

제올라이트로부터 스멕타이트 합성에 대한 연구

채수천^{1*}, 배인국¹, 장영남¹, 류경원²

¹한국지질자원연구원 자원활용연구부(chae@kigam.re.kr)

²충북대학교 지구환경과학과

1. 서론

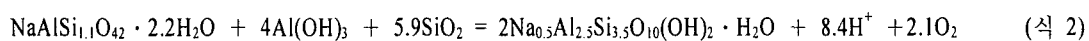
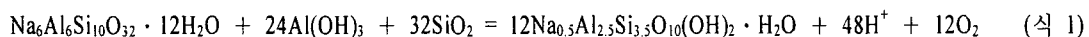
산업발달에 따라 고기능성 소재 개발 및 품질 향상은 항상 산업계에 있어 가장 중요한 문제이자 목표로써 대두되어 왔다. 따라서 고품질화를 위한 합성물질의 개발이 국가경쟁력 확보에 있어 상당히 중요한 부분을 담당하고 있다.

이러한 관점에서 본 연구 대상 물질인 스멕타이트는 다양한 분야에서 유용하게 사용되는 범산업적 물질로 간주되어 왔다. 특히 이들 특성은 순도와 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에, 인위적으로 고품질 스멕타이트를 합성하는 기술이 오랫동안 연구되어 왔다. 사용된 초기 물질은 기존의 시약은 물론 암석·광물 등 지구에 존재하는 모든 물질을 포함하고 있다 (Noll, 1930, 1936; Bowen and Tuttle, 1949; Yoder, 1952; Tomita and Kawano, 2002). 열수조건 하에서 제올라이트로부터 스멕타이트로의 전이는 Kormarneni와 Roy (1983)에 의하여 보고된 바 있으며, 또한 Komarneni와 Breval (1985)은 제올라이트로부터 스멕타이트의 형성 기구에 대한 고찰 및 합성 스멕타이트의 특성평가를 수행하였다. 이들이 사용한 제올라이트는 phillipsite 그룹 및 chabazite 그룹에 속하는 phillipsite와 erionite이었다. 본 연구에서는 phillipsite 그룹에 속하는 zeolite Na-P와 faujasite 그룹에 속하는 zeolite Na-A로부터 스멕타이트의 최적 합성 조건 및 특성평가를 수행하는 것에 연구 목적을 두었다.

2. 본론

2.1. 합성방법 및 특성평가

제올라이트 Na-P (식-1)와 Na-A (식-2)로부터 스멕타이트를 합성하기 위하여, 아래와 같은 반응식에 의거하여 실험을 수행하였다.



상기한 반응식에 의거하여, 초기물질을 혼합한 후, NaOH를 첨가하여 pH를 6내지 10으로 조절하였다. 이들 시료는 290°C에서 24~72시간동안 반응시킨 후, 원심 분리하여 상등액의 pH_{final}를 측정된 후, 합성물을 60°C에서 건조하였다. 합성된 스멕타이트의 명확한 동정 및 특성 평가를 위하여, 부정방위 및 정방위 시료를 준비하였으며, 일차적으로 XRD 분석을 통해, 합성된 시료의 구성 광물을 동정하였다. 또한 스멕타이트의 유기물 및 열적성질에 기초적 자료를 얻기 위하여, 320°C와 750°C의 가열처리, Ethylene Glycol 처리, Greene-Kelly 테스트를 수행한 후, XRD 분석을 수행하였다. 또한 합성상의 형태와 조성 분석을 위하여 SEM/EDS 분석을 실시하였다.

2.2 스멕타이트 형성의 최적조건

일반적으로 스멕타이트는 pH_{initial}=7.5~10에서 합성되는 것으로 알려져 있다 (Kloproge et al., 1999b; Kloproge et al., 1990). 그러나 제올라이트 Na-P형으로부터 스멕타이트를 합성시, 낮은 초기 pH (pH_{initial}=6와 pH_{initial}=7.7)에서 비교적 양호한 스멕타이트가 생성되었다 (Fig. 1).

또한 Na-A형으로부터 스멕타이트를 합성하기 위하여, 반응용액의 초기 pH_{initial}를 10으로 고정하여 실험을 수행하였다. 가장 결정도가 높고 단일상으로 생성된 스멕타이트는 반응후 pH_{final}=5.9, 290℃에서 72시간 열수 합성 조건에서 얻어졌다 (Fig. 2b). 동부피 (1000ml)의 반응용액에 초기물질의 양을 다른 실험보다 2배 증가시킨 경우, 결정도가 다소 저하된 스멕타이트가 얻어졌다 (Fig. 2a).

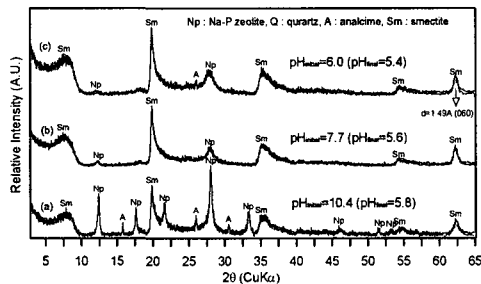


Fig. 1. XRD patterns of phases from zeolite Na-P. (a) PPB-7, (b) PPB-6, (c) PPB-9.

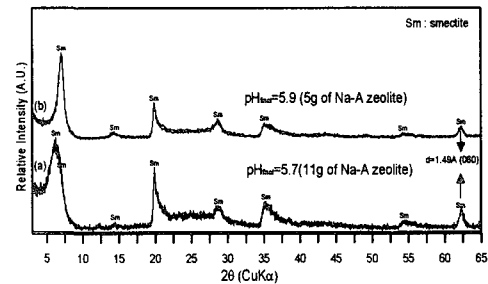


Fig. 2. Variation of XRD patterns of smectite with amount of Na-A zeolite. (a) PPB-13, (b) PPB-10.

2.3. 합성 스멕타이트의 특성

Na-P 및 Na-A형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트의 (060)피크의 d값은 양자 모두 1.49 Å으로, 이평면체아족에 속함을 확인하였다 (Fig. 1 and Fig. 2).

Na-P 형 제올라이트로부터 pH_{initial}=6인 조건으로 합성된 스멕타이트의 (001) 피크의 경우, 정방위 시료는 약 12.4 Å의 저면간격을 가진 반면 (Fig. 3a), 에틸렌 글리콜 처리한 시료는 16.9 Å로 저면간격이 팽창함으로써, 스멕타이트 족에 속함을 확인하였다 (Fig. 3b). 또한 Greene-Kelly 테스트 실험 결과, Li을 포화시킨 후 300℃로 가열된 시료의 (001) 피크에 대한 저면간격은 10 Å (Fig. 3c)이었고, 이를 에틸렌 글리콜 처리시 17.2 Å으로 증가됨으로써 바이텔라이트가 합성되었음을 확인하였다 (Fig. 3d).

Na-A 형 제올라이트 실험에서, 정방위시료는 12.3 Å이었고 (Fig. 4a), 또한 에틸렌글리콜 처리를 한 시료는 16.3 Å으로 저면간격이 다소 증가함으로써 (Fig. 4b), Na-P형의 제올라이트로부터 얻어진 결과와 유사하였다. Li을 포화시킨 후 300℃로 가열된 시료의 (001) 피크에 대한 저면간격은 10.8 Å (Fig. 4c)이었고, 이를 에틸렌 글리콜 처리시 17.2 Å으로 증가됨으로써 바이텔라이트가 합성되었음을 확인하였다 (Fig. 4d).

제올라이트 Na-P 형으로부터 합성된 시료의 경우, MB(%), CEC 및 팽윤도는 각각 66~90, 92~171 및 25~52였다 (Table 1). 또한 제올라이트 Na-A 형으로부터 합성된 시료의 경우, MB(%), CEC 및 팽윤도는 각각 15~70, 102~154 및 14~44였다 (Table 1). 합성된 시료에 대한 SEM/EDS 분석을 수행하였다. 합성된 스멕타이트의 형태는 전형적인 벌집모양 (Fig. 5a, Fig. 5b and Fig. 5f)으로부터 벌크상태 (Fig. 5c, Fig. 5d and Fig. 5e) 등 다양한 모양을 보여주고 있다. EDS분석의 결과로써 얻은 분석치로부터 화학조성을 개략적으로 분석한 결과, Na-P 형 제올라이트로부터 합성된 스멕타이트의 경우, Na_{0.2-0.4}Al_{2.0}(Al_{0.3-0.6} Si_{3.5-3.7})O₁₀(OH)₂ · H₂O 그리고 Na-A 형 제올라이트로부터 합성된 경우, Na_{0.5}Al_{2.0}(Al_{0.6-1.6} Si_{2.7-3.5})O₁₀(OH)₂ · H₂O 이었다. 결과적으로 벌집모양과 벌크모양 양자 모두 스멕타이트, 즉 바이텔라이트의 조성을 가지고 있었다.

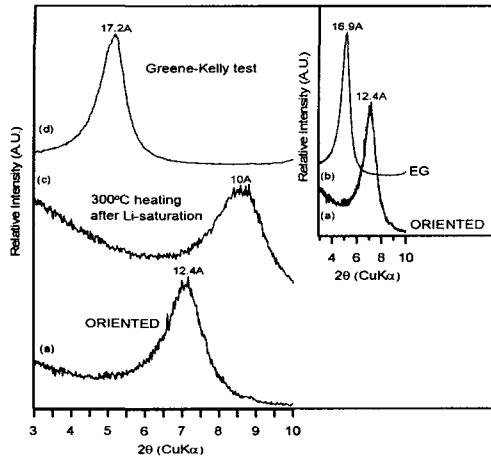


Fig. 3. XRD patterns of smectite (PPB-9) synthesized from zeolite Na-P. (a) oriented, (b) ethylene glycol, (c) 300°C heating after Li-saturation, and (d) Greene-Kelly tested smectites.

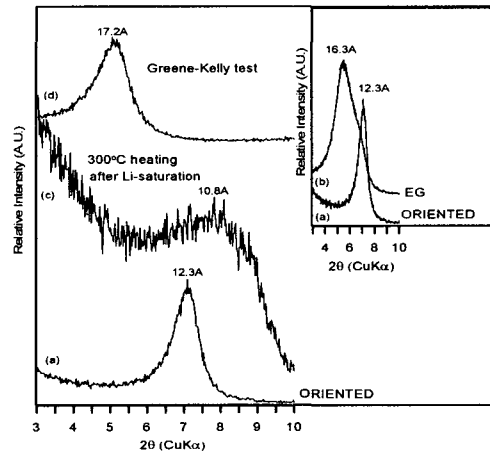


Fig. 4. XRD patterns of smectite (PPB-10) synthesized from zeolite Na-A. (a) oriented, (b) ethylene glycol, (c) 300°C heating after Li-saturation, and (d) Greene-kelly tested smectites.

Table 1. Properties of samples synthesized from zeolites (Na-P and A type).

	SW	MB(%)	CEC (meq/100g)	pH _{initial}	pH _{final}	hrs	Phases
· Samples synthesized from zeolite Na-P							
PPB-7	25	66	170.51	10.4	5.8	72	Np, Sm, A
PPB-6	40	90	96.16	7.7	5.6	72	Sm, Np
PPB-9	52	90	92.31	6.0	5.4	72	Sm, Np, A
· Samples synthesized from zeolite A							
PPB-11	14	15	148.63	10.0	7.0	24	Sm
PPB-12	21	29	131.94	10.0	6.1	48	Sm
PPB-10	44	70	154.00	10.0	5.9	72	Sm
PPB-13*	27	59	102.01	10.0	5.7	72	Sm(2배)
· Wyoming (USA) bentonite (from Yoo et al., 2001)							
	19	58	102				

* double amounts of zeolite Na-P as starting material.

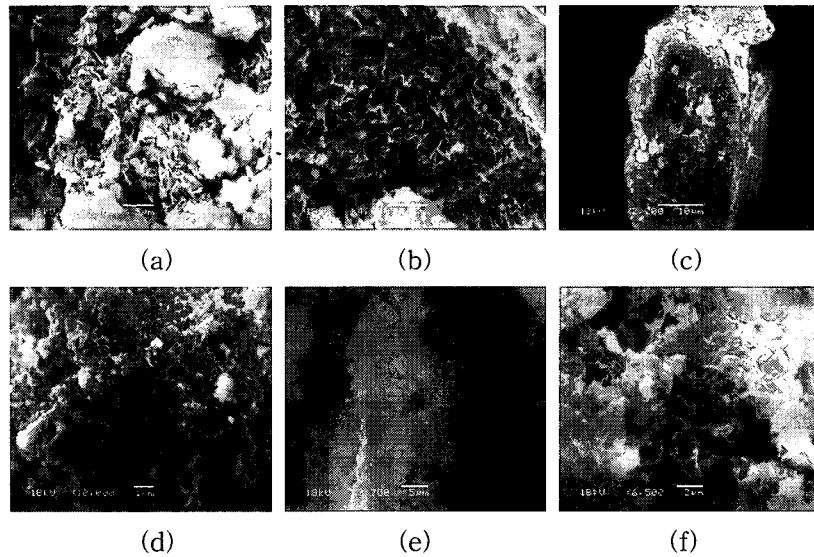


Fig. 5. SEM images of synthesized smectite. (a) PPB-6, (b) PPB-9, (c) PPB-10, (e) PPB-11, and (f) PPB-13

3. 결론

제올라이트로부터 스멕타이트를 합성하였다. 제올라이트 Na-P와 Na-A로부터 스멕타이트 최적 합성조건은 각각 290℃/72시간, pH_{initial}=6~7.7 그리고 290℃/72시간, pH_{final}=5.9이었다. 정방위, 에칠렌글리콜 및 Greene-Kelly test를 통하여, 합성된 스멕타이트가 바이텔라이트임을 확인하였고, MB(%), CEC 및 팽윤도 등 이들의 물리화학적 특성 분석 결과를 제시하였다.

4. 참고문헌

- Bowen, N.L. and Tuttle, O.F. (1949) The system MgO-Al₂O₃-H₂O. Bull. Geol. Soc. Am. 60, 439-460.
- Kloprogge, J.T., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W. (1990) Characterization of synthetic Na-beidellite. Clays and Clay Minerals 38, 409-414.
- Komarneni, S. and Breval, E. (1985) Characterization of smectites synthesised from zeolites and mechanism of smectite synthesis, Clay Science, 20, 181-188.
- Komarneni, S. and Roy, D.M. (1983) Alteration of clay minerals and zeolites in hydrothermal brines, Clays Clay Miner. 31, 383-391.
- Noll, W. (1930) Synthese von montmorilloniten. Chem. Erde 10, 129-154.
- Noll, W. (1936) Über die bildungsbedingungen von kaolin, montmorillonit, sericit, pyrophyllit, und analcim. Mineralog. Petrog. u. Mitt. 48, 210-246.
- Tomita, K. and Kawano, M. (2002) Synthesis of smectite from igneous rocks at atmospheric pressure, Clay Science, 11, 589-599.
- Yoder, H.S. (1952) The MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system and related metamorphic facies. Am. J. Sci. 250, 569-627.