13X zeolite는 약 65분까지 99% 이상의 SO_2를 흡착하였으며 73분 이후 파과점을 돌파하였다. 흡착 반응은 160분에 종료되었으며 흡착량은 0.7232 (파과점), 8.3055 (반응종료) g/g을 나타내었으며 13X zeolite 대비 5.6배 (파과점 기준), 2.3배(반응 종료 기준) 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이온교환된 제올라이트는 염기성 용액(pH 12 이상)에서 사용되었던 것으로 표면에 염기점이 향상되어 산성가스인 SO_2의 흡착성능이 증진된 것으로 판단된다[16].

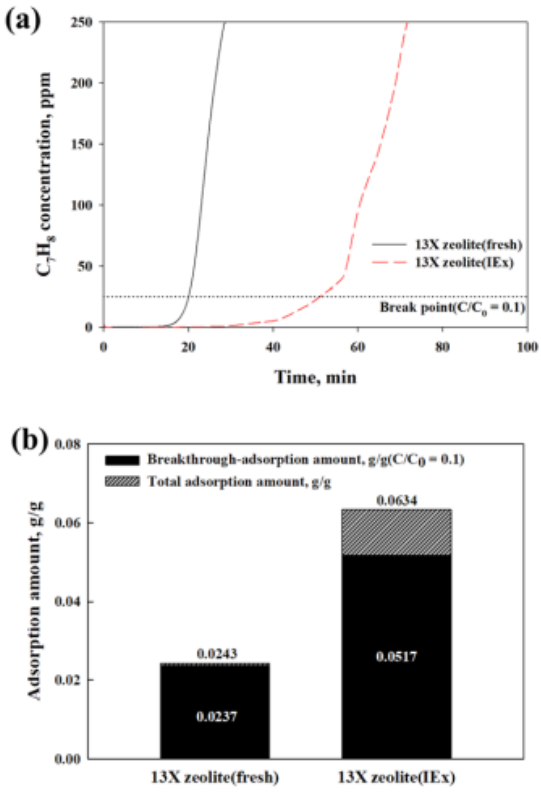

Figure 3. (a) Breakthrough curve and (b) adsorption amount of toluene over 13X zeolite (fresh) and 13X zeolite (IEx).

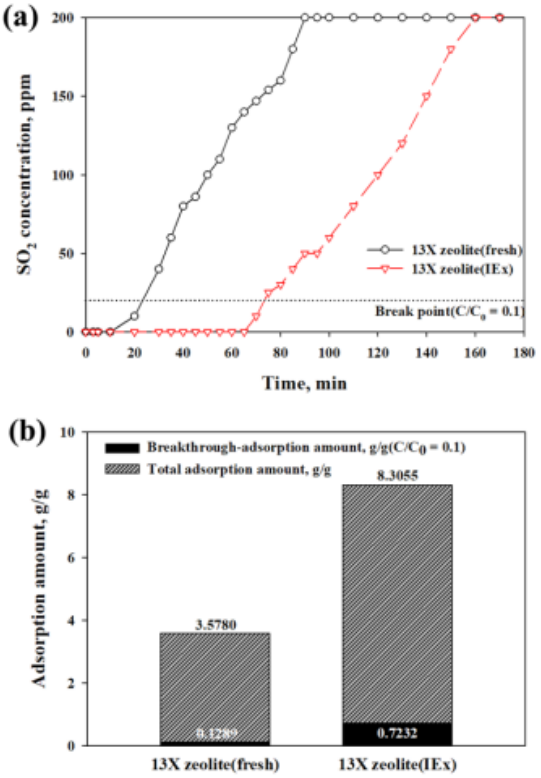

Figure 4. (a) Breakthrough curve and (b) adsorption amount of SO_2 over 13X zeolite (fresh) and 13X zeolite (IEx).

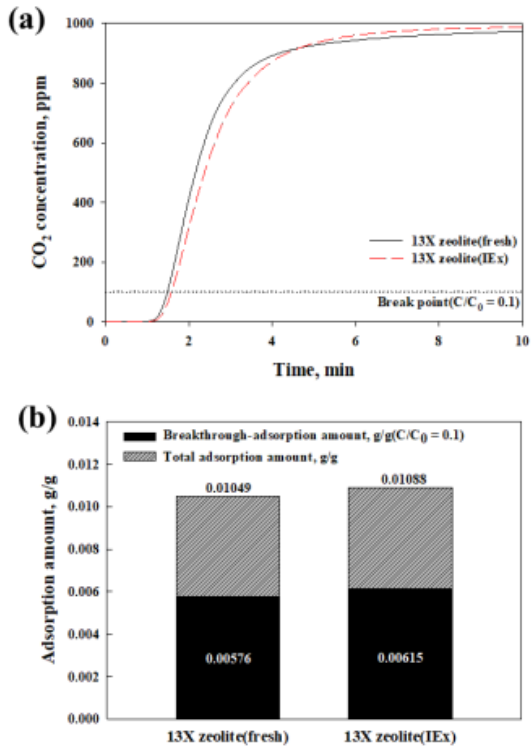

Figure 5. (a) Breakthrough curve and (b) adsorption amount of CO_2 over 13X zeolite (fresh) and 13X zeolite (IEx).

3.4. 이산화탄소(CO_2) 흡착 성능

CO_2 흡착 성능 평가는 1000 ppm 조건에서 수행되었으며 흡착제의 무게는 0.25 g이다. 13X zeolite와 13X zeolite (IEx)의 CO_2 흡착의 파과점을 약 2분 이내 도달하였으며, 13X zeolite (IEx) 성능이 상대적으로 우수하나 차이는 미미하였다. 흡착제 무게 당 CO_2 흡착량 역시 파과점 기준 0.00576 (fresh), 0.00615 (IEx), 반응 종료 기준 0.01049 (fresh), 0.01088 (IEx)로 차이가 매우 적었다. 이산화탄소 또한 산성가스이나 산세기가 SO_2.에 비해 낮고 고농도의 CO_2가 주입됨에 따라 성능 차이가 미미한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 자원순환경제를 위해 이온교환 공정에서 사용되었던 제올라이트의 대기오염물질 흡착 성능 평가를 수행하였다. 이온교환된 제올라이트의 표면구조 및 결정성은 기존 제올라이트와 유사하였지만 비표면적은 감소하였다. 이온교환된 제올라이트의 대기오염물질 흡착 성능 평가 결과 톨루엔 및 황산화물에 대한 흡착성능이 크게 증진됨을 확인할 수 있었다. 염화칼륨 수용액 내에서 이온교환됨에 따라 제올라이트 표면에 존재하는 염소 이온이 톨루엔과 중합반응을 일으킨 것으로 사료된다. 또한 염기성 용액에서 사용됨에 따라 제올라이트 표면에 염기점이 향상되고 산성가스인 황산화물의 흡착 성능이 증진된 것으로 판단된다. 반면 이산화탄소 역시 산성가스이나 산세기가 상대적으로 작고 고농도의 이산화탄소가 주입됨에 따라 성능이 크게 증진되지 않은 것으로 판단된다. 본 연구 결과를 바탕으로 자원순환경제를 활성화하기 위해서는 공정 설계, 운전 조건 최적화 등의 연구가 필요하다.

감 사

본 연구는 2020학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. Y. P. Kim, Air Pollution in seoul caused by aerosols, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **22**, 535-553 (2006).
2. S. Moon and J. Hyun, Comparision of Ca- and Na- based dry sorbent in desulfurization characteristic, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**, 21-28 (2009).
3. H. Kim, J. kim, J. Ryu, S. Kang, T. Kim, N. Park, and K. Woo, Dry Removal of sulfur oxides in the flue gas, *J. Energy Clim. Change*, **12**, 11-25 (2009).
4. J. Lim, Y. Choi, G. Kim, H. Song, and J. Kim, Modeling of Wet Flue Gas Desulfurization Process for Utilization of Low-Grade Limestone. *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 743-748 (2019).
5. D. H. Song, J. H. Kang, H. S. Park, H. Song, and Y. G. Chung, Simultaneous removal of NO and SO_2 using microbubble and reducing agent, *Clean Technol.*, **27**, 341-349 (2021).
6. L. Shi, K. Yang, Q. Zhao, H. Wang, and Q. Cui, Characterization and Mechanisms of H_2S and SO_2 Adsorption by Activated Carbon, *Energy Fuels*, **29**, 6678−6685 (2015).
7. A. S. K. Warahena and Y. K. Chuah, Energy recovery efficiency and cost analysis of VOC thermal oxidation pollution control technology, *Environ Sci. Technol.,* **43**, 6101-6105 (2009).
8. F. Heymes, P. M. Demoustier, F. Charbit, J. L. Fanlo, and P. Moulin, Treatment of gas containing hydrophobic VOCs by a hybrid absorption-pervaporation process: The case of toluene, *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 2576-2589 (2007).
9. S. W. Kang, B. H. Min, and S. S. Suh, A study on cleaning process for benzene recovery in activated carbon bed, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **19**, 108-116 (2002)
10. K. Zhou, W. Ma, Z. Zeng, X. Ma, X. Xu, Y. Guo, H. Li and L. Li, Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites, *Chem. Eng. J.*, **372**, 1122-1133 (2019).
11. Y. Jang, S. M. Lee, H. Yang, and S. S. Kim, A study on the application of adsorption function in metal filter for the removal of VOCs in underground facilities, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 633-638 (2019).
12. J. T. Yeh, H. W. Pennline, and K. P. Resnik, Study of CO_2 absorption and desorption in a packed column, *Energy Fuels*, **15**, 274−278 (2001).
13. R. Besson, M. R. Vargas, and L. Favergeon, CO_2 adsorption on calcium oxide: An atomic-scale simulation study, *Surf. Sci.*, **606**, 490-495 (2012).
14. Y. H. Jang, Y. I. Noh, S. M. Lee, and S. S. Kim, A study on the modification of $NH4^+$ Y-zeolite for improving adsorption/desorption performance of benzene, *Clean Technol.*, **25**, 33-39 (2019).
15. Y. H. Lee, J. Kim, J. Lee, B. Park, and S. S. Kim, A study on the modified zeolite for the removal of calcium ion in a potassium ion coexistence solution, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 726-730 (2019).
16. H. Hong, A. A. Adeloudun, and Y. Jo, Preparation of KOH im-

pregnated AC pellets for selective CO_2 capture, *J. Korean Soc. Odor Res. Eng.*, **12**, 203-209 (2013).

Authors

Ye Hwan Lee; M.Sc., Doctor's Course, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; yh_lee@kyonggi.ac.kr

Sung Su Kim; Ph.D., Associate Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; sskim@kyonggi.ac.kr