

제오라이트 鑛物*

상 기 남 **

Natural Zeolites

Sang Ki Nam

Abstract

Zeolites are aluminosilicates with a three dimensional framework structure enclosing pores occupied by cation and water molecules, both of which have considerable freedom of movement within certain limits.

The ability of zeolites to exchange cation is one of the mere useful of their characteristics. The ion exchange condition of zeolites strongly affects absorption as well as other properties.

The application, techniques of identification and evaluation of clinoptilolite, chabazite, mordenite and phillipsite are reviewed.

1. 서 언

최근 제오라이트 광물에 對한 活用이 無機 有機 化學工業分野에 廣範圍하게 利用되며 이에 관한 많은 研究가 활발이 進行되고 있다.

1970년 以後 國內에서도 一部 復合肥料用으로 利用되고 있다. 본 報告書는 제오라이트의 化學成分 構造 地質 鑛物學의 特性 및 감정 方法 等에 對하여 考察하였다. 특히 自然産의 clinoptilolite, chabazite, mordenite, phillipsite 에 관한 것과 한국産 제오라이트 광물을 對象으로 하였다.

제오라이트(zeolite)는 알루미늄 규산염으로 3次元的 構造로써 즉 알루미늄 규산염의 結晶이 제오라이트이며 이에 해당되는 광물류는 협착 특성과 이온 교환 작용의 특징을 지니고 있다. 제오라이트는 "라틴어"로 Zein : 끓는(沸騰)돌(lite)에서 또는 細管中에 수증기를 붙여 넣은 데서 由來하였다. 鑛物學으로 제오라이트(zeolite), 沸石으로 통용되고 있으며 沸石類에 해당되는 광물로서 지금까지 알려진 것은 30여종이 넘고있다.

본 보고서에서는 제오라이트를 기재코저 하며 自然産 제오라이트 中 analcine 을 除外하고는 Al/Si 의 比에 따라 가변도를 지닌다. 제오라이트 광물이 처음으

로 報告된 것은 1875年 頃이며 그후 1891年 英國 HMS, Challenger 탐험대에 의한 深海堆積物 研究結果 phillipsite를 發見하였다. 제오라이트의 隨半狀態는 火山岩 中에 多孔質의 玄武岩 空洞中에 수반된다. 大部分은 小結晶 集合體로 産出되며 광물학적으로는 박물관 展示用으로 利用되고 있다. 自然界에서 제오라이트 鑛物類는 30여종이 發見 되었으며 clinoptilolite 를 포함한 20 여종이 퇴적암 層에서 수반된다. 이들 광물中에서 경제적으로 유용한 analcine, chabazite, clinoptilolite, heulandite, erionite, ferrierite, laumonite, mordenite, phillipsite 等은 퇴적암 層에서 大部分 産出된다. 특히 火山岩에서 제오라이트의 産出 상태는 鑛脈에서 수반되는 것과 一部는 미세한 입자로서 육안적으로나 현미경下에서 확인하기는 어려운 것이 많다. 人工으로 合成된 製品인 "zeolite" 는 商品名이 zeolite A. X. Y. Z. K. mordenite 등의 製品으로 市販되고 있으나 自然産보다 高價로 去來 된다. Zeolite 에 관한 研究와 用途 및 利用에 관한 學會가 英國工業化學會 主催로 Imperial College에서 An International Conference on the occurrence, properties and utilization of natural zeolite로 組織 되었으며 그 外 AIPEA(國際粘土研究연합회), ISSS(국제土壤學會), 미국 점토 광물學會, 영국 점토 광물學會, 일본 점토 광물學會誌 등에서 研究報告書가 發表되고 있다.

* 자원 개발 연구소장 허가

** 자원 개발 연구소

II. 제오라이트의 構造

제오라이트의 構造는 三次元的 framework 構造로서 SiO_4 의 4面體로써 頂點에 규소(Si)를 中心으로 산소(O)를 共有 하고 있다. 공동(cavity)中 水素分子나 陽ion이 含有 한다. Si-O의 結合 狀態는 共有 結合을 한 이온 結合이다. 제오라이트의 安定相은 低溫 高壓 條件下에 있어서는 $140^\circ C$ 內外에서 結合角을 유지하며 高溫에서는 $180^\circ C$ 까지 유지 된다. 電氣的으로는 中性이다. 酸素의 正四面體는 5, 6, 8, 12의 環狀 構造를 이루고 있다. 제오라이트 광물中에서 大空洞(largest cavities)에 수반되는 광물은 heulandite, erionite, phillipsite, chabazite, mordenite 등이며 環狀 構造로 水分子가 平均 $10\sim 25\%$ 內外 含有된다. 제오라이트를 分類하면 다음과 같다.

제오라이트 광물의 分類

- 1) 나트륨 제오라이트 군; natorolite, mesolite, teomsonite gonnardite, scolecite, edingtonite
- 2) gismondite-laumonite 군; gismondite, laumonite yugawaralite, erionite, ashcroftine
- 3) heulandite-stilbite 군; heulandite, clinoptilolite, stilbite, epistillite, berws terite, ferriterite
- 4) phillipsite 군; phillipsite harmotome
- 5) chabazite 군; gmelinite, chabazite, levyne, faustite, analcime, wairakite

III. 產 狀

主要 제오라이트 鑛物類는 堆積鑛床인 凝灰岩에서 賦存되며 火山岩에서는 小結晶의 集合體로서 空洞이나 晶洞에서 볼 수 있으나 量的인 劣勢로 因하여 經濟的 稼行 對象은 되지 못하고 있다. 堆積型에 있어서 제오라이트 鑛物 中の 隨伴 鑛物은 粘土鑛物(kaolin, montmorillonite, smektite), 칼리長石類, 蛋白石, 옥수 및 火山質 glass로 構成된다. 제오라이트 鑛物의 成因은 다음과 같다.

1. 化學 成分, 粒子, 누수율 및 附近 母岩의 生成 時代

2. pH, 염도(salinity), 陽 ion 比

3. 응회암의 分布狀態와 alkali 水素 이온의 狀態等을 고려하여야 된다.

本格的 成因에 관한 研究는 1954年 Coombs³ 및 Duffeyes² 등에 依해서 報告되었으며 堆積岩에서 zeolite의 生成過程은 많은 問題點을 남겨주고 있다. 成因은 熱火鑛床 變成作用, 同化作用, 化學的 風化作用 등으로 分類하여 많은 問題點을 야기시키고 있다. 熱水鑛床型에 屬하는 것은 大部分 金屬鑛床에서 鑛石 鑛物로

서 수반되며 Yellowstone, National Park, Newzealand, 日本 等の 온천 地帶에서 제오라이트의 隨伴狀態를 볼 수 있다. 그러나 經濟的 稼行 對象은 大部分 노천 鑛床에서 이들은 火山 作用에 依한 火山 glass와 地表水의 영향에서 生成된 것으로 고려된다. 이들의 大部分은 응회암 層에서 層狀으로 隨伴된다. 北美 Nevada 州의 등 三紀層이 약 6,000ft의 응회암 層厚中에 제오라이트가 隨伴된다. 基底部에서 上部로 clinoptilolite, mordenite, analcime 등 순으로 隨伴되며 層序 方向에 따라 채굴되고 있다. California, Lake Texopa 附近의 Pleistocene紀에는 Mordenite를 主成分으로 한 粘土 鑛物 칼리장석 등이 共生 한다. 이들의 成因을 고찰할 때 기저 부근에는 높은 염분이 含有된 alkali 水가 存在한다. 大部分의 제오라이트 광물이 隨伴되는 堆積岩 層에는 점토 광물인 고평토, montmorillonite (산성, 백토, 벤토나이트), 담백석, 옥수, searlesite, dowsonite 등이 共生되고 있다.

國內 產狀

우리 나라에 賦存된 地域은 熱水鑛床型의 石脈中 空洞 또는 火山岩 中 공극과 第三紀層의 응회암 中에 隨伴된다. 大部分 제오라이트는 안산암질 응회암 中에 隨伴되는 酸性白土, 벤토나이트, montmorillonite 賦存 地域에 限定되고 있다.

1) 迎日, 月城, 浦項, 蔚州 부근에 分布된 第三紀層으로 사료되는 빙곡리층군 및 장기층군에 해당되는 응동리 응회암, 하서리층의 안산암질, 응회암 中에서 隨伴된다. 제오라이트 鑛物은 montmorillonite, 칼리장석, kaolin, 담백석 등을 共生한다.

2) 火山岩類나 熱火 鑛床에서는 열극이나 空洞에서 粒徑이 $10\sim 20mm$ 內外로 隨伴되나 產狀이 限定되어 大量 채굴 對象이 안 되고 展示用이나 標品으로만 적용되고 있다.

Stellerite (Stilbite VAR)⁴

전라남도 완도군 금일면 생일도

경상남도 함안군 칠북면 덕촌리

Stilbite

전라남도 완도군 금일면 생일도

Laumontite

경상북도 성주군 초진면 용봉광산

Chabazite

평안북도 박천군 청용면 운흥동

Analcite

경상북도 울릉도

Hatrollite

강원도 평강군 현내면 하주리
heulandite
전라남도 순천시
Mordenite
경상북도 영일군 오천면 금광동
경상북도 영일군 동해면 석동 상정리
Clinoptilolite
경상북도 월성군 오천면 금광동
월성군 양북면 두산리

〃 하서리 석읍리

국내에서 報告된 것은 1945年 以前까지 6種 이
이고 1945年 以後에 3種이 추가 되었으며 이는 大部
分 응회암에서 賦存되고 있다. 이들은 酸性 白土를 利
用한 活性化 白土로 加熱처리 되었으나 大部分 農業用
土壤 復合 肥料用으로 채굴되고 있다. 一部 化學 工業
原料로서 供給되고 있다.

4. 吸着과 分離 作用

물을 淨水하던지 化學 실험을 하고자 할 때 만드
시 여과 처리 과정을 거치며 제오라이트의 特徵은 미
세한 氣孔을 通하여 吸着과 分離作用을 한다. 이 조그
만 分子氣孔은 큰 分子의 吸着作用과 分離作用을 계속
하는 것과 같이 제오라이트 開發 以前의 吸着劑로 活
性炭 silica gel, 活性 alumina, 酸性白土, 活性 白土
등이 利用되어 왔다. 自然產 제오라이트의 特性 究明
과 때를 같이하여 1954 合成 zeolite가 美國의 Linde
Division, Union Carbide Corp 에 의해서 Linde Molec
ular Series의 商品이 市販하기 始作하였다. 새로운 特
許品으로 觸媒접착 分離用은 大部分 合成 zeolite가 市
場을 點用하고 있다. Molecular series 作用은 SiO_4 -
 AlO_4 連結 4面體의 framework로서 空洞과 連結한 氣孔
(channel)을 形成하여 氣孔의 單位 Å 로서 molecular
sives effect 하게 된다. 脫水 제오라이트를 空氣中에
放置하면 水分과 접촉하여 쉽게 吸着作用을 일으키므
로 強力 乾藻劑로 많이 活用되고 있다. 제오라이트는
알칼리 金屬 이온을 水溶液 中에서 쉽게 金屬 이온과
交換하는 特性을 지닌다. 硬水 軟化劑, 土壤改良劑, 脫
臭劑 石油學化 工業에 應用된다. 自然產 제오라이트 鑛
物 中에서 molecular sives adsorption으로 利用되는 鑛
物은 faujasite, chabazite, mordenite等 이나 分子經($Å^{\circ}$
unit)의 크기에 따라서 利用度가 缺實되며 有效細經
은 $3.8\text{Å}-6\text{Å}$ 내외 이다.

5. 축 매

제오라이트의 축매 效果는 廣範圍하며 큰 分子經을

지니고 있다. 시초에는 石油類의 分解 촉매나 알칼리의
脫水 촉매의 應用에 대해 研究를 하였으나 別 成果를
얻지 못하였다. 氣孔이 최소 8Å 以上이 필요하기 때
문에 이를 보완하기 위하여 Al와 Si의 含有比를 變化사
켜서 陽 이온 交換作用이 向上되게 촉매 능력을 確認했
다. 촉매 關係 分野에서 分子經이 큰 제오라이트를 축
매용으로 요구하게 되었다. 이로 因하여 合成제오라이트
研究가 始作하여 製品化에 이르러 大量 供給하게
되었다. 自然產 제오라이트는 特性이 均一하지 못하여
大量供給에 充當치 못하였다. 合成 제오라이트는 石油
化學 工業에 있어서 高 octane 개소린 정제 과정에 축
매 분해용으로 工業化하게 되었다. 3 B, Filtrol-800,
810, XZ-15, HZ-1 等의 合成 製品이 市販되고 있다.
이들의 大部分이 自然產 mordenite, chabazite, offretite
특징을 기초로 하여 合成된 것이며, naphtha 분해 脫
유황 作用等으로 品位 向上에 利用된다.

6. 應用 分野

제오라이트는 微細한 結晶 粒子로서 野外에서 究明
하기는 매우 困難하다. 그러나 經驗的으로 점토층 산
성백토 montmorillite 等を 隨伴하는 地帶에서 黃褐色
綠色 灰白色을 띠며 신성한 유리질 응회암 中에서도 確
認할 수 있다. 室內에서 一般 편광 현미경 下에서 確
認하기 힘들며 pH 測定 結果와 CEC (陽 이온 置換 容量)
等의 方法과 같은 物理的 實驗結果 究明할 수 있다.
X-선 회절로서는 제오라이트 광물과 그의 隨伴鑛物을
究明할 수 있으나 物理的 特性인 吸着容量은 추정 할
수 없다. 최소한 제오라이트 광물 有無를 究明하기 위
하여서는 pH, CEC, X-Ray 회절 等의 기초 실험을 거
쳐야 될것이다. 世界的으로 제오라이트가 隨伴되는 地
層은 新생代의 응회암 層이며 分布地域은 미국, 독일,
이태리, 유고, 헝가리, 일본, 멕시코 等이다. 미국
최대 제오라이트 鑛床은 中部 네바다州에 위치하여
매장량이 약 12,000 萬噸으로 제오라이트 含量이 90%
로서 clinoptilolite, chabazite, erionite, mordenite,
phillipsite 등이 隨伴된다. 一般用 品質 要件 및 이용
도는 다음과 같다.

1. 陽 이온 交換能이 큰 것을 要求하며 200 Mcq/100g
에 가까운 것은 molecular sieves로 吸着劑 ion 交換用
增量材로 使用되나 20meq/100g 정도 에서 clinoptilolite
와 mordenite는 ion capacity 가 커야 한다.

2. 製品 原料나 充填용으로 사용될려면 白色度가 높
고 硬度가 낮아야 한다.

3. 農業用

陽 이온 交換 容量이 높은 제오라이트를 要求하며 大

部分 自然産을 利用하고 있다. 肥料의 有效成分은 토양 屐착 기능과 土壤 改良用으로 利用된다. clinoptilolite, mordenite, bentonite 等이 復合 肥料의 混合材, 固給材로서 使用되나 國內産은 CEC가 70~100 이내이다.

4. 가스 分離用으로 공기중의 산소와 질소의 分離 脫臭用 즉 惡臭, 除去用으로 使用한다.

5. 陽 이온 交換 容量을 利用하여 放射能 폐기물 硬水の 軟化劑로 利用되며 bentonite가 一部 利用되고 있다.

7. 結 言

國內에 廣範圍하게 응회암 層에 分布된 제오라이트

鑛物類에 對해서는 先行的으로 地質調査가 遂行되어야 되며 이에 병행하여 物理化學的 研究가 이루어 져야된다. 法定鑛物로서 제오라이트 광물류가 單一鑛種이나 成分으로 法的 明文이 없으며 오직 共生鑛物 乃至 同一鑛床 概念에서 運營되고 있으나 經濟的 測面에서 考察할 때 法定鑛物로서 明文化 되어야 된다. 이들의 大部分은 高嶺土로서 취급하고 있으나 生産 報告에는 전혀 分離되어 있지 않고 一般 粘土 보다 高價로 商去來되고 있다. 土壤 改良劑 또는 復合 肥料로 利用되고 있으나 한국 土性 및 植物에 對한 效果에 관한 研究가 이루어 져야 한다.

참 고 문 헌

- R. A. Munson, R. A. Sheppard (1974), Natural Zeolite MSE. Vol 6 No.1 pp.19-34
 Deffeyes, K. S. (1959), Zeolites in Sedimentary rocks J. Sedi. Petrol. Vol. 29 pp.602~609
 Coombs et al (1959), The Zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses, Geochem. Cosmochim Acta vol. 17 pp.55~107
 지질 조사소(1941), 한국 광물지
 高橋 活(1966), Zeolite와 그 利用, 技報堂
 Geol. Sur. of Japan (1969), The clay of Japan.