

포트랜드 시멘트를 이용한 천연 지올라이트 미분의 입단화

김수정 · 장용선¹⁾ · 양재의* · 옥용식 · 오상은

강원대학교 자원생물환경학과, ¹⁾농촌진흥청 고령지농업연구소
(2007년 9월 3일 접수, 2007년 9월 23일 수리)

Granulation of Natural Zeolite Powder Using Portland Cement

Su-Jung Kim, Yong-Seon Zhang¹⁾, Jae E. Yang*, Yong Sik Ok, and Sang-Eun Oh (Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea; ¹⁾National Institute of Highland Agriculture, Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea)

ABSTRACT: Enormous amounts of zeolite by-products as a fine powder have been produced while manufacturing commercial zeolite products. Granulation of the zeolite by-products is necessary in order for them to be recycled as soil conditioners or absorbents for various environmental contaminants due to the limitations inherent from their physical properties. We granulated the zeolite powders using Portland cement as a cementing agent and characterized the physical and chemical properties of the granulated zeolite product. The experimental natural zeolite had a Si/Al ratio of 4.8 and CEC of 68.1 cmol_c kg⁻¹. The X-ray diffractometry (XRD) revealed that clinoptilolite and mordenite were the major minerals of natural zeolite. Smectite, feldspar and quartz also existed as secondary minerals. Optimum conditions of granulated zeolite production occurred when natural zeolite was mixed with Portland cement at a 4:1 ratio and granulated using the extruder, left to harden for one month at 25°C and treated at 400°C for 3 hours. The wide spectra of XRD revealed that the granulated zeolite had amorphous oxide minerals. The alkali- or thermal-treated natural zeolite exhibited pH-dependent charge properties. The major minerals of the granulated zeolite were clinoptilolite, mordenite and tobermorite. The buffering capacity and charge density of the granulated zeolite were greater than those of natural zeolite.

Key Words: Buffering Capacity, Charge Density, Granulation, Portland cement, Zeolite

서론

점토는 토양의 주요한 교질 성분으로 유기물, 철·알루미늄 산화물 및 칼슘 화합물과 함께 토양입단을 형성하여 토양구조의 안정화에 기여한다. 한편 합성 고분자화합물의 경우 자연계에 존재하는 점토, 부식물질 및 다당류에 비하여 토양입단의 안정화에 우수한 것으로 알려져 있어 토양개량제로 꾸준히 사용되고 있다¹⁾. 토양입단을 촉진하는 고분자화합물로는 vinyl acetate maleic anhydride copolymer와 Krilium 등의 polyacrylonitrile 유도체가 초기에 사용되었고, 이 후 isobutylene, maleic anhydride copolymer, polyacrylamide 등의 다양한 화합물이 생산되어 현재까지 널리 이용되고 있다^{2,3)}. 토양의 물리성을 개선하기 위한 개량제에 관한 연구는

토양과 고분자화합물의 입단화 작용에 대한 물리적 모델, 고분자화합물의 분자배열과 분자량별 입단 안정화도, 고분자화합물의 관능기 종류와 입단 안정화의 관계, 토양의 표면특성과 입단 안정화의 관계, 입단의 크기와 수분의 영향 등에 대한 연구가 주를 이루어왔다⁴⁾. 고분자화합물에 의한 입단화는 고분자화합물의 흡착으로 인한 점토광물 내의 확산이중층 두께 감소와 고분자화합물 자체의 가교작용이 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 또한 고분자 화합물은 물리성이 불량한 토양의 구조안정과 친수성 개선을 통하여 작물발아 및 생산성의 증대, 배수개선, 풍식과 수식에 의한 토양유실 방지, 표토의 수분증발 억제 등 농업환경에 긍정적인 영향을 주는 것으로 보고되고 있다¹⁻³⁾.

토양입단을 촉진하기 위해 사용된 고분자화합물은 토양용액 중에서 흡수작용에 의해 쉽게 팽윤되고, 수압이 높거나 유속이 빠른 지역에서는 쉽게 분산되며, 토양 미생물에 의해 고분자화합물 자체가 분해되는 등의 단점이 있어 토양에 장기

*연락처:

Tel: +82-33-250-6446 Fax: +82-33-241-6640
E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

간 사용하기는 어려운 실정이다. 또한 토양개량제로 사용되는 다양한 고분자화합물은 비용이 비싼 편이고, 효과가 일정하지 않으며, 이들이 토양의 질에 미치는 영향은 잘 알려지지 않고 있는 실정이다^{5,6)}.

고분자 화합물 이외에 점토, 석고 등 다양한 천연 광물을 이용한 토양개량제가 널리 사용되고 있다¹⁾. 이 중 지올라이트는 표면적이 크고, 양이온치환용량이 크며, 분자 체 구조(molecular sieve structure)를 갖고 있고, 표면 전하가 큰 특성을 지니고 있으므로, 토양개량제나 다양한 환경오염 물질을 흡착 제거하는데 널리 응용되고 있다⁷⁻⁹⁾. 그러나 시판되는 지올라이트는 매우 미세한 분말이므로 토양개량이나 환경분야의 응용에 많은 제약을 지니고 있다¹⁰⁾. 따라서 토양과 환경분야에서의 적용성을 향상시키기 위해서는 입단화 등 2차적인 성형과정이 필요하다^{6,7)}.

천연 지올라이트는 화학적 조성, 광물학적 특성 및 입자의 크기가 매우 다양하고¹¹⁾, 일정한 분말 크기를 지닌 천연 지올라이트를 생산하는 과정 중에서 많은 지올라이트 분말이 부산물로서 발생되어 방치되고 있는 실정이다¹²⁾. 지올라이트를 입단화할 때 다양한 합성고분자 폴리머를 사용하는데 이는 가격이 비싸며, 물과 반응하여 팽윤되고 영킬 수 있으므로 사용에 매우 제한적이다^{5,6)}.

본 연구는 천연 지올라이트 분말 생산과정에서 발생하는 지올라이트 부산물과 Portland cement를 사용하여 입단을 성형하는 최적 조건을 도출하고 이들의 물리화학적 특성을 구명하여 지올라이트 부산물의 재활용에 관한 기초 자료를 제공하고자 수행되었다.

재료 및 방법

공시재료의 이화학적 분석

본 연구에 사용된 천연 지올라이트는 경북 영일만의 지올라이트 생산공장에 발생하는 부산물 분말을 사용하였고 포트랜드 시멘트는 시판되는 제품[(주)동양시멘트]을 구입하여 사용하였다(Table 1). 포트랜드 시멘트란 시멘트 제조과정에서 석회석, 점토, 규석, 산화철 광물 등의 원료를 1,450°C의 고온에서 소성하여 얻은 직경 1 cm 정도 크기의 구상 입자 집합체인 용재괴(clinker)에 응결 조절제인 석고를 적당량 첨가한 후 분말로 만든 것을 의미한다^{6,13)}. 시료의 입경분포는 비중계법을 이용하여 측정하였고, pH는 토양과 증류수의 비율을 1:10으로 하여 이온전극법으로 측정하였다. 유기물 함량은 Walkley-Black법을 이용하였으며, 치환성양이온은 1M-NH₄OAc(pH 7.0) 용액을 이용하여 추출한 후 원자흡수분광광도계(AAS: Atomic Absorption Spectrophotometer; Perkin-Elmer 2380)로 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺의 농도를 측정하였다. 가용성 규산 함량은 시료를 1M-NaOAc 용액(pH 4.0)으로 침출한 후 AAS로 측정하였고, 양이온치환용량(CEC)은 1M-NH₄OAc (pH 7.0) 포화침출법을 이용하여 측정하였다¹⁴⁾. 시료의 X-선

Table 1. Physical and chemical properties of the natural zeolite and the Portland cement used in the experiment

Properties	Natural zeolite	Portland cement
Particle size distribution (mm)	(%)	(%)
1.00 - 0.500	1.80	-
0.50 - 0.250	29.52	-
0.25 - 0.100	20.30	-
0.10 - 0.050	5.50	-
0.05 - 0.002	29.51	97.5
< 0.002	13.46	2.5
Surface area (m ² g ⁻¹)	34.12	36.5
Charge density (mmol m ⁻²)	1.99	-
pH	7.83	12.4
CEC (cmol _c kg ⁻¹)	68.10	8.1
Chemical composition (%)	(%)	(%)
SiO ₂	68.80	22.2
Al ₂ O ₃	15.70	4.6
Fe ₂ O ₃	1.98	3.1
K ₂ O	2.81	trace
CaO	0.46	62.9
MgO	1.06	2.7
Na ₂ O	0.70	1.1
Loss on ignition	7.33	0.6

회절분석(X-ray diffractometry)은 시료를 정향시편(preferred-oriented section)으로 조제한 후 X-선 회절분석기(XRD: X-ray diffractometer, Philips model PW-1730)를 이용하여, CuKα 단일 파장(λ= 1.5406 Å)에서 Ni 필터를 사용하여 저면 간격의 변화를 관찰하였으며, 전압 40 kV, 전류 40 mA의 조건에서 스캔 속도를 0.5° 2θ/min, step time 2 sec로 회절 각을 조절하여 측정하였다. 시료의 전 원소분석은 백금도가니에 시료를 취하고 900°C에서 Na₂CO₃로 용융한 후 산으로 용해하여 측정하였다. SiO₂, MnO₂, P₂O₅ 및 sesquioxide(R₂O₃ 산화물: Al₂O₃, Fe₂O₃)은 회화한 후 중량법으로 측정하였고, K₂O, Na₂O, MgO는 AAS를 이용하여 측정하였다. 시료의 표면적은 시료 0.3 g을 취한 후 이를 실온에서 3시간 동안 -0.1 kPa 압력으로 탈기시킨 후 비표면적측정기(Carlo-Erba Sorptory 1750)를 사용하여 77 K에서 N₂ 흡착량을 5 point 법을 사용하여 측정하였다. 시료의 결정구조는 시료를 마이크로 튜브에 넣어 증류수로 교반시킨 후 현탁액 1방울을 200 mesh screen disc에 도말한 다음 시편 Holder(3 mmØ, 200 mesh: 탄소로 코팅된 Cu grid)에 넣고 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscopy: Phillips model CM12)을 이용하여 3,000~12,000배율로 관찰하였다.

입단의 성형 및 특성분석

입단은 지올라이트에 포트랜드 시멘트를 5~50%까지 혼합(5% 간격)하여 성형시켰다(Table 2). 혼합시료 중 물과 시멘트의 비율을 50%로 조절하여 반죽한 후 항온실(25°C)에서 직

Table 2. Effect of Portland cement mixing ratio on the compressive strength of the granulated zeolite

Portland cement (%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Compressive strength (kg cm ⁻²)	4.3	22.1	33.7	104.5	194.8	197.6	199.7	200.8	204.9	209.2
Regression equations between compressive strength (CS) and Portland cement (PC, %)	Step I: CS = 2.94 PC - 9.36 ($r^2 = 0.99$) (5 to 15% of PC)									
	Step II: CS = 16.11 PC - 211.2 ($r^2 = 0.99$) (15 to 25% of PC)									
	Step III: CS = 0.54 PC + 180.8 ($r^2 = 0.96$) (25 to 50% of PC)									

경 36.2 mm, 높이 50 mm의 원통형 철재 몰드(mold)에 높이 25 mm가 되도록 균일하게 다졌다. 각 배합 별로 압축강도 측정용 시편을 3개씩 제작하였다. 모든 공시편은 24시간 동안 성형시킨 후 탈형시켰다. 탈형시킨 시편을 즉시 항온수조(23 ± 2°C)로 이동하여 30일간 양생하였으며, 이후 400°C에서 3시간 동안 열처리한 후 압축강도를 측정하였다. 압축강도는 경도측정장치(Stable Micro Systems, TA-HD/250)를 이용 측정하였다. 경도 측정에 사용된 지지대는 직경 2.8 mm, probe는 직경 2.0 mm, 하중재하속도(test speed)는 1.25 mm min⁻¹로 공시체 시편이 파괴될 때까지의 소요시간을 10초 이내로 하여 가압하였다. 압축강도의 측정은 3회 측정 후 평균하였고, 시편이 받는 최대의 하중을 단면적으로 나누어 그 평균값을 압축강도로 계산하였다. 입단의 표면전하 특성은 각 pH 조건별로 Na⁺ 이온의 흡착량을 측정한 후 계산하였다¹⁵⁾. 수소 이온의 농도에 대한 pH 완충능[$\Delta\text{pH}/\Delta\text{mol}(\text{H}^+)$]은 천연 지올라이트와 지올라이트 입단에 증류수와 묽은 염산을 가하여 반응 후 측정하였다.

양이온치환과 열처리에 의한 광물특성 변화

천연 지올라이트에 함유되어 있는 smectite의 층간 팽창성을 제거하기 위한 조건을 결정하기 위해 열처리와 양이온 포화 방법을 사용하였다. 분쇄시료의 현탁액을 15분간 원심분리하여 증류수로 3회 세척 후 건조하였다. 건조된 지올라이트 10 g을 100°C에서 400°C까지 100°C 간격으로 3시간씩 열처리한 후 ethylene glycol(2%) 수용액을 처리하여 XRD를 이용하여 층간간격(interlayer spacing)을 측정하였다. 시료를 양이온으로 포화시키기 위해 건조시료 5 g에 1M-NaOAc, 1M-CaOAc, 1M-KOAc, 1M-MgOAc를 각각 첨가하여 진탕하고 원심분리한 후 80°C에서 건조시켰다. 각각의 양이온으로 포화된 시료를 위와 같은 방법으로 열처리하여 X-선 회절 분석법에 의해 층간간격을 측정하였다.

결과 및 고찰

입단 안정성

광물의 입자 크기가 작을수록 비표면적과 유효 흡착부위가 커져 이온 흡착량이 증가하는 것으로 알려져 있다¹⁶⁻¹⁸⁾. 그러나 칼럼 흡착시험이나 수처리를 위한 현장적용 시 광물 흡착제의 경도가 낮아 쉽게 부서지는 경우 역세척과 재생 시 흡착제의 손실이 크고, 잘게 부서진 흡착제가 컬럼을 막아 수두손실을

유발하거나 역세척을 자주해야 하는 문제점이 발생된다¹²⁾. 지올라이트에 포트랜드 시멘트를 5%에서 50%까지 증가시키며 혼합하여 입단을 성형한 후, 지올라이트 입단이 수중에서의 안정된 정도를 측정한 입단의 압축강도 결과는 Table 2에서 보여주고 있다.

입단의 압축 강도는 포트랜드 시멘트의 첨가 비율이 높아짐에 따라 증가되었으나, 증가되는 정도는 3단계의 직선식을 보여주었다. 포트랜드 시멘트(PC)의 첨가 비율 증가에 따른 압축강도(CS: compressive strength)의 증가비율($\Delta\text{CS}/\Delta\text{PC}$)은 2.94(PC 혼합비 5~15%), 16.11(PC 혼합비 15~25%) 및 0.54(PC 혼합비 25~50%)이었다(Table 2). 포트랜드 시멘트의 혼합비율이 25%까지는 압축강도가 현저하게 증가하였으나, 첨가비율 25% 이상에서는 입단의 경도 변화에 큰 영향을 미치지 않았다. 이 결과는 천연 지올라이트에 대한 포트랜드 시멘트의 혼합 비율이 25%일 때 천연 지올라이트 입자간 공극을 충분히 충전하기 때문으로 판단되었다⁶⁾. 일반적으로 천연 지올라이트와 포트랜드 시멘트에 적당량의 물을 가하면 수화반응을 일으키고 시간이 경과함에 따라 수화 젤의 농도가 높아져 유동성과 점성을 상실하게 되는 것으로 알려져 있다. 또한 젤 생성이 증가되면 시멘트 입자간의 가교 작용 및 치밀성이 증대된다. 시멘트의 강도는 모래 및 자갈 등 골재의 종류별 표면적과 골재 입자를 충전시킬 수 있는 시멘트의 양 및 수분이 관여한다고 알려져 있다¹³⁾. 따라서 지올라이트의 입단화를 위해 접착제로 포트랜드 시멘트를 첨가하여 입단을 성형할 때 시멘트의 비율은 약 25%가 적합한 것으로 판단되었다.

입단의 광물특성 및 미세구조

Table 3과 4는 지올라이트 입단을 100°C에서 400°C까지 열처리 한 시료에 ethylene glycol을 흡착시켜 층간 간격을 조사한 결과를 보여주고 있다. 100°C에서 smectite는 1.535 nm, clinoptilolite는 0.896 nm, mordenite는 0.669 Å로 나타났다(Table 3). 300°C까지는 ethylene glycol 처리로 층간 간격(001)이 1.76 nm로 팽창하였으나 400°C에서는 층간 간격의 팽창이 없었다(Table 3). 따라서 천연 지올라이트의 층간 간격의 팽창성을 제거하여 입단의 안정성을 유지하려면 400°C 이상의 열처리가 필요하였다.

지올라이트 입단의 물리화학적 특성(Table 5)은 천연 지올라이트의 특성(Table 1)과 비교할 때, 표면적과 CEC는 감소하였다. pH는 7.8에서 12.1로 증가하였는데 이는 포트랜드 시멘트에 함유된 칼슘의 영향 때문인 것으로 판단된다. 전하

Table 3. X-ray diffraction data of the experimental natural zeolite granules as a function of reaction temperature

Temperature (°C)	D-value (Å)	Angle (2θ)	Height (Counts)	Relative intensity (%)
100	15.36	5.75	242	32.5
	8.96	9.86	413	55.4
	6.69	13.23	221	29.9
200	15.36	5.57	225	39.6
	8.88	9.95	364	85.2
	6.68	13.24	199	45.8
300	13.07	6.75	23	6.7
	8.75	10.10	345	100.0
	6.68	13.24	52	38.3
400	-	-	-	-
	8.72	10.22	212	98.6
	6.68	13.24	12	12.2

Table 4. Effect of heating on swelling of natural zeolite

Temperature (°C)	Saturated cations (swelling 001) (nm)							
	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺				
25	1.53	1.77 [†]	1.14	1.68 [†]	1.55	1.78 [†]	1.17	1.79 [†]
100	1.52	1.76	1.13	1.68	1.55	1.78	1.12	1.79
200	1.52	1.76	1.13	1.68	1.51	1.78	1.11	1.76
300	1.52	1.76	1.11	1.67	1.32	1.78	1.11	1.76
400	1.52	1.52	1.09	1.09	0.96	0.96	1.11	1.76

[†]Row values indicate the interlayer spacing of zeolite dried and treated with ethylene glycol

밀도는 1.99에서 3.07로 증가하였는데 이는 입단화에 의한 표면적 감소 때문인 것으로 사료되었다. 천연 지올라이트와 지올라이트 입단의 X-선 회절분석 결과 지올라이트 입단의 X-선 회절 폭이 넓게 나타났다(Fig. 1). 입단화된 지올라이트의 주된 광물은 clinoptilolite, mordenite 및 tobermorite이었다. 열적 안정성이 큰 광물인 clinoptilolite, mordenite는 천연 지올라이트에서, tobermorite는 포트랜드 시멘트로부터 유래한 것이다. Tobermorite는 포트랜드 시멘트 중의 tricalcium silicate(3CaO · SiO₂) 및 dicalcium silicate(2CaO · SiO₂)의 수화반응의 산물로 추정된다. 또한 포트랜드 시멘트에서 가장 많은 양을 차지하는 tricalcium silicate와 dicalcium silicate는 상온 상압에서 수화되어 미세한 젤상의 규산칼슘수화물이 되며 이는 천연 tobermorite와 결정구조가 비슷하기 때문에 tobermorite gel이라고 부른다¹⁹⁾. 포트랜드 시멘트의 수화작용은 입자 표면에서 내부로 침투하므로 초기에는 급속히 진행되고 점차 완만해지며 수화가 완료되기까지 긴 시간이 요구된다.

Table 5. Physical and chemical properties of the granulated zeolite

Properties	Values
pH	12.13
Exchangeable cations (cmol _c kg ⁻¹)	
Ca	12.69
K	12.23
Mg	4.57
Na	19.19
Exchangeable Al (mg kg ⁻¹)	n.d. [†]
NaOAc extractable Si (mg kg ⁻¹)	0.12
CEC (cmol _c kg ⁻¹)	52.20
Surface area (BET, m ² g ⁻¹)	17.30
Charge density (mmol m ⁻²)	3.07
H ₂ O extractable (1:10)	
Ca	11.72
K	0.88
Mg	0.99
Na	3.78
Al	n.d.
Si	0.12

[†]n.d.: not detected

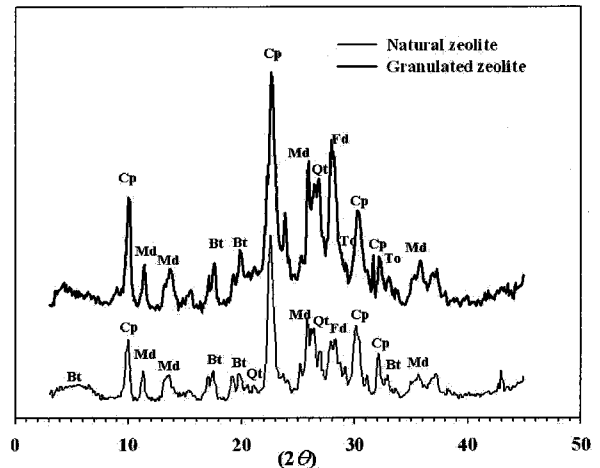


Fig. 1. X-ray diffractograms of natural zeolite (lower line) and granulated zeolite-Portland cement (upper line) [Bt: montmorillonite, Cp: clinoptilolite, Dc: dicalcium silicate (2CaO · SiO₂), Fd: feldspars, Gs: gypsum (CaSO₄), Md: mordenite, Qt: Quartz, To: tobermorite (3CaO · Al₂O₃)].

Figure 2는 포트랜드 시멘트와 지올라이트 입단 표면의 주사현미경 사진을 보여주고 있다. 사진에서 보는 바와 같이 시멘트 입자에서 뻗어 나오는 섬유상과 구상의 입자가 관찰되었다. 섬유상은 ettringite, 구상은 tobermorite로부터 유래하며 ettringite는 젖어 있을 때는 그물 모양이나 건조되면 섬유상으로 전이 되고 tobermorite는 건조되면 벌집 모양 또는 foil 형에서 구상의 원주형으로 발달된다²⁰⁾. 규산칼슘수화물인 tobermorite는 골재입자 표면의 수화물이 수화반응에 의해 체적 팽

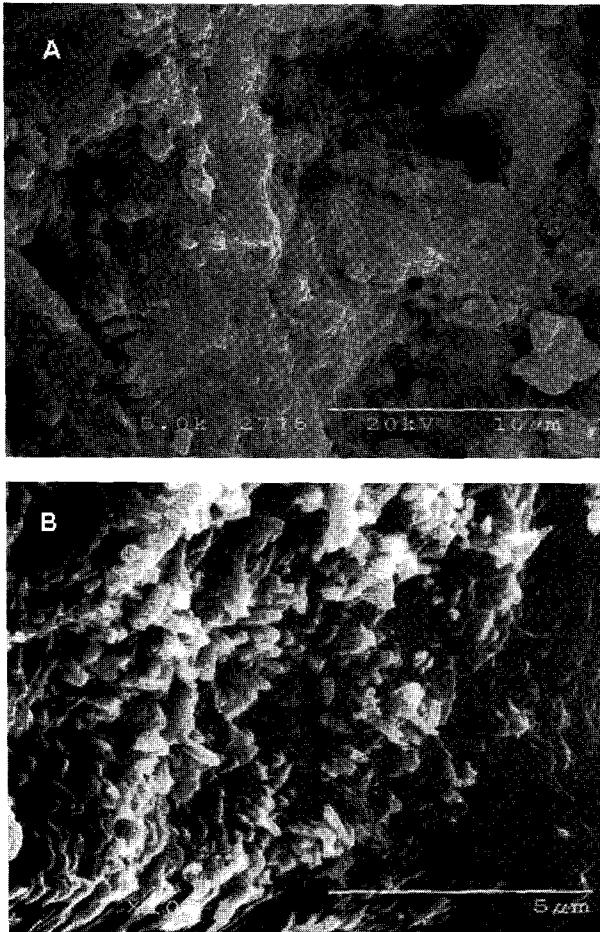


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) of (A) natural zeolite and (B) granulated zeolite.

창을 일으킨다. 이 체적 팽창에 의해 시멘트수화물의 미세한 결정들이 물이 차지하고 있는 공극을 채우면서 공극은 없어지고 입단의 3CaO-SiO₂의 수화를 방해한다. 수화층 안쪽에서는 aluminat나 ferrite와 반응하여 육방 대칭형으로 아주 얇게 발달한다.

입단의 양이온치환용량(CEC)

지올라이트에 포트랜드 시멘트를 혼합하여 성형한 입단의 pH 및 양이온치환용량(CEC)을 측정한 결과는 Fig. 3에서 보여주고 있다. 지올라이트에 첨가한 포트랜드 시멘트의 양이 증가함에 따라 pH는 점진적으로 증가하였으나 첨가량 간에는 큰 차이를 보이지 않았다. 포트랜드 시멘트의 첨가량이 20~25%일 경우 입단의 pH는 약 12정도로 유지되었으며, 이는 입단의 가변전하를 증가시켜 폐수 등에 함유된 중금속을 침전, 흡착하는데 적합한 pH 범위로 간주되며^{21,22}, 높은 pH로 인해 산성토양개량을 위한 개량제로도 적합한 것으로 판단된다²³. CEC는 포트랜드 시멘트의 첨가량이 20%까지 증가함에 따라 약 75 cmol/kg까지 증가하였으나, 이후 포트랜드 시멘트의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 천연 지올라이트

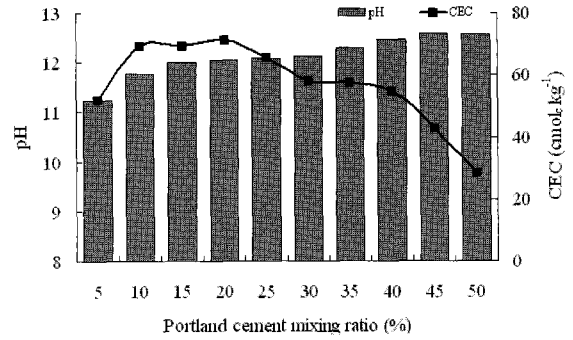


Fig. 3. Effect of mixing ratio (%) of the Portland cement on CEC and pH of the granulated zeolite.

는 500°C에서 가열처리를 하여도 구조적인 변화 없이 탈수가 진행되는 특성이 있으나, 포트랜드 시멘트 첨가량이 증가되면서 함유되어 있던 Ca²⁺ 이온이 지올라이트 동공에 포화되었고 열처리 과정에서 지올라이트의 전하를 상쇄시켜 CEC가 감소된 것으로 판단되었다. 지올라이트가 양이온을 흡착하는 부위는 대부분이 동공의 내부에 분포되어 있어 동공은 양이온 흡착에 중요한 영향을 미친다고 알려지고 있다²⁴.

한편 지올라이트나 점토광물은 pH 증가에 따라 가변전하량은 증가되어 CEC가 높아지며, pH 4.0 이하에서는 Al, Fe 등이 용해되어 결정구조가 파괴된다²⁵. Smectite의 경우 층간격(interlayer space)에 양이온을 삽입시키고 열처리하는 과정에서 CEC가 감소하였다²⁶. 그러나 CEC의 감소를 방지하기 위해 열처리 과정에서 NaOH 또는 NH₄OH를 처리할 경우 CEC는 열처리 전의 90%까지 회복시킬 수 있었다. 이는 열처리 과정에서 H₃O⁺ 이온이 Na⁺ 또는 NH₄⁺에 의해 치환되어 보다 많은 양이온을 보유할 수 있기 때문이었다. 따라서 입단의 안정성, pH 및 양이온교환특성을 고려할 때 지올라이트 입단을 성형할 경우 첨가되는 포트랜드 시멘트의 함량은 20~25%가 적합한 것으로 판단된다.

입단의 표면전하 특성

광물 입자 표면의 전하 특성을 연구하는 방법은 전기역학적 방법, 이온흡착법 및 전위차 적정법 등이 있다. 전기역학적 방법은 토양교질 전체를 사용하는데 결정의 내부표면과 외부표면의 구분이 어려워 사용이 제한되는 반면, 이온흡착법과 전위차 적정법은 토양표면의 이온흡착을 측정하고 토양과 같은 혼합계에 사용이 용이하여 토양표면 전하특성의 연구에 주로 사용되고 있다^{17,18,21}. 이온흡착법은 일정 이온강도 하에서 pH 변화에 따른 Na⁺, K⁺, NO₃⁻ 및 Cl⁻ 이온의 흡착량을 정량하여 표면전하를 측정하는 방법이다¹⁶. 이 방법으로 각 pH 조건에서 양이온치환용량(CEC)과 음이온치환용량(AEC) 및 순전하가 추정되는데 CEC = AEC가 되는 점에서의 pH를 PZNC(Point of Zero Net Charge)라고 한다^{18,27}. 천연 지올라이트의 열처리 시 입단 결합제로 사용된 포트랜드 시멘트의 알칼이특성이 입자의 표면 전하특성 변화에 미치는 영향을

분석하려면 산성에서 염기성 영역까지 pH 조절이 필요하다. 그러나 천연 지올라이트에 사용된 포트랜드 시멘트는 수중에 Ca(OH)₂가 용출되어 입자의 표면 전하특성을 분석할 수 없다. 이러한 분석상 문제점을 해결하기 위하여 포트랜드 시멘트 대신 암모니아 수를 가하여 열처리 과정에 알칼리가 표면전하에 미치는 영향을 이온흡착법으로 추정하였다. 용

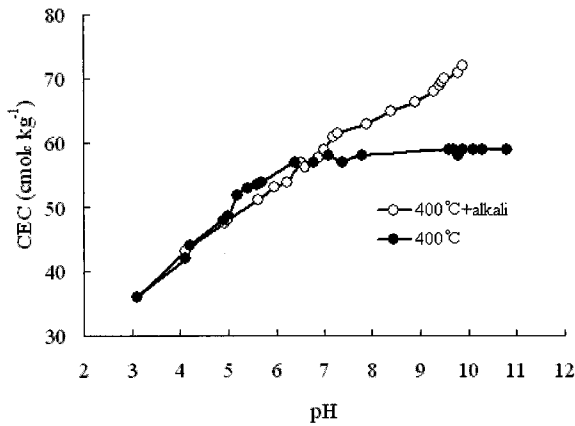


Fig. 4. Surface charge properties of the heated and alkali treated natural zeolite at 400°C.

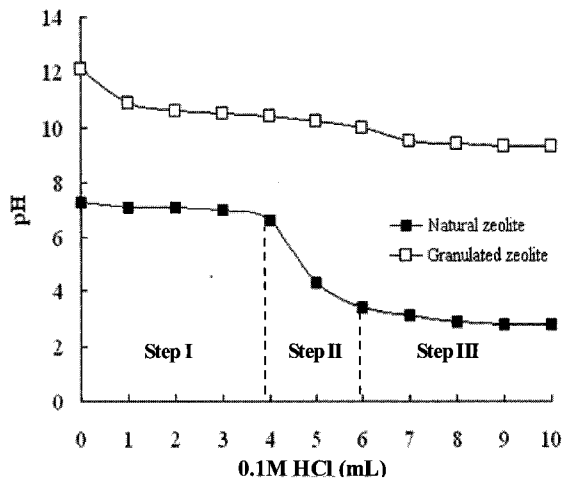


Fig. 5. pH buffering capacity of the granulated zeolite and natural zeolite.

액의 이온강도를 0.01M-NaNO₃로 조절하여 용액의 pH변화에 따른 Na⁺ 이온의 토양단위 무게당 흡착량의 변화를 통하여 순전하량을 추정하였고 그 결과는 Fig. 4와 같다. 여기서 일정 pH 조건하에서 Na⁺ 이온의 흡착량은 각각 그 pH 조건에서의 CEC가 된다. 전하량은 400°C에서 열처리 한 지올라이트에서는 pH 7.0을 기준으로 음전하량의 증가가 나타나지 않았으나 열처리와 더불어 알칼리를 처리한 시료에서는 계속적인 음전하의 증가가 관찰되었다. 이는 열처리와 함께 알칼리를 처리함으로써 산화광물 또는 무정형 광물이 생성된 것으로 추정되는데 이 광물은 층상규산염보다 중금속 흡착능이 우수하다²⁸⁾. 무정형광물은 층상규산염과는 달리 중금속이 광물표면에 직접 배위되어 결합되므로 화학결합이 이루어지며 층상규산염보다 결합에너지가 크고 흡착력이 크다고 하였다²⁹⁾.

입단의 pH 완충능력

천연 지올라이트와 지올라이트 입단의 pH 완충능[ΔpH/Δmol(H⁺)]을 측정한 결과는 Fig. 5과 Table 6에서 보여주고 있다. 초기 산 첨가량에 대한 평형 pH변화는 시료에 의한 수소이온 흡착 때문에 두 시료에서 모두 유사하게 완만히 감소하였다(Step I). 산 첨가량 증가에 따른 지올라이트 입단의 pH 변화는 적었으나 천연 지올라이트는 pH 7.0에서 4.0부근까지 급격한 감소를 보였다(Step II). 그러나 0.6 mmole H⁺이 첨가된 후의 pH는 다시 완만하게 감소되었다(step III) (Fig. 5, Table 6).

산 첨가에 따른 pH 변화의 단계별 1차 회귀식은 Table 6와 같으며 이 식들의 기울기는 산에 대한 완충능[ΔpH/Δmol(H⁺)]을 나타낸다. 산 농도가 증가하여도 지올라이트 입단에서 초기 기울기가 유지되는 것은 지올라이트 입단이 다량의 Ca으로 구성되어 있으며 입단에 가해진 수소 이온이 Ca²⁺ 이온과 치환되어 수소이온으로 포화되지만 입자표면의 H⁺는 HCl의 H⁺보다 해리되기 어렵기 때문에 pH의 감소가 적었던 것으로 판단되었다.

천연 지올라이트의 pH 완충력은 Fig. 5와 Table 6에서와 같이 3단계의 다중 반응을 나타내는 이유는 단계 I에서 천연 지올라이트의 CEC 및 치환성 양이온 함량과 수용성 규반산염류의 함량이 높아서 수소이온을 흡착하기 때문으로 판단되었다. III 단계의 pH 4.0 이하에서 완충능이 크게 나타난 것

Table 6. Models on the pH buffering capacity of the granulated zeolite and the natural zeolite

Materials	pH buffering capacity [†] [ΔpH/Δmol(H ⁺)]	Steps	Linear regression [‡]	r ²
Zeolite granule	2.40 × 10 ³		Y = -0.24X + 11.64	0.882**
	1.46 × 10 ³	I	Y = -0.146X + 7.45	0.829*
Natural zeolite	16.02 × 10 ³	II	Y = -1.602X + 14.36	0.865 ^{NS}
	1.51 × 10 ³	III	Y = -0.151X + 4.35	0.883 ^{NS}

[†]Mole of H⁺ required to decrease on unit pH; [‡]Y = pH; X = mL of 0.1M HCl added

*significant at P < 0.05; **significant at P < 0.01; NS not significant

은 Al, Fe 등의 용해로 광물의 결정구조가 파괴된 것에 기인되었기 때문이다²⁵⁾. 이러한 지올라이트 입단의 pH 완충능은 중금속이온을 함유한 용액의 pH를 증가시켜 중금속을 수산화물 형태로 침전시키는 응집침전법을 병용할 수 있다는 장점 이외에도, 표면전하를 음전하로 유지시켜 전기적 전하 또는 전위를 보유하게 함으로서 흡착제로서의 역할을 할 수 있으므로 토양이나 환경분야에서의 활용성이 크다고 판단된다.

요 약

천연 지올라이트를 파쇄하여 일정한 크기의 입체를 생산하는 과정에서 부가가치가 낮은 다량의 미분이 부산물로 발생하고 있다. 본 연구에서는 분말의 천연 지올라이트를 토양 개량제나 폐수처리제의 활용성을 증대시키기 위해 포트랜드 시멘트를 접착제로 혼합하고 열처리하여 재입단화 하였다. 본 실험에 사용한 천연 지올라이트는 경북 영일만 일대에서 산출된 것으로 규반비(Si/Al) 4.8, 양이온치환용량(CEC) 68.1 cmol kg⁻¹이었고, clinoptilolite, mordenite이 주 광물이었으며, 기타 smectite, feldspar, quartz 등으로 이루어져 있다. 입상 지올라이트는 미분의 천연 지올라이트에 25%의 포트랜드 시멘트를 접착제로 혼합하고 토련기로 성형한 후 입단화 하였다. 이 시료는 25°C에서 30일간 양생하고 400°C에서 3시간 동안 열처리하였을 때 가장 효율적으로 나타났다. 입상의 지올라이트를 조제하는 과정에서 비정질의 산화광물이 생성되어 지올라이트 입단의 X-선 회절폭이 넓게 나타났고, 천연 지올라이트에 알칼리와 열처리한 시료에서는 가변전하 특성을 나타냈다. 지올라이트 입단의 주요한 광물은 clinoptilolite, mordenite, tobermorite였고 천연 지올라이트와 비교해 볼 때 pH 완충력과 전하밀도가 증가하였다.

감사의 글

본 연구에 사용된 시료의 기기분석은 강원대학교 농업과학연구소 및 강원대학교 공동실험실습관의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Hickman, J. S. and Whitney, D. A. (1988) Soil conditioner. North Central Regional Extension Publication 295, p.4.
- Sojka, R. E. and Lentz, R. D. (1994) Time for another look at soil conditioners, *Soil Sci.* 158, 233-234.
- Trout, T. J., Sojka, R. E., and Lentz, R. D. (1995) Polyacrylamide effect on furrow erosion and infiltration. *Trans. Amer. Soc. Agric. Eng.* 38, 761-766.
- Klute, A. (1986) Methods of soil analysis: Part I. Physical and mineralogical methods. 2nd ed. Am. Soc. Agron., Madison, WI, USA.
- Cote, P. (1986) Contaminant leaching from cement-based waste forms under acidic conditions, Ph. D. Dissertation, McMaster University, Canada.
- Perraki, T. H., Kakali, G., and Kontoleon, F. (2003) The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement, *Micropor. Mesopor. Mater.* 61, 205-212.
- Ackley, M. W., Rege, S. U., and Saxena, H. (2003) Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Micropor. Mesopor. Mater.* 61, 25-42.
- Babel, S. and Kurniawan, T. A. (2003) Low-cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater. B* 97, 219-243.
- Ouki, S. K. and Kavannagh, M. (1999) Treatment of metal-contaminated waste waters by use of natural zeolites, *Water Sci. Technol.* 39, 115-122.
- Inglezakis, V. J. and Grigoropoulou, H. (2004) Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, *J. Hazard. Mater. B* 112, 37-43.
- Noh, J. H. and Koh, S. M. (2004) Mineralogical characteristics and genetic environment of zeolitic bentonite in Yeongil area, *Korean J. Miner. Soc.* 17, 135-145.
- Zhang, Y. S. (1999) Development of heavy metal adsorbent by granulation of natural zeolite. Ph. D. Dissertation., Kangwon National University, Chuncheon, Korea, p. 94.
- Neville, A. M. (1981) Properties of concrete. 3rd ed. Pitman Press, London, UK.
- Sparks, D. L., A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, M. E. Sumner. (1996) Methods of soil analysis: Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, USA.
- Gallez, A., Juo, A. S. R., and Herbillon, A. J. (1976) Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 601-608.
- Schofield, R. K. (1949) Effects of pH on electric charges carried by clay particles, *J. Soil Sci.* 1, 1-8.
- Schulthess, C. P. and Sparks, D. L. (1986) Back-iteration technique for proton isotherm modeling of oxide surfaces, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1406-1411.

18. Sposito, G. (1981) The operational definition of the zero point of charge in soils, *Soil Sci Soc. Am. J.* 45, 292-297.
19. McCarthy, G. J., Glasser, F. P., and Roy, D. M. (1987) Fly ash and coal conversion by-products: Characterization, utilization and disposal II. Materials Research Society, Symposium proceeding 113. Pittsburgh, USA.
20. Midgley, H. G. and Pettifer, K. (1971) The microstructure of hydrated super sulphated cement, *Cement Concrete Res.* 1, 101-111.
21. Ok, Y. S., Lim, S., and Kim, J. G. (2002) Electrochemical properties of soils: principles and applications, *Life Sci. Natural Resources Res.* 10, 69-84.
22. Ok, Y. S., Jung, J., Lee, O. M., Lim, S., and Kim, J. G. (2003) Surface complexation modeling of cadmium sorption onto synthetic goethite and quartz, *Korean J. of Soil Sci. Fert.* 36, 210-217.
23. Sparks, D. L. (2003) Environmental soil chemistry, Academic Press, New York, USA.
24. Maesen, T. L. M. and Marcus, B. (2001) Studies in surface science and catalysis, vol. 137. In H. van Bekkum et al. (eds). Introduction to zeolite science and practice. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.
25. Wada, S. I. and Wada, K. (1985) Characteristics and exchangeable cation status of Korea ultisols and alfisols and Thai ultisols and oxisols, *J. Soil Sci.* 36, 21-29.
26. Malla, P. B. and Komarneni, S. (1990) Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite: water sorption properties, *Clays Clay Miner.* 38, 363-372.
27. Park, M. and Choi, J. (1995) Synthesis of phillipsite from fly ash, *Clay Sci.* 9, 219-229.
28. De Boodt, M. F., Bolt, G. H., Hayes, M. H. B., and McBride, M. B. (1991) Interactions at the soil colloid-soil solution interface, Kluwer Academic Press, Boston, USA.
29. Forbes, E. A., Posner, A. M., and Quirk, J. P. (1976) The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb. and Zn on goethite, *J. Soil Sci.* 27, 154-166.