

영일산 Bentonite 의 화학적 처리에 의한 흡착력 개선

김 면 섭

한양대학교 화학공학과

(1972. 5. 13 접수)

On Improvement of the Adsorption by Chemical Treatments on Yeong-II Bentonite

Myun Sup Kim

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received May 13, 1972)

요 약 영일 bentonite 를 여러 농도의 NaOH, Na₂SO₄ 또는 NaHSO₄ 용액으로 처리온도와 처리 시간을 달리하여 처리한 시료의 Methylene Blue 흡착력을 조사하였다.

NaHSO₄ 용액으로 처리했을 경우에는 Methylene Blue 흡착력이 거의 개선되지 않았다. Na₂SO₄ 용액으로 처리했을 경우에는 1 N 용액으로 100° C 에서 2 시간 처리했을 경우가 가장 좋았으며, 원시료의 3배의 흡착력을 나타내었다. 더 높은 농도와 더 높은 온도로 처리하면 Faujasite 이 생성됨을 알았다. NaOH 용액으로 처리했을 경우의 가장 좋은 처리조건은 1 N, 1 hr, 100° C 이고 원시료의 3.3 배의 흡착력을 나타내었다. 더 높은 농도와 더 높은 온도인 경우에는 hydroxysodalite 이 생성됨을 알았다.

Abstract The adsorption of Methylene Blue on Yeong-II bentonite which was treated by aqueous NaOH, Na₂SO₄ or NaHSO₄ solution respectively, varying concentrations, temperature and time, was studied.

In case of treatment with NaHSO₄ solution, slight improvement of the adsorption of Methylene Blue on bentonite was observed. With Na₂SO₄ solution, the best results obtained when bentonite was treated with 1 N of the solution for 2 hr at 100° C, and the adsorption capacity of the product was 3 times better than that of original bentonite. At the higher concentration and the higher temperature than above, faujasite was formed. With NaOH solution, the best condition was in 1N solution for 1hr at 100° C and the adsorption capacity of the product was 3.3 times better than that of original bentonite. At the higher concentration of the treating agent and at the higher temperature than above, hydroxysodalite was formed.

서 론

산성백토나 bentonite 는 다른 점토에 비하여 흡착성이 우수함으로¹ 탈색제, 촉매 등으로 많이 사용되고 있다. 석유공업이나 유지공업 방면에

서의 정제법의 진전은 더욱 흡착력, 탈색력이 강한 탈색토의 출현이 요구되어 점토의 활성화에 관한 연구²가 많이 행해져 있으며 특히 산으로 처리하면 그 성능이 향상됨이 알려져 있다³. 우리나라 산의 bentonite 등을 열처리⁴, 수비 또는 산처리^{5,6}에 의하여 흡착성을 개선한 보고는 있

다. 그러나 bentonite의 알칼리처리등에 의한 표면의 흡착성 개선에 관한 연구는 덜 되어 있다.

점토를 산성용액으로 처리하면, 칼슘, 알루미늄, 철, 가용성 실리카 등이 용출되면서 표면이 다공성으로 되므로⁷ 흡착성이 좋아진다. 그러나 처리시의 산의 농도나 산의 양에 따라 오히려 silicagel의 생성이나 silica의 결정화로 인해 표면의 성질이 달라져 흡착성이 감소하는 경우도 있다⁸. 그리하여 bentonite를 중성 또는 알칼리성 용액으로 처리 표면의 aluminosilicate 등의 일부를 용출하여 다공성으로 하면 흡착력이 개선될 것이므로 본 실험에서는 우리나라 영일산의 bentonite를 NaOH, Na₂SO₄ 등 용액으로 처리하여 Methylene Blue 흡착력을 개선하기 위한 연구를 하였다.

실 험

원시료 영일산의 갈색을 띤 bentonite를 수비, 분쇄하여 ASTM 200~270 mesh의 분말로 하여 110°C에서 1일간 건조후 사용하였다. 이것의 성분은 SiO₂ 58.9%, Al₂O₃ 21.8%, Fe₂O₃ 1.1% MgO 1.3%, CaO 1.1%, Na₂O+K₂O 0.3%, 작열감량 15.3%, 비중 2.3, 팽윤도 25cm³/g이다. Fig. 1의 DTA TGA 그림과 Fig. 12의 X-선회절 그림 등에 의하여 원시료는 대부분이 montmorillonite이며 기타 소량의 실리카 등이 함유되어 있다.

원시료의 처리 원시료 10g와 소정농도의

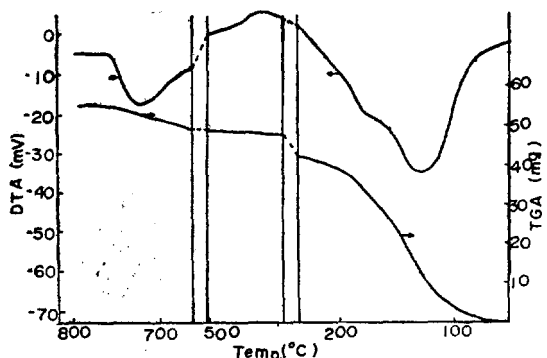


Fig. 1. DTA and TGA curve of original bentonite (326mg)

NaOH, Na₂SO₄ 또는 NaHSO₄ 용액 200ml를 500ml의 삼구플라스크에 넣고 교반기, 환류냉각기 및 온도계를 달고 heating mantle로 가열처리한 후 여과하여 잔사를 중성이 될 때까지 증류수로 세척하고 110°C에서 1시간 건조하였다.

Methylene Blue(이하 MB로 약함) 흡착실험 예비실험의 결과 5분후의 흡착은 내부 세공표면에서의 흡착이 지배적이며, 흡착이 평형에 도달할 때까지 약 20분이 요하므로 MB 흡착력 실험은 다음과 같이 행하였다. 시료 0.5g와 1ml 당 1mg의 MB를 함유하는 용액 일정량을 20ml test tube에 넣고 30분간 진동시킨 후 원심분리하여 상등액을 광전비색계로 비색 정량하였다.

실험기기와 실험조건 X-선 회절 그림은 島津 VD-1 X-선회절기로 CuK_α 3.5 KV, 15 mA, G. M. 1.3 KV, Full scale 1000 c/s, Time const. 2, Fe filter로 얻었다. DTA, TGA 그림은 島津 MTG 11 열천평으로 Heating time 10° C/min, Standard sample Al₂O₃, Chart speed 100 mm/hr, Range TGA는 100mg, DTA는 50mV로 얻었다. 비색은 Beckman spectrophotometer를 사용하여 행하였다.

시약과 분석 시약은 특급을 사용하였으며 증류수는 재증류한 것을 사용하였다. 화학분석은 KS 13120에 준했고 팽윤도는 ACC법에 준했다.

결과 와 고찰

NaHSO₄ 용액 처리 4N NaHSO₄ 용액으로 처리한 시료의 MB 흡착력의 실험결과인 Fig. 2에 의하면 NaHSO₄ 용액으로 처리했을 경우에는 MB의 흡착력이 별로 개선되지 않았다. 그리고 NaHSO₄ 용액의 농도를 달리했을 경우의 MB 흡착력을 나타낸 Fig. 2에 의하면 오히려 MB 흡착력이 1N 농도 근방에서는 감소됨을 알았다. Bentonite 류의 흡착에는 화학적 흡착이 존재하며 silicate의 음성단에 선택흡착⁹ 하므로 bentonite의 표면이 산성이 됨에 따라 열기성 염료인 MB의 흡착력이 감소되었다고 생각된다. 그러나 NaHSO₄ 용액의 농도가 증가함에 따라 MB 흡착력이 약간 증가하는 것은¹⁰ 표면의 Al 분등이 다소

용출됨에 따라 표면이 개선되기 때문이라 생각된다.

Fig. 4의 X선회절 그림을 보면 $4.48 \text{ \AA} (2\theta =$

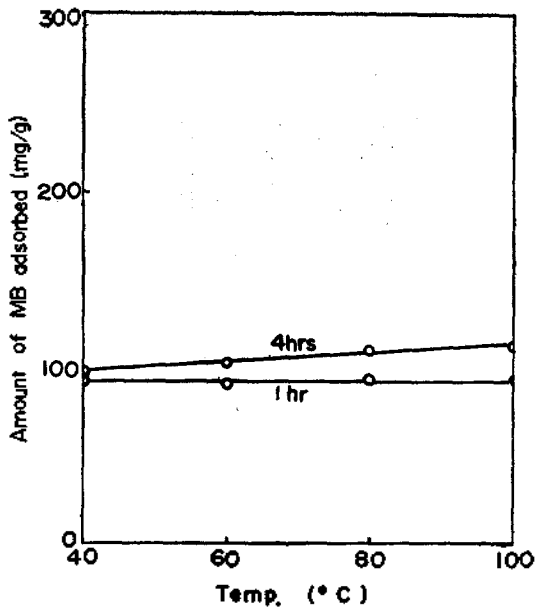


Fig. 2. Adsorption of MB with treating temp. (4N NaHSO₄ soln.)

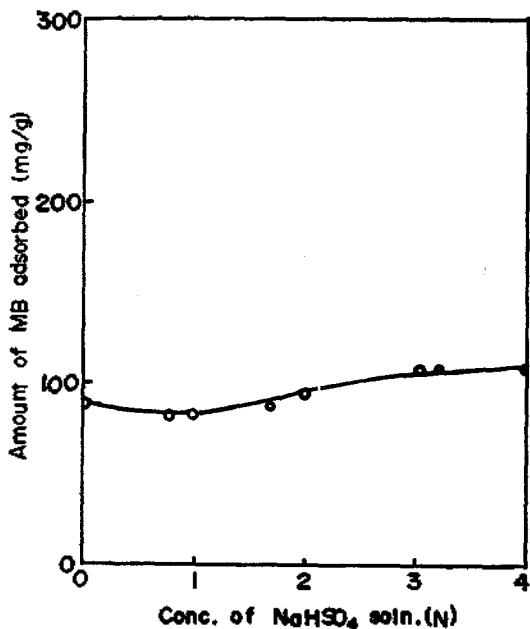


Fig. 3. Adsorption of MB with treating conc. of NaHSO₄ soln. (100° C, 4 hr)

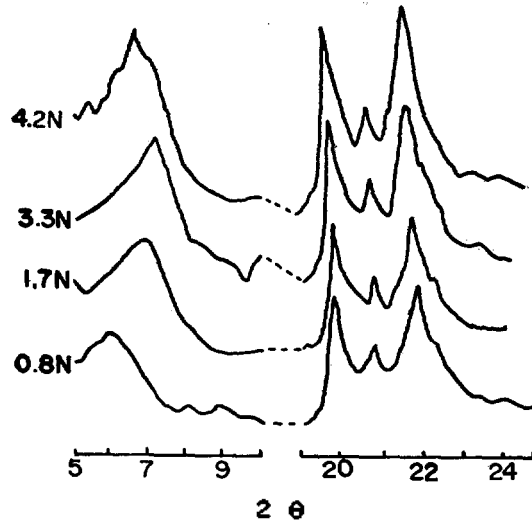


Fig. 4. X-Ray diffraction patterns of bentonite treated with NaHSO₄ soln. for 1hr at 100°C.

19.8°)와 $4.06 \text{ \AA} (2\theta = 2.19^\circ)$ 의 peak가 농도의 증가에 따라 다소 증가한 것은 표면의 가용성물질의 용출로 인한 것이라 생각된다. 001면의 peak가 $15.8 \text{ \AA} (2\theta = 5.6^\circ)$ 에서 $12.1 \text{ \AA} (2\theta = 7.3^\circ)$ 까지 NaHSO₄의 농도가 높아짐에 따라 이동한다. 이것은 montmorillonite의 층간수의 배열이 달라졌기 때문이라 생각되는데 이 현상은 산처리 또는 다른 물질의 흡착에 의해서도 나타난다^{11,12}. 이 peak는 원시료보다 강도가 약해졌고 폭이 넓어졌는데 이것도 층간수의 배열이 달라졌음을 말해준다. 4.2N의 경우는 001면의 peak 근방이 복잡하게 되어 있는데 다른 새로운 물질의 생성 과정이 아닌가 생각되나 확인하지는 못했다.

Na₂SO₄ 용액처리 40° C에서 Na₂SO₄ 용액으로 처리한 시료의 MB 흡착력의 실험 결과인 Fig. 5에 의하면 0.25 N의 처리에 의해서는 MB 흡착력이 개선되지 않으나 1 N의 경우에는 다소 증가되었다. 점토의 표면은 활성규산의 잔존원자에 의한 강력한 음성 흡착력을 가지는데, 이 표면의 일부가 aluminium, 철분 등에 의해 그 작용이 방해를 받는다. 이 음성단은 OH를 흡착하고 H⁺이 전리되므로 H⁺에 의해 덮인 새로운 표면 2중층을 이룬다. 이 표면 2중층의 수소는 이온이 Na⁺과 치환되므로 염기성 염료인 MB의 흡착력이 증가하였다고⁹ 생각된다. 100° C에서의

처리 결과인 Fig.6에 의하면 MB의 흡착력이 대단히 개선되어 1N로 2시간 처리했을 경우에는 원시료의 약 3배정도의 MB 흡착력을 나타내었다. 그림으로 표시하지 않았으나 60°C 또는 80°C로 처리했을 경우에는 MB 흡착력이 40°C와 100°C로 처리했을 경우의 사이의 값을 나타내었다. Na₂SO₄의 농도를 더 높여 6N까지 처리한 결과가 Fig.7이다. 이 때는 2N정도까지는 흡착력이 증가하나 그 이후는 흡착력이 급격히 감소한다. 그 이유를 규명하기 위해 X-선 분말회절그림을 얻었는데 Fig.8에 그 결과를 나타내었다. Na₂SO₄의 농도가 증가함에 따라 001면의 peak가 $2\theta=8^\circ$ 근방까지 옮겨지며 높기도 많이 감소되었다. 그러나 폭은 넓어졌다. 이 이유도 NaHSO₄처리의 경우와 같이 층간수로 인한 것이라 생각된다. 6N의 경우에는 3.93Å($2\theta=22.6^\circ$), 3.79Å($2\theta=23.4^\circ$)등으로 보아 faujasite형의 zeolite이 생성되었음을 알 수 있다. (X-ray powder data file [ASTM Card] 11-672), 즉, MB 흡착력이 감소하는 이유는 zeolite의 생성으로 인한 것으로 이 zeolite의 창구¹³에 큰 분자인 MB가 들어가기 어렵기 때문이라 생각된다. 그러나 montmorillonite는 판상구조이므로 층간

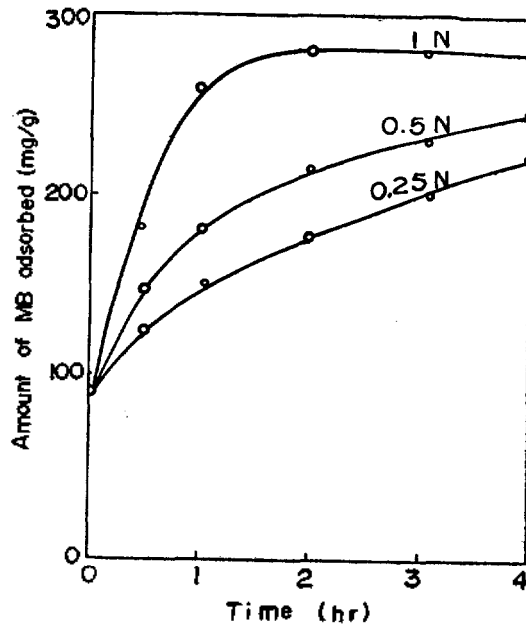


Fig. 6. Adsorption of MB with treating time(Na₂SO₄ soln. at 100° C)

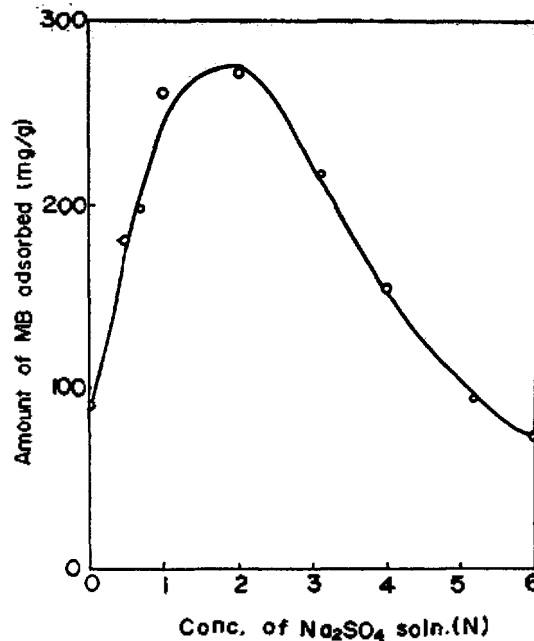


Fig. 7. Adsorption of MB with conc. of Na₂SO₄ soln. (100° C, 1hr)

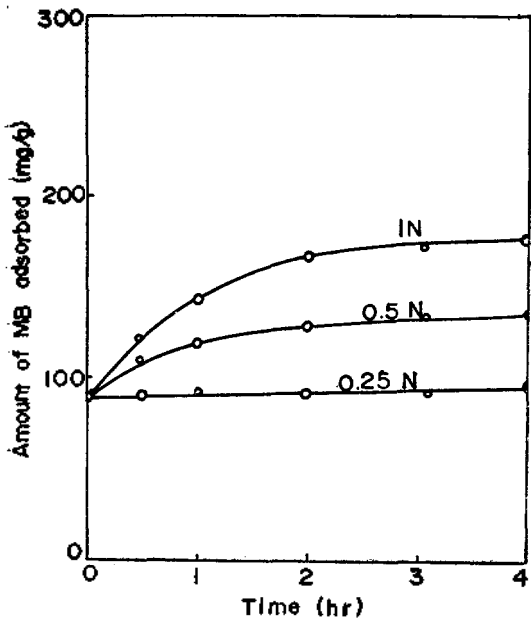


Fig. 5. Adsorption of MB with treating time(Na₂SO₄ soln. at 40° C)

으로 MB가 들어 갈 수 있으리라 생각된다. NaOH 용액처리 40° C에서 NaOH 용액으로

처리한 시료의 MB 흡착력 실험결과는 Fig.9와 같다. NaOH의 농도가 증가하고 처리시간이 길

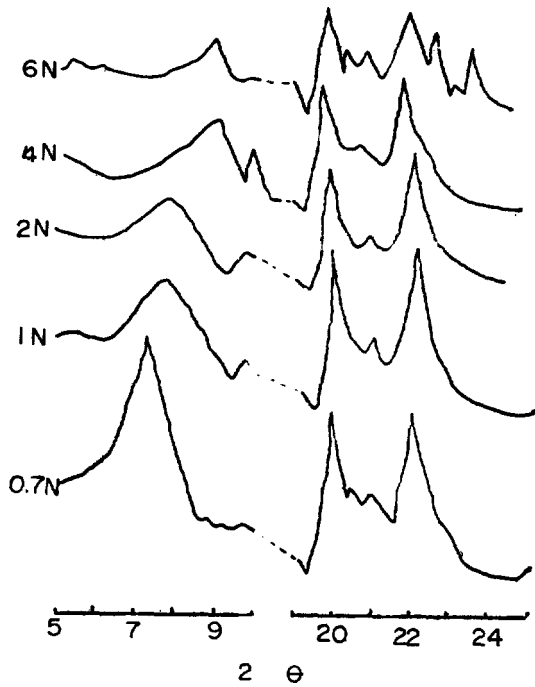


Fig. 8. X-Ray diffraction patterns of bentonite treated with Na_2SO_4 soln. for 1 hr at 100°C

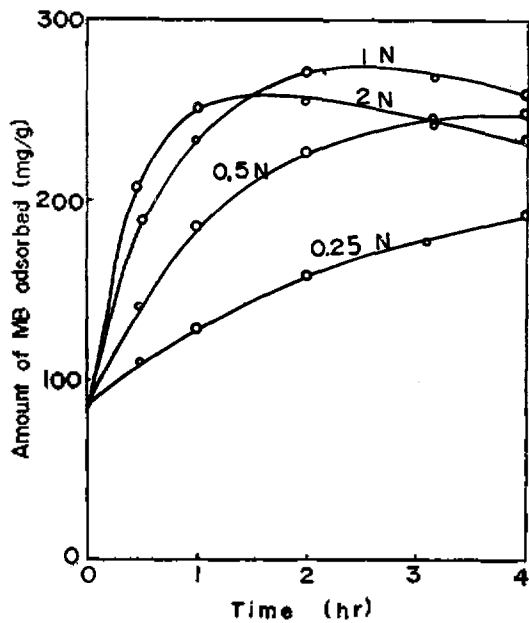


Fig. 9. Adsorption of MB with treating time (NaOH soln. at 40°C)

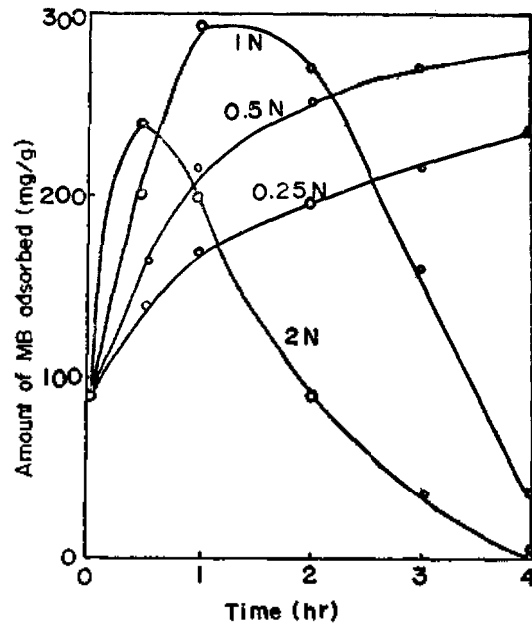


Fig. 10. Adsorption of MB with treating time (NaOH soln. at 100°C)

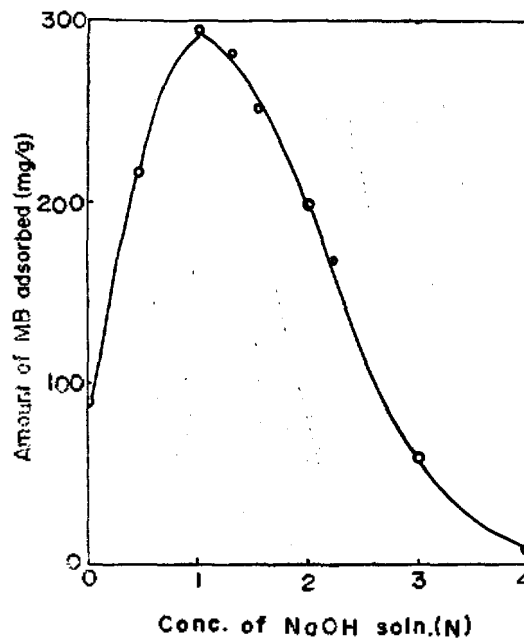


Fig. 11. Adsorption of MB with treating conc. of NaOH soln. (100°C , 1hr)

어짐에 따라 MB 흡착력이 대단히 증가된다. 그 중 1N로 처리한 것이 좋아졌으나 2N인 경우에는 오히려 MB 흡착력이 1N의 경우보다 떨어

진다. 100°C로 처리한 결과인 Fig. 10을 보면 농도와 시간의 영향을 많이 받음을 알 수 있다. 그 중 1N, 1시간, 100°C의 처리가 가장 우수하여 원시료의 약 3.3배의 MB 흡착력을 나타내었다. MB 흡착력이 증가되는 것은 점토 표면 2중층의 H⁺이 Na⁺로 치환된 이유도 있으나 더 큰 이유는 표면의 silicate나 aluminate이 용출로 인해 montmorillonite의 새로운 표면이 노출됨과 동시에 다공성이 되었기 때문이라 생각된다. 1N, 1시간, 100°C 처리후의 처리액을 정량한 결과 이와 같은 처리에 의해 시료중의 SiO₂는

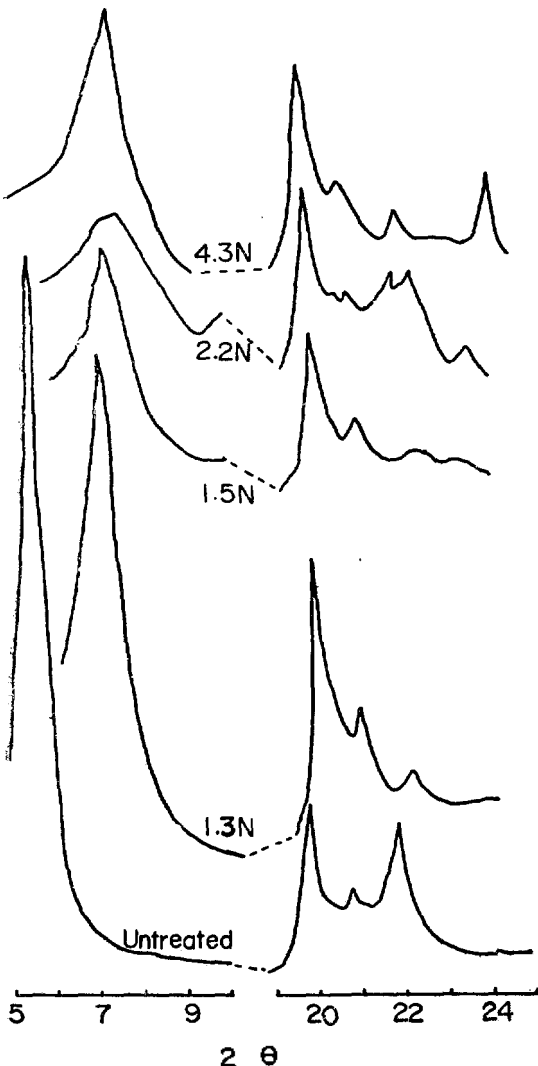


Fig. 12. X-Ray diffraction patterns of bentonite treated with NaOH soln. for 1 hr at 100°C

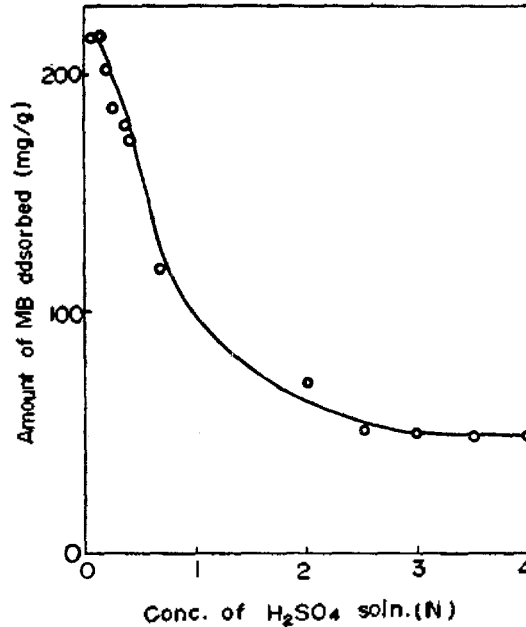


Fig. 13. Effect of conc. of H₂SO₄ soln on adsorption of MB when treating bentonite(pretreated) for 1hr at 100°C(pretreating condition of bentonite: 1N NaOH, 1hr, 100°C)

1.6%, Al₂O₃는 6.5% 용출됨을 알았다. Fig. 11을 보면 농도가 높아지면 MB 흡착력이 급히 감소함을 알 수 있다. X-선 회절그림 Fig. 12에 의하면 001면은 15.8 Å에서 12 Å으로 이동하였고 강도가 약해졌고 폭이 넓어졌다. 이 현상은 NaHSO₄ 처리 Na₂SO₄ 처리의 경우와 같다. 110과 020면인 4.48 Å의 peak는 별 변화가 없었으나 4.06 Å peak는 급히 감소하였다. 이것은 Al의 용출로 인한 것이라 생각된다. NaOH의 농도가 증가하면 MB 흡착력이 감소하는 것은 hydroxysodalite의 새로운 결정이 생기기 때문이라 생각된다. X-선 회절그림에서 4.3N NaOH 용액으로 처리한 경우에 3.63 Å(2θ=24.5°)과 그림에는 표시하지 않았으나 6.28 Å(2θ=14.3°), 2.56 Å(2θ=34.7°)등으로 보아 hydroxysodalite이 생성됨을 알 수 있었다(X-Ray powder data file [ASTM Card] No. 11-401)

H₂SO₄ 용액처리 효과 1N NaOH로 1시간 100°C에서 처리한 시료를 여과, 수세, 건조 후 여러농도의 H₂SO₄ 용액으로 다시 100°C에서 1시간 처리후, 전과같이 여과, 수세, 건조한 시

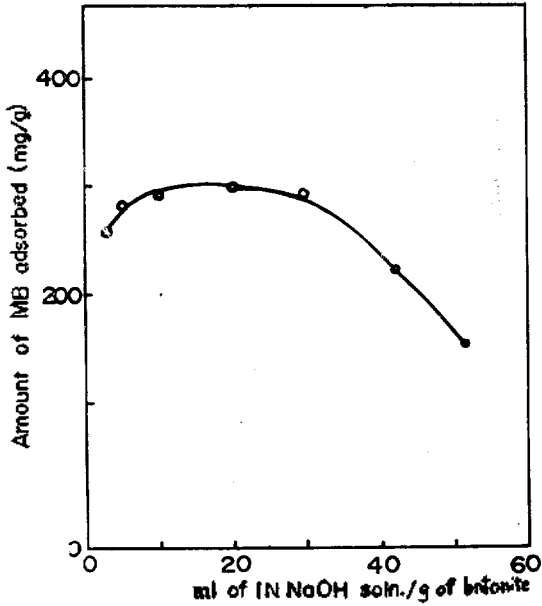


Fig. 14. Effect of amount of 1N NaOH soln. on adsorption of MB when treating bentonite for 1hr at 100° C

료에 대한 MB 흡착력을 조사한 결과는 Fig. 13과 같다. 이 그림에 의하면 H₂SO₄ 용액으로 처리하면 MB 흡착력이 급격히 감소하여 결국 원시료보다 흡착력이 떨어진다. 이와 같은 것은 치환되었던 Na⁺이 다시 H⁺로 치환됨과 동시에 다공성이던 표면이 농한 H₂SO₄ 용액으로의 처리에 의해 파괴되기 때문이라 생각된다.

NaOH 용액의 양의 효과 1N NaOH 용액과 처리할 시료의 양을 변화시켜 100° C에서 1시간 처리한 것의 MB 흡착력을 조사한 결과는 Fig. 14와 같다. 이 실험에 의하면 MB 흡착력 개선을 위해서는 시료의 양에 대한 1N NaOH의 양의 비가 10~30 ml/g 부근이 가장 좋았다. 이 비가 크면 MB의 흡착력이 감소될은 높은 농도로 처리한 MB 흡착력이 감소되는 이유와 같으리라 생각된다.

결 론

우리나라 영일산의 bentonite을 NaOH, Na₂SO₄ 또는 NaHSO₄ 용액으로 농도, 처리시간, 처리온도를 달리하면서 처리한 시료의 MB 흡착력을 조

사한 결과 최고 원시료의 약 3.3배에 해당하는 흡착력의 개선을 볼 수 있었다.

NaHSO₄ 용액으로 처리했을 경우에는 MB 흡착력이 개선되지 않았으며 1N NaHSO₄ 용액으로 1시간, 100° C에서 처리한 시료의 MB 흡착력이 원시료보다 적어지는 것은 시료 표면이 산성으로 되었으므로 염기성 염료인 MB의 흡착력이 감소되는 것이라 생각된다.

Na₂SO₄ 용액으로 처리했을 경우에는 시료 표면의 H⁺이 Na⁺로 치환되고 또한 표면의 aluminate 등의 용출로 표면이 다공성이 되므로 MB 흡착력이 많이 개선되어 최고 원시료의 3배의 흡착력을 나타내었다.

NaOH 용액으로 처리했을 경우에도 Na⁺의 치환과 silicate, aluminate 등의 용출로 표면이 다공성으로 변하고 새로운 montmorillonite 표면의 노출로 MB 흡착력이 최고 원시료의 3.3배의 개선을 보았다.

Na₂SO₄ 용액의 농도가 높으면 Faujasite 형 zeolite 이 생성되며, NaOH 용액의 농도가 높으면 hydroxysodalite 이 생성됨을 알았다. 이와같은 것의 생성은 MB의 분자가 크므로 결정내부로의 침투가 어려워 오히려 MB의 흡착력이 감소함을 알았다.

흡착력의 개선을 위해서는 산으로의 처리로는 MB이 염기성 염료이므로 역효과를 나타냄을 알았다.

Alkali 나 중성용액으로 처리시의 시료의 양에 대한 용액의 양의 비가 MB 흡착력에 영향이 큼을 알았다.

감 사

이 연구를 수행함에 있어 충고, 편달하여 주신 한양대학교 공과대학 안 동혁 박사님께 진심으로 감사드립니다.

인 용 문 헌

1) 小林久平, 山本研一, 日工化, 37, 414 (1934).
 2) B. Salzelmen, Ind. Eng. Chem., 1931, 800(1931).

- 3) G. A. Mills, J. Holmes and E. B. Cornelius, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 1170 (1950).
- 4) 韓寬燮, 朴洪球, *본지*, **6**, 158(1962).
- 5) 金丙都, 張仁鏞, *화학공학*, **4**, 113 (1966).
- 6) 孫仙官, 梁在乾, *본지*, **14**, 297 (1970).
- 7) 菅原勇次郎, 後藤邦男, 白崎高保, *日工化*, **69**, 1130 (1966).
- 8) 森田義郎, *日工化*, **60**, 982 (1957).
- 9) 田中芳雄, 桑田勉, *日工化*, **35**, 649 (1932).
- 10) G. A. Mills, J. Holmes and E. B. Cornelius, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 1170 (1950).
- 11) 橋爪一生, *日工化*, **70**, 17 (1967).
- 12) 吉田募, 荒川正, 木渡英二, *日工化*, **35**, 649(1932).
- 13) L. Broussard and D. P. Shoemaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1041 (1960).
- 14) 高橋浩, 西村陽一, *日工化*, **88**, 528 (1967).