

사문석으로부터 제올라이트 A의 합성

김동진, 정현생, 이재천, 김인회*, 이자현*

한국자원연구소 활용연구부, 대전, 305-350

*건양대학교 화학과, 논산, 320-711

(1999년 11월 23일 접수)

Synthesis of zeolite A from serpentine

Dong Jin Kim, Hun Saeng Chung, Jae Chun Lee, Inn Hoe Kim* and Ja Hyun Lee*

Minerals Utilization Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea

*Department of Chemistry, Konyang University, Nonsan 320-711, Korea

(Received November 23, 1999)

요 약 마그네슘 함수 규산염인 사문석을 염산처리하여 얻은 다공성의 침출잔사인 비정질 실리카를 제올라이트 A 합성을 위한 실리카 원료로 사용하였다. 제올라이트 A는 사문석 침출잔사인 다공성 실리카와 알루미늄원인 수산화 알루미늄을 각각 수산화 나트륨에 혼합 용해하여 대기압하에서 수열반응에 의하여 합성하였으며 최적합성조건은 반응온도 80°C, 반응시간 2시간 그리고 Na₂O/SiO₂ 몰비 1.5이었다. 또한 제올라이트의 결정화속도는 반응온도 및 알칼리도가 높을수록 빨리 일어나지만 반응온도 80°C, 반응시간 120분 이상인 실험조건에서는 hydroxysodalite 제올라이트가 생성되었다.

Abstract Highly porous amorphous silica obtained from a serpentine mineral by hydrochloric acid treatment was used to produce a zeolite A through the hydrothermal reaction under atmospheric pressure. An optimum synthesis condition of the zeolite A was achieved at 80°C for two hours with a mole ratio of Na₂O/SiO₂ of 1.5. Additionally, it was found that a hydroxysodalite zeolite was formed under the experimental conditions over the reaction temperature of 80°C and the reaction time of 120 minutes even though the crystallization of zeolite proceeds rapidly as the reaction temperature and the alkalinity becomes higher.

1. 서 론

국내산 사문석 {Mg₃Si₂O₅(OH)₄}의 주성분은 MgO(32~38%)와 SiO₂(35~40%)이며 Al₂O₃, Fe₂O₃ 등이 불순물로 포함되어 있다. 추정 매장량은 약 75,000천톤이며 현재는 저가인 제철용 슬래그 형성제로 대부분 공급되고 있으나 제철기술의 발전과 더불어 신규 제철시설의 증설이 예정되어 있지 않기 때문에 수요량은 현 수준을 유지하거나 조금씩 감소할 수밖에 없는 실정이다. 따라서 국내에 풍부한 사문석의 새로운 용도개발로 수요를 창출하고 부가가치를 높이는 것이 필요한 시점이다.

사문석은 SiO₂와 MgO가 서로 층상구조를 갖고 있기 때문에 산처리를 통하여 MgO와 기타 불순물을 제거할 경우 높은 비표면적을 갖는 다공성 비정질 실리카를 침출잔사로 회수할 수 있다. 이와 같이 준비된 실리카는 흡착기능과 반응성이 뛰어나기 때문에 규소계 신소재와 제올라이트

원료로 사용이 가능하며 식음료공정, 물처리, 페인트, 타이어 등의 첨가제로 활용하기 위한 연구, 개발이 현재 선진국에서 활발히 진행되고 있다.

Van Mao[1] 등은 운석면(chrysotile asbestos)으로부터 Mg 성분을 침출한 후 알칼리 조건에서 수열반응에 의하여 A 및 X형 제올라이트를 합성하여 토지의 수분함유 능력을 향상시킨 토지개량제를 개발하였다. 또한 Kosuge[2] 등은 사문석을 100°C에서 6N 염산으로 12시간 침출함으로써 99.5% 순도를 갖는 다공성 비정질 실리카 분말을 제조한 후 짧은 시간 내에 결정화도가 높은 제올라이트, 실리콘 카바이드, calcium silicate hydrate 그리고 fluor-mica 등을 합성하였으며 Sakamoto[3] 등은 800~900°C로 하소처리하여 사문석의 결정구조를 파괴한 후 90°C에서 황산 용액으로 Mg를 침출한 연구를 수행한 바 있다.

한편 국내에서는 사문석으로부터 산침출에 의한 불순물 제거, 다공성 비정질 실리카 분말로부터 새로운 소재 개발

등 사문석의 용도 개발 및 부가가치를 높이기 위한 연구가 전혀 수행된 바 없다.

결정성 알루미늄 실리케이트로 정의되는 제올라이트는 결정구조에 따라 여러 종류로 분류되며 열적 안정성 및 구조의 특이성으로 인하여 촉매, 흡착제, 이온교환제 등 용도가 다양하다. 본 연구에서 합성하고자하는 A형 제올라이트는 양이온 교환능력이 우수하기 때문에 주로 세제용으로 사용되고 있으며 95% 이상의 백색도와 균일한 입도분포를 가져야 하는 조건을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 사문석을 염산으로 처리하여 얻은 다공성 비정질 실리카 분말인 침출잔사를 이용하여 제올라이트 A 합성의 최적조건 도출과 합성산물의 물리·화학적 특성을 조사하였으며 또한 시판되는 white carbon으로 합성한 제올라이트와 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 전처리 및 침출실험

사문석은 경북 안동시 풍천면에서 채취하였으며 파쇄, 분쇄, 분급(-200 mesh) 과정을 거친 후 자성물질을 제거하기 위하여 10 KOe로 3회에 걸쳐 습식자력선별을 실시하여 침출용 시료로 사용하였다. 사문석 원광석과 전처리 공정을 거쳐 준비된 침출용 시료의 대표적인 화학조성은 Table 1에 나타내었으며 표에서 보는 바와 같이 자력선별 공정을 거친 사문암 시료의 Fe_2O_3 함량은 8.06%로 감소하였고 MgO 함량은 36.00%로 증가하였다. 또한 입도분석결과 사문석 시료의 평균입도는 약 20.6 μm 이며 코어입자중 90%가 56.1 μm 이하의 크기를 갖고 있었다.

불순물을 제거하기 위한 침출실험은 4구 2l 용량의 파이렉스 플라스크에서 염산농도 6N, 반응온도 95°C, 반응시간 1.0 hr, 고액농도 100 g/l인 조건에서 실시하였다.

2.2. 제올라이트 합성실험

사문석으로부터 제올라이트의 합성은 수열법으로 합성하였고 반응온도, 반응시간, 반응기질의 조성 등을 변화시키면서 최적조건을 도출하였다.

제올라이트 A 합성을 위한 실리카 원료로는 사문석 침

출잔사를, 알루미늄 원료로는 수산화 알루미늄을 그리고 Na_2O 함량을 조절하기 위하여 NaOH를 사용하였다. 또한 제올라이트 A 합성반응은 온도 조절기가 부착된 500 ml 용량의 3구 플라스크(pyrex)에서 실시하였다.

먼저 사문석 침출잔사와 수산화 알루미늄을 적당한 물비로 수산화나트륨 용액에 각각 용해시키고 두 용액을 혼합하여 수열합성하였다. 반응온도는 60~95°C, 반응시간은 5~240분, 반응기질의 조성은 $aNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot cSiO_2 \cdot 103H_2O$ 로서 알려진 A형 제올라이트 합성의 일반적인 조성을 기준으로 결정화에 큰 영향을 주는 Na_2O/SiO_2 를 1.0~3.0 범위에서 변화시켰다[4].

합성된 제올라이트 A의 결정화도 및 구조분석은 XRD 및 FT-IR로, 결정형상은 SEM으로 확인하였다. 또한 제올라이트 A의 결정화도[5]는 미국 PQ사의 표준시료를 기준으로 하여 주요 피크($2\theta = 29.5 \sim 30.1^\circ$)의 면적으로부터 계산(식 1 참고) 하였으며 백색도와 양이온 교환능력(cation exchange capacity, $CaCO_3 mg/g$ zeolite)도 측정하였다.

Crystallinity(%)

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{\text{Peak area between } 2\theta = 29.5 \sim 30.1^\circ \text{ of the product}}{\text{Peak area between } 2\theta = 29.5 \sim 30.1^\circ \text{ of the PQ standard sample}} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 침출잔사

Fig. 1은 사문석 원시료와 산처리 후 침출잔사에 대한 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 사문석 원시료는 판석면(Antigorite)이 주성분이고 그 외 불순물로 자철석(Magnetite), 투각섬석(Tremolite) 그리고 투휘석(Diopside) 등을 함유하고 있다. 또한 사문석을 염산처리 후 제올라이트 A의 합성원으로 사용한 침출잔사의 경우 판석면, 자철석, 투각섬석 등의 결정피크가 사라지고 비정질화 되었음을 볼 수 있었다.

제올라이트 A 합성시 실리카원으로 사용한 사문석 침출잔사의 화학조성과 물리적 특성을 Tables 2, 3에 나타내었다. 표에서 보듯이 사문석 침출잔사 중 SiO_2 는 약 84.98%,

Table 1
Chemical compositions of serpentine sample (% by weight)

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	NiO	Cr_2O_3	Ig. loss
Raw material	37.48	5.30	33.10	11.42	3.66	0.01	0.09	0.13	0.14	8.90
Sample	37.14	2.80	36.00	8.06	2.90	0.01	0.06	0.11	0.08	12.95

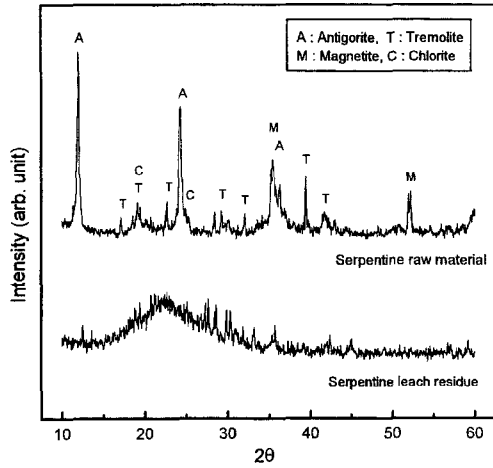


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of serpentine raw material and leach residue.

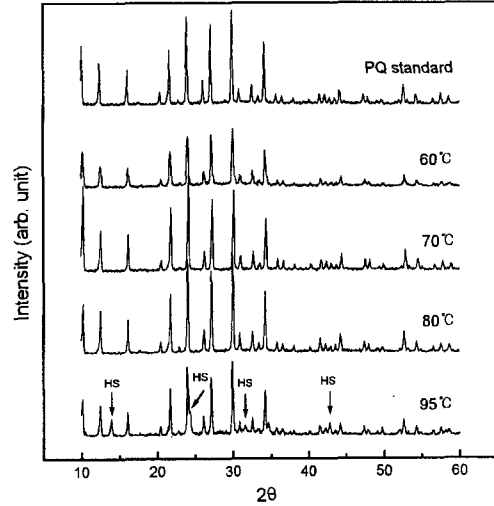


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of reaction products at various reaction temperatures.

Table 2
Chemical compositions of serpentine leach residue (% by weight)

Compo.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. loss
Serpentine leach residue	84.98	1.32	1.52	2.42	3.25	6.50

Table 3
Physical properties of serpentine leach residue

Properties	Serpentine leach residue
Mean particle size (d ₅₀ , μm)	13.0
BET (m ³ /ar)	126.1
Pore size (Å)	62.6

Al₂O₃는 1.32%, Fe₂O₃는 1.52%를 차지하고 있다. 입도 분석결과(LMS-30, SEISHIN) 사문석 침출잔사의 평균입도는 약 13.0 μm, 그리고 90%가 37.7 μm 이하의 크기를 갖고 있었으며 비표면적은 126.1 m²/gr, 기공크기는 62.6 Å이었다.

3.2. 반응온도의 영향

사문석의 침출잔사로부터 제올라이트 A 합성시 반응온도 변화가 반응산물인 제올라이트의 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 조성 3.0Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·103H₂O, 반응시간 2 hr에서 60°C부터 80°C까지 10°C 간격으로 온도를 변화시켰으며 높은 온도인 95°C에서도 실험을 실시하여 제올라이트 A의 결정구조, 결정화도, 양이온교환능력(CEC) 등을 분석하였다.

Fig. 2는 반응온도 변화에 따른 생성물의 XRD 분석결

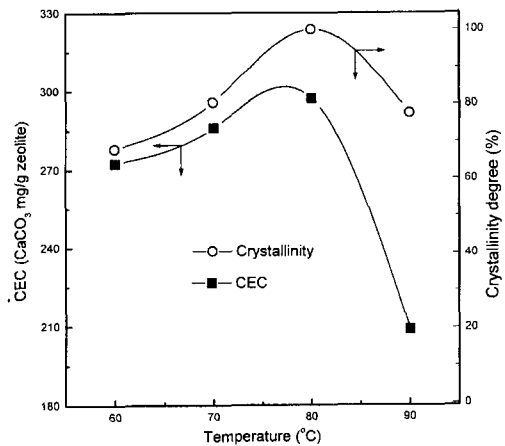


Fig. 3. Crystallinity and CEC (CaCO₃, mg/g zeolite) of zeolite A at various reaction temperatures.

과를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 80°C 이하의 온도에서는 불순물 없이 완전한 제올라이트 A의 피크가 뚜렷이 나타나고 있으나 60°C에서는 피크강도가 약간 떨어지고 있는데 이는 무정형의 반응산물이 일부 존재하기 때문으로 판단된다. 반응온도 70~80°C에서는 PQ사의 표준시료와 거의 비슷한 피크강도를 갖는 XRD 분석결과를 얻을 수 있었으며 95°C의 합성산물에서는 제올라이트 A 뿐만 아니라 hydroxysodalite(HS) 피크가 2θ = 13°, 24°, 32°, 43°에서 관찰되었다.

Fig. 3은 반응온도 변화에 따른 반응산물의 결정화도 및 길썹이온 교환능력을 표시한 것으로 결정화도는 X-ray 회절선의 제올라이트 A의 주피크 면적(2θ = 29.5~30.1°)으

로부터 계산하였다.

그림에서 보듯이 반응온도 60°C에서 합성된 제올라이트 A의 결정화도는 약 68.0%이며 온도가 증가함에 따라 합성된 제올라이트의 결정화도는 지속적으로 증가하여 70°C에서 80.5% 그리고 80°C에서는 표준시료와 거의 비슷한 100%를 나타내었다. 그러나 95°C의 온도에서는 hydroxysodalite의 생성으로 인하여 제올라이트 A의 결정화도가 77.6%로 급격히 떨어지고 있음을 볼 수 있다.

제올라이트 A와 hydroxysodalite는 모서리가 잘린 정팔면체로 이루어져 있으나, 결합방법이 서로 다른 것으로 알려져 있다. 즉 제올라이트 A는 모서리가 잘린 정팔면체의 사각형면이 겹사각형 고리(double 4 ring)를 사이에 두고 이어져 있으나, hydroxysodalite는 사각형면이 공유된 형태로 모서리가 잘린 정팔면체가 이어져 있다[5].

반응온도 변화시 합성한 제올라이트 A의 칼슘이온 교환능력(CEC, $\text{CaCO}_3/\text{mg/g zeolite}$)을 측정한 결과 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 반응온도 60°C에서는 약 272, 70°C에서는 286, 80°C에서는 297로 온도가 증가함에 따라 양이온 교환능력도 지속적으로 증가하였으나 95°C에서는 209로 급격히 감소하였다. 이상의 결과로부터 제올라이트의 결정화도는 양이온 교환능력과 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있다. 세제 지지체용 제올라이트 A의 경우 양이온 교환능력은 매우 중요한 규격요건으로 보통 280 이상이어야 하며 미국 PQ사 표준시료의 양이온 교환능력을 측정한 결과 약 300을 나타내었다. 따라서 사문석의 침출잔사를 실리카 원료로 사용하여 제올라이트 A를 합성할 경우 70~80°C의 온도에서 합성한 제올라이트 A는 세제 지지체용으로 사용

할 수 있음을 확인하였다.

3.3. 반응시간의 영향

사문석의 침출잔사로부터 제올라이트 A 합성시 반응시간의 영향을 조사하기 위하여 반응물의 조성 $3.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 103\text{H}_2\text{O}$, 반응온도 80°C인 실험조건에서 반응시간을 5~240분까지 변화시켰다.

Fig. 4는 반응시간 변화시 합성된 제올라이트 A에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 반응시간

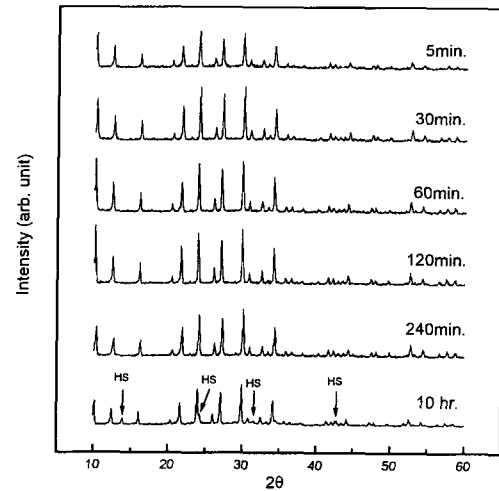


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of zeolite A at various reaction times.

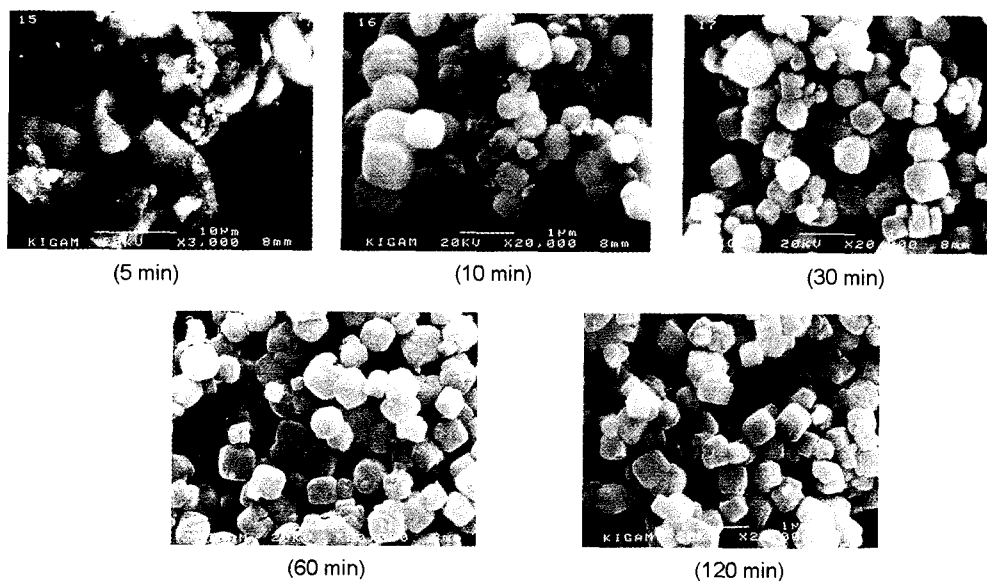


Fig. 5. SEM photographs of reaction products at various reaction times.

240분까지는 반응시간에 관계없이 제올라이트 A 피크가 관찰되지만 반응초기에는 피크강도가 약간 떨어짐을 알 수 있다. 반응시간 5분에서도 제올라이트 A의 특성피크가 나타나는 것은 반응온도까지 도달하는 시간(약 30~40분)에 이미 제올라이트 결정이 일부 생성되었기 때문으로 판단된다. 그러나 10시간 반응시 제올라이트 A 피크 외에 hydroxysodalite 피크가 동시에 관찰되는 것으로 보아 장시간 반응시 제올라이트 A가 hydroxysodalite로 전환되는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 반응시간 변화시 반응산물인 제올라이트 A의 형태를 관찰한 SEM 사진결과이다. 사진에서 보듯이 반응시간 5분에서는 결정화된 제올라이트가 뚜렷이 관찰되지 않고 있으나 반응시간 10분에서는 제올라이트 결정이 구형에서 육면체로 일부 변하는 단계로 입자크기가 상당히 불균질함을 알 수 있다. 그러나 반응시간 30분 이상에서는 점차 제올라이트의 결정화도가 높아지고 입자크기는 균질해지고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 6은 반응시간 변화에 따른 반응산물인 제올라이트 A의 결정화도와 칼슘이온 교환능력(CEC, CaCO₃mg/g zeolite)을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 칼슘이온 교환능력은 반응시간 5분에서는 220, 30분에서 282 그리고 120분에서는 297로 시간이 증가함에 따라 지속적으로 증가하였으나 240분 반응시에는 258로 상당히 감소하였다. 또한 제올라이트 A의 결정화도는 반응시간 5분에서는 72.9%, 30분에서 94.2% 그리고 120분에서 100%로 반응시간이 길어짐에 따라 점차 증가하였으며 240분 반응시에는 오히려 89.9%로 감소하였다. 240분 반응시 제올라이트의 결정화도가 감소하는 것은 Fig. 4에서 보듯이 장시간 반응시 제올라이트 A가 hydroxysodalite로 서서히 전환되기 때문으로 사료된다.

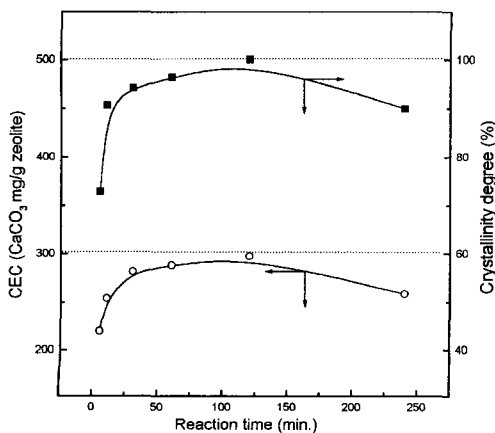


Fig. 6. Crystallinity and CEC(CaCO₃mg/g zeolite) of zeolite A at various reaction times.

이상의 실험결과로부터 사문석의 침출잔사를 실리카원으로 사용하여 반응온도 80°C에서 제올라이트 A 합성시 반응시간 120분에서 결정화도가 가장 높고 칼슘이온 교환능력도 우수한 세제 지지체용 제올라이트 A를 합성할 수 있으며 또한 결정화도와 양이온 교환능력은 서로 매우 밀접한 상관관계가 있음을 확인하였다.

3.4. Na₂O/SiO₂ 몰비 변화

반응모액의 알칼리농도가 높아지면 반응기질 내에서 반응물의 용해도가 높아지게 되어 공급속도가 빨라지고, 과포화상태에 도달하는 시간이 단축되어 핵생성이 촉진되기 때문에 제올라이트의 결정화속도는 빨라지지만 제올라이트의 조성 및 순도에 큰 영향을 미치므로 필연적으로 반응모액의 농도는 적당한 범위 내에서 제어되어야 한다[6].

사문석의 침출잔사로부터 제올라이트 A 합성시 Na₂O 조성변화에 따른 반응산물인 제올라이트의 물리·화학적 특성을 조사하기 위하여 반응온도 80°C, 합성시간 2시간, 조성 aNa₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ · 103H₂O에서 Na₂O/SiO₂의 몰비를 1.0~3.0 범위에서 변화시켰다.

Fig. 7은 Na₂O/SiO₂ 몰비 변화에 따른 반응산물의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 반응기질의 조성 즉 Na₂O의 농도에 관계없이 제올라이트 A가 생성되지만 Na₂O/SiO₂ 몰비 1.0에서는 매우 낮은 결정화도를 나타내고 있다. 또한 Na₂O/SiO₂ 몰비 2.0 이상의 조성에서는 hydroxysodalite 피크가 나타나기 시작하여 Na₂O의 농도가 증가할수록 hydroxysodalite의 피크강도가 점차 커짐을 알 수 있다.

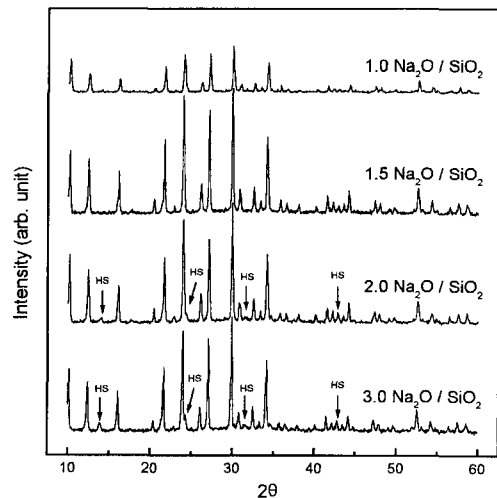


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of zeolite A at various Na₂O/SiO₂ mol ratio.

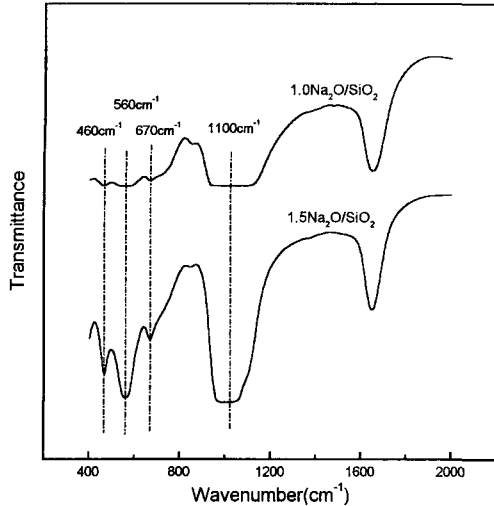


Fig. 8. FT-IR spectrum of synthesized zeolite A.

Fig. 8은 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비 변화시 합성된 제올라이트 A의 내부결정 구조변화를 관찰한 FT-IR 분석결과이다. 그림에서 보듯이 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비 1.0에서는 결정화되는 동안 sodium aluminosilicate의 재배열현상과 sodium-aluminosilicate 겔이 제올라이트로 전환되는 것을 의미하는 460 cm^{-1} , 560 cm^{-1} 밴드가 거의 나타나지 않았으며 $660\sim 670\text{ cm}^{-1}$ 범위의 T-O(T: Si, Al) symmetric stretching 밴드도 뚜렷하게 발달되지 않았다[7]. 이와 같은 결과는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비 1.0에서는 제올라이트 A의 결정이 제대로 생성되지 않았음을 의미한다. 그러나 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비 1.5 이상에서는 460 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , $660\sim 670\text{ cm}^{-1}$ 밴드뿐만 아니라 TO_4 (T = Si, Al) 사면체의 결합진동에 기인하는 $960\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 의 제올라이트 A 특성진동대가 뚜렷이 나타나고 있다. $960\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 Si와 Al의 분자량이 비슷하기 때문에 밴드의 분리(split) 현상이 나타나지 않는 것으로 알려져 있다. 한편 Stojkovic 등의 연구결과[8]에 의하면 $650\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 밴드의 경우 제올라이트의 결정화도가 44% 이하일 때는 700 cm^{-1} 에서 나타나며 결정화도가 44% 이상으로 증가할 경우 670 cm^{-1} 로 전이된다고 보고된 바 있다. 본 실험결과 합성된 제올라이트 A의 흡수밴드가 670 cm^{-1} 에 나타난 것으로 보아 Stojkovic의 연구결과[8]와 일치함을 볼 수 있다.

알칼리 농도변화에 따른 결정화도, 양이온 교환능력 측정 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 칼슘이온 교환능력(CEC, $\text{CaCO}_3\text{ mg/g zeolite}$)은 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비 1.0에서 약 229이며, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비 1.5에서 297로 가장 높게 나타났으나 알칼리 농도가 그 이상 증가함에 따라 칼슘이온 교환능력은 서서히 감소됨을 볼 수 있다. XRD 분석결과로부터 계산한 제올라이트 A의 결정화도는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰비

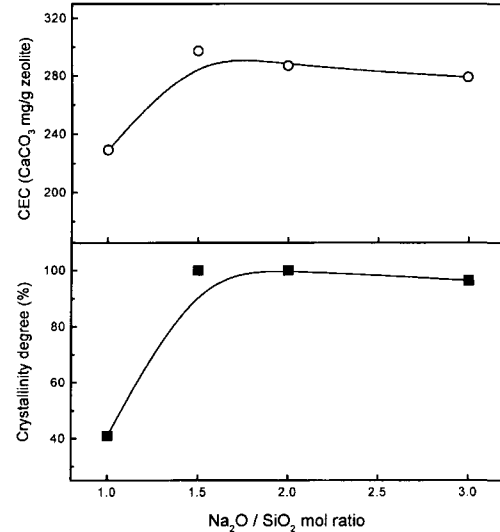


Fig. 9. Crystallinity and CEC($\text{CaCO}_3\text{ mg/g zeolite}$) of zeolite A at various $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mol ratio.

1.0에서 약 40.9% 그리고 1.5에서는 거의 100%를 나타내었으나 알칼리 농도가 증가함에 따라 서서히 감소되었다.

3.5. 합성된 제올라이트의 특성비교

Fig. 10은 일반적인 세제용 제올라이트 A의 실리카원으로 사용하고 있는 white carbon과 본 연구 대상인 국내산 사문석 침출잔사를 실리카원으로 사용하여 동일한 실험조건(반응온도 80°C , 반응시간 2 hr, 조성 $3.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 103\text{H}_2\text{O}$)에서 제올라이트 A를 합성한 후 산물에 대한 XRD 분석과 결정화도를 나타낸 것이다.

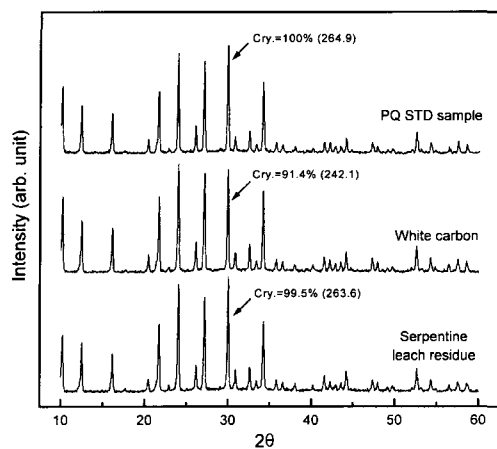


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of zeolite A synthesized with white carbon and serpentine leach residue.

Table 4
Whiteness of serpentine leach residue and synthesized zeolite A

	Whiteness
PQ standard sample	96.3
Serpentine leach residue (HCl, 6 N, 95°C)	69.9
Zeolite A at optimum condition	96.8

그림에 나타난 바와 같이 실리카원의 종류에 관계없이 순수한 제올라이트 A가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 $2\theta = 29.5 \sim 30.1^\circ$ 의 제올라이트 A 주피크 면적으로부터 계산한 결정화도를 비교한 결과 사문석 침출잔사의 경우 99.5%로 미국 PQ사의 표준시료와 거의 같았으며 white carbon을 사용한 경우보다는 약 8.1% 높은 결정화도를 얻을 수 있었다.

Table 4는 PQ사의 표준시료, 사문석 침출잔사 그리고 최적조건에서 합성한 제올라이트 A의 백색도(일제, KEL사, Model: C-100-3 사용)를 측정된 결과이다. 표에 나타난 바와 같이 6N 염산으로 95°C에서 침출한 사문석 잔사의 백색도는 69.9, 잔사로부터 합성한 제올라이트의 백색도는 96.8로 PQ사의 표준시료 96.3과 비슷한 결과를 얻었으며 세제용 제올라이트 A로 사용할 수 있음이 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내산 사문석의 침출잔사인 다공성 비정질 실리카를 사용하여 제올라이트 A의 합성에 관한 실험을 실시하였으며 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 사문석 침출잔사인 저품위의 다공성 비정질 실리카

(SiO₂: 84.98%)로 수열합성시 반응 온도가 높아짐에 따라 결정화도는 증가하여 80°C에서 99.5%의 결정화도를 얻을 수 있었지만 그 이상 반응온도가 높아지면 hydroxysodalite의 생성으로 인하여 결정화도는 감소하였다.

2) 짧은 반응시간에서도 제올라이트 A가 합성되었지만 장시간 반응시 제올라이트 A가 hydroxysodalite로 전환되었다.

3) 본 실험조건하에서는 Na₂O의 농도에 관계없이 제올라이트 A가 생성되지만 Na₂O/SiO₂ 몰비 1.0에서는 제올라이트의 결정화도가 상당히 낮았으며 Na₂O/SiO₂ 몰비 2.0 이상에서는 Na₂O의 농도가 증가할수록 hydroxysodalite의 피크강도가 점차 커짐을 알 수 있다.

4) 사문석 침출잔사로부터 합성한 제올라이트 A의 백색도는 96.8, 칼슘이온 교환능력(CaCO₃mg/g zeolite)은 297로 PQ사의 표준시료와 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

5) 사문석 침출잔사로부터 제올라이트 A 합성시 최적조건은 반응온도 80°C, 반응시간 2 hr, 조성 3Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·103H₂O이었다.

참 고 문 헌

- [1] Van. Mao, Zeolite 9 (1989) 405.
- [2] K. Kosuge, 자원·소재학회지 108 6 (1992) 443.
- [3] C. Sakamoto, Kogyo-kagaku-Zasshi 63 (1960) 1172.
- [4] E. Roland, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A28 (1996) 475.
- [5] A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Chap. 3.
- [6] Cournoyer, J. Phys. Chem. 79 (1975) 15.
- [7] F.E. Imbert, Zeolites 14 (1994) 374
- [8] S.R. Stojkovic, Zeolites 8 (1988) 523.