

국산 Bentonite 의 수산화나트륨 수용액 처리에 의한 결정의 변화

金 晁 燮
한양대학교 공과대학 화학공학과
(1972. 11. 16 접수)

On Crystallization of Korean Bentonite Treated with Aqueous Sodium Hydroxide Solution

Myun Sup Kim

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received Nov. 16, 1972)

요 약. 우리나라 영일산 Bentonite 를 0.5—6 N NaOH 로 70—90°C 에서 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 의 비율을 1:1~4:1 로 2—30 일의 범위에서 처리하여 그 결정성의 변화를 X 선회절법으로 조사하였다. 그 결과 2 N NaOH 로 70°C 에서 Zeolite Species 가 좋은 수율로 생성되었다. 그러나 NaOH 의 농도가 더 크고 온도가 더 높으면 이 zeolite 는 Hydroxysodalite 로 변한다. 이 결정 외에도 처리조건에 따라서는 faujasite, sodium A zeolite, mordenite 등의 결정도 소량 생겼다.

Abstract. Korean bentonite was treated with aqueous NaOH solution under the reaction conditions such as concentration of NaOH, 0.5—6 N; ratio of Na_2O to SiO_2 , 1—4; reaction time, 2—30 days; reaction temperature, 70°C—90°C. The products were examined by X-ray diffraction patterns. When it was treated with 2 N NaOH at 70°C, zeolite species P_1 was formed with good yield. In higher concentration and at higher temperature than above, zeolite species P_1 was converted to hydroxysodalite. Together with these crystals, some faujasite type zeolite, sodium A zeolite, mordenite type zeolite etc. was formed depending upon reaction conditions.

서 론

Zeolite 는 molecular sieve¹로서의 성질, 흡착능², ion 교환능³, 촉매능⁴ 등이 우수하므로 천연 zeolite 에 관한 연구⁵나 합성 zeolite 에 관한 연구가⁶ 많이 행해지고 있다.

특히 비정질에 가까운 점토나 kaolin 등으로부터 sodium A zeolite, mordenite, faujasite 형 zeolite 등의 합성에 관하여서도 많은 연구가 행하여져 있다.

화산회질의 비정질 점토로부터의 zeolite 의 합성이 가능하므로⁸ 화산회질의 퇴적물로부터 생긴 bentonite 로 부터도 zeolite 의 합성이 가능하다

고 생각되나 아직 우리나라산의 bentonite 를 NaOH 용액으로 처리하여 zeolite 를 합성하는데 관한 연구는 별로 행해져 있지 않으므로 이 연구에서는 NaOH 용액으로 우리나라 영일산의 bentonite 를 처리했을 경우에 결정이 변동하는 모양을 조사해보고하기로 하였다.

실 험

출발물질. 우리나라 영일산의 bentonite 를 분쇄 후 100°C 에서 항량건조 후 다시 분쇄하여 200 mesh 통과 분을 밀폐용기에 보관사용하였다. 이 시료의 화학적 조성과 약간의 성질들은 Table 1 에 나타내었다. NaOH 는 화학용 특급을 사용

Table 1. Characteristics of products

Sample No.	Chemical compositions								CerySTALLIN compositions		
	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO%	MgO%	Na ₂ O%	K ₂ O%	Ig. Loss	*B%	**P%	***H%
Original	64.9	17.6	2.3	2.1	1.0	1.6	0.9	8.1	—	—	—
S7211	72.3	13.5	0.3	0.1	—	5.3	—	9.2	21	—	—
S7624	47.4	23.8	—	—	—	11.4	—	17.5	—	100	—
S8251	73.2	10.3	—	—	—	6.2	9.3	34	—	—	80
S8634	50.2	19.0	—	—	—	13.1	—	16.5	71	—	80
S8664	51.1	17.1	—	—	—	20.1	—	10.2	—	—	65
S9151	74.2	10.1	—	—	—	6.5	—	9.4	49	—	—
S9814	53.2	18.2	—	—	—	14.1	—	14.1	—	58	—
S9844	52.3	16.2	—	—	—	21.1	—	10.1	—	—	84

Sample No.	Treating conditions				Sp. gr.	Porosity %	Moisture adsorption capacity %	NH ₄ ⁺ ion exchange capacity meq/100g
	Temp. °C	Conc N	Time days	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$				
Original	—	—	—	—	24	72	15	80
S7211	70	0.5	10	1	2.4	83	30	70
S7624	70	2	30	4	2.3	85	20	80
S8251	80	0.5	4	1	2.4	84	29	100
S8634	80	3	12	4	2.3	84	19	200
S8664	80	6	12	4	2.3	68	10	110
S9151	90	0.5	2	1	2.4	83	27	60
S9814	90	1	8	4	2.3	83	18	160
S9844	90	4	8	4	2.3	69	11	100

*B; Montmorillonite **P; Zeolite species P₁, ***H; Hydroxysodalite.

하였으며 조제한 NaOH 용액의 농도는 규정 염산으로 적정하여 사용하였다.

처 리. 처리온도는 70, 80, 90 °C 처리농도는 0.5 N, 1 N, 2 N, 3 N, 4 N, 6 N, Na₂O: SiO₂의 비는 1:1, 1:2, 1:3, 1:4이고 처리시간은 2~30일이다. 일정량의 시료와 일정농도의 NaOH 용액 일정량을 삼각후라스크에 넣고 미리 처리할 온도로 유지한 oven 속에 넣어 일정시간 처리후 내용물을 여과하고 수세(pH가 10이될 때까지) 한 후 100 °C에서 항량 건조후 분쇄하여 200 mesh를 통과하게 하여 (NH₄)₂SO₄ 포화용액을 넣은 대시케이터속에 1주일 이상 보관하여 다른 실험에 사용하였다.

정 량. 반응생성물의 정량은 Al₂O₃를 내부 표준물질로 사용하여 X선분말회절법에 의하여 행하였다. API standard montmorillonite와 H

本早稱田大學石川研究室에서 제조한 analcite hydroxysodalite, 日本稟田工業(株)제의 mordenite, zeolite species P₁, Linde제 molecular sieve 13 X 및 4 A, 의 순수한 것으로부터 montmorillonite는 4.50 Å (2θ=19.75°), zeolite species P₁은 3.19 Å (2θ=28°) analcite는 3.43 Å (2θ=26°), hydroxysodalite는 3.63 Å (2θ=24.5°) mordenite는 3.48 Å (2θ=25.6°), faujasite는 5.71 Å (2θ=15.55°) sodium A zeolite는 12.3 Å (2θ=7.2°)로 검량선을 만들어 정량하였다.

기타 실험조건들은 전보⁷에 준하였다.

결과와 고찰

70 °C에서의 처리, 1 N NaOH 처리했을 때 인 Fig. 1에 의하면 처리시간이 길어짐에 따라

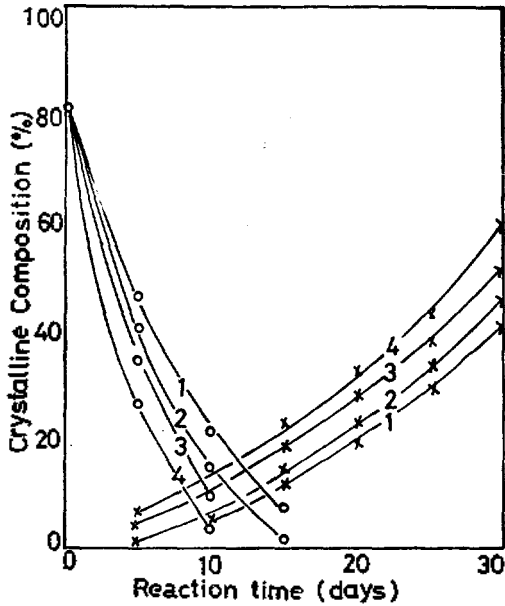


Fig. 1. Effect of reaction time on crystalline compositions of products: reaction conditions, 1 N NaOH, 70°C; -O-, montmorillonite; -x-, zeolite species P₁; figures, Na₂O/SiO₂ ratio

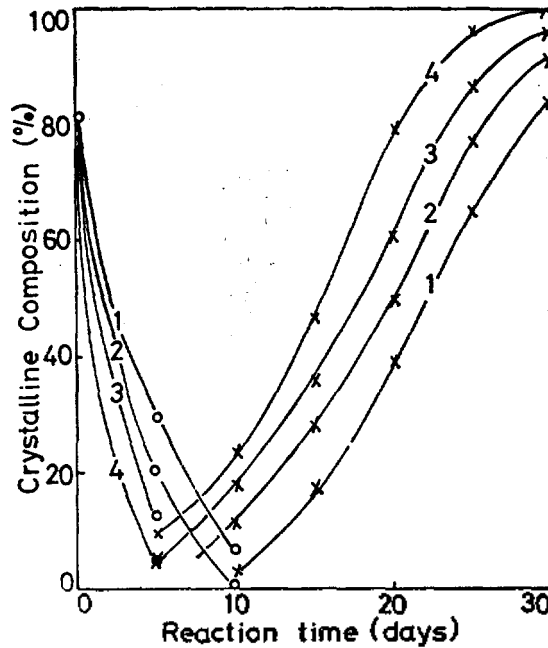


Fig. 2. Effect of reaction time on crystalline compositions of products: reaction conditions, 2 N NaOH, 70°C; -O-, montmorillonite; -x-, zeolite species P₁; figures, Na₂O/SiO₂ ratio

montmorillonite의 결정은 감소되어 무정형으로 되며 5일간 이후부터는 zeolite species P₁이 생성되기 시작한다. montmorillonite의 결정은 20일 이상의 처리에서는 볼 수 없었고 zeolite species P₁만 볼 수 있었다. Na₂O/SiO₂의 값이 1, 2, 3, 4로 증가함에 따라 montmorillonite 결정의 소실 속도는 빨라지고 zeolite species P₁의 생성속도는 빨라진다. 이 zeolite species P₁은 phillipsite⁹에 유사한 합성 zeolite로 Barrer씨가 합성한 cubic system¹⁰에 속하는 zeolite와 X선 회절그림이 일치하였다. (X-ray powder data file, ASTM Card No. 12-195).

2 N NaOH로 처리했을 때인 Fig. 2에 의하면 montmorillonite의 감소속도가 1 N의 경우보다 더 빠르며 zeolite species P₁의 생성속도도 더 빨라 30일 처리의 경우 Na₂O/SiO₂=4에서는 100%의 zeolite species P₁이 생겼다. 이것의 화학적 조성과 약간의 성질들을 Table 1, sample No. S7624에 표시하였는데 porosity가 크고 ion 교환등도 어느정도 좋았다. 또한 X선 회절그림을 Fig. 9에 나타내었다.

3 N NaOH로 처리했을 경우는 그림에 나타내지 않았으나 zeolite species P₁의 생성이 25시간 이후에는 오히려 감소한다. 이것은 새로운 hydroxysodalite의 생성에 기인하는 것임을 알 수 있었다. 이 hydroxysodalite는 kaoline을 NaOH 용액으로 처리시에도 높은 농도의 경우에 생성되었는데⁷ 그것과 동일한 것이었다.

4 N NaOH로 처리했을 경우는 zeolite species P₁의 감소가 더욱 현저하며 hydroxysodalite의 생성이 더 많았다.

80°C에서의 처리 70°C에서와는 달리 처리시간을 12일까지로 하였다. 이것은 온도가 높아질수록 반응속도가 빨라지므로 70°C에서보다 처리시간을 짧게 잡았다. 0.5 N NaOH로 처리한 결과 zeolite species P₁의 생성이 그렇게 현저하지 않았으며 montmorillonite의 감소나 zeolite species P₁의 증가의 경향은 70°C의 경우와 유사하였다. 2 N NaOH로 처리한 결과에서 특이한 것은 mordenite가 상당량 생성된 것이다.

이 mordenite는 Harris 등이 보고한 mordenite¹¹와 X선회절그림이 거의 일치하였다. (X-ray powder data file, ASTM card No. 6-0239). 1 N NaOH로 처리한 결과의 경향은 0.5 N와 2 N의 중간 정도였다.

3 N NaOH로 처리한 결과인 Fig. 3에 의하면 mordenite의 생성이 처음에는 증가하다가 처리시간이 길어지면 오히려 감소한다. 이것은 80°C에서는 mordenite보다 zeolite species P₁이 더 안정함을 말해 준다.

4 N NaOH 처리했을 경우에는 zeolite species P₁은 처리시간이 길어짐에 따라 오히려 감소한다. 이것은 70°C 경우와 같이 NaOH의 농도가 높아지면 hydroxysodalite가 생성되기 때문이다.

6 N NaOH로 처리했을 경우에는 Fig. 4에서와 같이 Na₂O/SiO₂=4로 12일 처리하면 hydroxysodalite만 남게된다.

90°C에서의 처리. 0.5 N NaOH로 처리했을 경우는 (Fig. 5) montmorillonite의 감소속도나 zeolite species P₁의 증가속도는 70°C, 80°C보

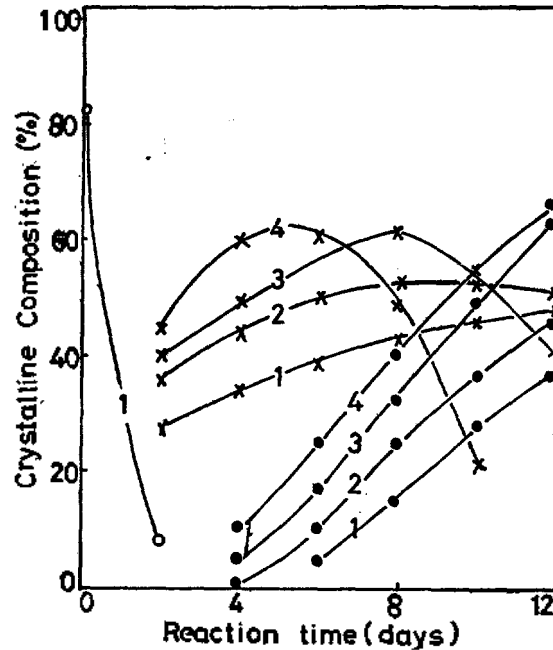


Fig. 4. Effect of reaction time on crystalline compositions of products: reaction conditions, 6 N NaOH, 80°C; montmorillonite; —○—, zeolite species P₁; —●—, hydroxysodalite; figures, Na₂O/SiO₂ ratio

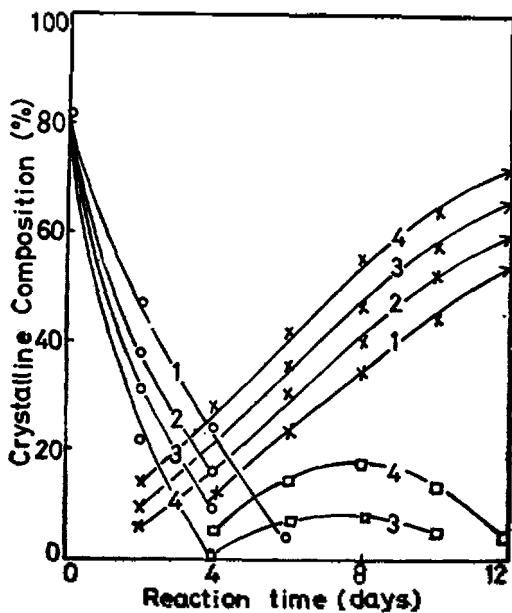


Fig. 3. Effect of reaction time on crystalline compositions of products reaction conditions, 6 N NaOH, 80°C; —○—, montmorillonite; —×—, zeolite species P₁; —●—, hydroxysodalite; figures, Na₂O/SiO₂ ratio

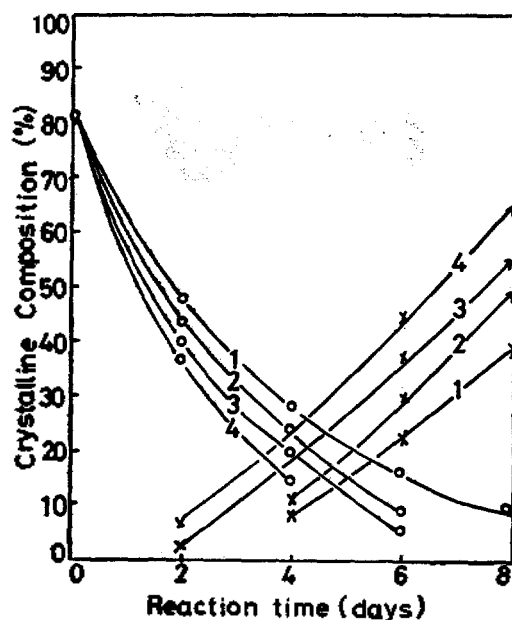


Fig. 5. Effect of reaction time on crystalline compositions of products: reaction conditions, 0.5 N NaOH, 90°C; —○—, montmorillonite; —×—, zeolite species P₁; figures, Na₂O/SiO₂ ratio

다 빠르나 그 경향은 비슷하다.

1 N NaOH 로 처리했을 경우에는 80 °C, 1 N 로 처리했을 경우와 비슷하나 8 일간 처리로는 hydroxysodalite 는 생성되지 않았으며 mordenite 도 발견되지 않았다. 2 N NaOH 로 처리했을 경우에는 hydroxysodalite 의 생성이 현저하였으며 따라서 zeolite species P₁ 의 증가 및 감소경향은 80 °C 와 유사하였으나 속도에는 다소 차이가 있었다.

4 N NaOH 로 처리했을 경우의 Fig. 6 에 의하면 hydroxysodalite 의 생성이 많으며, 그중 Na₂O/SiO₂=4, 8 일 처리한 것의 X-선 회절 그림을 Fig. 9 에 나타내었다. 한편 analcite 의 생성도 볼 수 있었다. 이것은 Coombs 씨가 보고한¹² analcime 와 거의 일치하였다(X-ray powder data file, ASTM Card, No. 7-340)

Faujasite 형 zeolite 와 sodium A zeolite 생성.

결과를 그림으로 표시하지는 않았으나 70 °C, 0.5 N, 20~30 일 에서 faujasite 형 zeolite 가 최고 15 % 까지 생성되었다. 이것은 시간이 더 길어지면 감소하는 경향이 있어 좋은 수율로 얻는래

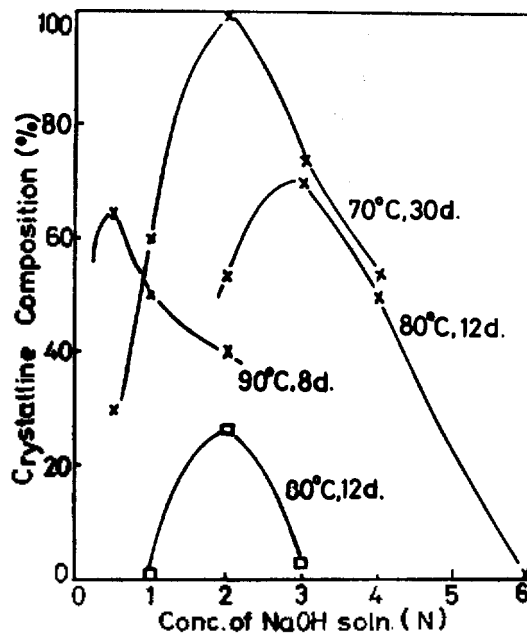


Fig. 7. Effect of conc. of NaOH soln. on crystalline compositions of products: reaction condition, Na₂O/SiO₂=4, -x-, zeolite species P₁; -□-, mordenite

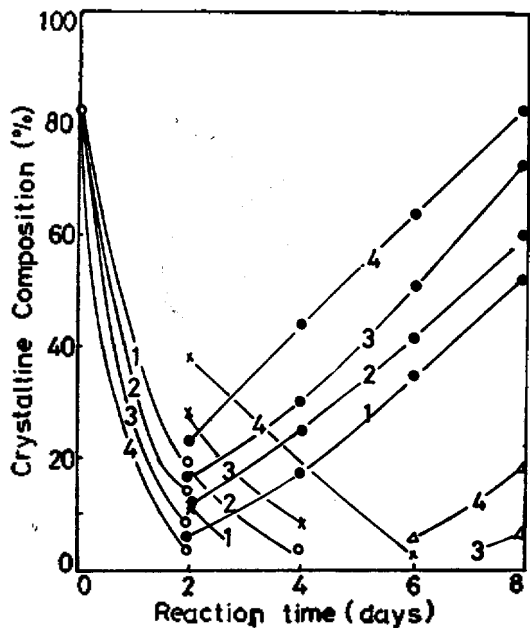


Fig. 6. Effect of reaction time on crystalline compositions of products: reaction conditions, 4 N NaOH 90 °C; -o-, montmorillonite; -△-, analcite; figures, Na₂SiO₂ ratio

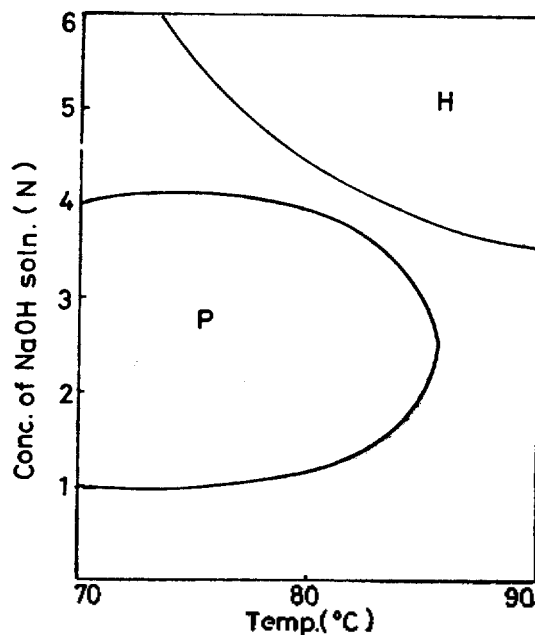


Fig. 8. Formation areas for pure crystals H: hydroxysodalite, P: zeolite species P₁

는 실패하였으나 SiO_2 를 첨가하여 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비율을 높게 하므로써 합성이 가능함이 알려져 있다¹⁰. 이 때의 faujasite형 zeolite는 Barrer¹¹ 등이 합성한 species R¹⁰와 일치하였다.

Sodium A zeolite는 80°C, 1~2 N, 2~10일에 볼 수 있었는데, 최고 10% 정도였으므로 그림에 표시하지 않았으나 이것은 전보에서⁷와 같은 것이었다.

농도의 영향. Fig. 7에 NaOH로 처리서 농도에 의한 영향을 표시하는 그림을 실었다. 즉 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=4$ 에서는 온도가 높을수록 zeolite species P₁이 생성되는 극대점이 낮은 농도쪽으로 이동한다는 것을 알 수 있다. 그러나 80°C의 경우는 극대점이 오히려 높은 농도쪽으로 옮겨진 것은 mordenite형 zeolite가 생성되었기 때문이라 생각된다.

결정생성의 최적조건. 이상의 결과로부터 zeolite species P₁과 hydroxysodalite의 최적생성범위를 Fig. 8에 나타내었다.

결 론

영일산 bentonite를 수비 경제하여 NaOH 용액으로 상압에서 처리하면 zeolite species P₁이 생길을 알았다. 그러나 처리온도가 높아지고 처리 농도가 전해지고 처리시간이 길어짐에 따라 오히려 zeolite species P₁은 감소하고 hydroxysodalite이 생성됨을 알았다.

Mordenite, faujasite형 zeolite, sodium A zeolite 등도 생성되나 그 양은 적었다.

인 용 문 헌

1. G. R. Youngquist, J. L. Allen and E. Joseph, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 308 (1971).

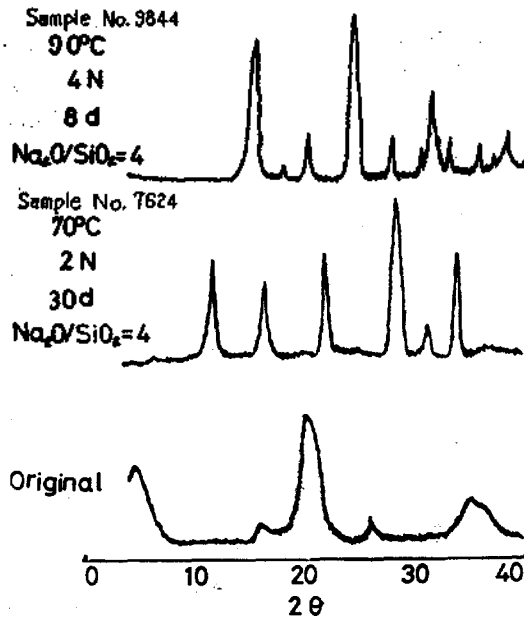


Fig. 9. X-ray powder diffraction patterns

2. C. Chao and J. H. Lunsford, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6794 (1971).
3. R. G. Russell and D. W. Pearce, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 43 (1943).
4. T. Imai and R. B. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 375 (1971).
5. 宮田康夫, *日本工業化學雜誌*, **73**, 2090 (1970).
6. D. N. Stamires and J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 749 (1964).
7. 권아열, 김면섭, *본지*, **16**, 249, (1972).
8. 鈴木秀行, 岩井考俊, 鈴木敏悦, 香山勲, *日本工業化學雜誌*, **74**, 1336 (1971).
9. K. Harada, S. Iwamoto and K. Kihara, *Amer. Min.*, **52**, 1785 (1967).
10. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc. (London)*, 195 (1959).
11. T. W. Harris and G. W. Brindley *Amer. Min.*, **39**, 819 (1954).
12. D. S. Coombs, *Min. Mag.*, **30**, 1699 (1955).