

## 한국산 천연 제올라이트로부터 제올라이트 NaX로의 전환

박 윤 희 · 하 백 현

한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 4월 6일 접수, 1993년 10월 18일 채택)

### Transformation of Korean Natural Zeolite to Faujasite NaX

Yun-Hee Park and Baik-Hyon Ha

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea  
(Received April 6, 1993, Accepted October 18, 1993)

**요 약:** 모더나이트와 크리노프티로라이트가 혼재되어 있는 한국산 천연 제올라이트(경북 구룡포산)로부터 제올라이트 X를 합성하였다. 원료를 열처리한 결과 크리노프티로라이트는 없어지고 모더나이트만 남았다. 2N-8N의 염산으로 알루미늄을 추출하거나 혹은 열처리한 국산 천연 제올라이트에 NaCl과  $\text{NaAlO}_2$  및 NaOH를 첨가한 혼합용액을 95°C에서 12~36시간 동안 반응시켜 제올라이트 X를 얻었다. 염산으로 전처리한 시료 25g을 3.5g NaCl, 8g  $\text{NaAlO}_2$ 와 6N NaOH 50ml의 혼합용액으로 95°C에서 24시간 반응시킨 것이 제올라이트 NaX의 최대수율을 나타내었다.

**Abstract:** The zeolite X was prepared from the Korean natural clinoptilolite, which contains some mordenite. Thermal treatment removed the clinoptilolite structure from the ore remaining mordenite. The natural clinoptilolites dealuminated with 2N-8N HCl solution and/or thermal treatment were mixed with NaCl,  $\text{NaAlO}_2$  and NaOH, and reacted to zeolites X at 95°C for 12~36 hrs. Maximum yield of NaX was obtained for the reactant mixture of 25 gr of natural zeolite acid-treated with 8 N HCl, together with 3.5g NaCl, 8g  $\text{NaAlO}_2$  and 50 ml of 6N NaOH at 95°C, for 24 hrs.

### 1. 서 론

천연 제올라이트는 다공성 결정체로서 화학공업에서 촉매담지체나 흡착제 그리고 이온교환용으로 사용된다[1]. 제올라이트 합성에는 규소원으로 규산소다와 콜로이드상 실리카가 사용되며 알루미늄원으로는 알루미늄산 소다나 수산화 알루미늄이 사용되어 왔다[2]. 천연자원을 이용한 예는 점토, 고령토, 장석 그리고 화산회가 있다[3-6]. 그러나 천연 제올라이트로부터 다른 형의 합성 제올라이트로의 전환하는 연구는 매우 적다. 예를 들면 일본산 크리노

프티로라이트계 천연 제올라이트로부터는 60% 정도의 수율의 화우자사이트계 제올라이트가 얻어진다[7].

본 연구에서는 한국산 천연 제올라이트의 부가가치를 올리기 위하여 다른 형의 제올라이트 즉 NaX를 만들기 위한 기초연구이다. NaX의 생성의 가능성과 수율에 중점을 두고 연구하였다. 한국산 천연 크리노프티로라이트계 제올라이트광을 열처리 또는 산처리 등의 전처리 과정을 거쳐 NaCl, NaOH,  $\text{NaAlO}_2$  등의 공존하에서 X형의 제올라이트를 합성하였으며 NaX의 생성률이 최대가 되는 최적조건을 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료 및 시약

국산 크리노프티로라이트계 천연 제올라이트(경북 영일산)를 먼저 200mesh 크기로 분쇄하여 사용하였다. NaOH(덕산시약 1급)와 NaCl(Shinyo화학 특급), NaAlO<sub>2</sub>(일본 Kanto화학 EPR)는 각각 화학시약을 사용하였다. 국산 천연 크리노프티로라이트계 원료의 화학적 조성은 AA에 의하여 분석하였으며 그 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of Natural Clinoptilolite

component	wt%	component	wt%
SiO <sub>2</sub>	65.89	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.78
Na <sub>2</sub> O	1.41	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47
CaO	2.63	MgO	0.94
K <sub>2</sub> O	3.01	Ig.loss	9.68

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 원료의 전처리

열처리: 일정량의 천연 제올라이트를 머플전기로에 넣고 공기 분위기에서 10°C/min의 승온율로 650°C까지 상승시킨 후 4시간 처리하고 서서히 냉각하였다.

산처리: 원시료 및 소성시킨 시료 160g과 2N-8N 염산용액 1ℓ를 1.5ℓ 플라스크에 넣고 환류 냉각기를 부착시킨 후 항온수조에서 98°C, 2시간 동안 처리하였다.

#### 2.2.2. 합성 실험

천연 제올라이트 시료 25g을 4N~8N NaOH용액과 3~15g의 NaAlO<sub>2</sub>, 1~8g NaCl을 균일하게 혼합시킨 후 250ml 반응기에 넣고, 95°C에서 12~36시간 동안 수증기조에서 반응시켰다. 생성물은 pH가 10.5가 될 때까지 증류수로 세척한 후 110°C에서 24시간 건조시키고 분석하였다.

### 2.3. 생성물의 물성 조사

#### 2.3.1. X-선 회절분석

생성물의 구조변화를 보기 위하여 일정한 건조조건하에서 생성물을 분쇄한 후 100mg을 취해서 일정 압력하에 일정한 크기의 디스크로 성형하여 Rigaku RDA-C로 측정하였다.

### 2.3.2. 비표면적 측정

시료를 300°C에서 3시간 탈착처리한 다음 액체질소온도에서 Micromeritics사의 Acusorb 2100E 흡착장치를 사용하여 질소를 흡착시켜 흡착등온선을 얻고 BET식을 이용하여 비표면적을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 가열 및 산처리의 영향

Fig. 1은 천연 제올라이트의 열처리 전후의 결정구조의 변화를 XRD 스펙트럼으로 나타낸 것이다. a인 출발 시료의 XRD 스펙트럼에서 보면 크리노프티로라이트와 모더나이트가 혼재함을 알 수가 있다. 또한 확인되지 않는 매우 작은 스펙트럼이 몇 개 있다. 이것은 불순물로 다른 광석이 약간 혼재하고 있다. b는 출발 시료를 650°C에서 4시간 소성 처리한 XRD의 결과이다. 크리노프티로라이트와 미확인 물질의 특성 스펙트럼은 거의 소멸되고 모더나이트결정만 남아 있다. 따라서 모더나이트가 크리노프티로라이트보다 안정한 결정을 이루고 있음을 보

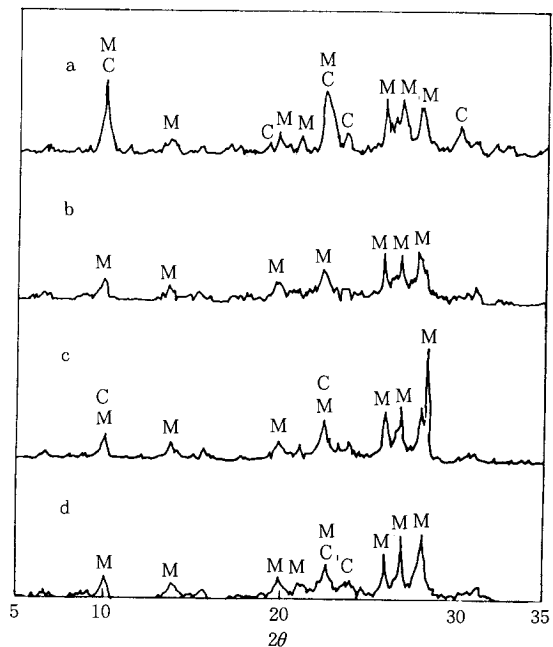


Fig. 1. XRD patterns of clinoptilolite.

a) Ore b) Calcined at 650°C c) 2N HCl-treated d) 8N HCl-treated  
(M: Mordenite, C: Clinoptilolite)

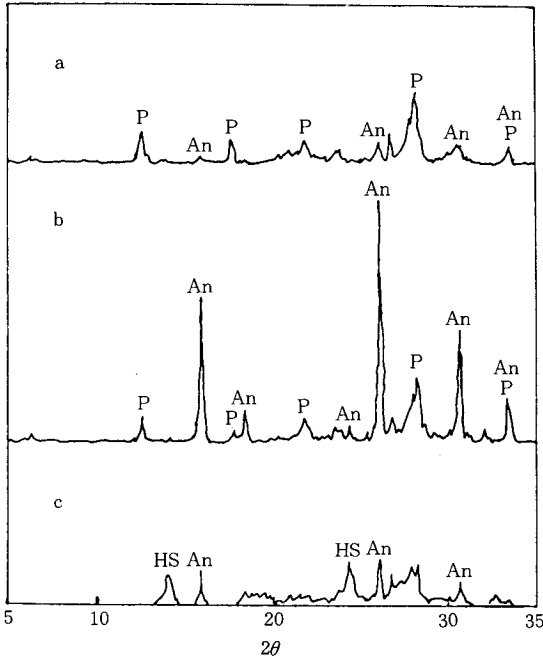


Fig. 2. XRD patterns of crystallized products from clinoptilolite as the variable concentration of NaOH solution( without NaCl).

a) 4N NaOH b) 6N NaOH c) 8N NaOH

여 주고 있다.

Fig. 1의 c, d는 광석 시료를 650°C에서 4시간 소성 처리한 후 두 가지 염산농도로 산처리한 것의 XRD 스펙트럼이다. 2N, 8N 염산 처리하고 열처리한 것으로 산의 농도가 증가하더라도 결정 특성 스펙트럼에서 보는 바와 같이 시료 중 모데나이트 결정 특성 스펙트럼은 거의 그대로 있으나 크리노프틸로라이트는 파괴되어 없어졌다. Barrer[8], 전[9], 양[10]의 염산 처리한 크리노프틸로라이트광의 연구결과에서도 열처리만으로 쉽게 크리노프틸로라이트는 거의 파괴되었다고 보고하고 있다.

이 연구에서 8N HCl로 처리한 시료는 SiO<sub>2</sub>가 75.84wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 8.74%, Na<sub>2</sub>O가 0.31wt%로서 Table 1과 비교했을 때 약 40% 정도 알루미늄이 추출되었다.

### 3. 2. 천연 제올라이트로부터 NaX로의 전환

#### 3. 2. 1. NaCl과 NaOH농도의 변화에 따른 영향

650°C에서 시료를 4N염산으로 처리하고 NaOH 용액 및 NaCl을 첨가하지 않는 경우와 첨가한 경우

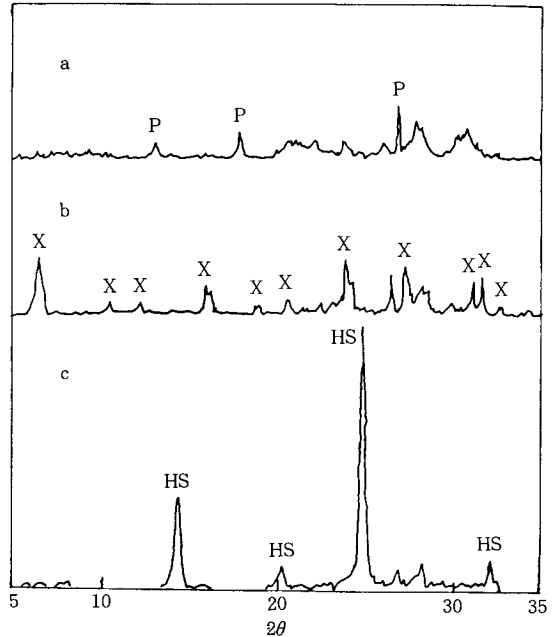


Fig. 3. XRD patterns of crystallized products from clinoptilolite as the variable concentration of NaOH solution( with NaCl).

a) 4N NaOH b) 6N NaOH c) 8N NaOH

의 반응생성물을 XRD로 관찰하였다.

Fig. 2 a는 열처리한 시료에 NaCl을 첨가하지 않고 NaOH만 가하고 반응시켜 얻은 생성물의 XRD 결과이다. XRD스펙트럼에서 보면 제올라이트 P의 생성과 약간의 아날사임(analcime)의 생성을 보여 주고 있다. NaOH의 농도가 증가함에 따라 아날사임(An)의 생성량이 많아지고 있다. 그러나 제올라이트 P는 단지 소량 그대로 존재하고 있음을 보여 준다. NaOH 8N인 c에서는 하이드록시 소다라이트(hydroxysodalite)(HS)와 아날사임이 생성되었다. 제올라이트 P는 생성되지 않았음을 알 수가 있다. 또한 NaX도 생성되지 않았다. 이는 NaOH용액으로 처리하고 농도가 낮을 때는 제올라이트 P가 생성되지만 농도가 커질수록 제올라이트 P가 아날사임으로 전환되며 농도가 더욱 커지면 생성된 아날사임이 감소하면서 하이드록시 소다라이트로 변환된다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 NaOH 농도별로 NaCl을 첨가하여 반응시킨 결과의 XRD스펙트럼이다. a는 원광 25g에 NaCl 3.6g 첨가하고 4N NaOH 50ml로 처리하여 얻은 생성물로 먼저 제올라이트 P가 생성되고 미확

**Table 2.** Products Distribution Obtained by Varying the Amount of NaCl at Various NaOH Concentration

NaOH(N) NaCl(g)	3	4	5	6	7	8
0		P		An+P		An+HS
1	C	C+P		X		HS
3.5		P	X	X	X+HS	HS
6				X+HS		
7		U	X		X+HS	
8				X+HS		

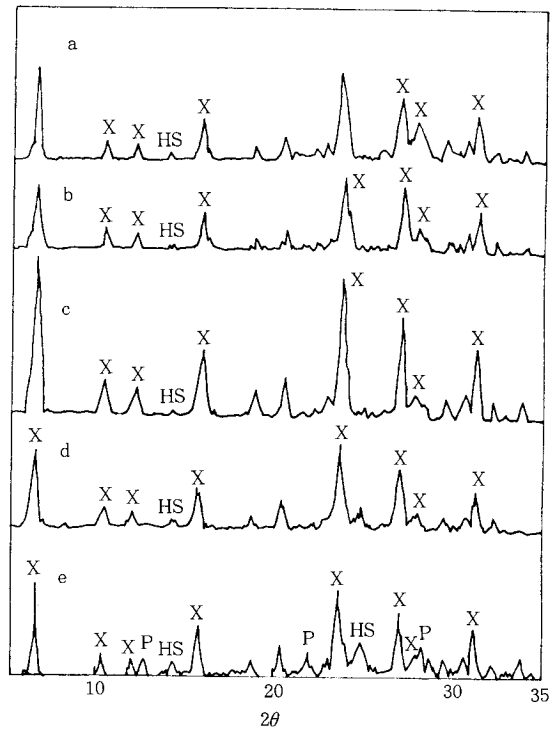
Quantity of natural zeolite: 25g, Amount of NaOH (N) solution added: 50cm<sup>3</sup>, Treating time: 24 hrs  
 An: analcime, C: clinoptilolite, P: zeolite P, HS: hydroxysodalite U: amorphous, X: zeolit X

인 물질의 결정이 약간 있음을 보여주고 있다. 6N NaOH로 처리한 것은 낮은 수율의 NaX가 생성되었다. c는 8N NaOH로 처리한 것으로 완전한 하이드록시 소다라이트가 생성되었으며 제올라이트 X는 생성되지 않았다.

따라서 소성 및 산처리를 한 시료를 NaOH와 NaCl로 처리할 때 NaOH 농도가 낮을 때는 소량의 P가 생성되지만 농도가 커질수록 제올라이트 P가 NaX로 전환된다. 그리고 농도가 더욱 커지면 NaX가 생성되지 않고 하이드록시 소다라이트가 나타난다. 이와 같은 사실로 미루어 NaCl의 첨가와 적절한 NaOH 농도가 NaX의 생성을 가능하게 해준다는 것을 알 수 있다.

NaCl이 규산소다의 용액의 점도를 증가시킴으로써 NaX 합성시 결정성과 수율을 증가시킨다는 Dutta와 Shieh[11]의 연구 결과로 미루어 볼 때 NaCl을 첨가하지 않아도 쉽게 생성되는 제올라이트 P나 아날사임은 NaX 보다 안정된 상으로 생각된다. Table 2는 크리노프틸로라이트광석을 NaCl의 양과 NaOH 농도를 변화시켜 가며 합성한 생성물의 종류를 나타낸 것이다.

Table 2에서 볼 때 천연광석을 처리할 경우 NaCl을 첨가하지 않았을 때는 NaX의 생성은 기대할수가 없으며 적절한 농도범위에서의 NaCl의 첨가에 따라 NaX가 생성된다는 것을 알 수가 있다. NaOH 농도 범위는 5N-7N에서 NaX가 생성되나 이 연구의 조건에서는 다른 결정이 혼재하지 않으며 5N가 최적인 것으로 보인다. NaOH 농도가 커질수록 하이드록시 소다라이트의 생성이 유리하며 낮을수록 P



**Fig. 4.** XRD patterns of crystallized products from clinoptilolite (8N HCL-treated) with different NaAlO<sub>2</sub> addition. a) No addition of NaAlO<sub>2</sub> b) 2g NaAlO<sub>2</sub> c) 8g NaAlO<sub>2</sub> d) 8g NaAlO<sub>2</sub>(2N HCL-treated) e) 15g NaAlO<sub>2</sub>

나 C에 유리하다.

이와 같은 사실은 Ottana[12] 등이 경석 등 여러 천연광물에서 얻은 결과와 유사한 경향을 보인다. 이 도표에서 보면 NaOH 농도범위 즉 알칼리도가 생성물질의 종(species)을 결정하는 요인으로 작용함을 알 수 있다.

### 3. 2. 2. NaAlO<sub>2</sub> 첨가량에 대한 영향

천연광으로부터 NaX가 생성될 경우 알루미늄의 첨가가 생성물의 종에 미치는 영향을 알아보기 위하여 알루미늄원으로 NaAlO<sub>2</sub>를 반응계에 첨가하였다. 가열 및 산처리한 시료 25g를 6N NaOH용액에서 NaCl 3.5g를 첨가한 다음 NaAlO<sub>2</sub>의 양을 0, 2, 8, 15g으로 변화시켜 첨가하여 반응한 것을 XRD로 분석하였다.

Fig. 4는 8N의 산으로 처리한 시료 25g에 NaAlO<sub>2</sub> 첨가량을 변화시켜 가며 반응시킨 생성물의 XRD

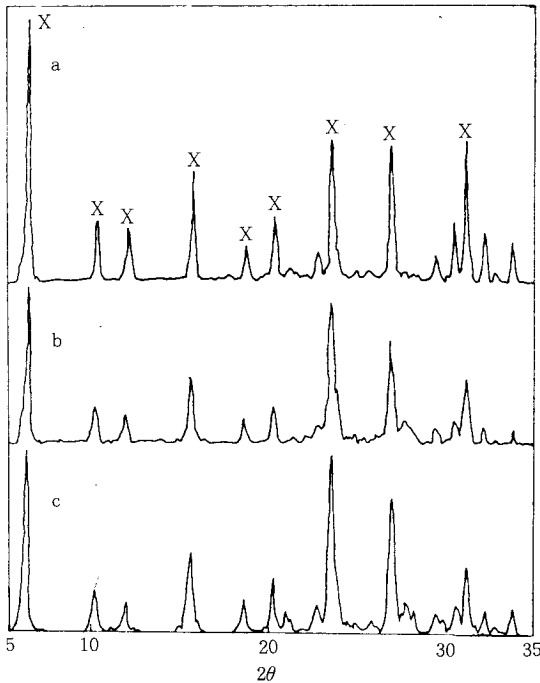


Fig. 5. XRD patterns of linde NaX and product NaX from clinoptililite. a) Linde 13X b) Product NaX(acid/calcination treatment) c) Product NaX(acid treatment)

결과이다. 처리산의 농도의 영향을 비교하기 위하여 d는 처리산의 농도가 8N가 아니고 2N의 산농도를 이용한 것이다.  $\text{NaAlO}_2$  8g 첨가시까지는 NaX만 생성된다. 또한 XRD결과에서 c와 d를 비교해 보면 원료를 처리하는 처리산의 염산의 농도가 증가함에 따라 NaX의 특성 피크가 증가하고 있다. 즉  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비가 증가할수록 NaX의 생성이 증가한다. 그러나 과량의  $\text{NaAlO}_2$  첨가는 제올라이트 P와 하이드록시 소다라이트의 생성을 증가시키고 반면 제올라이트 X의 생성물을 감소시킨다. 이와 같은 결과로 미루어 NaX의 최적 생성 수율을 위한 적절한  $\text{NaAlO}_2$ (8g)의 첨가량이 존재한다.

이같은 결과는 출발 물질의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 큰 물질일수록 제올라이트 결정화가 빨라진다는 Ottana [12]의 결과와 일치한다.

### 3. 3. 열처리 없이 원시료를 산처리만 한 경우

Fig. 5는 시료 25g을 열처리 없이 8N 염산으로 산처리한 후 6N NaOH, 3.5g NaCl,  $\text{NaAlO}_2$  8g으로

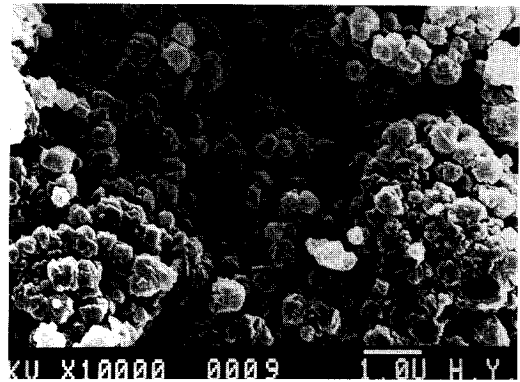


Photo 1. Scanning electron micrograph of synthesized NaX. (acid pretreated one without thermal treatment)

Table 3. Specific Surface Areas of Linde 13X and Products

sample	surface area (m <sup>2</sup> /g)
clinoptililite(calcin.)	154
clinoptililite(acid+calcin.)	200
clinoptililite(acid)	215
synthesized NaX(acid+calcin.)	500
synthesized NaX(acid)	562
NaX(Linde 13X)	830

( ) represent the acid and calcination pretreatment of clinoptililite ore

합성한 시료와 Linde 13X의 XRD스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 결과에서 보면 열처리를 실시하지 않은 것이 실시한 것보다 NaX의 생성 피크가 오히려 크게 되었음을 보여준다.

Photo 1은 열처리 없이 산처리만으로 시료를 처리하고 반응시킨 생성물의 SEM사진을 보여주고 있다. 생성된 결정을 볼 수 있다.

또한 Table 3은 원시료와 소성 시료를 산처리한 것, 원시료와 소성 시료를 산처리하여 합성한 것 그리고 Linde 13X의 비표면적을 나타낸 것이다. 비표면적과 XRD 특성피크의 비교에서 알 수 있는 것은 천연 국산 제올라이트로부터 제올라이트 NaX가 약 70% 순도의 것이 합성된다는 것이다.

## 4. 결 론

본 실험은 경북 영일에서 산출되는 모더나이트가

포함된 크리노프틸로라이트계 천연 제올라이트를 열처리/비열처리 또는 산처리한 다음 25g를 NaOH, NaCl 및  $\text{NaAlO}_2$  등이 공존하는 용액 중에서 상압 반응시킴으로써 제올라이트 NaX의 생성물을 얻고자 수행한 것으로 다음 결과를 얻었다.

1. 산처리와 열처리의 두 과정을 다 거치고 NaCl의 첨가 없이 NaOH용액만으로 반응을 시켰을 때는 NaOH의 농도 증가에 따라 제올라이트 P의 생성으로부터 하이드록시 소다라이트의 생성으로 이동하였다. 그러나 NaCl이 첨가되면 NaOH 5~7N 범위 내에서 NaX가 생성되었으며 NaCl의 첨가량은 1~4 정도에서 가장 좋았다.  $\text{NaAlO}_2$ 의 첨가는 시료 25g에 대하여 8g까지 NaX가 생성되었으나 이 값을 넘으면 NaX는 생성되지 않고 P와 HS만 생성되었다.

2. 천연 광물의 경우 제올라이트 합성을 위해서는 기존결정구조를 파괴하기 위하여 시료를 가열 전처리를 하는 것이 보통으로 되어 있으나 열처리 없이도 산처리만으로 NaX의 생성률이 오히려 약간 증가함을 알았다. 이것을 Linde 13X와 비교하여 본 결과 약 70% 정도의 NaX수율을 얻었다.

## 감 사

이 연구를 수행할 수 있도록 연구비를 지원해 주신 세림 복지재단에 감사합니다.

## 참고 문헌

1. N. M. Burriesci, L. Crisafulli, N. Giordano, J. C. N. Bart, and G. Polizzotti, *Zeolites*, **4**, 384 (1984).
2. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw Hill, New York, N. Y. (1980).
3. 김면섭, 화학과 공업의 진보, **19**, 86(1979).
4. H. Takahashi and Y. Nishimura, *Nippon Kagaku Kaishi*, **88**, 528(1967).
5. S. Okazaki, S. Sumiya, and K. Kudo, *J. Japan Petrol. Inst.*, **21**, 159(1978).
6. 광대영, 한양대학원 논문집(1987).
7. Y. Miyata, and S. Okayaki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 1940(1970).
8. R. M. Barrer and M. B. Makki, *Canadian J. Chem.*, **42**, 1481(1964).
9. 전학제, 서곤, 대한화학회지, **20**, 469(1976).
10. 양광규, 조성희, *J. Korean Soc. Tobacco Sci.*, **6**, 169(1984).
11. P. K. Dutta and D. C. Shieh, *Zeolites*, **5**, 135 (1985).
12. R. Ottana, L. M. Saija, N. Burriesci, and N. Giordano, *Zeolites*, **2**, 295(1982).