

東海地方의 沸石 및 硅酸鹽鑛의 分布 및 吸着特性

金涼澤 · 孫宗洛 · 徐恩德 · 金浩植

慶北大學校 工科大学 應用化學科

The Distribution and Adsorption Properties of Natural Zeolites and Silicates Obtained from Eastern Coastal Area

Jong Taik Kim, Jong Rack Sohn, Eun Deock Seo, and Ho Sik Kim

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

요 약

東海地方에서 채집된 160餘가지 試料를 0.5N NaOH 및 0.5N HCl 용액으로 처리하여 물, 에타놀, 벤젠의 증기와 질소, 일산화탄소, 탄산 gas에 對해 吸着能을 조사해 이중 吸着能이 뛰어난 30種에 對해 特性을 比較해 보았다. 產地에 따라 特性에 차이가 있었으며 吸着性뿐만 아니라 選擇性도 우수함이 인정되었다.

1. 序 論

천연 Zeolite 자체는 그렇게 좋은 흡착제가 못 된다 하더라도 약산과 약 Alkali로 연속처리한 것은 상당히 양호한 吸着能과 선택성을 가지고 있음을 알게 되었다.¹⁾

鳥居^{2,3)}와 그의 동료들은 천연 Zeolite의 CO₂, 炭化水素, 기체 등에 對한 吸着特性 및 分離特性을 연구하여 日本産 Zeolite도 molecular sieve로서 개발 가치가 있음을 밝혔다. 미국은 이미 이 方面에 상당한 진전을 보이고 있으며 吸着劑

또는 molecular sieve 제조를 위한 특허만도 여러 件^{4~7)}에 달하고 있다. 本研究에서는 第一報¹⁾에서 밝힌 結果를 참고로 하여 광범위하게 채집한 天然沸石을 약 alkali와 약酸으로 연속處理한 것을 각각 實驗하여 吸着能을 조사하여 비교 검토해 보았다.

2. 試料 및 實驗

試料는 이미 報文¹⁾으로 보고한 경북 동해안 일대와 기타 지역에서 채집한 것이며 시료의 표시법은 前報와 동일하다. 이들 시료를 前報에서

보고한 바와 같이 처음 0.5N NaOH 용액으로 처리하고 난 다음 물로 3회 씻고 0.5N HCl 용액으로 연속처리하여 다시 물로 5~6회 씻어 건조한 후 300mesh로 분쇄하여 저장하였다. X-Ray 회절, D.T.A 및 흡착실험은 前報와 동일하

게 행하였다. 모든 試藥은 一級을 使用하였다.

3. 鑛物分析

얻어진 化學分析의 結果는 다음 Table 1 과

Table 1. Chemical Compositions of Zeolites and Silicates (%)

Sample	pH	Ignition Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Diagnosis
D-108	10.5	30.96	23.49	40.23	7.42	0.99	A*
D-118M	7.3	2.58	79.26	12.47	0.87	10.80	Q.C
D-120	7.2	14.32	61.89	18.58	4.11	5.64	C ^w
D-130	6.7	11.49	65.73	23.69	2.32	4.71	H
G-30	6.9	10.87	66.19	9.93	0.30	11.30	A
G-31	6.6	6.78	63.27	29.47	0.43	3.64	C.Q
G-46	8.6	15.61	53.25	23.60	2.14	3.84	C.Q.F
K-111	6.9	11.64	60.42	20.34	2.83	5.00	C ^w
K-134	7.0	19.46	49.10	31.81	2.51	2.62	F.C
K-135	7.6	14.85	41.77	28.69	3.20	2.82	A.F
K-136	—	12.20	62.07	24.50	3.28	4.31	A
K-148	7.7	13.04	65.78	22.08	0.31	5.05	A
P-82	4.2	11.70	69.05	18.85	1.66	6.24	K.C
P-85	5.8	7.81	80.84	20.02	0.45	6.88	A
P-94	5.3	12.47	74.24	9.73	0.59	13.01	Q.C
P-106	5.4	9.63	68.12	12.56	0.42	9.26	A
Y-1	5.5	24.23	50.37	20.43	1.12	4.19	M
Y-11E	—	18.66	57.07	16.95	2.74	5.72	F.C
Y-11S	8.6	24.23	57.05	21.97	1.14	4.40	A
Y-14	5.8	20.13	48.26	15.39	0.12	5.32	M ₀ .M
Y-16	6.8	13.07	63.94	13.02	2.34	8.33	C.F
Y-21	6.8	22.41	39.58	18.70	0.26	3.60	A
Y-22	—	18.55	41.15	13.82	0.16	5.00	A
Y-23	5.6	20.91	72.73	9.6	0.18	12.83	Q.C
Y-27	—	21.61	44.57	13.27	2.71	5.69	M.M ₀
Y-32	7.0	21.99	47.98	24.45	1.06	2.71	M ₀
Y-33	5.2	11.66	80.38	13.06	0.78	10.50	Q.F.C
Y-34	7.0	12.32	65.26	24.61	0.44	4.50	A
Y-66	8.5	21.74	58.22	20.69	0.94	4.78	M ₀
Y-85	5.6	10.65	72.04	24.58	0.32	4.98	A

* A: Amorphous

G: Gibbsite

M: Mordenite

Written order indicates the decreasing order of quantity mixed.

w indicates trace amount.

Alphabets and number stand for the name of the district and serial number of mine:

D: Daebo

P: Pohang

E: Eastern

C: Clinoptilolite

H: Heulandite

M₀: Montmorillonite

G: Gampo

Y: Yeongil

M: Central

F: Feldspar

K: Kaolinite

Q: Quartz

K: Kuryongpo

S: Southern

같다.

이 Table에 의하면 各 試料의 pH, 작열감량, SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , 그리고 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比等을 알 수 있다. 여기서 pH는 鑛物表面에 飽和된 陽이온의 種類를 暗示한다. pH가 8附近이거나 그 이상의 鑛은 強한 alkali 性임을 나타내며 그와 反面에 4나 3부근의 것은 酸性鑛임을 나타낸다.

Hay⁸⁾에 하면 六員環 또는 八員環에 의한 Void 속에 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} 等 陽이온을 이온 交換하고 있는데 그로 말미암아 생긴 組或 $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_{36-(x+2y)}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 에서 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 의 이온數가 Ca^{2+} 에 비해 높은 경우가 Clinoptilolite이며 낮은 경우가 Heulandite라고 했다. Na^+ 나 K^+ 및 Ca^{2+} 의 이온 交換鑛일수록 alkali 性이며, Cd^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 等 이온의 交換量이 클수록 酸性이 커진다. Na^+ 나 K^+ 를 많이 含有하는 鑛으로서 Natrolite($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)나 Analcime($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$)를 들 수 있으며 이들이 부존하는 地層의 水質도 相當히 미끄럽고 氣飽가 많은 便이라 쉽게 鑑別할 수 있다. 特히 硅酸鹽 鑛의 酸度에 關한 Benesi⁹⁾의 理論에 의하면 酸性은 逆離 proton, H^+ 를 含有하는 Brönsted 酸에 의한 것과 電子對를 받을 수 있는 Al의 空軌道에 의한 Lewis의 酸의 理論을 역시 適用할 수 있겠다. 酸性의 強度는 浦項地方에서 얻어진 試料과 迎日鑛의 一部가 pH 5부근이며 대체로는 7부근이었으나 G-46과 Y-11, Y-66은 鹽基性, 特히 D-108은 10.5에 達하였다.

特히 D-108은 CaCO_3 含量이 7.42%까지 되며 Silica에 비해 Alumina의 含量이 많아 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 比가 1以下로서 鑛의 特異性を 나타내고 있다. Silica-Alumina 比는 Quartz의 含量이 적고 Zeolite의 發達이 良好한 九龍浦 것과 迎日것이 比較的 낮은 값을 나타내었다. 이 사실은 순수한 Clinoptilolite나 Mordenite의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比, 8-10보다는 많이 떨어지는 結果를 나타내며 九龍浦 地方의 Feldspar와 迎日 地方의 Montmorillonite系 鑛의 含量이 그 원인인 것으로 보인다.

4. 吸着量

各 氣體 또는 증기에 對한 吸着量은 다음 Table 2와 같았다.

질소의 흡착량은 B.E.T.의 표면적 측정방법과 동일한 조건하에서 이루어진 것이 아니므로 표면적으로 나타내는 것은 아니나 그것과 어느 정도 相關關係가 있다. 무극성 분자인 질소와 CO_2 의 NaX-Zeolite에 대한 比吸着熱(specific interaction energy)은 各各 2.3과 6.0 Kcal/mole인데 비해 H_2O 와 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 는 各各 15.5와 13.2 Kcal/mole로서 큰 차이를 나타내고 있다. 본 실험의 흡착량에 있어서도 N_2 , CO_2 , CO는 H_2O 및 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 와 현저한 차이를 나타내고 있다.

Table 2에서 살펴볼 때 H_2O 에 對한 吸着能 이 Molecular Sieve A를 능가하는 것은 많으나 特히 英일산인 Y-1, Y-11, Y-14, Y-23과 Y-33은 合成 Zeolite-5A의 吸着能의 2배 이상에 달하고 있음을 확인할 수 있다. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 吸着能이 優秀한 것으로서는 甘浦産인 G-30과 G-46 그리고 浦項의 P-85, P-94, P-106, 英일의 Y-85를 들 수 있겠다. 이들은 前報¹⁾의 合成 Zeolite의 어떤 것보다 優秀한 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 吸着劑임을 나타내고 있다. Benzene 吸着劑로서 特性이 있는 것이 G-30과 Y-1, Y-23, Y-27, Y-85로서 Linde Molecular Sieve의 吸着能을 월등하게 넘고 있어 甘浦와 迎日産이 細孔의 크기가 월등함을 나타내고 있다.

CO_2 吸着劑로서 D-130, G-31, K-148, Y-11이, CO 吸着劑로서는 D-120, D-130, K-111, Y-11이 特性을 가지고 있으며 Molecular Sieve 5A의 吸着量의 半程度에 해당함을 알 수 있다. 天然 沸石의 產地에 따라 特色이 各各 있으나 一般적으로 迎日産이 優秀性を 나타내고 있다. 이들 중 수분과 Alcohol 흡착제로서 合成 Zeolite를 능가하는 것만도 14종에 달하며 그중 Montmorillonite系인 Y-14와 Y-32S를 제외하면 모두 Clinoptilolite系임을 알 수 있다. 그리고 迎日 지방에서는 Y-11E를 제외하고는 우

Table. 2. Adsorption Capacity of Zeolites treated 0.5N NaOH - HCl at 20°C(g/100g)

Sample	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	N ₂	CO ₂	CO
D-108bl	22.75	7.87	3.80	0.19	1.00	0.12
D-118Mbl	17.12	9.81	4.23	0.04	0.03	0.04
D-120	16.12	10.37	4.31	0.97	4.79	1.69
D-130	11.00	6.28	5.64	1.04	6.56	1.58
G-30	7.78	4.46	5.76	0.05	0.31	0.04
G-31	7.80	6.79	3.89	1.15	5.31	1.26
G-46S	16.19	21.58	7.55	0.10	0.35	0.02
K-111	12.59	9.06	3.17	1.36	4.50	1.75
K-134	26.47	15.55	3.18	0.03	0.86	0.47
K-135	20.06	10.52	3.33	0.08	1.83	0.55
K-136	11.96	6.59	2.78	0.63	4.45	1.06
K-148	18.03	11.25	4.07	0.39	5.23	0.88
P-82	23.33	21.69	5.29	0.11	0.10	0.13
P-85	15.15	22.48	1.99	0.27	0.14	0.09
P-94	27.16	23.26	4.85	0.09	0.27	0.05
P-106	25.31	22.21	4.82	0.34	0.10	0.09
Y-1	46.28	16.85	16.20	0.07	1.13	0.07
Y-11E	18.61	9.98	4.63	1.27	6.75	1.49
Y-11S	41.37	15.10	10.65	0.19	0.28	0.01
Y-14	35.56	11.28	9.23	0.10	0.80	0.12
Y-16	23.01	15.97	11.15	0.56	1.65	1.03
Y-21	36.05	15.96	16.28	0.13	0.94	0.10
Y-22	30.27	10.37	8.74	0.16	0.44	0.13
Y-23	51.30	14.73	25.24	0.11	0.44	0.10
Y-27	15.73	15.60	21.51	0.11	0.20	0.13
Y-32	25.16	6.36	5.37	0.09	0.38	0.10
Y-33	41.49	18.12	13.62	0.02	0.34	0.08
Y-34	29.16	9.46	15.41	0.05	1.38	0.04
Y-66	15.98	15.33	15.36	0.06	0.57	0.24
Y-85	15.39	26.48	30.24	0.27	0.10	0.09

수한 기체 吸着劑가 없음도 특이한 점이다. 그리고 특기할 것은 Y-85의 Alcohol 및 Benzene에 對한 선택성이라 하겠다. 그 능력이 合成 Zeolite-Y type의 3배가 넘는 값이고 보면 그 구조의 특이성을 인정할만 하다고 본다.

一般으로 볼 때 九龍浦와 甘浦지방의 Zeolite가 기체흡착력이 양호한 데 비해 迎日産은 H₂O와 Alcohol, Benzene 등에 대해 우수한 흡착력을 나타내고 있다. 鑛物學으로 고찰해 볼 때 Kaolinite系 Amorphous가 主成分인 浦項産 白土가 상당한 수분과 Alcohol 흡착력을 보여주었

으며 Montmorillonite를 함유하는 Clinoptilolite鑛인 迎日産이 뛰어난 수분, Alcohol 흡착력을 가졌다는 점도 이해할 만하다. 그러나 후자가 기체흡착력이 약하다고 하는 사실과 九龍浦産이 반대로 양호하다는 점은 같은 Clinoptilolite라 할지라도 前報¹⁾에서 논한 것과 같이 細孔의 크기가 서로 다른 데 있다고 인정된다. 이 사실은 Table 1에서 Ca 함량이 九龍浦와 甘浦지방에 비해 迎日지방의 시료가 적다는 사실이 이것을 증명하고 있다. 即 Ca-Zeolite가 우수한 CO와 CO₂ 흡착력을 나타내고 있다. Filcowski와 그의

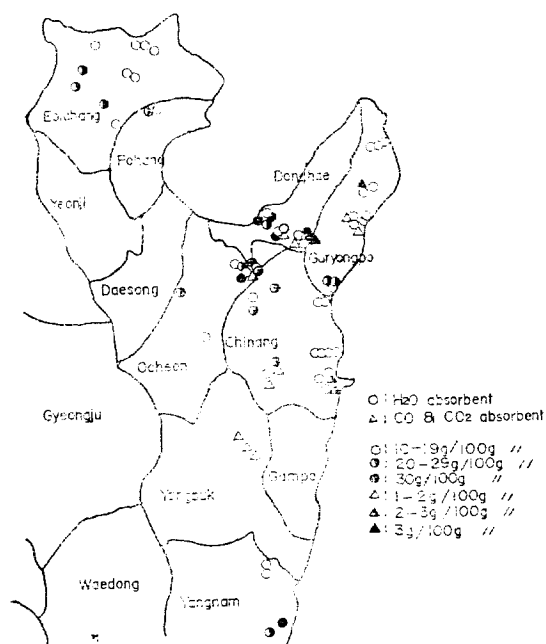


Fig. 1. Distribution of natural adsorbent

동료^{12,13)}는 A형 Zeolite의 Octahedral에 들어갈 수 있는 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 비에 따라 흡착기체의 확산계수는 달라지게 되며 Braver와 그의 연구팀¹⁴⁾은 흡착열에 있어서도 현저한 차를 확인하였다. 그러므로 迎日産 시료를 약 alkali와 약 산으로 처리시켜 양이온의 일부가 치환되었다고 하더라도 Ca^{2+} 의 일부가 남아있어 흡착기체의 확산과 흡착에 차이를 가져왔음은 분명하다.

Linde Molecular Sieve와 이상의 천연 Zeolite를 비교해 볼 때 CO , CO_2 등 기체에 대한 흡착능에 있어서는 후자가 아직 뒤떨어지나 수분, Alcohol, Benzene 등에 있어서는 오히려 월등함을 볼 수 있다. Table 1에 나타난 것들 중에서 흡착제로서 개발이 가능한 몇 가지를 골라 Fig. 1에 별도로 표기해 보았다. 이 그림에서 특히 H_2O 와 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 흡착량이 $30\text{g}/100\text{g}$ 이상(●)인 몇 鑛과 CO 와 CO_2 흡착량이 $3\text{g}/100\text{g}$ 이상(▲)인 것들은 0.5N HCl - NaOH 처리등 처리방법을 바꾼다면 이들 기체에 對해 Table 2

의 값 이상의 흡착력을 나타내게 할 수 있을 것으로 예측한다.

5. 結 論

포항지방의 珪石鑛은 内部 細孔의 발달이 不良하여 H_2O 와 Alcohol 吸着劑로서의 利用은 可能하나 CO 와 CO_2 吸着劑로서는 不良함을 알 수 있다. 그리고 迎日産鑛은 CO 와 CO_2 의 吸着에도 利用가치가 있으나 H_2O 와 Alcohol 吸着에 더욱 유리하다. 이에 비해서 九龍浦와 大鹿産은 内部 細孔의 發達이 매우 良好한 것을 확인할 수 있다.

참고 문헌

1. 金淙澤, 孫宗洛, 崔遠馨, 金海源, 化學公報, 17(1979), 331.
2. 鳥居, 拙田, 小野寺, 日工化, 74(1971), 2012.
3. 淺賀, 山崎, 日工化, 72(1969), 661.
4. D.D. Young, U.S. Pat., 3(1967), 341 284.
5. E. Mickalko, U.S. Pat., 3(1969), 428 574.
6. W.H. Flank, U.S. Pat., 3(1970), 515 511.
7. D. Domine and J. Quobex, U.S. Pat., 3(1971), 504 539.
8. M.H. Hay and F.A. Bannister, Min Mag., 23(1934), 55.
9. H.A. Benesi, J. Phys. Chem., 61(1957), 970.
10. N.N. Augul, A.G. Bezus, O.M. Advan., Chem. Sci., 102(1972) 184.
11. A.V. Kiselev, A.A. Lopatkin, "Molecular Sieve", Soc. Chem. Ind. London, (1968), 252.
12. K. Pilcowski, F. Dans, F. Wolf, Kolloid-Z, Z, polymere, (1969), 230 328.
13. D.W. Breck, et al, J. Amer. Chem. Soc. 78(1956) 5963.
14. P. Brower, A.A. Lopatkin, G.M. Advan., Chem. Sci., 102 (1971), 97.

There