

〈報文〉 HWAHAK KONGHAK Vol. 17, No. 5, October 1979, pp. 331-341,
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

天然沸石에 關한 研究 (I) (天然沸石의 化學處理와 吸着能)

金涼澤 · 孫宗洛 · 崔遠馨 · 金海源

慶北大學校 工科大学 應用化學科

(접수 1979. 10. 14)

A Study on Natural Zeolites (I) (The Chemical Treatment and Adsorption Capacities of Natural Zeolites)

Jong Taik Kim, Jong Rack Sohn, Won Hyung Choi, Hae Won Kim

*Department of Applied Chemistry, Engineering College,
Kyungpook National University, Taegu 635, Korea*

(Received October 14, 1979)

要 約

경북 동해지방에서 채집한 천연沸石 또는 silicate 중 대표적인 8 가지의 試料를 化學分析, D.T.A, 및 X-線廻折法으로 분석한 결과 沸石은 石英과 長石이 많이 섞인 clinoptilolite가 主成分이었으며 드물게 heulandite와 mordenite를 확인할 수 있었다. 그 이외 silicate로서 montmorillonite, kaolinite와 illite의 존재를 확인할 수 있었다.

HCl 및 NaOH 용액으로 처리된 試料는 H_2O , C_2H_5OH , 및 C_6H_6 에 대한 吸着劑로서의 활성이 있었으며, 또한 이들 시료의 CO 및 CO_2 gas에 대한 흡착량도 1기압 $25^\circ C$ 에서 측정되었다. 그리고 천연 沸石과 Linde molecular sieve의 吸着量을 비교한 結果, 酸-鹽基 연속처리한 천연 沸石이 H_2O , C_2H_5OH , C_6H_6 및 다른 gas에 대하여 우수하였다.

Abstract

The eight representative samples of zeolites or silicates obtained from eastern coastal area of Kyungpook were analyzed by means of chemical wet method, DTA and X-ray diffraction. As the result, it was recognized that the primary species of zeolite was known to be clinoptilolite mixed with quartz and feldspar. Very seldom heulandites or mordenites were also found. Montmorillonite, kaolinite, and illite were also known as components of silicates. And the samples treated with HCl or NaOH solution were activated to be the adsorbent for the adsorption

of vapors of H_2O , C_2H_5OH and C_6H_6 through Diamond Kinter method. The adsorption capacities of these minerals against CO and CO_2 gas under 1 atm $25^\circ C$ were also measured by modified B.E.T. method. And the comparisons between the measured adsorption capacities of natural zeolites and Linde molecular sieve were made. The natural zeolites prepared by the acid-base consecutive treatment exhibited to be good adsorbent for H_2O , C_2H_5OH , C_6H_6 and other gases.

I. 序 論

Zeolite의 分析에는 작은 애로가 적지 않다. Zeolite 중에는 알려진 것만도 50種 이상이나 되어 이들 間에 構造를 확인하고 明確한 分類를 한다는 것은 쉬운 일이 아니다. 가장 正確한 方法으로 알려진 X-線 廻折에 있어서도 Phillipsite와 보통 硅酸鹽인 Kaolinite의 區別이나 그리고 Clinoptilolite와 Mordenite 그리고 Heulandite들의 廻折性質은 매우 類似하여 올바른 진단을 내리기에 어려움이 많다. 따라서 이따금 化學分析値와 X-ray, DTA, 그리고 심지어 吸着特性까지 綜合的으로 考慮하지 않으면 안되게 된다. Zeolite 진단법에는 그 이외에 赤外線分光法¹⁾도 있고 最近에는 ESR 法^{2,3)}이 開發되고 있으나 아무래도 X-線 廻折法⁴⁾이 가장 有力한 方法이라 본다. 國內의 報文으로는 상기남⁵⁾의 分類가 있으나 極히 概括적이며 東海地方의 鑛區에 對한 具體的인 分析이 되어있지 않아 利用價値가 없다. 本人들은 東海地方에 散在해 있는 부존자원 約 200個所에서 채집한 試料를 分類해 보았으며 특히 工業에 있어서 利用價値가 보다 높은 試料를 선택하여 分類해 보았다. 天然 Zeolite로부터 Molecular Sieve를 개발한 研究報告는 많지 않다. 國內의 研究로서는 迎日産 Bentonite의 化學的 處理에 의한 吸着力개선⁶⁾ 및 Zeolite 合成 觸媒에 관한 研究報告⁷⁾ 등이 있다. 그리고 最近 R.M. Barrer와 M.B. Makki⁸⁾는 天然 clinoptilolite를 HCl 용액으로 處理한 것을 H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , C_6H_6 그리고 C_6H_{12} 등 氣體에 노출시킨 결과 分子의 크기가 작을수록 吸着이 잘 되었다. 本 研究에서는 國內産의 天然 Zeolite를 酸性 또

는 鹽基性 溶液으로 처리하여 多孔性を 增加시켜 工業的 利用價値를 검토하였다. 또한 酸 및 alkali의 適當한 처리농도와 처리방법을 氣體吸着力, 選擇吸着性等과 關聯지어 比較 研究해 보았다.

II. 試料 및 實驗

1. 試 料

慶北 迎日郡과 月城郡에서 채취한 鑛物中 代表的인 8種의 試料와 色狀은 Table 1과 같다. 채취한 試料의 記號表示法은 다음과 같다. 맨 앞의 알파벳과 數字는 鑛區地籍을 나타낸다(C: 靑松, D: 大甬, G: 甘浦, K: 九龍浦, P: 浦項, Y: 迎日).

이들 大部分은 地下 30 cm에서 채취되었으며 그 중 어떤 것은 數 m의 깊이에서 얻어진 것도 있다.

2. 광물 분석

작열감량, SiO_2 , Al_2O_3 , $CaCO_3$ 등 化學成分 分析은 KSL-3120 규격에 따랐다.

모든 試料는 鑛物分析하기 전 300 mesh로 분쇄하고 空氣乾燥한 후 $Na_2S_2O_4$ 溶出法으로 鐵分을 제거시킨다.

이 過程은 X-ray 廻折을 민감하게 하는 것으로 10 g 시료에 물 300 ml를 추가하고 10 g의 $Na_2S_2O_4$ 를 添加한 다음 $80^\circ C$ 에서 每分 저어주며 15分間 加熱한다.

X-ray 廻折分析은 Slide 法을 利用하였고 Shimadzu Model VD-1 X-ray Diffractometer를 使用하여 주사속도 1cm/min으로 2θ , $3^\circ \sim 45^\circ$ 범위에서 diffractogram을 얻었다. 熱示差分析은 Shimadzu Thermal Analyzer Model DT-2 B

Table 1. Selected natural zeolites and their colors

Sample	Serial No. of mine	Location of mine	Color
D-130	Daebo, 130	Samjungri, Kuryongpo, Y*	dark green
G-31	Gampo, 31	Yongdongri, Yangbook, W	yellowish white
G-41	Gampo, 41	Honggaedong, Yangbook, W	dark grey
K-111	Kuryongpo, 111	Maeamsan, Kuryongpo, Y	white
K-136	Kuryongpo, 136	Yeongamri, Chiheng, Y	yellow/pale brown
Y-11	Yeongil, 11	Seokong, Donghae, Y	light green
Y-26	Yeongil, 26	Pyeongdong, Chiheng, Y	grey
Y-37	Yeongil, 37	Samsuri, Chiheng, Y	yellowish white

*Y : Yeongilgoon W : Wuelsungoon

를 利用하였고, 白金極과 석영도가니를 利用하여 10°C/min의 溫度上昇 速度로 室溫에서 600°C까지 測定하였다. D.T.A 分析과 吸着實驗을 爲한 Na⁺-, H⁺-, Cu²⁺-, Ni²⁺-, Fe³⁺- Zeolite 試料의 製造는 300 mesh로 粉碎된 試料 3g를 각각 1N의 NaCl, HCl, CuCl₂, NiCl₂, FeCl₃ 溶液 30 ml를 加한 다음 5 分間 흔들어 ion 交換시킨 후 遠心分離하는 操作을 4回 反復하여 얻었다.

3. 吸着 實驗

吸着實驗을 爲하여 각 試料는 Na₂S₂O₄로 鐵分을 제거시킨 후 一部를 Hydrogel process⁹⁾에 의하여 12.5N NaOH 용액으로 100°C에서 2시간 處理하여 물로 3回 씻은 후, 酸處理는 0.5, 1, 3, 5 N 濃度の HCl 용액 700 ml에 各各 試料 70 g을 加하고 교반기, 환류냉각기 및 온도계가 부착된 3口 flask 내에서 2시간 100°C에서 加熱處理한 다음 酸이 遊離되기까지 증류수로 6~8回 세척한 후 110°C에서 24시간 건조시켜 300mesh로 粉碎하였다. 또 한편 가성소다 溶出結果를 보기 위하여 0.5, 1, 2, 5 N 농도의 NaOH 용액을 위와같은 방법으로 처리시켰다. 그리고 또 다른 試料의 一部를 처음 0.5 N NaOH 용액으로 위와같은 방법으로 處理한 다음 0.5 N HCl 용액으로 연속처리하여 세척 후 건조시켰다. 같은 방법으로 다른 試料의 一部를 처음 0.5 N HCl 용액으로 처리하고 물로 3回 씻은 후 0.5 N NaOH 溶液으로 연속처리하여 시료를 얻었다. Molecular Sieve 5 A, 13 X, Y(SK-20)

그리고 Y(SK-40) 등의 合成 Zeolite은 Union Carbide Co.의 powder를 사용하였다.

N₂, CO, CO₂ 등 氣體吸着量 測定은 B.E.T 法으로 行하였다. 즉 oil diffusion pump에 連結된 吸着병이 電氣加熱장치에 의하여 450°C에서 加熱되도록 되어 있으며 氣體의 부피 變化를 0.05 ml까지 읽을 수 있는 micro gas buret를 使用하였다. system과 吸着병의 dead volume을 10 ml 以內로 줄이기 위하여 毛細管을 使用하였다. 모든 試料의 吸着量 測定은 試料 約 0.15 g을 tablet로 成型하여 200°C에서 24시간 減壓乾燥시켜 무게를 精確히 量한 다음 吸着병에 넣어 450°C 10⁻⁴Torr에서 3時間 activation시킨 다음 室溫으로 냉각시키고 吸着氣體를 注入하여 1氣壓下에서 1時間 放置하여 吸着병 以外의 dead surface를 吸着平衡 狀態에 도달하게 한다. 管壁에 의한 吸着이 더 일어나지 않음을 확인한 다음 吸着병을 열어 시료에 氣體를 吸着시킨다. 얻어진 값은 同一한 blank test를 반복하여 吸着병에 의해 생긴 오차를 시정한 다음 試料 1g에 對한 吸着量으로 환산한다.

H₂O와 alcohol 및 benzene 吸着量은 Diamond Kinter¹⁰⁾의 方法을 使用하였다. 즉 물의 경우 진공 desicator 內에 증류수를 beaker에 담아 넣고 一定量의 試料를 넣은 다음 진공감압시켜 24시간 25°C로 조정하여 吸着量을 측정한다. 모든 吸着實驗은 2回 以上 反復하여 오차가 ±2% 이내임을 확인하였다.

陽이온의 이온交換能(C.E.C)는 各 試料를 1N NaCl 용액으로 處理한 것과 1N의 CaCl₂ 용액

Table 2. The chemical compositions and mineral types of zeolites(%)

Sample	Ignition loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	Si/Al	X-ray dif.
D-130	11.5	65.7	23.7	2.3	2.4	c.*
G-31	6.8	63.3	29.5	0.4	1.8	c.f.
G-41	19.5	48.8	19.4	2.0	2.0	Mo.
K-111	12.3	62.4	19.0	3.3	2.7	c.f.
K-136	12.2	62.1	24.5	3.3	2.2	c.f.
Y-11	18.7	57.1	17.0	2.7	2.9	c.
Y-26	11.9	47.3	16.4	1.7	2.5	c.Mo.
Y-37	16.5	63.3	25.5	0.2	2.1	c.

*c : clinoptilolite, f : feldspar, Mo : montmorillonite

으로 역시 四回 處理하여 물로 洗滌한 후 乾燥 粉碎한 것을 各各 X-ray Spectrometer, Rigaku, 6063 P 로서 Ca 를 定量하여 二試料에서 얻은 값의 差에서 計算하였다.

III. 結果 및 考察

1. 광물 분석

광물에서 얻어진 化學分析 및 X-ray 광물 분석 結果는 다음 Table 2 와 같았다.

작열감량은 鑛物의 含水量을 意味하는 故로 이 값의 大小는 鑛物의 種類와 直接的으로 相關된다. 即 작열감량이 큰 鑛은 Zeolite 나 Montmorillonite 와 같이 表面積이 큰 珪酸鹽鑛임을 나타낸다. 大體로 작열감량이 10 以上이면 上記한 鑛物들일 可能性이 커진다. Table에서 나타난 많은 작열감량이 沸石水(Zeolitic water)와 關聯이 있음을 짐작하게 한다. 그리고 모든 시료의 鐵分 含量은 2.8% 未滿이었다. 무엇보다 중요한 것은 SiO₂ 와 Al₂O₃ 의 比라고 하겠다. 鑛物들은 各 一定한 組成比를 가졌기 때문에 이 組成比와 比較하여 決定的 진단을 내리는 일은 禁物이다. Table 2 의 Si/Al 의 比와 鑛物의 표준比를 比較해 보면 이들은 Silica rich 인 광물 즉, Clinoptilolite 나 Mordenite 가 아니고 Silica 含量이 낮은 Zeolite 같이 보인다. 그러나 大部分의 天然 Zeolite 는 순수한 單一鑛物이 아니며 混合鑛인 故로 標準比와 一致하기를 기대할 수 없다. 日

本の 北海道 山越郡^{11,12}의 Clinoptilolite 는 地表에 가까운 點에서 채굴한 것은 Si/Al 比가 1 인 Montmorillonite 가 풍부하게 혼합되어 있었으며 下部로 내려갈수록 Quartz, Plagioclase 가 많이 섞인 砂質이었다고 했고 秋田縣 横手市와 山形縣 米澤市^{13,14} 등에서 産出되는 白色, 凝灰岩인 Mordenite 는 SiO₂ 가 主成分인 Quartz 나 Opal 이 混合된 경우로 많지만 Si/Al 比가 1.5~2.2 程度인 Plagioclase 등의 砂粒이 混合되어 있다. 따라서 Zeolite 以外 物質의 含有比에 따라 Si/Al 比는 달라지게 된다.

Fig. 1 은 天然 Zeolite 의 X-ray Diffractogram이다. 이 그림에서 2θ 가 9.8~9.9 度인 點에서와 22.3° 부근에서 강한 peak 가 發達되어 있는 것을 보아 이들 試料는 Clinoptilolite 나 Mordenite 나 Heulandite 등 高 Silica 의 Zeolite 임을 확인할 수 있다. 이 중에서 特別(9.8°, 22.4°, 23.8°는 물론) 13°와 17°에 double peak 를 가지며 31°에서 강한 peak 를 일률적으로 가지는 Clinoptilolite 의 特性¹⁴을 참고하면 Y₁₁, D₁₃₀, G₃₁ 등이 여기에 속한 것임을 쉽게 알 수 있으며, 다른 시료도 어느 정도씩 Clinoptilolite 를 含有하고 있는 것으로 추측된다. 그와 反面에 6.5°와 32.5°에 特性 peak 를 가지는 Mordenite 의 含量은 確實치 않다. Heulandite 의 경우는 特性 peak 가 11.4°와 13.4° 그리고 17.4°에 각각 잘 나타나지 않은 것으로부터 Clinoptilolite 와 區分되어 진다. 따라서 G₄₁ 과 Y₂₆ 이 Heulandite 일 可能性을 보여주나 Hay 와 Bannister¹⁵의 X-線 研究

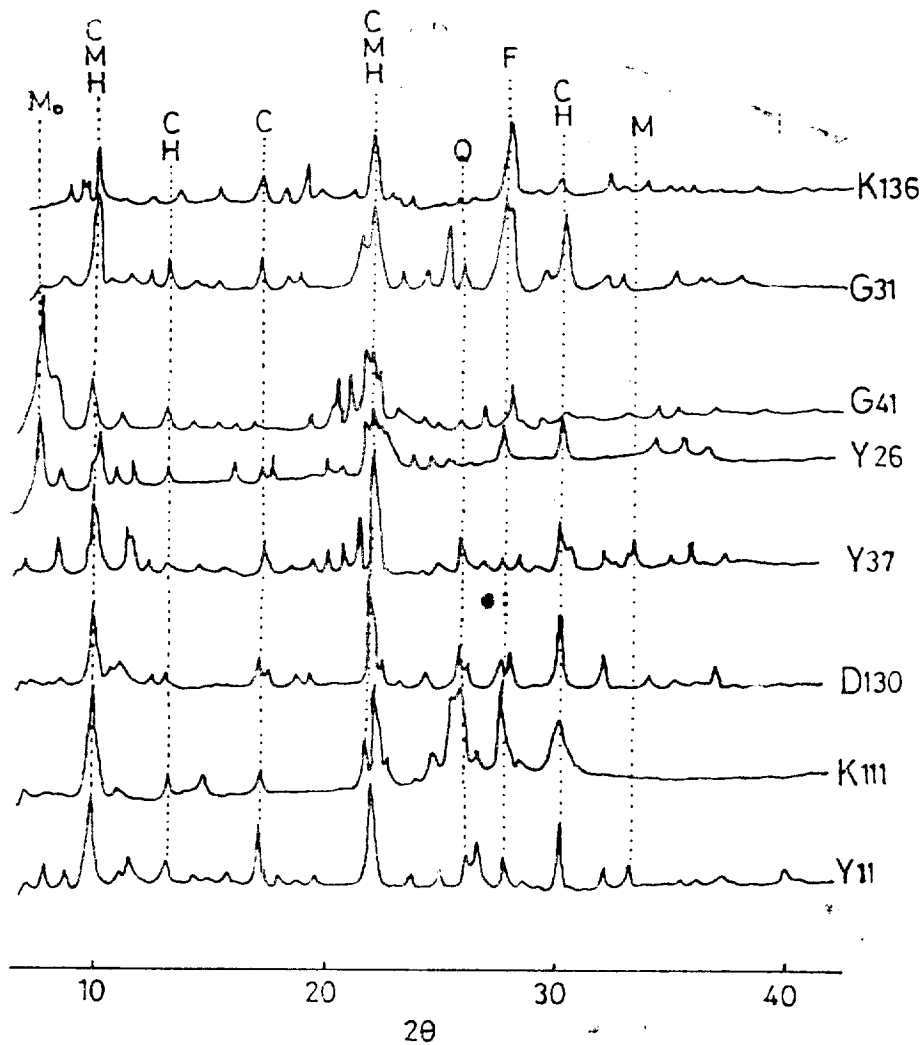


Fig. 1. X-ray diffractograms of natural zeolites

C; Clinoptilolite, M; Mordenite, H; Heulandite, Mo; Montmorillonite

結果에 依하면 이 광물의 結晶構造가 他와 매우 類似하여 區分하기 어려움을 알 수 있다. G₄₁과 Y₂₆은 7.4° 부근에 강한 peak를 가지고 있어 Montmorillonite의 含量을 나타내고 있으며, 特히 G₄₁은 10° 부근과 30° 부근에 나타난 弱한 peak로부터 Clinoptilolite의 含量이 매우 적음을 짐작할 수 있다. 그리고 28°부근의 Feldspar의 含量이 두드러지게 많은 것이 K₁₃₆과 G₃₁, K₁₁₁等이며, 나머지 시료들도 어느 정도의 Feldspar

의 含量을 나타내고 있다. 이와같이 試料들이 Feldspar와 Montmorillonite를 相當量 含有하고 있다는 사실이 Table 2에서 Si/Al比를 떨어져 리는 要因임을 알 수 있게 한다. Mordenite는 白色 纖維狀 鑛物이지만 Clinoptilolite와 Heulandite는 서로가 전혀 다른 構造를 가진 것이 아니고 化學적으로 볼 때 類似하며 前者의 Na⁺와 Silica를 後者が Ca²⁺와 Alumina로 多少 代置시킨 것 以外에는 別로 차이가 없는 것으로 알

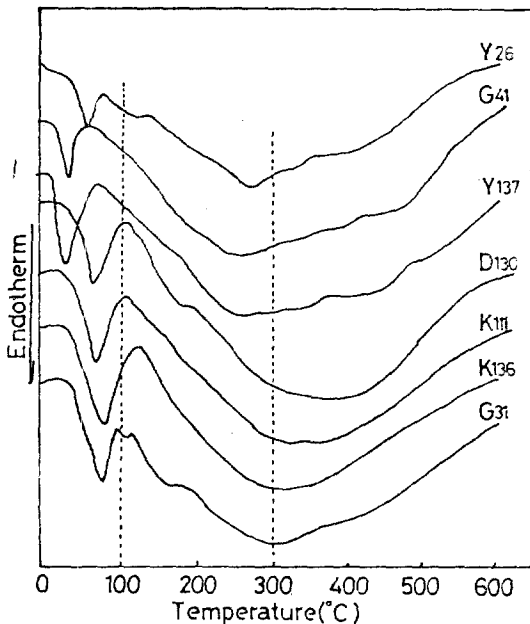


Fig. 2. Thermograms of natural zeolites.

려져 있다.

D.T.A의 측정 결과는 Fig. 2와 같이 나타났다. Fig. 2에 의하면 모든 시료가 50~70°에서吸熱 peak를 나타내고 있으며 100~500° 사이에서 또 하나의 넓은吸熱 peak를 나타내고 있다.

鳥居와 그 동료들은¹⁶⁾ Mordenite의 D. T. A 연구에서 50~70° 부근의 peak의 크기가 試料를 放置해 두었을 때의 相對溫度에 比例함을 發見하고 可逆的으로 出入하는 吸着水에 의한 peak라고 했다. 그리고 140° 부근의 maximum을 가진 第二의 peak는 特性的임을 發見했다. 여기에서도 50~70° 부근의 peak는 물의 脫着 peak로 보이나 第二의 peak가 140° 부근에 나타나지 않은 것으로 보아 Mordenite는 없는 것으로 보인다. 그리고 Clinoptilolite의 경우 실온에서 400°C 부근까지 단일 脫水 peak가 나타나며 加熱에 의하여 peak의 선단이 高溫側으로 移行함을 발표하였다.¹⁷⁾ Mumpton⁴⁾은 Clinoptilolite와 Heulandite의 D.T.A比較研究에서 前者는 200°C 부근에서 完滿한 變化를 하는 대신에 後者는 250°C 부근에서 相當히 날카로운 變化를 보이는

사실을 發見하였다. 그리고 後者의 特徵으로서 300°C 부근에서 또 하나의 더욱 날카로운 第二의 peak가 생기는 사실을 發見하고 X-線構造研究 결과 300°C 부근에서 “Heulandite B”라는 새로운 構造로 轉位되었음을 發見하였다. 이와 같은 사실로 미루어 볼 때 Y₂₆과 G₄₁은 300°C 부근에서 날카로운 第二의 peak가 나타나지 않았다는 點에서 Heulandite의 成分을 含有하고 있지 않다고 하겠다. Fig. 2의 D.T.A曲線은 單一 band maxima가 300°C 부근에서 나타나 있음을 보여준다. Tsitsishvili의 報告¹⁸⁾에 의하면 天然 Clinoptilolite의 Thermogram의 Maxima는 광물 表面의 陽이온 種에 따라 140°C에서 300°C以上까지 變하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 3에 주어진 Thermogram으로부터 同一한 Zeolite라고 하더라도 表面에 飽和된 이온의 種類에 따라 peak의 形態와 maximum의 位置가 變하는 것을 確認할 수 있다. peak maxima는 260°C와 300°C 사이에서 $H^+ < Na^+ < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Fe^{3+}$ 의 順이었으며 이것은 이온의 polarizing power(e/r)의 차례와 같았다. 即 이 peak의 位置는 陽이온에 吸着된 水分의 吸着強度에

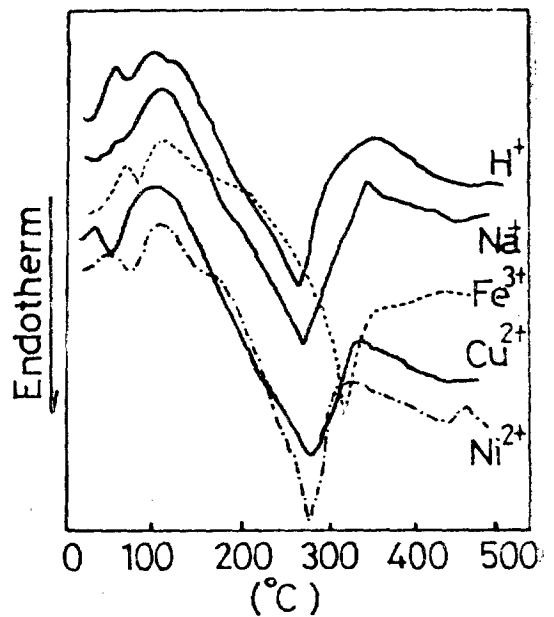
Fig. 3. Thermograms of zeolites(K₁₁₁) treated by different cations

Table 3. Adsorption capacity (g/100 g) of zeolite for water at 25°C (23.8 mmHg)

Sample No. Treated soln.	D ₁₃₀	G ₃₁	G ₄₁	K ₁₁₁	K ₁₃₆	Y ₁₁	Y ₂₆	Y ₃₇
None	—	4.1	—	5.0	—	6.1	6.9	—
NaOH 0.5 N	5.6	4.5	4.7	5.7	5.9	6.8	5.0	7.2
NaOH 1 N	6.1	3.8	4.8	4.2	4.7	6.6	4.4	6.3
NaOH 5 N	2.9	2.3	6.5	4.4	6.1	7.2	4.2	6.1
NaOH 12.5 N	19.7	14.9	6.6	22.0	11.0	20.2	13.2	21.4
HCl 0.5 N	4.8	4.0	7.1	5.5	5.7	6.3	5.6	5.7
HCl 1 N	5.2	4.5	6.1	5.0	5.6	6.3	5.0	5.8
HCl 2 N	5.7	6.6	6.7	5.8	5.9	6.5	5.5	6.0
HCl 5 N	7.5	5.9	6.0	7.4	6.4	8.5	7.3	7.6
0.5 N NaOH-HCl	11.0	7.8	10.2	12.6	12.0	18.6	9.4	9.4
0.5 N HCl-NaOH	19.7	13.6	14.7	15.5	11.5	22.8	14.5	22.7

크게 의존함을 알 수 있다. 따라서 天然에 存在하는 Clinoptilolite 광의 경우 Na^+ 광과 Ca^{2+} 또는 Fe^{3+} 광이 存在함으로 경우에 따라 多少의 差異가 나타나게 된다. peak의 sharpness 역시 吸着된 水分량과 關係되며 100°C 未滿에서 나타난 증발곡선의 경우 더욱 그렇다.

이렇게 볼 때 本 研究에 使用된 試料의 大部分이 순수한 單一광으로 存在하지 않고 混合鑛임을 알 수 있다. 그 중에서 九龍浦 Zeolite는 Clinoptilolite가 주이며 Quartz와 Feldspar의 含量이 많다. 그리고 迎日 Zeolite 역시 Clinoptilolite이며 Montmorillonite의 含量이 많음을 볼 수 있다. 그에 비해 甘浦地方에서 生成되는 Zeolite와 大甫地方의 것은 Feldspar와 Quartz의 含量이 많은 Clinoptilolite鑛이었다.

2. 吸 着

Table 3에 Zeolite에 의한 水分吸着량이 表示되어 있다. Table 8의 合成 Zeolite의 水分吸着량과 比較해 볼 때 Y_{11} , K_{111} , K_{136} , D_{130} 등은 우수한 吸着力을 나타내고 있다. 高橋와 西村의 研究¹⁹⁾에 의하면 Molecular Sieve 5 A가 23% 水分吸着량을 나타내고 있음을 報告한 바 있다. 이것은 우리가 얻은 結果 即 Table 8의 21.41%와 비슷한 값이며, 이 값은 天然 Zeolite中 D_{130} , K_{111} , Y_{11} , Y_{37} 등을 0.5 N HCl-NaOH로 연속처리한 試料의 水分吸着량 (Table 3) 19~23%와 비

슷한 값을 알 수 있다. 0.5 N NaOH와 0.5 N HCl 용액을 각각 單獨處理한 試料의 吸着량은 서로 비슷한 結果였으나 NaOH 용액이 多少 有利한 편이었고 濃도가 점차 增加함에 따라 酸處理效果가 현저해져서 5 N 濃度에서는 alkali보다 有利하게 나타났다. 그러나 12.5 N의 NaOH 溶液으로 處理했을 때는 위의 어느 경우보다 현저한 증가량을 나타내었다. 이것은 高濃度の alkali에 의한 構造變換으로 보인다. Fig. 4에 의하면 NaOH 溶液 處理時 濃度增加에 따라 Clinoptilolite 광이 붕괴되어 X-ray peak가 弱해짐을 볼 수 있으며, 5 N에서 結晶形態에 變化가 일어남을 보이며 12.5 N에서 완전히 다른 광물이 생겼음을 알 수 있다. HCl의 濃度變化로 역시 結晶의 溶출效果를 나타내고 있으나 그 경향은 laOH에 비해 弱한 편이며 5-N까지 根本的 構造變化는 없음을 알 수 있다. 이 結果는 alkali의 濃度增加가 吸着량을 增加시키고 있는 사실과 잘 一致하고 있다. 이 사실은 高橋와 그의 동료¹⁹⁾가 粘土를 7.5 N NaOH 용액으로 24시간 處理하여 100% A型 Zeolite로 轉換시킨 結果와 유사하다고 하겠다.

alcohol 吸着량 역시 水分吸着량과 類似的한 경향을 나타내고 있으나 一般的으로 處理效果가 물 정도로 현저하지 못함을 알 수 있다 (Table 4). 即 여러 濃度の 酸이나 alkali 處理가 吸着량에 큰 變化를 주지 못하고 있음을 본다. alkali는

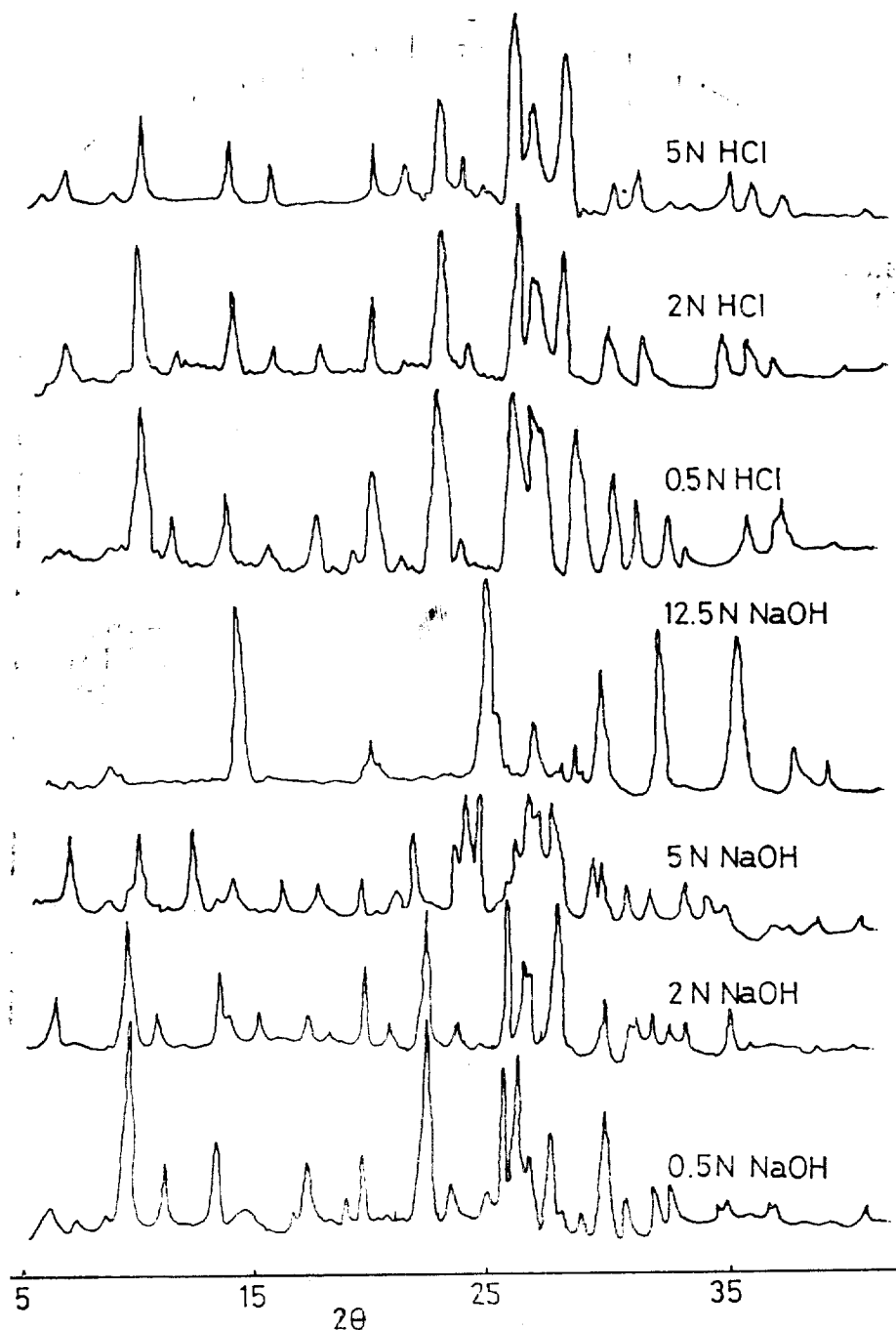


Fig. 4. X-ray diffractograms of zeolites(K₁₁) treated by NaOH and HCl solution at various concentration

Table 4. Adsorption capacity of zeolites for C₂H₅OH at 20°C(g/100 g)

Sample No. Treated soln	D ₁₃₀	G ₃₁	G ₄₁	K ₁₁₁	K ₁₃₆	Y ₁₁	Y ₂₆	Y ₃₇
None	—	—	—	6.8	—	7.5	—	—
NaOH 0.5 N	7.4	4.8	5.6	6.4	6.8	7.7	5.1	8.2
NaOH 1 N	5.1	3.8	5.3	4.7	3.9	8.0	4.9	7.1
NaOH 2 N	4.8	2.9	5.1	5.0	5.6	7.3	3.6	6.0
NaOH 5 N	6.4	2.6	5.7	5.7	3.5	6.0	4.6	7.4
NaOH 12.5 N	8.6	6.3	7.5	13.6	5.4	13.0	4.2	14.8
HCl 0.5 N	7.2	4.6	12.0	5.5	6.4	7.9	6.4	7.1
HCl 1 N	7.1	4.9	11.1	5.1	5.9	8.2	5.5	8.3
HCl 2 N	7.8	10.3	4.2	5.6	5.9	8.3	5.8	8.8
HCl 5 N	8.1	5.1	8.5	5.3	6.8	9.0	6.9	8.0
0.5 N NaOH-HCl	6.3	6.8	7.1	9.1	6.6	10.0	4.6	9.1
0.5 N HCl-NaOH	13.4	7.6	9.1	10.4	6.0	13.7	7.5	14.5

濃度增加가 吸着量을 오히려 減少시켰으며 陽이온 溶出力이 큰 酸만은 多少 有利하게 作用하고 있다. 그리고 Bentonite 系와 類似한 結果를 Zeolite 系가 얻었다는 사실로부터 alcohol 吸着의 大部分이 内部細孔에서 보다 外部表面에서 이루어지고 있음을 확인하고 있다. 即 構造的 細孔이 없는 Bentonite(G₄₁)가 酸處理에 의하여 吸着力이 增加되었다는 사실이나 Zeolite 가 酸處理에 의하여 多少 向上되었다는 사실 등은 表面活性化가 主要原因이었음을 말해준다. 0.5 N HCl-NaOH 連續處理한 것이 역시 두드러진 吸着力을 나타내었으며 Y₁₁, Y₃₇, D₁₃₀ 은 Molecular Sieve 5 A

보다 우수한 吸着力을 나타내었다.

Table 5 의 benzene 吸着量은 benzene 90 mm Hg 下에서의 吸着量을 試料 重量과의 相對比(wt%)로 나타낸 것이다. 이 結果에 의하면 酸이나 alkali 處理가 吸着量을 改善해주지 못하고 있음을 본다. 그 중에서도 低濃度の 酸 또는 連續處理에 의한 表面活性化 현상이 조금 나타나고 있다. 더욱 두드러진 현상은 12.5 N NaOH 용액으로 處理한 hydrogel process 의 경우 현저한 增加를 보여 주었다. 이 값은 alkali 및 酸의 連續處理한 시료와 比較해 보아도 H₂O 나 C₂H₅OH 의 경우와 달리 큰 差異를 나타내었다. 吸着되

Table 5. Adsorption capacity of zeolites for benzene at 20°C(g/100 g)

Sample No. Treated soln	D ₁₃₀	G ₃₁	G ₄₁	K ₁₁₁	K ₁₃₆	Y ₁₁	Y ₂₆	Y ₃₇
None	3.7	—	2.4	3.7	—	3.5	2.5	5.5
NaOH 0.5 N	3.2	2.4	1.6	3.2	2.3	3.5	2.5	3.2
NaOH 1 N	3.0	3.1	1.4	3.3	2.6	3.4	3.3	6.1
NaOH 2 N	5.0	3.1	2.3	3.5	3.1	3.4	2.7	6.3
NaOH 5 N	4.7	3.3	2.8	3.6	3.3	4.5	2.7	8.1
NaOH 12.5 N	8.9	6.5	2.8	9.5	—	9.4	4.3	10.9
HCl 0.5 N	3.7	3.9	4.4	3.6	3.3	4.3	4.9	4.1
HCl 1 N	3.4	3.2	3.0	3.2	3.2	3.7	3.0	3.9
HCl 2 N	3.9	4.5	3.1	4.4	3.0	3.8	2.9	3.8
HCl 5 N	3.2	3.1	3.2	3.6	3.5	3.2	3.0	3.6
0.5 N NaOH-HCl	5.6	3.9	3.9	3.2	2.8	4.6	3.6	6.9
0.5 N HCl-NaOH	5.7	3.7	2.7	5.4	4.4	6.0	3.7	5.5

는 客體分子(guest molecule)가 擴散해 들어가는 空洞의 自由直徑(free diameter)의 크기를 測定하는 方法으로 氣體分子의 吸着 현상을 直接利用한 Barrer의 理論²⁰⁾에 의하면 다음 吸着氣體와 관련된 自由直徑은 H_2O ; 4.1 Å, CO_2 ; 4.7 Å, C_2H_5Cl ; 6.1 Å, C_6H_6 ; 6.9 Å으로 되어 있다. Table 5의 benzene 吸着量에서 Y_{37} 이 內部細孔이 가장크며 Y_{11} 과 K_{111} 도 細孔의 發達이 良好한 편임을 알 수 있다. Y_{11} , Y_{37} , D_{130} , K_{111} 등은 hydrogel process가 原鑛의 能力을 3倍로 擴大시키고 있다. 그리하여 細孔이 큰 SK-40을 除外한다면 월등히 合成 Molecular Sieve를 능가하고 있다. 이 사실은 12.5 N NaOH 溶液處理가 內部構造를 變化시켜 benzene의 경우 6.9 Å까지 細孔을 擴大시켰음을 나타내고 있으며 이들 Zeolite는 나머지 鑛에 비해 細孔이 큼을 알 수 있다.

Hersh²¹⁾에 의하면 Molecular Sieve 5 Å는 孔徑이 約 5 Å, 13X는 10 Å으로 均一하게 되어 있다. 이렇게 볼 때 13X와 SK-40이 benzene에 對한 높은 吸着能을 가지고 있음을 理解할 수 있다. 그러나 Clinoptilolite나 Mordenite系 天然 Zeolite는 Na-系가 4.0~5.0 Å, Ca-系가 3.8~4.0 Å 程度이다.^{22,23)} 이 程度의 細孔크기는 理論적으로 Molecular Sieve 5 Å보다 조금 적은 편이나 適當한 酸 또는 alkali로 處理하여 孔徑을 키운다면 거의 同一한 分子簍(molecular sieve)

의 役割을 할 수 있음을 짐작케 한다. 高橋와 西村¹⁹⁾은 Kaolin 鑛을 NaOH 용액으로 處理하여 X-ray 分析을 한 結果 5 N 이상의 濃度에서 Faujasite가 生成되는 사실을 確認하였다. 그리고 Kaolin 鑛을 4 N NaOH 溶液으로 沸點에서 3시간 處理하여 X-線 回折과 電子顯微鏡으로 조사하였더니 飯島粘土²⁴⁾만이 Linde Molecular Sieve 4 Å와 同一한 製品을 얻을 수 있었다.

Table 6에서 CO_2 의 吸着量을 比較해 볼 때 未處理 試料들의 吸着量이 1~4.5 g/100 g인데 비해 酸과 alkali를 單獨處理한 것은 매우 불량한 편이다. 細孔이 큰 것으로 알려진 Y_{37} 이나 高濃度의 鹽基로 處理한 것들이 오히려 吸着力이 減少되는 현상을 나타내었다. 그리고 0.5 N NaOH와 0.5 N HCl를 連續處理한 것은 놀랄 정도로 吸着量이 改良되어 있음을 볼 수 있다. Linde M.S.의 吸着量과 比較할 때 그들은 14~24 g/100 g이라는 놀라운 吸着量을 나타내는 反面 NaOH-HCl 連續處理한 試料는 優秀한 것이 5~7 g/100 g 程度에 불과하다. 그러나 0.5 N HCl-NaOH 連續處理한 것은 10.5 g/100 g의 吸着力을 나타내어 Linde Molecular Sieve 5 Å의 14.3 g/100 g에 육박해 가고 있다. 이것은 原試料의 吸着力이 4~5倍 增加하는 것을 意味한다.

이 사실에서 볼 때 가벼운 溶出과 表面活性化後에 細孔을 Na^+ 으로 置換시켰을 때 CO_2 分子의 吸着에 適合해지는 結果를 얻게 된 것이다.

Table 6. Adsorption capacity of zeolites for CO_2 at 20°C(g/100 g)

Sample No. Treated soln	D_{130}	G_{31}	G_{41}	K_{111}	K_{136}	Y_{11}	Y_{26}	Y_{37}
None	2.2	1.6	0.4	2.8	—	3.3	4.5	1.1
NaOH 0.5 N	1.7	1.7	0.3	2.1	2.0	2.7	1.5	1.5
NaOH 1 N	1.1	1.5	0.4	2.1	—	2.6	1.3	1.3
NaOH 2 N	0.9	1.5	0.3	1.4	1.2	2.0	0.7	0.8
NaOH 5 N	0.5	0.3	0.4	1.1	0.5	1.4	0.7	0.7
NaOH 12.5 N	0.8	0.4	0.6	0.8	0.4	0.7	0.2	0.6
HCl 0.5 N	1.2	1.4	1.4	1.7	1.3	1.9	0.6	0.6
HCl 1 N	1.6	1.7	0.6	1.4	1.2	1.9	1.0	0.8
HCl 2 N	1.5	1.6	1.0	1.8	1.2	2.4	1.6	3.1
HCl 5 N	1.3	2.2	1.5	1.3	1.5	3.0	1.9	0.9
0.5 N NaOH-HCl	6.6	5.6	0.9	4.5	—	6.8	5.0	0.8
0.5 N HCl-NaOH	8.1	10.5	1.4	10.5	8.0	5.1	5.3	6.2

Table 7. Adsorption capacity of zeolites for CO at 20°C(g/100 g)

Sample No. Treated soln	D ₁₃₀	G ₃₁	G ₄₁	K ₁₁₁	K ₁₃₆	Y ₁₁	Y ₂₆	Y ₃₇
None	1.7	1.3	0.1	1.6	1.0	1.2	1.2	0.8
NaOH 0.5 N	1.8	2.3	0.3	2.2	1.9	1.8	0.8	2.1
NaOH 1 N	0.9	1.5	0.1	2.2	2.0	1.5	1.3	1.7
NaOH 2 N	0.4	1.1	0.2	1.3	1.1	0.3	0.2	0.6
NaOH 5 N	0.5	0.1	0.1	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2
NaOH 12.5 N	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3
HCl 0.5 N	0.9	1.2	0.1	1.5	1.1	1.0	0.8	0.9
HCl 1 N	0.7	1.4	0.2	1.4	1.3	0.7	0.6	1.0
HCl 2 N	0.5	0.3	1.1	1.0	1.3	0.6	0.6	0.9
HCl 5 N	0.3	0.8	0.2	0.7	0.9	0.3	0.2	0.5
0.5 N NaOH-HCl	1.6	1.3	0.2	1.8	1.1	1.5	1.4	0.9
0.5 N HCl-NaOH	1.9	2.0	0.2	2.2	1.7	1.7	1.3	1.8

Table 8. Adsorption capacity of molecular sieves at 20°C(g/100 g)

Sample	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	Benzene	CO	CO ₂
5 A	21.41	12.22	5.37	2.47	14.3
13-X	46.52	17.57	6.52	2.37	20.6
SK-20	22.34	18.83	0.85	3.43	21.3
SK-40	25.26	18.86	13.90	1.97	24.3

島居와 그의 동료²⁴⁾는 日本産 天然 Zeolite 의 CO₂ 吸着實驗에서 NaOH 와 HCl 處理濃度가 0.25 N 일 때 最大 吸着值(60 ml/g)을 얻었으며 3 N 以上에서 급격히 減少하는 것을 報告한 바 있다. 이와같은 減少效果는 氣體分子의 크기가 더 적은 CO 氣體의 吸着時에도 酸과 鹽基의 濃度가 클수록 吸着量이 급격히 줄어들고 있으며 12.5 N NaOH 溶液의 경우 極度에 達하고 있다 (Table 7).

CO 吸着에 對한 處理效果는 低濃度の 경우에

良好하며 特히 鹽基의 경우에 현저하다. Zeolite 의 構造 變化를 일으키는 高濃度の 경우 CO₂ 보다 分子크기가 작은 CO 는 현저한 減少를 보게 된다. 0.5-1 N 以上の 高濃度는 Silicate 液出에는 큰 差異를 나타내지만 表面이온에 對한 置換 效果에 있어서는 低濃度の 경우보다 別로 더 나을 것이 없기 때문이다. 0.5 N NaOH 와 0.5 N HCl 를 單獨 處理한 結果를 比較해 볼 때 表面이온種이 Na⁺ 의 경우가 H⁺ 의 경우보다 有利함을 알 수 있다. 어쩌면 이 사실로 孔經과 關聯이 있을 것으로 보이며 Na⁺ 와 H⁺ 의 이온크기나 水和力의 差異가 원인이 되는 것으로 보인다. Table 8 에서 空洞이 가장 큰 것으로 알려진 SK-40 의 benzene 吸着量과 CO 吸着量을 比較해 보면 역시 흥미있는 結果를 볼 수 있다. 即 空洞이 큰 것이 benzene 의 吸着에는 有利한 條件이 되었지만 CO 吸着에는 逆效果를 나타내었다. 이 사실은 12.5 N NaOH 溶液으로 處理한

Table 9. C.E.C, Al₂O₃, and SiO₂% of natural zeolites treated by acid and alkali solutions

Solutions Treated(N)	HCl				NaOH				
	0.5	1.0	2.0	5.0	0.5	1.0	2.0	5.0	12.5
C.E.C. (meq./100 g)	40.3	25.6	21.2	20.1	63.7	64.5	69.3	169.3	202.0
Al ₂ O ₃ %	22.1	15.4	14.3	12.5	21.5	21.9	25.3	29.5	35.8
SiO ₂ %	55.8	66.4	67.9	68.7	59.5	58.9	57.9	51.7	42.5

것이 오히려 不良한 結果를 가져온 것과 잘 一致하고 있다. CO_2 와 CO 에 있어서 나타난 이와 같은 현상은 Table 9의 C.E.C의 값과 比較해 볼 때 交換된 陽이온의 量과는 別關係가 없는 것으로 나타났다. C.E.C의 값은 산, 알칼리 및 처리농도에 따라 다르게 나타났다. 즉 Table 9에서 보는 바와 같이 HCl 처리의 경우에는 C.E.C의 값과 Al_2O_3 량이 농도의 증가와 더불어 감소하나 NaOH 처리의 경우에는 반대로 농도의 증가에 따라 증가하였다. 즉, C.E.C의 값은 Al_2O_3 의 량과 관계가 있는 것 같다.

이와같이 어느 程度 以上の 酸 및 alkali 溶液의 處理가 吸着量을 增加시키는 경우가 있고 減少시키는 경우가 있다. 즉 水分과 alcohol은 前者에 속하며, CO_2 와 CO 의 경우는 後者에 속한다.

H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 와 같이 分子의 크기가 어느 程度 크고 Zeolite cavity 내에서 相互 水素結合을 일으켜 water cage를 形成하여 强하게 吸着되는 分子들은 酸-alkali 處理가 細孔을 넓혀 吸着量을 增加시키는 경향이 있는가 하면 CO 나

CO_2 와 같은 分子의 경우는 高濃度の 酸-alkali 處理가 孔徑을 擴大시키는 同時에 空洞 密度와 吸着 site를 減少시켜 오히려 吸着量을 減少시키고 있음을 안다. 그에 比해서 直徑이 約 6 \AA 이나 되는 benzene 과 같은 巨大한 分子에 대해서는 12.5 N NaOH 이의 어느 溶液이든 별 影響을 주지 못하게 되는 것을 볼 수 있다.

Silicate 鑛物의 吸着力은 細孔의 크기에만 全적으로 의존하는 것이 아니고 鑛物 表面의 活性 즉, 陽이온 種에 따라서 달라진다. NaOH 溶液으로 處理한 것은 表面 또는 細孔의 이온 種이 주로 Na^+ 가 되며 HCl 로 處理한 것은 H^+ 가 된다.

따라서 이들 이온의 크기가 細孔의 有効內徑에 變化를 줄 뿐만아니라, 이온과 被吸着物質間에 作用하는 親和力에 變化를 주게 한다.

研究者들이^{26,27} 發表한 研究 結果에 따르면 Silicate 에 H^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} 등 이온을 飽和시켰을 때 tertiary butylamine 과 ethylenediamine 의 吸着強度가 이온의 반지름 및 polarizing power(e/r)와 直接的으로 關係가

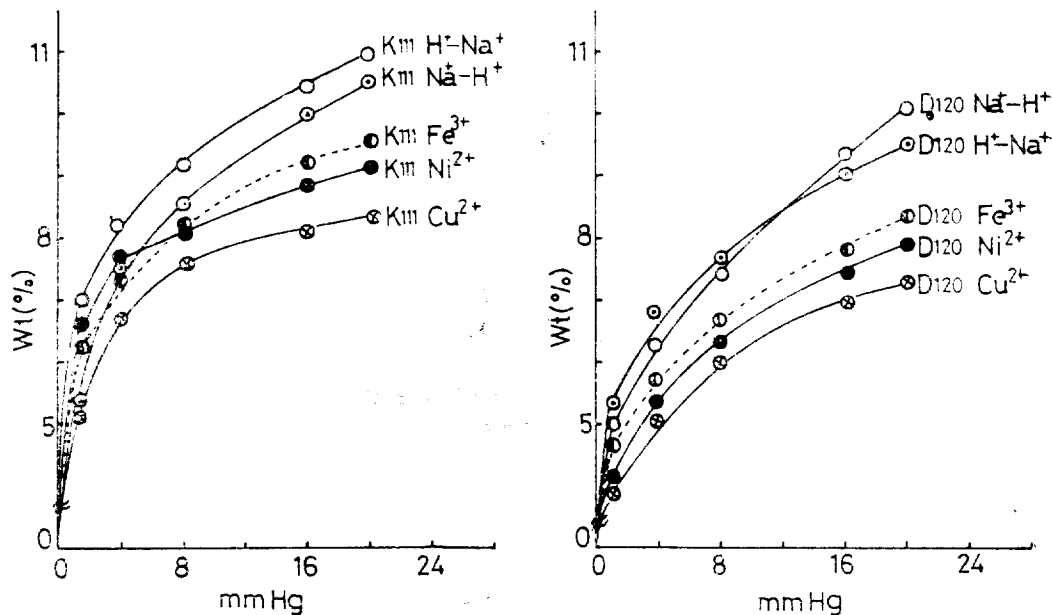


Fig. 5. Amount of adsorption of water by the cation saturated zeolites at various vapor pressure

있음을 發見하였다. W. Kladnig²⁸⁾에 의하면 SK-40 등 Na-Y 型 Zeolite를 Ca^{2+} 으로 50% 以上 交換했을 때 急激히 surface acidity가 上昇하는 것을 發見하였다. 그리고, 이와같은 表面酸度の 變化는 이온의 種類에 따라 差異가 많았으며 이온 交換率에 比例하지 아니하고 曲線 變化를 일으킴을 確認하였다.

Zeolite의 表面 이온 種의 效果에 대해서는 Tsitsishvili¹⁹⁾는 0.5N, NaNO_3 , KNO_3 그리고 CsNO_3 溶液을 各各 處理한 L-型 合成 Zeolite와 天然 Clinopilolite를 H_2O 와 benzene에 作用시켜 吸着力을 조사해 본 結果 어느 경우나 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ 의 차례였음을 發見한 바 있다. 우리는 Na^+ 와 H^+ 의 ion 效果가 H_2O 와 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 , CO 에 있어서 Na^+ 쪽이 多少 優勢한 편이었다. 이 사실은 Andronikashvili의 報告²⁹⁾와 잘 一致하고 있다. 즉 그는 CO gas에 對한 retention volume이 NaX가 1940, 35% H置換한 HX가 131, 75% H置換한 것이 37.2였으며 Y-type도 그와 類似한 結果를 나타내었다.

蒸氣壓에 따른 水分吸着力을 K_{111} 및 D_{120} 試料에 對해 실험하여 얻어진 結果를 Fig. 5에 圖示하였다. 蒸氣壓의 增加에 따라 水分의 吸着力은 3 mmHg 까지 급격히 증가하다가 그 이상에서는 완만한 곡선을 나타내고 있다. 포화 ion 種에 따른 吸着能의 變化는 3 mmHg 부근에서 부터 현저히 區別되기 始作하였으며 沸石을 0.5 N NaOH와 0.5 N HCl을 連續處理한 試料가 가장 優秀한 吸着力을 가지는 것으로 判明되었다. 이들의 吸着量은 Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 의 順이었으며 이 순서는 이들 ion 種의 polarizing effect와 一致하였다. 따라서 ion 種에 따른 吸着能의 差異는 주로 陽이온의 hydration effect의 差와 같다고 본다.

IV. 結 論

Molecular Sieve 製造方法에 있어서 0.5 N NaOH-HCl 및 0.5 N HCl-NaOH 連續處理가 아주 有利하였으며 benzene과 같은 巨大한 疎水性分子는 12.5 N NaOH의 構造變換處理가 좋은

效果를 나타내었다. 天然 Zeolite 중에서 Y_{11} , Y_{37} 은 Molecular Sieve 원료로서 가장 優秀하다고 생각되었으며 benzene 吸着劑로서는 K_{111} , Y_{11} , D_{130} 이 適合함을 알았다. 또한 이들 氣體에 對한 吸着量은 陽이온種에 따라 影響을 받으나 C.E.C에는 큰影響을 받지 않음을 알았다.

참 고 문 헌

- 1) P.A. Jacobs and I.B. Uytterhoeven, J. Chem., Soc., **69**(1973), 373.
- 2) H. Sagihara, K. Shimokoshi, and I. Yasumori, J. Phys. Chem., **81**(1977), 669.
- 3) Antoine Abou-Kais, et al, J. Phys. Chem., **81**(1977), 97.
- 4) F.A. Mumpton, Amer. Mine., **45**(1960), 351.
- 5) 상기남, 광산지질, **9**(1976), 165.
- 6) 김면섭, 대한화학회지, **16**(1972), 241.
- 7) 南宮寔, 河白顯, 화학공학, **7**(1969), 8.
- 8) R.M. Barrer and M.B. Makki, Can. J. Chem., **42**(1964), 1481.
- 9) D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieve," John Wiley & Sons, New York, (1974), 726.
- 10) E.B. Kinter and S.D. Diamond, Clay and Clay Min., **7**(1958), 125.
- 11) 藤原哲夫, 北海島地下資源調査所告, **33**(1965), 48.
- 12) 山崎善雄, 岩石鐵物鑛床學雜誌, **45**(1961), 121.
- 13) 須藤, 林, 西山, 陳, 粘土化學, **2**(1963), 12.
- 14) 漆秀雄, 鑛物學雜誌, **17**(1964), 15.
- 15) M.H. Hay and F.A. Bannister, Min. Mag., **23**(1934), 55.
- 16) 鳥居, 拙田, 小野寺, 日工化, **74**(1971), 2012.
- 17) 上原茂胤, 廣川昭夫, 化學と工業, **21**(1968), 1262.
- 18) G.V. Tsitsishvili and T.G. Andronikashvili,

- "Molecular Sieve Zeolites II," R.F. Gould Ed., Amer. Chem. Soc., (1971), 220.
- 19) 高橋浩, 西村陽一, 日本化學雜誌, **90**(1969), 138.
- 20) R.M. Barrer, "Non-stoichiometric Compounds" Mandelkorn L. Ed. Academic Press, New York, (1964), 350.
- 21) C.K. Hersh, "Molecular Sieve", Reinhold Pub. Co., (1961), 122.
- 22) R.M. Barrer, J. Chem. Phys., **47**(1950), 82.
- 23) R.F. Gould, "Molecular Sieve Zeolites II", Amer. Chem. Soc., (1971), 220.
- 24) 高橋浩, 西村陽一, 日本化學雜誌, **89**(1968), 373.
- 25) A.V. Kiseler, "Molecular Sieve Zeolites II", Ed. R.F. Gould, Amer. Chem. Soc. Washington D.C., (1971), 37.
- 26) 김종택, 손종락, 대한화학회지, **17**(1973), 247.
- 27) 김종택, 손종락, 대한화학회지, **20**(1976), 441.
- 28) W. Kladnig, J. Phys. Chem., **80**(1976), 262.
- 29) T.G. Andronikashvili, et al, Bull. Acad. Sci. Georg. USSR., **56**(1969), 113.