

나트륨형 불소 4 규소운모의 H⁺이온교환 및 화학적인 안정성에 관한 연구

송 종 택

단국대학교 재료공학과
(1984년 5월 9일 접수)

A Study on the Ion Exchange and the Chemical Stability of Na-fluor-tetrasilicic Mica by H⁺ions

Chong-Tak Song

Dept. of Materials Eng., Dankook Univ.

(Received 9 May, 1984)

ABSTRACT

Synthetic mica, NaMg_{2.5}(Si₄O₁₀)F₂ (Na-TSM), was treated with HCl solution and H-type exchange resin to investigate the chemical stability and the ion exchange by measuring the dissolutions of chemical components and the exchanged H⁺ ion.

The replacement of Na⁺ ion by H⁺ ion occurred in contact with HCl solution and H-type ion exchange resin at the surface of Na-TSM particles reached Na⁺-ions at maximum value of 70~80%.

Mg²⁺ ion of octahedral layer became to dissolve from the pH 2 solution and the amount of it dissolved increased almost proportional to H⁺ ion concentration from around 0.02N H⁺ ion equilibrium concentration.

The crystalline structure of Na-TSM was destructed by dissolution of Mg²⁺ ion in concentrated hydrochloric acid solution and resulted silica gel precipitation.

1. 서 론

전보¹⁾에 있어서, 나트륨형 불소 4 규소운모 [NaMg_{2.5}(Si₄O₁₀)F₂] (이하 Na-TSM 이라 함)의 층간의 Na⁺이온이 수증기로 용이하게 확산해서 입자제면에 수화층이 생긴 전기 2 중층을 형성하기 때문에 안정한 현탁액을 생성하는 것 및 물의 해리에 의해서 생긴 H⁺이온이 Na⁺이온과 교환해서 제면에 흡착하기 쉬운 것을 밝혔다.

Na-TSM 과 구조가 비슷한 montmorillonite 의 교환성 양이온은 H⁺이온으로 치환한 H형 montmorillonite 는 그 양성자주계로서의 성질이 분해촉매나 탈색제 등의 용도로 이용되어지고 있다. 그러나 천연의 풍화작용에 보여지는 것과 같이, 물 혹은 산의 H⁺이온은 규산염을 분해하는 힘이 매우 강해서 montmorillonite 에서는 표면의 H⁺이온화에 의해서 8 면체층의 양이온이

분해용출되어 구조전체의 파괴에 이르는 것이 알려져 있다²⁾.

이와 같이 Na-TSM 의 H⁺이온화의 문제는 응용상 및 화학적인 안정성의 양관점으로 부터 매우 밀접한 관련을 가지고 있으며, Na-TSM 에 대한 H⁺이온의 작용을 밝히는 것은 매우 중요하다.

본 연구에서는 Na-TSM 의 산처리와 이온교환수지처리된 하여 용출성분 혹은 고상성분의 변화의 상황을 조사해서, H⁺이온에 대한 Na-TSM 의 이온교환성과 화학적인 안정성에 관해서 고찰했다.

2. 실험방법

2.1 시료의 조제

전보¹⁾와 동일한 조작에 의해 시료의 정제를 했다.

2.2 염산처리에 의한 용출성분의 측정

Na-TSM 시료 0.25g 과 40ml 의 물을 마개달린 3 작 플라스크에 넣어서 진탕기가 달린 항온조중에서 3 시간 해교처리 하였다. 이 현탁액에 소정농도의 염산 용액 10ml 를 넣어 일정시간 반응시켜, 원심분리 (3000rpm, 15~20min.)에 의해 고액분리한 용액에 관해서 H^+ 이온농도, Na^+ 및 Mg^{2+} 성분량을 측정했다. 용출실험은 반응시간을 변화시킨 경우는 23°C, 염산농도를 변화시킨 경우는 40°C 의 항온조건에서 각각 행하였다. 또 pH 2, 3, 4 의 피탁액에서 처리한 것에 관해서는 고상의 분석치로부터 반응량을 결정했다.

이 경우 응집제 및 세척제로써 아세트산을 사용하여, 세척은 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 반복했다. Na^+ 와 Mg^{2+} 이온의 분석은 각각 염광분석과 킬레이트 적정에 의해서 하였다. 또 반응에 소비된 H^+ 이온량은 pH 측정 혹은 증화적정에 의해서 구했다.

2.3 현탁액의 이온교환수지처리

Na-TSM 현탁액의 Na^+ 이온과 H형이온교환수지와 이온교환성을 조사하기 위하여, 전해질을 포함하지 않는 H^+ 이온형시료(H-TSM)를 조정하는 목적으로, 강산 및 강염기형교환수지 (amberlite IR-200C 및 410)의 각각 H^+ , OH^- 형을 사용해서 현탁액과의 양이온교환량을 측정했다. 교환저리는 0.5wt. %의 현탁액 1500ml 에 양이온 및 음이온교환수지를 각각 500ml 를 넣어 실온에서 2시간 교반했다. 반응후 교환수지를 제거하여 고상의 분석치로부터 이온교환량을 결정했다. 또 이와같이 하여 조정한 H-TSM 현탁액을 동일조건으로 Na형 교환수지와 반응시켜 고상중의 Na^+ 량을 분석했다.

2.4 현탁액의 pH 조정과 측정

이온교환수지 처리한 H-TSM 현탁액(0.5%) 50ml 를 8개의 마개달린 플라스틱제 용기에 넣어 0.1N 염산 혹은 수산화나트륨용액을 첨가해서 각각 pH 가 다른 현탁액을 조정했다. 이 현탁액의 pH 를 시간마다 측정하여, 현탁입자와 용액간의 이온교환속도라든가 H^+ 이온과 Na-TSM 과의 분해반응의 경향을 관찰했다.

pH 는 글래스전극을 이용하여 N_2 가스를 통해 가면서 측정했다.

2.5 X선회절

염산처리후의 고상을 씻은 후, 일부를 슬라이드, 글래스판상에서 바람에 말려, 경방위시료로 했다. 이 시료를 사용하여 분말 X선회절을 하였다.

3. 실험결과

Na-TSM 의 염산처리에 의해서 용액으로 용출된 Na^+ 와 Mg^{2+} 성분 및 반응에 의해서 소비된 H^+ 이온량과 반

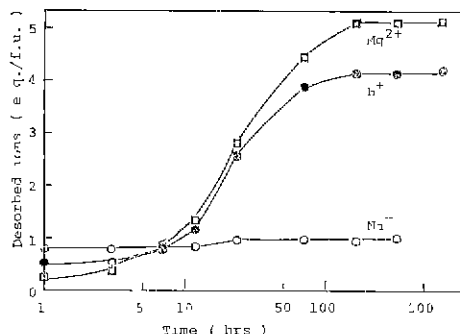


Fig. 1. Decomposition of Na-TSM by 0.06N HCl solution

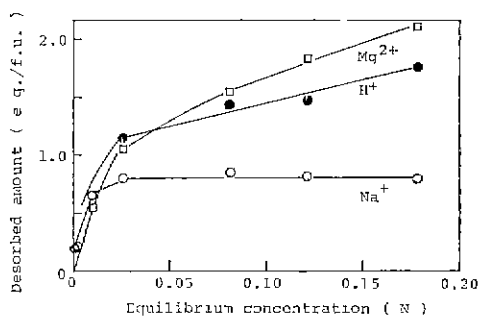


Fig. 2. Relation between decomposition of Na-TSM and concentration of HCl solution

Table 1. Na^+ ion Concentrs in TSM treated with HCl Solutions at Different pH values and with H-and Na-type Ion Exchange Resins

	Na (eq/f. u.)
pH 2	0.35
pH 3	0.20
pH 4	0.80
H-type ¹⁾	0.27
Na-type ²⁾	0.41

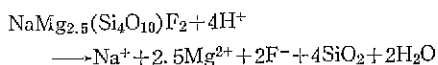
Note : 1) H-type : H-type Ion Exchange Resin

2) Na-type : Na-type Ion Exchange Resin

응시간과의 관계를 그림 1 에, 그 것들의 이온량과 염산용액의 평형농도와의 관계를 그림 2 에 각각 나타냈다. 또 염산농도의 작은 조건에서 반응시킨 고상의 Na^+ 와 Mg^{2+} 의 중량조성 및 반응량을 표 1에 올렸다. 그리고 그림 1, 2의 반응량은 Na-TSM 의 화학식량당의 이온당량치로 환산해서 표시했다.

그림 1로부터, 용액중에 용출된 Na^+ 와 Mg^{2+} 성분

및 H⁺이온 소비량은 반응시간이 경과함에 따라서 어느 쪽도 증가하고 있다. Na⁺성분은 1시간이내에 약 80% 용출하고 그 후 일정치를 나타내며, 10시간으로부터 20시간이내에 거의 전량 용출하는 것을 알 수 있다. Mg²⁺성분은 시간과 더불어 용출속도가 급격히 증대해서 20시간부근에서 최대트 되이, 200시간부근에서는 거의 전량 용출하고 있다. H⁺이온의 소비량은 Mg²⁺성분의 용출변화와 유사한 상태를 나타내고 있다. 또 Na⁺성분이 전량 용출하는 시간과 Mg²⁺성분의 용출속도가 극대로 되는 시간이 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 반응이 종료하고 있는 것으로 생각되는 200시간이후의 용출성분과 H⁺이온 소비량으로부터 불소성분을 고려해서 반응량을 계산하면, 다음식으로 나타난 것과 같이 산과의 반응이 화학량론적으로 행하여진 결과를 얻을 수 있었다.



윗 식에서는 Na-TSM 1mol 당 H⁺ 4mol 이 소비하여 지는 것으로 되지만 처리전후의 H⁺이온 농도변화로부터 산출하면 Na-TSM 1mol 당 H⁺이온은 4.1mol 소비 되는 것을 알았다.

표 1과 그림 2로부터 염산농도의 용출성분과의 관계를 관찰하면, Na⁺성분의 용출량은 pH 3에서 20%이지만 pH 2에서 약 70%로 되어, 산농도의 증가와 더불어 급속히 증가해서 약 80%로 일정치를 가지는 것을 알 수 있다. Mg²⁺성분은 pH 2부근에서 10%가 용출하고 있으며, 0.026N 부근부터는 염산농도의 증가와 병행해서 직선적으로 증가하고 있다. 또 H⁺이온의 소비량은 Mg²⁺성분의 변화와 닮아있는 것을 알 수 있다. Na-TSM 현탁액의 H형이온교환수지처리후의 Na⁺이온교환량 및 이 H형 TSM 현탁액을 Na 형이온교환수지처리한 후의 Na⁺이온 교환량의 값을 표 1에 나타냈다. 표 1로부터 Na-TSM의 Na⁺이온은 H형수지 처리로 73%가 교환되어지며, 한편 Na 형수지 처리로 회복된 Na⁺이온은 14%로 되어, H⁺이온의 19% 상당의 이온교환이 행하여진 것을 알 수 있다.

또 H⁺이온교환한 현탁액에 염산과 수산화나트륨을 넣어서 pH가 다른 현탁액을 만들어 각각 92시간후의 민화물 그림 3에 나타냈다. 시간경과에 의해서 산성 영역의 pH는 크게 상승해서 H⁺이온이 소비되어지고 있는 것을 알 수 있으며, 또 알카리영역은 산성영역의 변화와 비교해서 작지만 OH⁻이온의 약간의 감소가 보였다.

이상과 같은 염산처리가 Na-TSM의 구조에 미치는

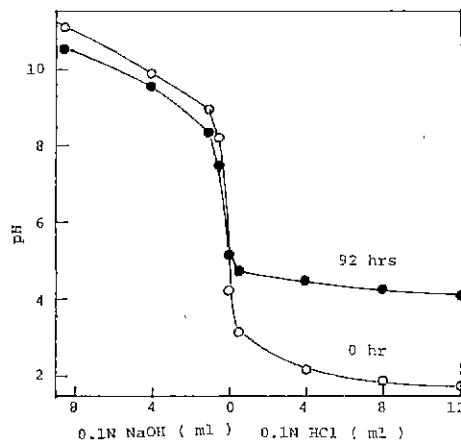


Fig. 3. Change in pH of the Na-TSM suspension with time

영향을 분말X선회절법에 의해서 조사하여 0.06N 농도에서 반응시킨(그림 1)의 고상의 분말X선회절도를 그림 4에 나타냈다. Na-TSM은 반응시간의 경과에 따라서 (001)의 저면반사가 작아지며, 그 폭도 넓어지고 있다. 또 14일간 반응후의 시료에서는 (001)의 반사가 현저하게 작아지며, 또 함수실리카라고 생각되는 4.1Å이 중심을 가진 브로드한 반사를 확인할 수 있다.

4. 고 찰

Na-TSM과 염산과의 H⁺이온교환반응을 용출 Na⁺이온량으로부터 검토하면, 반응시간(그림 1) 및 H⁺이온평형농도(그림 2, 표 1)와의 관계에서 보여지듯이, 1시간이내에서 0.02N 부근의 H⁺이온농도에 있어서 용출 Na⁺이온이 약 80%의 일정치에 도달하는 것으로부터, 입자표면의 H⁺이온처리가 매우 용이한 것이 추측된다. Na⁺이온이 H⁺이온과 교환되기 쉽다는 것은 H형이온교환수지 처리에 의해서 70%의 Na⁺이온이 교환된 결과와 일치하며, 또 이와 같은 H⁺이온교환이 당연한 것이지만, 액상을 통해서 일어난 것으로 부터 이 시료의 Na⁺이온이 용출되기 쉽다고 하는 보고^{1,3)}의 결과와도 일치한다. 이것에 대해서 H-TSM계면의 H⁺이온은 표 1에 나타난 것과 같이, Na형이온교환수지에서는 약 20%경도가 교환된 것뿐이며, 중성부근에서 이미 해리도가 작아져서 매우 용해되기 쉽다는 것은 판명했다.

한편 Na-TSM의 S핀케층의 Mg²⁺이온은 pH 2부근부터 용해하기 쉽게 되어, 0.02N H⁺이온 평형농도부근부터는 H⁺이온농도의 증가와 거의 비례해서 용해량이 증가하며, 반응시간의 경과 및 반응온도의 상승에 의

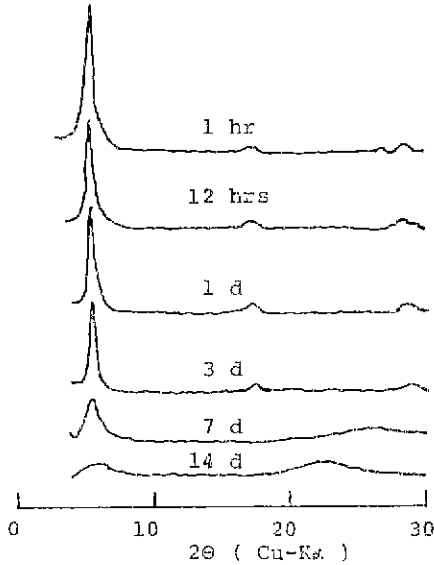


Fig. 4. X-ray patterns of Na-TSM which was treated in 0.06N HCl solution

해서 증대하고 있다(그림 1, 2 표 1). 또 거의 전량의 Mg^{2+} 이온이 용해하는 부근에서는 반응량이 H^+ 이온소비량과 화학량론적인 관계를 나타낸 것(식 1)으로부터, H^+ 이온과 Na-TSM 표면의 Mg^{2+} 이온과의 사이에서 일차적으로 계면반응이 일어난 것으로 생각된다. 이 결과 그림 4의 X선회절상에 보여지는 것과 같이, Mg^{2+} 이온의 용출에 의해 Na-TSM은 구조가 파괴되며 다음에는 함수실리카로 변화하고 있다.

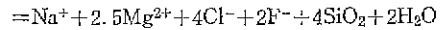
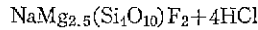
그림 3에 보여지는 것과 같은 현탁액의 pH 시간변화는 H^+ 이온의 이온교환과 분해작용과 관련하고 있으며, 산성영역에서의 큰 pH 변화는 H^+ 이온이 층간의 잔류 Na^+ 이온의 용출에 의해 Mg^{2+} 의 분해용출에 소비되었기 때문이라고 생각된다. 알칼리영역의 변화는 이온교환의에 공기중 CO_2 의 흡수에 의한 영향이 고려된다.

Na-TSM과 구조가 유사한 montmorillonite의 경우에도 H^+ 이온의 작용에 의해서 구조가 파괴되지만, 8면체의 Mg^{2+} , Al^{3+} 이온은 층간이온으로써 흡착하며, Al^{3+} 이온과 비교해서 Mg^{2+} 이온의 흡착력이 큰 것이 알려져 있다⁴⁾.

이 것에 반하여 Na-TSM의 분해에 의해서 생긴 Mg^{2+} 이온은 층간에 흡착된 것으로, 흡착력이 큰 H^+ 이온에 의해서 용이하게 치환되며, 그 위에 이 H^+ 이온에 의해서 분해가 촉진된 것으로 생각된다.

그림 1에서 보여진 약 10시간후부터의 급격한 용출속도의 상승은, 용해하여 작아진 입자표면의 H^+ 이온농도가 증가한 때문이라고 추정된다. 또 이 과정에서 교

Eq. 1 Reaction products form after 200hrs.



Na-TSM 0.25g ; 0.000634mol

0.06N HCl 50ml ; 0.003mol (initial step)

0.008N HCl 50ml ; 0.0004mol (final step)

Amount of reacted H^+ ion

Calculated	Experimented
0.00254mol	0.0026mol

환되지 않았던 약 20%의 Na^+ 가 전부 용출하고 있다. 이러한 것들로부터 Na-TSM 표면에 교환흡착된 H^+ 이온은 구조를 파괴하며, 파괴에 대한 시간변화의 영향이 크다는 것이 명백해졌다. 그리고 음이온의 F^- 이온의 영향에 관해서는 이번에는 고려하지 않았다.

5. 결 론

Na-TSM의 산처리와 이온교환수지처리를 하이, 용출성분 혹은 고상성분의 변화의 상태를 조사해서, H^+ 이온에 대한 Na-TSM의 이온교환성과 화학적인 안정성에 관해서 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) Na-TSM과 염산과의 H^+ 이온교환반응은 0.02N 부근의 H^+ 이온농도에 있어서 1시간이내에 용출 Na^+ 이온이 약 80% 일정치에 도달하며, 또 H형 이온교환수지처리에 의해서 약 70% Na^+ 이온이 교환되는 것으로부터 입자표면의 H^+ 이온치환이 매우 용이한 것으로 생각된다.

(2) Na-TSM의 8면체의 Mg^{2+} 이온은 pH 2부근부터 용해하기 쉬게되어, 0.02NH⁺이온 평형농도부근부터는 H^+ 이온농도의 증가와 거의 비례해서 용해량이 증가한다. 또 거의 전량의 Mg^{2+} 이온이 용해하는 부근에서는 반응량이 H^+ 이온소비량과 화학량론적인 관계를 나타낸다. H^+ 이온과 Na-TSM 표면의 Mg^{2+} 이온과의 사이에 일차반응적인 계면반응이 일어난 것으로 생각된다.

(3) Mg^{2+} 이온의 용출에 의해, Na-TSM은 구조가 파괴되며, 다음에는 함수실리카로 변화하고 있는 것을 알 수 있다.

(4) Na-TSM의 분해에 의해서 생긴 Mg^{2+} 이온은 층간에 흡착된 것으로, 흡착력이 큰 H^+ 이온에 의해서 용이하게 치환되며, 그 위에 이 H^+ 이온에 의해서 분해가 촉진된 것으로 생각된다.

(5) 0.06N 염산처리의 약 10 시간후부터 급격한 용출속도의 상승은, 용해하여 작아진 입자표면의 H^+ 이온농도가 증가한 때문이라고 생각할 수 있다. 이 과정

에서 교환되지 않았던 약 20%의 Na⁺가 전부 용출한다. 또 Na-TSM 표면에 교환흡착된 H⁺이온은 구조를 파괴한다. 파괴에 대한 aging의 효과가 크다.

참 고 문 헌

1) 宋宗澤, “합성 나트륨형 불소 4 규소운모의 이온교환

(I)”, *요업학회지*, 21, 217 (1984)

2) 田中甫, 加藤忠藏, *日本粘土學會編 粘土ハンドブック* p.320, 技報堂(1967)

3) 최세진, 송종택, 신영문, “나트륨형 불소 4 규소운모의 이온교환(II)”, *단국대학교 학술논문*, 인쇄중

4) 林剛, “臺灣, 鶯歌-桃園地方における洪積層の粘土礦物と風化状態”, *粘土科學(日)*, 16, 63 (1976)