

자연산 규질 이암을 이용한 Na-A형 제올라이트 수열합성 및 특성평가 연구

윤도우^{1*}, 채수천², 장영남², 배인국², 조성준¹, 류경원³

¹ 배재대학교 재료공학과 (ydw0307@hotmail.com)

² 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

³ 충북대학교 지구환경과학과

1. 서론

알루미늄 규산염 물질인 제올라이트는 결정 내에 미세한 세공을 갖는다는 특성 때문에 분자체(molecular sieve) 기능 및 촉매 기능 등의 우수한 물질로서 오래전부터 주목받아 왔다. 또한 이러한 특성이외에 이온교환능을 이용한 세제용 builder, 徐放性 기능을 이용한 비료 등에서 이용되고 있으며 (富永搏夫, 1987), 최근에는 환경 문제의 관심의 고조되어, 환경 개선재료로서 제올라이트가 주목되고 있다. 합성 제올라이트는 1945년에 Barrer에 의해 처음 합성된 후, 다양한 특성의 새로운 제올라이트가 합성되어 왔다. 그 중에서 특히 Na-A형 제올라이트는 "Linde A" (Milton, 1959, 1968)가 고순도 시약을 사용하여 최초로 합성된 이래, 산업적으로 보다 경제적인 제조법을 개발하기 위해 천연물질을 이용한 저온 열수합성 연구가 수행되었다.

출발물질을 천연 광물로 하여 Na-A형 제올라이트를 합성할 경우, 일반적으로 800℃ 정도로 가열하는 공정이 필요하다. 예를 들면, 캐올리나이트를 출발물질로 사용하는 경우, 800℃의 가열공정을 통하여 메타 캐올린으로의 전환공정이 필요하다. 그러나, 본 연구에서는 포항부근에 널리 분포하는 제3기 퇴적암인 규질이암 (siliceous mudstone)을 이용하여 (노진환, 1990), 열처리 공정없이 규질이암으로부터 저온수열법에 의해 Na-A형 제올라이트를 수열합성하는 조건을 확립하고 이에 대한 물리화학적 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

출발물질은 규질이암, 알루미늄 나트륨 용액 ($\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 규산소다 용액 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였다. 규질이암은 단백석 (opal-CT)으로 주로 구성되어 있으며, 석영 및 운모 등을 약간 포함하고 있다 (Fig. 1 및 Table 1). 포항부근에서 채취한 규질이암을 100℃에서 2~3일 동안 건조시킨 후, 불밀을 사용하여 파쇄하여 325메쉬를 통과한 것을 출발물질로 사용하였다. 알루미늄 나트륨은 NaOH와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 비를 1.2로 하여 물과 혼합한 후, 약 120℃에서 약 30분 정도 반응하여 투명한 용액으로 제조되었다. 규산소다는 Na_2O 및 SiO_2 가 각각 9~10% 및 28~30%인 용액을 사용하였다.

물, 규질이암, 규산소다 및 알루미늄 나트륨을 연속교반하면서 혼합한 후, 반응온도 약 80℃ 정도까지 가열하였다. 회전속도 200rpm 및 10~70시간 동안 반응시킨 후, 반응물질을 반응로 및 용기에서 배출하여 실온까지 방냉하였다. 반복된 원심분리 과정을 통하여 시료의 pH가 12 이하가 되도록 수세하였고, 최종적으로 세척된 시료를 100℃이하에서 20~30시간 동안 건조하였다. 또한 최초로 원심분리 후, 얻어진 용액은 재사용되었다.

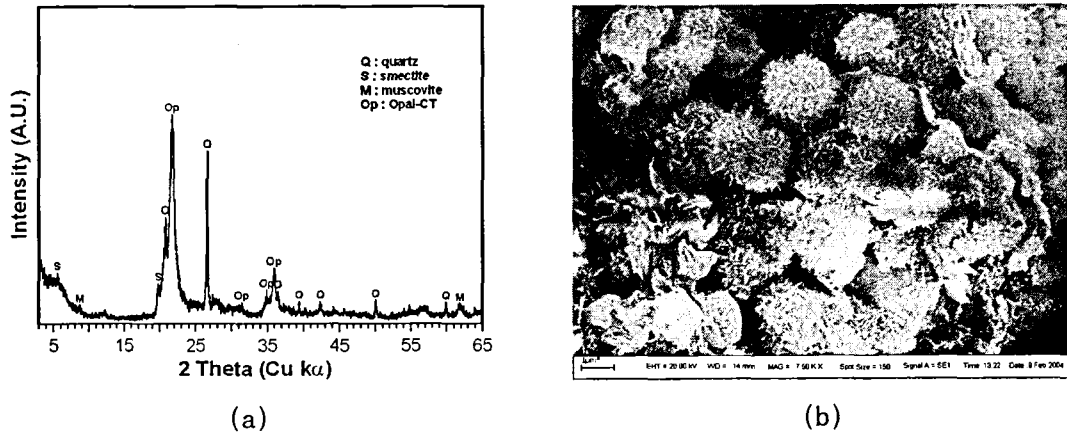


Fig. 1. (a) XRD pattern and (b) SEM image of siliceous mudstone.

Table 1. XRF analysis of siliceous mudstone (wt.%).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Igloss	Total
85.85	6.99	1.27	0.22	0.29	0.73	0.22	0.31	0.01	0.03	3.97	99.89

3. 결과 및 고찰

제올라이트의 합성시, 금속이온의 농도, SiO₂/Al₂O₃의 비율, 반응온도, 반응시간 그리고 pH 등 제반반응조건의 성정이 필수적이다. 본 연구에서는 주로 규질이암 (S), 규산소다(N), 알루미늄산 나트륨(A) 및 물(L)의 무게비를 1 : 0~2 : 0~3 : 7~17로 변화시키면서 규질이암을 이용하여 Na-A형 제올라이트 합성하였다.

N/S의 비가 1 보다 큰 경우에는 Na-P형 제올라이트 (Na_{5.7}Si_{5.7}Si_{10.3}O₃₂·12H₂O), 1 보다 작은 경우에는 herschelite (1.08Na₂O·Al₂O₃·1.68SiO₂·1.8H₂O)가 공존하였다. 또한, 반응시간이 10 시간일 때 미반응한 규질이암과 Al(OH)₃ (gibbsite 혹은 bayerite)가 잔존하였고, 12시간 일때는 미반응한 규질이암만이 약간 관찰되었다. 그리고 14시간 이상에서는 모든 반응에서 미반응하는 약간의 석영을 제외하고는 거의 단일상인 Na-A형 제올라이트만을 보였다 (Fig. 2).

따라서, 위의 결과로부터 규질이암으로부터 Na-A형 제올라이트를 합성하는 최적조건은 S : N : A의 비가 1 : 1 : 2이었고 반응시간은 14~18시간이었다. 위의 조건으로 합성된 제올라이트의 특성평가는 Table 2 및 Fig. 3과 같다. SEM 관찰결과, Na-A형 제올라이트는 2~3μm 정도의 균질한 cubo-dodecahedron형 혹은 입방형의 결정형태이며, 양이온교환능은 180~200cmol/kg 정도로 세제용 제올라이트 250cmol/kg 정도의 약 80 % 정도의 값을 보였다.

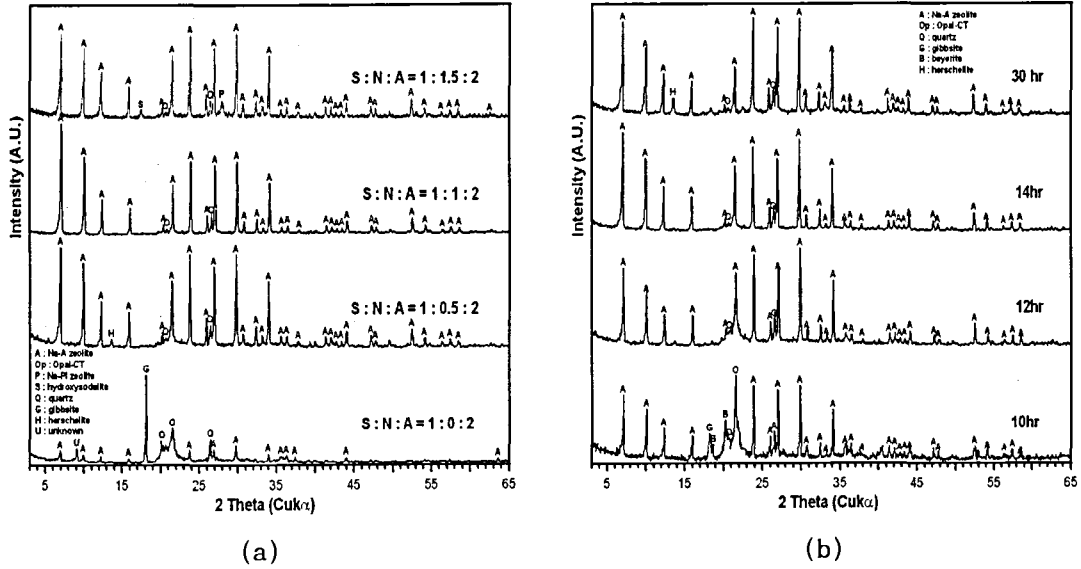


Fig. 2, XRD patterns of synthetic products depending on (a) S : N : A ratio and (b) reaction time.

Table 2. XRF analysis of Na-A type zeolite synthesized from siliceous mudstone.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Igloss	Total
35.57	33.37	0.51	0.36	0.06	0.14	17.04	0.13	0.01	0.01	12.73	99.93

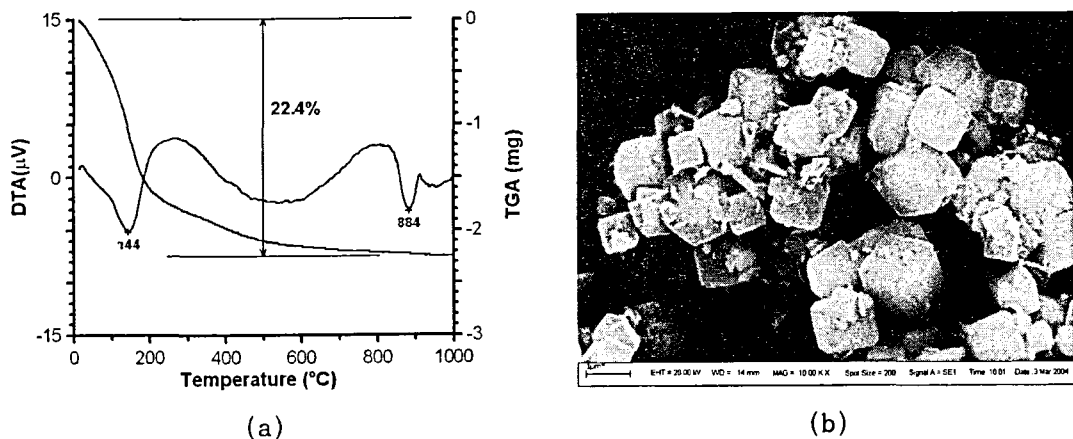


Fig. 3. (a) DTA-TGA and (b) SEM image of Na-A type zeolite synthesized from siliceous mudstone.

4. 결론

포항부근에 널리 분포하는 규질암을 이용하여 전처리 없이 회전속도 200rpm 및, 반응 온도 80°C의 수열조건 하에서 유리반응용기를 사용하여 Na-A형 제올라이트를 저온 수열합성 하였으며 실험결과는 다음과 같다.

1. Na-A형 제올라이트를 합성하는 최적조건은 S : N : A의 중량비가 1 : 1 : 2이었고 L/S의 비가 7.5~16.5인 화학조성범위이었고, 반응시간은 14~18시간이었다.
2. XRF의 분석결과를 토대로 한 Na-A형 제올라이트의 화학식은 Na₂O 및 SiO₂ 성분이 약간 부족하나 거의 화학양론조성에 가까운 Na_{0.91}Al_{1.08}Si_{0.96}O₄·2.25H₂O이었다.
3. 합성 Na-A형 제올라이트의 열분석 결과는 144 및 884°C에서 흡열반응을 보였으며, 중량감소는 22.4wt.%이었다.

5. 참고문헌

- Milton, R. M. (1959) patent USA 2,882,243.
- Milton, R. M. (1968) Commercial development of molecular sieve technology, *Molecular Sieves, Soc. Chem. Indus. London*, 199-203
- 노진환, (1990) “유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구(1) : Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트의 저온 수열합성,” *한국광물학회지*, 3, 7-17.
- 富永搏夫, “ゼオライトの科學と應用,” (1987) 講談社 128.