

天然Zeolite의 CEC 증가와 粒團化에 關한 研究

2. 反應 溫度와 反應 時間의 影響

崔 炆 · 許南皓 · 李東勳

The Study on the CEC Increase and Granulation of Natural Zeolite

2. Effects of Temperature and Time on the Recrystallization of Natural Zeolite

Jyung Choi, Nam-Ho Hur and Dung-Hoon Lee

SUMMARY

The magnitude of CEC of the reaction product which was produced by the treatment of the natural zeolite power(CEC : 67me/100g) with 3N-NaOH at 80°C for 30 hours was determined to be about 260me/100g, which was the highest value in all reaction products. By the NaOH-treatment the contents of major clay minerals in natural zeolite was shown to be decreased and it is apparent that new phillipsite was synthesized. Furthermore it is interesting that the phillipsite contents was increased with longer reaction time and higher temperature. After 30 hours treatment the dorminant clay mineral in the reaction product was found to be phillipsite.

緒 言

Zeolite는 $(\text{SiO}_4)^{-4}$ 와 $(\text{AlO}_4)^{-5}$ 四面體가 酸所原子를 配位하면서 3次元의 網狀構造를 形成하고 있다¹⁾. 따라서 人工의으로 合成할 경우에는 Si와 Al이 필수적인 原料가 된다.

Si와 Al原料는 sodium silicate, sodium aluminate, silica gel 등의 無機藥品이거나 天然產 珪酸鹽礦物의 두가지로 大別된다³⁾. 그런데 原料가 結晶性 粘土礦物인 경우에는 高溫에서 加熱處理하거나 機械的으로 磨碎하는 전처리를 하거나 結晶도가 낮은 粘土礦物을 使用한다.

이와 같은 天然原料에 高濃度の 알칼리 溶液을 處理하면 그 條件에 따라 多樣한 zeolite種을 얻을 수 있다. 이때 出發原料의 組成, 알칼리 濃度, mole比,

反應溫度 및 時間 등이 生成 zeolite의 種類를 決定짓는 因子로 알려져 있다^{4,5)}.

따라서 本 研究에서는 高附加價値의 吸着劑 및 土壤改良劑를 開發하기 위해 粒劑 生産시 副産物로 남게 되는 附加價値가 아주 낮은 天然 zeolite 微粉을 出發原料로 하여 鹽基置換容量이 높은 새로운 zeolite를 合成하는데 가장 적합한 反應溫度 및 時間을 調査하였다.

材料 및 方法

1. 材 料

本 研究에 使用한 天然 zeolite는 王票化學(株)에서 分讓받은 것으로 0.2mm체를 通過시킨 微粉으로 理化學性은 表 1과 같았다.

* 慶北大學校 農化學科(Dep. of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University)
本 연구는 한국과학재단의 일반 기초 연구 사업(KOSEF 867-0101-001-3)에 의해 수행되었음.

Table 1. The chemical properties of natural zeolite

pH*	CEC (1:5) (me/100g)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Dominant clay minerals
8.7	67.5	63.97	16.05	6.78	Clinoptilolite, Mordenite, Smectite

* Clay : Water=1:5

2. NaOH 處理

Zeolite 微粉 2.0g에 3N의 NaOH의 溶液을 20ml 加하여 stainless stirrer를 使用하여 30rpm으로 攪拌하면서 恒溫水槽 內에서 60°C, 80°C 및 100°C의 條件으로 2~50時間 加熱處理 하였다. 反應生成物은 上澄液의 pH가 8.7이 될 때까지 水洗한 後 105°C에서 8時間 乾燥시켜 分析用 試料로 使用하였다.

3. 粘土鑛物의 同定

X-線 回折分析, X-線 螢光分析 및 電子顯微鏡 觀察은 常法에 準하여 實施하였다.

結果 및 考察

天然zeolite微粉 2.0g에 3N-NaOH 溶液 20ml를 가한 後 反應溫度 60°C, 80°C 및 100°C의 條件下에서 反應時間을 50時間까지 段階的으로 增加시켜 處理한 後 反應生成物의 CEC를 測定한 結果는 그림 1과 같았다.

60°C處理에서는 反應時間이 經過함에 따라 CEC는

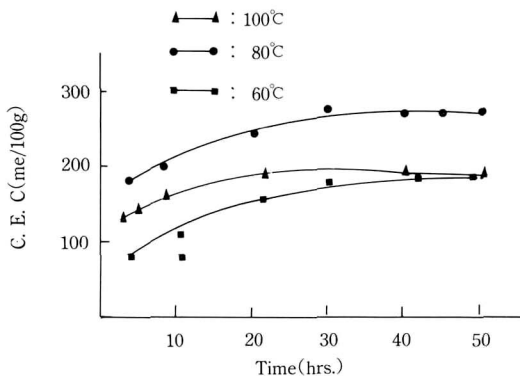


Fig. 1. Effect of time and temperature in reaction system on CEC of post-reaction products.

* Treatment condition : 3N, Na₂O/Al₂O₃(9.5)

계속 增加하였으나 50時間 處理까지는 80°C와 100°C로 處理한 反應生成物에 비해 낮았다. 80°C와 100°C의 處理에서는 30時間까지는 CEC가 增加하였으나 그 以上の 反應에서는 CEC가 각각 260me/100g과 185me/100g으로 거의 一定한 값을 나타내었다.

이러한 結果는 反應溫度가 60°C로 낮을 경우에는 천연zeolite 微粉의 溶解와 合成에 長時間이 消費되므로 CEC의 增加에 미치는 反應時間의 影響이 클 것으로 여겨지며 비교적 高溫인 80°C와 100°C의 處理에서는 天然zeolite 微粉의 溶解와 合成이 容易하여 30時間 後에는 反應이 거의 完了되기 때문으로 思料된다.

表 2는 3N-NaOH 溶液을 處理하여 30時間 동안 60°C와 80°C로 加熱處理한 反應生成物의 X-線 回折分析 結果를 나타낸 것이다.

天然zeolite 微粉의 構成粘土鑛物인 12.51Å의 smectite의 peak는 60°C處理에서는 強度가 207이었으나 80°C處理에서는 153으로 減少하였으며 clinoptilolite, mordenite 및 長石의 peak도 60°C處理에서는 觀察되었으나 80°C處理에서는 거의 나타나지 않았다. 反面 3.16Å의 새로운 phillipsite의 peak의 強度가 60°C處理에서는 541이었으나 80°C處理에서는 1,088로 增加하였다.

이러한 結果는 反應時間이 一定할 때 천연zeolite를 利用한 phillipsite의 合成에는 100°C 以下の 熱水

Table 2. X-ray diffraction data as a function of reaction temperature

Natural zeolite			60°C			80°C		
d Å	I	I/Io	d Å	I	I/Io	d Å	I	I/Io
12.51	617	100	12.51	207	38	12.51	153	23
8.98	275	45	7.15	337	62	7.15	670	62
6.54	116	19	5.04	202	37	5.04	384	35
4.48	155	25	4.22	170	31	4.08	653	60
4.22	194	31	4.08	332	61	3.16	1,088	100
3.97	258	42	3.76	147	27	2.98	103	13
3.76	183	30	3.33	354	65	2.69	601	55
3.46	240	39	3.16	541	100			
3.33	415	27	2.88	125	23			
3.21	334	54	2.69	306	57			
2.98	205	33						

* Treatment condition : 3N, Na₂O/Al₂O₃(9.5), 30hrs.

合成의 境遇 反應溫度가 높을수록 決定化도가 增加됨을 示唆한다.

3N-NaOH 溶液을 處理하여 80°C로 加熱 反應시켰을 경우 反應時間에 따른 反應生成物의 X-線 回折分析 結果는 表 3과 같았다.

Table 3. X-ray diffraction data as a function of reaction time

Natural zeolite			8hrs.			30hrs.		
d Å	I	I/Io	d Å	I	I/Io	d Å	I	I/Io
12.51	617	100	12.51	253	31	12.51	153	23
8.98	275	45	7.15	411	61	7.15	670	62
6.54	116	19	5.04	235	35	5.04	384	35
4.48	155	25	4.22	144	21	4.08	653	60
4.22	194	31	4.08	420	62	3.16	1,088	100
3.97	258	42	3.76	123	18	2.98	103	13
3.76	183	30	3.33	316	47	2.69	601	55
3.46	240	39	3.16	920	100			
3.33	415	67	2.98	127	19			
3.21	334	54	2.69	399	59			
2.98	205	33						

* Treatment condition ; 3N, Na₂O/Al₂O₃(9.5), 80°C.

Table 4. The chemical composition of post-reaction product

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig.loss	Total	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
50.04	24.30	0.38	1.88	0.06	1.31	0.22	12.29	1.25	0.06	8.07	99.86	3.50

* Treatment condition ; 3N, Na₂O/Al₂O₃(9.5), 80°C, 30hrs.

寫眞 1은 30時間 反應生成物의 電子顯微鏡 寫眞이다. Barrer들⁶⁾이 合成한 species P와 유사한 phillipsite의 結晶을 確認할 수 있다.

表 5에는 反應溫도와 反應時間에 따른 生成物의 主構成粘土鑛物을 나타내었다.

3N-NaOH 溶液에서 80°C로 2時間 處理할 경우 clinoptilolite의 含量이 가장 많았으며 約千의 phillipsite가 生成되었으나 smectite와 mordenite도 殘存하였다. 그러나 同一條件에서 反應時間을 30時間으로 하였더니 大部分이 phillipsite이었다. 60°C의 反應溫度에서 30時間의 處理로서는 天然zeolite 微粉의 構成粘土鑛物이 여전히 殘存하였으나 100°C處理에서는 全部가 phillipsite로 轉化된 것을 볼 수 있다.

8時間 加熱反應시켰을 경우에는 天然zeolite微粉의 構成粘土鑛物인 smectite, mordenite 및 clinoptilolite의 peak가 여전히 殘存한 反面 3.16Å 附近의 phillipsite의 peak도 새롭게 觀察되었다.

30時間 處理에서는 天然zeolite 微粉에서 보여준 peak는 대부분 消失되고 3.16Å의 phillipsite의 peak도 強度가 1,088로 8時間 處理한 것의 920에 비해 더욱 增加되었음을 볼 수 있다. 이와 같이 反應溫度가 一定할 경우 反應時間이 길수록 結晶化도는 높았다.

反應溫도와 時間에 따른 反應生成物의 CEC測定結果 3N-NaOH溶液에 80°C로 30時間 處理한 反應生成物의 CEC가 260me/100g으로 가장 높았으므로 이것의 化學組成을 調査하기 위해 完全分析을 행한 結果는 表 4와 같았다.

表 4에서 SiO₂/Al₂O₃의 mole比가 3.50으로 天然zeolite 微粉의 6.78에 비해 낮았다. 이러한 結果는 反應時間이 經過함에 따라 SiO₄ 四面體가 AlO₄ 四面體로 置換된 때문으로 考察된다.

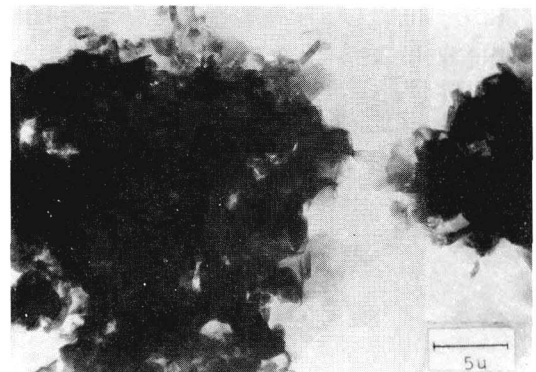


Photo. 1. Transmission electron microscopy(TEM) of post-reaction product(X3,000).

* Treatment condition ; 3N, Na₂O/Al₂O₃(9.5) 80°C, 30hrs.

Table 5. The composition of dominant clay minerals

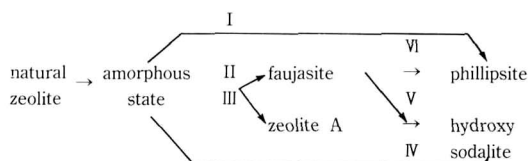
Treatment	Dominant clay minerals	Traces
3N, 80°C 2hrs	C>P>S>M	F, Q
3N, 60°C 30hrs	P>C>S>M	F, Q
3N, 80°C 30hrs	P>>S	-
3N, 100°C 30hrs	P	-

* Treatment condition : Na₂O/Al₂O₃(9.5)

C : Clinoptilolite, P : Phillipsite, S : Smectite

M : Mordenite, F : Feldspar, Q : Quartz

天然zeolite 微粉으로 부터 phillipsite로의 轉化는 다음 式에 의한다^{5,7)}.



反應經路를 結定짓는 因子로는 NaOH濃度 및 反應系 内の SiO₂/Al₂O₃의 mole比이다^{8,9)}.

本 研究에서는 粘土鑛物의 同定 結果 反應生成物에서 faujasite가 전혀 觀察되지 않은 것으로 보아 天然zeolite가 溶解되어 amorphous狀態로 되고 反應I의 經路를 거쳐 바로 phillipsite로 轉化되는 것으로 判斷된다.

摘 要

CEC가 67me/100g되는 天然zeolite 微粉을 3N-NaOH溶液에서 80°C로 30時間 處理한 結果, 反應生成物의 CEC는 약 260me/100g으로 增加하였으며 서

로 다른 反應條件 下의 反應 生成物중 가장 높았다. NaOH溶液을 處理하여 生成된 反應生成物에는 天然 zeolite에 含有되었던 clinoptilolite, mordenite 및 smectite의 含量은 減少하였으나 phillipsite로 새롭게 나타났다. 反應溫度와 反應時間이 增加할수록 phillipsite의 含量이 增加하였다. 30時間反應 後에는 phillipsite가 主된 粘土鑛物로 나타났다.

引 用 文 獻

1. 上田 智, 福島利久, 小泉光惠. 1982. シリカ成分に富すモフェナイトの合成とその性質, 粘土科學, 22 : 18~28.
2. Breck, D. W., W. G. Eversole, R. M. Miton, T. B. Reed and T. L. Thomas : 1956. Crystalline zeolite I. The properties of a new synthetic zeolite type A, J. Amer. Chem. Soc., 78 : 5963~5972.
3. Reed, T. B. and D. W. Breck : 1956. Crystalline zeolite II, Crystal structure of synthetic zeolite type A, J. Amer. Chem. Soc., 78 : 5973~5978.
4. 高橋 浩, 西村陽一. 1967. カオリソ鑛物の水酸化 ナトリウム處理による A形ゼオライトの合成, 日本化學雜誌, 88 : 528~532.
5. 宮田康夫, 岡崎 進 : 1970. 天然ゼオライトの カセイソーダおよび鹽化ナトリウム 混合溶液 處理による ホージャサイトゼオライトの合成, 工業化學雜誌, 73 : 1940~1946.
6. Barrer, R. M. and J. W. Baynham, F. W. Bultitude and W. M. Meier : 1959. Low temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some Gallium and Germanium analogues. The hydrothermal chemistry of the silicates, part 8 : 195~208.
7. 堀井清之, 石川平七. 1973. アロフエンからの ホージャサイトゼオライトの合成, 日本化學雜誌, 8 : 1445~1450.
8. 上田之 智, 凍陽 司. 1982. 水溶液からの ZSM-5 ゼオライトの合成とその性質, 粘土科學, 23 : 60~70.
9. Kerr G. R. 1966. Chemistry of crystalline aluminosilicates I. Factors affecting the formation of zeolite A, J. Phys. Chem., 70 : 1047~1050.