

새로운 무기분리막 재료로서의 Kalsilite (KAlSiO₄) 제조와 물성

안효성·이용택[†]

충남대학교 화학공학과 305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
(2008년 3월 11일 접수, 2008년 3월 12일 채택)

Preparation and Characterization of Kalsilite (KAlSiO₄) as a Novel Inorganic Membrane Material

Hyoseong Ahn and Yongtaek Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received March 11, 2008, Accepted March 12, 2008)

요약: 분리막 공정은 에너지 절약형 분리공정으로 전통적인 증류 분리공정과 비교하여 높은 선택도를 나타내기 때문에 액상 혼합물 분리의 대체 공정으로서 주목받고 있다. 제올라이트 막을 비롯한 무기분리막은 유기분리막의 단점을 보완하고 혹독한 조업조건에서도 운전이 가능한 장점을 지니고 있다. 최근 기존의 제올라이트 분리막의 단점을 보완하고 더욱 향상된 분리성능을 위한 새로운 무기분리막 재료들이 연구되어지고 있다. Kalsilite는 Si/Al 비율이 1로써 기존의 4A 제올라이트와 같이 친수성을 나타낼 것으로 예상되며 세공의 크기가 4A보다 더 작은 0.36 nm로 분리막으로 제조 시 가스분리, 물/유기물 혼합물에서 물의 선택적 분리가 가능할 것이다. 본 연구에서는 Si : Al : K : H₂O = 1 : 1 : 8 : 60의 원료 조성 비율을 사용하여 kalsilite 분말을 경제적으로 수열합성 할 수 있는 새로운 공정을 개발하였으며, 최적의 합성조건인 합성온도 300°C, 합성시간 6시간으로 kalsilite를 합성할 수 있었다. XRD 분석을 통하여 kalsilite임을 확인하였으며 입도 분석 결과 평균입도는 2.73 µm이었다. 증기흡착 결과 kalsilite는 유기물보다 물에 대한 흡착능력이 큰 친수성 알루미늄실리케이트임을 알 수 있었다.

Abstract: Membrane process has been focused as an alternative separation process because not only it exhibits a high selectivity compared with a traditional distillation process, but also it is known to be an energy saving separation process. Inorganic membrane, especially zeolite membrane, has been studied since it can be operated in severe conditions compared to the organic membranes. Recently, new zeolite materials are tested as an inorganic membrane material to overcome disadvantages of existing zeolite membranes. Kalsilite can be used as an inorganic membrane material for gas separation and selective water separation from water/organic mixtures because it is expected to be hydrophilic resulted from Si/Al ratio of 1 like zeolite 4A and has a narrow pore size of 0.36 nm. In this study, kalsilite was synthesized by a new economical hydrothermal process using Si : Al : K : H₂O mole ratio of 1 : 1 : 8 : 60. The synthesized kalsilite powder was confirmed by XRD and has a mean diameter of 2.73 µm. The vapor adsorption test showed the synthesized kalsilite is hydrophilic.

Keywords: kalsilite, membrane material, zeolite membrane, hydrothermal synthesis

1. 서 론

분리막 기술은 간단한 공정의 설계가 가능하며 스케일업이 용이하고 에너지 소모가 적다는 장점을 지니고 있어 다양한 혼합물의 분리에 응용되어져 왔다. 무기 분리막은 고분자 재료로 만들어지는 유기 분리막에 비

해 열적, 화학적, 기계적, 생물학적 안정성이 높아 분리막 재료로 관심의 대상이 되고 있다. 특히, 제올라이트 분리막은 제올라이트 종류에 따른 물리적 특성인 다양한 세공크기를 이용할 수 있고, 제올라이트 자체가 지니는 화학적 특성을 이용하여 원하는 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 새로운 무기 분리막이다.

현재 분리막 재료로 사용되어 높은 완성도를 보이는

[†]주저자(e-mail : ytleee@cnu.ac.kr)

제올라이트로는 친수성 제올라이트인 4A, X, Y와 소수성 제올라이트인 silicalite-1, ZSM-5, SAPO-34 등이 있으며, 이들 제올라이트를 이용한 다양한 분리막 기술이 소개되고 있다. 제올라이트 분리막의 응용분야로는 나노 크기를 갖는 제올라이트 세공 크기를 이용한 기체분리[1,2]와, 세공크기 및 화학적 특성을 이용한 증기투과 및 투과증발[3] 기술이 대표적이다.

한편, 기존 제올라이트 분리막이 갖는 약점을 보완하고 우수한 분리성능을 얻기 위해 새로운 제올라이트가 분리막 재료로서의 가능성을 시험받고 있다.

칼륨을 함유한 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)의 일종인 kalsilite는 1942년 Holms에 의해 Uganda의 화산암에서 처음 발견되어 kalsilite라 명명되었고, Bannister와 Hey에 의해 확인되었으며 처음으로 XRD 자료가 보고되었다. Kalsilite 단결정은 경도가 6이고 점군이 6이며 공간군 P63으로 알려져 있으며 결정구조에 관한 여러 결과가 발표되었다[4-9].

Fig. 1에 Diamond Visual Crystal Structure Information System (version 2.0B, Crystal Impact GbR)을 사용하여 예측한 kalsilite의 구조를 나타내었다. 서로 다른 크기를 갖는 AlO_4 사면체와 SiO_4 사면체가 육각형의 고리를 형성하고 있으며 그 중심에 K이온이 위치하고 있다. AlO_4 사면체와 SiO_4 사면체의 정점이 서로 반대방향을 향하고 있으며 완전한 육각형 고리의 형태에서 c축을 중심으로 사면체가 약간씩 회전하여 이중 삼각환을 형성하고 있다. 삼각환의 한 층이 위쪽을 향하고 있으면 다음 층은 반대 방향을 향하고 있기 때문에 c격자의 단위는 2개의 층으로 이루어져 있다[4].

Kalsilite는 주요 구성성분인 Si와 Al의 비율이 1로서 친수성을 나타낼 것으로 예상되고 중심 양이온으로 칼륨을 함유하고 있어 기존의 친수성 제올라이트인 4A보다 더 작은 세공크기를 가질 것으로 예상된다. Fig. 1에서 보듯이 kalsilite의 세공크기는 약 0.36 nm로 제올라이트 4A의 0.41 nm보다 작은 세공을 갖는 것으로 예측된다. 따라서 제올라이트 분리막과 같이 지지체 위에 kalsilite를 형성하여 분리막 형태로 제조한다면 매우 작은 세공크기를 이용하여 탄화수소류로부터 질소, 수소, 산소 등의 일반 가스의 분리에 적용할 수 있을 것으로 생각되며, 친수성의 화학적 성질을 이용하면 물/유기물의 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리하는 경우 등에 다양하게 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

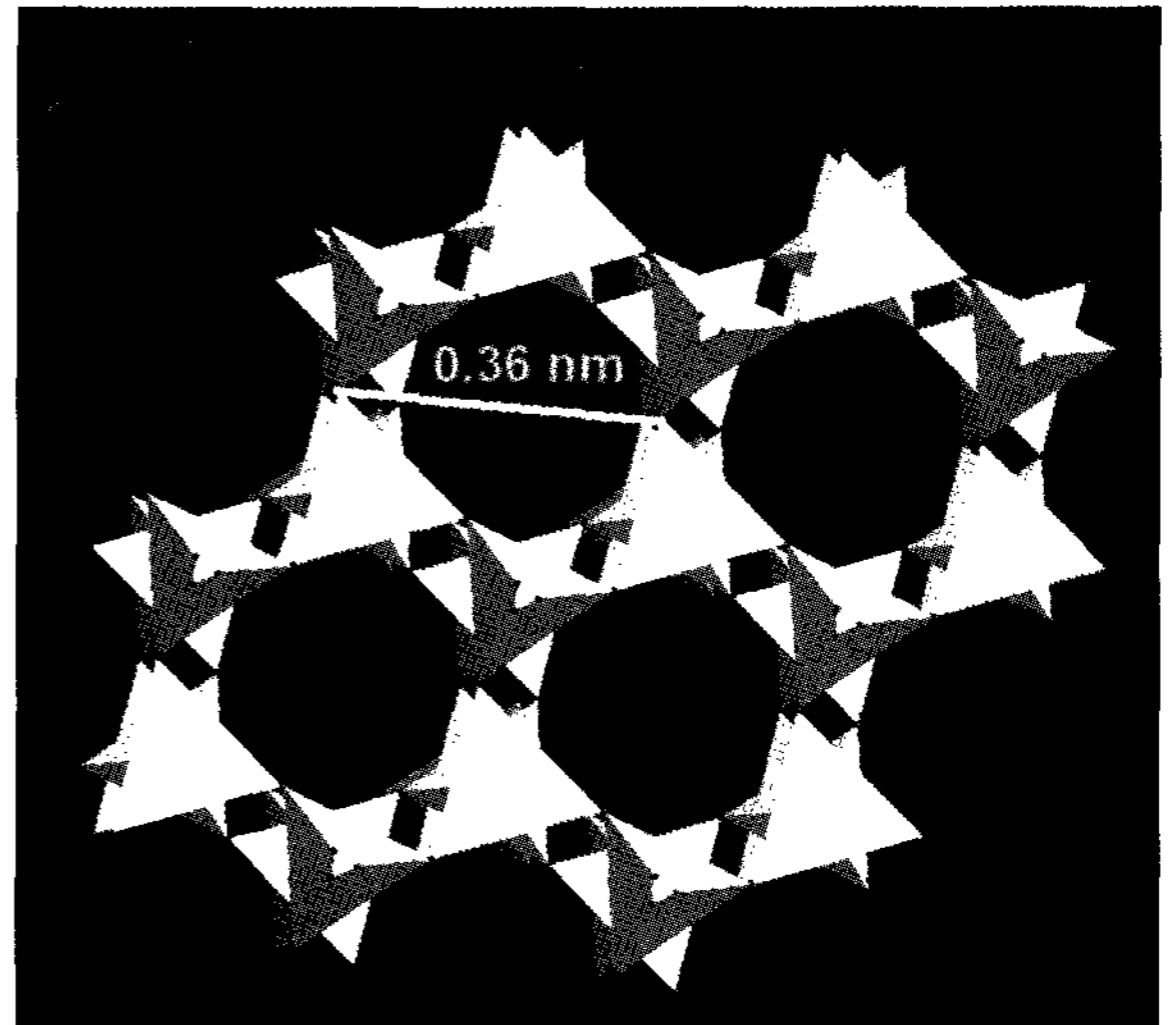


Fig. 1. Pore structure of kalsilite.

이와 같은 장점을 지닌 것으로 예측되는 kalsilite 분말의 제조 방법으로는 용제법[4], 알칼리 교환법[10], 고상소결법[4,11], 수열합성법[5] 등이 알려져 있다. 기존에 발표된 제조방법 중 알칼리교환법은 800°C, 18~100시간의 반응조건을 필요로 하며, 고상소결법은 1000°C 내외의 매우 높은 온도를 사용하여 kalsilite를 제조한다. 수열합성법 또한 500°C 내외의 높은 온도와 압력의 반응조건 및 30시간 내외의 장시간의 반응시간을 필요로 하여 에너지 소비량이 많고 제조 시 안전성에 문제점을 지니고 있다.

본 연구에서는 kalsilite를 제조하는 경제적이고 안전한 새로운 수열합성법을 제시하고자 한다. 이를 위하여 다양한 합성온도와 합성시간을 조절하여 최적의 합성조건을 탐색하였고, 합성된 kalsilite를 분리막 재료로 활용하기 위한 기본물성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. Kalsilite 분말 제조

Kalsilite 분말의 제조에 사용된 합성용액의 조성은 1 Si : 1 Al : 8 K : 60 H₂O의 몰비로 고정하여 제조하였다. Si 및 K 원료물질로서 potassium silicate solution (K₂SiO₃, Wako, Japan), Al 원료물질로서 aluminum hydroxide (Al(OH)₃, Aldrich, U.S.A.), K 원료물질로서 potassium hydroxide (KOH, Aldrich, U.S.A.)를 사용하였다. Si 용액은 30.6 g K₂SiO₃와 23.3 g KOH를 29.2 g의 물에 용해시켜 준비하였고, Al 용액은 4.5 g Al(OH)₃

와 26.9 g KOH를 50.7 g의 물에 용해시켜 준비하였으며, 두 용액은 상온에서 준비되었다. Si 용액과 Al 용액을 각각 준비한 후 Si 용액을 Al 용액에 마이크로 피펫을 이용하여 첨가하고 70°C에서 1시간 동안 혼합 및 교반하여 합성용액을 제조하였다. 제조된 합성용액을 고압반응기에 넣고 150~300°C, 2~6시간 동안 반응시켜 반응온도 및 시간에 따른 Kalsilite 제조여부를 확인하고자 하였다. 반응 후 고압반응기 내의 분말은 증류수를 이용하여 세척과 여과를 반복한 후 40°C에서 진공 건조하였다.

2.2. XRD 분석

합성된 kalsilite의 결정상태 및 구조를 확인하여 위하여 XRD (D/Max-2200 Ultima/PC, Rigaku Co., Japan, 30 kV, 15 mA) 분석을 수행하였다.

2.3. 흡착특성 분석

XRD 분석을 통하여 kalsilite임이 확인된 분말에 대하여 흡착측정장치(Autosorb, Quantachrome, U.S.A.)를 이용하여 물과 에탄올 증기 흡착 실험을 실시하였다. 흡착측정장치의 세척가스로 고순도 헬륨을 사용하였으며 증기흡착에 사용된 kalsilite의 질량은 0.3111 g이었다. 증기흡착실험은 실온에서 측정되었으며 사용된 에탄올과 물은 HPLC급을 사용하였다.

2.4. 입도분석

XRD 분석을 통하여 kalsilite임이 확인된 분말에 대하여 레이저 입도분석기(HELOS, Sympatec GmbH, Germany)를 이용하여 입도분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성온도의 영향

Kalsilite 제조에 적절한 합성온도를 탐색하기 위하여 다양한 온도에서 kalsilite를 합성하였으며 합성된 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Kalsilite 표준 XRD 패턴은 American Mineralogist Crystal Structure Data base[12]로부터 얻었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 합성온도 200°C 이하에서는 kalsilite가 합성되지 않음을 알 수 있으며 250°C에서부터 서서히 kalsilite가 형성되어짐을 알 수 있다. 합성온도가 300°C에 이르면 표준 XRD 패턴과 거의 유사한 XRD 패턴이 관찰되는

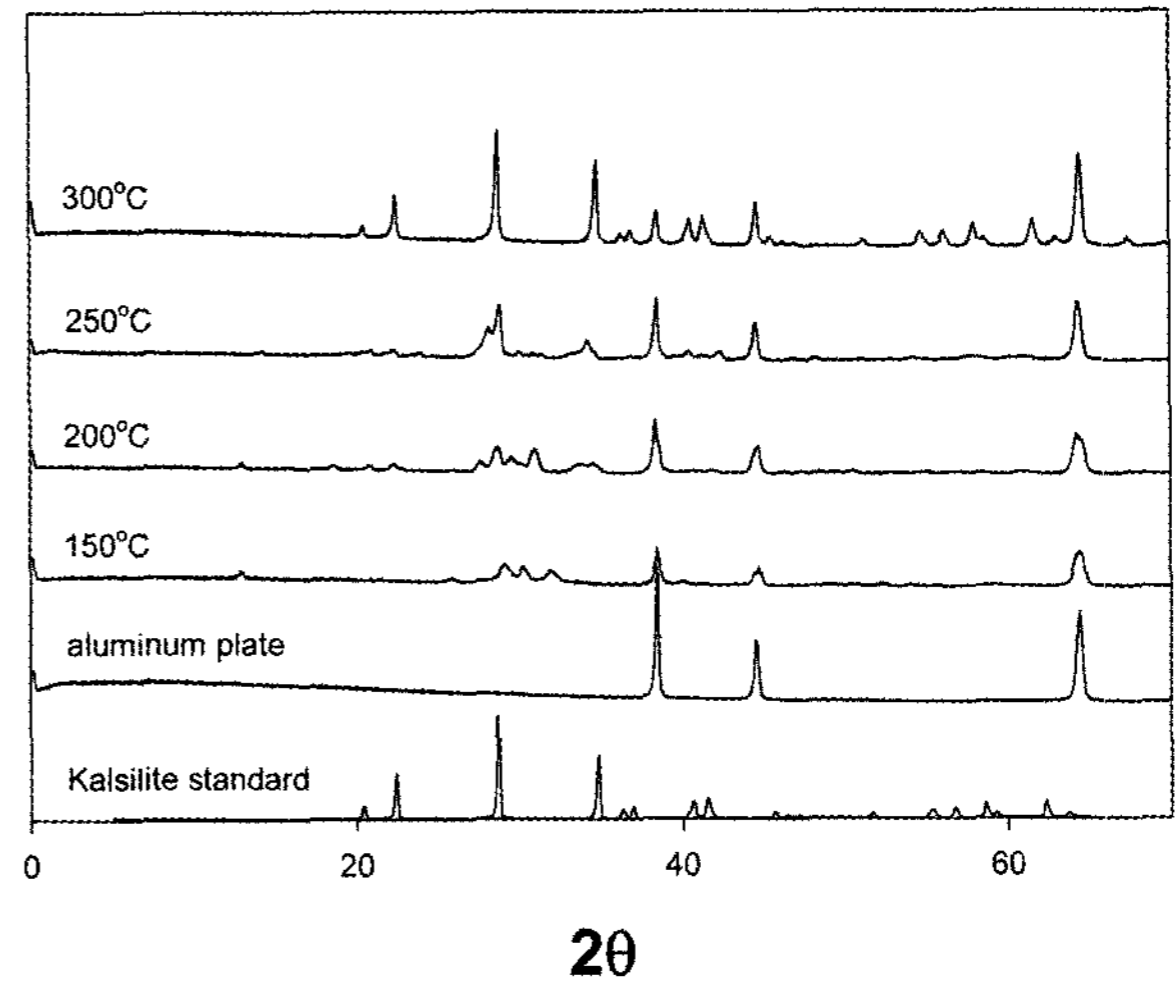


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of kalsilite powder in terms of synthesis temperature.

것으로 보아 kalsilite 합성에 가장 적합한 온도는 300°C임을 알 수 있었다.

3.2. 합성시간의 영향

Kalsilite 제조에 적절한 합성시간을 탐색하기 위하여 합성온도 300°C에서 합성시간을 변화하여 kalsilite를 합성하였으며 합성된 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 합성시간 4시간 이하에서도 kalsilite가 형성되지만 그 결정성이 완벽하지 않음을 알 수 있다. 합성시간 5시간이 지나면서 2θ 50~60°에서 관찰되는 kalsilite의 세부 XRD 패턴이 발달하기 시작하여 합성시간 6시간에서는 표준 XRD 패턴과 거의 유사한 XRD 패턴이 관찰되었다. 따라서 kalsilite 합성에 가장 적합한 시간은 6시간임을 알 수 있었다.

3.3. 증기흡착 특성

Fig. 4에 kalsilite 분말에 대한 물 및 에탄올 증기 흡착 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 물 증기가 에탄올 증기에 비해 모든 범위에서 약 1.4배 더 흡착됨을 볼 수 있다. 이는 kalsilite의 Si/Al 비율이 1이므로 친수성을 나타내고 kalsilite의 표면과 더불어 세공에도 물 증기가 흡착되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 kalsilite를 이용하여 분리막을 구성한다면 물/유기물 혼합물로부터 물의 선택적 분리가 가능할 것으로 사료된다.

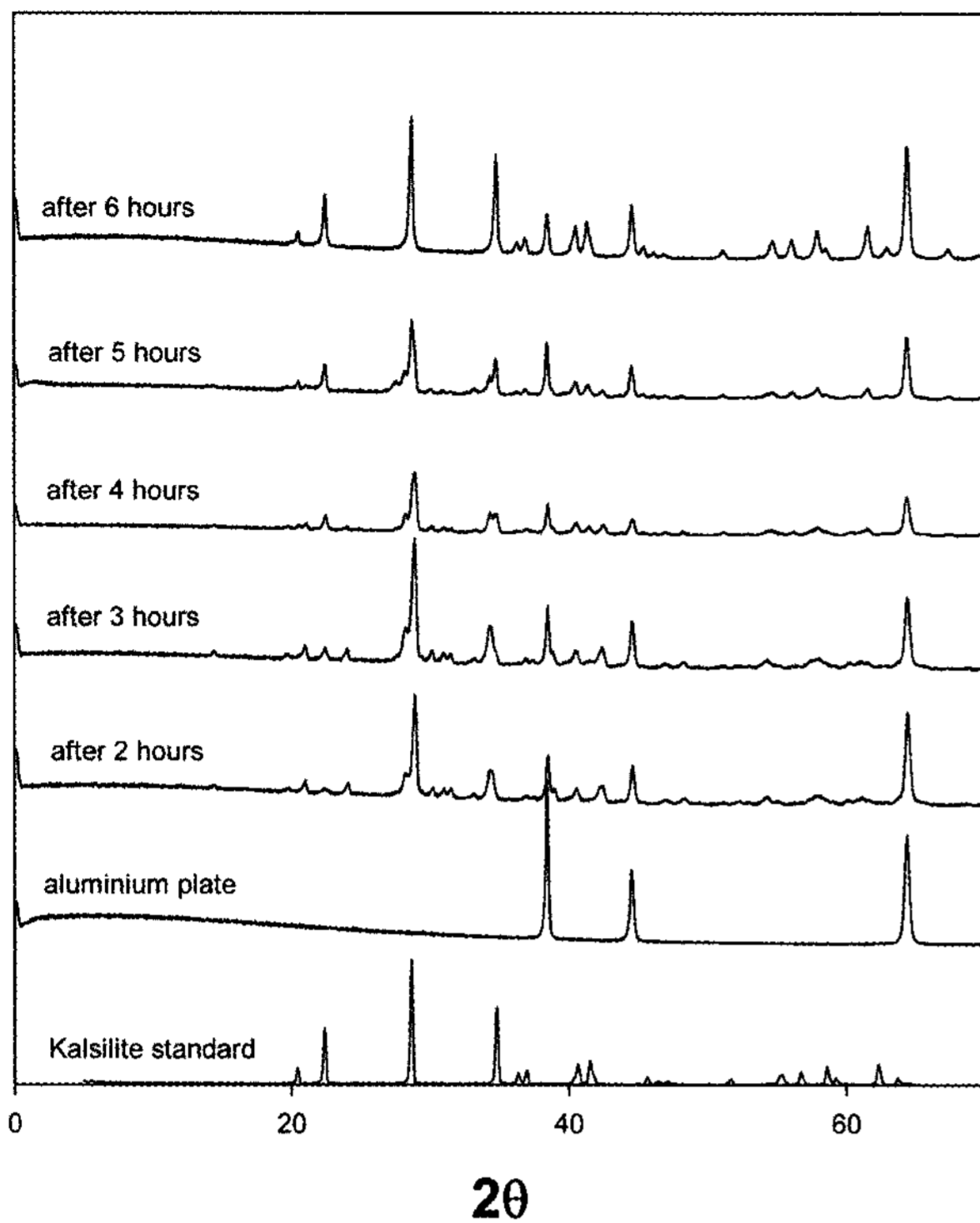


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of kalsilite powder in terms of synthesis time.

3.4. 입도분석

합성시간 6시간, 합성온도 300°C에서 합성되어 kalsilite임을 XRD를 통해 확인한 kalsilite 분말에 대해서 입도분석을 실시한 결과 표면적 평균 직경(Surface Mean Diameter, SMD)은 1.58 μm , 부피 평균 직경(Volume Mean Diameter, VMD)은 3.34 μm 이며 누적 분포로부터 결정된 평균 입도는 2.73 μm 이었다. 이 수준의 입도는 기존의 제올라이트 분리막 제조와 비교하여 불 때 kalsilite를 분리막으로 제조 시 결정성장핵(seed crystal)으로 사용하기에 무리가 없을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 칼륨 함유 알루미노실리케이트인 kalsilite를 Si : Al : K : H₂O = 1 : 1 : 8 : 60의 원료 조성 비율을 사용하여 고압반응기에서 수열합성 하였으며, 최적의 합성조건은 합성온도 300°C, 합성시간 6시간으로 기존에 발표된 방법보다 더 낮은 온도와 짧은 시간에 kalsilite를 합성할 수 있었다. 합성된 kalsilite의 구조 및 균일 합성 여부를 확인하기 위하여 XRD 및 입도 분석을 실시하였다. XRD 분석 결과 합성된 분말

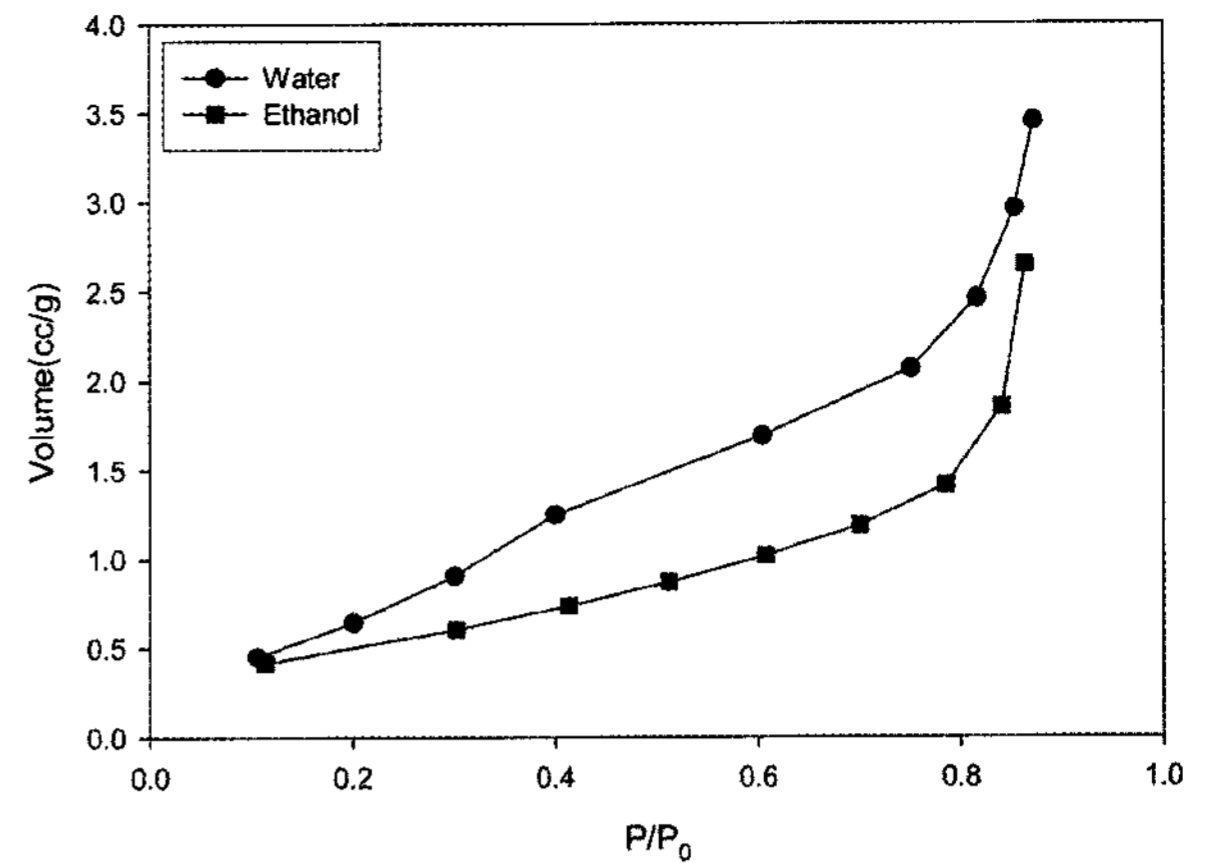


Fig. 4. Adsorption of water and ethanol vapor.

은 kalsilite임을 확인하였고, 입도 분석 결과 평균입도 2.73 μm 로 나타났다. 증기흡착 실험 결과 kalsilite는 유기물보다 물에 대한 흡착능력이 큰 친수성 알루미노실리케이트임을 알 수 있었다. 0.36 nm의 작은 세공을 갖는 kalsilite를 분리막 형태로 제조할 수 있다면 가스 및 증기분리, 물/유기물 혼합물의 분리 등의 분리막 기술에 다양한 적용이 가능할 것으로 사료된다.

감 사

“이 논문은 2005년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음.” (KRF-2005-214-D00030)

참 고 문 헌

1. C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, Y. H. Kim, and S. H. Hyun, “Secondary growth of sodium type faujasite zeolite layers on a porous α -Al₂O₃ tube and the CO₂/N₂ separation”, *Membrane J.*, **17(3)**, 254 (2007).
2. C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, J. H. Moon, and C. H. Lee, “FAU zeolite membrane through 13X zeolite beads embedding”, *Membrane J.*, **17(3)**, 269 (2007).
3. H. Choi, J. H. Kim, S. K. Lee, and H. H. Park, “Dehydration characteristics of I-propyl alcohol aqueous solution through NaA zeolite membrane”, *Membrane J.*, **12(3)**, 158 (2002).
4. K.-S. Oh, B.-M. Park, S.-J. Chung, T.-K. Lee,

- B.-K. Park, and H.-O. Kim, "Crystal growth and phase transition of piezoelectric KAlSiO₄", *J. Korean Ceram. Soc.*, **33(3)**, 362 (1996).
5. B.-K. Park and S.-J. Chung, "Synthesis of single crystal and polymorphism of KAlSiO₄", *J. Korean Ceram. Soc.*, **25(1)**, 73 (1996).
6. C. Kosanovi, B. Suboti, I. Mit, and A. i mek, "Study of structural transformations in potassium-exchanged zeolite A induced by thermal and mechanochemical treatments", *J. Mater. Sci.*, **32**, 73 (1997).
7. D. Cellai, P. Bonazzi, and M. A. Carpenter, "Natural kalsilite, KAlSiO₄, with P31c symmetry: Crystal structure and twinning", *Am. Mineral.*, **82**, 276 (1997).
8. D. Cellai, T. M. Gesing, B. Wruck, and M. A. Carpenter, "X-ray study of the trigonal→hexagonal phase transition in metamorphic kalsilite", *Am. Mineral.*, **84**, 1950 (1999).
9. A. Kawahara, Y. Andou, F. Marumo, and M. Okuno, "The crystal structure of high temperature form of kalsilite (KAlSiO₄) at 950°C", *Mineral. J.*, **13(5)**, 260 (1987).
10. W. A. Dollase and W. P. Freeborn, "The structure of KAlSiO₄ with P6₃mc symmetry", *Am. Mineral.*, **62**, 336 (1977).
11. J. V. Smith and O. F. Tuttle, "The nepheline-kalsilite system: I. X-ray data for the crystalline phase", *Am. J. Sci.*, **255**, 282 (1957).
12. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, October 2 (2007).