

酸性白土의 活性化에 關한 研究*

金 丙 郁**張 仁 鏞**

The Activation of Acid Clay

Beung-Wook Kim*, In-Yong Chang*

*Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University.

In order to determine the optimum temperature and time for the activation of acid clays, the specific area and preferential properties as index of the adsorbity were carefully studied. In this work the acid clays of Yong-II were treated with 20% sulfuric acid of 6 times in weight to the clay. Then the specific area of activated clay was measured by A. A. I. method, preferential properties by E. A. I. method, and the adsorbity was checked by S. E. A. I. method.

The optimum activating temperature and time for this work were varied in range of 3~4 hours at boiling point depend on the raw materials used.

緒 論

우리나라에서 產出되는 Montmorillonite 鑛物中에서 慶北 迎日郡에서 產出되는 酸性白土는 吸着性이 좋은 것으로 알려져 있으므로 이 地方의 酸性白土를 試料로 取하여 이것을 酸處理하여 여러 條件으로 活性化 시킨 후 그 吸着성과 脫色能을 測定하여 活性化 條件을 檢討하였다.

活性化 條件因子로 알려진 酸의 種類, 濃度, 量과 時間, 溫度中 酸의 種類는 工業의으로 널리 알려진 黃酸과 Morita¹⁾에 의한 最大 比表面積을 갖는 條件인 酸의 濃度 20%, 量 6 倍를 一定하게 놓고 時間, 溫度를 變化시켜 그에 關한 吸着性を 檢討하였다.

吸着性的 判斷은 Mizudani²⁾의 方法으로 吸着劑의 重要한 特性으로 생각되는 比表面積의 大小를 A. A. I. (Aromatic Adsorption Index) method로 測定하였으려 表面에 對한 選擇性(preferential properties)을 E. A. I. (Ethyl Alcohol Adsorption Index) method로 測定하는 同時에 이 두 特性을 綜合한 吸着能과 吸着劑의 常溫 Asphalt 脫色能을 測定 比較하였다.

實 驗

(1) 活性白土의 製造

- * 1966년 6월 12일 수리
- ** 延世大學校 理工大學 化工科

原土는 赤黃色 酸性白土 A와 靑褐色 酸性白土 B를 原土로 擇하였다. 이들의 化學組成은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of raw materials

Sample	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Igniting Loss(%)	Acidity me/100g
A	62.8	17.4	5.2	1.4	0.8	11.2	1.25
B	71.2	13.1	2.9	0.7	0.4	9.8	6.3

<註> 酸性度는 Wooyehara³⁾의 方法을 使用하여 KOH의 me/100g sample로 表示하였다.

原土를 80 mesh로 分쇄하여 103°C에서 3時間 乾燥시킨 後 desiccator에 保管한 原土 A, B를 黃酸과 같이 1時間부터 5時間까지 20°C부터 沸點溫度까지 反應시켜 이것을 完全 水洗한 후 乾燥하여 200 mesh로 粉碎한 다음 再乾燥시켜 試料로 하였다.

(2) 吸着性 測定

A. 吸着指數 Mizudani²⁾의 吸着指數 測定方法과 같이 103°C에서 3時間 乾燥하여 desiccator에 保管한 吸着劑와 二成分 溶液을 10 cc의 試驗管에 넣어 常溫에서 1日間 放置한 後 遠心分離하여 上澄液을 얻는다. 처음 溶液 및 上澄液의 屈折率 n_D^{20} 및 $n_D^{20'}$ 를 求하여 다음 式에 依해 吸着指數를 求하였다.

$$\text{吸着指數} = (n_D^{20} - n_D^{20'}) \times 10^4$$

$$\text{또는} = (n_D^{20'} - n_D^{20}) \times 10^4$$

1. 芳香族 吸着指數(A. A. I.)

吸着劑 1gr 를 容量比 toluene 30, iso-octane 70 으로 混合된 2 成溶液 2 cc 를 加했을 때의 吸着指數를 芳香族 吸着指數로 한다.

吸着劑의 表面積은 吸着劑의 特性의 하나로 吸着性의 重要한 因子이다. 吸着劑의 表面積을 測定하는 方法에는 直接的으로 B. E. T. method 로 할 수 있으나 實驗室에서 比較的 빨리 測定하는 方法은 芳香族 吸着指數 測定方法이며 B. E. T. 로 測定한 表面積과 直線의 關係를 Rescorla⁴⁾는 인정하였다.

2. 알콜 吸着指數(E. A. I.)

吸着劑 1gr 를 容量比 ethyl alcohol 20, benzene 80 으로 된 2 成分 溶液 2 cc 를 加했을 때의 吸着指數를 알콜 吸着指數로 한다. 이 指數로 안 選擇性도 比表面積과 같이 吸着性의 重要한 因子임에는 틀림없다.

3. 알콜 比吸着指數(S. E. A. I.)

吸着性은 選擇性과 比表面積과 兩方에 左右되어 不便함으로 吸着劑表面의 吸着性을 알기위해 Mizudani²⁾는 아래 式에 依해 알콜比吸着指數를 定義했다.

$$\frac{\text{알콜 吸着指數}}{\text{芳香族 吸着指數}} \times 20 = \text{알콜 比吸着指數}$$

이것은 ethyl alcohol-benzene 溶液에 對하여 一定한 表面積에 相當量의 吸着劑를 加할 時의 吸着指數에 相當하므로 吸着劑의 알콜에 對한 選擇吸着性의 大小를 나타낸다. 즉 이것으로 吸着性을 論할수 있다.

B. 脫色能 Mizudani⁵⁾에 依하면 脫色能의 優劣은 油의 種類 및 處理溫度에 의해 틀린다. 그러므로 特定한 標準油를 가지고 特定條件으로 脫色能 實驗을 行하여서는 吸着劑의 優劣을 定하지 못한다. 고로 燈油 asphalt 標準溶液의 脫色能의 大小를 實驗하여 各 活性白土를 比較하여 보았다. 즉 Yamamoto⁶⁾의 方法으로 白燈油 1 l 에 asphalt 3 g 를 完全溶解 시키고 이 液 15 cc 와 103°C 에서 乾燥하여 desiccator 에 保管 중인 活性白土 0.6 g 을 加해 Klett-Summerson photoelectric colorimeter 로 脫色能을 測定하였다.

實驗結果 및 考察

(1) 實驗結果

實驗結果를 一括하여 Table 2 에 表示하였다.

Table. 2. Data of Experimental Results

Temp (°C)	Time (hr)	E. A. I.		A. A. I.		S. E. A. I.		Decolorization of Asphalt (%)	
		A	B	A	B	A	B	A	B
103	1	40	49	21	24	38	40.8	97.8	97.5
"	2	38	43	24	23	31.6	37.4	98.7	97
"	3	34	41	24	23	28.4	35.6	98.3	96.2
"	4	24	41	24	20	20	41	98.1	96
"	5	24	41	21	17	22.8	48.2	97.7	95.2
90	1	43	54	20	22	43	49	96.8	90.5
"	2	38	51	22	23	34.6	44.2	97	96
"	3	35	46	23	23	30.4	40	97.6	96.2
"	4	28	42	24	20	23.4	42	97	95.2
"	5	27	42	21	20	25.8	42	98.2	94.4
70	1	60	63	19	19	63.2	66.4	93.8	88
"	2	55	56	21	21	52.4	53.4	93.2	92.5
"	3	51	48	21	22	48.6	43.6	93	93.6
"	4	51	47	22	22	46.4	42.8	94.6	96.5
"	5	38	44	23	23	33	38.2	96.3	96.3
50	1	68	64	17	18	80	71.2	92.4	87
"	2	62	61	17	19	73	64.2	91	87
"	3	60	61	17	20	70.6	61	94.2	89.9
"	4	56	57	19	20	56.8	57	94.2	91.9
"	5	54	53	22	21	49	50.4	94	92.6
20	1	70	65	17	15	82.4	86.6	92	84
"	2	66	63	17	15	77.6	84	93.1	84
"	3	65	62	17	16	76.4	77.6	92.7	86
"	4	60	60	17	18	70.6	58.8	91	87
"	5	59	59	17	18	69.4	55.6	91.8	89
Raw Mateial		73	65	10	15	146	86.6	88	79.9

<註> A: 原土 A, B: 原土 B

(2) 考 察

A. 温度와 吸着指數와의 關係 實驗 data에서 一定한 時間에서 温度와 吸着指數와의 關係를 보면 1時間에서 3時間까지는 温度가 上昇함에 따라 알콜 吸着指數와 알콜 比吸着指數는 減少 하였으며 芳香族 吸着指數는 增加하였다. 즉 温度가 上昇함에 따라 比表面積은 커졌으며 選擇性과 吸着能도 좋아졌다. 4時間以上 活性化 시켰을 때는 温度上昇에 따라 알콜 吸着指數는 減少하였으나 芳香族 吸着指數는 어느 限界温度에서 減少하였으며 알콜 比吸着指數도 어느 限界温度에서 增加하였다. 즉, 選擇性은 점점 좋아 지나 比表面積은 限界温度을 지나면 減少하며 이에 따른 吸着能은 限界温度을 지나면 나빠졌다. 1時間과 5時間에서 温度上昇에 따른 吸着指數와의 關係는 實驗結果의 data로 부터 plot 하면 Fig. 1, 2, 3, 4와 같다.

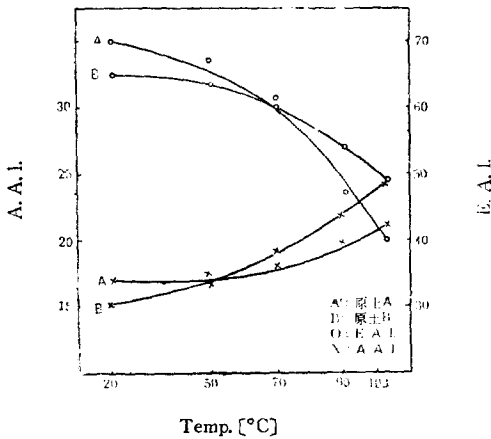


Fig. 1 Adsorption Index vs Temperature (at 1 hour)

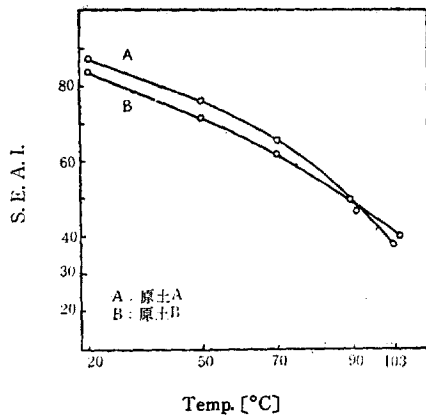


Fig. 2 Adsorption Index vs Temperature (at 1 hour)

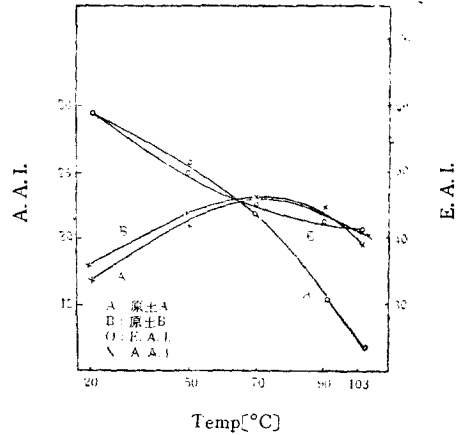


Fig. 3. Adsorption Index vs Temperature (at 5 hours)

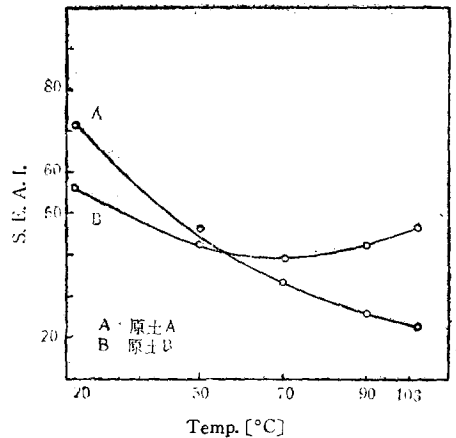


Fig. 4. Adsorption Index vs Temperature. (at 5 hours)

B. 時間과 吸着指數와의 關係 一定한 温度에서 時間과 吸着指數와의 關係도 一定한 時間에서 温度

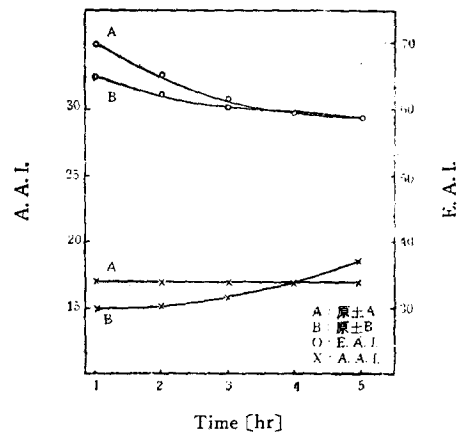


Fig. 5. Adsorption Index vs Time (at 20°C)

와 吸着指數와의 關係 때와 같은 경향을 나타냈다. 20°C, 103°C 에서 時間에 따른 吸着指數와의 關係는 Fig. 5. 6. 7. 8 과 같다.

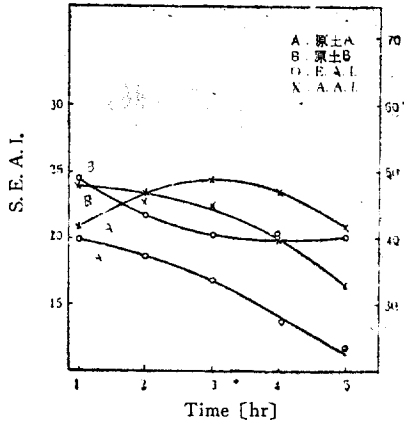


Fig. 6. Adsorption Index vs Time (at 20°C)

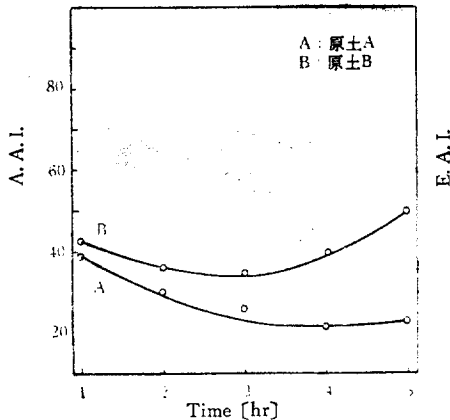


Fig. 7. Adsorption Index vs Time (at 103°C)

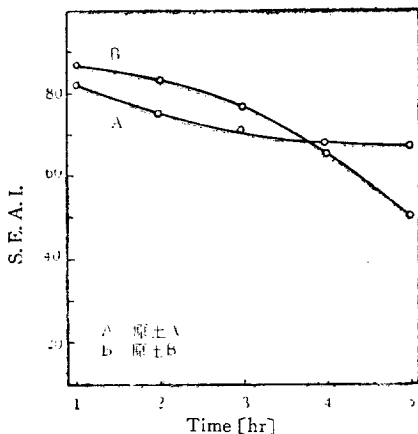


Fig. 8. Adsorption Index vs Time (at 103°C)

C. 알콜 比吸着指數와 脫色能과의 關係 同一한

原土나 相異한 原土로 製造한 活性白土의 吸着能을 特定한 油의 脫色能으로 判定하기는 不可能하나 以上 實驗에서 同一한 原土인 경우 吸着能을 判斷한 알콜 比吸着指數와 特定油인 Asphalt 脫色能의 關係를 Fig. 5 에 나타내 보면 Asphalt 脫色能和 알콜 比吸着指數는 一般的으로 直線의인 關係를 가지고 있다. 고로 原土가 同一한 경우 알콜 比吸着指數로써 一般的인 脫色能을 알수 있다.

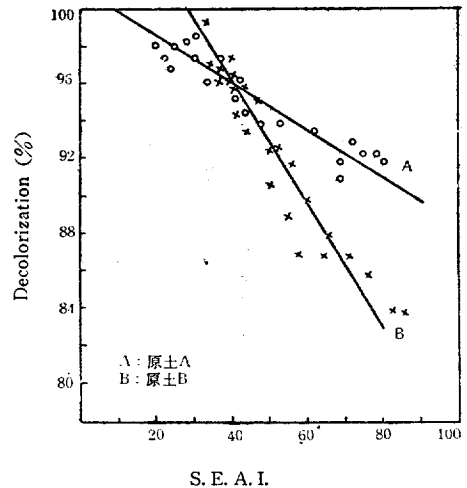


Fig. 9. Decolorization vs S.E.A.I.

結 論

以上の 實驗을 綜合하여 黃酸 20%, 黃酸量 6 倍의 條件下에서 다음과 같은 結論을 얻을 수 있다.

1) 活性化 溫度는 時間에 有關하며 活性化 處理時間이 적은 1 時間부터 3 時間일 경우 高溫이 좋으며 特히 沸點이 좋다.

2) 比表面積은 活性化條件의 어느 限界點을 지나면 減少하며 原土 選擇에 따라 芳香族 吸着指數의 最高點이 달라진다.

本實驗에서는 最適의 比表面積을 갖는 條件은 沸點에서 1~2 時間이 좋다.

3) 選擇性은 충분한 時間處理를 한 것이 좋다. 本實驗에서는 最適의 條件이 沸點에서 3~4 時間이었다.

4) 最適 活性化條件은 原土 選擇에 따라 條件이 다르므로 實驗 data 에 依해 活性化 시켜야 하며 本實驗에서는 沸點에서 3~4 時間이었다.

5) 알콜 比吸着指數와 常溫 asphalt 脫色能은 一般的으로 關係를 가진다.

6) 國產原土는 常溫 asphalt 脫色能이 優秀하다.

參考文獻

- (1) 森田, 工化 60, 984(1957)
- (2) 水谷, 工化 59, 1399(1956)
- (3) 上原, 工化60, 966(1957)
- (4) A. R. Rescorla, J. H. Other, R. S. Freeman. Anal. Chem. Soc, 60 309(1938)
- (5) 水谷, 工化 59, 1394(1956)
- (6) 山本, 工化 55, 745(1952)