

KOH수열 처리에 의한 하동카오린으로부터 Zeolite의 합성

이 무 강 · 신 현 무 · 임 경 천*
경성대학교 환경공학과 · (주) 실버라이트
(2003년 9월 4일 접수; 2003년 11월 5일 채택)

KOH Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Handong Kaolin

Mu-Kang Lee, Hyun-Moo Shin and Kyung-Cheun Lim*
Department of Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea
*Silverlite Int'l Co., Ltd., Changwon 641-090, Korea
(Manuscript received 4 September, 2003; accepted 5 November, 2003)

Two different kinds of cases, with and without addition of noncrystalline silica to the Hadong kaolin were studied to obtain useful information on the synthesis of zeolite. The research was carried out to investigate the formation area and the crystalized degree of zeolite according to a synthetic time, the water content of raw material mixture, KOH concentration, and stirring intensity. In the case of without addition of noncrystalline silica to the Hadong kaolin and the low concentration range of KOH, the structure of the kaolin was not changed. However, when the mole ratio of K_2O/SiO_2 in natural kaolin was increased, Linde-L zeolite and unknown structure of kaolins, U-1 and U-2 were produced. While in the high concentration range of KOH, the unknown structure of kaolins, U-6 and U-2, were produced and the production rate of U-6 was increased with the increased of K_2O/SiO_2 mole ratio. In the case of with addition of noncrystalline silica to the Hadong kaolin and treatment with KOH hydrothermal processing, ZSM-5, ZSM-35, and Linde-L zeolites and the mixture of unknown structure of zeolites, U-1, U-2, U-3, and U-4, were obtained. Both cases demonstrated that the synthesis of zeolite from the Hadong kaolin was highly influenced by KOH concentration of raw material mixture.

Key word : Hydrothermal reaction, Zeolite, Hadong kaolin, Moisture content, Mole ratio, KOH concentration

1. 서 론

제오라이트의 합성에는 시약을 사용하는 방법과 천연의 규산염광물을 원료로 하는 방법이 있다. 후자는 원료물질중에 함유되어 있는 불순물의 분리, 분급에 비용이 든다는 단점이 있으나 천연에 다량으로 산출되고 원료를 값싸게 얻을 수 있다는 이점이 있어 널리 이용되고 있다.

천연광물을 이용한 제오라이트의 합성에 이용되는 원료로는 카오린 광물, 알로펜 화산Glass을 원료로 이용하는 방법이 있는데 카오린의 경우는 먼저

원료를 가열하여 메타카오린으로 변화시킨 다음 NaOH와 함께 가열하여 결정화하는 방법으로 제오라이트 A, 제오라이트 X, 제오라이트 Y를 제조하는 방법이 알려져 있다.¹⁾ 그리고 원료를 볼밀등으로 기계적으로 파쇄하여 구조를 무정화시킨 다음 알카리를 가하여 결정화하여 할로사이트로부터 제오라이트A를 합성하였다.²⁾ 또한 화산Glass을 원료로 하여 포자사이트형의 합성에 대한 보고가 있다.³⁾

하동카오린을 원료로 한 제오라이트의 합성에 관한 연구는 카오린을 600-800°C에서 전처리하여 메타카오린으로 전환시켜 제오라이트A를 합성하는 것이 대다수를 차지하고 있다.^{4,5)}

이상으로 서술한바와 같이 law 실리카 제오라이트의 합성에 관한 보고는 많으나, 천연광물을 원료

Corresponding Author : Mu-Kang Lee, Department of Environmental Engineering, Kyungsoong University, Busan 608-736, Korea
Phone : +82-51-620-4731
E-mail : leemk@star.ks.ac.kr

로한 고실리카 제오라이트의 합성에는 영국산카오린⁵⁾, 宮城縣産mordenite⁶⁾, 을 사용하여 template로서 TPA(Tetraprophylammonium)를 첨가시켜 high 실리카 제오라이트를 합성한 예가 있다. 高崎등은 TPA 등의 유기염기를 첨가하지 않고 大谷石⁷⁾, 경석 풍화물⁸⁾에 비정질실리카만을 첨가시켜 mordenite와 ZSM-5를 합성하였다. 그러나 하동카오린을 원료로 하고 알카리종을 NaOH로한 고실리카제오라이트의 합성은 林등⁹⁾에 의해 연구한 보고는 있으나, 알카리종을 KOH로 한 경우는 거의 없는 실정이다.

여기에서 불순물을 많이 함유하고 있는 하동카오린에 비정질실리카를 첨가하여 KOH농도변화와 합성 시간변화에 따른 제오라이트의 생성영역과 결정도, 수분함량, 회전수를 변화시켜 본 연구를 행하였다.

2. 실험방법 및 원료

2.1. 합성원료와 출발조성의 조절

하동 카오린으로부터 제오라이트를 합성하기 위한 원료로는 경남 하동 상촌리 지방에서 생산되는 카오린을 사용하였으며, 알카리로는 일본 관동화학(關東化學)의 1급 KOH를 사용하였고, 실리카원은 일본 관동화학의 1급 이산화규소(SiO₂)를 사용하였다.

KOH수열처리에 의한 silica-aluminum 比의 영향을 검토하기 위하여 K₂O/SiO₂ mole 비를 0~0.8까지, SiO₂/Al₂O₃ mole비를 2.4~160까지 변화시켜 합성 온도 175℃의 조건에서 실험을 행했다. 또한 합성시간의 영향을 조사하기 위해 다음과 같은 원료 조성으로 합성을 했다.

2K ₂	-	20SiO ₂	-	Al ₂ O ₃	-	437H ₂ O	(ZSM-5)
1.5K ₂	-	1GCOSiO ₂	-	Al ₂ O ₃	-	237.5H ₂ O	(ZSM-35)
18K ₂	-	40SiO ₂	-	Al ₂ O ₃	-	1121H ₂ O	(Lindi Type-L)
7K ₂	-	10SiO ₂	-	Al ₂ O ₃	-	342H ₂ O	(unknown-1)
2.5K ₂	-	10SiO ₂	-	Al ₂ O ₃	-	256.5H ₂ O	(unknown-3)
36K ₂	-	120SiO ₂	-	Al ₂ O ₃	-	2983H ₂ O	(unknown-4)

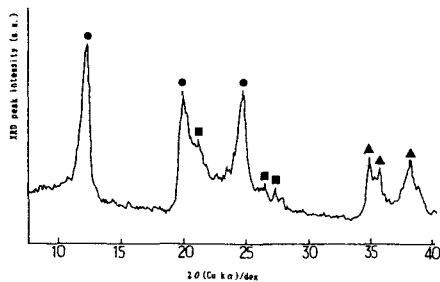


Fig. 1. X-ray diffractogram of Hadong Kaolin.

하동 카오린은 수분을 18.2 wt%함유하고 있고, SiO₂는 순도 88.3%의 것을 사용하였다. 교반 회전수의 영향을 조사하기 위해 위에 표시한 ZSM-5와 U-3의 출발조성에서 회전수를 (0~300rpm)까지 변화시켜 실험을 하였다.

2.2. 하동카오린의 특성

실험에 사용한 하동카오린의 X선 회절그림을 Fig. 1에 나타내었다.

하동 카오린의 SiO₂/Al₂O₃ mole비는 2.54이고, 수분은 17.3%를 함유하고 있는 상태를 가지고 있다. SEM사진으로부터 결정의 크기가 10μm 정도의 비교적 긴 원주형과 비정질인 각으로 원형 상태의 물질이 주를 이루고 있는 것을 알 수 있다. X-ray(理學電氣, Caigerflex 2031)의 측정결과, 카오리나이트의 X선 peak(2θ = 12.2, 19.9, 24.8, 38.7)와 하노이사이트(2θ = 34.9, 35.8, 38.3) 및 세리사이트의 X선 회절 peak(2θ = 21.2, 26.5, 27.4)가 공존하고 있음을 알 수 있다.

하동 카오린의 TG-D.T.A(이학전기, TG - DTA 8112H)는 Fig. 2와 같다.

D.T.A 곡선에서는 100~250℃의 흡열 peak와 발열 peak는 나타나지 않았고, 구조중에 존재하고 있는 구조수의 탈수로 인한 온도 480℃에서의 흡열 peak와 v-알루미나 및 무라이트의 생성에 의한 980℃에서의 발열 peak가 관찰되었다. T.G곡선으로부터 전체적인 질량감소는 12.2wt%가 됨을 알 수 있었다.

2.3. 제오라이트 합성장치

합성을 위한 반응장치의 개략도는 Fig. 3과 같다. 이 회전식 반응장치는 온도조절기가 부착되어 있는 원형 전기로 중에 Holder에 의해 고정된 8개의 autoclave을 장착하여 임의의 온도, 회전수가 얻어지게 설계되어 있다.

autoclave는 재질 SUS-314로 내부용량이 약 24ml의

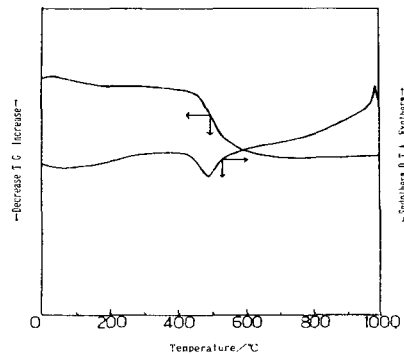


Fig. 2. T.G.-D.T.A. curve of Hadong Kaolin.

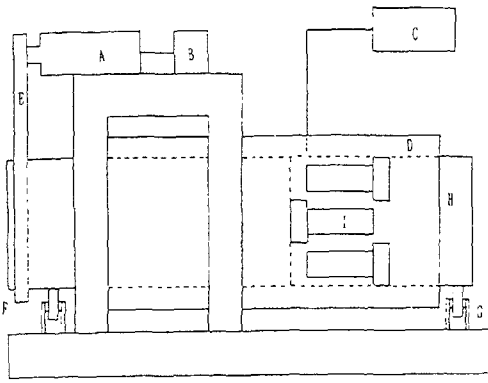


Fig. 3. Schematic diagram of experimental reactor for synthesis.

- A : Motor
 B : Rotation controller
 C : Temperature controller
 D : Electric furnace
 E : Belt
 F : Pulley
 G : Caster
 H : Reactor
 I : Autoclave

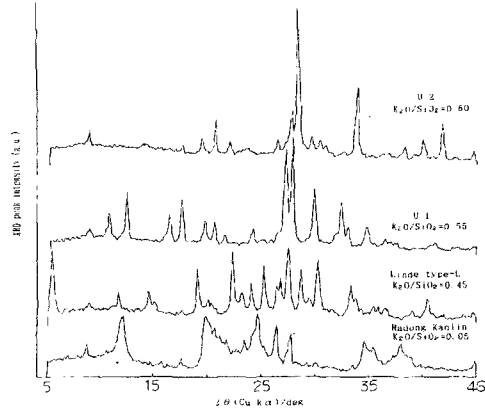
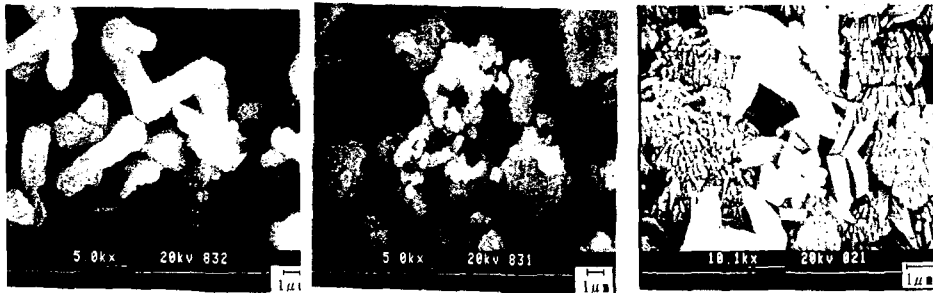


Fig. 4. X-ray diffractograms of products at various K_2O/SiO_2 mole ratio from Hadong Kaolin (water content 95%).
 Reaction time : 24hrs, Temperature : $175^\circ C$, rotation speed : 200rpm



(A) U-1 (B) U-2 (C) Linde type-L

Fig. 5. Scanning electron micrograph of (A) U-1, (B) U-2, (C) Linde type-L.

크기로 제작하였으며, 내부압력에 대한 안전을 위해 테프론 시트를 부착하여 이상압력이 발생하였을 때의 폭발을 방지하게 했다.

2.4. 실험방법

- 1) 24ml의 autoclave의 용적으로부터 물의 양을 15ml로 하고, 이 용적으로부터 임의의 원료 조성에 맞도록 출발물질의 조성을 결정해서 합성을 하였다.
- 2) 합성온도를 $175^\circ C$ 로 조정된 회전식 반응장치내에 autoclave를 넣고 200rpm에서 소정시간 반응시켰다.
- 3) 반응 종료 후에는 수중에서 autoclave를 급냉시켰다.
- 4) 얻어진 생성물은 고-액 분리하고, 여액의 pH가 7 이하가 될 때까지 증류수로 반복해서 세정을 하였다.
- 5) 고형물은 $120^\circ C$ 에서 2hr 건조후 칭량하였다.

6) 얻어진 생성물은 X선 회절장치를 사용하여 결정물의 종류를 규명하였고 생성물의 SiO_2/Al_2O_3 mole 조성은 Seiko사의 형광X선 분석장치 SEA 2010L를 사용하여 측정하였다. 그리고 결정화까지의 과정 등을 조사하기 위하여 여액의 분석을 HITACHI사 Z-61100의 원자흡광 분석장치를 사용하여 측정하였다. 그리고 T.G - D.T.A를 사용하여 발열피크와 흡열피크의 온도범위를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하동 카오린으로부터 제올라이트의 합성

하동 카오린중의 SiO_2/Al_2O_3 mole비가 2.54로 일정하기 때문에 K_2O/SiO_2 mole비를 0.05~0.8까지 변화시켜 수분함량 95%, $175^\circ C$, 합성시간 24시간의 조건에서 수열처리를 하였다. 그 결과 얻어진 결정성생물의 X선 분말회절 그림을 Fig.4에, SEM사진을 Fig.5에 나타내었다.

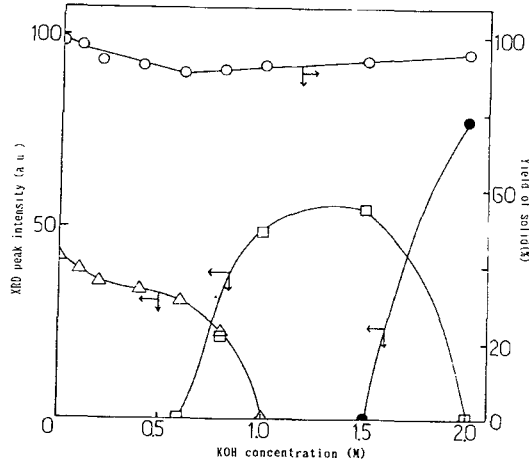


Fig. 6. Crystallization curves and solid product ratio of products formed at various KOH concentration from Hadong Kaolin(water content 95%).

Reaction time : 24hrs, Temperature : 175 °C, rotation speed : 200rpm
 Δ : Kaolin(2θ=12.6), ● : U-2(2θ=28.8), □ : U-6(2θ=30.0), ○ : Yield(%)

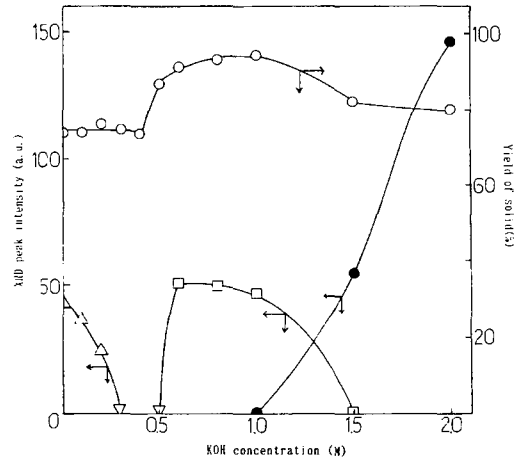


Fig. 7. Crystallization curves and solid product ratio of products formed at various KOH concentration from Hadong Kaolin(water content 98%).

Reaction time : 24hrs, Temperature : 175 °C, rotation speed : 200rpm
 Δ : Kaolin(2θ=12.6), ▽ : Amorphous, ● : U-2(2θ=28.8), □ : U-6(2θ=30.0), ○ : Yield(%)

KOH농도가 낮은 범위에서는 알카리 수열처리를 하여도 하동 카오린의 결정상의 변화는 나타나지 않았지만, K_2O/SiO_2 mole비가 높은 영역에서는 Linde Type L과 현재까지 그 성상이 규명되어있지 않은 U-1과 U-2의 생성을 확인할 수 있었고 입자의 크기는 약 1-5 μm 정도임을 알 수 있었다.

3.2. 하동 카오린으로부터 제올라이트 합성에 있어서 KOH농도 변화의 영향

수분함량을 95%로, 합성시간 24시간에서 원료 혼합물 중의 KOH농도를 변화시켜 KOH농도의 영향에 대하여 검토하였다.

얻어진 결정생성물의 X선 회절 peak강도 및 고체 회수율을 Fig.6에 나타내었다. KOH농도가 0.6M까지는 수열처리하여도 하동카오린 그 자체가 얻어졌지만 0.8M-KOH에서는 카오린과 U-6의 혼합물이 생성되었다. 또한 1.0에서 1.5M까지는 U-6의 단일상이 생성되었지만 2.0M에서는 U-2로 명명한 새로운 물질로 전환됨을 알 수 있었다. KOH농도가 높아짐에 따라 하동카오린의 X선peak강도가 작아지는 것은 하동 카오린이 KOH수열처리에 의해 하동 카오린의 결정구조가 파괴되어지는 것을 알 수 있다. 또한 이 경우는 비정질을 경유하지 않는 특징을 알 수 있었고 고체 회수율은 반응시간의 변화에 따라 거의 일정함을 알 수 있었다.

3.3. 하동 카오린으로부터의 제올라이트의 합성에 있어서 수분함량의 영향

하동 카오린만을 출발물질로 하여 KOH수열처리에 의한 수분함량의 영향에 대하여 검토하였다. 수분함량 95%의 경우는 Fig.6에, 수분함량을 98%로 하여 얻어진 결정생성물의 X선 회절 peak강도 및 고체 회수율은 Fig.7에 나타내었다.

Fig.7에 나타낸 바와 같이 수분함량 98%의 경우, 얻어진 결정생성물의 종류는 수분함량 95%의 경우와 동일한 생성물이 얻어졌다. 그리고 KOH수열처리농도가 높을수록 하동 카오린의 X선 회절 peak강도가 점점 작아지는 것은 수분함량 95%와 동일하였지만 0.3M-KOH에서 비정질상으로 전환되어 0.5M-KOH까지 비정질상을 유지하였고, 이것은 수분함량 95%에서는 비정질상을 경유하지 않는 차이가 있음을 알 수 있었다. 다시 말하면 수분함량95%에서는 비정질상을 경유하지 않았지만 수분함량 98%에서는 비정질상을 경유하여 U-6로 전환 되어짐을 알 수 있었다. 또한 U-6의 생성에 있어서도 수분함량 98%는 수분함량 95%와 달리 0.6-KOH처리로부터 생성되기 시작하여 1.5M-KOH부터는 U-2가 생성되었다

하동카오린만을 출발물질로 하여 KOH수열처리를 하게 되면 NaOH수열처리를 한 경우¹⁰⁾와 동일한

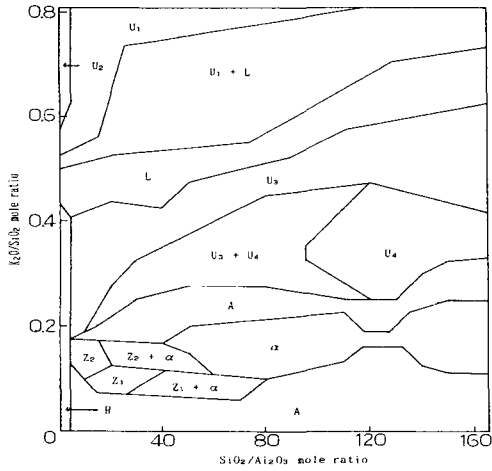


Fig. 8. Formation areas of crystals formed from complex of Kaolin and silica in KOH solution(water content 95%).
 Reaction time : 24hrs, Temperature : 175 °C, rotation speed : 200rpm
 Z₁ : ZSM-5, Z₂ : ZSM-35, L : Linde type-L, α : α-quartz, A : Amorphous, H : Hadong Kaolin, U₁,U₂,U₃,U₄ : Unknown products

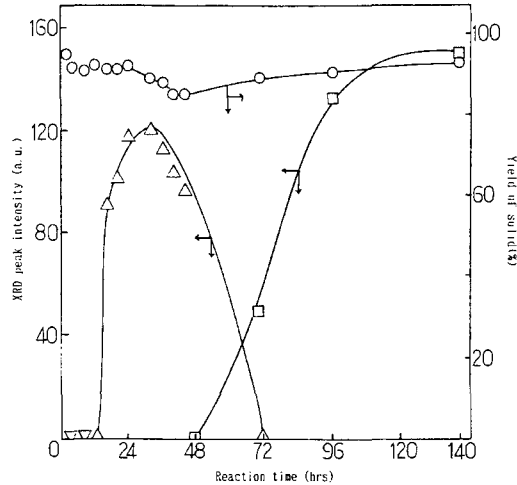


Fig. 9. Crystallization curves and yield of products of ZSM-5 formed from KOH solution(water content 95%).
 Treatment condition : 2K₂O-20SiO₂- Al₂O₃-437H₂O
 Temperature : 175°C, rotation speed : 200rpm ∇ : Amorphous Δ : ZSM-5(2θ =22.9), ○ : Yield(%), □ :α-quartz(2θ=26.4)

결과가 얻어졌는데, 이것은 하동카오린이 알카리에 의해 구조가 파괴되어 비정질로 된 뒤 새로운 생성물이 생성되어지며 알카리종에는 관계없이 수분함량이 중요한 요인이 되어진다는 것을 알 수 있다.

3.4. KOH수열처리에 있어서 비정질 실리카 첨가시의 zeolite의 합성영역

SiO₂/Al₂O₃ mole비가 2.54로 일정한 하동 카오린만을 원료로 한 KOH수열처리에 있어서는 원료혼합물중의 SiO₂/Al₂O₃ mole비의 변화에 의한 영향을 검토하는 것은 불가능 하였다. 따라서 하동 카오린에 비정질실리카를 첨가시켜 원료 혼합물중의 SiO₂/Al₂O₃ mole비와 K₂O/SiO₂ mole비도 함께 변화시키기 위해 비정질 실리카를 첨가시켰을 때의 제올라이트의 합성영역에 대하여 검토하였다. 합성조건은 24hr, 합성온도 175°C, 회전수 200rpm, 수분함량 95%에서 실험을 하였다. 이때에 KOH 수열처리에서 얻어진 결정생성물의 합성 가능영역을 Fig.8에 나타내었다.

생성된 합성 생성물은 비정질, ZSM-5, ZSM-35, α-Quartz, Linde type-L, 그리고 지금까지 동정이 불가능한 물질인 U-1, U-2, U-3, U-4와 그 혼합물들이 생성되었다. ZSM-5 및 ZSM-35의 영역은 SiO₂/Al₂O₃ mole비와 K₂O/SiO₂ mole비가 낮고 대단

한 좁은 범위에서 생성되었다. 또한 ZSM-5와 ZSM-35는 K₂O/SiO₂ mole비에 의해 영역이 조금 틀리지만, SiO₂/Al₂O₃ mole비의 증가에 의해 α-Quartz로 전환되어짐을 알 수 있다. U-3과 U-4는 비정질영역을 경유하여 생성되었고 그 혼재영역을 포함시키면 꽤 넓은 범위에 걸쳐 생성됨을 알 수 있다. 또한 U-1과 U-3의 생성영역사이에 길게 Linde type-L이 생성되었다. U-1과 U-2는 KOH농도가 높고 SiO₂/Al₂O₃ mole비가 낮은 범위에서 생성되었다. 따라서, U-1과 U-2의 생성에는 SiO₂/Al₂O₃ mole비와 K₂O/SiO₂ mole비가 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. U-2를 제외하고는 모든 결정생성물의 생성영역은 횡으로 긴 형태로 되어 있고, 이것은 SiO₂/Al₂O₃ mole비가 생성영역에 영향을 주는 것이 아니라, K₂O/SiO₂ mole비가 결정생성물의 생성영역에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. NaOH수열처리에 의해 얻어진 결정생성물의 생성영역과 비교해보면¹⁰⁾ NaOH수열처리에서 얻어진 Analcime와 Mordenite는 얻어지지 않았지만 ZSM-35, Linde type-L과 다수의 미동정 생성물이 얻어짐을 알 수 있다. 그리고 ZSM-5의 생성영역은 NaOH수열처리의 경우가 KOH수열처리의 경우보다는 넓은 범위에서 얻어지는 차이를 알 수 있다.

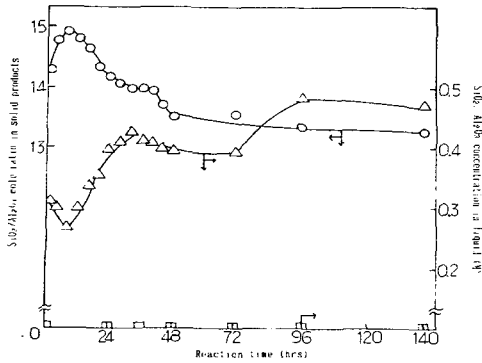


Fig. 10. Comparison of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio in solid phase and mole concentration of Al_2O_3 , SiO_2 dissolved in the liquid phase at various reaction time at ZSM-5 (water content 95%).
 Treatment condition : $2\text{K}_2\text{O} - 20\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 437\text{H}_2\text{O}$
 Temperature : 175°C , rotation speed : 200rpm
 ○ : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio in solid, Δ : SiO_2 of liquid, □ : Al_2O_3 of liquid.

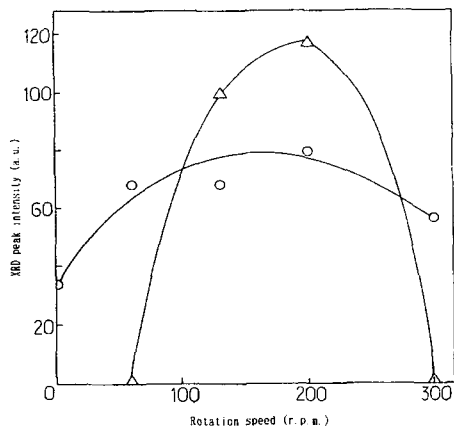


Fig. 12. Change of crystallization curves at various rotation speed by KOH treatment (water content 95%).
 Treatment condition : $2\text{K}_2\text{O} - 20\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 437\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5)
 $2.5\text{K}_2\text{O} - 10\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 256.5\text{H}_2\text{O}$ (U-3)
 Reaction time : 24hrs, Temperature : 175°C , rotation speed : 200rpm
 Δ : ZSM-5 ($2\theta=22.9$), ○ : U-3 ($2\theta=26.7$)

이상으로부터 제올라이트의 생성에는 알카리금속의 종류 및 알카리-실리카의 비가 생성영역에 중요한 영향을 미침을 알 수 있었다.

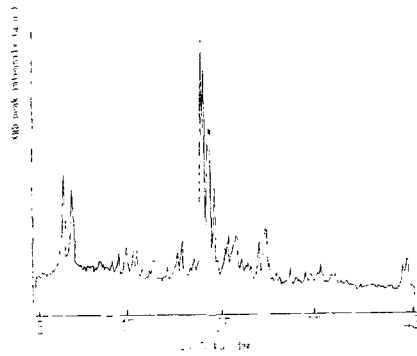


Fig. 11. Scanning electron micrograph and X-ray diffractograms of ZSM-5.
 Treatment condition : $2\text{K}_2\text{O} - 20\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 437\text{H}_2\text{O}$ (water content 95%)
 Reaction time : 24hrs, Temperature : 175°C , rotation speed : 200rpm

3.5. 고silica zeolite 합성에 있어서 합성 시간의 변화

합성 가능영역에서 얻어진 대표적인 결정 생성물 중에 결정화도가 가장 좋은 원료조성을 선택하여 합성시간을 140시간까지 변화시켜 수열처리를 하여 합성시간 변화에 따른 X선 회절 peak 강도, 고체 회수율, 생성물의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole비, 여액중의 SiO_2 , Al_2O_3 농도변화에 대해 검토했다.

출발조성을 $2\text{K}_2\text{O} - 20\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 437\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5)로 하여, 175°C , 수분함량 95%의 조건에서 수열처리에 의해 얻어진 ZSM-5의 X선 회절 peak 강도와 고체 회수율의 변화를 Fig.9에, 생성물의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole비, 여액중의 SiO_2 , Al_2O_3 농도변화를 Fig.10에, 합성시간

24시간에 얻어진 ZSM-5의 X선 분말회절 그림과 SEM사진을 Fig.11에 나타내었다.

ZSM-5는 시간 변화와 함께 α -Quartz로 변화 되어갔다. 또한 ZSM-5가 생성되기 위해 필요한 유도 기간은 약 12시간이었고 그 후 ZSM-5가 생성하기 시작하여 24hr에 최대강도를 나타내었다. 합성시간 72시간부터는 α -Q의 peak 강도가 점점 강하게 됨을 알 수 있다. 고체 회수율은 28시간까지는 거의 일정 하였지만 그 후 조금씩 감소해 α -Quartz가 생성되기 시작되어질 때 다시 증가하였다. 이 경향은 생성물의 실리카-알루미나비, 여액중의 실리카농도에서도 보여 졌다. 특히, 생성물의 실리카-알루미나비는, ZSM-5의 유도 기간동안 크게 나타났으나 그 후 조금씩 감소되어 짐을 알 수 있었다. ZSM-5가 합성된 시간범위에서의 고체상의 실리카-알루미나비가

13.5에서 14.5사이의 값이 얻어짐을 알 수 있었다. 또한 여액중의 실리카농도는 ZSM-5의 결정화 생성 유도 기간중에서는 감소하였으나 결정화도가 좋아 질수록 증가하다가 일정하게 되었다.

그러나, α -Quartz가 생성되기 시작하는 72시간부터는 여액중에 조금씩 실리카농도의 증가가 보여 졌고 알루미늄은 거의 존재하지 않는 것으로부터 ZSM-5의 유도기간에 실리카와 알루미늄성분의 결합에 의해서 비정질로 전환된 생성물로부터 실리카 성분만 용출되어 ZSM-5의 결정이 생성되어지는 것으로 생각되어진다.

3.6. 반응회전수의 영향

KOH수열처리에 있어서 ZSM-5와 U-3가 얻어지는 원료조성을 이용하여 회전수 변화에 한 X선회절 peak강도의 영향에 대하여 검토하였다.

ZSM-5(출발조성을 $2K_2O-20SiO_2-Al_2O_3-437H_2O$)와 U-3($2.5K_2O-10SiO_2-Al_2O_3-256.5H_2O$)에 어서 회전수 변화에 따른 X선 회절peak강도의 변화를 Fig.12에 나타내었다. ZSM-5의 경우, 회전수의 영향이 대단히 크다는 것을 알 수 있고 U-3의 경우는 회전수에 그다지 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나 ZSM-5와 U-3 모두 200rpm에서 최대 피크강도가 얻어지는 것으로 보아 회전수 200rpm이 수열 합성에 최적회전수임을 알 수 있다.

4. 결 론

하동카오린의 KOH수열처리에 의한 제오라이트의 합성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

- 1) 얻어진 결정생성물은 KOH농도가 낮은 범위에서는 수열처리를 하여도 하동 카오린 그 자체는 변환되어지지 않았고 K_2O/SiO_2 mole비가 높아짐에 따라 제오라이트인 Linde type-L과 지금까지 동정이 불가능한 미지의 생성물인 U-1과 U-2가 얻어졌다.
- 2) KOH의 농도의 증가에 의해 하동 카오린으로부터 U-6, U-2로 전환됨을 알 수 있었다.
- 3) 수분함량의 영향에 대해 검토하기 위해 수분함량 95%와 98%에서 비교해 본 결과, 얻어진 결정생성물의 종류는 두 가지 모두 똑같은 생성물이 얻어졌다. 또한 하동 카오린으로부터 U-6로 변환

될 때 여액중의 Al_2O_3 농도가 감소하는 경향도 똑같았으나 98%의 경우는 다시 한번 더 비정질로 전환된 뒤 U-6로 전환되었고, 또한 고체회수율과 생성물의 SiO_2/Al_2O_3 mole비가 높아짐을 알 수 있었다.

- 4) 하동 카오린에 비정질실리카를 첨가하여 KOH 수열처리를 행하면 ZSM-5, ZSM-35, Linde type-L, 미동정생물인 U-1, U-2, U-3, U-4와 그 혼합물등이 생성되었다. 또한 얻어진 제오라이트의 종류는 알카리-실리카비, 다시 말하면 원료 혼합물중의 KOH 농도에 크게 의존하고 있음을 알 수 있었다.
- 5) 합성시간의 변화는 생성물의 종류, X선 회절 peak강도, 고체 회수율, 생성물의 실리카-알루미늄 mole비에 영향을 받았음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) 피어타, 1963, 제오라이트 분자체의 제법, 일본특허(日特公, 昭38-5806).
- 2) 프레드리크, 1965, 결정성 제오라이트 분자체의 제법, 일본특허(日特公, 昭40-5054).
- 3) 松岡正測, 1958, 火山Glassによる faujasite의 合成, Cosmochem. Acta., 17, 1-6.
- 4) Kwon, E. Y. and M. S. Kim, 1977, 한국화학공학회지, 15, 101-107.
- 5) Kim, M. S., 1979, 카오린으로부터 A형 제오라이트의 합성, 19, 87-94.
- 6) Reid, P. I., 1983, Eur. Pat. Appl., 68817.
- 7) Goto, Y. and L. B. Sand, 1985, International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Budapest, 23pp.
- 8) 高崎裕圭, 大石浩則, 長谷川和靖, 1988, 大谷石を原料とする high silica 제오라이트의 合成, 粘土科學會誌, 28, 1-7.
- 9) Takasaki, Y., N. Ishizawa, Y. Namiki, A. Yoshida, T. Shibuya and K. Hasegawa, 1988, 硬石風化物を原料とする ZSM-5의 合成, 日本化學會誌, 31, 321-328.
- 10) 林京天, 高崎裕圭, 遠藤敦, 1997, 韓國産河東카오린의 NaOH水熱處理による 제오라이트의 合成-실리카添加카오린原料の場合, 日本化學會誌, 5, 341-348.