

## 알칼리 처리에 의한 Zeolite 광물의 물리화학적 특성

임 평

배재대학교 무기재료공학과

### Physicochemical Characteristics of Zeolite Mineral by Alkali Solution Treatment

Going Yim

*Dept. of Inorg. Mat'ls. Eng., Pai Chai University  
439-6 Doma-dong, Seo-gu, Taejeon 302-735, Korea*

Zeolite인 mordenite 광물을 수산화나트륨용액으로 화학처리한 효과에 대해서 화학분석, X-선 분말회절, 열분석, 이산화탄소의 흡착측정 및 GC를 통하여 조사하였다. 출발원료로 mordenite 광물을 3시간 동안 water bath 중 약 95°C에서 NaOH 0.1-5N의 농도범위로 화학 처리한 결과, 시료중 함유된 모든 화학성분은 NaOH 0.5N 이하의 농도에서는 불용이고 mordenite 구조는 변화하지 않았으며 1N 이상의 농도에서는 실리카, 알루미나 등과 같이 성분들이 용해되었고 시료중 실리카의 용해비율이 알루미나의 용해보다 높으며 실리카와 알루미나의 비가 2-3N 농도 범위에서는 급격히 감소하였다.

Mordenite 의 (202)면의 X-선 회절피크 강도와 CO<sub>2</sub> 흡착량은 1N 이상의 NaOH 농도가 증가함에 따라 감소하며 이로 인하여 mordenite 구조의 붕괴가 나타났다.

산소, 질소 및 이산화탄소의 GC분리공정에서는 NaOH 용액 처리에 의한 영향을 받지 않으나 메탄과 크립톤의 용출피크가 넓어지는 경향이 나타나며 retention time 은 단축되었고 이 두 기체모두 용리 피크는 산소 또는 질소와 중복되기 쉬운 경향을 보여주었다.

The effect of sodium hydroxide treatment on some physicochemical properties of zeolite mordenite mineral was studied with chemical analyses, powder X-ray diffraction, thermal analyses, infrared analysis, measurement of carbon dioxide adsorption and gas chromatography. Mordenite mineral from tuffaceous rocks in Yeongil and Wolsung area was used as a starting material and treated with 0.1-5N NaOH aqueous solution at about 95°C in the water bath for three hours.

At the concentration of sodium hydroxide below 0.5N, all chemical compositions in the tuff were virtually insoluble and the mordenite structure did not change. At the concentration above 1N, the chemical compositions such as silica, alumina, etc., were dissolved. The dissolution ratio of silica was larger than that of alumina, and the ratio of silica to alumina in the tuff decreased sharply in the concentration range of 2 to 3N. Intensity of X-ray diffraction peak of mordenite (202) plane and the adsorbed amount of carbon dioxide also decreased with the increasing concentration of sodium hydroxide above 1N. These decreases corresponded to the degree of mordenite structure collapsed.

The separation of gas chromatography of nitrogen, oxygen and carbon monoxide was not affected by the sodium hydroxide treatment, but elution peaks of methane and krypton tended to be broadened and their retention time was shortened. The elution peaks of both methane and krypton tended to be overlapped with those of nitrogen and oxygen.

**Key words** : Zeolite Mordenite Mineral, Sodium Hydroxide Treatment, Cation Exchange Capacity, Gas Adsorption, Gas Chromatography.

## I. 서 론

21세기를 앞둔 오늘날의 첨단과학문명도 결국 광물자원 개발을 통하여 산업 및 과학 소재로 활용하기 위한 끊임없는 기술개발 노력의 결실에서 비롯된다. 특히 지하자원은 에너지원으로서, 그리고 화학, 기계, 전자 등의 거의 모든 산업에 있어 없어서는 아니될 기초원료 원자재로서의 전략적 가치를 가지고 있으며 자원의 부존한계성이라는 특성 때문에 오래전인 62년 제 17차 UN총회에서 "천연자원의 항구 주권에 관한 선언"을 채택한 이후 자국 영토에 부존된 자원의 적극적인 보호와 안정적 개발에 점차 더 많은 역량을 배분하고 있는 것이 현실이다.

우리나라의 자원부존실태는 그 종류면에서 330여종에 이르고 있으나 국내 수요에 충족되고 있는 광물자원은 석회석, 납석, 고령토, 규석 등 비금속 광물의 몇종에 지나지 않고 구리, 망간, 주석, 크롬 등은 전량 해외수입에 의존하고 있는데 이 중 상업생산이 되고 있는 광종은 금속광이 10여종, 비금속광이 20여종에 불과하다.

종래의 우리나라 광물자원산업은 채광과 선광이 그 주내용이었고 선광은 금속광물의 경우, 상당한 성과를 거두었다고 인정되나 비금속광물의 경우에는 그러하지 못하며 거의 원광상태로 생산하여 저렴한 가격으로 내수공급하거나 수출하고 있다.

따라서 원광석으로부터 이를 정제하여 고부가가치 산업소재를 만들어야 할 뿐만 아니라 물리·화학적 처리과정을 거쳐 더욱 고가의 산업소재를 생산하는 일이 이루어져야 한다.

비금속광물중 특히, zeolite는 무기·유기화학, 계면·고질화학, 생화학, 촉매, 흡착공학 및 농업 등에 광범위하게 이용되고 있으며 이에 관한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-5)</sup>

이 zeolite는 실리카겔, 활성탄, 활성알루미나 등에 비하여 독특한 특성을 가진 aluminosilicate 광물로서 특이한 결정구조와 양이온 교환능, 다공성이 있는 무기재료로 큰 비표면적과 흡착능을 가지고 있고, 또한 미세한 기공을 통하여 흡착과 분리작용이 우수하다. 더욱이 화학공업에 있어서 기체·액체의 흡착 분리제, 건조제, 혼합기체에 대한 선택적 흡착, 탄화수소의 혼합물 분리, 석유계의 집적분해 반응 및 폐수처리 등 다방면에 있어서 공업적으로 사용되고 있다.<sup>6-10)</sup>

천연 zeolite 광물은 구조의 불완전성과 불순물

로 인하여 사용용도에 따라 제약이 있으나 광물학적 특성과 화학적 표면활성으로 인하여 공업적 이용가치가 높으며, 특히 합성 zeolite 중 5A, 13X molecular sieves는 실온에서 산소에 비해 질소를 많이 흡착하여 산소 또는 아르곤과 질소를 분리할 수 있는 흡착분리제로서 유일하게 column 충전제로 널리 알려져 있다.<sup>1,2,11-14)</sup>

Barrer<sup>13)</sup> 등은 천연 zeolite 인 clinoptilolite를 산처리하여 유기물에 대한 흡착연구를 보고하였고, zeolite 의 함성촉매<sup>15)</sup>, zeolite 의 화학처리와 흡착능에 관한 연구보고가 있다.<sup>16-18)</sup>

그러므로 본 연구에서는 실리카가 많이 함유된 zeolite 인 천연 mordenite가 내산성, 내열성이 우수하고 흡착능, 촉매등으로 공업적 이용가치가 높은 점<sup>1)</sup>과 천연광물은 순도 및 산출상태 때문에 용도가 제한되거나 가격이 저렴하고 화학처리한 것은 효용가치가 많다고 판단되어 자원활용 및 신소재 개발의 측면에서 국내산 천연 zeolite를 알칼리(수산화나트륨용액)로 화학 처리하여 화학조성, X-선 회절분석, 열분석, 적외선흡수분광분석 및 기체 흡착 분리 등 물리·화학적 특성을 조사하고 이에 대한 공업재료로서의 유효적절한 이용가능성을 얻고자 한다.

## II. 시료 및 실험방법

### 1. 출발원료와 화학처리방법

출발원료로는 경북 영일군과 월성군의 대신리, 늘대리, 학곡리, 상정리, 두산리, 하서리 및 신계리 지역 일대에서 산출되는 양질의 zeolite 광상에서 비석질 응회암층으로부터 15개소의 산지중 zeolite 광물을 취사 선별하고, 이것을 자기 Ball mill 로 1차 분쇄하여 입도를 16~80 mesh 범위로 조정하였다.

입도를 조정한 원료 약 40g과 수산화나트륨용액 0.1-5N 범위의 농도를 만들어 500ml의 삼각 flask에 넣어 혼합하고 reflux condenser를 사용해서 water bath 상에서 약 3시간 동안 가열 처리하였으며, 각 용액의 양은 시료 1g에 대해서 10ml를 사용하였다. 본 실험에 사용된 시약은 모두 C.P급이고, 천연산의 것과 특성을 비교검토하기 위하여 사용한 합성 Zeolite는 Synthetic Zeolite Na-Mordenite(Norton Zeolon No. 900,

Type Na, Norton Co., USA)(Lot No. 77017, 1/16" in pellets)로서 입도 조정은 천연산의 것과 동일하게 하였다.

## 2. 화학분석

출발원료에 대한 조성성분은 표준실험법 KS L-3160, 3066 과 규산염분석법 및 원자흡광광도계(Hitachi, No. 170-30) 로 분석하였다.

## 3. X-선 회절분석, 열분석 및 IR 분석

출발원료에 대한 분석은 1차 입도분리한 시료를 마노유발에서 250 mesh 이하로 2차 미분쇄한 것을 사용하였다.

X-선 회절분석은 X-ray Spectrometer (Rigaku, Geigerflex D / Max IIIA ) 로 Target는 Cu K $\alpha$  (Ni Filter), Voltage-current는 30kV-15mA, Slit 1°-0.3mm-1° , Time constant 2, Scanning speed 1°/min, Chart speed 1cm/min 인 조건하에서 2 $\theta$ , 5-45° 범위의 diffractogram을 얻었다.

열분석은 PTC-10A (Rigaku Co.), DTA-TG 로 Pt-Rh(13%), Reference는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Heating rate는 10°C/min로 실온에서 1000°C까지 측정하였다.

또 IR분석은 Perkin-Elmer 283B Spectrometer (Grating monochromator)를 이용하여 시료를 KBr pellet법(1:40)으로 제조하여 200-4000cm<sup>-1</sup>의 파수범위에서 조사하였다.

## 4. 양이온 교환용량 측정

양이온 교환용량은 Schollenberger법<sup>19)</sup>에 준하여 측정하였다. 원료를 16~48 mesh로 입도조정하여 water screening에 의해 48 mesh 이하의 미립자를 제거하고 110°C에서 건조시켰다. 이것을 포화 NH<sub>4</sub>Cl 용액속에 넣어 desiccator 에 보관하고 온도 20°C, 상대습도 79.2%에서 방치하여 수분의 양을 일정하게 유지시킨후 이 시료를 0.50g 평량하여 삼각 flask에 담아 1N-CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>용액 (pH = 7.0) 100ml를 첨가하여 일정시간 침적시킨 다음, 수증기 증류법으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이온량을 측정하여 양이온 교환량을 구하였고 교환능을 정확히 유지하기 위하여 석영사를 사용해서 blank test를 행하여 보정하였다.

## 5. 기체의 흡착 측정

시료를 10<sup>-3</sup> torr 인 진공상태로 장치내에서 400°C, 약 2시간동안 가열하여 활성화하고 1atm, 25°C의 조건하에서 용량법으로 일정한 시간마다 이산화탄소의 흡착량을 측정하여 표준상태의 값으로 환산하여 구하였다.

## 6. Gas Chromatography 분석

GC 분석은 Varian Aerograph 202 TCD로 column (S.S제)의 크기 3mm × 210cm에 시료를 충전하고 25ml/min의 유속으로 H<sub>2</sub>를 흘려 보내면서 350°C에서 약 2시간 동안 가열처리한 다음, carrier gas He을 25ml/min 의 유속으로 column 온도 25-100°C에서 Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Kr, CO 및 CH<sub>4</sub>의 혼합기체에 대해서 chromatogram을 얻었다. 또 일정한 유속 25ml/min 으로 carrier gas를 유지하면서 column 온도를 변화시킬 때 retention time 의 변화에 따라 흡착열의 값을 산출하였다.<sup>21,22)</sup>

## III. 결과 및 고찰

### 1. 화학 분석 결과

출발원료에 대한 화학 분석치를 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Chemical analyses of natural mordenite\*

Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	Ig.loss	Total
wt. percent	66.62	11.62	2.13	1.62	1.84	3.37	0.36	0.15	12.26	99.97

\* Founded in the tertiary tuffaceous rocks at Yeongil and Wolsung area in Kyong Puk province.

위 분석 결과로부터 실리카와 알루미늄의 물비는 대략 9.7임을 알수 있다.

### 2. X-선 회절분석과 열분석 및 IR분석 결과

출발원료에 대한 X-선 분말도형은 Fig.1에, 이에 관한 자료를 Table 2 에 각각 나타냈다.

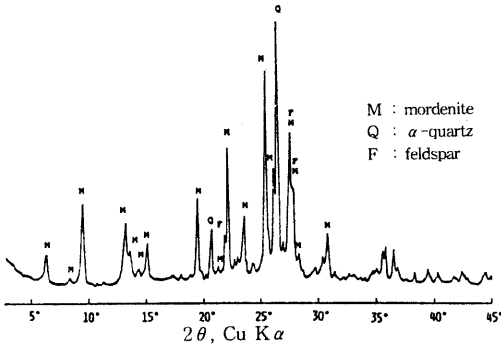


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of natural mordenite.

Table 2. X-ray powder diffraction data of natural mordenite

hkl	Mordenite* (ASTM Card No. 6-0239)		Natural mordenite** (This study)		Zeolon 900 Na** (Norton Co.)	
	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>
110	13.7	50	13.68	25	13.70	25
200	9.10	90	9.07	70	9.09	58
111	6.61	90	6.58	35	6.60	46
130	6.38	40	6.36	3	6.38	15
021	6.10	50	6.07	2	6.09	11
201	5.79	50	5.80	20	5.79	21
221	-	-	5.11	10	-	-
131	4.87	20	4.87	8	4.87	5
330	4.53	80	4.51	35	4.53	38
420	4.14	30	4.15	15	4.15	3
150	4.00	90	3.99	90	4.00	74
241	3.84	60	3.84	5	3.84	17
002	3.76	20	3.77	30	3.75	13
112	3.62	10	3.63	3	3.63	7
510	3.56	10	-	-	-	-
202	3.48	100	3.48	100	3.47	100
060	3.39	90	3.40	60	3.39	64
222	3.31	10	3.33	55	3.33	16
530	3.22	85	3.22	70	3.21	68
441	3.10	20	3.08	20	3.10	4
531	2.946	20	2.989	30	2.946	10
402	2.966	20	2.888	30	2.893	38
152	2.743	10	2.737	15	2.744	2

\* Analysed by Rad. : Co - Kα, Filter : Fe, λ : 1.79020Å

\*\* Analysed by Rad. : Cu - Kα, Filter : Ni, λ : 1.54050Å

분석결과로서 주 구성광물은 mordenite임을 확인하였고<sup>1, 23-26)</sup> 부수광물로는 소량의 α-quartz,<sup>27)</sup> feldspar<sup>28)</sup> 등이 혼재하고 있음을 알 수 있었다.

천연 mordenite의 XRD는 mordenite의 특성 피크<sup>29)</sup>와 상당히 일치하고 있으며 합성 mordenite와도 비교해 볼 때 상대강도와는 약간의 차이가 있으나 전체적으로 일치하고 있다.

한편 Fig. 2에 나타난바와 같이 열분석결과로는 25° - 350°C 온도범위에서 넓은 흡열피크가 나타나고 있는 DTA 곡선은 천연 mordenite의 탈수에 기인한 현상이라고 생각되며 410~520°C 부근에서도 약한 2차 탈수 흡열피크가 보이는 것은 응회암중의 mordenite 광물에서 나타나는 특유한 흡열반응 때문이라는 보고<sup>30)</sup>와도 일치하고, TG 곡선이 25°C에서 520°C까지의 온도범위에서는 원료가 탈수현상으로 인하여 중량감소를 수반하고 있다.

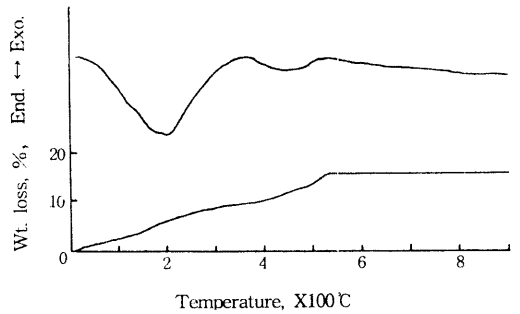


Fig. 2. DTA and TG curves of natural mordenite.

또 출발원료에 대한 IR흡수 스펙트럼을 Fig. 3에 나타냈다.

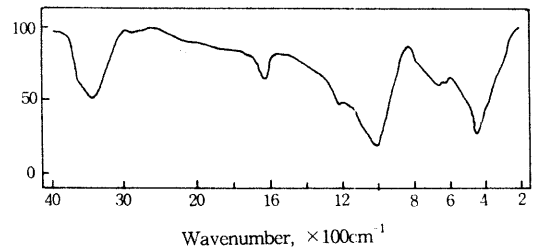


Fig. 3. Infrared absorption spectrum(200-4000cm<sup>-1</sup>) of natural mordenite.

파수 3500cm<sup>-1</sup>부근에서의 흡수 band는 흡착수

와 구조적 결합수에 기인한 것으로 생각되며,  $1635\text{cm}^{-1}$ 의 파수는 흡착수에 기인하고 H-O-H bending vibration에 따른 것이라 추정된다. 또  $1200\text{cm}^{-1}$ 과  $400\text{cm}^{-1}$ 사이에서의 흡수 band는 Si-O 진동에 기여하는 것으로서 Oinuma<sup>31)</sup>와 Harada<sup>32,33)</sup> 및 Tomita<sup>34)</sup>의 보고와도 일치한다.

### 3. 출발원료의 광물학적 특성

천연 mordenite 광물을 16~80 mesh 로 입도 조정하여 Schollenberger<sup>19,35-37)</sup> 방법에 의해서 양이온 교환량을 측정된 결과, 138 m.e./100g 이었고 25°C, 1atm 하에서 이산화탄소의 흡착량은 400°C의 처리온도에서 51.7ml/g 이었다.

또한 X-선 회절 분할법 ( X-ray diffraction division method)<sup>38)</sup> 으로 구한 출발원료의 광물 조성은 앞서 언급한 것과 같이 mordenite 가 58.2 wt%를 함유하고 있는 것 이외에  $\alpha$ -quartz, feldspar 등을 함유하고 있으며, 이산화탄소의 흡착량에 의하여 추정한 mordenite의 함유량은 59.8 wt%로서 대체로 일치하고 있고 천연 광물은 평균 59wt% 정도의 mordenite를 함유하고 있는 것으로 추정된다.

### 4. 시료의 처리농도에 따른 X-선 회절강도 변화

출발원료를 수산화나트륨용액으로 화학처리하여 mordenite 의 최대강도를 나타내는 (202)면에 대한 X-선 회절강도의 변화를 Fig. 4에 표시하였다.

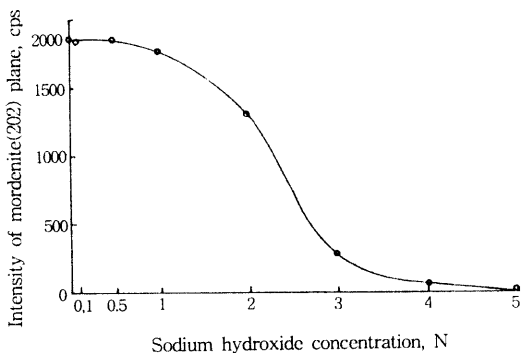


Fig. 4. Change of X-ray reflection peak intensity of mordenite (202) plane by sodium hydroxide treatment for natural mordenite.

수산화나트륨용액이 0.1N-0.5N의 농도 범위에서 (202)면의 회절강도는 변화없이 일정하나, 처리농도가 커짐에 따라 mordenite의 X-선 회절강도는 전체적으로 감소하고 있다. 또 1N-3N의 처리농도범위에서는 회절강도가 급격한 감소를 보이고 있으며 5N 농도에 이르러서는 mordenite 의 피크는 전혀 볼 수 없다.

이와같은 경향은 수산화나트륨용액의 농도가 증가함에 따라 mordenite 의 결정구조가 붕괴되며 mordenite 함유량의 감소와 더불어 회절강도가 낮아지고 있는 현상은 새로운 hydroxysodalite 상이 생성하기 때문인 것으로 판단된다<sup>39)</sup>.

### 5. 시료의 화학조성 변화

수산화나트륨용액의 농도변화에 따라 처리한 시료의 화학분석결과를 Table 3에 나타냈다.

표에 나타난 바와같이 처리농도가 높아짐에 따라 대체로 실리카는 감소하고 반대로 알루미늄은 증가하는 경향을 알 수 있다.

수산화나트륨용액의 처리농도에 있어서 CaO,  $\text{K}_2\text{O}$ 는 2N 까지,  $\text{Na}_2\text{O}$ 는 0.5N까지는 별로 변화가 없으나 그 이후로는 처리 농도가 높아짐에 따라 CaO와  $\text{K}_2\text{O}$ 가 점차로 약간 증가하는 경향을 보이며, 특히  $\text{Na}_2\text{O}$ 에 있어서는 상당한 증가가 나타나고 있는데, 이것은 수산화나트륨용액 처리에 의해서 화학성분의 용해반응이외에도 나트륨양이온이 mordenite중의 다른 양이온과 이온교환하여 나트륨이 많아지는 것으로 예상되고, 또한 출발원료를 Schollenberger법에 의하여 암모니아 양이온을 측정하였을 때 암모니아 양이온은 검출되지 않았고 이 양이온은 수소이온인 것이라고 간접적으로 추정되므로 수산화나트륨용액의 농도가 높아짐에 따라 용액중의 나트륨양이온 농도도 높아지고 이 수소이온과 교환하여 mordenite 중의 나트륨 양이온양이 증가하고 있는 것으로 생각된다.

수산화나트륨용액의 처리농도에 따른 실리카와 알루미늄 비와의 변화관계를 Fig. 5에 표시하였다.

시료의 수산화나트륨용액 처리에 있어서 1N의 농도까지는 처리하지 않은 시료와 비교해 별로 변화가 없이 대체로 일정한 값을 유지하지만 그 이상의 농도부터는 얻어진 시료의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비가 급격히 감소하고 있음을 알 수 있었다.

한편 수산화나트륨용액으로 처리한 시료가 실리카만이 용해하는가 또는 그외의 성분도 용해하

Table 3. Chemical compositions of natural mordenite treated with sodium hydroxide solution

Treated NaOH conc.	Original mordenite	Sodium hydroxide concentration						
		0.1N	0.5N	1N	2N	3N	4N	5N
SiO <sub>2</sub>	66.62	66.42	66.36	65.08	64.92	59.18	55.93	54.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.62	11.63	11.65	11.66	12.43	15.89	17.54	18.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.13	2.09	2.15	2.17	2.18	2.26	2.78	2.86
CaO	1.62	1.64	1.63	1.55	1.51	1.89	2.74	2.85
K <sub>2</sub> O	1.84	1.87	1.85	1.86	1.81	2.07	2.58	2.65
Na <sub>2</sub> O	3.37	3.64	3.42	4.76	4.85	6.19	7.62	7.96
MgO	0.36	0.36	0.35	0.39	0.40	0.45	0.51	0.54
TiO <sub>2</sub>	0.15	0.16	0.16	0.18	0.19	0.22	0.25	0.27
Ig.loss	12.26	12.14	12.09	11.88	11.69	11.84	0.36	10.26
Total	99.97	99.95	99.71	99.53	99.98	100.02	100.19	100.25

고 있는가를 알아보기 위해서 화학분석치로부터 얻은 실리카-알루미나비의 값을 사용하여 시료의 수율을 산출하였다. 이 경우 수산화나트륨용액 처리에 의하여 시료중의 실리카만이 용해한다고 가정해서 계산한 시료의 수율치와 실험치와의 관계를 Fig. 6에 비교하였다.

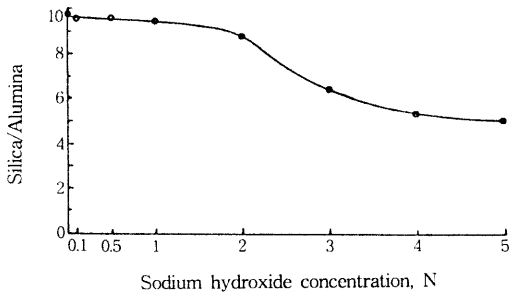


Fig. 5. Effect of sodium hydroxide solution on the ratio of silica to alumina in natural mordenite.

물만으로 똑같이 처리한 경우에도 미분화에 따라 대략 4%정도의 감량이 확인되기 때문에 계산치에는 이점도 고려하였다.

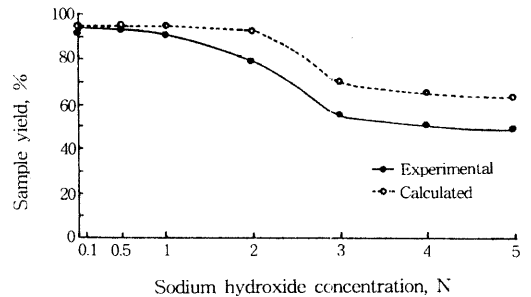


Fig. 6. Comparison of sample yields of calculated and experimental for natural mordenite treated sodium hydroxide solution.

수산화나트륨용액의 농도가 0.5N 까지는 실험치와 계산치가 거의 일치하고 있으며 미분화에 의한 감량으로 보아 수산화나트륨용액에 의해서 화학성분이 전혀 용해하고 있지 않다고 생각된다. 그러나 1N이상의 농도에서는 실험치와 계산치가 현저한 차이가 나타나고 실험치의 수율이 상당히 낮음을 알 수 있다. 이것은 수산화나트륨용액의 처리에 의해서 실리카뿐만이 아니고 알루미나등 다른 성분도 용해하고 있다는 것을 암시하는 것이고 그 결과 mordenite 의 결정구조가 파괴되는 것으로 추정된다. 또 실리카의 용해비

율은 알루미늄의 용해보다 크고 실리카/알루미늄 비는 적어지고 구조의 붕괴정도는 Fig. 4에 나타난 mordenite의 (202)면의 강도비에 상응하고 있다고 판단된다.

수산화나트륨용액의 처리에 의해서 화학성분의 용해반응이외에도 나트륨 양이온이 mordenite 중의 다른 양이온과 이온교환하여 나트륨이 많아지는 것으로 예상된다<sup>40)</sup>.

6. 이산화탄소의 흡착량 변화

수산화나트륨용액으로 처리한 mordenite 에 대한 이산화탄소의 흡착량 변화를 Fig. 7에 표시하였다.

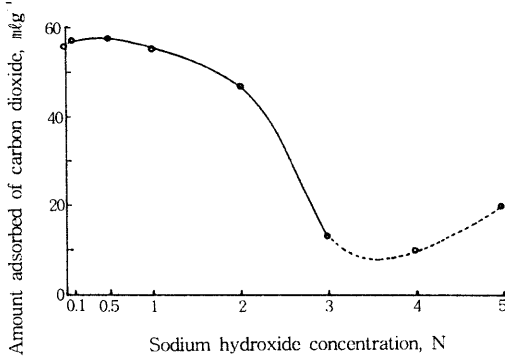


Fig. 7. Effect of sodium hydroxide treatment for natural mordenite on amount adsorbed of carbon dioxide.

앞서의 Fig.4에 나타난 바와같이 mordenite 의 (202)면에 대한 X-선 회절강도의 변화와 비교해 볼 때 대체로 일치하고 있음을 알 수 있고 수산화나트륨용액의 처리에 의해서 mordenite 구조의 파괴와 대응하고 있는 것으로 생각된다. 더욱이 5N농도의 용액처리에서는 mordenite 의 결정구조가 완전히 붕괴되고 이산화탄소의 흡착은 생성한 미량의 비정질물질에 의한 것으로 추정된다.

Fig. 8은 수산화나트륨용액으로 처리한 mordenite에 대한 이산화탄소의 흡착량과 시간과의 관계를 나타낸 것이다.

수산화나트륨용액의 처리농도가 3N 이하에서는 흡착속도가 대체로 일정하다는 것을 알 수 있고 5N의 처리농도에서는 흡착속도가 상당히 늦어짐을 알 수 있다.

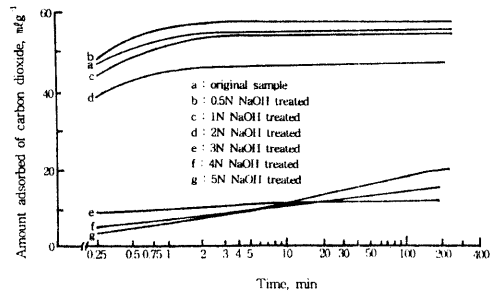


Fig. 8. Relations between amount adsorbed of carbon dioxide and reaction time on natural mordenite treated with sodium hydroxide solution.

7. 수산화나트륨용액 처리에 의한 GC 특성 영향

mordenite 원료를 GC의 column 충전제로 사용하는 경우, 질소, 산소, 크립톤, 일산화탄소 및 메탄가스 등의 혼합물에 대한 chromatogram을 Fig. 9에 표시하였다.

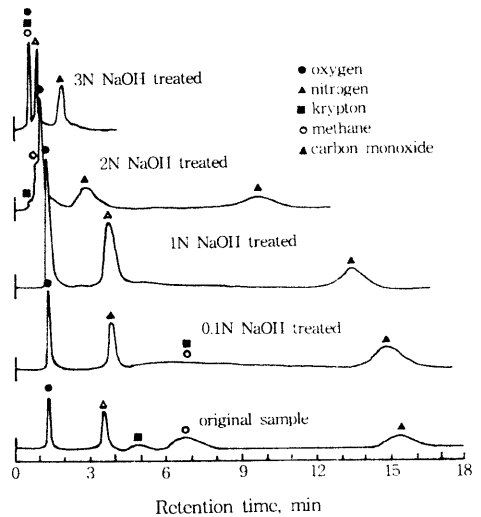


Fig. 9. Chromatograms of gas mixtures on mordenite columns treated with sodium hydroxide solution.

Carrier gas rate : He, 25ml<sup>2</sup>/min,  
 Column temp. : 50°C,  
 Treating temp. and time : 350°C for 2 hrs.

mordenite 원료에 대한 혼합기체는 각각 완전히 분리가 이루어지고 있지만 수산화나트륨용액으로 처리한 것은 기체분리효과에 별로 영향을 주지 않는다.

수산화나트륨용액 0.1N농도 처리에서는 메탄 가스의 peak가 상당히 넓게 퍼지고 크립톤과 중복되는 모양을 보여주고 처리농도가 높아짐에 따라 메탄의 용리현상이 빠르게 나타나며 2N농도로 처리한 시료는 산소보다 먼저 용리하고 있음을 알 수 있다.

한편 산소, 질소 및 일산화탄소의 retention time 은 별로 영향을 받지 않고, 단지 수산화나트륨용액의 처리에 의해서 결정구조의 파괴로 기인한 mordenite 함유량이 감소하기 때문에 retention time 이 짧아지고 있음을 알 수 있다. 또 3N처리농도에서는 크립톤, 메탄 및 산소가 동시에 용출되고 4N과 5N농도처리의 경우에는 혼합기체가 분리되지 않았다.

또한 retention time과 column 온도의 관계로부터 구한 각 기체의 흡착열값의 변화에 따른 mordenite 의 수산화나트륨용액 처리효과를 Fig. 10에 나타냈다.

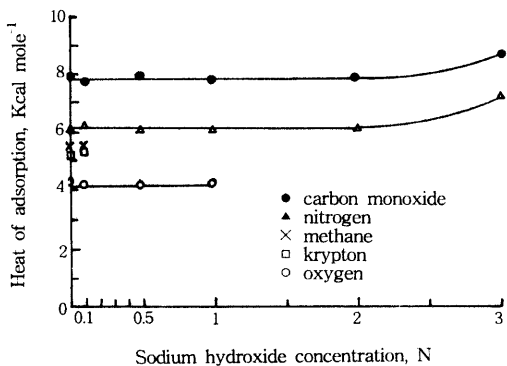


Fig. 10. Relations between heat of adsorption and concentration treated of sodium hydroxide solution for natural mordenite.

산소, 질소 및 일산화탄소의 흡착열의 값이 1N-2N 농도처리까지는 대체로 일정하지만 크립톤과 메탄의 것은 별로 변화가 없으며 0.1N이상의 농도에서는 산출할 수가 없었다. 또한 처리농도가 2N-3N 범위의 경우에 질소와 일산화탄소는 농도가 높아짐에 따라 흡착열이 증가함을 알 수 있다.

### IV. 결 론

국내산 zeolite 광물에 관한 자원의 활용가능성과 신소재개발의 측면에서 효용가능성을 찾고자 하는 기초 연구의 일환책으로써 수산화나트륨용액으로 화학처리한 천연 mordenite에 대하여 물리화학적 특성을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. mordenite 시료를 수산화나트륨용액의 농도 변화에 따라 처리하였을 때 0.5N이하의 농도에서는 화학성분이 용리되지 않고 mordenite 의 결정구조는 파괴가 일어나지 않았다. 한편 1N이상의 농도에서는 시료 속의 실리카, 알루미늄등 화학성분이 용해하나 실리카의 용해가 알루미늄의 용해 비율보다 크며 실리카/알루미늄 비는 감소하고 화학성분의 용해에 따라서 mordenite 결정구조의 붕괴가 확인되며 그에 대응해서 이산화탄소의 흡착량도 감소한다.
2. mordenite 의 (202)면의 X-선 회절피크강도와 이산화탄소의 흡착량도 1N이상의 수산화나트륨용액농도가 증가함에 따라 감소하며 이로 인해서 mordenite 구조가 파괴되었다.
3. mordenite를 GC의 column 충전제로 사용한 경우, 수산화나트륨용액의 처리에 있어서 산소, 질소 및 일산화탄소의 분리효과에는 별로 큰 영향을 주지 않으나 크립톤과 메탄의 분리에는 나쁜 영향을 주며 처리농도가 커짐에 따라 peak는 넓어지고 retention time 은 짧아지게 되며 산소 또는 질소와 중복되기 쉬운 경향을 보여준다.
4. 화학처리한 mordenite시료의 흡착열의 값이 대체로 각 기체에 대하여 1-2배정도의 차이가 있으나 처리농도의 변화에는 별로 영향을 받지 않는다.

### 감사의 글

본 논문은 95년도 배재대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사를 드립니다.



## 참 고 문 헌

1. Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.
2. Mantell, C. L., *Adsorption*, McGraw-Hill Book, Inc., New York, 1951.
3. Slejko, F. L., *Adsorption Technology; A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
4. Mumpton, F. A., *Natural Zeolite Occurrence. Properties. Use*, Pergamon Press, New York, 1978.
5. Barrer, R. M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolite*, Academic Press, London, 1982.
6. Rieman, W. and H. F. Walton, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1970.
7. Schreeder, E. D., *Water and Wastewater Treatment*, McGraw-Hill Book, Inc., New York, 1977.
8. Murakami, Y. et al., *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf., Tokyo, Aug., 1981.
9. Milton, R. M., *Molecular Sieve Adsorbents*, U. S. Pat. No. 2882243; 2882244(1959).
10. Michalko, E., *Crystalline*, U. S. Pat. No. 3428574(1969).
11. Hedge, J. A., *Adv. Chem. Ser.*, **102**, 1238 (1971).
12. Satterfield, C. N. and C. S. Cheng, *AIChE J.*, **18**, 720(1972).
13. Barrer, R. M. and M. B. Makki, *Can. J. Chem.* **42**, 1481(1964).
14. Kyriacos, G. and C. E. Boord, *Anal. Chem.*, **29**, 53(1962).
15. 南宮寔, 河白頭, *化學工學*, **7**, 8(1969).
16. 金淙澤等, *化學工學*, **17**, 331(1979).
17. 宮田康夫, *工化*, **73**, 2090(1970).
18. 高橋浩, *粘土科學*, **2**, 39(1963).
19. Schollenberger, C. J. and R. N. Simon., *Soil Sci.*, **59**, 13(1945).
20. 野田修司, 天然 セオライトの 簡易監基交換容量測定, *粘土科學*, **20**, 78(1980).
21. Greene, S. A. and H. Pust, *J. Phys. Chem.*, **62**, 55(1958).
22. Weibe, A. K., *J. Phys. Chem.*, **60**, 685 (1956).
23. Herris, P. G. and G. W. Brindley, *Amer. Mineral.*, **39**, 819(1954).
24. Hay, R. L., *Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks*, Spec. Paper No. 85, Geological Society of America, New York, 1966.
25. Sheppard, R. A. and A. T. Gude, *Amer. Mineral.*, **54**, 875(1969).
26. 湊秀雄, *セオライトとその利用*, 技報堂, 東京, 1967.
27. ASTM Card File No. 5-0490.
28. ASTM Card File No. 12-301: 20-554.
29. 鳥居一雄, 他, *東北工業技術實驗所 報告*, **1**(3), 25(1972).
30. Negishi, T., *J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **67**, 29(1972).
31. Oinuma, K. and H. Hayashi., *J. Toyo Univ., Nat. Sci.*, **8**, 1(1967).
32. Harada, K. and K. Tomita., *Amer. Mineral.*, **52**, 1438(1967).
33. Harada, K. et al., *Amer. Mineral.*, **52**, 1785 (1967).
34. Tomita, K. et al., *J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **65**, 16(1970).
35. Negishi, T., *J. Geol. Soc. Jap.*, **73**, 407 (1967).
36. Negishi, T., *J. Clay Soc. Jap.*, **12**, 23(1971).
37. 根岸敏雄, *粘土科學*, **12**, 23(1972).
38. Torii, K. et al., *J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **74**, 251(1979).
39. Yim, G. and Y. W. Kim., *J. Kor. Soc. Water Pol. Res. & Cont.*, **5**(2), 15(1989).
40. Kalousek, G. L., *J. Am. Cer. Soc.*, **40**(3), 74(1957).