

## 국내 광물을 원료로 한 제올라이트의 제조

김 면 섭

한양대학교 공과대학 화학공학과

### Preparation of Zeolite from Domestic Minerals

Myun Sup Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
Hanyang University, Seoul 133, Korea

#### 1. 緒 論

지금까지 문헌상에 보고된 우리나라산 zeolite 광 중에는 다음과 같은 것들이 있다. 慶南 咸安郡 漆北面 德材里의 stellirite,<sup>1)</sup> 全南 莞島郡 金日面 生日島의 stellirite,<sup>2)</sup> 慶北 星州郡 草日面의 lanmontite,<sup>3)</sup> 慶北 鬱陵島의 analcite<sup>4)</sup> 등인데 이것은 1940년 이전에 보고된 것으로 현재 그 소재를 찾아 보기 어려운 실정이다.

보고자가 慶北 迎日郡 鳥川面(東經 129°26'4'', 北緯 35°56'55'')에서 채취한 bentonite 중에는 상당량의 clinoptilite가 함유되어 있음을 알았다.<sup>5)</sup> 그 외에 全南 順天의 natrolite,<sup>6)</sup> 慶北 月城郡의 clinoptilolite<sup>7)</sup>, 慶北 九龍浦의 morde-nite,<sup>8)</sup> 慶北 迎日郡 philipsite 군 zeolite<sup>9)</sup> 등이 있다.

한편 우리나라에서 손쉽게 얻을 수 있는 광물로부터 zeolite를 값싸게 합성할 수 있는 길을 모색하는 것도 바람직할 것이다. 더우기 zeolite는 흡착성에 특이한 점이 있고 그 용도도 다양하므로 앞으로 토지개량제 충전제 등에 더 많은 수요가 기대되므로 어떤 면으로 보면 그 합성이 고도 성장의 일로에 있는 우리나라 경제 기술의

실정으로 미루어 절실히 요구되어 있는 것이라 고도 할 수 있겠다.

외국의 문헌들에는 광물로부터 zeolite 합성에 관한 연구가 많이 발표되어 있다. kaolin 으로부터 zeolite A의 합성,<sup>10),11)</sup> 화산회로부터 faujasite형 zeolite의 합성,<sup>12),13)</sup> X형의 합성,<sup>14)</sup> 기타 점토질광물로부터의 zeolite의 합성,<sup>15-20)</sup> 등이 있다.

그러나 우리나라 광물의 처리에 의한 zeolite 합성 보고는 별로 없고 특히 장석 등의 처리에 의한 zeolite 합성에 관한 이렇다할 보고가 없었으므로 우리나라 광물 중 하동고령토, 영일 bentonite, 안양장석, 김천규석 등을 수산화나트륨 또는 수산화칼륨용액으로 처리했을 때의 zeolite 생성과 반응속도에 관하여 이때까지의 연구들을 종합하여 보고한다.<sup>5),21-25)</sup>

#### 2. Zeolite 合成

##### (1) 고령토로부터의 Zeolite

우리나라 하동고령토를 0.5~6N 수산화 나트륨수용액으로 40°~100°C에서 1~32시간 처리하면 처음에는 halloysite의 결정이 차차 무정

형으로 변한다. 이 때 처리온도가 높을수록 halloysite가 무정형 aluminosilicate로 변하는 속도가 빨라지며 수산화나트륨 수용액의 농도가 클수록 또한 빨라진다. Fig. 1에 6N 수산화나트륨 수용액으로 처리했을 때의 halloysite 결정의 변화를 나타내었다. 100°C에서 30분 이상의 처리로 halloysite의 특성 peak를 볼수 없었다.

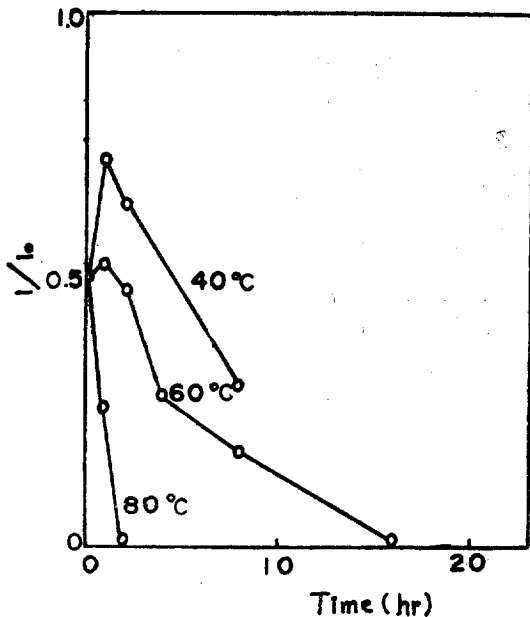
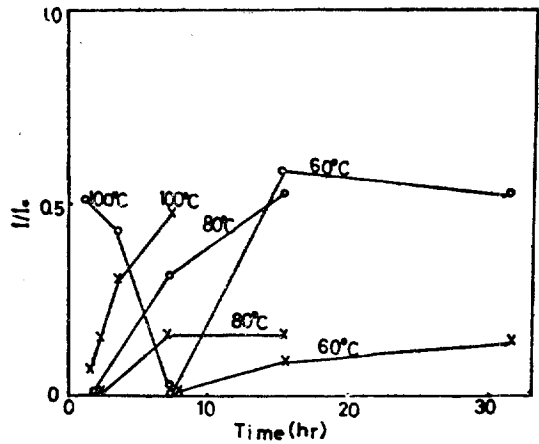


Fig. 1. Degree of Crystallization of Products Formed by Treatment of Kaolin in 6N Sodium Hydroxide Solution.

Halloysite의 결정이 소실됨에 따라 한편으로는 sodium A zeolite가 생성된다. 이 때 생성된 zeolite는 ASTM card No. 11-590과 비슷함이 확인되었다. sodium A zeolite의 생성속도는 온도가 높을수록 빠르나 peak에는 최고점이 나타나 그 최고점 이후는 sodium A zeolite가 감소한다. Fig. 2에 2N 수산화나트륨으로 처리한 결과를 실었는데 60°C에서 최고점을 볼 수 있고 100°C에서는 이미 최고점을 지나고 있다. 이 최고점의 도달도 온도가 높을수록, 농도가 클수록 빨라진다.

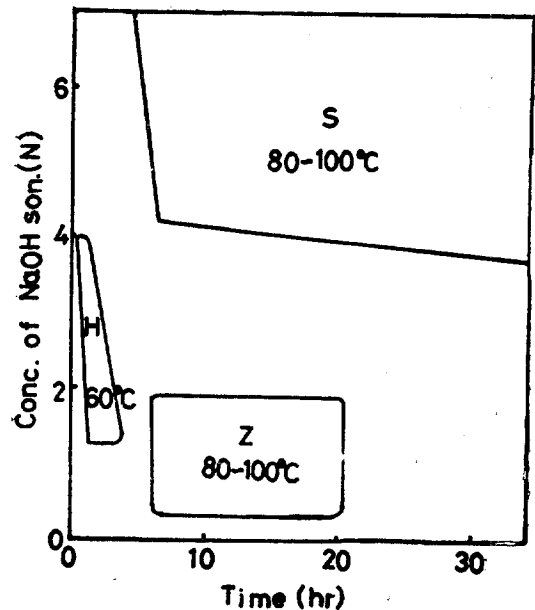
이와 같이 최고점이 나타나는 원인인 sodium A zeolite가 hydroxysodalite로 변하기 때문이다. 따라서 온도가 지나치게 높고 농도가 지나

치게 크면 hydroxysodalite의 생성이 많아진다.



O: Sodium A zeolite X: hydroxy sodalite

Fig. 2. Degree of Crystallization of Products Formed by Treatment of Kaolin in 2N Sodium Hydroxide Solution.



H: Halloy site  
Z: Sodium A zeolite  
S: Hydroxy sodalite

Fig. 3. Formation Areas of Crystals Formed by Treatment of Kaolin in Sodium Hydroxide Solution.

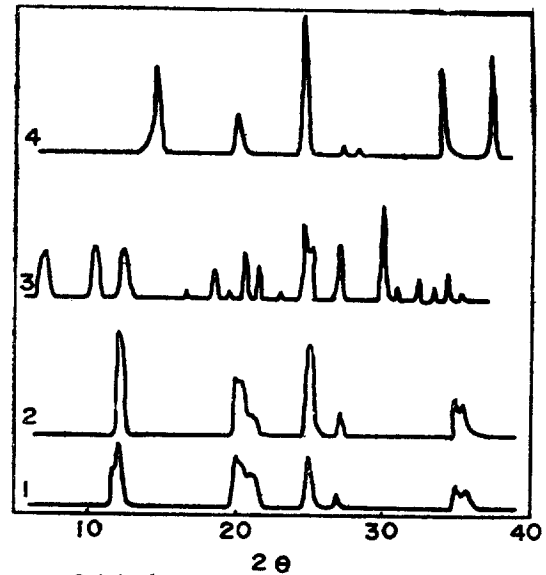
생성된 hydroxysodalite 는 ASTM card No. 11-401 과 비슷한 결정이다.

따라서 hydroxysodalite 의 생성을 억제하고 sodium A zeolite 의 생성을 많게하는 가장 적당한 조건은 100°C에서 1N 수산화나트륨수용액으로 10 시간 처리하는 것이다.

Fig. 3에 sodium A zeolite 와 hydroxysodalite 의 생성범위를 표시하였다.

Fig. 4에 고령토와 처리생성물의 X선회절그림을 실었다. 그림 중 1은 시료고령토이고 2는 60°C에서 1N 수산화나트륨 수용액으로 1시간 처리한 것인데 2쪽의 peak 가 1보다 선명하고 높은 것은 시료 중의 일부 무정형 aluminosilicate 가 용출되므로 결정이 오히려 선명하게 노출되기 때문이라 생각된다. 3은 sodium A zeolite 의 peak 이며 4는 hydroxysodalite 의 peak 이다.

Table 1에 고령토와 처리생성물의 특성을 나타내었다.  $Ca^{++}$  이온교환능이 많이 개선됨을 볼 수 있다.



1 : Original  
2 : 1N NaOH; 60°C 1h  
3 : 1N NaOH; 80°C 32h(Sodium A zeolite)  
4 : 6N NaOH, 100°C 6h(hydroxy sodalite)

Fig. 4. X-ray Diffraction Patterns of Halley-site

Table 1. Characteristics of Products

No.	Treating condittons			Chemical compositions							Ca <sup>++</sup> ion exch- ange cap- acity (meq/g)	Phy. props.		Remarks
	Conc. of NaOH (N)	Temp (°C)	Time (hr)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Ig. loss (%)		Sp. gr	Polo- sity (%)	
1	Original			43.0	38.6	0.2	1.5	1.1	1.0	16.2	0.1	2.5	60	Hadong kaolin
2	1	60	2	43.3	36.5	0.1	0.7	1.0	3.6	15.0	0.5	2.6	61	Halloysite
3	1	100	6	37.0	30.4	0.1	0.2	0.2	14.5	17.4	3.2	2.3	80	Sodium A zeolite
4	1	80	16	34.1	30.3	0.1	0.7	0.6	15.8	17.9	3.3	2.3	82	Sodium A zeolite
5	6	80	8	36.5	34.4	0.1	0.3	0.5	15.3	12.9	0.8	2.4	61	Hydroxysodalite
6	6	100	6	37.0	34.0	0.1	0.4	0.4	11.3	15.3	0.7	2.4	63	Hydroxysodalite

## (2) Bentonite로부터의 Zeolite

우리 나라 영일 bentonite를 수산화나트륨수용액으로 상압하에서 처리하면 고령토를 수산화나트륨수용액으로 처리할 때와 경향이 거의 비슷하다. 그러나 다른 점은 주 생성물이 sodium

A zeolite가 아니고 zeolite species P<sub>1</sub>이라는 점이다.

Fig. 5는 70°C에서의 처리결과 인데 30일각 처리로 거의 100%의 zeolite species P<sub>1</sub> 생성됨을 알 수 있다. 그림 중의 숫자는 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 비로 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 비가 클수록 montmorillonite

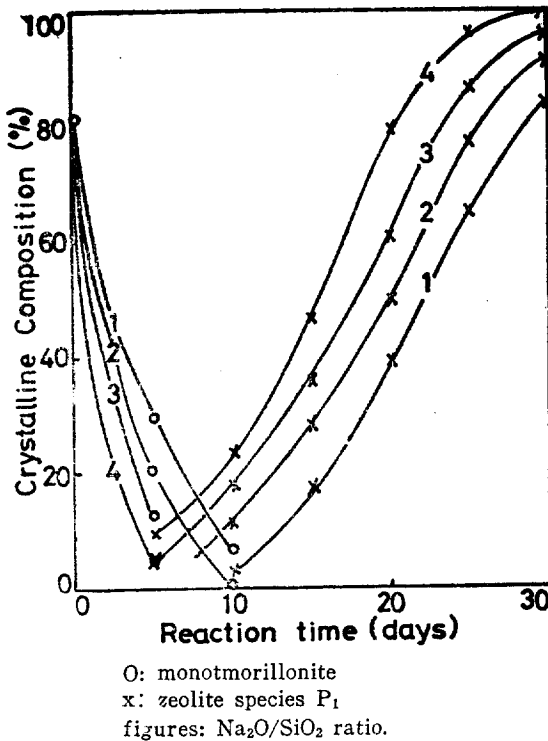


Fig. 5. Degree of Crystallization of Products Formed by Treatment of Bentonite in 2N Sodium Hydroxide Solution at 70°C.

결정의 감소속도가 빠르고 zeolite species P<sub>1</sub>의 생성속도가 빠르다.

그리고 고령토의 처리의 경우와 같이 온도가 높아질수록, 수산화나트륨의 농도가 클수록, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 비가 클수록 hydroxysodalite의 생성이 용이하게 된다.

Fig. 6에 80°C에서의 처리결과를 실었다.

Fig. 7에 수산화나트륨의 농도에 따르는 결정의 생성조건을 실었다. 상당량의 mordenite가 생성조건에 따라 생성될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 8에 zeolite species P<sub>1</sub>과 hydroxysodalite의 생성범위를 실었다. zeolite species P<sub>1</sub>의 가장 많은 생성조건은 70°C 2N에서 30일간 처리하는 것이다.

Fig. 9에 bentonite와 처리생성물의 X선회절그림을 실었다. 그 중 밑의 것은 bentonite 원

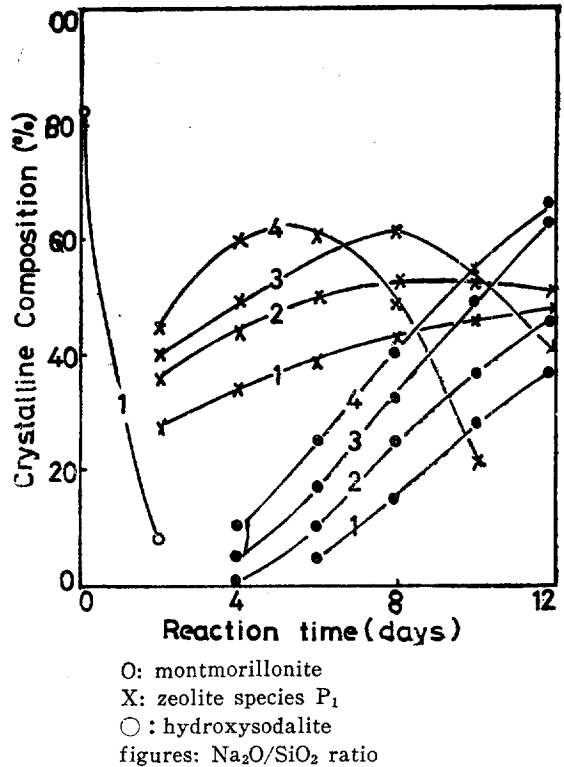


Fig. 6. Degree of Crystallization of Products Formed by Treatment of Bentonite in 6N Sodium Hydroxide Solution at 80°C.

광이고 중각의 것은 zeolite species P<sub>1</sub>이고 위의 것은 hydroxysodalite이다. 생성된 zeolite species P<sub>1</sub>은 ASTM card No. 12-195와 거의 일치한다. 이것은 Barrer<sup>26)</sup>가 합성한 입방정계에 속하는 zeolite로 phillipsite에 유사하다.

Bentonite를 가압하에서 100~250°C 처리시에는 온도가 높아지고 농도가 커지고 Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>의 비가 커짐에 따라 zeolite species P<sub>1</sub>은 물론 hydroxysodalite도 증가하였다가 감소되고 최종적으로 analcite가 생성된다. Fig. 10을 보면 4N 수산화나트륨으로 처리시 150°C에서 5시간 이후부터 hydroxysodalite가 감소되고 analcite가 많이 생기기 시작한다.

Fig. 11에서 보면 200°C에서 0.5N 수산화나트륨으로 처리하면 상당량의 mordenite가 합성됨을 알 수 있다. 즉 mordenite의 생성을 위해

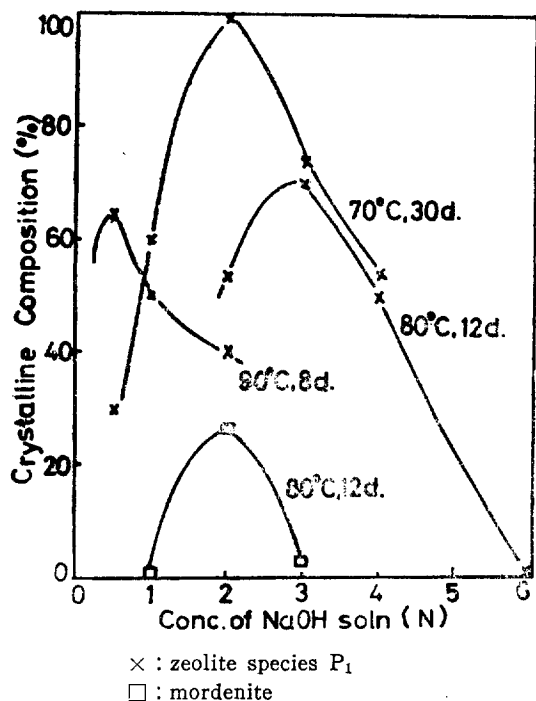
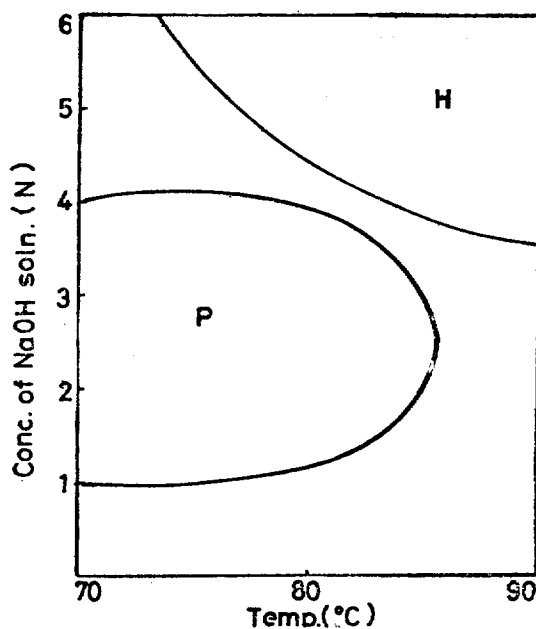


Fig. 7. Effect of Conc. of NaOH Soln. on Crystalline Composition of Products Formed by Treatment of Bentonite.

여서는 될 수 있는 대로 수산화나트륨의 농도가 작아야 한다.

Fig. 12에 analcite 생성을 위한 온도와 농도



H: hydroxy sodalite

P<sub>1</sub>: zeolite species P<sub>1</sub>

Fig. 8. Formation Areas for Crystals Formed by Treatment of Bentonite.

의효과를 실었다. 결국 농도가 크고 높을수록 analcite의 생성은 용이함을 알 수 있다.

Fig. 13에 analcite와 mordenite에 생성범위를 실었다. mordenite는 200°C에서 1N 수산화

Table 2. Charactersitics of Products

Sample No.	Treating conditions				Crystallin compositions				Chemical compositions						Sp. gr.	Porosity (%)	Moisture Adsorption (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ionexchange capacity (meq/g)
	Temp. (°C)	Conc. (N)	Time (hr)	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	B* (%)	A** (%)	M*** (%)	H**** (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Ig. loss (%)				
Original					81				66.0	17.6	2.3	2.1	1.6	8.1	2.4	72	15	0.8
B 1624	100	2	15	4	34				72.1	12.4	0.2	0.1	5.2	9.3	2.4	82	29	0.7
B 1644	100	4	15	4	16			32	50.3	15.1			19.0	15.1	2.3	70	14	0.8
B 2614	150	1	15	4	18	40			59.3	19.0			12.2		2.4	81	28	1.1
B 2644	150	4	15	4		97			46.6	23.6			15.8	12.7	2.4	81	28	1.5
B 3614	200	1	15	4			95		60.3	10.2			6.2	13.0	2.3	91	40	4.3
B 3611	200	1	15	1		39	54		61.0	9.8			6.1	12.8	2.3	90	38	4.1
B 4614	250	1	15	4		100			47.9	23.5			16.6	11.6	2.4	84	30	1.9
B 4624	250	2	15	4		100			45.6	24.6			16.8	11.8	2.4	85	30	2.0

B\*, Montmorillonite; A\*\*, Analcite; M\*\*\*, Mordenite; H\*\*\*\*, Hydroxysodalite

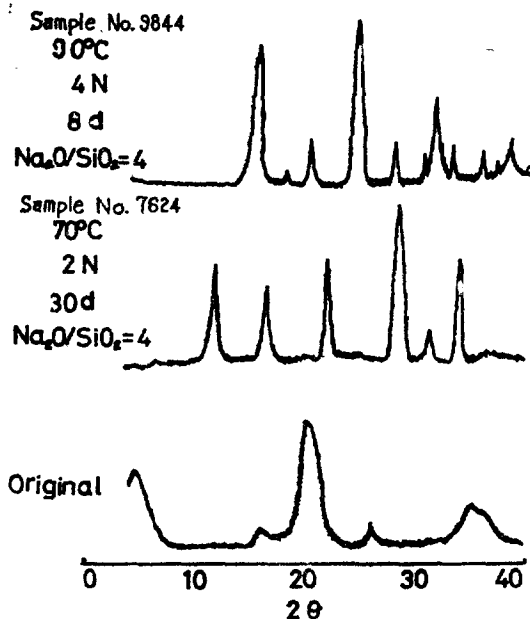


Fig. 9. X-ray Diffraction Patterns of Products Formed by Treatment of Bentonite.

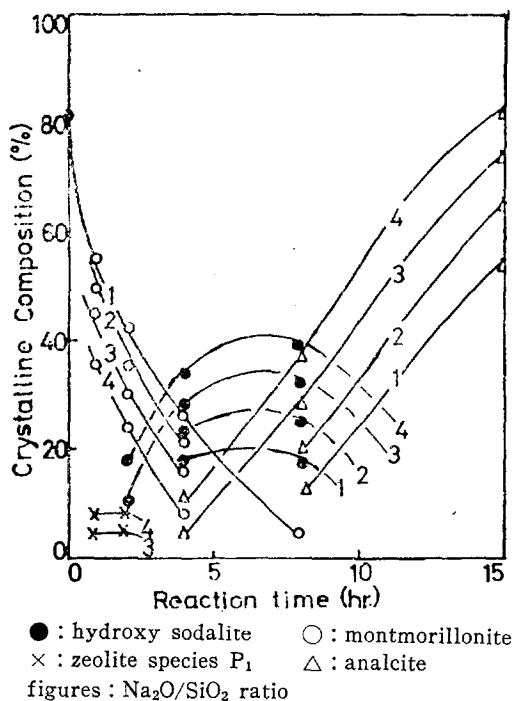


Fig. 10. Degree of Crystallization of Products Formed by Treatment of Bentonite in 4 N Sodium Hydroxide Solution at 150°C.

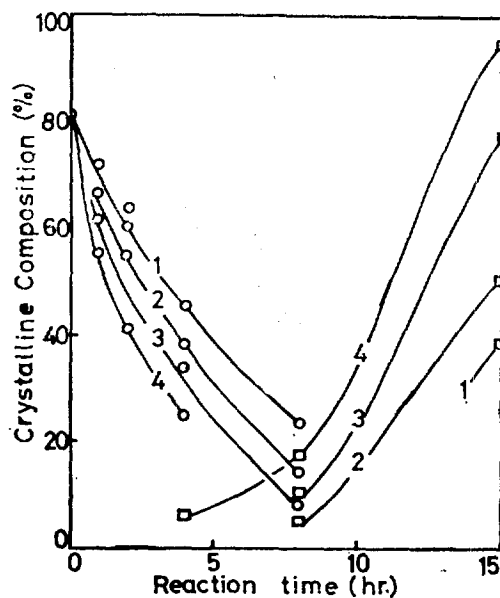


Fig. 11. Degree of Crystallization of Products Formed by Treatment of Bentonite in 0.5 N Sodium Hydroxide Solution at 200°C.

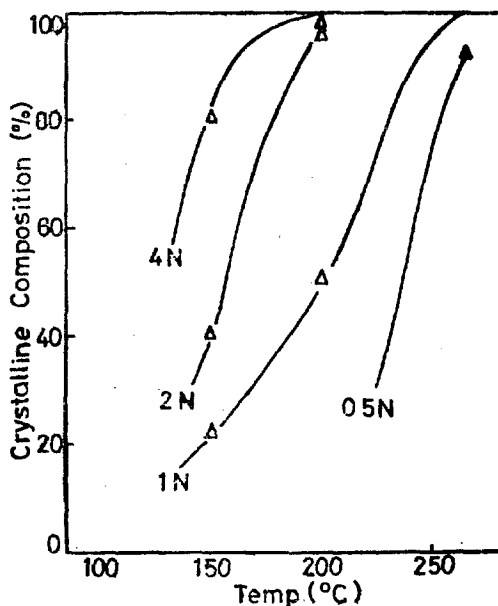


Fig. 12. Effect of Temperature on Crystalline Composition of Products Formed by Treatment of Bentonite.

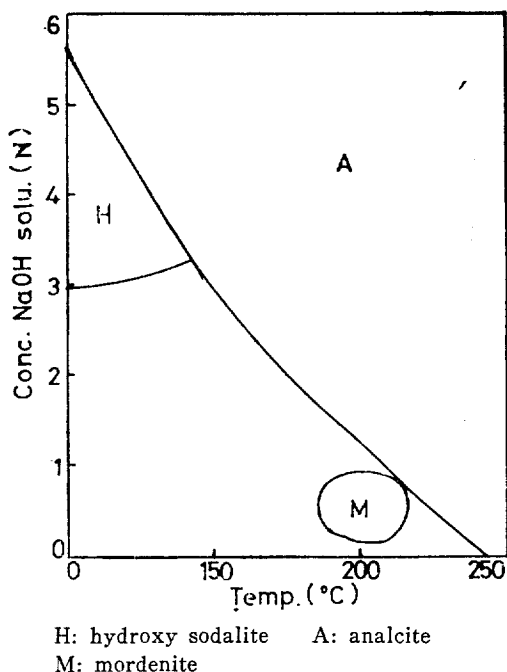


Fig. 13. Formation Areas of Crystals of Products Formed by Treatment of Bentonite.

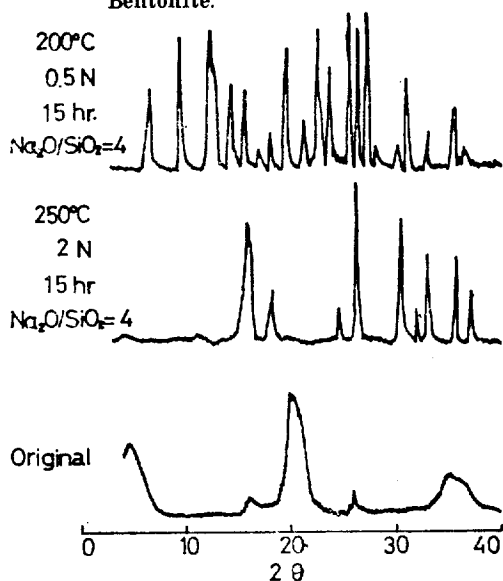


Fig. 14. X-ray Diffraction Patterns of Products Formed by Treatment of Bentonite.

나트륨수용액으로  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 비가 4에서 15 시간 처리하는 것이 가장 적당하다.

Fig. 14에 X선회절그림을 실었는데 가운데 것은 analcite이고 ASTM card No. 7-340의 Coomb<sup>27)</sup>가 보고한 analcite와 거의 같은 것이다. 위의 것은 mordenite로 Harris<sup>28)</sup> 등이 보고한 ASTM card No. 6-0239와 거의 같은 것이다.

Table 2에 bentonite와 처리생성물들의 특성이 실려 있다.  $\text{NH}_4^+$  이온교환능이 mordenite의 경우는 대단히 큼을 알 수 있다.

### (3) 장석, 규석, 고령토로부터의 Zeolite

우리 나라의 안양장석, 김천규석, 하동고령토를  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비를 변화시키기 위하여 여러 비율로 혼합한 것을 0.5~4 N 수산화칼륨수용액으로 100~200°C에서 8~24 시간 처리한 결과는 다음과 같다.

Fig. 15에 원료의 장석, 규석, 고령토의 X선회절그림을 실었다.

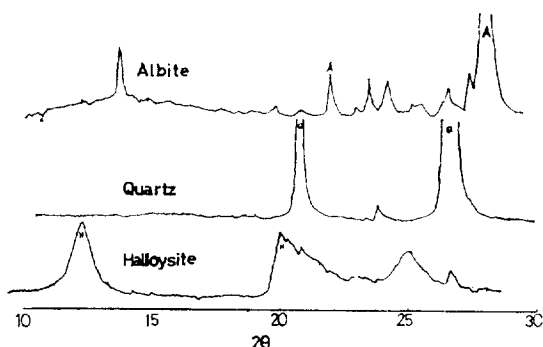
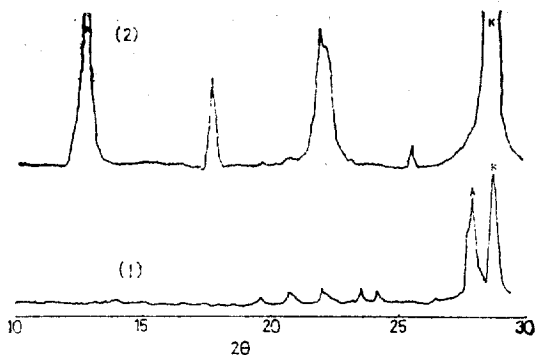


Fig. 15. X-ray Diffraction Patterns for Original Samples.

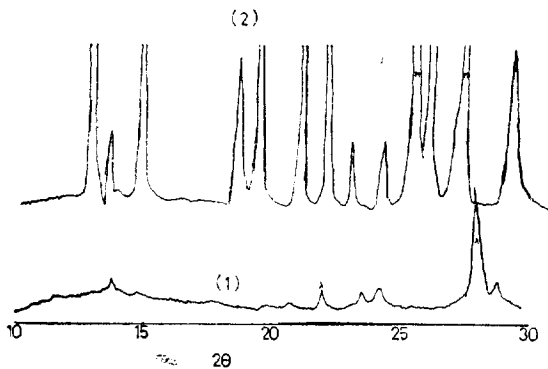
장석을 수산화칼륨수용액으로 처리하면 주로 zeolite K-Pt가 생성되는데 그의 X선회절그림을 Fig. 16에 실었다. Fig. 16(1)은 2 N 수산화칼륨수용액으로 200°C에서 8 시간 처리한 것으로 24%의 zeolite K-Pt를 함유하는 것으로 albite의 peak는 거의 볼 수 없다. Fig. 16(2)는 2 N 수산화칼륨으로 200°C에서 24 시간 처리한 것으로 84%의 zeolite K-Pt로  $\text{NH}_4^+$  이온교환능은 160 meq/100g, 기공율 63%로 우수한 zeolite이다. 이 때 생성된 zeolite K-Pt는 Taylor가 합성한<sup>29)</sup> 것과 거의 비슷한 것이다.



(1) for 8h at 200°C and  
(2) for 24h at 200°C

**Fig. 16. X-ray Diffraction Patterns for Products Formed by Treatment of Albite in 2N Potassium Hydroxide Solution**

실리카의 함량을 높이기 위하여 장석에 규석을 질량비로 1 : 0.5 섞어 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=16.8$ ) 처리한 것의 생성물은 주로 mordenite로 200°C에서 2N 수산화칼륨으로 24시간 처리한 것은 mordenite가 72% 함유되었고 이것의 X선회절 그림은 Fig. 17(2)이다.

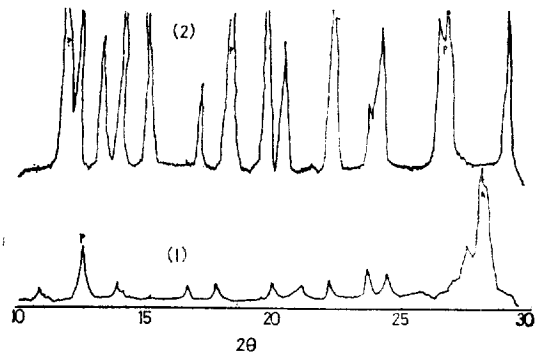


(1) in 4N potassium hydroxide solution for 8h at 100°C and  
(2) in 2N for 24h at 200°C

**Fig. 17. X-ray Diffraction Patterns for Products Formed by Treatment of Albite and Quartz (weight ratio; 1 : 0.5)**

알루미나의 비율을 높이기 위하여 장석에 고령토를 질량비로 1 : 1 섞어 처리하면 주로 zeolite species P<sub>2</sub>가 생성된다. 2N 수산화칼륨용액으로 200°C에서 24시간 처리하면 zeolite species P<sub>2</sub>가 81% 함유된 생성물을 얻는데 그의 X선회절

그림은 Fig. 18 (2)와 같다. 이 zeolite species P<sub>2</sub>는 Barrer가 합성한<sup>30)</sup> 것과 거의 비슷한 것이다.

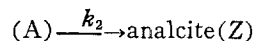
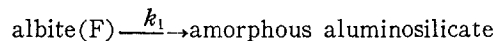


(1) in 0.5 N potassium hydroxide solution for 24h at 100°C and  
(2) in 2N for 24h at 200°C

**Fig. 18 X-ray Diffraction Patterns for Products Formed by Treatment of Albite and Halloysite. (weight ratio; 1 : 1)**

### 3. Zeolite 생성속도

장석을 1N 수산화나트륨으로 100~200°C에서 1~6시간 처리하면 주로 analcite가 생성된다. 이 때의 반응을 다음과 같이 해석하였다.



즉 반응은 1차추차반응이라 가정하고 albite로부터 부정형 aluminosilicate로의 반응속도상수를  $k_1$ , 부정형 aluminosilicate로부터 analcite로의 반응속도상수를  $k_2$ 로 하고 albite의 질량 %를  $F$ , 부정형 aluminosilicate는  $A$ , analcite는  $Z$ 라하고 각각의 초기 질량 %를  $F_0$ ,  $A_0$ ,  $Z_0(=0)$ 라면

$$-\frac{dF}{dt} = k_1 F \quad (1)$$

$$-\frac{dA}{dt} = -k_1 F + k_2 A \quad (2)$$

$$-\frac{dZ}{dt} = k_2 A \quad (3)$$

$$\therefore A = \frac{k_1 F_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) + A_0 - k_2 t \quad (4)$$

$$Z = 100 - F_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 F_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$



$$+A_0 e^{-k_2 t} \quad (5)$$

무정형 aluminosilicate의 양은 albite와 analcite의 양으로부터 계산하였고 albite와 analcite는 X선회절그림에 의해 정량하였다. 무정형 aluminosilicate의 양은 처리시간에 따라 최고로 되는 점이 있음을 알았으므로 무정형 aluminosilicate의 양이 최고로 되는 때의 시간을  $t_{max}$ 라 하면

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[ \frac{k_2}{k_1} + \frac{A_0}{K_0} \cdot \frac{k_2}{k_1} - \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \left( \frac{A_0}{K_0} \right) \right] \quad (6)$$

먼저 (1)로부터  $k_1$ 을 구하고 이  $k_1$ 과 (6)에 의해  $k_2$ 의 근사값을 구하고 (2)에 의해  $k_2$ 를 구한다.  $k_1$ 을 구하기 위한 그림이 Fig. 19이다.

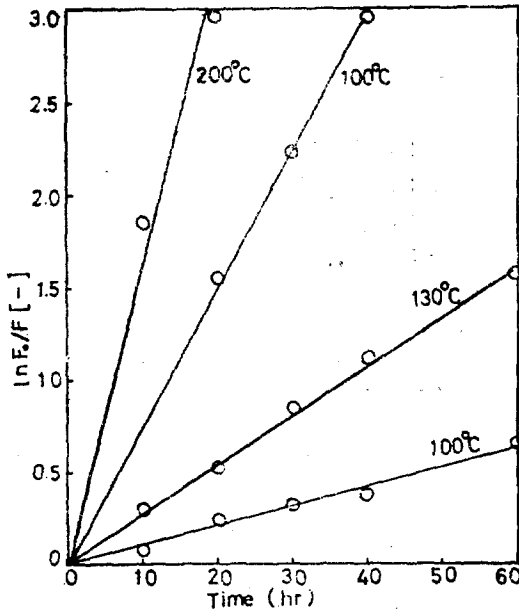


Fig. 19.  $\ln F_0/F$  vs. Time

이와 같이 구한  $k_1$ ,  $k_2$ 의 Arrhenius plot가 Fig. 20이다. 이로부터 albite가 무정형 aluminosilicate로 되는 activation energy는 10 kcal/mol이고 무정형 aluminosilicate가 analcite로 되는 activation energy는 13 kcal/mol이다.

장석에서 analcite의 생성반응속도의 고찰에서와 같이 고령토를 1N 수산화나트륨용액으로 60~100°C에서 1~50시간 처리하여 sodium A

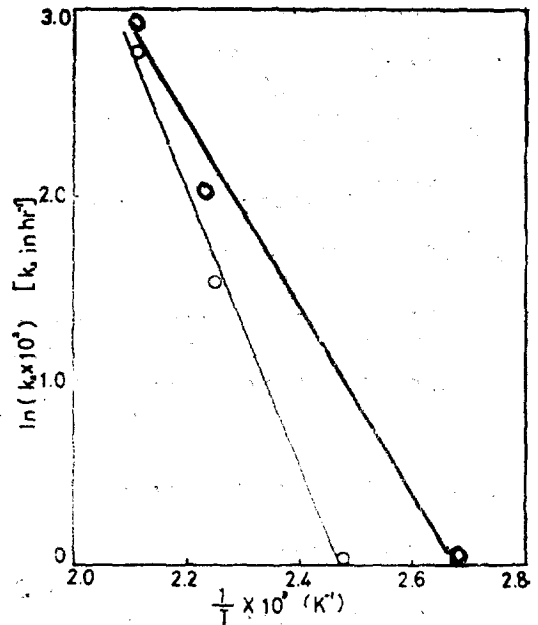
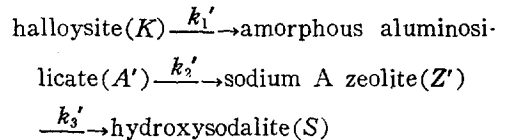


Fig. 20. Arrhenius Plots

zeolite를 생성할 때의 반응속도를 조사하면 다음과 같다. 전과 다른점은 생성된 sodium A zeolite가 다시 hydroxysodalite로 된다는 점이다. 다음과 같이 반응과정을 가정한다.



$k_1'$ ,  $k_2'$ ,  $k_3'$ 는 각각의 1차 추차반응속도상수이고  $K$ ,  $A'$ ,  $Z'$ ,  $S$ 는 각각의 질량 %이고,  $K_0$ ,  $A_0'$ 는 초기의  $K$ 와  $A'$ 의 값이다. 초기의  $Z'$ 와  $S$ 는 0이라면

$$\frac{dK}{dt} = -k_1' K \quad (7)$$

$$\frac{dA'}{dt} = k_1' K - k_2' A' \quad (8)$$

$$\frac{dZ'}{dt} = k_2' A' - k_3' Z' \quad (9)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_3' Z' \quad (10)$$

$$A' = K_0 + A_0' - K - Z' - S \quad (11)$$

$$K = K_0 \exp(-k_1' t) \quad (12)$$

$$A' = \frac{k_1' K_0}{k_1' - k_2'} [\exp(-k_2' t) - \exp(-k_1' t)]$$

$$+ A_0' \exp(-k_2' t) \quad (13)$$

$$Z = k_1' k_2' K_0 \left[ \frac{\exp(-k_1' t)}{(k_2' - k_1')(k_3 - k_1')} + \frac{\exp(-k_2' t)}{(k_1' - k_2')(k_3 - k_2')} + \frac{\exp(-k_3 t)}{(k_1' - k_3)(k_2' - k_3)} \right] + \frac{k_2' A_0'}{k_2' - k_3} [\exp(-k_3 t) - \exp(-k_2' t)] \quad (14)$$

$$S = K_0 \left[ 1 + \frac{k_2' k_3 \exp(-k_1' t)}{(k_1' - k_2')(k_3 - k_1')} + \frac{k_1' k_3 \exp(-k_2' t)}{(k_1' - k_2')(k_2' - k_3)} + \frac{k_1' k_3 \exp(-k_3 t)}{(k_1' - k_3)(k_2' - k_3)} \right] + A_0' \left[ 1 + \frac{k_3 \exp(-k_2' t)}{k_2' - k_3} + \frac{k_2'}{k_3 - k_2} \exp(-k_3 t) \right] \quad (15)$$

$$\therefore A_{\max} = \frac{k_1' K_0}{k_1' - k_2'} \left[ \left( \frac{k_2'}{k_1'} + \frac{A_0' k_2'}{K_0 k_1'} - \left( \frac{k_2'}{k_1'} \right)^2 \left( \frac{A_0'}{K_0} \right) \right)^{-k_2' / (k_2' - k_1')} \right] - \left( \frac{k_2'}{k_1'} + \frac{k_2' A_0'}{k_1' K_0} - \left( \frac{k_2'}{k_1'} \right)^2 \frac{A_0'}{K_0} \right)^{-k_1' / (k_2' - k_1')} \right] + A_0' \left( \frac{k_2'}{k_1'} + \frac{k_2'}{k_1'} \cdot \frac{A_0'}{K_0} - \left( \frac{k_2'}{k_1'} \right)^2 \frac{A_0'}{K_0} \right)^{k_2' / (k_2' - k_1')} \quad (16)$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2' - k_1'} \left[ \ln \frac{k_2'}{k_1'} + \frac{K_0 A_0'}{k_2' k_1'} - \left( \frac{k_2'}{k_1'} \right)^2 \left( \frac{A_0'}{K_0} \right) \right] \quad (17)$$

(7)에 의해  $k_1'$ 를 구하고 (17)에 의해  $k_2'$ 를 구하고 (14)에 의해  $k_3$ 를 구한 결과가 Table 3이다.

Table 3. Reaction Rate Constants

Temp (°C)	$k_1$	$k_2$	$k_3$
60	0.041	0.019	0.008
80	0.074	0.041	0.015
100	0.143	0.100	0.025

계산값과 실험값을 비교하기 위해 100°C에서의 예를 Fig. 21에 실었다.

이상의 결과의 Arrhenius plot가 Fig. 22이다.

무정형 aluminosilicate 생성의 활성화 energy는 10 kcal/mol이고 sodium A zeolite 생성에서는 16 kcal/mol, hydroxysodalite 생성에서는 7 kcal/mol이다.

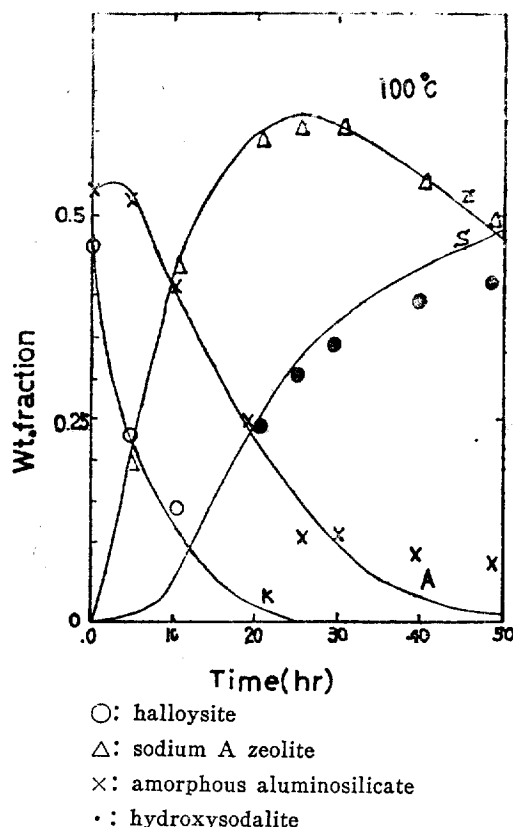


Fig. 21 Effect of Reaction Time on Weight Fraction of Products Formed by Treatment of Kaolin in 1N Sodium Hydroxide Solution at 100°C.

실험은 다음과 같이 하였다. 고령토는 우리나라 하동산의 담홍석의 것으로 Fig. 4의 X선회절 그림 등으로 보아 halloysite이며 화학적 성분과 특성은 Table 1에 실었다.

Bentonite는 우리나라 영일산의 갈색을 띤 것으로 Fig. 9의 X선회절 그림 등으로 보아 montmorillonite이며 화학적 성분과 특성은 Table 2에 실었다. 팽윤도는 25 cm<sup>3</sup>/g이다.

장석은 우리나라 안양산의 것으로 SiO<sub>2</sub> 70.2%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.3%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4%, Na<sub>2</sub>O 8.3%, K<sub>2</sub>O 3.2%, CaO 0.5%이고 규석은 우리나라 김천산으로 SiO<sub>2</sub> 96.2%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.1%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4%, Na<sub>2</sub>O 0.4%, K<sub>2</sub>O 0.5%이다. 이 장석과 규석은 주로 albite와 quartz로 되어 있다.

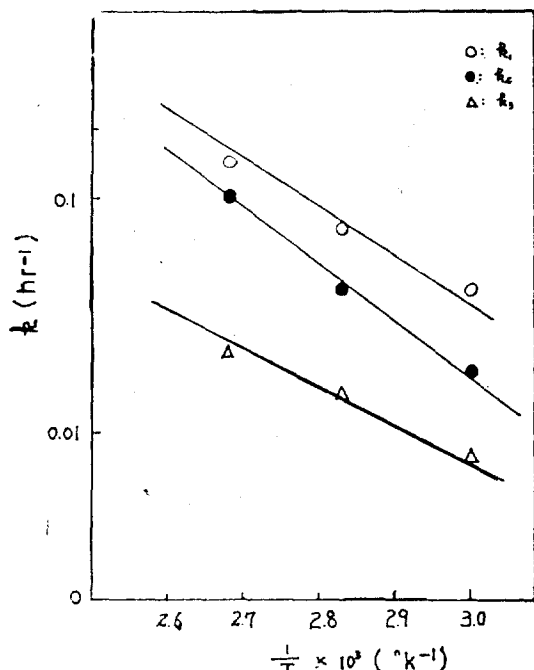


Fig. 22 Arrhenius Plots

시료는 분쇄 후 110°C에서 항량건조 후 분쇄하여 200 mesh 통과분을 110°C에서 1일간 건조된 후 보관 사용하였다.

수산화나트륨과 수산화칼륨은 일본 泰光제 시약 1급을 일정농도로 만들어 규정 염산으로 적정 사용하였다. 상압처리에서는 시료 10 gr와 일정농도의 수산화나트륨 또는 수산화칼륨용액 일정량을 플라스크에 가하여 heating mantle로 일정온도에서 일정시간 환류냉각기를 달고 가열처리하였다. 가압처리에서는 autoclave 내에서 행하였다. 처리물은 경사법과 원심분리법을 병용하여 증류수로 수세액의 pH가 10이 될 때까지 수세한 후 110°C에서 1일간 건조후 포화항산암모늄용액이 든 데시케이터 중에 1주일 이상 보관하여 다른 실험에 사용하였다.

X선회절그림 : X선회절그림은 일본 島津제 X선회절기 VD-1을 사용하여  $\text{CuK}\alpha$  35kV, 15 mA, G.M. 1.3kV, full scale count 1000 c/s, time const. 2s, Fe filter, scanning speed 2°/min, chart speed 1 cm/min, slit 1°-1°-0.3 mm 이고 내부표준물질로  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  10% 를 사용

하여 분말법으로 X선회절그림을 얻었다. 정량은 X선회절그림의 각 결정의 특성 peak의 넓이로부터 검량선에 의하여 구하였다. 무정형 aluminosilicate는 100에서 각 결정의 질량분율을 뺀것으로 하였다.

특성 peak의 면적의 크기는  $d(\text{\AA})$  값으로 halloysite 4.41, montmorillonite 4.50, albite 3.20, quartz 3.34, sodium A zeolite 12.3, zeolite species P<sub>1</sub> 3.19, analcite 3.43, hydroxysodalite 3.63, mordenite 3.48, faujasite 5.71, zeolite K-Pt 3.13, zeolite species P<sub>2</sub> 5.0 등의 3 peak의 크기의 평균값을 취하였다. 표준시료로는 API standard, 日本稲田大學石川研究室제조, 日本栗田工業(株)제, Linde 제 등을 사용하였다.

이온교환능 :  $\text{Ca}^{+2}$  이온 교환능은 시료 0.1g에 0.2 N  $\text{CaCl}_2$ 를 시료중의  $\text{Na}^+$ 와 용액중의  $\text{Ca}^{+2}$ 가 당량이 되도록 가하고 25°C에서 1시간 shaking 후 1주야 방치하고 상등액의 일정량을 규정농도의 EDTA로 NN지시약에 의해  $\text{Ca}^{+2}$ 를 정량하여 측정하였다.  $\text{NH}_4^+$  이온교환능은 시료 0.1g에 0.2 N 염화암모늄 10 ml를 가하고 25°C에서 1시간 shaking 후 원심분리하여 액의 일정량을 취하여 Nessler시약에 의하여  $\text{NH}_4^+$  이온농도를 비색정량하여 구하였다.

분석은 KSL 3120에 준했고 기공율은(진비중-가비중) $\times 100/(\text{진비중})$ 으로 구하였다. 팽윤도는 시료 1g에 증류수를 가하여 1주야 이상 방치후 결보기 부피로 구하였다. 흡습율은 시료를 RH 80% 20°C의 황산데시케이터 중에 넣고 최고흡습량으로부터 구하였다.

#### 4. 결 론

우리 나라에서 산출되는 하동고령토, 영일 bentonite, 안양장석, 김천규석을 수산화나트륨 용액으로 처리할 때에 생성되는 zeolite에 관해 조사하였다.

고령토를 수산화나트륨용액으로 60~100°C에서 처리하면 처리시간과 수산화나트륨의 농도가 커질수록 halloysite의 감소가 많아지고 무정형

aluminosilicate 가 많이 생긴다. 이 aluminosilicate 는 점차 sodium A zeolite 로 되고 이 sodium A zeolite 는 다시 hydroxysodalite 로 변해간다. Sodium A zeolite 생성의 최적조건은 100°C 에서 1 N 수산화나트륨으로 12 시간 처리하는 것이었다.

Bentonite 를 수산화나트륨용액으로 60~90°C 에서 처리하면 고령토의 경우와 비슷하나 생성되는 zeolite 는 zeolite species P<sub>1</sub> 이었다. 이 zeolite species P<sub>1</sub> 생성의 최적조건은 2 N 수산화나트륨용액으로 70°C 에서 30 일 처리하는 것이었다.

Bentonite 를 수산화나트륨용액으로 가압솔중에서 100~250°C 로 처리하면 생성되는 zeolite 는 analcite 이며 analcite 의 생성조건은 온도가 높고 농도가 클수록 좋았다. Hydroxysodalite 는 이 조건에서는 오히려 감소하였다. 장석을 수산화칼륨용액으로 100~200°C 에서 처리하면 주로 zeolite K-Pt 가 생기고 장석과 규석을 중량비로 1 : 0.5 로 혼합하여 처리하였을 때에는 주로 mordenite 가 생기고 장석과 고령토를 중량비로 1 : 1 로 혼합하여 처리하였을 때에는 주로 zeolite species P<sub>2</sub> 가 생겼다.

장석을 수산화나트륨용액으로 100~200°C 에서 처리하면 analcite 가 생기는데 albite 가 무정형 aluminosilicate 로 되는 활성화 energy 는 13 kcal/mol 임을 알았다.

고령토를 수산화나트륨용액으로 60~100°C 에서 처리할 때 halloysite 가 무정형 aluminosilicate 로 되는 활성화 energy 는 10 kcal/mol 이고 무정형 aluminosilicate 가 sodium A zeolite 로 될 때는 16 kcal/mol 이고 sodium A zeolite 가 hydroxysodalite 로 되는 때는 7 kcal/mol 임을 알았다.

## 인용 문헌

- 1) 中材慶三郎, 朝嶺會誌 (日本), **22**(1939), 531.
- 2) 木野崎吉郎, *ibid.*, **23**(1940), 75.
- 3) 木野崎吉郎, *ibid.*, **21**(1938), 473.
- 4) 春本篤天, 火山(日本), **1**(1933), 28.
- 5) 김면섭, 김영철, 엄태수, 이평직, 요업학회지, **10**(1973), 51.
- 6) 문탁진, 권오관, 대한화학회지, **16**(1972) 193.
- 7) 全學濟, 徐魚昆, 대한화학회지, **20**(1976) 469.
- 8) 鄭鍾植, 全學濟, 金虎起, 화학공학, **15**(1977), 161.  
鄭鍾植, 徐魚昆, 全學濟, 金虎起, 대한화학회지, **21**(1977), 204.
- 9) 金淙澤, 孫淙洛, 대한화학회지, **20**(1976), 441.
- 10) 高稿, 西材, 日化, **88**(1967), 528.
- 11) D.W. Breck, *J. Chem. Educ.*, **41**(1964), 678.
- 12) 須藤, 松岡, 鎮物雜, **3**(1958), 514.
- 13) T. Sudo and M. Matsuoka, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **17**(1959), 1.
- 14) A.J. Ellis, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **19**(1960), 145.
- 15) S. Nagai and T. Suzuki, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **43**(1940), 362, **38 B**(1935), 371, **38B**(1935), 732, **39B**(1936), 7, **39B**(1936), 45, **39B**(1936), 96, **39B**(1936), 252, **41B**(1938), 105, **41B**(1938), 67, **43B**(1940), 155.
- 16) S. Nagai, *Yogyo Kyokai shi*, **46**(1938), 77, **44**(1936), 531, **45**(1937), 605.
- 17) R.M. Barrer and D.E. Mainwaring, *J. Chem. Sec., Dalton Trans.*, **B**(1972), 1259.
- 18) G. Denk and W. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **382**(1971), 209.
- 19) J.L. Bass and Hanju Lee, *J. Mater. Sci.*, **6**(1971), 1039.
- 20) H. Sticher and R. Bach, *Helv. Chimica Acta.*, **52**(1969), 543.
- 21) 권이열, 김면섭, 대한화학회지, **16**(1972) 249.
- 22) 김면섭, 대한화학회지, **17**(1973), 47.
- 23) 김면섭, 화학공학, **12**(1974), 331.

- 24) 정우창, 권이열, 김면섭, *화학공학* **12**(1977), 101.
- 25) 김면섭, *요업학회지*, **14**(1977), 7.
- 26) R.M. Barrer, *J. Chem. Soc (London)*, **195**(1959).
- 27) D.S. Coombs, *Min. Mag.*, (1955), 1699.
- 28) T.W. Harris and G.W. Brindley, *Amer. Min.*, **39**(1954), 819.
- 29) S. Tayler and R. Roy, *Amer. Min.*, **49**(1964), 656.
- 30) R.M. Barrier, J.W. Bultitude and W.M. Meies, *J. Chem. Soc. (London)*, **1959**(1959), 195.

