

알루미늄 실리케이트 겔과 활성탄 혼합물상에서의 제올라이트 합성

박 중 환 · 서 정 권*† · 정 순 용* · 이 정 민* · 도 명 기

영남대학교 화학과, *한국화학연구소 화학공정연구센터
(1997년 9월 27일 접수, 1998년 6월 11일 채택)

Synthesis of Zeolite from the Mixtures of Aluminosilicate Gel and Activated Carbon

Jeong-Hwan Park, Jeong-Kwon Suh*†, Soon-Yong Jeong*, Jung-Min Lee*, and Myung-Ki Doh

Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Center of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea

(Received September 27, 1997; Accepted June 11, 1998)

요 약: 수성 교질법에 의한 제올라이트 합성 과정에서 활성탄을 부가함으로써 제올라이트 결정화 과정에 미치는 영향과 활성탄 기공 내에서의 제올라이트 결정의 담지현상을 조사하였다. A형 제올라이트를 합성하기 위한 물 조성비로 조절된 알루미늄 실리케이트 겔상에 5 wt % 정도의 활성탄을 첨가할 경우에는 그대로 A형 제올라이트가 생성되었으나 15 wt % 정도 첨가할 경우에는 대부분이 X형이고 일부 A형과 P형 제올라이트가 혼재된 상태로 결정화가 일어났으며, 20 wt % 이상 첨가할 경우에는 순수한 X형 제올라이트가 생성되었다. 활성탄의 기공 입구와 내부에는 1 μm 이하의 미세한 제올라이트 결정들이 서로 엉겨붙어 있는 형태로 관찰되었으며, 기공분포 및 입도분포 결과로부터 단순히 제올라이트와 활성탄의 혼합물 형태가 아니라 활성탄 기공 내에 미세한 제올라이트 결정들이 담지되어 있는 복합 소재임을 확인하였다.

Abstract: The zeolite crystals were synthesized by hydrogel process into the pore of activated carbon. The effect of activated carbon in the course of the crystallization of zeolite was investigated. The phenomena of impregnation of zeolite crystals into the pore of the activated carbon were also examined. The results show that in case of the addition of 5% of activated carbon to the aluminosilicate gel including the mole composition of zeolite A, zeolite A was purely synthesized without the existence of other type of zeolite. However, in case of the addition of 20% of activated carbon, zeolite X was purely synthesized. In the pore mouth and internal of activated carbon, zeolite crystals having the size under 1 μm was observed. From the results of the pore size and particle size distributions, it was confirmed that the synthetic sample was the composite material impregnated by the zeolite crystals into the pore of activated carbon, not the simple mixture of zeolite and activated carbon.

Key words: Zeolite, Activated Carbon, Aluminosilicate Gel

1. 서 론

제올라이트는 결정성 알루미늄실리케이트로서 분자크기의 규칙적인 세공을 가지고 있는 것이 특징이다. 1960년대 이래 합성 제올라이트의 특이한 흡착능과 촉매로서의 가능성이 보고되면서 부터 합성방법, 흡착 및 촉매현상에 대한 연구논문과 특허가 많이 발표되었다[1,2]. 향후 제올라이트에 대한 연구는 새로운 신소재로서 고체화학 분야에 많은 기여가 예상되며, 그 새로운 응용분야로 분리막, 분자 전자재료, 제올라이트 전극, 비선형 광학물질, 화학 센서 등이 기대된다[3]. 최근의 제올라이트 합성에 대한 응용분야로 볼 때 제올라이트를 이용한 박막제조 또는 금속표면과 다공성 세라믹 지지체상에 피막 (coating) 제조에 관한 연구가 많이 보고되고 있다 [4-10]. 또한 친수성 흡착특성을 가진 제올라이트계와 친유성 흡착특성을 나타내는 활성탄계를 결합시켜 다기능 흡착특성을 나타내는 복합소재를 제조하려는 연구가 진행되고 있으며, 특히 본 저자들은 전보에서 입상 활성탄의 기공내에서 안정된 제올라이트 결정을 합침시킬 수 있는 연구 결과를 보고[11]한 바 있다. 이러한 복합소재는 최근에 관심이 고조되고있는 환경관련 시스템의 처리효율을 크

게 개선시킬 수 있는 새로운 소재로서 각광을 받을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 전보에 이은 연속 논문으로서 공업적으로 채택되고 있는 수성교질법 (hydrogel process)에 의한 제올라이트 합성 [12]과정에서 분말 활성탄을 부가함으로써 알루미늄 실리케이트겔 상으로부터 제올라이트로의 결정화과정에 미치는 영향을 조사하였으며, 활성탄과 제올라이트가 결합된 새로운 복합기능을 갖는 흡착 소재를 합성하여 결정구조 (XRD), 전자 현미경 (SEM) 관찰, 기공분포, 입도분포 등을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 규산나트륨 수용액과 알루미늄나트륨 수용액을 배합하여 하이드로겔화 (hydrogelation)시킨 조성물에 코코넛 껍질을 원료로한 분말형 활성탄 ((주)삼천리제)을 5~40 wt % 가하여 수열 합성하였으며 Figure 1에 합성방법에 대한 개략도를 나타내었다. 이하 실험방법은 전보에 보고[11]한 내용과 동일하다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 출발원료로 사용한 활성탄분말의 열적분포 및 그 회분

† 주 저자 (e-mail: jksuh@pado.kriect.re.kr)

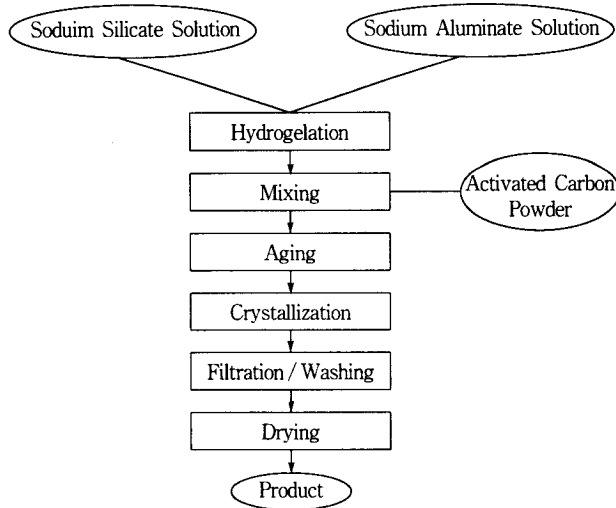


Figure 1. Schematic diagram for the synthesis of zeolite from the mixtures of aluminosilicate gel and activated carbon.

Table 1. Elemental Composition for Activated Carbon

Component	Composition (wt %)
SiO ₂	0.18
Al ₂ O ₃	0.07
Na ₂ O	-
Fe ₂ O ₃	0.02
CaO	0.03
LOI ^{a)}	98.7

^{a)} Loss of ignition

성분의 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. 탄소성분에 의한 열작감량은 98.7 wt %였으며, 그 회분성분은 주로 SiO₂와 Al₂O₃이었다.

활성탄 분말시료와 알루미늄 실리케이트겔에 활성탄 분말을 5, 10, 15, 20, 40 wt % 혼합하여 합성한 시료의 X-선회절 특성피크를 Figure 2에 나타내었다. 활성탄분말은 무정형 상태로 관찰되었으며, 순수한 알루미늄 실리케이트겔로부터 합성된 시료와 활성탄분말을 5 wt % 첨가하여 합성한 시료 (ACA-01)의 경우에는 거의 대부분 제올라이트 A형의 특성피크가 나타났다. 한편 활성탄 분말을 10 wt % 정도 첨가하여 합성한 시료 (ACA-02)의 경우에는 대부분의 제올라이트 A형 특성피크와 일부 제올라이트 X형이 혼합된 형태의 특성피크가 나타났다. 활성탄분말을 15 wt % 첨가하여 합성한 시료 (ACA-03)의 경우에는 대부분의 제올라이트 X형 특성피크가 관찰되었으며, 일부 제올라이트 A형과 제올라이트 P형이 혼재된 특성피크가 나타났다. 또한 활성탄 분말을 20 wt % 이상 첨가하여 합성한 시료 (ACA-04, ACA-05)의 경우에는 순수한 제올라이트 X형 특성피크를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 알루미늄 실리케이트겔상에 활성탄의 첨가량이 증가하면 Table 1에서 나타난 바와 같이 전체 반응물 조성비 (SiO₂/Al₂O₃)는 증가하게 되고 A형 제올라이트보다 고실리카형인 제올라이트 X로 전환되기 쉬운 결정화 조건으로 되기 때문으로 볼 수 있으며, 또한 알루미늄 실리케이트겔은 불균일한 콜로이드상 (colloidal)상 이기 때문에 활성탄의 미세기공내에 침적된 상태와 활성탄 표면 및 용액상에 존재하는 알루미늄 실리케이트겔의 조성차이에 기인하는 것으로 생각된다.

활성탄 분말을 15 wt % 첨가한 알루미늄 실리케이트겔로부터 합

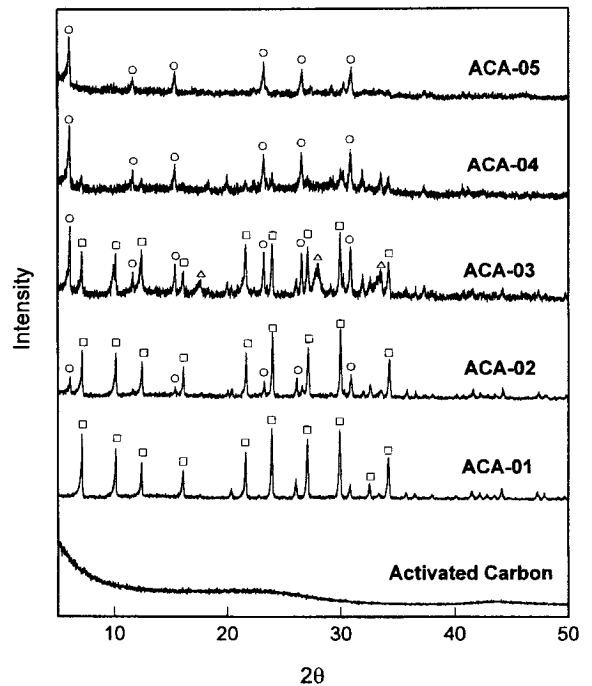


Figure 2. X-ray diffraction patterns of various samples.

□ : Zeolite A, ○ : Zeolite X, △ : Zeolite P

성된 시료 (ACA-03)를 주사식 전자현미경으로 관찰한 결과를 Figure 3의 (a), (b), (c)에 나타내었다. Figure 3의 (a)에서 보여주는 바와 같이 활성탄 입자의 표면에는 1~3 μm 크기의 수많은 제올라이트 결정입자들이 덮여 있었다. 이렇게 활성탄의 입자표면에 존재하는 제올라이트 결정입자들은 초음파분산 과정에서도 이탈되지 않고 그대로 피막형태가 유지되었다. 한편 Figure 3의 (b)는 제올라이트 결정입자들이 덮여있는 활성탄 입자를 절단하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 활성탄의 기공내에 미세한 제올라이트 결정입자들이 많이 형성되어 있는 것으로 보아 활성탄 기공내로 함침된 겔상의 반응물이 제올라이트 결정으로 전환되었음을 알 수 있다. 활성탄 기공내에 함침된 겔로부터 생성되는 제올라이트는 평균입경이 1 μm 이하의 매우 미세한 결정형태를 보였다. 이와 같이 활성탄 기공내에서 미세한 제올라이트 결정이 생성될 수 있는 것은 활성탄 자체에 함유되어 있는 SiO₂나 Al₂O₃ 같은 성분들이 알칼리 모액과 접촉하여 종정(seed) 역할을 하는 수많은 활성점으로 작용하였다고 생각할 수도 있고, 또는 활성탄 기공이 일종의 micro 반응기역할을 하여 기공내에 함침되어 있는 반응물 자체가 그대로 제올라이트로 전환되어 활성탄의 기공외부에 존재하는 반응계와 기공내부와는 상호 물질전달이 어렵기 때문이라고도 생각된다. 활성탄 입자의 표면이나 기공내부에 부착되어 있지 않고 합성시료의 bulk상에 존재하는 제올라이트 결정입자를 관찰한 결과를 Figure 3의 (c)에 나타내었다. 결정형태는 모서리가 각인 정육면체 형상의 제올라이트 A형과 팔면체 형상의 제올라이트 X형 및 구형의 제올라이트 P형이 혼재되어 있는 것을 알 수 있는데 이는 앞에서 언급한 XRD 분석결과와 일치하는 것이다.

알루미늄 실리케이트겔에 활성탄 분말을 5 wt % 혼합하여 합성한 시료 (ACA-01)와 조성이 동일하도록 활성탄 분말에 제올라이트 4A를 가하여 분말 혼합한 시료 (AZM)의 기공분포를 Figure 4에 나타내었다. ACA-01의 경우 분말 혼합시료와 비교하여 2 μm 이상의 기공분포는 감소하였으며 1 μm 이하의 미세 기공분포는 증가하였음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 알루미늄 실리케이트겔에

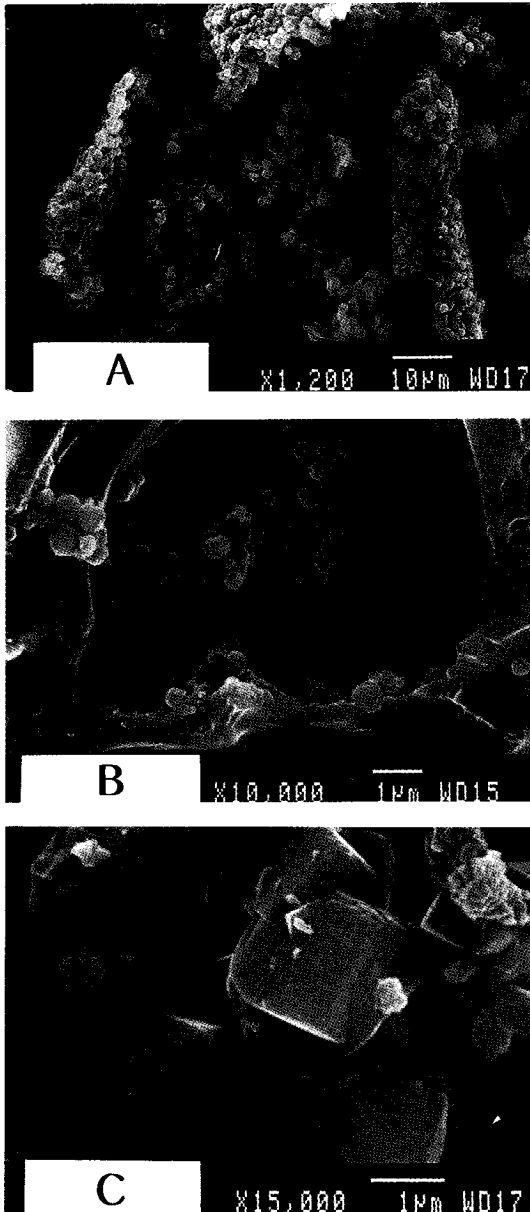


Figure 3. SEM photographs of various samples (a) ACA-03 : surface, (b) ACA-03 : cross section, (c) ACA-03 : bulk powder.

활성탄을 가하여 제올라이트를 합성하였을 경우 최종 생성물은 단순히 활성탄과 제올라이트의 혼합 조성물이 아니라 활성탄 기공 내에 미세한 제올라이트 결정들이 합침되어 있는 새로운 기공 구조를 갖는 복합소재라는 것을 알 수 있다.

Figure 5는 ACA-01을 400 °C 대기중에서 충분한 시간 동안 처리하여 탄소 성분을 제거한 시료 (DACA-01)와 순수한 제올라이트 4A 시료 (Z4A)의 입도분포를 나타낸 것이다. Z4A 시료의 경우에는 평균 입도가 2.6 μm 정도의 균일한 입도 분포를 나타내고 있지만 DACA-01 시료는 10 μm 이상의 입도 분포가 증가한 넓은 입도 분포를 보여주고 있다. 이러한 결과는 앞의 전자현미경 관찰에서도 볼 수 있듯이 1차적으로 활성탄의 기공 입구와 내부에 1 μm 이하의 제올라이트 결정들이 생성되고 다음에 이러한 결정들이 서로 엉겨붙어 있거나 다결정 형태로 존재하기 때문으로 설명할 수 있다.

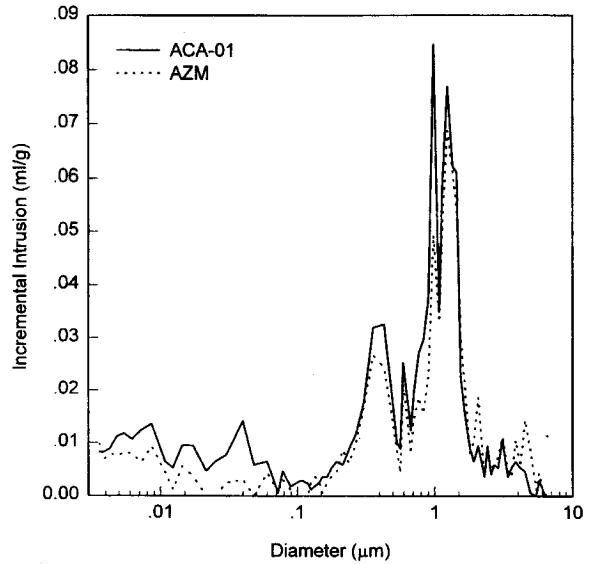


Figure 4. Pore size distribution of various samples.

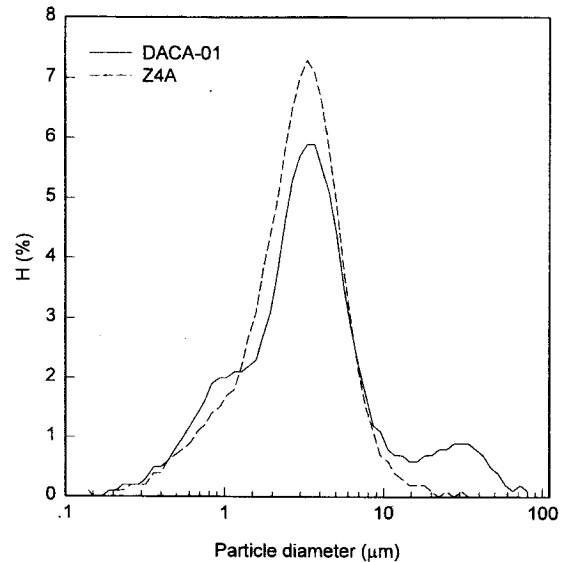


Figure 5. Particle size distribution of various samples.

4. 결 론

수성 교질법에 의한 제올라이트 합성 과정에서 활성탄을 부가함으로써 제올라이트 결정화 과정에 미치는 영향과 활성탄 기공 내에서의 제올라이트 결정의 담지현상을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. A형 제올라이트를 합성하기 위한 몰 조성비로 조절된 알루미늄 실리케이트 겔상에 5 wt % 정도의 활성탄을 첨가할 경우에는 그대로 A형 제올라이트가 생성되었으나 15 wt % 정도 첨가할 경우에는 대부분의 X형 및 일부 A형과 P형 제올라이트가 혼재된 상태로 결정화가 일어났으며, 20 wt % 이상 첨가할 경우에는 순수한 X형 제올라이트가 생성되었다. 활성탄의 기공 입구와 내부에는 1 μm 이하의 미세한 제올라이트 결정들이 서로 엉겨붙어 있는 형태로 관찰되었으며, 기공분포 및 입도분포 결과로부터 단순히 제올라이트와 활성탄의 혼합물 형태가 아니라 활성탄 기공 내에 미세한 제올라이트 결정들이 담지되어 있는 복합 소재임을 확인하였다.

참고문헌

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley, New York (1974).
2. P. Michiels and O. C. E. De Herdt, "Molecular Sieve Catalysis", Pergamon Press, Oxford (1987).
3. G. A. Ozin, A. Kuperman and A. Stein, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **28**, 359(1989).
4. M. D. Jia, K. V. Peinemann and R. D. Behling, *Journal of Membrane Science*, **82**, 15(1993).
5. E. R. Geus, M. J. den Exter and H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 3101(1992).
6. T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, and M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 146(1992).
7. M. D. Jia, K. V. Peinemann and R. D. Behling, *Journal of Membrane Science*, **57**, 289(1991).
8. V. Valtchev and S. Mintova, *Zeolites*, **15**, 171(1995).
9. R. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy*, **1**, Moscow, Metallurgy (1987).
10. S. Davis, E. Borgstedt and L. Suib, *Chem. Mater.*, **2**, 712 (1990).
11. 박중환, 서정권, 정순용, 이정민, 도명기, *한국공업화학회지*, **8**, 204(1997).
12. R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolite", Academic Press, New York (1940).