

천연 제올라이트의 물리화학적 성질 — 경북 감포산 제올라이트에 관하여 —

조승래, 이흥기*, 이주성*, 심미자**, 김상욱

서울시립대학교 공대 화학공학과, *한양대학교 공대 공업화학과,

**서울시립대학교 문리대 생명과학과

Physico—Chemical Properties of Natural Zeolite — On the Zeolite from Kampo Area —

S. L. Cho, H. K. Lee*, J. S. Lee*, M. J. Shim**, and S. W. Kim

Dept. of Chemical Engineering, College of Eng., Seoul City University

*Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang University

**Dept. of Life Science, College of Liberal Arts and Natural Science, Seoul City University

Abstract

The physico—chemical properties and characteristics after thermal treatment of natural zeolite from Kampo area were studied. The physico—chemical properties of natural zeolite were studied by investigating chemical composition, x—ray diffraction pattern(XRD), scanning electronic microscope(SEM), infrared spectra(IR), thermal analysis(TA), and cation exchange capacity(C. E. C), and the characteristics of natural zeolite after thermal treatment from 400°C to 900°C were compared with the natural zeolite. This study showed that clinoptilolite was the predominant constituent in natural zeolite, and the natural zeolite contained a little amount of quartz and feldspar as impurities. Zeolite mineral was seen to develop slowly by the natural alternation of volcanic ash considering the almost amorphous crystal structure. The more temperature of thermal treatment increased, the more adsorption capacity decreased, considering the fact that the hydroxy peak diminished on infrared spectra, and that cation exchange capacity also decreased distinctly.

1. 서 론

1940년대 천연 제올라이트의 분자체 특성이 알려지면서 혼합기체의 분리공정에 실험^{1,2)}하여 효과를 보았으나 그 당시는 품질이 좋은 천연 제올라이트가 발견되기 이전이었기 때문에 많은 양의 균질한 제올라이트를 공급하기 위해서는 균질한

제올라이트를 합성할 필요를 느꼈다.³⁾ 이로부터 제올라이트 합성이 활발히 진행되어 오늘날 약 120여종에 이르게 됐으나 이와 더불어 천연 제올라이트의 생성환경 및 조건에 대한 연구를 통해 응회질 퇴적암에서 천연 제올라이트 개발이 본격적으로 이루어지면서 그 이용가치가 재 인식되기에 이르렀다. 현재 40여개국에서 산출되고있는

서로다른 제올라이트광이 약 46종류가 보고되고 있는데 이중 산출량 및 이용가치가 있는것으로 주목되는 것은 Clinoptilolite, Mordenite, Heulandite, Chabazite, Phillipsite, Faujasite and Analcime 등이다. 클리눔틸로라이트는 세계적으로 매장량 및 산출량이 가장 많은 제올라이트로 주요 산출국으로는 미국, 일본, 이탈리아, 멕시코, 프랑스, 서독, 소련, 불가리아 및 헝가리 등이다.⁴⁻¹²⁾

국내에서 산출되고 있는 제올라이트도 클리눔틸로라이트가 주 구성광물로 경북 연일, 감포, 포항 및 구룡포 등에서 많이 산출되고있다.

한편 급격한 산업 발전과 더불어 산업 폐수가 생활 환경을 크게 위협하고있다. 이러한 폐수중 질소, 인등이 이런 현상을 일으키는 주된 요인으로서 폐쇄 수역 내에서는 부 영양화에 따른 적조 현상을 일으키기도 한다.¹⁾

따라서 이러한 현상을 방지하고 폐수중 오염물질을 제거하는 연구가 이루어지고 있는데 폐수중 질소 화합물 제거에 관한 관심이 높아지고 있다. 이러한 폐수 처리에 천연 제올라이트 광물의 하나인 클리눔틸로라이트가 하수 처리에 이용된 연구가 보고되고 있고 실제 미국 California 주 TAHOE 하수 처리장을 건설하여 가동하고 있다.⁵⁾ 그리고 판상 결정형을 이루는 클리눔틸로라이트가 백색도, 흡수 및 흡착능력, 미세한 결정도 그리고 낮은 경도등의 특성을 이용하여 제지공업에서 충전제로도 많이 이용되고 있다.³⁾

본 연구에서는 경북 감포 지역에서 산출되는 제올라이트의 열처리 특성, 양이온 교환능 실험을 통한 물리 화학적 특성을 조사하여 앞으로 부가가치가 높은 용도개발, 품위개선을 위해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

경북 감포지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 분쇄하여 입경이 #16/#32 를 취하여 증류수로 수회 수세하여 표면분말 및 불순물을 씻어내고 110°C에서 24시간 건조시킨후 분쇄하여 데시케이터에 보관하여 시료로 사용하였다.

2.2. 제올라이트의 열처리

항량이 되도록 가열 건조시킨 자기 도자기 속에 시료를 넣고 전기로 내에서 400°C, 750°C, 800°C 및 900°C 온도 조건에서 3시간씩 열처리한 후 서서히 냉각시켜 데시케이터에 보관하여 시료로 사용하였다.

2.3. 양이온 교환 실험

(Cation Exchange Capacity : C. E. C)

제올라이트의 C. E. C를 측정하는 일반적인 방법으로 알려진 초산 암모늄 용액에 의한 침출법으로 실험하였다. 초산 암모늄 법은 1N-NH₄Ac 용액으로 시료를 통과시켜 치환성 NH₄⁺이온으로 포화, 과잉의 초산 암모늄은 80% 알코올로 세척한 후 NH₄⁺이온 포화 시료를 킬달 증류장치에 의해 NH₄⁺이온을 직접 정량하여 산출하는 방법이다.

2.4. 분 석

a. 화학조성 분석

천연 제올라이트 시료의 화학조성 분석은 KS-L3120방법에 의하여 분석하였다.

Operating condition for XRD measurement

Target	Cu
Filter	Ni
Vol. cur	30 kV, 20 mA
Range	5°-80°
Scan speed	0.02 2θ/s
Paper feed	3 cm/min
Smoothing factor	5

b. X-선 회절 분석

천연 제올라이트 및 열처리한 시료의 결정형을 분석하기 위하여 Netherlands 제 ENRAF NONIUS FR 590 모델형으로 분석하였고 조작조건은 앞의 표와 같다.

c. 주사 전자 현미경(SEM)분석

천연 제올라이트 및 열처리한 제올라이트의 결정형태를 분석하기 위하여 실온에서 건조된 시료를 알코올로 분산시켜 금으로 코팅한 후 ISI-SX-1500(Japan)형으로 분석하였다.

d. 열 분석

천연 제올라이트 및 열처리한 제올라이트의 열적 성질을 분석하기 위하여 SEIKO SSC-500 (Japan)으로 분석하였다.

e. IR 분석

시료 1mg과 KBr 25mg 을 혼합, 물탕에서 갈아서 압착, 디스크형으로 만들어 PERKIN ELMER 1430으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제올라이트 분석

제올라이트의 화학조성 분석은 KS-L3120 방법에 준해서 분석하였고 그 결과를 Table 1에 나타냈다. 여기에서 pH, 작열감량, SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비 등을 알 수 있다. pH는 광물표면에 포화된 양이온의 종류를 나타내는 것으로 Na^+ 이온이나 K^+ 이온 등이 포화된 광은 알칼리성을 나타내고, Ca^{2+} 이온 및 Mg^{2+} 이온 등이 포화된 광은 산성을 나타낸다. Table 1에서 pH는 8.7을 나타내고 있어 Na^+ 이온이나 K^+ 이온 등이 포화된 알칼리 광임을 알 수 있다. 작열감량은 광물의 함수량을 의미하는 값으로 광물의 종류를 대략 짐작할 수 있다. 즉, 작열감량이 큰 광물은 제올라이트나 몬모넬로나이트와 같은 표면적이 큰 규산염 광물임을 나타내고 이와같은 광물의 표면에는 Silanol기라고 하는 친수성인 $-\text{OH}$ 기가 포화되어 있기 때문이다.

대체로 작열감량이 10 내외의 큰 값을 가지면 이들 광물일 가능성이 커진다. Table 1에서 나타난 작열감량은 9.20%로 불석수 내지는 수분함량과 관계가 있음을 예측할 수 있다. 그리고 산화철 함량은 1.85%를 보이는데 이는 원광에서 착색 물질의 원인이 되는 것으로 백색도를 저하시키는 역할을 하는 불순물들이다. 일반적으로 순수한 제올라이트는 백색을 떠나 위와 같은 불순물들의 존재로 담황색 또는 담회색의 풍화색을 띠는 경우가 많다.

그리고 광물을 분석하는데 Si/Al의 원자비는 중요한 값으로 광물 중에 따라 일정한 조성비를 가지고 있다. Table 1에서 보면 Si/Al 원자비는

3.76으로 클리눔틸로라이트 결정은 4.0 이상으로 원자비가 일치하지 않은 것은 보통 광물들이 순수한 단일광으로 존재하지 않고 불순물로 다른 광물이 존재된 것이 그 원인으로 생각된다. Si/Al 원자비가 4.0 이하이면 클리눔틸로라이트와 비교하

Table 1. Chemical composition of natural zeolites (wt %)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ig.Loss	pH
NZ	62.31	14.62	1.85	5.81	0.73	2.80	2.68	9.20	8.7

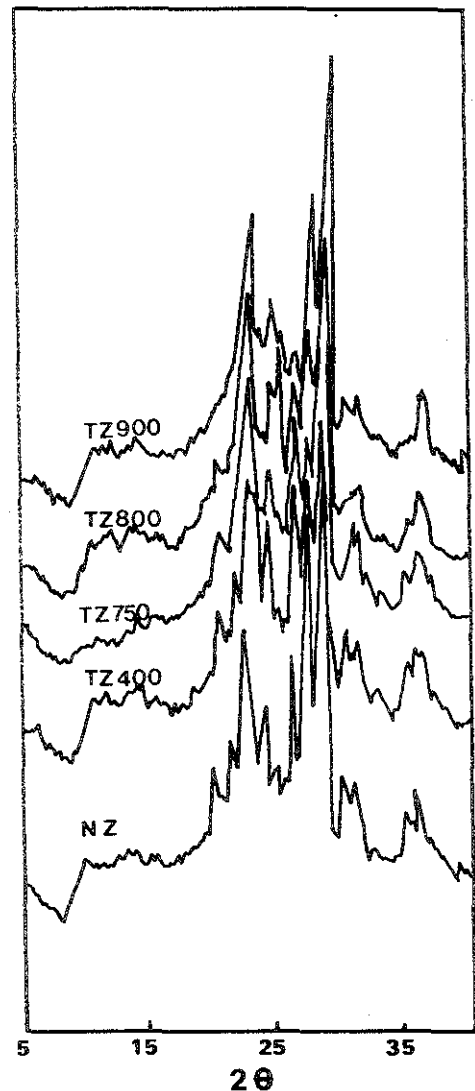


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural zeolite and thermal treated zeolites.

여 부분이 매우 어려우며 결정 구조상 클리놉틸로라이트와 Isotypic framework를 가지는 홀란다이트로 알려져 있다. 홀란다이트는 X-선 회절 분석에서 22.7° 에서 회절 피크가 확인되는데 Fig. 1에 나타난것 같이 본 제올라이트는 22.4° 에서 클리놉틸로라이트 회절 피크가 확인되고 있다. 26.6° 와 27.8° 에서는 석영과 장석의 회절 피크가 확인되고 있어 본 제올라이트는 클리놉틸로라이트가 주구성 광물을 이루고 있고 부구성광물 즉 불순물 또는 석영과 장석이 혼재된 광이라고 할 수 있다.

Fig. 1을 보면 열처리하지 않았을 때와 열처리하였을 때 조성 광물의 회절 피크가 그대로 확인

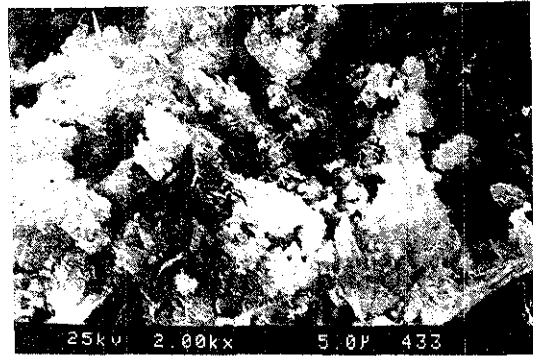


Fig. 2. Scanning Electron Micrograph of natural zeolite(untreated).

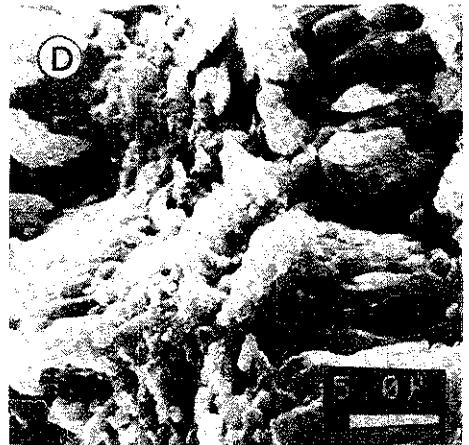
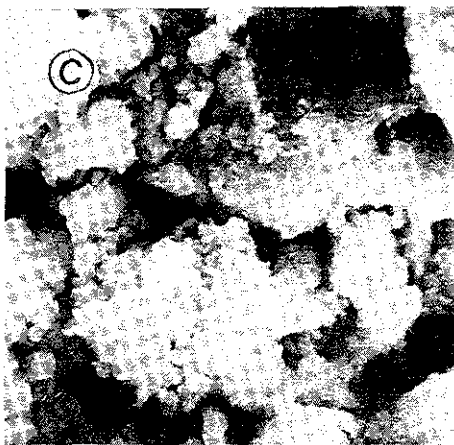
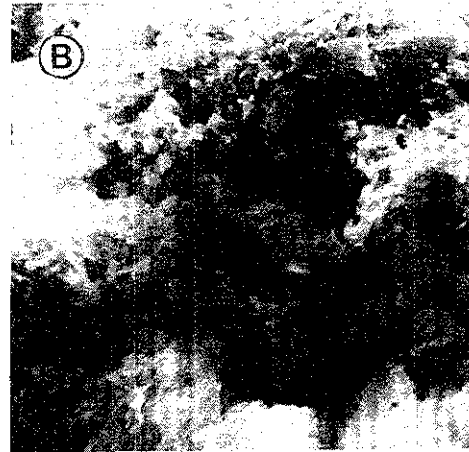
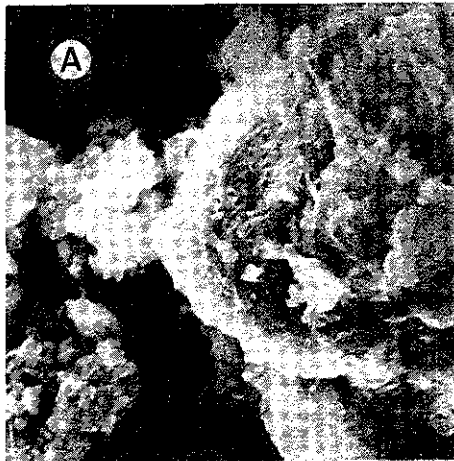


Fig. 3. Scanning Electron Micrographs of thermal treated zeolite at various temperatures for 3hr :
 (a) 400°C (b) 750°C (c) 800°C (d) 900°C

되는 것으로 보아 광물 조성은 크게 변하지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 2는 천연 제올라이트의 결정 형태를 보여 주는 SEM 사진으로 순수한 클리놉틸로라이트 결정 형태는 아주 미세한 판상형을 나타내는데 본 시료는 거의 무정형에 가까운 형태를 나타내는 것으로 보아 제올라이트 발달이 늦은 광으로 보여진다. Fig. 3은 400℃, 750℃, 800℃ 그리고 900℃에서 각각 3시간씩 열처리 하였을 때 제올라이트의 SEM 사진으로 여기서 보면 열처리하지 않은 제올라이트의 결정 형태와 크게 변함이 없는 것으로 보아 이 온도 영역에서는 일반적으로 규산염 광물이 그러 하듯이 안정하다고 할 수 있다.

3. 2. IR분석

Fig. 4는 천연 제올라이트와 열처리한 제올라이트에 대한 IR spectra로서 $3,400\text{cm}^{-1} \sim 4,000\text{cm}^{-1}$ 사이의 흡수 피크를 나타내고 있다. $3,460\text{cm}^{-1}$ 에서 hydroxy 피크가 확인되고 있는데, 열처리 온도가 높아짐에 따라 hydroxy 피크가 점차 작아지면서 800℃와 900℃로 열처리한 시료에서는 hydroxy 피크가 거의 없어짐을 보인다. 이것은 SEM과 열 분석에서 보여주는 것과 같이 1000℃ 이내의 범위에서는 열에 안정하고 다만 중간수 및 결정수가 탈리되면서 나타나는 결과라 할 수 있다.

3. 3. 양이온 교환능

제올라이트는 다른 광물 중에서 가장 뛰어난 양이온 교환 능력을 갖고 있는데 이와 유사한 용도로 사용되는 몬모릴로나이트의 양이온 교환 능력보다 높은 값을 나타낸다. 이것은 점토 광물 단위량에 대한 양이온의 최대 흡착 용량을 말하며, 일반적으로 시료 100g당 milli-equivalent(meq/100g)으로 표시한다. 또한 이 양은 물분자와 접촉되는 표면에 나타나는 음 전하량과 같다.

제올라이트는 양이온 교환 능력 이외에 양이온들을 선택적으로 교환하는 선택적 교환 특성을 나타낸다.

제올라이트의 양이온 교환실험은 초산 암모늄 용액에 의한 침출법으로 분석하였다. Table 2에

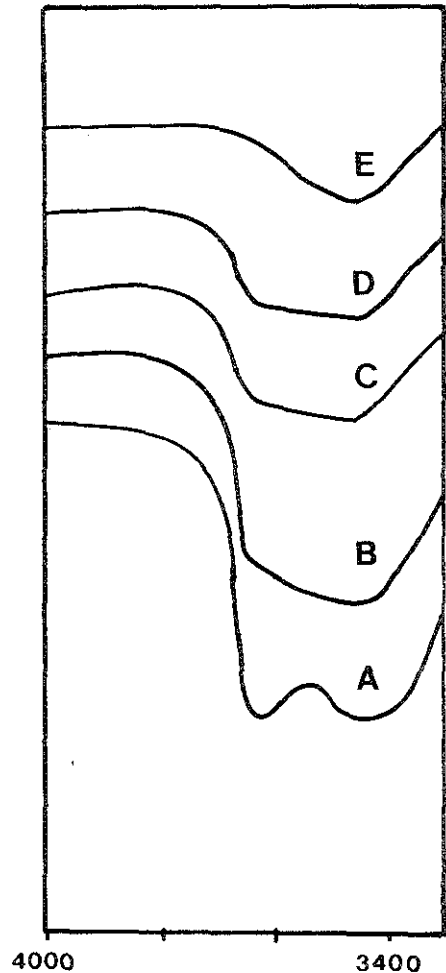


Fig. 4. Infrared spectra of natural zeolite and thermal treated zeolites.

Table 2. Cation exchange capacity by ammonium acetate method of zeolites

sample	C. E. C(meq/100g)
NZ	49.3
TZ-400	37.8
TZ-750	34.5
TZ-800	8.5
TZ-900	7.0

서 보여주는 것처럼 열처리 온도가 상승함에 따라 현저히 저하되는 경향을 보이는데 이것은 열처리 온도가 증가됨에 따라 제올라이트 세공크기가 조

금씩 찌그러져서 이온이 제올라이트 세공속으로 자유롭게 드나들 수 없기 때문에 이온 교환능이 감소됐다고 볼 수 있다.¹³⁾

Table 2에서 보면 천연 제올라이트의 양이온 교환능은 49.3meq/100g인데, 열처리 온도가 높아짐에 따라 작아져 900°C에서 열처리한 시료의 C. E. C값은 7.0meq/100g으로 거의 이온교환이 이루어지지 않음을 알 수 있다.

3. 4. 열 분석

제올라이트의 일반적인 열 분석 피크를 보면 50°C-100°C에서 흡열 피크를 보이고 500°C-700°C 부근에서 또 하나의 흡열 피크를 보이고 있다. 전자는 층간수 증발에 의한 것이고 후자는 결정 내에 있는 결정수가 탈리되는 현상을 나타낸다. Fig 5는 천연 제올라이트와 열처리한 제올라이트에 대한 DTA 및 TG 곡선을 나타낸 것으로 DTA 곡선에서 층간수가 증발되는 온도는 60°C 부근에서 보이고, 결정수가 탈리되는 온도는 천연 제올라이트에서 670°C에서 나타나고 400°C로 열처리한 제올라이트는 613.3°C에서 나타난다. 그러나 750°C, 800°C 및 900°C로 열처리한 제올라이트에서는 나타나지 않는 것으로 보아 열처리할 때 이미 결정수가 탈리되어진 것으로 보여진다. 다만 층간수가 증발되는 흡열 피크는 계속 나타나는 것

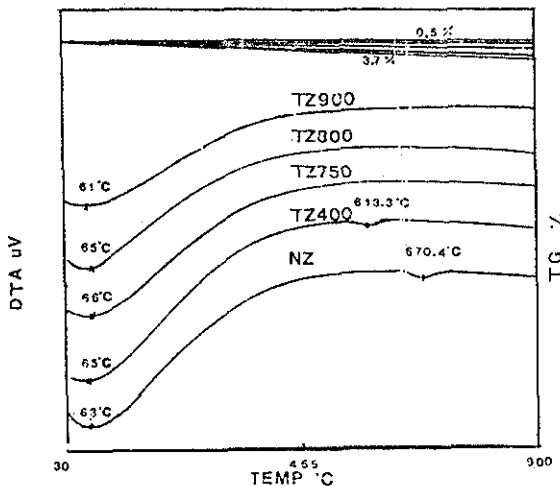


Fig. 5. DTA and TG curves of natural zeolite and thermal treated zeolites.

은 제올라이트의 흡착 능력에 의해 공기 중의 수분을 흡수한 때문이라 할 수 있다.

TG곡선에서 중량감소는 천연 제올라이트에서는 3.7%인데 온도가 올라 감에 따라 점점 감소하면서 900°C에서 열처리한 시료에서는 0.5%로 거의 중량감소를 보이지 않고 있다.

4. 결 론

경북 감포지역에서 산출되는 천연 제올라이트에 대한 물리 화학적 성질 및 열처리 특성을 연구하여 얻은 결과를 정리하면 아래와 같다.

- 1) 경북 감포지역에서 산출되는 천연 제올라이트는 석영과 장석을 약간 함유하는 클리놉틸로라이트 광으로 무정형에 가까운 결정형태로 보아제올라이트 발달이 늦은 광으로 보여진다.
- 2) DTA 곡선에 의한 층간수 증발은 60°C 부근에서 일어났고 결정수 탈리온도는 천연 제올라이트는 670.4°C, 400°C로 열처리한 제올라이트는 613.3°C에서 나타나는데 750°C, 800°C 및 900°C로 열처리한 제올라이트에서는 확인되지 않았다.
- 3) TG 곡선에 의한 중량감소는 천연 제올라이트에서 3.7%를 보이는데 열처리 온도가 상승함에 따라 감소하여 900°C로 열처리한 제올라이트에서는 0.5%로 중량감소가 거의 일어나지 않았다.
- 4) 양이온 교환능은 천연 제올라이트에서 49.0 meq/100g인데 열처리 온도가 증가함에 따라 현저히 감소하여 900°C로 열처리한 제올라이트는 7.0meq/100g로 거의 이온 교환이 일어나지 않았다.

참 고 문 헌

1. 富永博夫: Zeolite의 科學と 應用, 講談社 (1987)
2. Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 15, 638, 3rd ed., Wiley-Interscience (1981)
3. 富永博夫: Zeolite의 科學と 應用, 講談社 (1987)

4. 久保輝一郎 等, 粉體: 丸善株式會社(1962)
5. 八鳥健明: 化學工業, 11, (1983) 54
6. F. A. Mumpton: Natural Zeolite Occurrence, Properties and Use, Pergamon (1978)
7. J. A. Rabo: Zeolite Chemistry and Catalysts, ACS (1976)
8. D. W. Breck: Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Son (1974)
9. P. J. Grobet et al.: Innovation in Zeolite Materials Science, Elsevier (1988)
10. Szostak: Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold (1989)
11. Alan Dyer: Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Son (1988)
12. W. H. Flank and T. E. Whyte Jr: Perspective in Molecular Sieve Science, ACS (1988)
13. 富永博夫: 化學工業, 11 (1983) 25