J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.4, No.3, September 1993, 488-496

Na^+-Ca^{2+} 양이온 교환이 Heulandite의 열적 안정성에 미치는 영향

김 화 중 · 이 재 익

건국대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 2월 10일 접수, 1993년 5월 27일 채택)

The Effect of Na^+-Ca^{2+} Ion-exchange for Heulandite on the Thermal Stability

Wha-Jung Kim and Jae-Ik Lee

Dept. of Ind. Chem., Coll. of Eng., Konkuk University, Seoul 133-701, Korea
(Received February 10, 1993, Accepted May 27, 1993)

요 약: 천연 제올라이트는 공업적으로 그 용도가 매우 다양하여 최근에 연구의 초점이 되어왔다. 여러 종류의 국내산 천연 제올라이트 중에서 clinoptilolite는 가장 각광을 받는 천연 제올라이트 중의 하나이다. 그러나 clinoptilolite와 구조가 유사한 heulandite가 clinoptilolite와 공존할 가능성이 항상 내포되어 있다. 그러나 heulandite는 열적으로 매우 불안정하기 때문에 공업적으로 이용되는데 많은 제한을 받아왔다. 본 논문에서는 이온교환 및 열처리가 국내산 천연 제올라이트인 huelandite의 열적 안정성에 미치는 영향에 관하여 논하고자 한다. 2종류의 이온교환을 실시한 후 여러 온도에서 열처리를 수행하였다. X-ray, IR 및 AA 흡광 분석을 실시한 결과 Na^+이온으로 이온교환할 때 heulandite의 열적 안정성의 향상을 가져오는 것을 알 수 있었다.

Abstract: Natural zeolites have recently been the subject of intensive research due to their versatilities in possible industrial applications. Among several different types of domestic natural zeolites, clinoptilolite, is one of the highly prospective domestic natural zeolites. However, it is always possible for heulandite, the isostructure of clinoptilolite, to coexist with clinoptilolite. Unfortunately, heulandite is thermally very unstable restricting its application to industrial process. In this paper, the effects of ion exchanges and heat-treatments on the thermal stability for domestic natural zeolite, heulandite are described. Two different ion-exchanging experiments were carried out followed by heat-treatments at different temperatures. X-ray, IR and AA spectroscopic analyses showed the enhancements in thermal stabilities of heulandite by Na^+ cation exchanges.

1. 서 론

제올라이트는 화학적으로는 물분자를 함유한 결정성 aluminosilicate 물질이다. 즉, 정사면체의 기본 골격을 이루는 규소 또는 알루미늄이 산소원자를 가교로 하여 독특한 모양과 크기의 세공을 형성하면서 이루어진 3차원적인 망상구조[1]를 갖는 결정체이다. 한편 $(AlO_4)^{-1}$ 사면체에는 1가의 음전하가 존재하므로 이 음전하를 중성화하기 위하여 +1가의 양이온이 필요하고 일반적으로 알칼리 금속 양이온이 정전기적 인력에 의하여 알루미늄(Al) 주위에 존재하게 된다. 그러나 이러한 금속 양이온은 물리적으로 결합되어 있기 때문에 경우에 따라 언제든지 다른 종류의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류금속 양

이온에 의하여 당량적으로 이온교환이 가능하다.

이와같이 제올라이트 세공 내에 존재하는 금속 양이온에 대한 양이온 교환성으로 인하여 제올라이트의 기공의 크기를 조절할 수 있고 화학구조 내에 존재하는 알루미늄의 함량에 대한 조절이 가능하기 때문에 분자체 및 촉매로서의 기능의 다양화가 가능하다.

한편 제올라이트의 다양한 용도에 관심이 집중되고 있는 가운데 합성 제올라이트가 개발된 이래 많은 학문적 관심이 집중되면서 제올라이트가 갖고 있는 독특한 특성인 다양하고 균일한 기공의 크기 및 분포, 기공을 이루고 있는 channel의 독특한 모양으로부터 발생되는 분자체(molecular sieve) 및 촉매적 특성에 관한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.

위에서 언급한 독특한 특성을 이용한 분자체 및 촉매로서의 제올라이트의 대표적인 용도는 탄화수소의 전환반응, 탁월한 이온교환능을 이용하여 원자로에서 배출되는 폐용액으로부터 방사능 이온의 분리 수거, 수소 동위원소의 분리, 발효공정, 플라스틱 및 가공에 사용되는 촉매제, 토양에서의 비료성분의 저장 및 배출속도 조절, 건조제 및 합성세제 보강제 등 매우 다양하다. 이러한 다양한 용도로 인하여 합성 제올라이트뿐만 아니라 천연산 제올라이트에 대한 관심 또한 매우 높은 것이 현재의 추세이다.

지금까지 알려진 국내 천연 제올라이트는 전남, 경북지방 등에 주로 부존되어 있는 것으로 알려져 있으며 특히 경북 영일만 일대에 대량으로 부존하고 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 국내산 천연 제올라이트를 유용하게 활용할 수 있다면 경제적인 측면에서 매우 유용하리라 전망된다.

일반적으로 heulandite와 clinoptilolite는 결정 구조면에 있어서 매우 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 탈수반응과 안정성 면에서 매우 상이한 것으로 알려져 있다[2-5]. 즉, clinoptilolite는 약 750℃ 부근에서 결정구조가 붕괴되는 것으로 알려져 있는 반면 heulandite는 약 230℃ 부근에서 구조의 변화가 일어나 일명 heulandite "B"로의 전환이 일어나기 시작하여 약 330℃에서 완결되는 것으로 알려져 있다. Heulandite로부터 heulandite "B"로의 전환은 결정구조 내에 존재하는 물분자의 초기 탈수반응에 의하여 가속화되는 것으로 알려져 있다.

Heulandite와 clinoptilolite의 구별은 일반적으로 Si/Al의 비에 근거할 수 있는데 heulandite의 경우 Si/Al의 비가 4 이하이고 clinoptilolite의 경우 4이상이다. 그러나 좀더 정확한 구별을 위하여는 결정구조 내에 존재하는 양이온의 종류를 들 수 있다. Clinoptilolite[$Na_4(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}\cdot 24H_2O$]는 알칼리 금속이 풍부하고[(Na+K)/(Ca+Mg)], 반면에 heulandite[$Ca_4(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}\cdot 24H_2O$]의 경우 알칼리 토류금속이 풍부하다[(Ca+Ba+Sr)/(Na+K)].

따라서 본 논문에서는 일반적으로 낮은 열적 안정성으로 인하여 용도에 매우 제한성을 갖는 heulandite에 대한 열적 안정성의 향상에 관한 연구를 위하여 영일만 부근에 다량으로 존재하는 heulandite 계열의 천연 제올라이트에 대한 상규명과 이온교환에 의한 열적 안정성의 향상에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실 험

영일만 근처에서 채취한 천연 제올라이트를 건식분쇄하여 150mesh체를 이용하여 분리한 후 3개의 군으로 나누어 첫번째 군은 이온교환없이 300 및 350℃에서 4~8시간 동안 열처리를 하였다. 두번째 시료는 0.5N NaOH 용액으로 상온에서 2시간씩 연속 3회에 걸쳐 이온교환을 실시하였고 마지막 시료는 상온에서 0.5N HCl용액으로 2시간씩 2회 연속 이온교환시킨 후 0.5N NaOH 용액으로 2시간씩 연속 2회에 걸쳐 이온교환을 실시하였다. 이온교환하여 얻어진 시료를 120℃에서 3시간 동안 건조하여 powder X-ray 분석을 하여 제올라이트의 상규명 및 열처리에 따른 구조의 안정성에 대하여 조사하였고 IR 분석을 통하여 이온교환에 따른 제올라이트 세공구조 내의 변화에 대하여 조사하였다. 그리고 원자 흡광 분석에 의하여 천연 제올라이트 구조 내에 존재하는 주요 성분의 원소 분석을 수행하였다. 사용된 powder X-ray 분석장치는 Rigaku Model D/Max-IIIa를 사용하였고 IR 흡광분석장치는 Perkin Elmer 983 적외선 흡광분석기와 원자 흡광분석장치는 GBC 901를 각각 사용하였다. 각 시료에 대한 이온교환 및 열처리 조건들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The Conditions of Ion-Exchange and Heat-Treatment for the Samples

Sample No.	Ion Exchange			Heat treatment	
	Cation	Time(℃)	T(℃)	Time(hr)	T(℃)
1	–	–	–	3	120
2	–	–	–	6	300
3	–	–	–	4	350
4	–	–	–	6	350
5	–	–	–	8	350
6	Na	6	25	3	120
7	Na	6	25	8	250
8	Na	6	25	8	450
9	Na	6	25	8	550
10	H, Na	8	25	3	120
11	H, Na	8	25	8	350
12	H, Na	8	25	8	450
13	H, Na	8	25	8	550

3. 결과 및 고찰

3. 1. X-ray 회절 분석

앞 절에서 이미 언급한 대로 유사한 결정 구조를 가지고 있는 clinoptilolite와 heulandite를 구별하는데 가장 대표적인 방법인 열처리에 의한 결정 구조의 변화 유무를 알아보기 위하여 Table 1에서 보여주는 바와 같이 시료 2, 3, 4 및 5를 이온교환없이 300-350℃에서 열처리하였다. 상온으로 시료들을 방냉한 후 X-ray 분석을 하였다. 그러나 시료 1은 천연 제올라이트의 상을 규명하고 열처리에 따른 구조상의 변화를 알아보기 위하여 열처리없이 X-ray 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

시료 1은 Fig.1(1)에서와 같이 isostructure인 clinoptilolite와 heulandite의 특성 peak인 2θ가 9.8°, 22.3°, 30° 부근[6, 7]에서 비교적 강한 피크를 보여주고 있다. 그러나 X-ray pattern상의 두 물질의 특성 피크가 매우 유사하기 때문에 두 물질을 구분하기가 거의 불가능하다. 그러나 Fig. 1(2)-(5)에 나타난 바와 같이 소성처리한 경우 구조의 붕괴가 일어난 것을 알 수 있다.

일반적으로 clinoptilite와 heulandite의 구분은 소성처리에 의한 결정 구조의 변화로부터 추정할 수 있는데 clinoptilolite는 700℃에서 안정하나 heulandite는 열에 매우 약하여 약 235℃ 부근에서 탈수반응에 따른 heulandite B구조로 상변화가 일어나는 것으로 알려져 있다.

Table 2. Analytical Results of the Relative Amounts of Primary Elements in Natural Zeolites

(Unit : % wt.)

Sample No.	% weight		
	Na	Ca	K
1	36.4	47.3	16.3
2	38.3	47.9	13.8
3	35.7	50.6	13.7
4	35.4	50.7	13.9
5	36.8	48.8	14.4
6	42.4	41.4	16.2
7	43.0	37.9	19.1
8	39.9	44.8	15.3
9	34.3	53.1	12.6
10	50.9	35.9	13.2
11	49.2	37.3	13.5
12	48.1	38.2	13.7
13	47.4	38.2	14.4

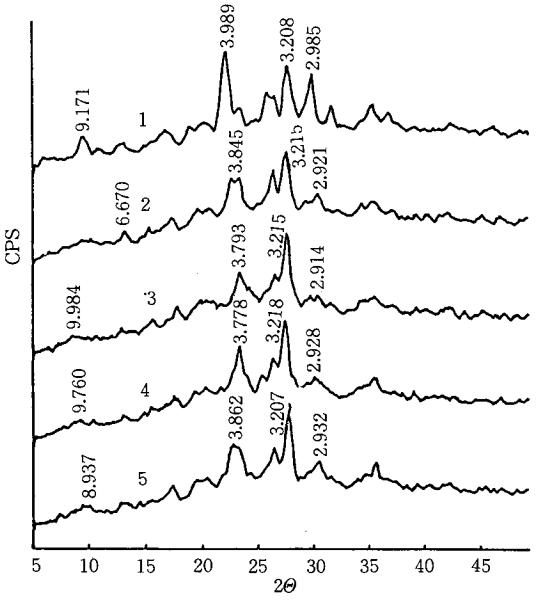


Fig. 1. X-ray patterns of domestic natural zeolites heat-treated at different temperatures and times.

Fig. 1(2)는 300℃에서 6시간 동안 소성처리한 천연 제올라이트에 대한 X-ray pattern이다. X-ray pattern이 보여주는 바와 같이 300℃에서 소성처리한 결과 본 시료의 특성 피크가 거의 사라지는 것을 볼 수 있다. 또한 (3), (4) 및 (5)는 350℃에

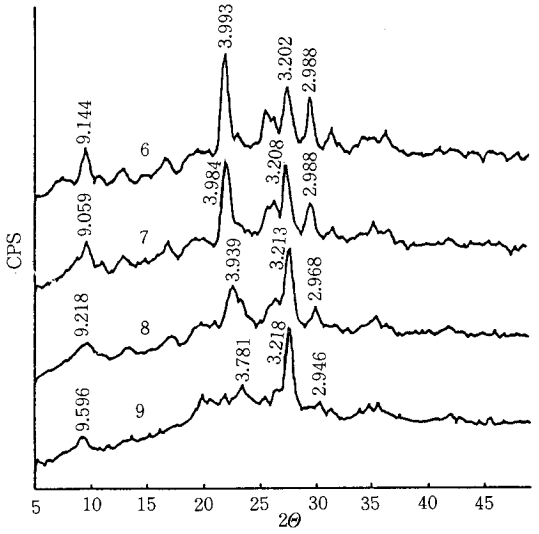


Fig. 2. X-ray patterns of domestic natural zeolites obtained after ion-exchanged with 0.5N NaOH followed by heat treatments at different temperatures and times.

서 각각 4, 6, 8시간 동안 소성처리한 경우의 X-ray pattern으로 소성처리 온도뿐만 아니라 열처리 시간에도 특성 피크들의 d value들이 감소하는 것으로 보아 탈수에 의한 결정구조가 축소되면서 붕괴되는 것을 알 수 있다. 보다 정확한 상규명을 하기 위하여 본 연구에서 사용된 시료들에 대한 나트륨, 칼슘 및 칼륨의 농도를 원자흡광분석을 한 후 중량백분율로 환산한 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보여 주는 바와 같이 소성처리 시간에 따른 각 성분 비율에 대한 변화가 거의 일정하고 나트륨과 칼륨보다 칼슘이 상대적으로 더 풍부하며 300~350℃ 부근에서 구조의 붕괴가 일어나는 본 시료는 열적 안정성이 낮은 heulandite인 것으로 결론지을 수 있다. 한편 양이온 교환이 열적 안정도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 본 시료를 0.5N NaOH 용액을 이용하여 25℃에서 2시간씩 3회 연속 이온교환을 실시하였다. 얻어진 시료의 일부는 소성처리를 하지않고 120℃에서 건조시키고 나머지 시료는 250, 450 및 550℃에서 소성처리하여 X-ray 분석을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 나타낸 바와 같이 소성처리하지 않은 시료(Fig. 2(6))의 경우 칼슘을 나트륨으로 교환함으로써 특성 피크의 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 한편 소성처리한 경우에도 열적 안정성이 매우 향상되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 열적 안정성이 향상된 것은 이미 앞 절에서 언급한 바와 같이 0.5N NaOH 용액으로 처리하는 경우 heulandite중의 칼슘이 나트륨으로 일부 교환되어 열안정성이 높은 clinoptilolite와 유사한 새로운 구조로 전이되었으며 550℃에서 열처리할 경우 구조가 붕괴된다는 사실을 알 수 있다.

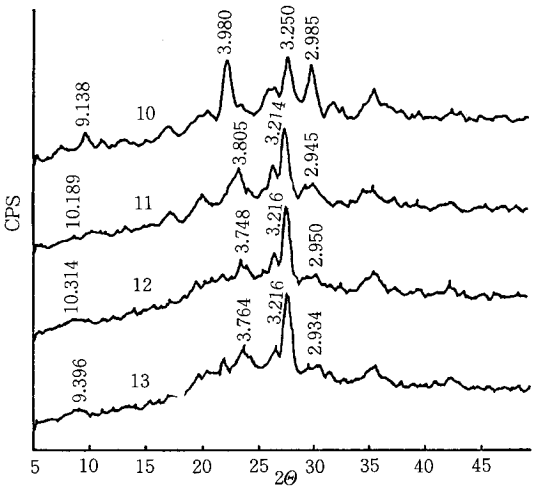


Fig. 3. X-ray patterns of domestic natural zeolites obtained after ion-exchanged with 0.5N HCl and 0.5N NaOH followed by heat treatments for 8 hrs at different temperatures.

0.5N NaOH 용액으로 이온교환한 후 각각 다른 온도에서 소성처리한 후 얻어진 시료들에 대한 나트륨, 칼슘 및 칼륨의 함량 변화에 대한 중량 백분율을 Table 2에서 보면 이온교환하지 않은 시료들과는 매우 다른 경향을 알 수 있다. 즉, 450℃ 이하에서 소성처리한 시료들의 칼슘 함량이 나트륨의 함량보다 오히려 낮은 것을 알 수 있다. 그러나 450℃ 이상으로 소성처리한 경우에는 칼슘 함량이 나트륨보다 다시 증가하는 것을 알 수 있고 동시에 열 안정성도 떨어지는 것을 알 수 있다. 이에 대한 설명은 다음 절의 IR 분석 결과를 이용하여 자세히 논하기로 한다.

산 염기 처리가 결정 구조의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 1의 시료 10, 11, 12 및 13의 경우 25℃에서 0.5N HCl 용액으로 4시간 처리한 후 0.5N NaOH 용액으로 4시간 이온교환을

수행하였다. Fig. 3은 얻어진 시료를 건조 후 X-ray 분석을 행한 결과를 나타낸 것으로, 22.3℃ 부근의 특성 피크의 강도가 앞의 시료들에 비하여 현저히 감소되는 사실을 알 수 있다.

이는 염산용액으로 처리하는 경우 탈알루미늄화 현상에 의한 구조의 부분적 붕괴에 기인하는 것으로 사료된다[8,9]. 또한 Fig. 3의 (11), (12) 및 (13)에서 보여주는 바와 같이 0.5N NaOH용액에 의한 이온교환에도 불구하고 열적 안정성의 향상 효과를 전혀 감지할 수 없음을 알 수 있다. 이러한 현상은 0.5N NaOH 용액만으로 처리한 Fig. 2의 결과와 매우 상이한 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 산처리에 의한 탈알루미늄화 현상을 뒷받침하는 것으로, heulandite의 화학 구조 내에 존재하는 Ca^{2+} 이온의 역할에 의하여 설명되어질 수 있는데 다음 절의 IR 분석 결과를 이용하여 자세히 논하기로 한다.

3.2. IR 및 AA 분광 분석

이온교환 및 열처리 온도가 천연 제올라이트의 구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 1에 나타난 13개의 시료를 일정량씩 취하여 시료 대 KBr의 무게비를 약 1/50로 혼합하여 10톤의 압력을 가하여 pellet을 만들었다. 얻어진 투명한 pellet을 PERKIN ELMER 983 적외선 흡광 분석기를 이용하여 4000~300 cm^{-1}에서 투광도를 측정하였다.

Fig. 4는 시료 1, 2, 3, 4, 및 5에 대한 4000~300cm^{-1}까지의 적외선 스펙트럼를 보여주고 있다. 그림의 (1)에서 보여주는 바와 같이 이온교환 및 열처리를 하지 않은 경우 HO−H 신축 밴드와 H−O−H 굽힘모드를 나타내는 특성 피크들을 각각 3650~3400 및 1640cm^{-1}에서 보여주고 있다. 또한 1050cm^{-1}에서 비교적 넓은 피크를 보여주고 있는데 이것은 주로 산소원자와 결합된 T−O(T는 Si 또는 Al)의 내부 사면체 진동에 의한 비대칭 신축 진동에 기인하는 스펙트럼이다.

한편 300℃로 열처리한 경우(2) 3650 및 1640 cm^{-1}에서 투광도가 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 1050 cm^{-1} 부근의 Si-O-Si에 의한 비대칭 신축진동에 해당하는 투광도는 날카로와지면서 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4의 (3), (4) 및 (5)에 해당하는 350℃에서 4, 6 및 8시간씩 소성처리한 경우에도 3개의 특성 피크 밴드에서 300℃의 경우와 비슷한 현상을 볼 수 있다. 또한 3650~

Fig. 4. IR spectra of domestic natural zeolites heat-treated at different temperatures and times.

3400 cm^{-1}부근의 HO-H 신축밴드에 해당하는 피크의 모양을 보면 약간 상이한 것을 알 수 있다. 즉 소성처리하지 않은 시료 1과 소성처리한 시료들을 비교하면 소성처리함에 따라 피크의 위치가 저진동수(3400 cm^{-1}부근)에서 고진동수(3650 cm^{-1})로 이동하는 것을 알 수 있는데 이러한 현상은 다음의 두가지 현상으로 설명할 수 있다. 첫째는 수소결합에 의한 HO-H로부터 소성처리에 따른 물분자의 탈수로 인하여 생성된 고립된 silanol기에 의한 것이고 두번째는 결정 구조 내에 존재하는 2가 또는 다가 양이온에 수화된 물분자의 해리에 의한 것이다. 즉 2가 또는 다가 양이온은 비교적 낮은 온도에서 소성하는 경우 탈수반응이 진행되는 과정에서 격자 내를

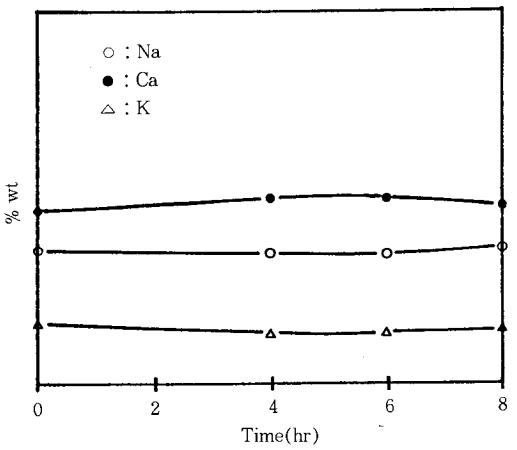
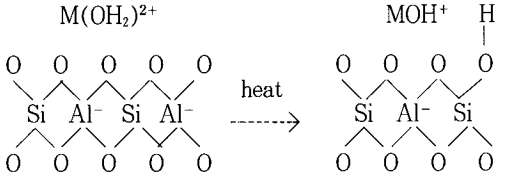


Fig. 5. Variations in the relative amounts of primary elements for domestic natural zeolites heat-treated at different temperatures and times.

이동하여 특정 지점으로 편중되면서 새로 형성되는 정전기장이 $M(OH_2)^{2+}$ 형태로 수화된 물분자를 다음의 반응과 같이 해리시킨다[10-13].



따라서 위에서 제시된 두 가지 메카니즘 중 어느 것이 더 유효한지 알아보기 위하여 시료 1과 3, 4, 5에 대한 원자흡광분석을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보여주는 바와 같이 원소분석은 본 연구에서 사용한 천연 제올라이트인 heulandite의 주성분 원소인 나트륨, 칼슘 및 칼륨의 농도를 측정하여 중량 백분율로 나타내었다. 즉 열처리하지 않은 시료와 350℃에서 4, 6, 8시간 동안 열처리한 시료들에 대한 중량 백분율을 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 칼슘이 나트륨이나 칼륨보다 열처리 조건에 관계없이 거의 일정한 비율로 많은 것을 알 수 있다. 결론적으로 고진동수로의 스펙트럼 이동현상은 $Ca(H_2O)^{2+}$의 물분자 해리에 의하여 생성된 $CaOH^+$ 또는 Si-OH에 의한 것으로 사료된다.

또한 약 450cm^{-1} 부근의 T-O 밴드는 골격구조의 진동에 영향을 많이 받지 않는 내부 사면체 구조의 굽힘 진동에 의한 것으로 제올라이트 결정구조에 따라 약간의 진동수 차이는 있지만 제올라이트 구조의 특성을 나타내며 소성처리에 따라 투광도가 증가하는 것을 보여주고 있다. 또한 500~600cm^{-1} 부근에서 나타나는 스펙트럼 피크도 약간의 진동수 차이는 있지만 결정의 입체구조 및 SBU에 매우 민감한 외부결합을 의미한다. Fig. 4에서 보여주는 약 600cm^{-1} 부근의 약한 피크는 4-4-1 SBU로 이루어진 heulandite의 특성 피크 중의 하나이다. 따라서 소성시간에 따라 이 피크가 사라지는 것을 볼 때 제올라이트 세공 구조내의 표면에 존재하는 silanol로부터 수소결합된 물 분자가 응축에 의한 탈수 현상이 일어나 Si-O-Si를 형성하면서 구조의 붕괴가 일어나는 것으로 사료된다.

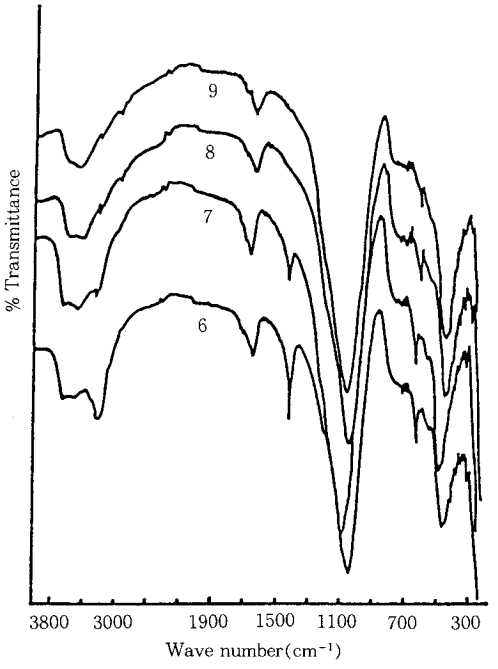


Fig. 6. IR spectra of domestic natural zeolites obtained after ion-exchanged with 0.5N NaOH followed by heat treatments for 8 hours at different temperatures.

Fig. 6은 상온에서 0.5N NaOH용액으로 2시간씩 3회 연속 이온교환을 하여 시료의 일부는 소성없이 120℃에서 건조하고 나머지 시료는 각각 250, 450 및 550℃에서 8시간씩 소성하여 적외선 흡광 분석

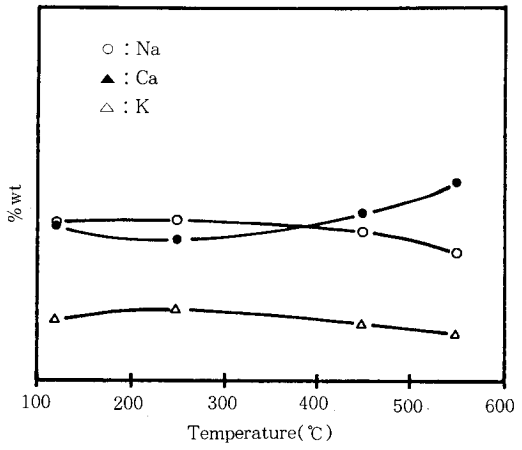


Fig. 7. Variations in the relative amounts of primary elements for domestic natural zeolites obtained after ion-exchanged with 0.5N NaOH followed by heat treatments for 8 hours at different temperatures.

을 통하여 얻은 스펙트럼을 보여주고 있다.

Fig. 6을 Fig. 4와 비교하면 특히 3000cm^{-1} 이상의 고진동수 범위에서 스펙트럼의 모양과 강도가 매우 다른 것을 알 수 있다. 즉 약 3200cm^{-1}에 해당하는 낮은 진동수로의 이동을 감지할 수 있는데 소성하지 않은 시료 6의 경우 이 곳의 특성 피크는 치환된 금속 이온의 수화 정도에 매우 민감하여 Ca^{2+}의 일부가 수화 능력이 큰 Na^{+}에 의하여 치환된 결과에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 시료 7, 8 및 9에 대한 동일 진동수에서 피크의 모양과 강도를 보면 소성에 따라 고진동수 범위로 피크의 점차적인 이동 및 강도의 감소를 알 수 있다. 즉 450℃ 이상으로 소성하는 경우 3600~3540cm^{-1}으로의 피크의 이동을 보여주는 것은 Ca^{+2}가 Na^{+1}보다 이온반경이 작기 때문에 $CaOH^{+}$ 및 Si-OH 형태로 존재하는 hydroxyl 그룹에 대한 스펙트럼 피크가 고진동수로 이동하게 된다. 피크의 강도는 소성에 따른 응축현상이 일어나면서 탈수반응이 진행되기 때문에 강도가 감소하게 된다. 시료 6과 7에 대한 적외선 스펙트럼을 보면 1400cm^{-1}에서 피크를 보여주고 있는데 이것은 NaOH 용액에 의한 이온교환에 의하여 불안정화된 잔여 $Ca(H_2O)^{2+}$가 소성처리에 따라 생성된 $CaOH^{+}$ 중의 -OH의 굽힘 진동에 기인하는

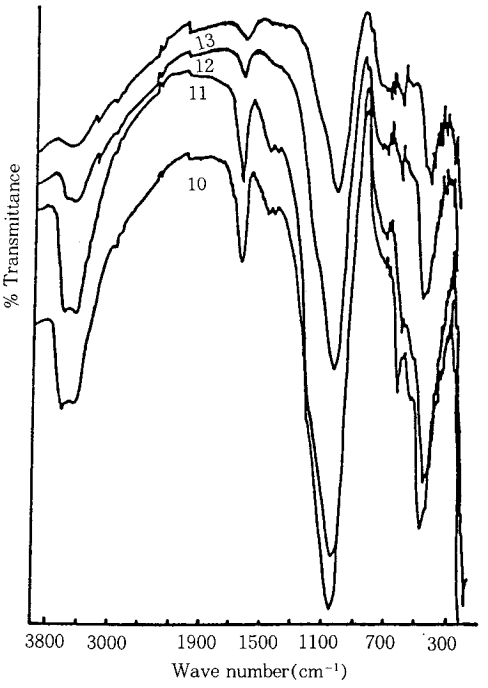


Fig. 8. IR spectra of domestic natural zeolites obtained after ion-exchanged with 0.5N NaOH and 0.5N HCl followed by heat treatments for 8hours at different temperatures.

것으로 사료된다[14]. 그러나 450℃ 이상으로 소성하는 경우 응축에 의한 탈수반응이 진행됨에 따라 CaO 또는 Ca^{+}-O-Ca^{+}그룹이 생성되어 격자의 붕괴를 초래하게 된다[15,16].

소성에 따른 제올라이트 구조 내의 주성분 원소인 나트륨, 칼슘 및 칼륨의 변화를 알아보기 위하여 동일 시료들에 대한 원자흡광 분석을 실시하여 위의 3성분 이온의 무게 중량백분율의 변화를 소성 온도에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. 위의 적외선 스펙트럼 분석에서 언급한 대로 이온교환에 따른 나트륨과 칼슘의 농도가 Fig. 5와 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 제올라이트 구조내의 칼슘의 일부가 나트륨으로 교환된 것을 알 수 있다. 그러나 450℃ 이상으로 소성한 경우에는 칼슘의 함량이 나트륨에 대하여 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 위에서 언급한 소성에 따른 탈수반응에 의하여 생성된 CaO/Ca^{+}-O-Ca^{+} 그룹의 탈리가 용이하게

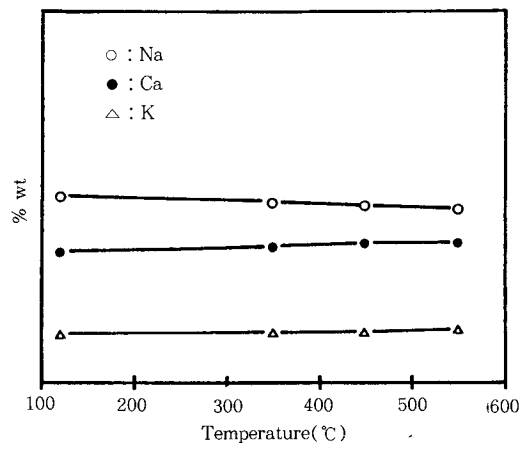


Fig. 9. Variations in the relative amounts of primary elements for domestic natural zeolites obtained after ion-exchanged with 0.5N HCl and 0.5N NaOH followed by heat treatments for 8 hours at different temperatures.

되기 때문으로 설명할 수 있다.

결과적으로 소성온도를 증가시키면 해리 과정에서 생성되는 CaO/Ca^+-O-Ca^+의 양이 격자내에 증가하게 된다. 따라서 원자흡광 분석용 시료 용액을 만드는 과정에서 0.1N HNO_3용액으로 처리할 경우 제올라이트 결정구조가 완전히 용해되지 않기 때문에 유동성이 있는 CaO/Ca^+-O-Ca^+가 많이 용해되어 용액중의 칼슘의 농도가 나트륨보다 높기 때문에 다시 증가하게 된다.

결론적으로 천연 제올라이트를 NaOH 용액으로 이온교환 처리하는 경우 결정 내에 존재하는 Ca^{2+}가 $2Na^+$로 교환되면서 알루미늄 음이온 위치에 안정화 역할을 하는 양이온의 수가 증가되어 결정의 골격 구조를 더욱 강화시켜 열적 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다. 따라서 알루미늄 음이온의 위치에 안정화 역할을 하는 양이온은 2가보다 1가의 양이온이 더욱 효과적이다. 왜냐하면 2가 이온 1개는 2개의 알루미늄 음이온을 동시에 중성화시키는 반면 1가 양이온은 양이온 1개가 단지 1개의 알루미늄 음이온을 중성화시키면서 구조를 더욱 치밀하게 안정화시키 때문이다. 따라서 heulandite 구조 내에 존재하는 Ca^{2+} 양이온을 Na^+로 가능한한 많이 치환하는 것이 구조의 안정성을 가져오게 된다.

Fig. 8은 산처리한 후 0.5N NaOH 용액에 의하여 이온교환을 실시한 시료 10, 11, 12 및 13에 대한 적외선 스펙트럼이다. 적외선 스펙트럼의 특이할 만한 점은 1050cm^{-1} 부근의 Si-O-Si에 의한 비대칭 신축 진동을 나타내는 투광도가 이전의 시료들과 비교하여 매우 낮고 소성온도가 증가하면서 투광도가 오히려 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 3500cm^{-1} 부근의 피크는 매우 약한 것을 알 수 있다. 1400cm^{-1} 부근에서는 소성하지 않은 시료 10과 250℃에서 소성한 시료에 대하여 약한 피크를 보여주고 있다.

산처리 후의 이온교환 결과를 나타내는 원소분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 NaOH 용액으로만 이온교환한 경우와 매우 유사한 경향을 보여주고 있다. 그러나 매우 상이한 적외선 스펙트럼과 비교하여 보면 먼저 산처리에 의한 부분적인 탈알루미늄화 현상이 일어난 것으로 사료된다. 탈알루미늄화는 격자 내의 알루미늄 결합과 Ca^{2+}의 탈리현상을 초래하고 탈리된 Ca^{2+} 이온이 Na^+이온과 교환되는 경우 Na^+이온이 제올라이트 결정 구조의 지지 역할(중성화 역할)을 하지 못하기 때문에 열적 안정성의 향상효과를 가져올 수 없게 된다. 이러한 탈 알루미늄화 현상은 TO_4(T는 Si 또는 Al) 사면체 구조에서 Si-O-Si에 의한 강한 비대칭 신축 진동을 유발하고 산처리에 따른 격자 내의 Ca^{2+} 탈리에 따른 열적 안정성의 급격한 저하를 초래하게 되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

국내산 천연제올라이트인 heulandite에 대한 이온교환 및 열처리를 하여 열적 안정성이 낮은 heulandite의 열적 안정성의 향상을 가져올 수 있는 방법을 규명하고 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻었다.

1. 칼슘 함량이 높은 heulandite의 경우 비교적 낮은 온도로 열처리를 하여도 $Ca(H_2O)^{2+}$중의 H_2O가 해리되어 $Ca(OH)^+$를 생성하여 알루미늄 음이온에 대한 중성화 기능을 잃게 되어 낮은 온도에서 결정 구조의 붕괴를 초래한다.

2. 칼슘 함량이 높은 heulandite를 나트륨에 의하여 이온교환함으로써 약 450℃에서도 열적 안정성을 나타내었다.

3. 산처리를 하는 경우 탈알루미늄화 반응에 의한 칼슘의 탈리를 초래하여 높은 온도로 소성시 CaO

또는 Ca^{+}-O-Ca^{+}를 형성함으로써 산처리 이전의 중성화 역할 기능을 잃게 되어 열적 안정성이 오히려 저하된다.

4. 450℃ 이상에서 우수한 열적 안정성을 유지하기 위해서는 나트륨에 의한 이온 교환능을 향상시켜 잔여 칼슘의 함량을 최소화함으로써 가능하리라 기대된다.

감 사

본 연구는 현대종합약품 연구비에 의하여 수행된 연구입니다. 연구비를 지원하여 주신 현대종합약품과 천연 제올라이트를 제공하여 주신 삼부화학에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. D. W. Breck, *J. Am. Chem.* Soc., 78, 5963(1956)
2. W. O. Milligan and H. B., Weiser, *J. Phys. Chem.*, **41**, 1029(1937)
3. F. A. Mumpton, *Amer. Mineral*, **45**, 351(1960)
4. R. M. Barrer and D.E. W. Vaughan, *Surface Sci*, **14**, 77(1969)
5. I. A. Breger, J. C. Chandler and P. Zubovic, *Amer. Mineral*, **55**, 825(1970)
6. R. V. Ballmoos and J. B. Higgins, "Collection of Simulated XRD powder Patterns for Zeolites", 414S(1990)
7. R. V. Ballmoos, "Collection of Simulated XRD powder Patterns for Zeolites", **51(1984)**
8. R. M. Barrer and M. B. Makki, *Canad. J. Chem*, **42**, 1481(1964)
9. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2594(1968)
10. L. G. Christner, B. V. Liengme, and W. K., Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1679(1968)
11. *Ibid.*, **72, 1042(1968)**
12. A.E.,Hirschler, J. Catalysis, **2**, 428(1963)
13. *Ibid.*, **10**, 34(1968)
14. D. A., Skoog, "Principles of Instrumental Analysis(3rd ed.)", 345(1985)
15. D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1400(1968)
16. J. B. Uytterhoeven, R., Schoonheydt, B.V. Liengme, and W. K., Hall, *J. Catalysis*, **13**, 425 (1969)