

천연 벤토나이트로부터 합성된 제올라이트 A의 특성

이재영 · 조승래 · 이홍기* · 심미자** · 이주성*** · 김상욱

서울시립대학교 화학공학과, **생명과학과

*우석대학교 화학과

***한양대학교 공업화학과

Properties of Zeolite A Synthesized by Natural Bentonite

Jae-Young Lee, Seung-Rae Cho, Hong-Ki Lee*, Mi-Ja Shim**,
Ju-Seong Lee*** and Sang-Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

*Dept. of Chem, Woosuk Univ., Wanju 565-800, Korea

**Dept. of Life Sci., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

***Dept. of Industrial Chem., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

초 록 경북 감포지역에서 산출되는 천연 벤토나이트를 이용하여 제올라이트를 합성하였으며 세제용 builder로서 가능성을 연구하였다. 최적의 합성조건은 기질의 물비가 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 이고 90°C 에서 3시간 반응시킬 경우였고, 이 조건에서는 A형 제올라이트가 합성되는 것을 XRD를 통하여 확인하였다. 최적 조건에서 합성된 제올라이트의 이온교환능을 측정하기 위하여 경도 40°Dh 의 CaCl_2 용액과 30°C 에서 15분 접촉시킨 결과 $264.9\text{mg CaO/g-zeolite}$ 정도로 우수한 값을 나타내었다. 이 시료의 백색도는 89%이었고, 평균 입자크기는 $9.95\mu\text{m}$ 이었다.

Abstract Synthetic zeolite was prepared by using of natural bentonite from Kampo area and the application of detergent builder was investigated. The optimum synthetic condition was $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 3hr and it was found by XRD analysis that the zeolite synthesized under this condition was type A. When the zeolite A synthesized under the optimum condition was contacted with 40°Dh CaCl_2 solution at 30°C for 15min, the cation exchange capacity was $264.9\text{mg CaO/g-zeolite}$. And the whiteness of the sample was 89% and the mean particle size was $9.95\mu\text{m}$.

1. 서 론

산업의 급속한 발전에 따른 대량생산과 대량소비가 인하여 인간이 생태계에 미치는 영향이 자연계의 자정능력 범위를 벗어나면서 환경오염의 심각성이 중요한 관심사로 대두되었다. 이로인해 공해물질의 발생을 억제하거나 무해한 물질로 전환시키는 공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 제올라이트 산업도 공해물질의 발생억제 및 기존의 환경오염물질을 제거하는데 크게 기여하고 있다^{1~3)}. 이는 제올라이트가 독특한 광물학적 특성을 가지고 있기 때문이다. 제올라이트는 결정성

규산염 광물로서 양이온 교환특성, 흡착 및 분자체 특성, 촉매특성 등이 있으며, 이러한 특성을 이용하여 산업폐수의 처리, 도시 생활하수의 처리, 음료수의 수질 개선, 방사능 폐기물의 처리, SO_x , NO_x , CFC, 암모니아 등 유해가스의 처리 등에 이용하고 있다^{4~11)}.

제올라이트 A는 모서리가 잘린 정팔면체의 sodalite cage가 정육면체에 의해 연결된 3차원적 망상구조를 가지며, 세공의 크기가 4.2\AA 인 α -cage와 2.2\AA 인 β -cage를 형성한다. 또한 다른 제올라이트들에 비해 이온교환성이 우수하다는 것은 잘 알려진 사실이다. 따라서 최근에는 이러한 성질을 이용하여 폐수 중의

본 연구는 선경그룹의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

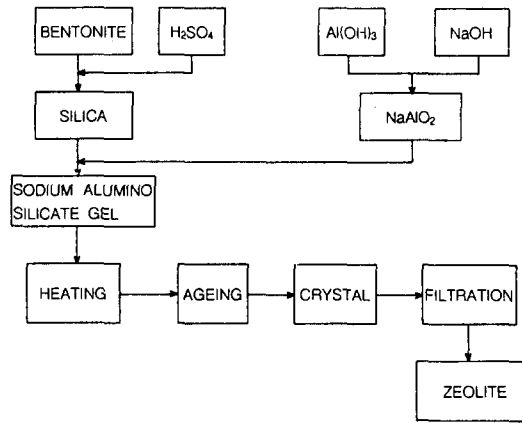


Fig. 1. Synthetic process of zeolite from natural bentonite.

중금속 제거 및 합성세제의 builder로 사용되고 있다. 지금까지 세제의 builder로 사용되어 온 STPP(sodium tripolyphosphate)는 인성세제로 플랑크톤의 영양소로 작용하여 적조현상을 유발하여 내수면의 생태계를 파괴하는 문제점이 있다. 이러한 수질오염이 사회문제로 제기됨에 따라 STPP에 대한 사용규제가 뒤따르면서 대체물질로 4A형 제올라이트가 적절한 대체물질로 평가되었다^{1~3)}. 제올라이트가 세제용 builder로 사용되기 위해서는 결정입자형이 작고, 균일한 분포를 가져야 하며, 결정에 모가 없어야 한다. 또한 분산성이 양호하며, 고순도이고 백색도가 좋아야 한다. 특히 양이온 교환용량 및 교환속도가 커야한다. 세탁수 중에 존재하는 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 이온은 물의 경수 성분으로 계면활성제와 작용하여 세제의 세정력을 상실시키기 때문에 제올라이트의 양이온 교환특성을 이용하여 제거할 필요가 있다.

본 연구에서는 천연 벤토나이트를 원료로 하여 제올라이트 A를 합성하였고, 합성된 제올라이트 A의 세제용 builder로서의 이용 가

능성을 알아보기 위해 양이온 교환능, 백색도, 입도분포 등을 조사하였다.

2. 실험

제올라이트 A의 합성

경북 감포지역에서 산출되는 천연 벤토나이트를 40% 황산용액으로 20% 슬러리를 제조한 후 90°C에서 30시간 처리하여 실리카원으로 사용하였다. 알루미늄원은 $NaAlO_2$ 를 합성하여 사용하였다. 실리카원, 증류수, 수산화나트륨을 같이 넣고 60°C에서 5시간 전처리한 후 알루미늄원을 넣고 1시간 동안 묵침과정을 거쳤다. 10°C/hr의 속도로 각각의 반응온도, 즉 90°C, 100°C, 120°C까지 가열한 후 1hr, 3hr, 5hr동안 합성하였으며, 이때 기질의 몰비는 $SiO_2/Al_2O_3=2$, $Na_2O/Al_2O_3=1$, $H_2O/Al_2O_3=25$ 와 30의 조건으로 변화시켰다. 그 결과 기질의 몰비가 $SiO_2/Al_2O_3=2$, $Na_2O/Al_2O_3=1$, $H_2O/Al_2O_3=30$ 이고 90°C에서 3hr 반응시킬 경우가 A형 제올라이트의 합성에 가장 적합한 조건임을 알았다. 본 연구에서 진행된 제올라이트의 합성공정을 Fig. 1에 나타내었다³⁾.

분석

천연 벤토나이트 및 합성 제올라이트의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석은 Enraf Nonius FR590(Netherlands)을 사용하였다. 일정한 조건에서 건조시킨 시료를 350 mesh 이하의 크기로 분쇄한 후 100mg을 취하여 일정한 압력을 가하여 디스크 형으로 성형하여 분석하였다. 합성된 제올라이트의 입도 크기 및 분포를 분석하기 위해 미국 Pacific Scientific 사제 자동 입도 분석기 HIAC/ROYCO 4300 형으로 분석하였고, 백색도는 KETT-C-100(Japan)으로 확인하였다.

이온교환 용량 측정

$CaCl_2$ 용액을 이용하여 경도 40°Dh의 경수를 제조하여 20°C와 30°C에서 각각 3, 5, 7,

Table 1. Chemical Composition of (A) Natural Bentonite and (B) 40% H_2SO_4 Treated Bentonite.

Component	(wt %)							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	Ig. loss
A	64.91	20.70	3.09	3.56	3.01	0.32	0.25	4.16
B	92.03	3.74	0.44	0.61	1.03	0.06	0.07	2.02

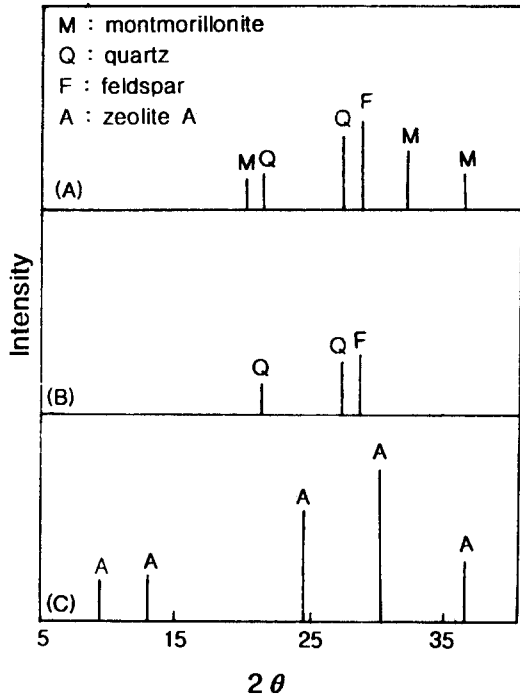


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (A) natural bentonite, (B) 40% H_2SO_4 treated bentonite and (C) zeolite A synthesized at the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 3hr.

Table 2. Cation Exchange Capacity (C.E.C) of zeolite A synthesized at the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 3hr.

		(mg CaO/g-zeolite)			
Stream Time(min)		3	5	7	15
Temperature($^\circ\text{C}$)					
20		252.8	255.0	256.7	259.9
30		256.3	259.9	261.4	264.9

15min동안 200rpm으로 교반시켜주면서 합성 제올라이트와 접촉시키면서 이온교환시켰다. 여과한 여액을 NaOH와 2-hydroxy-1-(2'-hydroxy-4'-sulfo-1'-naphthylazo)-3-naphtoic acid를 사용하여 0.01M EDTA 용액으로 적정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 천연 벤토나이트, 40% 황산처리 벤토나이트 및 합성된 제올라이트의 X-선

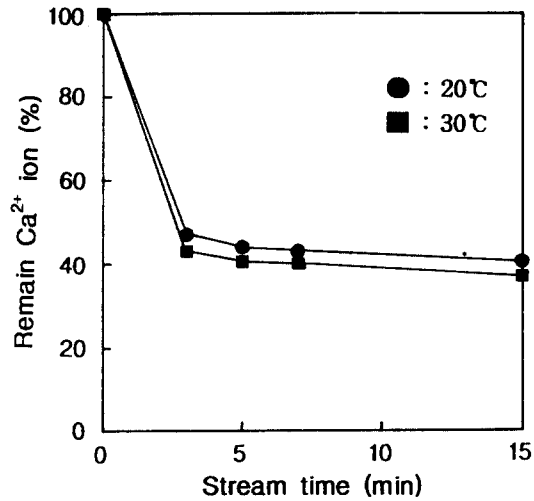


Fig. 3. Ca^{2+} ion exchange on the zeolite A synthesized at the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 3hr. Water hardness : 40°Dh (CaCl_2 solution), Zeolite : 1 g

회절패턴을 나타낸 것이다. 출발시료인 A의 스펙트럼에서 보면 몬모릴로나이트가 주 구성 광물을 이루고 석영과 장석이 부구성광물을 이루고 있음을 알 수 있다. 이 벤토나이트를 황산으로 처리한 시료의 경우(B 스펙트럼), 몬모릴로나이트의 결정피크가 사라지며, 석영과 장석의 피크도 약간 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 몬모릴로나이트의 결정구조 내에 존재하는 알루미늄 성분이 산에 의해 쉽게 용출됨으로써 결정이 대부분 파괴된 결과이며, 반면에 석영과 장석은 황산에 대해 비교적 강한 결정이기 때문이다. 알루미늄의 용출은 Table 1의 화학조성에서 알루미늄 성분과 금속 양이온 산화물들이 대부분 제거된 것으로부터 확인할 수 있다. 따라서 황산으로 처리한 벤토나이트는 제올라이트 합성에 알맞은 실리카원으로 사용될 수 있으며, 이로부터 합성된 제올라이트의 스펙트럼을 Fig. 2(C)에 나타내었다. ASTM CARD 11-590에 의해 비교한 결과 8.71° , 12.3° , 29.9° 에 특성피크가 나타나는 것으로 보아 A형 제올라이트가 합성됐음을 알 수 있다.

세제용 builder로서 사용되는 제올라이트의 주된 기능은 세척의 저해요인이 되는 물의 경수성분, 즉 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 이온을 제올라이트

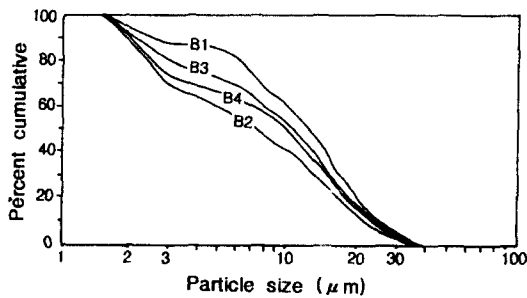


Fig. 5. Particle size distribution of synthetic zeolites.
 B1 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 1hr
 B2 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 3hr
 B3 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 5hr
 B4 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ at 90°C for 3hr

거나 배관에 침전되어 하수관 막힘 등의 문제를 유발하지 않아야 한다. 그러기 위해서는 입자의 분포가 고르면서 아주 미세한 입자크기를 갖는 제올라이트를 사용하는 것이 적당할 것이다. 따라서 합성된 제올라이트의 입도 분포를 조사하여 Fig. 5와 Table 3에 나타내었다. 보편적으로 평균입자크기는 $9.95\sim 12.22\mu\text{m}$ 로 비교적 미세한 입도분포를 보이며, 특히 최적의 조건에서 합성한 제올라이트의 평균입자크기는 $9.95\mu\text{m}$ 로 아주 작은 입자크기를 갖고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

경북 감포지역에서 산출되는 벤토나이트를 이용하여 합성한 제올라이트를 세제 builder 용으로 사용하기 위해 실험한 결과는 다음과 같다.

1) 반응기질의 몰비가 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ 이고 90°C 에서 3시간 반응시킬 경우가 A형 제올라이트를 합성하기

에 가장 알맞은 조건이었으며, 이때 A형 제올라이트가 합성되었다.

2) Ca^{2+} 의 이온교환능은 30°C 에서 15분 이온교환시켰을 경우 $264.9\text{mg CaO/g-zeolite}$ 이었다. 또한 20°C 에서 보다 30°C 에서의 이온교환능이 더 큰 값을 나타내었으며, 반응초기에 이온교환이 급속히 진행되기 때문에 3분이 경과하는 동안 55% 이상의 Ca^{2+} 가 제거되었다.

3) 최적의 조건에서 합성된 제올라이트의 백색도는 89%이었고, 평균입자크기는 $9.95\mu\text{m}$ 이었다.

References

1. J.A. Kostinko, *Intrazeolite Chemistry*, ACS (1983)
2. 富永博夫, *化學工業*, 11, 25(1983)
3. 富永博夫, *Zeolite의 科學과 應用*, 講談社 (1987)
4. J.Y.Lee, H.K.Lee, J.S.Lee, M.J.Shim and S.W.Kim, *J. Korean Institute of Surf. Eng.*, 26, 285 (1993)
5. J.Y. Lee, M.J. Shim and S.W. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, 5, 1024 (1994)
6. H.K. Lee, M.J. Shim and S.W. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, 6, 49 (1995)
7. R.M. Dessau and R.B. LaPierre, *J. Catal.*, 78, 136 (1982)
8. A.Dyer, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, (1988)
9. R. Szostak, *Molecular Sieves-principles of Synthesis and Identification*, VNR Company, (1989)
10. R.S. Atkins, *Hydrocarbon Proc.*, 49, 132 (1970)
11. S. Bhatia, *Zeolite Catalysis-Principles and Applications*, CRC Press (1990)

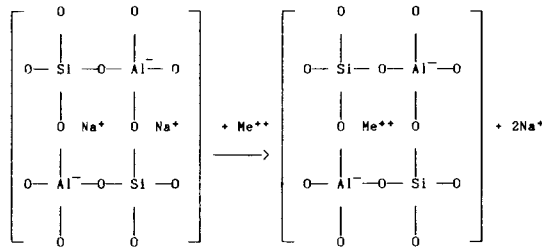


Fig. 4. Mechanism of ion exchange.

Table 3. Particle Size Data of Synthetic Zeolites.

	(μm)		
	Mean	Median	Standard Deviation
B1	11.58	10.29	8.33
B2	9.95	7.42	8.22
B3	12.33	11.11	8.91
B4	12.31	10.64	9.69
B5	11.90	10.41	9.04

B1 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 1hr

B2 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 3hr

B3 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ at 90°C for 5hr

B4 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ at 90°C for 3hr

B5 : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ at 90°C for 5hr

세공내에 존재하는 Na^+ 와 같은 1가 양이온에 의해 신속하고 효율적으로 이온교환시킴으로써 물을 연화시켜 세제의 세척력을 향상시키는 데 있다. 따라서 최적의 조건에서 합성된 제올라이트 A에 의한 Ca^{2+} 의 이온교환능을 조사하여 Table 2에 나타내었고, 이 값들로부터 Ca^{2+} 이온의 제거량을 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. Ca^{2+} 의 이온교환능은 접촉시간이 증가함에 따라 3분 이내에 256.3mg CaO/g -zeolite가 제거되었고, 시간이 증가함에 따라 약간씩 증가하여 15분 경과 후에는 264.9mg CaO/g -zeolite 정도의 평형값에 이르렀다. 또한 20°C 에서 보다 30°C 에서의 이온교환능이 더 큰 것을 알 수 있는데, 이는 온도증가에 따른 물 분자 및 양이온들의 운동성이 활발해짐에 따

라 Ca^{2+} 양이온이 제올라이트 A의 α -cage나 β -cage로 쉽게 확산되어 들어갈 수 있기 때문으로 여겨진다. Fig. 3에서 보면 반응초기에 이온교환이 급속히 진행되기 때문에 3분이 경과하는 동안 55% 이상의 Ca^{2+} 가 제거됐으며, 시간이 증가함에 따라 평형상태에 다다른 양상을 보여주고 있다. 이처럼 제올라이트의 이온교환능이 우수한 것은 제올라이트의 독특한 결정구조로 인해 유발되는 전하결손 때문이다. 제올라이트의 결정은 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 사면체가 부분적으로 $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 로 치환되면서 전하결손이 발생하며 이를 보상하기 위하여 물에 용해된 양이온들이 쉽게 세공내로 유입되는 것이다. 또한 정전기적으로 강하게 대전되어 있기 때문에 물과 같은 극성물질과 친화성을 갖는다. Fig. 4는 제올라이트의 양이온 교환특성을 설명하고 있다. 2가의 Mg^{2+} 양이온 하나가 1가의 Na^+ 양이온 두개와 치환되어 전기적 중성상태를 유지하면서 양이온 교환되는 것이다.⁹⁾

제올라이트가 세제용 builder로 사용되기 위한 또 다른 조건 하나는 백색도가 높아야 한다는 것이다. 일반적으로 점토광물에서 백색도를 낮추는 가장 큰 요인은 산화철 성분으로 소량만 존재하여도 백색도를 크게 떨어뜨리며, 다른 성분들은 쉽게 제거가 되는 반면 이 성분은 쉽게 제거되지 않는다. 따라서 철분을 제거하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔고, 그 중 대표적인 방법은 수비법, 자력분리법, 환원침출법 및 부유선광법 등이 있다. 본 연구에서는 벤토나이트의 결정에서 알루미늄 성분을 제거하기 위해 황산으로 처리한 결과 Table 2에서 보았듯이 알루미늄이 대부분 용출되었으며, 이와 더불어 백색도에 악영향을 끼치는 산화철 성분도 대부분 제거되었음을 알 수 있으며, 잔류 철 성분 또한 수산화나트륨 용액에서 5시간동안 전처리하는 과정에서 제거될 가능성이 크다. 이로 인해 합성제올라이트의 평균 백색도는 89%로 이 값은 천연 벤토나이트의 평균 백색도 65%보다 24% 증가된 값이고, 일반적인 천연 제올라이트의 평균 백색도 75%정도 보다 우수한 값이다.

세제용 builder로서 합성 제올라이트가 양이온 교환능에 의한 세정력 향상을 보인다 해도 세탁 후 제올라이트가 피세탁물에 부착되