

원주형으로 성형된 하동고령토의 수산화나트륨 수용액 처리에 의한 결정의 변화

김 변 섭

한양대 공대 화공과
(1978년 2월 3일 접수)

On Crystallization of Hadong Kaolin Granulated Cylindrically Treated with Aqueous Sodium Hydroxide Solution

Myun-Sup Kim

Dep. of Chem. Eng. Hanyang Univ.

(Received Feb. 3, 1978)

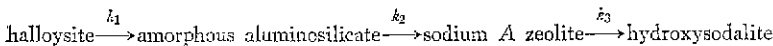
ABSTRACT

Hadong Kaolin (Halloysite) was granulated cylindrically and treated with 1N aqueous sodium hydroxide solution for 6-48 hrs at 60-100°C.

The crystallizing structure of surface of the products was studied by X-ray powder diffraction method.

The reaction rate of halloysite to sodium A zeolite showed a gradual decrease from surface to inner layer.

At the surface layer, the reaction mechanism was observed as first order consecutive reaction as follows:



By applying the above reaction mechanism, the rate constants and activation energies was measured.

서 론

화학지 조성은 겔형 aluminosilicate와 같으나 구조적으로 zeolite는 겔형 aluminosilicate와 전혀 달라 성질에 있어서도 큰 차이가 있다. 삼차원 망상의 SiO_4 와 AlO_4 4면체의 각 산소가 다른 면체에 공유되어 있고 전기적으로 중성을 유지하기 위하여 알칼리나 알칼리금속 등 이온의 존재에 의하여 이루어져 있고 또한 치환 또는 제거 가능한 불을 함유하고 있다²⁾.

이와 같이 특이한 결정구조를 갖고 있으므로³⁾ zeolite는 흡착제⁴⁾ 또는 촉매⁵⁾로서의 용도가 많이 개발되어 그의 연구가 많이 행해져 있다⁶⁾. 더우기 천연에서 산

출되는 점토질 광물로부터 손 쉽게 우수한 zeolite를 합성하여⁷⁾ 이용하려는 연구⁸⁾도 또한 많이 행해지고 있다. 천연점토질 광물 중 halloysite는 수산화나트륨수용액으로 처리하던 용이하게 sodium A zeolite가 합성된다⁹⁾. 이와 같이 합성되는 zeolite는 주로 분말로 되어 있다. 흡착제나 촉매로 사용하려면 다시 성형하여 입자를 고루게 하여야 한다. 그러나 천연광물의 입자를 먼저 고루게한 다음 이것을 반응시켜 표면에 zeolite가 생기도록한다면 여러가지로 이로울것이다.

따라서 본 논문에서는 우리나라 하동산의 kaolin을 일정한 크기로 성형하여 수산화나트륨수용액으로 처리하여 표면에 생긴 zeolite를 검토하였다.

실 험

코령토는 우리나라 경남 하동산의 것으로 그의 화학 성분은 SiO_2 43.2%, Al_2O_3 38.5%, Fe_2O_3 0.2%, CaO 1.3%, MgO 1.0%, Na_2O 1.1%, 착열감량 17.2%이고 비중이 2.4이다. DTA, X선회절도 (Fig. 3)등의 조사결과 주로 halloysite였다. 이 코령토를 110°C 에서 1일간 건조하여 분쇄 수비, 건조후 사분하여 200 mesh 통과분을 110°C 에서 1일간 다시 건조 하였다.

코령토시료를 1 kg/cm^2 의 압력으로 성형하여 지름 3 cm, 높이 3 cm의 원주형으로하여 400°C 에서 1시간 가열하였다. 이시료와 1N수산화나트륨수용액 300 ml를 환류냉각기가 달린 500ml round bottom flask에 넣고 60°C , 80°C , 100°C 의 온도에서 6~48시간 반응시켰다.

반응 후 물로 잘 씻고 물 증에 담가두었다. 이 때 물은 자주 갈아 주어 물의 pH가 10이 될때까지 행하였다.

이 시료는 110°C 에서 1주야 건조후 원주의 밑면의 중심에서 반지름 0.5cm에 해당하는 원을 그리고 이 원을 밑면으로 하는 원주로 되게 깎아 내고 이 원주를 밑면으로 부터 높이 1 mm 씩 구분하여 각각을 갈아 내어 분말로 만들어 200mesh 체에 통과시켜 각각의 시료를 다시 110°C 에서 1시간 건조후 황산암모늄이 든 dessicator 중에 1주야 이상 방치하였다.

이 시료의 X선회절도는 내부표준물질로 α -alumina를 사용하여 日本 島津製 X선회절기 VD-1로 얻었다. 결정의 정량 및 기타 실험은 전보에^{10, 11)} 준하였다.

결과 및 고찰

예비실험의 결과 halloysite로 부터 analcime을 얻기 위해서는 1N수산화나트륨수용액으로 100°C 에서 처리하는 것이 좋음을 알았다. 100°C 에서 1N수산화나트륨수용액으로 원주형으로 성형한 halloysite를 처리하여 원주의 높이 방향의 두께 별로 halloysite가 감소하여 가는 모양을 조사하기 위하여 각 두께 별로 시간에 따라 halloysite가 감소하는 양을 그림으로 나타낸 것이 Fig. 1이다. 표면에서의 halloysite의 시간에 따르는 감소속도는 빠르나 내부로 들어갈수록 halloysite의 감소속도는 느려진다.

halloysite는 1N수산화나트륨수용액과 반응하여 처음에는 무정형 aluminosilicate로 된다. 이 aluminosili-

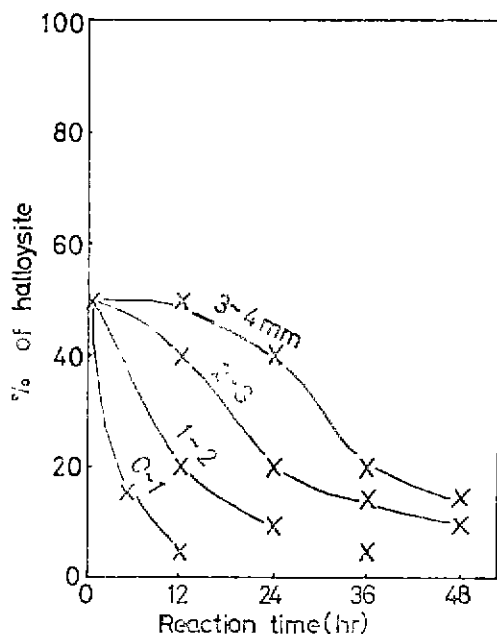


Fig. 1 Effect of reaction time on weight percentage of halloysite at 100°C

cate의 정량은 전체 시료의 양에서 halloysite와 sodium A zeolite, hydroxysodalite의 결정양을 제외한 나머지로 하였다. 이 무정형 aluminosilicate의 각 두께별 시간에 따르는 양의 변화를 그린 그림이 Fig. 2이다. 이 그림에서 각 두께에 따라 무정형 aluminosilicate가 최고값을 나타내는 때까지의 시간이 달라지는데 내부로 들어 갈수록 그 시간이 길어진다.

무정형 aluminosilicate가 최고값을 나타내는 이유는 이 무정형 aluminosilicate가 추차적으로 다시 sodium A zeolite로 되기 때문이고 무정형 aluminosilicate가 halloysite로 가역반응한다고 생각할만한 결과는 발견되지 않았다. 그러나 일부 무정형 aluminosilicate는 hydroxysodalite로 될 수 있는 가능성은 많으나 본 실험의 조건에서는 보다 짧은 시간의 처리에서는 sodium A zeolite만이 생겼고 보다 긴 시간의 처리에서 비로써 sodium A zeolite가 감소되고 hydroxysodalite로 되든 무정형 aluminosilicate가 sodium A zeolite로 되었다. 다시 전과 다른 무정형 aluminosilicate를 거쳐서 hydroxysodalite로 된다고 생각할 수 있는데 실험결과로 보아서는 전과 다른 무정형 aluminosilicate의 양은 있다하더라도 극소량이므로 무시할 수 있다.

sodium A zeolite의 두께별로 나타낸 시간에 따르는

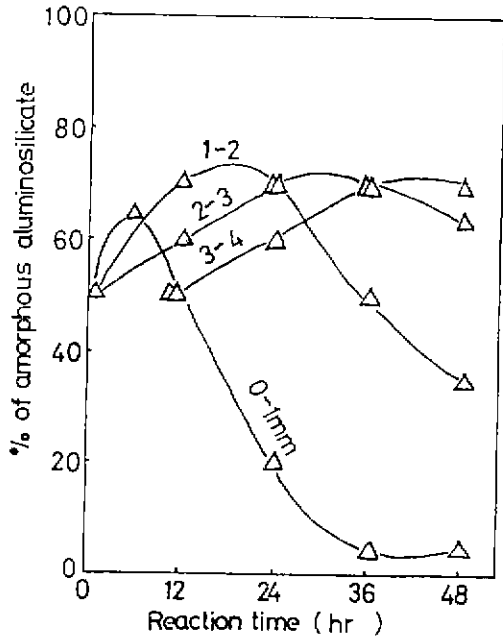


Fig. 2 Effect of reaction time on weight percentage of amorphous aluminosilicate at 100°C

생성량의 그림이 Fig. 4 이다 두께 0~1mm에서 처리시간이 일정시간을 지나면 sodium A zeolite의 양이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 sodium A zeolite 가 다시 hydroxysodalite로 되었기 때문이다(Fig. 4)

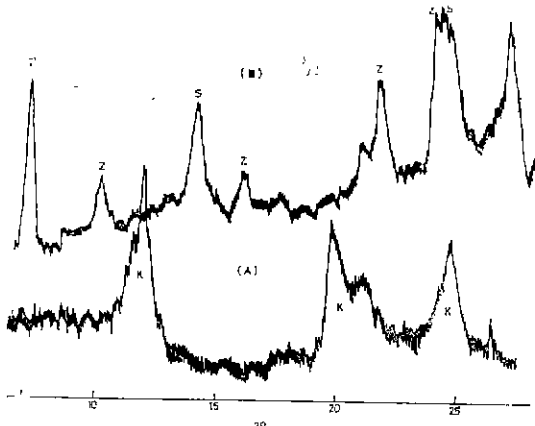


Fig. 3. X-ray diffraction patterns (A) Original, (B) Product formed on surface by treatments for 48hrs.

K : Halloysite
Z : Sodium A zeolite
S : Hydroxysodalite

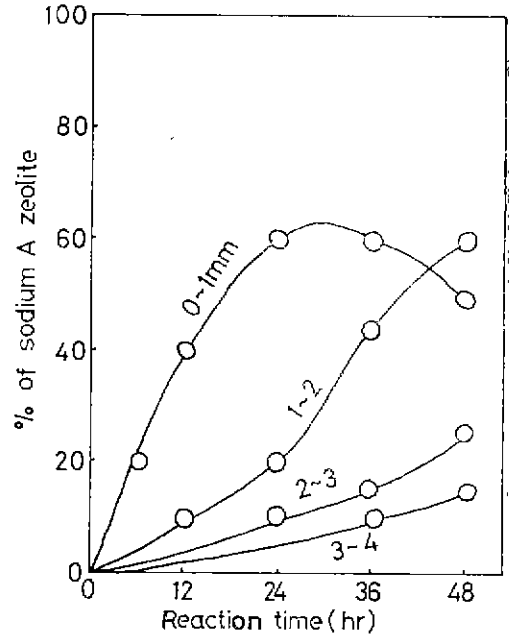


Fig. 4. Effect of reaction time on weight percentage of sodium A zeolite at 100°C

이와 같이 생성되는 hydroxysodalite의 양을 그림으로 나타낸 것이 Fig. 5이다. 이 hydroxysodalite는 sodium A zeolite 보다 흡착성, 이온교환능, molecular-sieve로서의 성질등에서 우수하지 못하므로 hydroxysodalite의 생성은 억제하는 것이 좋다. 따라서 처리시간을 sodium A zeolite가 최고되는 점에서 끝이는 것이 가장 바람직하다.

Fig. 6에 sodium A zeolite의 양을 각 처리시간에서의 두께에 따르는 변화를 나타내었다. 이것으로 보아 표면에 sodium A zeolite가 가장 많이 생기는 처리시간은 24~36시간이 가장 적당함을 알 수 있다.

표면에서 부터의 두께 0~1mm의 곳에서 각 결정의 양이 온도별 시간에 따라 변화하는 모양을 조사하였다. Fig. 7은 halloysite의 시간에 따른 감소모양을 나타낸 것이다.

이 결과로 부터 halloysite의 부정형 aluminosilicate로 되는 반응을 비가열일차 반응이라 가정하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\frac{dK}{dt} = k_1 K \quad (1)$$

(1)식에서 K는 시료 중의 halloysite의 무게%이고, t는 시간, k_1 , halloysite가 부정형 aluminosilicate로 되는 반응의 속도상수이다. 따라서 K의 초기양을 K_0

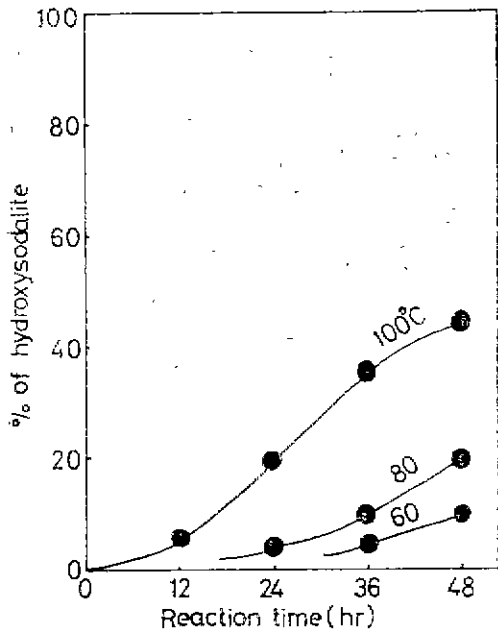


Fig. 5 Effect of reaction time on weight percentage of hydroxysodalite at 100°C

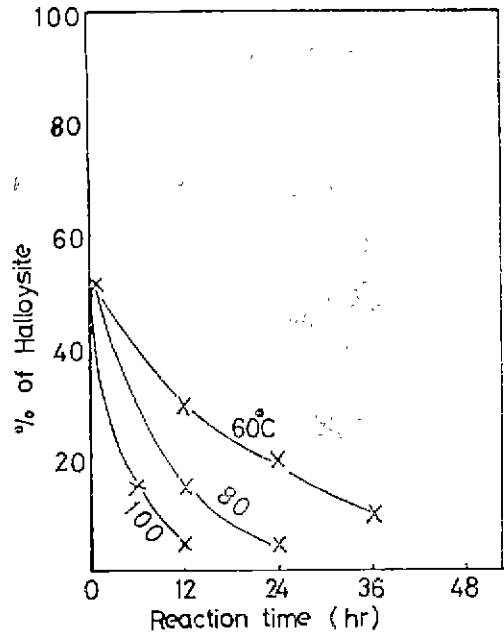


Fig. 7 Effect of the reaction time on weight percentage of halloysite

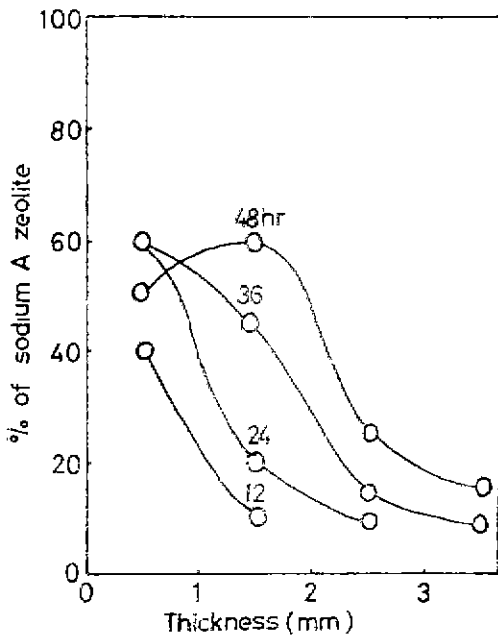


Fig. 6 Distribution of sodium A zeolite produced for each reaction time at 100°C

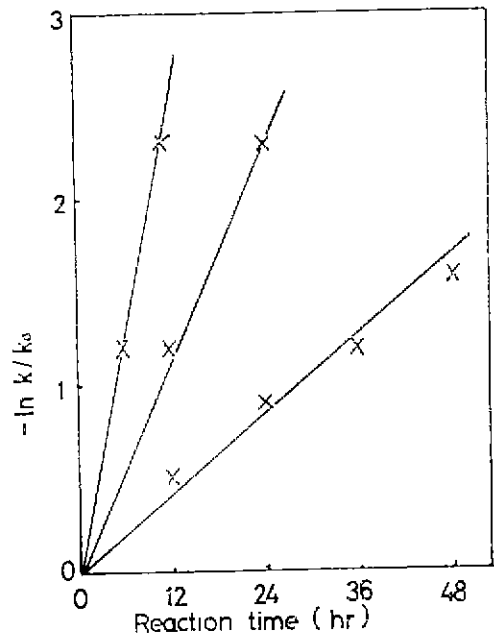


Fig. 8 $\ln K^0/K$ vs. reaction time

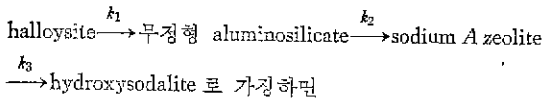
라면

$$\ln \frac{K^0}{K} = k_1 t \quad (2)$$

$\ln K_0/K$ 대 t 의 도표가 Fig. 8 이다.

이 그림의 선들이 거의 직선인 점으로 보아 halloysite가 무정형 aluminosilicate로 되는 반응을 비가역일차반응이라 가정하여도 무리는 아님을 알 수 있다. 이 k_1 의 각 온도에서의 값들은 60°C에서 0.036hr⁻¹, 80°C에서 0.069hr⁻¹, 100°C에서 0.19hr⁻¹이므로 Arrhenius plot인 Fig. 11에 의하여 활성화 energy는 10kcal/mol임을 알았다.

반응기구를 추차비가역 1차반응



$$\frac{dA}{dt} = k_1 K - k_2 A \quad (3)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_2 A - k_3 Z \quad (4)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_3 Z \quad (5)$$

여기에서 A는 시료중의 무정형 aluminosilicate의 무게%이고 Z는 sodium A zeolite의 무게%, S는 hydroxysodalite의 무게%이고 k_2 는 무정형 aluminosilicate로부터 sodium A zeolite로의 반응속도상수, k_3 는 sodium A zeolite로부터 hydroxysodalite로의 반응속도상수이다.

초기의 K를 K_0 , A를 A_0 라면

$$100 = K_0 + A_0 = K + A + Z + S \quad (6)$$

이다. 따라서

$$A = \frac{k_1 K_0}{k_1 - k_2} \left[\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t) \right] \quad (7)$$

$$Z = k_1 k_2 K_0 \left[\frac{\exp(-k_1 t)}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{\exp(-k_2 t)}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} + \frac{\exp(-k_3 t)}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right] + \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_3} \left[\exp(k_3 t) - \exp(-k_3 t) \right] \quad (8)$$

이다 무정형 aluminosilicate의 양이 최대가 될 때까지의 시간을 $t_{A, \max}$ 라면

$$t_{A, \max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_2 A_0}{k_1 K_0} - \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^2 \left(\frac{A_0}{K_0} \right) \right] \quad (9)$$

k_1 의 값과 Fig. 8에서 $t_{A, \max}$ 의 값으로부터 (9)에 의해 k_2 의 값들을 구하면 60°C에서 0.013hr⁻¹, 80°C에

서 0.04hr⁻¹, 100°C에서 0.1hr/sec로 되었다. 이 값들의 Arrhenius plot에 의해 구한 활성화 energy는 Fig. 12에서와 같이 13kcal/mol였다.

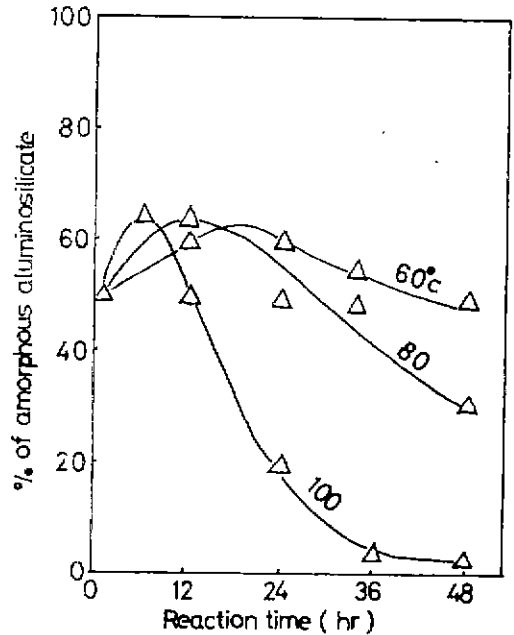


Fig. 9 Effect of reaction time on weight percentage of amorphous aluminosilicate

k_1 의 값들과 k_2 의 값들 그리고 Fig. 9에서 Z의 실험값으로부터 (8)에 의해 구한 k_3 는 60°C에서 0.005 hr⁻¹, 80°C에서 0.01, 100°C에서 0.02로 Arrhenius plot인 Fig. 12로부터 활성화 energy는 8 kcal/mol임을 알 수 있다.

Fig. 10에는 hydroxysodalite의 생성량을 표시하는데 이것은 전에 언급한 바와 같이 생성을 억제하도록 하여야 한다.

결론

하동 kaolin(halloysite)를 원주형으로 압축성형하여 1N수산화나트륨수용액으로 처리하여 표면에 필수있는 대로 많은 sodium A zeolite가 생성되는 조건을 찾도록 하는 실험에서 다른 결과를 얻었다.

1. 내부에서의 반응보다 표면에서의 반응속도가 훨씬 빨랐다.
2. 표면에서의 반응은 다음의 연속비가역반응기구가 잘 적용된다.

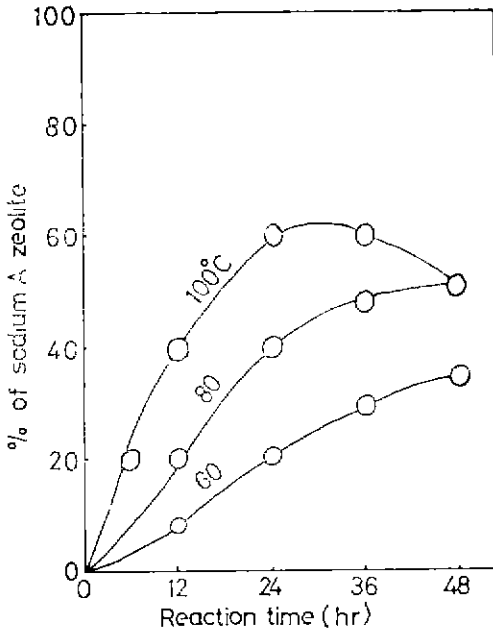


Fig. 10 Effect of reaction time on weight percentage of sodium A zeolite

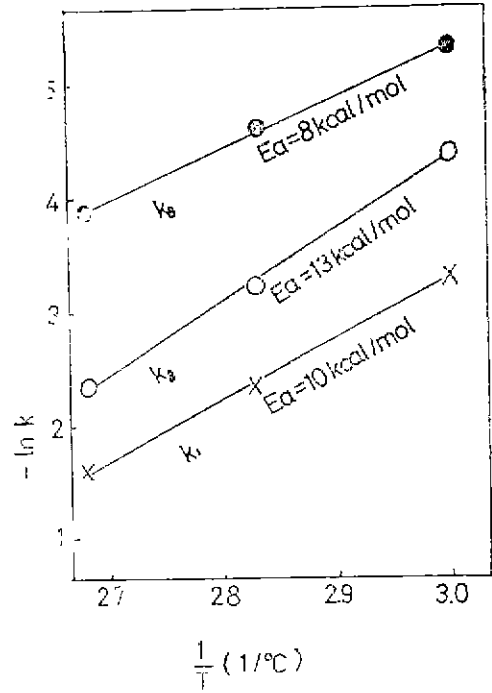


Fig. 12 Arrhenius plots

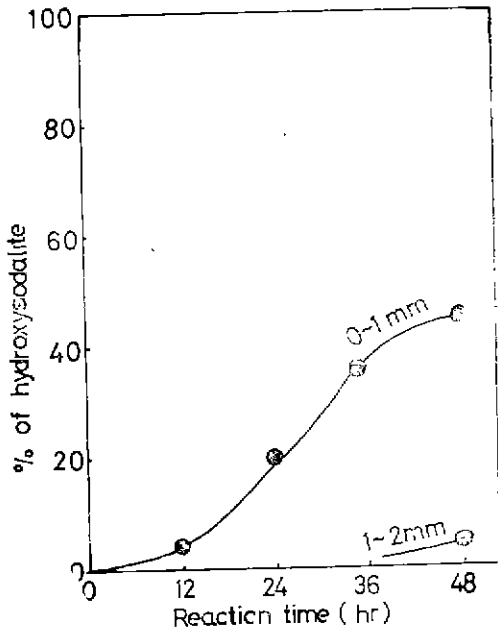
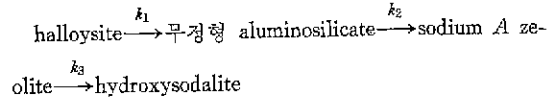


Fig. 11 Effect of reaction time on weight percentage of hydroxysodalite



3. 표면에서의 halloysite로부터 무정형 aluminosilicate 생성 활성화 energy는 10kcal/mol이고 무정형 aluminosilicate로부터 sodium A zeolite 생성 활성화 energy는 13 kcal/mol이고 sodium A zeolite로부터 hydroxysodalite 생성, 활성화 energy는 8 kcal/mol이었다.

인 용 문 헌

1. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed and L. T. Thomas, "Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type 4," *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956)
2. T. B. Reed and D. W. Breck, "Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A," *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956)
3. H. D. Simposon and H. Steinfink, "An X-Ray Diffraction Study of the Zeolite Complex m-Dichlorobenzene-Nickel Faujasite," *J. Amer. Chem.*

- Soc.*, **91** 6225(1969)
4. C. Chao and J.H. Lunsford, "Infrared Studies of the Disproportionation Reaction of Nitric Oxide on Y-Type Zeolites," *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 72(1971)
 5. 川上重信, 高梨茂敏, 藤井修治, "알칼리 금속 제올라이트 촉매によるアニ올의 메틸기 이동 반응", *日本工業化學雜誌* **74**, 899 (1971)
 6. T. Imai and R.B. Anderson, "Decomposition of n- and Sec-Butyl Acetates on Synthetic Zeolites, Catalytic Activity and Aging," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 376(1971)
 7. 鈴木秀行, 岩井孝俊, 鈴木敏悦, 香山勲, "均一次殿反應によつて合成したアロフニンのアルカリ処理による 제올라이트의 合成", *日本工業化學雜誌*, **74**, 1336(1971)
 8. 高橋活, 西村陽一, "카오린鉱物の水酸化나트륨 용액 처리による 호지야사이트型 제올라이트의 合成", *日本化學雜誌*, **89**, 374(1968)
 9. 後藤忠一, 上甲勲, "하로이사이트에서 合成した A型 제올라이트의 脱着條件의 動的 吸着特性에 依하는 影響", *日本工業化學雜誌*, **74**, 2219(1971)
 10. 金冕燮, "국산 Bentonite의 수산화나트륨 수용액 처리에 의한 결정의 변화", *大韓化學會誌*, **17**, 47 (1973)
 11. 권이열, 김면섭, "하동코령토의 Sodium Hydroxide 용액 처리에 의한 결정의 변화", *大韓化學會誌*, **16** 249(1972)