

국산 Montmorillonite의 산/알칼리 처리에 의한 산성, 비표면적 그리고 세공의 변화

김영섭, 김소원, 오명건*, 하백현
한양대학교 공과대학 화학공학과,
삼화백토 화학공업사*

Acidity and Porosity Changes of Korean Montmorillonite upon the Mineral Acid/Base Treatment

Young-Sub Kim, So-Won Kim, Myung-Kon Oh* and Baik-Hyon Ha
Department of Chemical Engineering, College of Engineering Hanyang University,
Samhwa Clay Chemical Ind., Co.*

서론

국산 Montmorillonite는 포항지역에서 많이 생산된다. 품질도 좋은 것으로 평가되고 있고 현재 산에 의하여 활성화되어 유지의 정제나 기름의 탈색 등 증질유분의 흡착에 사용되고 있다. 이 연구에서는 이러한 국산 Montmorillonite에 대하여 황산과 염산 그리고 가성소다로 처리시 변화되는 그의 물리 화학적성질을 연구하였다.

실험

사용된 시료

구룡포 지역의 연일 3호 광상

산처리방법

1000ml 4구 플라스크에 점토, 증류수 그리고 산(황산, 염산) 및 1N 가성소다를 넣고, 일정온도까지 30분간 승온한 후 일정시간동안 가열/교반한다. 30분간 냉각한 후 여과한다. 여과분을 500ml의 증류수에 24시간 정치한 후 다시 2500ml의 증류수로 추가 세척한 후 시료를 건조하여 보관하였다. 가성소다로 처리한 것을 다시 산처리시와 같은 방법으로 다시 처리하였다.

산량과 강도 측정

먼저 시료의 수분을 제거하기 위하여 105℃의 열풍 건조기에서 24시간동안 건조하였다. 그리고 일정량을 시험관에 넣고 여기에 벤젠과 지시약(Hammett indicator ; Methyl Red, Methyl Yellow, Dicinnamalacetone, Benzalacetonepheone)을 가한 후 n-Butylamine으로 적정하였다.

부유 pH

측정 시료를 100mesh이하의 powder로 만들어 수분을 제거하기 위하여 105℃의 열풍 건조기에서 24시간동안 건조하고 삼각 flask에 1g의 시료를 넣은 후 증류수 20ml를 가한다. 30분간 심하게 진탕시키거나 24시간이상 가끔 흔들면서 정치한 후 pH meter기로 pH를 측정하였다.

질소흡착

점토 비표면적, 세공 용적, 평균 세공경의 분포는 액체 질소의 온도에서 질소 가스의 흡/탈착 등온선을 얻고 이를 해석하여 구하였다.

흡착기기는 Micromeritics사의 ASAP 2000E를 사용하였다.

성분 원소 분석

성분원소의 분석은 XRF로 행하였으며 기기는 Philips 사의 PW1480을 사용하였다.

결과 및 토의

원광 및 여러 산처리를 한 국산점토의 화학조성을 Table1에서와 같이 나타내고 있다.

Table1. 여러 산처리에 따른 국산점토의 성분 분석결과

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
원 광	63.58	19.85	5.77	0.71	0.11	3.64	2.48	0.52	3.21	0.12	31.22
15% H ₂ SO ₄	74.62	17.05	2.90	0.76	0.08	0.93	2.07	0.37	1.19	0.02	22.85
15% HCl	78.82	13.03	0.60	0.54	0.01	2.81	0.22	0.47	3.47	0.03	16.53
1N NaOH	73.06	17.21	3.19	0.71	0.16	1.17	2.54	0.37	1.54	0.04	23.56

원광 및 여러 산처리를 한 국산점토는 다양한 화학조성으로 되어 있음을 알 수가 있다. 원광의 경우 Al₂O₃/SiO₂의 비가 산처리를 한 국산점토에 비해서 큰 값을 가지며 Fe, Ca, Mg 그리고 Na를 많이 함유하고 있다. 원광을 황산처리를 하였을 경우 Fe, Ca, Na가 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다. 원광을 염산처리를 하였을 경우에는 전체적으로 모두 줄어들었다. 또한 Si의 양은 늘어나 Al₂O₃/SiO₂의 비가 원광의 반 정도로 줄어들었다. 반면에 원광을 가성소다/산 처리하였을 경우는 원광을 황산처리하였을 경우와 비슷한 화학조성을 보여주고 있다.

Table2. 여러 산처리에 따른 국산점토의 비표면적, 세공용적, 평균 세공경

물성 Sample	Surfaces Area (m ² /g)	Pore Volume (cc/g)	Mean Pore Size (Å)
원 광	54.84	0.094	68.893
15% H ₂ SO ₄	314.65	0.329	41.775
15% HCl	156.02	0.239	61.210
1N NaOH	321.30	0.276	34.394

원광 및 여러 산처리를 한 국산점토의 흡착등온선을 Fig.1에 나타내었고, 이로부터 구한 비표면적과 세공용적 그리고 평균세공경에 대한 결과를 Table2에 나타내고 있다. 산/알카리 처리를 한 것의 비표면적과 세공용적은 원광에 비하여 상당히 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

질소 흡/탈착 등온선의 탈착 가지로부터 구한 세공의 크기 분포를 Fig.2에서 나타내고 있다. 여기서 보면 산/알카리 처리방법에 따라 특징적으로 구조가 다르게 나타내고 있다.

Table3. 여러 산처리에 따른 국산점토의 부유 pH

Sample 물성	원광	15% H ₂ SO ₄	15% HCl	1N NaOH
부유 pH	5.59	3.90	3.76	3.77

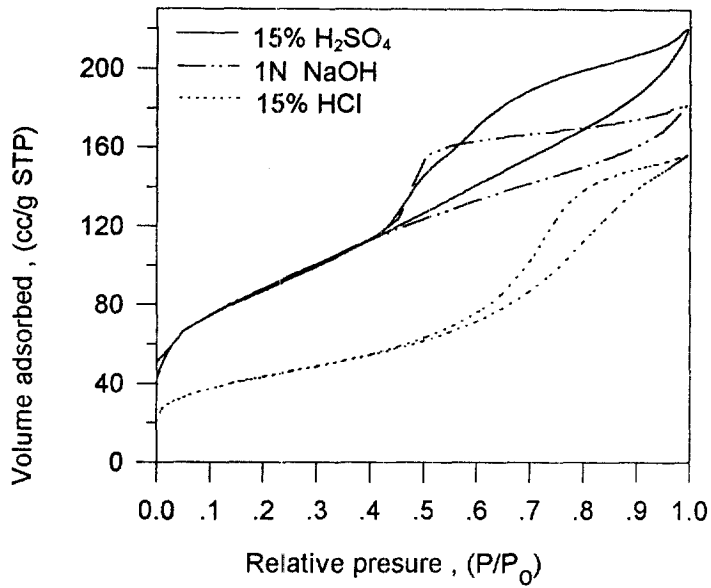


Fig.1. Adsorption and desorption isotherms obtained by nitrogen over acid-treated clays.

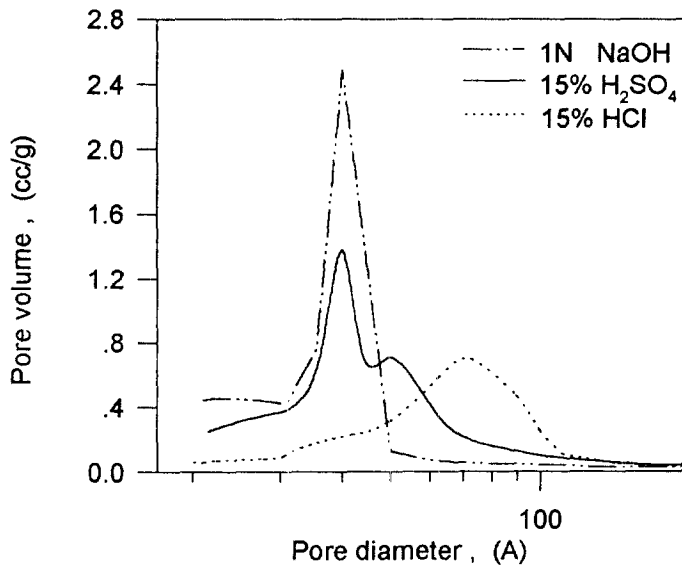


Fig.2. Pore size distributions obtained by nitrogen desorption branches over acid-treated clays.

원광 및 여러 산처리를 한 국산점토의 부유 pH를 Table3에 나타내고 있다. 원광을 산처리하였을 경우에 부유 pH의 값은 작아졌다.

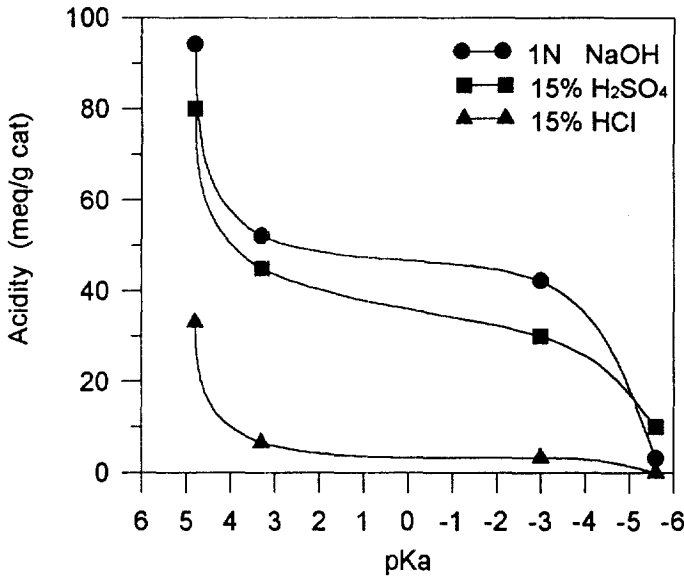


Fig.3. Acidity and acid strength of korean acid-treated clays.

Fig.3은 여러처리를 한 국산점토의 산량 및 산강도를 나타내고 있다. 원광을 염산처리한 경우 산 추출이 강해서 원소분석에서 본 바와 같이 알미늄의 추출이 강하고 따라서 산성도 크게 떨어진다. 황산이나 가성소다로 처리하였을 경우는 비슷한 산량을 나타내고 있으나 가성소다/산 처리쪽이 좀 산성이 더 큰 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. 松崎五三男, 福田安生, 小林龍朗, 久保活一, 田部活三 : 觸媒 vol.11.(6) p.210-216(1969)
2. 生沼郁, 小林和天 : “粘土科學の 進歩 (5)” p.77(1965)
3. 森川 豊, 伊香輪恒男 : Petrotech, vol.6, p.949(1983)
4. Walker, G. F. : Clays and Clay Minerals, vol.3, p.154(1957)
5. Kozo Tanabe : “Solid Acids and Base” , Kodansha, Tokyo(1970)