

天然 Zeolite의 粒徑別 水蒸氣 吸着量과 比表面積 計算上的 問題點

姜 信 正 · 崔 炅

慶北大學校 農科大學 農化學科

Water Vapor Retention and Specific Surface Area of Fractionated Natural Zeolite

Shin-Jyung Kang and Jyung Choi

Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Taegu, Korea

Abstract

Natural zeolite rock of which dominant clay minerals were mordenite and clinoptilolite was collected from Wolsung, Kyungpook province. It was pulverized and sieved into four fractions of 1~0.5, 0.5~0.25, 0.25~0.1, and <0.1mm. The specific surface areas of its four fractions were determined by H₂O and EGME. The specific surface area of zeolite was slightly affected according to species of measuring material, but was scarcely affected by partical size, nor increased by pulverizing. The surface area of zeolite was calculated from geometric structure of mordenite and it was compared with the specific surface area calculated from maximum numbers of H₂O which could be adsorbed on mordenite. On the basis of that result, the specific area measured from zeolite was estimated to be a part of surface area calculated from it. Accordingly, it was suggested that a new method should be developed for the determination of an exact surface area of zeolite.

緒 論

天然 zeolite는 주로 變質된 安山岩이나 玄武岩의 孔隙에서 產出되는 3次元의 網狀構造의 含水 Alumino-silicate 鑛物¹⁾로서 外國에서는 오래전부터 關心의 對象이 되어 왔다.^{2,3)}

天然 zeolite는 30~40餘種이 되는 것으로 밝혀져 있으며 그 중에서 가장 많이 產出되는 鑛物로는 Mordenite, Clinoptilolite로서²⁾ Cs⁺, NH₄⁺, K⁺에 대한 選擇의 吸着能이 현저히 큰^{1,2,4,5,6)} 特異한 鑛物이다. 天然 zeolite는 製紙用充填劑, 廢水處理劑, 가스分離劑, 脫臭劑, 飼料添加劑, 乾燥劑, 土壤改良劑 등 廣範하게 利用되고 있다.^{2,3,7,8)} 우

리나라에서도 慶北 東海岸 地域에 多量の Zeolite가 埋藏되어 있으며, 天然 Zeolite의 理化學의 特性 및 利用分野에 대한 研究가 多少 報告되고 있다. 그러나, 아직도 基礎研究의 不足으로 資源이 無分別하게 쓰여지고 非效率의 利用되고 있어 貴重한 資源의 浪費가 우려된다. 따라서 天然 Zeolite를 資源化하고 效果를 提高하여 極大化하기 위해서는 그 特性이 충분히 研究調查되어야 한다.

大部分의 粘土鑛物은 粒子의 크기가 작아질수록 表面積이 커져서 陽이온 置換容量이 커진다. 그러나 姜등⁹⁾은 迎日產 Zeolite의 陽이온 置換容量은 粒徑에 影響을 받지 않음을 確認하였다.

따라서 本研究에서는 天然 Zeolite의 粒徑과 表面積의 關係를 調査하기 위하여 慶北 月城產 Zeolite 凝灰岩을 採取, 粒子의 크기를 달리하여 水蒸氣 吸着量과 比表面積을 測定하고 그 結果로부터,

1988년 1월 20일 수리

Corresponding author: S.J. Kang

Zeolite의 比表面積 測定上의 問題點을 檢討하였다

材料 및 方法

Zeolite 試料

慶北 月城産 含 Zeolite 白色凝灰岩을 風乾, 粉碎하여 1~0.5, 0.5~0.25, 0.25~0.1 및 <0.1mm 劃分으로 篩別하여 試料로 使用하였다. <0.1mm의 劃分은 그대로 使用하였고 그 외의 劃分은 粒子表面에 附着되어 있는 微粒子들을 蒸溜水로 洗滌除去한 후 風乾하여 使用하였다. <0.1mm劃分中에는 61%가 2μm 以下の 粒子였으며 이 試料의 化學의 特性은 Table 1과 같았다.

Monocationic Zeolite의 調製

0.5~0.25mm 劃分の Zeolite 約 10g씩을 遠心 分離管에 취하여 NH₄, K, Na, Ca 및 Mg의 鹽化物溶液(濃度=1N, pH=7) 各 50ml씩을 가하고 4時間 진탕하여 各이온으로 飽和시킨 後 蒸溜水로 4~5回 洗滌하였다. 이것을 透析膜에 넣고 Cl⁻이 檢出되지 않을 때까지 透析한 후 風乾하여 Monocationic Zeolite의 試料로 하였다.

鑛物組成의 同定

X-線回折分析은 CuK_α 陰極管을 使用하여 粉末法으로 測定(RIGAKU 4011 B₃) 하였다.

示差熱分析은 昇溫速度 10°C/min의 條件으로 室溫에서 1000°C까지 測定(ULVAC/SINKU RIKO DT 1500M)하였다.

熱重量分析은 試料(200mesh 以下の 粒子) 3g을 瓷材도가니에 취하여 電氣爐에 넣고 室溫에서 1000°C까지 加熱하면서 每 50°C 간격으로 熱重減量을 測定하였다. 加熱時間은 測定溫度마다 4時間씩으로 하였다.

化學分析

陽이온 置換容量 및 置換性鹽基는 姜들의 方法⁹⁾으로 測定하였다. 飽和이온으로는 NH₄⁺, 浸出이온으로는 K⁺를 使用하였다. pH는 試料 對 蒸溜水의 比率을 1:2.5로 하여 pH meter로 測定하였다.

水蒸氣吸着量의 測定

水蒸氣 吸着實驗은 江頭의 方法¹⁰⁾에 準하여 測定하였다. 試料 約 0.2g을 秤量瓶에 취하고 順次로 Na₂SO₄·10H₂O(相對濕度 0.93), NH₄Cl(0.79), Mg(NO₃)₂·6H₂O(0.52), K₂CO₃·2H₂O(0.43), CaCl₂·6H₂O(0.31), CaBr₂(0.18), LiCl(0.15)의 飽和水溶液이 들어있는 眞空 Desiccator內에 넣고 脫氣하여 平衡에 到達시킨 후 무게를 측정하여 105°C에서 24時間 乾燥했을 때의 試料重量當 水蒸氣 吸着量을 計算하였다. 水蒸氣-比表面積은 水蒸氣 吸着等溫線을 BET式에 適用하여 H₂O 單分子層 吸着量(W_m)을 求하고, 여기에 3.61m²/mg(물분자 1mg의 占有面積)을 乘하여 計算하였다.

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

여기에서 P₀: 25°C에서의 飽和水蒸氣壓, P: 25°C에서의 水蒸氣壓, W: 25°C에서의 水蒸氣 吸着量, C: BET 常數

EGME-比表面積 測定

EGME(Ethylene Glycerol Mono Ethylether)에 의한 比表面積 測定은 江頭등의 方法¹¹⁾에 準하였다. 試料 約 0.3g을 秤量瓶에 취하여 恒량이 될 때까지 105°C의 乾燥器에서 乾燥하였다. EGME 3ml를 가하여 잘 混合한 후 秤量瓶을 미리 調製한 CaCl₂-EGME solvate(2~3mm의 粒狀乾燥用 CaCl₂ 90g을 200°C에서 5時間 加熱한 뒤 冷却하지 않고

Table 1. The chemical properties of the fractionated zeolite

Particle size (mm)	pH	Exch. cations					CEC	Base satur. (%)
		Na	K	Ca	Mg	Sum		
(me/100g)								
1.00~0.50	6.0	30.3	28.4	27.0	9.5	95.2	109.7	86.8
0.50~0.25	6.0	31.0	29.1	27.0	9.4	96.5	111.0	86.9
0.25~0.10	6.1	29.3	29.5	27.3	9.6	95.7	110.1	86.9
<0.10	6.1	30.1	29.0	27.1	10.0	96.2	109.4	87.9

157ml의 EGME를 가한것)를 下部에 넣은 眞空 Desiccator로 옮겨 뚜껑을 덮고 1時間 放置하여 平衡에 到達시켰다. 秤量瓶 뚜껑을 열고 45分間 진공펌프로 減壓脫氣를 하였다. 이와같이 하여 秤量瓶의 무게가 恒量에 到達될 때까지 減壓-秤量을 數回 반복하고 EGME의 保持量を 求하였다. EGME 保持量에 2.80ml/g(EGME1mg의 占有面積)를 乘하여 比表面積을 計算하였다.

結果 및 考察

供試 Zeolite의 X-線回折圖, 示差熱分析曲線 및 熱重量曲線은 各各 Fig. 1, 2, 3과 같았다.

X-線回折分析 結果 3.47Å의 강한 Peak와 함께 2.52, 2.89, 3.39, 3.75, 4.62, 6.56Å 등의 Peak는 Mordenite에 의한 回折線이며 3.98Å의 강한 Peak와 함께 2.80, 3.34, 7.90Å등의 Peak는 Cli-

noptilolite에 의한 回折線으로 判斷된다. 9.02, 2.98Å의 Peak는 Mordenite와 Clinoptilolite의 混合回折線이며, 3.20Å의 강한 Peak는 Mordenite, Clinoptilolite 및 長石의 混合回折에 의한 것으로 思料된다. 10.05Å 및 3.63Å의 약한 Peak는 各各 雲母 및 長石에 의한 回折線이다. 示差熱曲線에서는 98°C를 중심으로 Zeolite water의 離脫에 起因하는 비대칭적인 폭넓은 Peak를 確認할 수 있었다. 熱重量曲線에서는 脫水에 의한 連續的인 重量減少가 確認되었으며 이것은 示差熱曲線의 結果와 一致하였다.

以上の 結果로 보아 供試 Zeolite는 Mordenite와 Clinoptilolite를 主成分으로 하는 Zeolite로 長石과 雲母가 약간 含有되어 있었다.

水蒸氣 吸着量과 比表面積

天然 Zeolite의 各 劃分別 水蒸氣 吸着量은

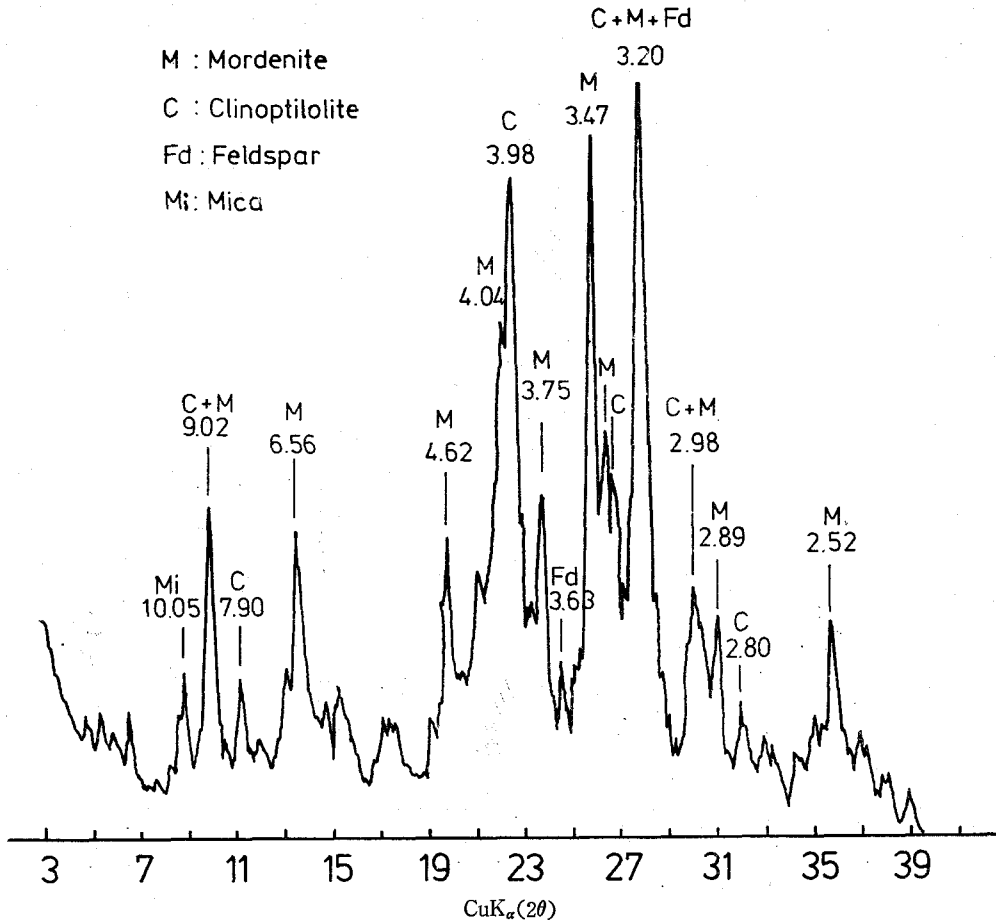


Fig. 1. X-ray diffractogram of natural zeolite

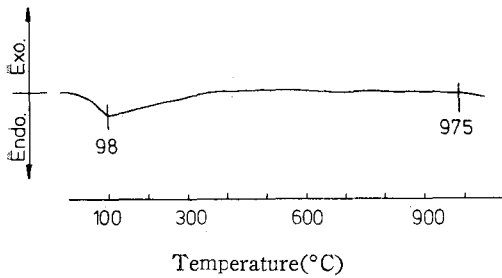


Fig. 2. Differential thermal curve of natural zeolite

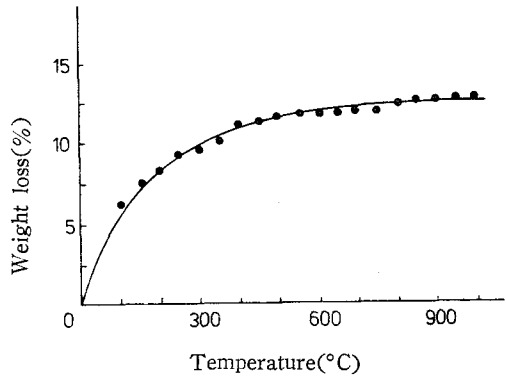


Fig. 3. Differential thermal gravity curve of natural zeolite

Table 2. Amounts of water vapor adsorbed on the fractionated zeolite Unit: mg/g

Particle size (mm)	P/P ₀ *							
	0.15	0.18	0.31	0.43	0.52	0.79	0.93	
1.00~0.50	33.1	36.8	41.0	47.7	52.3	76.8	105.0	
0.50~0.25	34.6	37.5	42.1	48.5	52.5	77.4	106.3	
0.25~0.10	38.2	39.8	46.0	53.3	59.7	85.3	113.3	
<0.10	35.5	37.1	43.8	49.9	55.3	80.3	110.5	

* Relative humidity

Table 2 및 Fig. 4와 같았다.

Zeolite의 水蒸氣 吸着量은 相對濕度의 增加에 따라 S字形으로 增加하는 傾向이었다. 水蒸氣 吸着量은 Zeolite의 各 劃分間에 큰 差異를 보이지

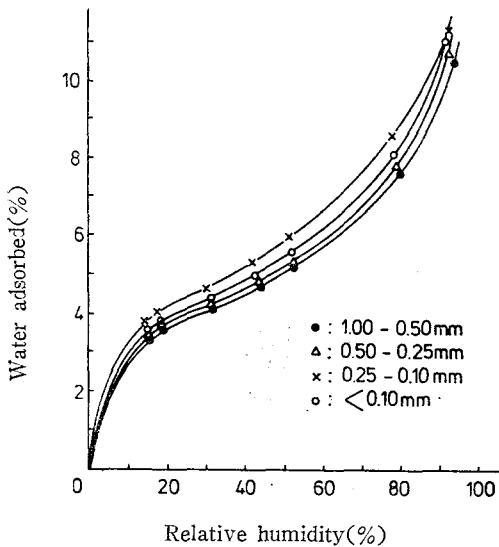


Fig. 4. Isothermal curves of water adsorption by fractionated zeolite

않았으나, 0.25mm 以下 粒子(小粒)가 0.25mm 以上 粒子(大粒) 보다 약간 많은 傾向을 보였다 (Table 2 參照). 微小하나마 大粒보다 小粒의 吸着量이 큰것은 粒子의 粉碎에 依한 表面積의 增加때 문으로 볼수도 있다. 그러나 粒徑別 置換性鹽基 및 陽이온 置換容量이 거의 同一하며 (Table 1 參照) 0.25~0.10mm劃分에서 水蒸氣 吸着量이 가장 많았다는 (Table 2 參照) 點에서 水蒸氣 吸着量의 增加는 表面積의 增加만에 依한 것은 아닌 것으로 思料된다. Zeolite에 의한 水蒸氣 吸着은 大部分이 粒徑에는 影響을 받지 않으며 少量만이 孔洞徑이 同一한 條件일때 孔洞의 길이에도 影響을 받는 것으로 思料된다. 水蒸氣 및 EGME로 測定한 Zeolite의 粒徑別 比表面積은 Table 3과 같았다

水蒸氣-比表面積은 大粒보다 小粒에서 약간 큰 傾向이었으나 平均 106m²/g으로 劃分間에 큰 差異는 없었다. EGME比表面積도 平均 161m²/g으로 劃分間에 差異가 없었다. 이는 Zeolite가 三次元의 網狀孔洞構造를 하고 있어⁹⁾ 物質吸着表面은 一定徑의 孔洞內部에 있기¹⁰⁾ 때문에 粒子를 細分하여도 孔洞의 길이만 짧아질 뿐 孔洞內의 表面積은 줄어들지 않기⁹⁾ 때문으로 思料된다. 劃分間 比表

Table 3. Water vapor-and EGME-specific surface areas of the fractionated zeolite

Particle size (mm)	Unit: m ² /g	
	Water vapor	EGME
1.00~0.50	100	159
0.50~0.25	102	161
0.25~0.10	112	162
<0.10	109	162
Mean	106	161

面積은 거의 같았으나 水蒸氣—比表面積보다 EGME—比表面積이 約 50~60m²/g 程度 더 크게 測定되었다. EGME分子的 두께는 3.84Å이고¹⁰⁾ H₂O分子的 두께는 約 3.7Å(H₂O分子를 球로 假定하여 1分子的 占有面積 10.8Å²으로¹²⁾부터 計算)으로 거의 비슷하다. 그러나 EGME—比表面積이 水蒸氣—比表面積보다 크게 測定된 것은 EGME가 水蒸氣보다 孔洞內로의 毛細管擴散이 容易했기 때문인지 아니면 다른원인에 의한 것인지는 확실치 않으며 앞으로 더 研究檢討되어야 할 것으로 사료된다. 吸着된 陽이온이 Zeolite의 表面積測定에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.5~0.25mm劃分之 Zeolite에 各種 陽이온을 飽和시킨 후 水蒸氣—比表面積을 測定한 結果 Table 4와 같았다.

Monocationic Zeolite의 比表面積은 118~122m²/g으로 飽和 陽이온에 따른 差異는 거의 없었다. 이는 江頭¹²⁾의 Allophane 및 Imogolite의 水蒸氣 吸着量 結果와 一致하는 傾向이었다. 天然 Zeolite에서 보다 Monocationic Zeolite가 16~20m²/g程度 더 크게 測定되었다. 이러한 結果로부터 Zeolite에 吸着된 陽이온이 많을수록 水蒸氣의 吸着이 容易함을 알 수 있었다. Quirk¹³⁾에 의하면 水蒸氣는

Table 4. Water vapor-specific surface areas of monocationic zeolite

Saturated cation	Unit: m ² /g	
	Specific surface area	
KH ₄ ⁺	119	
K ⁺	122	
Na ⁺	121	
Ca ⁺⁺	120	
Mg ⁺⁺	118	

置換性 鹽基와의 親和力이 커서 粘土의 鹽基吸着部位를 中心으로 쉽게 吸着된다고 하였다. 本試料를 Montmorillonite¹⁴⁾와 比較해 보면 陽이온置換容量은 상당히 큰데 반하여 比表面積은 아주 작은 傾向이었다. 이러한 結果는 Zeolite의 特異한 孔洞構造로부터 起因된 것으로 思料되어 表面積測定物質의 크기와 關聯하여 檢討해 보았다. Mordenite의 孔洞(孔徑 6.2Å)¹⁵⁾ 內에 H₂O分子들을 正列配列할 경우 H₂O 한分子(分子徑 約 3.7Å)가 占有할 수 있는 Mordenite의 孔洞은 Fig. 5와 같다.

孔徑 6.2Å, 孔長 3.7Å인 Mordenite의 孔洞內부에 吸着 가능한 H₂O의 分子數는 한개이다. 따라서 H₂O分子徑과 Zeolite孔徑으로부터 表面積을 計算하면 H₂O한分子가 占有하는 表面積은 10.8Å²이며 H₂O한分子를 保有하는 Mordenite의 實際面積(計算上의 表面積)은 約 72.1Å²으로 H₂O에 의해 實驗的으로 測定될 수 있는 表面積은 Mordenite 實際表面積의 約 1/7에 해당된다. 剩列配列의 경우에서도 Mordenite의 實際表面積이 H₂O 占有面積보다 훨씬 넓었다. 이러한 考察을 根據하여 볼 때 本試料의 水蒸氣—比表面積은 試料의 實際表面積의 一部分만이 測定된 것으로 思料되며, EGME—比表面積도 同一한 傾向이었다.

大部分의 天然 Zeolite는 Mordenite, Clinoptilolite 등이 不均一하게 混在되어 있어 孔徑의 크기가 一定하지 않다. 따라서 天然 Zeolite의 正確한 比表面積測定을 위해서는 既存의 比表面積測定方法¹⁶⁾에 問題點이 있다고 思料되며 새로운 比表面積測定方法이 開發되어야 할 것으로 判斷된다.

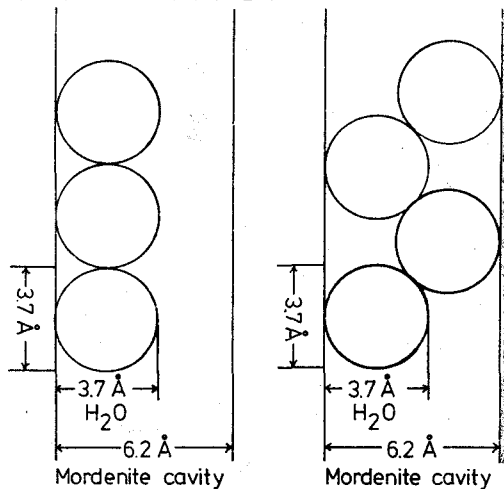


Fig. 5. Diagram of maximum retention of water molecules in mordenite cavity.

抄 錄

慶北 月城産 Zeolite광석으로 調製한 1~0.5, 0.5~0.25, 0.25~0.1 및 <0.1mm의 4종류의 Zeolite 劃分의 比表面積이 水蒸氣 및 EGME吸着法에 依해 測定되었다. 水蒸氣 및 EGME에 依한 Zeolite의 比表面積은 각각 平均 106 및 161m²/g으로 測定物質에 따라 약간의 差異가 있었으나 두方法 公히 粒徑의 大小에 따른 比表面積의 差異는 거의 없었다. H₂O 分子徑과 Mordenite孔徑을 根據하여 比較檢討한 結果測定된 比表面積은 實際表面積의 一部分으로 推定되었다. 따라서 Zeolite의 表面積을 正確히 測定하기 위해서는 새로운 測定法의 開發 必要性이 認定된다.

謝 意

本 實驗의 遂行을 위해 招請하여 주신 日本 九州大學 和田光史 博士와 아낌없는 指導를 해주신 同大學 江頭和彥 博士께 깊은 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

1. 後藤逸男, 蛭木翠 : 東京農大 農學集報, 24 : 164(1979)
2. 제오라이트와 그의利用 編集委員會 : 제오라이트와 그의利用, 第1章, 技報堂, 東京(1979)
3. 西村陽一 : 粘土科學, 13 : 23(1973)
4. Weber, M.A., Barbarick K.A. and Westfall, D.G.: J. Environ. Qual., 12 : 549(1983)
5. 渡邊裕, 安野純之 : 粘土科學, 5 : 80(1966)
6. Ames, L.L.: Am. Miner., 45 : 689(1960)
7. 金玉準 外 6人 : 과학기술처보고서 R-71-40(1971)
8. 金淙澤 外 3人 : 化學과 進歩, 19 : 93(1979)
9. 姜信正, 江頭和彥, 崔炆 : 粘土科學, 27 : 27 (1987)
10. 江頭和彥 : 粘土科學, 18 : 16(1978)
11. 江頭和彥, 梶山忠男, 有文尙文 : 粘土科學, 17 : 38(1977)
12. 慶伊富長 : 吸着, p. 97, 共立出版社, 東京(1965)
13. Quirk, J.P.: Soil Sci., 96 : 423(1955)
14. 崔炆 : 韓國土壤肥科學會誌, 19 : 195(1986)
15. 土壤物理性測定委員會 : 土壤物理性測定法, p. 78. 養賢堂, 東京(1978)
16. 上田 智 : 粘土科學, 25 : 11(1985)

1. 後藤逸男, 蛭木翠 : 東京農大 農學集報, 24 :