

韓國產 酸性白土의 加熱度에 依한 脫色力과 粉末 X線寫眞의 變化

韓 寬 燮* · 朴 洪 球**

(1962. 8. 20 受理)

Changes of Degree of Decoloration and X-ray Powder Patterns of Korean Acid Clay by Thermal Treatment

By Kwan-sub Han and Hong-koo Park
College of Pharmacy, Seoul National University

Three kinds of acid clay are chosen as samples; sample-I is the Korean acid clay. Sample-II is prepared by heating the mixture of the Korean acid clay with 20% H₂SO₄ for 4 hrs., and the sample-III, the reference sample, is the Japanese acid clay supplied by Katayama Chem. Co.. 15 samples are prepared by heating them at temperatures of 100°C, 300°C, 500°C, 700°C, and 900°C for 6 hrs. separately.

The adsorption experiments are carried out on these samples using bromphenol blue water soln. (conc., 0.001%) as adsorbate. It is found that the degree of decoloration depends upon the temperature of thermal treatment, i.e., the higher the temperature the lower the degree of decoloration is. At any specified temperature of thermal treatment, the degree of decoloration is in following order: sample II > sample I > sample III.

The X-ray photographs of the samples show that the intensities of a few specified lines decrease with increasing temperature of thermal treatment.

結 言

우리나라에서 產出되는 酸性白土中에서는 蔚山地區에서 產出하는 것이 現在로서는 그 吸着性能이 가장 좋은 것으로 알려져 있으므로 筆者는 그 地方에서 生産되는 酸性白土의 代表的인 것을 試料로 採取하여 이것을 約 200°C 程度의 溫度間隔으로 熱處理를 하여 그의 脫色力과 X線 粉末寫眞이 어떻게 變化하는가를 調査하는 同時에 日産의 商品인 酸性白土 一種을 擇하여 比較實驗을 하였다.

實驗 및 結果

1. 試料의 採取: 試料는 3種을 選擇하였으며 試料(I)은 前記한 蔚山地區에서 產出하는 原礦인 酸性白土 그 自體를 取하였고, 試料(II)는 試料(I) 200g에 對하여 20%의 黃酸 400cc를 加한 것을 4時間 加熱沸騰시킨 後에 水洗하여 黃酸基의 反應이 없을 때까지 充分히 水洗한 後 105°C 로써 3時間 乾燥한 것이다. 試料(III)은 日

本의 片山化學藥品會社의 製品인 化學用 Japanese acid clay를 選定하였다.

이들 各種의 試料들을 粉碎하여 美國 標準篩로서 200 mesh 程度의 粒子로 한 다음 200°C 程度의 溫度差로서 電氣爐中에서 6時間 加熱하여 desiccator 中에서 放冷하였다. 即 100°C, 300°C, 500°C, 700°C, 900°C의 各 溫度에서 各 加熱되었는 各 試料는 溫度別로서 5個씩의 試料를 區分 採取하여 全部 15個의 試料를 採取하였다. 이 15種의 各 試料는 다시 agate mortar 中에서 粉碎하여 200 mesh 漚로 篩別한 것을 다시 105°C 로써 3時間 건조後 desiccator 中에 保管하여 實驗에 使用하였다. 熱處理를 하기前의 3種의 試料 分析結果는 대략 다음 表와 같다.

2. 脫色度 測定: 酸性白土의 吸着力을 調査하는데는 色素로서 methylene blue 든가 또는 石油 tar 나 pitch 등의 稀薄한 溶液中에서 實驗한 報告¹⁾ 등이 많이 있으나 methylene blue 는 그 自體가 酸性白土의 酸性과 中和하는 化學反應이 吸着現象 以外에 附隨하는 것으로 생각되어 適當치 않으며 또 pitch 의 有機溶媒의 溶液은

* ** 서울大學校 藥學大學

TABLE I
Composition of Samples I, II, and III

Samples	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Heating loss(%)
I	71.63	17.40	2.92	2.19	0.60	5.03
II	87.30	4.68	0.579	0.89	0.74	5.64
III	67.98	11.66	2.46	1.34	0.94	14.5

脫色시키기 前의 溶液과 脫色後에 溶液의 pitch의 濃度의 比較를 colorimeter로서 實測할 때 色의 濃厚, 稀薄의 差가 아니라 色相이 달라서 測定키 困難하였으므로 著者는 色素의 化學構造中에 鹽基性基團을 갖지 않고 酸性白土의 酸性으로서는 色相의 變化가 없으리라고 생각되는 bromphenol blue를 擇하였다. 이 色素의 0.001%의 水溶液을 調整하여 이 水溶液 1定量에다 各種試料의 1定量을 添加하여 脫色시킨 後에 bromphenol blue의 濃度를 測定하여 脫色力을 比較한 것이다. 脫色吸着實驗은 여러가지 條件에서 實施하였으나 그中 가장 良好하다고 생각되는 한 條件下에서 實驗한 것만을 報告한다.

常溫에서 各種의 試料를 正確히 0.5g씩을 取하여 試驗管에 넣고 이것에다 各各 0.001%의 bromphenol blue 水溶液을 25cc씩을 넣은 다음 shaker上에서 1時間 甚히 振盪한 後에 酸性白土를 遠心分離하고 그濾液의 bromphenol blue의 濃度를 Beckmann spectrophoto-

meter로서 吸收波長 592 m μ 에서 測定하였다. Duboscq의 colorimeter로서도 測定하였으나 大差가 없었으므로 後者를 많이 使用하였다. 各 試料의 脫色度¹⁾를 決定하는에는 吸着脫色前의 bromphenol blue의 水溶液의 濃度를 1로 定하고 試料에 依하여 脫色된 濾液中の bromphenol blue의 濃度를 測定하여 이 값을 脫色前의 濃度에서 빼고 脫色度로서 定하였다. 이것을 表示하면 다음과 같다.

TABLE II
Degree of Decoloration of Samples

Temp. of them. treat.	I	II	III
100°C	0.8208	0.96	0.564
300°C	0.6744	0.9264	0.5568
500°C	0.5712	0.9048	0.5472
700°C	0.6024	0.8976	0.4814
900°C	0.5328	0.8808	0.4728

3. X線粉末寫眞

15種의 各 試料를 直徑이 0.5mm, 길이 50mm 程度의 薄壁毛細管에 封入하여 各各 10時間씩 X線을 照射하여 X線粉末寫眞^{2,3,4)}을 일었다. 여기서 使用한 카메라는 直徑이 57.296mm인 圓筒型 粉末寫眞專用 카메라이며 照射X線의 波長은 CuK α =1.5418Å이다. 이와 같이 하여 얻은 各 試料의 寫眞 film으로부터 여러 line

TABLE III
Spacings and Relative Intensities of Sample-1

100°C			500°C			900°C		
line No.	d(Å)	I/I _{max.}	line No.	d(Å)	I/I _{max.}	line No.	d(Å)	I/I _{max.}
1	4.29	0.14	1	4.28	0.11	1	4.29	0.13
2	4.05	0.04	2	4.07	0.03	2	4.08	0.02
3	3.66	0.02	3	3.67	0.02	3	3.67	0.01
4	3.37	1.00	4	3.36	1.00	4	3.37	1.00
5	3.21	0.09	5	3.22	0.11	5	3.22	0.11
6	2.96	0.06	6	2.96	0.07	6	2.95	0.06
7	2.57	0.01	7	—	—	7	—	—
8	2.48	0.04	8	2.53	0.07	8	2.53	0.07
9	2.29	0.04	6	2.29	0.05	9	2.29	0.07
10	2.25	0.02	10	2.25	0.02	10	2.26	0.02
11	2.14	0.04	11	2.13	0.03	11	2.13	0.06
12	1.98	0.02	12	1.98	0.03	12	1.99	0.02
13	1.83	0.09	13	1.83	0.11	13	1.84	0.08
14	1.68	0.02	14	1.68	0.03	14	1.68	0.02
15	1.55	0.08	15	1.55	0.10	15	1.56	0.08
16	1.47	0.01	16	—	—	16	—	—

TABLE IV
Spacings and Relative Intensities of Sample-II

100°C			500°C			900°C		
line No.	$d(\text{Å})$	I/I_{max}	line No.	$d(\text{Å})$	I/I_{max}	line No.	$d(\text{Å})$	I/I_{max}
1	4.29	0.13	1	4.29	0.14	1	4.29	0.14
2	4.07	0.02	2	4.05	0.02	2	4.07	0.02
3	3.64	0.01	3	3.65	0.01	3	—	—
4	3.35	1.00	4	3.37	1.00	4	3.40	1.00
5	3.17	0.12	5	3.17	0.11	5	3.26	0.14
6	3.93	0.02	6	2.97	0.02	6	—	—
7	2.47	0.08	7	2.46	0.06	7	2.49	0.09
8	2.30	0.07	8	2.30	0.05	8	2.32	0.06
9	2.25	0.01	9	2.25	0.01	9	—	—
10	2.13	0.04	10	2.14	0.05	10	2.16	0.03
11	1.97	0.02	11	1.99	0.02	11	2.00	0.02
12	1.83	0.08	12	1.82	0.11	12	1.84	0.10
13	1.69	0.04	13	1.68	0.03	13	1.69	0.03
14	1.56	0.06	14	1.57	0.07	14	1.56	0.07
15	1.46	0.02	15	1.46	0.03	15	—	—

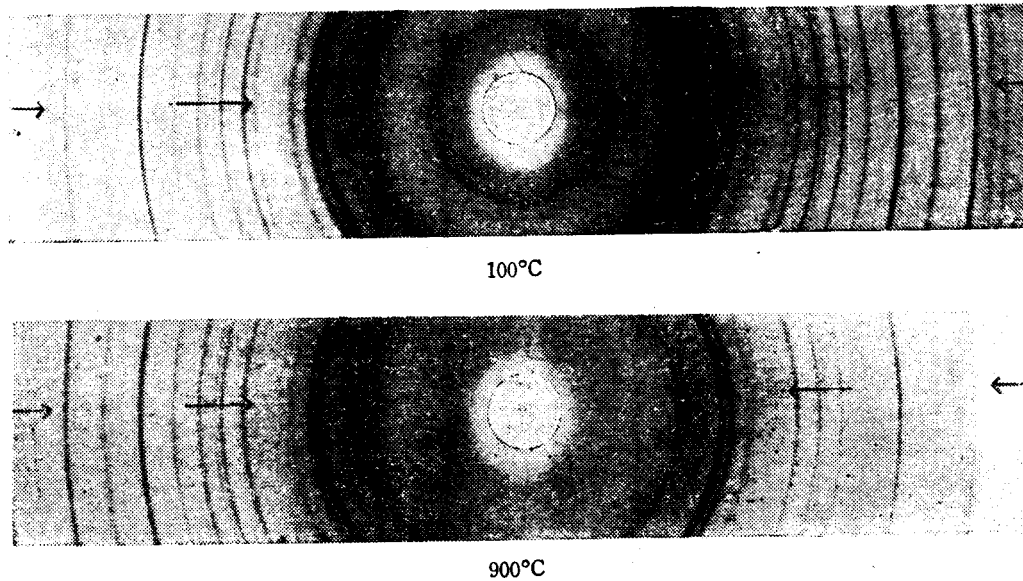


Fig. 1—The X-ray powder photographs of sample-I

의 面間隔(spacing)을 計算하고 intensity 를 測定하였다. 面間隔測定은 $d = \lambda / 2 \sin \theta$ 에 依하였고 intensity 測定에는 standard scale 을 使用하였다. 試料 III 은 市販前의 處理條件이 未知이므로 試料 I 과 試料 II 에 關한 面間隔과 相對的 intensity 의 結果만을 各各 Table III, Table IV 에 表示한다. 여기서 相對的 intensity 는 line

No. 4 를 1.00 으로 한 各 line 의 intensity 이다. 試料 I 을 100°C 와 900°C 로 處理한 後의 粉末寫眞을 Fig. 1 에 表示하였다.

考 察

國產酸性白土의 脫色度는 熱處理溫度가 上昇함에

따라서 減少된다. 黃酸으로 酸處理한 것의 脫色도가 一層 더 良好하며 試料들의 脫色能은 試料 II, I, III의 順序이다.

Table III과 Table IV를 比較하여 보면 試料 I, II, 는 酸處理 또는 熱處理에 依하여 對應하는 寫眞上의 各 line의 面間隔과 intensity는 큰 影響을 받지 않는다 함을 알 수 있다. 그러나 細密히 檢討하여 보면 Table III(試料 I)에 있어서 line No. 7, 16 등이 100°C의 酸處理後에는 存在하였으나 500°C와 900°C의 處理로서 消滅되었고, Table IV(試料 II)에 있어서 line No. 6, 9, 15는 900°C 處理에 依하여 消滅되었음을 볼 수 있다. X線 實驗을 할 때 試料의 極少한 非中心廻轉運動, X線의 試料에 依한 吸收, 距離와 intensity의 測定誤差, 및 film의 伸縮等에 依한 面間隔의 誤差는 大略 0.2 Å 以內로 推定되며, 相對的 intensity의 誤差는 各 line의 θ 에 依한 intensity의 大小의 順序가 充分히 別될 程度의 작은 값임을 알 수 있다.

Table III과 Table IV의 各 line은 消滅된 것을 除外하면 酸處理의 條件에 關係없이 上記한 誤差範圍內에서 一致한다. X線寫眞의 以上과 같은 結果에 依하여 國產 酸性白土의 結晶의 大略의 構造는 酸處理 또는 熱處理의 前後에 있어서 같지만 微細한 部分에서는 變化가 일어난다는 것을 알 수 있다. 卽 各 line의 面間隔의 變化가 誤差範圍內에서 없는 것은 單位格子의 크기의 變化가 없음을 示唆하며 弱한 intensity의 line이 消滅된 것은 熱處理의 前後에서 單位格子內의 大略의

構造를 그대로 維持하면서 一定한 原子의 位置가 若干 變化한 하었다고 推論함이 妥當할 것이다.

引用文獻

1. S.B. Holmquist, T.F. Berry and L. Zwell; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **37**, 317~21 (1958).
2. S. Uehara and A. Hirokawa; *J. Soc. Chem. Ind. (Japan)*, **60**, 966~8 (1957).
3. T. Sudo and H. Hayashi; *Kagaku*, **26**, 255 (1956).
4. W.F. Bradley and R.E. Grim; *Am. Mineralogy*, **36**, 182~201 (1951).
5. T. Kubo; *Folia Pharmacol. Japan*, **47**, 2, 43 (1951).
6. G.W. Brindley and J. Mering; *Nature*, **161**, 774~8 (1948).
7. Douglas M.C. MacEwan; *Nature*, **154**, 577~8 (1944).
8. Y. Sakura and Hiroe Hori; *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **22**, 760~8 (1943).
9. M. Mita; *J. Japan. Ceram. Assoc.*, **50**, 624~31 (1942).
10. H. Isobe and T. Watanabe; *J. Chem. Soc. Japan*, **51**, 91~8 (1930).
11. H. Kobayashi; *J. Soc. Chem. Ind. (Japan)*, **33**, 1266 (1930).