

유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구 (I) : Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트의 저온 수열 합성

Synthetic Study of Zeolites from Some Glassy Rocks (I) : Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Zeolites Na-P, Na-X, and Na-A

魯 振 煥 (Jin Hwan Noh)

강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangweon National University, Chuncheon 200 - 701, Korea)

요약 : 화산 유리질 암석을 출발 물질로 사용하여 저온 (80°C)에서 수열 처리하여 Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트를 합성하였다. 합성 과정은 (1) 유리질 분말 시료와 알칼리 용액과의 용해·변질 반응에 의한 1차적인 Na-P의 합성 방식과 (2) 여기서 잔류된 규산질 모액에 $Al(OH)_3$ 나 $NaAlO_2$ 의 수용액을 공급하여 보다 고순도의 Na-P, Na-X 및 Na-A를 효과적으로 합성할 수 있었다. 원암의 암상과 조성은 제올라이트들의 화학 조성과 순도 및 백색도 같은 물리적 특성에는 영향을 주지만, 합성된 제올라이트의 광물종을 규제하는 주된 요인은 아닌 것으로 해석된다. 합성된 제올라이트의 광물상은 반응 용액의 pH, $Al(OH)_4^-$ 및 Na^+ 에 대한 농도 조건에 주로 의존되는 경향을 나타낸다. 또한 화산 유리질 암석을 제올라이트 합성 원료로 활용하는 데에 있어서 (2)와 같은 합성 방안이 보완적으로 시행되면 그 생산성과 효율성을 제고시킬 수 있을 것으로 여겨진다.

ABSTRACT : Low-temperature (80°C) hydrothermal synthesis of zeolites Na-P, Na-X and Na-A was accomplished by the use of some volcanic glassy rocks as starting materials. The synthetic experiments were carried out by means of two reaction pathways: (1) the formation of Na-P as a result from an incongruent dissolution of the pulverized glass treated with alkaline solutions of various concentration and (2) the formation of pure Na-P, Na-X and Na-A resulting from the addition of appropriate Al sources such as $Al(OH)_3$ and $NaAlO_2$ into the residual mother liquid. Original composition and lithologic characters of the glassy rocks have obviously influence on the chemical composition of the zeolites and their physical characters such as purity and whiteness, but may not be a major factor affecting the resultant zeolite species. The zeolite species synthesized at a fixed temperature condition tend to be largely controlled by pH of alkaline solution, $[Al(OH)_4^-]$ and $[Na^+]$ in the aqueous solution. In addition, the industrial utilization of volcanic glassy rocks as raw materials of synthetic zeolites can be successfully accomplished, if the supplementary synthetic process (2) proposed here is adopted in the zeolite synthesis.

서 언

천연 제올라이트의 생성 과정과 조건을 해석하기 위해서 광물학자들 (Morey and Ingerson, 1937)에 의해서 시발되었던 제올라이트의 합성에

관한 연구는 1949년에 산업 응용의 목적에서 A-형 제올라이트가 Union Carbide사의 연구진 (Milton, 1959, 1968)에 의해서 최초로 합성되므로써 새로운 장을 맞이하게 되었다. 원래 "Linde A"라고 불리워졌던 이 A-형 합성 제올라이트의 우수한

* 이 논문은 1989년도 문교부 지원 한국 학술진흥재단의 자유 공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

응용 광물학적 특성이 알려지게 됨에 따라, 제올라이트 합성에 관한 관심이 고조되어 그 후에 이에 대한 많은 연구가 뒤따르게 되었다. 1960 년대에 미국에서 이루어진 석유 화학 공정에서의 제올라이트의 성공적인 응용과 X- 및 Y-형 제올라이트같은 뛰어난 효능을 갖는 새로운 합성 제올라이트들의 등장 (Breck and Flanigen, 1968)으로 제올라이트 합성에 관한 연구는 본격화된 것으로 보인다. 근래에 들어 제올라이트의 응용 범위가 크게 확대됨에 따라, 제올라이트의 세공 구조 (porous structure)와 그 특성에 있어서 보다 다양성이 요구되었다. 따라서 새로운 세공 구조와 응용 광물학적 특성을 갖는 제올라이트를 합성하기 위한 연구가 원활히 진행되어, 최근에 산업 응용면에서 가장 각광을 받고 있는 ZSM-5를 비롯한 150여 종에 달하는 많은 합성 제올라이트가 개발되기에 이르렀다.

제올라이트의 합성은 대개 상온에서 200°C 범위의 온도 조건에서 소위 "Hydrogel Process"라고 일컬어지는 수열 합성법으로 이루어진다 (Breck, 1975). 일반적으로 제올라이트는 생성 과정에서 특별한 압력 조건을 필요로 하지 않고 낮은 온도에서 비교적 쉽게 합성된다. 합성 제올라이트는 세공 특성이 다양할 뿐만 아니라 그 효능도 우수하지만, 실제로 응용될 때에는 보다 값싼 천연 제올라이트에 비해서 가격면에 있어서 다소 어려움이 뒤따른다. 따라서 우수한 특성을 갖는 제올라이트를 균질하게 합성할 수 있는 보다 값싼 합성법을 모색하기 위한 노력이 최근에 많이 이루어지고 있다. 여기에는 출발 물질로서 종래에 주로 사용되었던 시약 형태의 물질 (sodium silicate, sodium aluminate, silica gel 등) 보다 값싼 천연물, 즉 제올라이트 합성에 적합한 조성을 갖는 규산염 암석을 원료로 사용하는 방안이 우선 검토될 수 있을 것이다.

지화학적으로 매우 가변적인 성분인 화산 유리질 물질이 변질 또는 변성되어 제올라이트가 생성된다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다 (Coombs, 1954 ; Hay, 1963). 이와같은 천연 제올라이트의 생성 관계를 고려하면, 화산 유리질 암석은 제올라이트 합성에 가장 적합한 천연 원료가 될 수 있을 것으로 생각된다. 또한 이 화산 유리질 암석을 대상으로 제올라이트 합성에 관한 연구가 많이 이루어지면, 현재 부존 자원으로서의 효용성이 지극히 낮은 화산암을 합성 제올라이트의 원료로

활용하는 방안이 모색될 수 있을뿐만 아니라 천연 제올라이트의 생성 메카니즘에 대한 보다 합리적인 해석도 가능할 것으로 여겨진다. 따라서 필자는 이 연구를 통해서 국내의 화산 유리질 암석으로부터 산업적으로 유용한 제올라이트가 효과적으로 합성될 수 있음을 소개하고 합성된 제올라이트의 광물학적 특성 및 생성 과정을 밝히고자 한다.

연구 방법 및 실험 과정

출발 물질

영일 및 감포 지역의 제 3기 화산암 및 응회암들 중에서 다음과 같은 3종의 화산 유리질 암석을 실험 대상으로 선정하였다: (1) 구룡포 진주암 (표품 번호: GP), (2) 방산리 송지암 (표품 번호: BP) 및 (3) 어일 유리질 응회암 (표품 번호: EP). 이들은 암상이 비교적 균질하고 변질되지 않은 화산 유리질 암석으로 합성 실험에 적합하다는 것 이외에, 합성 제올라이트 원료로서 충분히 공급될 수 있을 만큼 대규모로 분포한다는 점도 고려하여 선택되었다. 구룡포 진주암 (perlite), 방산리 송지암 (pitchstone) 및 어일 유리질 응회암 (vitric tuff)은 모두 제 3기 퇴적 분지 내에서의 화산 활동과 일련의 급냉 및 수화 (hydration) 과정으로 생성된 유리질 암석이다. (노진환과 김기업, 1988 ; Noh and Boles, 1989 ; 노진환, 1989). 이 암석들을 300 mesh 이하의 크기로 분쇄하여 합성 실험의 출발 물질 (starting material)로 사용하였다.

합성 실험 과정

합성 실험은 Teflon 재질의 병 (30ml)을 반응 용기로 하여 항온 수조를 사용해서 80°C의 온도 조건에서 시행되었다. 모든 고체 대 액체의 반응은 닫힌계 (closed system)의 조건에서 분말 시료 2g 당 30ml의 용액으로 처리하는 방식으로 이루어졌다. 제올라이트 합성은 우선 0.01-3M 농도 범위의 NaOH 용액과의 반응에서 반응 시간별 (3시간, 1일, 3일, 7일)로 단계적으로 검토되었다. 이 합성 과정에서 걸러져 나온 규산질 용액에 NaAlO_2 의 포화 용액이나 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 Al의 공급 원으로서 첨가하여 제 2단계의 제올라이트 합성 실험을 80°C의 온도 조건에서 4일간 시행하였다.

또한 Al의 공급 정도에 따른 제올라이트 합성 결과의 차이를 파악하기 위해서, 모액 (mother liquid) 과 1M의 NaAlO_2 용액을 각각 1:2, 1:1 및 2:1의 비율로 혼합하여 80°C에서 5일간 단계적으로 (3시간, 1일, 3일, 5일) 합성 실험하였다. 하루에 3-4회 심하게 진탕시키는 것 이외에는 특별한 장치를 사용하여 지속적으로 교반 처리하지 않았다. 각 실험을 완료한 후에는 원심 분리로 반응 산물들을 침전시켜 잔류 용액과 분리하여 3-4회 증류수로 세척하고 60°C에서 건조시켰다. 원심 분리 과정에서 남은 용액들을 다시 걸러서 고형 물질들을 재회수하였다.

분석 및 감정 방법

출발 물질의 광물상과 조직을 관찰하기 위하여 편광 현미경 하에서 이들을 면밀히 관찰하였고, 광물 계수기로 함량 분석(modal analysis)하여 유리질 성분의 조성을 파악하였다. 각 단계별로 반응 산물들은 분말 X-선 회절 분석을 통해서 합성된 제올라이트의 광물상 및 그 변질 정도가 감정되었다. 합성된 제올라이트들의 결정도, 입자 크기 및 형태를 주사 전자 현미경을 통해서 관찰하였다. 출발 물질의 화학 조성은 습식 화학 분석을 통해서 파악되었고 또한 전자 현미 분석으로도 검증되었다. 합성된 제올라이트의 화학 조성은 전자 현미 분석(electron microprobe analysis)을 통하여 조사되었다. 또한 시차열분석 및 열 중량 분

석법(DTA와 TGA)으로 제올라이트의 함수량 및 열화학적 특성이 분석되었다.

실험 및 분석 결과

출발 물질의 암상 및 조성

구룡포 진주암(GP)은 화산암 분류상으로는 데싸이트(dacite)에 해당되는 화학 조성을 보이는 (Table 1) 일종의 함수 유리질 암석이다(Noh and Boles, 1989). 이 암석은 소위 "perlitic texture"라고 불리우는 구상의 깨어짐이 특징적으로 발달하는 전형적인 진주암으로, 유리질 성분이 전체의 93% 정도를 점유하며 기질을 이룬다. 그밖에 사장석(6 vol %), 흑운모(0.6 vol %) 그리고 함철 광물(0.4 vol %) 등이 반정으로 소량 수반된다. 유리질 성분들은 진주암 특유의 높은 함수량(6 wt % 이상)을 보인다.

방산리 송지암(BP)은 부분적으로 진주암의 암상을 보이기도 하지만, 간혹 염기성 화산암의 측면을 함유하고 다소 용결된 양상을 보이는 것이 특징이다. 검은색의 수지 광택을 띠고 전형적인 진주암보다는 다소 낮은 물의 함량(대개 3-4 wt %)을 나타낸다. 화산 유리질 성분이 대부분(대개 85 vol % 이상)을 이루고 염기성 화산암편이 비교적 많이(7-8 vol %) 함유된다. 그밖에 부성분 광물로 사장석(4-5 vol %), 함철 광물(2 vol % 미만) 및 각섬석(0.2 vol %) 등이 반정으로 수반된다.

어일 유리질 응회암(EP)은 길게 신장된 형태(ropy shaped)의 화산 유리편(glass shard)들이 약 85 vol % 정도를 점유하는 일종의 용결 응회암(welded tuff)이다. 전술한 유리질 암석들에 비해서 사장석의 반정들이 보다 많이(대개 10 vol % 정도) 함유되는 것이 특징이다. 부성분으로 약간의(각각 2 vol % 정도) 함철 광물 및 부석의 측면들을 함유하며 극소량의(대개 1 vol % 미만) 각섬석 등의 유색 광물들이 수반된다. 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 전술한 다른 유리질 암석들에 비해서 상대적으로 낮은 SiO_2 함량과 높은 H_2O 함량을 보이는 것이 화학 조성상의 특징이다.

제올라이트의 합성

0.05mm 이하의 크기로 분쇄된 시료들을 80°C에

Table 1. Representative chemical composition of glass precursors determined by an electron microprobe analysis.

	GP	BP	EP
SiO_2	69.32	67.87	63.10
TiO_2	0.22	0.85	0.67
Al_2O_3	13.51	13.85	15.90
Fe_2O_3^*	1.15	2.11	2.67
MgO	0.50	0.40	1.25
CaO	1.34	1.24	2.07
Na_2O	3.73	5.10	2.24
K_2O	3.47	3.75	3.06
H_2O^{**}	6.29	3.90	9.00
Total	99.53	98.27	99.96

* calculated as total iron,

** determined by a thermogravimetric method.

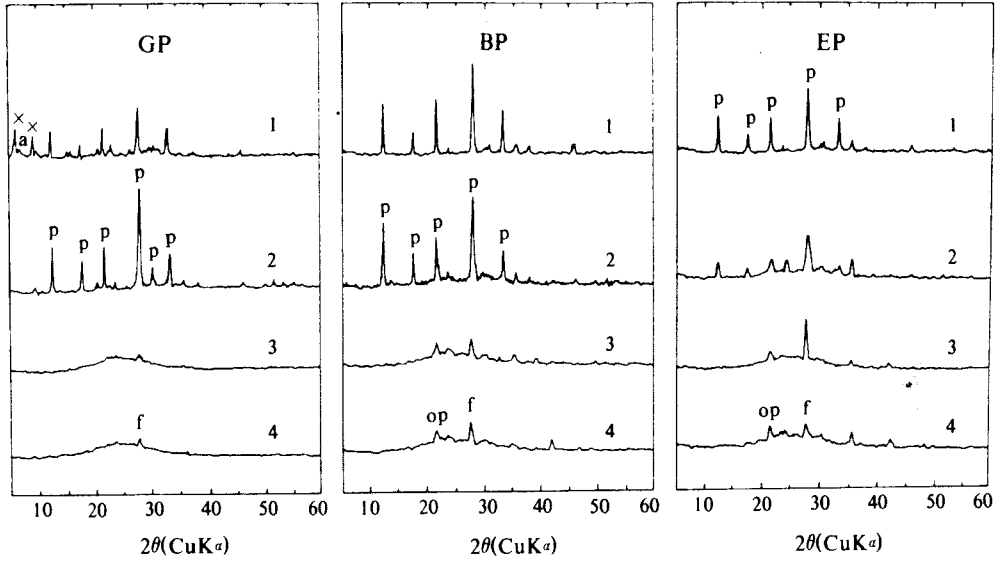


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of solid residues treated with NaOH solutions of various concentrations (1. 3.0 M, 2. 1.0 M, 3. 0.1 M, 4. 0.01 M) for 7 days: Guryongpo perlite (GP), Bangsanri pichstone (BP), Eoil welded tuff (EP); Na-P (p), Na-X (x), Na-A (a), plagioclase (f), opaline silica (op).

서 다양한 농도의 (0.01, 0.1, 1, 3M) NaOH 용액으로 7일간 처리하여 Na-P 제올라이트를 합성하였다 (Fig. 1). Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 이 Na-P 제올라이트가 합성되는 NaOH 용액의 농도 범위는 출발 물질에 따라 서로 다르게 나타난다. 구룡포 진주암 (GP)과 방산리 송지암 (BP)에서는 NaOH 1 M의 농도 조건에서 Na-P의 합성이 거의 완료되는 것으로 나타나는 데 비해서, 어일 유리질 용회암 (EP)의 경우에는 3M의 농도 조건이 이 제올라이트 합성에 가장 적합한 것으로 보인다. 0.01 M NaOH 용액으로는 3개의 시료 모두 합성 반응이 전혀 진행되지 않고 원래의 비정질의 물질 상태를 그대로 유지한다. GP 시료는 0.1 M의 농도에서도 약간의 변화를 보이는 다른 시료들과는 달리 제올라이트로의 변질이 전혀 이루어지지 않는 것으로 나타난다. 그러나 1 M의 농도에서는 오히려 이 GP 시료가 다른 시료들보다 Na-P로의 변질이 훨씬 잘 이루어지는 양상을 보인다. 또한 3 M의 농도 조건하에서는 이 시료에서만 Na-P 뿐만 아니라 Na-X나 Na-A 제올라이트도 부분적으로 생성된다는 것은 특기할만한 사실이다. 대개 몇 시간내에 이루어지는 시약 합성법, 즉 “Hydrogel Process”에 비해서, 이 제올라이트 합성 과정은 상대적으로 다소 느리게

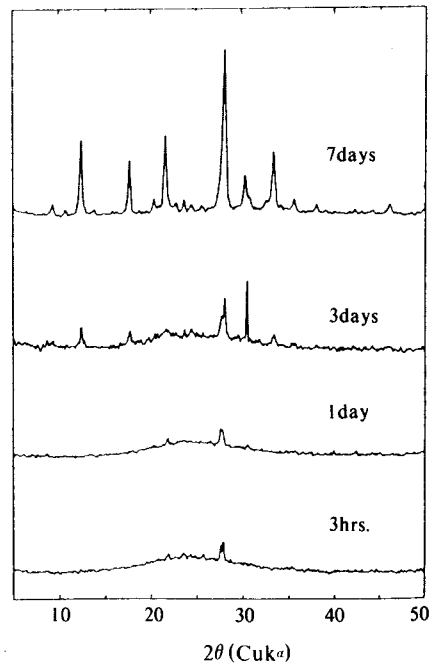


Fig. 2. X-ray diffraction patterns representing the zeolitic alteration of glassy precursor (Guryongpo perlite, GP) as a function of residence time in 1.0 M NaOH solution.

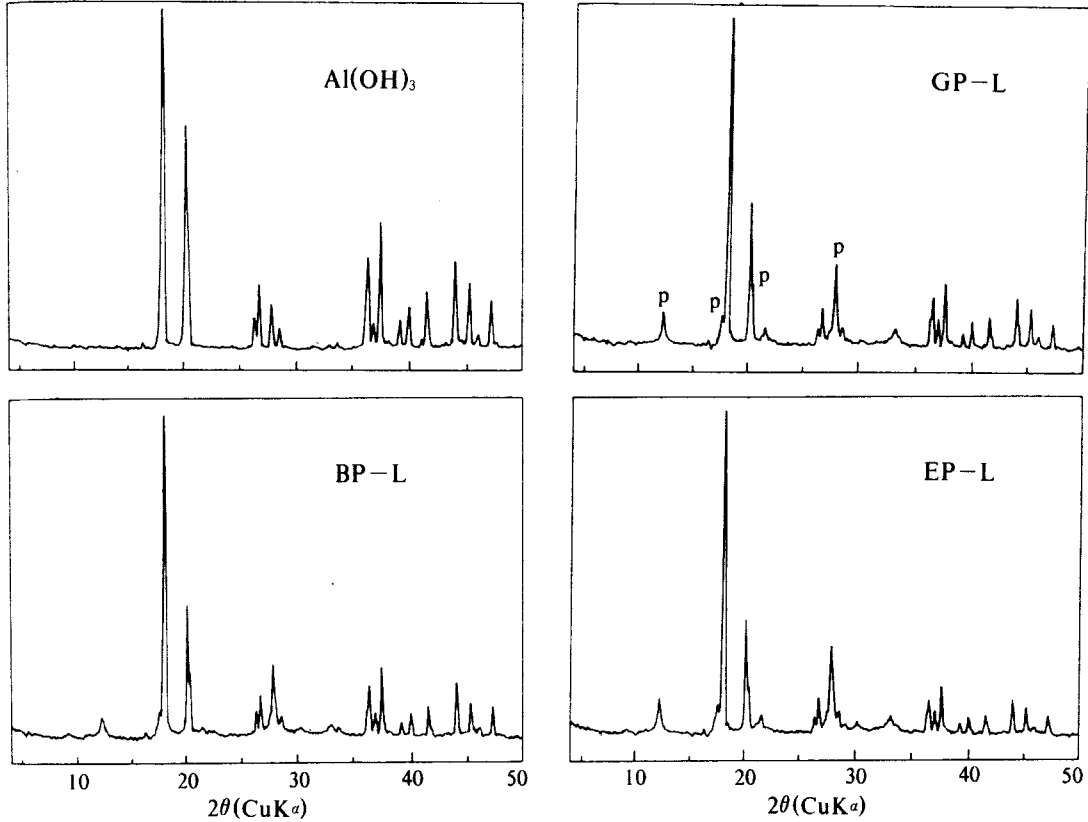


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Na-P synthesized for 4 days from the residual mother liquid (GP-L, BP-L, EP-L) as a result of addition of crystalline $\text{Al}(\text{OH})_3$ to the solution : Na-P (p).

진행되었다. 따라서 시간의 경과에 따른 반응의 추이를 알기 위해서 시료 1g 당 1M의 NaOH 용액 15ml를 단계적으로 처리하여 반응의 진행 정도를 추적한 결과, 이 Na-P 제올라이트의 생성 반응이 완결되는 데에는 최소한 7일간의 처리 기간이 필요한 것으로 나타났다 (Fig. 2).

Na-P 제올라이트의 일반적으로 알려진 화학 조성 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 과 출발 물질의 화학 조성을 고려해 볼 때, 위의 1차적인 Na-P의 합성 과정을 거친 용액 내에는 많은 양의 Si이 용해되어 있을 것으로 예상된다. 따라서 이를 다시 제올라이트로 침전시켜 회수하기 위해서 Al의 공급 물질로서, (1) 결정질 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite)를 과량 투입하거나 (2) 1M의 NaAlO_2 의 용액을 잔류 용액과 각각 1:1, 1:2 및 2:1의 비율로 혼합하여 2단계의 합성 실험을 하였다. 4일간 반응시킨 결과, (1)의 경우에는 시료의 종류에 관계

없이 다시 Na-P 제올라이트가 2차적으로 생성되었다 (Fig. 3). 이에 비해서 (2)의 경우에는 2개의 용액을 혼합하여 상온에서 즉시 겔 (gel)을 형성하며 이는 또한 80°C 조건에서 시간이 경과함에 따라 Na-A와 Na-X 제올라이트로 순차적으로 결정화된다 (Fig. 4, 5). 1:1로 혼합된 용액을 4일간 반응시킨 결과, GP와 EP 시료에서는 Na-X와 Na-A가 함께 생성되는데 비해서 BP 시료의 경우에는 주로 Na-X만 합성된다. 여기서 Na-A는 시간이 경과함에 따라 약간씩 Na-X로 상전이 (phase transition) 되는 경향을 나타낸다. 그러나 모액 (mother liquid)과 NaAlO_2 용액을 1:2 또는 2:1로 혼합하여 반응시키면, 시료에 관계없이 전자의 경우에는 Na-A가 후자의 경우에는 Na-X가 각각 순수하게 합성되었다 (Fig. 5). 그림 5에서 볼 수 있는 바와같이, 이 합성에는 최소한 1일 정도의 반응시간이 소요된다.

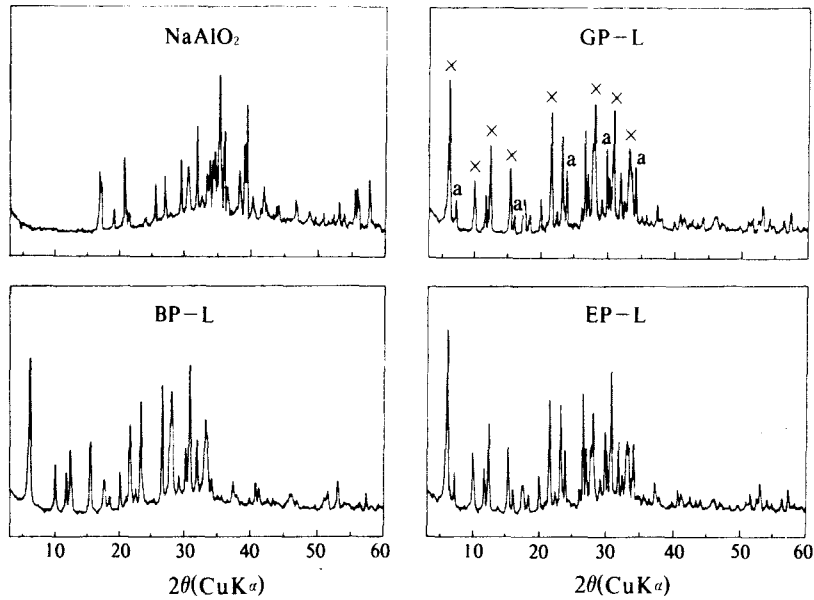


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the Na-X and Na-A synthesized for 4 days resulting from blending the residual mother liquid (GP-L, BP-L, EP-L) with 1 M NaAlO₂ solution at 1 : 1 ratio : Na-X (x), Na-A (a).

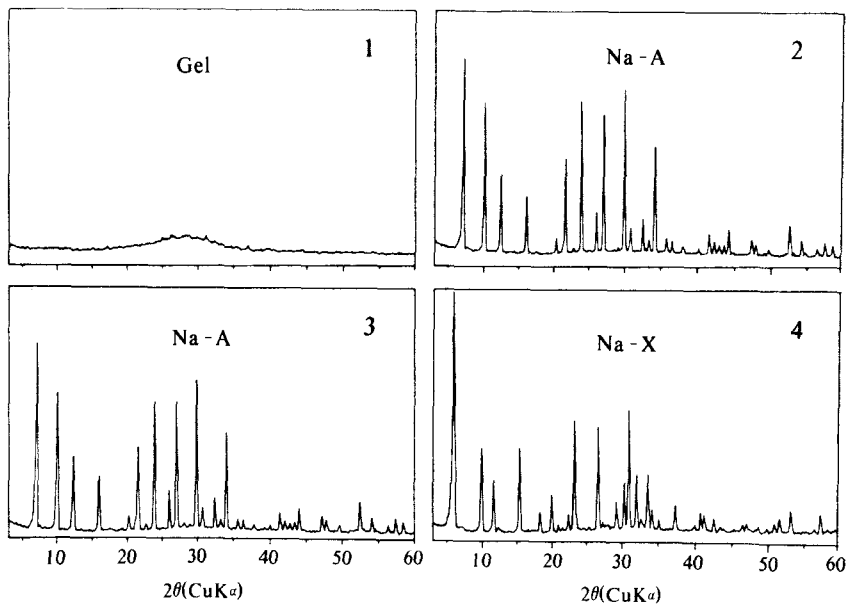


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the gel, Na-X and Na-A synthesized by blending the residual mother liquid (GP-L) with 1 M NaAlO₂ solution at different conditions. 1. Aluminosilicate gel formed in the 1 : 1 solution of the mother liquid and NaAlO₂ solution at the residence time of 3 hours : 2. Na-A formed in the 1 : 1 solution of the mother liquid and NaAlO₂ solution at the residence time of 1 day : 3. Na-A formed in the 1 : 2 solution of the mother liquid at the residence time of 1 day : 4. Na-X formed in the 2 : 1 solution of the mother liquid and NaAlO₂ solution at the residence time of 1 day.

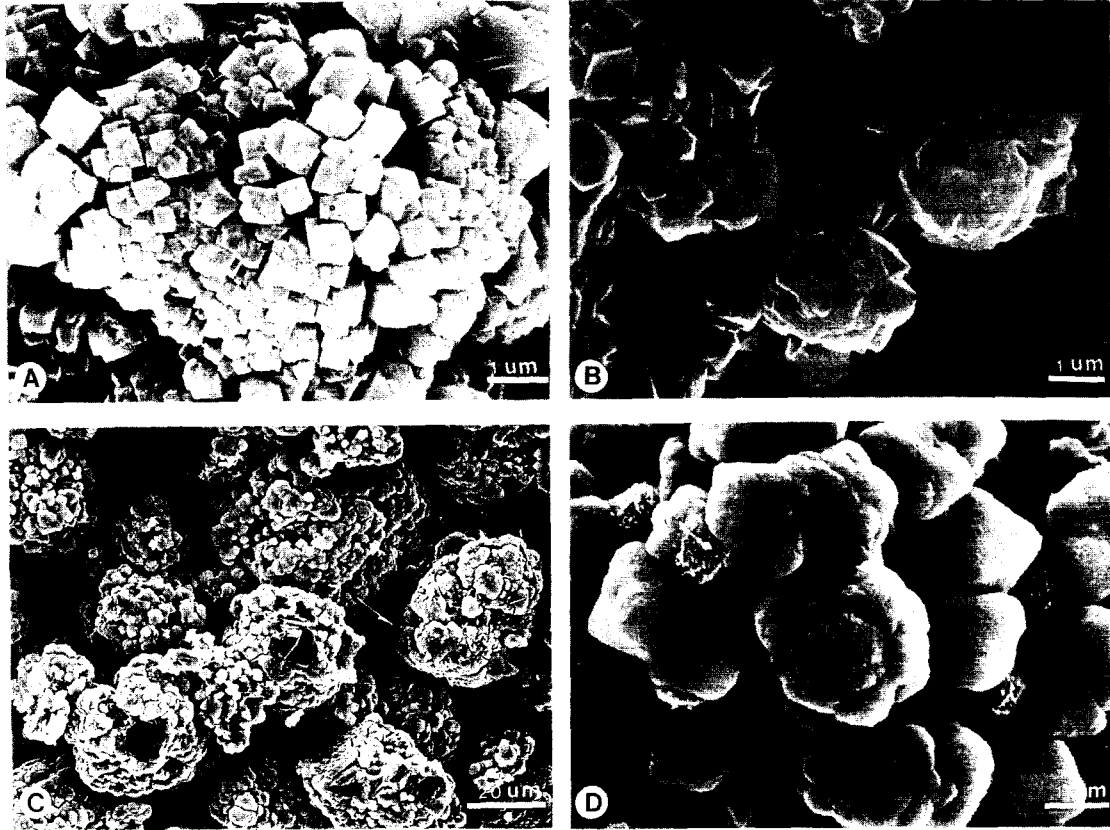


Fig. 6. Scanning electron micrographs showing characteristic morphology and habit of synthesized zeolites. A. Spherical aggregates of the Na-P formed resulting from the alteration of GP (Guryongpo perlite) sample in alkaline solution. B. Octahedral to cuboctahedral morphology of the Na-P in the altered EP (Eoil welded tuff) sample. C. Cryptocrystalline aggregates of the Na-X and Na-A synthesized from the leached liquid of GP (Guryongpo perlite) blending with NaAlO_2 solution. D. Enlarged view of the Fig. C: Note the obtuse outline of the crystal aggregates.

제올라이트의 감정

화산 유리를 출발 물질로 하여 1차적으로 합성된 Na-P는 원암의 종류에 따라 순백색 (GP) 또는 담갈색 (BP, EP)을 띠는데 비해서, 2차적으로 용액 반응에 의해서 생성된 Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트들은 모두 순백색의 색깔을 보인다. 주사 전자 현미경 관찰에 의하면 합성된 제올라이트들은 모두 $1\mu\text{m}$ 내외의 극미립의 결정을 이룬다 (Fig. 6). Na-P는 Fig. 6A에서 볼 수 있는 바와같이 구상의 결정질 집합체 (spherical crystalline aggregates)를 이루는 것이 특징이다. Na-P는 대개 팔면체 (octahedron) 또는 육팔면체 (cuboctahedron)의 결정형을 이루나 결정의 능이 첨예하지 않고 다소 변형된 형태를 나타내는 경우가

많다 (Fig. 6A, B). Na-X와 Na-A도 Na-P와 마찬가지로 등축 정계에 속하는 합성 제올라이트로서 대개 능의 윤곽이 뚜렷하지 않은 변형된 팔면체의 결정형을 이룬다 (Fig. 6C, D).

Na-P 제올라이트의 X-선 회절선들은 출발 물질의 종류나 NaOH 처리 농도 조건에 따라 그 회절 값에 있어서 별다른 차이를 나타내지 않는다. 이 Na-P의 특징적인 회절선은 7.12\AA (110), 5.01\AA (002), 4.10\AA (211), 3.17\AA (310), 2.52\AA (004)이다. 보고된 자료 (Taylor and Roy, 1964; Höller and Wirsching, 1985)에 의하면, 이 제올라이트는 Na-P_c 유형에 해당된다. Na-X의 특징적인 회절선은 14.30\AA (111), 8.79\AA (220), 5.73\AA (331), 3.81\AA (533), 2.89\AA (555) 등이고

Table 2. Representative chemical composition of zeolites determined by an electron microprobe analysis.

	Na-P ¹	Na-X ²	Na-A ³
SiO ₂	44.02	40.79	34.89
Al ₂ O ₃	30.00	34.64	31.42
Fe ₂ O ₃ *	0.43	0.13	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00
CaO	3.56	1.00	4.56
Na ₂ O	3.06	11.05	8.93
K ₂ O	2.41	1.30	2.07
Total	83.48	88.91	81.87
Si/Al	1.24	1.00	0.94

1, 2. Na-P and Na-X from GP sample, 3. Na-A from EP sample. * : calculated as total iron.

Na-A 는 12.27 Å (200), 7.10 Å (222), 3.71 Å (622), 3.29 Å (642) 등의 회절선들에 의해서 감정된다.

일반적으로 Na₂SiO₃와 Al₂O₃ · 3H₂O 같은 가용성 시약으로부터 “Hydrogel Process” 에 의해서 합성된 Na-P, Na-X 및 Na-A 는 이들의 단위포 화학식 (unit cell fomular), 즉 Na₆Al₆Si₁₀O₃₂ · 12H₂O (Na-P), Na₈₈Al₅₈Si₁₀₄O₃₈₄ · 220H₂O (Na-X) 및 Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄ · 216H₂O (Na-A) 에 거의 합치되는 화학 조성을 나타내는 것으로 알려져 있다 (Ballmoos, 1984). 이 실험에서 합성된 제올라이트를 전자 현미 분석 (electron microprobe analysis)해 보면, 골격 성분의 조성, 즉 (Si, Al) O₄ 의 조성은 위의 화학식보다 다소 Al이 많이 함유되는 경향을 보인다 (Table 2). 또한 교환성 양이온으로는 Na 이외에 출발 물질로부터 유래된 Ca 과 K도 상당량 함유된다. 그러나 합성된 제올라이트들이 대부분 1 μm 내외의 극미립상을 이루기 때문에, 분석 과정 중에서 전자 빔의 조사면적 내에는 빈 공간이 필연적으로 개입되는 관계로 각 시료별로의 화학조성상의 차이를 다소 정성적으로 해석할 수밖에 없었다.

단일 광종으로 합성할 수 있었던 Na-P 와 Na-X 를 시차 열분석 (DTA : differential thermal analysis)한 결과, Na-P 는 140°C 부근에서 제올라이트로서는 비교적 급격한 흡열 반응대를 나타내었고 Na-X 는 140°C, 160°C 및 190°C 부근에서의 다소 복합적인 흡열 반응대를 기록하였다

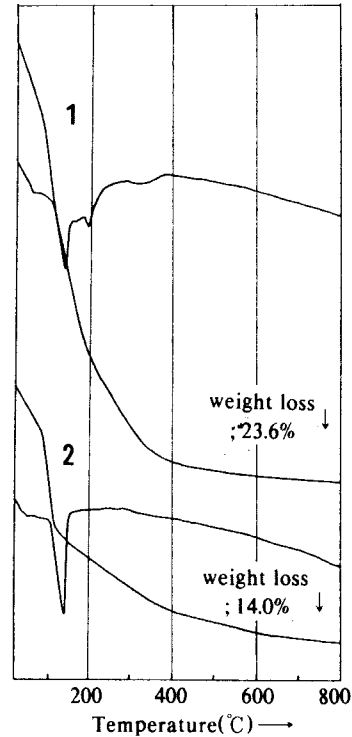


Fig. 7. DTA and TG patterns of Na-X(1) and Na-P(2) synthesized by the use of Bangsanri pichstone (BP) as a starting material.

(Fig. 7). 그 외에 구조 붕괴를 의미하는 300-350°C 에서의 완만한 흡열 반응대는 Na-X 의 경우에서 보다 현저하게 나타났다. 열중량 분석 (TGA : thermogravimetric analysis)에서는 Na-P 는 800°C 까지 가열하는 동안에 14.0 wt% 의 중량 감소, 즉 탈수량을 기록한데 비해서, 상대적으로 물의 함량이 많은 Na-X 에서는 23.6 wt % 에 달하는 탈수 정도를 나타내었다. 이 제올라이트들은 모두 200°C 이전에 전체 함수량의 80% 이상이 탈수되는 양상을 보였고 800°C 이전에 거의 전부 탈수되는 것으로 나타난다.

실험 결과의 해석 및 토의

출발 물질의 종류와 합성된 제올라이트의 광물상

화산 유리질 암석을 출발 물질로 100°C 이상의 온도(대개 150-250°C)에서 체바자이트 (chabazite), 필립사이트 (philipsite), 아날심 (analcime)

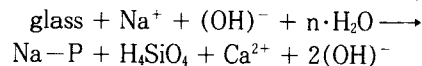
클리놉틸로라이트 (clinoptilolite) 및 모오테나이트 (mordenite)와 같은 천연 제올라이트의 광물 종들이 합성된다는 것은 이미 알려진 바 있다 (Holler and Wirsching, 1978 ; Hawkins, 1981). 그러나 이 합성 실험에서 보는 바와 같이 100°C 이하의 온도 조건에서는, 천연 제올라이트의 광물상은 나타나지 않고 주로 Na-P가 일차적으로 합성되며 처리 용액의 농도와 출발 물질의 종류에 따라 Na-X도 생성될 수 있다는 사실을 알 수 있다. 또한 일반적인 시약 합성법 (Hydrogel Process)에서 알려진 Na-P 생성의 최적 온도 (70-80°C) 조건이 여기에서도 마찬가지로 출발 물질의 종류에 구애됨이 없이 적용되나 반응 시간이 보다 많이 소요된다는 것을 알 수 있다. 출발 물질의 Si/Al 조성비(3.4-4.4)보다 합성된 제올라이트의 골격 성분 (framework composition)의 조성비 (Na-P의 Si/Al : 1.7)가 훨씬 낮은 값을 갖는다는 사실은 Barrer(1984)가 제올라이트의 일반적인 시약 합성 과정에서 지적한 바와 부합되는 것으로 여겨진다.

전술한 실험 결과에서 알 수 있는 바와 같이 출발 물질의 화산 유리, 반정 및 합철 광물들의 함량 정도에 관계없이 1차적으로는 Na-P가 합성된다. 특히 반응 시간에 따른 Na-P의 생성 과정에서 인지되는 바와 같이 (Fig. 2), 부성분 광물로 상당량 함유되는 사장석 반정들도 비교적 쉽게 제올라이트로 변질되는 것으로 여겨진다. 그러나 극소량으로 출발 물질에 함유되는 유색 광물 및 합철 광물들은 합성된 Na-P의 색깔에 영향을 주는 것으로 해석된다. 또한 전자 현미 분석 결과 (Table 2)에 의하면, 합성된 Na-P의 교환성 양이온의 조성이 출발 물질의 화학 조성에 지배되어 Na 이외에 Ca과 K도 많이 함유된다는 사실을 알 수 있다. 이와 같은 교환성 양이온 조성에 있어서의 불균질 양상은 Na-X와 Na-A의 합성에서도 볼 수 있지만, 여기서는 Na-P에서와는 달리 K이 거의 함유되지 않고 Na의 함유 정도가 훨씬 높다는 점에서 차이가 있다. 유사한 압상과 비슷한 골격 성분 (SiO₂/Al₂O₃ ratio)의 조성을 보이는 GP와 BP 시료의 합성 과정에서 알 수 있는 바와 같이, 화산 유리의 수화 정도는 합성 과정에서 반응 속도에 영향을 주는 것으로 해석된다. 다시 말해서 함유량이 높은 화산 유리일수록 합성 반응이 보다 급격하게 진행되는 것으로 여겨진다. 또한 Na-P 합성 과정에서 걸러져

나온 모액 (mother liquid)으로 2차적으로 합성된 Na-X와 Na-A의 생성 과정에서 숙성 시간에 따라 Si/Al의 함유비가 보다 낮은 Na-A에서 상대적으로 높은 Na-X로 일부 상전이 (phase transition)되는 양상 (Wenqin, et al., 1986)은 반응 용액의 Al 공급 정도에 따라 조절될 수 있을 것으로 해석된다. 즉, 모액과 NaAlO₂ 용액을 1:2로 혼합하여 실행한 실험 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, Al의 공급이 충분히 이루어지면 Na-A가 안정하고 Na-X로의 변환이 이루어지지 않는다.

제올라이트의 생성 메카니즘

알칼리 용액에 의한 화산 유리질 물질의 제올라이트화 과정은 실험 결과에서 알 수 있는 바와 같이, Na₂SiO₃나 Al₂O₃·3H₂O 같은 가용성 시약을 출발 물질로 사용하는 "Hydrogel Process"에 비하여 더디게 반응이 진행된다. 이 화산 유리질 물질과 알칼리 용액과의 반응은 "incongruent dissolution"의 방식으로 진행되며 반응계와 생성계의 고체 상들의 화학 조성을 비교하면 다음과 같은 모식적인 반응식의 설정이 가능하다.



이 반응식에서 알 수 있는 바와 같이 화산 유리로부터 Na-P가 생성되는 과정에서 필연적으로 많은 양의 H₄SiO₄가 용액쪽으로 유리될 수밖에 없다. 여기서 GP의 경우에서 볼 수 있는 바와 같이 반응계의 알칼리 농도가 상대적으로 높게 되면, Na-P 대신에 보다 Al 함량이 높은 Na-X가 생성되는 것으로 생각된다. 이는 처리용액의 알칼리 농도가 증가할수록 일반적으로 합성되는 제올라이트의 화학 조성은 보다 Al을 많이 함유하는 경향이 있다는 Barrer(1984)의 지적과 잘 일치하는 현상으로 여겨진다. 화산 유리에 함유되는 Ca, K 및 Na이 가수 분해될 때, 비유동성 (immobile) 성향을 갖는 것으로 알려져 있는 (Noh and Boles, 1989) K은 거의 전부 Na-P에 고정되는 것으로 생각되나 Ca 용액 쪽으로 많이 유리되는 것으로 해석된다. 이와 같은 해석은 걸러진 모액으로부터 합성된 Na-X에 Ca이 상당량 함유된다는 사실에서도 확인될 수 있다. 1차적인 Na-P 합성 과정에서는 반응 시간에 따른 생성물의 X-선 회절 분석 결과 (Fig. 2)나 주사 전자 현미경에 의한 직접적인 관찰을 통해서도 겔 (gel)의 형성을 명확하게

인지할 수 없었다.

Na-P 합성 후에 걸러진 용액으로부터 $Al(OH)_3$ 포화 용액 또는 1M의 $NaAlO_2$ 용액을 각각 반응시켜 2차적으로 Na-P 또는 Na-X를 합성하는 것은 일반적인 "Hydrogel Process"와 같은 생성 메커니즘에 의한 과정으로 볼 수 있다. 여기서 특기할 만한 것은 Al 공급원의 종류에 따라 Na-P 또는 Na-X가 합성된다는 사실로서 이는 용액 중의 $[H_4SiO_4]/[Al(OH)_4^-]$ 농도비뿐만 아니라 $[Na^+]$ 도 Na-P와 Na-X의 상안정 관계에서 중요한 역할을 한다는 사실을 시사하는 것으로 해석된다. Na-X의 합성 과정은 항상 혼합 용액 → 겔 (gel)의 형성 → 제올라이트 생성의 반응 경로로 진행되며, 여기서 겔과 Na-A는 일시적인 불안정한 상 (metastable phase)으로서 소위 "Ostwald's rule"에 따라 Na-X로 상전이되는 것으로 여겨진다. 그러나 Al을 충분히 공급하면 짧은 시간 내에 비교적 급격하게 이루어지는 이 합성 반응에서는 Na-A가 안정하게 합성될 수 있다.

응용 광물학적 의의

전술한 바와 같이 화산 유리질 암석을 원료로 2단계의 합성 과정에 의해서 Na-P 및 Na-X 또는 필요에 따라 Na-A도 효과적으로 합성할 수 있다 (Fig. 8). 여기서 합성된 제올라이트들은 모두 산업적으로 매우 유용한 광종들로서 고순도의 단일 광종으로 개발이 가능할 것으로 여겨진다. 종래의 시약 합성법에 비해서 값싼 천연 물질을 사용한다는 사실뿐만 아니라 반응이 보다 급속히 진행되는 시약 합성 과정에서 흔히 수반되는 불순 광물인 수화 소달라이트 (hydrous sodalite)가 이 합성 과정에서는 수반되지 않는다는 잇점이 있다. 또한 천연 물질을 원료로 사용하였을 때 항상 뒤따르는 제올라이트 순도의 문제도 여기서 시행한 2차적인 합성 과정, 즉 규산질 잔류 용액을 회수하여 고순도의 제올라이트를 합성하는 방법을 적용하면 극복될 수 있을 것으로 생각된다.

이 2차적인 용액 합성법은 화산 유리의 함량이 적은 일반적인 모든 화산암류에도 적용이 가능한 새로운 합성 방안이 될 것으로 생각된다.

이 실험에서 사용한 3개의 화산 유리질 암석들의 경우에서 알 수 있는 바와 같이 원암중의 분순 광물 특히 유색 광물 및 함철 광물은 합성된 제올라이트의 백색도의 저하를 초래하는 것으로 생각된다. 그러나 장석 반정들은 불순물로서의 합성된 제올라이트의 품질에 별다른 영향을 주지 않을 것으로 여겨진다. 합성된 제올라이트들은 대개 $1\mu m$ 내외의 극미립으로 산출되지만, 1차적인 Na-P 합성 과정에서 볼 수 있는 바와 같이 출발 물질의 입자 크기에 의존하여 구상의 결정질 집합체를 이루는 관계로 필요에 따라 그 크기를 성형할 수 있을 것으로 여겨진다. 여기서 합성된 제올라이트들 중에서 Na-X와 Na-A는 높은 백색도, 미세한 입도 그리고 결정 윤곽이 무딘 판면체 또는 육판면체의 결정형을 나타내므로 특히 합성 세제의 공해 물질인 STP ($Na_3P_3O_{10}$)의 대체 물질로 적합할 것으로 생각된다. 상대적으로 백색도가 떨어지는 Na-P는 백색도와 무관한 산업 분야나 토질 개량제로서의 응용이 모색될 수 있을 것으로 여겨진다.

결 언

영일 지역의 대표적인 화산 유리질 암석들인 진주암, 송지암 및 용결 응회암들은 제올라이트의 좋은 합성 원료로 사용될 수 있고 이들은 저온에서 ($80^\circ C$) 수열 처리하면 Na-P, Na-X 및 Na-A와 같은 제올라이트가 극미립상으로 합성된다. 화산 유리질 암석을 이용한 제올라이트의 합성은 2단계의 과정으로, 즉 이 암석들의 분말 시료를 출발 물질로 하여 이들을 NaOH 용액으로 반응시켜 Na-P를 1차적으로 합성시키는 방식과, 여기서 회수된 잔류 모액을 용액 상태의 Al 공급 물질과 반응시켜 2차적으로 보다 순수한 제올라이트들을

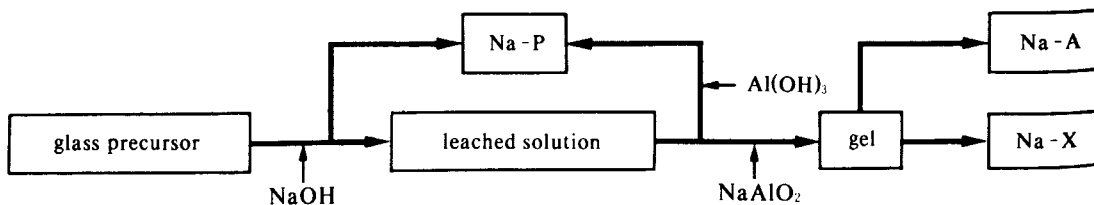


Fig. 8. A flow sheet representing a synthetic procedure adopted in the experiments of zeolite synthesis.

(Na-P, Na-X 및 Na-A) 합성하는 방식으로 이루어질 수 있다. 특히 후자의 합성 방식에 의해서 유리질 암석을 이용한 제올라이트 합성의 효율성을 제고시킬 수 있을 것으로 생각된다. 분말 시료와 알칼리 용액과의 Na-P 합성 반응은 천연 제올라이트에서 흔히 볼 수 있는 일종의 “incongruent dissolution”으로 진행되고, 용탈된 모액과 Al 용액과의 반응에 의한 침전·정출 (precipitation and crystallization)되는 형식으로 규산염 겔 (aluminosilicate gel)로부터 Na-X 및 Na-A가 합성된다. 여기서 겔의 형성이 제올라이트 합성의 중간 물질로서 중요한 역할을 하는 것으로 해석된다. 또한 출발 물질의 광물 조성과 화산 유리의 화학 조성에 따라 합성된 제올라이트의 화학 조성, 순도 및 백색도가 현저히 규제되는 경향을 보이나 합성된 제올라이트의 광종을 규제하는 주된 요인은 아닌 것으로 해석된다.

사사 : 이 연구는 학술진흥재단의 1989년도 자유 공모 과제 지원 계획에 의해서 시행되었다. 이 연구를 수행하는 데 필요한 전자 현미경 관찰과 전자 현미 분석에 도움을 준 이성록 선임 연구원 (한국 동력 자원 연구소)과 최현수 석사(서울 대학교)에게 감사한다. 또한 합성 실험 과정과 원고 정리를 도와 준 김기업 석사 (강원 대학교)에게도 감사한다.

참고문헌

- 노진환과 김기업 (1988), 감포 지역 제 3기층의 속성 변질. 지질학회지, 24, 379-416.
- 노진환 (1989), 장기 지역 제 3기층의 불석화 작용. 지질학회지, 25, 30-43.
- Ballmoos, R. (1984) Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Int. Zeolite Assoc., Butterworth, 106 p.
- Barrer, R. M. (1984) Zeolite Synthesis : Some Chemical Aspects. In : Olson, D. and Bisio, A. (Eds.) Proceedings 6th Int. Zeolite Conf., Butterworth, 1007 p.
- Breck, D. W. (1975) Synthetic Zeolites : Properties and Applications. In : Lefond, S. J. (Ed.) Industrial Minerals and Rocks. Amer. Inst. Min. Metallur. Petrol. Engin., New York, 1360 p.
- Breck, D. W. and Flanigen, E. M. (1968) Synthesis and Properties of Union Carbide zeolites L, X and Y. Molecular Sieves, Soc. Chem. Indus. London, 47-61.
- Coombs, D. S. (1954) The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand. Trans. Roy. Soc. New Zealand, 82, 65-109.
- Hawkins, D. B. (1981) Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions. Clays Clay Miner., 29, 331-340.
- Hay, R. L. (1963) Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Oregon. Calif. Univ. Publs. Geol. Sci., 42, 199-262.
- Höller, H. and Wirsching, U. (1978) Experiments on the formation of zeolites by hydrothermal alteration of volcanic glasses. In: Sand, L. B. and Mumpton, F. A. (Eds.) Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. Pergamon, New York, 329-336.
- Höller, H. and Wirsching, U. (1985) Zeolite formation from fly ash. Fortschr. Miner., 63, 21-43.
- Milton, R. M. (1959) Molecular sieve absorbents. U. S. Patent 2, 243, 882.
- Milton, R. M. (1968) Commercial development of molecular sieve technology. Molecular Sieves, Soc. Chem. Indus. London, 199-203.
- Morey, G. W. and Ingerson, E. (1937) The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates. Economic Geol., 32, 607-761.
- Noh, J. H. and Boles, J. R. (1989) Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. Clays Clay Miner., 37, 47-58.
- Taylor, A. M. and Roy, R. (1964) Zeolite studies iv : Na-P zeolite and ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P. Amer. Miner., 49, 656-682.
- Wenqin, P., Ueda, S., and Koizumi, M. (1986) The synthesis of zeolite Na-A from homogeneous solutions and studies of its properties. In: Murakami, Y, Iijima, A., and Ward, J. W. (Eds.) Proceedings 7th Int. Zeolite Conf., Kodansha, Tokyo, 177-185.