

## Zeolite 결정 성장에 미치는 Hydrogel 화의 영향

서정권 · 이광석 · 이정민 · 정필조

한국화학 연구소

(1989년 4월 3일 접수)

---

### Hydrogelation Process Variables in Crystallization of Zeolite

J.K.Suh, K.S. Lee, J.M. Lee and P.J. Chong

Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received April 3, 1989)

#### 요 약

수성 교질법에 의한 zeolite 합성시 출발 원료의 배합 방법과 hydrogel 화 온도가 결정 성장에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서는 출발 원료로 규산소다 수용액과 alumin 산 소다 수용액으로부터 4A 형 zeolite 합성 반응을 대표적인 예로 하였다. 즉 원료 용액을 당량비로 사용하였고, 그 배합 방법을 변경하며 초기 생성되는 무정형 alumin 산염 교질 중간체의 수분 함량과 점도 변화를 관찰하였다. 한편 제품의 물성은 X-선 회절 분석, 전자현미경 관찰, 입도 분석 및 양이온 교환능 측정으로 평가하였다. 결정화 초기 생성된 alumin 산염 gel 의 수분 함량과 점도는 원료 배합 방법에 따라 현저한 차이를 보였으며, gel 형성 시간은 온도에 따라 기하급수적으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 제품의 입도 분포는 종래의 회분식 배합 방법보다 유동식 연속 배합 방법에 의하여 효과적으로 제어할 수 있었다.

본 연구의 결과 zeolite 합성 초기의 gel 화 온도는 70°C 까지 상승시켜 노화-숙성시킬 수 있었고 반응시간도 단축시킬 수 있어 양산화 공정 개발에 장치 및 energy 절감효과를 기대할 수 있다.

#### ABSTRACT

The effects of raw material feeding procedures and gelation temperatures on zeolite synthesis are investigated. Thus, the synthesis of zeolite 4A from sodium aluminate and sodium silicate solutions is chosen as a model reaction, for which equi-molar hydrogelation is performed with variation of feeding procedures and gelation temperatures. The formation of crystal nuclei, often being referred to as precursors, is induced under different conditions, the variation being examined by means of viscosity and water contents. The final products of zeolite 4A are evaluated by XRD, SEM morphology, particle size analysis and cation exchange capacity. Evidence shows that the viscosity of the initial products and their water contents are markedly influenced by the feeding methods of the reactant materials and by the gelation temperature. Further, it is found that the gelation at an elevated temperatures near 70°C can be made possible through modification of mixing procedures. This provides convenient means of controlling the particle size of the final products. In this regard, a continuous flow-type mixing technique is proposed, which is demonstrated to be superior to the conventional batch-type

mixings. The significance of this finding may lie in savings of equipment as well as energy costs, especially on a large scale commercialization of zeolite production.

## 1. 서 론

Zeolite는 독특한 동공 구조를 하고 있는 결정성 aluminosilicate로서 촉매, 흡착기능 및 양이온 교환능이 우수한 산업소재로 널리 활용되고 있다<sup>1)</sup>. Zeolite 고유의 기능성을 향상시키고, 아울러 제품의 생산 단가를 절감하는 것은 관련 산업계의 중요한 관심사이다. 예컨대 4A type zeolite를 세제 builder로 이용할 경우 세탁액 내에서 zeolite 입자의 분산성과 이온 교환성은 용수의 수질에 따라 충분히 고려되어야 한다. 우리나라나 일본제 세탁기는 구미식과 운전조건이 크게 다르다. 즉 세탁 온도가 낮고 세탁 시간이 짧으며 세탁 수량은 적다. 세제와 배합되는 zeolite 분말은 미세 균일(바람직하기는 평균입경 1-2  $\mu\text{m}$ 의 입자가 90% 이상 점유)할수록 수 분산성을 향상시킬 수 있고, 세탁물에 입자 침적 현상도 줄일 수 있다<sup>2,3)</sup>. 또 분산 입자들이 세탁물과 회전할때 마찰이 일어나게 되므로 입자의 결정 형태는 세탁물의 마모에 관계될 수 있다. 모서리가 예리한 정육면체 결정 입자보다는 모가 둥글게 깎인 모양의 결정 형태일수록 세탁물의 마모 정도는 감소될 수 있을 것이다. 일반적으로 zeolite 합성법은 점토법(clay process)과 수성교질법(hydrogel process)이 있다. 점토법에서는 주로 고품질 광물을 사용하고 있다. 즉 하소된 metakaolin 분말을 수산화나트륨 수용액과 반응시켜 zeolite를 제조하는 방법<sup>4-7)</sup>으로, 원료가 값싼 천연 광물이기 때문에 저렴한 가격으로 zeolite를 제조할 수 있다는 장점이 있으나, 극산 halloysite와 같이 불순물 함량이 많은 광물을 이용할 경우 제품이 조잡하게 되고 세제 builder 등으로 부적합하게 된다. 이러한 불순물을 제거하기 위하여 규산염 광물을 황산으로 처리하여 silica와 alumina 성분을 추출하여 합성하는 연구<sup>8,9)</sup>도 보고되어 있으나, 추출 장치의 부식 및 부생하는 폐기물 처리등의 문제에 따라 경제성이 결여된다.

수성 교질법에서는 출발 원료로 규산소다와 alumin 산 소다를 주로 사용하고 있다<sup>10,11)</sup>. 즉, 두 화합물의 수용액을 적당한 방법으로 배합하여 무정형 aluminosilicate gel을 얻고 이를 노화-숙성시켜 zeolite 결정으로 육성시키고 있다. 수성 교질법으로 zeolite 4A를 제조하여 세제 builder로 사용할 경우 순도, 입도등 제품의 물성은 원료

선택, hydrogel화 및 노화-숙성 조건에 따라 큰 차이가 있다. 미립화 zeolite 제품을 얻기 위하여 silica나 alumina 성분중 한쪽을 당량보다 과량으로 사용하거나 또는 적당한 종정(seed)을 투입하여 결정화시키고 있으며 때로는 alkali 농도나 노화-숙성 조건을 제어하는 방법도 사용하고 있다<sup>12)</sup>. 그러나 반응이 끝난후 과잉 성분의 회수 문제, 균일한 seed 제조의 어려움 및 과다한 동력 소비등 제반 문제점이 대두되고 있다.

본 연구에서는 수성 교질법에서 원료 배합 방법 및 hydrogelation 온도가 zeolite 결정화에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 규산소다 용액

본 연구에서 사용한 규산소다 용액은 alkali 여액의 순환 사용을 고려하여 KS 규격품 1, 2, 3호 중에서  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  mol 비가 3.5 인것(3호)을 사용하였다. zeolite 4A 합성에 최적 mol 비를 맞추기 위하여 추가량의 alkali 용액을 첨가하여 다음과 같은 조성의 규산소다 수용액을 제조하여 사용하였다.

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.4-0.7$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=45.0-50.0$$

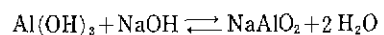
### 2.2. Alumin 산 소다 용액

공업용 sodium aluminate 시판품도 사용 가능하나,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mol 비가 너무 높기 때문에 zeolite 합성후 잔유하는 과잉의 alkali 처리 문제가 따른다. 따라서 본 연구에서는 zeolite 합성후 회수되는 alkali 여액에 일정량의 수산화나트륨을 가한 후, 분말상 수산화 aluminum을 상압에서 가열 용해하여 다음과 같은 조성의 alumin 산 소다 수용액을 제조하여 사용하였다.

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.4$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=8.2$$

이때 용해 반응을 화학식으로 보면 다음과 같다.

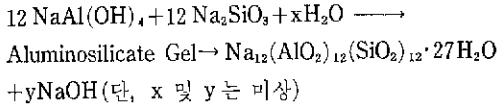


이렇게 제조한 alumin 산 소다 용액은 사용 직전에 일정

농도로 희석하였다. 희석액은 장시간 방치하면 가수분해되어 수산화 aluminum 결정이 석출되기 쉽다<sup>13)</sup>.

2. 3. Zeolite 합성

수성 교질법<sup>14)</sup>에 준하여 zeolite 4 A 시료를 얻었으며, 그 반응 개요는 다음과 같다.



상술한 방법으로 제조한 규산소다 수용액과 alumin 산소다 수용액을 여러가지 방법으로 배합하여 hydrogelation 시켰다. 이때 반응물 조성비는 다음과 같은 범위가 되게 조절하였다.

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 1.9-2.0 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 1.1-1.3 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} &= 34.0-40.0 \end{aligned}$$

생성된 aluminosilicate gel 은 밀폐 반응기에 옮겨 담고 온도를 항온으로 유지하고 일정시간 노화(aging) 시킨 후 90°C에서 결정 숙성시켰다. 결정화가 끝난 반응물은 감압 여과하여 alkali 모액을 회수하고 cake 는 pH 10.5 의 세척수로 수세하여 건조한 것을 이후 zeolite 시료로 사용하였다. 한편 본 연구에서는 11 kg zeolite 4 A powder/

batch 규모의 pilot 실험을 수행 하였다. 100 l 용량 반응기에서 일정 농도로 제조된 원료 용액을 각기 다른 정량 pump 를 통해 15 l /min 의 유속으로 자체 제작한 수평형 이중날개 screw 형 kneader (capacity : 30 l /min) 에 주입하면서 연속식 유동 배합을 실시하였다. 이렇게 형성된 유동성 sol 를 100 l 반응기에 옮겨 4 시간 노화시키고 90°C에서 1 시간 결정화 시킨후 여과 수세 및 건조 공정을 거쳐 시제품을 얻었다. 본 시제품에 대한 zeolite builder로서의 물성 평가는 현재 국내에서 수입하여 사용중인 외제 시판품과 비교하였다. 이상을 요약한 것이 Fig.1 의 유통도이다.

2. 4. 분석 실험

Hydrogelation 초기 단계의 순간 점도 변화는 Haake 제 Rota Viscometer (Rota system : MV, Shear rate : 60 rpm) 로 측정하였으며, 생성된 gel 의 총 수분 함량(자유수+결합수)은 일정한 조건으로 감압 여과시킨 gel 을 muffle furnace 에 넣어 일정한 승온속도(5°C, min<sup>-1</sup>)로 400°C까지 가열하며 항량으로 되었을 때 시료의 중량 감소(wt%)로 관찰하였다. 제품의 결정성은 Philips 제 X-ray 회절 분석기 (Model TW 140)에 의해 Ni-Filter 통과시킨 Cuk<sub>α</sub> radiation 으로 2θ=6-36° 범위에서 관찰하였다.

제품의 결정 형태는 Akisi 제 주사식 전자 현미경 (Model DS 130)에 의하여 관찰하였고, 입도 분포는 Shimadzu 제 Centrifugal Particle Size Analyzer (Model SA-CP 3)로 분석하였다<sup>15)</sup>. 또한 제품의 이온 교환능은 ASTM 법에 준하였으며, 화학조성은 AOAC 시험법으로 중량분석 하였다<sup>16)</sup>. 이때 사용한 원자 흡광 광도계는 Perkin Elmer 제 (Model 603)였다. 한편 제품의 전하율은 Ca 이온 교환능 및 XRD 로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 원료 배합 방법

규산소다 용액과 alumin 산소다 용액의 초기 접촉 방법에 따라 생성된 hydrogel 의 수분 함량과 점도를 관찰하고 그 대표적인 예를 Table 1 에 예시 하였다. 즉 일정한 교환 조건하에서 규산소다 용액에 alumin 산소다 용액을 적가한 A 법과 배합 순서를 이와 정반대로 한 B 법으로 얻은 gel 은 수분함량과 점도 변화에 현저한 차이를 보였다. 일반적으로 수분 함량과 점도는 서로 상관되는 경향을 보

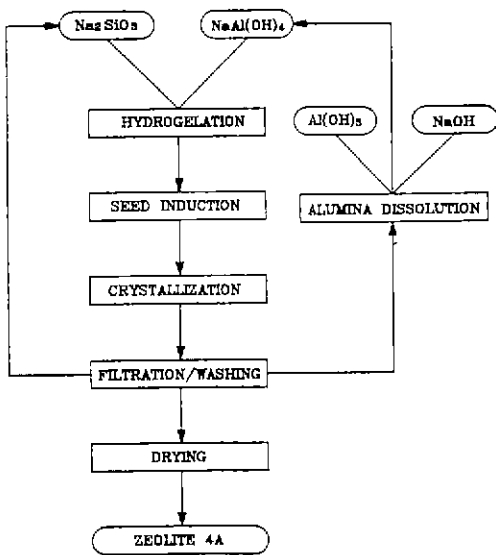


Fig.1. Process block diagram for zeolite 4A synthesis.

**Table 1.** Water Content and Viscosity of Hydrogels at 25°C

Hydrogelation Procedures	Degree of Hydration (wt%)	Viscosity (cp)
A	71.9	95
B	48.6	7
C	79.2	Coagulated
D	76.4	1325

- A : Feeding of sodium aluminate solution into sodium silicate solution.
- B : Feeding of sodium silicate solution into sodium aluminate solution.
- C : Momentary mixing of both solutions.
- D : Continuous flow mixing of both solution in equivalent quantities.

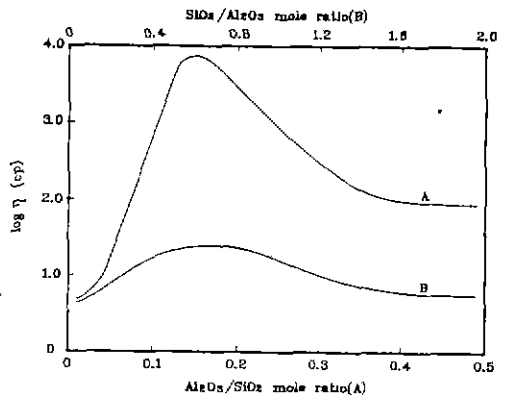
였으며 이러한 현상은 배합 방법을 전혀 달리한 C 및 D 법에서도 관찰되었다. C 법에서는 두 용액 전량을 일시에 순간 배합하였고 D 법에서는 두 용액을 유동식으로 연속 주입하며 배합시키고 생성된 반고화상 gel 을 곧바로 강하게 진탕(beat)시켜 유동성을 띄게 하였다. 이때 gel 의 점도 변화는 A 및 B 법에 비하여 현저히 컸다. 특히 C 법에서는 반응물이 국부적으로 집적하며 응고됨으로 순간 점도를 재현성 있게 측정하기 어려웠다. 한편 수분 함량은 B 법에서 제일 낮고, A, C 및 D 법에서는 근소한 차이를 보였다. 수분은 입자들의 복잡한 교결화학적 요인들, 예컨대 수화정도, 회합상태 및 수화막(hydration shell) 형성등에 관계하고 있을 것이며 본 연구에서는 결합 수까지도 포함된 총 수분 함량을 관찰하고자 다소 높은 온도(400°C)에서 측정하였다. 배합 방법에 따라 생성된 gel 의 수분 함량도 다소 변하고 있으나 초기 단계의 관측치였으므로 계속 조사하여 일반적인 경향을 밝히고자 한다. 이와같이 수성 교결법에 의한 zeolite 합성시 두 원료 용액의 배합 방법에 따라 생성된 hydrogel 의 성상은 달라지고 결과적으로 핵형성 반응계의 물질 전달 과정에 큰 영향을 줄 것이다. Hydrogel 중에서 zeolite 전구물질(precursor)인 결정종이 생성될 것이고, gel texture 에 따라 결정핵의 형태는 달라질 수 있다. 일반적으로 핵종 형성은 zeolite 최종 제품의 유형과 물성을 결정하는 데 중

요한 역할을 하며, 보다 균일한 핵종 형성으로 결정화시킬때 제품의 입도와 순도는 향상 될 것이다.

한편 상술한 배합 방법에 따라 생성된 hydrogel 의 점도는 총 수분 함량에 비례하는 경향을 보였다. Fig.2 는 규산소다 용액과 alumin 산 소다 용액을 각각 상대 용액에 적가하였을 경우 주입량에 따른 반응계의 점도 변화를 보이고 있다. A 의 경우에 점도는  $Al_2O_3/SiO_2$  mol 비가 0.15 까지 급격한 증가를 보였으며 그 이상의 mol 비에서는 감소하였다. 이는 gel 화 초기에 고 규산성분의 aluminosilicate polymer 가 형성되었다가 alumin 산 소다 주입량이 점차 증가함에 따라  $Al_2O_3/SiO_2$  mol 비가 당량에 가까운 무정형 aluminosilicate 가 생성된 것으로 해석할 수 있다.

한편 점도 변화는 A 에 비해 B 의 경우가 완만하였다. 그 이유는 규산소다 용액이 alumin 산 소다 용액에 주입될 때 반응계는 국부적이고, 순간적으로 hydrogelation 이 일어나 고화 응집상태의 gel 이 형성되며 이러한 gel 은 수화능이 떨어지고 탈수도 쉽게 일어나게 되는 것으로 사려된다.

Fig.3 은 전술한 방법으로 규산소다 용액과 alumin 산 소다 용액을 배합 하였을때 생성된 hydrogel 용액을 상온에서 6 시간 노화시키고, 90°C에서 2 시간 결정 성장시켜 얻은 제품의 X-ray 회절도이다. 그림 A, C 및 D 의 경우 모두 A 형 zeolite 의 특정 peak 를 보이고 있고, 그 상대 intensity 도 시판품과 거의 같았다. 그러나 이들에 비해 B 의 경우에는 보다 낮은 상대 intensity(90%)를 보였고, 또



**Fig. 2.** Variation of viscosity ( $\eta$ ) of sodium aluminosilicate gel 25°C with (i) mol ratio of  $SiO_2 : Al_2O_3$  and (ii) feeding order as indicated.

sodalite 분해물 peak도 관찰되었다. 이러한 차이는 hydrogel의 수화상태와 관계시켜 설명할 수 있다. 즉 생성된 무정형 aluminosilicate gel의 수분 함량과 점도는 B의 경우에 제일 낮고 따라서 alkali 농도의 편중이 일어나기 쉽다. 에켄대 반응초기 단계의 핵종은 비교적 높은 alkali 농도 환경에서 형성되나, 반응 최종 단계에서는 상당량의 alkali가 중화되고 희박한 alkali 농도에서 핵종 생성이 일어날 것이다.

상술한 배합 방법에 의하여 얻은 제품의 대표적인 입도 분석 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 평균 입도는 C의 경우가 가장 작고, D, A 및 B의 순서로 커졌다. 입도 분포 폭은 D의 경우가 가장 좁게 나타났으며, 따라서 세제 builder 용으로 적합하였다. 현재 공업적 방법으로 사용되고 있는 배합 방법은 A법 또는 B법에 의한 회분식으로서 평균 입도가 비교적 크고 입도 분포도 산만하다.

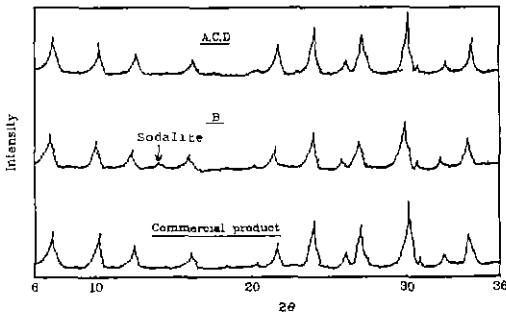


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of zeolite 4 A sample with hydrogelation method.

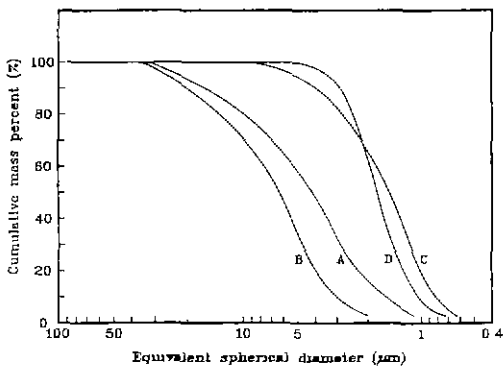


Fig. 4. Change of the particle size distribution of zeolite 4 A sample with hydrogelation method.

앞서 언급한 바와 같이 aluminosilicate gel 형성 과정은 경시 변화가 심하고 생성된 결정종의 유형에도 여러가지 규산염 고분자 중간체가 존재할 수 있는 것으로 알려지고 있다.  $^{29}\text{Si}$  NMR 분광 광도법에 의한 최근 조사에 의하면 전구 물질이 회합하여 핵종이 형성되고 그 회합 상태는 특정한 시약 첨가로 제어가 가능하다고 보고하였다<sup>17</sup>. A의 경우 alumin 산 소다 용액을 과량의 규산소다 용액에 교반하며 가하여 당량점에 도달하게 되면 반응을 종결시키고 있다. 따라서 활성 이온들(예, 양성 원소인  $\text{Al}^{3+}$ )은 계속 변하는 이온 농도하에서 반응에 참여하게 될 것이다. 이러한 반응으로 부터는 zeolite 전회율이 낮게 되고 따라서 제품의 물리 화학적 성상도 달라지게 된다. 균일한 반응 중간체를 형성시키기 위하여 때로는 반응 초기에 강한 교반을 하고 있으나 심한 점도 변화로 동력 소모가 크다. Alumin 산 소다 용액은 주입 초기에 반응물의 점도가 비교적 낮아 교반 효과가 있으나 주입량이 늘어남에 따라 점도는 급격히 상승하게 되므로 교반만으로 반응물의 균질 배합을 기대하기는 어렵다. 한편 B법의 경우에는 형성된 hydrogel이 과량의 alumin 산 소다 용액중에 존재하게 되므로 gel은 응집 또는 고화되기 쉽다. G.L. Angell 등은 이러한 현상을 다음과 같이 설명하고 있다. 즉 과잉 성분의 반응 용액으로부터 초기 생성되는 aluminosilicate gel은 복잡하게 cross-link 되어 있고, 이는 silicate 농도가 국부적으로 편중되어 있을때 일어나기 쉽다<sup>18</sup>. 따라서 종래 회분식 방법으로 얻은 aluminosilicate gel은 응집된 grit 입자가 혼재하게 되고, 이를 결정 속성시킬때 생성되는 zeolite 제품은 질이 조잡하고 입도 분포가 넓은 폭으로 나타나게 된다.

한편 C와 같이 두 용액을 순간 배합할 경우, 생성된 hydrogel의 점도는 수만에서 수십만 cp에 달하며 응집하였다. 비록 초기 배합이 균일하게 일어났다 할지라도 물질 전달이 원활하지 못하게 되므로 seed 형성도 불균일하게 되고 제품의 입도 분포도 넓어지게 된다.

D법에서는 두 원료 용액을 당량으로 연속 주입하므로써 어느 순간이나 배합이 균일하게 이루어져 seed 형성을 완료하게 되고, 생성된 hydrogel은 곧바로 kneader형 교반기를 통과시켜 유동성 sol로 전환시킴으로서 급격한 점도 변화와 고화, 응집 현상을 방지하였다. 그 결과 반응계의 물질 전달이 원활해지고, 결정핵의 생성과 분포가 고르게 이루어져 제품의 물성(예, 입도분포)을 크게 향상시킬 수 있다. Ciric은 hydrogel의 응집은 용존 음이온 원

자단과 수소 결합에 의하여 일어나며, gel에 분산제를 가하여 유동성 sol로 전환시키므로써 zeolite 제품이 응집 현상을 방지하였다고 보고하였다<sup>19)</sup>. 본 연구에서는 기계적인 방법으로 유동성 sol로 전환시켜 제품의 물성 향상을 기하고 있다.

3. 2. Hydrogelation 온도

전술한 유동성 인속 배합 방법(D법)에 따라 규산소다 용액과 alumin 산 소다 용액을 온도의 함수로 gel화시킬 때, 두 용액의 온도에 따른 최종 제품의 양이온 교환능과 입도 분석 결과를 Fig.5에 보였다. 본법에 의한 gel화 온도는 70°C까지 가능하였다고 그 이상에서는 제품의 이온 교환능이 떨어졌다. 이는 aluminosilicate gel로부터 결정핵 형성을 유도할 수 있는 최고 온도 범위로 간주되며 보통은 이보다 훨씬 낮은 실온 근처에서 수행하고 있다. 이는 높은 온도에서는 nucleation rate 보다 dissolution rate가 증가하기 때문에 조핵을 위한 critical radius가 커지므로 zeolite 전환율이 낮아지는 것으로 설명할 수 있다. 한편 gel화 온도에 비례하여 최종 제품의 결정입도는 증가하고 있는데 이는 온도가 높을수록 gel화는 급격하게 진행되어 고화되기 쉬우므로 핵종을 미세한 유동성 sol 상태로 전환하기 어렵기 때문으로 해석된다. Fig.6은 hydrogel화 시간을 온도의 함수로 관찰하여 semi-log plot한 결과를 보이고 있다. 10~50°C 범위에서 온도(T) 증가에 따라 gel 형성시간( $\tau$ )은 기하급수적으로 감소하였으며 그 실험식은 다음과 같이 표현할 수 있었다.

$$\ln \tau = -0.1 T + 2.7$$

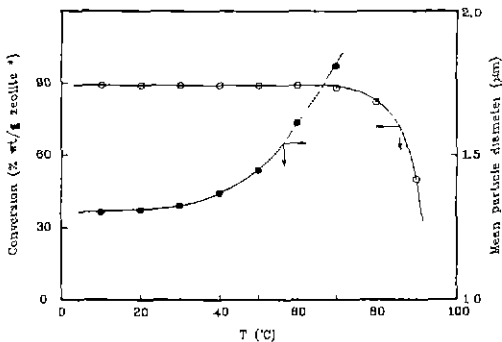


Fig.5. Effect of hydrogelation on conversion and mean particle size.

\* Calculation on anhydrous basis relative to the theoretical value.

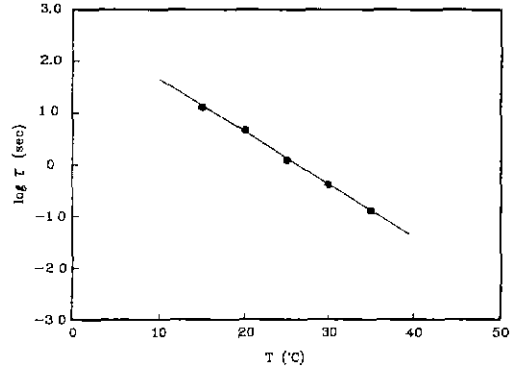


Fig.6. Temperature dependence of hydrogelation process

3. 3. Pilot 실험결과

대표적인 pilot 시제품의 화학 조성은 Table 2에 나타났다. 제품의 결정화 정도는 양이온 교환능 및 분말 입자의 유동성에 큰 영향을 미치게 된다. 일반적으로 결정도가 높을수록 미 반응물이 적게 혼재되기 때문에 양이온 교환능이 우수하고 zeolite 입자 상호간의 정전기적 응집 현상을 제어하기 쉽다. 본법 시제품의 경우 양이온 교환능은 310(mg CaCO<sub>3</sub>/g zeolite, anhydrous) 정도로서 기존 시판품과 거의 같았다. 한편 시료의 전자 현미경 관찰 결과는 Fig.7에 비교하였다.

Zeolite 4A 결정은 정육면체 모서리가 등골게 깎인 모양으로 관찰 되었으며 무정형 입자나 불규칙한 결정 입자 혼재는 거의 관찰할 수 없었다. Fig.8에 본법 시제품과 시판품의 입도 분포를 비교하였다. 시제품의 평균 입도는 1.8 µm 정도로서 시판품(4 µm)보다 훨씬 작았고 입도 분포폭도 좁게 나타났다. 이 결과는 전자 현미경 관찰 결과와도 잘 일치하고 있다.

Zeolite는 원칙적으로 수불용성 화합물이고 세제 builder로서 효력을 발휘하기 위해서는 세탁액 중에서 경도 성분보다 빨리 계면 활성제와 결합(sequestering)해야 한다. 따라서 이온 교환 속도는 매우 중요한 평가 기준이

Table 2. Elemental composition of end-product

Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	LOI
Content (wt.%)	33.9	29.2	0.01	17.5	-	-	-	19.4

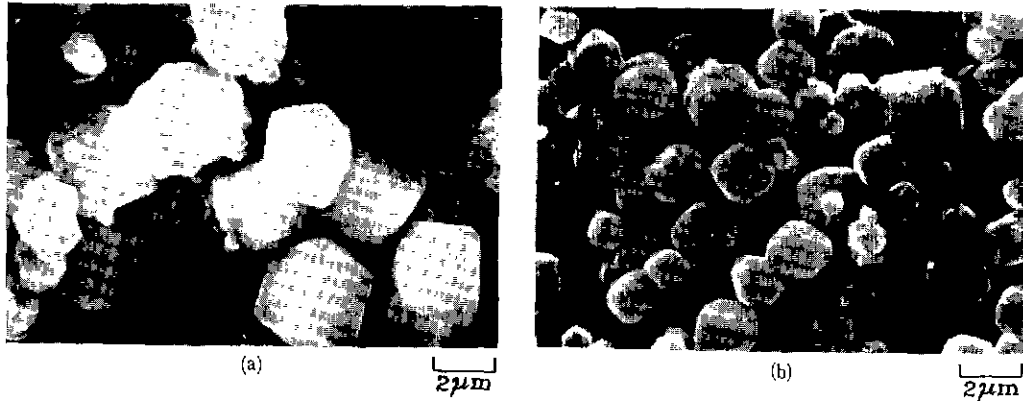


Fig. 7. Scanning electron micrographs of zeolite 4 A sample.  
(a) Commercial product (b) Experimental product

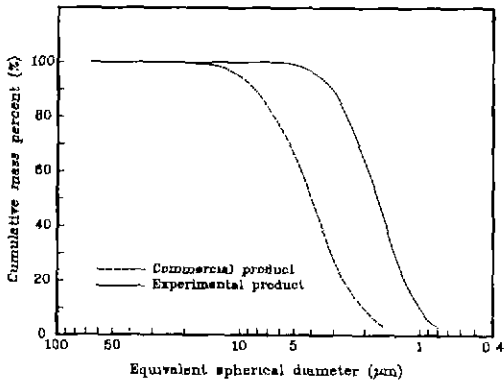


Fig. 8. Particle size distribution of zeolite 4 A samples.

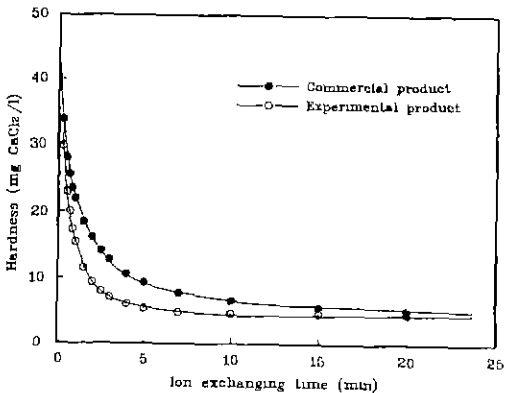


Fig. 9. Calcium ion exchange rate of zeolite 4 A specimens. ( $C_0=50$  ppm  $CaCl_2$ ,  $C_z=180$  ppm,  $T=25^\circ C$ )

되고 있다. Fig.9에 이온 교환 속도를 비교하고 있는데 본 시제품의 경우 2분 이내에 90% 이상의 경도 성분 제거 효율을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

1. 유산소다 용액과 alumin 산 소다 용액으로 부터 zeolite 제조시 초기 hydrogelation 단계는 최종 제품의 입도 및 결정화 제어에 증대한 영향을 주었으며 종래의 회분식 방법보다 유동식 연속 배합 방법이 효과적이었다.
2. 유동식 연속 배합 방법에 의하여 hydrogelation 온도는  $70^\circ C$ 까지 상승시킬수 있고 seed induction 시간도 단축할 수 있다.
3. 유동식 연속 배합 방법에 의한 시제품 zeolite 4 A는 세제 builder로서 적합한 물성을 가졌으며 특히 입도 분포는 수입시판품보다 균일 미세하여 국내 세탁 조건에 적합할 것으로 사려된다.

#### NOMENCLATURE

- $C_0$  : Initial concentration of  $CaCl_2$  solution(mg/l)
- $C_z$  : Concentration of zeolite 4 A, anhydrous basis (mg/l)
- $T$  : Gelation temperature( $^\circ C$ )
- $\mu$  : Viscosity of hydrogel(cp)
- $\tau$  : Gel formation time(sec)

## REFERENCES

1. D.W.Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley, New York (1974).
2. H.G.Smolka and M.J.Schwugor, "Natural Zeolite, Occurrence, Properties, Uses", Pergamon Press 487 (1978).
3. 奥村 統 · 吉田 幕 · 佐藤 務 · 鶴田康生 · 西尾 宏, "洗劑用ゼオライトの粒徑制御とビルダー特性", 粘土科學, 27 (1), 21 (1987).
4. 宮本 正規, "能登けいそう土を原料としたゼオライトの合成", 石川県工業試験場研究報告, 32, 45 (1984).
5. 한국화학 연구소, "합성 Zeolite 제조 기술에 관한 연구" (1983).
6. P.A.Howell and N.A.Acara, U.S.Pat., 3, 119, 660 (1964).
7. M.P.Jameson and F.R.Huege, U.S.Pat., 4, 034, 058 (1973).
8. Y.Murakami, A.Lijima and J.Ward, "New Developments in Zeolite Science & Technology", Kodansa, 995 (1986).
9. 한국화학 연구소, "공업용 Zeolite 제조기술 개발에 관한 연구" (1986).
10. Eugene. E. Sensei, U.S.Pat., 2, 841, 471 (1958).
11. F.J.Dzierzanowski, B.Brook and W.L.Haden, U.S.Pat., 3, 094, 383 (1963).
12. 青野浩二, JP. 56-92113 (1981).
13. T.Vravaski, et al., "The Spontaneous Precipitation of Hydrated Alumina from Aluminate Solutions", *Canadian Journal of Chemistry* 36, 1410 (1958).
14. R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolite", Academic Press, New York (1982).
15. ASTM D 511 (1977).
16. AOAC Gravimetric Elemental Analysis, 1, 017, 1, 018(1984).
17. E.Lippmaa, et al., "Investigation of the Structure of Zeolites by Solid-State High-Resolution <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4992 (1981).
18. G.L. Angell and W.H. Flank "Mechanism of Zeolite A Synthesis", A.C.S.Sym. Series 40, 194 (1974).
19. J. Ciric, "Kinetics of Zeolite A Crystallization", *J. Colloid and Interface Sci.*, 28, 315 (1968).