

고령토로 합성한 제올라이트A의 양이온 교환성

김면섭·권우택·전광수*

한양대학교 공과대학 화학공학과

*군산개방대학 공업화학과

(1987년 3월 23일 접수, 1987년 8월 26일 채택)

Cation Exchange Properties of Synthetic Zeolite A from Kaolin

Myun-Sup Kim, Woo-Taeck Kwon and Kwang-Su Jeon*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

* Dept. of Inds. Chem., Kunsan Open Univ.

(Received 23 March 1987; accepted 26 August 1987)

요 약

하동지방의 고령토를 수산화나트륨 수용액과 반응시켜 합성한 제올라이트A의 Tl^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Hg^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 이온의 이온교환성과 이온교환 전후의 결정구조를 조사하였다.

이온교환 등온선 및 이온교환 표준 Gibb's 자유에너지 값들로부터 이온교환선택성은 1가 이온의 $Tl^+ > Rb^+ > Cs^+$ 이고 2가 이온의 경우 $Sr^{2+} > Hg^{2+}$ 의 순서임을 알았다.

본 실험에 사용한 3가 이온 용액의 pH범위는 3~6 정도인데, 같은 pH범위의 증류수에 담가둔 제올라이트A의 결정구조와 비교해 볼 때 심한 결정구조 파괴현상을 볼 수 있었다.

La^{3+} 와 Ce^{3+} 이온의 온도에 따른 결정구조를 살펴본 결과 높은 온도에서 결정구조 파괴가 심한 것을 알았다.

Abstract—Synthetic zeolite NaA was prepared from Hadong kaolin in sodium hydroxide solution. The properties and structures of the exchanged zeolite NaA with thallium, rubidium, cesium, strontium, mercury, lanthanum, cerium, iron, chromium, and aluminium ion were studied.

From the ion exchange isotherm and standard Gibb's free energy of ion exchange, the ion exchange selectivity was in the order $Tl^+ > Rb^+ > Cs^+$ for univalent ion and $Sr^{2+} > Hg^{2+}$ for divalent ion.

The pH range of trivalent solution used in this experiment was 3 to 6, and the structure of ion exchanged zeolite was seriously destroyed in comparison with zeolite NaA in the same pH of the distilled water solution.

By comparison of the exchanged crystalline structure with La^{3+} , Ce^{3+} on each temperature, it was shown that crystalline structure was seriously destroyed at high temperature.

1. 서 론

제올라이트는 실제 응용분야로써 흡착제 및 촉매로써

뿐만 아니라 금세기 후반에 들어서면서 합성세제용 builder, 공기중의 산소분리, 방사능 폐기물저장 및 폐수처리 등 새로운 응용이 크게 열리기 시작했다[1-2].

제올라이트A의 구조를 살펴보면 sodalite cage들을 사각기둥이 연결해주는 3차원적 망상구조를 갖는 물질로써, 특이한 구조[3-6]와 우수한 이온교환성[7-18] 때문에 많은 연구가 이루어졌으나 3가 이온의 이온교환성에 대한 연구는 매우 드물다[6, 19, 20].

본 연구에서는 하동 고령토를 이용하여 수열법으로 제올라이트A를 합성하여 이의 1가, 2가 이온의 이온교환성을 조사하였으며 3가 이온의 경우 온도와 pH 변화에 따른 이온교환 전후의 결정구조 상태를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 제올라이트A의 합성

본 실험에서 사용한 원료는 경상남도 하동지방의 담홍색 고령토로써, α 석영이 불순물로 함유된 metahalloysite로 결정성이 낮아 다른 종류의 고령토에 비해 제올라이트 합성에 유리하다고 보고 되어져 있다[21]. 이 고령토의 화학적 조성은 Table 1에 표시하였다.

이 고령토를 수비, 건조, 분쇄 등의 전처리를 한 후 200 mesh체를 통과한 분말을 800°C에서 8시간 하소하여 NaOH 수용액과 100°C에서 0.5~16시간 반응시켰다. 반응 후 반응물을 pH 10이 될 때까지 증류수로 수세시키고, 건조한 후 일정한 습도를 유지시키기 위해 포화염화암모늄 수용액이 든 데시케이터속에서 일주일 이상 보관한 후 사용하였다.

2-2. 이온교환 및 결정구조

30분~16시간 합성한 제올라이트A를 각 시간별로 50~800 mg을 칭량하여 각 이온의 0.1 N수용액 11 CC와 함께 25°C에서 이온교환시켰다.

온도 변화에 따른 이온교환성을 알기 위해 8시간 합성한 제올라이트A를 이용하여 Rb^+ , Sr^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} 를 위의 방법에 따라 30°C, 50°C, 70°C, 90°C에서 이온교환시켰다.

8시간 합성한 제올라이트A 45 mg을 이온의 첨가없이 pH를 1~11로 변화시킨 용액 25 CC에 1주일간 담

가둔 후 이때의 결정구조 상태를 동일 pH조건에서, 3가 이온으로 이온교환 시킨 제올라이트A와 비교하였다.

각 이온의 이온교환성은 원자흡수분광기(G. B. C. SB-900)로 나트륨이온을 측정함으로써 분석하였고 알루미늄이온은 lumogallion을 형광시약으로 이용하여 형광분석기(JY3D)를 이용하여 분석하였다.

IR 곡선은 FT-IR(Nicolet 5 DX)를 이용하였고 X선 회절도는 일본 Shimazu Co. VD-1 X선 회절기를 사용하였다.

본 실험에 사용한 물은 1회 증류한 것을 mixed-bed 이온교환 수지로 통과시킨 것으로 저항이 1 M Ω /cm 이상의 것이었다.

시료의 화학성분 분석은 KS-13120에 준하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제올라이트A 합성

하동 고령토의 X선 회절도는 Fig. 1-B에 표시하였고 이것을 800°C에서 8시간 하소한 것의 X선 회절도

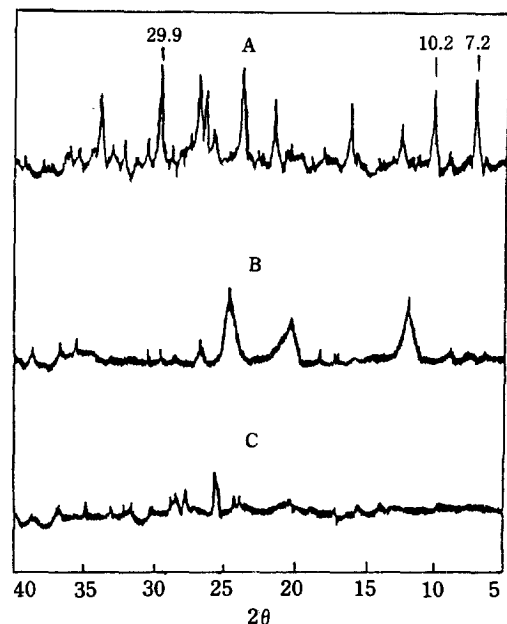


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of sample and products.

A: Sample treated by 2N sodium hydroxide solution at 100°C for 8hr.

B: Hadong kaolin.

C: Calcined kaolin at 800°C for 8hr.

Table 1. Chemical analysis of Hadong kaolin and synthetic zeolite A.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ig.loss
	(wt. %)						
Kaolin	43.0	38.3	1.5	1.1	1.0	3.2	12.2
Zeolite	33.0	27.5	0.1	0.0	16.7	0.7	22.7

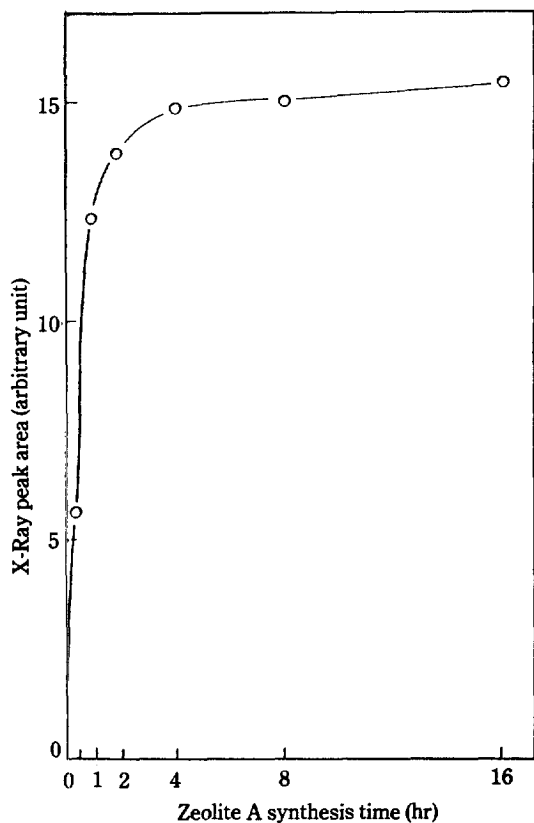


Fig. 2. Relationship between X-ray peak area and zeolite A. Synthesis time of kaolin treated with 2N sodium hydroxide solution at 100°C.

는 Fig. 1-C에 나타내었는데 하소시킨 고령토의 경우 거의 무정형 상태임을 보여준다. 이 하소한 고령토를 2 N 수산화나트륨 수용액으로 100°C에서 8시간 반응시켜 얻은 생성물의 X-선 회절도를 Fig. 1-A에 표시하였는데 제올라이트A의 특성피크 $d=7.2\text{\AA}$, 10.2\AA , 29.9\AA 를 A. S. T. M Card No. 11-590에서 확인하였다.

Fig. 2는 합성시간에 따른 제올라이트A의 X-선 회절 특성피크 면적을 나타낸 것으로써 30분~4시간까지는 반응시간이 증가함에 따라 제올라이트A의 특성피크 면적이 증가하나 4시간 이후에는 거의 변화가 없음을 보여준다.

합성시간에 따른 IR곡선(Fig. 3)은 합성시간이 30분 일 경우 파장이 $720\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 범위의 Symetric stretching band가 발달되어 있지 않았으나 1시간 합성시 잘 발달되어 있어 1시간합성시 제올라이트A의 기본골격구조가 형성됨을 보여준다. 합성시간이 길어질수록

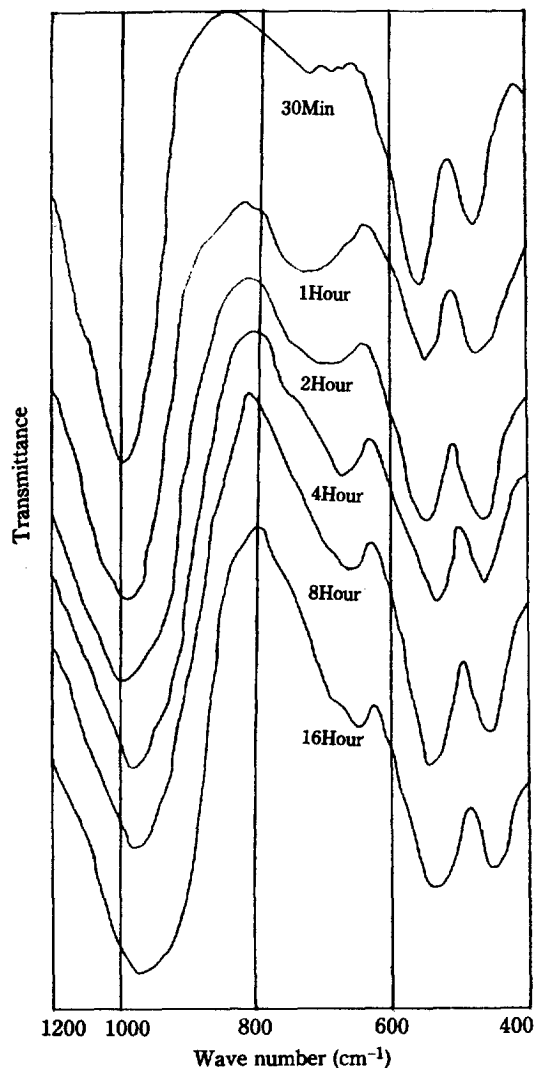


Fig. 3. Infrared spectra of zeolite of different synthetic time.

록 band가 짧은 파장쪽으로 약간씩 이동하는 것을 볼 수 있는데 이로부터 골격구조의 결합의 힘의 상수가 약 해짐을 알 수 있었다.

3-2. 양이온 교환성

각 시간별로 합성한 제올라이트A의 Ti^+ 이온교환 정도를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 합성시간이 2시간 까지는 이온교환성이 증가하나 2시간 이후에는 별 변화가 없었다. 이것은 하소 고령토를 수산화나트륨 수용액으로 반응시킬 때 제올라이트A의 결정이 완성되기 전에 알루미늄 배위가 달라지기 때문이

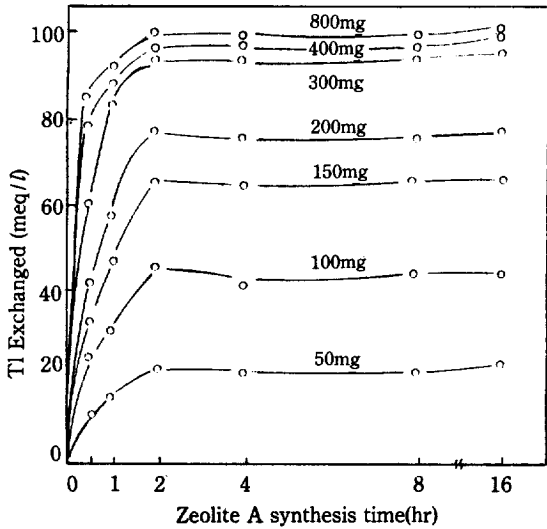


Fig. 4. The Tl^+ ion exchange properties with the zeolite A synthesis time in 11cc of 0.1N thallium nitrate solution at 25°C of the described amount of the samples which were reacted with 2N sodium hydroxide solution at 100°C.

라 생각된다. Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Hg^{2+} 이온들은 비슷한 경향을 나타내므로 약하였다.

3-3. 이온교환등온선 및 선택도

Tl^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Hg^{2+} 의 이온교환등온선을

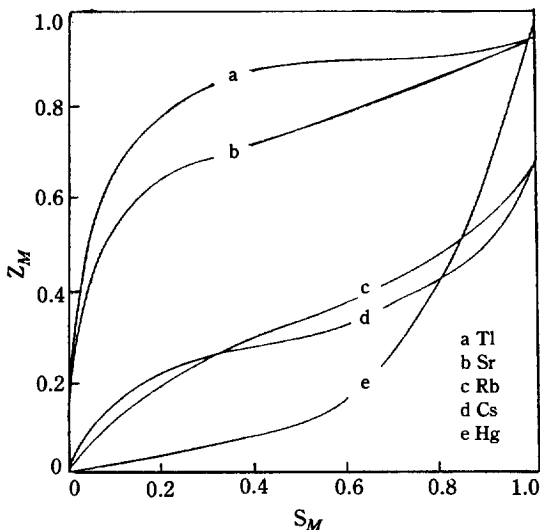


Fig. 5. Ion exchange isotherms in synthetic zeolite A at 0.1 total normality and 25°C.

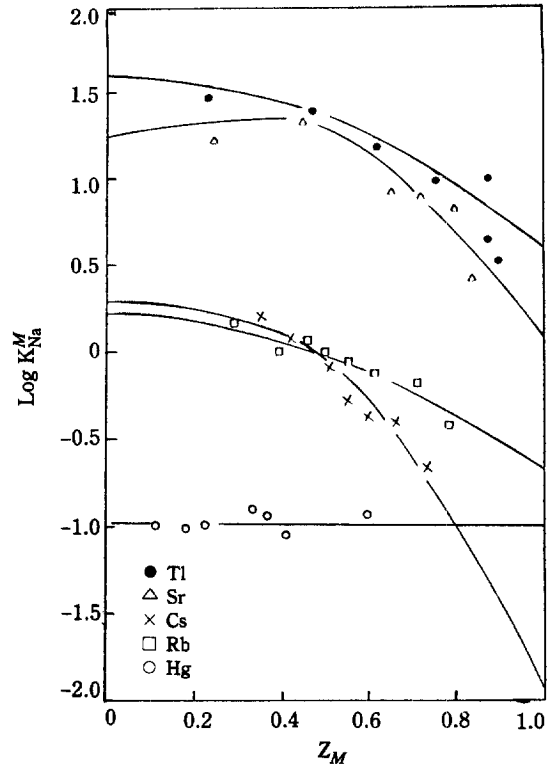


Fig. 6. Plots of rational selectivity coefficients as a function of the equivalent fraction in the zeolite for uni-univalent and uni-divalent exchange in zeolite A at 0.1 total normality and 25°C.

Fig. 5에 나타내었다. 여기서 Rb^+ , Cs^+ 은 66% 이상 교환되지 않음을 알 수 있는데, 그 이유는 수화반경의 크기가 2.5Å으로 일정하지만 탈수된 이온의 이온반경은 각각 1.8Å과 2.1Å으로 Tl^+ 의 1.4Å보다 크기 때문에 제올라이트 구멍속으로 자유롭게 드나들 수 없기 때문이다[22]. 또한, 이온사이의 친화력, 반발력, 그리고 음이온의 작용으로 α -cage의 3-겹층내 6-링의 중심근처에 있는 8개의 Na 양이온만이 교환될 수 없었기 때문인 것 같다.

Fig. 6은 각 이온의 제올라이트 조성에 따른 이온교환선택도를 나타낸 것으로서 이온교환등온선에서 X_{max} 값을 1로 보정해서 구한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Hg^{2+} 의 경우 제올라이트 조성에 따른 이온교환선택도가 거의 일정하지만 Cs^+ 과 Sr^{2+} 의 경우 크게 변화하는 것을 알 수 있는데 이것은 제올라이트내에 친화력이 다른 교환위치가 존재함을 나타낸다[23, 24].

온도변화에 따른 Rb^+ 과 Sr^{2+} 의 이온교환선택도를 나

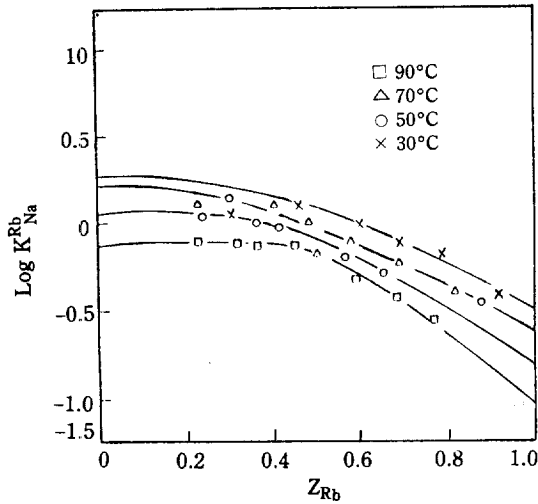


Fig. 7. Plots of rational selectivity coefficients as a function of zeolite composition at 0.1 total normality and various temperature.

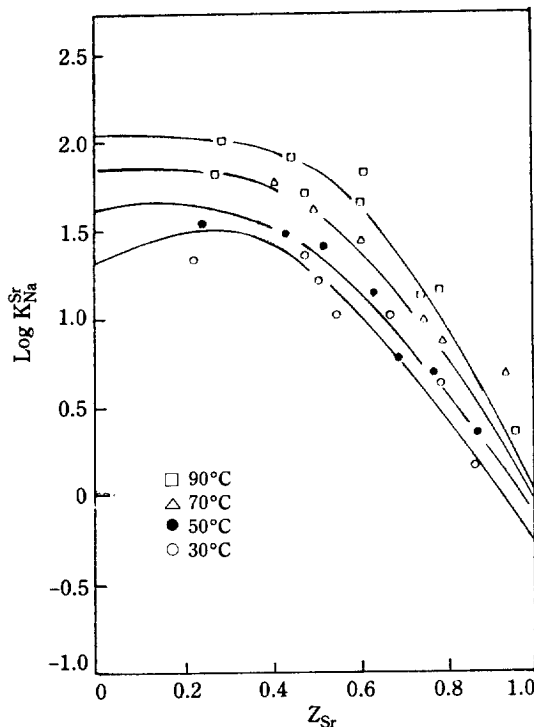


Fig. 8. Plots of rational selectivity coefficients as function of zeolite composition at 0.1 total normality and various temperature.

타면 Fig. 7, 8은 Rb^+ 의 경우 온도가 증가함에 따라 이온교환선택도가 감소하지만 Sr^{2+} 의 경우 온도가 증가함에 따라 선택도가 증가함을 보여주는데 Rb^+ 는 온도

Table 2. Thermodynamic properties of cation exchange in zeolite A.

Exchange reaction	X_{max}^a	ΔG° (cal/g equiv.)	ΔH° (cal/g equiv.)	ΔS° (e.u/g equiv.)
$Na^+ \rightarrow Tl^+$	1.0	-1807		
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	0.66	+136	-1847 ± 50	-6.7
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	0.66	+682		
$Na^+ \rightarrow Sr^{2+}$	0.92	-490	$+2014 \pm 400$	+8.4
$Na^+ \rightarrow Hg^{2+}$	1.0	+338		

a. Maximum degree of exchange achieved

상승에 따라 Na^+ 와 교환이 어려워지고 Sr^{2+} 는 반대로 교환이 쉬워짐을 나타내고 있다.

3-4. 이온교환 열역학

Gain's와 Thomas의 방법[25]에 의하여 Fig. 6-8의 이온교환선택도 그림으로부터 Tl^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Hg^{2+} 의 이온교환 표준 Gibb's 자유에너지, 엔탈피, 엔트로피를 계산하였다. 물의 활동도 변화와 염습수효과를 무시하고 다음식을 사용하였다.

$$\log K = (a-1) + 2.3025 \int_0^1 \log K_{Na}^M \left(\frac{\gamma_{Na}^a}{\gamma_M} \right) dZ_M \quad (1)$$

a: 교환되는 이온의 전하

표준 Gibb's 자유에너지, 엔트로피는 다음식을 이용하여 계산하였다.

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{a} \ln K \quad (2)$$

$$\Delta H^\circ = \frac{RT^2}{a} \frac{d \ln K}{dT} \quad (3)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (4)$$

Table 2에 결과를 표시하였다.

이온교환등온선과 Gibb's 자유에너지 값들로부터 이온교환선택성은 1가 이온의 경우 $Tl^+ > Rb^+ > Cs^+$ 이고 2가 이온의 경우 $Sr^{2+} > Hg^{2+}$ 의 순서임을 알았다. Table 2의 이온교환 표준 Gibb's 자유에너지와 엔탈피 엔트로피값이 Sherry[6] 등과 약간 차이가 있는데 이것은 X_{max} 값을 취하는 것과 실험에 사용한 원료물질의 차이 때문이라 생각된다.

이온교환시 엔트로피 변화는 반응엔트로피의 실험값과 이온의 수화엔트로피로부터 다음식에 의하여 구할 수 있다.

$$\Delta S^\circ = \left(\frac{1}{a} S_{M^{a+}}^{el} - S_{Na}^{el} \right) + \left(S_{Na}^{hyd} - \frac{1}{a} S_{M^{a+}}^{hyd} \right) \quad (5)$$

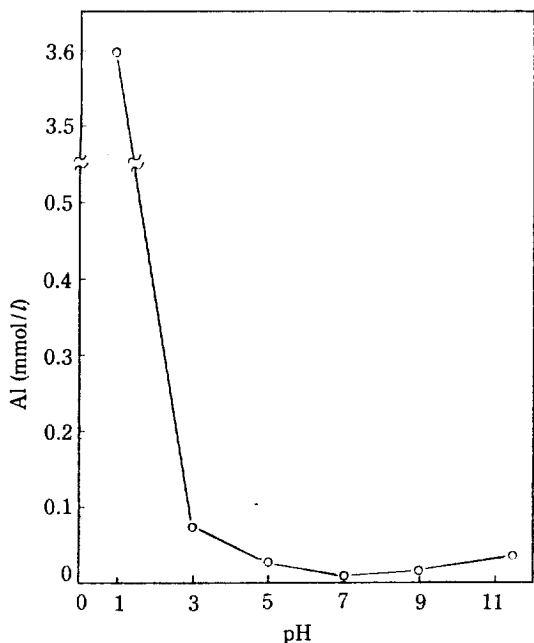


Fig. 9. Solubilization of aluminium from zeolite NaA on various pH conditions at 30°C.

(5)식 오른쪽의 두 항의 값은 Sr^{2+} 와 Rb^+ 의 경우 각각 5 및 11.4 e. u. / g equiv. 였다.

3-5. 3가 이온교환시 제올라이트의 결정구조 변화

3가 이온이 이온교환 되지 않는 이유를 알기 위해, 여러 pH조건 (pH=1, 3, 5, 7, 9, 11)에서의 알루미늄 용해도를 Fig. 9에 나타내었다. 이 실험에 사용한 제올라

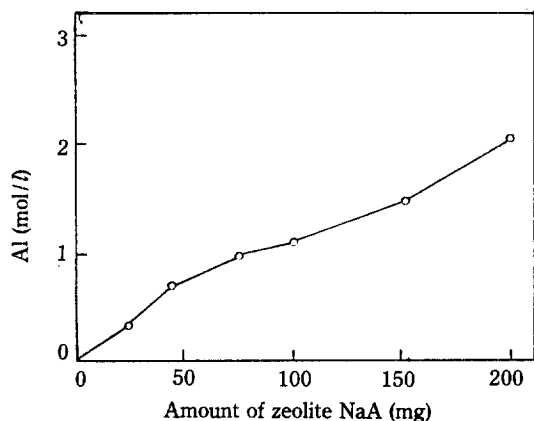


Fig. 10. Solubilization of aluminium from Cr-zeolite NaA system on 0.01 total normality at 30°C.

이트의 농도는 1.8g/l이며, 만약 제올라이트가 모두 용해되었을 경우 알루미늄의 농도는 9.86mM이 된다.

그림으로부터 pH 1에서 알루미늄이 37% 용해되어 졌고, pH가 3 이상에서는 알루미늄 용해정도가 1% 이하임을 알 수 있었다.

Fig. 10은 0.01 N 크롬용액 (pH=3)에서 제올라이트의 양을 25mg~200mg까지 변화시켜 가면서 이온 교환 시켰을 때 알루미늄 용해 정도를 측정한 것이다. Fig. 9와 Fig. 10을 같은 조건 (pH=3, 제올라이트 농도=1.8g/l)에서 비교해 볼 때 이온을 첨가하지 않은 증류수에서 알루미늄은 0.074mM 용해되었지만 크롬 용액에서는 0.69mM의 알루미늄이 용해되어서 알루미늄 용출정도가 크롬으로 이온교환시 9배 이상 됨을

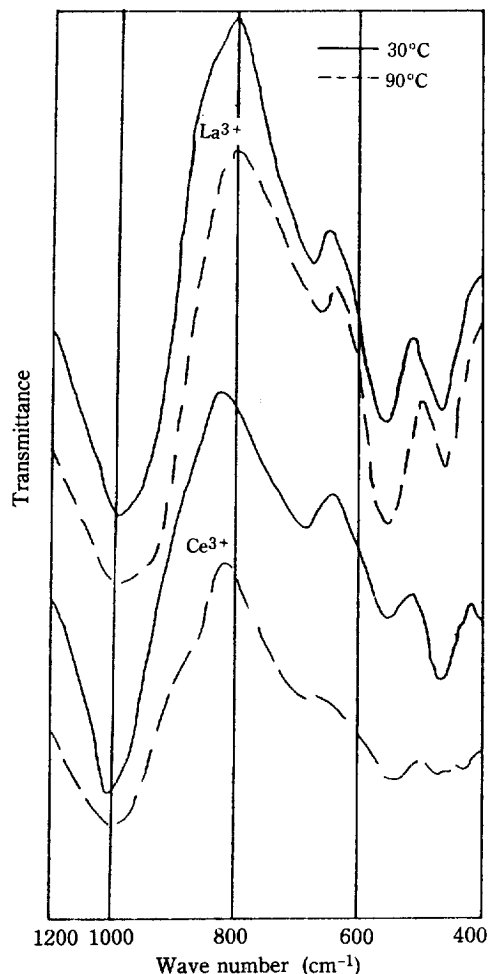


Fig. 11. Infrared spectra of La-Na-Zeolite A and Ce-Na-Zeolite A system at 30°C and 90°C.

알 수 있었다. 이것은 크롬이온이 골격구조에 직접 결합되지 않음으로써 제올라이트 골격구조와 크롬이온 사이에 커다란 전하분리가 생겨 구조가 파괴되기 때문이라 추측된다[26]. 나머지 이온(Tl^+ , Rb^+ , Cs^+ , Hg^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+})에 대해서도 알루미늄 용출 정도를 조사하였으나 1가, 2가 이온과 La^{3+} 이온의 경우 알루미늄 용출을 전혀 볼 수 없었고 Ce^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 의 경우 약간의 알루미늄 용출을 볼 수 있었으나 극히 소량이었다.

La^{3+} 와 Ce^{3+} 를 30°C와 90°C에서 이온교환시 IR

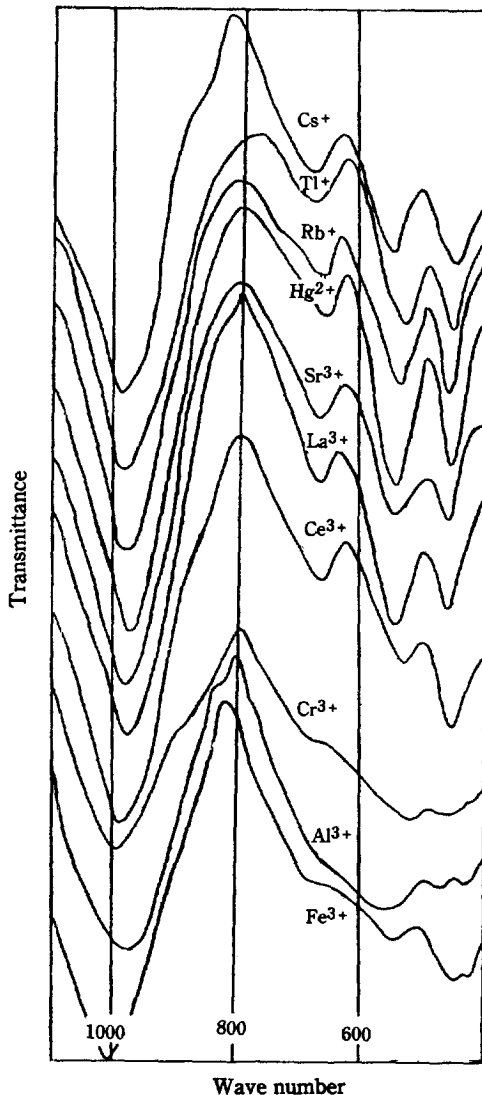


Fig. 12. Infrared spectra of synthesized zeolite NaA exchanged with various ions.

Spectra를 Fig. 11에 나타내었다. La^{3+} 의 경우 90°C에서 이온교환시 IR band가 약간 넓어진 것을 볼 수 있었고 Ce^{3+} 의 경우 90°C에서 이온교환 시켰을 때 IR band가 상당히 많이 변화되는 것을 알 수 있었다. La^{3+} 로 이온교환시 IR Spectra에서 온도에 따른 결정 구조 변화가 확실히 나타나지 않음으로 X-선을 찍어본 결과 90°C에서 제올라이트A의 X-선 회절 특성피크가 거의 소멸된 것을 볼 수 있었는데 이로부터 높은온도에서 이온교환시 결정파괴가 심한 것을 알 수 있었다.

각 이온으로 이온교환 시켰을 때 IR Spectra(Fig. 12)는 1가 이온이나 2가 이온으로 이온교환시 IR band는 별 변화가 없으나 3가 이온, 특히 Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 으로 이온교환시 IR band가 소멸됨을 보여준다.

4. 결 론

하동지방의 고령토로 제올라이트NaA를 합성하여 이의 Tl^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Hg^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 이온의 이온교환성과 이온교환 전후의 결정 구조를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 이온교환선택성은 1가 이온의 경우 $Tl^+ > Rb^+ > Cs^+$ 의 순이고 2가 이온의 경우 $Sr^{2+} > Hg^{2+}$ 의 순서이었으며 3가 이온 이온교환은 거의 이루어지지 않았다.
2. 제올라이트A 합성시 결정이 덜 형성된 것도 결정이 완전히 형성된 제올라이트와 비슷한 이온교환선택성을 나타내었다.
3. 반응온도에 따른 이온교환선택도는 Rb^+-Na^+ 의 경우 온도가 증가함에 따라 감소하지만 $Sr^{2+}-Na^+$ 일 때는 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다.
4. 본 실험에 사용한 3가 이온 용액의 pH범위는 3~6 정도인데, 같은 pH범위의 종류수에 담가둔 제올라이트A의 결정구조와 비교해 볼 때 심한 결정구조 파괴현상을 볼 수 있었다.
5. 온도를 변화시키면서 Ce^{3+} 와 La^{3+} 를 이온교환 시켰을 때 결정구조 변화는 높은 온도로 이온교환시 심한 것을 알았다.

NOMENCLATURE

$$K_{Na}^M : \text{rational selectivity coefficient} = \frac{Z_M \cdot S_{Na}^a}{Z_{Na}^a \cdot S_M}$$

- a : the charges of the cations M and Na
 S_M : $\frac{\text{equivalents of exchanged cation M in solution}}{\text{total equivalents of cations in the solution}}$

- X_{max} : $\frac{\text{equivalents exchanged in zeolite}}{\text{gram atoms Al in the zeolite}}$
 Z_M : $\frac{\text{equivalents of exchanged cation M in zeolite}}{\text{total equivalents of cation in the zeolite}}$
 γ : mean molal activity coefficient

REFERENCES

1. Flanigen, E.M.: "Proceedings of the 5th International Conference on Zeolite". Naples, Italy (1980).
2. Ravimohan, A.L. and Deo, A.V.: *Chemical Engineering World*, **6**, 55 (1976).
3. Barrer, R.M. and Meier, W.M.: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1074 (1958).
4. Broussard, L. and Shoemaker, D.P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1041 (1960).
5. Hiroshi Takahashi: "화학공업의 진보", **19**, 73 (1979).
6. Breck, D.W., Eversole, W.G., Milton, R.M., Reed, T.B. and Thomas, T.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **19**, 5963 (1956).
7. Gal, I.J., Jankovic, O., Malcic, S., Padovanov, P. and Todorovic, M.: *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 999 (1971).
8. Sherry, H.S. and Walton, H.F.: *J. Phys. Chem.*, **29**, 1457 (1967).
9. Brown, L.M., Sherry, H.S. and Krambeck, F.J.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 3846 (1971).
10. Barrer, R.M.: "Proceeding, of the 5th International Conference on Zeolite", Naples, Italy (1980).
11. Seff, K.: *Acc. Chem. Res.*, **9**, 121 (1976).
12. Firror, R.L. and Seff, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1112 (1977).
13. Firror, R.L. and Seff, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3091 (1978).
14. Vance, T.B. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 2163 (1975).
15. Subramanian, V. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **83**, 2166 (1979).
16. Zhdanov, S.P.: *ACS Symp. Ser.*, 40(Mol. Sieves-2, Int. Conf., 4th), (1977).
17. Cook, T.E., Cilley, W.A., Savitsky, A.C. and Wiers, B.H.: *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 344 (1982).
18. Griffin, R.A. and Shimp, N.F.: *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 1256 (1976).
19. Coughlan, B. and Kilmartin, S.: *Proc. R.I.A.*, **75**, 135 (1975).
20. Wiers, B.H., Grosse, R.J. and Cilley, W.A.: *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 617 (1982).
21. 이종근, 이병하, 김성일: *요업학회지*, **14**, 82(1977).
22. Kielland, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **159**, 1675 (1937).
23. Barrer, R.M. and Klinowski, J.: *Trans. Faraday Soc.*, **68**, 73 (1972).
24. Nitta, M., Ogawa, K. and Aomura, K.: "Proceedings of the 5th International Conference on Zeolite", Naples, Italy (1980).
25. Ogawa, K., Nitta, M. and Aomura, K.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1655 (1978).
26. Gains, G.L. and Thomas, H.C.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 714 (1953).
27. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, N.Y., (1974).
28. Rosseinsky, D.R.: *Chem. Rev.*, **65**, 467 (1965).
29. Firror, R.L. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1650 (1978).