

## 세제 빌더용 제올라이트 4A의 물성 향상을 위한 합성공정 연구

조용식 · 이원영\* · 홍지숙\*\* · 서정권\*\* · 유승곤†

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220  
\*(주)제오빌더  
137-952 서울시 서초구 서초동 1500-10  
\*\*한국화학연구원 환경자원연구센터  
305-600 대전시 유성구 장동 100  
(2009년 5월 26일 접수, 2009년 7월 15일 채택)

### A Study on Synthesis Process of Zeolite 4A for Improvement of Properties as a Detergent Builder

Yong-Sik Cho, Won-Young Lee\*, Ji-Sook Hong\*\*, Jeong-Kwon Suh\*\* and Seung-Kon Ryu†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Zeobulider Co. Ltd., 1500-10, Seocho-dong, Seocho-gu, Seoul 137-952, Korea

\*\*Environment & Resource Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 26 May 2009; accepted 15 July 2009)

#### 요 약

세제 빌더의 중요한 물성인 흡유능(O.A.C.)을 향상시키기 위하여 새로운 합성방법인 2단계 결정화법을 이용하여 제올라이트 4A를 합성하였다. 즉, 기존의 원료인 cullet( $\text{SiO}_2$ )과 수산화알루미늄 대신에 베트남산 모래와 천연 보크사이트로부터 용출한 알루미늄산소다 용액을 활성탄으로 정제하여 사용하였고, 합성과정은 1단계는 Si/Al 몰비를 1.15로 조절하고 55 °C에서 4시간, 2단계는 알루미늄 용액을 추가로 가하여 Si/Al 몰비를 0.98로 낮추고 65 °C에서 5시간 반응시켰다. 새로운 방법은 제올라이트 4A의 입도(평균 1.2  $\mu\text{m}$ )와 입자응집 및 표면극성을 더 잘 제어할 수 있었고, 백색도를 향상시켰다. 이렇게 합성된 제올라이트 4A는 기존제품과 비교하여 대등한 칼슘이온교환 능력을 가짐은 물론 100 g당 50 ml 이상의 우수한 흡유능력을 보여줌으로서 새로운 공정의 경제성 및 유효성이 검증되었다.

**Abstract** – Zeolite 4A was prepared by new synthesis method, 2-step crystallization, for enhancement of oil absorption capacity. Vietnamese sand and  $\text{NaAlO}_2$  solution from natural bauxite were used as raw materials in stead of conventional cullet and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  to reduced the processing cost. Some dissolved organics in  $\text{NaAlO}_2$  solution were removed by activated carbon. Synthetic method was progressed by 1) reacting the raw materials at 55 °C, 4 hr with the ratio of Si/Al to 1.15, and 2) reacting at 65 °C, 5 hr with reducing the ratio of Si/Al to 0.98. New method can easily control the particle size, aggregation, surface polarity, and enhanced the whiteness of the products. The prepared zeolite 4A shows excellent oil absorption capacity(O.A.C.) > 50 ml/100 g as well as equal value with calcium ion exchange capacity, and proves the 2-step crystallization is the economic and effective process for the preparation of zeolite 4A.

Key words: Zeolite 4A, Detergent Builder, Ion-Exchange, Oil Absorption Capacity

#### 1. 서 론

합성세제는 계면활성제가 20~30%, 빌더(builder) 30~50%, 기타 소량의 형광증백제, 분산제 등으로 구성된다. 이중 가장 큰 비중을 차지하는 빌더는 알갱이가 세제를 담고 있다는 뜻으로 “세제 지지

체(detergent builder)”라고 부른다. 지지체의 주 용도는 세탁효율을 높이기 위해 경수를 연수로 바꿔주는 첨가제로서 초기에는 인산염을 사용하였으나, 하천수로 유입되어 부영양화라는 심각한 오염을 일으키는 주범임이 입증되어 1980대 초반부터 인산염을 대체하는 환경친화형 빌더로서 결정성 알루미늄실리케이트 화합물인 제올라이트가 사용되고 있다[1].

제올라이트의 대표물성은 크게 이온교환능(Ion exchange capacity),

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: skryu@cnu.ac.kr

균일한 크기의 세공구조 발달로 인한 분자체효과(Molecular sieve effect) 그리고 구조내 치환된 이온의 성질에 따른 촉매제(Catalyst) 역할 등의 특성을 가지고 있다. 이온 교환능은 제올라이트의 물리 화학적 성질을 나타내는 매우 중요한 특성이다[2,3]. 교환되는 양이온의 종류에 따라 세공입구의 크기가 달라지고, 산염기성이 변하며, 이로 인해 촉매나 흡착제로서 성질이 크게 달라진다. 즉, 양이온의 종류에 따라 제올라이트의 종류가 결정되어 지는데, 빌더로 사용되는 대표적인 형태가 Na<sup>+</sup> 이온을 갖는 제올라이트 4A로 단위 cell의 화학식은 Na<sub>12</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]·27H<sub>2</sub>O이다. 제올라이트 빌더는 인산염과 달리 물에 녹지 않으므로 이온교환이 빠르게 이루어지려면 입자가 미세해야 한다. 그러나 입자 크기가 너무 작으면 세제 취급 시 분진 형태로 미세가루가 날리는 문제점이 있고 반대로 너무 크면 세탁물에 잔류하여 2차 오염을 일으키므로 약 1~2 μm의 입자 크기가 적당한 것으로 보고되고 있다[4,5].

세제의 성능은 현재 계속 발전하는 추세로 고농축 세제의 시장 점유율이 꾸준히 증가하고 있으며 적은 양으로 동일한 세탁효과를 발현시키기 위해, 계면활성제 등의 유기계 세탁 성분을 제올라이트에 직접 담지하는 공정을 도입하였다. 그러나 표면이 극성인 제올라이트에 유기계 성분을 담지할 수 있는 흡유능(Oil Absorption Capacity, O.A.C.)을 증가시키는 것은 아직까지는 한계가 있다. 이 문제점을 해결하기 위하여 상대적으로 흡유능이 우수한 고실리카계열 화합물을 담체로 사용하는 특허들이 나와 있다[6-9]. 독일 특허의 경우는 식기 세척기용 세제분말 제조시 셀룰로오스 계열 바인더를 사용하여 세제 분말을 담지 또는 스프레이방식으로 제조함으로써, 흡유능은 다소 떨어지지만 물에서 풀리는 속도를 극대화하여 세척과정에서 오염원인 oil 성분을 잡아주는 중요한 물성을 가지게 된다고 소개하고 있다[10,11]. 한편, Mackinnon 등은 제올라이트 4A를 출발원료로 K<sup>+</sup>로 치환된 제올라이트 N으로 재합성하여 비표면적을 기존의 5에서 100 m<sup>2</sup>/g으로 증가시킴으로써 계면활성제의 흡유량을 개선시키는 시도를 하였으나 이 방법은 경제적 부담이 큰 문제점을 갖고 있다[12]. 따라서 제조원가 절감을 위해 새로운 합성방법이 요망되고 있다. 저자들은 신규합성 방법의 하나로 베트남산 모래를 고압 용해한 실리카나트륨용액과 수산화알루미늄 제조공정의 중간산물인 알루미늄산소다 용액(NaAlO<sub>2</sub>)을 알루미늄원으로 사용하는 방법을 제시하고자 한다. 그러나 이들 용액에는 출발원료에 포함되어 있던 다량의 유기물이 함께 존재하고 있으며, 이들은 제올라이트 최종 시료의 백색도에 영향을 미칠 수 있다. 제올라이트 세제의 중요한 물성중의 하나인 백색도는 그 값이 낮을 경우 세탁물을 오염시키는 등 품질에 직접적인 영향을 끼칠 수 있으므로 이를 방지하기 위해 합성원료의 불순물 제거 및 합성 후 세척조건이 매우 중요하다. 이미 잘 알려져 있는 바와 같이 활성탄은 수중 용존 유기물의 제거에 매우 효과적인 것으로 보고되고 있다[13]. 활성탄은 친수성보다는 소수성 유기물 제거에 더욱 탁월한 것으로 나타났다.

그러므로, 본 연구는 경제적으로 부담이 적으며 흡유능이 우수한 제올라이트 4A를 제조하는데 목적이 있으며, 이를 위하여 출발원료로 기존 방법에서 사용되는 정제된 수산화알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>) 대신 그 천연광물인 보크사이트를 알칼리 용액으로 용출한 알루미늄산소다(NaAlO<sub>2</sub>) 용액을 선택하였고 이 용액에 함유된 유기물은 활성탄을 사용하여 제거하였다. 제올라이트의 수열합성 과정에서 반응물의 몰비, 온도, 시간을 변화시켰고 이렇게 제조된 제올라이트 4A의 입도와 결정성, 칼슘이온교환능력 및 흡유능력을 측정하여 흡유능 향상

을 위한 2단계 결정화 방법을 최적화하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 실험재료

본 실험에서 기존의 합성방법(S1)을 위해서는 실리카원으로 cullet(SiO<sub>2</sub>, Rhodia Silica, Korea), 알루미늄원으로 수산화알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>, Nikkeikin) 및 알칼리 용액으로 NaOH를 사용하였고, 신규 합성방법(S2)을 위해서는 실리카원으로 모래(Vietnam, SiO<sub>2</sub> 99.1%), 알루미늄으로 보크사이트(Australia, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50.5%)를 그리고 알칼리 용액으로는 NaOH에 용해시킨 알루미늄산소다(NaAlO<sub>2</sub>) 용액을 사용하였다. 또한 알루미늄산소다 용액의 유기물을 제거하기 위하여 석유계 분말활성탄(한국, MP-5020)을 사용하였다.

### 2-2. 제올라이트 4A의 제조

#### 2-2-1. 원료의 제조 및 정제

신규 합성방법(S2)의 실리카용액(SS)은 고압반응기(autoclave, sus 304, max. temp. 250 °C, max. press. 25 kgf/cm<sup>2</sup>, 높이 2.45 m, 내용적 3.88 m<sup>3</sup>)에서 베트남산 모래를 수산화나트륨 용액에 용해시켜 제조하였다. 이때의 반응조건은 203 °C, 4시간, 58 rpm이다. 반응이 끝난 후 10분간 정체를 시켜 미반응된 모래를 침강시킨 후 상등액만 저장용기(receiver tank)로 이송하고 여과를 실시하여 물유리(SS)를 얻었다.

신규 합성방법(S2)의 알루미나 용액(SA) 제조는 호주산 보크사이트를 건조기에서 건조한 후 Vibration ball-mill을 이용하여 분쇄 및 분급(F800 mm)하여 150 mesh 이하의 파우더를 얻었다. 이 보크사이트 분말을 무게비로 22.7%, 수산화나트륨 용액은 17.2%을 혼합 후 고압 용출하는 공정으로, 최대 온도 200 °C, 압력은 20 kgf/cm<sup>2</sup> 재질은 SUS 304, 내용적 200 L로 design된 고압반응기(auto-clave)를 사용하였고, 반응 온도는 100 °C에서 한 시간 반응 후 150 °C에서 두 시간 반응시켜 종결하였다. 이때 반응압력은 5.0 kgf/cm<sup>2</sup>이다. 반응종결 후 고압배출(flash discharge)하여 용액 농도를 11% 정도로 증발농축을 하였다. 용액과 Red mud를 분리하기 위해 고온, 고알칼리에서 강한 응집력을 갖는 음이온계 고분자 유기응집제(Nalco Chemical)를 투입하여 응집 및 침강시켜 상등액을 분리하였다. 이렇게 얻은 알루미늄산소다 용액의 농도는 NaAlO<sub>2</sub> 16.5%, NaOH 14.0%로 이를 제올라이트 합성에 필요한 농도로 보충하여 사용하였다.

또한 알루미늄산소다 용액(SA)에는 출발원료인 천연광물에 포함되어 있던 다량의 유기물이 함께 존재하므로 제올라이트 최종 시료의 백색도에 영향을 미치게 된다. 제올라이트 세제빌더의 중요한 물성중의 하나인 백색도는 그 값이 낮을 경우 세탁물을 오염시키는 등 품질에 직접적인 영향을 끼친다. 이러한 낮은 백색도는 합성원료에 이물질이 섞여서 생기는 경우와 제올라이트 합성 후 세척과정에서 세척조건이 안 좋을 경우 합성여액의 불순물과 알칼리가 잔존하여 발생하는 경우가 대표적이다. 따라서 이를 방지하기 위해 합성원료의 불순물 제거 및 합성 후 세척조건이 매우 중요하다. 이미 잘 알려져 있는 바와 같이 활성탄은 용존 유기물의 제거에 매우 효과적이며 친수성보다는 소수성 유기물 제거에 더욱 탁월한 것을 알 수 있다[13]. 따라서 백색도에 영향을 미치는 유기성분의 제거를 위하여 본 연구에서는 석유계 분말활성탄(한국, MP-5020)을 사용하였

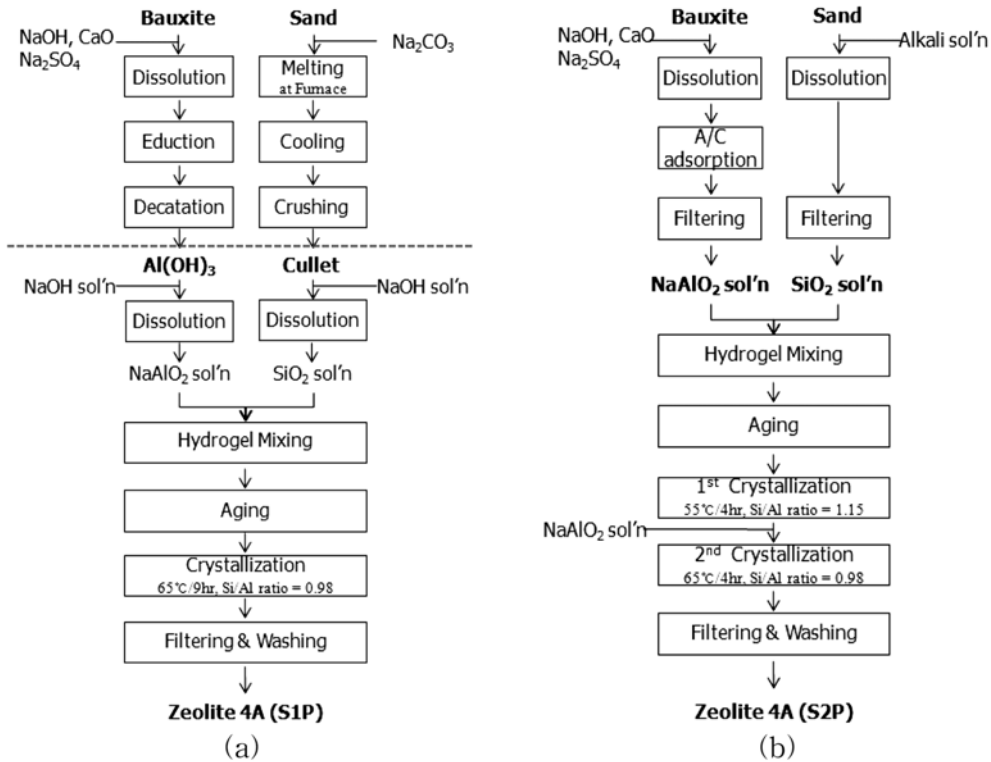


Fig. 1. Schematic diagrams of (a) Current(S1) and (b) New(S2) synthesis method.

으며, 최적의 제거 효율을 얻기 위해 온도, 시간, 교반속도, 활성탄 투입량 등을 변화시키며 용액중의 유기물 변화량 분석을 실시했다. 용액중의 유기물인 총유기탄소(total organic carbon)는 TOC 분석계(TOC-5000, SHIMADZU TOC-VCPH)를 이용하였으며, 일반적으로 수중 용존 유기물 측정에 많이 사용되는 흡광도 분석(SHIMADZU UV-160A) 장치를 이용하여 유기물질의 변화량을 측정하였다.

2-2-2. 제올라이트 합성

Fig. 1에 기존 제올라이트 4A 공정과 새로운 합성공정을 도시하였다. 제올라이트 4A의 결정화 반응은 상기 원료들의 수열합성 반응에 의하여 진행된다. 기존 합성방법(S1)은 초자로 이루어진 1L 3구 플라스크 반응기에 콘덴서를 부착하여 물의 증발로 인한 알칼리 농도 변화를 최소화하고 겔화(gelation)를 실시하기 전에 플라스크를 65°C로 예열하여 반응온도를 일정하게 유지하였다. Si/Al 몰비는 0.98로 고정하였다. 겔화반응은 65°C에서 약 2분에 걸쳐 실리카 용액(SS) 380 ml와 알루미늄 용액(SA) 420 ml를 동시에 투입하면서 교반을 통하여 균일한 겔이 형성되도록 조작하였다. 겔화반응이 끝난 후 반응기 내부 온도를 여전히 65°C로 유지하면서 9시간 동안 유지시켜 결정화 반응을 종결시켰다. 반응이 종결된 후 여과, 세척 및 건조를 하여 기존 방법에 의한 제올라이트 4A(S1P)를 얻었다.

신규 합성방법(S2)은 5L 3구 플라스크에 콘덴서를 부착하여 플라스크를 55°C로 예열하여 gelation시 온도가 떨어지는 현상을 막았으며, 앞서 제조된 SS와 SA 용액은 gelation 온도인 55°C로 예열하여 초기 Si/Al 몰비를 1.15로 조절하여 가하였으며 55°C에서 4시간 동안 1차 결정화반응을 시켰다. 그리고 SA 용액을 2차로 투입하여 최종 Si/Al 몰비를 0.98로 낮추고 65°C에서 5시간 유지하면서 숙성시켜 2차 결정화 반응을 종결시켰다. 이후 여과, 세척 및 건조과정을 거쳐 새로운 방법에 의한 제올라이트 4A(S2P)를 얻었다.

2-3. 제올라이트 4A의 성능평가

2-3-1. 수분 측정

제올라이트 4A의 수분측정은 시료 3 g을 취하여 105°C로 유지된 건조기에서 2 hr 건조한 후 데시케이터(desiccator)에서 30분 동안 냉각 후 건조 전후의 무게차이를 계산하여 측정하였다.

2-3-2. 색도색차 분석

세제의 원료로 사용되는 제올라이트 4A는 색도가 중요한 요소 중에 하나이며 이것은 색도색차계(Minolta사) CR-400를 사용하여 분석하였다. 즉, 색도의 중요한 값인 L(백색도)과 b(황색계열의 색도)의 값을 측정함으로써 시료의 백색정도를 측정하였다.

2-3-3. 입도, 형상 및 결정성 분석

제조된 제올라이트의 입도는 입도분석장치(LA-950, Horiba)를 사용하였으며 분산매는 물을, 굴절율은 1.5996을 적용하고, 초음파를 5분 동안 조사한 후 측정하였다. 제올라이트 입자의 크기 및 형상을 분석하기 위해 주사식 전자현미경(scanning electron microscopy SEM: JEOL, JSM-840A)을 사용하였으며, X-선 회절분석기(Rigaku Co, D/MAX-2200V)를 사용하여 제올라이트의 결정구조를 조사하였다. 이 때, X-선 회절패턴은 Cu<sub>K</sub>와 Ni-filter를 사용하여 그렸다.

2-3-4. 칼슘이온 교환능(CEC) 분석

제올라이트 4A는 물에 들어 있는 Ca<sup>2+</sup>이나 Mg<sup>2+</sup> 이온을 제올라이트의 Na<sup>+</sup> 이온으로 교환하는 물질로, Ca<sup>2+</sup> 이온 교환능력인 CEC(Calcium Ion Exchange Capacity)로 나타낸다. 이 실험에서 CEC는 건조기에서 105°C로 2시간 건조하여 수분을 완전히 제거된 0.5 g의 시료를 500 ppm의 CaCO<sub>3</sub> 용액 500 ml에 넣고 5분 동안 교반한 후 GF/C(Whatman) 여지로 여과하여 여액 중 25 ml를 취하고 여기에 암모니아 완충용액 2 ml를 가한 후 E.B.T 지시약(eriochrome black T, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Na)을 넣고 0.01 M-EDTA 용액으로 붉은색에서 청

색이 될 때까지 적정한 후 다음 식에 의하여 칼슘이온 교환능을 계산하였다.

$$C.E.C(mg \text{ CaCO}_3/g) = \frac{(12.5 - t \times f) \times 25}{W} \quad (1)$$

t: EDTA 소비량(ml)

w: 시료무게(g)

f: 사용한 EDTA 용액의 factor

2-3-5. 흡유능(OAC) 분석

흡유능 분석은 KS M ISO 787-5의 방법[14]에 의해 실시되었다. 즉, 평판 위에 시료를 놓고, 뷰렛을 사용하여 아마인유(linseed oil)를 한번에 4 또는 5방울씩 천천히 가한다. 기름을 가할 때마다 시료와 기름을 충분히 개어 섞는다. 동일한 속도로 기름을 계속 가하여 기름과 물질이 덩어리가 되도록 한다. 덩어리가 형성되면 이때부터는 한 번에 한 방울씩 기름을 가한 후 전체적으로 비벼준다. 반죽이 골고루 잘 이겨질 때까지 기름을 첨가한다. 이 반죽이 금(cracking)이 가거나 부스러짐(crumbling)이 없이 평판 위에 바로 펼쳐지고 부착되어질 때까지 진행하고, 이때까지 사용된 기름의 양을 뷰렛에서 읽는다. 흡유능은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$O.A.C(ml \text{ oil}/100 \text{ g}) = V/m \times 100 \quad (2)$$

V: 시험에 사용된 기름의 부피(ml)

m: 시험시료의 질량(g)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 원료용액의 유기물 제거

본 연구에서는 신규 합성방법(S2)으로 천연광물인 베트남산 모래를 고압용해한 물유리용액(SS)과 보크사이트를 고압 용해한 알루미늄 산소다 용액(SA)을 원료로 사용하였다. 다음 Table 1과 Table 2에 베트남산 모래와 호주산 보크사이트의 원소분석(XRF) 결과이다. Table 1에서 알 수 있듯이 베트남산 모래의 SiO<sub>2</sub> 함량이 99.11%로 인도네시아산에 비해 약간 우수한 것을 알 수 있다. 호주산 보크사이트는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 최대 58%로 그 외 유기물과 SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 상당량 포함되어 있음을 Table 2에서 볼 수 있다.

Table 3은 합성에 사용될 알루미늄산소다(NaAlO<sub>2</sub>) 용액을 석유계 분말활성탄(한국, MP-5020)을 사용하여 정제한 것으로 활성탄 투

Table 1. Composition analysis of Indonesia and Vietnam sands

unit: wt.%		
	Indonesia	Vietnam
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	0.19
SiO <sub>2</sub>	98.84	99.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01
CaO	0.03	0.02
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	-
MnO	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.03
MgO	0.09	0.04
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.11
L.O.I	0.54	0.41
Total	100	100

Table 2. Composition of Bauxite\*

Composition	Portion (wt.%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.5~58
Gibbsite	(37~44)
Boehmite	(7~12)
SiO <sub>2</sub>	6.6~7.6
C	0.18~0.26
TiO <sub>2</sub>	2.2~3.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.2~8.2
L.O.I	21~27
Total	100

\*Australia, COMACO ALUMINIUM LIMITED

Table 3. The results of TOC, UV/Vis and Whiteness by activated carbon use

Sample	TOC		UV/Vis	Whiteness	
	ppm	%	Abs. [ $\lambda_{max}$ : 238 nm]	1-C/C <sub>0</sub>	L
Ref. #1	9101	-	2.571	-	92.3
AC 0.20%, 50 °C/1.0 hr	8774	3.6	2.444	4.9%	95.0
AC 0.25% 50 °C/1.0 hr	8718	4.2	2.438	5.2%	98.7
70 °C/0.5 hr	8663	4.8	2.432	5.4%	98.8
70 °C/1.0 hr	8692	4.5	2.423	5.8%	99.0
70 °C/1.5 hr	8719	4.2	2.421	5.8%	98.7
70 °C/2.0 hr	8676	4.7	2.420	5.9%	98.9
AC 0.30%, 50 °C/1.0 hr	8580	5.7	2.417	6.0%	98.9
AC 0.35%, 50 °C/1.0 hr	8391	7.8	2.396	6.8%	99.0
AC 0.40%, 50 °C/1.0 hr	8426	7.4	2.383	7.3%	99.2

입량, 처리온도 및 시간을 변수로 하여 TOC 및 UV/Vis 흡광도를 분석한 결과와 활성탄 처리 후에 합성된 제올라이트의 백색도를 나타낸 것이다. 50 °C에서는 활성탄의 사용량을 증가할수록 용액중의 용존 유기물의 함량을 나타내는 TOC 농도가 감소하였다. 이는 활성탄이 유기물의 제거에 효과적임을 나타내는 것이며, 활성탄 투입량 0.35%에서 가장 높은 7.8%의 TOC 감소율을 보였고 0.4%에서는 약간 감소하는 결과를 얻었는데 이는 활성탄 함량이 0.35%를 전후하여 활성탄 피흡착질의 유효성분이 대부분 제거된 결과로 판단된다. 이러한 경향은 활성탄에 의한 NOM(natural organic matter) 흡착 특성에 관한 기존의 다른 연구에서도 보고하였듯이, 용존 유기물 중에서 환경에 영향을 줄 수 있는 방향족 물질(aromatic substance), 불포화지방족 화합물(unsaturated aliphatic compound), 포화지방족 화합물(saturated aliphatic compound)과 천연유기물인 휴믹(humic substance) 등의 농도를 자외선 흡광법으로 측정된 결과가 본 연구과 마찬가지로 TOC 분석 결과와 동일한 경향을 보여 주었다[13]. 또한, 활성탄 처리 전의 진한 흑갈색의 용액이 활성탄을 사용함으로써 점차 연한 갈색으로 바뀌어 가는 것을 육안으로도 뚜렷이 구분할 수 있었다. 이렇게 활성탄을 이용해 유기물이 제거된 알루미늄산소다(NaAlO<sub>2</sub>) 용액으로 합성된 제올라이트 시료의 백색도를 측정해 보았다. Table 3에서 알 수 있듯이, 백색도는 활성탄의 양이 0.25%까지는 증가하나, 이후에는 별 다른 차이를 나타내지 못하고 있었다. 따라서 활성탄의 사용량이 증가할수록 유기물의 제거효과는 증가하나, 최종 합성되는 제올라이트의 백색도 결과에 미치는 영향은 0.25% 이후에는 별다른 효과가 없음을 알 수 있었다. 따라서

**Table 4. Physical and chemical properties of zeolites by Current(S1) and New(S2) synthesis method**

Synthesis	Particle size	C.E.C (mg/g)	Whiteness		Moisture (%)	O.A.C (ml/100 g)
	( $\mu\text{m}$ )		L	b		
Current Method	2.3	316	98.6	1.15	3.5	36
					5.8	44
New Method	3.5	313	98.7	1.02	3.4	38
					5.8	54

본 연구에서는 유기물 감소율과 백색도 결과를 동시에 보았을 때, 가장 효과적인 활성탄 사용량은 0.25%로 판단할 수 있었다. 또한, 온도 및 활성탄 접촉시간의 영향을 살펴보기 위하여 용액의 온도를 70 °C로 상승시키고, 시간별로 유기물을 제거하여 그 경향을 살펴보았다. 용액 온도가 50에서 70 °C로 상승됨에 따라, TOC 제거율은 4.2에서 4.5%로 약간 증가하는 것으로 나타났고, 70 °C에서 접촉시간에 따른 유기물 제거효과는 큰 영향이 없는 것으로 판단되었다. 백색도 결과는 70 °C, 1시간의 조건에서 가장 좋은 99.0의 값을 보여 주었다. 그러나 이러한 약간의 백색도 증가 의미는 중요하지 않다고 판단되었다.

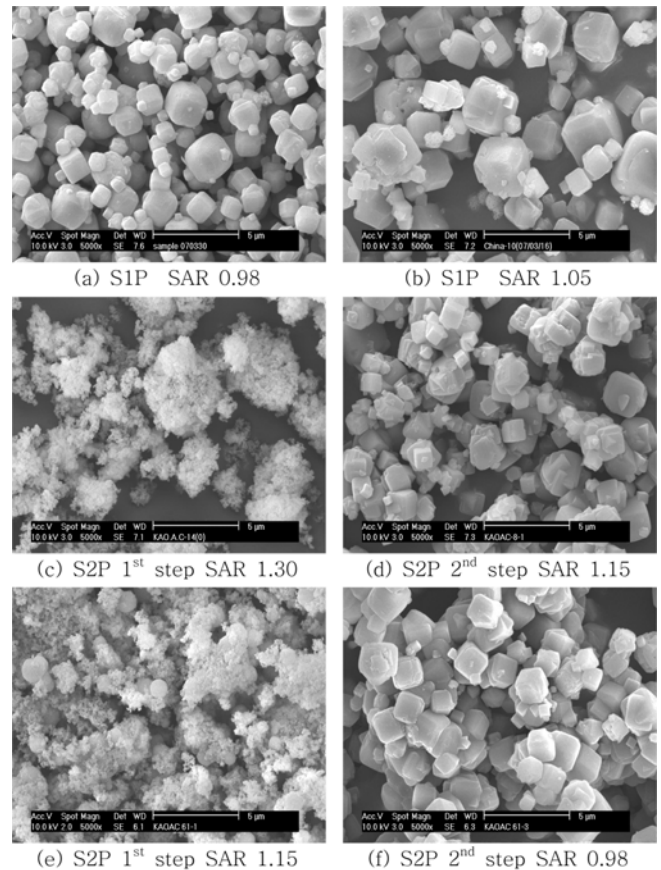
따라서 활성탄을 이용한 유기물 제거 조건은 TOC와 백색도 결과를 종합하여 판단한 결과, 활성탄 0.25%, 온도 50 °C와 접촉시간 1시간이 최적임을 알 수 있었다.

### 3-2. 제올라이트 4A의 특성

Table 4에 기존 합성방법에 의해 제조된 시료(S1P)와 새로운 합성방법으로 제조된 시료(S2P)의 물성을 비교한 결과를 정리하였으며, Fig. 2에는 이들의 SEM 사진을 제시하였다. 입자 크기는 S2P가 평균 3.5  $\mu\text{m}$ , S1P가 2.3  $\mu\text{m}$ 로 새로운 방법으로 제조한 것이 평균 1.2  $\mu\text{m}$  큰 것으로 분석되었다. 그러나 Fig. 2에서 볼 수 있듯이, (a)는 전체 평균 입자 크기가 2.3  $\mu\text{m}$ 로 나타나고 있지만 입자 크기 분포는 1  $\mu\text{m}$  이하에서 3~4  $\mu\text{m}$ 까지 넓게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. (f)는 비록 (a)의 경우보다 평균 입자 크기는 1.2  $\mu\text{m}$  크게 나타나고 있지만, 2~3  $\mu\text{m}$  크기 범위에서 일정한 크기로 고르게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. Table 4의 이온교환능 측정 결과도 S2P가 S1P에 비해 상대적으로 3 mg/g 낮은 값을 보이긴 하였으나 이는 측정오차 범위 이내이며, 일반적인 세제빌더용 제올라이트 4A의 칼슘이온교환용량 기준이 300 mg/g이므로 우수한 결정도를 갖고 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터, 제올라이트가 가져야 할 세제빌더로서의 특성은 기존 합성방법에 의해 제조된 S1P와 새로운 합성방법에 의해 제조된 S2P의 차이는 거의 없는 것으로 판단되었다.

또한, 세제 원료로 사용되는 제올라이트 4A의 경우 색도가 물성에 영향을 미치는 중요한 요소이다[13]. 이러한 색도 결과를 살펴보면 S1P의 백색도 L 값은 S2P의 경우와 차이가 없는 것으로 나타났으나, 오히려 b 값이 S2P의 경우보다 S1P의 경우가 높게 나타나고 있다. 이러한 결과는 S1P가 노란색 계열의 색을 띠고 있어서 S2P의 시료에 비해 백색도가 떨어진다는 것을 의미하고 있다. 그러므로 새로운 합성방법에 의한 S2P는, 알루미늄산화물( $\text{NaAlO}_2$ ) 용액에 함유되어 있는 유기물을 제올라이트 합성 이전에 활성탄을 이용하여 제거함으로써 S1P보다 백색도에서 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

세제에 사용되는 제올라이트의 결정은 결정 모서리가 부드러운



**Fig. 2. SEM images of zeolites by various SAR conditions and synthesis method.**

야 옷감에 손상을 입히지 않는다[1]. 본 연구에서는 모서리가 매끄러운 모양의 제올라이트를 합성하기 위하여 Si/Al 몰비를 0.98로 하였고 또한 입자 결정의 성장 속도를 낮추기 위해 2단계의 온도조건을 주어 초기온도를 기존보다 낮게 함으로써 균일한 크기의 입자들이 생성되도록 제어할 수 있었다. 이러한 결과는 균일한 입자 크기의 결정을 얻기 위해서는 낮은 온도 조건을 유지하여야 한다고 보고되어 있는 많은 연구 결과들과도 일치하는 것이었다[1,3].

Fig. 2(a)의 기존 합성방법에 의해 제조된 시료(S1P)는 개별입자들로 구성되어 있으며 결정도 또한 좋은 것을 살펴볼 수 있다. (b)는 기존 합성방법으로 Si/Al 몰비만 1.05로 증가시켜 합성한 결과로 단결정의 모서리가 상당히 날카로운 것을 볼 수 있고 세제빌더용 조건으로는 부적합함을 확인하였다. 앞서 실험방법에서 설명했듯이, 새로운 합성방법(S2)은 2단계로 합성공정이 이루어졌다. 먼저 SS와 SA 용액을 gelation 온도인 55 °C로 예열하여 초기 Si/Al 몰비를 1.15로 4hr 동안 1차 결정화 반응 후, 65 °C로 승온하여 SA 잔량을 추가로 투입함으로써 최종 Si/Al 몰비를 0.98로 낮춰 5hr 동안 2차 결

정화 반응을 종결하였다. 즉, S2의 1단계 과정에서는 Si 몰비가 기존 공정에 비해 과량으로 존재하게 되며, 이후 2단계 과정을 거치면서 기존공정과 같은 Si/Al 몰비를 갖게 되는 것이다. Fig. 2의 (c)와 (e)는 각각 몰비를 1.3과 1.15로 하여 55 °C에서 4 hr 1단계 반응을 시킨 시료의 사진이다. 둘다 미세한 결정들이 실리카 과량의 조건에서 개별입자들은 아주 작으나 이 작은 입자들이 서로 뭉쳐 숨처럼 뭉쳐있음을 볼 수 있다. (d)와 (f)는 최종 몰비를 각각 1.15와 0.98로 하여 2단계까지 반응을 완전히 종결하고 얻은 사진으로 (d)는 2단계 결정화에 의해 균일한 입자형성과 응집현상은 볼 수 있으나 Si 과량으로 모서리가 매우 각진 형태를 나타내었다. 이러한 각진 형태의 제올라이트는 세제빌더로서의 적용이 부적합하다는 것은 이미 잘 알려져 있는 바이다[10-15]. 따라서 (f)와 같이 최종 몰비를 기존공정과 동일하게 0.98로 하는 것이 입자균일성, 결정도 및 응집에 의한 공극형성 등에서 최적의 조건임을 확인하였다.

제올라이트는 결정성 화합물이기 때문에 X-선 회절 패턴(pattern)으로부터 그 구조를 유추할 수 있고, 회절 피크(peak)의 세기(intensity)로부터 함량을 계산할 수 있다. 이처럼 X-선 회절 분석은 제올라이트의 종류와 함량을 결정하는 가장 기본적인 수단이다. 더 나아가 제올라이트 세공에 들어 있는 물질의 위치와 이들과 골격의 상호작용도 정량적으로 파악할 수 있는 유용한 방법이다. X-선 회절 분석법의 기능을 제대로 활용하기 위해서는 단결정(single crystal) X-선 회절 분석 방법을 사용하여야 한다. 그러나 제올라이트의 시료는 대부분 조그만 결정이 모여 덩어리진 다결정(polycrystal)이어서 단결정 X-선 회절 분석 방법을 적용하기 어렵다. 따라서 제올라이트 연구에서는 주로 분말(powder) X-선 회절 방법을 적용하여 종류를 파악하고 함량을 결정한다[1-3]. 분말은 결정 크기가 작고 시료 내에서 알갱이의 배열 방법이 불규칙하기 때문에 회절 피크의 세기가 약하고 2차원 검출기를 사용하는 기기의 제약 때문에 골격 구조와 결정성에 대해 제한된 자료밖에 얻을 수 없다. 따라서 본 연구에서는 제올라이트 시료의 분말 X-선 회절 패턴을 표준이 되는 제올라이트 기준시료의 회절 패턴과 비교하여 결정구조를 확인하는 방법을 선택하였다.

Fig. 3에 두 가지 방법으로 합성된 제올라이트 4A의 X-선 회절분석 결과를 도시하였다. 그 결과 새로운 합성방법으로 제조된 시료

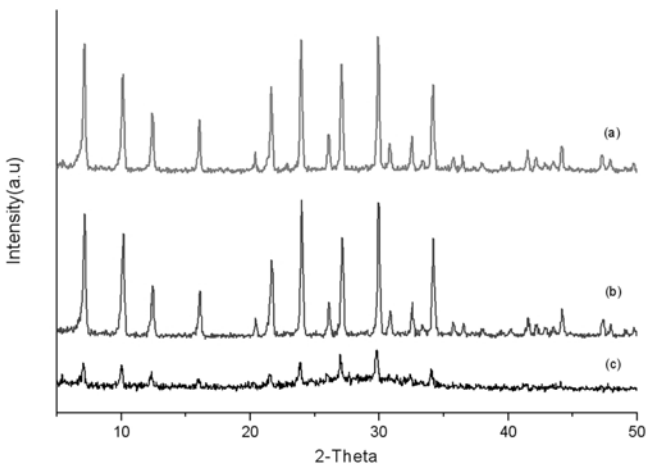


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of zeolites by (a) Current method [SAR 0.98], New method (b) 2<sup>nd</sup> step[SAR 0.98] and (c) 1<sup>st</sup> step[SAR 1.15].

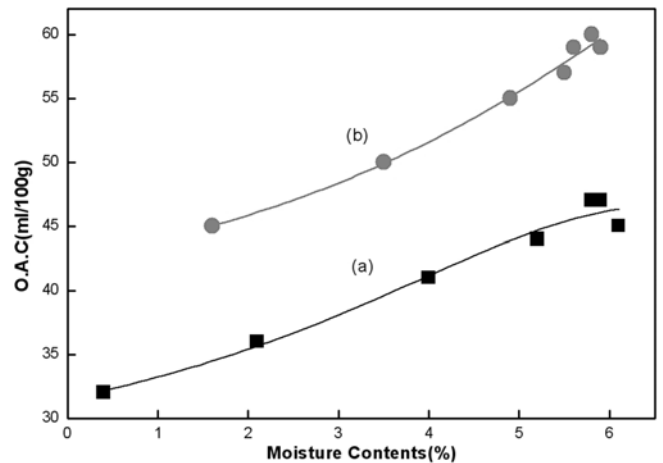


Fig. 4. Correlation b/w O.A.C and moisture contents of (a) S1P and (b) S2P.

(S2P)는 1차 gelation 후 2시간을 유지하면서 숙성시켰으나 Si 원소의 과량으로 인해 무정형 상태로 존재하고 있었다. 이후 잔량의 SA 용액을 투입하고 5시간 숙성을 시킨 후 회절 패턴을 분석한 결과 기준시료인 zeolite 4A의 특성 피크와 일치하는 것으로 나타났고, 이러한 결과는 기존 합성방법에 의한 시료 S1P와 비교하여도 동일한 결정도를 갖는 것으로 확인되었다.

3-3. 표면중화에 따른 흡유능(OAC) 변화

Fig. 4에 두 가지 방법으로 제조된 제올라이트 4A의 흡유능과 수분함량과의 관계를 제시하였다. 기존 합성방법에 의해 제조된 시료 (S1P)는 수분함량이 증가함에 따라 흡유량이 증가하는 경향을 보였다. 제올라이트의 수분이 5.8 wt%일 경우에 47 ml/100 g의 가장 많은 오일(oil)을 흡유하는 것으로 나타났다. 이는 제올라이트 특성상 표면이 매우 극성을 띄며 친수성이기 때문이다. 비극성인 오일은 제올라이트 표면의 극성에 반비례하므로 친화도가 매우 낮은 특징을 갖고 있다. 그러나 극성이 큰 표면에서 선택적으로 수분을 흡착하는 힘이 강하여 일정량의 수분을 흡착하게 되어 제올라이트 표면은 negative charge가 중화되어 비극성인 오일이 표면에 부착될 수 있는 분위기가 형성되었다고 설명할 수 있다. 그러나 오히려 수분의 함량이 5.8 wt% 이상에서는 표면 극성을 중화시키고 남은 과잉의 수분이 오일(oil)이 붙어야 될 표면에 흡착됨으로써 흡유능이 감소하는 것으로 판단된다.

새로운 합성방법으로 제조된 시료(S2P)는 수분이 5.8 wt%에서 60 ml/100 g의 가장 많은 오일을 흡유하였으며, 이후 함수율이 증가할수록 S1P와 동일하게 흡유량이 조금 떨어지는 결과를 얻었다. 1단계 합성조건은 Si/Al 몰비를 1.15로 하고 55 °C의 낮은 온도를 유지한 경우로서, Si/Al 몰비가 높을수록 실리카 함량이 많아 극성점이 적게 되며 상대적으로 소수성을 띤다[10,11]. 또한 낮은 온도 조건에서는 결정핵이 많이 생성되며 결정성장 속도는 느리기 때문에 미반응 물질의 응집현상으로 10 μm 이상의 큰 입자들이 생성되는 것으로 판단된다. 2단계에서는 여분의 Al를 첨가하여 몰비를 0.98로 낮추고 온도를 65 °C로 유지함으로 미반응물의 재결정이 일어나면서 평균 2~3 μm 사이의 입자들이 균일하게 생성되는 것을 Fig. 2를 통해서 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 2(c)에서도 확인할 수 있듯이 이렇게 생성된 작은 입자들이 서로 응집되어 공극(cavity)을 형성하고 있었

다. 이러한 공극을 이용한 흡유능 개선이 많이 활용되고 있으며, 팽창후연은 아주 많은 큰 동공을 가지는 다공체이므로 흡유를 위한 용도로 유용하게 사용될 수 있다는 보고[15]와도 일치하였다.

따라서 Fig. 2에서 보는 바와 같이 본 연구에서 시도한 새로운 제조방법에 의해 합성된 제올라이트 시료의 경우가 기존 방법에 의해 합성된 제올라이트와 비교하여 상대적으로 작은 입자의 균일한 크기 분포를 갖으며, 이들은 서로 응집되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 서로 응집되어 형성되어 있는 공극으로 인하여 신규 합성방법(S2) 시료가 기존 합성방법(S1)의 시료보다 높은 흡유능을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 공간이 넓고 온도가 높으면 선형 탄소화합물보다 비선형 등의 방향족 탄소화합물의 침적이 증가하고 침적속도 또한 증가하는 결과를 보여주고 있는 연구보고와도 같이[16], 본 연구에 의해 신규로 합성된 시료는 응집에 의해 형성된 열린 공극으로 인해 흡유능이 향상된 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

세제 보조제인 4A 형 제올라이트의 합성원료로 기존의 cullet( $\text{SiO}_2$ )와 수산화 알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 대신에 베트남산 모래와 천연 보크사이트 및 활성탄으로 정제한 알루미늄산소다( $\text{NaAlO}_2$ ) 용액을 사용하였고, 합성과정은 1단계는 Si/Al 몰비를 1.15로 조절하고 55 °C에서 4시간, 2단계는 알루미늄 용액을 추가로 가하여 Si/Al 몰비를 0.98로 낮추고 65 °C에서 5시간 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 수산화알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 제조의 전단계인 알루미늄산소다( $\text{NaAlO}_2$ ) 용액에 포함된 유기물을 활성탄으로 제거하고 원료로 사용하면 경제적 부담을 줄이고도 백색도가 우수한 동등한 성능의 제올라이트 4A를 제조할 수 있다.

(2) 제올라이트 합성시 원료의 몰비 및 온도를 2단계로 조절해 줌으로써 입도, 표면극성, 입자응집에 의한 공극효과 등을 더 잘 제어할 수 있고 이렇게 얻은 제올라이트 4A는 100 g 당 50 ml 이상의 흡유성능을 보인다.

따라서, 본 연구에서 새롭게 시도된 제올라이트 합성방법(S2)에 의해 얻어진 제올라이트는 기존제품(S1P)과 비교해 동등한 형상(morphology) 및 결정도(XRD)를 보였고 칼슘이온교환능력(CEC)도 뒤떨어지지 않을뿐더러 월등한 흡유능을 보여줌으로써 새로운 공정의 유효성이 입증되었다.

#### 참고문헌

1. Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York (1974).

2. Sams, R. H., Sherry, H. S., Schweiker, G. C., Compbell, T. C., Faicone jr. and James, S., "Agglomerated Zeolite Ion Exchanger," EP No. 0021267(1980).
3. Seo, G., "Introduction of Zeolite," Chonnam University, Kwangju (2005).
4. Kim, B. H., "A Study on the Effects of  $\text{Na}_2\text{O}$  & Seeding Effect on the Crystal Size in A Type Zeolite," Master Thesis, Yonsei University, Seoul(1984).
5. Lee, Y. H., "A Study on the effects of Synthetic Condition on the crystal Size in A type Zeolite," Master Thesis, Yonsei University, Seoul(1983).
6. Kohlus, R., Verburgh, R., Antal, V. and Gilbert, M., "Granular Detergent Components and Particulate Detergent Compositions Containing Them," WO 31223(2000).
7. Tammes, H., Verburgh, R., Antal, V. and Gilbert, M., "Detergent Compositions Containing Nonionic Surfactant Granule," WO 54281 (1998).
8. Lion, C., "Continuous Method of Nonionic Detergent Granulé," JP 4108188(2008).
9. Kao, C., "Preparation of Powdered Nonionic Detergent Composition," JP 3347218(2002).
10. Lietzmann, A., Blasey, G., Rahse, W., Semrau, M. and Kruse, H. F., "Additive Granules for Moulded Bodies Having a Detergent and Cleaning Action," WO 42142(2000).
11. Lietzmann, A., Wiche, A., Paatz, K., Burg, B., Larson, B., Semrau, M., Block, C. and Kruse, H. F., "Washing and Cleaning Agent Additive and Method of Producing the Same," WO 32736(2000).
12. Mackinnon, I., Millar, G., Stolz, W., "Aluminosilicates of Zeolite N Structure," WO 087573 A1(2004).
13. Jung, J. Y., Kang, G. Y., Yoon, D. H., Kim, Y. S., Seo, G. H. and Lim, J. H., "A Study on the Adsorption of Natural Organic Matter by Activated Carbon from Drinking Water," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(8), 1127-1132(2003).
14. "General methods of the test for pigments and extenders -Part 5 : Determination of oil absorption value," KS M ISO 787-5(2007).
15. Oh, W. C., "Preparation Method and Oil Sorption Properties of Exfoliated Graphite Using Alkali Metal," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(8), 1033-1037(2003).
16. Min, B. G., "The Effect of Pore Structure of Zeolites on Their Product Distribution and Deactivation in the Catalytic Cracking of n-octane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(6), 547-553(2007).