

규질 이암으로부터 제올라이트의 수열 합성에 관한 연구

Hydrothermal Synthetic Study of Zeolites from Siliceous Mudstone

노진환 (Jin Hwan Noh)

강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea, E-mail: jhnoh@cc.kangwon.ac.kr)

요약 : 포항 지역의 제 3기층 내에는 규질 이암이 균질한 암상을 이루며 대규모로 부존된다. 이 규질 이암을 출발원료로 NaOH, NaOH+NaCl, NaOH+NaAlO₂, 및 NaOH+TMAOH 용액 환경과 60~120°C 범위의 저온수열계에서 다양한 농도 조건으로 처리하여 NaP, (Na,TMA)P, 아날심, 하이드록시소달라이트(HS)와 같은 제올라이트들을 합성하였다. 규질 이암의 주요 반응 모질물은 단백석으로 밝혀졌고 Al의 공급원으로서 원료 내에 상당량 함유되는 스멕타이트가 그 역할을 담당하는 것으로 해석된다. 반응성이 상대적으로 낮은 석영과 운모는 알칼리 용액 하에서 쉽게 용해·변질되지 않기 때문에, 합성반응에 거의 관여되지 못하고 반응산물 내에서 주요 불순물을 이룬다. 이 불순물들은 온도, 농도, 및 반응시간을 증가시켜도 부분적이나마 용해·변질될 수 있지만, NaAlO₂ 용액을 첨가하여 처리하면 보다 효율적으로 용해되어 제올라이트 합성에 기여하는 것으로 밝혀졌다.

NaP → HS로의 상전이는 NaOH 용액 3.0-4.0 M의 농도에서 이루어지고 온도 변화에는 민감하지 않은 것으로 나타난다. 또한 NaP는 상대적으로 낮은 NaOH 농도와 높은 Na⁺ 이온의 활성도 조건에서 보다 안정한 것으로 해석된다. 이에 비해서 아날심은 온도에 크게 의존되는 경향을 보며, 100°C 이상의 온도 조건에서만 생성되고 NaOH의 농도가 2.0~4.0 M 사이일 경우에만 안정한 것으로 나타난다. NaP 단종의 제올라이트 합성에는 NaOH 용액에 소다알루미나를 부가하는 것이 효과적인 것으로 밝혀졌다. 100°C의 온도 조건과 낮은 농도의 NaOH+NaCl 용액 하에서 NaP와 아날심의 효율적인 합성이 가능한 것으로 나타났다. 또한 NaOH+TMAOH 반응계에서는 유기이온을 함유하는 (Na,TMA)P가 약간의 스멕타이트를 수반하면서 합성되었다.

주요어 : 규질 이암, 단백석, 제올라이트 합성, 저온수열계.

ABSTRACT : Siliceous mudstones are embedded on a large scale in the Tertiary formations of Pohang area. Some useful zeolites such as NaP, (Na,TMA)P, analcime, and hydroxysodalite were synthesized from the siliceous mudstones by treating with the variety of solution, i.e., NaOH, NaOH+NaCl, NaOH, NaOH+NaAlO₂, and NaOH+TMAOH at the low-temperature hydrothermal system ranging 60~120°C. Major precursor of zeolites is found as opal-CT in the zeolite-forming reaction. Smectite, which is included in considerable amounts in the mudstone, appears to play a major role of Al-source in the zeolite synthesis. In comparison, chalcedonic quartz and mica are rather insoluble in alkaline solution, and thus, these are observed as major impurities in the reaction products. An addition of NaAlO₂ to NaOH solution is effective for eliminating these impurities in the reaction procedure, though these are partly dissolved when elevating the reaction temperature, concentration, and time.

Phase change from NaP to hydroxysodalite takes place at the NaOH concentrations of 3.0~4.0 M, and the reaction is not sensitive to the temperature shift. NaP is more stable at lower NaOH concentration and higher activity of Na⁺, whereas analcime is sensitive to the temperature change and stable at higher than

100°C and 2.0~4.0 M in NaOH concentration. For the pure NaP synthesis without any other products, the treatment of mudstones with 1:1 solution of NaOH and NaAlO₂ turns out to be quite effective. NaP was successfully synthesized together with analcime at 100°C as well as lower concentrations of NaOH+NaCl solution. In addition, the organic type, (Na,TMA)P was formed together with smectite in the 1:1 solution of NaOH and TMAOH.

Keywords : siliceous mudstone, Opal-CT, zeolite synthesis, low-temperature hydrothermal system.

서 언

제올라이트의 합성은 일반적으로 200°C 이하의 온도 범위에서 수열 합성법으로 이루어진다. 원료 물질의 성격에 따라 제올라이트 합성법은 소다알루미나(NaAlO₂) 등과 같은 화공약품 형태의 물질을 원료로 사용하는 방법과 천연의 규산염 광물을 이용하는 방법으로 구분할 수 있다. 일반적으로 제올라이트의 합성 과정에서는 특별한 압력 조건을 필요로 하지 않고 낮은 온도에서 반응이 진행되므로 비교적 쉽게 제올라이트가 합성된다. 따라서 제올라이트 합성의 산업적 측면에서의 관심은 보다 우수한 특성을 갖는 제올라이트를 보다 값싼 방법으로 균질하게 합성하는 일에 집중되는 경향이 있다. 제올라이트 합성법의 실용성을 고려하면 100°C 이하의 온도 조건에서 제올라이트를 합성하는 것이 유리하다. 또한 천연 광물질을 이용한 제올라이트 합성법은 실용성 및 경제성 측면에서 효과적인 합성 방안이 될 수 있을 뿐만 아니라 천연 제올라이트의 생성과정을 이해하는 데에도 중요한 의미를 갖는다.

천연광물을 이용한 제올라이트의 합성에 관한 연구는 주로 고령토와 화산유리질 암석을 대상으로 이루어져 왔다(Höller and Wirshing, 1978; Hawkins, 1981; Barrer, 1982; Lovat and Chandrasekhar, 1993; Imbert, *et al.*, 1994). 국내에서도 필자에 의해서 지화학적으로 매우 가변적인 성분인 진주암을 원료로 유용 제올라이트를 합성하는 연구가 시행된 바 있다(노진환, 1990, 1992). 이 연구를 통해서 산업적으로 유용한 Na-P, Na-A 및 Na-X 등의 합성 제올라이트를 합성하고 이들의 합성 조건을 도출한 바 있다. 이 연구를 통해서 진주암이 제올라이트 합성에 적합한 화산유리질 물질인 것으로 밝혀졌지만, 진주암이 현재 이미 다른 용도(경량 골재 등)로

활용되고 있을 뿐만 아니라 국내에서 많이 산출되지 않는 고가의 부존자원이기 때문에 가격 면에서 현재로서는 실용화하기 어려운 실정이다. 이와 마찬가지로 고령토를 이용한 제올라이트 합성법도 국내외적으로 많은 연구가 이루어졌지만, 실제로는 산업화하는데 많은 어려움이 뒤따르는 것으로 알려져 있다.

이 같은 배경 하에서 우리 나라 제 3기층에 많이 분포하는 규질 이암(siliceous mudstone)은 제올라이트 합성 원료로서 특별한 관심의 대상이 된다. 이 퇴적암은 열역학적으로 불안정한 성분인 단백석(opal-CT)으로 주로 구성되어 있기 때문에(노진환, 1994), 화학적 반응성이 클 것으로 예상되지만 현재까지 이를 대상으로 제올라이트 합성실험을 시행한 바 없다. 규질 이암은 단백석 이외에 제올라이트의 합성과정에서 AI의 공급원이 될 수 있는 스멕타이트(smectite)도 상당량 함유한다. 또한 이 퇴적암은 현재로는 자원으로서의 효용 가치가 없기 때문에 매우 싼값에 공급이 가능하고 또한 물량을 걱정할 필요가 없을 만큼 대규모로 부존하기 때문에, 제올라이트의 합성 결과를 실용화하기에 적합한 조건을 갖춘 것으로 여겨진다.

이 연구를 통해서 필자는 낮은 온도 조건(60~120°C)에서 규질 이암을 대상으로 다양한 조건의 알칼리 용액으로 처리하여 제올라이트를 합성하여 제올라이트의 생성 과정과 이와 관련된 화학적 규제 조건에 대한 합리적인 해석을 하고자 한다. 규질 이암의 주성분인 단백석과 알칼리 용액과의 수화·변질 반응을 통한 제올라이트의 생성과정을 규명하는데 주안점을 두고자 한다. 또한 이 실험적 연구를 통해 값싼 천연 물질을 원료로 하여 제올라이트를 효과적으로 합성하는 방안을 도출함으로써, 현재 부존 자원으로서의 가치가 전혀 없는 규질 이암의 제올라이트 합성원료로서의 활용 가능성을 모색하고자 한다.

연구 및 실험 방법

출발물질

경북 포항 및 흥해 지역에 넓게 분포되어 있는 규질 이암들은 해양성 부유 퇴적물들이 퇴적된 후에 고결된 암석으로 세립질이고 매우 균질한 암상을 보인다. 규질 이암층의 부존 상황 및 규모, 노출여건, 및 암상의 균질성 정도를 야외에서 면밀히 검토하여 층준과 암상이 서로 다른 10여개의 표본 시료를 채취하였다. 이들을 현미경 관찰과 X-선회절(XRD) 분석을 통해서 감정하여 최종적으로 4개의 시료를 이 합성실험의 출발물질(starting material)로서 선정하였다. 또한 이 암석들을 300 mesh 이하로 분쇄하여 사용하였고, 경우에 따라 합성과정에서의 반응성을 높이기 위해서 700°C에서 하소(calcination)시킨 시료를 사용하기도 하였다. 이와 같이 준비된 시료들은 합성실험에 앞서 X-선회절 분석, 주사전자현미경(SEM) 관찰, 및 X-선형광(XRF) 분석을 통해서 시료의 광물 조성 및 조직과 화학조성이 조사되었다. 특히 출발물질의 광물조성을 정량화하기 위해서 X-선회절 정량분석법(XRD quantitative phase analysis)을 시행하였다. 이를 위해서 편향효과를 최소화하기 위한 시편의 준비와 단속적 주사방식(step-scanning)을 통해서 회절선을 구했고, 이 회절자료를 리트벨트(Rietveld) 법을 응용한 광물정량용 컴퓨터 프로그램(C2 CeriusTM, SIROQUANTTM)에 적용하여 분석하였다.

합성실험 과정

반응용기는 100°C 미만에서는 테프론(Teflon FEP) 재질의 50 ml 병을 사용하였고, 100~120°C 범위의 실험에는 내부에 테프론 재질의 병이 내장된 강철제 내압용기(pressure vessel)를 사용하였다. 80°C 이하의 합성실험에는 수조(water bath)가 이용되었고, 80°C 이상의 실험은 중탕액의 증발을 방지하기 위해서 실리콘 오일로 채워진 유조(oil bath)에서 이루어졌다. 중탕액의 온도는 안치된 시료용기 근처에 온도계를 장착하여 측정하고 조절되었다.

모든 합성실험은 알칼리 용액에 의한 출발물질의 소위 “자체 반응(*in situ alteration*)” 형식으

로 폐쇄계(closed system)의 조건에서 이루어졌다. 하루에 2~3회 시료가 용액과 잘 섞이도록 흔들어 주는 것 이외에 특별히 교반시켜 처리하지 않았다. 제 1단계의 제올라이트 합성실험은 4개의 규질 이암 시료를 대상으로 (1) 시료 1g 당 NaOH 처리용액의 양(5~25 ml/g), (2) NaOH 용액의 농도(0.05~5.0 M), (3) 처리 온도(60~120°C), 및 (4) 숙성기간(1~30 일) 별로 조건을 달리하여 체계적으로 시행되었다. 이 결과를 토대로 제올라이트 합성에 가장 적합한 시료를 1개 선정하여 제 2단계의 합성 실험을 시행하였다. 이 합성실험은 처리용액의 성격에 따라 제올라이트가 어떻게 달리 합성되는지를 파악하기 위한 것으로써, (1) NaOH+NaCl 혼합용액, (2) NaOH+NaAlO₂ 혼합용액, (3) 유기염기(TMAOH: tetramethylammonium hydroxide) 용액, 및 (4) TMAOH+NaOH 혼합용액과 같은 특수한 처리용액 조건하에서 이루어졌다.

합성실험 후에 합성된 고형물은 원심분리기를 사용하여 반응용액으로부터 분리하였다. 분리된 시료들은 NaOH 용액의 경우에는 증류수로 TMAOH 용액을 사용했을 경우에는 에칠 알코홀(ethyl alcohol)과 증류수의 혼합액으로 10번 이상 세척하였다. 세척된 시료들을 60°C 이하의 온도로 전기건조기에서 충분히 건조시킨 후에 유리 용기에 밀폐시켜 보관하였다.

합성물의 감정 및 분석

모든 합성물들은 우선 X-선회절 분석을 시행하여 그 광물상과 개략적인 함량이 조사되었다. X-선회절 분석은 CuK α 선을 사용하였고 흑연 단색분광기(graphite monochrometer)로 정제시킨 X-선을 이용하여 5~45°의 2 θ 범위에서 시행하였다. 합성된 제올라이트에 합당하는 제올라이트 표준 자료(특히 NaP의 경우가 문제되었음)가 동원될 수 없었던 관계로 Rietveld 법에 의한 제올라이트의 함량 분석을 시도할 수 없었다. 모든 합성물에 대해서 주사전자현미경 관찰을 시행하여, 합성된 제올라이트와 불순물의 결정상, 결정형, 입도 및 정벽(habit) 등을 감정하였다. 또한 필요에 따라 합성물의 조성을 정성적으로 확인하기 위해서, 시차열분석(DTA)과 “Methylene Blue Test(Taylor, 1985)”를 통한 양이온 치환능(C.E.C.)의 측정이 이루어졌다. 그러

나 이와 관련된 자료들이 대부분 잔류된 원료 물질, 합성된 제올라이트 및 불순물들에 의한 혼합체의 분석 결과들인 관계로 인용 자료로서 제시하지 않고 단지 해석 과정에서 참고하는 것으로 그칠 수밖에 없었다.

실험 및 분석 결과

출발물질의 감정

실험 재료로 사용된 규질 이암들은 제 3기 연 일층군의 상부층군 즉, 포항층(노진환, 1994)의 주된 암상을 이룬다. 부존 규모와 암상의 규질 성에 의거하여 선택된 4개의 이암 시료들(SM-1, 2, 3, 4)은 모두 외관상 미세한 조직과 입도를 보이고 옅은 다갈색(beige)을 나타낸다. 이들은 규조암(diatomite)과 유사한 매우 가벼운 암석으로 흔히 규조 화석편을 함유한다. 이 규질 이암들은 모두 단백석(opal-CT)이 주된 광물성분을 이루고 그밖에 옥수질 석영(chalcedonic quartz)과 스멕타이트(smectite)를 상당량 함유한다(Figs. 1, 2). 이들은 규질 연니(siliceous ooze) 위주의 해양성 부유 퇴적물들로부터 변질된 속성기원(diagenetic) 광물들로 해석된다. 단백석은 대부분 2~3 μm 크기의 구형 집합체(lepispheres)를 이루며 산출되는 것이 특징이다(Fig. 2).

리트벨트 법을 이용한 X-선회절 정량분석을 통해서 규질 이암들의 광물조성을 구하였다(Table 1). 전체적으로 규질 이암들은 규산광물(silica mineral), 즉 단백석과 석영의 함량이 75 wt% 이상 되는 것으로 분석되었다. 여기서 중요한 사항은 열역학적으로 보다 가변적인 규산광물인 단백석의 함량이다. 단백석은 시료에 따라 다소 차이를 보이지만(56.3~79.0 wt%), 이 이암들의 주된 광물성분을 이루는 것으로 나타난다. 규질 이암들은 단백석을 위주로 하여 여기에 석영과 스멕타이트가 상당량 함유되는 공통적인 광물조성을 보인다. 몬토릴로나이트(montmorillonite)로 감정되는 스멕타이트의 함량은 특히 SM-3 시료에서 높게(24.8 wt%) 나타난다. 이에 비해서 SM-2(11.9 wt%)와 SM-4(10.9 wt%) 시료는 훨씬 낮은 함유도를 보인다. 이 점토광물의 함유정도는 제올라이트 합성과정에서 스멕타이트가 Al의 공급원 역할을 할 수 있기 때문에 특히 중요하다. 그밖에 퇴적기원 물질인

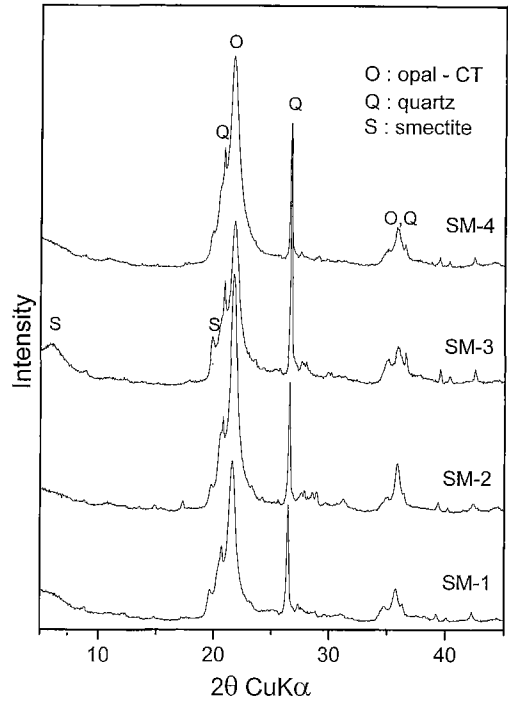


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of siliceous mudstones.

운모(mica)류 광물들이 SM-1과 SM-3 시료에서 약간 함유되는 것이 특징이고, 사장석(plagioclase)과 황철석(pyrite)은 모든 이암들에서 계량할 수 없을 정도로 극미량 함유되는 것으로 분석된다(Table 1).

광물조성에서 이미 예측된 바와 같이, 화학조성에 있어서 규질 이암들은 높은 SiO₂ 함량을 나타낸다(Table 2). SM-2의 SiO₂ 함량(59.30 wt%)이 SM-3(70.67 wt%)에 비해서 상대적으로 낮게 분석되지만, 이는 유기물의 함유도 차이에

Table 1. XRD quantitative phase analyses (wt%) of siliceous mudstones determined by Rietveld method.

	SM-1	SM-2	SM-3	SM-4
opal-CT	63.8	77.0	56.3	79.0
quartz	13.6	11.1	17.7	10.1
smectite	17.0	11.9	24.8	10.9
mica	5.6	tr.	1.2	tr.
plagioclase	tr.	tr.	tr.	tr.
pyrite	tr.	tr.	tr.	tr.

tr.: trace or little

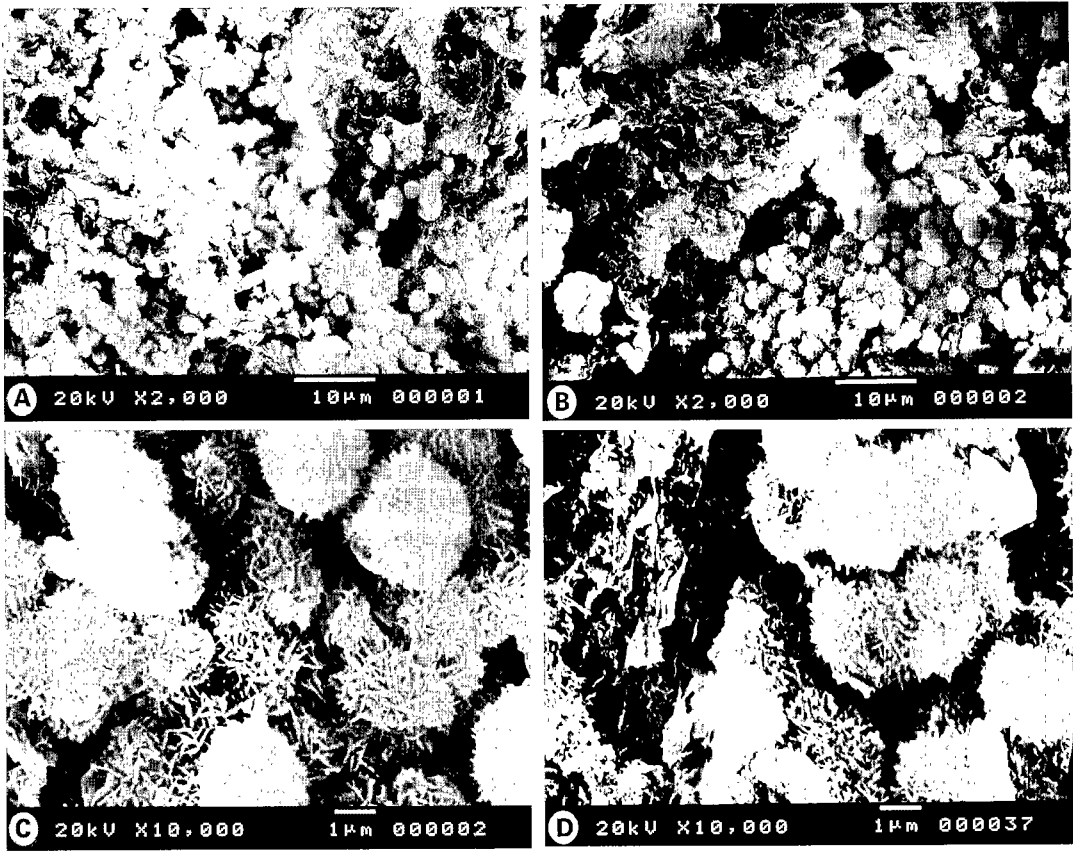


Fig. 2. SEM microphotographs of siliceous mudstones showing mineral compositions rich in silica minerals such as opal-CT and chalcedonic quartz.

- A. Opal-CT and smectite associations in SM-1.
- B. Opal-CT (lower right) and smectite (upper left) aggregates in SM-3.
- C. Globular opal-CT lepispheres in SM-3.
- D. Smectite (left) and opal-CT lepispheres in SM-1: Note the quartz on the upper right.

의한 것으로 실제의 SiO_2 함량은 큰 차이를 보이지 않을 것으로 여겨진다. 가장 높은 수치를 보이는 SM-2 시료의 작열감량(L.O.I) 분석 결과와 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 함량비에서 위와 같은 해석의 근거를 찾을 수 있다. 합성된 제올라이트의 백색도에 영향을 줄 수 있는 Fe_2O_3 의 함유량은 SM-1(3.9 wt%)이 다른 시료들 보다 2배 이상 높게 나타나는 것이 특징이다. 이 이암 시료들에 함유되는 Fe은 대부분 황철석에서 유래한 것으로 해석된다. 또한 규질 이암에 수반되는 스멕타이트와 운모의 영향으로 Mg(0.39 wt%)과 K(0.78-1.25 wt%)이 미량 함유된다. Ca과 Na을 비롯한 기타 성분들은 극미량 함유되는

것으로 나타난다. 따라서 제올라이트 합성 실험에서 출발물질은 제올라이트의 골격조성(-framework composition), 즉 Si과 Al의 조성에 주로 기여하고 합성 반응계에서의 양이온 조성은 전적으로 처리 용액(NaOH)의 인위적으로 설정된 농도에 의존될 것으로 예상된다.

이암-NaOH 반응계

제올라이트의 수열합성 결과는 (1) 출발물질의 종류 및 조성, (2) 숙성 온도 및 시간, (3) 처리용액의 종류와 농도, (4) 처리용액 대비 시료의 양 등에 따라 다르게 나타난다(Barrer, 1982).

Table 2. Chemical analyses (wt%) of siliceous mudstones determined by XRF method.

	SM-1	SM-2	SM-3	SM-4
SiO ₂	60.11	59.30	70.67	64.11
Al ₂ O ₃	7.81	5.62	10.04	8.89
Fe ₂ O ₃ *	3.92	1.69	1.95	1.84
TiO ₂	0.32	0.22	0.41	0.39
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO	0.03	0.03	0.03	0.03
MgO	0.39	0.39	0.39	0.39
K ₂ O	1.21	0.78	1.25	1.19
Na ₂ O	0.03	0.09	0.12	0.03
P ₂ O ₅	0.33	0.03	0.04	0.03
L.O.I.	25.34	31.50	13.64	21.91
Total	99.50	99.50	98.86	98.96
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7.70	10.55	7.04	7.21

*; total Fe, L.O.I. ; loss on ignition

본격적인 합성실험에 앞서 폐쇄계의 조건에서 합성반응에 필요한 적절한 처리량을 정하기 위해서, SM-1 시료를 대상으로 시료 1 g 당 1 M 농도의 NaOH 용액의 양을 단계적으로 변화시켜 80°C에서 1 주일간 반응시켜 보았다. NaP가 생성된 이 반응에서 충분한 반응이 이루어지려면 최소한 20 ml/g 정도의 조건이 필요한 것으로 나타났다. 이에 의거하여 모든 합성반응을 시료 1 g 당 20 ml 분량의 용액으로 처리하는 방식으로 시행하였다.

규질 이암을 원료로 하여 제올라이트를 합성하는 반응과정에서 주요 모질물(precursor) 역할을 하는 것은 단백석인 것으로 나타난다. 이는 규질 이암의 합성 이전과 그 이후의 상태를 X-선회절분석 및 주사현미경 관찰을 통해서 비교해보면 쉽게 알 수 있다(Figs. 2, 3, 4). 합성반응의 결과는 시료별로 합성물의 내용, 즉 합성된 제올라이트의 광종에 있어서 전혀 차이를 보이지 않았다. 단지 4개의 시료들 중에서 SM-3가 가장 많은 양의 합성물을 생산하는 것으로 나타난다. 이는 이 시료가 Al의 공급원이 될 수 있는 광물, 즉 스멕타이트를 상대적으로 많이 함유하기 때문인 것으로 해석된다. 또한 합성물의 백색도도 SM-3 시료가 가장 높게 나타난다.

합성조건 중의 가장 중요한 변수인 온도와 처리 용액의 농도에 따른 변화를 추적하기 위해서, 20°C 간격으로 60~120°C의 온도범위와 3.0~10.0 M 농도의 NaOH 용액에서 단계적으로 실험

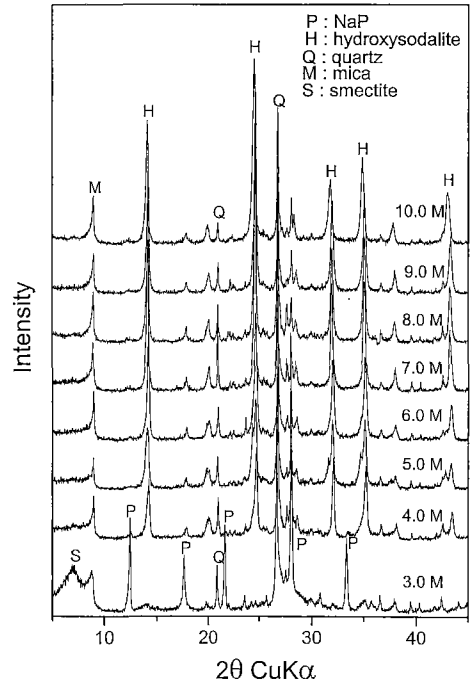


Fig. 3. X-ray diffraction patterns representing zeolitic alterations of the siliceous mudstone (SM-3) vs. the treated NaOH concentrations at the residence time and temperature of 7 days and 80°C, respectively.

하였다(Table 3). 60°C의 온도조건에서는 7일간의 반응에도 불구하고 전체적으로 반응이 불완전하게 진행되는 경향을 보인다. 0.1 M의 NaOH 농도조건에서 부터 NaP의 생성의 흔적을 찾아 볼 수 있으나, 1.0 M을 거쳐 2.0 M에 이르기까지 그 생성이 미약하게 이루어진다. NaOH 2.0~3.0 M의 조건에서 분명히 인지할만한 수준의 NaP의 합성이 이루어진다. 그 이상의 NaOH 농도에서는 주로 하이드록시소달라이트(HS: hydroxysodalite)가 생성되는 것으로 나타난다.

80°C의 조건에서 시료에 관계없이 NaOH 1.0~3.0 M의 범위에서 NaP 제올라이트가 합성되는 것으로 나타나고 그 이상의 농도에서는 60°C의 경우와 마찬가지로 하이드록시소달라이트가 생성되었다(Fig. 3). 60°C의 경우에 비해서 전반적으로 제올라이트 합성 반응성이 현저히 증대된 경향을 보인다. 합성된 NaP는 P1 유형으로 7.09 Å(101), 5.01 Å(200, 002), 4.10 Å(112, 211), 3.18 Å(301, 310), 2.68 Å(312, 321) 등과 같은

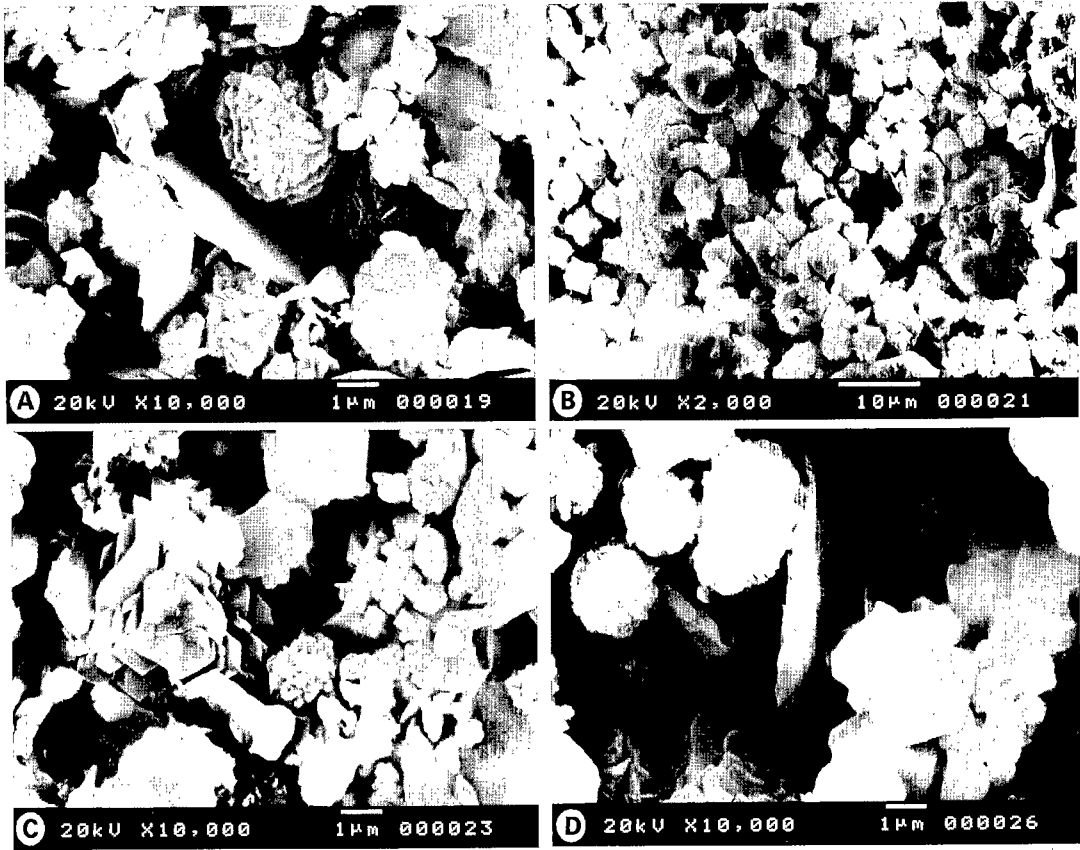


Fig. 4. SEM microphotographs showing characteristic morphology and habit of synthesized zeolites from siliceous mudstones at 80°C and 2.0 M NaOH solution at the residence time of 7 days.

- A. Globular NaP crystal aggregates perched on the platy mica in SM-1.
- B. NaP crystal aggregates associating with unaltered quartz in SM-2.
- C. Rosette-shaped NaP aggregates (left) and pseudocubic habit of NaP (right) in SM-3.
- D. Intertwined crystal aggregates of hydroxysodalite (left) and platy and stubby crystal aggregates of NaP (right) in SM-4.

Table 3. Yields of zeolite synthesis from siliceous mudstone (SM-3) at the reaction time of 7 days in the closed system.

Temperature (°C)	NaOH concentration					
	0.05 M	0.1 M	0.5 M	1.0 M	2.0 M	4.0 M
60	-	-	P(*)	P(*)	P(**)	P(**), H(*)
80	-	-	P(*)	P(**)	P(**), H(*)	P(*), H(**)
100	-	P(*)	P(**)	P(**), A(*)	P(**), A(**), H(*)	H(**)

P: NaP, H: hydroxysodalite, A: analcime

-: little or absent, *: less than 20 wt%, **: more than 20 wt%

X-선 회절 선들이 특징적이다. NaOH 용액 3.0~4.0 M 사이에서 이루어지는 NaP → HS 전이 과정은 매우 급격하게 진행되며 이와 같은 양상

은 시료의 종류에 관계없이 항상 일정하게 나타난다. 하이드록시소달라이트는 6.30Å(110, 101), 3.65Å(211, 121, 112), 2.82Å(310, 301, 130),

2.58 Å(222), 2.10 Å(411, 330) 등과 같은 특징적인 X-선회절선들에 의해서 감정된다. 4.0 M 이상의 NaOH 용액 하에서 원래의 모질물 성분인 스멕타이트가 급격히 용해되는 양상을 보이고 석영도 점차적으로 용식되는 것으로 나타난다. 그러나 또 다른 모질물 성분인 운모는 전혀 반응에 참여하지 않는 성향을 보인다(Figs. 3, 4A). 주사전자현미경 하에서 NaP는 0.5~2.0 μm로 극미립의 결정질 집합체를 이룬다 (Fig. 4). 대부분 결정형이 뚜렷치 않은 다발상의 취형 정벽을 보이며 결정화되어 있지만, 경우에 따라 팔면체형(Fig. 4B), 단주상 또는 육면체형(Fig. 4C)의 결정형을 보이기도 한다. NaP는 모질물인 단백석의 구상 정벽의 가정(pseudomorphs) 형태를 나타내는 것으로 생각된다. 하이드록시소달라이트는 흔히 꽃순 모양으로 투입쌍정을 이루는 특징적인 구형의 집합체로서 생성되어 NaP와 쉽게 구분된다(Fig. 4D).

100°C에서의 반응은 NaOH 1.0~2.0 M 농도 범위에서 NaP 이외에 아날심(analcime)이 생성되는 것이 특징이다(Fig. 5). 아날심은 5.57 Å(211), 3.42 Å(400), 2.92 Å(332) 등의 특징적인 X-선회절선들에 의해서 인지된다. 80°C의 경우와는 달리 NaOH 2.0~3.0 M 농도조건에서 NaP → HS로의 급격한 상전이가 인지될 뿐만 아니라 아날심이 하이드록시 소달라이트로 전이되는 양상을 보인다. X-선회절분석 결과와 주사전자현미경 관찰에 의하면 하이드록시소달라이트의 생성은 미약하지만 1.0 M NaOH 용액 하에서도 인지된다(Figs. 5, 6). 120°C에서의 합성반응은 아날심의 생성이 보다 증대된다는 점을 제외하고는 100°C의 경우와 거의 비슷하게 나타난다. 주사전자현미경 하에서 NaP는 100°C 이하의 경우보다 다소 큰 입도를 보이며 생성되는 경향이 있다(Fig. 6). 하이드록시소달라이트가 4.0 M NaOH 용액 하에서 용식되는 NaP 결정을 모체로 새롭게 정출되는 양상이 잘 관찰된다(Fig. 6B).

NaOH 용액 하에서의 제올라이트 합성 과정에서 출발물질인 규질 이암 내에 10~20 wt% 정도 함유되는 석영과 일부 시료에는 상당히 포함되는 운모가 반응에 참여하지 않는 것으로 나타난다. 일주일 동안의 반응에서 이들은 거의 용식되지 않았다(Fig. 5). 운모류 광물은 화학적으로 난용해성 물질로서 제올라이트 합성의 모

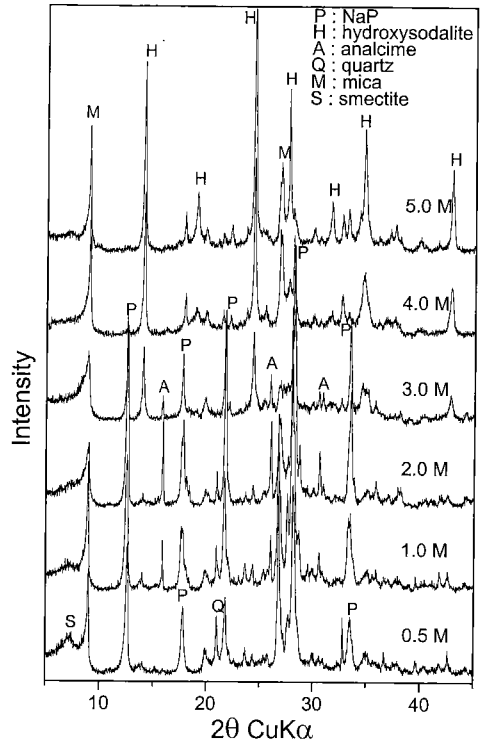


Fig. 5. X-ray diffraction patterns representing zeolitic alterations of the siliceous mudstone (SM-3) vs. the treated NaOH concentrations at the residence time and temperature of 7 days and 100°C, respectively.

질물로는 부적합한 광물성분으로 여겨진다. 제올라이트 합성에서 주된 반응 모체인 단백석이 변질 과정에서 용액 쪽으로 과잉상태의 Si이 유실됨으로써, 반응 후에는 이들 난용해성 모질물들, 즉 석영과 운모의 함유도가 오히려 증대되는 결과를 초래한다. 이는 제올라이트의 합성 효율을 저하시키는 결과를 초래하는 것으로, 규질 이암을 원료로 제올라이트의 효율적 합성법을 도출하는데 있어서 최대의 난제가 되는 것으로 여겨진다. 이와 같은 문제를 해결하는데 있어서 NaOH 농도를 높여서 반응시키는 방식은 이들의 제거에 별다른 효과가 없을 뿐만 아니라 효율도가 낮은 하이드록시소달라이트의 생성이 수반됨으로 오히려 역효과를 초래하는 것으로 여겨진다. 합성 반응성을 증대하기 위하여 숙성 시간을 증대시키는 것은 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 상당한 효과를 기대할 수 있다. 80°C 및 1.0 M NaOH 용액 하에서 1~30일에

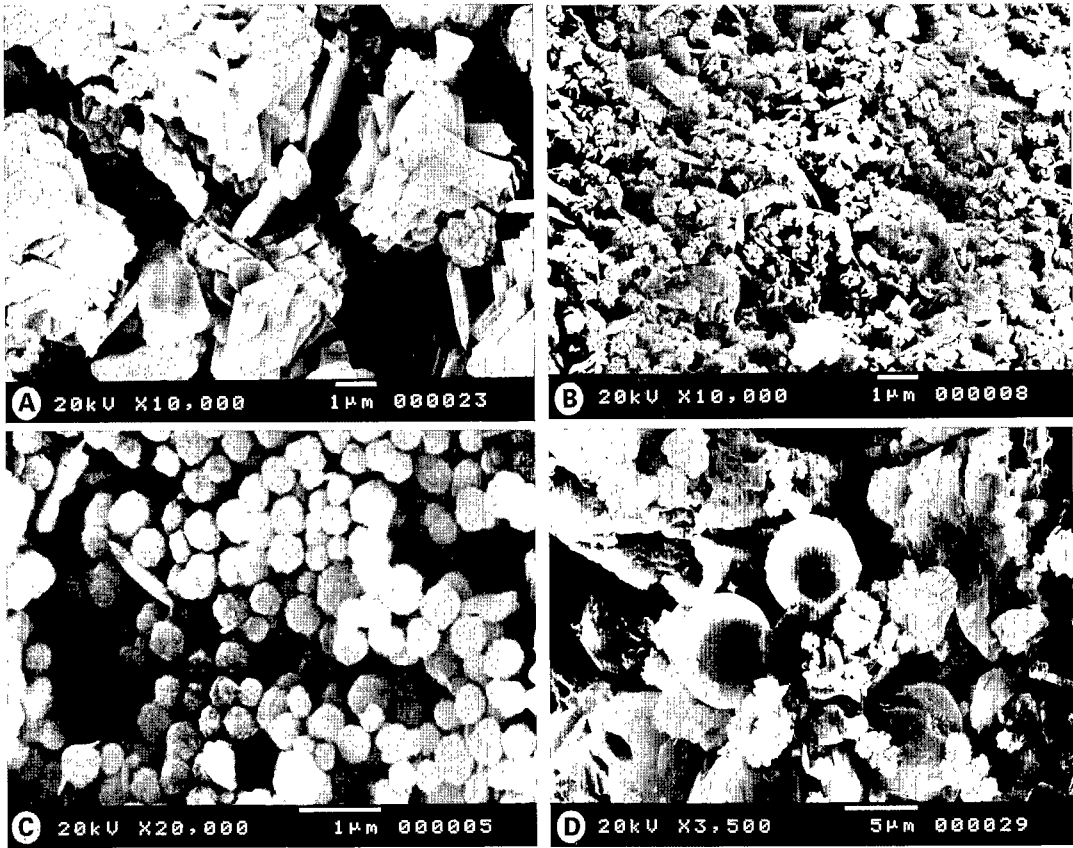


Fig. 6. SEM microphotographs showing characteristic morphology and habit of synthesized zeolites from siliceous mudstones (SM-3) at NaOH and NaOH+NaCl solutions at the residence time and temperature of 7 days and 100°C, respectively.

- A. Coarse-grained NaP aggregates at 2.0 M NaOH solution.
- B. Hydroxysodalite perched on NaP at 4.0 M NaOH solution.
- C. Equidimensional globular hydroxysodalites at 5.0 M NaOH+NaCl solution.
- D. Well-formed analcime crystals associating stubby crystals of NaP at 2.0 M NaOH+NaCl solution.

걸쳐 단계적으로 반응시킨 결과, 주된 제올라이트 모질물인 단백석이 용해되어 NaP 제올라이트가 생성되는 데에는 7일간 정도의 반응으로도 충분하지만 석영과 스�멕타이트가 용해되어 NaP가 최대 합성되려면 30일 이상의 반응 기간이 필요한 것으로 나타난다(Fig. 7). 그러나 운모는 한 달 동안의 반응에도 불구하고 별로 용해되지 않았다. 스�멕타이트와 석영의 용해를 가속화하고 NaP의 합성의 효율을 높이기 위해서 반응기간 동안 교반시켜 처리해 본 결과 반응속도가 배가되었고, 따라서 석영과 스�멕타이트의 제거에는 약 보름 정도의 반응 시간이 소요될

것으로 여겨진다. 원료물질의 반응성을 증대시켜 반응 시간을 줄이려는 목적에서 시료를 700°C에서 가열처리하여 실험해 보았지만 별다른 효과를 얻을 수 없었다.

이암-NaOH-NaCl 반응계

모질물의 부식용액(caustic solution)의 양이온 /OH⁻ 비는 합성되는 제올라이트의 안정영역뿐만 아니라 광종에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Barrer, 1982). Na⁺/OH⁻=1의 값으로 한정되는 NaOH 용액 하에서의 조건을 변화시

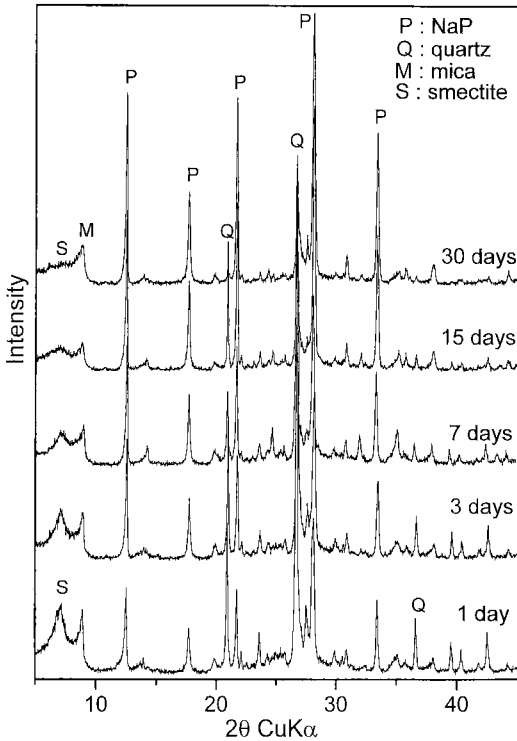


Fig. 7. X-ray diffraction patterns representing zeolitic alterations of the siliceous mudstone (SM-3) vs. the residence time at 80°C and 1.0 M NaOH solution.

키기 위해서, NaOH 용액에 같은 농도의 NaCl 용액을 1:1로 혼합시킨 부식용액($\text{Na}^+/\text{OH}^- = 2$)을 준비하여 일주일간 숙성시키는 방식으로 실험해 보았다. 100°C의 온도 조건과 1.0~5.0 M 농도 조건의 알칼리 및 염의 혼성용액(NaOH+NaCl) 하에서 실험해본 결과, 단순히 NaOH 용액으로 처리한 경우와 상안정 영역에 있어서 다소 차이를 보였다(Fig. 8). 즉, NaP → HS로의 급격한 상전이가 이 혼성용액의 3.0~4.0 M 조건에서 야기되었고 아날심(Analcime)의 상안정 영역이 2.0~4.0 M 범위로 확장되는 것으로 나타났다. 그러나 기대했던 새로운 합성광종은 모든 농도 조건에서 생성되지 않았다.

이 실험에서 가장 특기할만한 사실은 NaOH 용액 하에서 문제가 되었던 불순물인 석영의 잔존 현상이 크게 개선된다는 점이다. 또한 합성물의 회수율도 증진되는 것으로 나타난다. 반응물의 X-선회절도(Fig. 8)에서 알 수 있듯이, 3.0 M 이상의 농도에서 합성물 내에 석영의 함

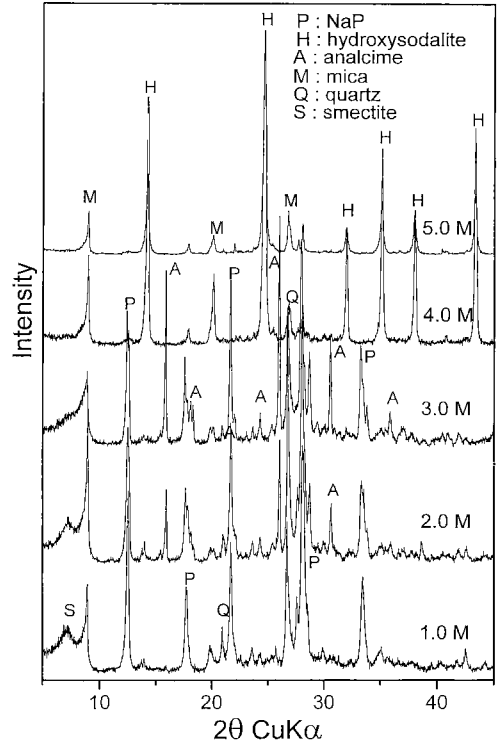


Fig. 8. X-ray diffraction patterns representing zeolitic alterations of the siliceous mudstone (SM-3) vs. the treated NaOH+NaCl concentrations at the residence time and temperature of 7 days and 100°C, respectively.

량이 현격하게 줄어들거나 거의 함유되지 않는 양상을 보인다. 3.0 M 조건에서 3일 이상 교반·숙성시키면 아날심과 NaP 위주의 제올라이트 합성물을 얻을 수 있다(Figs. 6C, D). 특히 다양한 크기 (0.3~7.0 μm)의 24 면체형 혹은 30 면체형 아날심이 약간의 NaP를 수반하면서 생성되는 것이 특징적이다. 따라서 이 실험 방식은 특히 100°C 이하의 조건에서 아날심을 효과적으로 합성하는 방안이 될 수 있을 것으로 여겨진다.

이암-NaOH-NaAlO₂ 반응계

규질 이암을 원료로 제올라이트 합성을 도모하는데 있어서, 원료물질의 화학조성상 Si에 비해서 상대적으로 Al의 양이 부족한 것이 불리한 여건으로 작용한다. 이는 합성된 제올라이트의 광종을 한정시킬 수 있을 뿐만 아니라 합성

효율에도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 규질 이암에서 Al의 잠재적 공급원이 될 수 있는 원료광물은 스펙타이트와 운모로 제한된다. 그러나 이들의 함량이 규질 이암 내에 풍부하게 함유되어 있지 않을 뿐만 아니라 NaOH 용액 하에서의 반응 과정에서 운모는 거의 용해되지 않기 때문에, 합성반응계에서 제올라이트의 주요 골격조성인 Al의 상대적인 결핍이 초래된다. 전술한 NaOH 용액 하에서의 실험 결과들을 통해서 이와 같은 문제점들이 확연히 드러났다.

이와 같은 Al 결핍에 따른 제반 문제들을 해결하고 제올라이트 합성의 효율성을 제고하기 위해서 외부적으로 Al을 보충하는 방식으로 실험해 보았다. 100°C에서 7일간 시행된 이 실험에서 NaOH 용액의 농도(0.5~4.0 M)와 같은 농도의 소다알루미나 (NaAlO₂) 용액을 1:1로 혼합하여 규질 이암에 반응시켰다. 실험결과, 낮은 농도에서는 NaP가 주로 생성되고 상대적으로 높은 농도 조건에서는 NaP 대신에 하이드록시소달라이트가 합성되는 것으로 나타났다(Fig. 9). NaOH 용액이나 NaOH+NaCl 혼성용액 조건하에서 생성되었던 아날심은 나타나지 않았다. 이 실험에서 특히할만한 것은 NaOH 용액 하에서 잘 분해되지 않았던 석영과 운모의 실험 후의 잔류량이 현격히 줄어들었다는 점과 낮은 농도 조건(0.5~1.0 M)에서 비교적 순수한 상태로 NaP가 단일 합성물을 이룬다는 사실이다. 또한 반응 후의 합성물의 양도 단순히 NaOH 용액으로 처리할 경우보다 2배 이상 되는 것으로 나타났다. 소다알루미나가 부가되면 여기서 해리된 성분들이 단백석으로부터 유리된 규산과 결합하여 제올라이트의 침전을 촉진하게 될 것이다. 또한 이 과정에서 용액 중에 과잉된 H₃SiO₃⁻와 Al(OH)₄⁻들이 제거됨으로서 석영과 운모의 용해를 조장시킨 것으로 해석된다.

이암-NaOH-TMAOH 반응계

제올라이트 합성의 부식용액으로서 NaOH 외에 TMAOH(tetramethylammonium hydroxide: N(CH₃)₄OH)같은 유기염기를 섞어서 처리하면 보다 규질(silica-rich)의 제올라이트가 합성되는 것으로 알려져 있다(Barrer, 1982). TMA⁺ 이온은 Na⁺ 보다 훨씬 큰 양이온이므로 이 유기이온이 제올라이트의 구조적 공동(open channel)

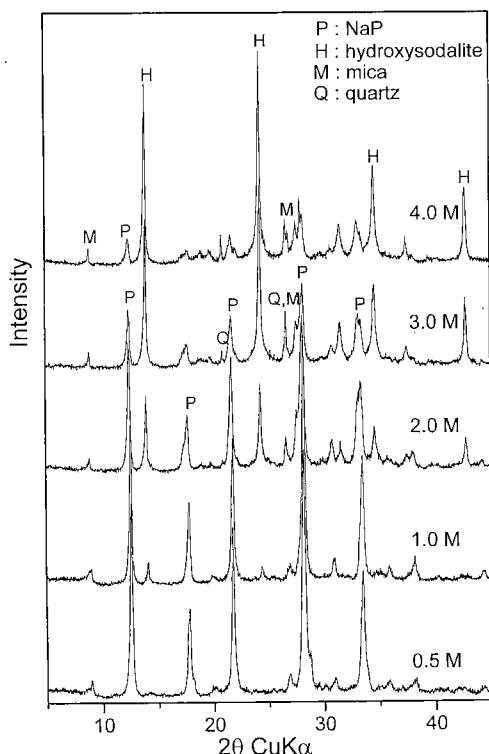


Fig. 9. X-ray diffraction patterns representing zeolitic alterations of the siliceous mudstone (SM-3) vs. the treated NaOH+NaAlO₂ concentrations at the residence time and temperature of 7 days and 100°C, respectively.

내에 위치하기 위해서는 공동구조상의 음이온 밀도가 매우 낮아야만 한다. 이는 결국 제올라이트 골격구조인 (Si,Al)O₄ 사면체 구조상의 Si⁴⁺/Al³⁺의 함유비가 가능한 한 높은 제올라이트의 생성을 조장하는 것으로 알려져 있다(Barrer, 1982).

규질 이암을 원료로 사용하는 제올라이트 합성에서 유기염기의 영향을 검증하기 위해서 5~25% 범위(5% 간격)의 NaOH와 TMAOH 용액을 각각 1:1로 혼합하여 합성실험을 시행해 보았다. 80°C의 온도 조건에서 7일간 숙성된 이 실험에서 10% 이하의 농도에서는 스펙타이트와 (Na⁺,TMA⁺)P 제올라이트의 생성이 이루어지고 10% 이상의 농도 조건에서는 하이드록시소달라이트가 합성되는 것으로 나타난다(Fig. 10). 여기서 생성되는 P-형 제올라이트는 NaOH 용액 환경에서 생성되는 것과는 X-선회절 수치가 약간 다르게 나타난다: 7.11 Å(101), 5.02 Å(200,

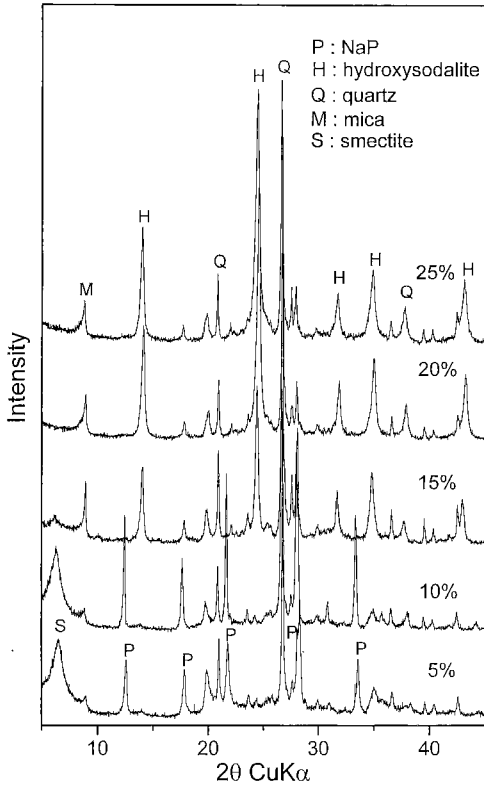


Fig. 10. X-ray diffraction patterns representing alterations of the siliceous mudstone (SM-3) vs. the treated NaOH+TMAOH concentrations at the residence time and temperature of 7 days and 80°C, respectively.

002), 4.10 Å(112, 211), 3.17 Å(301, 310), 2.68 Å(312, 321). 또한 NaOH의 경우와는 달리 (112, 211)의 회절선 강도가 (101)의 회절선보다 상대적으로 큰 것으로 검출된다. 하이드록시소달라이트의 경우에 있어서도 X-선회절 값들이 약간 다르게 측정되었다: 6.31 Å(110, 101), 3.64 Å(211, 121, 112), 2.82 Å(310, 301, 130), 2.57 Å(222), 2.10 Å(411, 330). 이와 같은 회절값들의 차이는 교환성 양이온 조성상의 차이에 따른 것으로 제올라이트 구조 내에 TMA⁺ 이온이 자리잡고 있기 때문인 것으로 해석된다.

주사전자현미경 하에서 1 μm 내외의 P-형 제올라이트와 스멕타이트가 혼재되는 양상이 잘 관찰된다(Figs. 11A, B). P-형 제올라이트는 흔히 단주상의 결정들이 서로 투입쌍정(penetration twinning)을 이루며 결정화된 것이 특징이

다(Fig. 11C). 스멕타이트는 원료중에 있던 것이 아니고 새로 합성된 광종으로서, 이 실험 과정에서 생성된다는 것은 매우 흥미로운 결과로 여겨진다. 또한 15% 농도 조건에서 0.2~0.3 μm 크기로 극미립질을 이루는 하이드록시소달라이트가 스멕타이트를 모질물로 하여 생성되는 양상을 볼 수 있다(Fig. 11D). 이 무기-유기 염기 용액 하에서의 제올라이트 합성과정에서 운모와 석영은 거의 반응에 참여하지 않는 것으로 나타난다.

토의 및 해석

합성반응 성향 및 상안정 관계

규질 이암의 주성분 광물인 단백석이 이 제 규질 이암의 주성분 광물인 단백석성반응에서 주된 모질물 역할을 한다는 것은 전술한 실험 결과들을 통해서 분명한 사실로 드러났다. 단백석은 자연계에서 속성기원의(diagenetic) 규산 광물로서 흔히 생성되지만, 생성기작(kinetics)의 측면에서 한시적 광물상으로 취급될 정도로 불안정한 광물이다. 이 광물은 소위 'Ostwald Ripening'의 기작으로 100°C 이하의 낮은 온도 조건에서도 시간이 경과함에 따라 옥수질 석영(chalcedonic quartz)을 거쳐 결정질 석영으로 변질되는 성향을 보이는 것으로 알려져 있다(Morse and Casey, 1988). 이 실험에 사용된 규질 이암들은 단백석 → 옥수질 석영 형식의 상전이 과정에 해당되는 규산 광물상을 갖는 것으로 해석된다.

일반적으로 석영은 용해도가 매우 낮지만 단백석처럼 비정질에 가까운 규산 광물들은 pH=9.5 이상의 알칼리 조건에서는 이들이 수화(H₃SiO₄⁻)되면서 매우 높은 용해도를 나타낸다(Faure, 1991). 이 합성 실험에서 NaOH 및 TMAOH 용액 하에서 단백석이 쉽게 용해되어 제올라이트나 스멕타이트를 생성시키는데 기여하는 것은 이와 같은 단백석의 알칼리 용액 하에서의 높은 반응성에 기인한 것으로 해석된다. 일반적으로 그 화학식이 SiO₂·nH₂O로서 표시되는 단백석은 Al을 거의 함유하지 않는다. 따라서 제올라이트의 골격조성에 필요한 Al은 이 암중의 스멕타이트나 운모로부터 공급될 수밖에 없는 상황으로 여겨진다. 규질 이암과 합성물의 광물 조성과의 함량을 비교하면, 제올라이트

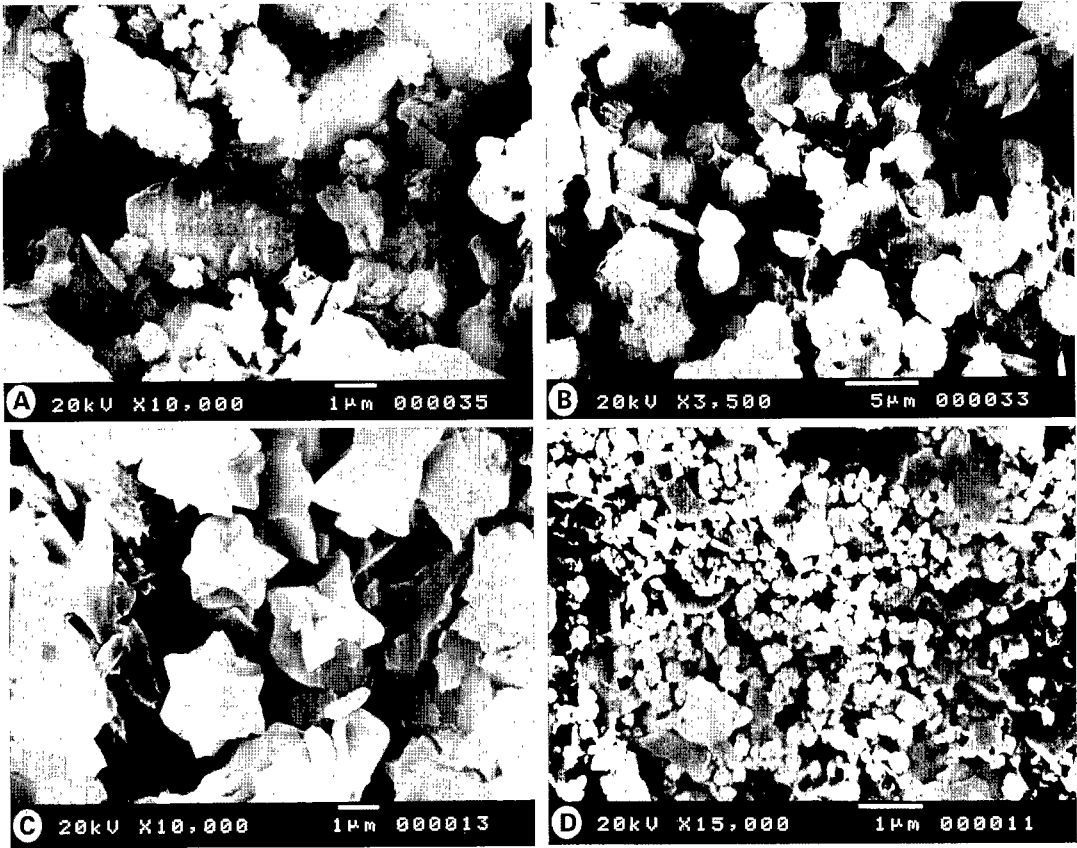


Fig. 11. SEM microphotographs showing characteristic morphology and habit of synthesized zeolites and smectite from siliceous mudstones (SM-3) at various NaOH+TMAOH solutions at the residence time and temperature of 7 days and 80°C, respectively.

- A. NaP and unaltered quartz residues at 5% NaOH+TMAOH solution.
- B. Smectite perched on the stubby crystals of $(\text{Na}^+, \text{TMA}^+)\text{P}$ at 10% NaOH+TMAOH solution.
- C. Intertwinned $(\text{Na}^+, \text{TMA}^+)\text{P}$ crystal aggregates associated with partly altered quartz at 10% NaOH+TMAOH solution.
- D. Hydroxysodalite perched on the smectite flakes at 15 % NaOH+TMAOH solution.

의 합성에 소요되는 Al의 대부분이 규암 내에 상당량 수반되는 스펙타이트로부터 유래된다는 사실을 알 수 있다.

이와 같은 단백석 및 스펙타이트의 용해·변질 양상을 다음과 같은 모식적 반응식의 형태로 표시할 수 있을 것이다: $\text{opal-CT} + \text{smectite} + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NaP} + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$. 여기서 광물상의 실제 화학조성을 구할 수 없어서 계수를 설정할 수는 없는 상황이다. 그렇지만 규질 이암에서의 모질물 성분들의 조성과 NaP의 일반적인 화학식 및 합성물의 낮은 회수율을 감안하면, 용해된 규산 성분들의 상당 부분이 Al

$(\text{OH})_4^-$ 에 비해서 과잉되어 제올라이트 생성에 사용되지 못하고 용액 쪽으로 유실될 것으로 해석된다. 이 과정에서 부족한 Al의 공급원으로서 소다알루미나 용액을 섞어서 반응시키면 회수율이 배가되고 석영도 용해되어 합성 반응에 관여된다는 사실은 위의 해석을 뒷받침하는 것으로 볼 수 있다.

이 실험을 통해서 합성된 NaP, 아날심 및 하이드록시소달라이트는 온도 및 처리 용액의 종류 및 농도에 따라 서로 다른 상안정 관계를 보인다. NaOH 용액 하에서 가장 뚜렷한 상전이는 $\text{NaP} \rightarrow \text{HS}$ 로서 60~120°C의 온도 조건에서

3.0~4.0 M의 농도에서 이루어진다. 온도 변화에 크게 의존되지 않지만, 온도가 낮을수록 하이드록시소달라이트의 안정 영역이 낮은 NaOH 농도 쪽으로 확장되는 경향을 나타낸다. 이에 비해서 NaP는 상대적으로 낮은 NaOH 농도와 높은 Na⁺ 이온의 활성화도 조건에서 보다 안정한 상안정 관계를 보여준다. 아날심은 온도에 크게 의존되어 100°C 이상의 온도 조건에서만 안정하고 NaOH의 농도가 2.0~4.0 M 사이일 경우에만 안정한 것으로 나타난다. 또한 처리온도가 일정할 경우에 Na⁺/OH⁻ 농도비가 증가되면 NaP와 아날심의 안정 영역이 확대되는 성향을 갖는 것으로 나타난다.

이 합성실험 과정에서 P-형 제올라이트보다 Al이 풍부한 조성을 갖는 A- 또는 X-형 제올라이트가 생성되지 않은 것은 출발물질의 높은 SiO₂/Al₂O₃ 함량 비(> 7.0)를 감안하면 당연한 것으로 여겨진다. 그러나 소달라이트(NaAlO₂)를 첨가하여 반응용액의 Al 농도를 높여도 이들이 합성되지 않고 NaP가 생성되는 것은 이들의 상안정 관계가 단순히 반응계의 조성에만 의존되는 것이 아니라 반응기작과도 연관이 있음을 시사하는 것으로 여겨진다. NaOH와 TMAOH 혼성용액 하에서도 A-형 제올라이트가 수반되지 않고 P-형 제올라이트가 합성되는 것도 위의 해석을 뒷받침하는 것으로 해석된다. 이는 Barrer (1982)가 지적한 바와 같이 A-형 제올라이트가 준평형(metastable) 상태로 존재하는 광물상임을 시사한다. 따라서 시약 형태의 원료를 사용할 경우와는 달리 합성반응이 상대적으로 서서히 진행되는 천연의 암석을 이용한 합성과정에서는, 반응을 촉진시키는 특별한 처리 과정을 거치지 않는 한 A-형이나 X-형 제올라이트는 합성되기는 어렵고 보다 안정한 P-형 제올라이트가 생성되는 것으로 해석된다.

효율적 합성방안 및 실용성

값싼 규질 이암을 원료로 하여 제올라이트와 유기-스멕타이트를 100°C 이하의 온도에서 합성할 수 있다는 것은 경제적 측면에서 상당히 유리한 조건이라고 판단된다. 그러나 이 실험 결과들을 실용화하는데 있어서는 합성 효율성을 제고시킬 필요가 있다. 여기에는 일반 시약 합성법에 비해서 반응 시간이 길고 회수율이

상대적으로 낮은 것이 문제가 될 것으로 여겨진다. 약 7일간 소요되는 이 실험에서의 반응시간을 3일간으로 단축시키기 위해서는 전술한 바와 같이 숙성반응 과정에서 교반시켜 주는 방법이 효과적인 것으로 여겨진다. 그러나 흔히 고령토를 원료로 하여 합성할 때처럼 700°C 정도에서 반응 전에 하소(calcination)시켜 반응시키는 방식은 전술한 바와 같이 별다른 효과를 가져다주지 못한다. 합성된 제올라이트의 회수를 제고를 위해서는 NaCl이나 NaAlO₂ 용액을 첨가하는 것이 좋은 방안이 될 것으로 여겨진다. NaCl은 NaP와 아날심 합성을 조장하고 NaAlO₂는 NaP의 단종 합성에 효과적인 첨가물이 될 뿐만 아니라 회수율 증대에도 기여하는 것으로 판단된다. 특히 NaAlO₂ 첨가에 의해서 불순물인 석영과 운모류가 효과적으로 제거되어 순수한 NaP 제올라이트를 얻을 수 있다는 것이 제올라이트의 효율적 합성방안과 관련하여 특기할만한 실험결과로 여겨진다.

결 언

이 연구를 통해서 밝혀진 연구 내용들을 간추리면 다음과 같다.

(1) 규질 이암을 합성원료로 사용하여 NaOH, NaOH+NaCl, NaOH+NaAlO₂, NaOH+TMAOH, 및 TMAOH 용액 환경에서 60~120°C 범위의 온도 조건과 다양한 농도 조건으로 처리하여 NaP, (Na,TMA)P, 아날심, 하이드록시소달라이트와 같은 제올라이트들과 TMA-스멕타이트를 합성하였다.

(2) 규질 이암의 주요 반응 모질물은 단백석으로 밝혀졌고 Al의 공급원으로서는 원료 내에 상당량 함유되는 �멕타이트가 그 역할을 담당하는 것으로 해석된다. 반응성이 상대적으로 낮은 석영과 운모는 알칼리 용액 하에서 쉽게 용해·변질되지 않기 때문에 합성반응에 거의 관여되지 못하고 반응산물 내에서 주요 불순물을 이룬다. 이들을 온도, 농도 및 반응시간을 증가 시킴으로써 부분적이나마 용해·변질을 도모할 수 있고, NaAlO₂ 용액을 첨가하여 처리하면 대부분 용해되어 제올라이트 합성에 기여하는 것으로 밝혀졌다.

(3) NaP → HS로의 상전이는 NaOH 용액의 3.0~4.0 M의 농도에서 이루어지고 온도변화에

는 민감하지 않은 것으로 나타난다. 또한 NaP는 상대적으로 낮은 NaOH 농도와 높은 Na⁺ 이온의 활성화 조건에서 보다 안정한 것으로 해석된다. 이에 비해서 아날심은 온도에 크게 의존되는 경향을 보여 100°C 이상의 온도 조건에서만 생성되고 NaOH의 농도가 2.0~4.0 M 사이일 경우에만 안정한 것으로 나타난다.

(4) NaP 단종의 제올라이트 합성에는 NaOH 용액에 소다알루미나를 추가하는 것이 효과적 인 것으로 밝혀졌다. 또한 NaOH+NaCl 용액 하에서 NaP와 아날심의 효율적인 합성이 가능한 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 1998년 한국과학재단 핵심전문연구과제(과제번호: 981-0402-006-2) 연구비에 의해서 연구되었다. 이 논문의 발행에 재정적 지원을 해준 강원대학교 부설 자원개발연구소에 대해서도 감사한다. 이 연구에 사용된 합성원료인 규질 이암은 강원대학교 부설 '산업광물은행'(한국과학재단 지정 특수연구소 재 은행)에 수장된 시료를 사용하였다. 이 연구에 필요한 화학분석을 대행해준 기초과학지원연구소의 박은주 박사에게 감사한다. 이 논문의 원고를 숙독하고 교열해주신 황진연 교수(부산대학교)와 김영호 교수(경상대학교)에게도 감사한다. 또한 제올라이트 합성 실험을 도와준 강원대학교 광물학연구실의 정희만과 문재희에게 사의를 표하고자 한다.

참 고 문 헌

노진환(1990) 유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구 (I): Na-P, Na-X 및 Na-A 제올라이트의 저온 수열 합성. 한국광물학회지, 3, 7-17.

노진환(1992) 유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구 (II): 알칼리 용액에서 진주암의 용해 거동과 제올라이트의 합성. 한국광물학회지, 5, 61-71.

노진환(1994) 제3기 연일층군의 층서, 암상 및 속성 광물상. 한국석유지질학회지, 2, 91-99.

Barrer, R. M. (1982) Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic press, London-New York, 360 p.

Faure, G. (1991) Principles and Applications of Inorganic Geochemistry, MacMillan Publishing Co., New York, 626 p.

Hawkins, D. B. (1981) Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions. Clays Clay Miner., 29, 331-340.

Höller, H. and Wirshing, U. (1978) Experiments on the formation of zeolites by hydrothermal alteration of volcanic glasses. In: Sand, L. B. and Mumpton, F.A. (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. Pergamon, New York, 329-336.

Imbert, F. E., Moreno, C., Montero, A., Fontal, B., and Lujano, J. (1994) Venezuelan natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A. ZEOLITES, 14, 374-378.

Kloprogge, J. T., Komarneni, S., and Amonette, J. E. (1999) Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. Clays Clay Miner., 47, 529-554.

Lovat, V. C. and Chandrasekhar, R. S. (1993) Formation of zeolite from the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O in alkaline medium (pH>10). ZEOLITES, 13, 523-533.

Morse, J. W. and Casey, W. H. (1988) Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. Amer. Jour. Sci., 288, 537-560.

Taylor, R. K., (1985) Cation exchange in clays and mudrocks. Jour. Chem. Biotech., 35A, 195-207.

2000년 8월 14일 원고접수, 2000년 11월 1일 게재승인.