

## 규산 나트륨으로부터 유기 용매 추출에 의한 고순도 규산 제조에 관한 연구

노재성·홍성수\*·정흥호

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, \*호서 대학교 공과대학 재료화학공학부  
(1996년 6월 3일 접수, 1996년 7월 9일 채택)

### A Study on the Preparation of High Purity Silicic Acid by Solvent Extraction from Sodium Silicate

Jae-Seong Rho, Seong-Su Hong\*, and Hung-Ho Chung

Dept. of Fine Chemicals Eng. and Chemistry, College of Eng., Chungnam National Univ.,  
Taejon 305-764, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hoseo University, Asan 336-795, Korea

(Received June 3, 1996, Accepted July 9, 1996)

**요 약 :** 규산 나트륨으로부터 묽은 황산으로 산성화시킨 규산 나트륨용액으로부터 유기 용매에 의한 추출로 규산[Silicic Acid(SA)]을 제조하였다. 유기 용매로 tetrahydrofuran(THF), isopropyl alcohol과 acetone을 사용하여 Si 추출율과 Na 제거율에 미치는 영향과 유기 용매의 부피비, 염화 나트륨 첨가량 및 H<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 영향을 파악하였다. 고순도 규산을 제조하기 위한 최적 조건은 유기 용매 THF, 유기 용매/규산의 부피비 1(organic solvent 10ml/10ml SA) 그리고 염화 나트륨 첨가량 2.5g/10ml SA이었고, 이 조건에서 Si 추출율 86.2%, Na 제거율 99.95%인 99.96%의 고순도 규산을 제조하였다.

**Abstract:** Silicic acid(SA) was extracted with organic solvents from aqueous sodium silicate solutions acidified with dilute sulfuric acid. Tetrahydrofuran(THF), isopropyl alcohol and acetone were used as organic solvents. The extraction degree of Si and the removal efficiency of Na is determined according to kinds of solvent and the mixing ratios of solvent, sodium chloride and H<sub>2</sub>O. Optimum conditions for the preparation of high purity SA were THF as an organic solvent, volume ratio of organic solvent/SA : 1 (organic solvent 10ml/10ml SA) and the amount of NaCl addition : 2.5g/10ml SA. The extraction degree of Si and the removal efficiency of Na at that point were 86.2% and 99.95% respectively and the purity of SA was 99.96%.

#### 1. 서 론

규산 나트륨으로부터 나트륨 이온을 제거한 규산을 이용하여 실리카 졸을 제조하려는 연구의 상업적인 발전은 1861년 Graham이 규산 나트륨에 염산을 가

해 중화하고, 투석하여 실리카 졸을 제조한 연구가 처음이었다[1]. 그 후 많은 과학자들이 전기 투석, 해교, 산 분해 및 이온교환 등의 실리카 졸 제조 방법을 다양하게 연구하여 왔으나 일반적으로 해교, 산 분해와 이온교환이 이용되고 있고, 최근 Na 이온 제

거울이 높은 이온교환법이 가장 탁월한 제조 방법으로 인식되고 있다[1].

현재 실리코유, 고무 및 수지로써 사용되어지는 일종의 폴리실록산 또는 고무 충전제의 표면개질제로서 사용되어 온 실란커플링제 또는 유기합성 화학에서의 특수 시약으로서 사용되는 많은 유기 규소 화합물은 모두 산화 규소의 환원에 의해 얻어진 금속 규소를 출발물질로 하여 제조된다. 이러한 실리코계 재료는 우수한 기능을 가지고 있기는 하지만, 환원 반응 과정이 용이하지 않기 때문에 원료 단가가 높은 결점이 있다[2].

규산 나트륨을 출발물질로 하여 폴리실록산을 합성하는 방법은 많이 발표되었으며, 그 예로 C. W. Lentz는 규산 나트륨을 분말화하여, 이것을 헥사메틸실록산과 염산 및 이소프로필 혼합 용액에 처리함으로써 폴리실록산을 합성하였다[3]. 또한 S. Kohama 등은 규산 나트륨에 황산을 가하여 산성화시켜 이것을 THF 또는 여러 가지 유기 용매를 사용하여 Si 추출에 대한 온도, 시간 등의 영향을 연구한 바 있으며[4], Y. Abe 등은 규산 나트륨을 염산으로 산성화시켰고, 규산 추출시 유기 용매로 THF를 사용하여 THF내에서 규산의 추출과 구조에 대해 연구하였다[5].

그리고 규산 나트륨으로부터 유기 용매에 의해 추출된 규산(SA)은 alcohol, acetyl chloride, chlorosilanes 등과의 반응에 의해 중합된 SA ester [6, 7], acetoxysilane[8], polysiloxanes[9, 10]을 제조하는데 반응이 매우 빠른 가능성 있는 원료 물질이다. 또한 SA는 실리카[11, 12] 및 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 산화물 [13, 14]의 합성에 필요한 선행물질로서 이용되는 등의 다양한 용도로 사용되고 있다.

이에 본 연구에서는 여러 용도에 사용되는 규산의 고순도화를 위하여 규산 나트륨으로부터 유기 용매에 의한 규산 추출시 유기 용매의 영향, 염석을 위해 사용되는 염화 나트륨의 영향 그리고 H<sub>2</sub>O 첨가량의 영향에 대해 연구하였고, 규산 나트륨의 산성화와 규산의 유기 용매 추출에 대한 최적 조건은 높은 Si 추출율과 Na 제거율에서 찾았다. 그리고 최적 조건에서 <sup>29</sup>Si NMR를 사용하여 규산의 구조에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험재료

고순도 규산을 제조하기 위하여 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 몰비

Table 1. Chemical Compositions of Sodium Silicate

Components	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Micell.
wt %	28.49	9.75	60.0±1	<1.00

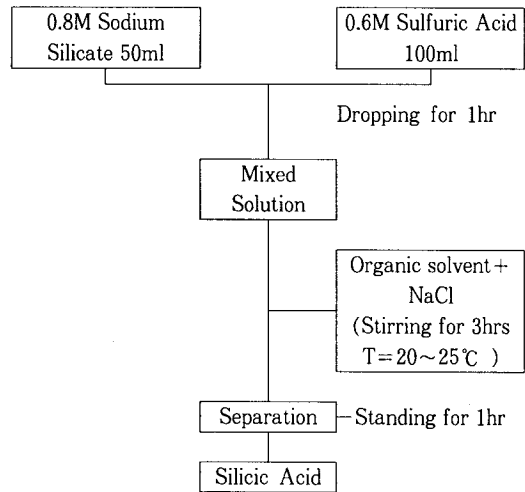


Fig. 1. Schematic diagram of extraction procedures.

3.1인 Table 1과 같은 규산 나트륨을 사용하였으며, 규산 나트륨으로부터 규산을 추출하기 위한 유기 용매로는 덕산화학의 순도가 99.0%인 THF, isopropyl alcohol과 acetone을 사용하였으며, 염석을 위하여 순도 99.0%의 염화 나트륨을 사용하였다.

### 2.2. 규산 나트륨의 산성화

규산 나트륨으로부터 고순도 규산을 추출하기 위한 산성화 과정과 염석과정을 Fig. 1에 나타내었다. 0.6M 황산 100ml를 교반하면서 0.8M 규산 나트륨 50ml를 1시간 동안 적하하여 규산 나트륨을 산성화시켰다.

### 2.3. 유기 용매 추출

Fig. 1에 나타난 것과 같이 규산 수용액 150ml가 들어 있는 500ml 비이커에 유기 용매(THF, isopropyl alcohol, acetone), 염화 나트륨과 H<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 영향을 파악하기 위하여 Table 2와 같은 조건으로 3시간 동안 교반 후 1 시간 정지시켜 규산을 추출하였다.

### 2.4. 기기 분석

유기 용매 추출 후 Si 추출율, Na 제거율과 불순

**Table 2.** Extraction Conditions and Layer Separation of Silicic Acid by Organic Solvents in the Presence of Sodium Chloride and H<sub>2</sub>O

Solvent	Items					Solvents	Items					
	A	B	C	D	E		A	B	D	E		
THF	2.5	5.00	-	O	A-1	Isopropyl alcohol	2.5	2.50	O	B-1		
			Add	O	A-2			1.25	O	B-2		
		2.0	5.00	-	O		A-5	1.5	2.50	O	B-5	
				Add	O		A-6			1.25	O	B-6
	1.5	5.00	-	O	A-9		1.0	2.50	O	B-7		
			Add	O	A-10				1.25	O	B-8	
		2.0	5.00	-	O			A-13	0.5	2.50	O	B-10
				Add	O			A-14			1.25	×
	1.0	5.00	-	O	A-13		Acetone	2.5	2.50	O	C-1	
			Add	O	A-14				1.25	×	C-2	
		2.0	5.00	-	O			A-15	2.0	2.50	O	C-3
				Add	O	A-16		1.25			×	C-4
	0.5	5.00	-	O	A-18	1.5	2.50	O	C-5			
			Add	O	A-19			1.25	×	C-6		
		2.0	5.00	-	O		A-20	1.0	2.50	O	C-7	
				Add	O		A-21			1.25	×	C-8
	1.25	5.00	-	O	A-21	0.5	2.50	O	C-10			
			Add	O	A-22			1.25	×	C-11		

A : Volume ratio of solvent/SA  
 B : Added amount of NaCl(g/10ml SA)  
 C : Addition of H<sub>2</sub>O (4ml/10ml SA) [Add : H<sub>2</sub>O addition, - : no H<sub>2</sub>O addition]  
 D : Layer separation [O : layer separation, × : no layer separation]  
 E : Sample name

물 함량을 조사하기 위하여 ICP/AES 분석을 행하였으며, <sup>29</sup>Si NMR(600MHz)를 사용하여 규산의 구조에 대하여 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 유기 용매에 따른 층분리

산성화된 규산 용액에 대한 각각의 유기 용매, 염화 나트륨과 H<sub>2</sub>O의 첨가량에 따른 층 분리 여부를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 것과 같이 유기 용매를 THF로 사용한 실험에서는(A-1~21) 규산 용액에 대한 유기 용매의 부피비, 염화 나트륨

및 H<sub>2</sub>O의 첨가량에 관계없이 층이 분리되었다. 그리고 isopropyl alcohol를 유기 용매로 한 실험에서는 규산 용액에 대한 유기 용매의 부피비가 0.5(organic solvent 5ml/10ml SA)이고 염화 나트륨의 첨가량이 1.25g/10ml SA인 시료(B-15)와 규산 용액에 대한 유기 용매의 부피비가 1(organic solvent 10ml/10ml SA)이고 염화 나트륨을 첨가하지 않은 시료(B-16)에서 층분리가 일어나지 않았다. 또한 acetone을 유기 용매로 사용한 실험에서는 규산 용액에 대한 염화 나트륨 첨가비가 2.5g/10ml SA인 시료(C-1~5)에서만 층분리가 일어났다. 위의 결과로서 isopropyl alcohol과 acetone은 규산 용액에 대한 유기 용매의 부

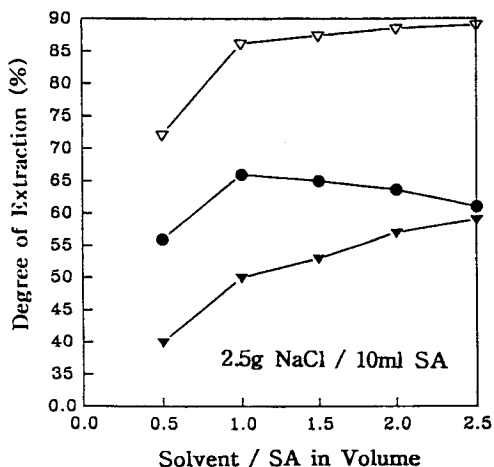


Fig. 2. Effect of the volume ratio of extractant on the extraction degree of Si. ▽ : THF, ● : Isopropyl alcohol, ▼ : Acetone.

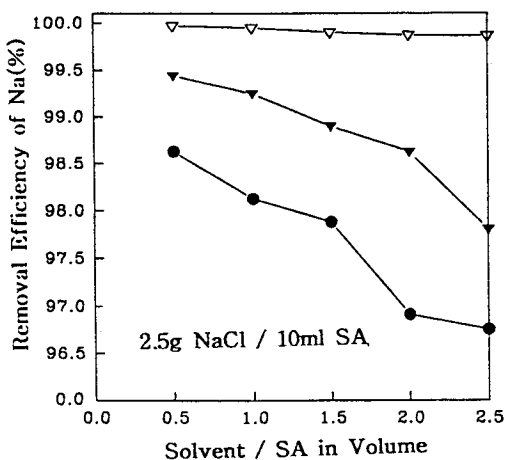


Fig. 3. Effect of the volume ratio of extractant on the removal efficiency of Na. ▽ : THF, ● : Isopropyl alcohol, ▼ : Acetone.

피비와 염화 나트륨의 첨가량이 충분리에 영향을 미치고 THF를 유기 용매로 사용한 경우는 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

### 3.2. 유기 용매의 영향

충분리가 일어난 시료의 유기 용매에 대한 Si 추출율과 Na 제거율의 변화를 알아보기 위하여 염화 나트륨의 첨가량이 2.5g/10ml SA 일 때 규산 용액에

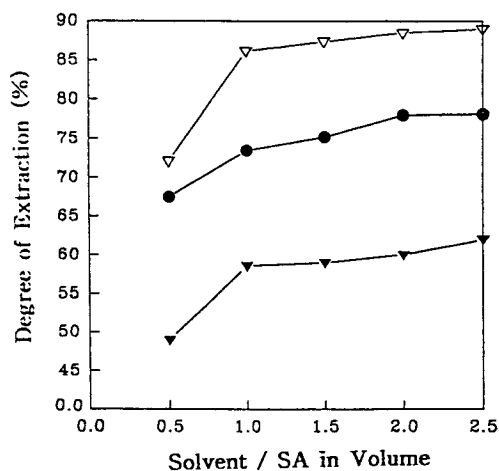


Fig. 4. Effect of the added amount of NaCl on the extraction degree of Si (extractant : THF). Added amount of NaCl ● : 5.0g/10ml SA, ▽ : 2.5g/10ml SA, ▼ : 1.25g/10ml SA.

대한 유기 용매의 부피비에 따른 Si 추출율과 Na 제거율 변화를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 Si 추출율은 THF와 acetone에서 규산 용액에 대한 유기 용매의 부피비가 0.5(organic solvent 5ml/10ml SA)에서 1(organic solvent 10ml/10ml SA)까지 증가함에 따라 급격한 증가를 보였고 부피비 1이상에서는 완만한 증가를 보였다. 그러나 isopropyl alcohol은 부피비 1일 때 가장 우수한 Si 추출율을 나타내었고 1이상의 부피비에서는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

Na 제거율은 규산 용액에 대한 유기 용매의 부피비가 증가함에 따라 감소하였고, THF에서 Na 제거율이 다른 용매에 비하여 높게 나타났음을 Fig. 3에 보였다. 이상의 결과로부터 다른 용매와 비교하여 THF를 유기 용매로 사용하면 Si 추출율과 Na 제거율이 우수함을 알 수 있었다.

### 3.3. 염화 나트륨의 영향

Si 추출율과 Na 제거율이 우수한 THF에서 염화 나트륨의 첨가량이 염석에 미치는 영향을 알아보기 위하여 첨가량을 5, 2.5, 1.25g/10ml SA로 변화시키면서 유기 용매의 부피비 증가에 따른 Si 추출율과 Na 제거율의 변화를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 규산 용액의 Si 추출율은 염화 나트륨

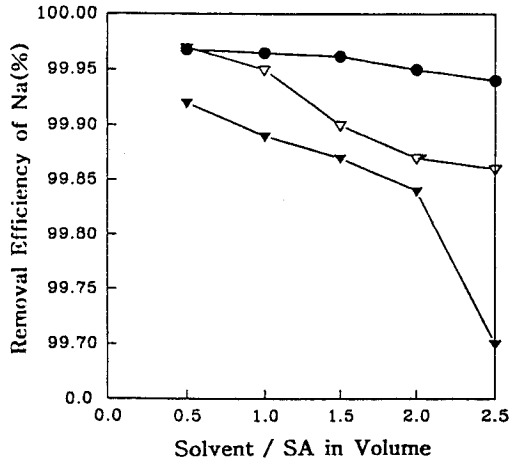


Fig. 5. Effect of the added amount of NaCl on the removal efficiency of Na (extractant : THF). Added amount of NaCl ● : 5.0g/10ml SA, ▽ : 2.5g/10ml SA, ▼ : 1.25g/10ml SA.

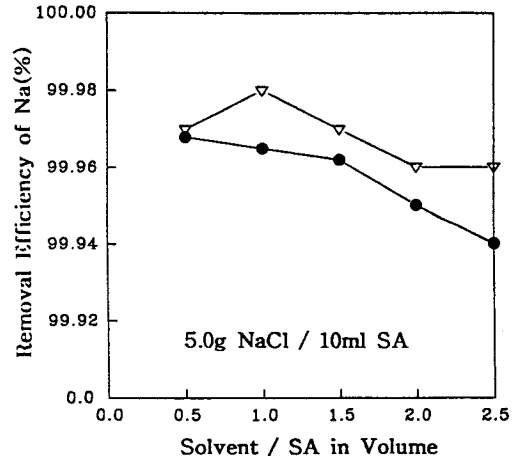


Fig. 7. Effect of H<sub>2</sub>O on the removal efficiency of Na (extractant : THF). ▽ : THF + H<sub>2</sub>O (SA 10ml + 4ml), ● : THF.

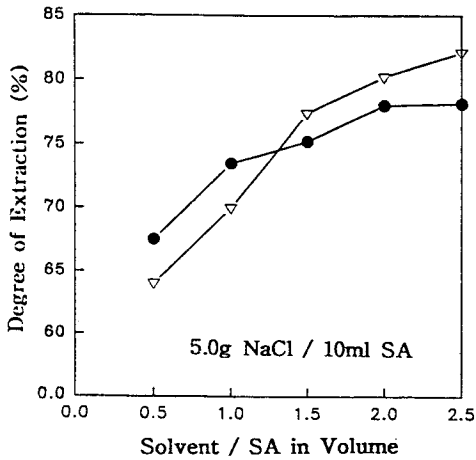


Fig. 6. Effect of H<sub>2</sub>O on the extraction degree of Si (extractant : THF). ▽ : THF + H<sub>2</sub>O (SA 10ml + 4ml), ● : THF.

의 첨가량에 따라 뚜렷한 차이를 나타냈으며 첨가량이 2.5g일 때 가장 우수하였다. 그러나 Si 추출율과 달리 Na 제거율은 염화 나트륨의 첨가량이 5g일 때 가장 높았으며 2.5g과 1.25g일 때와 달리 유기 용매의 부피비가 증가하여도 거의 일정한 제거율을 나타내었다. 이러한 결과로부터 THF를 유기 용매로 사용하였을 때 유기 용매의 부피비가 1이고 염화 나트륨의 첨가량이 2.5g일 때 Si 추출율과 Na 제거율이 가장

이상적임을 알 수 있었다.

### 3.4. H<sub>2</sub>O의 영향

THF를 최적 유기 용매로 선정하고 Na 제거율이 높은 염화 나트륨의 첨가량이 5g 일 때 물을 추가로 투입하여 염석시 용해도 증가에 따른 영향을 살펴본다. 산성화된 규산 용액 10ml에 H<sub>2</sub>O 4ml를 첨가하여 규산 용액에 대한 유기 용매의 부피비 증가에 따른 Si 추출율과 Na 제거율의 변화를 H<sub>2</sub>O 무첨가한 경우와 비교하여 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다.

Fig. 6에서 보인 바와 같이 Si 추출율은 H<sub>2</sub>O의 첨가 유무에 관계없이 유기 용매의 부피비에 비례하여 증가하나, H<sub>2</sub>O를 첨가하면 유기 용매의 부피비가 1.5 이상에서 더 높게 나타났다. 그리고 Na 제거율을 나타낸 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 H<sub>2</sub>O를 첨가하면 유기 용매의 부피비가 1에서 99.98%의 높은 Na 제거율을 나타내 가장 우수하였으며 또한 전체적으로 H<sub>2</sub>O의 첨가는 제거율을 향상시키는 것으로 나타났다. 그러나 제거율은 향상되었으나 Fig. 4의 염화 나트륨 첨가량이 2.5g 일 때와 비교하여 물이 첨가되면 낮은 Si 추출율을 나타냈다. 따라서 추출율과 Na 제거율 중 하나의 목적을 선택적으로 높이기 위해서는 물의 첨가량 조절이 효과가 있을 것으로 기대된다.

Table 3. Analysis of Impurities for Extract(A-15)

Components	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Sum
wt %	0.0340	0.0031	0.0005	0.0002	0.0378

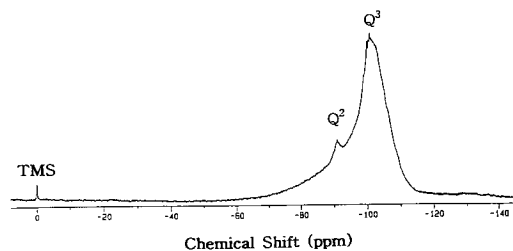


Fig. 8. <sup>29</sup>Si NMR spectrum of SA(A-15). (Solvent : CDCl<sub>3</sub>).

3.5. SA의 순도 및 중합도

최적의 유기 용매 THF로 염화 나트륨의 첨가량이 2.5g, 유기 용매 부피비가 1에서 86.2%의 Si 추출을 보인 SA(A-15)의 불순물 함량을 Table 3에 나타내었다. 규산의 순도는 99.96% 이상의 고순도이었으며 이 시료의 <sup>29</sup>Si NMR을 Fig. 8에 나타냈다. 대부분이 Q<sup>2</sup>와 Q<sup>3</sup> 구조를 가지는 규산으로 형성되어 있어 유기-무기 복합체의 제조나 sol-gel 공정에서 이용되고 있는 실리콘 알콕사이드(silicon alkoxide)의 대응으로 유용한 용도가 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

규산 나트륨에서 유기 용매 추출법으로 고순도 규산 제조시 유기 용매와 염화 나트륨 및 H<sub>2</sub>O가 추출율과 순도에 미치는 영향에 관하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. THF는 유기 용매의 부피비와 염화 나트륨의 첨가량에 관계없이 모두 충분리가 일어났으나 isopropyl alcohol과 acetone은 이들 조건에 영향을 받아 충분리 여부가 다르게 나타났다.
2. Si 추출율과 Na 제거율도 isopropyl alcohol과 acetone과 비교하여 THF가 가장 뛰어났다.
3. THF를 유기 용매로 사용하고 염화 나트륨 첨가량을 2.5g/10ml SA로 하였을 때 Si 추출율이 가장 우수하였고, Na 제거율은 염화 나트륨 첨가량을 5g/10ml SA로 하였을 때 가장 우수하였다.
4. THF 유기 용매 사용에서 H<sub>2</sub>O의 첨가는 Na 제

거율을 향상시켰으나 추출율이 낮아져 추출율이나 제거율을 선택적으로 달성하기 위한 하나의 효율적인 방법으로 기대된다.

5. 최적 조건인 유기 용매 THF, 유기 용매의 부피비 1(organic solvent 10ml/10ml SA)과 염화 나트륨 첨가량 2.5g/10ml SA에서 Si 추출율은 86.2%, Na 제거율은 99.95%를 갖는 순도 99.96% 이상의 규산을 제조하였다.

감 사

본 연구는 1995년도 한국과학재단 산학협력연구과제(과제번호 : 95-1-10-05-01-2) 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Horacio E. Bergna, "The Colloid Chemistry of Silica", American Chemical Society, Washington, DC(1994).
2. S. Inagaki, E. Yamada, K. Okudaira, H. Okamoto, and J. Furukawa, 化纖講演集, 42 (1985).
3. C. W. Lentz, *Inorg. Chem.*, **3**, 574(1964).
4. S. Kohama, H. Inoue, and T. Yasuda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2357(1980).
5. T. Gunji, Y. Nagao, T. Misono, and Y. Abe, *J. Polym. Sci.* **30**, 1779(1992).
6. Y. Abe and T. Misono, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 205(1982).
7. Y. Abe, T. Sekiguchi, and T. Misono, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 761(1984).
8. Y. Abe, F. Nojiri, and T. Misono, *Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.)*, 1277(1983).
9. Y. Abe, A. Kaijou, N. Shintani, Y. Nagao, and T. Misono, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1671(1987).
10. Y. Abe, A. Kaijou, Y. Nagao, and Y. Misono, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 419(1987).
11. Y. Abe, N. Shintani, and T. Misono, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3759(1984).
12. Y. Abe and T. Misono, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*

- Ed.*, **22**, 565(1984).
13. Y. Abe, T. Gunji, Y. Hikita, Y. Nagao, and T. Misono, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 1243(1986).
14. Y. Abe, T. Gunji, Y. Kimata, Y. Nagao, and T. Misono, *Seramikkusu Ronbunshi*, **96**, 221(1988).