

국산 천연 벤토나이트로부터 제올라이트 A의 합성

심미자* · 김상욱

서울시립대학교 화학공학과, *생명과학과

Synthesis of Zeolite A from Natural Bentonite in Korea

Mi-Ja Shim* and Sang-Wook Kim

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

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

초 록 경북 감포지역에서 산출되는 천연 벤토나이트를 이용하여 제올라이트 A를 합성하기 위해 반응기질의 몰비, 반응온도, 반응시간 등에 따른 최적의 합성조건을 조사하였다. 실리카원은 40% 황산용액으로 처리한 천연 벤토나이트를 사용하였고, 알루미늄원은 NaAlO₂를 합성하여 사용하였다. 반응기질의 몰비는 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O=2:1:1:25와 2:1:1:30이었고, 60°C에서 1시간 묵합 과정을 거친 후 90, 100, 120°C에서 1, 3, 5hr반응시켰다. 제올라이트 A의 최적의 합성조건은 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O=2:1:1:30이고, 90°C에서 3hr 반응시키는 경우였고, 이 조건에서 합성된 제올라이트의 열적 성질은 79.2°C에서 충전수가 증발하였고, 503.0°C에서 결정수가 탈리되었다. 수분의 감소량은 제올라이트 중량비의 5.9%이었다.

Abstract To get optimum synthetic condition of zeolite A made from Kampo natural bentonite, the effects of reactant mole fraction, reaction temperature, and reaction time were studied. The source of silica was 40% -H₂SO₄ treated natural bentonite and that of alumina was synthesized NaAlO₂. The reactant was mixed at the mole ratio of SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O=2:1:1:25 and 2:1:1:30. The mixed reactants were aged at 60°C for 1hr and reacted at 90°C, 100°C and 120°C for 1, 3 and 5hr. The optimum synthetic condition was SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O=2:1:1:30 at 90°C for 3hr and the synthetic zeolite A prepared by this optimum condition showed the dehydration temperature at 79.2°C and lattice transformation at 503.3°C. The weight loss of water was 5.9%.

1. 서 론

1949년 Union Carbide사의 Milton 등에 의해 Linde A라고 하는 A형 제올라이트가 합성된 이래 X형, Y형 제올라이트가 개발되면서 합성 제올라이트 산업이 본격화되었으며, 현재 120여 종류의 합성 제올라이트가 알려져 있다¹⁻³⁾. 이들 광물군은 화학적 조성이 알루미늄-실리케이트와 비슷하지만 독특한 결정구조를 가지고 있기 때문에 석유화학공업에서 촉매반응, cracking 공정, 분리공정, 건조공정 등에 이용되고 있다⁴⁻⁵⁾. 최근에는 환경문제가 중요한 관심사로 대두되면서 제올라이트의 양이온 교환성을 이용하여 산업폐수에 녹아있는 납, 구리, 카드뮴, 아연 등 인체에 치명적인 영향을 미치는 중금속을 제거하고 있다. 또한 기존 합성세제의 builder로 사용되던 STPP

(sodium tripolyphosphate)는 플라크톤의 영양소가 되어 적조현상을 유발하여 내수면의 생태계를 파괴하고 있다. 이를 해결하기 위하여 새로운 합성세제 builder로 이용되는 것이 4A형 제올라이트이다^{9, 10)}. 그리고, 하수처리장에서 폐수의 3차처리시 암모니아-질소의 제거 목적으로 제올라이트가 이용되고 있다. 이와 같이 제올라이트의 수요가 급증하게 됨에 따라 순도가 높고 균질한 천연제올라이트에 대한 탐사와 개발이 활발히 이루어졌으며, 이와 더불어 저품위의 제올라이트 및 규산염 광물을 이용하여 고품위의 제올라이트를 합성하기에 이르렀다.

제올라이트의 합성법은 출발물질의 성격에 따라 크게 순수 화학적 방법(hydrogel method)과 점토법으로 나눌 수 있다¹¹⁻¹⁷⁾. 순수 화학적 방법은 제올라이트의 골격성분을 이루는

(SiO_2)⁴⁻, (AlO_2)⁵⁻의 원료물질로서 sodium silicate, sodium aluminate, silica gel, alumina gel 등을 사용하며, 경제적인 측면에서 점토법에 비해 경쟁력이 뒤떨어진다. 점토법은 저품위 천연 제올라이트, 벤토나이트, 고령토, 장식 등 천연 규산염 광물을 원료물질로 이용하는 방법으로 원료의 구입 용이성, 기존 자원의 활용, 가격의 저렴성, 양질의 제올라이트를 생산할 수 있는 장점이 있다. 그러나 점토광물에 존재하는 산화철 및 불순물을 제거하기 위한 공정이 선행되어야 하는 문제점이 있다.

본 연구에서는 점토법에 의해 A형 제올라이트를 합성하고자 천연 벤토나이트를 황산용액에 의한 전처리 방법으로 벤토나이트 중의 철 성분을 제거한 후 원료물질로 사용하였으며, 기질의 물비, 반응온도, 반응시간을 변화시키면서 제올라이트를 합성하였다.

2. 실험

본 연구에서는 경북 감포지역에서 산출되는 천연 벤토나이트를 규산염 광물로 사용하였고, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH , H_2SO_4 는 덕산약품의 특급시약을 그대로 사용하였다.

2. 1. 실리카원의 제조

벤토나이트를 수세, 건조, 분쇄 등의 전처리한 후 200mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다. 벤토나이트 시료 200g을 40% 황산용액 1kg과 혼합하여 20% 슬러리를 제조하여 삼구 플라스크에 넣고 90°C에서 30hr동안 산처리하였다. 산처리가 끝난 벤토나이트는 진공여과시켜 폐산을 분리한 후 증류수로 수회 수세하였다. 수세한 벤토나이트를 110°C에서 24시간 건조시켜 200mesh 이하로 분쇄하여 실리카원으로 사용하였다.

2. 2. 알루미늄원의 제조

알루미늄원으로 사용되는 NaAlO_2 는 다음과 같은 방법으로 합성하여 사용하였다. 40% 수산화나트륨 용액 300g과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 117g을 삼구 플라스크에 넣고 120°C에서 1시간 동안 합성한 후 60°C까지 서서히 냉각시켰다. 합성물은 60°C 오븐에서 보관 후 사용하였다.

2. 3 제올라이트 A의 합성

산처리한 벤토나이트 시료, 증류수, 수산화나트륨 일정량을 삼구 플라스크에서 혼합하여 60°C에서 5시간 동안 교반시키면서 전처리한

후 제조한 NaAlO_2 를 서서히 가했다. 60°C에서 1시간 동안 묵힘과정을 거친 후 10°C/hr의 속도로 반응온도까지 가열한 후 일정시간 동안 합성하였다. 이때 반응온도는 각각 90°C, 100°C, 120°C이었고, 반응시간은 1hr, 3hr, 5hr이었다. 합성된 제올라이트는 여과한 후 증류수로 중성이 될 때까지 수회 수세하여 110°C에서 건조시켰다. 반응기질의 물비는 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 1 : 25$ 와 $2 : 1 : 1 : 30$ 의 조건으로 합성하였다.

2. 4. 분석

천연 벤토나이트 및 산처리 시료의 화학조성 분석은 KS-L3120 방법에 의하여 분석하였고, X-선 회절분석은 Enraf Nonius FR590형(Netherlands)을 사용하였다. 합성 제올라이트의 결정형태를 살펴보기 위하여 SEM은 ISI-SX-1500(Japan)을 사용하였고, 열적인 성질은 Cahn TG 121(U.S.A)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 천연 벤토나이트와 황산처리 벤토나이트의 X-선 회절분석 결과를 나타내고 있다. 본 연구에 사용된 천연 벤토나이트는 몬모릴로나이트가 주 구성광물을 이루고 있으며 석영과 장석이 부 구성광물을 이루고 있음을 알 수 있다. 이 벤토나이트를 황산으로 처리하면 석영과 장석의 특성피크는 약간 감소하는 반면 몬모릴로나이트의 특성피크는 사라짐을 볼 수 있다. 몬모릴로나이트의 결정구조는 두개의 Si 사면체층 사이에 한개의 Al 팔면체층이 끼여있는 층상 규산염 광물이기 때문에 결정구조를 이루는 Al 성분이 산에 의해 쉽게 용출되어 나온다. 따라서 몬모릴로나이트의 결정구조가 파괴되고 이로 인해 그 특성피크가 사라지는 것이다. 황산처리에 따른 Al 성분의 용출을 확인하기 위하여 화학조성 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 산처리하지 않은 벤토나이트의 화학조성은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 3.1이고 격자내의 음전하를 보상하기 위하여 층간에 Ca^{2+} , K^+ 등의 양이온이 존재함으로써 전기적으로 안정한 상태를 이루고 있다. 또한 천연 규산염 광물의 백색도에 가장 큰 영향을 미치는 Fe_2O_3 성분도 상당량 존재함을 알 수 있다. 이 벤토나이트를 산처리하면 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 27.1로 대부분의 알루미늄 성분

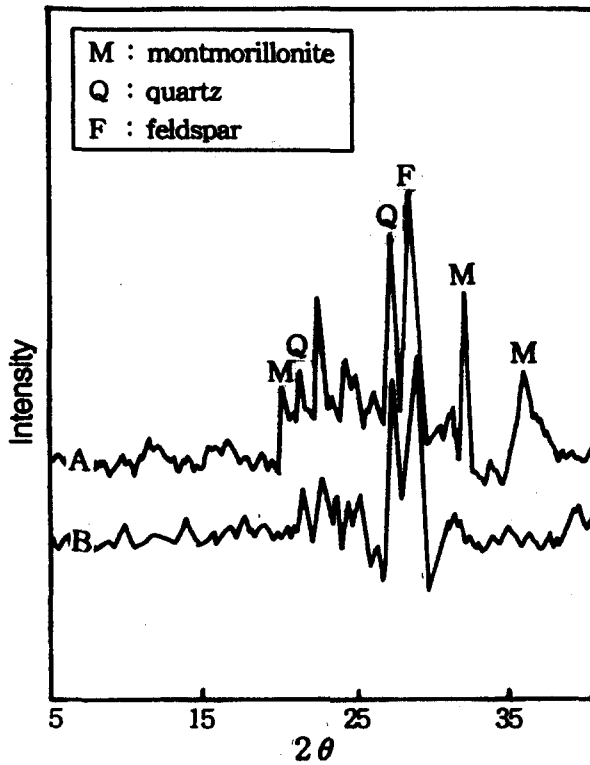


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural bentonite (A) and 40% H_2SO_4 treated bentonite(B).

이 용출됐으며, Fe_2O_3 와 금속 산화물도 대부분 제거됐다. 잔류 알루미늄 성분과 Fe_2O_3 는 제올라이트의 합성과정에서 NaOH용액에 의해 다시 용출될 것이기 때문에 황산처리 벤토나이트는 실리카원으로 사용될 수 있다.

제올라이트의 합성시 결정성장에 영향을 미치는 주요 인자는 기질의 농도, 반응온도, 반응시간, 및 NaOH의 농도 등이 중요한 변수로 작용하며, 이들 변수 중 한 요인만 바뀌어도 결정형태가 불량하거나 다른 형태의 제올라이트로 전환된다. Fig. 2는 반응기질의 몰비가 $SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : H_2O = 2 : 1 : 1 : 30$ 이 되도록 실리카원, 알루미늄원 및 NaOH 수용액을 혼합하여 1시간 동안 묵침과정을 거친 후 $90^\circ C$ 에서 서로 다른 시간동안 합성한 제올라이트의 X-선 회절패턴을 나타내고 있다. X-선 회절패턴을 ASTM CARD 11-590에 의해 비교한 결과 A형 제올라이트의 특성피크가 $8.71^\circ, 12.3^\circ, 29.9^\circ$ 에 나타났으며, 반응시간이 3시간일 경우 피크의 강도가 가장 잘 나타나 있다. 그러나 반응시간이 5시간일 경우 특성피크가 감소하였다. 이는 제올라이트가 산, 알칼리, 고열, 수열에 의해 알루미늄 성분이 결정으로부터 용출된다는 보고가 있듯이 합성된

Table 1. Chemical Composition of Natural Bentonite and 40% H_2SO_4 Treated Bentonite.

(wt %)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ig. loss
Untreated Bentonite	64.91	20.70	3.09	3.56	0.32	3.01	0.25	4.16
H_2SO_4 Treated Bentonite	92.03	3.74	0.44	0.61	0.06	1.03	0.07	2.02

제올라이트 결정이 장시간 수열에 노출됨으로써 결정이 파괴되었기 때문이다. 이와같은 현상은 Fig. 3의 SEM 사진과도 잘 일치하고 있다. 반응시간이 3시간일 경우 뚜렷한 결정구조를 가지며, 5시간 합성한 경우에는 결정구조가 많이 파괴된 것을 볼 수 있다. 본 고에서는 나타내지 않았지만 반응온도가 $100^\circ C, 120^\circ C$ 일 때 X-선 회절패턴 및 SEM 사진을 보면 A형 제올라이트의 결정구조가 확인되지 않았다. 이는 A형 제올라이트가 비교적 저온에서 합성된다는 보고와 잘 일치된다.

Fig. 4는 반응기질의 몰비가 제올라이트의 합성에 미치는 영향을 나타내는 X-선 회절패턴이다. 반응기질의 몰비가 $SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : H_2O = 2 : 1 : 1 : 30$ 인 경우 A형 제올라이트의 특성피크를 보이는 반면 $SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : H_2O = 2 : 1 : 1 : 25$ 인 경우에는 A형 제올라이트의 특성피크가 약해지고 14° 와 24° 부근에서 Hydroxy Sodalite의 특성피크가 새로이 나타나고 있다. 또한 Fig. 3(B)에서 뚜렷한 결정구조를 가졌던 A형 제올라이트의 결정구조가 Fig. 5에서는 많이 파괴된 것을 볼 수 있다.

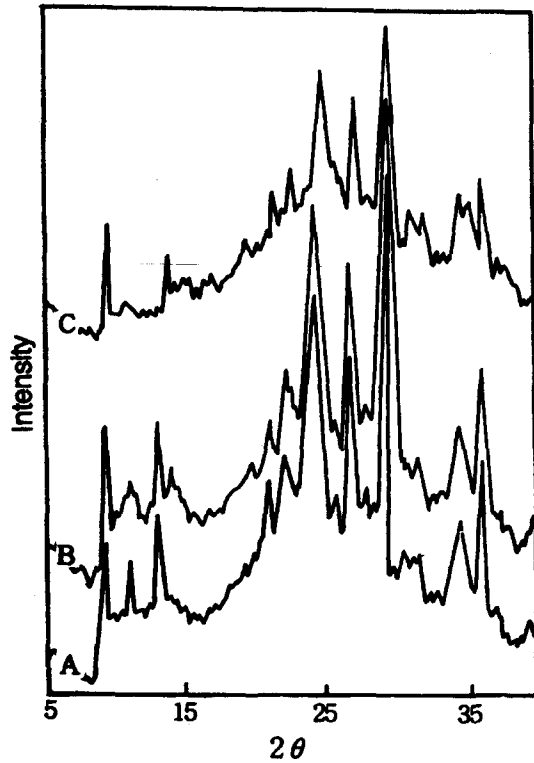


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of zeolites synthesized at 90°C at the ratio of $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 1 : 30$.

Reaction time : (A) 1hr, (B) 3hr, (C) 5hr

이는 A형 제올라이트가 파괴되면서 새로운 형태의 결정구조를 가지는 Hydroxy Sodalite로 전환되는 것을 의미한다. A형 제올라이트와 Hydroxy Sodalite는 둘다 모서리가 잘린 정팔면체의 sodalite cage로 이루어져 있으나 연결방법이 서로 다르다. A형 제올라이트는 sodalite cage들을 육면체 고리가 연결해 주는 3차원적 망상구조를 가지는 반면, Hydroxy Sodalite는 sodalite cage들의 사각형면이 공유되는 형태이기 때문에 아주 조밀한 구조를 가진다. 이러한 구조적 차이로 인해 양이온 교환능, 경도, 흡착능 등 여러가지 물성이 달라지게 되므로 A형 제올라이트의 순도 및 수율을 높이기 위한 최적조건을 찾을 필요성이 있으며, 본 연구에서는 반응기질의 몰비가 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 1 : 30$ 이고 90°C에서 3시간 반응시킬 경우가 A형 제올라이트를 합성하기에 가장 알맞은 조건임을 알았다. 합성된 제올라이트는 촉매, 건조제, 세제용

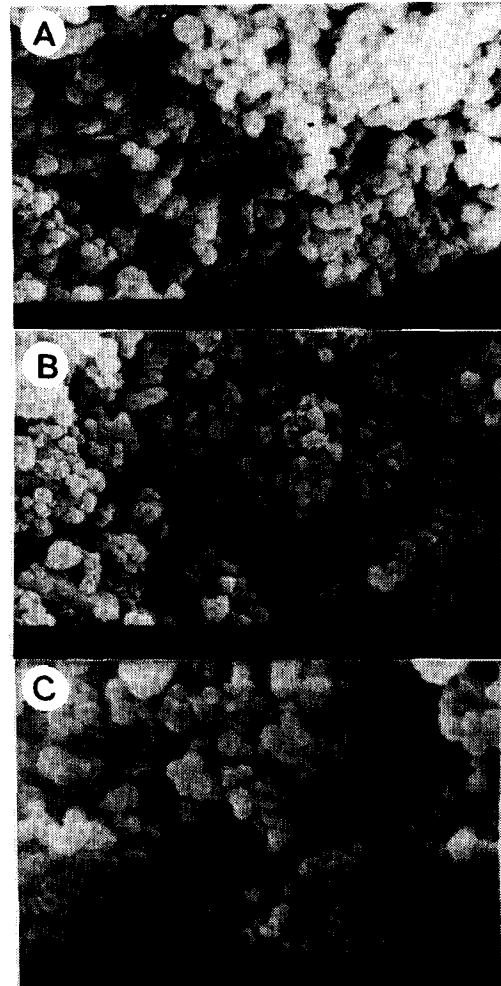


Fig. 3. SEM of zeolites synthesized at 90°C at the ratio of $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 1 : 30$.

Reaction time : (A) 1hr, (B) 3hr, (C) 5hr

builder 등으로 사용되기 위해서는 고온에서 활성처리 및 건조과정을 거쳐야 하기 때문에 열에 대한 안정성을 확인하는 것은 필수적이다. Fig. 6은 가장 알맞은 합성조건에서 합성된 A형 제올라이트의 열적성질을 나타내고 있다. TG 곡선에서 중량감소는 제올라이트 중량의 5.9%를 나타내며, 이때 중량감소의 주요인이 되는 물질은 제올라이트의 세공내에 존재하는 층간수와 결정에 화학결합되어 있는 결정수이다. 이중 층간수가 대부분을 차지하며 500°C 정도까지는 중량의 감소가 있지만 500°C 정도 이상에서는 중량의 변화가 거의 없다. 이것은 DTA 곡선과도 잘 일치되는 결과이다. 72.9°C에서 층간수의 증발에 따른 흡열피크가 최대로 나타났으며, 500°C 정도까지

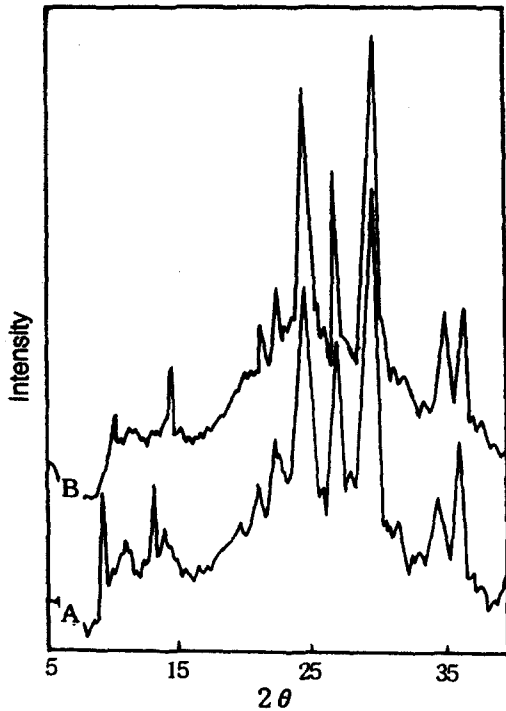


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of zeolites synthesized at 90°C for 3hr. (A) SiO₂ : Al₂O₃ : Na₂O : H₂O=2 : 1 : 1 : 30 (B) SiO₂ : Al₂O₃ : Na₂O : H₂O=2 : 1 : 1 : 25



Fig. 5. SEM of zeolite synthesized at 90°C for 3hr at the ratio of SiO₂ : Al₂O₃ : Na₂O : H₂O=2 : 1 : 1 : 25.

계속되고 있다. 503.0°C에서는 결정수의 탈리에 따른 발열피크가 약하게 나타나고 있다. 따라서, 본 연구에서 합성된 제올라이트 A는 500°C보다 낮은 온도에서 건조 및 활성화시켜야 한다.

4. 결 론

경북 감포지역에서 산출되는 벤토나이트를

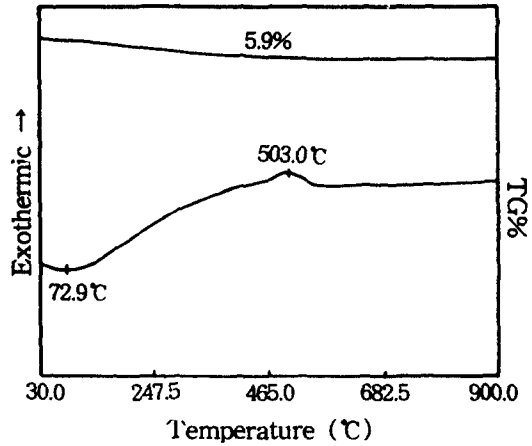


Fig. 6. DTA and TG curves of synthetic zeolite synthesized at 90°C for 3hr at the ratio of SiO₂ : Al₂O₃ : Na₂O : H₂O=2 : 1 : 1 : 30.

이용하여 제올라이트 A를 합성한 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구에 사용된 천연 벤토나이트는 몬모릴로나이트가 주 구성광물이며 석영과 장석이 부 구성광물을 이루고 있으며, 황산처리에 의해 몬모릴로나이트의 결정구조가 파괴되면서 Al 성분, Fe₂O₃, 금속 산화물 등이 제거되었다.

2. 반응기질의 몰비가 SiO₂ : Al₂O₃ : Na₂O : H₂O=2 : 1 : 1 : 30이고 90°C에서 3시간 반응시킬 경우가 A형 제올라이트를 합성하기에 가장 알맞은 조건임을 알았다.

3. 반응기질의 몰비가 SiO₂ : Al₂O₃ : Na₂O : H₂O=2 : 1 : 1 : 25인 경우 A형 제올라이트가 Hydroxy Sodalite로 전환되었다.

4. 최적의 조건에서 합성된 제올라이트 A의 DTA 분석에서 총간수의 증발은 79.2°C에서 가장 많이 증발하였고, 결정수는 503.0°C에서 탈리하였다. TG 분석에서 수분의 감소량은 제올라이트 중량의 5.9%이었다.

감 사

이 연구는 선경그룹의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

References

1. A. Dyer, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, (1988)

2. R. S. Atkins, *Hydrocarbon Proc.*, **49**, 132 (1970)
3. R. Szostak, *Molecular Sieves—Principles of Synthesis and Identification*, VNR Company, (1989)
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. H. K. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 49(1995)
6. J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **5**, 1024(1994)
7. H. S. Sherry, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1158 (1966)
8. R. M. Dessau and R. B. LaPierre, *J. Catal.*, **78**, 136(1982)
9. J. A. Kostinko, *Intrazeolite Chemistry*, ACS (1983)
10. 富永博夫, *化學工業*, **11**, 25(1983)
11. R. M. Barrer, *Hydrothermal chemistry of Zeolites*, Academic Press (1982)
12. D. W. Breck, *Zeolite molecular sieve*, John Wiley & Son (1974)
13. P. J. Grobet et al, *Innovation in zeolite materials science*, Elsevier (1988)
14. M. L. Occelli and H. E. Robson, *Zeolite Synthesis*, ACS (1989)
15. 提和男, *化學工業*, **11**, 32(1983)
16. 八鳥健明, *化學工業*, **11**, 54(1983)
17. H. G. Smolka and M. J. Schwuger, *Colloid Polymer Sci.*, **256**, 270(1978)