

염을 혼합한 국산 Bentonite의 흡착능에 관하여

金 冕 斐

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1972. 11. 16 접수)

Study on the Adsorptivity of Korean Bentonite Premixed with Salts

Myun Sap Kim.

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea
(Received Nov. 16, 1972)

요 약. 우리나라 영산일 bentonite를 KF, NH_4Cl 등의 염과 혼합하여 200—500 °C로 가열처리하여 수세 건조한 시료의 methylene blue 흡착능을 조사하였다.

NH_4Cl 를 혼합하여 처리하였을 경우에는 methylene blue 흡착능이 다소 개선되었다. KF를 혼합하여 처리하였을 경우에는 200~300°C의 처리에서 methylene blue의 흡착능이 원시료의 약 1.7배까지 개선되었다. FeSO_4 나 Na_2SO_4 등의 염과 혼합하여 처리하였을 경우에는 오히려 methylene blue 흡착능이 감소되었다.

Abstract. The adsorptivity of Methylene Blue on Korean Yeongil bentonite which was premixed with a salt of KF or NH_4Cl etc., treated at 200—500 °C, washed and dried, was studied.

In case of treatment with NH_4Cl , slight improvement of the adsorptivity of methylene blue on the products was observed. With KF, treated at 200—300 °C, the best results was obtained. The adsorption capacity of the products was improved about 1.7 times than that of original bentonite. With FeSO_4 or Na_2CO_3 etc. improvement of the adsorption capacity on the products was not observed.

서 론

전보¹에 영일산 bentonite를 NaOH, Na_2SO_4 , NaHSO_4 용액으로 처리하여 methylene blue 흡착력을 개선하는데 관한 연구결과를 보고하였다. 이와같은 처리방법 외에도 bentonite의 흡착성 개선 방법에는 가열처리법, 환원성 염류용액 또는 환원성 기체로 처리하는 방법, 산처리방법^{2, 3}, 염소, 염소수 또는 차아염소산염, 아염소산염, 염소산염등의 산성용액으로 처리하는 방법, 과망간염의 산용액, 중크롬산염의 산성용액 등으로 처리하는 방법, 알카리처리법⁴등이 연구되어 있다.

Bentonite의 축매능이나 흡착능등은 잘 알려져 있으며 이와 같은 연구들은 고체표면의 산성도나 염료흡착능⁵, 표면적등에 기초를 두고 있다.

유기화합물등을 복합한 bentonite를 화학처리하여 표면의 성질들을 조사한 논문⁶들도 있으나 우리나라산 bentonite를 염과복합한 것을 열처리하여 표면의 성질들을 조사한 논문을 볼수 없었으므로 이 논문에서는 무기염들을 우리나라산 bentonite와 혼합하여 가열처리하였을 경우에 그 표면의 흡착성이 여하히 변화하는가를 bentonite는 염기성 염료의 흡착능이 크므로 염기성 염료인 methylene blue의 흡착성으로 주로 조사하

가로 하였다.

실 험

원시료는 영일산 bentonite로 회색을 띠었으며 측정된 화학적조성등은 다음과 같다. SiO₂ 60.5%, Al₂O₃ 19.7%, Fe₂O₃ 0.8%, CaO 2.1%, MgO 1.4%, Na₂O 0.2%, K₂O 0.1%, 작열감량 16.8%, 비중 2.2, 팽윤도 20 cm³/g 비표면적 112 m²/g 습윤열 16.3 cal/g 원시료의 주성분은 montmorillonite¹⁰이다. X-선 회절그림인 Fig. 13 에서 9.15 Å (2θ=9.65°), 4.06 Å (2θ=21.9°) 등의 peak로 보아 Clinoptilolite가 상당량 섞여 있음을 알 수 있었다.

시료의 처리 bentonite를 건조후 분쇄하여 200 mesh 통과분을 원시료로 사용하였다. 이 원시료에 대해 CaCl₂, MgCl₂, Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, MnCl₂, ZnCl, NH₄Cl, Na₂CO₃, K₂CO₃ 또는 KF를 20% 잘 섞고 미리 200°C, 300°C, 400°C 또는 500°C로 유지한 가마에서 일정시간 처리한 후 수세하여 가용성분을 제거하고 100°C에서 항량건조한후 밀폐보관 사용하였다.

Methylene blue는 염기성 염료이므로 시료의 염기성과 밀접한 관계가 있으므로 혼합염중 CaCl₂와 MgCl₂는 알카리토금속의 영향을, Al₂(SO₄)₃와 FeSO₄는 Al와 Fe의 영향을, MnCl₂와 ZnCl₂는 전이금속 또는 후전이금속의 영향을, NH₄Cl와 Na₂CO₃, K₂CO₃는 알칼리금속의 영향을, KF는 플루오르화합물과의 반응의 영향을 조사하기 위하여 택하였다.

비표면적 습윤열. 비표면적측정은 B. E. T. 법⁸에 의하였으며, 습윤열 측정에서는 시료를 유리제시료구중에 일정량 취한 후 진공 pump로 5시간 흡인한 후 유리구의 입구를 봉하여 열량계⁹ 용기에 넣어 측정하였다.

기타 실험은 전보에 준하였다.

결과 와 고찰

CaCl₂ 처리, MgCl₂ 처리. CaCl₂로서 처리한 결과는 Fig. 1과 같다. Methylene Blue 흡착능은 개선되지 않았음을 알 수 있었다. MgCl₂ 처

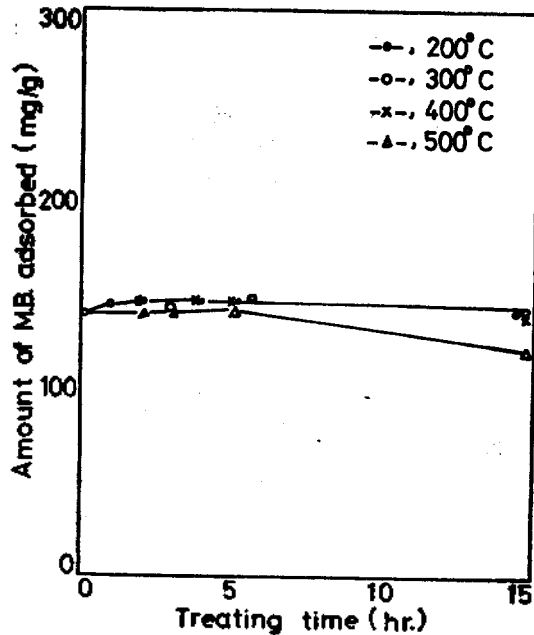


Fig. 1. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with CaCl₂ and treating time

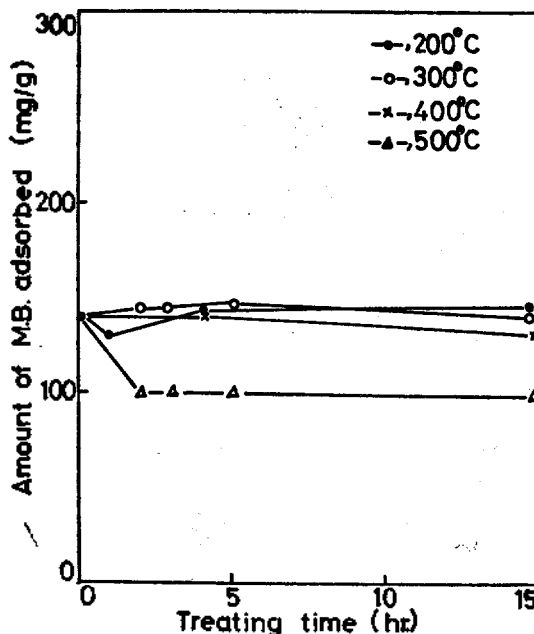


Fig. 2. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with MgCl₂ and treating time

리결과인 Fig. 2에서도 Methylene Blue의 흡착능이 개선되지 않았다. 그 이유는 Ca^{++} 이나 Mg^{++} 의 치환으로는 염기성이 약하므로 염기성 염료인 methylene blue의 흡착능이 개선되지 않는다고 생각된다.

$Al_2(SO_4)_3$ 처리, $FeSO_4$ 처리, Al_2SO_4 와 $FeSO_4$ 로 처리한 결과인 Fig. 3, 4에 의하면 methylene blue 흡착능은 오히려 원시료보다 감소함을 알 수 있었다. Al_2SO_4 처리시의 생성물의 X-선회절 그림인 Fig. 13의 G는 Al-montmorillonite에 유사하였다¹¹. 즉 Al나 Fe 치환 bentonite는 오히려 methylene blue의 흡착능이 감소됨을 알 수 있다. $FeSO_4$ 의 경우에는 철의 산화물이 기공의 일부를 매워 비표면적이 $42 m^2/g$ 로 감소되거나 습윤열은 $31 cal/g$ 로 증가함으로도 알 수 있었으며 색이 황갈색을 띠는 것으로도 알 수 있었다.

$MnCl_2$ 처리, $ZnCl_2$ 처리, $MnCl_2$ 와 $ZnCl_2$ 로 처리한 경우인 Fig. 5, 6에 의하면 methylene blue의 흡착력이 처리온도가 $500^\circ C$ 인 경우에는 대단히 감소됨을 알 수 있다. 이 경우에는 Mn의 산화물이나 Zn의 산화물로 색깔이 변하며 비

표면적이 $500^\circ C$ $MnCl_2$ 처리의 경우에는 $12 m^2/g$

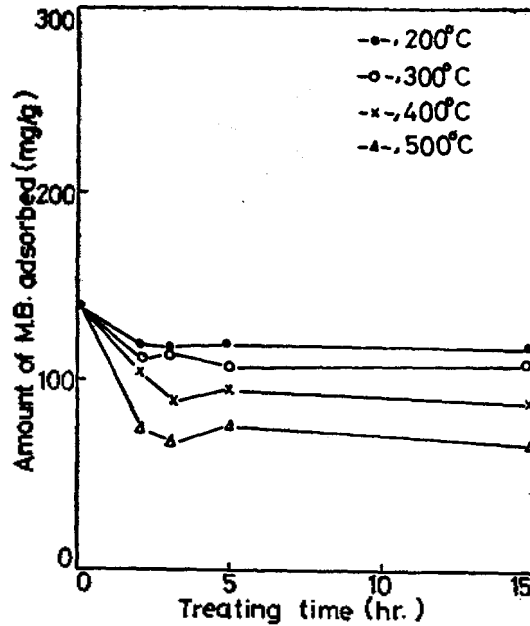


Fig. 4. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with $FeSO_4$ and treating time

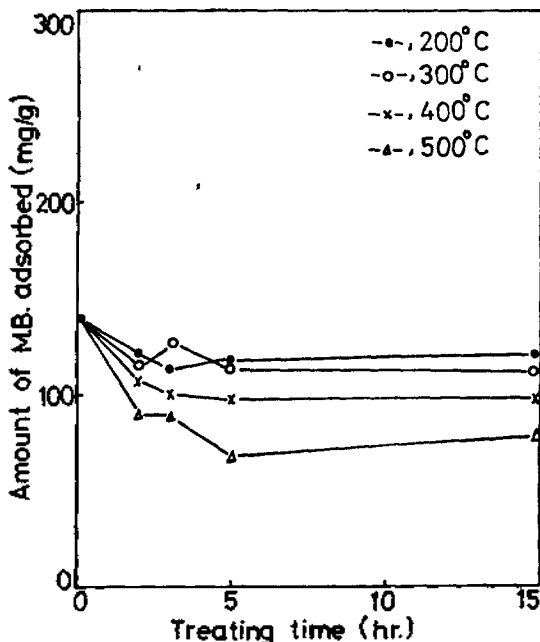


Fig. 3. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with $Al_2(SO_4)_3$ and treating time

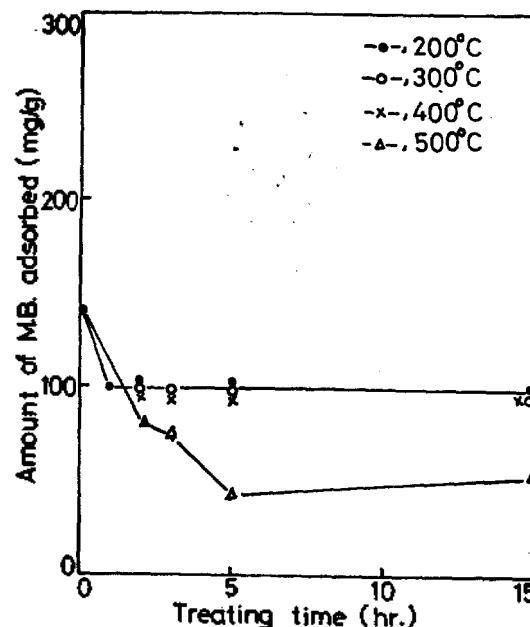


Fig. 5. Relationship between the amount of Methylene blue adsorbed on samples treated with $MnCl_2$ and treating time

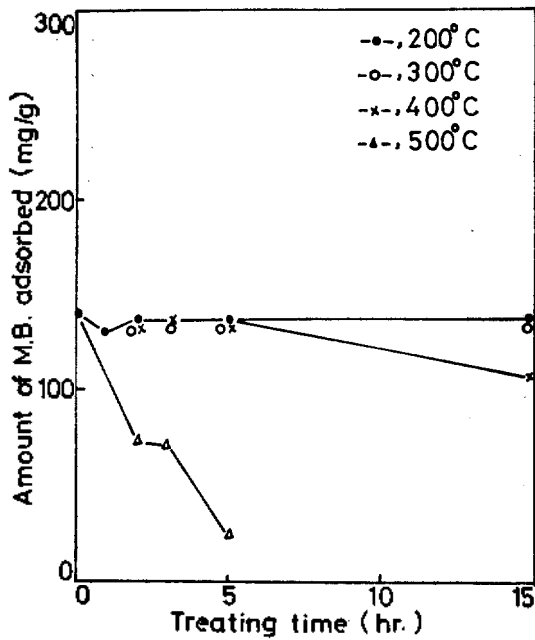


Fig. 6. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with $ZnCl_2$ and treating time

이고 $ZnCl_2$ 의 경우에는 $24 m^2/g$ 였다. 따라서 methylene blue의 흡착능도 감소되며 $500^\circ C$ 이상에서는 montmorillonite의 유리화를 촉진한다고 생각된다.

NH_4Cl 처리, Na_2CO_3 처리, K_2CO_3 처리. Fig. 7, 8, 9는 각각 NH_4Cl , K_2CO_3 , Na_2CO_3 로 처리했을 경우이다. Na_2CO_3 나 K_2CO_3 로 처리했을 경우에는 methylene blue 흡착능이 감소되는데 전보¹에서는 bentonite를 Na^+ ion로 치환하면 Methylene blue의 흡착능이 증가할 수 있다고 했으나 이 경우에는 bentonite가 Na_2CO_3 나 K_2CO_3 와 반응하여 유리화 되어가기 때문이라 생각된다. 이것은 X-선 회절 그림인 Fig. 13의 J, K에서 보면 bentonite나 clinoptilolite의 peak가 현저하게 감소되어 무정형에 가까워진 것으로도 알 수 있다. 그중 Na_2CO_3 로 처리한 J의 경우는 peak의 높이는 감소하였으나 Na 치환 montmorillonite의 peak와 유사하였다¹². NH_4Cl 처리의 경우는 $200^\circ C$ 와 $300^\circ C$ 에서 다소의 methylene blue 흡착능의 증가를 볼 수 있으나 이것은 NH_4Cl 로 인

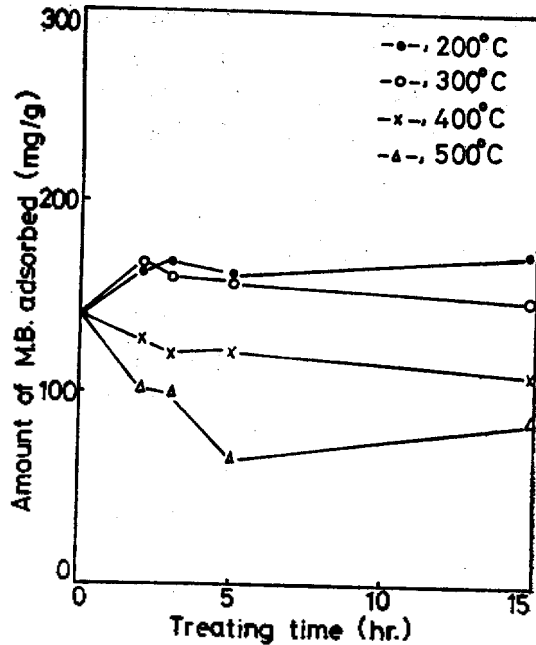


Fig. 7. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with NH_4Cl and treating time

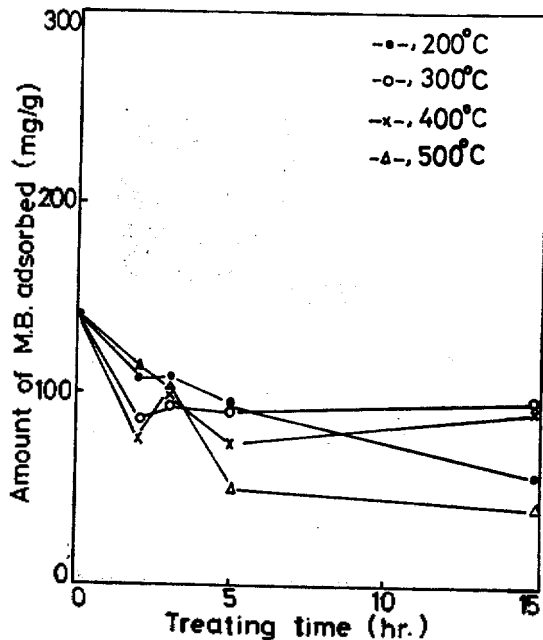


Fig. 8. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with Na_2CO_3 and treating time

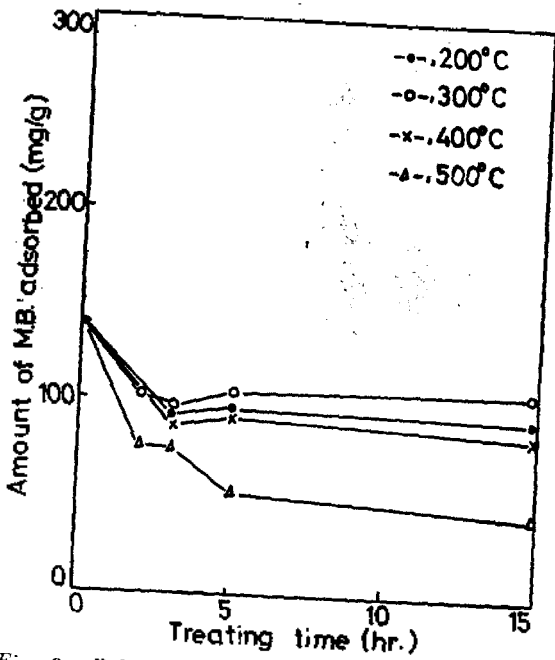


Fig. 9. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with K_2CO_3 and treating time

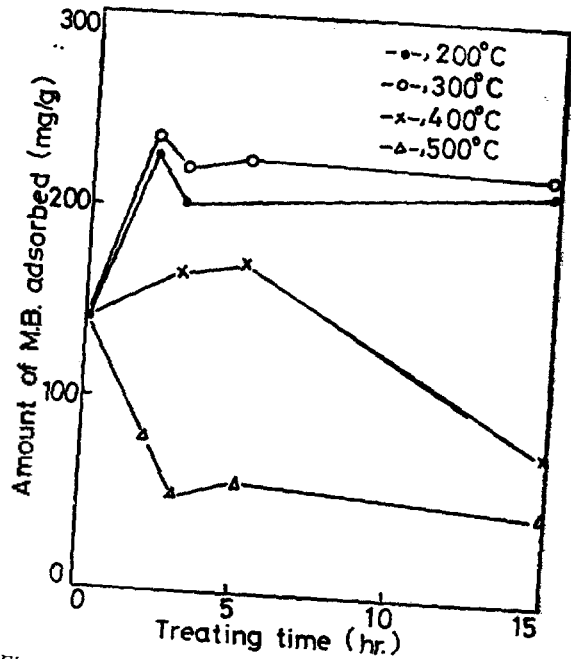


Fig. 11. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with KF and treating time

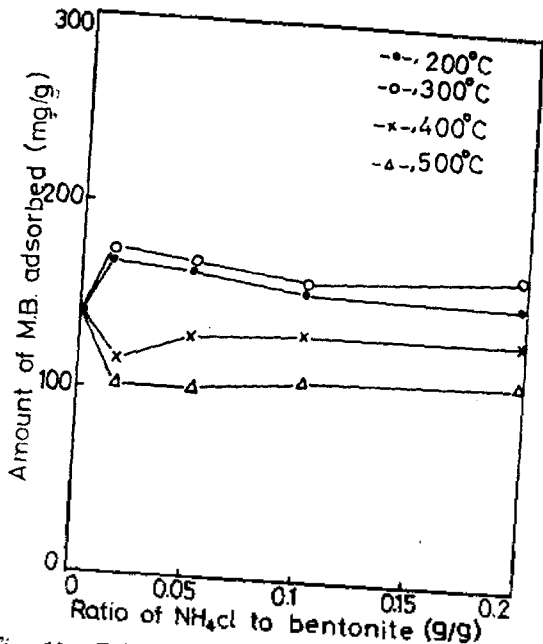


Fig. 10. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with NH_4Cl for 2 hrs and ratio of NH_4Cl to bentonite

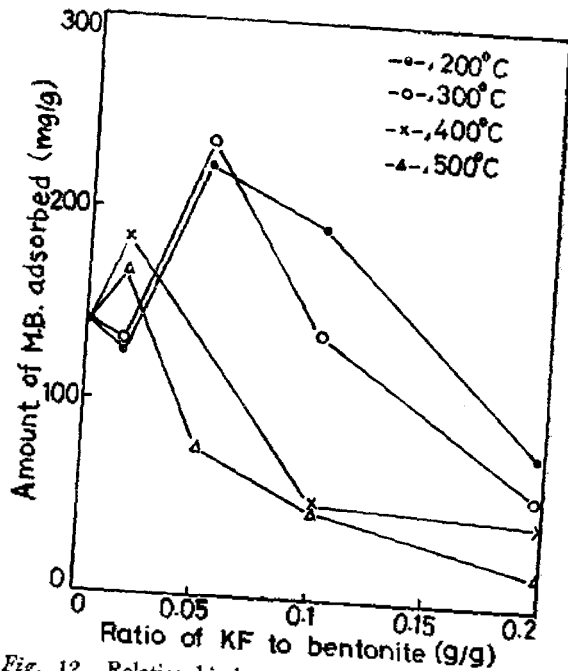


Fig. 12. Relationship between the amount of methylene blue adsorbed on samples treated with KF for 2 hrs and ratio of KF to bentonite

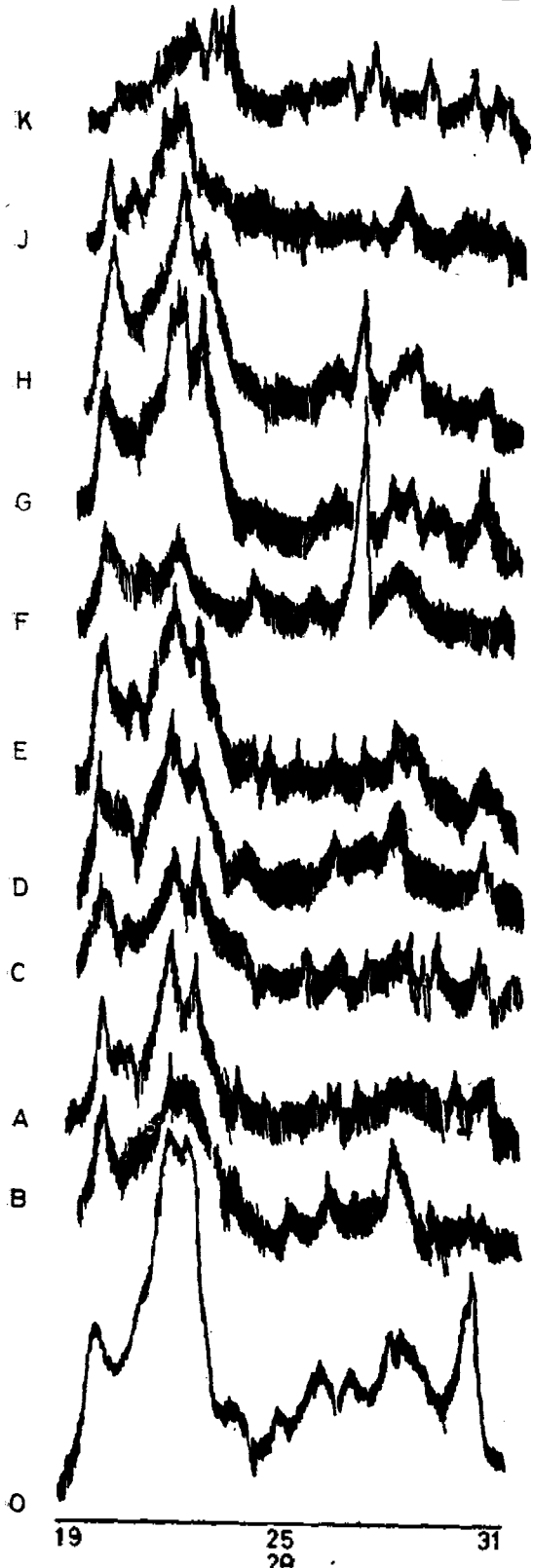


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of samples treated for 15hr. at 500 °C with: O, original; A, CaCl_2 ; B, MgCl_2 ; C, MnCl_2 ; D, ZnCl_2 ; E, FeSO_4 ; F, KF; G, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; H, NH_4Cl ; J, Na_2CO_3 ; K, K_2CO_3 .

해 bentonite의 유리화가 방해되기 때문이라 생각된다. NH_4Cl 와 bentonite의 혼합비의 영향을 Fig. 10에 나타내었는데 즉 이 혼합비에는 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 또한 이 그림에서 처리 온도가 200 °C에서 methylene blue의 흡착능이 증가한 것은 활성화로 인한 것이며 500 °C에서 감소한 것은 활성이 약해졌기 때문이라 생각된다.

KF 처리. KF로 처리했을 경우의 그림은 Fig. 11과 같다. KF로 처리했을 경우에는 methylene blue의 흡착능이 상당히 개선되는데 300 °C로 처리했을 경우 최고 원시료의 약 1.7배의 methylene blue의 흡착능 개선을 볼 수 있었다. 이것은 표면의 무정형 silica를 일부 용출할 수 있기 때문이라 생각되며 따라서 기공도도 상당히 향상되어 비표면적이 $221 \text{ m}^2/\text{g}$ 나 되었다. 세척액의 분석결과는 bentonite중의 약 0.5% 정도에 해당하는 SiO_2 를 용출할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 500 °C의 처리의 경우는 오히려 methylene blue의 흡착능이 감소되었는데 이것은 높은 온도이므로 montmorillonite의 층진도가 유리화현상에 의해 파괴될 뿐만 아니라 Fig. 13의 F에서 보는 바와 같이 montmorillonite 결정이 파괴되어 무정형에 가까워짐으로 인한 것이라 볼 수 있다. 그러나 Quartz의 peak는 오히려 뚜렷해졌다¹³.

Fig. 12는 KF와 bentonite의 양이 methylene blue 흡착능에 미치는 영향을 조사한 것인데 각 peak는 극대점을 나타낸다. 이것은 montmorillonite의 결정이 장시간 처리에 의해 오히려 파괴되기 때문이라 생각되며 Fig. 13F의 X-선 회절 그림으로도 알 수 있다.

결 론

1. 영일산 bentonite를 CaCl_2 , MgCl_2 등과 혼합하여 열처리했을 경우에는 methylene blue의 흡

착능은 개선되지 않는다.

2. $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ 과 같이 처리했을 경우에는 표면에 새로운 다른 침전등이 생기므로 methylene blue 흡착능은 오히려 감소된다.
3. Na_2CO_3 , K_2CO_3 처리의 경우는 montmorillonite의 유리화 또는 결정의 파괴가 일어나므로 methylene blue의 흡착능이 감소된다.
4. NH_4Cl 로 처리할 경우에는 Methylene blue의 흡착능이 다소 증가하나 현저하지는 않다.
5. KF로 처리할 경우에는 표면의 무정형 SiO_2 등이 용출되므로 다공성이 되어 methylene blue의 흡착능이 개선되는데 최고 원시료의 1.7배까지 개선될 수 있다. 그러나 이 처리에서는 온도, 혼합비율 등이 methylene blue 흡착능에 많은 영향을 미친다.

인용문헌

1. 김면섭, 본지, 16, 241 (1972).
2. 조종용, 화학공학, 4, 15 (1966)
3. 韓榮求, 都甲守, 화학공학, 8, 169 (1970).
4. 李相蕪, 金昇南, 金容翊, 姜雄基, 화학공학, 8, 160 (1970).
5. H. Welt-Malherbe and J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 62, 2164 (1948).
6. 橋瓜一生, 日本工業化學雜誌, 70, 17 (1969).
7. M. Kise, *Min. Mag.*, 36, 64 (1967).
8. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Amer. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
9. 田中甫, 日本化學雜誌, 71, 816 (1968).
10. G. Nagelschmidt, *Min. Mag.*, 25, 140 (1938).
11. R. Roy and E. F. Osborn, *Amer. Min.*, 39, 853 (1954)
12. J. W. Earley, I. H. Milne and W. J. McVeagh, *Amer. Min.*, 38, 770 (1953).
13. H. E. Swanson and R. K. Fuyat, *NBC Circular*, 3, 539 (1953).