

## 하동고령토의 Sodium Hydroxide 용액 처리에 의한 결정의 변화

권 이 열\* · 김 면 섭

한양대학교 화학공학과

(1972. 5. 13 접수)

### On Crystallization of Hadong Kaolin Treated with Aqueous Sodium Hydroxide Solution

Ei Yol Kwon\* and Myun Sup Kim

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received May 13, 1972)

요약 하동 kaolin 을 NaOH 용액으로 처리하여 그의 결정성을 X-선 분말회절법으로 조사하였다. 각 결정 생성의 최적 처리조건은 다음과 같다.

결정	농도	온도	처리시간
Halloysite	1~4 N NaOH	60° C	0.5~4 hr
Sodium A zeolite	0.5~2 N NaOH	80~100° C	6~20 hr
Hydroxysodalite	>4 N NaOH	80~100° C	>4hr

Sodium A zeolite 결정 생성을 위해 적당한 Na<sub>2</sub>O 대 SiO<sub>2</sub> 의 비는 0.5~1.5 이다. 생성된 Sodium A zeolite 의 25° C, 0.2 N CaCl<sub>2</sub> 용액에서의 Ca<sup>++</sup> ion 교환능은 이론값의 65 %였다.

**Abstract** Hadong-Kaolin was treated with aqueous sodium hydroxide solution. The crystalline structure was studied by X-ray powder diffraction method.

The optimum conditions for various crystal formation were as follows:

Crystal	Concentration	Temp.	Treating time
Halloysite	1~4 N NaOH	60° C	0.5~4 hr
Sodium A zeolite	0.5~2 N NaOH	80~100° C	6~20 hr
Hydroxysodalite	>4 N NaOH	80~100° C	>4 hr

The ratio of Na<sub>2</sub>O to SiO<sub>2</sub> for crystallizing sodium A zeolite was 0.5—1.5.

The Ca<sup>++</sup> ion exchange capacity of produced sodium A zeolite for 0.2 N CaCl<sub>2</sub> solution at 25° C was amounted to 65 % of theoretical value.

\* 한양대학교 교양학부

## 서 론

점토류를 sodium hydroxide 용액으로 처리하면 zeolite 류나<sup>1</sup> hydroxysodalite 등의<sup>2</sup> 결정이 생성됨이 알려져 있다. 이중 zeolite는 천연으로도 산출되는데 천연 zeolite는 ion 교환능, 흡착능<sup>3</sup> 등이 다른 천연광물보다 우수하므로 흥미의 대상이 되어 왔다. 특히 1948년에 Barrer 씨에 의해 sodium aluminate와 sodium silicate, sodium hydroxide로부터 자연계에서는 산출되지 않는 sodium A zeolite 등이나 자연계에 산출되는 faujasite에 유사한 zeolite 13X 등의 합성에 성공한<sup>4</sup> 후로부터는 molecular sieve<sup>5</sup>, 촉매 등으로서의 성질<sup>6</sup>은 물론 천연 zeolite보다 더 우수한 zeolite의 합성에 많은 연구가 계속되어 왔다. 이와같은 합성연구 중에는 결정성이 낮은 점토인 화산회<sup>7</sup>나 hydrated halloysite<sup>8</sup> 등으로부터 sodium A zeolite을 합성한 외국의 예가 있다.

그러나 우리나라의 고령토는 외국의 연구자들이 취급한 점토와는 결정성이 다소 다르므로 우리나라 고령토로부터 석유공업 등에<sup>9</sup> 유용한 zeolite 등을 얻기 위한 연구중의 하나로 본 실험에서는 주로 우리나라 하동산의 담홍색 고령토를 여러농도의 sodium hydroxide 용액으로 40° C 내지 100° C의 범위에서 처리하여 그 결정성의 변하는 모양을 X-선 회절그림, 화학분석, 이온교환능 등으로 조사하여 halloysite의 결정성이 가장 우수한 것을 얻기 위한 조건과 zeolite나 hydroxysodalite의 최적 생성조건을 조사 검토하였다.

## 실 험

고령토시료: 시료로 이용한 고령토는 우리나라 하동산의 담홍색의 것으로 그의 X-선회절 그림은 Fig. 10 중의 1이며 화학성분은 Table 1에 나타내었다. 이 시료는 110° C에서 1일간 건조하여 분쇄수비, 건조 후 사분하여 200 mesh 통과분을 110° C에서 1일간 다시 건조하였다.

**Sodium Hydroxide 용액** 일본 泰光製시약 1

급을 일정농도로 만들어 규정 염산으로 적정하여 사용하였다.

**시료의 처리** 고령토시료 10g와 0.5N~6N의 NaOH 용액 125 ml을 300 ml round bottom flask에 넣고 heating mantle로 40° C~100° C로 유지시킨 후 1시간~32시간 처리하였다. 처리 물은 경사법과 원심분리법을 병용 증류수로 수세하여 pH 10이 되게한 후 110° C에서 1일간 건조하였다.

**X-선 회절실험** X-선 회절그림은 일본 島津제 X-선 회절기 VD-1을 사용하여  $CuK_{\alpha}$  35 KV, 15 mA, GM 1.3 KV, Full scale count 1000 c/s, Time const. 2 sec, Fe filter, Scanning Speed 2°/min, Chart speed 1 cm/min, Slit 1°-1°-0.3 mm로 얻었다. 정량과 결정성의 비교에는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 내부 표준물질로 사용하는 방법<sup>10</sup>을 택하였다.

**Calcium ion 교환능** 시료 0.1g에 0.2N CaCl<sub>2</sub>를 시료중의 Na<sup>+</sup>와 용액중의 Ca<sup>++</sup>가 당량이 되도록 가하고 25° C에서 1시간 shaking 후 1주야 방치하고 상등액의 일정량을 규정농도의 EDTA로 NN지시약에 의해 Ca<sup>++</sup>를 정량하여 calcium 교환능을 조사하였다.

분석은 KSL 3120에 준했고 기공용운(진비중-기비중)×100/(진비중)으로 구했다.

## 결과와 고찰

**Halloysite의 결정성** 1N로 처리한 결과인 Fig. 1에 의하면 40° C에서는 Halloysite의 결정성이 처리시간에 따라 완만히 좋아지나 60° C에서는 급격히 좋아졌다. Halloysite의 결정성이 NaOH 용액의 처리에 의해 좋아지는 것은 고령토 표면의 무정형 silica나 alumina가 NaOH 용액에 의해 용출되어 새로운 Halloysite의 결정 표면이 노출되었기 때문이라 생각된다. 60° C에서 2시간 처리한 후 처리액을 정량한 결과 원시료 중의 SiO<sub>2</sub>는 1.6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 7.2% 용출되었음을 알았다. Halloysite의 결정성이 좋아지는 처리조건은 1N, 4 hr, 60° C로서 I/I<sub>0</sub>가 원시료의 1.5배이다. 그러나 이 경우의 peak의 반

가치의 비는 1.0으로 halloysite의 결정성이 좋아진 것은 결정의 성장으로 인한 것이라고는 할 수 없다. 60°C에서 4hr 이상 처리한 시료의  $I/I_0$ 는 시간이 길어짐에 따라 감소한다. 80°C에서 처리했을 경우에도 60°C에서 처리했을 경우와 비슷한 경향을 표시하나 시간 대  $I/I_0$ 의 곡선의 peak가 60°C에서 보다 낮아졌고 또 peak의 정점이 왼쪽으로 옮겨지는 경향이 있다. 이것은 온도의 영향으로 인한 것이라 생각된다. 100°C로 처리했을 경우에는 온도가 더 높으므로 peak는 나타나지 않고  $I/I_0$ 가 급히 감소되었다. 이와같이  $I/I_0$ 가 감소하여  $I/I_0$ 가 zero로까지 감소하는 원인의 하나는 halloysite의 결정이 NaOH 용액의 처리에 의해 파괴되어 무정형으로 되기 때문이라 생각된다. 1N NaOH로 100°C에서 4시간 처리한 후 처리액 중의  $SiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 를 정량한 결과 원시료중의  $SiO_2$ 는 1.9%,  $Al_2O_3$ 는 7.3% 용출되었음을 알았다. 또 하나의 이유는 뒤에 말할 zeolite나 hydroxysodalite의 새로운 결정이 생기기 때문이라 생각된다.

2N로 처리한 Fig. 2를 보면 Fig. 1과 비슷한 경향을 나타내나 최고 peak에 도달하는 시간

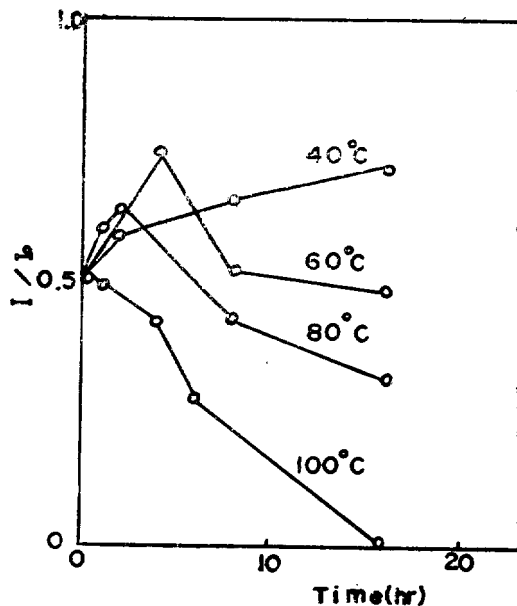


Fig. 1. Degree of crystallization of halloysite treated with 1N NaOH solution

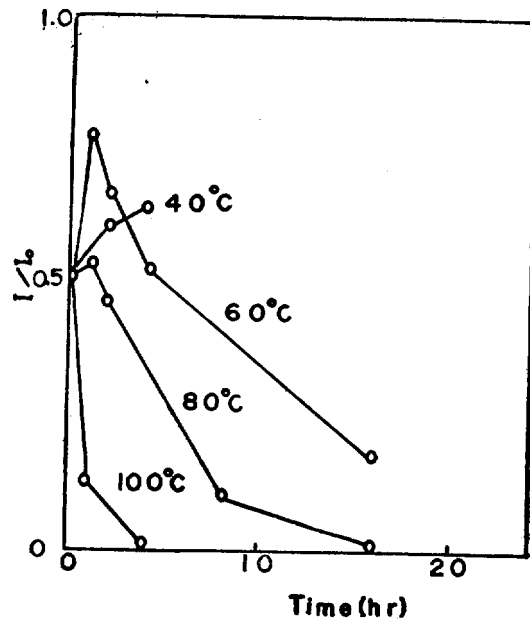


Fig. 2. Degree of crystallization of halloysite treated with 2N NaOH solution

이 더 짧아졌으며 높이도 더 낮아졌다. 즉 60°C 또는 80°C로 처리시 최고 peak가 1N에서는 4시간 근방에서 볼 수 있으나 2N에서는 1시간 근방에서 볼 수 있다.

4N로 처리한 결과인 Fig. 3에서도 위와같은 경향을 볼 수 있었으나 100°C 1hr 처리로 halloysite의 결정은 볼 수 없었다. 2N이상의 농도와 80°C 이상의 온도에서 처리한 시료의 halloysite의 특성 peak의 감소는 주로 zeolite나 hydroxysodalite의 생성으로 인한 것이었다.

6N로 처리한 결과인 Fig. 4에 의하면 halloysite결정의 소실의 경향은 4N로 처리했을 때와 비슷하나 40°C 8시간 이상 처리에서도 소실이 현저했으며 100°C 처리에서는 30분 이상 처리에서는 halloysite의 특성 peak를 볼 수 없었다. 이 소실은 주로 hydroxysodalite의 생성으로 인한 것이었다.

**Zeolite의 생성** 본 실험으로 합성된 zeolite은 모두 sodium A zeolite (Linde molecular sieve 4A) 임이 확인 (X-ray powder data file, ASTM card, No. 11-590) 되었다<sup>11,12</sup>.

1N로 처리한 경우는 Fig. 5와 같다. 40°C의

본 실험범위에서는 sodium A zeolite 이 발견되지 않았다. 60°C에서는 16시간 이후부터 발견되나 32시간까지는 완전하다. 80°C에서는 8

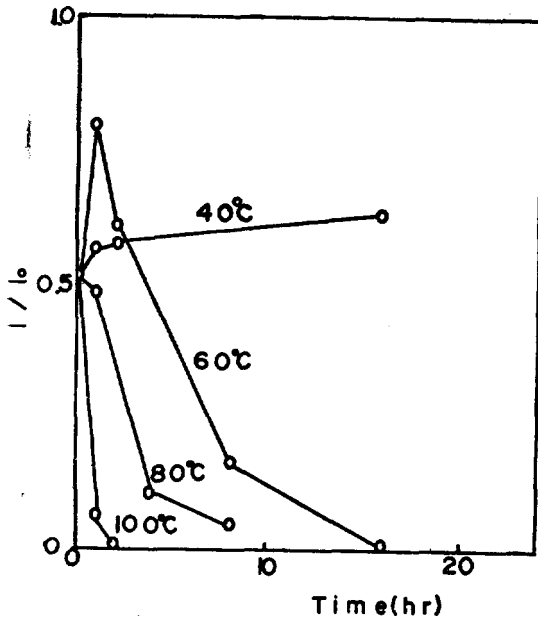


Fig. 3. Degree of crystallization of halloysite treated with 4 N NaOH solution

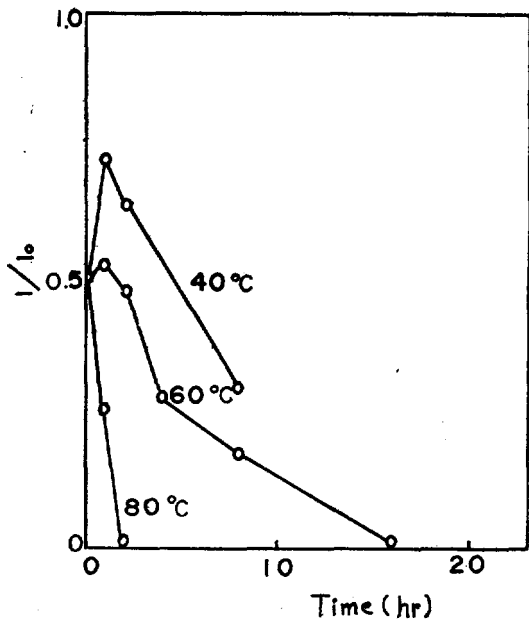


Fig. 4. Degree of crystallization of halloysite treated with 6 N NaOH solution

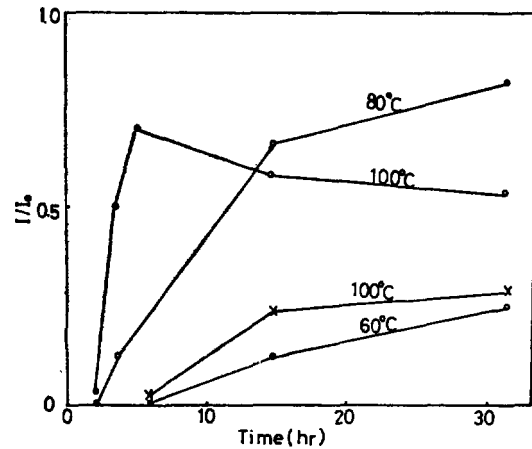


Fig. 5. Degree of crystallization of zeolite and hydroxysodalite in the samples treated with 1 N NaOH solution

○ : Sodium A zeolite, × : Hydroxysodalite

시간 이후부터는 많이 생성되며, 100°C에서는 2시간 이후부터 발견되어 역시 생성곡선이 다른 경우보다 경사가 급하게 증가한다. 100°C 16시간에서 peak가 최고에 달하며 그 이후는 완만히 감소한다. 이것은 생성되었던 zeolite가 다시 무정형 또는 hydroxysodalite로 변하기 때문이라 생각된다<sup>13</sup>. 80°C에서 32시간 처리했을 경우에 zeolite의 결정성이 비교적 좋았는데 약 84%가 zeolite였다.

2N로 처리한 경우의 Fig. 6에 의하면 80°C와 100°C에서 sodium A zeolite의 생성을 발견할 수 있으나 1N의 경우보다 시간에 따르는 zeolite 생성 경사가 1N의 경우보다 완만하다. 또한 80°C의 경우는 32시간 이후부터는 오히려 zeolite의 peak가 감소된다. 이것도 전과같이 hydroxysodalite의 생성에 의한 것이라 생각된다.

4N로 처리한 경우인 Fig. 7에 의하면 60°C에서 상당량의 zeolite가 생성되었으나 80°C에서는 zeolite의 생성이 적고 100°C에서는 대단히 적은 것은 농도가 높고 시간이 길고 온도가 높을수록 생성된 zeolite가 hydroxysodalite로 변하는 속도가 빠르기 때문이라 생각된다.

6N로 처리했을 경우에는 Fig. 8에서와 같이

100° C에서는 sodium A zeolite이 30분 이상의 처리에서는 볼 수 없는 것은 halloysite가 무정형, zeolite hydroxysodalite로 변하는 속도가 빨

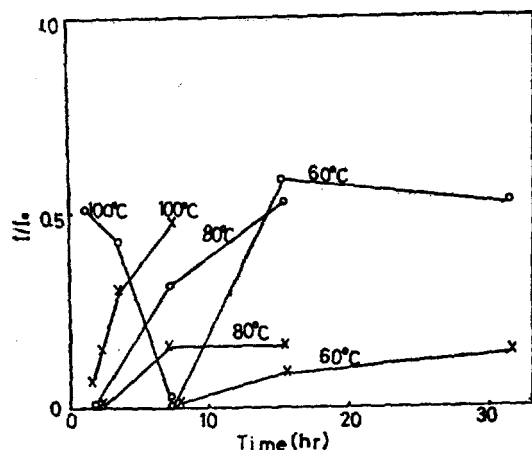


Fig. 6. Degree of crystallization of zeolite and hydroxysodalite in the samples treated with 2N NaOH solution  
○ : Sodium A zeolite, × : Hydroxysodalite

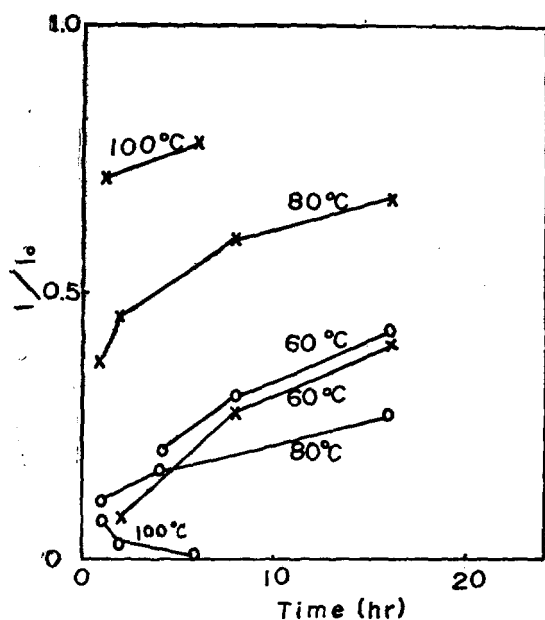


Fig. 7. Degree of crystallization of zeolite and hydroxysodalite in the samples treated with 4N NaOH solution  
○ : Sodium A zeolite, × : Hydroxysodalite

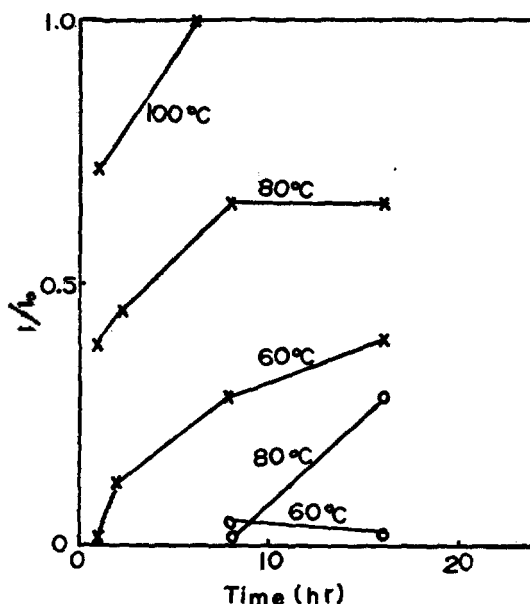


Fig. 8. Degree of crystallization of zeolite and hydroxysodalite in the samples treated with 6N NaOH solution  
○ : Sodium A zeolite, × : Hydroxysodalite

라 무정형이나 zeolite는 거의 발견되지 않는 것으로 보아 농도가 높으면 hydroxysodalite가 더 우선적으로 생성됨을 알 수 있다.

**Hydroxysodalite의 생성** 본 실험에서 합성된 sodalite은 모두 [X-ray powder data file, ASTM Card, No. 11-401]임이 확인되었다<sup>14</sup>.

1N의 경우인 Fig. 5에 의하면 100° C 처리에서 4시간 이후부터 상당량의 hydroxysodalite이 생성된다.

2N의 경우인 Fig. 6에 의하면 hydroxysodalite의 생성을 40° C에서는 볼 수 없었으나 60° C에서는 16시간, 80° C에서는 8시간, 100° C에서는 1시간 이후부터 볼 수 있었으며 시간에 따라 그 생성이 많아진다.

4N의 경우인 Fig. 7에 의하면 같은 온도의 2N의 경우와 비하면 더 짧은 시간내에 hydroxysodalite의 결정이 발견된다.

6N의 경우인 Fig. 8에 의하면 경향이 전과같다. 100° C, 4시간 처리로 거의 완전히 hydroxysodalite로 변한다.

**NaOH 용액의 양의 효과** 시료의 양에 대한

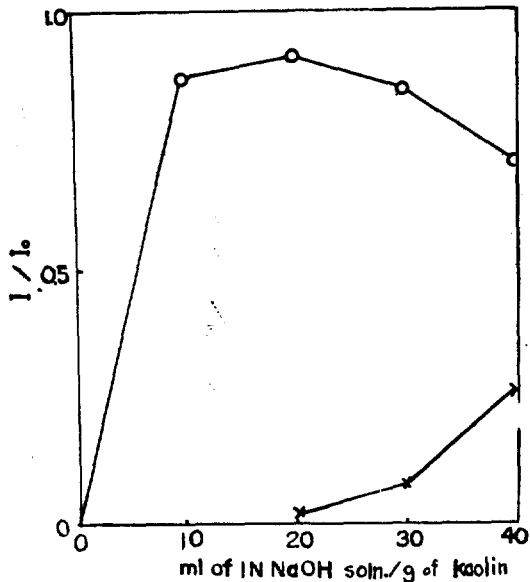


Fig. 9. Effect of amount of 1N NaOH solution  
 O : Sodium A zeolite, X : Hydroxysodalite

NaOH 용액의 양의 효과를 조사하기 위해 시료의 일정량에 zeolite 생성을 위한 이론량의 1배, 2배, 3배, 4배에 해당하는 NaOH 용액을 가해서 80°C에서 24시간 처리한 결과는 Fig. 9와 같다. 시료의 양에 대한 NaOH의 양의 비는 zeolite의 생성에 많은 영향을 줄을 알았다. 즉 양이 과다하면 오히려 hydroxysodalite의 생성으로 zeolite의 생성이 감소됨을 알았다. Zeolite 합성시에는 출발물의 양이나 농도에 많은 영향이 있다는 것은 다른 형의 zeolite 합성에서도 잘 알려져 있다<sup>15</sup>.

생성물의 물리화학적 성질; Table 1은 처리 생성물의 화학적 조성과 Ca<sup>++</sup> ion 교환능과 기공율을 나타낸 표이다. 표 중의 No. 2는 halloysite의 결정성이 좋은 것을 나타낸 것이다. No. 3와 No. 4는 주로 sodium A zeolite를 함유하는 시료인데 화학적 조성이 이론량에 가까울 뿐만 아니라 기공율이 크고 Ca<sup>++</sup> ion 교환능이 우수하다.

Table 1. Characteristics of products

No.	Treating conditions			Chemical compositions							Ca <sup>++</sup> ion exchange capacity (meq/g)	Phy. props.		Remarks
	Conc. of NaOH (N)	Temp (°C)	Time (hr)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Ig. loss (%)		Sp. gr	Porosity (%)	
1	Original			43.0	38.6	0.2	1.5	1.1	1.0	16.2	0.1	2.5	60	Hadong kaolin
2	1	60	2	43.3	36.5	0.1	0.7	1.0	3.6	15.0	0.5	2.6	61	Halloysite
3	1	100	6	37.0	30.4	0.1	0.2	0.2	14.5	17.4	3.2	2.3	80	Sodium A zeolite
4	1	80	16	34.1	30.3	0.1	0.7	0.6	15.8	17.9	3.3	2.3	82	Sodium A zeolite
5	6	80	8	36.5	34.4	0.1	0.3	0.5	15.3	12.9	0.8	2.4	61	Hydroxysodalite
6	6	100	6	37.0	34.0	0.1	0.4	0.4	11.3	15.3	0.7	2.4	63	Hydroxysodalite

No. 5와 No. 6는 주로 hydroxysodalite를 함유하는 시료인데 Ca<sup>++</sup> ion 교환능을 거의 나타내지 않는다.

생성물의 X-선 회절그림 하동 고령토의 NaOH 용액처리 생성물 중 대표적인 것의 X-선 회절그림을 Fig. 10에 나타내었다. 그림 중의 2에는 halloysite중 결정성이 좋은 것을 나타내었는데 고령토를 1N NaOH 용액에서 60°C에서 1시간 처리한 것이다. 이 그림에서 각 peak의 높이가 원시료의 약 1.5배 되었으나 반가폭은 별로 변

하지 않았다. 그림의 3에는 Sodium A zeolite중 결정성이 좋은 것을 나타내었는데 이것은 고령토를 1N NaOH 용액으로 80°C에서 32시간 처리한 것인데 halloysite의 peak는 거의 없어지고 sodium A zeolite의 peak가 잘 나타나 있다. 그림에서 4에는 hydroxysodalite중 결정성이 좋은 것을 나타내었는데 이것은 고령토를 6N NaOH 용액으로 100°C에서 6시간 처리한 것인데 halloysite의 peak는 전혀 볼 수 없으며 sodium A zeolite의 peak도 전혀 볼 수 없다.

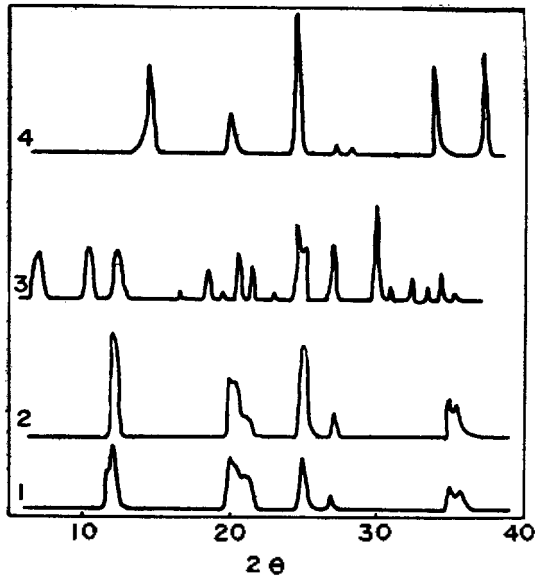


Fig. 10. X-Ray powder diffraction patterns of halloysite treated with:

- 1: Original
- 2: 1 N NaOH, 60° C, 1 hr.
- 3: 1 N NaOH, 80° C, 3 2 hrs (Sodium A zeolite)
- 4: 6 N NaOH, 100° C, 6 hrs (Hydroxysodalite)

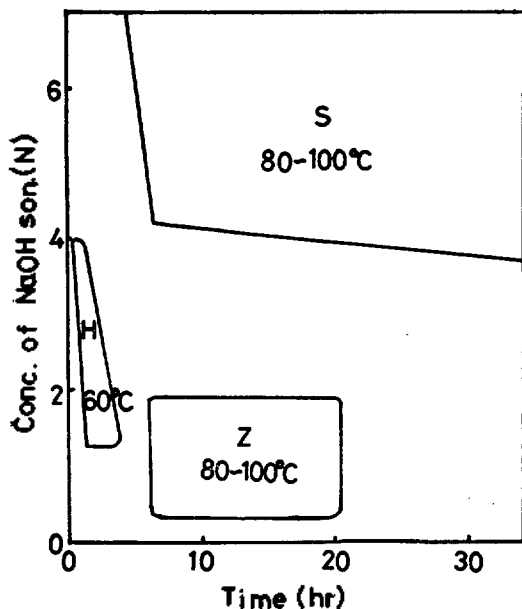


Fig. 11. Formation areas of pure products  
H: Halloysite Z: Sodium 4A zeolite  
S: Hydroxysodalite

결 론

우리나라 하동산의 담홍색 고령토를 처리시간과 처리온도를 달리하면서 여러 농도의 NaOH 용액으로 처리하면 옅은 농도, 짧은 시간, 낮은 온도의 처리조건에서는 고령토 표면의 무정형 silica 나 alumina 등이 용출되어 주성분인 halloysite의 결정성이 좋아지고 농도가 짙어지고 온도가 높아지고, 시간이 길어짐에 따라 halloysite의 결정이 파괴되어 무정형으로 될과 동시에 sodium A zeolite이 생성되며, 더 높은 농도, 온도와 긴 시간의 처리에 의하여 sodium A zeolite의 결정이 파괴되어 hydroxysodalite의 결정으로 변한다. 이 과정은 경우에 따라서는 중간 단계의 생성물의 소실 속도가 빠르므로 중간 생성물의 생성은 무시할 수도 있다.

이와 같은 결정들이 가장 좋아지는 처리 조건의 범위를 나타낸 것이 Fig. 11이다. halloysite의 결정이 좋아지는 처리조건의 범위는 60° C, 1~4 N, 0.5~4 hr이다. 또한 40° C의 경우는 이 조건보다 더 높은 농도와 더 긴 시간을 요한다.

Sodium A zeolite의 결정이 좋아지는 처리조건의 범위는 100° C의 경우는 1 N, 6~12 hr, 이고 80° C의 경우는 0.5~1 N, 20 hr 이상이다. 60° C의 경우는 농도가 더 옅고 처리시간이 더 길다. hydroxysodalite의 결정이 좋아지는 범위는 4N 이상, 4시간이상, 80~100° C이다.

이 중 sodium A zeolite는 Ca<sup>++</sup>ion 교환능이 우수하며 기공율이 크고 그 조성이나 X-선 회절 그림 등으로 보아 molecular sieve나 촉매로서의 가치가 충분히 있다고 생각된다.

감 사

이 연구를 수행함에 있어 충고 배려하여 주신 한양대학교 공과대학 안동혁 박사님께 진심으로 감사드립니다.

인 용 문 헌

- 1) 高橋活, 西村陽一, 日化, 89, 374 (1968).
- 2) 高橋活, 西村陽一, 日化, 88, 528 (1967).

- 3) O. Schmidt, *Z. Phys. Chem.*, 133, 263(1928).
- 4) R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2158.
- 5) W.D. Brech, W.G. Eversole, R.M. Milton, T. B. Reed and T.L. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5963 (1956).
- 6) 李斗謙, 河白顯, 文世基, *화학공학*, 8, 231(1970).
- 7) 須藤俊男, 松岡正近, *日本鑛物誌*, 3, 514 (1958).
- 8) 岡崎稔, *日工化*, 66, 22 (1963).
- 9) D.B. Carson and D.B. Broughton, *Petrol Refiner*, 38, 130 (1959).
- 10) K. Molloy, *Amer. Min.* 46, 583 (1961).
- 11) D.W. Breck and T.B. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5972 (1956).
- 12) L. Broussard and D.P. Shoemaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1041 (1960).
- 13) 白崎高保, 小林正弘, 岡崎洪, 森川清, *日工化*, 72, 1041 (1969).
- 14) 宮田河夫, 岡崎進, *日工化*, 73, 1940 (1970).
- 15) 中垣正幸, 藤江忠雄, *日本藥學雜誌*, 86, 400(1966).