《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 22, No. 1, February 1984, pp. 43-50
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

고령토로부터 합성한 제올라이트A의 열처리에 의한 특성변화

정순용 · 김면섭

한양대학교 화학공학과

(1983년 8 월 5 일 접수, 1983년 10월 20일 채택)

Changes of Properties by Thermal Treatment of Zeolite A Synthesized by Kaolin

Soon-Yong Jung, Myun-Sup Kim

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

(Received 5 August 1983 ; accepted 20 October 1983)

요 약

하동지방의 담홍색 고령토를 수산화나트륨수용액으로 반응시켜 합성한 제올라이트A를 400℃에서 900℃까지 열처리하여 그 특성변화와 이온교환성에 대해서 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

제올라이트A는 800℃에서 결정이 파괴되어 900℃에서는 nepheline이 생성됨을 알았다. 400℃와 750℃사이에서 열처리한 제올라이트A의 흡수성은 별 변화가 없었으나, 800℃ 및 900℃로 열처리한 제올라이트A는 흡수능이 거의 없음을 알 수 있었다.

$Ag^{+}-Na^{+}$의 이온교환반응의 경우는 400~750℃로 열처리한 제올라이트A는 이온교환성이 거의 일정하였으나, $Mg^{2+}-Na^{+}$의 이온교환반응일 경우에는 400℃에서 750℃까지 열처리온도가 증가할수록 이온교환성이 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 또한 800℃ 및 900℃로 열처리한 제올라이트A는 이온교환이 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다.

$Ag^{+}-Na^{+}$와 $Mg^{2+}-Na^{+}$의 이온교환반응의 실험값으로 부터 표준Gibbs자유에너지, 엔탈피, 엔트로피를 계산하였다.

Abstract—Synthetic zeolite A prepared from Hadong kaolin in sodium hydroxide solution was calcined between 400 and 900°C. Changes of ion exchange properties and structure during the thermal treatment between 400 and 900°C were studied.

As the synthesized zeolite A was treated at 800°C, the structure was partially destroyed, whereas at 900°C, nepheline type structure was appeared. The water adsorption capacity on zeolite A treated between 400 and 750°C was almost constant, but that was only trace amount at 800 and 900°C.

When zeolite A was heated from 400 to 750°C, the ion exchange properties were almost constant for the Ag^+-Na^+ system, but slowly decreased for the Mg^{2+}-Na^+ system. At 800 or 900°C, the ion exchange properties were negligible.

From the experimental data at ion exchange reaction in the cation system of Ag^+-Na^+ and Mg^{2+}-Na^+ Gibbs free energy, enthalph, and entropy were calculated.

1. 서론

천연제올라이트는 이온교환제로써 오래전부터 수처리공업에 사용되어 왔으나, 제올라이트의 광범위한 응용으로 1950년 대초 부터 합성제올라이트인 molecular sieve A, X 및 Y등이 합성되어 사용되어 왔다.

특히 제올라이트는 화학적 조성이 비슷한 gel-type의 alumimo-silicate 와는 완전히 다른 구조로 [1]되어 있는데 이러한 구조적 특성때문에 이에 대한 연구가[2, 3]활발히 진행되어 왔다.

그러나 최근에 들어서면서 제올라이트가 새로운 면에서 사용되기 시작하였는데 합성세제 builder 용 인화합물의 대체와[4-7]중금속 산업폐수의 처리인데[8, 9]이들은 제올라이트의 구조적 특성에 의한 이온교환성이[10-13]우수한 점을 이용한 것이다.

이들 제올라이트중 A-type는 다른 제올라이트에 비해 이온교환성이 우수하다[1-3, 14]

제올라이트의 급격한 수요의 증가 전망에 따라 자연계에서 손쉽게 얻을 수 있는 국산 광물로 부터 제올라이트를 합성하려는 연구가[15]있었다. 그러나 국산광물로 부터 합성한 제올라이트의 열처리에 의한 물성변화에 대해서는 연구가 별로 없었다.

따라서 본 연구에서는 경상남도 하동지방의 고령토를 이용하여 제올라이트A를 합성하고, 이 합성한 제올라이트A를 열처리하여 그 특성변화와 이온교환성에 대해서 연구하였다. 열처리에 의한 특성변화 연구에서는 X-ray, IR, DTA분석과 수분감량를 조사하였고, 이온교환성 연구에서는 열처리에 따른 이온교환성과 이온교환에 따른 열역학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 원료

본 실험에서 사용한 원료는 경상남도 하동지방의 담홍색 고령토로서 α-석영이 불순물로 포함된 metahalloysite이다.

이 고령토를 수비하고 건조한 후 자기질 ball-mill로 3~4일 동안 분쇄한 후 200mesh통과분말을 muffle furnace에 넣어 800℃에서 8시간 소성한 뒤 제올라이트 합성시료로 사용하였다.

2-2. 제올라이트A 합성

소성한 고령토 200g 과 1N-NaoH수용액 3600mℓ를 4ℓ 의 삼구플라스크에 넣고 여기에 온도계와 환류냉각기 그리고 1분간 60회 회전하는 교반기를 설치하여 교반시키면서 100℃에서 8시간 반응시켰다. 반응 후 침전물은 pH 8이 될때까지 수세하였다. 이 수세한 침전물을 100℃로 건조시킨 후 1N-$NaNO_3$수용액에 3번 침적시킨 다음, 다시 여과하여 건조시킨 후 일정한 습도를 조절하기 위해서 포화염화암모늄 수용액이 든 데시케이터속에 일주일동안 보관하여 열처리 시료로 사용하였다.

2-3. 열처리 및 이온교환실험

합성한 시료20g 를 400내지 900℃의 전기로에서 각각 3시간씩 서서히 가열하고 냉각한 후, 포화염화암모늄수용액이든 데시케이터속에 일주일동안 방치하였다.

열처리 시료를 각각 50내지 800mg를 정량하여 0.1N $AgNO_3$수용액 11mℓ와 함께 25mℓ시험관속에 넣고 밀봉한 뒤, 이 시험관을 항온조에서 5내지 50℃로 각각 유지시켜 1분간 60회 진동하는 진동기를 장치하여 교반시키면서 8시간 동안 이온교환시킨 후 3000rpm인 원심분리기를 사용하여 침전물과 용액을 분리하였다.

0.1N $Mg(NO_3)_2$수용액에 의한 이온교환실험은 질산은 수용액에서와 같은 방법으로 실험하였다.

2－4. 분석

X선회절도는 X선회절분석장치(일본 Shimadzu VD－1)를 사용하여 얻었고, IR은 시료 1mg과 KBr 25mg과 혼합하여 갈아서 압착, 디스크형으로 만들어 Beckmann 18A로 분석하였다.

Na^+이온의 정량분석은 direct reading flame photometer(Beckmann4100)로 측정하였고, DTA는 분당 15℃로 승온시켜 가면서 Micro DTA(Shimadzu DT－20B)로 분석하였다.

2－5. 수분감량실험.

시료 1g 정도를 전기로 에서 각각 100내지 400℃로 가열하여 수분감량을 조사하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3－1. 합성 제올라이트A

하동지방의 담홍색 고령토를 800℃에서 8시간 소성하면 고령토의 구조가 파괴되어서 무정형상태가 되는데 이것을 IN NaOH수용액으로 100℃에서 8시간 반응시킨 생성물의 X선회절도는 Fig. 1－A에 표시하였다. 이 X선회절도의 특성피크의 d값이 12.3 A°, 8.71A°, 2.99A°에서 나타남을 알고 ASTM cata(No. 11－590)와 비교해 본 결과, 본 실험에서 합성한 물질이 제올라이트A임을 알았다.

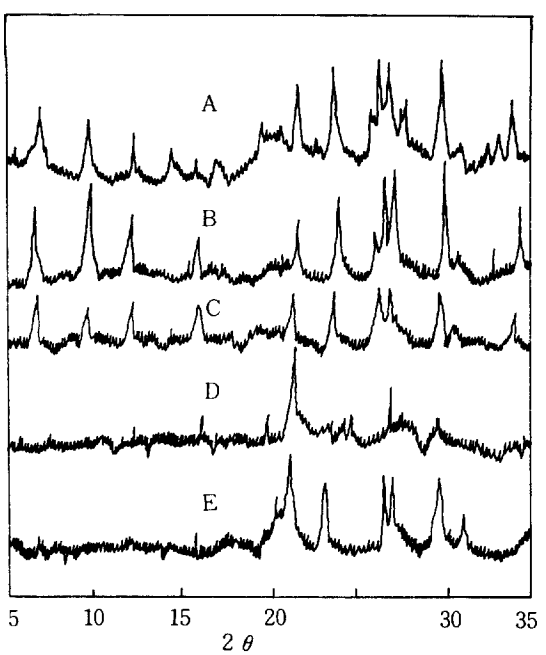

Fig. 1. X-ray diffraction pattern
A: Synthetic zeolite A
B: Zeolite A calcined at 400°C
C: Zeolite A calcined at 750°C
D: Zeolite A calcined at 800°C
E: Zeolite A calcined at 900°C

3－2. 열처리한 제올라이트A의 이온교환등온선

시료제올라이트A의 Na^+이온과 용액중의 Ag^+이온을 이온교환시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 열처리온도에 따른 제올라이트A의 이온교환성을 알기위해서 반응온도 50℃에서 이온교환등온선을 나타낸 것인데, S_{Ag}는 용액중에 있는 Ag^+이온의 당량분율이고, Z_{Ag}는 제올라이트상에 있는 Ag^+이온의 당량분율을 나타낸다. 이들의 계산은 식(4),(5)에 준하였다.

400～750℃까지 열처리한 제올라이트A는 그래프에 plot한 점들이 거의 겹치는 것으로 보아 이온교환성은 별 변화가 없는 것을 알수 있었으나, 800～900℃로 열처리한 제올라이트A는 $S_{Ag}=1$, $Z_{Ag}=0$ 근처에 몰려있는 것으로 보아 이온교환이 거의 되지 않음을 알 수 있었다. 이것은 제올라이트

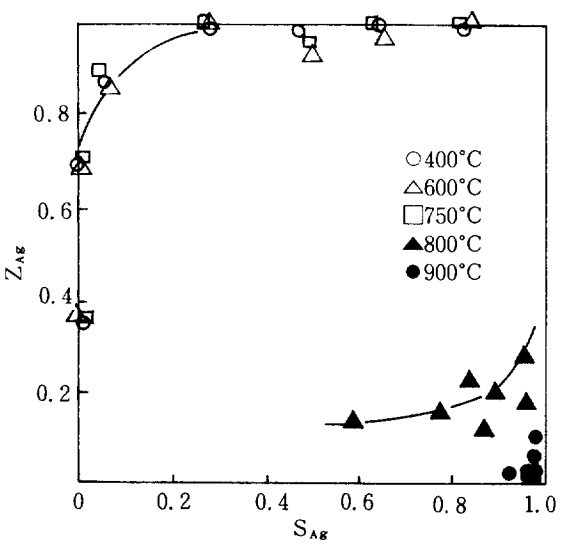

Fig. 2. The ion exchange isotherms at 0.1 total normality and 50℃ for Ag^+-Na^+ system with the zeolite calcined at the described temperature.

A가 800℃에서 구조가 파괴되어 이온교환성을 상실하였기 때문이라 생각된다. 또한 $S_{Ag}=0.3$ 이상에서는 거의 100%이온교환 되었음을 보여주는데 이는 Ag^+수산화이온의 크기가 2.5Å 으로[16] 제올라이트A 창경크기인 4.2A°보다[14]작아서 제올라이트 세공속으로 잘 드나들 수 있기 때문이라 생각한다.

같은 방법으로, 열처리한 제올라이트A와 0.1N $Mg(NO_3)_2$수용액 11mℓ로서 이온교환시켰는데 그 결과는 Fig. 3, 4에 표시하였다 Fig. 3과 4는 각각 5 및 50℃에서 Na^+-Mg^{2+}의 이온교환등온선을 표시한 것인데, 400~750℃로 열처리한 제올라이트A는 Na^+-Ag^+이온반응과는 달리 열처리 온도가 증가할수록 이온교환등온선이 밑으로 처지는 경향을 보여주고 있는데, 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 제올라이트A의 세공이 조금씩 찌그러져서 수화이온의 크기가 8 Å 인 Mg^{2+}이온이 제올라이트의 세공속으로 자유롭게 드나 들수 없기 때문에 이온교환성이 감소했다고 볼 수 있다.

Fig. 3을 보면, 최대로 이온교환된 것이 33%인 것을 보여주고 있는데, 이는 제올라이트의 unit cell의 12개 Na^+이온 중 4개가 이온교환되었음을 보여주고 있다. 이것은 비극재화되어있는 4개의 Na^+이온과 Mg^{2+}이온 2개가 치환되었다고 볼 수 있다.

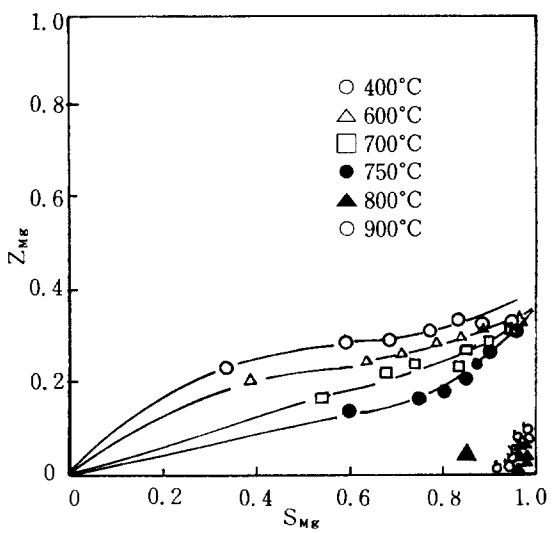

Fig. 3. The ion exchange isotherms at 0.1 total normality and 5°C for Mg^{2+}-Na^+ system with the zeolite calcined at the described temperature.

Fig. 4를 보면, $S_{Mg}=0.9$ 근처에 있는 점들이 약66%의 이온교환성을 보여주고 있는데, 이는 비극재화되어있는 4개의 Na^+이온과 Mg^{2+}이온 2개가 치환되고, 극재화되어 있는 8개이온 중 4개의 Na^+이온이 Mg^{2+}이온 2개와 치환되었고 나머지4개의 극재화된 Na^+이온은 입체효과때문에 치환이 어려운 것이라 생각된다. 즉, 극재화되어 있는 Na^+이온 8개는 제올라이트의 단위격자의 꼭지점 근방에 있으므로, 이중 4개의 Na^+이온이 Mg^{2+}이온과 치환되어 대각선적으로 놓여진다면 Mg^{2+}수산이온크기가 크므로, 나머지 Na^+이온의 치환은 어려워질 것이라고 생각된다.

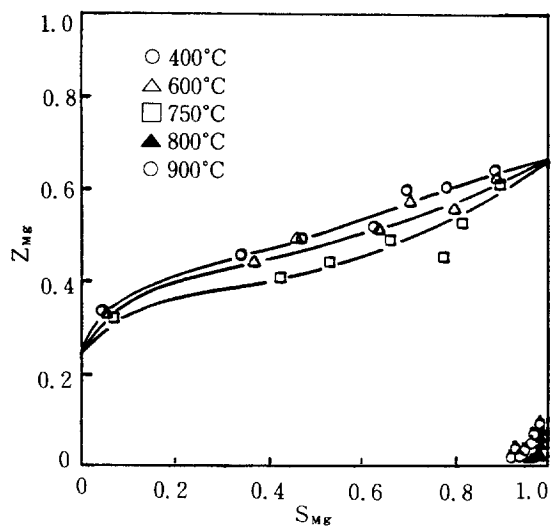

Fig. 4. The ion exchange isotherms at 0.1 total normality and 50°C for Mg^{2+}-Na^+ system with the zeolite calcined at the described temperature.

Fig. 5는 소성하지 않은 제올라이트A의 반응온도에 따른 $Na^+-A_g{}^+$와 Na^+-Mg^{2+}의 이온교환등온선을 표시한 것인데 반응온도가 증가함에 따라, 이온교환성도 증가하고, 온도에 따른 이온교환성의 증가폭은 Ag^+이온 보다는 Mg^{2+}이온이 더 컸음을 알 수 있었다. 또한, Na^+-Ag^+ 이온교환반응과 Na^+-Mg^{2+}이온교환반응을 비교해 보면, Na^+-Ag^+의 이온교환성이 상당히 큰데 이것은 수화이온의 크기가 Ag^+이온보다는 Mg^{2+}이온이 크기 때문이

Table. 1. Standard Gibbs free energies, enthalpies and entropies of the ion exchange reactions

System	$-\Delta G$ (278) cal/eq.	$-\Delta G$ (288) cal/eq.	$-\Delta G$ (298) cal/eq.	$-\Delta G$ (323) cal/eq.	$-\Delta H$ cal/eq.	$-\Delta S$ cal/K. eq.
Ag^+-Na^+	2570	2890	3180	3600	3770	23
Mg^{2+}-Na^+	−1330	−1200	−600	−120	7440	22

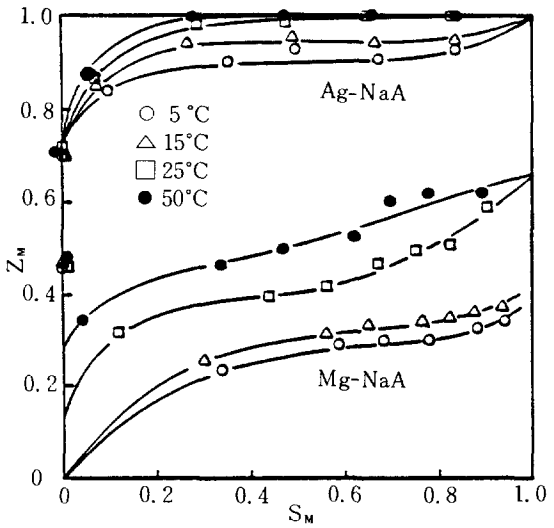

Fig. 5. The ion exchange isotherms for Ag^+-Na^+ and Mg^{2+}-Na^+ system at 0.1 total normality as a function of reaction temperature.

고 이온교환 Gibbs자유에너지에도 관계가 있다. (Table 1 참조)

3 - 3. 열처리한 제올라이트A의 물성측정

400~900℃로 열처리한 제올라이트A의 구조변화와 물성에 대해 조사하기 위해서 다음과 같은 분석을 하였다.

1) X선 분석

각 온도별로 열처리한 제올라이트A의 X선회절도는 Fig. 1 - B, C, D, E에 나타나 있다 400 - 750℃에서 열처리한 제올라이트A는 제올라이트A의 특성피크를 나타냈으나, 800℃에서 열처리한 제올라이트A는 제올라이트A의 특성피크가 없어지면서 900 ℃에서 열처리한 제올라이트A는 다른 특성피크가 나타났다. 즉, 제올라이트A는 800℃에서 구조가 파괴되어 900℃에서는 구조변화에 따른 새로운 물질이 생성되는데 이것은 nepheline임을 알았다. (ASTM card No. 19 - 1176)

2) IR 분석

400~900℃로 각각 열처리한 제올라이트A의 IR 곡선중 wave number 3460cm^{-1}근처에서의 hydroxyl band의 면적비를 나타낸 것이 Fig. 6 이다. 열처리온도가 800 - 900℃일때 hydroxyl band가 없어졌음을 알수있다.

3) DTA

Fig. 7 은 DTA곡선을 도식화한 것인데 원료로 사용한 고령토, 500℃와 700℃로 열처리한 제올라이트는 100~200℃에서 탈수로 인한 흡열이 일어나는

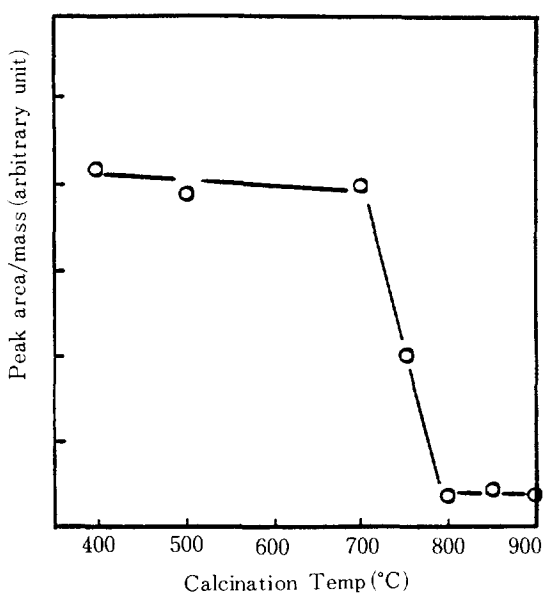

Fig. 6. Infrared spectra peak area of hydroxyl band (3460cm^{-1}) as a function of calcination temperature

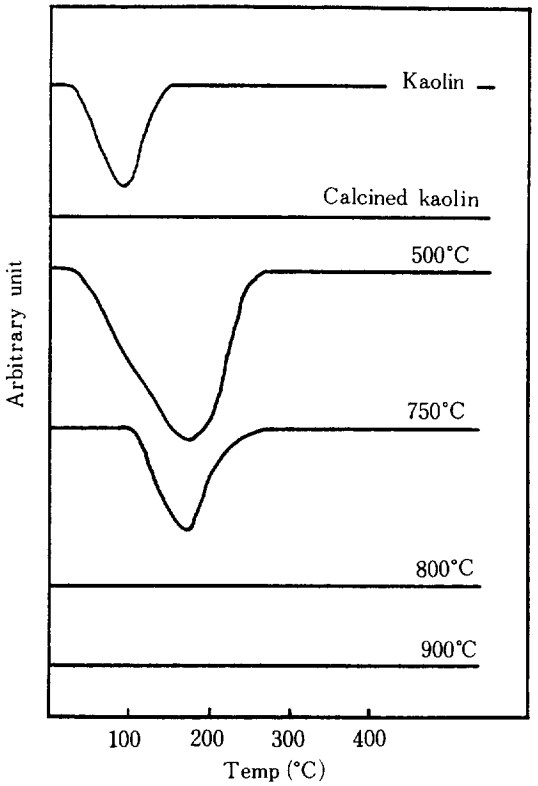

Fig. 7. D T A curves for kaolin, kaolin calcined at 800°C, zeolite A calcined at 500°C, 750°C, 800°C, and 900°C

데 반해, 800~900℃로 열처리한 제올라이트A는 아무런반응도 일어나지 않는 것으로 보아 이것은 흡수능이 거의 없음을 알 수 있었다.

4) 수분감량측정

400~750℃로 열처리한 제올라이트A의 수분감량은 100~200℃에서 급격한 감량이 일어나는데 반해, 900℃로 열처리한 제올라이트A는 수분감량이 전혀 일어나지 않는 것으로 보아 흡수성을 갖지 않음을 Fig. 8로 부터 알 수 있었다.

3-4. 이온교환반응의 열역학적 고찰

이온반응식은 다음과 같다.

$$aNa + M^a \rightleftharpoons aNa + M^a \quad (1)$$

(zeolite) (solution) (solution) (zeolite)

여기서 a는 M (Ag또는Mg) 이온의 전하이다.

(1)식의 표준Gibbs자유에너지, 엔탈피, 엔트로피

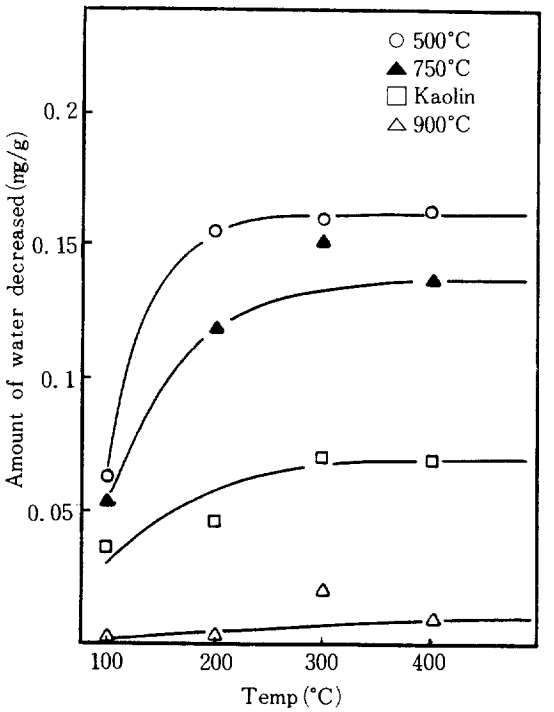

Fig. 8. Dehydration curves for kaolin, zeolite A calcined at 500°C, 750°C, and 900°C

는 Gaines와Thomas의[17]방법에 의해서 계산하였다.

Crystals에 의한 염흡수효과를 0.1N이하의 농도라는 점과 실험의 오차로 보아 무시하고, 몰활동계수를 1이라 하면 lnKa는 다음과 같이 표시된다.

$$\ln Ka = (1-a) + 2.305 \int_{ZM=0}^{ZM=1} \log K^M_{Na} \left(\frac{\Gamma_{Na}}{\Gamma^a_M}\right) dZ_M \quad (2)$$

(2)에서 Ka는 열역학적 평형상수이고, r는 평균 몰활동도계수인데 r는 Kielland가[16]구한 값에 의해서 계산하였다. 또한 K^M_{Na}은 선택계수인데 다음과 같이 구했다.

$$K^M_{Na} = \frac{Z_M \cdot S^a_{Na}}{Z^a_{Na}\ S_M} \quad (3)$$

(3)식에서 S_M은 용액중의 양이온의 당량분율이고, S_{Na}는 용액중의 Na^+이온의 당량분율이며, S_M은 다음과 같이 표시된다.

$$S_M = \frac{am_S^M}{am_S^M + m_S^{Na}} \quad (4)$$

(4)식에서 m_S^M은 용액중의 양이온의 몰농도이고 m_S^{Na}는 용액속의 Na^+이온의 몰농도를 나타낸다[18]. 또한 (3)식에서 Z_{Na}는 제올라이트중의 Na^+이온의 당량분율이며, Z_M은 다음과 같이 표시된다.

$$Z_M = \frac{\text{equivalents of exchanging cation M}}{\text{total equivalents of cation in the zeolite}} \quad (5)$$

Fig. 9, 10은 소성하지 않은 제올라이트A의 Z_M 과 log 의 관계를 그린 그림인데 $Z_M = 0$ 에서 $Z_M = 1$ 까지 도적분하여 (2)식의 ln Ka를 구하였다.

그리고 Gibbs자유에너지, 엔탈피, 엔트로피를 구하기 위해 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$\Delta G_T^\circ = -\frac{RT}{a} \ln Ka \quad (7)$$

$$\frac{d \ln K a}{d(1/T)} = -\frac{-\Delta H^\circ}{R} \quad (8)$$

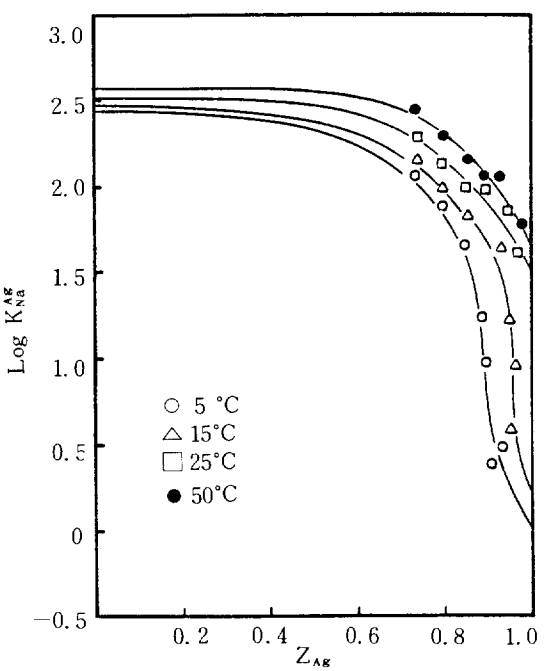

Fig. 9. Rational selectivity coefficient for the Ag^+-Na^+ system at 0.1 total normality as a function of zeolite composite composition.

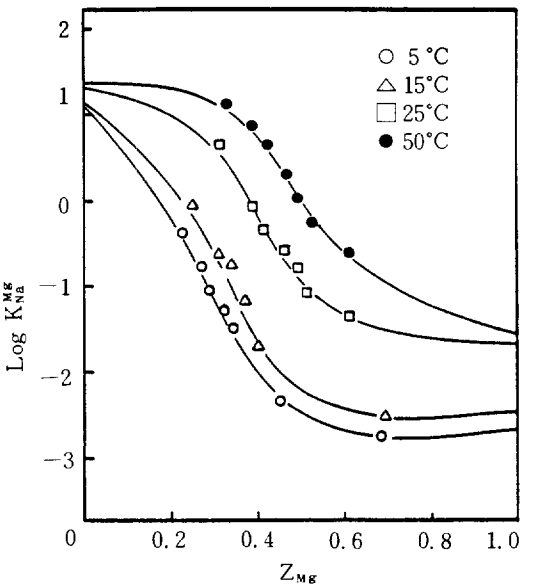

Fig. 10. Rational selectivity coefficient for the Mg^{2+}-Na^+ system at 0.1 total normality as a function pf zeolite composition

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_T^\circ}{T} \quad (9)$$

이렇게 해서 구한 Na^+-Ag^+과 Na^+-Mg^{2+}의 표준Gibbs자유에너지, 엔탈피, 엔트로피는 Tablel 에 표시하였다. Gibbs자유에너지 값으로 보아 Ag^+이온 교환성이 Mg^{2+}이온교환성 보다 크리라는 것을 알 수 있으며, 이는 앞에서 말한바와 일치한다.

4. 결론

하동지방의 고령토를 수산화나트륨용액으로 반응시켜 합성한 제올라이트A를 각각 온도에 따라 열처리하여 그 특성변화와 이온교환성에 대해서 연구하였는데 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) 제올라이트A는 800℃에서 결정이 파괴되어 900℃에서는 새로운 결정이 생성되는데 이 결정이 nepheline임을 알았다.

2) 열처리한 제올라이트A의 흡수능은 750℃까지 열처리한 것은 별 변화가 없었으나, 800℃, 900℃로 열처리한 제올라 이트A는 흡수성이 거의 없음을 알 수 있었다.

3) 제올라이트A의 열처리 결과 wave number 3460㎝$^{-1}$근처에 위치한 hydroxyl band가 750℃까지는 별 변화가 없었으나, 800~900℃에서는 hydroxyl band가 거의 없어졌음을 알 수 있었다.

4) 이온교환성은 Na^+-Ag^+의 이온교환반응일 경우 400~750℃로 열처리한 제올라이트A는 거의 일정하였으나, Na^+-Mg^{2+}의 이온교환반응일 경우에는 400℃에서 750℃까지는 열처리 온도가 증가할수록 이온교환성이 조금씩 감소하는 경향을 보였다.

또한 800~900℃로 열처리한 제올라이트A는 Na^+-Ag^+이나 Na^+-Mg^{2+}일 경우 모두 이온교환이 거의 되지 않음을 알 수 있었다.

5) 반응온도에 따른 이온교환성은 Na^+-Ag^+ 경우나 Na^+-Mg^{2+}경우도 온도가 증가함에 따라 이온교환성도 증가하고, 온도변화에 따른 이온교환성의 증가폭은 Ag^+이온보다는 Mg^{2+}이 더 컸음을 알 수 있었다.

References

1. Reed, T. B. and Breck, D. W. : J. Am. Chem., 78, 5972 (1956).
2. Break, D. W. et al : J. Am. Chem. Soc., 78, 5986 (1956).
3. Zhdanlv, S. P. : ACS Symp. Ser., 40 (Mol. Sieves - 2, Int. Conf., 4 th), 20 - 45 (1977).
4. Smolka, H. G. and M. J. Schwuger. : Colloid and Poylmer Sci., 256, 270 - 277 (1978).
5. Campdell, Thomas C., James S. Falcone, Jr., and Schweiker, George G. : Soap. Cosmet., Chem. Spec., 54(3), 33 - 7, 58 (1978).
6. Savitsky, Anthony C. : Soap. Cosmet., Chem. Spec., 53(3), 29 - 31, 64, 66 (1977).
7. Schwuger, M. J. and Smolka, H. G. : Collid and Polymer., 254, 1062 - 1069 (1976).
8. 藤田敬一, 守屋芳末, 旭硝子工業 技術奬励會 研究報告, 23, 243 (1973).
9. 横田文昭, 加藤者可, 化學工場, 18 (10), 75 (1974).
10. Gal, I. J. et al : Trans. Paraday Soc., 67 999 (1968).
11. Sherry, Howard S. : J. Phys. Chem., 72 4086 (1968).
12. Barrer, RM., Davies, J. A. and Rees, L. V. C. : J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2599 (1956).
13. Sherry, Howard S : J. Phys. Chem., 70, 1158 (1966).
14. Sherry, Howard S. and Walton, Harold F. :J. Phys. Chem., 71(5), 1457 (1967).
15. 김면섭, 김영철, 엄태수, 이평직, 窯業會誌, 10, 51 (1973).
16. Kielland, J. : J. Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1973).
17. Gaines, G. L. and Thomas, H. C. : J. Chem. Phys., 21, 714 (1953).
18. Breck, Donald W. : "Zeolite Molecular Sieves", A Wiley Interscience Publication, New York, U. S. A. 1974.
19. Bray, A. L. and Fullam, H. T. : Advan. Ser., 101, 450 (1971).
20. Baver, R. M. and White, E. A. D. : J. Chem. Soc. 1561 (1952), 1267 (1951).