

活性白土에 관한 研究(제 I 報)
活性白土 製造方法 檢討에 關하여

檀國大學校 工科學

孫 仙官 · 梁 在乾

(1970. 7. 22 접수)

Activated Clay Manufacturing Studies (I)
Studies on Manufacturing Method of Activated Clay

by

Sun Kwan Son · Jai Keun Yang

Engineering College, Dan Kook University

(Received July. 22, 1970)

ABSTRACT

In order to search a method of manufacturing better activated clay in an efficient way, attempt was made to select particularly samples for activation to concentrate the research upon them with varied activation conditions.

Special attention was also made to the low quality materials because they may become good activated clay if treated under a suitable activation condition.

1. 序 論

活性白土의 製造研究 對象이 甚한 國產原料로서는 酸性白土, 高령토, Bentonite 등이 있으나 本 研究에서는 이들 國產原料를 使用하여 가장 능률적인 方法에 依하여 가장 저렴한 生産價格으로 活性白土를 生産할 수 있는 製造方法을 模索하고 그 方法을 技術的인 面에서 驗討하였다. 特別히 活性白土의 原料에 對하여 K.Kobayashi⁽¹⁾는 日產 酸性白土의 性質을 究明하였고 N.Kam-

eyama⁽²⁾는 酸性白土의 X-線分析을 行하였으며 K.Kobayashi⁽³⁾는 酸性白土의 活性化에 對하여 驗討하였으나 酸性白土의 性質이 國產原料와 다르며 Y.Morita⁽⁴⁾는 酸性白土와 活性白土의 構造에 對하여 言及하였고 Y.Sugawara⁽⁵⁾⁽⁶⁾는 酸性白土의 應用과 酸性白土의 煇산에 對한 反應內容을 發表하였으나 그 結果는 國產酸性白土의 構造가 外國產의 그것과 다르다는 것이 豫想되었으므로 T.Kuwada⁽⁷⁾, S.S.Joshi⁽⁸⁾ 및 R.D.Heyding⁽⁹⁾ 등이 外國產原料에서 活性白土를 製造한 內容等을 驗討하고 本 研究에서는 國產原料

에서 活性白土를 製造하는 方法을 模索하였다.

2. 實 驗

2-1. 原 料

酸性白土의 試料은 경상북도 浦項地區 原土 16個 同 九龍浦地區 原土 4個 및 甘浦里地區 原土 5個를 採集하였으며 高령토 試料은 경상북도 및 경상남도 各地에서 수집하였고 Bentonite 試料은 慶州, 浦項, 九龍浦 및 月城에서 수집하였다. 모든 原料는 活性化 하기전에 140°C에서 2 時間 乾燥한 다음 Ball Mill로 분쇄하여 170Mesh 체로쳐서 통과한 것을 試料로 하였다.

2-2. 分析 方法

原土分析 및 活性白土의 分析에 있어서는 吸着 能에 重要한 影響을 미치는 SiO_2, Al_2O_3 成分에 對하여 重點的인 分析을 行 하였다. 加熱減量은 原土를 600°C에서 1時間 加熱한 다음 그 減量을 表示한 것으로 結晶水의 量을 말한다.

原土 및 活性白土의 成分中 SiO_2 는 重量分析 法으로 Fe_2O_3 및 TiO_2 는 比色法으로 分析定量 하였으며 CaO, MgO, Al_2O_3 는 E.D.T.A 容量分析 法으로 K_2O 및 Na_2O 는 炎光分析法에 依하여 分析定量 하였다.

2-3. 活性化 實驗

活性化 裝置로서는 三口 Flask에 遷流冷却器와 Agitator 및 溫度計를 挿入한 다음 Oil Bath로 加熱하였다. 內容物의 Agitation은 60 R. P.M으로 操作하였다. 上記한 三口 Flask에 一定量의 試料과 酸(國產試藥)과 물을 加한 다음 加熱 攪拌하면서 實驗溫度까지 反應溫度를 높이고 一定한 溫度에서 一定時間 反應시킨 다음 內容物을 吸引 濾過하여 活性化된 物質과 濾液을 分離하였다. 活性化된 物質은 蒸溜水로 3回以上 水洗後 濾液中에 殘酸의 存在가 없는것을 確認한 後에 150°C로 3時間 乾燥한 다음 Desiccator內에서 24時間 以上 放置한 後 다음 試驗에 使用하였다.

2-4. 活性白土의 性能驗査

吸着劑의 性能은 一般的으로 그것의 比表面積

과 表面의 吸着性에 依하여 決定되고 또한 이들은 各各 다음과 같이 定해지는 芳香族吸着指數와 Alcohol의 比吸着指數에 比例하기 때문에 本實驗에서도 上記의 두 指數를 測定하였다. 芳香族吸着指數의 測定에 있어서는 pratt의 方法과 類似한 方法을 使用하였다. 即 活性化된 活性白土의 試料을 約 150°C의 乾燥器속에서 3時間 乾燥시키고 Desiccator속에서 24時間 放冷한 試料 1.0 Ogr을 Toluene 30容과 Iso-octane 70容과의 混合溶液 2cc속에 加하였다. 活性白土를 溶液속에 잘 分散시킨 다음 $20 \pm 1^\circ C$ 에서 2時間 放置함으로써 맑은 溶液을 얻는다. 元來의 溶液 및 上記의 맑은 溶液의 屈折率 n_D^{20} 및 $n_D'^{20}$ 를 Abbe 屈折計로 測定하고 다음 式에 依하여 芳香族吸着指數를 求하였다. 芳香族吸着指數 = $(n_D^{20} - n_D'^{20}) \times 10^4$. Alcohol吸着指數는 Ethyl-Alcohol 20容과 Benzene 80容으로된 混合溶液에 活性白土 1.00gr을 넣고 上記의 方法과 類似한 方法으로 測定하였다. 이 方法으로 얻어지는 吸着指數는 芳香族吸着指數에 比例하지 않고 吸着劑가 Alcohol에 對한 選擇的 吸着性을 表示한다고 생각되기 때문에 이것을 Alcohol 吸着指數라 부르기로 하였다. 吸着劑 表面의 吸着性만을 알기 爲해서는 Alcohol 吸着指數가 吸着劑의 吸着性과 比表面積과의 雙方에 모두 左右되어서 不便하기 때문에 다음 式으로 定義하는 Alcohol比吸着指數를 使用하기로 하였다. Alcohol比吸着指數 = $\frac{\text{Alcohol 吸着指數}}{\text{芳香吸着指數}} \times 20$

3. 實驗 結果

3-1. 原料의 成分 및 原料의 選定

酸性白土의 原料分析結果는 Table 1의 A項과 같으며 Sample No.1에서 No.16까지는 延日地區에서 그리고 No.21에서 No.25까지는 甘浦里에서 採集한 것이다. 收集한 全體原料를 同一한 條件下에서 活性化한 다음 그 性能을 調査함으로써 그들 原料가 活性白土 製造에 適合한가의 與否를 調査하고 만약 이때 適合치 않은 原料가 있다면 그것은 研究對象에서 除外하고 나머지 原料에 對하여서만 더욱 細密한 實驗을 行함으로써 實驗範圍를 縮小하는 方向으로 研究를 進行

할 目的下에 豫備實驗을 行하였다. 酸性白土의 試料 5gr에다 100gr의 H₂SO₄를 包含하는 水溶液으로 溶液의 濃度와 反應溫度 및 反應時間을 달리하면서 活性化한 다음 生成된 活性白土를 分析한 結果는 Table 1과 같으며 $\frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}$

의 比를 活性化指數(Activation Index)라고 부르기로 한다. 實驗 No. 中 A는 原土이고 B는 30% H₂SO₄ 溶液으로 90°C에서 3時間 처리한 것이고 C는 20% H₂SO₄ 溶液으로 90°C에서 3時間 처리한 것이며 D는 20% H₂SO₄ 溶液으로 105°C에서 3時間 처리한 것이다.

TABLE 1. Analytical Result of the Activated Clay and Acid Clay

Sample No.	Experimental No.	Ignition Loss	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Ca O %	Mg O %	K ₂ O %	Na ₂ O %	Activation Index $\frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}$
1	1-A	16.24	61.62	17.37	1.83	0.19	0.45	1.88	0.12	0.72	0.31
1	1-B	6.07	78.14	13.11	0.79	0.10	0.45	1.06	0.00	0.12	0.18
1	1-C	8.19	71.44	17.79	1.09	0.12	0.34	1.06	0.09	0.68	0.23
1	1-D	9.60	73.07	13.97	0.86	0.09	0.43	1.19	0.08	0.65	0.20
2	2-A	10.37	67.86	15.80	1.93	0.07	1.14	1.23	0.52	1.08	0.26
2	2-B	6.50	77.94	11.42	1.59	0.03	1.10	0.90	0.04	0.40	0.17
2	2-C	7.87	74.70	12.89	1.88	0.05	0.68	1.04	0.30	0.56	0.17
3	3-A	10.40	61.80	15.07	2.26	0.01	1.14	1.31	0.97	1.50	0.26
3	3-B	7.19	75.12	13.89	1.27	0.04	1.02	0.59	0.10	0.70	0.20
3	3-C	9.72	68.86	14.93	1.86	0.06	1.04	0.87	0.85	1.18	0.21
3	3-D	12.19	69.92	14.12	1.32	0.05	0.97	0.72	0.56	0.12	0.21
4	4-A	11.46	65.34	17.03	1.95	0.12	0.02	2.13	0.27	0.62	0.29
4	4-B	5.79	76.40	13.48	1.55	0.05	0.02	1.31	0.04	0.30	0.20
4	4-C	11.14	67.70	11.94	1.70	0.04	0.99	1.70	0.19	0.58	0.23
4	4-D	12.02	69.74	14.21	1.64	0.06	0.72	0.91	0.08	0.11	0.20
5	5-A	9.98	68.20	15.80	2.32	0.10	1.48	1.47	0.14	0.52	0.27
5	5-B	6.75	74.54	13.41	1.68	0.03	1.00	1.72	0.10	0.50	0.20
5	5-C	9.19	72.54	14.95	1.71	0.04	0.25	1.11	0.06	0.12	0.20
6	6-A	8.93	66.62	16.76	2.15	0.05	1.59	1.23	0.60	1.52	0.29
6	6-B	9.44	69.58	16.09	1.62	0.05	1.38	0.82	0.00	0.70	0.25
6	6-C	9.86	58.42	23.81	4.08	0.07	1.37	0.29	0.50	1.42	0.38
7	7-A	10.85	67.92	16.11	2.15	0.08	0.80	0.98	0.10	0.75	0.27
7	7-B	13.80	68.00	14.08	1.53	0.03	0.75	0.95	0.00	0.52	0.23
7	7-C	8.20	70.46	17.09	1.72	0.06	0.99	0.92	0.05	0.50	0.24
8	8-A	13.63	55.20	24.50	3.73	0.21	0.57	1.15	0.05	0.72	0.51
8	8-B	18.70	57.76	18.66	2.33	0.17	0.57	0.90	0.00	0.60	0.37
8	8-C	5.82	74.12	15.21	2.42	0.15	0.46	0.70	0.03	0.68	0.19
9	9-A	7.89	63.02	22.91	1.55	1.48	1.34	0.14	1.10	0.50	0.37
9	9-B	16.86	62.80	15.58	1.35	0.08	0.79	1.31	0.30	0.50	0.27
9	9-C	11.36	62.91	18.97	1.31	0.05	0.81	1.27	0.98	0.46	0.30
10	1-A	7.33	60.02	20.21	2.86	3.18	1.51	0.19	2.10	2.50	0.38
10	10-B	9.10	70.12	13.20	2.12	0.12	2.73	0.57	0.50	1.50	0.22
10	10-C	8.97	71.72	12.96	1.97	0.09	2.61	0.06	0.52	0.79	0.18

11	11-A	9.63	55.00	27.56	4.39	1.02	0.67	0.25	0.95	0.45	0.58
11	11-B	9.50	63.54	20.79	3.81	0.11	0.34	0.65	0.20	0.90	0.39
11	11-C	9.10	64.29	20.33	3.66	0.08	0.26	0.70	0.72	0.39	0.29
11	11-D	16.40	59.12	20.79	2.01	0.11	0.51	0.47	0.36	0.21	0.37
12	12-A	10.08	67.66	25.16	2.71	0.68	0.67	0.21	2.10	0.60	0.48
12	12-B	9.20	62.66	24.26	2.09	0.15	0.46	0.41	0.10	0.65	0.42
12	12-C	13.06	59.03	24.99	1.99	0.16	0.30	0.21	0.15	0.66	0.41
13	13-A	6.60	67.16	17.50	2.01	1.14	1.43	0.09	3.40	1.10	0.29
13	13-B	5.44	71.24	16.36	1.51	0.09	1.05	0.81	1.20	1.10	0.25
13	13-C	8.99	70.72	16.21	1.40	0.10	0.99	0.56	0.76	0.45	0.22
14	14-A	11.98	61.60	15.65	3.58	3.75	1.68	0.15	1.10	0.45	0.31
14	14-B	11.97	68.58	13.34	0.91	0.05	3.41	0.49	0.20	1.00	0.21
14	14-C	10.80	68.29	14.97	1.21	0.07	2.97	0.82	0.53	0.31	0.22
15	15-A	9.20	59.18	25.17	3.12	0.27	0.91	0.98	0.65	0.40	0.48
15	15-B	6.70	68.94	20.57	2.24	0.13	0.46	0.74	0.00	0.20	0.33
15	15-C	10.48	67.02	18.27	2.27	0.16	0.52	0.75	0.32	0.20	0.26
15	15-D	8.16	69.82	17.21	2.70	0.13	0.30	1.11	0.28	0.21	0.27
16	16-A	7.13	68.38	18.72	2.72	0.16	0.34	1.31	0.80	0.20	0.31
16	16-B	8.90	67.90	17.59	2.86	0.15	0.91	1.23	0.00	0.50	0.30
16	16-C	4.97	73.15	17.21	2.06	0.14	0.72	1.26	0.29	0.18	0.23
16	16-D	13.22	64.10	12.12	8.92	0.10	0.50	0.74	0.18	0.11	0.32
17	17-A	10.25	50.46	26.19	9.03	0.32	0.45	1.31	1.08	0.72	0.73
17	17-B	7.30	66.26	20.20	1.91	0.07	1.02	0.66	0.10	0.40	0.33
17	17-C	8.50	68.32	20.09	1.71	0.05	0.32	0.79	0.13	0.09	0.29
17	17-D	13.53	62.72	18.94	1.82	0.05	0.40	0.96	0.92	0.61	0.32
18	18-A	11.09	49.44	25.56	10.09	0.31	0.68	2.05	0.00	0.00	0.78
18	18-B	8.75	67.70	18.54	2.48	0.18	0.68	0.57	0.00	0.00	0.31
18	18-C	9.21	67.35	19.17	2.72	0.12	0.59	0.72	0.00	0.00	0.27
18	18-D	8.67	69.02	18.10	2.13	0.12	0.62	1.01	0.00	0.00	0.28
19	19-A	11.34	48.52	27.54	9.03	0.27	0.45	1.47	0.63	0.72	0.78
19	19-B	8.81	66.76	19.43	2.31	0.16	0.34	0.74	0.40	0.90	0.33
19	19-C	11.10	62.92	20.90	2.60	0.19	0.47	0.92	0.51	0.35	0.32
19	19-D	8.14	67.42	12.26	2.19	0.13	0.39	0.67	1.02	0.68	0.28
20	20-A	6.40	70.94	18.85	1.33	0.12	0.45	0.82	0.70	0.20	0.28
20	20-B	4.62	76.92	15.21	0.92	0.07	0.45	0.49	0.00	0.50	0.21
20	20-C	6.32	74.27	16.98	0.97	0.05	0.41	0.46	0.26	0.21	0.23
20	20-D	3.76	78.86	14.96	0.89	0.04	0.41	0.43	0.46	0.17	0.19
21	21-A	7.80	61.84	22.16	1.39	0.15	2.05	1.60	0.35	2.60	0.37
22	22-A	7.62	61.72	24.70	1.47	0.09	1.90	0.98	0.30	0.90	0.42
23	23-A	8.55	61.38	22.86	1.20	6.11	2.10	1.15	0.25	1.40	0.39
24	24-A	5.03	59.54	25.88	5.72	0.24	0.11	0.66	0.50	2.20	0.53
25	25-A	6.40	65.00	23.90	1.35	0.07	1.01	0.66	0.4	1.20	0.37

甘浦里原料에 대하여는 原料分析結果(Table 1)에서 보는 바와 같이 延日地區의 原料와 그 成

분이 비슷하고 實驗結果도 大同小異 하였으므로 原料의 分析結果만을 表示하였다. 한편 酸性白

土를 30%의 H₂SO₄ 水溶液으로 90°C에서 3時間 活性化한 活性白土의 性能實驗結果는 Table 2와 같으며 Kaoline을 同一한 方法으로 처리한 것에 對한 性能實驗結果는 Table 3과 같으며 또 Kaoline을 600°C에서 60分間 煨燒한 다음 同一한

方法으로 活性化한 것에 對한 性能實驗結果는 Table 4와 같다. Bentonite를 同一한 條件에서 活性化한 것에 對한 性能實驗結果는 Table 5와 같다.

實驗結果를 검토한 다음 試料로서 No. 1과 No. 6

TABLE 2. Comparison of Characteristic Value of Activated Clay

Sample No.	Refractive Index		Aromatic Adsorptive Index	Alcohol Adsorptive Index	Alcohol Specific Adsorptive Index
	Toluene+ Iso-Octane	Ethyl Alcohol + Benzene			
1	1.4213	1.4822	26	73	56,154
2	1.4222	1.4804	17	55	64,706
3	1.4220	1.4792	19	43	45,262
4	1.4217	1.4819	22	70	63,636
5	1.4223	1.4808	16	59	73,748
6	1.4231	1.4789	8	40	100,000
7	1.4231	1.4779	8	30	75,000
8	1.4227	1.4806	12	57	95,000
9	1.4229	1.4747	10	25	50,000
10	1.4221	1.4802	18	53	58,888
11	1.4212	1.4798	27	49	36,296
12	1.4221	1.4782	18	33	36,666
13	1.4224	1.4753	15	34	52,304
14	1.4221	1.4786	18	37	41,110
15	1.4222	1.4777	17	28	32,904
16	1.4212	1.4812	27	63	46,666
17	1.4210	1.4782	29	33	22,758
18	1.4211	1.4794	28	45	38,280
19	1.4208	1.4800	31	51	32,902
20	1.4212	1.4773	27	24	17,776
21	1.4180	1.4759	14	60	85,714
22	1.4172	1.4778	22	79	71,818
23	1.4173	1.4783	21	84	80,000
24	1.4185	1.4731	9	32	69,138
25	1.4182	1.4753	12	54	90,000

TABLE 3. Comparison of Characteristic Value of Activated Caly by Unalcined Kaoline

Sample No.	Aromatic Adsorptive Index	Alcohol Specific Adsorptive Index	Remarks
31	8	48	
32	8	68	
33	8	75	
34	8	78	
35	10	64	
36	11	69	

TABLE 4. Comparison of Characteristic Value of Activated Clay by Calcined Kaoline at 600°C for 60 Min.

Sample No.	Aromatic Adsorptive Index	Alcohol Specific Adsorptive Index	Remarks
41	2	120	
42	3	120	
43	6	70	
44	6	86	
45	7	91	
46	8	80	

TABLE 5. Comparison of Characteristic Value of Activated Bentonite

Sample No.	Aromatic Adsorptive Index	Alcohol Specific Adsorptive Index	Remarks
51	8	70	
52	9	75	
53	9	80	
54	10	85	
55	11	75	
56	11	74	

7, 9를 此後實驗의 標本으로 選定하였다. No.1을 택한 理由는 良質原土로 생각되는 것은 No.1, 16, 17, 18, 19 및 No.20이나 그 中에서도 No.1이 中間的인 性能을 보여주고 있기 때문이며 No.6, 7, 9는 低質 酸性白土를 實驗하기 爲해서였다. Table 3, 4, 5에 記載된 物質들에 對한 分析은 이들 製品의 性能檢査를 先行하여 그 結果가 좋으면 以後에 分析을 行할 豫定이었으나 그 結果가 좋지 않았으므로 本 實驗에 提供된 Kao-line과 Bentonite는 活性白土 原料로는 적합치 않다고 判定하고 以後 實驗에서 除外하였다.

3-2. 活性化條件과 活性白土의 性能

活性白土의 性能對比는 芳香族吸着指數의 값과 Alcohol 比吸着指數의 값을 同時에 相互比較 檢討함이 타당함으로 이들을 모두 調査하였으나 芳香族吸着數 만으로도 性能對比가 可能하다고 생각되었기에 以下 이에對한 比較만은 表示하기로 하였다.

A. 酸의 濃度와 活性白土의 性能

Sample 20gr.에다 原料中에 含有되어 있는 Al_2O_3 를 抽出하는데 必要한 量보다 過量인 40gr.의 황산으로 酸의 濃度를 變化 시키면서 $90^\circ C$ 에서 3時間 처리한 다음 吸着能을 測定한 結果는 Fig.1과 같다.

B. 酸의 첨가량과 活性白土의 性能

酸의 濃度를 30%로 固定하고 酸의 첨가량을 變化 시키면서 實驗 3-2A와 同一한 條件에서 實驗한 活性白土의 性能은 Fig.2와 같다.

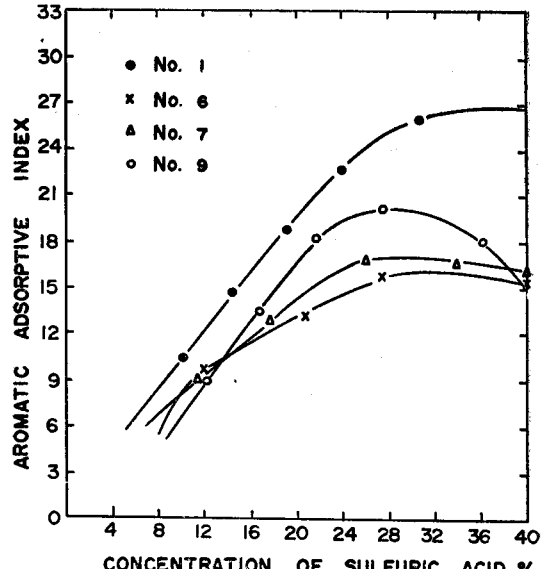


Fig.1 Relation between concentration of sulfuric acid and quality of activated clay

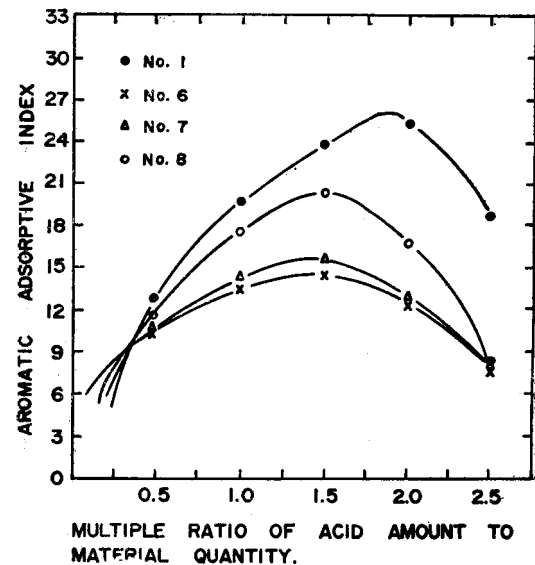


Fig. 2 Relation between quantity of the acid clay and quantity of applied acid

C. 反應時間과 活性白土의 性能

40gr.의 황산을 包含하는 30% 水溶液으로 反應時間을 달리하면서 처리한 活性白土의 性能은 Fig.3과 같다.

D. 反應溫度과 活性白土의 性能

同一한 條件下에서 反應溫度를 달리하면서 活性化한 活性白土의 性能은 Fig.4와 같다.

3-3. 酸의 種類와 活性白土의 性能

使用酸의 種類에 따라 活性白土의 性能이 如

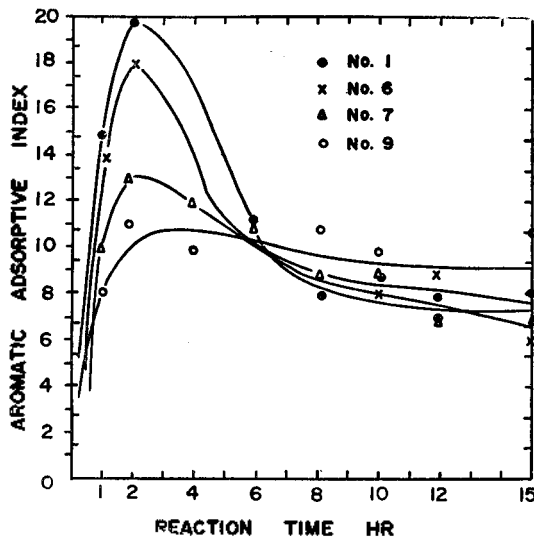


Fig. 3 Relation between reaction time and quality of activated clay

何히 變動하는가를 調査하기 위하여 供試原料中에서 그 性能이 中間的이라고 생각되는 No. 4 試料 20gr에 對하여 40gr의 황산과 염산을 加하고 98°C에서 3時間 活性化한 다음 그 性能을 測定

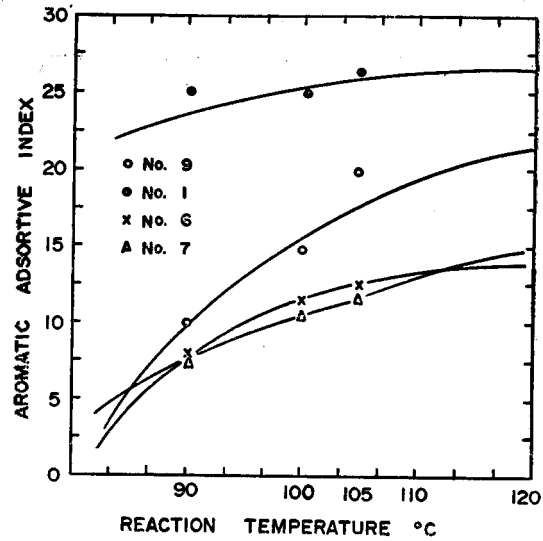


Fig. 4 Relation Between Reaction Temperature and Quanty of activated clay

한 結果는 Table 6과 같다. Table. 6에서 황산으로만 5時間 처리한 理由는 使用酸의 種類에 따라 生成된 活性白土의 性能이 크게 變化하지 않으므로 처리時間을 延長 함으로써 그 結果가 如

TABLE 6. Dependence of Activated Clay Quality to the Kinds of Acid Applied

Sample No.	Treated Condition		Kind of Acid	Treated Time Hrs.	Characteristic Value	
	Concentration of Acid %				Aromatic Adsorptive Index	Alcohol Specific Adsorptive Index
4	5		H ₂ SO ₄	3	9	105
4	10		"	3	10	102
4	15		"	3	11	88
4	25		"	3	12	82
4	5		HCl	3	13	81
4	10		"	3	12	83
4	15		"	3	9	108
4	20		"	3	9	84
4	25		"	3	9	82
4	5		H ₂ SO ₄	5	12	98
4	10		"	5	12	98
4	15		"	5	13	85
4	20		"	5	14	72
4	25		"	5	15	66

何히 變化하는 가를 推究하기 위해서였다.

3-4. 原料의 粒度和 活性白土의 性能

粒度가 活性化에 미치는 영향을 調査하기 위하여 實驗 3-1에서 選定한 原土 No. 1

대신 No. 17과 No. 19의 試料를 各 粒度別로 20gr씩 秤取하여 40gr의 황산을 포함하는 30%水溶液으로 90°C에서 3時間 처리한 다음 그 性能을 調査한 結果는 Fig. 5와 같다. 試料의 선택은 모든 原料中에서 그 性能이 가장 좋은것을 선택하

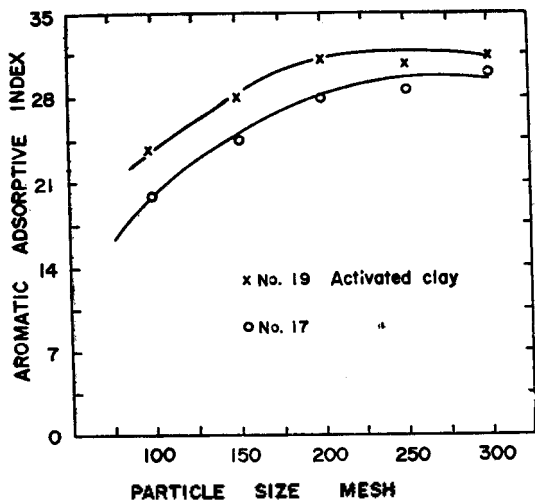


Fig.5 Relation between particle size of raw clay and quality of activated clay

었다. 위의 實驗結果에서 原料의 粒度가 200Mesh를 넘어도 活性白土의 性能이 甚히 變動하지 않으므로 粒度가 反應條件을 如何히 支配할 것인가를 調査하기 爲하여 反應時間을 變化시키면서 처리한 結果를 Fig. 6에 나타내었다.

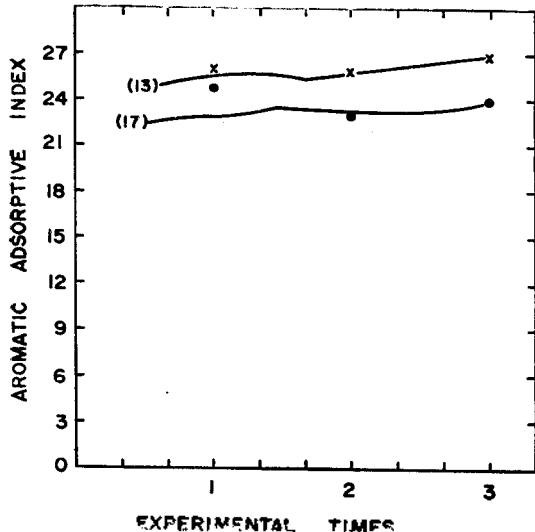


Fig.7 Influence of calcination of raw clay to the quality of activated clay

3-5. 酸性白土의 煨燒와 活性白土의 性能

原料를 煨燒함으로써 活性白土의 性質이 改良된 것인가를 調査하기 爲하여 No.17과 No.19의 試料를 600°C에서 1時間 煨燒한 酸性白土를 實驗 3-5의 方法으로 活性化한 다음 吸着能을 測定한 結果는 Fig. 7과 같다.

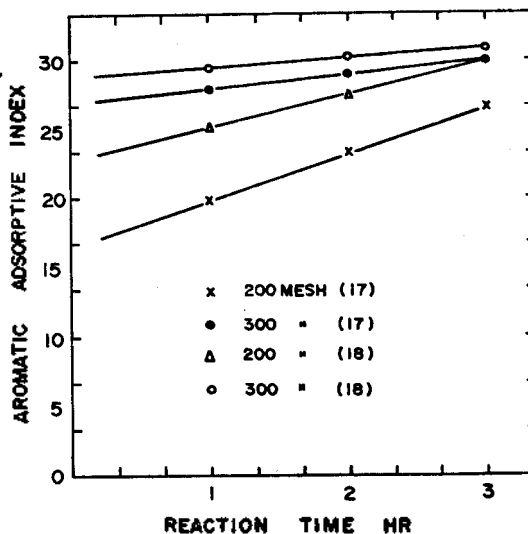


Fig.6 Variation of reaction time due to the difference of the particle size

3-6. 活性白土의 水洗條件과 그 性能

試料 No.17과 No.19를 同一한 條件下에서 活性化한 다음 300cc의 물로 3回 水洗한後 澤液에 殘酸의 存在가 없음을 調査한 것과 그것을 24時間 水浸하였다가 100°C에서 Boil Washing 한 것과의 性能을 對比한 結果는 Table 7과 같다

TABLE. 7 Effect of washing Conditions of the Activated Clay to its Quality

Sample No.	Aromatic Adsorptive Index	
	Water washed Activated Clay	Boil Washed Activated Clay
17	28	28
17	29	29
19	31	31
19	31	31

3-7. 活性白土의 乾燥度와 吸着能

活性白土에 含有되어 있는 水分이 吸着能을 如何히 左右할 것인가를 調査할 目的下에 試料 No.17과 No.19를 同一한 方法으로 活性化한 다음 實驗 2-3의 方法으로 乾燥한 活性白土(A)와 이것을 100°C에서 다시 2時間 乾燥한것(B) 및 150°C에서 2時間 乾燥한것(C)과 活性白土 原試料를 大氣中에서 48時間(D) 및 96時間(E) 放置한 것들의 吸着能을 測定한 結果를 對比하여 Table 8에 나타내었다.

TABLE 8. Dryness of the Activated Clay and its efficiency

Sample No.	Aromatic Adsorptive Index				
	A	B	C	D	E
17-C	27	26	27	24	22
17-C	28	26	28	24	22
19-C	30	28	30	28	29
19-C	31	28	31	27	25

A. Original Activated Clay (Dried at 150°C for 3 hours)

- B. Dried at 100°C for 2hours
- C. Dried at 150°C for 2hours
- D. Expose at Room Temperature for 48hours
- E. Expose at Room Temperature for 96hours

3-8. 市中 活性白土와의 性能對比

이 實驗은 現在까지의 研究實驗結果에서 얻어진 活性白土와 市中裝品과의 性能을 對比함으로써 研究實驗의 評價를 加하는 同時에 活性白土의 性能을 더욱 改良하는 研究의 指針을 樹立하고자 함을 目的으로 하였다. 市中製品の 標本은

TABLE 9 Quality Comparison with the Commercial Activated Clay

	Experimen- tal No.	Refractive Index		Aromatic Adsorptive Index	Alcohol Adsorptive Index	Alcoholic specific Adsorptive Index
		Toluen + Isooctane	Ethy Alcohol + Benzene			
Commercial product	1-A	1.4175	1.4812	12	65	108
	2-B	1.4176	1.4826	13	79	121
	3-C	1.4178	1.4792	9	45	100
	4-D	1.4178	1.4742	9	5	11
	5-E	1.4178	1.4781	9	34	75
	6-F	1.4178	1.4807	9	60	133
	7-G	1.4172	1.4880	15	133	177
	8-H	1.4174	1.4882	13	135	207
Research product	1	1.4213	1.4822	26	73	56
	4	1.4217	1.4819	22	70	63
	11	1.4212	1.4798	27	49	36
	16	1.4212	1.4812	27	28	33
	17	1.4210	1.4782	29	33	22
	18	1.4211	1.4794	28	45	38
	19	1.4208	1.4800	31	51	33
	20	1.4212	1.4775	27	24	17

國產活性白土 數種과 日製活性白土를 購入하여 150°C에서 2時間 乾燥한 다음 吸着能을 測定하였으며 그 結果를 對比하여 Table 9에 나타내었다. Table 9에 記載된 實驗番號中 本 研究製品은 Table 2의 Sample 番號와 同一하다.

3-9. 活性炭混合이 活性白土의 性能에 미치는 影響

酸性白土를 活性化하여 活性白土를 製造함에 있어서 지금까지 行하여진 結果로서는 最適活性化條件下에서 製造된 活性白土일지라도 그 性能에는 限界點이 있어서 그以上 좋은 活性白土는

製造할수 없다는 事實에 비추어 本 研究에서는 종래의 活性白土의 製法을 脫皮하고 活性白土에 第三의 物質을 混合함으로써 活性白土의 性能을 改良하는 方法을 模索하였다. Fig. 8은 本 研究實驗에서 製造한 活性白土中에서도 그 性能이 가장 좋다고 생각되는 Sample No.17 및 No.19를 活性化한 活性白土에다 市販 活性炭을 混合한 다음 芳香族吸着指數를 測定하여 그 性能을 對比한 結果이다.

4. 考 察

4-1. 活性白土 原料의 成分檢討

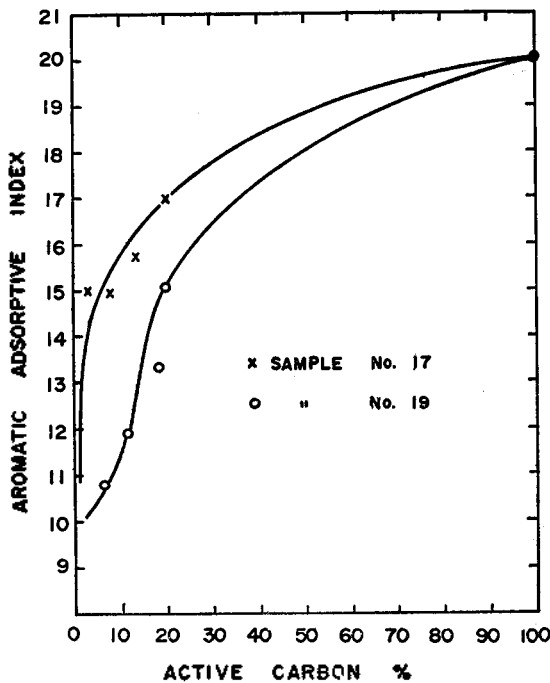


Fig.8 Comparison of adsorptive index of activated clay and carbon mixture

Table 1의 A項에서 보는 바와 같이 國産 酸性白土의 成分은 多樣性을 띠고있으며 SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 의 含量이 原土의 種類에 따라 大幅的으로 變動하고 있는 反面 原土中에는 相當量의 CaO , MgO , Na_2O 및 K_2O 成分이 混入되어 있다. 이와같은 現狀은 原土의 構成狀態가 複雜함을 말하며 이들 原土는 Montmorillonite, Bentonite 및 Zeolite 등이 相互 複雜한 組成으로 混成되어 있음을 알려주고 있다. 甘浦里地區 原土中에 含有되어 있는 Al_2O_3 의 含量은 浦項地區의 그것보다 그 量이 많다. 浦項地區 原土는 大略 두가지 部類로 나누어 볼 수 있는데 그 하나는 Al_2O_3 의 含量이 12~20%의 것과 다른 하나는 Al_2O_3 의 含量이 20~30%의 것들이다. 一方 甘浦量地區의 原土는 거의가 Al_2O_3 의 含量이 20~30%로 되어있다. 原土中에 含有되어 있는 結晶水는 特別한 境遇도 있지만 大略 10% 前後의 것이 大部分이다.

4-2. 活性白土의 成分檢討

Table 1에서 活性白土 製品中에 含有되어 있는 成分을 檢討하건데 SiO_2 以外的 거의모든 成分은

活性化와 더불어 減少되고 있음을 알수있다. 이와같은 現象은 原土中에 含有되어 있는 成分이 황산에 依하여 抽出되었음이 確實하다. 活性化에 있어서는 모든 成分中에서도 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 成分의 減少率을 調查 한다는 것은 製品의 吸着能과 關聯하여 매우 重要視 됨으로 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ 의 比를 計算하여 보았다. 한편 製品의 活性化指數는 大體的으로 實驗番號 A, B, C, D의 順序로 減少하고 있음을 알았다. 即 이와같은 現象은 作用황산의 濃度에 比例하여 減少率은 커지고 있음으로 反應條件 如何에 따라서는 活性化指數의 값을 더욱 減少시킬수 있는 것으로 믿어지며 특히 活性化指數의 減少率과 吸着能과의 關係가 如何히 變動할 것인가를 調查할 必要가 있다고 認知하였다. CaO , MgO , K_2O 및 Na_2O 成分도 活性化와 同時에 含量이 減少하고 있으나 本 分析結果 만으로서는 이들의 減少率과 吸着能과의 關係를 探索하기가 困難할 것으로 思料되었기에 이들 成分에 對하여서는 原土 및 活性白土의 構造를 더욱 詳細히 究明한 다음 再檢討 하기로 하였다.

4-3. 反應條件과 活性白土의 性能

Fig.1에서 酸의 濃度를 30%로 하였을때 生成된 活性白土의 性能이 가장 좋았으며 그 以外的 濃度에 있어서는 濃度의 減少나 增加와 더불어 性能이 若干씩 低下하는 傾向을 나타내고 있다. 그러므로 活性化에 있어서 황산의 濃度는 30%가 最適濃度이며 限界濃度 라고도 볼수있다. 酸의 添加量과 活性白土의 性能과의 關係를 調查한 Fig.2를 보면 活性白土의 性能은 原料量에 對한 處理酸의 倍數가 普遍的으로 1.5일때 좋은 結果를 보여주고 있으며 最適條件은 2.0~1.0倍 사이로 되어있다. 그러나 使用酸의 量을 많이 한다는 것은 工業的인 生産에 있어서 製造經費의 負擔을 크게하여 증으로 工業的으로는 使用酸의 倍數를 1.5倍程度에서 作業을 行함이 좋을것 같다. Fig.3을 檢討하건데 活性化時間을 2時間 以上 延長시키면 오히려 活性白土의 性能이 低下하는 傾向을 나타내고 있다. 그러므로 反應時間은 2時間 以上을 超過시킬 必要가 없다고 思料된다. Fig.4를 보면 反應溫度를 높이면 活性白土의 吸

着能은 좋아지고 있으나 反應溫度를 높힌다고 해서 吸着能이 顯著히 좋아지지 않으며 活性化溫度가 100°C를 넘으면 生成된 生性白土의 吸着能의 向上率은 緩漫한 增加狀態를 보여주고 있다. 그럼으로 反應溫度는 100°C以上으로 할 必要性은 없다고 思料된다. 그 理由는 100°C以上에서 活性化를 行 함으로서 活性白土의 性能이 大幅的으로 向上된다면 活性白土 製造工業에 있어서 作業의인 面이나 施設의인 問題等을 考慮함과 同時에 燃料費가 生産原價에 많은 負擔을 주지 않는다면 反應溫度를 높여서 優秀한 活性白土를 製造할 必要가 있을 것이나 本 研究結果로서는 그럴 必要가 없다고 思料된다. Table 6을 檢討하건데 同一한 條件下에서 酸性白土를 活性化한다면 使用酸의 種類의 變化에 따라 生成된 活性白土의 性能은 顯著한 着異가 없음을 알았다. 即 酸性白土를 황산으로 3時間 活性化한 活性白土의 性能은 同一한 條件下에서 鹽酸으로 處理한 活性白土보다 若干 劣等한 性能을 보여주고 있으나 以上과 同一한 條件下에서 황산으로 5時間 活性化한 活性白土의 性能은 오히려 鹽酸으로 3時間 處理한 그것보다 優秀하였다. 그러므로 酸性白土를 活性化함에 있어서 工業的으로는 施設의 腐蝕性이나 製造原價面을 考慮할때 當然히 황산을 使用함이 有利하다고 思料된다. Fig. 5를 檢討하건데 原料를 微細하게 粉碎 할수록 同一條件下에서 活性化한 活性白土의 性能은 若干씩 좋아지고 있으나 急激히 좋아지지는 않고 있다. 그러므로 原料를 微粉하는 作業과 微粉의 處理工程等을 考慮할때 工業的으로는 原料를 너무 微粉할 必要는 없으며 200Mesh 程度가 좋을 것으로 思料된다. 한편 Fig. 6에서 보는 바와같이 原料는 粉碎粒도가 微細할수록 反應時間은 甚히 短縮되어 짧은 時間內에 活性化가 이루어진다는 結果를 알 수 있다. 그러나 工業的인 操業에 있어서는 原料를 300Mesh로 粉碎하는것 보다는 活性化時間을 多少延長시키는 便이 有利함으로 工業的으로는 原料를 200Mesh로 粉碎하고 反應時間을 3時間으로 함이 좋다고 思料된다. Fig. 7에서 보는바와 같이 原料를 煨燒한 다음 活性化하였을때 活性白土의 性能은 改良되지 않고 若干 低調한 性能을 나타내고 있다. 이러한 事實은 實

驗 3—2의 Table 3과 Table 4의 結果와 비슷한 現象을 보여주고 있다. 그러므로 原料는 煨燒하여서는 안된다. Table 7에서 보는바와 같이 水洗의 程度가 活性白土의 吸着能을 左右하지는 않는다. Table 8을 檢討하건데 製品의 乾燥는 100°C 以上에서 2時間 以上으로 充分하지만 製品이 吸濕하면 吸着能이 低下됨으로 製造된 즉시 포장하되 Poly-Ethylene 內裝을 行 하여야 한다.

4—4. 市中活性白土와의 性能對比

Table. 9에서 보는 바와같이 本 研究實驗에서 얻어진 活性白土의 性能이 市中製品의 그것보다 芳香族吸着指數나 Alcohol比吸着指數의 값이 좋으므로 吸着能이 優秀하다는 事實을 알았다. 勿論 市中製品은 工業的인 方法에 依하여 生産된 것이었기 때문에 嚴格한 條件下에 細密한 實驗結果로서 製造된 本 研究製品에 比하여 性能에 差異가 齊來 되었으나 工業的인 生産에 있어서도 作業條件과 生産管理를 嚴格히 한다면 좋은 製品을 만들수 있을 것으로 期待된다.

4—5. 活性炭混合이 活性白土의 性能에 미치는 影響

Fig. 8을 檢討하건데 Sample No. 17을 活性化한 活性白土 만의 芳香族吸着指數의 값은 10인데 이 活性白土에다 活性炭을 5, 10, 15, 20%式 各 配合한 다음 芳香族吸着指數를 測定한 結果는 吸着能이 活性炭의 配合比率의 增加에 따라 급격히 增加 하고 있다. 즉 活性白土 80에다 活性炭 20을 配合한 物質의 吸着能은 아무것도 석지 않은 活性白土의 값에 比하여 約 1.5倍의 값을 示顯하고 있어 結果的으로 活性白土에다 活性炭을 20%만 混合하면 그 性能을 1.5倍로 改良할수 있다는 事實을 알았다. 그러나 活性炭만 의 吸着能을 測定한 結果는 芳香族吸着指數의 값이 20 임으로 本 研究實驗結果를 調査分析 하건데 活性白土에다 活性炭을 20%以上 配合할 必要는 없다는 結論에 歸着한다.

5. 結 論

本 研究實驗은 體系있는 研究 計劃下에 相互

關聯性있는 綜合的인 研究實驗을 통하여 活性白土製造에 關한 보다 合理的이고 能率的인 生産方案을 樹立하고자 試圖하였다. 研究의 內容은 活性白土製造用 原料로서 國産酸性白土, Kaoline, Bentonite 등을 收集하여 原料의 成分分析을 行한 다음 活性化條件 으로서 酸의 種類, 酸의 濃度 酸의 添加量, 反應時間, 活性化指數, 原料의 濃度 및 反應溫度 등을 調査하여 가장 좋은 活性化條件을 摸索하는 同時에 製造된 製品의 後 處理問題로서 水洗, 乾燥 및 包裝問題 등을 檢討함과 아울러 活性白土 製造原料의 選定 및 原料의 煨燒에 關한 問題等에 對하여 細密한 調査와 實驗을 行 하였든마 그 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 活性白土의 製造原料로서는 酸性白土 以外의 Kaoline이나 Bentonite는 使用對象이 못된다.
2. 酸性白土를 活性化하는데 使用할 酸은 황산이 좋다.
3. 酸性白土를 活性化하는 황산의 濃度는 30% 溶液을 使用하였을때 가장 좋은 活性化의 目的을 達成할 수 있다.
4. 活性化할때 使用하는 酸의 量은 原料의 重量에 對하여 1.5배의 황산을 使用함이 工業的으로는 가장 좋을 것이다.
5. 活性化 反應時間은 最適 活性化條件下에서 2時間이면 足하다.
6. 活性化 反應溫度는 100°C以上을 넘길 必要가 없다.
7. 活性化할 酸性白土 原料는 200Mesh 程度로 粉碎하여 使用함이 좋다.

8. 酸性白土 原料는 活性化 前에 煨燒할 必要가 없다.

9. 製造된 活性白土는 洗液에 殘酸이 없는 것을 確認할 程度로 水洗함이 좋다.

REFERENCE

1. Kuhei Kobayashi; *Kogyo Kagaku Zasshi*, **30**, 431(1930)
2. Naohito Kameyoma, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **33**, 69-74(1933)
3. Kuhei Kobayashi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **37**, 414-417(1947)
4. Yoshiro Morita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 081-984(1960)
5. Yujiro Sugawara, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, No. 6, 1130(1966)
6. Yujiro Sugawara, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, No. 1, 214(1966)
7. Tsutomu Kuwada, Fumio Mastubara, and Yujiro Sugawara. *Japan*. 176621, Aug. 31, (1948)
8. S.S. Joshi, Y. Venkatesham, D.S. Datae, and S.A. Saletore, Regional Research Lab, Hyderabad, India, *Research & Ind. (New-Dehli)* **6**, 435-9(1961)
9. R.D. Heyding, R. Ironside, A.R. Norris, and R.Y. Prysiazniuk, *Can.J.Chem.* **38**, 1003-16 (1960)