

천연 제올라이트의 기체흡착에 대한 화학처리 효과

이 흥 기*, 심 미 자**, 김 상 욱

서울시립대학교 공대 화학공학과

* 전주우석대학교 자연대 화학과

** 서울시립대학교 문리대 생명과학과

Chemical-treatment Effect of Gas Adsorption on Natural Zeolite

Hong-Ki Lee*, Mi-Ja Shim** and Sang-Wook Kim

Dept. of Chemical Engineering, College of Eng., Seoul City University

* Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Chonju Woosuk University

** Dept. of Life Science, College of Liberal Arts and Natural Science, Seoul City University

서론

제올라이트는 선택흡착 특성을 갖고 있기 때문에 가스의 분리, 산소농축 등의 분야에 이용될 수 있으며 따라서 이에대한 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나 대기오염 방지, 원유정제 및 가스의 고순도화 등에 사용되는 제올라이트는 가격이 고가임에도 불구하고 원료의 공급 측면에서 원활하고 균일한 합성 제올라이트를 사용하고 있는 실정이다.

일반적으로 제올라이트의 흡착능은 양이온의 위치와 종류, 기공분포와 크기 등에 따라 다양하게 달라지며 특히 천연 제올라이트의 경우 제올라이트의 조성이 화학처리에 의한 개질 방법에 따라 급격한 차이를 보이게 된다^{1,2}. 이는 화학처리할 경우 천연 제올라이트 중에 포함된 알루미늄 원자가 제거되고 기공의 형태가 달라지기 때문이다³.

본 연구는 경북 감포지역에서 생산되는 천연 제올라이트를 화학처리하여 개질시킨 다음 가스의 흡착특성을 평가하고자 하였다. 이를 위해 산 또는 알칼리 용액에서 화학처리된 천연 제올라이트의 N₂, CO 및 NO 가스의 흡착을 수행하여 그 결과를 비교하였으며, 흡착등온 곡선으로 부터 기공의 형태변화를 고찰하였다.

실험

0.5N에서 5N까지의 HCl 또는 NaOH 용액 500ml에 천연 제올라이트 50g을 넣고 100℃에서 2시간 동안 교반하여 처리한 다음 중성이 될때까지 수세하여 100℃에서 24시간 건조하였다.

화학처리시의 농도변화 및 산, 알칼리 용액에 따른 각각의 가스 흡착능을 측정하여 흡착특성을 살펴보았으며 입도분포와 기공분포의 변화에 따른 기체 흡착능과의 상관관계를 검토하였다. 미세기공의 확대효과를 규명하기 위해 DCP, EDX분석을 통하여 천연 제올라이트의 화학처리에 따른 용출알루미늄양의 변화를 측정하였다. 액체흡착시에는 Diamond-Kinter 법을 이용하였으며, 흡착등온 곡선은 BET(ASAP 2000, Micrometrics 사)를, 입도분포는 droplet

particle size analyzer(Malvern Series 200)를 사용하였고 기체흡착은 Chan 2000 balance를 이용하여 흡착량을 측정하였다.

결과 및 토론

Table 1. The Liquid Adsorption Capacity of Natural Zeolite

Sample	H ₂ O(g/100g)	C ₂ H ₅ OH(g/100g)
Untreated	1.04	0.55
0.5N-HCl	3.23	2.65
1.0N-HCl	3.49	2.11
2.0N-HCl	2.79	2.01
5.0N-HCl	3.44	1.53
0.5N-NaOH	1.41	0.50
1.0N-NaOH	1.63	0.43
2.0N-NaOH	2.08	1.05
5.0N-NaOH	1.89	0.67

화학처리된 제올라이트의 흡착특성을 평가하기 위해 먼저 액체흡착을 수행하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 산 또는 알칼리의 처리농도와 흡착물질에 따라 약간 다른 경향을 나타내었으나, 전반적으로 화학처리 후 흡착량이 증가하였으며, 알칼리 처리한 천연 제올라이트 보다는 산처리한 천연 제올라이트가 우수한 흡착능을 갖고 있었다. 이것은 알칼리로 처리한 경우 표면의 양이온이 Na⁺ 이온으로 치환되는 반면 산으로 처리했을 때는 H⁺ 이온으로 치환되고 Na⁺ 이온의 크기가 H⁺ 이온의 크기보다 훨씬 커서 세공확대 효과가 감소

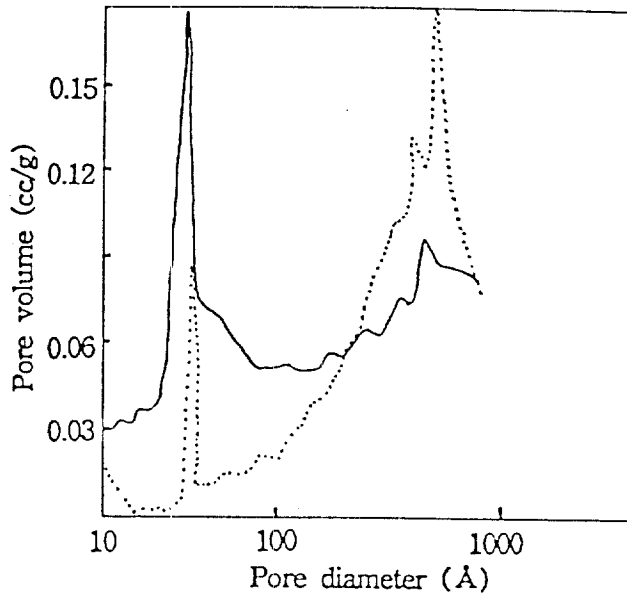


Fig. 1. Pore size distribution of chemical-treated natural zeolite.
 (—) treated with HCl, (.....) treated with NaOH

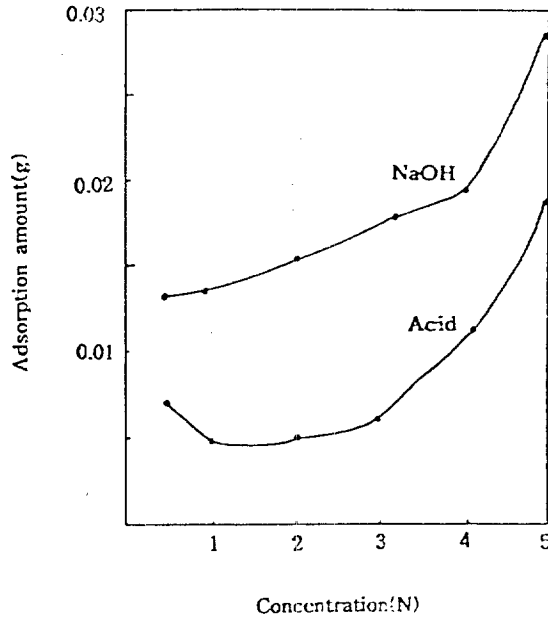


Fig. 2. Adsorption amount of CO gas on natural zeolite according to the treatment concentrations.

하였기 때문이다. 이를 확인하기 위해 화학처리된 천연 제올라이트의 질소흡착 결과로부터 얻은 기공분포 곡선을 Fig.1에 나타내었다. 산처리한 경우 100 Å 이하의 적은 기공이 많이 발달되어 있음을 알 수 있었고 알칼리로 처리한 천연 제올라이트는 산처리한 경우의 기공분포 곡선과 비교할 때 대체로 큰 기공이 많이 생성되어 있었다. 전체 기공표면적 중 100 Å 을 경계로 하여 각각 차지하는 면적 비율을 계산하면 산처리시는 100 Å 이상의 큰 기공에 의한 면적이 19.5%이고, 100 Å 이하의 작은 기공에 의한 면적이 80.5%로 대부분을 차지하였으나, 알칼리 처리한 천연 제올라이트에서는 각각 60.1%, 44.9%로 전체 기공면적 중 작은 기공이 갖고 있는 면적비율이 현저히 줄어들음을 알 수 있었다.

산 또는 알칼리로 처리한 천연 제올라이트의 CO 흡착특성을 Fig.2에 나타내었다. 액체흡착 특성에서와 같이 산처리의 경우가 훨씬 많은 흡착량을 나타내리라 예상하였지만 이와는 반대로 알칼리 처리한 경우 훨씬 많은 흡착량을 보였다. 즉 5N의 NaOH 용액으로 처리했을 때는 0.027g의 흡착량을 나타내었고 5N의 HCl 용액으로 처리했을 때는 0.018g의 흡착량을 나타내었다. 또한 Fig.3에서와 같이 NO 흡착특성 결과도 이와 비슷한 경향을 갖고 있었다.

결론

천연 제올라이트의 화학처리에 따른 흡착특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흡착특성은 표면에 존재하는 치환 이온종의 종류에 따라 변화였다.

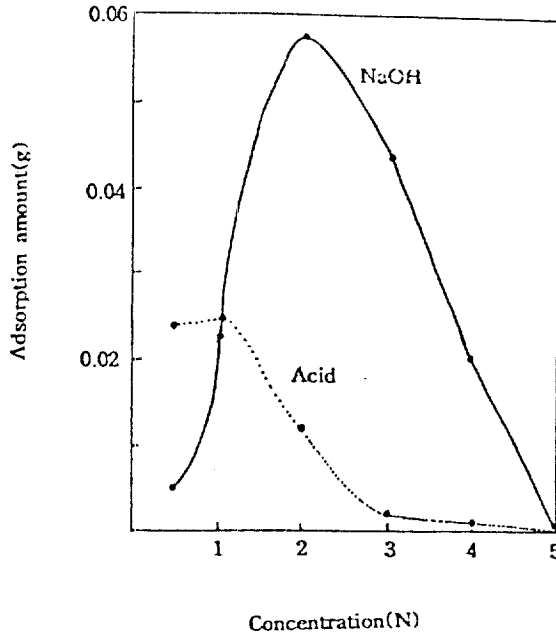


Fig. 3. Adsorption amount of NO gas on natural zeolite according to the treatment concentrations.

2. 세공확대 효과에 의해 산처리한 경우가 알칼리 처리한 경우보다 훨씬 많은 액체 흡착량을 나타내었다.
3. 알칼리로 처리한 천연 제올라이트의 CO 및 NO의 최대 흡착량은 각각 0.027g, 0.058g이었다.

참고문헌

1. J.Y.Lee, H.K.Lee, M.J.Shim, J.S.Lee, S.W.Kim, J. Korean Inst. Surf. Eng., 26(6), (1994)
2. S.L.Cho, H.K.Lee, M.J.Shim, J.S.Lee, S.W.Kim, ibid, 26(6), (1994)
3. H.K.Lee, M.J.Shim and S.W.Kim, J. Korean Ind. & Chem., in Press (1995)