

Bentonite의 電解質水溶液 處理에 의한 Methylene Blue 吸着性 改善

申柄湜 · 金晔燮

漢陽大學校 化學工學科

(1973年 9月 8日 接受)

Improvement of Adsorbability of Methylene Blue on Bentonite Treated with Electrolyte Solution

Byoung-Sik Shin and Myun-Sup Kim

Department of Chemical Engineering, Han-Yang University

ABSTRACT

Korean Yung-il bentonite was treated with potassium chloride, zinc chloride, calcium chloride, ferric chloride, or chromic chloride solutions respectively varying their concentration, treating temperature and treating time. The adsorbabilities of methylene blue on these pretreated bentonite were investigated.

In the case of treatment with potassium chloride solution, the improvement of the adsorbability of methylene blue on the products was observed, and in the best result the adsorbability was 1.6 times better than that on the original bentonite. With zinc chloride solution, the optimum adsorbability was a value of 1.7 times better than that on the original bentonite. With ferric chloride, chromic chloride or calcium chloride solution, slight improvement of the adsorbability was observed.

1. 緒 論

前報^{1,2}에서는 우리나라産 bentonite의 水酸化나트륨, 炭酸나트륨, 또는 黃酸水素나트륨 水溶液으로 處理하였을 경우의 鹽混合物를 熱處理했을 경우의 methylene blue 吸着性の 改善에 關하여 報告하였다.

Bentonite를 水酸化나트륨과 黃酸나트륨水溶液으로 處理하던 bentonite의 置換性 이온이 나트륨이온으로 置換되며, bentonite중의 silica, alumina 등이 溶出되므로 鹽基性色素인 methylene blue 吸着性이 改善된

다. 따라서 黃酸나트륨 以外的 鹽의 水溶液으로 bentonite를 處理했을 경우에도 鹽의 種類에 따라서는 같은 理由로 methylene blue 吸着性이 改善되리라 期待된다.

Bentonite에 對한 色素 吸着性에 關한 研究에는 Weil-Malherbe 등의 研究들^{3,4,5,6}이 있다. 그러나 이들 研究에서는 bentonite의 酸溶液 處理에 의한 脫色力⁴, 他種溶媒 添加에 의한 色素 吸着量의 變化⁵, 鹽化나트륨 溶液 處理에 의한 吸着性 改善⁶, 등에 對해서는 報告하고 있으나 其他 鹽 水溶液 處理에 關해서는 處理

溫度, 處理濃度, 處理時間 등에 따르는 色素의 吸着性에 관해서는 자세히 報告된 研究論文은 찾아보지 못하였다.

따라서 本 論文에서는 우리나라 迎日産 bentonite를 FeCl_3 , CrCl_3 , CaCl_2 , ZnCl_2 또는 KCl 水溶液으로 處理時 溫度, 濃度, 時間 等の 處理條件에 따르는 methylene blue 吸着性의 變化를 調査하여 그의 原因을 X線 回折圖 等으로 檢討한 結果를 報告한다.

處理試藥 중 FeCl_3 와 CrCl_3 는 遷移金屬이온의 效果를, CaCl_2 와 KCl 는 前遷移金屬이온의 效果를 알기 위하여 試하였다.

2. 實 驗

慶尙北道 迎日郡 東海面(東經 $129^{\circ}28'30''$, 北緯 $35^{\circ}59'20''$)의 bentonite 를 試料로 하였다. 이것은 洞壘里 粗面岩 凝灰岩層 內에 埋藏하며 매장량은 延長 180 m, 層厚 6 m, 幅 50 m, 로 135,000%이다.

이 試料를 粉碎機와 보울밀로 微粉하여 200~300 mesh 의 것을 110°C 에서 恒量乾燥 後 使用하였다. 이것의 化學的組成 및 物理的性質은 다음과 같다.

SiO_2 57.3%, Al_2O_3 22.6%, Fe_2O_3 1.0%, MgO 1.6%, CaO 1.2%, Na_2O 0.2%, K_2O 0.1%, 灼熱減量 15.6%, 比重 2.5, 膨潤度 $10\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面積 $125\text{m}^2/\text{g}$

TGA 에 의하면 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 에서 灼熱減量의 75%, $200\sim 700^{\circ}\text{C}$ 에서 20%, $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 에서 4% 減量되었다. DTA 에 의하면 125°C 에 큰 吸熱피이크가 있으며 460°C 에서 약간의 發熱피이크를 볼 수 있는데 이것은 有機質 不純物로 인한 것이다. 760°C 에서 吸熱피이크를 볼 수 있었다. X線回折圖는 Fig. 1 (O)에 表示하였는데 11.9Å ($2\theta=7.4^{\circ}$), 4.45Å ($2\theta=20^{\circ}$), 4.26Å ($2\theta=20.8^{\circ}$)는 montmorillonite 의 피이크이며, 3.34Å ($2\theta=26.65^{\circ}$)은 石英의 피이크이다^{9,10}. IR 스펙트럼에 의하면 1030cm^{-1} 에 강한 吸收를 나타내며 3400cm^{-1} 에도 강한 吸收를 나타낸다¹⁰. 이상으로 보아 이 試料는 主成分이 montmorillonite 이며 純도가 좋은 bentonite 임을 알 수 있다.

試料의 處理方法은 다음과 같다. 試料 10 g 와 所定濃度의 FeCl_3 , CrCl_3 , CaCl_2 , ZnCl_2 또는 KCl 水溶液 200 ml 를 삼구플라스크에 넣고 교반기, 還流冷却器,

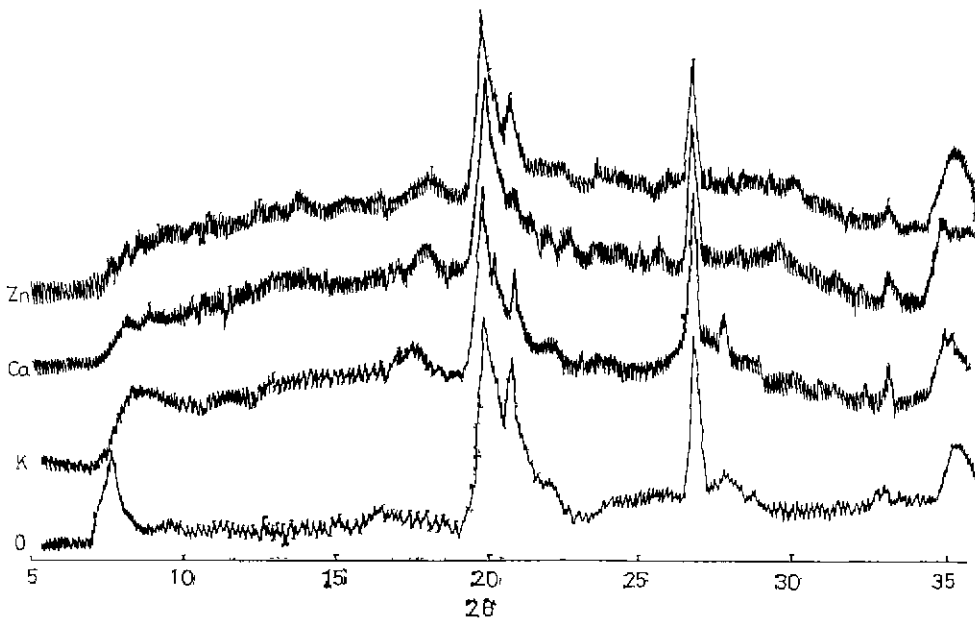


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of the bentonite treated for 8 hrs at 100°C with 5N solution of: O; original, K; potassium chloride, Ca; calcium chloride, Zn; zinc chloride.

溫度計를 달고 加熱 mantle로 所定溫度에서 所定時間 加熱處理, 濾過한 後 Cl^- 이 檢出되지 않을 때까지 (濾液이 0.1N $AgNO_3$ 水溶液으로 白濁되지 않을 때까지) 水洗한 後 $110^\circ C$ 에서 恒量乾燥하였다.

試料의 處理條件은 다음과 같다. 處理溫度는 $40^\circ C$, $60^\circ C$, $80^\circ C$, 또는 $100^\circ C$, 處理濃度は 0.25N, 1N, 2N 또는 5N, 處理時間은 0.5時間, 1時間, 2時間 4時間 또는 8時間이다.

Methylene blue 吸着性 等 實驗方法과 分析, 試藥의 純度は 前報^{1,2}에 準하였다.

3. 結果 및 考察

$FeCl_3$ 또는 $CrCl_3$ 水溶液 處理, Fig. 2와 Fig. 3에 bentonite를 0.25N $FeCl_3$ 와 $CrCl_3$ 水溶液으로 處理했을 경우의 methylene blue 吸着性을 나타내었다. 0.25~5N $FeCl_3$ 나 $CrCl_3$ 水溶液으로 $40\sim 100^\circ C$ 에서 0.5~8時間 處理했을 경우에는 methylene blue 吸着性은 거의 改善되지 않음을 알 수 있다, 즉 bentonite 중의 离子交換性 H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 등이 轉移金屬 离子으로 置換되어도 methylene blue 吸着性에는 別變化가 없다. 그러나 前報²에서와는 달리 鐵의 氧化物 등의 沈澱에 의해 bentonite 表面이 被覆되어 比表面積 減少

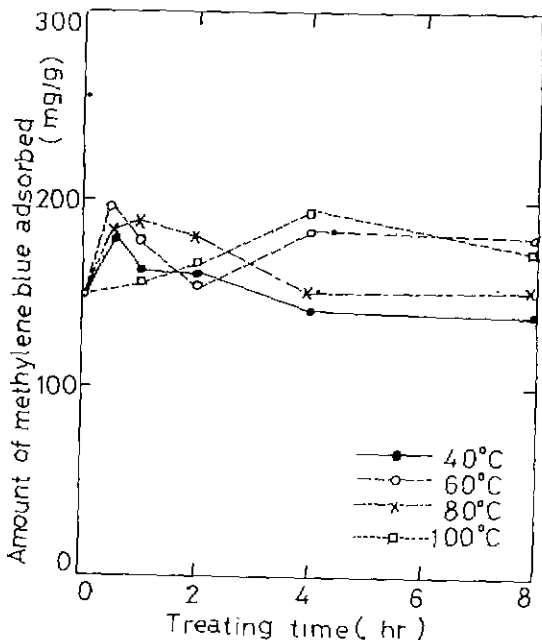


Fig. 2. Amount of methylene blue adsorbed on the bentonite treated with 0.25 N ferric chloride solution at a given temperature as a function of treating time.

에 의하여 methylene blue 吸着性이 減少되는 傾向은 볼 수 없었다. 水溶液中에서 $FeCl_3$ 는 弱酸性이므로 alumina 등의 溶出로 鐵의 氧化物의 沈澱이 생기는 效果는 상쇄되는 것이라 生覺된다.

$CrCl_3$ 水溶液 處理에서도 같은 說明이 가능하다.

處理生成物 중에 水洗 可류되는 Cl^- 의 含量은 Cl^- 의 濃도가 높으므로 methylene blue 吸着性에는 影響을 미치지 않음을 알 수 있었다.

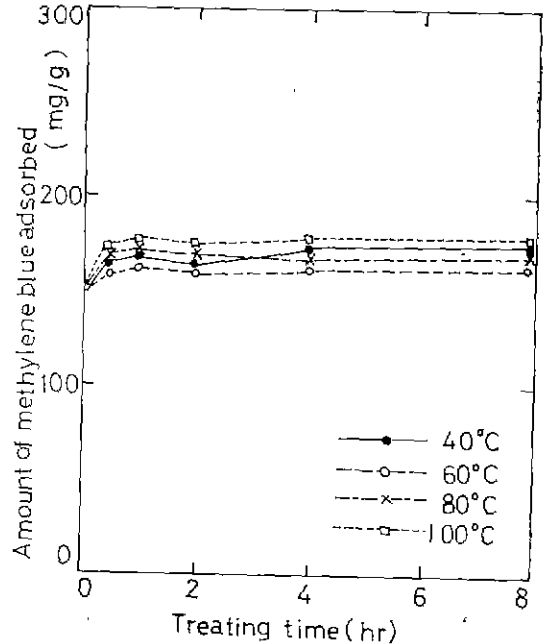


Fig. 3. Amount of methylene blue adsorbed on the bentonite treated with 0.25 N chromic chloride solution at a given temperature as a function of treating time.

$CaCl_2$ 水溶液 處理, Fig. 4에 bentonite를 0.25N $CaCl_2$ 水溶液으로 處理했을 경우의 methylene blue 吸着性을 나타내었다. bentonite를 0.25~5N $CaCl_2$ 水溶液으로 $40\sim 100^\circ C$ 에서 0.5~8時間 處理했을 경우에도 methylene blue 吸着性이 거의 改善되지 않았다. 前報²에서와 같이 bentonite 중의 离子交換性 离子들을 Ca^{2+} 으로 置換하여서는 Ca^{2+} 의 鹽基성이 약하므로 methylene blue 吸着性을 改善할 수 없음을 알 수 있다. $MgCl_2$ 水溶液 處理에 의한 methylene blue 吸着性實驗의 結果는 그림으로 나타내지 않았으나 $CaCl_2$ 水溶液處理의 경우와 結果가 거의 비슷하였다. 5N $CaCl_2$ 水溶液으로 $100^\circ C$ 에서 8時間 處理했을 경우에는 methylene blue 吸着性이 試料 1g 당 methylene

blue 50mg 로 減少하였는데 이것은 Fig. 1 (Ca) X線回折圖의 5.15 Å ($2\theta=17.2^\circ$), 3.43 Å ($2\theta=26^\circ$), 2.98 Å ($2\theta=30^\circ$) 등의 새로운 피크가 생기는 것으로 보아 bentonite가 CaCl₂ 水溶液 處理에 의해 다른 物質로 變하기 때문이라 生覺되는데 그 物質이 무엇인지 확인하지는 못하였다.

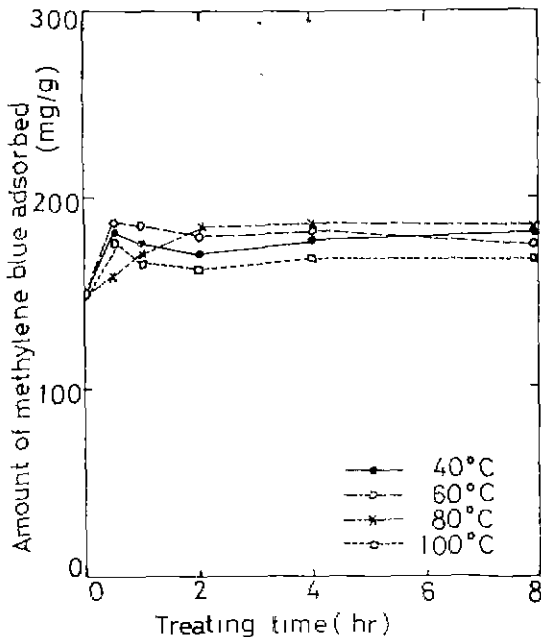


Fig. 4. Amount of methylene blue adsorbed on the bentonite treated with 0.25N calcium chloride solution at a given temperature as a function of treating time.

ZnCl₂ 水溶液 處理. Fig. 5에 bentonite를 0.25N ZnCl₂ 水溶液으로 處理했을 경우의 methylene blue 吸着性を 나타내었다. bentonite를 0.25N ZnCl₂ 水溶液으로 40~100°C에서 0.5~8時間 處理했을 경우에는 methylene blue 吸着性이 상당히 改善되었다. 60°C에서 4時間 處理時가 methylene blue 吸着性이 最高였다. 이 때는 原bentonite의 1.7 倍의 methylene blue 吸着性を 나타내었으며 比表面積이 150 m²/g 이었다. ZnCl₂는 弱酸性이므로 bentonite 中の alumina 등을 溶出하며 새로운 montmorillonite 表面을 노출시키며 또한 多孔性으로 하므로 比表面積이 增加되는 2重 効果 때문에 methylene blue 吸着性이 改善된다. 5N ZnCl₂ 水溶液으로 100°C에서 8時間 處理한 濾液의 定量結果는 Al₂O₃의 1.3%, SiO₂의 0.2%가 溶出됨을 알 수 있었다. Fig. 1 (Zn)에 의하면 5N ZnCl₂ 水溶液으로

100°C에서 8時間 處理하더라도 原試料의 X線回折圖에는 큰 차이는 없다.

ZnCl₂ 水溶液 處理에서는 處理濃度, 溫度 時間에 큰 영향은 없었다.

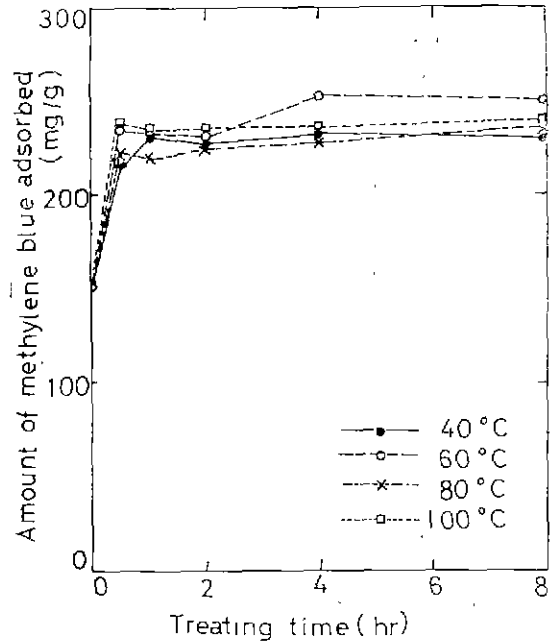


Fig. 5. Amount of methylene blue adsorbed on the bentonite treated with 0.25N zinc chloride solution at a given temperature as a function of treating time.

KCl 水溶液 處理. Fig. 6에 bentonite를 0.25N KCl 水溶液으로 處理했을 경우의 methylene blue 吸着性を 나타내었다. bentonite를 0.25N KCl 水溶液으로 40~100°C에서 0.5~8時間 處理했을 경우에는 methylene blue 吸着性이 상당히 改善되었다. 100°C에서 0.5時間 處理時가 methylene blue 吸着性이 最高로 原bentonite의 1.6 倍였다. 이 때의 methylene blue 吸着性の 改善은 ZnCl₂ 水溶液 處理에서와는 달리 bentonite의 置換性이온들이 강한 알카리金屬의 이온인 K⁺로 置換되므로 鹽基性 色素인 methylene blue 吸着性이 改善된다. 置換된 K은 分析의 結果 100g의 bentonite당 141 meq.였다.

前報¹에서 Na⁺으로 置換했을 경우에도 비슷한 結果를 얻었다.

KCl 水溶液 處理에서의 處理溫度的 效果. Fig. 7은 bentonite를 2N KCl 水溶液으로 所定溫度에서 所定時間 處理했을때의 methylene blue 吸着性を 나타낸다.

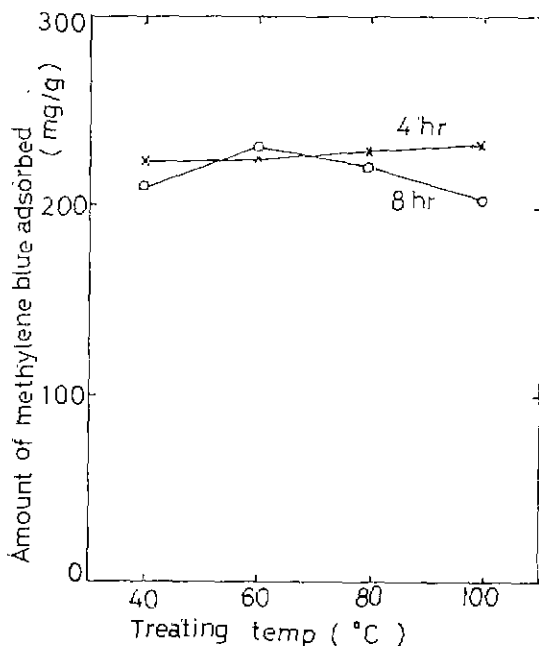


Fig. 6. Amount of methylene blue adsorbed on the bentonite treated with 0.25N potassium chloride solution at a given temperature as a function of treating time.

處理溫度와 處理時間은 methylene blue 吸着性에는 影響이 없으나 100°C 에서 8 時間 處理한 것의 methylene blue 吸着性은 오히려 減少함을 알 수 있다. 이 理由는 다음의 KCl 水溶液 處理에서의 處理濃度の 效果의 項에서 자세히 말하겠으나 새로운 物質의 生成과 經으로 인한 것이라 생각된다.

KCl 水溶液 處理에서의 處理濃度の 效果, Fig. 8 은 bentonite 를 所定溫度와 所定濃度로 處理했을 경우의 methylene blue 吸着性을 나타낸다. 處理濃度가 커지면 methylene blue 吸着性이 약간 증가하나 2N 보다 眞한 KCl 水溶液 處理에서는 오히려 감소한다. 이 이유는 KCl 水溶液 處理에서는 處理溫度의 效果에서와 같이 새로운 物質의 生成過程에 기인하는 것이라 생각된다. X線回折圖인 Fig. 1 (K)에 의하면 $4.09(2\theta=21.7^\circ)$, $3.18(2\theta=28.1^\circ)$ 등으로 보아 K 置換 zeolite Species P₁가 生成됨을 알 수 있다. 이것은 Tetragonal 系에 속하는 zeolite 로 Barrer 이 合成한 것과 X線回折圖과 거의 一致하였으며, 시료의 組成으로 보아 zeolite species P₂의 組成인 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.3 \sim 5.3 SiO_2 \cdot 4.3 \sim 5.7 H_2O$ 의 범위 내에 속할 수 있다. 이 zeolite

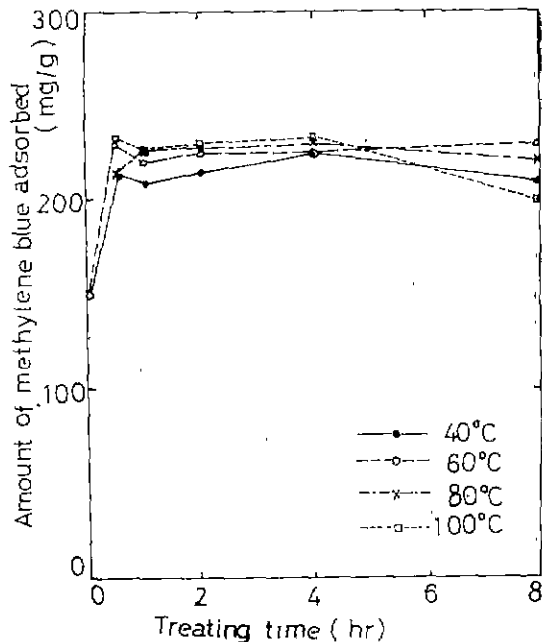


Fig. 7. Amount of methylene blue adsorbed on the bentonite treated with 2N potassium chloride solution for a given time as a function of treating time.

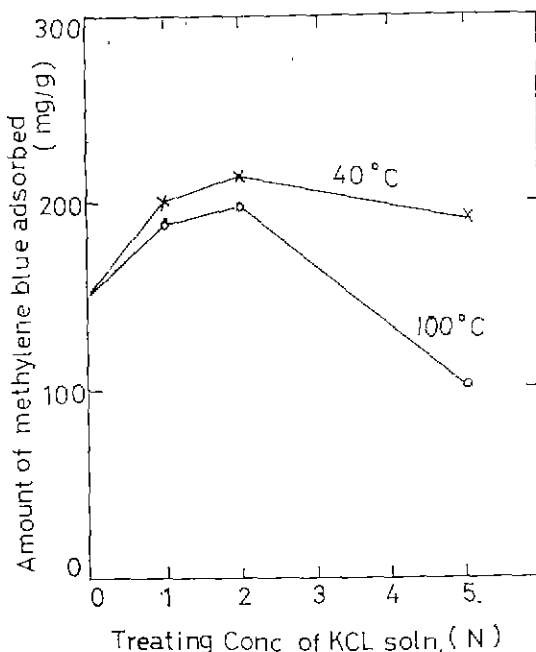


Fig. 8. Amount of methylene blue adsorbed on the bentonite treated for 8hrs at a given temperature as a function of treating concentration of potassium chloride solution.

는 窓徑이 5 Å 미만 이므로 methylene blue 吸着性은 montmorillonite 의 層狀構造에서와는 달리 거의 나타내지 않는다.

4. 結 論

우리나라 迎日産 bentonite 를 $FeCl_3$, $CrCl_3$ 또는 $CaCl_2$ 水溶液으로 處理時에는 本實驗의 條件下에서는 methylene blue 吸着性이 改善되지 않았다. $FeCl_3$ 나 $CrCl_3$ 은 弱酸性溶液이므로 bentonite 의 alumina 等の 溶出이 可能하나 한편 鐵의 酸化物 等の 沈澱이 表面의 多孔性을 매우므로 그 效果는 상쇄된다. $CaCl_2$ 水溶液 處理에서는 칼슘의 金屬性이 알칼금속에 비해 弱하므로 methylene blue 吸着性에는 별 영향을 주지 않는다. $ZnCl_2$ 水溶液으로 處理할 때에는 $ZnCl_2$ 水溶液이 弱酸性이므로 bentonite 表面의 alumina 等を 溶出하여 새로운 表面을 노출시키고 또 多孔性으로 하므로 methylene blue 吸着性이 最高 原試料의 1.7 倍까지 改善할 수 있었다. 이 때 處理濃度, 溫度, 時間에는 큰 영향이 없었다. KCl 水溶液으로 處理한 때에는 bentonite 의 置換性이온이 K^+ 와 置換되므로 鹽基性色素인 methylene blue 吸着性이 最高 原試料의 1.6 倍까지 改善되었다. 이 때는 處理濃도가 진할 수록 處理溫度가 높을수록 處理時間이 길 수록 孔隙置換 zeolite species P_2 의 生成으로 오히려 methylene blue 吸着성이 減少되었다.

引 用 文 獻

1. 김면집, "영일산 bentonite 의 化學的 處理에 의한 吸着性改善", 大韓化學會誌, 16, 241, (1972).
2. 金冕燮, "鹽을 혼합한 國産 bentonite 의 吸着能에 관하여", *ibid.*, 17, 53 (1973).
3. H. Well-Malherbe and J. Welsa, "Colour Reactions and Adsorption of Some Aluminosilicates," *J. Chem. Soc.*, 62, 2164 (1948).
4. 山林父平, 山本研一, "活性白土に關する研究(第1報)活性白土製造の最適條件と脱色示性曲線に就て", 日本工業化學雜誌, 37, 414 (1934).
5. 田中芳雄, 桑田勘, "酸性白土類の吸着作用(第1報)陰性團の選擇吸着に就て", *ibid.*, 32, 978(1928).
6. 田中芳雄, 桑田勘, 古由迪, "酸性白土類の吸着作用(第二報)水溶液中より色素の吸着並に其の機構理論", *ibid.*, 35, 649 (1932).
7. 조기봉, 김중대, "비금속광산 조사연 구보고(II) 산성백토 및 펠트나이트", 광산조사연구보고 (상공부 국립광업연구소), 4, 183 (1970).
8. W. Noll, "The formation Limits of Kaolin, Montmorillonite, Sericite, Pyrophyllite and Analcite", *Mineralog. Petrog. Mitt.*, 48, 210 (1936).
9. H.E.Swanson and R.K. Fuyat, "Standard X-ray Powder Patterns", *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.*, 539, Vol. (II) 6599 (1953).
10. 金冕燮, "펠트나이트의 결정수분과 구조가 포면환성에 미치는 영향", 瀋陽大學校, 産業科學研究所 論文集, 221, (1971).
11. R.M. Barrer, F.W. Bultitude and I.S. Kerr, "Properties of, and a Structural Scheme for, the Harmotome Zeolites", *J. Chem. Soc., London.*, 1959 1521 (1959).