

국산 장석으로 합성한 제올라이트 P의 특성

전광수 · 김면섭

한양대학교 화학공학과

(1984년 10월 11일 접수, 1985년 4월 2일 채택)

The Properties of Synthetic Zeolite P from Domestic Feldspar

Kwang Su Jeon and Myun Sup Kim

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul, Korea

(Received 11 October 1984; accepted 2 April 1985)

요 약

국산 장석을 원료로 하여 합성한 제올라이트 P의 Ag^+ , K^+ , NH_4^+ 및 Li^+ 이온의 이온교환성, 선택성 및 표준 Gibbs 자유에너지를 조사하기 위해 국산 장석을 800°C 에서 하소하여 2N 수산화나트륨 수용액으로 100°C 에서 3~12시간 반응시켜 합성한 제올라이트 P를 X-선 회절도에 의해 결정구조를 확인하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

결정구조는 체심입방정으로 단위세포길이는 다른 보문과 거의 일치함을 알았다.

제올라이트 P의 M^+ 이온교환성은 10시간 반응시킨 것이 가장 우수했으며 이때 이온교환선택성은 $S_w=0.6$ 이하에서 $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$ 이온의 순서이었다. 또한 이온교환 표준 Gibbs 자유 에너지의 크기는 $\text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ag}^+$ 이온의 순서임을 알았다.

Abstract — Ion exchange properties, selectivities and standard Gibbs free energies of Ag^+ , K^+ , NH_4^+ and Li^+ has been studied with the synthetic zeolite P made from the domestic sodium feldspar calcinated at 800°C and treated with 2N sodium hydroxide solution at 100°C for 3 ~ 12 hrs. The crystalline structure of this synthetic zeolite P was estimated by X-ray diffraction method.

The results were as follows. The crystalline structure was the body centered cubic and the length of the unit cell was corresponded with the other reference.

Univalent ion exchange properties of the zeolite P prepared with feldspar for 10 hrs. were excellent. And than the selectivity series at $S_w < 0.6$ has been reflected in the order $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$. And/or the order of decreasing standard Gibbs free energy has been found $\text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ag}^+$.

1. 서 론

제올라이트는 옛날부터 많은 관심분야였다. 1756년 Cronstedt에 의해 제올라이트의 일종인 stilbite가 알카리와 알카리토류 금속을 갖는 수화된 알루

미노 실리케이트로 구성되었다는 것이 최초로 알려졌고, 1948년 Union Carbide Corporation에 의해 제올라이트의 최초의 공업화 이후 많은 논문과 특허가 발표되고 있다[1].

제올라이트의 이용과 특성에 대해 많은 분야 즉

현대무기와 유기화학, 물리, 화학, 기타에서 광범위하게 취급하고 있다. 특히 정유산업의 cracking 촉매에 제올라이트의 이용 이후 매우 많은 관심이 집중되었다. 또한 최근의 환경오염방지에 제올라이트의 이용이 연구되고(10) 있으며 이는 제올라이트의 탁월한 이온교환성에 기인되고 있다.

많은 수요에 비해 공급은 천연제올라이트로 미치지 못할 뿐 아니라 이들의 결합구조 등으로 바람직한 제올라이트를 얻기에 부심하던 결과 광물로 부터 합성에 의존하게 되었다. De Schulten(2)은 analcime을 합성했고 국내에서 장석으로 부터 analcime을 합성했고(3) 기타 광물로 부터 각종 제올라이트를 합성했다(4). 이 밖에 합성된 제올라이트는 매우 많다.

합성된 제올라이트 P에는 제올라이트 P_c 또는 B(5)로 알려진 체심입방체형과 제올라이트 P_s(6,7)로 알려진 정방체형으로 보고되고 있다. 대표적인 단위세포함량은 $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (1)로 이들은 모두 단위부피에 같은 수의 사면체를 갖고 있으며 뼈대밀도와 기공부피가 같다. 수화된 자유기공은 일그러진 8원환으로 양이온의 위치는 통로교차점에서 H_2O 와 배위되어 있다(8). 여러 일가양이온과 제올라이트 P에 대한 이온교환성 연구(9)도 진행되어 왔으나 Ag^+ , NH_4^+ 이온에 대한 이온교환성, 선택성 및 기타 열역학적 분야에 대한 연구가 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 천연장석으로부터 제올라이트 P를 합성했으며 일가양이온의 교환성, 선택성 및 열역학적 성질을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시료

안양산 소다장석을 4분법으로 취하고 이를 분쇄하여 200mesh 통과분을 사용했으며 이를 전기로에

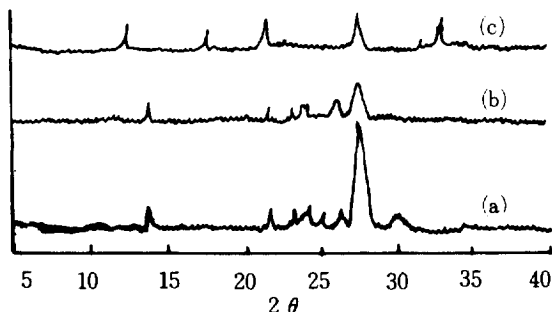


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of feldspar(a), calcinated feldspar at 800°C for 8hrs(b) and synthetic zeolite P(c).

서 800°C로 8시간 하소한 후 냉각시켜 자기 모르타르에서 분쇄 후 200mesh 이하의 것을 취하여 데시케이터에 보관하고 다음 시료로 사용했다.

천연장석과 소성장석에 대한 각각의 화학분석과 X-선 회절도는 Table 1과 Fig. 1-a에 표시되어 있다.

2-2. 분석기기 및 분석방법

X-선 회절도는 鳥津 V-D-1 (Japan)에 의하여 분말법으로 얻었다. 측정조건은 Cu K α , 35Kv, 15mA, Fe 필터를 사용했고 Scanning은 2°/min, 스릿은 1°-1°-0.3m/m, Chart Speed는 1cm/min로 해서 측정했다.

Na⁺이온 분석을 위한 flame photometer는 Beckman 4100을 사용하고 flame은 프로판 가스를 사용했으며 표준용액으로 Na⁺이온농도를 보정하고 영점조정은 증류수를 흡입시간은 60~90sec/5ml로 했다.

원료와 시료의 화학분석은 KS-13120에 준하였다.

2-3. 실험방법

2-3-1. 제올라이트의 합성

하소한 소다장석 10g, 수산화나트륨 2.7g, 증류

Table 1. Chemical composition of feldspar and zeolite P.

components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss	H ₂ O
feldspar	67.53	20.21	0.16	0.8	0.16	0.32	9.58	0.78	
zeolite P	54.4	17.4	-	-	-	-	10.6	-	17.5

수 28.8ml를 250ml 용기에서 혼합후 100°C에서 3, 6, 9, 10, 12시간 각각 반응시키고 반응생성물은 pH가 9~10[11, 12] 될때까지 수세하고 105°C에서 건조후 포화 염화암모늄용액을 넣은 데시케이터에 보관하여 다른 실험에 사용했다.

2-3-2. 이온교환실험

앞에서 합성한 제올라이트를 1N 염화나트륨용액에 2시간씩 4회 담지 시킨 후 이온교환에 사용하기 위해 다시 건조시켜 포화 염화암모늄용액을 넣은 데시케이터에 보관하여 다른 실험에 사용했다. 이 시료 25~400mg을 각각 0.1N의 질산칼륨, 질산암모늄, 질산리튬 또는 질산은 수용액 5.5ml와 함께 20ml 용기에 넣어 밀봉 시킨 후 25°C의 항온조에서 이온교환시켜 분리한다.

이온교환의 정도는 이온교환후 용액중에 있는 Na^+ 를 정량하여 결정했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제올라이트 P의 합성

본 실험에서 합성한 제올라이트의 X-선 회절도가 Fig. 1-C에 주어졌으며 ASTM card No. 12-214와 비교하여 제올라이트 P임을 확인했다. 이 결과가 Table 2에 주어졌으며 격자배열은 (110), (200), (211), ...면 순으로 체심입방정[13]임을 확인했고 또한 단위세포길이는 9.96\AA 으로 보문과 거의 일치함을 알았다[14].

천연소다장석을 800°C에서 8시간 소성시킨 결과가 Fig. 1-b에 나타나 있다. 이 하소한 천연장석과 조성비가 비슷한 성분인 제올라이트 합성방법에 따라 합성을 시도했으나 그 결과는 제올라이트 P가

Table 2. Indexing a powder pattern.

$2\theta(^{\circ})$	I	d_{obs}	$(a/d)^2$	hkl	$a_{\text{calc.}}$ (\AA°)	$d_{\text{calc.}}$ (\AA°)
12.5	85	7.08	2	110	10.01	7.04
17.8	62	4.98	4.03	200	9.96	4.98
21.8	85	4.07	6.04	211	9.97	4.07
22.0	90	4.04	6.12	211	9.90	4.07
28.2	96	3.16	10.01	310	9.90	3.15
31.2	38	2.86	12.23	222	9.91	2.88
33.5	79	2.67	14.03	321	9.99	2.66

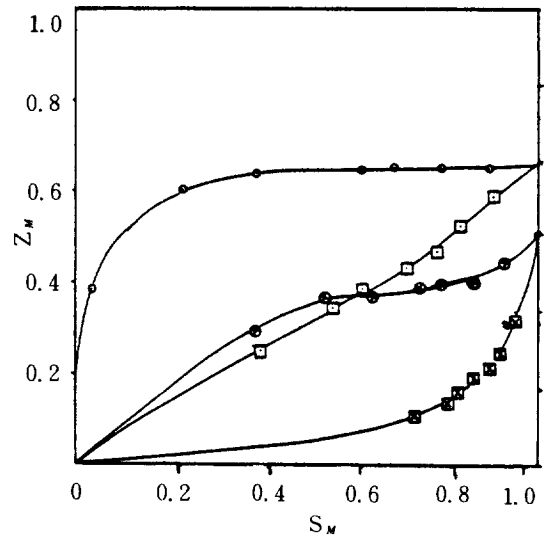


Fig. 2. The ion exchange isotherm for the M^+ -zeolite P system at 0.1 total normality and 25°C.

-○- : Ag, -□- : K, -⊗- : NH_4 ,
-◇- : Li.

합성되었다. 수산화나트륨과 H_2O 는 생성시키려는 제올라이트의 이론량보다 2배를 가하여 합성하였다.

제올라이트 A, 제올라이트 S와 Sodalite hydrate

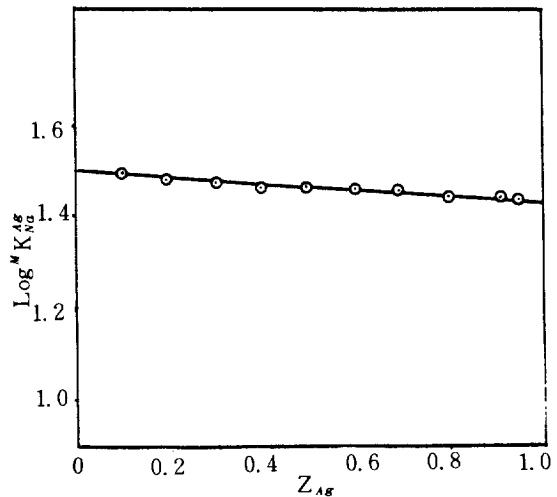


Fig. 3. The rational selectivity coefficient for the Ag-zeolite P system at 0.1 total normality and 25°C as a function of zeolite composition ($fn=1$).

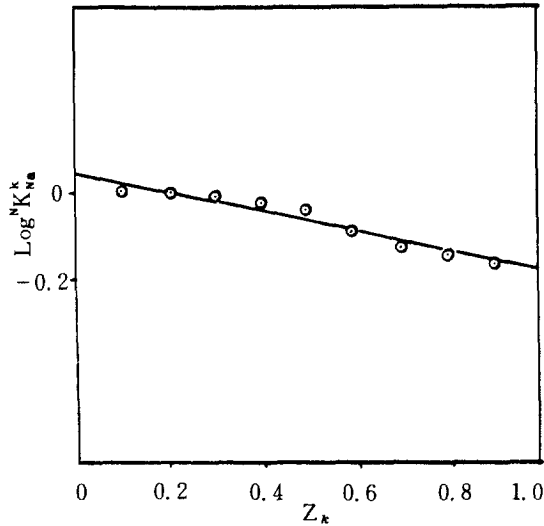


Fig. 4. The rational selectivity coefficient for the Ag-zeolite P system at 0.1 total normality and 25°C as a function of zeolite composition ($fn=1$).

는 Fig. 1-c로 부터 거의 생성되지 않았다.

3-2. 일가 양이온교환성

25°C, 0.1N에서 10시간 반응시켜 합성한 제올라이트 P와 Ag^+ , K^+ , NH_4^+ 및 Li^+ 이온의 이온교환 등온선이 Fig. 2에 그려져 있다.

이들 이온의 크기 순서는 $K^+ > Ag^+ > Li^+$ 인데 이온교환등온선에 의한 이온교환성의 순서는 $Ag^+ > K^+ > NH_4^+ > Li^+$ 이온이다. 이온들의 직경의 크기에 따라 이온교환성의 순서가 결정되지 않는 것은 각 이온의 수화직경 및 물리적, 화학적 특성에 따라 결정되기 때문이다.

이 제올라이트 P의 선택성을 분리계수(α)를 이용하면 $S_M=0.6$ 이하에서는 $\alpha_{Na}^{Ag} > 1$, $\alpha_{Na}^{K} < 0.4$, $\alpha_{Na}^{NH_4} < 0.4$, $\alpha_{Na}^{Li} < 0.1$ 이며 선택성은 $Ag^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Li^+$ 이온의 순서이고 $S_M=0.6$ 이상에서는 $\alpha_{Na}^{Ag} < 1$, $\alpha_{Na}^{K} < 0.4$, $\alpha_{Na}^{NH_4} < 0.4$ 와 $\alpha_{Na}^{Li} < 0.05$ 이고 선택성의 순서는 $Na^+ > Ag^+ > K^+ > NH_4^+ > Li^+$ 이온으로 나타나고 있다.

Fig. 3~6은 M^+ -제올라이트 P계에서 선택계수의 대수에 대한 Z_M 의 관계를 표시한 Kielland 프로트이다. 이 Kielland 프로트는 Ag^+ , K^+ 이온은 거

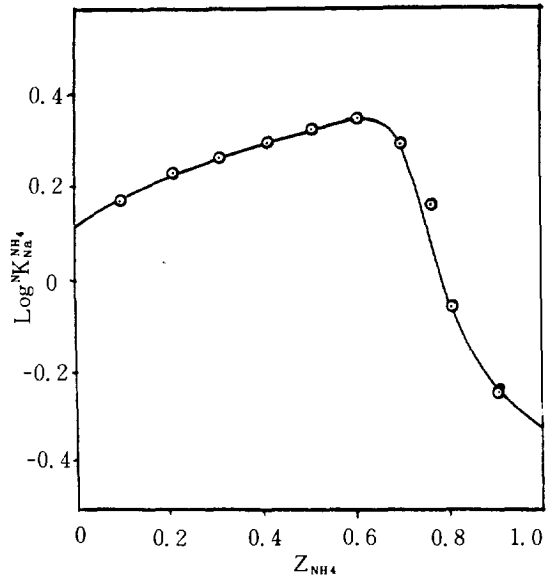


Fig. 5. The rational selectivity coefficient for the NH_4 -zeolite P system at 0.1 total normality and 25°C as a function of zeolite composition ($fn=2$).

의 직선형이고 NH_4^+ 와 Li^+ 이온은 거의 비직선형이다. 다른 보문에서 1가 양이온에 대한 K^+ 와 Li^+ 의 연구결과는 잘 일치하고 있으나 Ag^+ 와 NH_4^+ 이온에 대한 연구 결과는 없었다. Fig. 2의 이온교환 등온선에서 X_{max} 의 값이 각각 $Ag^+=0.66$, $K^+=0.66$, $NH_4^+=0.5$ 와 $Li^+=0.4$ 로 이들을 정상곡선계

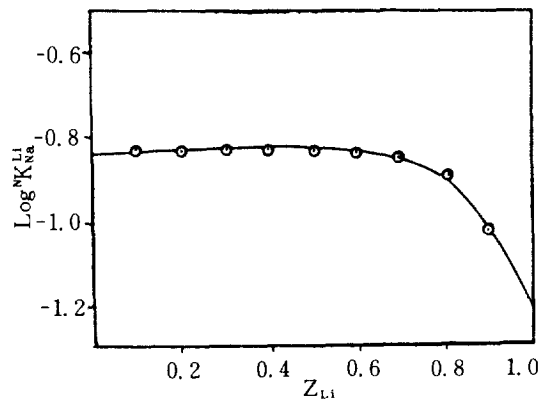


Fig. 6. The rational selectivity coefficient for the Li-zeolite system at 0.1 total normality and 25°C function of zeolite composition ($fn=2.5$).

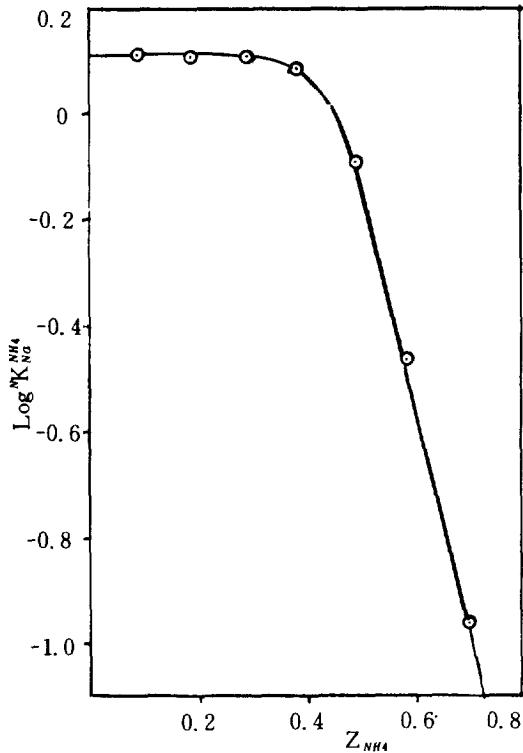


Fig. 7. The rational selectivity coefficient for the NH_4 -zeolite P system at 0.1 total normality and $25^\circ C$ as a function of zeolite composition ($fn=1.515$).

수 (f_N) 을 사용하여 각각의 X_{max} 값을 $Z_M=1$ 과 $S_M=1$ 로 외삽시켜 구한 그림이다.

Fig. 2에서 X_{max} 이 가장 큰 값을 기준으로 그린 그림이 Fig. 7과 8이다. 이들 전자와 후자의 방법을 이용하여 표준 Gibbs 자유에너지를 구했으며 이 온교환식을 다음과 같이 설정하고 이를 근거로 했다.

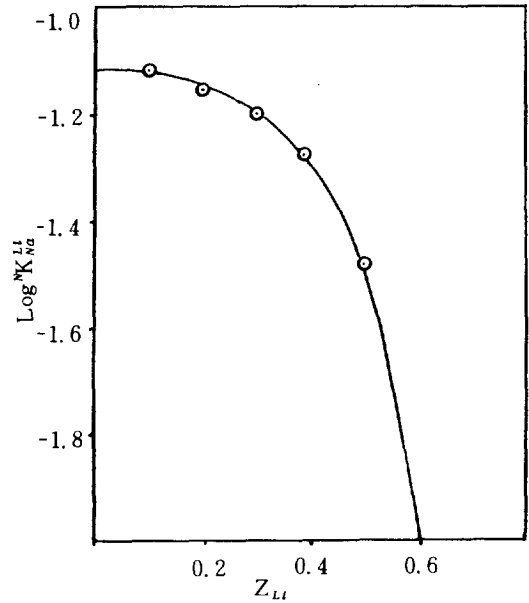
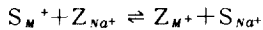


Fig. 8. The rational selectivity coefficient for the Li-zeolite P system at 0.1 total normality and $25^\circ C$ as a function of zeolite composition ($fn=1.515$).

이 반응에서 교환의 자유에너지를 Gains와 Thomas[16]의 방법을 사용하여 다음식에 의하여 계산했다.

$$\Delta G_T^0 = -2.303RT \left[\int_{z=0}^{z=1} \log^* K_{Na}^M dz + 2 \int_{z=0}^{z=1} \log \frac{(\gamma_{\pm})_{Na}}{(\gamma_{\pm})_M} dz \right]$$

$$\Delta G_{298}^0 = -1362 \int_{z=0}^{z=1} \log^* K_{Na}^M dz - 2724 \int_{z=0}^{z=1} \log \frac{(\gamma_{\pm})_{Na}}{(\gamma_{\pm})_M} dz$$

위의 식에서 첫번째항은 선택계수의 대수 대 Z_M

Table 3. Cation exchange in zeolite P.

($25^\circ C$, 0.1N)

exchange reaction	X_{max}	Log K		Log K vs Z_M type	ΔG_{298}^0 (Kcal/g eq)	
		$Z_M=0.2$	$Z_M=0.5$		a	b
$Na^+ \rightarrow Ag^+$	0.66	1.49	1.47	linear	-2.00	
$Na^+ \rightarrow K^+$	0.66	-0.03	-0.08	linear	0.11	
$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	0.5	0.23	0.33	non linear	-0.19	0.17
$Na^+ \rightarrow Li^+$	0.4	-0.85	-0.85	non linear	1.16	1.03

을 프로트하여 얻은 직선 혹은 곡선의 아래 면적을 계산 혹은 도식적으로 구한 것이며 두번째항은 Kielland[17]가 구한 값을 인용하였다.

이들의 계산값은 Table 3에 표시되어 있으며 전자(a)의 방법으로 구한 표준 Gibbs 자유에너지 값은 $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ag}^+$ 이온의 순서로 되어 있으며 후자(b)의 방법으로 구한 값은 $\text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ag}^+$ 의 순서로 되어 있음을 알았다. 표준 Gibbs 자유에너지 값의 비교를 위해서는 후자의 방법이 우수하다고 생각한다.

4. 결 론

소성장석 10g, 수산화나트륨 2.7g을 증류수 28.8 ml와 10시간 반응시켜 합성한 제올라이트 P의 결정구조는 체심입방정이고 단위세포길이는 9.96\AA 으로 다른 보문과 거의 일치함을 알았다.

일가 양이온 금속의 이온교환성, 선택성 및 표준 Gibbs 자유에너지를 구하여 얻은 결과는 다음과 같다.

각 이온들의 X_{\max} 의 값은 $\text{Ag}^+ = \text{K}^+ = 0.66$ 이고 $\text{NH}_4^+ = \text{Li}^+ = 0.5$ 이다. 이온교환성의 순서는 $\text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$ 이온으로 나타났다.

이온선택성은 용액중 금속이온의 농도분률 (S_M)이 0.6 이하일때 $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$ 의 순서이며 0.6 이상일때는 $\text{Na}^+ > \text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$ 이온의 순서임을 알았다.

본 실험에서 합성한 제올라이트 P는 완전한 제올라이트 P가 합성되지 못했거나 혹은 모든 활성점에서 모든 양이온과 전부 교환되지 않은 것으로 볼 수 있으나 여러 문헌에 의하면 전자일 경우가 크다. 또한 양이온의 종류에 따라 이온교환의 정도가 다르게 나타나고 있다.

NOMENCLATURE

f_M : Normalization factor = $\frac{1}{X_{\max}}$

ΔG : Gibbs free energy

K_{Na}^M : rational selectivity coefficient $\equiv \frac{Z_M^{A_{Na}} \cdot S_{Na}^{A_M}}{Z_{Na}^{A_M} \cdot S_M^{A_{Na}}}$

(A_M, A_{Na} are the charges of the cation M and Na)

M : Univalents cations

S_M : equivalents of exchanged cation M in solution
total equivalents of cations in the solution

X_{\max} : equivalents exchanged in zeolite
gram atoms Al in the zeolite

Z_M : equivalents of exchanged cation M in the zeolite
total equivalents of cations in the zeolite

α_{Na}^M : separation factor $\equiv \frac{Z_M \cdot S_{Na}}{Z_{Na} \cdot S_M}$

γ_{\pm} : mean molal activity coefficient

REFERENCES

1. Donald W Breck, "Zeolite Molecular Sieves," A Wiley Interscience Publication, New York, U.S.A., (1974).
2. Morey, G.W. and Ingerson, E. : Econ. Geol., **38**, 607 (1937).
3. 김면섭, 요업학회지, **14**, 7 (1977).
4. 김면섭, 대한화학회지, **17**, 53 (1973).
5. Milton, R.M. : U.S. Pat. 3, 008, 803 (1961).
6. Barrer, R.M., Bultitude, F.W., and Kerr, I.S. : J. Chem. Soc., 1521 (1959).
7. Barrer, R.M., Baynham, J.W., Bultitude, F.W. and Meier, W.M. : J. Chem. Soc., 195 (1959).
8. Ch. Baerlocher and Meier, W.M. : Z. Kristallogr., **135**, 339 (1972).
9. Barrer, R.M. and Munday, B.M. : J. Chem. Soc. A, 2909 (1971).
10. Smolka, H.G. and Schwuger, M.J. : Colloid and Polymer Sci., **256**, 270 (1978).
11. Angell, C.L. and Schaffer, P.C. : J. Phys. Chem., **69**, 3463 (1965).
12. Ward, J.W. : J. Catal., **10**, 34 (1968).
13. Carter, G.F. : "Principles of physical and chemical metallurgy," 3rd Ed., American Society for metals, Michigan, U.S.A. (1979).
14. Dent Glasser, L.S. : "Crystallography and Its Application," 3rd Ed., English Language Books Soc, Rondon, U.K., (1972).
15. Barrer, R.M. and Munday, B.M., J. Chem. Soc., 1971, A, 2909 (1971).
16. Vansant, E.F. and Uytterhoeven, J.B. : Trans. Faraday Soc., **67**, 2961 (1971).
17. Kielland, J. : J. Am. Chem. Soc., **59**, 1675 (1937).