

## 국산 장석으로부터의 Analcime 합성

김 면 섭

한양대학교 화공과

(1976년 11월 18일)

### Synthesis of Analcime by Treating of Domestic Feldspar

Kim, Mynn Sup

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

(Received Nov. 18, 1977)

#### ABSTRACT

Domestic Anyang feldspar was treated in autoclave with 1N sodium hydroxide solution for 1-6 hrs at 100-200°C. By X-ray diffraction patterns and cation exchange capacity, the products were examined.

The following consecutive reaction was valid.



The reaction rate constants,  $k_1$  and  $k_2$ , were 0.20 and 0.15 (1/hr) at 200°C respectively. The activation energy from albite to amorphous aluminosilicate was 10 kcal/mol, and from amorphous aluminosilicate to analcime 13 kcal/mol.

The analcime obtained was excellent in cation exchange capacity, amounting to 210 meq./100g.

#### 서 론

자연계에서 산출되는 Zeolite는 토지개량제<sup>1)</sup>, 동물의 사료배합제, 비료배합제<sup>2)</sup>, 농약배합제, 충전제<sup>3)</sup>, 흡착제<sup>4)</sup> 등으로 많이 사용되고 있다. 그러나 우리나라에는 Zeolite광이 흔하지 않고<sup>5)</sup> 그 질도 외국의 것에 비하여 떨어진다.

자연계에서 산출되는 광물로부터 Zeolite을 합성하려는 노력은 많이 있었다. 예를 들면 Kaolin으로부터 Sodium A Zeolite의 합성<sup>6)</sup>, Bentonite로부터 Mordenite의 합성<sup>7)</sup> 등을 들 수 있다. 그러나 보다 값 싸고 풍부한 흔히 있는 광물로부터 우수한 Zeolite를 값 싸게 합성할 수 있다면 토지개량제나 충전제로 많이 이용될 수 있으리라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 어느 곳에서나 많이

산출되는 장석을 원료로 하여 토지개량제나 충전제로 우수한 Zeolite의 일종인 Analcime을 합성하는 반응을 반응속도론적으로 취급하여 그 반응기구를 추정할 연구의 결과를 보고한다

#### 실 험

시료 : 우리나라 안양산의 장석을 분쇄하여 200mesh. 통과분을 110°C에서 1시간 건조하여 수비 정제 후 다시 110°C에서 1시간 건조하여 시료로 사용하였다. 이의 화학적 조성은 SiO<sub>2</sub> 69.1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.3%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3%, Na<sub>2</sub>O 9.8%, K<sub>2</sub>O 1.1%, CaO 0.3%이고 X선 회절도는 Fig. 7에 실었다. 이 시료는 주로 Albite로 되어 있음을 알았다.

시료의 처리 : 장석시료 5g와 1N 수산화나트륨수용액 200ml를 가압솥에 넣고 100~200°C에서 1~60시간 처리한 후 처리물을 여과하고 수세하였다. 수세는 여

액의 pH가 10이 될 때까지 행하였다. 잔사는 황산암모늄포화수용액이 든 Desiccator 중에 1주야 이상 방치한 후 분쇄하여 다른 실험에 사용하였다.

X선회절도: X선회절도는 島津 VD-1(日製) X선회절기를 사용하여 분말법으로  $\text{CuK}\alpha$ , 35kV, 15mA, GM 1.3KV, Full scale count 1000c/s, Time Const. 2 sec, Fe Filter, Scanning Speed  $2^\circ/\text{min}$ , Chart Speed  $1\text{cm}/\text{min}$ , Slit  $1^\circ-1^\circ-0.3\text{mm}$ 로 얻었다. Analcime은  $d=3.43, 5.61, 2.93\text{\AA}$ , 장석은  $3.20, 3.78, 6.39\text{\AA}$ 의 각 3개의 Peak의 평균으로 검량선을 만들어 정량하였다. 내부표준물질로는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다.

$\text{NH}_4^+$  이온교환능: 시료 0.1g에 0.2N 염화암모늄수용액을 10ml 가하고  $25^\circ\text{C}$ 에서 1시간 Shaking후 원심분리하여 액의 일정량을 취하여 Nessler 시약에 의하여  $\text{NH}_4^+$  이온농도를 비색정량하여  $\text{NH}_4^+$  이온농도의 감량으로 부터 구하였다.

기타 실험들은 전보<sup>8)</sup>에 준하였다.

### 결과 및 고찰

예비실험의 결과 1N 수산화나트륨수용액 과량으로 우리나라 안양장석을 처리하는 것이 Analcime 함성에 가장 적합함을 알았으므로 이 부문에는 1N 수산화나트륨용액 과량으로 처리한 결과만 썼다.

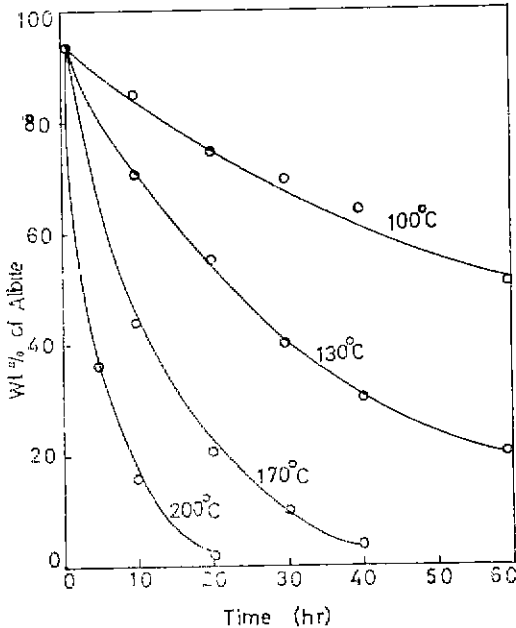


Fig. 1 Effect of reaction time on weight fraction of Albite

Albite 결정의 감소를 시간에 따라 그린 그림이 Fig. 1 이다.

$100^\circ\text{C}$  처리에서는 Albite의 감소속도는 느리나 온도가 올라감에 따라 감소 속도는 급격히 증가하여  $200^\circ\text{C}$ 에서는 상당히 빠르다.

Albite은 일단 무정형 Aluminosilicate로 되는 X선회절도에 의해서 알 수 있었다. Albite 이 무정형 Aluminosilicate로 되는 반응을 일차반응이라고 가정하면

$$-\frac{dF}{dt} = k_1 F$$

$$\therefore \ln F_0/F = k_1 t$$

여기에서  $F$ 는 Albite의 무게%이고  $F_0$ 는 Albite의 초기무게%,  $k_1$ 은 반응속도상수이다. 시간에 따르는  $\ln F_0/F$ 의 Plot이 Fig. 4이다.  $\ln F_0/F$  대 시간이 거의 직선인 것으로 보아 Albite로 부터 무정형 Aluminosilicate로 되는 반응은 일차 반응이라고 할 수 있다. Fig. 4의 각 직선의 기울기로부터 구한  $k_1$  값은  $100^\circ\text{C}$ 에서 0.01,  $130^\circ\text{C}$ 에서 0.027,  $170^\circ\text{C}$ 에서 0.074,  $200^\circ\text{C}$ 에서 0.2(1/hr)이었다. 이들의 Arrhenius Plot이 Fig. 5이다. Fig. 5의 직선의 기울기로부터 구한 Activation Energy는 10kcal/mol 였다.

Albite은 본 실험의 조건하에서 처리하던 무정형

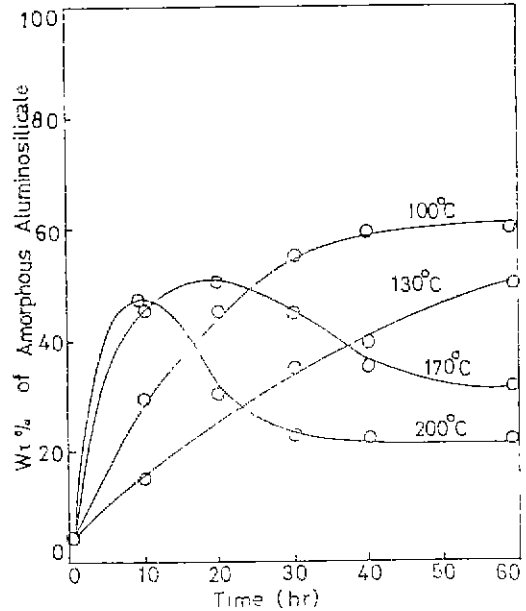


Fig. 2 Effect of reaction time on weight fraction of amorphous aluminosilicate

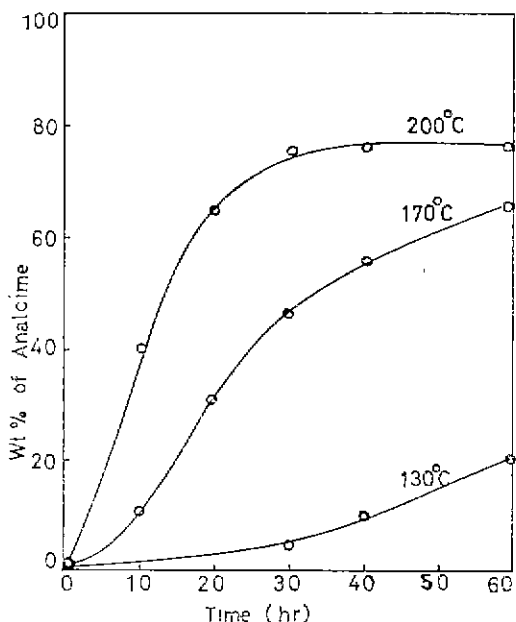
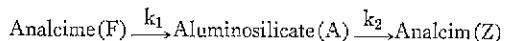


Fig. 3 Effect of reaction time on weight fraction of analcime

Aluminosilicate에 Zeolite의 일종인 Analcime이 생겼고 이 이외의 다른 결정은 볼 수 없었다. Fig. 3에 Analcime의 생성을 시간에 따라 표시 하였다. 100°C에서는 거의 Analcime의 생성은 볼 수 없었으나 처리온도가 증가함에 따라 Analcime의 생성이 현저하여 지며 200°C 처리로 30시간 이상이면 75% 정도의 Analcime이 생성됨을 알았다. 무정형 Aluminosilicate로 부터 Zeolite 합성반응은 일반적으로 1차반응으로 취급할 수 있으므로<sup>9)</sup> Albite로부터 Analcime으로 되는 반응을 다음과 같은 추차반응으로 가정하였다.



여기에서  $k_1$ 는 무정형 Aluminosilicate가 Analcime으로 되는 1차반응속도상수이고 A는 무정형 Aluminosilicate의 무게 %이고 Z는 Analcime의 무게 %이다. 따라서

$$-\frac{dA}{dt} = -k_1F + k_2A$$

$$-\frac{dZ}{dt} = k_2A$$

$$\therefore A = \frac{k_1F_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2t} - e^{-k_1t}) + A_0 - k_2t$$

$$Z = 100 - F_0e^{-k_1t} - \frac{k_1F_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2t} - e^{-k_1t}) + A_0e^{-k_2t}$$

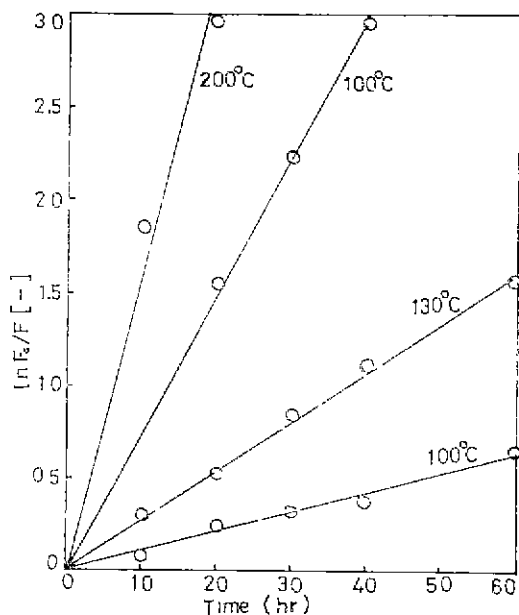


Fig. 4  $\ln F_0/F$  vs. time

여기에서  $A_0$ 는 초기의 Aluminosilicate의 무게 %이며 초기의 Analcime의 농도는 0이라 하였다.

무정형 Aluminosilicate의 실험값은 Albite와 Analcime의 양으로 부터 계산하였다. 이의 값들의 그림이 Fig. 2이다. Fig. 2에서 100°C와 200°C에서는 현저하지 않으나 170°C와 200°C에서는 무정형 Aluminosilicate의 양이 처리 시간에 따라 최고로 되는 절이 있음을 알수 있다. 시간에 따르는 Albite의 감소 경향과 Analcime의 증가 경향과 이 사실을 종합하여 위의 추차 반응가정이 어느정도 타당하리라 생각된다. 무정형 Aluminosilicate의 양이 최대가 되는 데의 시간을  $t_{max}$ 라하면

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[ \frac{k_2}{k_1} + \frac{A_0}{K_0} \frac{k_2}{k_1} - \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \left( \frac{A_0}{K_0} \right) \right]$$

로 되므로 이식과  $k_1$ 의 값으로 부터  $k_2$ 의 근사값을 구하고 Analcime의 실험값으로 부터  $k_2$ 의 값을 구한 결과 130°C에서는 0.010, 170°C에서는 0.045, 200°C에서는 0.15(1/hr)임을 알았다. 이렇게 구한  $k_2$  값들로부터 이론적으로 계산 무정형 Aluminosilicate의 양 및 Analcime의 양은 실험값과 거의 일치함을 알았다.

이상의 사진로 보아 위의 추차반응의 가정이 맞는 것이라 생각된다. 구한  $k_2$ 의 값들로 부터 Arrhenius plot를 한 결과가 Fig. 6이다. 이 직선의 기울기로 부터 무정형 Aluminosilicate로 부터 Analcime이 생성되는 Activation Energy가 13kcal/mol임을 알았다. 이

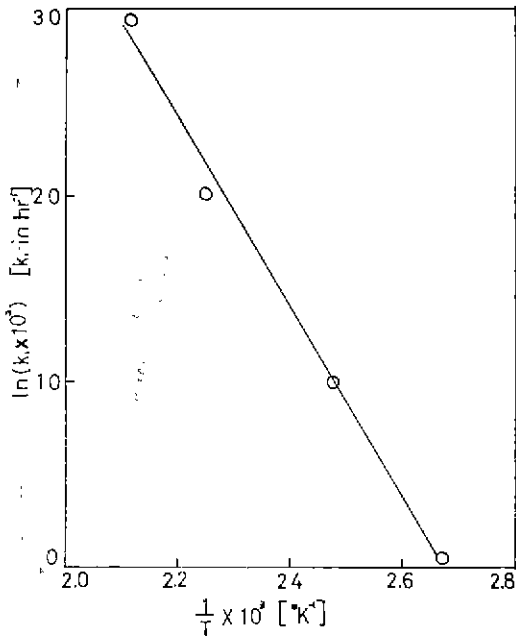


Fig. 5 Arrhenius plot for  $k_1$

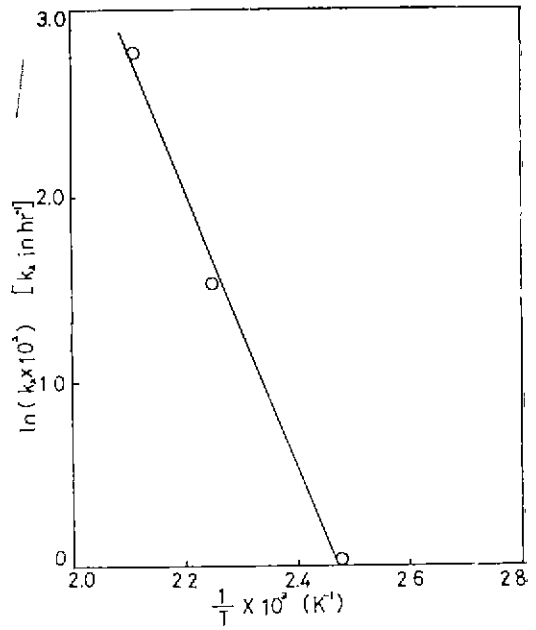


Fig. 6 Arrhenius plot for  $k_2$

값은 Kerr<sup>10)</sup>의 무정형 Aluminosilicate로 부터 Sodium A Zeolite 생성시의 Activation Energy가 12~19kcal 이라고 발표한 값과 거의 상통하는 점이 있었다.

이와 같이 합성된 Analcime은 양이온 교환능이 210 meq/100g로 자연계에서 산출되는 Analcime과 거의 같은 정도이며 기공율도 82%로 우수하였으므로 토지개량제, 비료배합제, 농약배합제, 충전제등에 이용될 수 있으리라고 생각된다.

결 론

우리나라 안양산의 장석을 과량의 1N 수산화나트륨 수용액으로 100~200°C에서 1~60시간 처리한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 본 실험조건으로는 Analcime의외의 다른 결정은 생기지 않았다.
2. Albite  $\xrightarrow{k_1}$  Aluminosilicate  $\xrightarrow{k_2}$  Analcime의 추차 반응으로 반응이 진행되며  $k_1, k_2$ 의 값은 200°C에서 각각 0.20, 0.15(1/hr)임을 알았다.
3. Albite 무정형 Aluminosilicate로 되는 Activation Energy는 10kcal/mol, 무정형 Aluminosilicate이 Analcime로 되는 경우는 13kcal/mol임을 알았다.
4. 합성된 Analcime의 양이온 교환능이 210meq/100

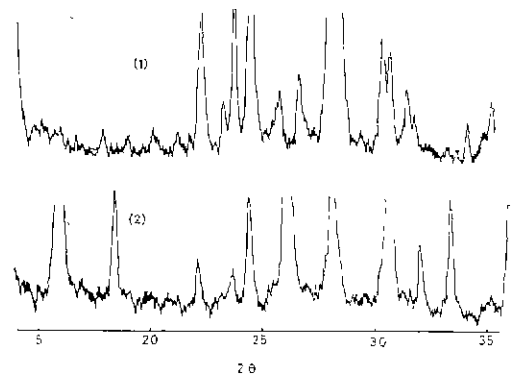


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of albite(1) and analcime(2)

g이고 기공율이 82%로 우수한 Zeolite임을 알았다.

인 용 문 헌

- 1) 大森啓一, 岩石鑛物鑛床學雜誌(日本) 45, 121 (1961).
- 2) Wiley, C.R. nad Gordon, N.E., *Soil. Sci.* 15, 371(1923).

- |  |   |
|--|---|
| <p>3) Schurecht, H. G. and Donda, W. H., <i>J. Amer. Ceram. Soc.</i>, <b>6</b>, 940(1923).</p> <p>4) Sameshima, J. and Hemmi, H., <i>Bull. Chem. Soc. Japan</i>, <b>9</b>, 27(1934).</p> <p>5) 木野崎吉郎, 朝嶺會誌, <b>22</b>, 531(1938).</p> <p>6) 高橋浩, 西村陽一, 日本化學雜誌, <b>89</b>, 373(1968).</p> | <p>7) 김면섭, 김영철, 엄태수, 이평직, 窯業會誌, <b>10</b>, 51(1973).</p> <p>8) 권이열, 김면섭, 대한화학회지, <b>16</b>, 249(1972).</p> <p>9) 白崎高保, 小林正弘, 岡崎洪, 森川清, 工業化學雜誌(日本), <b>72</b>, 1041(1968).</p> <p>10) Kerr, G. J., <i>J. Phys. Chem.</i>, <b>70</b>, 1047(1966).</p> |
|--|---|