

브라운관의 후면유리 폐기물을 이용한 제올라이트 합성

장영남* · 배인국 · 채수천 · 류경원

한국지질자원연구원

Synthesis of Na-A Type of Zeolite from Funnel-Glass Waste

Youngnam Jang*, Inkoook Bae, Soochun Chae and Kyoungwon Ryou

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

Through alkaline hydrothermal activation processes, Na-A type zeolite was synthesized as a single phase with funnel-glass waste from a television tube factory. The autoclaving was performed in a closed teflon vessel in the range of 80~95°C. The silica-rich solution as a starting material was hydrothermally synthesized with quartz in 1N NaOH by heating 350°C under the pressure of 1,500 atm. NaAlO₂ was made from NaOH and Al(OH)₃ by heating 95°C for 2~3 hours and the molar ratios of it were Na₂O/Al₂O₃=1.4 and H₂O/Na₂O=8. The equi-dimensional A type zeolite (1~2 μ) was formed by the simple mixing of the silica-rich solution, glass waste and NaAlO₂ for 1~3 hours-heating at 80°C. The characterization of the reaction product shows Na-A as a single phase. The synthesized zeolite has cubo-dodecahedral form and Ca²⁺ ion exchange capacity of the Na-A was in the range of 215~220 mequivalent/100 g.

Key words : Na-A zeolite, CEC, funnel-glass waste, silica-rich solution

브라운관 후면유리 연마 후 발생하는 고상의 유리폐기물을 재활용을 위해, A형 제올라이트의 최적합성조건을 규명하고 생성된 제올라이트의 제반 특성을 기존의 상용 제올라이트와 비교하였다. 테프론 반응용기에 고규산질 알칼리 용액, NaAlO₂ 그리고 브라운관 유리폐기물 등 3가지 출발물질을 혼합하고, 80~95°C 범위에서 가열하여 제올라이트 Na-A를 열수조건하에서 결정화시켰다. 고규산질 알칼리 용액은 자연산 규석을 350°C, 1500 기압하에서, NaAlO₂는 NaOH와 Al(OH)₃, 시약을 95°C에서 2~3시간 가열하여 Na₂O/Al₂O₃=1.4, H₂O/Na₂O=8이 되도록 각각 합성하여 출발물질로 사용하였다. 브라운관 유리폐기물과 고규산질 알칼리 용액의 혼합비율을 약 1:10~1:13의 범위에서 Al-공급 원으로서 1.5~2.5N의 NaAlO₂를 혼합하였을 때 양호한 A-형 제올라이트 결정이 생성되었다. 합성된 Na-A는 하이드록시소달라이트 등과 같은 불순물이 없는 단일상이었으며, 결정형태는 입방 십이면체 (cubo-dodecahedral) 형이었고 결정의 1~2 μ의 균질한 입도로 분포하였다. Ca⁺ 양이온교환용량은 215~220 mequivalent/100 g이었다.

주요어 : 제올라이트, 양이온교환용량, 브라운관유리폐기물, 고규산질 알칼리 용액

1. 서 론

Na-A형 제올라이트는 Na₁₂[(AlO₂)(SiO₂)₁₂]의 화학조성을 가지며, [AlO₄]⁻와 [SiO₄]⁴⁻사면체들이 산소원자를 공유한 입체적 다면체로서, 4개의 2중고리(double 4-ring), 하나의 소달라이트 단위 (sodalite unit) 그리고 α-cage들로 이루어져 있다. 이때, 음전하의 다면체들은 특정한 위치에 양이온을 받아들임으로써 전기적

중성을 유지하므로 이와 같은 제올라이트 A의 결정구조적 특성은 이온교환제, 분자체 등 각종 산업분야에서 폭넓게 이용되고 있다. A형 제올라이트는 일반적으로 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계의 기질로부터 100°C 이하의 낮은 온도에서 합성된다. 이때, 결정화 속도와 입도는 초기반응물의 알칼리농도 및 사용된 출발물질의 반응초기의 상대적 비율 그리고 종결정의 첨가 등에 영향을 받는다 (Roland, 1989).

A-형 제올라이트는 "Linde A"(Milton, 1968)가 고순도 시약을 사용하여 최초로 합성된 이래, 산업적으

*Corresponding author: crystal@kigam.re.kr

Table 1. Chemical compositions of untreated funnel-glass waste from the television tube factory.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Igloss	sum
wt%	55.88	4.36	0.18	2.11	2.24	6.07	5.29	0.10	<0.01	0.02	10.78	87.03

로 보다 경제적인 제조법을 개발하기 위해 천연물질을 이용한 저온 열수합성연구가 지속적으로 수행되었다 (Barrer, 1982). 특히, 국내외적으로 80년대에는 합성세제용 인산염 빌더 STPP(sodium tripolyphosphate)의 사용 규제로 A형 제올라이트에 대한 수요증가와 함께 이에 대한 연구가 급신장하여 고평토(Breck, 1974), 알로펜(Ueda *et al.*, 1972), 다이아토마이트 (Mdivnisvili, Uridija, 1976), 벤토나이트(Saric *et al.*, 1980), 할로이사이트(정필조 등, 1983), 화산성 유리질 암석(노진환, 1990), 석탄회(진지영 등, 1999) 등을 이용한 합성연구가 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 브라운관 후면유리 연마 후 발생되는 고상의 유리폐기물을 이용하여, 알카리 농도, 반응온도, 반응시간, SiO₂/Al₂O₃의 비율 그리고 pH 등의 요소를 변화시켜 단일상의 A형 제올라이트의 최적합성조건을 규명하였으며, 생성된 제올라이트의 제반 특성을 기존의 상용 제올라이트와 비교하였다.

2. 출발물질

2.1. 유리폐기물

본 연구에서는 HEG (주)에서 브라운관 연마 후 배출되는 유리 폐기물(약 만톤/선)중에서 후면유리 폐기물만을 수거하여 출발물질로 사용하였다. 후면유리는 브라운관 특성상 K-Na-Pb를 미량으로 함유하지만 비

교적 열은 회백색을 띠는 순수한 유리성분이므로 자력 선별과정, 활성화 과정이 불필요하였으며 입도분리 과정을 거치지 않았지만 유리 폐기물은 모두 200 메쉬이 하였다. 브라운관 후면의 편닐형 유리관과 neck glass는 다이아몬드에 의해서 연마한다. 출발물질에 대한 X선 회절분석 결과, 유리질 물질의 전형적인 패턴만 확인되었다(Fig. 1). 후면유리의 주요 구성원소의 화학조성은 ICP 및 AAS 법으로 분석하였으며 결과는 Table 1과 같다.

또한, 출발물질에 대해 350°C에서 5시간 열처리한 후 반응시켰으나 합성결과에 있어 열처리 전후의 차이점을 관찰할 수 없었다.

2.2. 반응 용액

고온고압 반응용기(autoclave)를 이용하여 자연산 규석을 약 1N NaOH 용액과 350°C, 1,500기압하에서 2~3시간 반응시켜 실리카 성분이 풍부한 규산 알카리 용액을 합성하였다. 합성된 고규산질 알카리 용액을 AAS 및 ICP 법에 의해 분석한 결과, SiO₂, Na₂O, Al₂O₃를 각각 5.7%, 3.2%, 10 ppm 함유하였다. Al 공급원으로는 시판중인 ER급 Al(OH)₃와 NaOH를 사용하여 몰비가 Na₂O/Al₂O₃=1.4, H₂O/Na₂O=8이 되도록 평량하여 합성한 NaAlO₂를 사용하였다.

3. 실험방법

합성실험은 Henmi의 방법(Henmi, 1987)을 기초로 하여 다음과 같이 실행하였다. 60 ml 테프론 반응용기(teflon bomb)에 고형의 유리폐기물, 규산 알카리 용액, 알루미늄산 나트륨을 혼합한 후, 출발물질이 반응용기 내에서 편중되는 것을 방지하고, 반응속도를 증가시키기 위해 연속교반시키며 가열하였다. 열원으로는 교반장치와 프로그램 온도조절기(HY-P100)를 장착시킨 가열판(hot-plate)을 사용하였고, 테프론 반응용기 주위에 내열재를 쌓는 방식으로 테프론의 내부온도를 일정하게 유지할 수 있었다. 또한, 테프론 반응용기에서의 결과를 확대하여 머물형 전기로와 900 cc의 반응용기를 사용하여 동일한 조건으로 확인하였다. 실험에서 사용한 테프론 반응용기는 80~95°C 범위의 온도에 도달하

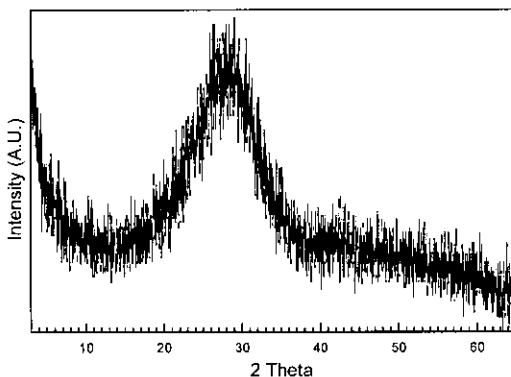


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of funnel-glass waste as received from a television tube factory (CuK α).

는데 2시간 정도, 900 cc 용 반응용기는 약 1시간의 예열로 충분하였다.

반응온도는 95°C, 90°C, 80°C에서, 반응시간은 1시간에서 24시간 이내에서 실시하였다. 반응온도 70°C 이하에서는 반응이 너무 느리거나 혹은 부분적으로만 진행되어 항상 단일상을 얻을 수 없었다. 한편, 금속이온 농도는 Si 성분의 경우, 고온고압용 반응용기에서 합성한 용액만을 사용하거나 1N NaOH 용액 혹은 증류수와 1:3, 3:1 등으로 혼합하여 출발물질로 사용함으

로써 그리고 Al 성분은 NaAlO₂의 몰수를 변화시킴으로써 조절하였다.

모든 합성반응은 닫힌 계에서 실행되었으며 반응이 끝난 후 원심분리하여 시료의 pH가 11 정도가 되도록 세척하였다. 최종적으로 세척된 시료를 100°C 이하에서 30~35 시간 동안 건조하였다. 합성된 제올라이트는 주로 X-선 회절 분석기와 주사 전자 현미경을 이용하여 상분석, 결정형태 등의 특성을 파악하였으며, Ca²⁺ 양이온 교환용량은 EDTA 적정법에 의해 측정하였다.

Table 2. Experimental results of zeolitization with the funnel-glass waste from the television tube factory.

Group	Run No	Starting Materials	S/D (g/cc)	Reaction T/hr	Aging (hr/°C)	pH	Products	CEC	Wt (g)
1	63	D+2L2	-	80/5	-	13.0	A	243	5.2
	58	D+2L2+A	-	80/5	-	-	A	248	5.6
	109	D+2L2+A	-	80/1	-	-	A	230	5.4
	81	D+1.5L2	-	95/5	-	13.3	A	233	4.6
	83	D+1.5L2	-	95/10	12/25	13.2	A	240	4.8
2	66	hf+D+1L2	1/10	80/5	-	13.0	g	58	6.4
	51	hf+D+1.8L2	1/10	80/24	12/25	13.4	A	185	6.9
	49	hf+D+2L2	1/10	80/0.5	-	13.4	A(+g)	115	3.7
	50	hf+D+2L2	1/10	80/1	24/25	13.4	A	170	7.7
	106	hf+D+2L2	1/10	90/5	-	13.3	A	198	7.7
	107	hf+D+2L2	1/10	80/5	-	13.3	A	220	8.0
	108	hf+D+2L2	1/10	80/13	-	13.2	A	165	7.7
	67	hf+D+2L2	1/7	80/5	-	13.5	A(+g)	148	6.2
	96	hf+D+2L2	1/13	80/3	-	13.3	A	210	10.5
	47	hf+D+2L2+1N	1/10	80/2	24/50	12.5	A	215	98.3
52	hf+D+2.5L2	1/10	80/1	-	13.4	A	198	7.6	
3	55	hf+d41n+1L2	1/10	80/5	-	-	g+P+A	60	5.7
	64	hf+d41n+1.5L2	1/10	80/5	-	13.4	A	175	6.8
	56	hf+d41n+1.5L2A	1/10	80/5	-	-	A	211	7.9
	53	hf+d41n+2L2A	1/10	80/1	-	-	A	203	8.1
	60	hf+d41n+2L2A	1/7	80/4	-	13.4	A	190	6.3
	57	hf+d41n+2L2A	1/10	80/2	-	-	A	190	6.6
4	92	hf+d81n+1.5L2	1/13	80/5	-	13.3	A	198	8.5
	93	hf+d81n+1.5L2	1/7	80/5	-	13.3	A(+g)	125	5.6
	95	hf+d81n+1.5L2	1/10	80/5	24/50	13.3	A	162	6.9
	97	hf+d81n+2L2	1/10	80/5	24/25	13.2	A	185	8.1
	98	hf+d81n+2L2	1/13	80/5	24/25	-	A	215	9.4
	99	hf+d81n+2L2+A	1/10	80/5	-	13.4	A	183	8.3
	100	hf+d81n+2.5L2	1/10	80/5	-	13.1	A	198	8.3
5	101	hf+d84n+2L2	1/10	80/5	24/50	13.2	A+g	185	5.4
	103	hf+d84n+2L2	1/10	90/14	24/25	13.2	A+g	153	5.1
	104	hf+d84n+2.5L2	1/10	80/5	-	13.2	A+g	140	4.8

A; A-type zeolite, g; glassy material, D; 1N NaOH solution with 5.7 wt% SiO₂, L2; NaAlO₂, CEC; cation exchange capacity (mequivalent/100 g). S/D; mixing ratio of D and glass waste. hf; funnel glass. d41n; mixture of D solution and 1N NaOH solution (3:1), d81n; mixture of D solution and distilled water (3:1), d84n; mixture of D solution and distilled water (1:3). Parenthesis represents phases with small amount.

4. 실험결과

4.1. 유리폐기물과 용액의 혼합비율

출발물질로 유리폐기물, 고규산질 알칼리용액 그리고 NaAlO_2 등을 적절히 혼합하고 반응온도, 반응시간의 변화와 종자(seed)의 첨가 등에 따른 실험결과를 Table 2에 나타내었다.

합성된 규산질 알칼리용액(이하 D용액으로 표기)의 활성도를 확인하기 위하여 우선 D 용액 30 cc에 NaAlO_2 1.5~2몰을 첨가하여 반응시켰다(Group 1). D 용액의 SiO_2 성분은 불안정하게 과포화 상태를 유지하다가 NaAlO_2 를 접촉하는 순간, 상온에서도 폭발적으로 제올라이트 핵을 형성하였다. 핵이 형성된 후 80~95°C에서 1~5시간 열수반응시킨 결과, 결정도가 우수한 A형 제올라이트가 단일상으로 합성되었다. 합성상은 12.27Å, 8.68Å, 7.08Å, 3.70Å, 3.27Å의 회절선이 특징적인 A형 제올라이트($\text{Na}_{96}\text{Al}_{196}\text{Si}_{196}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$)로 나타났다.

고형의 유리폐기물과 D용액을 1:7~1:13 범위의 비율로 혼합하고(혼합비율, 이하 S/D로 표기) NaAlO_2 를 1~2.5N 첨가하여 Al이온의 농도를 변화시킨 결과, S/D의 비율이 1:10이상이고 NaAlO_2 의 비율을 1.5N~2.5N으로 혼합하였을 때, 비교적 결정도가 양호한 A형

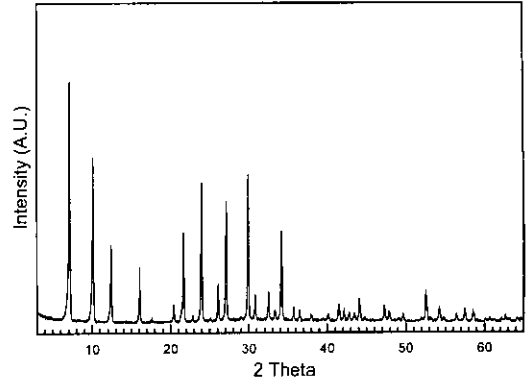


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of zeolite Na-A synthesized from funnel-glass waste (CuK α).

제올라이트가 단일상으로 합성되었다(Group 2). Al의 농도가 1.5N 이하이거나 S/D의 혼합비율이 1:7이하로 SiO_2 및 물의 함량이 적은 경우 그리고 반응시간이 2시간 이하일 경우에 유리물질이 남아있었다.

D용액에 1N NaOH 혹은 증류수를 3:1(Group 3과 4, SiO_2 농도: 약 4.3%), 1:3(Group 5, SiO_2 농도: 약 1.4%) 등으로 혼합함으로써(혼합비율, 이하 D/L로 표기) SiO_2 의 함량과 출발용액의 pH를 변화시켜 반응시켰다 (Fig. 2, Fig. 3). X선 회절분석결과, D/L이 1:1 이상



Fig. 3. Scanning electron micrograph of zeolite cubo-dodecahedral Na-A synthesized from funnel-glass waste. T=80°C; reaction time=3 hours.

(SiO₂ 농도: 약 2.8%)에서는 순수 D용액에서의 결과와 매우 유사하였고, D/L이 1:1이하이고 NaAlO₂의 농도가 1.5N 이하에서는 결정도가 낮아지거나 혹은 반응속도가 급속히 감소하고 유리물질이 다량 잔류하였다. 또한 경우에 따라 P형 혹은 X형 합성상이 미량으로 나타났다.

본 실험에서는 종래의 "Hydrogel Process"나 유리질 물질을 출발물질로 하여 제올라이트 합성반응시 흔히 수반되는 하이드록시소달라이트 [Na₆(AlSiO₄)₆ · 4H₂O]는 생성되지 않았다.

4.2. 반응시간과 회수율

Table 2에 제시한 반응시간은 예열시간을 제외한 실제 반응시간에 해당된다. 순수한 D용액과 NaAlO₂의 반응은 1~2 시간이면 사실상 반응이 종료되었으며, 10시간 동안 반응 후에도 여타의 합성상은 발견되지 않았다(Group 1). X선 회절분석결과, 회절강도는 반응 시간 및 온도에 상관없이 상용의 제품보다 약 1.5배 컸고, NaAlO₂의 함량을 1.5N에서 2.0N 까지 변화시켰으나 실험 결과물은 동일하였으며, 다만 회수율은 NaAlO₂의 첨가량에 비례하여 증가하였다.

고형의 유리폐기물과 D/L 3:1 혼합용액을 S/L이 1:13~1:10 범위에서 반응시킬 경우, 반응시간은 순수한 D용액과 NaAlO₂의 반응 때와 거의 대등하였다. Group 2, 3 및 4의 경우, 1~3시간 범위일 때 회절선 강도는 대체적으로 일정하였고 다만 반응시간에 비례하여 유리질 성분이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 5시간 반응 후에는 X선 회절패턴상에서는 유리질 성분이 제거된 것으로 보였으며 반응 후 시료에 대한 주사전자현미경 관찰결과, 유리질 물질을 발견하지 못하였으므로 거의 대부분의 유리질 성분이 A-형 제올라이트로 전환된 것으로 판단된다. 그러나 S/L이 1:7 이하일 때, 그리고 고형의 유리폐기물과 D/L 1:3 혼합용액을 반응시킬 경우에는 반응시간에 상관없이 항상 유리질 물질이 다량 잔존하였다.

고형의 유리폐기물과 D 혹은 혼합용액을 S/L이 1:13~1:10 범위에서 반응시킬 경우, 회수율은 50~90% 증가하였다. 이때, 반응 결과물의 회수율은 S/D 비율, D/L 비율, NaAlO₂ 첨가비율 그리고 반응시간이 중요한 요소로 작용하였다. 특히, S/D 비율에 크게 좌우되어 1/13에서 회수율이 가장 크고 1/7에서 가장 적었으며 D용액과 1N NaOH 혹은 증류수를 혼합하는 경우 D용액의 양이 상대적으로 많을수록 회수율이 증가하였으므로 회수율은 반응용액내의 SiO₂ 함유량에 비례하였다(Group 2-5까지 공통적으로 적용). 또한, NaAlO₂

첨가비율에 비례하여 회수율이 증가하였으나, NaAlO₂ 첨가비율이 1N 이하일 경우 반응이 전혀 진행되지 않았고 24시간까지 반응시켜도 유리가 다량 잔류하고, 제올라이트는 거의 생성되지 않았다 (Table 2). 반응시간을 6~24시간까지 연장하면 회수율은 오히려 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 X선 회절분석 결과와 일치한다.

반응시간 및 회수율은 80~90°C의 범위에서 반응온도와 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았지만, 반응시 상온에서의 숙성 그리고 종결정을 첨가시킴으로서 반응 결과물의 회수율이 증가하는 경향을 나타내었다.

4.3. 양이온교환용량 및 기타 물리적 특성

Ca²⁺ 이온에 대한 양이온교환용량(CEC)을 측정된 결과, 본 실험에서 합성된 양호한 A-형 제올라이트의 CEC는 215~220 mequivalent/100 g로 시판중인 세제용 제올라이트에(235~270 mequivalent/100 g) 비해 약 80~94% 범위이었다(Table 2). CEC는 대체적으로 S/D 비율, D/L 비율 그리고 NaAlO₂의 첨가량에 뚜렷한 상관관계를 나타내었으며 반응후의 회수율과 정비례하였다. S/D의 비율이 1:13인 경우 D/L의 비율을 같이한 각 단계의 반응에서 가장 높은 CEC값을 나타내었으며, 상온에서 숙성반응을 시켜주거나 종결정을 첨가하면 CEC값이 다소 증가하였다.

회수율 및 반응시간의 경우와 같이, 80~95°C의 범위에서 CEC는 반응온도와 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았으며 반응시간이 5시간 이상이면 CEC는 오히려 감소하는 경향을 나타냄으로써 "hydrogelation"법에 의한 결과(정필조 등, 1983)와 일치하였다.

D 용액의 pH는 12.5이었다. 혼합용액의 경우, D용액과 증류수 그리고 1N의 NaOH를 3:1로 혼합했을 때, 각각 12.3(Table 2의 d81n 용액) 그리고 12.9 (Table 2의 d41n 용액) 이었으며 D용액과 증류수를 1:3으로 혼합했을 때(Table 2의 d84n 용액), 그리고 D용액에 1N의 NaOH를 추가하였을 때, 각각 12.5 그리고 13.2이었다. 반응 후 냉각전후의 pH를 측정한 결과, 냉각 전에는 반응전과 대체적으로 유사하였으나, 냉각 후에는 13.0~13.4 범위로 용액의 알칼리성이 증가하였다.

주사전자현미경 관찰에 의하면 Na-A 합성상은 단독으로 혹은 쌍정 형태를 이루면서 입방체 형태로 성장했으며, 결정화 작용이 진행되면서 점차 각 모서리에 <110> 면들이 성장하여 입방 십이면체 형태를 취하는 것으로 보인다. 또한 부분적으로 해골결정 (skeletal

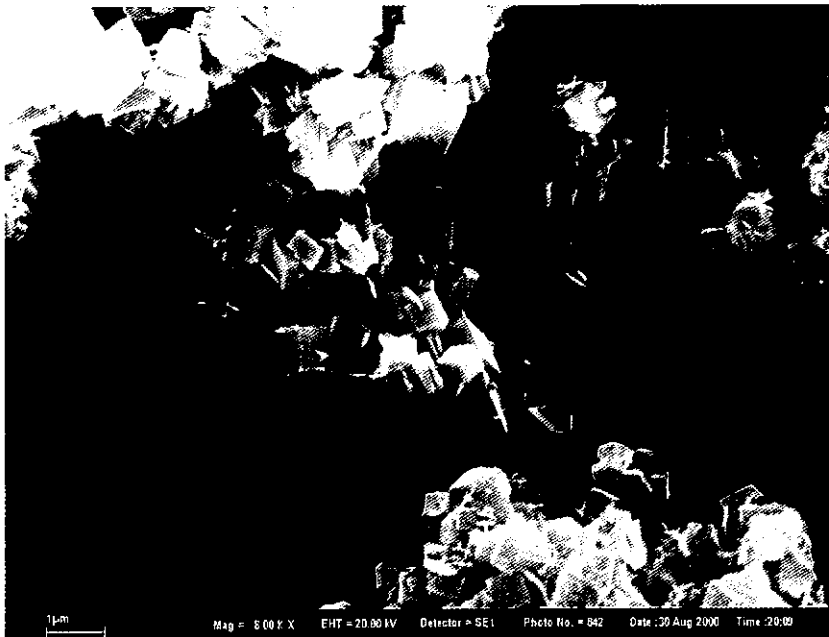


Fig. 4. Scanning electron micrograph of cubic zeolite Na-A synthesized from funnel-glass waste. T=80°C, reaction time =3 hours.

crystal)이 성장했다(Fig. 3). S/D의 비율이 크거나 용액내의 SiO₂ 함량과 NaAlO₂의 첨가량이 감소할수록 결정성장은 점차 불량해졌으며, 결과적으로 결정형태는 <100>면만 발달된 정육면체로 성장되었다(Fig. 4). 입자의 크기는 대략 2 μ 내외이었고 입도는 매우 고르게 분포하였다. 상온에서 숙성반응에 따른 결정성장효과를 확인하기 어려웠다.

테프론 반응용기의 실험결과를 10배 확대하여 900 cc 반응용기에서 확인실험을 한 결과(Run No. 47), 교반속도를 150 rpm으로 했을때 80~95°C의 온도범위까지 위에서 언급한 내용과 동일한 결과를 얻었다.

5. 토 의

기존의 "Hydrogel Process"에서는 물유리인 규산나트륨을 전식(Na₂O/SiO₂=1:3.4) 혹은 습식(Na₂O/SiO₂=1:1.9)으로 합성하고(Roland, 1989), 수열처리 과정을 거쳐 별도로 제조된 NaAlO₂와 혼합 후, '숙성'하여 결정화시킴으로써 A-형 제올라이트를 생산한다. 본 실험에서는 전술한 바와 같이 고온고압 반응용기에서 '고규산질 알카리 용액'을 만들어, NaAlO₂ 그리고 고상의 유리 폐기물을 반응시켰다.

일반적으로 동일한 반응온도에서 반응시간에 따른 합성 제올라이트의 생성은 그 종류 뿐 아니라 함량에도 차이가 있다. 석탄회나 기타 자연산 광물을 출발물질로 할 경우, 반응시간이 경과됨에 따라 용액 내에 각 성분의 용해도가 변하므로 다양한 종류의 제올라이트 핵이 생성되고 소멸되면서 안정한 제올라이트 형성 조건으로 전이되는 것으로 해석되었다(Höler, Wirsching, 1985). 그러나 본 실험조건에서는 용액내의 Si와 Al 농도와 반응시간을 변화시켰으나, 종결정 사용여부에 상관없이 A-형 제올라이트가 단일상으로 합성되었다. 이러한 결과들은 반응용액의 Si 혹은 Al 이온 농도가 과포화 상태이므로 시간이 경과되더라도 유리질 물질이 용액 내로 이온화하지 못하고, 오히려 용액내에 과포화 상태로 존재하는 Na, Si, Al 이온들이 고체상태의 유리와 반응하여 추가적으로 이미 생성된 것과 동일 종류의 제올라이트 핵을 형성하거나 혹은 핵의 성장에 기여하는 것으로 해석할 수 있다.

세제용 A-형 제올라이트를 위한 기본적인 요건은 하이드록시소달라이트 등과 같은 불순물이 없어야 하며, 4 μ이하의 입도와 균질한 입도분포, 입방 십이면체 형의 결정형태, 높은 Ca 이온교환용량 그리고 백색도 등이며, 대개 90°C 이하에서 합성된다. 본 실험에서 합성된 제올라이트에는 다른 종류의 제올라이트가 생성

되지 않았으며, 입도, 결정형태, 양이온교환용량, 백색도 등에서 상응의 것과 대등하다.

본 연구의 결과에서 볼 때, 고품질의 유리폐기물과 D 혹은 혼합용액을 반응시킬 경우, 반응온도 및 반응시간 측면에서 기존의 "Hydrogel Process"와 비교할 때 대등하지만 회수율이 약 2배 정도 증가하므로 생산원가를 크게 축소할 수 있을 것으로 판단되며, 이 결과가 실용화 될 경우, 매년 막대한 양으로 배출되는 유리폐기물 처리비용을 절감할 수 있는 물론 폐기물을 재활용하여 주변 환경 오염을 방지하는 효과를 도모할 수 있을 것이다.

6. 결 론

브라운관 후면유리 연마 후 발생하는 고상의 유리폐기물을 이용하여, 알칼리 농도, 반응온도, 반응시간, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비율 그리고 pH 등의 요소를 변화시켜 단일상의 A형 제올라이트의 최적합성조건을 규명하였다. 실험결과, Si의 과포화도가 높을수록 A-형 제올라이트 핵형성이 유리하며, 이온화되어 있는 Si 이외에 고체 상태의 유리질 SiO_2 가 추가적 Si precursor로 작용될 수 있음을 확인하였다.

A-형 제올라이트는 유리폐기물과 고규산질 알칼리 용액의 혼합비율을 약 1:10~1:13의 범위에서 Al-공급 원으로서 1.5~2.5N의 NaAlO_2 를 혼합하였을 때 단일상으로 합성되었으며 반응 결과물의 양이온교환용량, 회수량은 반응용액 내의 SiO_2 함량, NaAlO_2 첨가비율과 반응시간이 가장 중요한 요소였다. 또한, 합성된 A-

형 제올라이트는 하이드록시소달라이트 등과 같은 불순물이 없는 단일상이었으며, 입도 2 μ 정도의 균질한 입방 십이면체 형의 결정형태를 나타내었다. 합성된 제올라이트의 Ca^{2+} 이온교환용량은 기존의 "hydrogel process"에 의한 것에 비해 약 94% 정도였다.

참고문헌

- 노진환 (1990) 유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구(1): Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트의 저온 수열합성. 한국광물학회지, 3권, p. 7-17.
- 정필조, 김종혁, 김진태 (1983) 합성제올라이트 제조기술 개발에 관한 연구. 화학연구소 연구보고서, 151p.
- 진지영, 문희수, 장영남 (1999) 석탄회를 이용한 제올라이트의 열수합성. 자원환경지질, 32권, p. 575-584.
- Barrer, R.M. (1982) Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press, London-New York, p. 360.
- Breck, D.W. (1974) Zeolite molecular sieves. John Wiley and Sons, New York, p. 313-320.
- Henmi, T. (1987) Increase in cation capacity of coal fly ash by alkali treatment. CI Sci., v. 6, p. 277-282.
- Höller, H. and Wirsching, U. (1985) Zeolite formation from fly ash. Fortschr. Miner., v. 63, p. 21-43.
- Mdivnisvili, O.M., Uridija, L.I. (1976) Patent SSSR, 500183.
- Milton, R.M. (1968) Commercial development of molecular sieve technology. Molecular Sieves, Soc. Chem. Indus. London, p. 199-203.
- Roland, E. (1989) Industrial production of zeolite. in Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders. Elsevier Science Publishers. p. 645-657.
- Saric, S., Flis, S., Zajc, A. and Drzaj, B. (1980) Symposium of technology of manufacture of petrol and gas, Zadar.
- Ueda, T., Sato, K. and Nakamura, Y. (1972) Patent USA, 3 674-426.

2001년 2월 6일 원고접수, 2001년 3월 30일 게재승인.