

제올라이트의 수열처리에 관한 연구

김윤중 · 김택남 · 김일용 · 최영준 · 이승우
배재대학교 재료공학과

요 약

제올라이트에 포함된 feldspar와 illite의 불순광물을 공기분급 조작 의하여 정제하였다. 공기 분급된 제올라이트를 XRD로 분석한 결과 공기분급에 의하여 제올라이트와 불순광물을 분리할 수 있었고, 공기 분급을 함으로서 불순광물이 감소된 것을 알 수 있었다. 또한, 공기 분급된 천연 제올라이트를 1N NaOH용액으로 100, 150, 200℃에서 17시간동안 수열처리한 결과 mordenite와 clinoptilolite에서 phillipsite와 analcime의 상변화를 얻을 수 있었다.

Kim, Yun-Jong Kim, Taik-Nam Kim, Ill-Yong Kim, Young-Jun Lee, Seung-Wo
Hydrothermal Modifications of Zeolite

ABSTRACT : Korean natural zeolite with feldspar and illite as impurities was purified by an air classification method. X-ray powder diffraction analyses showed that the air classification effectively separated zeolite and impurities, and reduce the amount of impurity of the natural zeolite. The zeolite with air classification was treated with 1N NaOH solutions at temperatures at 100, 150, 200℃ for 17hours. The obtained hydrothermal treatment of phase change to phillipsite and analcime from mordenite and clinoptilolite.

Key words : Korea natural zeolite, air classification, hydrothermal treatment

I. 서 론

제올라이트가 담체 또는 촉매의 재료로 사용되어지는 것은 세공구조와 세공의 크기에 따라 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 molecular sieve의 기능을 가지고 있기 때문이다. 제올라이트의 합성, 이온교환, 흡착 및

촉매작용에 관한 연구는 이미 많이 진행되어 졌으나 대부분의 연구가 합성 제올라이트에 많이 치우쳐져 있고 천연제올라이트를 물리화학적으로 변형하는 연구는 아직 많이 활발히 진행되지 않고 있는 실정이다.

천연 제올라이트는 대량으로 값싸게 얻을 수 있어 공업적으로 이온교환에 많이

사용되어 지고 있다^{1~4)}. Clinoptilolite와 mordenite는 천연 제올라이트에서 주 구성물로서 풍부히 함유하고 있다⁵⁾. 이 재료들을 silica가 많이 포함된 고규산 제올라이트로 3차원 결정구조 중에 규칙적인 공동과 공동을 연결하는 창이 있어 흡착특성에 특이한 성질을 가지므로 공업적으로 많이 응용이 되어 지고 있다.

공기분급은 구성 입자의 원심력 차이를 이용하여 입자의 크기와 비중에 따라서 분리가 가능하다. 이 공기분급은 생성물의 품질을 조절할 수 있는 방법으로 매우 중요하다. 공기분급기는 휠의 회전 속도와 공기압에 의하여 조절이 가능하다.

따라서 본 연구는 국내에서 산출되는 천연 제올라이트를 선택적인 파·분쇄과정을 거쳐 공기분급을 한 제올라이트를 수열처리 하여 비교 검토하였다.

II. 실험방법

실험에 사용된 천연 제올라이트는 경북 포항에서 채취한 시료를 사용하였다. 괴상의 제올라이트 원광석을 jaw crusher를 사용하여 1차 파쇄 후 중쇄기인 gyratory cone crusher로 3mm 이하의 크기로 입도를 조절하였다. 파쇄된 산물을 다시 alumina 재질의 single runner mill을 사용하여 1mm 이하로 분쇄를 하였고, 분쇄된 천연 제올라이트 산물을 선택적으로 분쇄하기 위하여 impact mill 회전수를 7,000rpm으로 분쇄를 하였다. Impact mill로 분쇄한 제올라이트를

공기 분급기(Air-classifier, Hosokawa Alpine Lab., Classifier 100ZMR)로 휠 회전속도를 각각 12,000, 10,000, 8,000, 6,000, 4,000rpm으로 조절하면서 제올라이트를 분급하였다. 분급된 제올라이트 입자크기를 광산란식 입도분석기(Particle size analyzer, Mastersizer 2000, Malvern Co., England)를 이용하여 입도 분석을 하였으며, 분급된 제올라이트를 X선 회절분석(X-ray diffraction: XRD, RIGAKU RINT 2200, Japan)를 이용하여 분석하였다.

분급된 천연 제올라이트를 각각 2.0g씩 칭량하여 50ml 테프론 컵에 넣은 후 1N NaOH 용액 30ml를 넣고 stainless steel 압력 용기안에 고정시킨 후 100, 150, 200°C에서 17시간 동안 수열처리를 하였다. 수열 처리된 천연 제올라이트를 X선 회절분석과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM, ABT-32, Tapcon Co., Japan)을 이용하여 비교 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

먼저 원광의 천연 제올라이트와 분급된 천연 제올라이트의 입도 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타내어진 것과 같이 평균 입도가 12,000rpm에서 6.3 μ m, 10,000rpm에서는 9.4 μ m, 8,000rpm에서는 13.2 μ m, 6,000rpm에서는 20.6 μ m, 4,000rpm에서는 35.6 μ m로 각각의 산물들이 명확히 분급되어진 것을 확인할 수 있었다. 이 분급되어진 산물들의 XRD 분석결과 Fig. 2에서와 같이 clinoptilolite와 mordenite의 XRD

피크 강도가 12,000rpm > 10,000rpm > 8,000rpm > 6,000rpm > 4,000rpm로 나타났으며, feldspar와 illite의 XRD 피크 강도는 12,000rpm < 10,000rpm < 8,000rpm < 6,000rpm < 4,000rpm의 경향으로 나타났다. 이 결과는 공기 분급기 휠의 회전속도가 증가함에 따라 clinoptilolite와 mordenite의 양은 증가하고 feldspar와 illite의 양은 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이것은 파쇄 및 분쇄 조작에서 무용광물을 효과적으로 분리할 수 있는 조건의 부여 즉, 단체분리(liberation)를 이루는 정도까지 분쇄를 적절하게 수행한 다음 분급조작을 통하여 광물의 종류별 분리가 가능하다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 괴상의 천연 제올라이트를 단체 분리 하기 위하여 분쇄 기구가 주로 압축력에 의하는 jaw crusher와 cone crusher를 사용한 다음 충격식 분쇄기인 impact mill을 사용하여 유용광물 및 불순광물의 과도한 미립화를 방지하였고, 광물 고유의 결정을 유지한 상태로 단체분리 되도록 유도한 다음, 이들을 정밀 분급하는 조작을 도입함으로써 일정한 분리·선별 효과를 얻을 수 있었다.

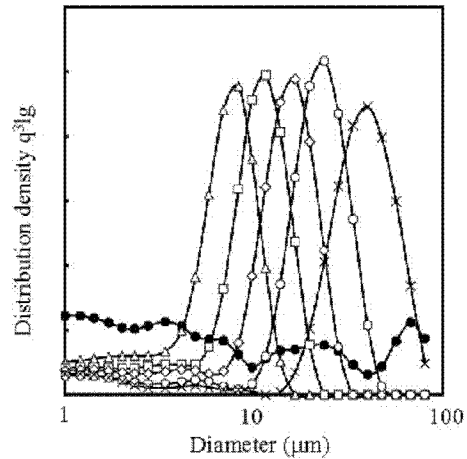


Fig. 1. Particle size distribution of the samples. ●: unclassified zeolite. ×: zeolite after air classification at 4000rpm. ○: zeolite after air classification at 6000rpm. ◇: zeolite after air classification at 8000rpm. □: zeolite after air classification at 10000rpm. △: zeolite after air classification at 12000 rpm.

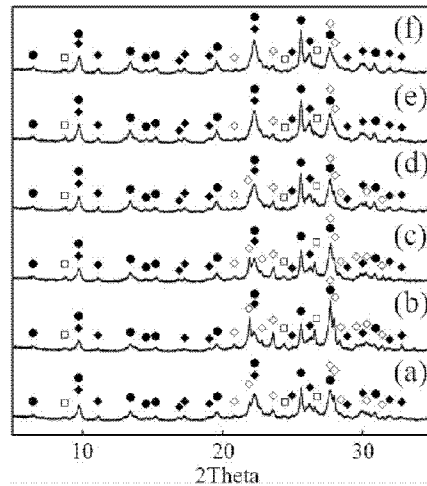


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) unclassified zeolite and zeolite after air classification at (b) 4,000rpm, (c) 6,000rpm, (d) 8,000rpm, (e) 10,000rpm and (f) 12,000rpm. ●: mordenite. ◆: clinoptilolite. ◇: feldspar. □: illite.

불순물이 가장 적게 함유된 12,000rpm으로 공기 분급된 천연 제올라이트를 1N NaOH 용액에 넣어 100, 150, 200℃로 수열처리 한 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 원광에서는 주로 clinoptilolite와 mordenite가 나타났고, 1N NaOH용액으로 100℃에서 수열처리한 천연 제올라이트는 phillipsite와 mordenite가 나타났다. 또 1N NaOH용액으로 150℃에서 수열처리한 천연 제올라이트

는 phillipsite와 analcime이 나타나기 시작하였고, 1N NaOH용액으로 200℃에서 수열처리한 천연 제올라이트에서는 불순광물인 feldspar의 피크가 나타나지 않았고 analcime이 나타났다. 이러한 12,000rpm으로 공기 분급된 천연 제올라이트와 수열처리된 천연 제올라이트의 주사전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 Fig. 4에서도 그 경향을 뚜렷히 관찰 할 수가 있었다.

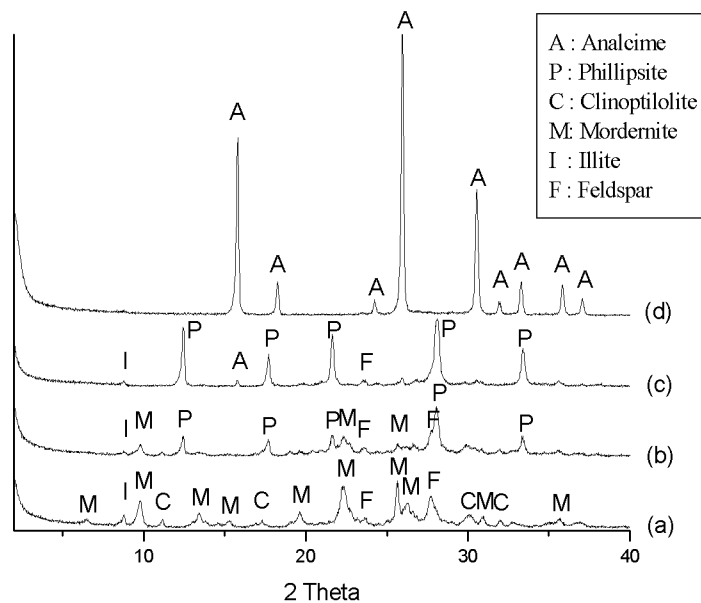


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) natural zeolite after air classification at 12,000rpm, (b) product by treatment in 1N NaOH solution at 100℃ after air classification at 12,000rpm, (c) product by treatment in 1N NaOH solution at 150℃ after air classification at 12,000rpm, (d) product by treatment in 1N NaOH solution at 200℃ after air classification at 12,000rpm.

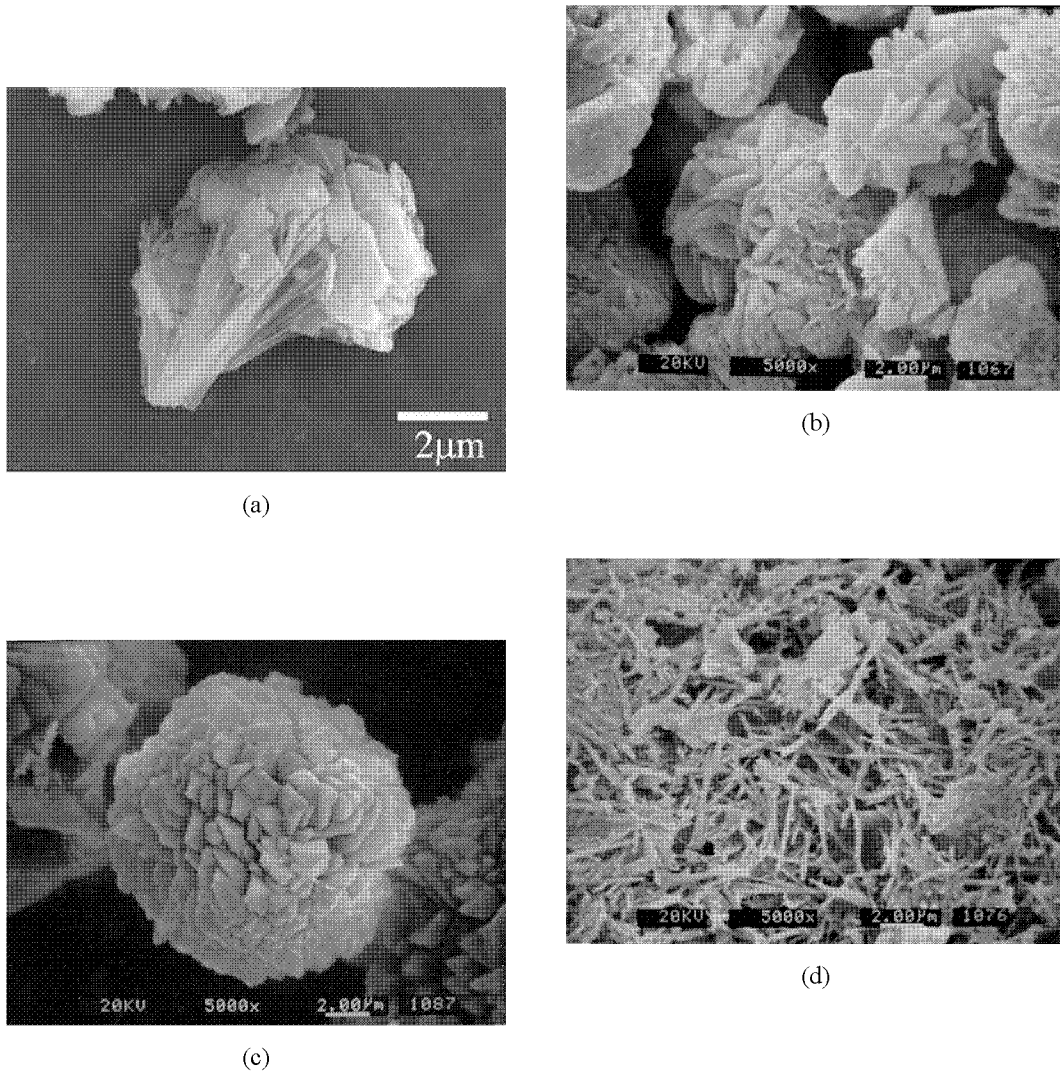


Fig. 4. SEM photographs of (a) untreated zeolite (mixture of natural mordenite and clinoptilolite), (b) phillipsite and mordenite obtained by treatment in 1N NaOH solution at 100°C after air classification at 12,000rpm, (c) phillipsite obtained by treatment in 1N NaOH solution at 150°C after air classification at 12,000rpm, (d) analcime obtained by treatment in 1N NaOH solution at 200°C after air classification at 12,000rpm.

IV. 결 론

국내 포항에서 산출된 천연 제올라이트를 선택적인 파·분쇄 과정을 거쳐 공기분급한 후 1N NaOH로 100, 150, 200℃로 17시간동안 수열 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 선택적인 파·분쇄와 12,000rpm에서의 공기분급조작 의하여 천연 제올라이트의 순도를 가장 높일 수 있었다.
2. 1N NaOH로 수열처리시 100℃에서는 phillipsite, mordenite가 생성됨을 알 수 있었고, 150℃에서는 phillipsite, 200℃에서는 analcime이 생성됨을 알 수 있었다.

regeneration in wastewater treatment. In Natural Zeolites: Occurrence, Properties Use. Sand, L.B., Mumpton F.A., Eds.; Pergamon Press: New York, 1978; 471-478.

4. Booker, N.A.; Cooney, E.L.; Priestley, A.J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. Water Sci. Technol. 1996, 34 (9), 17-24.
5. Cooney, E.L.; Booker, N.A.; Shallcross, D.C.; Stevens, G.W. Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. I. Characterization of the zeolite. Sep. Sci. Technol. 1999, 34 (12), 2307-2327.

V. 참고문헌

1. Mumpton, F.A. Natural zeolites: a new industrial mineral commodity. In Natural Zeolites: Occurrence, Properties Use. Sand, L.B., Mumpton F.A., Eds.; Pergamon Press: New York, 1978; 3-27.
2. Torii, K. Natural zeolites: utilization of natural zeolite in Japan. In Natural Zeolites: Occurrence, Properties Use. Sand, L.B., Mumpton F.A., Eds.; Pergamon Press: New York, 1978; 441-450.
3. Murphy C.B.; Hrycyk, O.; Gleason, W.T. Natural zeolites: novel uses and