

膠質土酸, Alkali 處理에 의한 Dawsonite 의 合成에 관한 研究

漢陽大學校 文理科大學 化學科

權 相 旭

(1969. 3. 4 接受)

Synthesis of Dawsonite (Basic Sodium Aluminum Carbonate) from Colloidal Earth (Aoolphane) by Treatment with Acid and Alkali,

by

Sang Wook Kwon

College of Art and Science, Hanyang University.

(Received march 4, 1969)

ABSTRACT

Allophane was treated with 30% Hydrochloric acid at 18°C for two hours with stirring in order to obtain the insoluble form of SiO₂ gel and to extract quantitatively both Al₂O₃ as and Fe₂O₃ AlCl₃ · 6H₂O Fe and Cl₃ · 6H₂O forms, respectively, at the same time. SiO₂ gel was filtered and to the filtrate Ammonia was added to precipitate Al(OH)₃ [Fe(OH)₃ Contaminated]

The precipitate was separated by filtration and the filtrate was recovered as the form of NH₄Cl. The precipitate was treated with 200g (NaOH)/l Concentration of NaOH a little excessively to the equivalent at 65~70°C. as Fe(OH)₃ formed was insoluble, it was filtered of and to the filtrate Containing NaAl(OH)₄(OH)₂ Carbon dioxide gas was bubbled at 50°C~90°C to Obtain the precipitate with excellent filterability and crystallinity.

The product was certified to be Dawsonite (NaAl(OH)₂CO₃) by X-Ray diffraction analysis at below 40°C, when CO₂ gas was bubbled into the relatively lower Concentration of NaAl(OH)₄(OH)₂ solution, the precipitate of very fine particles was formed, which was hard to filter and with the Composition of α-Al₂O₃-H₂O (Boehmite).

1. 序 論

종래 알루미늄나트륨에 CO₂ gas 를 吹込하여 Alumina 를 製造할 때에 生成한 沈澱을 아무리 洗滌하여도 除

去하기 힘든 Na⁺, CO₃⁼가 存在한다는 것이 認定되어 왔다. 이것은 Alumina gel 의 強力한 吸着力 때문에 吸着된 夾雜物로 看做되어 왔으나 著者は 이것의 本體가 NaAl(OH)₂CO₃ 임을 究明하고⁽¹⁾ 膠質土⁽²⁾⁽³⁾를 出發物로 하여 高純度の NaAl(OH)₂CO₃ 를 合成하는

에 成功하여 이의 property에 관하여 X-線回折, 示差熱 熱天秤分析, 赤外線스펙트럼, 電子顯微鏡등에 의한 研究를 行함과 동시에 이의 工業的 利用에 관하여도 實驗을 行하였으나 이에 關하여는 別途로 特性에 關한 研究에서 著述하고 本報는 그 一報로써 Allophan을 starting material로 한 Dawsonite⁽⁴⁻⁷⁾의 合成에 關한 것이다.

2. 實 驗

2-1 試料 및 試藥

試料 Allophan은 日本栃木縣寺內産을 Novel式 水 簾裝置로 精製하여 100 mesh 通過物을 110°C에서 3時 間 건조한 것이다. 試藥은 HCl, H₂SO₄, NH₃, NaOH, CaCl₂, Ca(OH)₂ 등 모두 日本 Takahashi pure chemical Co.의 試藥一級品을 使用하였고 CO₂ gas는 日本高木 岩酸製의 것을 使用하였다.

精製膠質土 (Novel式 水簾精製 100 mesh 通過物을 110°C 건조)를 30% 鹽酸으로 80°에서 약 2시간 攪拌 處理하여 SiO₂를 不溶性으로 만들기 위하여 약 10분 간 끓인 후 濾過한다. 沈澱은 잘 洗滌하여 洗液을 濾 液과 합친다. 濾液에 암모니아를 通하면 pH 3 附近 에서 完全히 沈澱한다. 이때의 沈澱은 Fe(OH)₃를 含 有하기 때문에 黃褐色을 띤다. 이것을 濾過하여 濾液 을 NH₄Cl로써 回收하고 沈澱은 NaOH 溶液을 加하여 65°C~70°C에서 攪拌處理하면 Al(OH)₃는 쉽게 溶解 이를 濾過分離하여 NaAl(OH)₂(OH)₂ 溶液을 얻고 여 기에 여러 가지 條件으로 CO₂ gas를 吹込하여 Daws onite의 生成條件을 찾아 낸다.

3. 結果 및 考察

3-1 allophan의 酸, alkali에 대한 溶液度

Allophan으로 부터 Alumina를 溶出시키는 最高條

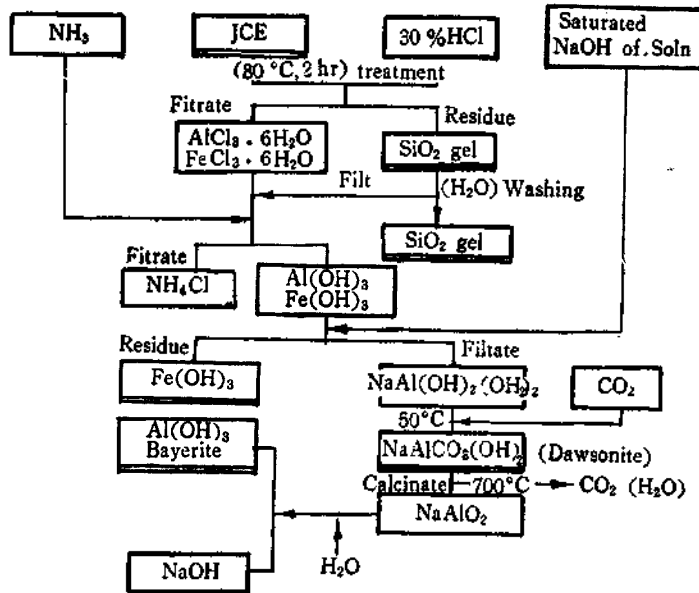


Fig. 1. Over-all Synthetic process of Dawsonite.

2-2 장 지

Novel式 水簾裝置

眞空濾過裝置

恒溫加熱裝置

X-ray Diffracto Meter "D-3F" (日本理學電機株式會社 製)

2-3 實驗方法

件를 찾기 위하여 實驗을 하였다. 試料 100g을 각 溫 度의 鹽酸으로 80°C에서 2時間동안 處理한 후 濾過 洗滌하여 濾液 및 洗液을 分析하여 Table 1의 結果를 얻었다. Table 1에서 보면 處理 鹽酸의 濃度가 높을 수록 SiO₂ gel의 溶解度는 작게되고 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 溶解度는 커짐을 알 수 있다. H₂SO₄ 處理의 경우에도 濃度가 높아질수록 SiO₂ gel의 溶解度는 작아지며 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 溶解度는 增大한다.

Fig. 2는 H₂SO₄ 각 濃度에 대한 Allophan의 作成

TABLE 1

Concentration of HCl (N)	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	2.0	3.0	4.0	5.0	7.0	10.0
SiO ₂ (g)%	11.4	29.1	28.9	23.9	19.4	17.0	12.0	8.1	4.3	2.2	0.8	0.5	0.2
Al ₂ O ₃ (g)%	16.8	23.2	30.4	32.1	32.8	32.8	33.8	34.8	34.9	35.6	36.0	37.1	37.8
Fe ₂ O ₃ (g)%	0.7	0.8	0.9	1.3	1.9	1.9	2.2	2.4	2.6	2.7	2.8	2.8	2.8

TABLE 2

NaOH (N)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
Al ₂ O ₃ (%)	19.6	23.6	37.6	39.3	39.8	39.9	40.0	40.2
SiO ₂ (%)		1.8	19.2	23.0	25.2	26.8	26.9	26.3
全 溶 液	19.6	25.4	56.8	62.3	65.0	66.7	66.9	66.5

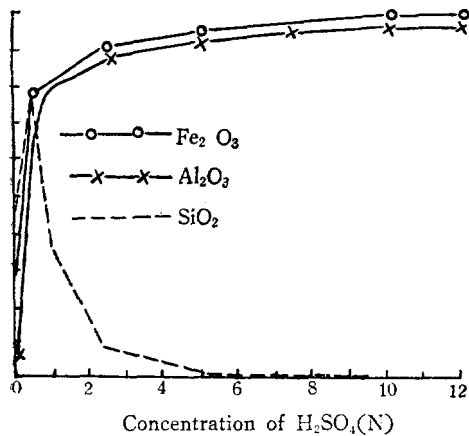


Fig. 2. Extraction rates of Al₂O₃, Fe₂O₃ and SiO₂ from Japanese Colloidal earth at various concentration of H₂SO₄ when treated for 2 hrs at 80°C

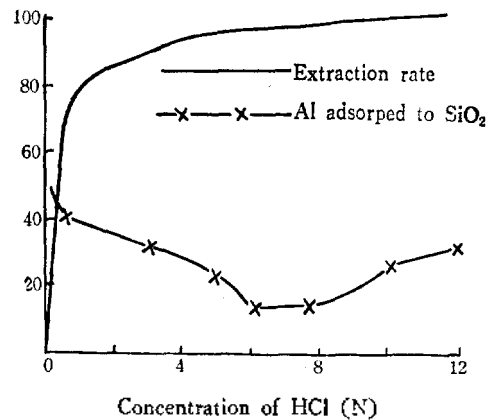


Fig. 3. Extraction rates of Al₂O₃ from J. C. E. at various Concentration of HCl and Al⁺⁺⁺% adsorbed to SiO₂ at the initial step of the filtration

分の 溶解率을 나타낸 것이다.

또 精製 Allophan 100g 을 NaOH 각 濃度로써 80°C 2時間 處理하여 稀釋 후 濾過分離하여 濾液 및 洗液을 分析하여 Table 2 에 나타냈다.

3-2 鹽酸濃도와 SiO₂ 의 吸着力과의 관계

鹽酸處理 후 濾過時 多量의 Al⁺⁺⁺가 SiO₂ gel 에 附着되기 때문에 洗滌할 때에 注意하지 않으면 Al⁺⁺⁺의 損失이 크며 또 洗液을 합친 濾液 전체의 濃도가 낮아진다. 따라서 Allophan 의 酸處理에 의한 Alumina 抽出의 경우 處理하는 酸의 濃도에 따른 SiO₂ gel 의 Al⁺⁺⁺에 대한 吸着力을 考慮에 넣지 않으면 안된다. Fig 3 는 鹽酸處理에 의하여 Allophan 으로부터 抽出되는 alumina 의 抽出率과 SiO₂ gel 에 吸着되는 Al⁺⁺⁺의 率

을 나타낸 것이다. 이 結果로 보면 Alumina 抽出을 위한 Allophan 의 鹽酸處理는 6N~7N HCl 이 適當하다고 하겠다.

3-3 Al₂O₃ 와 Fe₂O₃ 의 溶解度와 pH 의 관계

膠質土에 含有되어 있는 Fe₂O₃ 및 Al₂O₃ 가 抽出 分離된 이후에도 pH 의 변화에 대하여 銳敏하게 溶解되고 또 沈澱된다. Fig. 4 는 HCl, NH₄OH, NaOH 등에 의한 pH 의 변화와 Al(OH)₃ 및 Fe(OH)₃ 의 溶解度와 의 關係를 나타낸 것이다.

이에 의하면 Al(OH)₃ 는 pH 13 부근에서 완전히 溶解하고 Fe(OH)₃ 는 pH 28 에서 완전히 沈澱한다. 따라서 Fe(OH)₃ 의 除去는 pH 13 에서 行함이 適當하다고 하겠다.

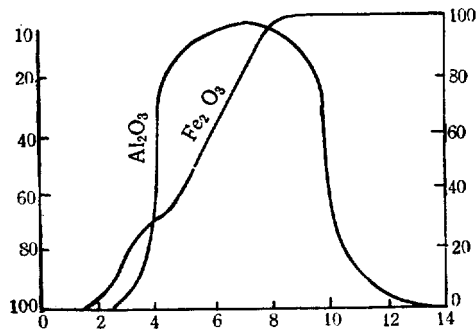


Fig. 4. The relation between pH and Solubility of Al_2O_3 and Fe_2O_3 .

3-4 알루미늄나트륨의 調製

Allophan의 酸, 알칼리에 대한 溶解度 및 含有成分으로 보아 Bayer process⁽⁸⁾로는 Al_2O_3 를 抽出精製하기는 困難함을 알 수 있다. Allophan으로부터 純粹한 Alumina를 精製하려면 먼저 酸處理로 SiO_2 를 除去하고 다음에 alkali處理로 Fe_2O_3 를 除去하는 酸, alkali處理를 共用함이 좋다고 생각된다. $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 溶液을 酸으로 滴定하면서 그 pH의 變化를 測定하면 pH 11附近에서 曲線은 變曲點을 나타낸다. 이 點은 $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 를 形成하는 데 所要되는 이외의 NaOH 즉 溶液중에 存在하는 遊離 NaOH가 中和되는 終點이라고 生覺된다. 이 點에서 $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 를 形成하는 Al:Na=1:1이라고 볼 수 있으며 따라서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에서 $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 를 調製할 때는 Al:Na=1:1보다 약간 多量의 NaOH를 加하는 것이 結果가 좋았다.

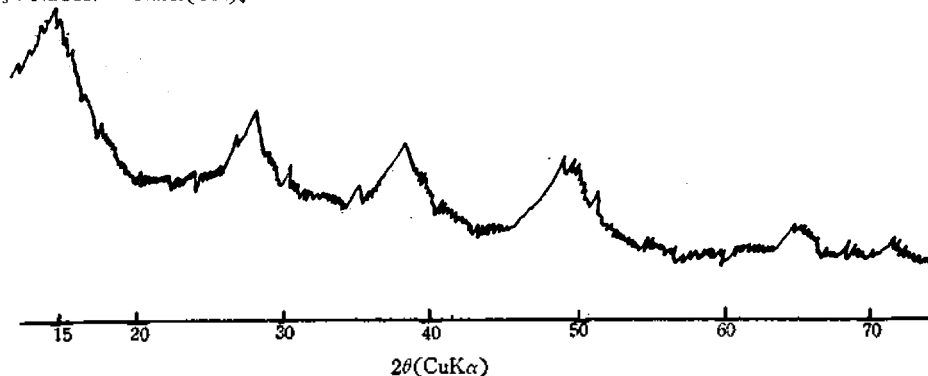


Fig. 5. The X-Ray powder diffraction pattern of the product obtained from the reaction of $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ and CO_2 at 30°C

3-5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Boehmite) 및 Dawsonite의 生成

從來 $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 溶液에 seed첨가 또는 CO_2 gas를 吹込하여 Alumina를 沈澱시키는 方法이 施行되어 왔으나 CO_2 gas 吹込法은 生成하는 Alumina의 粒子가 微細하여 濾過가 힘들며 製品의 粒子도 적어지는 缺點이 있어 거의 seed첨가법만이 適用되고 있다.⁽¹⁰⁾ 本實驗은 Allophan으로부터 調製한 $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 에 CO_2 gas를 吹込하여 沈澱을 얻었다. CO_2 吹込時의 溫度, CO_2 gas 吹込速度, $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 의 濃度等 條件의 著異로 生成物도 달라진다. $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 의 濃도가 100g/l以下일 때 30°C 에서 CO_2 gas를 吹込하여 pH를 強制的으로 8.5까지 이르게 하여 生成한 沈澱을 濾過水洗後 110°C 건조하여 X-線回折의 結果 Fig.5 및 Table 3에 나타낸 것 처럼 Table 4의 Boehmite의 X-線回折 data와 一致함을 알 수 있다.

이 沈澱을 擬 Boehmite⁽¹¹⁾로써 微細하여 表面活性이 強하여 濾過가 困難하다.

TABLE 3

(d and $1/I_1$ of Fig 5)	
Data from the X-Ray pattern of Fig. 5	
dÅ	$1/I_1$
6.1	100
3.16	65
2.34	59
1.86	44
1.85	39
1.45	17
1.31	14

TABLE 4

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Boehmite) Index to the power Diffraction File (1964) Sample from the Aluminium Company of America	
$d\text{\AA}$	I/I_1
6.11	100
3.164	65
2.346	53
1.86	32
1.85	27
1.453	16
1.312	15

$\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ 에 40°C 에서 CO_2 gas 를 吹込하여 pH 12 에서 CO_2 gas 吹込을 中止하고 이때까지 沈澱한 것은 濾過洗滌하여 110°C , 3時間 건조한 후 X-線 回折을 行한 結果도 Fig. 5 와 같은 結果를 나타낸다.

다음 濾液에 다시 CO_2 gas 를 吹込하면 다시 沈澱이 生成하며 pH 8.5 까지 CO_2 gas 를 繼續 吹込하여 沈澱을 濾過洗滌한다. 이때의 沈澱은 大端히 容易하게 濾過된다. 이것을 110°C , 3時間 건조하며 X-線回折을 行한 結果 Fig. 5 의 結果를 얻었다. Fig. 6 은 Dawsonite 의 peak 에 近似하다. 또 工程途中 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 沈澱시킬 때 $\text{NH}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{OH})$ 를 使用하였을 때는 操作상 便利한 點도 있고 濾過의 한 段階를 省略하는 利點도 있으나 이때의 最終生成物은 X-線回折 結果 Fig. 7 (30°C 에서 CO_2 gas 吹込) Fig. 8, (60°C 에서 CO_2 gas 吹込) 이 나타내는 것 처럼 모두 Boehmite 에 類似한 X-線回折 結果를 얻었다.

3-6 Dawsonite 의 生成條件

pH 12 以上에서 生成된 沈澱은 溫度에 關係없이 擬 Boehmite 이다. Dawsonite 는 반드시 pH 12 以下에서 生成된다.

pH 12 는 알카리性 側에서 HCO_3^- 의 生成이 始作하

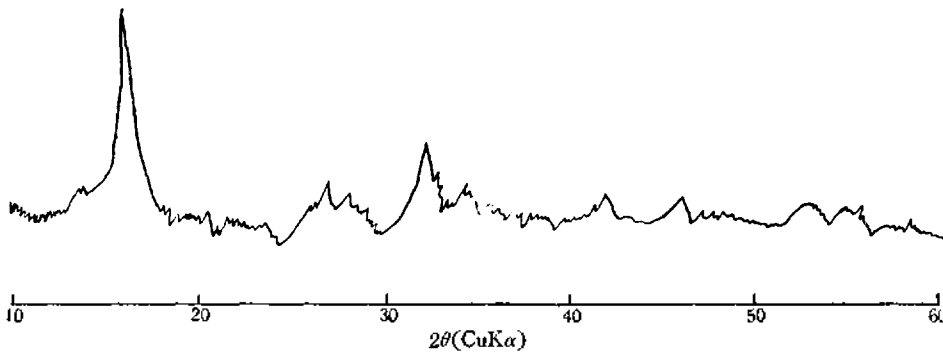


Fig. 6. The X-Ray powder diffraction pattern of sample which was obtained from the reaction of $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ and CO_2 at 40°C , Under pH 12

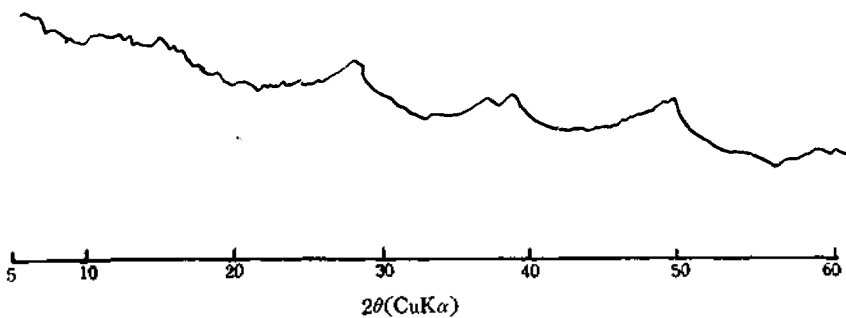


Fig. 7. The X-Ray powder diffraction pattern of the product when NaOH was used instead of NH_4OH during Synthetic process (ppt at 30°C)

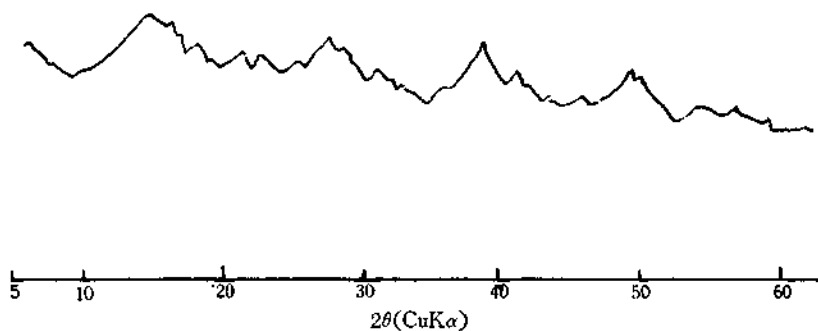


Fig. 8. The X-ray powder diffraction pattern of the product when NaOH was used instead of NH_4OH during Synthetic process. (ppt at 60°C)

는點이기 때문에 Dawsonite의生成은 HCO_3^- 의경향 込時의溫度가 40°C 以下일 때는亦是擬 Boehmite가
을 받는 것으로推定된다. pH 12以下라도 CO_2 gas吹 生成된다. (Fig. 5를 참조) 工程上 다음과 같이 進行

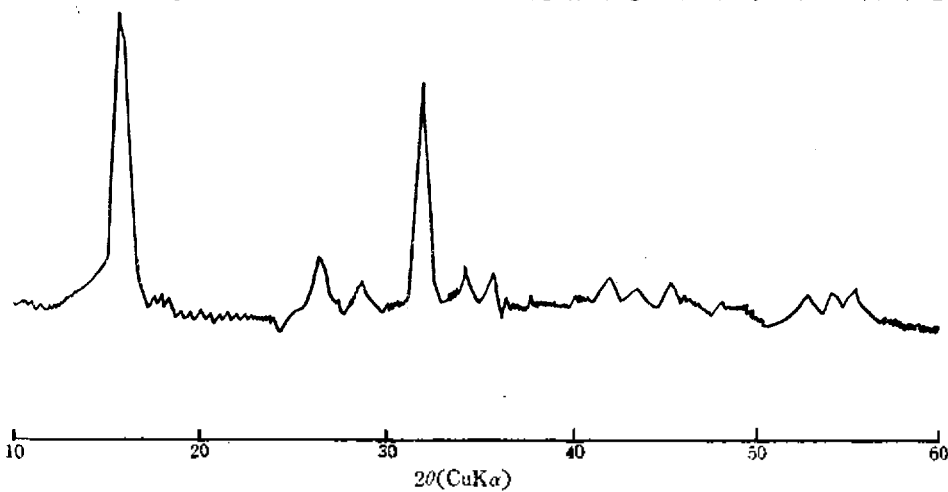


Fig. 9. The X-Ray powder diffraction pattern of the product obtained from the reaction of $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ and CO_2 at 85°C

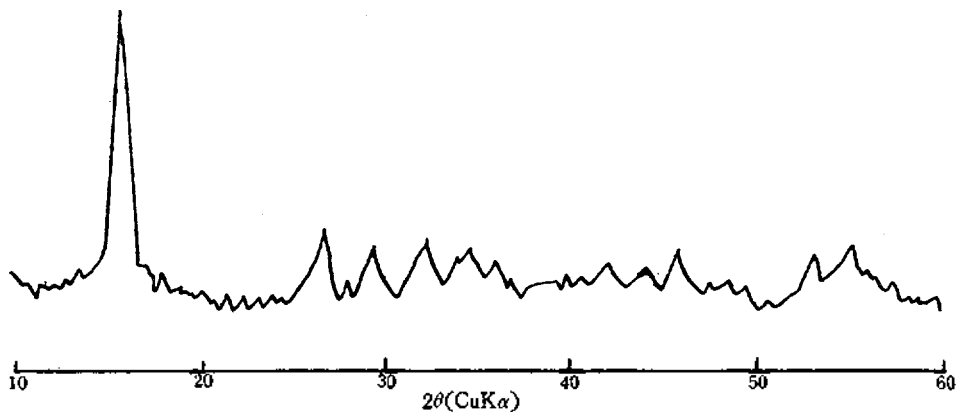


Fig. 10. The X-ray powder diffraction pattern of the product Obtained from the reaction of $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ and CO_2 at 60°C ,

한 結果 生成物은 Fig. 9 및 Fig. 10 과 같은 X-線回折 結果를 얻었다. Fig. 9는 Table 6⁽¹²⁾, Fig. 10은 Table 7⁽¹³⁾ 과 一致함을 알 수 있다.

Table 5 와 Table 8 은 本實驗 data 이고 Table 5 와 Table 7 은 文獻引用이다.

Allophan

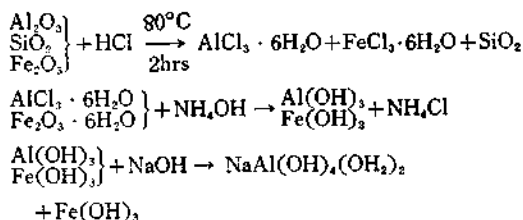


TABLE 5

Data from the Fig. 10. which obtained from the reaction of $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH})_2$ and CO_2 at 60°C

d Å	I/I ₁
5.7	100
3.38	19
3.02	14
2.78	16
2.61	14
2.5	8
2.15	7
1.99	13
1.73	9
1.69	13

TABLE 6

$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ Dawsonite
Data from Index to the powder Diffraction File (12~449) 1964.
Sample from Montreal Canada

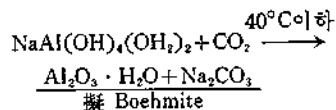
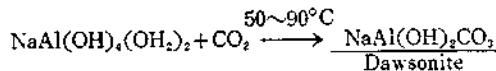
d Å	I/I ₁	hkl
5.7	100	110
3.385	16	200
3.026	12	Ni ^x
2.787	8	211
2.607	8	040
2.504	2	112
2.150	<1	202
1.993	10	150, 222
1.730	2	312, 060
1.690	14	400, 123 ⁺

TABLE 7

d obs	l obs	hkl
10	5.7	110
7	3.38	130
4	3.000	200
9	2.79	002
7	2.61	040
5	2.50	112
4	2.23	141
6	2.15	202
8	1.989	150
7	1.732	060

TABLE 8

d obs	l obs
10	5.7
5	3.38
4	3.02
9	2.78
5	2.61
5	2.50
3	2.23
4	2.15
4	1.98
4	1.732



3-7 Dawsonite 의 分析

$\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 를 110°C 에서 10 時間 건조시킨 것을 20% HCl 을 注入하여 $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 의 分解에 의하여 發生하는 CO_2 gas 를 포화한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液에 誘導하여 生成하는 CaCO_3 를 건조 秤量하여 Table 9 의 結果를 얻었다. 이 結果로부터 本試料는 高純度の Dawsonite 임을 나타낸다. 또 Dawsonite 를 1100°C 로 연소시켜 CO_2 및 構造水를 完全히 放出시키고 NaAlO_2 로 단돈 다음 이것을 水中에 投入하여 NaAlO_2 를 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 NaOH 로 分解시켜 1-N HCl 로 滴定하여 完全히 中和되는 點까지의 HCl 所要量을 測定하여 Table 10 의 結果를 얻었다. Table 9 와 Table 10 의 結果로부터 本試料는 高純度の Dawsonite 로 確認할 수 있다.

TABLE 9

NaAlO ₂ (g)	1N-HCl (cc)	理論值(cc)
0.5	6.00	6.097
0.7	8.38	8.536
1.0	12.00	12.195
1.5	18.10	18.291
2.0	23.90	24.38

TABLE 10

Dawsonite(g)	ppl CaCO ₃ (g)	理論值(g)
1	0.678	0.69444
2	1.371	1.3888
3	2.0	2.0833
5	3.451	3.4722

4. 結 果

1. Allophane 은 處理하여 調製한 NaAl(OH)₂(OH)₂에 CO₂ gas 를 吹込하여 NaAl(OH)₂CO₃ 를 合成하였다. 最適條件은 70°~90°C, 200g NaAlO₂·H₂O의 濃度 以上이다.

2. 40° 以下에서는 NaAl(OH)₂CO₃ 는 生成하지 않으면 α-Al₂O₃·H₂O(Boehmite)가 生成된다.

3. pH 12 以下에서 生成되며 HCO₃⁻ 傾向을 받는다.

4. 本實驗에서 合成된 Dawsonite 는 分析結果 高純度임이 確認되었다.

5. 이의 겉보기 特性으로 보아 工業적으로 有用한 材料가 될 것으로 推定된다.

5. 附 記

Dawsonite 는 Algeria 및 Canada 등에서 天然적으로 産出되며 Montreal 의 J. W. Dawson 에 의하여 發見되어 Dawsonite 로 命名된 鑛物이다. 人工적으로는 E.

Bader 等に 의하여 研究되어 加壓下에서 反應合成된 바도 있다. 또 金屬알루미늄粉末, 알루코라트, 重曹 등을 反應시켜 合成한 例도 있으나 이는 非晶質로써 X-線回折에서는 確認되지 못하였다.

本研究는 Allophane 의 研究로 한 CO₂ gas 吹込法에 의한 Alumina 의 製造過程에서 수반 生成하는 正體不明의 Na鹽의 實體를 究明하기 爲하였으나 結果적으로 高純度の Dawsonite 를 合成할 수 있게 되었다.

그리고 本研究를 爲하여 便宜를 提供하여 주신 일본 早稻田大學 理工學研究所에 感謝를 드리며 親切히 指導하여 주신 同大學 化工研究室 主任教授 石川平七博士에게 謝意를 表합니다.

參 考 文 獻

- 1) S. W. Kwon & Ishikawa: *Bulletin of sci. Eng. Research Laboratory Waseda Univ.* Vol. 41. p. 55 (1968)
- 2) 田中, 堀田, 早稻田應化誌 21, 58 (1952)
- 3) Stevenson, J. S & Stevenson, L. S.: *The petrology of Dawsonite at the type locality.* Montreal. Canada Mineral. 8. 249-252 (1965)
- 4) ASTM card 12-449
- 5) Sang-Wook, Kwon 日本化學會講演 (1968)
- 6) Sang-Wook, Kwon 日本粘土學會討論會講演要旨 (1967)
- 7) 北川三郎: *Aluminium 工業* p. 42 (1963)
- 8) ASTM card 5-0190
- 9) W-Fulda und H. Ginsberg: *Tonerde und Aluminium.* Vol. I. p. 113 (1951)
- 10) 舟木好右衛門, 清水: *電氣化學(日本化學會)* 28 p. 308 (1960)
- 11) ASTM Card 12-449 (1964)
- 12) A. J. Frueh, J. R. and J. P. Golightly: *canadian mineralogist* Vol. 5. p. 52 (1968)