

## 국산 Bentonite 로 부터 Analcime 합성

노 환 주 · 주 충 열 · 김 면 섭

한양대학교 화학공학과

(1979년 2월 28일 접수)

### Synthesis of Analcime from Domestic Bentonite

Hwon-Ju No, Choong-Yeol Joo, Myun-Sub Kim

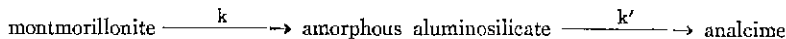
Dept. of Chemical Eng. Hanyang Univ.

(Received Feb. 28, 1979)

#### ABSTRACT

Domestic Yungil bentonite (montmorillonite) was treated with 1N sodium hydroxide solution in an autoclave at several temperatures, between 100 to 200°C, for 1 to 24 hrs. The products were examined by X-ray diffraction analysis.

The following consecutive reaction was valid.



The reaction rate constants  $k$  and  $k'$  at 200°C were 0.35 hr<sup>-1</sup> and 0.22 hr<sup>-1</sup>, respectively. The activation energies for the conversion from montmorillonite to amorphous aluminosilicate and from amorphous aluminosilicate to analcime were 10 kcal/mol and 12 kcal/mol, respectively.

#### 서 론

천연산 zeolite 는 오래전부터 발견되어 그의 광물학적인 연구가 많이 이루어 졌다. 그후 그의 특이한 흡착성때문에 흥미의 대상으로 되어 물리및 화학적 성질에 관한 많은 연구가 이루어졌으며 공업적 응용의 가능성도 제시되었다. 1974년에 Union Carbide 사의 합성 zeolite 가 발표된 후로는 천연산 zeolite 보다 더 우수한 zeolite 가<sup>1,2</sup> 합성됨으로서 공업적 이용이 활발해졌고 현재는 여러가지 종류의 합성 zeolite 가 여러 공업분야에서 활용되고 있다<sup>3,4</sup>.

Zeolite 는 결정성 aluminosilicate 로  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot a SiO_2 \cdot b H_2O$  의 식으로 표시된다. M은 금속을 나타내고 n은 그 금속의 원자가 a, b는 계수이다. zeolite 는 3차원 결정이다. 일반적으로 그 결정에는 규칙적인 공

극과 공극사이를 연락하는 창이 있다<sup>5</sup>. 이와같은 공극과 창이 특이한 흡착성의 원인이다. zeolite 는 흡착성을 이용한 성분의 분리<sup>6</sup>, 반응촉매로서의 이용<sup>7</sup>, 토양 개량제로서의 이용을 들수 있는데<sup>8</sup> 보다 우수한 합성 zeolite 를 값싸게 손쉽게 얻는 것은 바람직한 일이다.

Zeolite 합성시 생성기구에 대한 연구는 있으나 반응기구등 고려되어야 할 점이 아직 많다고 생각된다.

전보에서는 하동 kaolin 과 안양장석을 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 sodium A zeolite 등을 얻을 때의 반응속도와 반응기구에 관하여 고찰하였다<sup>9</sup>. 본보에서는 영일산 bentonite 를 수산화나트륨수용액으로 처리할 때의 반응속도와 반응기구를 연구검토하고 활성화 energy 를 구하였다.

실 험

영일산 bentonite 를 분쇄하여 200mesh 체를 통과하게 한 것을 출발원료로 사용하였다. 이시료의 분석치는 Table 1 과 같다.

Table 1. Compositions and Properties of Raw Material

SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O +K <sub>2</sub> O (%)	Ig. loss (%)	Sp. gr. (-)	Degree of swelling (cm <sup>3</sup> /g)
58.9	21.8	1.1	1.3	1.1	0.3	15.3	2.3	25

X선 회절분석 결과등에 의해 주로 montmorillonite 로 되어 있음이 확인되었다.

예비실험에 의하여 bentonite 로 부터 analcime 함성에 가장 적합한 수산화나트륨수용액의 농도는 1N 이며, 처리온도는 100~200°C 이며 Na<sub>2</sub>O 와 SiO<sub>2</sub> 몰비가 1 이 상 되도록 수산화나트륨수용액을 사용 하는 것이 좋음을 알았다.

Bentonite 시료 10g 과 1N 수산화나트륨수용액 300ml 를 500ml 삼각플라스크에 넣고 가압솥에 넣어 일정한 온도 (100~200°C)에서 일정시간 (1.5~24hr) 반응시킨 후 여과하고 Na 형 zeolite 로 유지하기 위하여 phenolphthalein 지시약에 의한 test 에 의해 세액의 pH 가 9~10이 될때까지 수세하고 100°C 에서 1hr 전조 후 황산암모늄포화수용액이 든 desiccator 증에 보관 사용하였다.

X선 회절분석에 의한 montmorillonite 와 analcime 의 정량에 사용한 X선 회절장치는 Shimadzu VD-1 이며 CuK<sub>α</sub> 선, 35kV, 15mA, GM 1.3kV, 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 mm 의 조건으로 X선 회절도를 얻었다.

montmorillonite 정량에서는 d=15.3, 4.50, 2.61 의 세 특성 peak 를 택하여 그 면적을 측정하여 calibration curve 에 의해 wt. % 를 구하였다. calibration curve 는 API standard montmorillonite 와 무정형 silica 를 각각 일정량 혼합하여 X선회절도를 얻어 위 세 peak 의 면적으로부터 얻었다.

d=15.3 peak 는 처리온도 수분의 양등에 따라 d 값이 달라지며 peak 의 면적도 달라지므로 calibration curve 의 작성에 사용한 montmorillonite 는 시료처리와 같은 조건으로 수열처리한 후 시료처리와 같은 조건으로 보관된 것을 사용하였으며 본 실험의 온도 범위에서는 온도에 따르는 calibration curve 의 변화는 거의 없었다.

또한 내부 표준물질로 α-alumina 를 사용하여 가품 장치로 인한 오차 유무를 확인하였다. α-alumina 의 특성 peak 로는 d=3.48, 2.09, 1.60 을 택하였다.

analcime 정량에서는 d=5.61, 3.43, 2.93 의 세 특성 peak 를 택하여 montmorillonite 정량에서와 같은 방법으로 calibration curve 를 만들어 처리시료에 의해 얻은 X선회절도의 위 세 peak 의 면적에 의해 얻은 calibration curve 로 부터 analcime 의 wt% 를 구하였다.

무정형 aluminosilicate 의 양은 전량에서 결정량을 뺀 것으로 하였다.

기타 실험은 전보에 준하였다.

결과와 고찰

Fig. 1 은 영일산 bentonite 와 1N 수산화나트륨수용액 의 반응에 의해 감소되는 montmorillonite 의 결정 무게 % 을 반응시간에 따라 그린 그림으로 montmorillonite 의 감소속도는 100°C 에서는 느리나 온도가 증가함에 따라 급히 증가하여 200°C 에서는 상당히 빠르다. montmorillonite 는 수산화나트륨수용액 중에서 반응하여 결정구조가 파괴되어 일단 무정형 aluminosilicate 로됨 을 알 수 있었다.

즉 Fig. 6 의 (2)는 100°C 에서 24시간 처리한 시료의

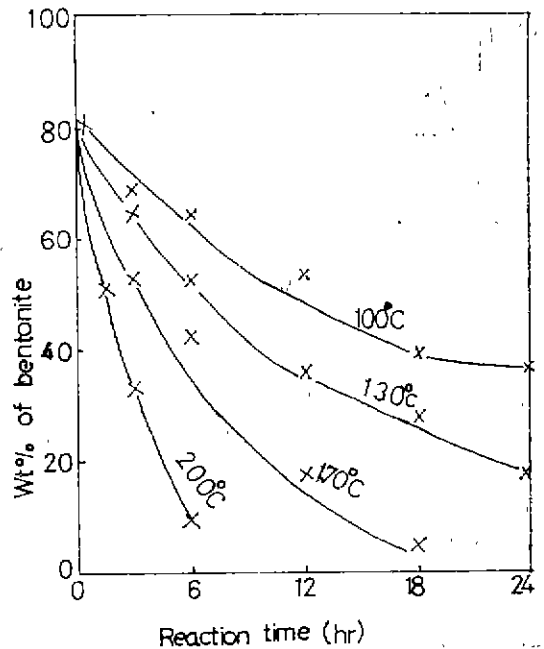


Fig. 1 Effect of reaction time on weight percentage of bentonite.

X선회절도 힌테 montmorillonite 의 peak 가 확실히 감소하였다.

Montmorillonite 가 무정형 aluminosilicate 로 되는 반응을 일차반응 이라고 가정하면

$$-\frac{dM}{dt} = kM \quad (1)$$

$$\therefore \ln \frac{M_0}{M} = kt \quad (2)$$

로 되므로 반응시간에 따르는  $\ln M_0/M$  의 그림인 Fig. 2에 의하면 각 온도에서의 실험값들이 거의 일직선상에 놓이는 것으로 보아 montmorillonite 의 감소반응을 일차비가역반응이라 보아도 별 무리가 없다고 생각된다.

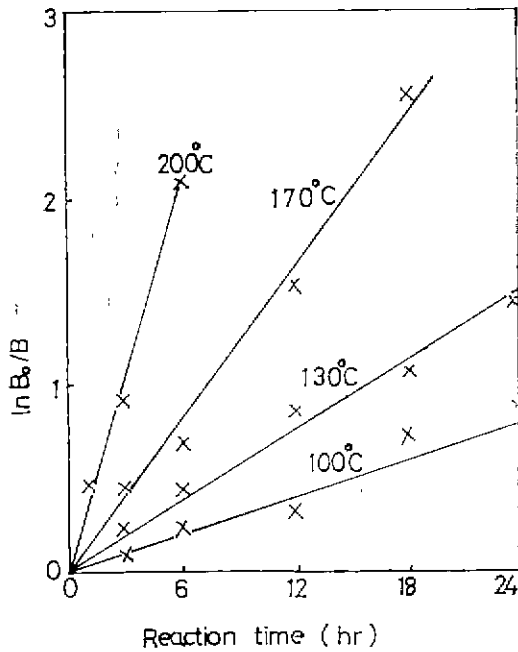


Fig. 2  $\ln B_0/B$  vs. reaction time

각 직선의 기울기로 부터 구한 반응속도상수는 각각 100°C에서  $0.03hr^{-1}$ , 130°C에서  $0.06hr^{-1}$ , 170°C에서  $0.14hr^{-1}$ , 200°C에서  $0.35hr^{-1}$  이었다.

이들값을 Arrhenius plot 한것이 Fig. 5에 실려있다.

이 직선의 기울기로 부터 구한 montmorillonite 가 무정형 aluminosilicate 로 되기위한 활성화 energy 는 10 kcal/mol 였다. 이값은 전보에서<sup>9</sup> 국산 하동산의 kaolin 으로부터 무정형 aluminosilicate 로 될때의 값과 거의 같은 값이었다.

무정형 aluminosilicate 는 더 반응하면 다시 새로운

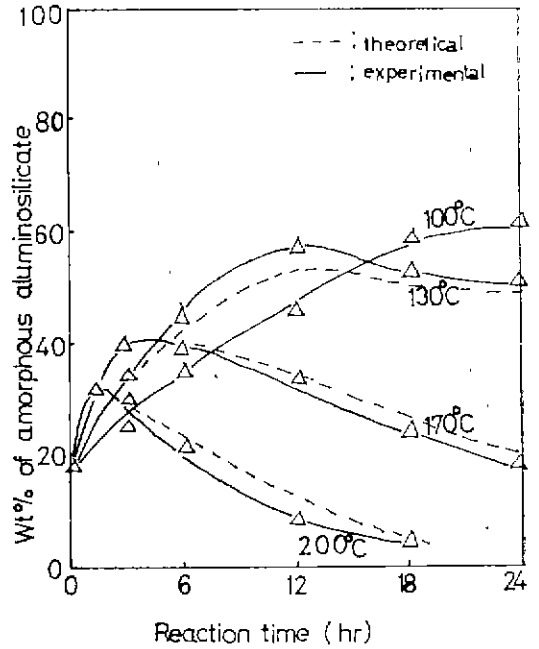


Fig. 3 Effect of reaction time on weight percentage of amorphous aluminosilicate.

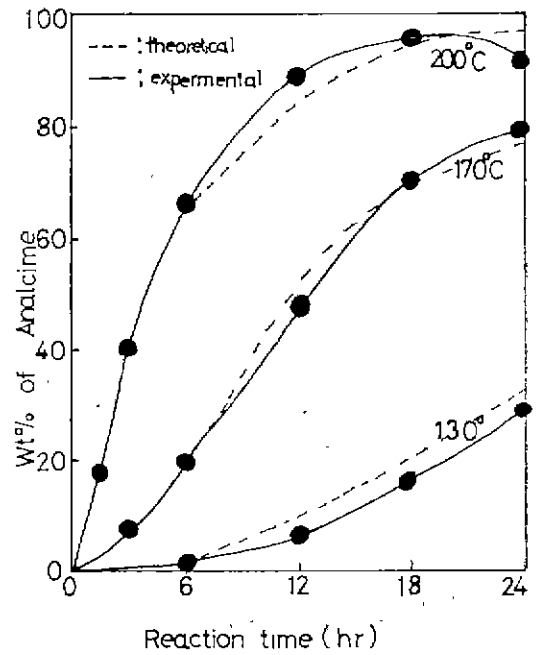


Fig. 4 Effect of reaction time on weight percentage of analcime.

결정형인 analcime 으로 변해간다.

무정형 aluminosilicate 의 반응시간에 따르는 무게 % 를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 3 이고 analcime 의 반응시간에 따르는 무게 % 를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 4 이다.

Analcime 의 생성은 100°C 에서는 거의 볼 수 없으나 200°C 에서는 18hr 반응에 의해 88% 를 나타내었다.

Fig. 3 에서 무정형 aluminosilicate 의 무게% 가 시간에 따라 변하는 경향을 보면 반응시간에 따라 처음에는 일단 증가하였다. 어떤 최고점에 도달한 후 다시 감소함을 볼수있다. 이와같은 경향으로 미루어 montmorillonite 로 부터 무정형 aluminosilicate 로 되고 무정형 aluminosilicate 가 analcime 으로 되는 반응을 montmorillonite (M)  $\xrightarrow{k}$  무정형 aluminosilicate (A)  $\xrightarrow{k'}$  analcime (Z) 의 후차반응이라 가정할 수 있다.

무정형 aluminosilicate 가 analcime 으로 되는 반응도 일차반응이라 가정하면

$$-\frac{dM}{dt} = -kM + k'A \quad (3)$$

$$-\frac{dZ}{dt} = kA \quad (4)$$

$$\therefore A = \frac{kM_0}{k-k'} (\exp(-k't) - \exp(-kt)) + A_0 \exp(k't) \quad (5)$$

$$\therefore Z = 100 - M_0 \exp(-kt) - \frac{kM_0}{k-k'} (\exp(-k't) - \exp(-kt)) - A_0 \exp(k't) \quad (6)$$

무정형 aluminosilicate 의 양이 최고로 되는 시간을  $t_{max}$  라 하면

$$t_{max} = \frac{1}{k'-k} \cdot \ln \left[ \frac{k'}{k} + \frac{k'A_0}{kM_0} + \left( \frac{k'}{k} \right)^2 \left( \frac{M}{M_0} \right) \right] \quad (7)$$

실험적으로 구한  $t_{max}$  를 (7)에 대입하여  $k'$  를 구한 결과 130°C 에서 0.03hr<sup>-1</sup>, 170°C 에서 0.09hr<sup>-1</sup>, 200°C 에서 0.22hr<sup>-1</sup> 이었다.

Fig. 3 의 점선은 이론값에 의해 구한 무정형 aluminosilicate 의 양을 나타내는 곡선이고 Fig. 4 의 점선은 이론값에 의해 구한 analcime 의 양을 나타내는 곡선이다. 실험오차를 5% 이내로 줄이도록 세심하게 주의한 점을 감안하면 이론값과 실험값은 거의 일치한다고 볼 수 있다.

$k$  와  $k'$  의 값들로부터 다시 이론적으로 구한 무게 % 가 실험치와 거의 일치한 점과 본실험의 조건하에서는 analcime 이외의 다른 결정의 생성을 볼수 없었다는 점등으로 보아 위의 가정들이 거의 타당함을 알수 있었다.

$k'$  의 값들에 의해 Arrhenius plot 한 것이 Fig. 5에 실

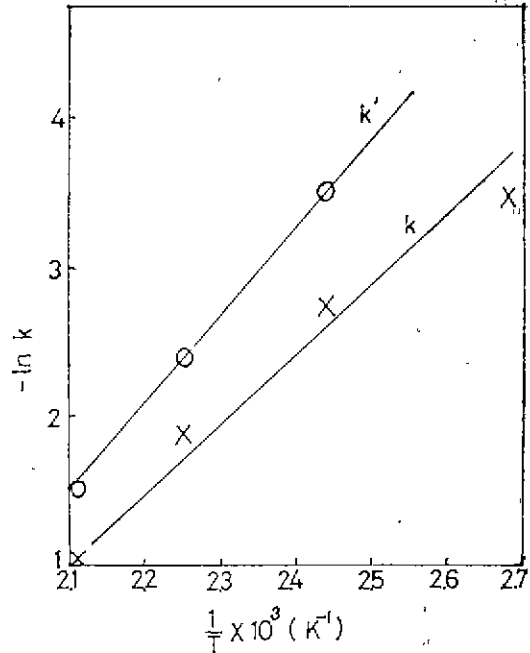


Fig. 5 Arrhenius plots.

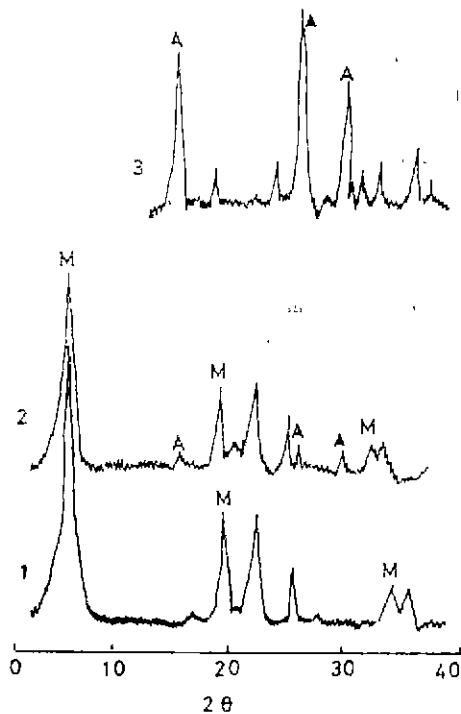


Fig. 6 X-ray diffraction patterns  
1 : original, 2 : treated at 100°C for 18hrs, 3 : treated at 200°C for 18hrs, M : montmorillonite, A : analcime

려있다. 이 저선으로 부터 구한 활성화 energy는 12 kcal/mol을 얻었다.

결 론

우리나라 영일산의 bentonite를 1N 수산화나트륨수용액 과량과 100~200°C에서 반응시키면 무정형 aluminosilicate로 되고 더 반응시키면 무정형 aluminosilicate는 analcime으로 되는데 그의 반응속도를 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. montmorillonite  $\xrightarrow{-k}$  무정형 aluminosilicate  $\xrightarrow{-k'}$  analcime의 1차 추차반응기구에 가장 가까운 반응이다.

2.  $k$ 는 100°C에서 0.03hr<sup>-1</sup>, 130°C에서 0.06hr<sup>-1</sup>, 170°C에서 0.14hr<sup>-1</sup>, 200°C에서 0.35hr<sup>-1</sup>이며  $k'$ 는 130°C에서 0.03hr<sup>-1</sup>, 170°C에서 0.09hr<sup>-1</sup>, 200°C에서 0.22hr<sup>-1</sup>이었다.

3. montmorillonite가 무정형 aluminosilicate로 되는 활성화energy는 10kcal/mol이며 무정형 aluminosilicate가 analcime으로 되는 활성화energy는 12 kcal/mol이었다.

사용기호

A: Weight percentage of amorphous aluminosilicate [%]

A<sub>0</sub>: weight percentage of amorphous aluminosilicate in original sample of bentonite [%]

k: Reaction rate constant of equation (1) [hr<sup>-1</sup>]

k': Reaction rate constant for amorphous aluminosilicate to analcime [hr<sup>-1</sup>]

M: Weight percentage of montmorillonite [%]

M<sub>0</sub>: Weight percentage of montmorillonite in original sample of bentonite [%]

t: Reaction time [hr]

t<sub>max</sub>: Reaction time for maximum amount of amorphous aluminosilicate [hr]

z: Weight percentage of analcime [%]

인용문헌

1. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed and J. L. Thomas, "Crystalline Zeolites, I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type 4", *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956)
2. L. Broussard and D. P. Shoemaker, "The Structures of Synthetic Molecular Sieves," *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1041 (1960)
3. 森田義郎, 松本泰重, "2價金屬イオンゼオライト觸媒によるトルエンの不均化および脱アルキル化反應", *日本工業化學雜誌*, **72**, 1044 (1969)
4. 高橋浩, "接觸分解用ゼオライト觸媒" *化學と工業*, **21**, 1287 (1967)
5. T. B. Reed and D. W. Breck, "Crystalline Zeolites, II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A", *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956)
6. P. E. Eberly, Jr., "Adsorption and Separation of Hydrocarbons on Mordenite Zeolites". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 433 (1971)
7. T. Imai and R. B. Amderson. "Decomposition of n- and sec-Butyl Acetates on Synthetic Zeolites, Catalytic Activity and Aging", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 375 (1971)
8. 白崎高保, 小林正弘, 岡崎洪, 森川清, "Y型ゼオライトの水溶液からの合成における生成機構", *日本工業化學雜誌*, **72**, 1044 (1969)
9. 鄭雨昌, 권이열, 金冕燮, "하등 Kaolin으로부터의 Zeolite 합성 반응속도" *화학공학*, **15**, 101 (1977)