

국산 고령토로 합성한 제올라이트 A 의 이온교환성

김 영 대, 김 면 섭
한양대학교 화학공학과
(1981년 4월 16일 접수)

The Ion-Exchange Properties of Synthetic Zeolite A from Domestic Kaolin

Yong-Dai Kim and Myun-Sup Kim
Dept. of Chem. Eng., Hanyang University
(Received April 16, 1981)

ABSTRACT

Synthetic zeolite A was prepared from domestic Hadong kaolin with sodium hydroxide solution and their ion exchange isotherms of K^+ , NH_4^+ , Li^+ and Ag^+ ion were presented.

The optimum reaction conditions for synthetic zeolite A from calcinated kaolin were 2 fold excess of 2N sodium hydroxide solution, $100^\circ C$ and 8 hours. It was observed that before the crystallization of zeolite A the samples reacted with sodium hydroxide solution had rather higher ion exchange capacities than zeolite A. The $K^+ - Na^+$ and $Ag^+ - Na^+$ ion exchange isotherms were signoidal. The initial selectivity series was in the order $Ag^+ \gg K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Li^+$. Between approximately 33 and 67% replacement of sodium ions the selectivity series became $Ag^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+$ and above 67% became $Ag^+ \approx Na^+ > K^+$. Evidence were also presented to demonstrate that 8 out of 12 sodium ions per pseudo unit cell were not easily replaceable by lithium ions and 4 out of 12 not easily replaceable by ammonium ions.

1. 서 론

제올라이트가 이온교환성이 우수하다는 것은 잘 알려진 사실이다¹⁾. 제올라이트 구조 내 구멍의 크기는 대개 수화된 일원자이온의 크기 정도로 제올라이트와 수화된 일원자이온의 종류에 따라 제올라이트 구조 내 구멍이 수화된 일원자이온의 크기보다 더 클 때도 있고 더 작을 때도 있다²⁾. 또한 이온교환성은 양이온의 결합 Gibbs 자유에너지에도 관계된다. 따라서 제올라이트의 이온교환 선택성은 다양하다. 예를들면 clinoptilolite, phillipsite, erionite 등의 선택성은 $Ca > K > Na$ 의 순서이다.

제올라이트 A는 3차원망상구멍이 서로 연결된 구조를 가지고 있으며 양이온은 망상구멍 중에 놓여 있으므로³⁾ 용머있는 물질이다. 이 구멍에는 사면체의 8원

환으로된 큰 창과 6원환과 4원환으로 된 작은 창이 있다. 큰 창은 직경은 약 400 pm으로 수화되지 않은 일원자양이온의 크기 정도이다⁴⁾. 따라서 제올라이트 A 중에서의 일가양이온의 이온교환반응은 구조의 결정이나 용도면에서⁵⁾ 많이 연구되어 있다.

그러나 제올라이트가 합성될 때 중간과정에 있는 물질들에 대한 양이온교환성에 관한 연구는 발표된 바 없다. 제올라이트 결정이 완성되기 전의 과정에 있는 물질의 양이온교환성의 연구는 제올라이트 합성기구의 구멍등의 연구에 중요하리라 생각된다.

전보에서는⁶⁾ 우리나라 경남하동산의 고령토를 수산화나트륨용액으로 반응하면 제올라이트 A가 합성됨을 보고하였다. 이와같이 합성한 제올라이트 A의 구조를 정확히 파악하기 위한 연구 중의 하나가 이 본문에서는 일가양이온의 교환성을 조사하여 그의 선택성과

구조에 관하여 검토하였으며, 한편 제올라이트A의 생성기구를 알기위한 일환으로 고령토로부터 제올라이트A가 합성되는 중간과정 물질의 일가양이온의 교환성도 조사연구하여 그 결과를 보고한다.

2. 실험

원료. 경남 하동산의 담홍색 고령토를 원료로 사용하였다. 이것은 주로 할토사이트로 되어 있으며, 약간의 석영을 함유하고 있다¹⁰⁾. 이의 X-선회절그림은 Fig. 1의 a이며 화학적 조성은 Table 1에 표시하였다.

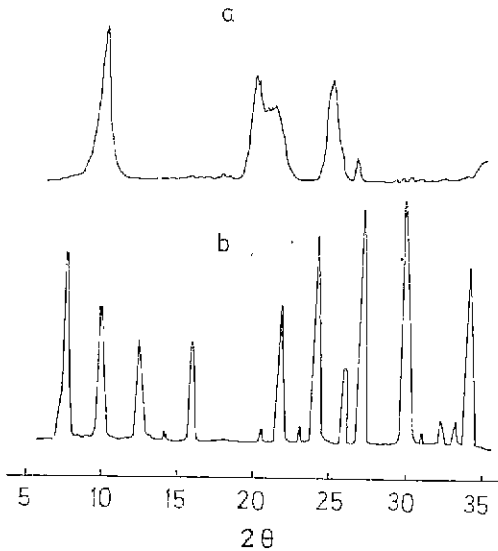
이 고령토를 수비, 건조한 후 자기전 potmill 로 분쇄하여 200 mesh 체 통과분을 사용하였다.

이 분말고령토의 하소는 700°C에서 4시간 행하였다¹¹⁾.

제올라이트의 합성. 고령토 또는 하소고령토 50g와 0.5~4N 수산화나트륨수용액 200~1200cc를 온도계,

Table 1. Chemical analyses of Hadong Kaolin and synthetic zeolite A

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	Ig. los (%)
Kaolin	43.0	7.3	3.2	1.5	1.1	1.0	12.2
Zeolite	33.0	27.5	0.1	0.1	0.0	16.7	22.7



a: Hadong kaolin
b: Synthetic A zeolite

Fig. 1. X-ray diffraction patterns.

환류냉각기 및 1분간에 60회전의 속도를 가진 교반기를 단 2000cc의 삼구플라스크에 넣어 25~100°C에서 1~32시간 반응시켰다. 반응 후 여과하여 침전물은 제액의 pH가 7~7.5될 때까지 증류수로 수채하였다. 이 침전물은 100°C로 유지된 건조기에 넣어 건조한 다음 일정한 습도를 유지하게 하기 위하여 프화염 화암모늄수용액을 넣어 25°C에서 1주야 이상 보관하였다. 이 시료를 이온교환실험에 사용할 때에는 1.0N 염화나트륨에 2시간씩 4회 담구고 원심분리 후 다시 포화암모늄수용액이 든 비스케이이트에서 25°C, 1주야 이상 보관한 후 사용하였다.

이온교환실험. 시료를 0.025~4.400g의 범위에서 일정량 칭량하여 0.1N의 질산칼륨, 질산암모늄, 질산리튬 또는 질산은수용액 5.5cc와 함께 10cc 폴리에틸렌 병에 넣어 25°C로 유지한 항온조 중에서 1분간에 60회 진동하는 진동기로 24시간 진동한 후 원심분리하여 침전과 용액을 분리하였다. 침전 중의 Na⁺, K⁺, Li 또는 Ag⁺ 이온을 1N 질산으로 추출한 후 추출액과 위에서 원심분리된 용액 중의 양이온을 정량하였다. 나트륨 이온농도와 칼륨이온농도는 flame photometer (Beckman 계)로 정량하였고 암모늄이온농도는 Nessler 시약에 의한 발색으로 비색계(Bausch and Lomb 계 Spectronic 20)에 의해 정량하였고 은이온농도는 질명반포화수용액을 지시약으로 사용하여 티오시안산칼륨수용액으로 적정하여 정량하였고 리튬이온농도는 푸루올화암모늄수용액에 의한 적정으로 이온분석기 (orion Research 계 microprocessor ionalyzer 901)에 의하여 정량하였다. 그러나 고체 중의 암모늄이온의 양은 이온교환반응 전후의 용액 중의 암모늄이온농도로 부터 환산하여 구하였다. X-선회절분석에 의하여 이온교환반응 후에도 결정에는 변화가 없음을 알았다.

X-선회절분석. X-선회절그림은 일본 島津계 VD-1 X-선회절기로 얻었다¹²⁾.

시약 및 화학적분석. 수산화나트륨은 日本 關東化學 제 1급, 질산은은 美國 Mallinckrodt Chemical Co 제 1급, 질산리튬은 日本 林會社 제 1급, 기타 시약은 日本 和光계 1급을 사용하였으며, 증류수는 2차 증류한 것을 사용하였다.

시료의 화학성분 분석은 KSL-3120에 준하였다.

3. 결과 및 고찰

제올라이트 합성. 경남 하동산의 담홍색 고령토 또는 이 고령토를 700°C에서 4시간 하소한 것을 2N 수산화나트륨수용액으로 100°C에서 반응하여 얻은 생성물의 X-선회절그림으로부터 얻은 결과를 Fig. 2에 표

시하였다. Fig. 2에서 세로축의 X선회절피이크면적은 Linde molecular sieve 4A 제올라이트의 X선회절피이크면적을 100으로 잡고 표시한 비교치이다. 제올라이트 A의 X선회절피이크면적은 제올라이트 A의 특성 피이크인 $d=12.3, 8.71$ 및 $2.99(\text{\AA})$ 의 면적의 평균값이다. 그러나 hydroxysodalite의 X선회절피이크면적은 hydroxysodalite의 특성 피이크인 $d=3.63, 6.28$ 및 $2.56(\text{\AA})$ 의 면적의 평균값을 임의의 수치로 표시하였다. Fig. 2에서 보면 하소하지 않은 고령토를 수산화나트륨수용액으로 반응하면 제올라이트 A가 생성되나 반응시간이 길어지면 제올라이트 A의 생성량이 오히려 감소하고 hydroxysodalite의 생성량이 증가한다. 그러나 하소한 고령토를 반응할 경우에는 반응시간이 길어질 수록 제올라이트 A의 생성량이 많아지며 제올라이트 A의 생성 속도도 하소하지 않은 고령토를 반응시킬 때 보다 빨라졌음을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 하소한 고령토를 반응시킬 경우에는 하소하지 않은 고령토를 반응시킬 경우에는 달리 hydroxysodalite의 생성은 본 실험의 범위내에서는 찾아 볼 수 없었다. Fig. 2에서 하소한 고령토를 반응할 경우에 4시간 반응과 8시간 반응에서

거의 같은 양의 제올라이트 A가 생성됨을 알 수 있다. 하소한 고령토로부터 제올라이트 A를 얻기 위한 최적조건을 구하기 위하여 먼저 반응온도의 영향에 대한 제올라이트 A의 생성효과를 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 3은 하소한 고령토 50g에 2N 수산화나트륨수용액 500cc를 가하여 8시간 반응시킨 결과이다. Howell¹²⁾에 의하면 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ 가 반응최적온도로 되어 있으나 본 실험에서는 100°C 가 반응에 더 적당함을 알았다. 100°C 이상에서의 실험은 장치의 문제 때문에 시도하지 못하였다.

하소고령토를 수산화나트륨수용액으로 반응시켜 제올라이트 A를 합성할 때 고령토 시료중의 알루미늄의 당량과 수산화나트륨수용액 중의 나트륨당량의 비가 제올라이트 A의 생성에 미치는 영향을 알기 위한 실험결과를 Fig. 4에 표시하였다. Fig. 4에 의하여 나트륨과 알루미늄의 당량비를 2 이상으로 하여야 함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 수산화나트륨의 농도가 제올라이트 A의 생성에 미치는 영향을 알기 위한 실험결과로 2N 이상의 농도가 적합함을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 하소한 고령토를 수산화나트륨수용액으로 반응하여 제올라이트 A를 얻기 위한 최적 반응조건은 2N 수산화나트륨으로 나트륨과 알루미늄의 당량비를 2가 되게 하여 100°C 에서 8시간 반응시키

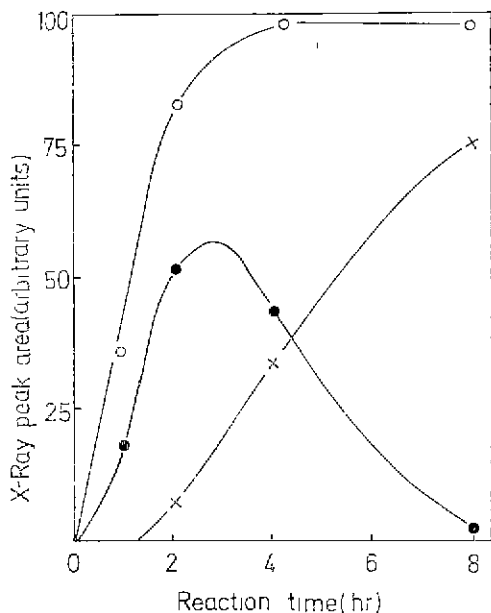


Fig. 2. Relationship of X-ray peak area and reaction time of kaolin treated with 2N sodium hydroxide solution at 100°C for 8 hours,
 ○ : Zeolite A from calcinated kaolin
 ● : Zeolite A from kaolin
 × : Hydroxysodalite from kaolin

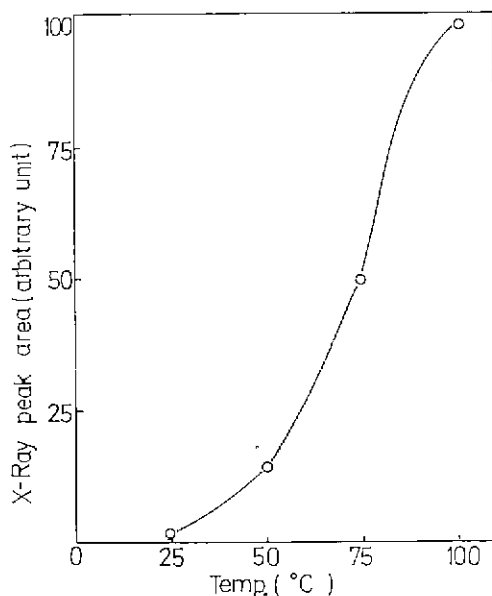


Fig. 3. Relationship of X-ray peak area and reaction temperature of calcinated kaolin treated with 2N sodium hydroxide solution for 8 hours.

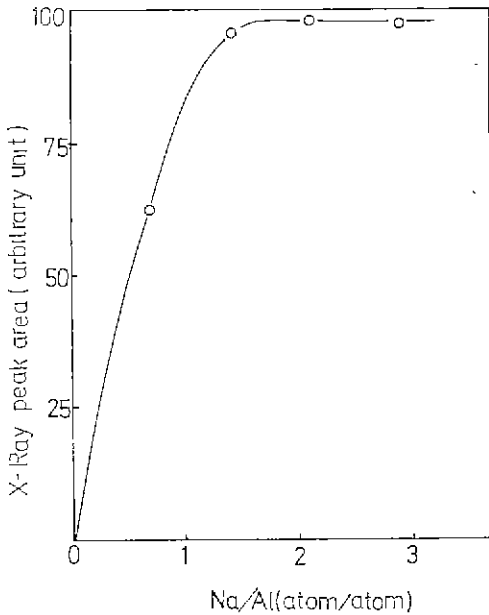


Fig. 4. Relationship of X-ray peak area and atomic ratio of sodium in 2N hydroxide solution and aluminum in calcinated kaolin.

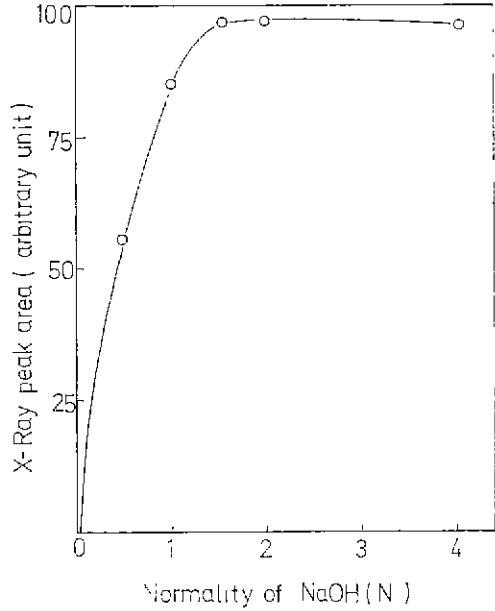


Fig. 5. Relationship of X-ray peak area and normality of sodium hydroxide solution in reacted with calcinated kaolin at 100°C for 8 hours.

는 것임을 알았다. 이 조건으로 합성한 제올라이트 A의 X선회절 그림은 Fig. 1의 b와 같으며 X선회절분석결과 제올라이트 A와 같음을 알았다. 또한 이 제올라이트 A의 화학조성은 Table. 1에 표시하였는데 Si : Al : Na : H₂O의 몰비는 1.02 : 1 : 1 : 2.3으로 제올라이트의 의단위격자의 분자식을 Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈ · 27H₂O로 할 때의 Si : Al : Na : H₂O의 몰비 1 : 1 : 1 : 2.25와 거의 일치함을 알았다.

일가양이온교환성. 제올라이트 A를 합성하기 위하여 정한 시간 동안 반응시킨 하소고령토 일정량에 0.1N 질산칼륨수용액 5.5cc를 가하여 K⁺ 이온과 Na⁺ 이온의 이온교환실험을 한 결과로 부터 하소고령토를 수산화나트륨수용액으로 반응시킬 때의 반응시간에 다른 이온교환성의 효과를 알기 위해 표시한 그림이 Fig. 6이다. 이 그림에서 세로축은 이온교환되어 수용액 중에 존재하는 Na⁺ 이온의 농도를 표시하고 가로축은 하소고령토를 2N 수산화나트륨수용액으로 반응시킨 반응시간을 표시하며 그림 중의 숫자는 이온교환 실험에서 0.1N 질산칼륨수용액 5.5cc에 가한 교체시료의 질량을 표시한다. 같은 방법으로 표시한 NH₄⁺, Li⁺ 및 Ag⁺의 이온교환 실험결과는 Fig. 7, 8, 9와 같다.

Fig. 6, 7, 8, 9에서 공통적인 점은 하소고령토의 수산화나트륨수용액과의 반응시간 2시간 까지는 반응시간

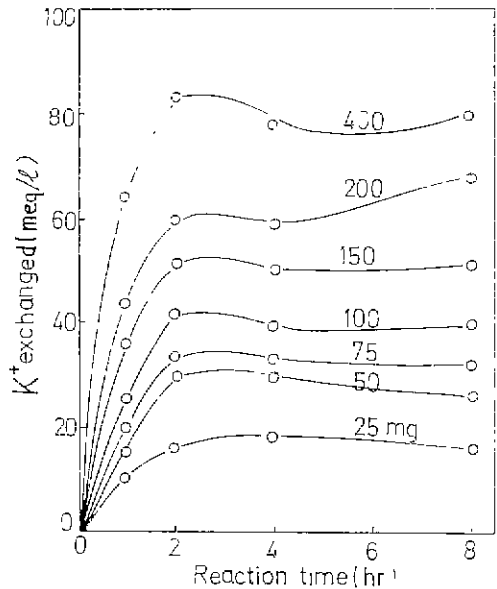


Fig. 6. The K⁺ ion exchange properties with the reaction time in 5.5cc of 0.1N potassium nitrate solution at 25°C of the described amount of the samples which were reacted with 2N sodium hydroxide solution at 100°C

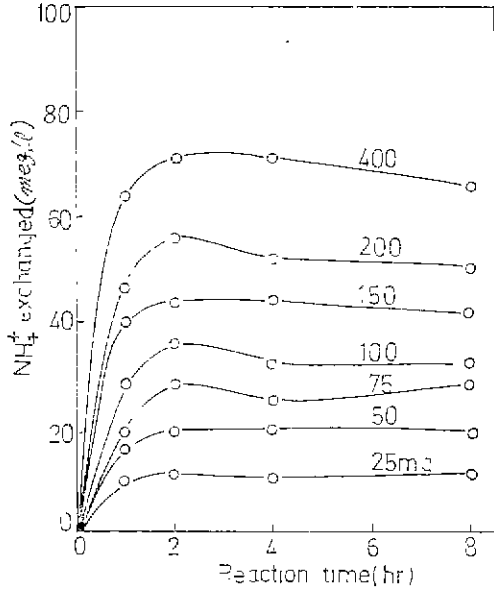


Fig. 7. The NH_4^+ ion exchange properties with the reaction time in 5.5cc of 0.1N ammonium nitrate solution at 25°C of the described amount of the samples which were reacted with 2N sodium hydroxide solution at 100°C

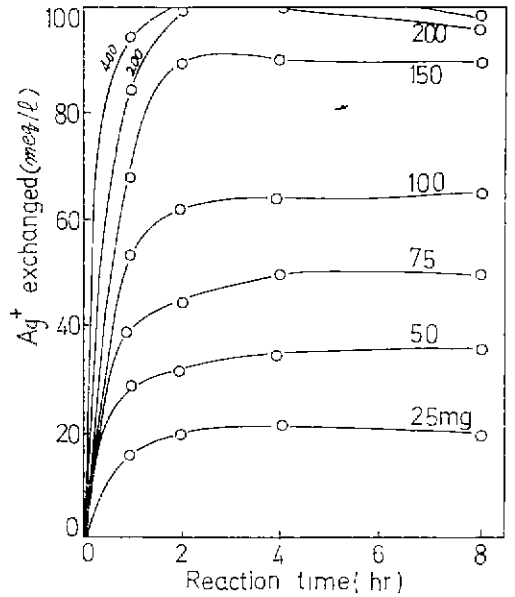


Fig. 9. The Ag^+ ion exchange properties with the reaction time in 5.5cc of 0.1N silver nitrate solution at 25°C of the described amount of the samples which were reacted with 2N sodium hydroxide solution at 100°C

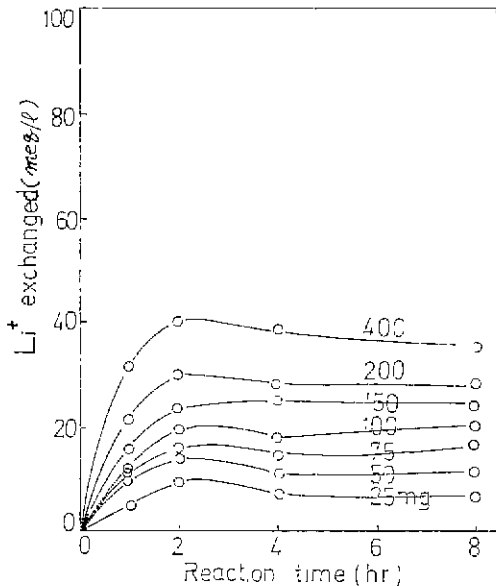
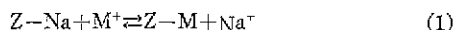


Fig. 8. The Li^+ ion exchange properties with the reaction time in 5.5cc of 0.1N lithium nitrate solution at 25°C of the described amount of the samples which were reacted with 2N sodium hydroxide solution at 100°C

이 길어짐에 따라 이온교환성도 증가하나 2시간 이상 반응시간이 길어지면 오히려 이온교환성이 감소하는 경향이 있다. 즉 1시간 반응과 2시간 반응에서는 Fig. 2에서의 제올라이트 A의 결정량에 비하여 각 이온이 모두 이온교환성이 비교적 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 하소코령토를 수산화나트륨수용액으로 반응시킬 때 제올라이트 A의 결정이 완성되기 전에 먼저 알루미늄의 배위가 달라짐을 알 수 있다. 즉 알루미늄의 배위가 코령토의 알루미늄 총상구조 중의 팔면체의 중심에 알루미늄원자가 놓이고 팔면체의 꼭지점에 산소가 놓이는 구조에서 사면체의 중심에 알루미늄원자가 놓이고 사면체의 꼭지점에 산소원자가 놓여지는 구조가 되면서 Na^+ 이온이 부족되는 양전하를 보충하기 위하여 존재하는 구조가 되는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 이 Na^+ 가 이온교환성을 나타내는 것이라 생각된다.

0.1N 수용액 5.5cc 중의 Li^+ , K^+ , NH_4^+ 및 Ag^+ 의 각 이온의 양과 100mg 중의 8시간 반응시켜 합성한 제올라이트 A 중의 Na^+ 이온의 양이 당량에 해당하므로 이때의 실험결과로부터 구한 이온교환능(이온교환 $\text{meq}/100\text{g}$ 시료)를 Table 2에 표시하였다. 이 표로

부터 이온교환능의 순서는 $Ag^+ > K^+ > NH_4^+ > Li^+$ 임을 알 수 있다. Li^+ 이온의 이온교환능이 작은 것은 Gibbs의 자유에너지에 관계되며 한편 Li^+ 이온의 크기는 60pm 이나 수화된 Li^+ 이온의 크기는 약 600 pm¹³⁾로 제올라이트의 8원환의 큰 창 크기의 크기인 400pm⁴⁾보다 크기 때문이다. 그러나 수화된 NH_4^+ 이온과 Ag^+ 이온의 크기는 약 250pm 이므로 제올라이트A의 큰 창 크기의 크기보다 작아 제올라이트A 중의 구멍층을 자유롭게 드나들 수 있다. 이온교환능의 순서가 $Ag^+ > K^+ > Na^+$ 인 것은



의 반응의 표준 Gibbs 자유에너지 (ΔG_{298}°)에 기인할 것이다. 따라서 이 Gibbs 자유에너지를 다음에 구해보았다. (1)식에서 M 또는 M^+ 은 각 양이온을 표시하며 $Z-Na$ 및 $Z-M$ 은 제올라이트A 중의 Na^+ 또는 M^+ 이온을 말하며 앞으로 사용할 기호 Z_{Na} 및 Z_M 은 이온교환반응에서 제올라이트A 중의 Na^+ 이온 및 K^+ , NH_4^+ , Li^+ , 또는 Ag^+ 이온의 양이온당량분율을 표시한다.

Table 2. Ion exchange capacity and standard Gibbs free energy (ΔG_{298}°)

Ion	K^+	NH_4^+	Li^+	Ag^+
Ion exchange capacity (meq/100g)	220	180	110	360
ΔG_{298}° (J/eq. of zeolite)	1,500	2,100	3,100	4,100

이온교환등온선. 하소고령토를 과량의 2N 수산화나트륨 수용액으로 100°C에서 8시간 반응시켜 얻은 제올라이트A의 25°C. 0.1 전노르말농도에서의 K^+-Na^+ , $NH_4^+-Na^+$, Li^+-Na^+ 및 Ag^+-Na^+ 의 이온교환등온선을 Fig. 10에 표시하였다. 그림 중 S_{Na} 및 S_M 은 이온교환용액 중의 Na^+ 및 K^+ , NH_4^+ , Li^+ 또는 Ag^+ 이온의 양이온당량분율을 나타낸다. 각 등온선으로부터 이온교환선택성은 $Ag^+ > K^+ > NH_4^+ > Li^+$ 임을 알 수 있다. 더 자세히 검토하던 제올라이트A 중의 Na^+ 이온의 약 33%교환까지의 이온교환선택성은 $Ag^+ \gg K^+ \approx Na^+ > NH_4^+$ 이며 약 33%이상 67%까지의 교환에서는 $Ag^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+$ 이고 약 67%이상의 교환에서는 $Ag^+ \approx Na^+ > K^+$ 임을 알 수 있다. Li^+ 이온의 이온교환은 약 33%이상에서는 용이하지 않음을 알 수 있다. 그 이유는 Li^+ 의 수화이온의 크기가 약 600pm¹³⁾로 제올라이트의 큰 창 크기의 크기보다 크기 때문에 제올라이트의 구멍 속으로 자유롭게 드나들 수 없기 때문임은 전에 언급한 바와 같다. 이 33% 이온교환은 제올라이트

의 의단위격자 중의 12개의 Na^+ 이온 중의 4개에 해당하는 Na^+ 이온의 이온교환에 해당하며 이 4개의 Na^+ 이온은 제올라이트A 구조 중에서 비극제화되어 있는 수화된 Na^+ 이온이라는 사실과⁶⁾ 잘 일치한다. K^+-Na^+ 이온교환등온선이 S자 모양을 하고 있는 것도 이 이유 때문이다. Ag^+-Na^+ 이온교환등온선이 S자 모양을 하고 있고 약 66%이온교환에서 기울기가 거의 0인 직선으로 되어 있고 NH_4^+ 이온은 약 66%이상의 교환이 없는 것은 다음과 같은 이유라고 생각된다. 제올라이트A 중의 Na^+ 이온 12개 중 비극제화된 4개를 제외한 나머지 8개는 제올라이트A의 의단위격자 중에 8개 있는 사면체의 6원환 중심에 하나씩 놓여 있어 산소원자를 통하여 표면에 결합되어 있다⁵⁾. 이 8개의 Na^+ 이온은 할개의 임랑체의 8개의 꼭지점에 위치하고 있다고 볼 수 있으므로 이 중 하나 건너 Na^+ 이온이 Ag^+ 또는 NH_4^+ 이온과 이온교환 되었다면 Ag^+ 이온은 143pm 이고 NH_4^+ 이온은 170pm로 비교적 크므로 입체적인 효과 때문에 NH_4^+ 이온의 66%이상 이온교환표준 Gibbs 자유에너지는 비교적 크고 Ag^+ 이온의 그 값도 비교적 커지기 때문이라 생각된다.

이온교환표준 Gibbs 자유에너지. Gaines와 Thomas의 방법에¹⁴⁾ 의하여 (1)식의 이온교환표준 Gibbs 자유에너지를 계산하였다. 물의 활동도의 변화와 염흡수효과를 무시한 다음식을 사용하였다.

$$\Delta^\circ G_{298} = -(298)R \int_{Z_M=0}^{Z_M=1} \ln K_M \frac{(\gamma_{\pm})_{Na}^{Z_M}}{(\gamma_{\pm})_M} dZ_M \quad (2)$$

이 식에서 K_M 은 (1)식의 선택계수로 다음 식에 의하여 구하였다.

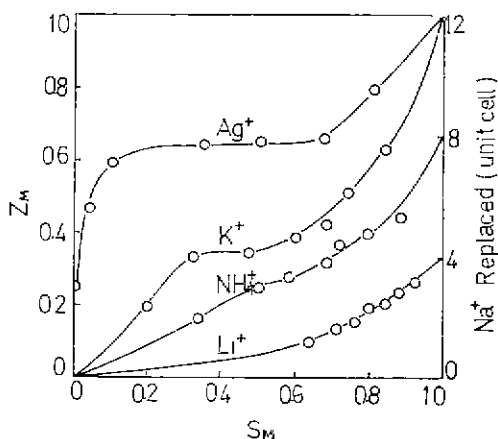


Fig. 10. Ion exchange isotherms in synthetic zeolite A at 25°C and 0.1N total normality.

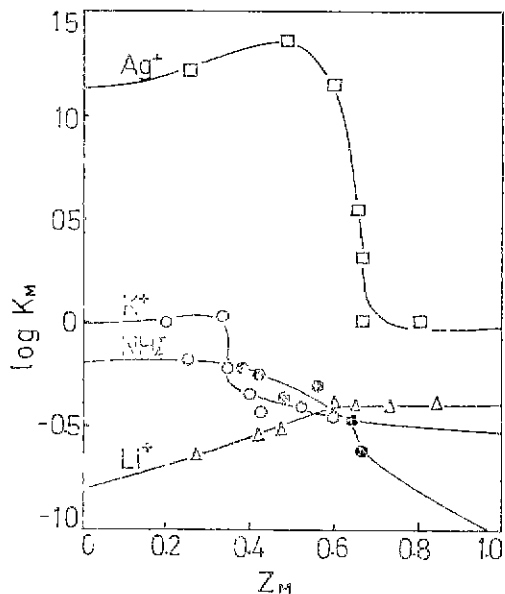


Fig. 11. Plots of rational selectivity coefficients as a function of zeolite composition at 25°C and 0.1N total normality.

$$K_M = \frac{Z_M \cdot S_{N_2}}{S_M \cdot Z_{Na}} \quad (3)$$

γ_{\pm} 는 평균활동도 계수이다. 평균활동도 계수의 비는 Kielland¹³⁾가 구한 값에 의하여 계산하였다. Fig. 11은 Z_M 와 $\log K_M$ 의 관계를 그린 그림으로 세로축의 $\log K_M$ 의 값은 이온교환이 가능한 양이온의 당량에 대한 이온교환한 각 양이온의 당량의 비로 부터 계산에 의하여 구한 값이다. 따라서 특히 NH_4^+ 이온의 이온교환에서는 제올라이트 A 중의 66.7%가 이온교환이 가능하다고 하고 Li^+ 이온의 이온교환에서는 제올라이트 A 중의 33.3%가 이온교환이 가능하다고 하고 $\log K_{NH_4^+}$ 와 $\log K_{Li^+}$ 의 값을 구하였다. 이와같이 구한 이온교환표준 Gibbs 자유에너지의 값은 Table. 2와 같다. 이 값들로 부터 이온교환표준 Gibbs 자유에너지의 순서는 이온교환선택성의 역순인 $Li^+ > NH_4^+ > K^+ > Ag^+$ 임을 알 수 있다.

4. 결 론

경남 하동산의 담홍색 고령토를 수산화나트륨수용액으로 반응시켜 제올라이트 A를 합성하여 이의 K^+ , NH_4^+ , Li^+ 및 Ag^+ 의 이온교환실험을 행하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) 고령토를 하소하여 반응시키면 제올라이트 A가 하소되지 않을 때 보다 빨리 생기며 본 실험의 범위 내에서는 hydroxysodalite도 생기지 않으며 제올라이트

A의 최적반응조건은 하소고령토에 2N 수산화나트륨을 2배 과량으로 가하여 100°C에서 8시간 반응시키는 것임을 알았다.

(2) 제올라이트 A의 결정이 완성되기 전에 알루미늄은 고령토의 층상구조에서 사면체의 중심에 알루미늄 원자가 놓이고 사면체의 꼭지점에 4개의 산소원자가 놓이는 구조로 되고 양하질을 보충하기 위하여 Na^+ 이온이 결합되는 구조로 변하여 이온교환성이 생김을 알았다.

(3) $K^+ - Na^+$ 과 $Ag^+ - Na^+$ 이온교환등온성은 S자형이며 초기 이온교환 선택성은 $Ag^+ \gg K^+ \sim Na^+ > NH_4^+ > Li^+$ 이고 약 33%내지 67%사이의 이온교환에서는 $Ag^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+$ 이며 약 67%이상에서는 $Ag^+ \approx Na^+ > K^+$ 이고 제올라이트 A의 의단위격자 중의 12개의 나트륨이온 중 8개는 리튬이온에 의하여 교환되지 않으며 4개는 암모늄이온에 의하여 교환되지 않음을 알았다.

인 용 문 헌

1. R. M. Barrer and J. Klinowski, "Influence of framework change density on ion exchange properties of zeolites", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **68**, 1956(1972).
2. R. K. G. Theng, E. Vansant and J. B. Uytterhoeven, "Ion exchange on synthetic zeolites I. Ammonium and some of its alkyl derivatives in Linde X and Y", *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3370(1968).
3. L. L. Ames, Jr., "Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations", *Am. Mineralogist*, **49**, 1099 (1964).
4. L. Broussard and D. P. Shoemaker, "The structures of synthetic molecular sieves". *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1041 (1960).
5. T. B. Beed and D. W. Breck, "Crystalline zeolites II. Crystal structure of synthetic zeolite. Type A". *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
6. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, V. B. Reed and T. L. Thomas, "Crystalline zeolites I. The properties of a new synthetic zeolite. Type A", *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
7. H. Takahashi, "synthesis of molecular sieve zeolite", *Seisankenkyu (Japan)*, **19**, 163 (1967).
8. 권이열, 김면섭, "하동고령토의 Sodium hydroxide 용액처리에 의한 결정의 변화", *대한화학회지*, **16**, 249(1972).

9. 정우창, 권이열, 김면섭, "하동 kaolin으로 부터의 zeolite 합성반응속도", 화학공학, 15, 101 (1977).
10. 이종근, 이병하, 김성일, "국산 kaolin의 계절에 관한 연구", 요업학회지, 14, 82(1977).
11. 맹중계, 김철주, 신명식, "고령토로부터 알루미늄 추출에 관한 연구" *ibid.*, 17, 35 (1980).
12. P.A. Hawell, U.S. Pat. 3, 114, 603 (1963).
13. J. Kielland, "Individual activity coefficients of cation in aqueous solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1675 (1937).
14. G.L. Gaines and H.C. Thomas, "Absorption studies on clay minerals II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption", *J. Chem. Phys.*, 21, 714 (1953).