

活性白土에 관한 研究(제 II 報)
酸性白土의 構造 推定에 關하여

檀國大學校 工科學

孫仙官 · 高明元

(1970. 7. 22 접수)

Activated Clay Manufacturing Studies(II)
Studies on the Estimation of Acid Clay Structure

by

Sun kwan Son · Myoung Won Ko

Engineering College, Dan Kook University

(Received July. 22, 1970)

ABSTRACT

Composition of Acid clay, the raw material for activated clay manufacturing, was investigated to develop useful data in deciding activation condition.

Speculations on components and structure of activated clay were also made in order to see how included components of raw materials change during activation process. And a study was made on relations between structure of activated its adsorptivity.

For this research, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction analysis and calculation of adsorptive index were carried out.

1. 序 論

第一報의 實驗結果에서 活性白土 製造用 國產 原料의 成分이나 構造 및 性質이 外國產의 그것과 相違하다는 事實이 豫想되었다. K·Kobayashi^{1) 2) 3)} 및 K·Yamamoto⁴⁾는 日產 酸性白土의 物理的 및 化學的 性質에 對하여 言及 하였으며 Y·Tanaka^{5) 6)}는 酸性白土의 吸着能에 關하여 研究하였고 Y·Morita⁷⁾는 酸性白土와 活性白土의 構造를 밝혔으며 N·Kameyama⁸⁾는 酸性白土의 X-Ray 分析을 行한바 있으나 이들은 모두 外國

產原料나 製品에 對한 研究에 지나지 않았으므로 本 研究에서는 國產原料 및 製品의 成分 構成 狀態를 調査하고 그 結果에서 原料의 構造를 推定함으로써 活性化의 條件을 決定하는 한편 나아가서는 活性化된 活性白土 製品의 成分과 그 構造도 推定하여 原料中에 含有되어 있는 成分이 活性化時에 如何한 變化를 일으키느냐를 調査하고 아울러 活性白土의 構造가 吸着能과 어떠한 關係를 가지고 있는가를 同時에 調査하고자 原料에 對한 加熱減量實驗, X-Ray 廻折分析, 및 活性化指數等을 調査하여 考察을 加하였다.

2. 實 驗

本 研究實驗에 使用한 原料 試藥 實驗裝置 및 實驗方法等의 大部分은 前報의 그것과 같으며 그 外의 것은 다음과 같다.

2-1 加熱減量實驗

活性白土 製造原料로써 適合하다고 思料되는 酸性白土에 對한 原土의 構造를 檢討하기 爲한 手段의 하나로써 行한 加熱減量實驗은 Sample No. 4, 11, 16(第一報)의 原土를 130°C에서 3時間 乾燥한後 Desicator內에서 24時間 放置한 試料 20gr을 길이 20cm, 폭 20cm, 높이 20cm로 된 電氣爐에 넣고 實驗溫度까지 各各 昇한 다음 所定 溫度에서 2時間 直接 加熱한 後 그 減量을 測定하여 構造決定의 資料로 삼았다.

2-2 X-線 廻折分析實驗

國立地質 調査所 X-Ray分析 實驗室에 設備된 Norelco X-Ray Spectro graph로 實驗을 行하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1 酸性白土의 加熱減量實驗結果에 對한 考察

實驗方法 2-1에 따라 Sample No. 4, 11, 16

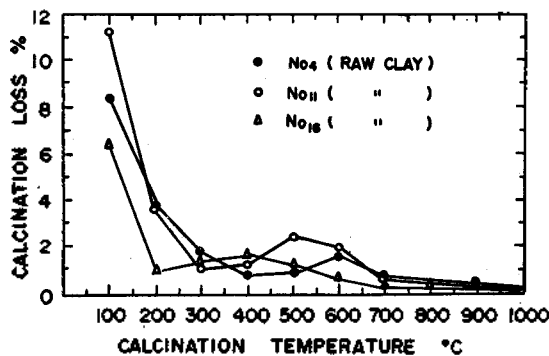


Fig.1 Result of Thermogravimetric Analysis of the Acid Clay

(第一報)의 酸性白土에 對한 加熱減量實驗結果는 Fig.1과 같다. Fig.1을 檢討하면 Sample No. 4와 Sample No. 11의 酸性白土는 加熱減量이 거의비슷한 比率로 減少되고 있으며 No. 16은 前者들과는 다른 變化狀態를 나타내고 있다. No. 4와 No. 16은 $Al_2O_3 + Fe_2O_3 / SiO_2$ 의 比, 即 活性化指數가 0.29이고, No. 11. 은 0.58로써 後者는 前者의 約 倍의 값을 나타내고 있으며 CaO, MgO 含量에는 현격한 差異가 認定되었다. CaO+MgO의 含量은 No. 11, 16, 4의 順序로 各各 約 倍의 數值를 보여주고 있으며 $K_2O + Na_2O$ 의 값은 No. 4, 16, 11의 順序로 增加하고 있다. 原料中에 含有되어있는 物質群을 考慮한다면 첫째 Zeolite는 $Na_2Al_2Si_2O_{10} \cdot 2H_2O$ 의 分子式을 갖은 것으로서 酸에 可溶性인 物質이고, 둘째 酸性白土는 SiO_2 對 Al_2O_3 의 比가 6~8로서 이들이 鑛石中에 含有되어있는 量은 68.87 : 16.65 程度로 되어있다. 셋째 Bentonite는 주로 SiO_2 와 Al_2O_3 로 構成되어 있으며, SiO_2 對 Al_2O_3 의 比가 4~6이며, 平均 5.9程度이다 一般적으로 Montmorillonite로 表示되는 物質群은 $(Al_{5/3}Mg_{1/3})Si_4O_{20}(OH)_2 \cdot W_{1/3} \cdot mH_2O$ 로 되어 있으며 SiO_2 對 Al_2O_3 의 含量은 大略 63.42% 對 19.44%이고 이 外에 Fe_2O_3 6.15% 程度를 含有하는 化合物이라고 볼수있다. 이러한 見地에서 볼때 No. 4는 Montmorillonite에 가까운 物質이나 若干의 Zeolite를 包含하고 있으며, 200°C에서 3.65%의 結晶水가 飛散한다는 것은 Montmorillonite中의 mH_2O 의 大部分과 Zeolite中의 XH_2O 의 全部가 離脫하는 것으로 推定된다. No. 4를 活性化한 活性白土의 分析結果, 即 Table. 1(第一報)을 檢討한다면 酸性白土中에 含有되어있는 各個 成分은 大略 均一한 比率로 減少되고 있으며 殘存成分은 주로 SiO_2 와 Al_2O_3 로 構成되어 있다. 그러나 酸性白土中에 含有되어있는 Al_2O_3 는 그 全量을 酸으로 抽出해 낼수 없다는 事實(前報 實驗結果 參照)로 미루어 볼때 酸性白土中에 있는 이들 成分은 아마도 Kaoline의 構造와 비슷하며 Kaoline은 그 中에 含有되어있는 Al_2O_3 의 約 60% 量이 酸에 抽出되어 나온다는 事實과 對照의으로 酸性白土中의 Al_2O_3 도 이와 거의비슷한 比率로 抽出되어 나오고 있다. 特히 Al_2O_3

의 抽出率이 볼수록 이에 比例하여 性能이 向上되고 있지 않다는 事實(第一報)에 비추어 볼때 No. 4는 外國産 酸性白土와 그 構造나 性質이 別된 物質이라고 思料된다. No. 11의 酸性白土는 分析結果(第一報 Table. 1)에서 보는 바와 같이 SiO_2 에 比하여 Al_2O_3 의 含量이 많은 것은 Bentonite의 混有事實을 證明하고 있다. 한편 加熱減量實驗結果에서 $500^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 에 있어서의 加熱減량이 많은것도 Kaoline의 結晶水가 離脫하는 것과 비슷한 結果를 보여주고 있다. 그러므로 活性化로 인한 活性化指數도 0.58에서 0.31 또는 0.29로 急激히 減少되어 가다가 그 程度에서 거의 一定한 값을 維持하는 原因은 Bentonite나 Koline의 存在를 證明하는 結果의 所致라고 볼수있다. No. 4와 비슷한 構造를 갖은 原料(第一報)는 No. 1, 2, 3, 5, 6, 7, 13, 14等이며 No. 11과 비슷한 構造를 갖은 原料는 No. 21, 22, 23, 25, 8, 9, 12, 15, 17, 18, 19等이다. No. 16은 No. 4와 No. 11과의 中間의 物質로서 前者와 對照的인 性質을 가지고 있으며, 特히 이것은 $200^{\circ}C$ 에서의 加熱減량이 極히 적으며 K_2O 와 Na_2O 成分含量이 적은 것으로 미루어 볼 때 原料中에 Zeolite成分은 거의 없는것 같다. No. 16을 活性化 하였을때의 活性白土의 性能과 調査하면(第一報의 Table. 2) 이것은 活性白土製造 原料로서는 適合하나 지나친 活性化로 인한 活性化指數의 減少는 吸着能을 오히려 低下시키는 原因이 되고 있으므로 格別히 留意하여야 한다.

3-2 活性白土의 活性化指數와 性能과의 關係

活性化 實驗結果를 綜合 檢討하건데 原料中에 含有되어 있는 成分의 活性化指數의 값은 第一報의 Table. 1에서 보는바와 같이 區分하고 큰것은 0.7以上이며 적은 것은 0.26程度이다. 그러나 同一 原料에서 서로다른 몇가지 活性化條件下에서 活性化한 製品의 活性白土가 示顯하는 몇個의 吸着能數值中에서 그 값이 좋다고 思料되는 活性白土의 活性化 指數만을 골라서 對比한 結果 그 값은 大略 두가지 種類로 나누어 볼수 있다. 첫째것은 Sample No. 4의 酸性白土와 비슷한 成分을 갖인 系列의 酸性白土로서 原料의 活性化指數의 값이 0.3以下の 것들이며 둘째것은 Sam-

ple No. 17, 18, 19와 成分이 비슷한 系列의 酸性白土로서 原料酸性白土의 活性化指數의 값이 0.7程度의 것들이다. 지금 이 두 系列의 酸性白土를 活性化하였을 때에 活性白土의 活性化指數와 吸着能과의 關係를 더욱 細密히 調査하기 爲하여 Sample No. 4와 Sample No. 18의 酸性白土를 實驗 2-1(第一報)의 方法으로 調製한 原料에다 40gr의 황산을 包含하는 30%溶液으로 $105^{\circ}C$ 에서 反應時間을 變化시키면서 同一

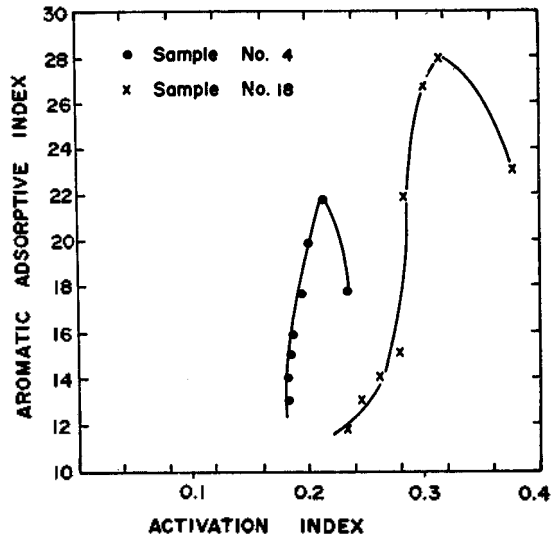


Fig.2 Relation Between Activation Index And Adsorptivity

한 條件下에서 活性化한 活性白土의 活性化指數와 吸着能과의 關係를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 檢討하건데 一般적으로 原料酸性白土中에 含有되어 있는 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 를 많이 抽出해 낸다고 해서 即 活性化指數의 값을 減少시킨다고 해서 活性白土의 性能이 좋아지는 것은 아니며 어느 한계점 以上에서는 活性化指數의 값이 減少함에 따라 吸着能이 低下되고있는 傾向을 나타내고 있다. 即 Sample No. 4와 같은 系列의 酸性白土를 活性化하였을 때의 活性白土의 性能은 活性化指數가 0.2程度일때 가장 좋은 吸着能을 나타내고 있다. 그러므로 이러한 系列의 酸性白土를 原料로 하여 活性白土를 만들 때는 活性化指數의 값이 0.2程度가 되도록함이 가장 좋을 것 같다. 한편 Sample No. 18과 같은 系列의 酸性白土를 活性化 하였을때의 活性化指數와 吸着能과의 關係는 活性白土의 活性化指數의 값

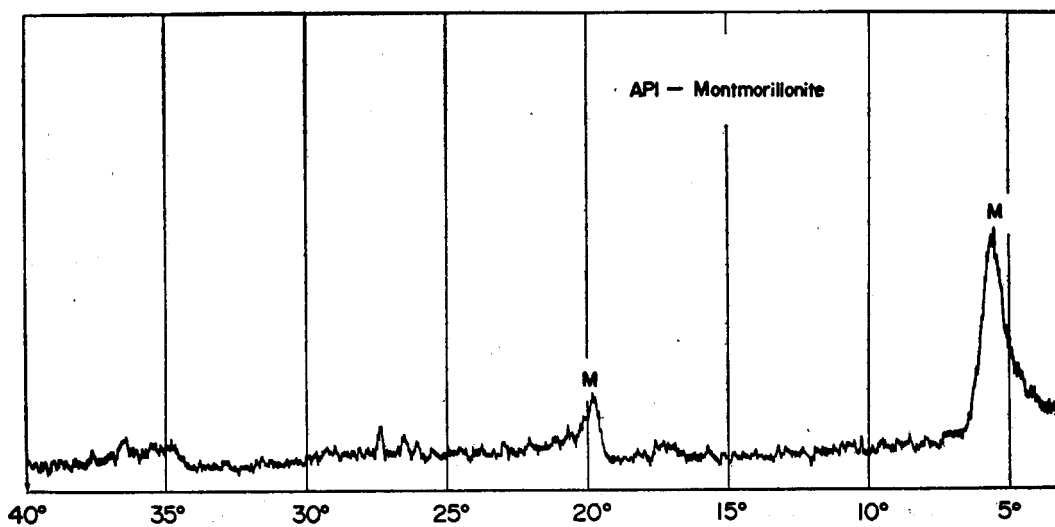


Fig. 3 X-ray Diffraction Analysis of Standard Montmorillonite.

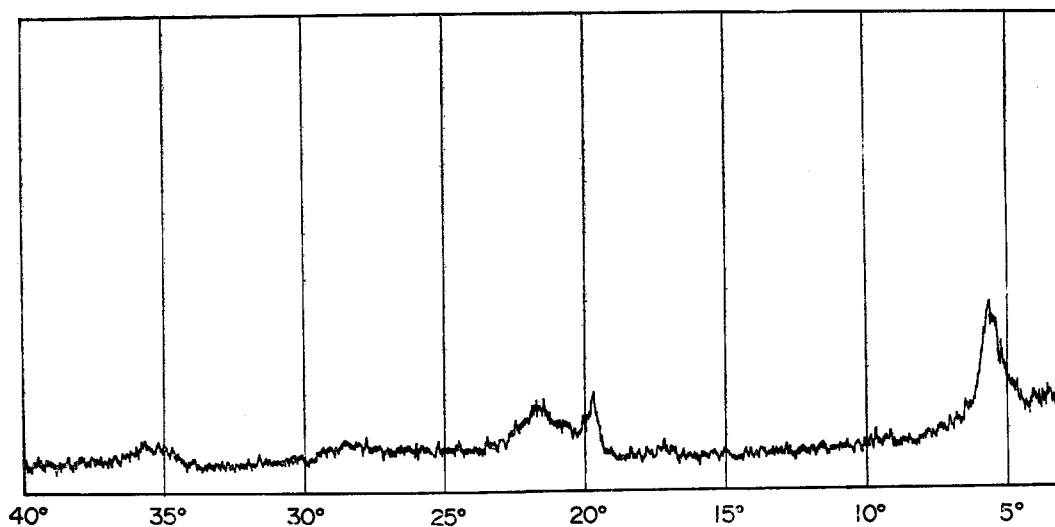


Fig. 4 X-ray Diffraction Analysis of Standard Bentonite

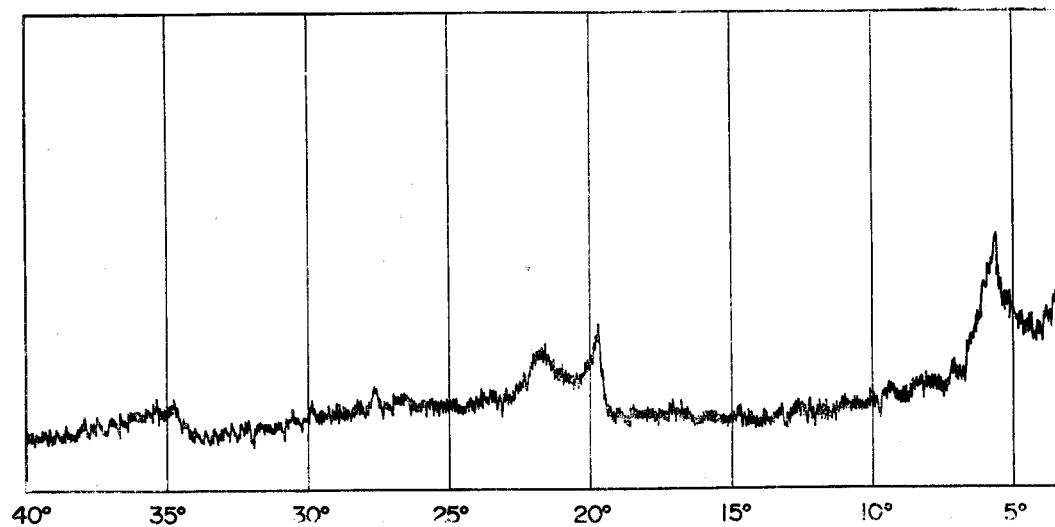


Fig. 5 X-ray Diffraction Analysis of Material Sample No. 4

이 0.3 程度일 때 가장 좋은 吸着能을 나타내고 있다. 그러므로 No. 18과 같은 系列의 酸性白土를 活性化하여 活性白土를 만들 때는 製品의 活性化指數를 0.3 程度로 調節하였을 때에 가장 優秀한 活性白土가 生産된다고 思料된다.

3-3. X-Ray Diffraction Analysis의 考察

原料 및 活性白土 製品에 對한 構造를 調査하기 爲한 또 다른 手段으로서 原料 및 活性白土를 X-線 廻折分析한 結果를 檢討하면 다음과 같다. Fig. 3은 Standard Montmorillonite에 對한 X-線 廻折分析 結果이며 Fig. 4는 Standard Bentonite에 對한 X-線 廻折分析 結果이다. 加熱減量實驗에 提供한 酸性白土原料 No. 4를 X-線廻

折分析한 結果는 Fig. 5와 같이 意外에도 Bentonite라는 것이 判明되었다. 元來 酸性白土라는 物質은 Montmorillonite에 3-1에서 論議한 바와 같은 Zeolite成分 등을 混有하고 있는 것이 常例이나 Fig. 5에 Bentonite만이 나타난 것은 原料中에 Bentonite만이 單獨적으로 遊離되어 結晶狀態로 存在하며 其他 成分은 非晶質混合物로서 存在하기 때문에 X-線 廻折試驗에 나타나지 않았으며 前報 Table 1에서 보는 바와 같이 國產酸性白土는 活性化를 甚히 進行시킬수록 即 Al_2O_3 를 더욱 많이 抽出해낼수록 活性白土의 性能, 即 吸着能이 低下하는 率이 甚하다. 그러므로 이와같은 種類의 酸性白土는 活性化指數가 0.2 程度에 그치도록 活性化해야 하며 이러한 原

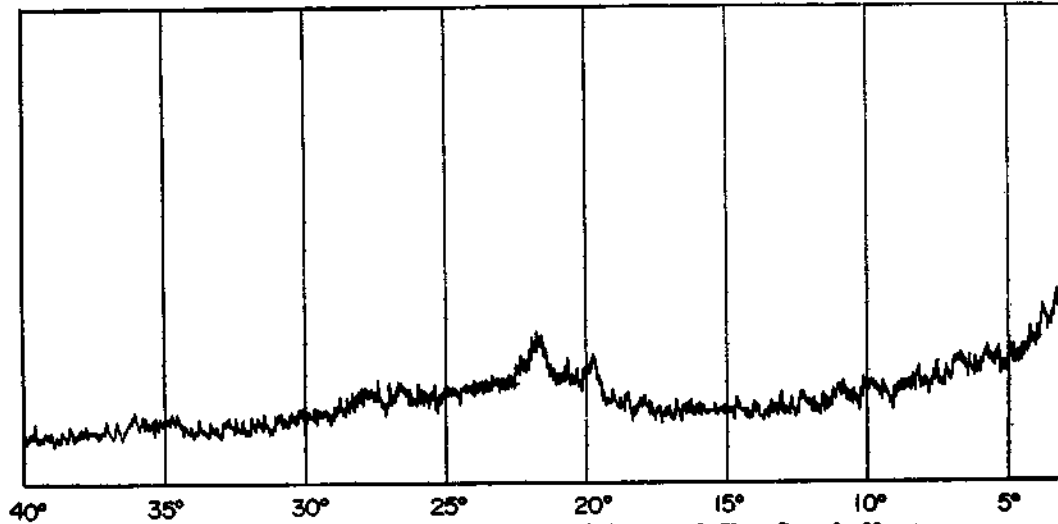


Fig. 6 X-ray Diffraction Analysis of Activated Clay Sample No. 4

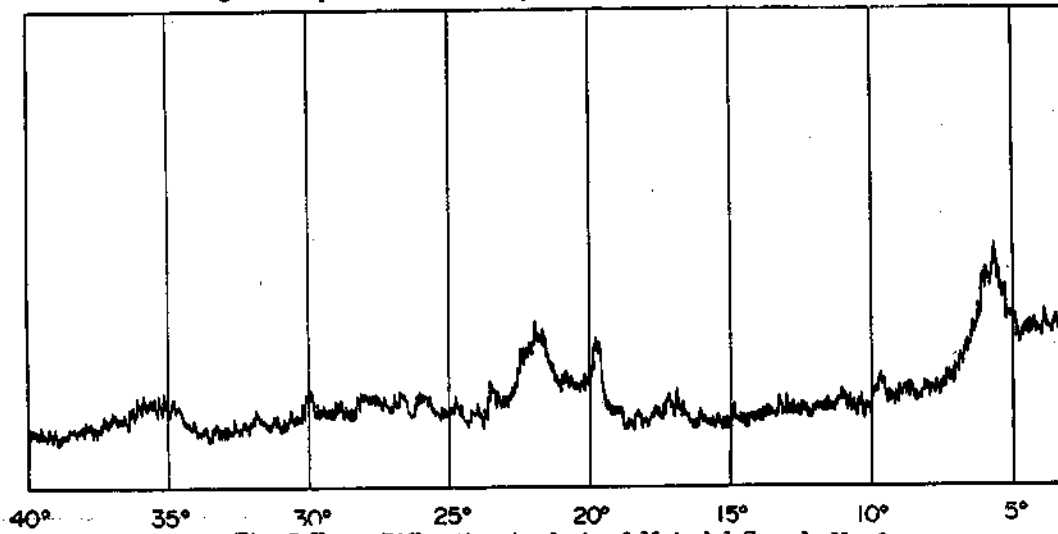


Fig. 7 X-ray Diffraction Analysis of Material Sample No. 6

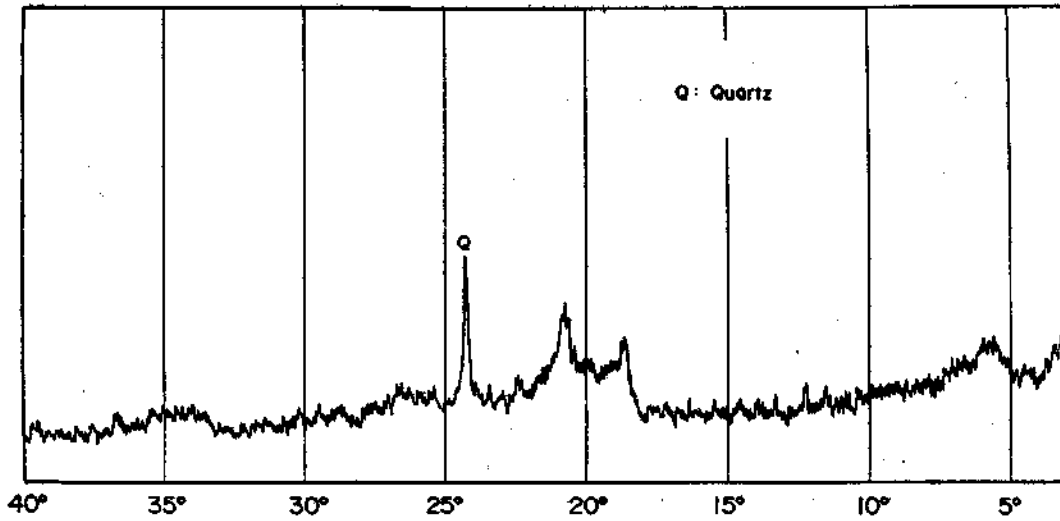


Fig. 8 X-ray Diffraction Analysis of Activated Clay Sample No. 6

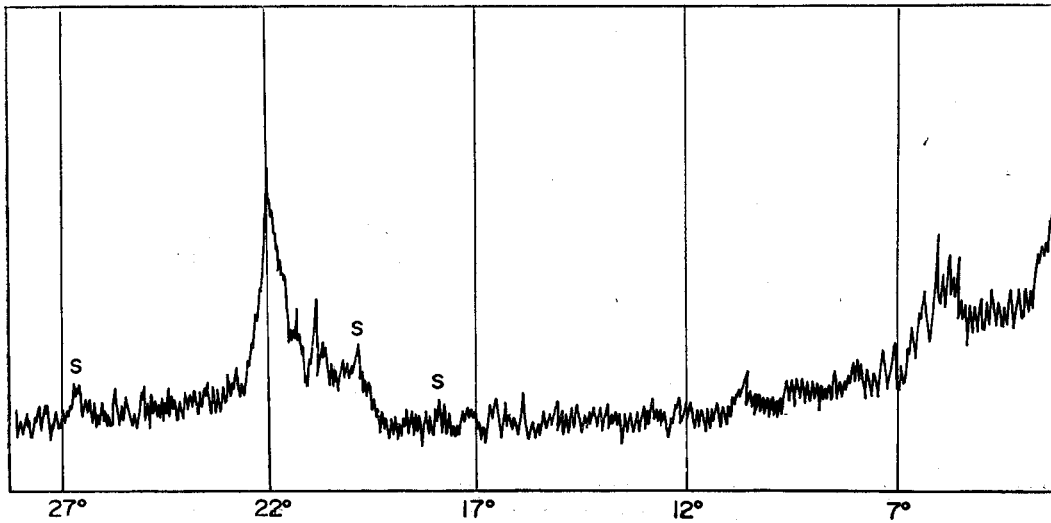


Fig. 9 X-ray Diffraction Analysis of Japanes Made Activated Clay.

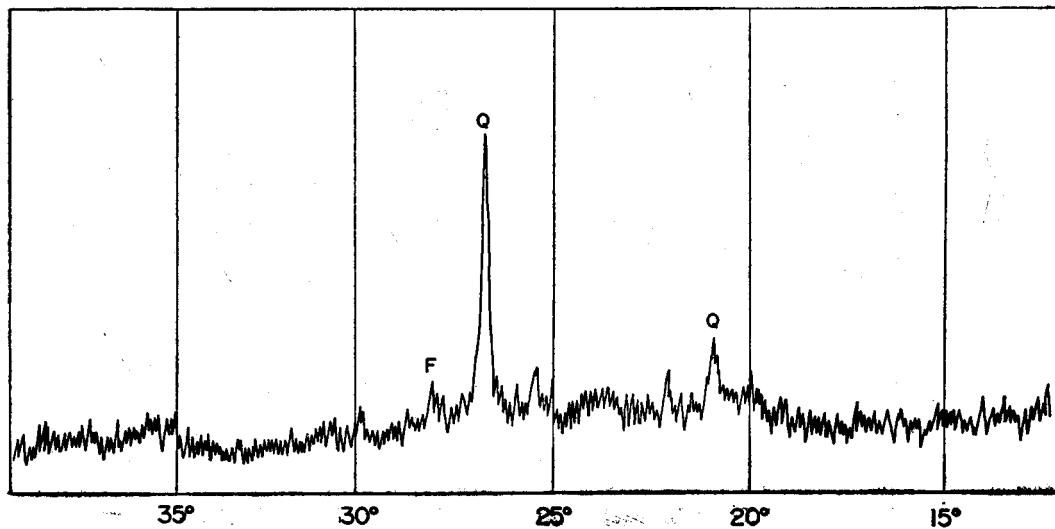


Fig. 10 X-ray Diffraction Analysis of Aactivated Clay Sample No. 17

料에서는 特別히 優秀한 性能을 가진 活性白土를 製造한다는 것은 期待하기 困難하다. Fig. 6은 Sample No. 4의 原料 50gr을 100gr의 畵산 을 含有하는 30% 溶液으로 90°C에서 3時間 活性化한 것으로서 이때 生成된 活性化指數는 0.20이나 Fig. 6의 內容은 特記 할만한 것이 없으며 이러한 事實은 前記한 事實을 뒷받침 하고 있다. Fig. 7은 Sample No. 6의 酸性白土 原料에 對한 X-線 廻折分析結果이며, Fig. 8은 同原料 20gr을 40gr의 畵산 을 包含하는 30% 溶液으로 90°C에서 3時間 活性化한 活性白土에 對한 結果이다. Fig. 7은 Bentonite와 Montmorillonite가 同時に 나타나고 있음을 보여주고 있으며 이와 같은 酸性白土를 活性化하면 Fig. 8에서 보는바

와 같이 SiO_2 가 單獨的으로 나타나는 것으로 보아 Bentonite 및 Montmorillonite에 있는 Al_2O_3 가 抽出됨에 따라 遊離 SiO_2 가 生成되는 것이라고 볼수있다. 이러한 酸性白土는 活性化를 甚히 進行시키면 遊離 SiO_2 의 量이 많아져서 活性化指數의 값이 急激히 低下되나 그렇다고 해서 特別히 優秀한 性能을 가진 製品이 生成되는 것도 아니다. Fig. 9는 日本 和光純藥株式會社에서 製造된 試藥活性白土에 對한 X-線 廻折分析結果이며, 이것과 本 實驗에서 얻어진 活性白土에서 가장 性能이 좋다고 思料되는 No. 17 및 No. 19의 活性白土에 對한 X-線 廻折分析結果를 Fig. 10과 Fig. 11로써 對比하여 보았다. 即 No. 17과 No. 19의 原料酸性白土를 活性化한 活性白土

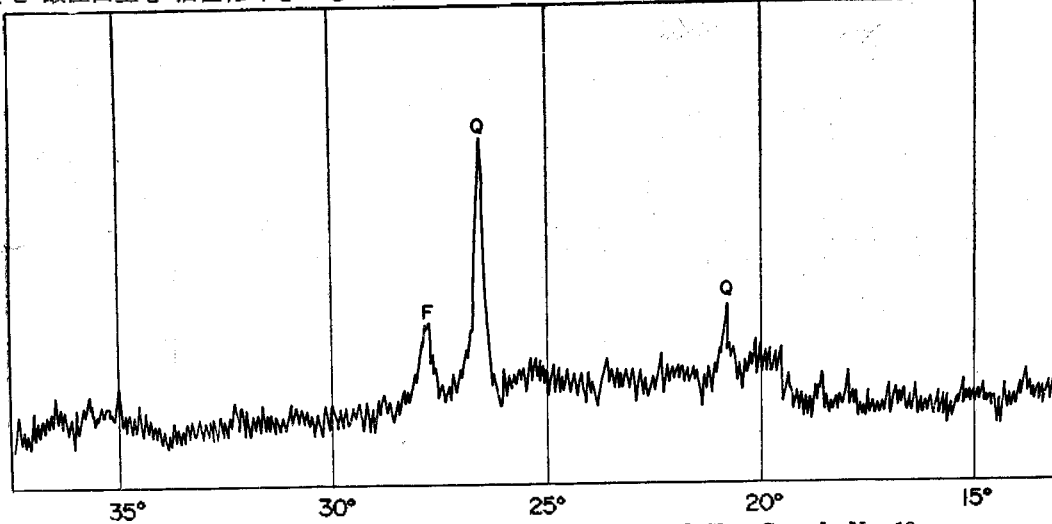


Fig. 11 X-ray Diffraction Analysis of Activated Clay Sample No. 18

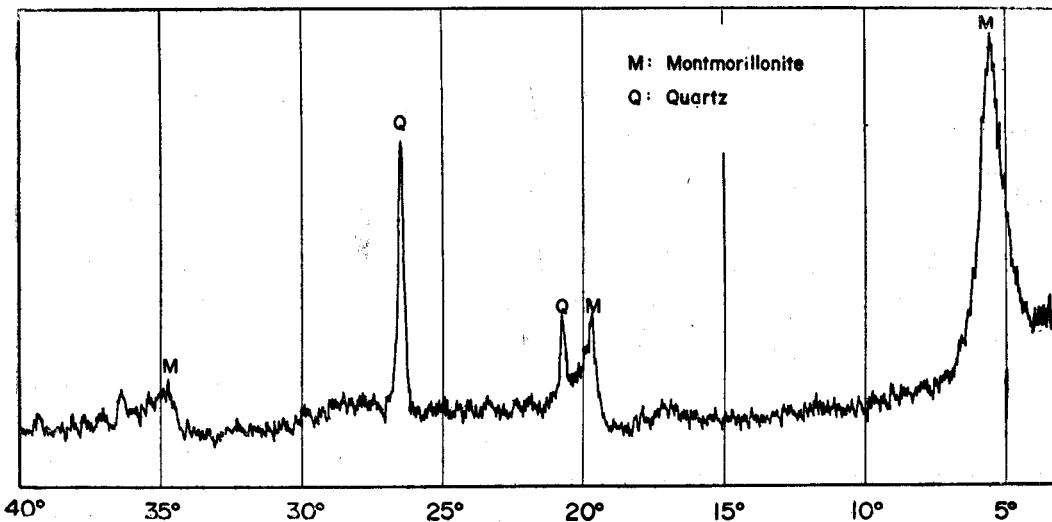


Fig. 12 X-ray Diffraction Analysis of Material Sample No. 1

가 日製活性白土와는 그 構造나 成分이 다른 점
이 많다는 事實을 볼수있다. 一般적으로 國產酸
性白土에서 製造된 活性白土中에는 遊離 SiO_2 成
분이 많으며, Montmorillonite 成分은 보이지 않
으나 日製 活性白土中에는 相當量의 Montmori-
llonite가 存在하고 있다. No. 17 및 No. 19의
原料의 成分을 Table 1(第一報)에서 調査하여
보면 그 內容이 서로 비슷하고 活性化指數는 0.
7以上으로 되어있다. 이러한 酸性白土를 活性化
하면 活性化指數는 急激히 減少된다. 即 이들 原
料 50gr을 100gr의 矽酸을 包含하는 30% 溶液으
로 90°C 에서 3時間 活性化한 活性白土의 活性化
指數의 값은 原料의 그것에 比하여 1/2以下로 내
려가고 있으며, 그대 生成된 物質의 吸着能이 가
장 優秀하다. 活性化를 더욱 甚히 시키면 活性
化指數는 그다지 減少되지도 않을뿐더러 吸着能
은 反對로 低下되고있는 現象으로 미루어 보아
서 原料酸性白土中에는 亦是 Bentonite나 Kao-
linite, Zeolite 등이 相當量 混入되어 있기 때문
에 活性化를 進行시킬때 Bentonite, Kaolinite 및

Zeolite 등의 非 Montmorillonite 系 化合物中的
 Al_2O_3 가 抽出되어 나오므로 製品中에 遊離 SiO_2
의 量이 增加함으로 吸着能의 값은 上昇될수 없
다고 思料된다. 이 事實을 더욱 具體적으로 說
명한다면 原料中에 50%의 Montmorillonite와 50
%의 Bentonite가 混入되어 있다고 하면 이러한
原料를 活性化하면 어떠한 極限活性化 條件下에
서 原料中の Montmorillonite는 限界活性化點에
到達할 것이며, 同時에 Bentonite中에 있는 Al_2
 O_3 도 抽出되어서 SiO_2 의 量은 同時에 增加될 것
이나 Bentonite에서 生成된 SiO_2 의 吸着能은 活
潑치 못하므로 結局 Montmorillonite에서 活性
化된 物質의 吸着能이 全體活性白土의 吸
着能을 表示할 것으로 思料된다.

前記한 事實을 뒷받침하기 爲한 實驗은 Sample
No. 1의 原土를 X-線 廻折分析한 結果 即 Fig.
12를 보면 國產 酸性白土中에도 Montmorillonite
成分이 相當量 混入되어 있음을 알수있다. 그러
나 同 原土를 活性化한 活性白土에 對한 X-線
廻折分析結果 即 Fig. 13을 보면 Montmorillo-

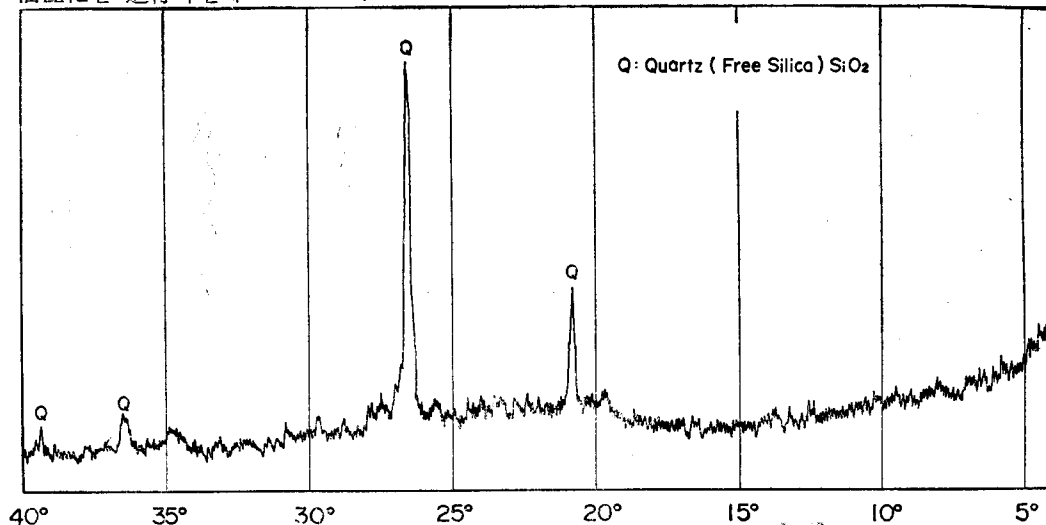


Fig. 13 X-ray Diffraction Activated Clay Sample No. 1

nite 成分이 보이지 않는다. 그 理由는 原土를
活性化할 때 Montmorillonite의 結晶이 무너
져서 非晶質인 다른 物質로 變하였기 때문이다.

3-4 活性白土 製造原料의 選定

Fig. 14는 Halloysite의 Standard이고 Fig. 15
는 Kaoline Standard의 X-線 廻折分析結果이다

Fig. 16은 實驗(第一報 4-6), Table 9(第一報)
에 表示한 市中製品 4-D의 X-線 廻折分析結果
로서 그 成分이 Hydrated Halloysite로 되어 있
으며 Fig. 17은 Table. 9(第一報)의 市中製品
7-G의 結果로서 그 成分이 Montmorillonite로
되어있다. Fig. 18은 本研究實驗에 提供한 Sam-
ple No. 12의 原土이며 Fig. 19는 同 原料를
活性化한 것에 對한 X-7線 廻折分析結果이다.

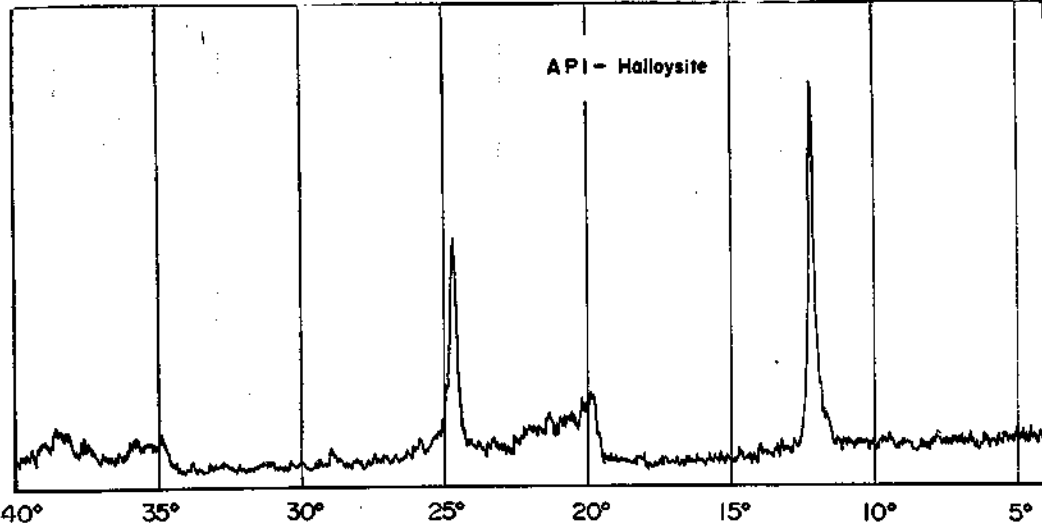


Fig. 14 X-ray Diffraction Analysis of Standard Halloysite

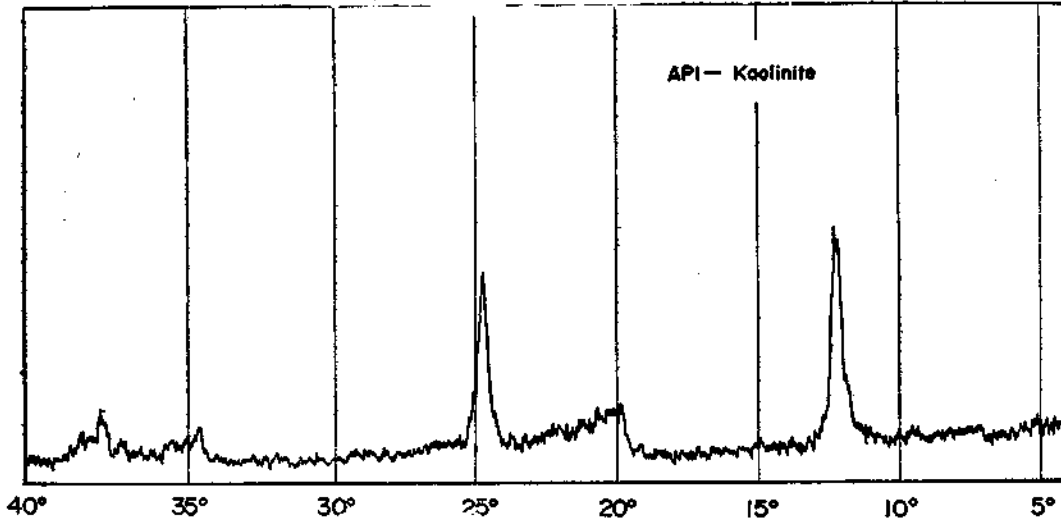


Fig. 15 X-ray Diffraction Analysis of Standard Kaolinite

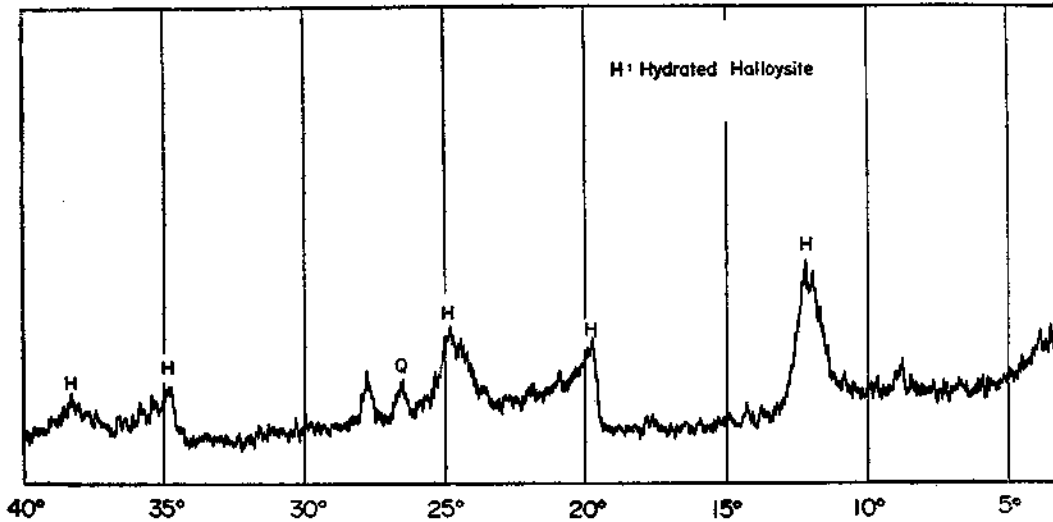


Fig. 16 X-ray Diffraction Analysis of Commercial Activated Olay4-D

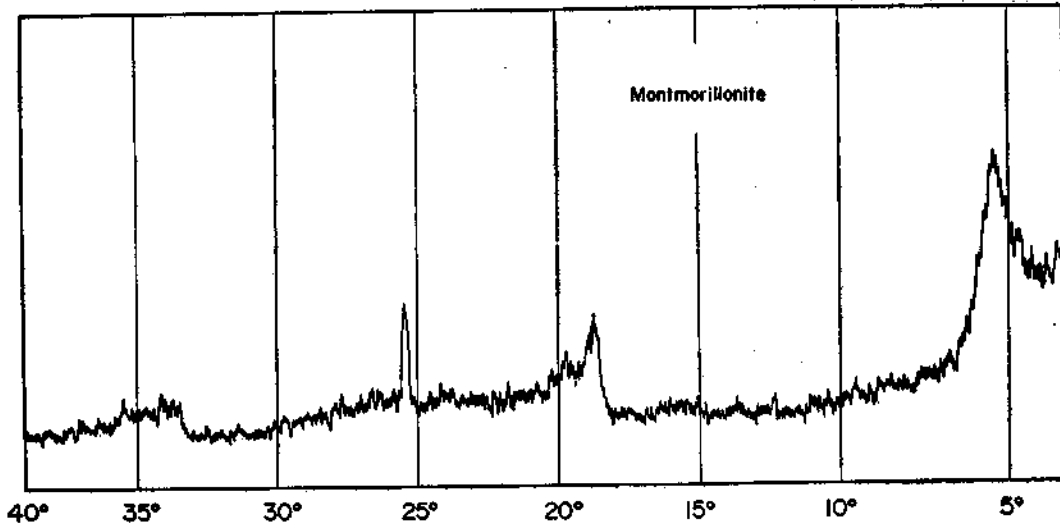


Fig. 17 X-ray Diffraction Analysis of Commercial Activated Clay 7-G

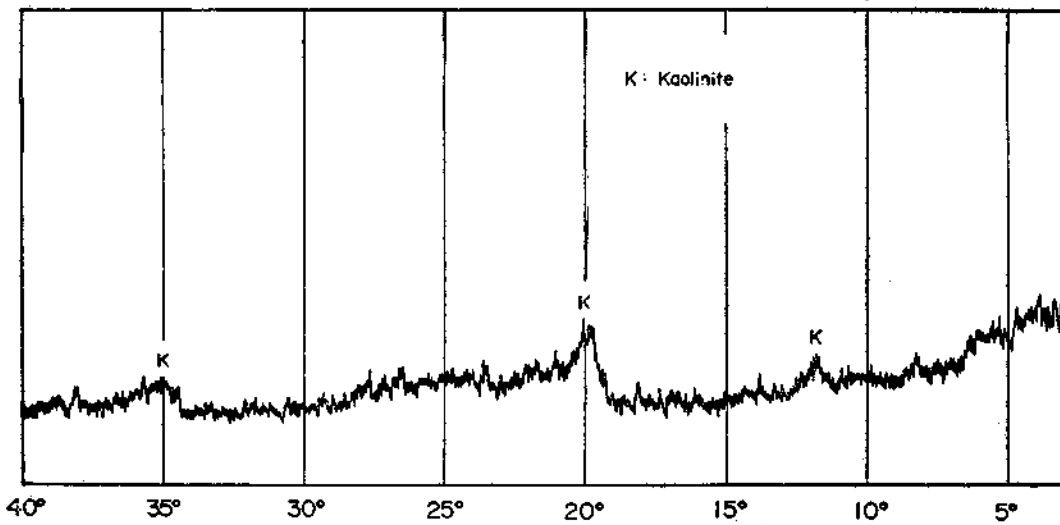


Fig. 18 X-ray Diffraction Analysis of Material Sample No. 12

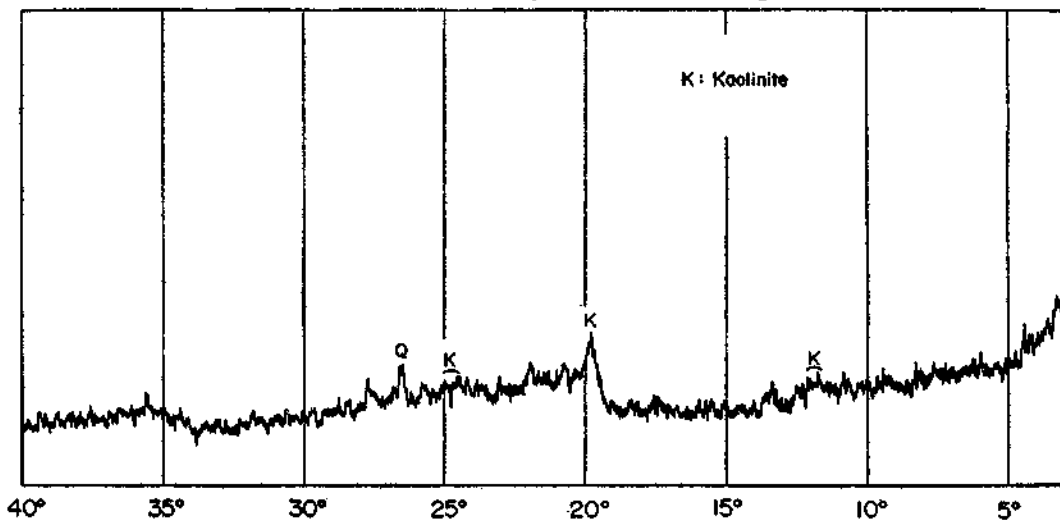


Fig. 19 X-ray Diffraction Analysis of Activated Clay Sample No. 12

7-G 및 4-D와 Sample No. 12의 原土 및 同原料를 活性化한 活性白土의 性能을 調査하여 보면 첫째 4-D의 性能은 前報 實驗 3-1의 Table 3의 Kaoline의 性能과 비슷하고 吸着能이 不良할 뿐더러 Fig. 16과 Fig. 15에서 나타낸 것과 같이 그들의 構造도 서로 비슷하다. 그러므로 4-D는 그 原料가 Kaoline이라는 것을 알았다. 둘째 7-G의 性能은 前報 Table 9에서 보는 바와 같이 그 性能이 매우 좋은 뿐더러 Fig. 17에서 보는 바와 같이 그 成分이 Montmorillonite로 되어있어 同製品의 原料는 酸性白土이었다는 事實을 알았다.

以上 事實을 綜合하건데 活性白土를 製造할 때는 原土의 選定을 慎重히 하고 選定된 原料 일지라도 一段 그 構造를 밝힌 다음에 使用하도록 해야 한다.

4. 結 論

原料 및 活性化한 活性白土의 構造를 밝힘으로서 原料選定の 指針을 잡고자 試圖한 本 研究의 結果를 綜合하면 다음과 같다.

1. 酸性白土 原料의 加熱減量實驗結果는 酸性白土의 構造가 種類別 產地別로 다르다는 事實을 알았다.
2. 活性化 作業에 있어서 製品의 活性化指數는 Alumina 含量이 比較的 적은 酸性白土에 있어서 그 값은 0.2 程度에서 그치도록 하고 Alumina 含量이 많은 酸性白土에 對해서는 그 값이 0.3 程度가 되도록 活性化할 때 가장 좋은 活性白土가 生成된다.

3. X-線 廻折分析을 行한 結果는 活性化된 活性白土의 性能은 原料中에 含有되어있는 Montmorillonite의 量에 左右되며 極限 活性化條件下에서 原料中の Montmorillonite는 限界 活性化點에 到達한다.

4. 活性白土의 製造原料는 미리 그 構造를 밝힌 다음에 Montmorillonite의 含量이 많은 原料를 選定하여 使用하도록 함이 좋다.

REFERENCE

1. Kuhei Kobayashi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **30**, 431(1930)
2. Kuhei Kobayashi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **31**, 434-438 (1931)
3. Kuhei Kobayashi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **32**, 997-1005 (1932)
4. Kengichi Yamamoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **35**, 1218 (1935)
5. Yoshio Tanaka, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **32**, 978 (1932)
6. Yoshio Tanaka, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **35**, 649 (1935)
7. Yoshiro Morita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 081-984 (1960)
8. Naohito Kameyoma, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **33**, 69-74 (1933)