

광산 용출에 의한 Builder 급 Zeolite 점토 합성법

서정권 · 정필조

한국화학 연구소

(1988년 5월 27일 접수)

Improved Clay Process for Builder-grade Zeolite Synthesis by Acidic Benification

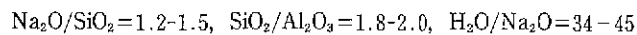
Jeong-Kwon Suh and Paul-Joe Chong

Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received May 27, 1988)

요 약

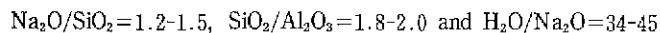
한국산 halloysite를 열황산으로 처리하여 산가용성 물질을 제거하고, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole 비가 10 전후의 황성 고규산 aluminosilicate를 잔사로 얻었다. 이 잔사를 실온에서 수산화나트륨에 용해시켜 규산 나트륨 용액을 제조하여 zeolite 합성 원료로 사용하였다. 4A형 zeolite를 제조하기 위하여 적당한 Al 원을 추가하였으며, 이때 반응물 mole조성비는



가 되게 조정하였다. 노화시간과 숙성온도를 제어함으로써 힘성세제 builder용으로 최적의 입도 분포를 갖게 하였다. 본법으로 합성한 zeolite 4A는 정제점토법 제품에 비하여 calcium ion 교환능, 백색도 및 입도 분포가 우수하였으며, 별도의 원광 정제나 소성 처리를 필요치 않았다.

ABSTRACT

From leaching of Korean native halloysite with hot sulfuric acid, active species of siliceous aluminosilicate are obtained as residue, which gives the mole ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 and substantially removes most acid-soluble impurities. By dissolving the residue in sodium hydroxide at an ambient temperature sodium silicate solution is prepared, this is used for zeolite synthesis as one of starting materials. In order to prepare zeolite Type 4A therefrom, addition of a proper aluminum source is made so that the composition of the reactant materials may be of the following mole ratios:



By careful control of ageing time and temperature, subsequent crystal growth is induced into microfine zeolite 4A, which gives optimum particle size distribution being suitable for detergent builder. The zeolite products thus obtained are highly competitive with those from the use of the refined clay in comparison of their calcium

exchange capacity, whiteness and particle size distribution. The present method shows a marginal advantage over the existing procedures requiring neither separate purification nor calcinating otherwise necessary for the raw clay ores in use.

1. 서 론

Zeolite는 결정학적 특이성때문에 다양한 기능을 갖고 있으며, 촉매, Ion 교환제, 흡착제 등으로 용도가 확대되고 있는 산업 소재중의 하나이다¹⁾. 특히 zeolite 4A는 calcium ion 교환능이 우수하고 무해 무독하여 무공해 무인합성세제의 경수 연화제로서 널리 활용되고 있다. 종래에는 sodium tripolyphosphate(STPP)가 세제 builder로 사용되었으나, 세정후 인산염 폐수가 하천이나 호수에 유입되어 부영양화(eutrophication)에 의한 적조현상을 일으키는 주요 원인으로 밝혀지면서 특히 대도시나 내륙지방의 수자원 보호를 위하여 사용이 규제되고 있다.²⁾ 이러한 zeolite 합성법으로 점토법³⁻⁸⁾과 수성교질법⁹⁻¹¹⁾을 대표적으로 들 수 있다. 점토법의 경우 종래에는 점토 원광을 정제 소성시켜 alkali와 반응성이 높은 활성형으로 전환후 zeolite 합성원으로 사용하였다. 그러나 세제 builder급 zeolite처럼 제품의 순도, 입도 및 착색이 문제되는 경우 거의 실용화되지 못하고 있는 방법이다. 점토법의 이러한 결점을 개선하려는 연구가 많이 시도되었다.¹²⁻¹⁶⁾ 같은 맥락에서, 본 연구에서는 국내 매장량이 풍부한 고품토(halloysite)자원을 zeolite 합성원료로 활용하고자 했으며, 특히 저품위 유흥자원의 가용화를 기하고자 하였다.

본 연구에서는 원광중에 협잡된 산 가용성 이물질 예, Fe, Ca, Mg, Ti를 우선 열황산 처리에 의해 제거시키고, SiO₂/Al₂O₃ mole 비가 10 ± 2 인 활성 교규산 aluminosilicate 잔사(이하 산처리 잔사라고 약칭)를 회수하였다. 이를 다시 실온에서 일정시간 수산화 나트륨과 반응시켜 불용성 잔사를 여과 제거하고 규산나트륨을 여액으로 분리하여 고순도 zeolite 제조원으로 사용하였다. 본법의 실예로 세제 builder급 zeolite 4A 합성을 시도했으며, 이때 필요한 Al 원을 alumin 산 나트륨의 추가로 충당하였다. 본법에 의한 4A 제품은 품질면에서 시판품과 동등하거나 오히려 우수하였으며 종래 점토법에 비하여 동력소모가 적고 원광등급에 무관하게 균질한 물성의 제품을 얻을 수 있는 것이 장점이다. 한편 전술한 산용출 여액으로부터 Al 원을 회수하여 zeolite 합성에 충당할수도 있으나, 이에 대하여는 별도로 보고하고자 한다.

2. 실험

2-1. 원 료

본 연구에서는 하동산 도색 원광과 산청산 백색 원광을 halloysite 시료로 사용했으며 그 대표적인 화학 조성은 Table 1, X-선 회절도는 Fig.1, 가열 중량 분석 결과는 Fig.2에 나타내었다. 점토 원광은 풍건후 ball mill에서

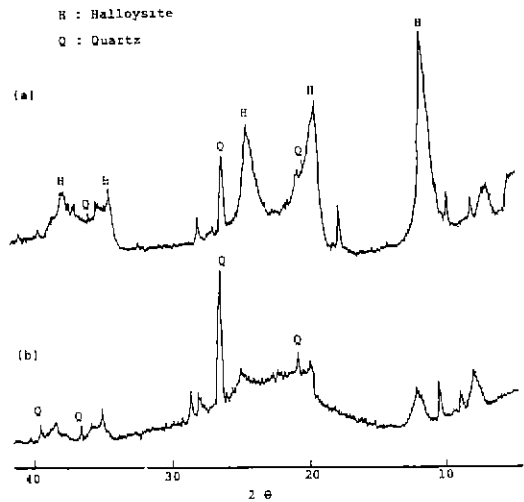


Fig.1. X-ray diffraction patterns. (a) Halloysite (b) Acid leached residue

Table 1. Elemental Analysis for Korean Halloysite. (wt %)

Material Component	White (Sanchong)	Red (Hadong)
SiO ₂	48.0 - 53.2	44.6 - 47.0
Al ₂ O ₃	35.0 - 36.5	34.8 - 30.0
Fe ₂ O ₃	1.0 - 2.0	1.5 - 3.1
CaO	0.6 - 1.3	0.1 - 0.9
MgO	0.3 - 0.5	0.1 - 0.3
Na ₂ O	0.2 - 0.4	0.1 - 0.4
K ₂ O	0.2 - 0.5	0.3 - 0.5
TiO ₂	0.1 - 0.6	0.1 - 0.3
L.O.I.	8.6 - 13.6	13.1 - 13.4

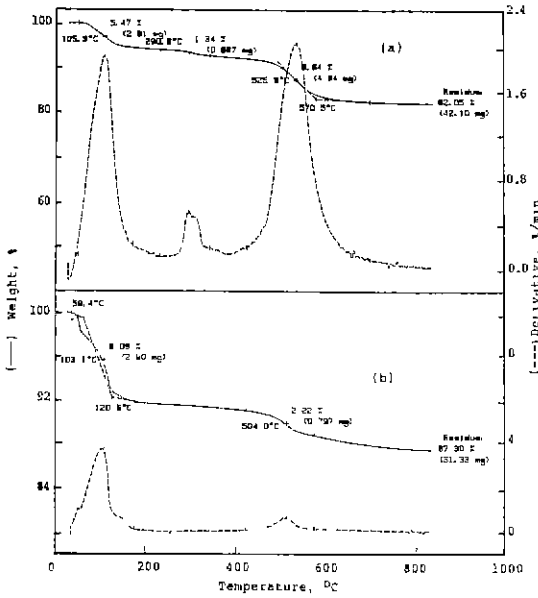


Fig. 2. Thermal analysis.
 — TGA Curve, - - - DTG Curve
 (a) Halloysite (b) Acid leached residue

과해시켜 KS규격 A5101 표준체 No 30으로 사별하여 분말상으로 사용하였다. 그 밖에 모든 시약은 KS규격 이상의 순도를 갖는 시판품을 별도의 정제없이 사용하였다.

2-2. 광산 용출

산용출 실험은 환류 냉각기와 온도계가 부착된 1l 둥근 flask에 일정농도의 황산 용액을 넣고 교반하며 원광 분말을 가하여 분산시켰다. 초기에는 발열반응이 일어나 급격한 온도 상승으로 인한 bumping 현상이 수반될수 있으므로 주의할 요하였으며 반응온도를 120°C로 유지시켰다. 산용출이 끝난후 고점질의 반응물에 등량 용적의 물을 가하여 70-80°C로 냉각후 여과하였다. 잔사분은 SO₄²⁻ion이 없어질때까지 수세하고 (* BaSO₄ 침전으로 검출) 105±5°C에서 3시간 건조하여 활성고규산 aluminosilicate를 잔사로 얻었다.

2-3. 활성 silica 용출

전술한 방법으로 얻은 산처리 잔사를 일정 농도의 수산화나트륨 수용액에 서서히 가하며 교반하여 가용성분을 용출시켰다. 갑압 여과하여 불용성 잔사와 중금속 수산화물을 제거하고 미량의 alumina 분을 함유하는 규산나트륨 용액을 얻었다. 회수된 액을 상온에서 수일간 방치하여 sodium aluminosilicate를 형성시킨 다음 zeolite-4A 합

성원으로 사용하였다.

2-4. Zeolite-4A 합성

전처리한 규산나트륨 용액을 homogenizer에 넣고 7500-10,000rpm으로 교반하며 alumin산 나트륨 수용액을 적가하여 hydrogelation시켰다. Zeolite-4A 합성시 반응물은 다음과 같은 mole 조성비를 갖게하였다. 즉,

$$SiO_2/Al_2O_3 = 1.8 - 2.0$$

$$Na_2O/SiO_2 = 1.2 - 1.5$$

$$H_2O/Na_2O = 34.0 - 45.0$$

생성된 hydrogel은 밀폐 반응기에 옮겨 30-40°C 일정시간 노화후 항온조에서 zeolite 결정으로 육성시켰다. 숙성이 끝난 slurry 상의 제품은 여과하여 cake로 분리하고 pH10.5의 수산화나트륨 수용액으로 세척-건조시킨 것을 4A 시료로 사용하였다.

2-5. 물성분석

Halloysite 원광, 산처리 잔사, 규산나트륨 용액 및 zeolite-4A 시료들에 대한 물성 평가는 다음과 같은 방법으로 수행하였다.

가. X-선 회절분석

X-선 회절분석 장치는 Philips제 TW-140 model을 사용하였으며 실험조건은 CuKα(Ni filter), 40KV 20 mA, Scanning speed 0.03°/sec, Full scale count 5000 cps/sec 및 Slit 1/2°-1/2°-0.2mm 였다.

나. 전자 현미경 관찰

Zeolite 제품의 입자 형태와 크기를 관찰하기 위하여 Akis이 제 DS-130 model의 주사식 전자 현미경을 사용하였다.

다. 입도 분포 측정

분말 시료 3g을 증류수 100ml에 가하여 교반시키며 sodium hexametaphosphate 0.5g을 분산제로 첨가하였다. 충분시간 교반후 분산 시료의 입도 분포는 Micromeritics 제, Sedigraph model 5000으로 측정하였다.

라. 백색도

분말 시료의 백색도 측정에 Color difference meter Denshok 제 model 80을 사용하였다. 측정은 우선 검색부에 표준판을 대고 기준값(X=94.5, Y=92.6, Z=111.8)으로 맞추고 난후, 시료2-3g을 투명 cell에 담은 것을 대신 넣고 비교 관찰하였다.

마. Ca²⁺ion 교환능(Calcium ion exchange capacity, C.E.C.)

Zeolite 4A 시료 일정량을 105±5°C 에서 3시간 건조시킨 후 Ca(NO₃)₂ 포화 수용액 항습기에 보관하였다. 실온에서 충분한 시간동안 함량이 되게한 후, 시료 0.50g 을 정확히 평량하여 ASTM D511 규격에 준하여 EDTA 적정을 행하고 계산에 의하여 calcium ion 교환능을 구하였다.¹⁷⁾

마. 비표면적

분말 시료의 비표면적은 BET 장치 (Micromeritics 제 Model Accusorb 2100E)에 의해 질소 흡착법으로 측정하였다. 시료는 모두 573K 에서 충분한 시간동안 degassing 하여 활성화시켰다. 흡착 실험은 액체 질소의 비점(77.4 K)에서 수행하였고, 흡착질 (N₂ gas)은 시판 고순도품 (99.9% 이상)으로 분자체 흡착관을 통과시켜 사용하였다. 비표면적은 질소 분자 1개의 단분자층 피복 면적을 16.2Å²으로 가정하여 추정하였다.

사. 가열 중량 분석

가열 중량 분석(TGA)은 Du Pont 제 Model 1090 열분석 장치를 사용하였으며, 시료를 실온에서부터 800°C 까지 20°C/min 속도로 가열하며 중량 감소를 관찰하였다.

아. 화학조성

시료의 원소 조성은 AOAC 규격¹⁸⁾에 준하여 중량 분석하였고 사용한 원자 흡광 광도계는 Perkin Elmer 제 Model 603이었다.

3. 결과 및 관찰

3-1. 본법의 특징

Kaolin 군 광물은 Si 가 산소와 결합한 4면체 구조와 Al

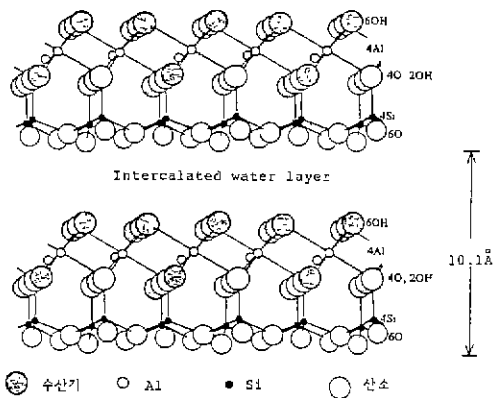


Fig.3. Layered lattice structure of hydrated halloysite - model.

이 산소 또는 OH 와 결합한 8면체 구조가 서로 연결하여 layered structure 를 이루고 있다. 이러한 Si 층과 Al 층은 격자 배열방법에 따라 kaolinite, halloysite, anauxite, dickite, endellite 등의 광종으로 구분된다¹⁹⁾. Layer 사이에 2개의 물분자가 수소교를 형성하며 intercalation 되고 있을때 이상적인 수화상태의 halloysite 구조가 되며, 이때 층간거리(interlayer distance)는 10.1Å으로서 kaolinite 7.2Å보다 길다(Fig.3). 한편 천연산 원광에 협잡된 Fe³⁺, Ca²⁺ 등은 본래의 결정성에 큰 변화없이 쉽게 격자 층 6배위 Al 원소 일부와 치환할수 있다. 따라서 소성에 의한 원광 활성화에서 intercalated H₂O 의 이탈로 결정성의 붕괴를 가져오나 협잡 ion 은 그냥 부착 상태로 남아 있게 된다. 활성화 원광의 Si-O 층에 대한 alkali 침식도(용해도)는 Al 이나 Fe 함량이 많을수록 낮아진다고 알려져 있다¹⁶⁾. 따라서 원광의 활성화는 소성하는 것보다 산처리 용출하는 것이 더 효과적일 것이며, alkali 공격에 의한 silicate 형성도 보다 쉽게 일어날수 있다. 이점에 착안하여 본 연구에서는 halloysite 로부터 zeolite 합성을 시도하였다. Clay 가 zeolite 로 전환하려면 활성화 Clay 는 alkali 용액중에서 octahedral Al 이 tetrahedral Al 으로 바뀌어지고 tetrahedral Si 와 제결합하여 새로운 zeolite

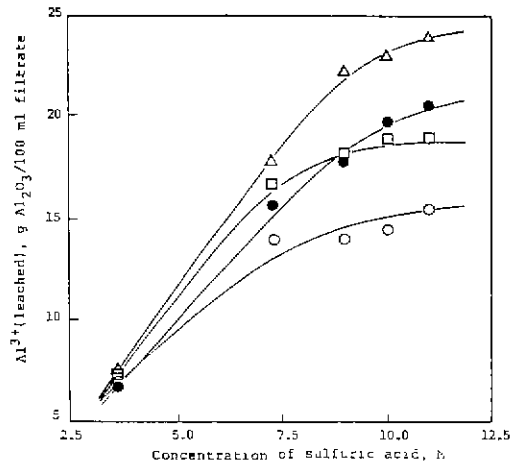


Fig.4. Al³⁺ leaching amount with respect to sulfuric acid concentration and halloysite content of slurry.

Leaching Conditions ; Temp : 120°C, Time : 1h, Pressure 1 atm
Slurry composition(w/v%) ; Δ 110(Red), □ 90(Red), ○ 70(Red), ● 110(White)

matrix를 형성해야 한다. 광산 용출법은 원광중의 산가 용성 중금속 ion은 물론 유기착색 물질까지도 제거할수 있어 제품의 순도는 현저히 향상된다. 본법에 의하면 원광은 별도 정제 없이도 zeolite 합성원료로 사용할 수 있으며 특히 국산 halloysite 자원을 색도나 등급에 관계없이 사용할수 있었다.

이상으로부터 본법의 특징을 요약하면,

(1) Halloysite를 광산 용출시켜 산가용성 물질에, Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 를 용출시키고 산처리 잔사를 얻는다.

(2) 산처리 잔사를 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 규산나트륨 용액을 얻는다. 이때 잔사에 남아 있던 alkali 가용성분 중 Al분은 SiO_2 와 결합하여 seed(구조미상)를 형성하고 중금속 불순물은 수산화물 침전으로 다시 제거되므로(예, $Fe^{3+}OH$, $Fe(OH)_3$) 제품의 순도를 크게 향상시킬 수 있다.¹²⁾

(3) Zeolite 4A 결정화가 끝난 후 모액으로 분리된 여액은 약 2N의 수산화나트륨을 함유하고 있다. 이 여액을 별도의 농축과정 없이 규산염 용출에 순환 사용함으로써 본법의 경제성을 제고시킬수 있다.

3-2. 광산 용출

원광시료를 열황산으로 처리시 Al 용출량을 광산농도와 원광 투입량에 따라 조사하였다. 도색 및 백색 원광에 대한 산용출 결과를 Fig. 4에 표시하였다. 낮은 산농도에서는 Al 용출량이 원광 함량에 거의 무관하였으나, 산농도가 높아질수록 원광 함량에 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 그리고 같은 실험조건하에서는 백색광보다 도색광으로부터 더 많은 Al이 용출되었다. 이는 원광의 풍화나 매장상태와 관계되는 것이라 사려된다. 즉, 도색광은 백색광에 비하여 비교적 지표층에서 산출되고 있으므로 모암의 풍화가 더 진전되어 결정도가 낮고, 강석이나 석영 계통의 사분함량도 적기 때문에 산 공격을 쉽게 받을 것이다. 한편 Fe 용출에서도 비슷한 경향을 보였다. Fig. 5에 보인바와 같이 도색원광으로부터 Fe 용출은 산농도가 높아질수록 큰폭으로 증가했으나 백색원광의 경우 완만한 증가를 보였다. 한편 Fig. 6에 용출 시간에 따른 Al 용출량 변화를 보였다. 용출량은 1시간까지 큰폭으로 증가했으나 그 이후에는 완만하였다.

Halloysite 원광과 산처리 잔사의 가열 중량 분석결과 (Fig. 2)를 보면 원광은 500°C 부근에서 9.6%의 중량 감

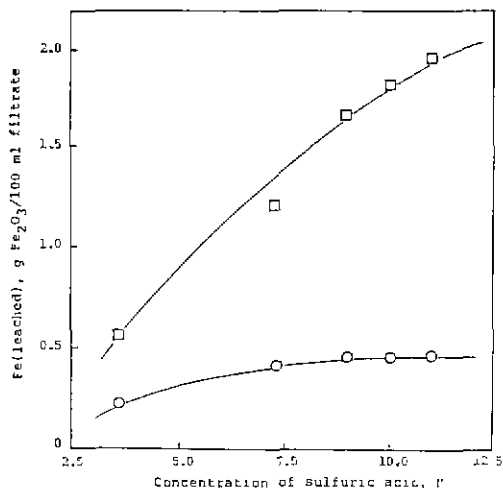


Fig. 5. Fe leaching amount due to sulfuric acid concentration.
Conditions ; Temp 120°C, Time ; 1h
Pressure : 1 atm,
Slurry composition(w/v%) ; □ 90(Red),
○ 90(White).

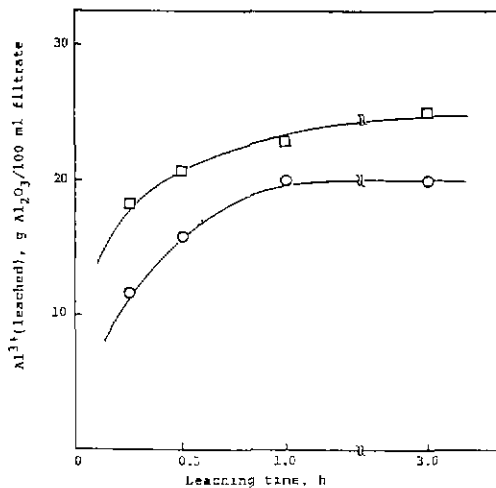


Fig. 6. Al^{3+} leaching amount due to sulfuric acid leaching time.
Leaching conditions ; Temp : 120°C
Concentration : 9 M, Pressure : 1 atm
Slurry composition(w/v%) ; □ 110(Red),
○ 110(White).

소를 보이는 반면 산처리 잔사는 같은 온도에서 2.2% 감소하였다. 즉 두수치의 차는 산에 의하여 붕괴된 aluminosilicate 층으로부터 이탈한 결합수 양에 해당된다. 따라서 산처리에 의해 대부분의 결정구조는 상실됐다고 해석할 수 있다. 이러한 점은 두시료의 X-선 회절도와도 일치되고 있다(Fig.1). 산처리 잔사의 회절도를 원광과 비교할때 결정성이 현저히 낮으며, halloysite의 특성 peak가 대부분 소실되거나 둔화되고, α -Quartz 특성 peak만 남아 있었다. 화학조성 및 가열중량 분석 결과로부터 halloysite 원광과 산처리 잔사의 대표적인 시성식을 보면 Table 2와 같다. 표에서 알수 있는 것처럼 halloysite 원광의 결정수는 $1.4-1.7H_2O$ 로 이상적인 halloysite 결정수 값($2H_2O$)보다 적었다. 활성화에 필요한 소성 온도도 약 $450^\circ C$ 로써 kaolinite의 $700^\circ C$ 보다 낮다²¹. 이것은 국산 halloysite가 비교적 낮은 결정성 구조를 갖고 있음을 시사한다. 한편 산처리 잔사의 SiO_2/Al_2O_3 mole 비는 6.3-7.8로써 원광 시료의 2.2-2.3보다 3배 이상 증가됨을 관찰하였다. 또한 두 시료의 비표면적을 조사했을때 원광의 경우 20-50 m^2/g 인데 비하여 산처리 잔사는 200-450 m^2/g 으로 약 10배의 표면적 증가를 보였다. 이것은 halloysite 원광으로부터 산 가용성분 용출로 인하여 입자 표면에 미세 pore가 형성되고, 결정 붕괴에 의한 심한 미립화가 일어났음을 시사하고 있다.

3-3. 규산 나트륨

원광 활성화는 alkali 공격을 쉽게 받도록 하는데 필요하다²². 즉, 활성화 방법에 따라 alkali에 의한 SiO_2 용출량은 크게 달라진다. 본법으로 얻은 산처리 잔사는 같은 alkali 용출조건하에서 $550^\circ C$ 에서 수시간 하소시킨 halloysite보다 50-70배(원광보다 100-180배)의 silica 용출량 증가를 보였다. 산처리 잔사증의 규산분(구조미상)은 복잡한 수화물 상태로 존재할 것이며 alkali 공격을 쉽게 받는다. 정규산 $Si(OH)_4$ 는 OH^- ion 공격을 받을때

Table 2. Oxide Formula of Halloysite and Acid Leached Residue.

Material		Chemical formular
Halloy-site	White	$[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1.7H_2O] \cdot 0.8H_2O$
	Red	$[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1.4H_2O] \cdot 0.4H_2O$
Acid leached residue	White	$[(Al_2O_3) \cdot (SiO_2)_{6.3}] \cdot 2.26H_2O$
	Red	$[(Al_2O_3) \cdot (SiO_2)_{7.8}] \cdot 2.49H_2O$

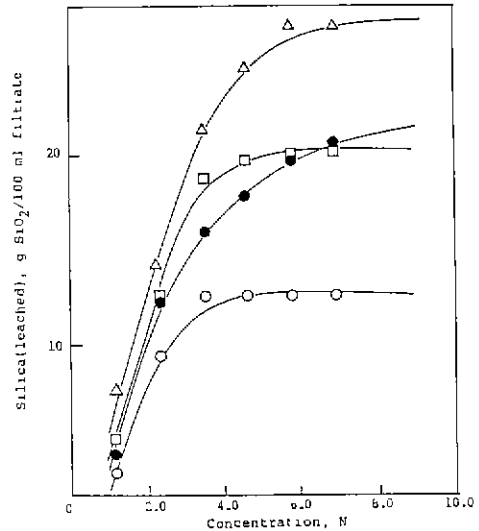
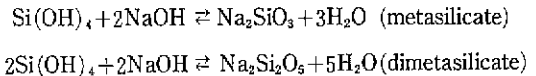


Fig.7. Silica leaching amount due to sodium hydroxide concentration and acid-leached solid content of slurry. Leaching conditions ; Temp : $20^\circ C$ Time : 0.5 h, Pressure : 1 atm Slurry composition (w/v%) ; Δ 70(Red), \square 50(White), \circ 30(Red), \bullet 70(White)

실온에서도 용해되며 이때 반응기전은 다음과 같다.



이렇게 생성된 silicate ion은 여러가지 유형으로 존재할 수 있으나 pH 13.6 이상에서는 주로 metasilicate ion (SiO_3^{2-})이, 그 이하에서는 dimetasilicate ion ($Si_2O_5^{2-}$)이 존재하는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾

본 연구에서는 수산화 나트륨 농도에 따라 silica 용출량 변화를 slurry 중의 산처리 잔사 함량별로 조사하였다(Fig.7). 수산화 나트륨 농도가 4N까지는 silica 용출량이 급격히 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 완만히 증가하였다. 또 silica 용출량은 slurry 중의 산처리 잔사 함량에 따라서도 증가하였는데 그 증가폭은 alkali 농도가 높을수록 커졌다. 이러한 경향은 도색원광으로부터 얻은 산처리 잔사에서 더욱 현저하였다. 또한 silica 용출량은 용출온도(상온- $105^\circ C$)와 시간(10-60분)에 거의 무관하게 일정한 값을 보였다. 즉 실온에서 10분 정도면 대부분

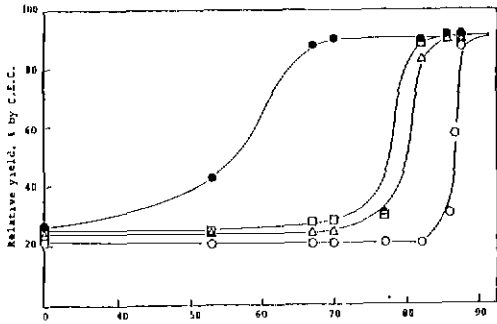
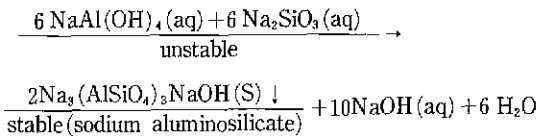


Fig. 8. Influence of digesting temperature for zeolite 4A crystallization.
 Conditions ; Digestion time : 3 h,
 SiO₂/Al₂O₃ mole ratio : 2.0,
 Ageing time : ○ 0 h, △ 2 h, □ 8 h, ● 16 h.

의 silica 가 용출됨을 관찰하였다. 이것은 전술한 바와 같이 halloysite 원광중의 규산분이 산처리로 인하여 대부분 활성형(무정형) 규산으로 전환되었기 때문이다. Goto 는 무정형 silica 의 용해도물 pH 와 온도의 함수로 관찰하였는데, 온도가 높을수록 용해도는 컸으며 pH 10 이상에서는 실온에서도 용해도가 급격히 증가한다고 보고 하였다²¹⁾. 한편 대표적인 규산 나트륨 용액의 mole 조성비를 Table 3에 예시하였다. Na₂O에 대한 SiO₂의 mole 비가 1.6으로서 수용액중에 규산분은 metasilicate(Na₂O : SiO₂=1 : 1)와 dimetasilicate(1 : 2)의 이중 형태로 존재함을 알 수 있었다. 이러한 규산 나트륨 용액을 실온에서 장시간 방치하면 용액의 탁도가 현저히 증가한다. 이는 Table 3에 보인바와 같이 용액중에 존재하는 alumina 성분 이 규산 나트륨과 결합하여 sodalite 계 불용성 sodium aluminosilicate 를 형성하기 때문이다.



3-4. Zeolite-4A 합성

Zeolite 4A 합성은 보고된 수열 합성법 원리²²⁾에 준하였

Table 3. Mole Ratio of Alkali Dissolution.

Component	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Na ₂ O	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O
mole Ratio	28.3	1.6	18.1	472.4	2.6

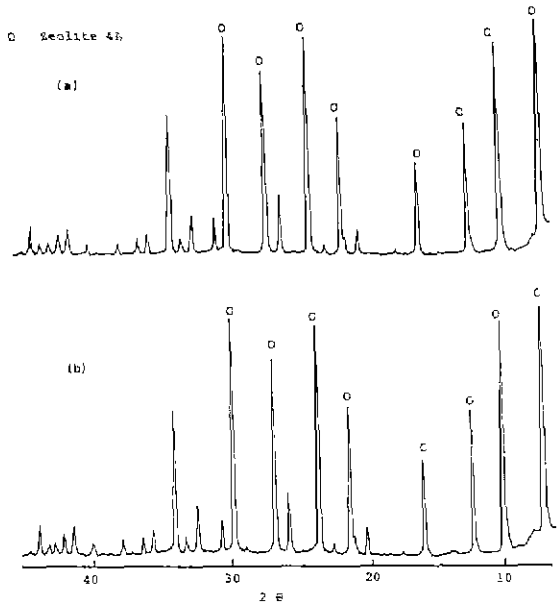
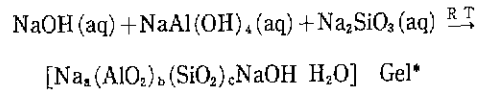


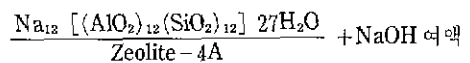
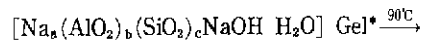
Fig. 9. X-ray diffraction patterns.
 (a) Synthesized (this work)
 (b) Sylosive (commercial).

고, 수율은 Ca²⁺ ion 교환능, 비표면적 변화, XRD 등으로 평가하였다. 본법에 의한 zeolite 4A 합성기전을 화학식으로 표시하면 다음과 같다.

1) Hydrogelation (Seed induction)



2) Zeolite 결정화



(단, 상수 a, b, c는 미상)

반응물의 SiO₂/Al₂O₃ mole 조성비를 2.0으로 고정하고, 노화시간별로 숙성온도에 따른 zeolite 전환율을 조사하였다(Fig. 8). Halloysite로부터 얻은 규산 나트륨 용액을 zeolite 4A 합성 원료로 사용할때, 노화 시간을 길게하면 숙성 온도가 낮아도 높은 전환율을 보였다. 특히 실온에서 2-8시간 노화하여 72-80°C 범위에서 숙성시켜도 결정화가 대부분 진행됨을 관찰할 수 있었다. 이는 전술한 바와 같이 규산나트륨 용액중에 sodium aluminosilicate 가 seeding 효과를 주기 때문이라 사려된다. Nakazawa

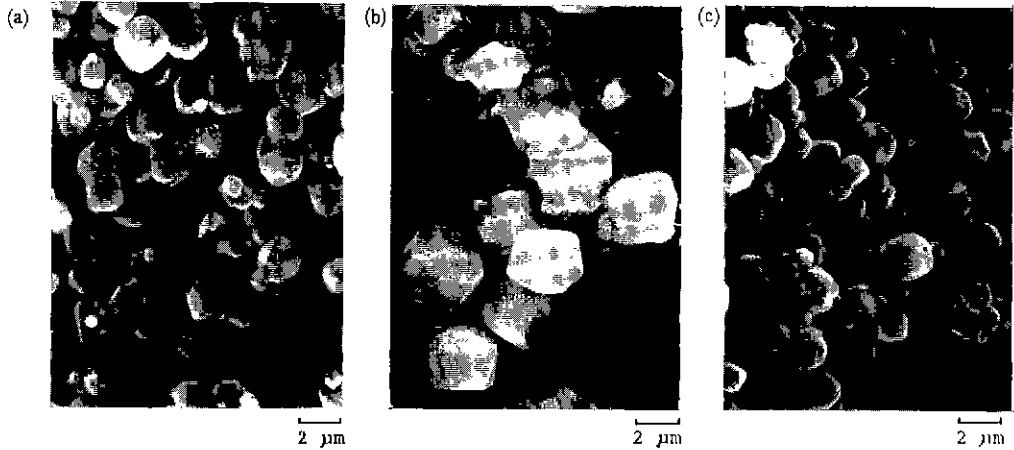


Fig.10. SEM photomicrograms of zeolite-4A
(a) Synthesized (b) Sylosiv 100 (c) Toyobuilder

는 일본산 산성 백토를 산처리하여 그 잔사를 zeolite 4A 합성에 이용하였는데 이 경우 80°C/2시간 숙성으로 zeolite 4A 결정화가 완료된다고 보고하였다.¹⁶⁾

상술한 방법으로 제조한 zeolite 시료와 대조 시료로 사용한 시판품(Sylosiv 100)의 X-선 회절도를 Fig.9에 보였다. 양자 모두 ASTM card 11-500의 zeolite 4A 특성 peak 와 일치하고 있다.

전술한 시료의 전자 현미경 사진은 Fig.10에 비교하였다. Zeolite 4A 결정은 정육면체 결정 입자의 모서리가 둥글게 마모된 형태로 관찰되었으며, 무정형 입자나 불규칙

한 결정 입자는 거의 혼재되지 않았다. 또 zeolite 4A 합성 시료와 시판품(대조시료)들의 입도 분포를 Fig.11에 보였다. 본법 제품의 평균 입도는 2μm 로 시판품 Sylosiv 100(5μm)보다 작았고 Toyobuilder 와는 비슷하였다. 이것은 전자 현미경 관찰과도 일치하는 결과였다.

Table 4는 본법으로 제조된 zeolite 4A 시료와 시판품에 대하여 Ca²⁺ ion 교환능과 백색도를 비교하고 있다. Ca²⁺

Table 4. Comparison of Whiteness and Ca²⁺ Exchange Capacity

Zeolite 4 A	C. E. C (mg CaCO ₃ /g Zeolite *)	Whiteness (Hunter color test, L basis)
Synthesized-sample	300 - 310	97 ± 2
Sylosive 100	310 - 320	94 ± 2
Toyobuilder	300 - 310	96 ± 2

* Zeolite : Anhydrous basis

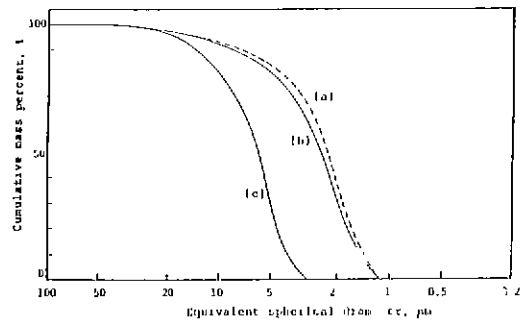


Fig.11. Particle size distribution of zeolite 4A samples

(a) Synthesized (b) Toyobuilder (c) Sylosiv 100

Table 5. Elemental Composition of Experimental Product form Korean Halloysite.

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	LOI
Content	34.1	29.7	0.01	17.3	-	-	-	18.9

ion 교환능은 서로 비슷하였으나 백색도는 오히려 본법 제품이 우수하였다. 그리고 본법에 의하여 제조된 대표적인 zeolite 4A의 화학 조성은 Table 5에 보인바와 같다.

4. 결 론

한국산 halloysite 원광을 산/alkali 처리하여 세제용 zeolite를 우수한 품위로 제조할 수 있었다.

1. 원광 활성화는 제래식 소성법보다 광산처리법이 실용적이며, 협잡불순물 제거, silica 용출 및 최종제품의 순도 향상에도 효과적이다.

2. 원광으로부터 산 가용물의 용출량은 산 농도와 비례하였으며 용출시간은 120°C에서 1시간이 최적하였다.

3. 산처리 잔사로부터 alkali 용출 silica량은 용출 온도나 시간에 거의 무관하였으나, 출발 원광의 색상에 따라 차이를 보였다.

4. 본법에 의한 zeolite 합성은 6-8h 노화, 80-90°C 결정 속성이 최적하였다.

5. 본법으로 얻은 zeolite 시제품은 결정도, 양 ion 교환능 및 입도 분포면에서 기존 시판품과 거의 대등하였고 색도는 오히려 우수하게 관찰되었다.

REFERENCE

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley, N. Y., p 1,315 (1974).
2. 瀬戸内海環境保全特別措置法 法律110. 第二節 昭和48年.
3. P. A. Howell, N. A. Acara, U. S. Pat., 3, 113, 712 (1963).
4. L. L. Taggrat, G. L. Riband, U. S. Pat., 3, 119, 659 (1962).

5. P. K. Maher, M. Baltimore, U. S. Pat., 3, 185, 564 (1962).
6. P. K. Maher, E. J. Nealon, U. S. Pat., 3, 205, 037 (1962).
7. R. C. Fitton, U. S. Pat., 4, 675, 298 (1978).
8. M. P. Jameson, U. S. Pat., 4, 034, 058 (1973).
9. E. E. Sensel, U. S. Pat., 2, 841, 471 (1958).
10. M. Michael, D. Paper, U. S. Pat., 3, 433, 588 (1969).
11. P. A. Howell, N. A. Acara, U. S. Pat., 3, 119, 660 (1964).
12. B. Nicola, European Pat., 103, 794 (1983).
13. M. Myamoto, "Synthesis of Zeolite from the Noto Diatomaceous Earth", 石川県工業試験場研究報告 No. 32 (1984).
14. 小川政英, "洗剤用ゼオライトについて", 粘土科學, 25(1), P.32 (1985).
15. 菅原勇次郎, Japan Pat., 57-8049 (1982).
16. Y. Murakami, A. Iijima, J. Ward, "New Developments in Zeolite Science & Technology", Kodansa, p 995 (1986).
17. ASTM D511 (1977).
18. Aoac Gravimetric Elemental Analysis 1, 017, 1 018 (1984).
19. C. E. Weaver, L. D. Pollard., "The Chemistry of Clay Minerals", Elsevier, Amsterdam (1973).
20. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley, N. Y. p 56, 131 (1979).
21. K. Goto, J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect., 76, 1364 (1955).
22. R. M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press (1982).