

## 국내산 제올라이트의 부가가치 향상을 위한 광물특성 평가방안

노진환

강원대학교 지질학과

### 요약

국내에서 천연 제올라이트는 부존자원으로서의 높은 잠재성에도 불구하고, 용도개발에 대한 연구개발이 부진하여 관련산업이 활성화되지 못하고 있는 실정이다. 환경개선훈 기능성 소재로서의 천연 제올라이트의 응용이 앞으로 국내에서 천연 제올라이트의 부가가치 향상을 도모할 수 있는 효과적인 방안이 될 것으로 생각된다. 환경산업 분야에서는 천연 제올라이트가 합성 제올라이트와의 경쟁관계에서 유리한 위치를 점유할 수 있을 것으로 판단된다. 환경산업에서 천연 제올라이트의 새로운 수요처가 형성되면, 기존의 저급한 용도보다 한 단계 향상된 부가가치의 창출이 가능할 것으로 여겨진다.

국내산 천연 제올라이트의 자원잠재성과 부가가치를 제고시키기 위해서, 앞으로는 관련산업이 응용광물학적 지식 기반 산업으로 전환되어야 한다. 또한 지금까지 국내에서 천연 제올라이트에 관례적으로 적용되어 왔던 화학조성 및 CEC 분석자료에 의거한 제올라이트의 품위 및 품질 평가방식에서도 개선과 보완이 요구된다. 특히 X-선회절 정량 분석, 전자현미경 관찰, 선택적 이온교환 및 흡착특성과 관련된 실험 등을 통해서 천연 제올라이트의 품위와 품질이 보다 정밀하게 감정되고 평가되어야 할 것으로 여겨진다. 따라서 앞으로는 천연 제올라이트의 부가가치 향상을 위한 연구개발과 산업응용은 반드시 제올라이트의 세공구조, 광물상, 광물 조성 및 특성에 대한 이해와 지식에 기반하여 이루어져야 할 것이다.

### 서언

제올라이트는 우리들에게 알려진지 거의 250년이 되어 오지만, 아직도 많은 학자들의 관심의 대상이 되는 것은 이 광물이 지니고 있는 독특하고도 유용한 광물특성 때문이다. 오늘날 이 광물은 “제올라이트 과학(Zeolite Science)”이라는 용어가 등장할 정도로 광물학계는 물론 거의 전 분야의 과학분야에서 연구대상이 되고 있다. 그렇지만 이와 같은 제올라이트 분야의 발전은 주로 합성 제올라이트에 국한된 사안으로, 천연 제올라이트에 대한 연구는 그 물질적 복잡성 및 효능의 한계로 용도개발과 관련하여 다양한 연구

가 이루어지지 못해 왔다.

1940-50년대 미국과 일본 등지의 퇴적기원 응회암층에서 경제성 있는 제올라이트 광상에 대한 본격적인 탐사가 이루어지기까지, 거의 200년 동안 이 광물은 단지 광물기재학적인 측면에서만 취급되어 왔다. 제올라이트가 백악기 이후의 응회질 퇴적암류에 대규모로 부존된다는 사실이 알려짐에 따라, 이 광물의 부존자원으로서의 잠재성이 제고되고 관련산업으로의 활용방안이 활발히 모색되는 계기가 마련되었다. 국내에서는 1960년대부터 경북 영일 및 감포 지역의 제3기의 응회질 퇴적층에서 제올라이트 광상이 개발되기 시작했고 그 이후에 이 광물자원의

성인과 광물학적 특성에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다(상기남, 1976; Noh and Kim, 1982, 1986; 노진환, 1989; 노진환과 김기업, 1988).

국내에서 제올라이트는 수출도 가능할 정도로 비교적 풍부한 매장량을 갖는 부존자원으로 평가된다. 이 중요한 산업광물이 그동안 국내에서는 용도개발에 대한 연구 부진과 이 광물의 특성에 대한 인식 부족으로, 관련업체에서 제대로 산업화되지 못하고 토질개량제나 충전재 등과 같은 값싼 용도로만 제한되어 온 경향이 있다.

제올라이트는 이 광물의 독특하고도 다양한 광물특성이 산업에 응용되는 대표적인 산업광물(industrial mineral)이다. 따라서 이 광물자원의 개발, 가공 및 응용에 있어서 고도의 광물학적 지식이 필연적으로 관여된다. 또한 천연산 제올라이트의 부가가치 향상을 도모하기 위해서는 그 효능과 가격 면에서 항상 합성 제올라이트와 경쟁관계에 있다는 특수한 여건도 고려되어야 한다. 그렇지만 국내에서의 제올라이트 산업은 부존자원으로서의 높은 잠재성에도 불구하고 활성화되지 못하고 있는 실정이다.

이 논문에서 필자는 국내산 천연 제올라이트의 부존 현황 및 광물특성을 소개하고, 천연 제올라이트의 자원잠재성 제고와 부가가치 향상을 위한 새로운 용도개발 방안과 품위 및 품질 평가방식에 대해 논의하고자 한다.

### 제올라이트의 세공구조 및 결정화학

“제올라이트”란 일반적으로 그 결정 내부에 존재하는 2-10 Å 크기의 공동(空洞, surface pore)으로 연결되어 있는 특이한 세공구조(細空構造) 때문에 산업적으로 유용한 각종 물리화학적 특성을 갖는 천연 및 합성 광물질을 의미하는

광물군 명칭이다(Fig. 1). 그 동안 많은 학자들의 연구 결과로 현재 46 종의 천연 제올라이트와 200 여종 이상의 합성 제올라이트들이 알려져 있다. 이들은 결정 구조, 화학 조성, 및 물리화학적 특성 면에서 서로 다르지만, 주변 조건에 따라 그 결정구조 내에서 각종 양이온들과 적당한 크기의 분자들이 쉽게 드나들 수 있을 만큼 큰 결정구조상의 공극을 형성하고 있다는 공통적인 특징이 있다.

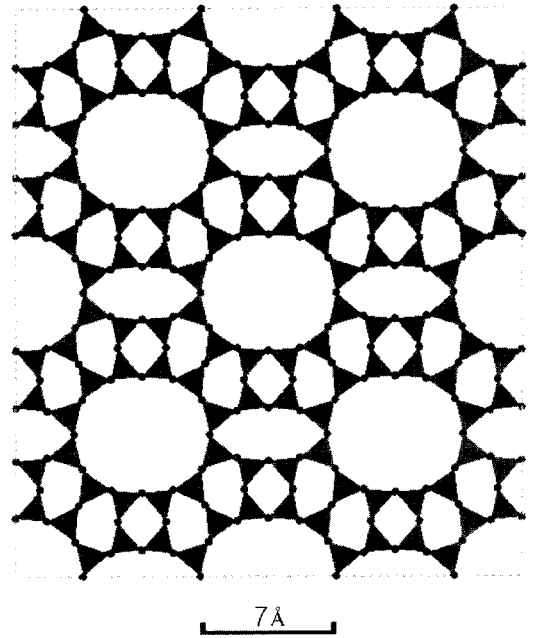


Fig 1. A tetrahedral model of the ab section of mordenite framework showing the wide channels.

천연 제올라이트는 결정구조상으로 규산염 광물의 기본 단위의 하나인  $(Si,Al)O_4$  사면체의 모든 산소들이 또 다른 사면체에 의해서 공유되면서 3차원적으로 연결되는 망상규산염(網狀硅酸鹽, tektosilicates) 광물의 구조형을 이룬다. 이와 같은 구조형을 갖는 석영과 장식 광물들은 매우 치밀한 구조를 이루는 데 비해서, 제올라이트

는 결정 내에 2.3-7.5Å 크기의 큰 공동이 형성될 정도로 영성한 격자 구조(비중: 2.0-2.3)를 이룬다. 제올라이트의 구조상의 공동의 크기는 Si 또는 Al에 결합된 4-12개의 산소들이 구조적 공동 입구에서 이루는 산소 고리의 형상과 개입 산소의 숫자에 의해서 결정된다. 제올라이트의 종류에 따라 골격 조성(骨格組成, framework composition), 즉  $(Si_{1-x}Al_x)O_4$ 이 달라지고 이에 따라 공동의 형상과 크기 또한 서로 다르게 된다.

천연 제올라이트는 화학조성 면에 있어서 Na, K, Ca, Mg, Sr 또는 Ba를 양이온으로 소량 함유하는 함수규산염(含水硅酸鹽, hydrous aluminosilicates) 광물이다. 제올라이트의 구조 단위인  $(Si,Al)O_4$  사면체 내에서  $Si^{4+}$ 가 일부가  $Al^{3+}$ 로 치환됨으로서 발생하는 전하 결손을 보상하기 위해서 양이온들이 흔히 구조 내에 개입된다. 이 양이온들은 공동 내의 음이온 자리에 대전되어 약하게 붙들려 있어서 주위의 다른 양이온들에 의해서 쉽게 치환되는 성향을 갖는다. 이와 같은 교환성 양이온(exchangeable cation)들의 정전기적 결합성향에 의해서, 천연의 조건에서는 극성 매질인 물분자들이 또한 공동 내에 상당량(대개 10-18 wt %) 함유된다. 따라서 제올라이트의 일반적인 화학식은 다음과 같이 표시된다:

$MxDy[Al_{(x+2y)}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}] \cdot mH_2O$ , (여기서 M: 1가 양이온, D: 2가 양이온).

### 제올라이트의 성인 및 부존 양상

제올라이트는 낮은 온도 및 압력을 이루는 천연의 조건에서 흔히 산출되는 광물로서, 다음과 같은 지질 환경에서 산출되는 것으로 알려져 있다: (1) 화산쇄설성 퇴적암의 속성변질 과정(Hay, 1966), (2) 염도가 높은 호수나 심해저

에서의 일차적 침전 과정(Hay, 1978), (3) 중성 및 염기성 화성암류의 최후기 정출 과정(Wilkinson, 1965, 1968), (4) 저온 열수 환경이나 저변성 환경(Coombs, 1954; Boles and Coombs, 1975). 이와 같은 생성 환경중에서 제올라이트가 광상을 이룰 정도로 대규모로 산출되는 경우는 대부분 (1)의 경우에 해당된다. 제올라이트는 열역학적으로 저온 및 저압의 조건에서만 안정한 광물인 관계로 지질 환경의 변화에 따라 쉽게 다른 광물로 전이되는 경향이 있다. 따라서 제올라이트 광상은 지질 시대가 오래 되지 않은 지층(대개 제 3기층)에만 한정되고 그 이전의 지층에서는 찾아보기 어렵다.

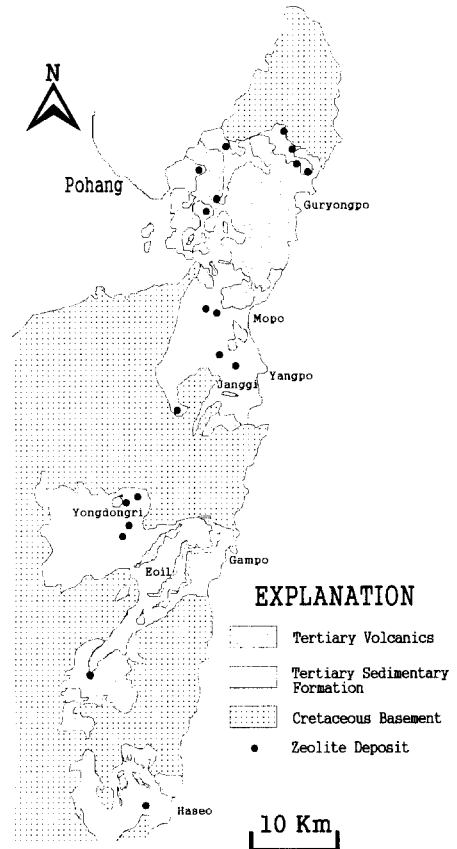


Fig 2. Some important zeolite localities in Yeongil-Gampo area.

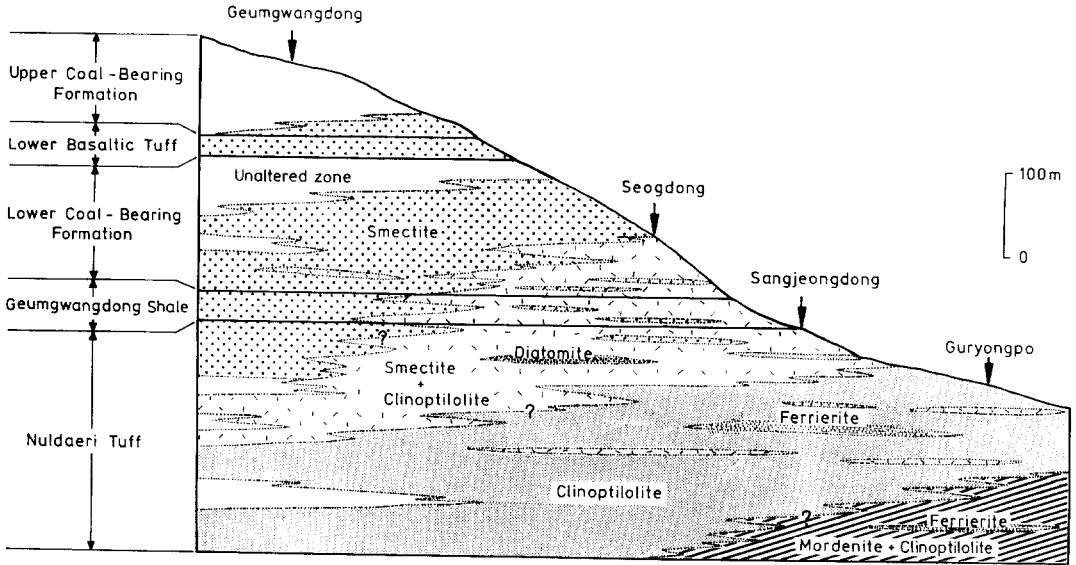


Fig 3. A schematic section illustrating zeolite occurrences in Yeongil area.

일반적으로 광상을 이루는 제올라이트는 제 3기의 화산쇄설성 퇴적층 내에서 흔히 벤토나이트(bentonite) 및 규조토(diatomaceous earth)와 함께 화산유리질 암석의 숙성작용(diagenesis)의 산물로서 충상을 이루며 산출되는 양상을 보인다. 또한 클리놉틸로라이트(clinoptilolite)가 주된 광종을 이루고 여기에 모오데나이트(mordenite)가 흔히 수반되는 것이 환태평양 지역 제올라이트 광상들의 특징으로서 알려져 있다(Boles, 1978; Iijima, 1980; Noh and Kim, 1986; Noh and Boles, 1989).

국내에서 현재 개발중이거나 앞으로 개발할만한 잠재성이 있는 제올라이트 광상들은 제 3기 화산쇄설성 퇴적암이 집중적으로 분포하는 경상 북도의 영일, 감포 및 경주 지역에 국한된다(Fig. 2). 제올라이트는 제 3기 장기층군의 거의 모든 응회암층에서 항상 수반되지만, 광상을 이룰 정도로 고품위로 산출되는 경우는 대개 늪대리응회암층(영일 지역)과 용동리 응회암층(감포 지역) 내의 세립질 응회암 층준에 국한되는 것으로 알려져 있다(Noh and Kim, 1982,

1986; Noh, 1984, 1985; 노진환과 김기업, 1988). 국내의 제올라이트 광상들은 대개 2 km 미만의 얇은 매몰 조건에서 다양한 암층들에 부존되기 때문에, 온도보다는 원암의 암상과 조성에 크게 지배되어 다소 복잡한 부존 상황을 나타낸다(Fig 3). 제올라이트 광화작용은 기본적으로 원암의 충서적 위치와 상황에 크게 의존되는 경향을 보인다(Noh, 1984, 1985).

응회암이 퇴적될 당시에 혼입된 공극수에 의해서 화학적으로 불안정한 화산유리질 물질이 숙성변질되어 제올라이트가 생성된다는 것이 현재까지 밝혀진 제올라이트 광상의 생성 메카니즘이다. 실제로는 이 응회암의 기질들이 대부분 제올라이트로 치환되어 있기 때문에 엄밀한 의미에서 응회암이라고 볼 수 없지만, 조직적으로나 외견상 응회암의 특징을 그대로 유지하므로 통상 "불석질 응회암(zeolitic tuff)"이라는 명칭으로 학계에서 통용되고 있다. 일반적으로 제올라이트 광화작용은 화산유리질 물질의 화학조성에 의해서 규제되고 그 변질의 과정과 정도는 원암의 조직에도 지배되는 경향을 보이는 것으로 알

려져 있다(Noh and Kim, 1986). 즉, 제올라이트 광화작용은 퇴적 당시의 공극수의 조성이 크게 다르지 않는 한 제올라이트 생성의 모체인 응회암의 Si/Al 함유비, 화산쇄설물의 함유도 및 입도의 차이에 따라 다르게 나타난다. 또한 화산 유리질 물질의 최초기의 속성변질물로서 흔히 수반되는 스멕타이트(smectite)는 제올라이트의 생성과 성인적으로 밀접한 연관이 있다는 사실도 최근에 국내의 광상에서 밝혀진 바 있다(Noh and Boles, 1989). 일반적으로 제올라이트 광화작용은 (1) 원암의 지질시대 및 퇴적환경, (2) 퇴적후의 매몰조건, (3) 원암의 구성성분상의 조성, 특히 화산유리질 물질의 혼입정도, (4) 원암의 화학조성 및 공극수의 화학조건, (5) 원암의 암상 및 조직 등의 영향요인들에 의해서 규제되는 것으로 요약될 수 있다.

### 제올라이트의 광종과 광물상

현재까지 알려진 천연 제올라이트의 종류는 46 종에 달하고 이들은 각기 광물학적으로 서로

다른 구조적 특징과 화학조성을 갖는다. 이 제올라이트들 중에서 광상을 이룰 정도로 고품위를 이루며 대규모로 산출되는 광종으로는 클리놉틸로라이트(clinoptilolite), 모오데나이트(mordenite), 휴란다이트(heulandite), 필립사이트(phillipsite), 체바자이트(chabazite), 그리고 페리어라이트(ferrierite) 등의 10 종 미만의 광종으로 한정된다. 그 중에서도 특히 클리놉틸로라이트가 전세계적으로 흔히 산출되고 세공특성도 범용성 용도로는 적당하기 때문에 가장 많이 개발된다. 클리놉틸로라이트는 그 결정구조적 유사성에도 불구하고 그 동안 열적 안정성과 화학조성상의 차이에 의거하여 휴란다이트와는 별개의 광물로 취급되어 왔다. 그러나 최근에는 이 제올라이트들이 교환성 양이온들의 조성에 따라 다양한 열적 안정성을 보이는 광물학적으로는 고용체(solid solution)를 이루는 동일 계열의 제올라이트로서 알려져 있다(Armbruster, 1993; 노진환, 1996; Noh, 1998). 그렇지만 응용 및 개발 부문에서는 이들 간의 광물 특성이 현격하게 다르기 때문에 아직도 별개의 광물상으로 취급된다.

Table 1. Zeolite species found in the tuffaceous rocks in the Yeongil and Gampo area.

Zeolite Species	Chemical Formula	Type Locality
clinoptilolite	(Na,K) <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> · 20H <sub>2</sub> O	Yeongil: Guryongpo, Sangjeong, Geumori, Mahyonri Gampo: Yongdongri
heulandite	(Na,K)Ca <sub>4</sub> Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> · 24H <sub>2</sub> O	Yeongil: Shingyeri, Haccogri
mordenite	Na <sub>3</sub> KCa <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> · 28H <sub>2</sub> O	Yeongil: Guryongpo, Mahyonri Gampo: Yongdonri
ferrierite	(Na,K)Mg <sub>2</sub> Ca <sub>0.5</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> · 20H <sub>2</sub> O	Yeongil: Sangjeong, Guryongpo
erionite	NaK <sub>2</sub> MgCa <sub>1.5</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> · 28H <sub>2</sub> O	Yeongil: Seochonri, Bangsanri
mesolite	Na <sub>16</sub> Ca <sub>16</sub> Al <sub>48</sub> Si <sub>72</sub> O <sub>240</sub> · 64H <sub>2</sub> O	Yeongil: Shingyeri, Bangsanri
natrolite	Na <sub>16</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> · 16H <sub>2</sub> O	Yeongil: Shingyeri, Haccogri
analcime	Na <sub>16</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> · 16H <sub>2</sub> O	Yeongil: Haccogri
chabazite	Ca <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> · 16H <sub>2</sub> O	Gampo: Hoamri
Stellerite	Ca <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> · 28H <sub>2</sub> O	Gampo: Hudongri
harmotome(wellsite)	Ba <sub>2</sub> Ca <sub>0.5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>11</sub> O <sub>32</sub> · 12H <sub>2</sub> O	Yeongil: Bangsanri
laumontite	Ca <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> · 16H <sub>2</sub> O	Gampo: Ipcheonri

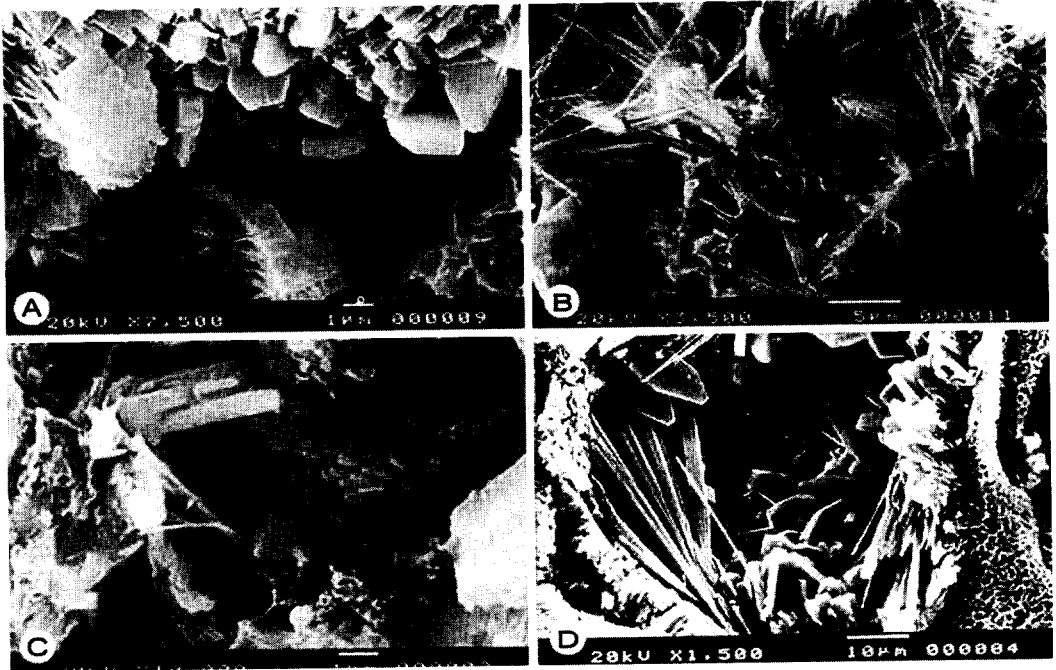


Fig 4. SEM micrographs of some useful zeolites occurred in Yeongil area.  
A. clinoptilolite, B. mordenite, C. ferrierite, D. heulandite and erionite.

표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 국내의 제 3기 층에서 산출되는 제올라이트로는 현재까지 13종의 제올라이트 광물들이 보고되었다(Noh, 1985, 1991; Noh and Kim, 1986; 노진환과 김기업, 1988). 이들 중에서 부존규모와 품위 면에서 개발이 가능한 제올라이트로는 클리놉틸로라이트, 모오데나이트, 홀란다이트, 페리어라이트, 및 에리오나이트(erionite)를 들 수 있다(Fig. 4). 영일 및 감포 지역에서 대부분 클리놉틸로라이트가 주성분을 이루면서 모오데나이트가 약간 수반되는 광체를 대상으로 현재 개발이 이루어지고 있다. 또한 영일 지역에서는 특이하게 모오데나이트, 페리어라이트, 홀란다이트, 및 에리오나이트가 주성분을 이루는 광상도 분포하지만, 아직 적절한 용도가 마련되지 않아서 현재

개발이 이루어지지 않고 있는 실정이다.

일반적으로 제올라이트 광석<sup>1)</sup>은 단일 광종의 제올라이트로 구성되는 경우는 거의 찾아 보기 어렵고 대개 2종 이상의 제올라이트들이 불순광물들과 함께 혼재되는 광물상을 이룬다. 클리놉틸로라이트는 모오데나이트와 밀접한 공생관계를 이루는데 비해서, 홀란다이트는 에리오나이트, 그리고 페리어라이트는 모오데나이트와 함께 산출되는 양상을 보인다. 고규산형(high-silica) 제올라이트로서 모오데나이트는 클리놉틸로라이트 또는 페리어라이트와 공존하지만, 클리놉틸로라이트와 페리어라이트는 함께 산출되지 않는다. 또한 이들은 저규산형(low-silica) 제올라이트인 홀란다이트나 에리오나이트와는 함께 산출되지 않는 것이 특징이다.

1) 제올라이트 광석은 영문 명칭으로는 "zeolites"로 구분하여 표기하지만, 학계에서도 일반화되어 있지 않다. 산업계에서는 실제로 제올라이트의 광석과 광물명의 구분 없이 혼용되고 있는 실정이다.

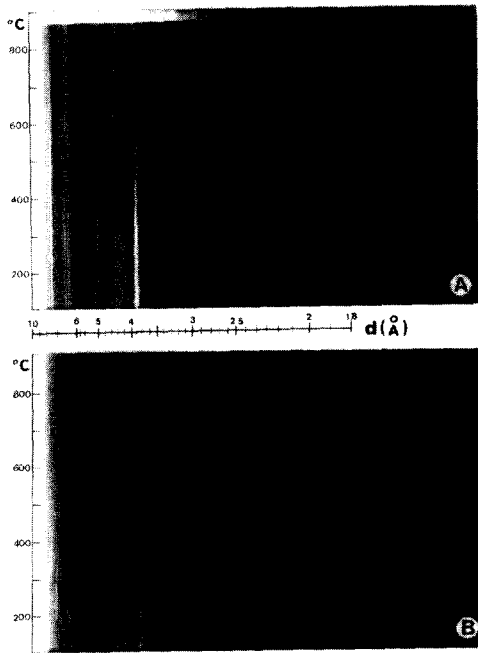


Fig 5. Guinier-Simon X-ray diffraction photographs of clinoptilolite (A) and heulandite(B) when heating continuously up to 900°C. Note a slight deflection of 3.8Å reflection at about 500°C and a phase change of heulandite at about 350°C.

클리놉틸로라이트는 천연 제올라이트 중에서 가장 대표적인 광종으로서, 결정 화학적으로나 교환성 양이온의 조성에 있어서 아주 다양한 광물상을 이룬다. 클리놉틸로라이트는 같은 계열의 제올라이트인 홀란다이트에 비해서 열적 안정성이 높고(Fig. 5), 산출빈도도 높고 훨씬 풍부하기 때문에 천연 제올라이트 제품의 범용성 소재로서 흔히 이용된다. 영일 및 갑포 지역에서 개발되고 있는 클리놉틸로라이트들은 교환성 양이온의 성격과 Si/Al의 함량 비에 따라 (1) Ca-형 클리놉틸로라이트, (2) Na-형 클리놉틸로라이트, 그리고 (3) K-형 클리놉틸로라이트로 구분된다. 일반적으로 Ca-형 클리놉틸로라이트가

우세하고 (2)와 (3)의 유형은 상대적으로 드물다. 클리놉틸로라이트는 교환성 양이온의 조성에 따라 열적 안정성에 있어서 큰 차이를 나타낸다. 일반적으로 Ca-형이 상대적으로 열적 안정성이 가장 낮고, K-형이 가장 높은 성향을 보인다.

## 제올라이트의 광물조성과 품위

천연 제올라이트는 대부분 세립질의 퇴적기원 응회암이 변질된 소위 “불석질 응회암(zeolitic tuff)”의 형태로 산출된다. 따라서 제올라이트 광석은 원암의 조건과 변질정도에 따라 그 광물 조성이 산지별로 다양하다. 대개 제올라이트의 함량이 대략 60% 이상의 광석들이 별도의 정제 과정 없이 채굴 및 분체되어 관련산업에 응용되고 있는 것으로 알려져 있다. 드물게 90% 이상의 고품위 제올라이트 광석들이 개발되는 경우도 있지만, 석회석이나 규석에서 볼 수 있는 것과 같은 높은 순도의 순수한 제올라이트 광석은 이 광물의 생성 환경으로 보아 기대하기 어렵다.

제올라이트 광석에는 일반적으로 (1) 원암중에서 변질되지 않은 조암광물, (2) 스멕타이트(smectite)와 같은 점토광물, (3) 단백석(opal-CT)같은  $SiO_2 \cdot nH_2O$  계열의 속성변질광물, (4) 산화 및 수산화철 형태의 변질광물(대개 goethite)들이 불순물로서 제올라이트와 함께 수반된다. 또한 전술한 바와 같이 클리놉틸로라이트+모오데나이트 그리고 홀란다이트+에리오나이트의 경우처럼 2종 이상의 제올라이트가 단일 광석 내에 함께 함유되기도 하는데, 경우에 따라 소량 함유되는 제올라이트들은 불순물의 역할을 하기도 한다. 그 외에 유기물의 잔존물이나 콜로이드상으로 흔히 존재하는 철과 망간의 수산화물들도 제올라이트 광석의 순도뿐만 아니라 백색도를 저하시키는 중요한 비정질의 불순물들이다.

일반적으로 순수한 제올라이트는 백색을 띠지만, 풍화된 면에서는 흔히 조감지 모양의 깨어짐이 발달하고 담황색 또는 담회색의 풍화색을 나타낸다. 그러나 채굴되어 신선한 면이 노출될 경우에는, 청회색 내지 암회색의 보다 짙은 색조를 띠는 것이 특징이다. 광물조성상 모오테나이트나 석영과 단백석같은 SiO<sub>2</sub> 계열의 변질광물들이 많이 함유될 경우에는 견고한 물성을 나타내는 데 비해서, 스멕타이트를 많이 함유하는 경우에는 손으로도 파쇄될 정도로 취약한 양상을 보인다. 국내의 업계에서 흔히 사용하는 소위 “경질(또는 도기질) 제올라이트” 및 “연질 제올라이트”라는 용어는 위와 같은 불순광물들의 상대적인 함량 정도에 따른 제올라이트 광석의 물성의 차이를 의미하는 것으로 여겨진다. 국내산 제올라이트 광석들은 모오테나이트가 많이 함유되어 구미 지역의 제올라이트에 비해서 경도가 높은 편이다. 일본산 제올라이트 광석들도 유사한 물성을 보이는데, 이는 환태평양 화산대 지역에서 산출되는 제올라이트 광석들의 공통적인 양상인 것으로 알려져 있다.

제올라이트 광석은 실제로 함수규산염 광물인

제올라이트를 주성분으로 하는 광물조성상 일종의 혼합물이기 때문에, 금속광물의 경우처럼 특정한 원소를 기준으로 화학분석을 통해서 품위(grade)를 정확히 산정할 수 없다(Table2). 또한 이 광석은 흔히 스멕타이트처럼 양이온 치환능력(cation exchange capacity: C.E.C.)이 있는 광물들을 불순물로 수반한다. 그럼에도 불구하고, 국내에서는 개념상 제올라이트 광물과 광석을 혼동하고 제올라이트 광석의 품위를 화학분석이나 품질(quality) 수치인 C.E.C. 분석치를 통해서 평가하려는 오류가 빚어져 왔다.

최근에 X-선회절 분석법은 전산처리 기술과 기기적 성능의 발달에 힘입어 제올라이트의 광물 감정은 물론 제올라이트와 불순광물들의 조성을 정량적으로 분석할 수 있는 단계로 발전되기에 이르렀다. 여기에는 리트벨트(Rietveld) 법에 의한 정량분석법(quantitative phase analysis: QPA)이 가장 효과적인 것으로 여겨진다. 실험과정이 다소 까다롭기는 하지만, 시료의 편향성(preferred orientation) 효과, 결정도 및 회절선 배경치 등을 보정하여 적용하면 좋은 분석결과를 얻을 수 있다. 실제로 이 분석법

Table 2. Chemical analyses of zeolites from the samples by EPMA and wet method.

	clinoptilolite					mordenite		ferrierite		heulandite	
	1	2-1	2-2*	3	4	5-1	5-2*	6-1	6-2*	7-1	7-2*
SiO <sub>2</sub>	66.57	65.67	61.67	67.37	67.95	71.66	72.90	68.42	62.31	56.08	51.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.06	12.04	11.11	13.00	12.10	10.66	12.20	11.52	10.52	13.64	13.67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.71	0.98	0.06	0.32	0.91	0.22	0.19	1.03	1.24	0.52	0.41
MgO	0.42	1.09	1.03	1.27	0.78	0.25	0.16	1.21	1.25	1.88	1.76
CaO	1.73	1.35	3.69	1.52	2.52	2.20	2.94	0.85	1.12	4.18	4.12
SrO	n.d	0.11	n.d	0.06	n.d	0.18	n.d	0.06	n.d	0.04	n.d
BaO	n.d	0.03	n.d	0.05	n.d	0.05	n.d	0.02	n.d	0.02	n.d
Na <sub>2</sub> O	1.44	2.53	0.42	2.25	0.99	3.09	3.16	1.28	0.92	0.34	0.51
K <sub>2</sub> O	4.78	3.83	1.21	2.09	2.21	1.07	1.89	4.03	3.97	0.93	1.22
H <sub>2</sub> O	11.30	12.94	19.81	11.85	12.52	10.66	6.56	10.11	18.67	18.68	27.00
Total	100.01	100.57	100.00	99.78	99.98	100.04	100.00	98.53	100.00	96.31	100.00

\*: EPMA analyses; H<sub>2</sub>O was calculated by difference.



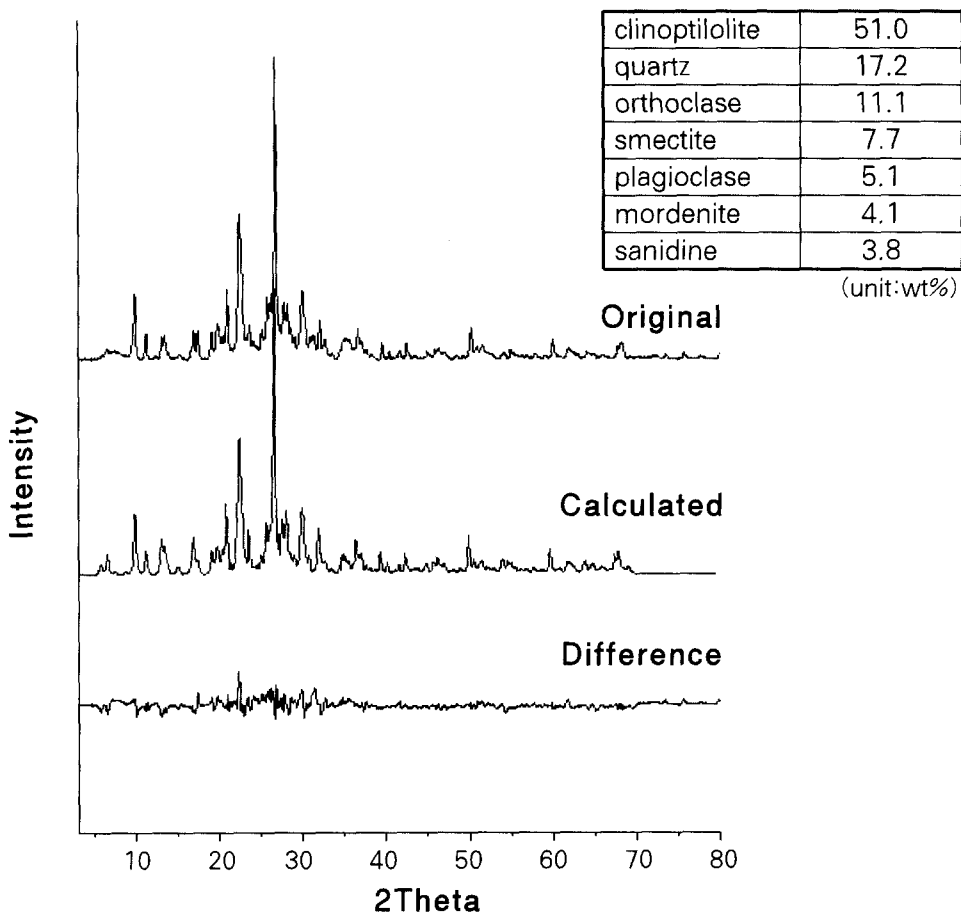


Fig 6. Quantitative XRD analysis for the Yeongil zeolite determined by the Rietveld method.

을 국내산 제올라이트 광석의 품위산정에 적용하여 비교적 재현성 있고 신뢰할만한 결과를 구할 수 있었다(Fig. 6). 최근에 이 분석 과정상의 어려움을 덜어주는 컴퓨터 프로그램들(SIEROQUANT™, C2 Cerius™ 등)이 개발되어 상용화됨으로써, 이 X-선회절 분석법은 앞으로 제올라이트를 비롯한 기타 산업광물들의 품위 평가에 본격적으로 적용될 수 있을 것으로 여겨진다.

### 제올라이트의 광물특성과 품질

제올라이트는 전술한 바와 같은 특이한 결정구조에 기인하여 광물학적으로 매우 흥미롭고 또한 산업적으로 유용한 물리화학적 특성들을 보유한다. 일반적으로 제올라이트의 응용광물학적 특성들, 즉 (1) 양이온 교환 특성, (2) 흡착 및 분자체 특성, (3) 촉매 특성, (4) 탈수 및 재흡수 특성 그리고 (5) 기타 물성과 관련된 특성은 기본적으로는 광종에 따라 서로 다르다. 또한 동일한 광종의 경우에도 입도, 결정도, 그리고 화

학조성상의 차이에 따라 그 성질이 사뭇 다르게 나타날 수 있다.

통상 CEC라고 잘 알려져 있는 제올라이트의 양이온 교환 특성은 다른 양이온들의 용액으로 단순히 씻어주는 정도의 처리로도 공동내의 양이온들이 쉽게 이온교환이 일어나는 성질을 의미한다. 일반적으로 제올라이트의 양이온 교환 능력은 100g당 200~400meq 정도로서 벤토나이트의 주성분 광물인 스멕타이트의 양이온 교환 능력(80~100meq/100g)보다 2배 이상의 높은 값을 갖는다. 제올라이트는 또한 광종과 이온 종류에 따라 그 이온치환 양태가 각기 다른 소위 "선택적 이온교환 특성"을 나타낸다. 이는 다른 비정질의 이온교환 물질(즉, 각종 이온교환수지)에서는 찾아보기 어려운 제올라이트의 독특한 이온교환 특성이다. 제올라이트의 이온교환 특성을 응용한 것으로 현재 실용화되고 있는 주요 응용분야로는 (1) 토질 및 수질 개량제로의 이용, (2) 각종 산업 및 도시 폐수의 처리, (3) 방사성 폐기물 처리, (4) 합성세제의 세척 보조제로의 이용 등을 들 수 있다.

정상의 조건에서는 제올라이트 구조상의 공동 내에는 양이온들 주위에 많은 양의 물이 존재하지만 350~400℃로 몇 시간만 가열하면 쉽게 탈수된다. 이 탈수된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기분자들을 선택적으로 흡착함으로써 결과적으로, 서로 다른 분자들을 각각 분리할 수 있는 뛰어난 분자체능(molecular sieving)의 특성을 갖게 된다. 이 같은 선택적 흡착특성은 제올라이트의 공동의 크기와 형태에 따라 다른 성향을 보인다. 또한 동일한 제올라이트의 공동 내의 양이온들의 성격에 따라 소위 유효구경(effective pore size)의 크기는 달라진다. 예를 들면 합성 제올라이트인 A-형 제올라이트의 경우, K로 치환시킨 것은 3Å 크기의 구경을 갖는데 비해서, Na와 Ca으로 치환시킨 것은 각각 4Å 및 5Å 정도의 크기를 보이는 것

로 알려져 있다(Breck, 1974). 제올라이트의 선택적 흡착 특성은 이 광물의 구조상의 공동과 흡착되는 분자들의 형태와 크기뿐만 아니라 극성 정도에 따라서도 달라진다. 제올라이트에 흡착 및 분자체 특성과 관련된 응용분야로는 (1) 각종 가스의 탈수목적을 위한 건조제로의 응용, (2) 특정 가스 (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>등)의 발생 장치에 응용, (3) 천연가스 및 LPG에서의 SO<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub> 등의 불순 가스의 제거에 응용, (4) 파라핀류의 탄화수소의 추출에 응용 등을 들 수 있다.

제올라이트는 분자들을 흡착할 수 있을 만큼 큰 공동과 높은 공간 체적(void volume, 최대 50% 정도에 이르는 것도 있음)로 인해서, 높은 표면활성을 갖게 되며 따라서 우수한 촉매효과를 나타낸다. 일반적으로 제올라이트의 촉매 특성에 영향을 주는 요인들로는 (1) 제올라이트의 구조, (2) 양이온의 성격과 구조상의 위치, (3) Si/Al의 함량 비, (4) 활성의 금속원소들의 존재 여부를 들 수 있다. 제올라이트의 촉매특성은 흡착특성과 밀접한 연관을 가지며 주로 큰 구경을 갖는 합성 제올라이트들이 뛰어난 효능을 나타낸다. 제올라이트의 촉매특성과 관련된 주요 응용 분야로는 (1) 석유의 접촉분해 공정과 연관된 석유정제 및 석유화학 분야, (2) 소위 MTG (methanol to gasoline) 개솔린 합성 공정에서의 응용 등이 있다.

제올라이트는 진술한 바와 같이 그 구조상의 특이성 때문에 소위 "불석수(zeolite water)"라고 불리는 물을 10~15 wt% 정도 함유한다. 제올라이트에서 물의 함유 정도는 광종과 양이온의 성격뿐만 아니라, 주위의 물리화학적 조건, 즉 습도 및 온도 등의 변화에 따라 매우 가변적이다. 제올라이트는 가열되면 이 광물 특유의 점진적 탈수현상을 보이고, 경우에 따라 상변화나 상분리 등의 구조적 변화를 수반하기도 한다. 일반적으로 모오데나이트같은 고규산형 제올라이트들은 700~800℃의 온도까지도 높은 열적

안정성을 보이고, 냉각될 때 뚜렷한 재흡수 현상을 나타낸다. 제올라이트의 양이온들을 가수분해나 암모늄이온으로 치환된 제올라이트의 탈수 과정에 의해서, 촉매효과가 뛰어난(OH)<sup>-</sup>기를 갖는 제올라이트의 유도가 가능하다. 제올라이트의 탈수 및 재흡수 특성과 관련된 뚜렷한 응용 분야는 아직 없지만, (1) 태양에너지의 이용 분야와 (2) 촉매효능의 증진 등에 있어서 그 응용 가능성이 모색되고 있다.

제올라이트는 일반적으로 낮은 비중, 취약한 경도, 높은 백색도, 미세한 결정질 상태와 같은 물성적 특징을 보인다. 화학조성에 있어서는 물의 함량을 제외하면, 대개 장석류와 유사하다. 이같은 물성들은 저렴한 가격으로 많은 물량의 공급이 가능한 천연 제올라이트의 경우에는, 건설 분야의 기능성 소재로서 충분히 잠재적 가치가 있는 것으로 평가되고 있다. 제올라이트의 물성적 특성과 관련된 응용분야로는 (1) 균질한 제올라이트질 응회암을 석재 또는 경량골재의 소재로 활용하는 경우와 (2) 정제된 제올라이트를 내식성 시멘트의 부원료나 (3) 제지 및 플라스틱 산업에서 충전물질로 활용하는 방안들이 선진국에서는 현재 실용화 단계에 있다.

제올라이트의 품질(quality)은 용도별로 달라 적용되지만, 기본적으로는 제올라이트의 세공특성, 품위, 양이온의 조성 및 교환특성에 기준해서 평가된다. 이 중에서 세공특성과 품위는 제올라이트의 광물상과 광물조성에 밀접히 연관된다. 따라서 제올라이트의 품질평가는 우선적으로 광종의 감정과 광물조성의 파악으로부터 시작된다고 해도 과언이 아니다. 특히 천연 제올라이트들은 응회암의 변질물로서 광물조성이 복잡하고 대부분  $\mu\text{m}$  크기의 극미립상으로 산출되기 때문에, 육안으로는 물론 통상의 편광현미경 하에서도 식별되기 어렵다. 따라서 X-선회절 분석과 주사전자현미경(SEM) 관찰과 같은 정교한 기기적 방법을 통해서만 이 광물의 정확한 감정

이 이루어질 수 있다. 또한 필요에 따라 시차열 분석(DTA, TGA)과 같은 분석도 보완적으로 시행되어야 한다. 용도개발에 있어서의 제올라이트 감정의 중요성은 그 광종에 따라 세공구조상의 공동의 구경(口徑, pore size)이 달라진다는 사실에서 잘 인식될 수 있다(Table 3). 제올라이트의 흡착 및 촉매 특성은 표면 활성화도(surface activity) 측정과 흡착관련 실험을 통해서 인지되는 사안이지만, 기본적으로는 제올라이트 광종에 대한 정밀 감정과 결정구조적 해석을 통해서도 평가될 수 있다.

현재 산업에 응용되고 있는 제올라이트 광종들은 기본적으로 구조적 공동의 구경에 따라 그 종류와 응용 범위가 구분된다. 최대 구경이 7.5Å에 달하는 대구경 제올라이트로는 합성 제올라이트 X와 Y, 그리고 천연종인 모오데나이트가 있다. 이 제올라이트들은 상대적으로 우수한 표면 활성화와 큰 결정 공극을 갖기 때문에 일반적으로 촉매로서 뛰어난 특성을 보인다. 이 대구경 제올라이트들은 일반적으로 석유 크래킹, 휘발유 및 LPG 정제, 천연 가스 건조 등의 석유화학 공정에 많이 사용된다. 이에 비해서 중구경(최대구경: 6.3Å) 제올라이트로는 합성종인 ZSM-5와 천연종인 페리어라이트가 여기에 속한다. 이 중구경 제올라이트들은 석유 정제 공정에서 뛰어난 분자체 기능을 발휘하는 특징이 있다. 상대적으로 선택적 흡착 능력이 뛰어나기 때문에 휘발유나 경유의 옥탄가 향상을 위한 소위 FCC(Fluid Catalytic Cracking) 촉매 공정 등에 응용된다. 또한 최대 구경이 4.3Å인 소구경 제올라이트로는 대표적인 합성종인 A형 제올라이트가 있다. 천연종으로는 클리놉틸로라이트, 홀란다이트, 체바자이트 등이 이에 해당된다. 이들은 촉매나 흡착 능력은 구경이 큰 제올라이트들보다 떨어지지만, 상대적으로 우수한 이온교환 특성을 지닌다. 따라서 수질 개선이나 각종 환경 개선 목적의 사업에 널리 이용될 수 있다.

Table 3. Properties and uses of commercial zeolites: Modified from Harben (1999).

Zeolite	Pore size Å	Composition Si/Al Cation		Sorption capacity(wt%) H <sub>2</sub> O nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>			Selected End Uses
<b>Large Pore(maximum 7.5Å)</b>							
Mordenite	6×7	5-6	Na,Ca	14	4	4.5	Drying acid gas; removal of H <sub>2</sub> S; nuclear waste treatment; pet litter and odor control; municipal waste treatment
Zeolite X	7.4	1-1.5	Na	28	14.5	16.6	Catalytic cracking(FCC) and hydrocracking; selective catalytic reduction of NO and NO <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> removal; air and N <sub>2</sub> separation; drying refrigerants, natural gas, air
<b>Medium Pore(maximum 6.3Å)</b>							
Ferrierite	5.5×4.8	5-10	K,Mg	10	2	1	Dewaxing
ZSM-5	6	10-500	H	4	12	6	Dewaxing; benzene alkylation; xylene isomerization; FCC; selective catalytic cracking; synfuel production (methanol to gasoline); ethylbenzene synthesis
<b>Small Pore(maximum 4.3Å)</b>							
Chabazite	4	4	Ca	15	7	1	Radioactive waste treatment; catalyst
Clinoptilolite	4×5	6	*N*	10	2	0	Municipal waste and nuclear waste treatment; paper filler; animal feed additive
Eronite	4	4	*N*	9	2	0	Selective catalytic cracking; metal removal from water
Phillipsite	3	2	K,Ca	15	1	0	Metal removal from water
Zeolite A	4	1	Na	13	13	1	Detergent builder; drying natural gas, air, and refrigerents; removing CO <sub>2</sub> from air; concentrating alcohols; N <sub>2</sub> production from air
*N*: cation variable but usually Na, K, Ca							

국내 산업계에서 제올라이트의 품질기준으로 흔히 이용하는 화학분석치와 CEC 측정치는 양이온 조성과 교환특성을 평가하는 데에는 유력한 평가기준이 된다. 그렇지만 이 분석치들을 품질평가의 기준치로 사용할 경우에는, 반드시 광물상 및 광물조성에 대한 이해를 전제로 해야만 한다. 즉, 별도의 이온교환 특성이 있거나 화학성분상 제올라이트와 유사한 다른 불순광물들(스멕타이트를 비롯한 점토광물 등)의 수반여부와 함유정도가 파악되지 않은 상태에서는 품질평가상의 심각한 오류가 초래될 수 있다. 또한 CEC 분석치는 시료의 입도의 차이에 의해서도 크게 달라지기 때문에, 광석이나 제품의 분체상태를 고려하여 제올라이트의 양이온 교환특성이 평가되어야 한다는 점을 잘 인식해야 할 것이다.

침상 및 섬유상 제올라이트의 인체 위해성에 대한 논란은 앞으로 제올라이트의 품질평가와 관련하여 주요한 착안사항이 될 전망이다. 국내산 천연 제올라이트로 개발이 가능한 광종들(클리넨로라이트, 홀란다이트, 모오데나이트, 페리어라이트, 및 에리오나이트) 중에서, 에리오나이트는 선진국에서는 석면류와 같은 환경규제 광물질로 취급되고 있다. 따라서 앞으로는 에리오나이트를 함유하는 제올라이트 광석들은 개발될 수 없을 것으로 여겨진다. 국내의 제 3기층 중에서 안산암질 내지 현무암질 응회암을 모체로 생성된 제올라이트 광체 내에는 에리오나이트가 함유될 개연성이 있기 때문에 유의해야 할 것으로 여겨진다. 이를 평가하는 데에는 X-선회절 분석은 물론 주사전자현미경 관찰이 필수적이다.

에리오나이트를 제외한 광종들 중에서 현재 국내에서 개발되고 있는 것은 대부분 클리놉틸로라이트 위주의 광체들이다. 이는 클리놉틸로라이트가 가장 흔하게 많이 산출되고 국내 시장이 주로 농업용으로 제한되는 것에 기인한다. 국내에서는 양이온 교환능력 위주의 품질평가에 기반하여 제올라이트를 주로 농업용 토질개량제나 공업용 충전재 등의 값싼 용도로만 이용하고 있는 실정이다. 따라서 클리놉틸로라이트 이외에 다른 제올라이트 광종들을 좀더 부가가치 높은 용도로 활용하는 방안이 모색되어야 할 것으로 여겨진다.

모오데나이트나 페리어라이트가 주된 광물상을 이루는 제올라이트 광석들이 국내에 상당한 규모로 부존되지만, 그 동안 산·학·연 간의 정보교류가 잘 이루어지지 않아 공업용 촉매나 흡착제로의 활용을 위한 연구개발이 잘 이루어지지 못해 온 것이 국내의 현실이다. 고성능의 순수한 제올라이트를 필요로 하는 촉매 및 흡착제 산업 분야에서, 합성 제올라이트에 비해 이 천연의 광종들은 현재로서는 개발되기 어려운 여건에 있는 것은 분명하다. 그렇지만 합성 광종보다 훨씬 유리한 가격 경쟁력과 앞으로 이루어질 정제 및 활용 기술상의 발전을 감안하면, 앞으로 모오데나이트와 페리어라이트가 합성 제올라이트의 현재의 역할을 부분적이거나 대체할 가능성은 충분한 것으로 판단된다. 여기에 또한 천연 제올라이트가 유리한 입장에 있을 수 있는 새로운 용도의 개발을 위한 노력이 효과적으로 이루어지면 천연 제올라이트의 응용 분야가 크게 활성화 될 수 있을 것이다.

### 환경개선용 기능성 소재로의 응용

최근에 선진국에서는 천연 제올라이트를 환경개선 및 오염방지를 위한 용도로 활용하려는 방

안이 활발히 연구되고 있다. 전세계적으로 날로 환경 오염이 심각해짐에 따라 이 분야로의 응용은 앞으로 크게 확대될 것으로 전망된다. 주로 클리놉틸로라이트와 같은 소구경 천연 제올라이트를 대상으로 모색되고 있는 이 분야로의 응용은 경제성 및 안정성 면에 있어서 합성종보다 천연 제올라이트가 유리한 여건에 있는 것으로 평가된다. 앞으로 그 수요가 급증할 것으로 예상되는 소위 "청정소재(淸澌素材)"와 관련된 환경산업 분야에서, 정밀화학 공업 분야와 농업 분야로 양분되고 있는 기존의 제올라이트 수요처와는 개념이 다른 새로운 대규모 제올라이트 시장이 형성될 소지가 있다.

환경산업과 관련된 제올라이트의 응용은 천연 제올라이트로서는 기존의 시장보다 부가가치가 보다 향상된 새로운 대규모 수요처의 등장이라는 점에서 시사하는 바가 크다. 현재 이와 관련하여 국내외의 학계에서 연구되고 있는 천연 제올라이트의 응용의 예로는 (1) 축산 농가의 환경 개선, (2) 도시의 생활하수의 처리, (3) 공업 폐수의 처리, (4) 음료수의 수질 개선, (5) 방사성 폐기물 처리 및 방사성 물질의 오염 방지, 및 (6) 폐기물 매립 및 소각처리 과정에서의 유해성분의 제거 등을 들 수 있다.

이 분야의 응용에는 주로 천연 제올라이트의 선택적 이온교환 및 흡착 특성과 그 교환능력(CEC)이 관여된다. 천연 제올라이트는 합성 제품에 비해 그 효능과 순도는 떨어지지만, 저렴하고 보다 불순물이 상대적으로 안정하다는 이점이 있다. 합성 제올라이트의 불순물은 원료성분이 반응되지 않고 잔재되는 것(예를 들면, 수산화알루미늄 물질 등)으로, 경우에 따라 심각한 수질 오염원이 될 수도 있다. 이에 비해서 천연 제올라이트에 수반되는 불순물은 천연 암석 중에 있었던 조암광물과 점토광물로서 상대적으로 안정한 성향을 갖는 것으로 평가된다. 수환경개선용 소재로 활용하는 데에는 주로 클리놉틸로라

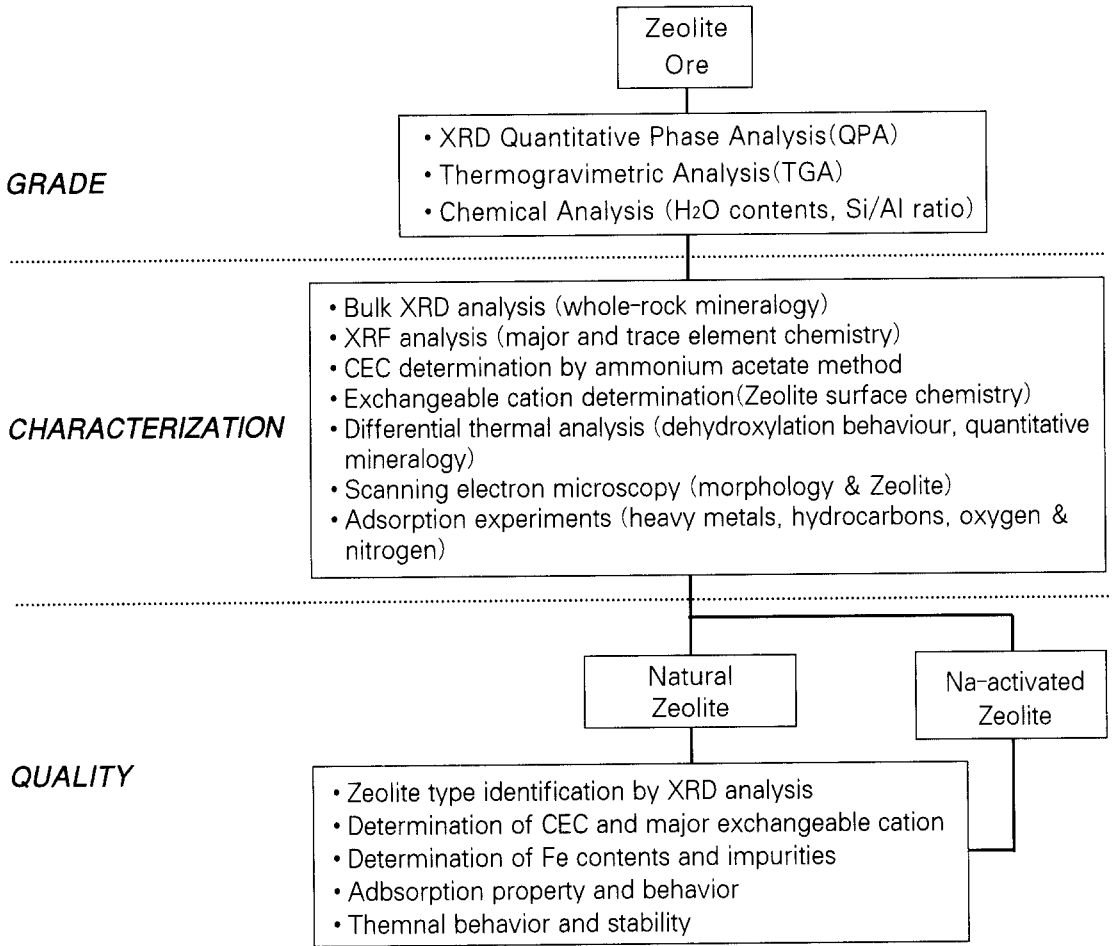


Fig 7. A proposed scheme for laboratory assesment of natural zeolites.

이트같은 소구경 제올라이트들이 사용되고 CEC 값, 선택적 흡착성향 및 화학분석치가 중요한 품질기준이 된다. 고용체를 이루는 클리놉틸로라이트-홀란다이트 계열의 제올라이트들은 산지별로 그 흡착 특성이나 이온교환 특성이 다르기 때문에, 국내에 부존하는 이 광종 계열의 모든 광석들을 체계적으로 양이온치환 및 중금속 흡착 실험하여 수환경개선용 기능성 소재로서의 적합성 여부를 평가해야 할 것이다(Fig. 7).

수질개선 용도로 사용된 후에 발생하는 오염된 제올라이트 소재는 제올라이트를 수질 개선용

소재로 활용하는데 있어서 문제가 될 수 있다. 수환경 개선 목적으로 사용된 제올라이트가 2차적인 오염물질로 남지 않도록 제올라이트를 재활용하는 방안이 연구·개발되어야 할 것이다. 물론 단순히 소금물로 씻어주는 등의 방식으로 오염성분들을 쉽게 용탈시킬 수는 있지만, 분체상태의 재료의 속성을 되돌리는 데에는 상당한 비용과 어려움이 수반되는 것으로 알려져 있다. 환경산업에 천연 제올라이트가 효과적으로 응용되기 위해서는 제올라이트 소재의 재활용 방안, 예를 들면 소재를 입상화하는 방안 등과 같은 재

료의 성형기술과 관련된 연구·개발도 병행되어야 할 것이다. 또한 유기이온 형태의 오염물들을 제거하기 위해서 제올라이트를 사용할 경우에는 제올라이트 소재의 표면을 특수하게 처리해서 표면특성을 개선해야 할 경우도 있다. 즉, 수중에서 오염물질을 이루는 유기물들은 대부분 음이온 형태로 존재하기 때문에 음전하 표면특성을 갖는 천연 상태의 제올라이트로는 이들을 흡착하기 어렵다. 이를 해결하기 위해서 최근에 선진국에서는 제올라이트를 알킬아민류 등과 같은 특별한 유기 이온으로 표면을 처리한 소위 "유기 제올라이트(organic zeolite)"가 유기 오염물 제거용으로 제품화되기에 이르렀다. 이같은 용도로 천연 제올라이트를 활용하기 위해서는 교환성 양이온의 종류와 함유 정도는 물론, 유기물의 함유정도의 측정도 여기에서는 필수적인 검토사항이 된다. 가능한 한 유기물의 함량이 적은 광석이 수환경 개선용 소재로서 사용되어야만 유기성분에 의한 2차적인 오염을 피할 수 있다는 점도 중요한 착안사항이 될 것이다.

공업용 폐수와 폐기물에서 유출되는 중금속 이온들의 흡착제거 용도로는 소구경 제올라이트들 이외에 모오데나이트와 페리어라이트와 같은 구경이 상대적으로 큰 제올라이트들도 활용될 수 있다. 이들의 중금속 이온들에 대한 선택적 흡착 기능 및 이온 교환성을 파악하여 적절히 이용해야 할 것이다. 또한 폐기물 소각로의 배출가스의 유해도를 낮추기 위해서 최근에 선진국에서는 대구경 제올라이트인 모오데나이트를 활용하려는 방안이 모색되고 있다. 이 응용부문에서는 모오데나이트의 우수한 흡착능력 외에 높은 열적 안정성(일반적으로 Si/Al 비가 높을수록 열적 안정도가 커짐)이 고려된 것으로 알려져 있다.

방사성 폐기물의 지하 처분장 시설에서 클리넨틸로라이트나 모오데나이트같은 천연 제올라이트들이 핵종 원소들의 확산을 효과적으로 차단한다. 이에 따라 국내외에서 천연 제올라이트를

방사성 폐기물의 안전관리에 응용하려는 연구가 최근에 관련학계에서 이루어져 왔고, 현재는 실용화 단계에 이르고 있는 것으로 보인다. 여기에는 핵종 원소들에 대한 선택적 흡착 및 이온교환 특성이 중요한 품질평가 기준이 되지만, 이 외에도 사용하는 제올라이트의 열적 안정성도 반드시 고려되어야 한다. 저준위 방사성 폐기물의 경우에도 지하에서 차폐되면 에너지가 축적되어 수 백년 내로 주위에 200℃ 이상의 온도 상승이 초래되는 것으로 알려져 있다. 이 정도의 온도 상승 효과에 의해서는 홀란드라이트를 제외한 대부분의 규질 제올라이트들은 단순히 탈수될 뿐, 상변화같은 심각한 구조적 변화를 일으키지 않는다. 그렇지만 탈수현상에 의한 미세한 구조적 변형에 수반되어 제올라이트 소재의 체적이 응축되는 현상은 충분히 야기될 수 있다. 가열된 제올라이트의 구조적 응축은 궁극적으로 제올라이트 소재 내에 균열대가 형성될 수 있음을 의미하고, 이는 결국 지하수의 침투와 핵종 원소들의 확산 위험을 시사한다. 따라서 이 같은 용도로 사용될 제올라이트는 열적 안정성이 관련된 시험분석(DTA 및 TMA 등)을 통해서 충분히 검증되어야 할 것으로 여겨진다.

환경 개선용 기능성 소재로 천연 제올라이트를 활용하는 방식은 기존의 용도보다 고급화된 것이지만, 아직 국내에서는 초보적인 단계에 머물고 있는 것으로 보인다. 합성 제올라이트와의 경쟁관계를 감안하면, 천연 제올라이트의 정밀화학 공업용 촉매나 흡착제로의 응용은 현실적으로 불가능하다는 것은 주지의 사실이다. 그러나 최근 날로 확장되는 환경관련 분야로의 천연 제올라이트의 응용은 국내에서 제올라이트의 수요 추세와 부존 상황에 비추어 앞으로 충분한 잠재성이 있는 것으로 평가된다. 이를 위해서는 물론 산·학·연 간의 천연 제올라이트에 대한 연구 개발이 활성화되어야만 할 것이다.

## 결 언

천연 제올라이트는 산업광물들 중에서 가장 다양한 광물상과 정교한 광물특성이 산업에 응용되는 광물이지만, 국내에서는 이에 대한 인식부족으로 관련산업이 활성화되지 못하고 있는 실정이다. 부존자원으로서의 높은 잠재성에도 불구하고 국내에서는 합성 제올라이트의 존재와 용도개발에 대한 연구개발이 제대로 이루어지지 않아, 천연 제올라이트의 용도가 값싼 용도로만 제한되어 있다. 이 같은 상황에서 환경개선용 기능성 소재로서의 천연 제올라이트의 응용이 앞으로 국내에서 천연 제올라이트의 부가가치 향상을 도모할 수 있는 방안이 될 것으로 사료된다. 환경산업 분야에서는 천연 제올라이트가 합성 제올라이트와의 경쟁관계에서 유리한 위치에 있을 수 있고, 기존의 저급한 용도보다 한 단계 향상된 부가가치의 창출이 가능할 것으로 여겨진다.

국내에 다양한 광종으로 비교적 풍부하게 매장되어 천연 제올라이트의 산업을 활성화시키기 위해서는, 이제는 관련산업이 광물학적 지식 기반 산업으로 전환되어야만 할 것이다. 특히 제올라이트의 정밀한 광물감정과 세공특성과 같은 응용광물학적 특성에 대한 평가가 중요하다. 천연 제올라이트를 개발하는 데 있어서 이와 같은 사안들을 소홀하게 되면, 국내에서 지금 제올라이트를 개발하는 것이 궁극적으로는 귀중한 이 광물자원을 무분별하게 훼손시키는 결과를 초래할 수도 있다고 생각된다. 따라서 단순히 화학조성과 CEC 분석치 일변도로 이루어지고 있는 현재의 제올라이트 평가방식을 다양하고, 다음과 같은 보다 정밀한 응용광물학적 품위 및 품질 평가방식이 적용되어야 할 것으로 사료된다: (1) 제올라이트의 세부 광종의 감정, (2) 광물조성 및 불순물의 내용과 함유 정도 분석, (3) 광석 및 광물 단위의 화학조성 분석, (4) 양이온 치환능과 교환성 양이온 분석, (5)

흡착 특성의 정도나 내용 파악, 및 (6) 열적 특성 및 안정성 조사.

## 사 사

이 연구는 한국과학재단의 '특수연구소재은행(산업광물은행)'의 2차년도(2000-2001) 연구사업의 일환으로 수행되었다. 또한 이 논문의 발행에 재정적 지원을 해준 강원대학교 부설 자원개발연구소에 대해서도 감사한다. 이 논문에 필요한 자료와 원고정리를 도와준 광물학 실험실 손소미에게도 사의를 표하고자 한다.

## 참 고 문 헌

- 노진환, 1989, 장기 지역 제 3기층의 불석화 작용. 지질학회지, 25, 30-43.
- 노진환, 1989, 영일 지역산 톨란다이트군 불석에 대한 열화학적 연구. 지질학회지, 25-2, 123-136.
- 노진환, 1989, 제올라이트 광물 (1): 응용 광물학적 특성. 광물과 산업, 2, 31-37.
- 노진환, 1989, 제올라이트 광물 (2): 천연 제올라이트. 광물과 산업, 2, 38-46.
- 노진환, 1990, 제올라이트 광물 (3): 합성 제올라이트. 광물과 산업, 3, 31-37.
- 노진환과 김기업, 1988, 감포 지역 제 3기층의 속성변질. 지질학회지, 24, 4.
- 상기남, 1976, 천연 제올라이트. 광산지질, 9, 166-167.
- Armbruster, T. 1993, Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100K. Amer. Miner.



- 78, 260-264.
- Barrer, R.M., 1982, Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press, London-New York, 360p.
- Boles, J.R., 1978, Zeolites in low-grade metamorphic rocks: In, Mumpton, F.A. ed., Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Miner. Soc. Amer. Washington, D.C., 225p.
- Boles, J.R. and Coombs, D.S., 1975, Mineral reactions in zeolitic Triassic rocks, Hokonui Hills, Southland, New Zealand, Geol. Soc. Amer. Bull., 86, 163-173.
- Bramlette, M.N. and Posnjak, E., 1933, Zeolitic alteration of pyroclastics. Amer. miner., 18, 167-171.
- Breck, D. W., 1974, Zeolite Molecular Sieves: Wiley-Interscience, New York, 771p.
- Coombs, D.S., 1954, The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand, Royal Society of New Zealand Transactions, 82, 65-109.
- Cronstedt, A.F., 1756, Ron och beskriwing om en obekant barg art, som kallas zeolites: Kongl. Vetenskaps Acad-emicus Handlinger, 17, 120-123.
- Hay, R.L., 1966, Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 85, 130p.
- Hay, R.L., 1978, Geology of natural zeolites in sedimentary rocks: In, Mumpton, F.A. ed. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Miner. Soc. Amer. Washington, D.C., 225p.
- Noh, 1984, Genesis of zeolites and smectites from the Tertiary tuffaceous rocks in Janggi area. Jour. Geol. Soci. Korea, 20, 97-114.
- Noh, 1985, Mineralogy of zeolites from Tertiary tuffaceous rocks in Yeongil area. Proceedings '85 Conference Korean Scientist and Engineer, 294-300.
- Noh, 1991, Paragenesis and phase relations of mesolite-natrolite-laumontite from the Tertiary mafic tuffs in Yeongil area. Jour. Geol. Soc. Korea, 27, 136-144.
- Noh, J.H., 1998, Geochemistry and paragenesis of heulandite cements in a Miocene marine fan-delta system of the Pohang Basin, Republic of Korea. Clays and Clay Minerals, 46, 204-214.
- Noh and Kim, 1982, Mineralogy and genesis of zeolites from the Tertiary tuffaceous rocks in Guryongpo area. Jour. Geol. Soc. Korea, 18, 1-10.
- Noh and Kim, 1986, Zeolites from Tertiary tuffaceous rocks in Yeongil area: In, New Developments in Zeolite Science Technology, eds. Y. Murakami, A. Iijima, and J.W. Ward, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Kodansha, 59-66.
- Wilkinson, J.F.G., 1965, Some feldspars, nephelines and analcimes from the Square Top intrusion, Nundle, N. S. W. Petrol., 6, 420-444.
- Wilkinson, J.F.G., 1968, Analcimes from some potassic igneous rocks and aspects of analcime-rich igneous assemblages. Contrib. Miner. Petrol., 18, 252-269.