

## 합성 Dawsonite 의 물리적, 화학적 성질

한양대학교 문리과대학

권 상 옥

(1969. 3. 4. 접수)

---

## Some Physical and Chemical Properties of Synthesized Dawsonite,

by

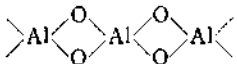
Sang Wook, Kwon

*College of Art and Science, Hanyang University.*

(Received march 4, 1969)

### ABSTRACT

NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was synthesized using colloidal earth (Allophane) as the starting material and some of its were studied in detail.

It was found that Dawsonite was formed in the pH range (pH 12.5~12.0) that the concentration of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> was just begun to increase and the presence of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the product was clarified from the infrared absorption spectrum. The chemical formular of Dawsonite was therefore presumed as NaAlO(OH)HCO<sub>3</sub>. From the results of X-ray powder diffraction, both peaks at 5.7 Å and 2.8 Å were observed, and fibrous crystalline structure was observed from electron micrograph and also found from the microscopic electron diffraction at 5.7 Å. Therefore the fibrous axis was considered as  direction.

True specific gravity of Dawsonite was 2.44 and its porosity was 91.4%. It was practically insoluble in water, but decomposed in the boiling water to form Pseudo Boehmite. Stable pH range of Dawsonite was about 4.5~11.5. From the results of D. T. A. and T. G. A., it was observed that CO<sub>2</sub> was liberated at 350°C, and H<sub>2</sub>O at 650°C, and converted into strongly hygroscopic NaAlO<sub>2</sub>, which was easily decomposed in water into β-Al(OH)<sub>3</sub> (Bayerite) and NaOH.

### 1. 序 論

膠質土를 出發物로 하여 合成한 Dawsonite 의 確認과 그 Dawsonite 의 properties 를 여러 가지 實驗과 X-線回折, 電子顯微鏡觀察 D. T. A., T. G. A., 赤外吸收

스펙트럼 등에 의하여 究明하였다. Dawsonite 의 合成에 關하여는 아직까지 文獻에서 찾아 보기 힘들고 지금까지 이산화탄소吹込法<sup>(1)</sup>에 의한 Alumina 製造時의 夾雜物으로써 生成되었을 可能性은 있으나 그것도 다만 洗滌하기 힘든 Na 化合物이 있다는 程度였다.

本實驗은 이의 Properties 를 究明함으로써 工業的 利

用價値를 찾아 내는 길잡이로 하고자 함에 目的을 두었다고 하겠다.

Dawsonite의 工業的 利用에 關하여는 이미 早稻田大學 理工學研究所 論文集에 發表한바도 있거니와 本報는 第一報 膠質土<sup>(2)</sup>를 出發物로한 Dawsonite의 合成에 이어 第二報로써 合成 Dawsonite<sup>(3)(4)</sup>의 properties 究明이 그 目的이며 實驗結果는 構造의 推定과 示性式의 決定을 비롯하여 몇 가지 properties를 確認할 수 있게 하였다.

## 2. 實 驗

試料는 第一報의 方法에 依한 膠質土를 出發物로 하여 合成한 Dawsonite를 X-線回折로 確認하여 化學分析에 依하여 純度 99% 以上の 것을 使用하였으며 實驗에 使用한 試藥은 모두 日本 Takahashi pure Chemical Co.의 試藥一級品을 使用하였다.

### 實驗 方法

合成方法은 第一報와 같고 거기서 合成된 高純度의 試料에 依하여 다음의 實驗 및 測定을 行하였다.

- pH: glass 電極式 pH計를 使用하여 測定
- X-線回折: 건조시약을 粉碎하여 自記式 X-線回折計(CuK $\alpha$ /Ni) X-ray Diffract. Meter "D-3F"(日本理學電機株式會社製)를 使用
- 電子顯微鏡: 檢鏡試料를 seat mesh에 바른 Collodion 支持膜上에 실어 Electron Micrography (HUII, HITACHI)를 使用하여 觀察
- 示差熱分析, 熱分析: 高純度의 Dawsonite (85°C 生

成物)을 110°C에서 3時間 건조한 것을 試料로 하며 日本理學電機株式會社製 D. T. A. T. G. 自記式 同時 分析器를 使用하여 測定하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3-1 Dawsonite의 生成에 對한 溫度의 영향.

NaAl(OH)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> 溶液에 30°C, 40°C, 60°C, 85°C, 에서 CO<sub>2</sub> gas 吹込하여 析出し킨 生成物의 X-線回折(第一報)에 依하여 (Fig. 1) 40°C 以上の 析出物만이 Dawsonite의 peak가 나타나 있음을 알 수 있고 이의 電子顯微鏡사진을 Fig. 2에서 볼 수 있는 것과 같이 40°C 生成物은 纖維狀生長을 볼 수 없고 60°C 生成物은 纖維狀生長이 始作됨을 볼 수 있고 85°C 生成物은 完全히 纖維狀으로 生長되어 Alumina 水和物과 明確히 區別할 수 있다. 이들의 分析結果는 40°C 生成物은 Dawsonite 5.3% (wt.), 60°C 生成物: 42% (wt.), 85°C 99.2% (wt.)이었다. 分析方法은 乾燥試料中の Na量을 Dawsonite 生成量으로 換算하였다. 換算係數는 2.6이며 母液에서 溶入된 Na (約 0.4%)는 實驗値에서 差引했다.

또 Fig. 1에서 볼 수 있는 X-線回折結果도 溫度가 높을 수록 結晶性이 좋아져 있다.

本實驗結果는 試料의 [Na<sup>+</sup>]=3.2g ion 농도 일 때의 것이고, Dawsonite의 生成率은 ① NaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 比가 높을 수록 ② 이산화탄소吹込速度가 클 수록 또한 ③ 反應終了時의 pH가 낮을 수록 높아진다는 것은 別報에서도 言及한바가 있다.

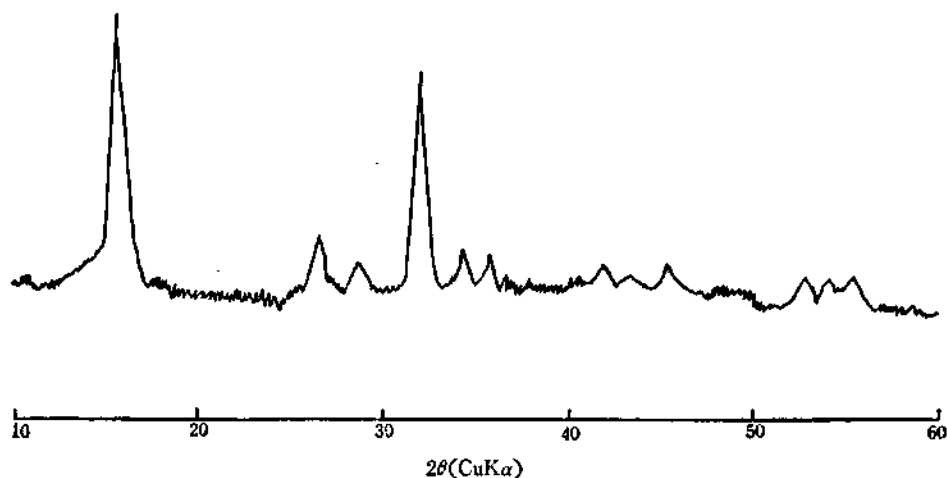


Fig. 1-a The X-ray powder diffraction pattern of the product obtained from the reaction of NaAl(OH)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at 85°C

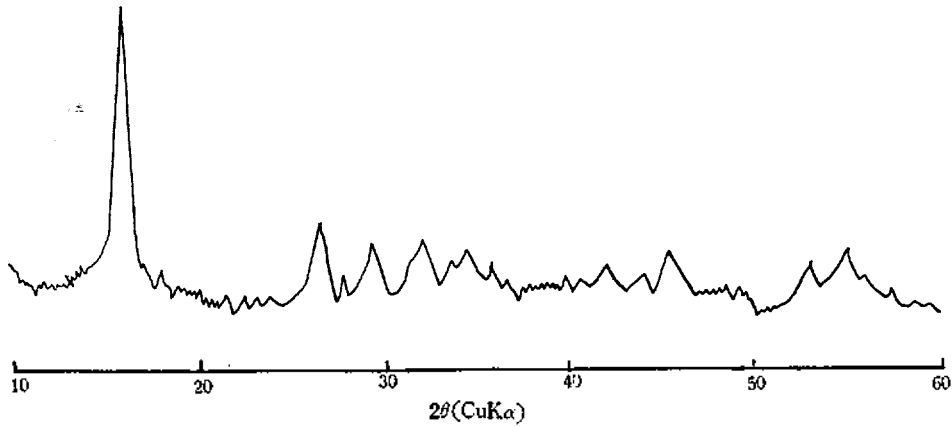
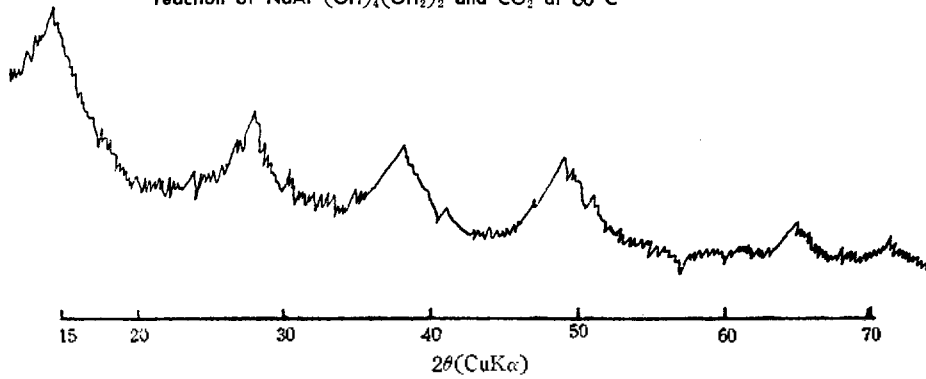
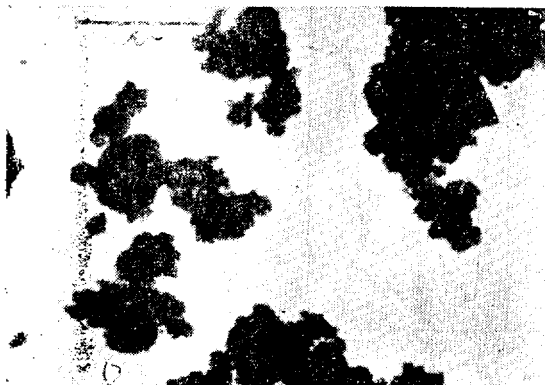


Fig. 1-b The X-ray powder diffraction pattern of the product obtained from the reaction of  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$  and  $\text{CO}_2$  at  $60^\circ\text{C}$



Target Cu, Count Full Scale 400c/sec, Scanning Speed  $2^\circ/\text{min}$ , Filter Ni, Scale Factor 8, chart speed 2 cm/min, Voltage 30 KVP, Multiplier 1, Divergence Slit  $1^\circ$ , Current 15 mA, Time const, 2 sec, Scatter Slit  $1^\circ$ ;  
 Fig. 1-c The X-ray powder diffraction pattern of the product obtained from the reaction of  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$  and  $\text{CO}_2$  at  $30^\circ\text{C}$ .



product at  $40^\circ\text{C}$



product at  $70^\circ\text{C}$

Fig. 2. Electron micrograph of Dawsonite.

3-2 Dawsonite의纖維圖形

電子顯微鏡 사진에서纖維狀結晶이 確認되고 X-線回折에서 d value 5.7과 2.8의 높은 peak를 볼 수 있는 高純度の Dawsonite (85°C 生成物)에 0.1-N. CH<sub>3</sub>COOH를 加하여 10分間 끓인 다음 X-線回折을 行한 結果 Fig. 3의 結果를 얻었다.

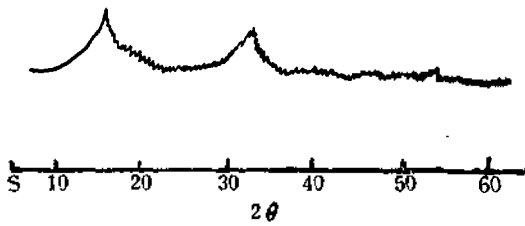


Fig. 3. The X-ray powder diffraction pattern of the product obtained from dawsonite was treated in the boiling 0.1 N-CH<sub>3</sub>COOH aqueous soln.

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 結晶은 相當히 崩괴되어 있음을 認定할 수 있으나 5.7 Å, 2.8 Å peak는 그대로 남아 있다. 이것은 斜方晶系에 屬하는 Dawsonite 結晶格子<sup>(6)</sup> (a:6.76 Å, b:10.42, c:5.6)의 軸에 一致한다. C軸의 길이 5.6 Å이 Al에 6配位한 酸素原子價間距離 2.8 Å의 2倍라는 것을 考慮하면 이 方向은  $\langle \text{Al-O-Al-O-Al} \rangle$ 의 結合連鎖方向임을 推定할 수 있다. Table 1에서 Dawsonite의 X-線回折의 本

Table 1

Data from Reference <sup>(6)</sup>		Data from Fig. 1-b		Calculated Value
d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å
5.7	100	5.7	100	5.67
3.385	16	3.38	19	3.38
3.026	12	3.02	14	3.089
2.787	8	2.78	16	2.788
2.607	8	2.61	14	2.60
2.504	2	2.5	8	2.511
2.156	1	2.15	7	2.156
1.993	10	1.99	13	2.075
1.730	2	1.73	9	1.736
1.690	14	1.69	13	1.69

實驗測定値와 文獻<sup>(6)</sup>의 面間隔 및 I/I<sub>1</sub>는 Dawsonite 單位格子로써 計算한 面間隔과 잘 一致하고 있음을 알 수 있다.

3-3 比重 및 氣孔率

X-線回折에서 Dawsonite로 確認되고 分析結果 99% 以上の 純度を 가짐이 確認된 85°C 生成物은 團粒構造로써 假比重이 大端히 작으며 손꾸락으로 쉽게 微細하게 만들 수 있을 程度이다. 따라서 氣孔率이 大端히 크다. 假比重의 測定은 20ml mess cylinder에 試料를

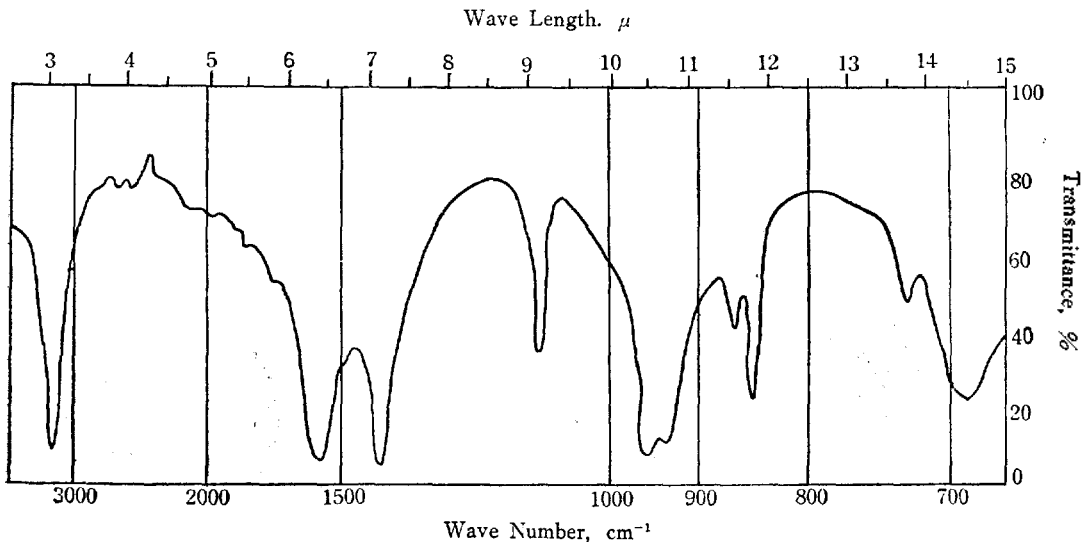


Fig. 4 Infrared absorption spectrum of dawsonite in a KBr pellet. The fundamental vibration bands are assigned with regard to the bond involved and the type of deformation. σ and π are stretching and bending modes respectively.

넣고 cylinder 를 옆으로 눕혀도 그 表面이 허터지지 않을 만큼 밀바닥을 두들겨서 測定하고 眞比重은 “루-샤네리아” 比重計를 使用하였다. 또 氣孔率<sup>(17)</sup>은 假比重과 眞比重을 각각 A, B 로 하여 다음 式에 依하여 求하였다.

假比重 0.21, 眞比重 2.44

$$\text{氣孔率} = \left(1 - \frac{A}{B}\right) \times 100 = 91.4 (\%)$$

그  $\nu_1$  振動이 나타나 있는 것으로 보아  $\text{NaHCO}_3$  에서와 같이 3 個의 O 原子가 同價가 아님을 볼 수 있고  $\text{CO}_3$  group 의 吸收는  $\text{NaHCO}_3$  의  $\text{HCO}_3^-$  의 스펙트럼과 類似하다. 따라서 Dawsonite 의 示性式을  $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  보다도  $\text{NaAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  로 나타내는 것이 타당할 것이다. 이 點은 Dawsonite 生成이 pH 12 附近에서 始作된다는 事實과도 關聯을 갖고 生覺하면  $\text{HCO}_3^-$  가 關係하고 있다는 것은 쉽게 理解가 간다.

Table 2. THE INFRARED ABSORPTION SPECTRUM OF DAWSONITE.

The Values were obtained from a higher resolution Spectrophotometer than the trace illustrated in Fig. 4

Wave Number(Cm <sup>-1</sup> )	Wave length	Assignment	Wave Number(Cm <sup>-1</sup> )	Wave Length	Assignment
3.280	0.55	OH. $\nu$	865	11.61	CO <sub>3</sub> $\nu_2$
1.550	6.35	CO <sub>3</sub> $\nu_3$	845	11.79	(bending modes)
1.390	7.15	"	727	13.68	CO <sub>3</sub> $\nu_4$
1.098	9.1	OH $\delta$	690	14.33	(bending modes)
955	10.48	CO <sub>3</sub> $\nu_1$			
939	10.64	(OH-Al bending modes)			

3-4 Dawsonite 의 赤外吸收 스펙트럼

110°C 에서 3 시간 건조한 Dawsonite (85°C 生成物) 를 다시 眞空 건조시킨 후 KBr 錠劑法에 依하여 試料濃度 1%로 赤外吸收 스펙트럼을 測定하였다.

그 結果를 Fig. 4 및 Table 2 에 나타낸다. 各吸收帶의 歸屬은 Alumina 水和物<sup>(17)</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ <sup>(15,16)</sup> 등의 스펙트럼을 參考로 하면서 行하였다. 또한 天然 Dawsonite<sup>(8)</sup>의 赤外線 스펙트럼과 比較도 行하였는데 거의 一致하였으며 Dawsonite 結晶中의 CO<sub>3</sub> group 은

3-5 Dawsonite 의 煨燒에 依한 分解

Dawsonite 을 silica tube 속에서 1000°C 로 加熱하여 發生하는 가스를  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液에 유도하여 自沈에 依하여 CO<sub>2</sub> 임을 確認하였다. 發生 가스의 유도장치는 Silica Tube 의 한쪽으로  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  용액을 通過시킨 空氣를 보내고 Silica Tube 의 한쪽은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  로 가스를 유도하여 가스가 逆流하지 못하도록 Aspirator 로 吸引하였다. Dawsonite 의 煨燒 結果는 Table 3 에 나타내는 바와 같이 實驗 各回의 減率이 거의 一定하며 그것은 다음의 計算値와 一致함을 알 수 있다.

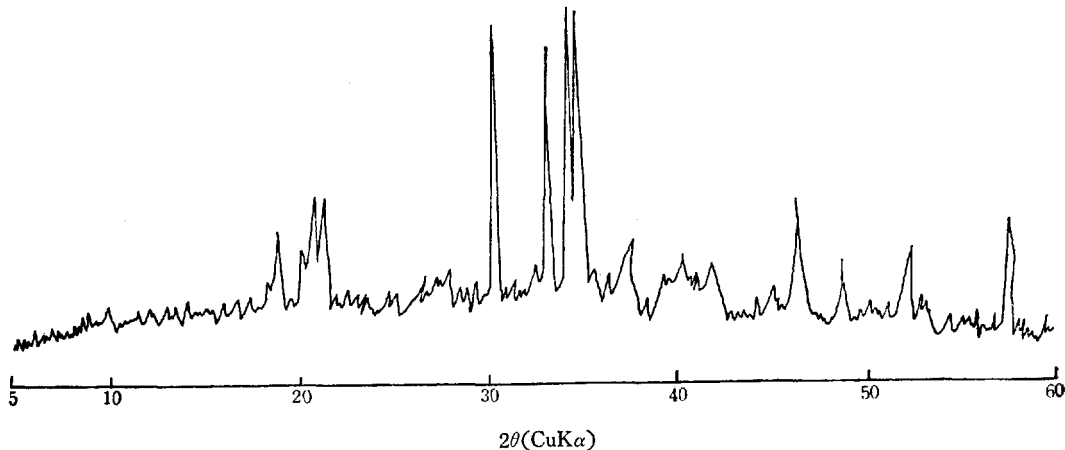
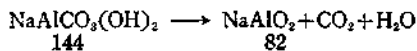


Fig. 5. X-ray pattern of anhydrous  $\text{NaAlO}_2$  which was obtained from Dawsonite Calcinated at 700°C



$$\text{減率} = \frac{144 - 82}{144} \times 100 = 43.05 (\%)$$

Dawsonite의 煨燒에 의한 生成物은  $\text{NaAlO}_2$  일 것이 라는 것은 豫想하였지만 그 X-線回折에 의하여  $\text{NaAlO}_2$

Table 3

	煨燒前	煨燒後	減量	減率
Sample 1	200mg	112.4mg	87.6mg	43.8%
" 2	534	304	230	43.1
" 3	500	285	215	43.0
" 4	1000	562	438	43.8
" 5	800	458	342	42.8

임을 確認하였다. Fig. 5와 Table 4(9)에 結果를 나타 낸다.

Fig. 5에 나타나 있는 4.6 Å 및 4.15 Å의 peak는  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (10)의 存在를 말하여 주고 있다. 本煨燒에 의하여 生成된  $\text{NaAlO}_2$ 는 吸濕性이 大端히 強烈하여 空氣 中에서 쉽게 진득 진득한 狀態로 變한다.

Fig. 6에  $\text{NaAlO}_2$ 가 30°C 關係 濕度 50% 下에서 吸 濕하는 量을 每時間 測定하여 그 結果를 나타낸다.

Table 4

Data from Fig. 5 Sample was Obtained from Dawsonite Calcinated at 700°C		NaAlO <sub>2</sub> Data from 2-0985 Index to the powder Diffraction File(1964)	
dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>
4.2	49	4.20	40
2.92	93	2.92	80
2.68	90	2.68	80
2.59	100	2.59	100
2.55	100	2.55	100
1.95	44	1.95	40
1.87	31	1.87	30
1.76	35	1.76	40
1.59	43	1.59	40

Fig. 6의 Sample A는 1100°C煨燒物, Sample B는 1000°C, Sample C는 800°C煨燒物이다.

Sample A, B, C 모두 時間에는 差가 있으나 44%, 88% 吸濕의 部分에 變曲點을 볼 수 있다. 그것은 다음 式의 變化로 生覺된다.

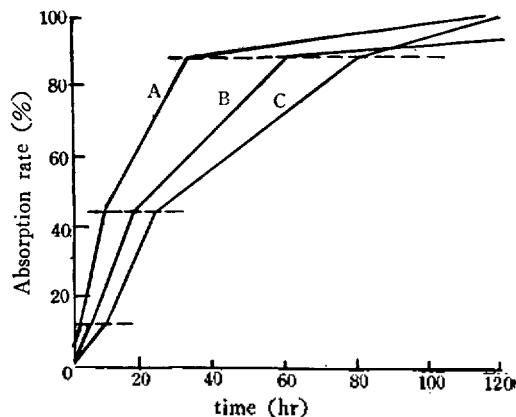
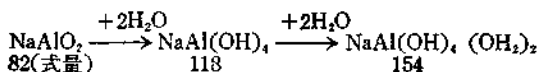


Fig. 6. Water Absorption rate of anhydrous  $\text{NaAlO}_2$  which was obtained from Dawsonite calcinated at 700°C to the standing time at the different Condition of humidity.

### 3-6 Dawsonite의 電子顯微鏡觀察

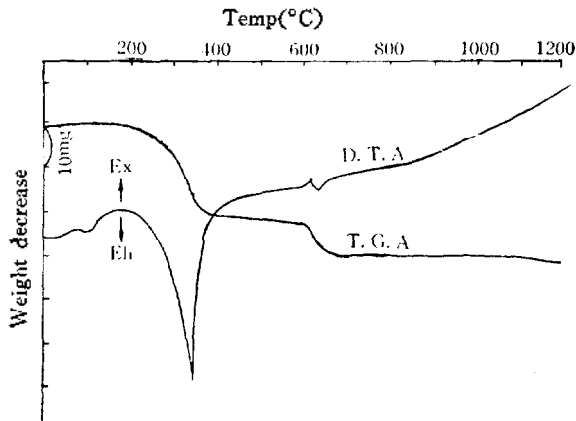
本實驗에서 合成한 生成物에 對하여 顯微鏡觀察을 行하였다. Fig. 2에 그 電子顯微鏡 사진을 실었다. 40°C 生成物은 圓粒構造이며 70°C 生成物은 表面에 纖維狀의 生長이 認定되며 85°C 生成物은 分明히 纖維狀임이 確認된다. 이러한 構造로 因하여 Dawsonite의 濾過性이 大端히 좋다는 것은 쉽게 理解할 수가 있다.

### 3-7 Dawsonite의 熱天秤分析 및 示差熱分析

本實驗에서 合成한 Dawsonite를 日本理學電機株式會社製의 自記式 D. T. A. 및 T. G. A. 同時分析機를 利用하여 測定하였다. 그 結果는 Fig. 7에 나타내는 바와 같이 D. T. A.에 있어서 70°C附近에서 少量의 吸熱을 볼 수 있으며 試料 70mg에서 0.8mg의 減量이 認定된다. 350°C附近에서 큰 吸熱 peak가 나타나고 同時에 試料의 減量이 約 21mg으로 認定되며 630°C~1150°C까지의 試料의 減量이 8.7mg强, 1150°C以後는 試料의 減量을 볼 수 없다. 以上の 結果로부터 推定하면 70°C의 吸熱 및 試料의 減量은 附着水의 擧動으로 生覺되며 350°C의 吸熱 peak는  $\text{CO}_2$ 의 分解로 生覺된다. 試料의 減量 21mg은  $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  1 mole에서  $\text{CO}_2$  1 mole이 없어진 다음식

$$\frac{44(\text{CO}_2)}{144(\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3)} \times (\text{試料重量 } 70\text{mg} - 0.8\text{mg}) = 21\text{mg}$$

과 一致하고 있다. 650°C以後의 8.7mg의 減量은



Specimen weight 70 mg. Standard Sample  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Thermo-couples PR (Rh 13%) Sensitivity of D. T. A.  $\pm 250 \mu\text{v}$ . sensitivity of T. G. A. 100 mg/Fs, Heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , Chart Speed 120 mm/min. Atmosphere Air

Fig. 7. Curve of D. T. A. T. G. A of Dawsonite

$$\frac{18(\text{H}_2\text{O})}{144(\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3)} \times (70\text{mg} - 0.8\text{mg}) \approx 8.7\text{mg}$$

에 일치한다. 다시 D. T. A 및 T. G. A 를 행한 試料는 X-線回折에 의하여 Fig. 5 와 同一한 結果를 얻었다. 이는  $\text{NaAlO}_2$  이다.

3-9  $\text{NaAlO}_2$  의 分解에 依한 Bayerite<sup>(11)</sup>의 生成

Dawsonite 는 물에 不溶性이나 이를 煏燒하여  $\text{CO}_2$  와  $\text{H}_2\text{O}$  를 放出시키면 大端히 吸濕性이 强하며 水中에서 容易하게 分解하는  $\text{NaAlO}_2$  로 된다.  $\text{NaAlO}_2$  는 水中

에 投入하면 즉시 溶解되고 다시 새로운 沈澱이 生成된다. 이 沈澱을 濾過洗滌後  $110^\circ\text{C}$  2時間 건조시킨 후 X-線回折에 依하여 Fig. 9 의 結果를 얻었다. Table 5<sup>(12)</sup>와 比較하여 이는 Bayerite 임을 알 수 있다. 文獻<sup>(13)</sup>에 依하면 Bayerite 는 天然으로는 存在하지 않고 알

Table 5

$\beta$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerite) Data from Index to the powder Diffraction File (12-457) 1964		Data from X-ray pattern of sample which obtained $\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>
4.72	100	4.72	100
4.36	70	4.358	85
3.19	25	3.19	25
3.08	2	3.08	2
2.69	4	3.69	4
2.45	4	3.45	4
2.34	6	2.34	6
2.26	4	2.28	3
2.21	65	2.21	65
2.14	4	2.14	3
2.06	2	2.06	2
1.97	4	1.97	3
1.91	2	1.94	2
1.83	2	1.83	2
1.76	2	1.76	2
1.71	25	1.72	25
1.68	2	1.68	6
1.64	2	1.64	2

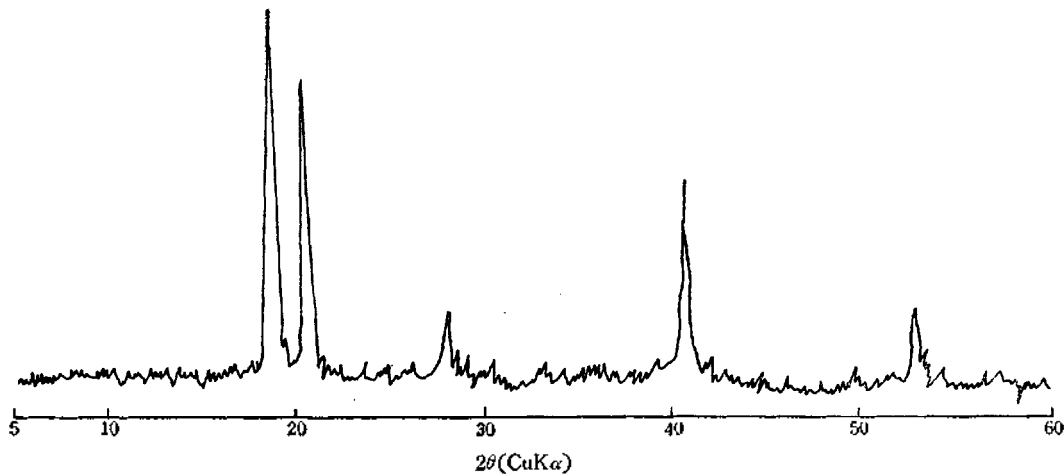


Fig. 9. X-ray pattern of Bayerite which was obtained from the reaction of  $\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

투민酸나트륨에 CO<sub>2</sub> gas를 吹込하여 分解시킬 때 析出하는 것으로 되어 있다.

그러나 前述과 같이 本實驗에서는 알루민酸나트륨에 CO<sub>2</sub> gas를 吹込하여 40°C以下에서는 擬 Boehmite<sup>(11)</sup>를 얻었다. 50°C以上에서도 Bayerite는 確認할 수 없었으며 Dawsonite만이 判明되었다. NaAl(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>溶液이 Bayerite를 容易하게 生成하지 않는데 NaAlO<sub>2</sub>가 水中에서 쉽게 Bayerite를 形成한다는 것은 興味있는 일이라 하겠다.

#### 4. 結 論

Dawsonite의 properties에 關한 研究結果 다음과 같은 事項을 確認하였다.

Dawsonite는 纖維狀結晶을 하고 있으며 纖維周期는 5.7 Å 纖維軸은  $\left\langle \text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{A} \right\rangle$  方向이며 示性式은 NaAlO(OH)HCO<sub>3</sub>로 推定되며 350°C에서 CO<sub>2</sub>를 650°C에서 H<sub>2</sub>O(構造水)를 放出하고 NaAlO<sub>2</sub>가 되며 NaAlO<sub>2</sub>는 水中에 投入하면 즉시 β-Al(OH)<sub>3</sub>(Bayerite)를 生成한다.

#### 附 記

本實驗을 위하여 諸般便宜를 提供하여 주신 日本早稻田大學 理工學研究所에 謝意를 表한다.

#### 參 考 文 獻

1) W-Fulda und H. Ginsberg. *Tonerde und Alum-*

- inium*, vol. I. p113 (1951)
- 2) 田中, 海野, 早稻田應化誌, 21, 60 (1954)
- 3) Sang Wook, Kwon & Ishikawa; *Bullentin of Sci Eng. Research Laboratory. Waseda Univ* vol. 41 p. 56~67 (1968)
- 4) 日本粘土學會討論會講演要旨 p37 (1967)
- 5) Lauro, Carlo, *Ricerca roentgen grafiche sulla Dawsonite, prima resulati Sperimentali* R. C. Accad, Ital (7) 3, 146-150 (1940)
- 6) *ASTM card* 12-449 (1964).
- 7) L. D. Frederickson, *Anal, chem* 26, 1883 (1954)
- 8) 木下龜城, 鑛物學名辭典 p 205 (1960)
- 9) *ASTM card* 2-0985 (1964)
- 10) *ASTM card* 13-15 (1964)
- 11) H. B. weisar; *J. phys. chem.* 38, 1175 (1934)
- 12) *ASTM card* 12-457 (1964)
- 13) R. Fricke, *Z. Aanorg, U. Allgem. Chem.* 175, 249 (1928); 179, 287 (1929)
- 14) 舟木好右衛, 內村孝太郎, 日本工化誌 55, 135 (1952)
- 15) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and coordination compounds.* John wiley & sons, Inc., New York (1963)
- 16) F. A. Miller; C. H. Wilkins, *Anal, Chem.*, 24, 1253 (1952)
- 17) Sang Wook, Kwon & Ishikawa; *Synthesized dawsonite, Bulletin of Sci. Eng-Research Laboratory; Waseda Univ*, vol 41. (1967)