

活性白土의 製造 및 廢水處理

韓 榮 求* · 都 甲 守*

1. 序 言

粘土類를 化學處理하여 이를 利用기에는 오랜 時間이 경과 하였다.

특히 Prophyllite 系 酸性白土를 酸處理하여 活性化시킨 活性白土는 石油 및 油脂의 脫色 脫臭를 爲한 吸着劑로서 많이 利用되고 있다. 酸性白土를 活性化시키는데 重要的 因子는 原土의 粒子의 크기, 活性劑의 種類, 酸의 量, 反應溫度 및 反應時間이다. 지금까지 研究된 바에 의하면 活性條件으로 10~30wt% 黃酸 6 倍를 105±5°C(沸點)에서 3 時間反應時에 最高의 吸着能을 나타낸다고 報告하였다.^{1)~4)}

그러나 重要的 原土粒子크기에 관하여는 거의 研究가 없으며 黃酸의 濃度에도 多少간 差異가 있다. 따라서 本人들은 國產白土를 原土로 하여 여러크기의 粒子와 黃酸의 濃度를 變化시켜 活性化하여 活性化指數, 吸着指數 및 比表面積을 測定하여 活性化 最適條件을 求하였다. 또 活性白土를 水質의 改質에 利用하기 위하여 공해를 해치는 廢水의 淨수 실험을 통하여 그 處理 效果를 求明하였다.

2. 實 驗

a. 酸性白土의 活性化

i) 活性白土의 製造

本 實驗에 使用한 原土는 영일군 오천면 東海白土(A)와 봉화군 토일리白土(B)를 Ball Mill 에 濕式粉碎하여 Tyler Sieve Scale 20, 40, 70, 100, 200, mesh로 separation 하여 이것을 105±5°C에서 3 時間 乾燥시킨 後 desicator 에서 充分히 冷却한 것을 擇하였으며 이를 各各의 化學組成 및 物理的性質은 Table 1 과 같다.

이들 原土를 20, 40, 70, 100 200mesh 의 크기 別로 15g을 150ml 蒸發접시에 科量하여 黃酸의 濃度를 20, 30, 40 및 60 wt%로 變化시켜 90gr 을 付加하여 沸點(105±5°C)下에서 3 時間 反應시킨後 蒸流水로 洗滌하여 充分히 乾燥시켜 100mesh 로 粉碎한 것을 活性白土의 試料로 하였다.

ii) 活性度 測定

① 活性化指數

原土를 活性化하면 結晶構造가 破壞되어 多孔質인非結晶質 유리珪酸의 含有量이 增加하고 Alumina 含量이 減少한다. Mizudani⁽⁵⁾는 活性度를 活性化指數 即 R_2O_3/SiO_2 혹은 Al_2O_3/SiO_2 로 定義하였으며 이 값이 적으면 活性化가 크다.

이들 化學分析은 定量的으로 行하였으며 SiO_2 는 alkali fusion 後 鹽酸處理한 沈澱을 弗酸處理하여 求하고 R_2O_3 는 濾液에서 NH_4Cl-NH_4OH alkali 性에서 水酸化物 沈澱을 ignition 하여 酸化物로 求하였다.

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Clay

Clay	Chemical Composition (wt%)						Physical Properties			
	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Color	Acidity KOH meq/gr	Size	Density (g/m ³)
A	8.18	58.02	25.90	1.20	0.25	0.43	white	0.23	200mesh	2.34
B	8.40	53.84	27.30	0.90	0.38	0.25	yellow white	0.84	200mesh	2.50

* 慶北工業研究所

② 吸着指數測定

吸着指數에는 比表面積의 大小를 알 수 있는 A. A. I. (芳香族吸着指數), 表面選擇性을 나타내는 E. A. I. (Alcohol 吸着指數) 吸着劑의 吸着性을 알 수 있는 S. E. A. I. (Alcohol 比吸着指數)가 있다. 이들의 測定은 Mizudani 法²⁾과 同一하게 200 mesh의 試料를 150°C에서 3時間 乾燥시킨 活性白土를 10cc 容量의 試驗管에서 二成分溶液에 分散시킨 後 上澄液과 原液을 얻어 그 屈折率을 n_D^{20} , $n_D^{20'}$ 라 하면 아래 式에 依하여 吸着指數를 求한다.

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

a) E. A. I. (Ethylalcohol Adsorption Index)

容量比 Ethylalcohol 20, Benzene 80의 二成分 溶液 2cc를 吸着劑 1gr에 加하였을 때의 吸着指數이다.

b) A. A. I. (Aromatic Adsorption Index)

吸着劑 1gr을 容量比 Toluene 30, Isooctane (2,2,4 trimethyl pentane) 70으로 된 二成分 溶液 2cc를 加하였을 때의 吸着指數를 芳香族吸着指數로 한다.

c) S. E. A. I. (Specific Ethylalcohol Adsorption Index)

Mizudani는 S. E. A. I.를 아래와 같이 定하였다.

$$\text{S. E. A. I.} = \frac{\text{E. A. I.}}{\text{A. A. I.}} \times 20$$

이는 Ethylalcohol-Benzene 溶液에 對하여 一定量의 比表面積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 Alcohol에 對한 選擇吸着性의 大小를 나타내며 이것으로 吸着能을 比較 할 수 있다.

③ 比表面積測定

比表面積을 單分子層이 完結되는 點을 基準으로 하여 內外表面積의 總합이며 이 크기에 따라 吸着能이 決定된다.

이의 測定에는 空氣透過法³⁾ 液相吸着法⁴⁾ 電子顯微鏡法, 침강法 및 Gas chromatography法⁵⁾과 같은 直接의인 方法과 Pratt와 Resiola⁶⁾의 實驗에서 얻어진 A. A. I와 Surface area와 관계에서 間接의으로 求할 수 있다.

여기서는 間接法에 依하여 surface area를 定하였다.

b. 廢水處理에 關한 實驗

i) 充填用 活性白土의 製造

上記實驗에서 얻은 最適條件에서 活性化시켜 이것을 water glass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)를 接着劑로 取하여 5mm 직경으로 600°C에서 2時間 加熱하여 充填用 活性白土를 製造하였다.

ii) 廢水處理

① 裝置

本 實驗에서 使用한 廢水處理用 實驗裝置는 Fig. 1과

같다.

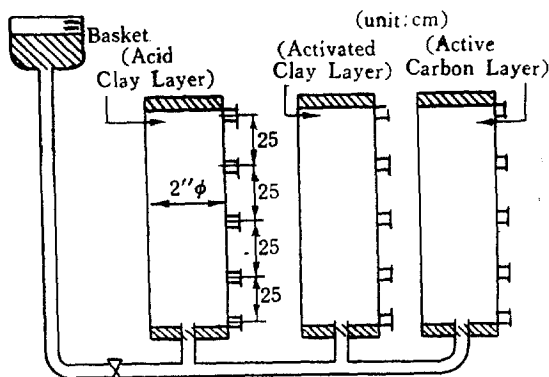


Fig. 1. Apparatus for Treatment of Waste Water

② 試驗項目 및 方法⁹⁾

a) P. H.; Fisrer's P. H. meter로 測定

b) Cl^- ; AgNO_3 로 Titration하여 Cl^- 로 換算

c) 固形分; 蒸發乾し에 50cc를 取하여 完全히 증발시킨後 남은 지꺼기의 무게로 計算

d) C. O. D. (Consumed Oxygen demand); 黃酸 (1:2) 10ml N/100 KMnO_4 10ml를 加하여 5分間 끓인後 Oxalic acid 10ml를 加하여 無色으로 한後 다시 N/100 KMnO_4 로 back-titration하여 KMnO_4 의 消費 ml를 p. p. m.으로 換算.

e) (B. O. D.)₅ (Bio-chemical demand); 檢水를 溶存酸素로 飽和한 물로 適當히 稀釋하여 부랑병에 넣어 密栓하여 20°C로 5日間 유치시킨後 溶存酸素의 差로 求한다.

3. 實驗結果의 整理 및 考察

以上の 實驗에서 얻은 各 試料의 活性化指數, 吸着指數(A. A. I., E. A. I., S. E. A. I.)를 黃酸의 濃度및 粒子의 크기別로 算數座標에 表示하여 整理 考察하므로서 黃酸濃度및 粒子別 最適條件과 여러 指數 相互關係를 求하고 여기에 얻은 製品을 使用하여 廢水를 處理하므로서 다음과 같은 結果를 얻었다.

a. 黃酸의 濃度와 活性化指數, A. A. I., E. A. I., S. E. A. I.,

活性化試料의 活性化指數, A. A. I., E. A. I., S. E. A. I.를 粒子의 크기를 Parameter로 하고 黃酸의 濃度を 變數로 하여 plot하면 Fig. 2~5와 같다.

Fig. 2는 黃酸의 濃度와 活性化指數, Fig. 3은 A.

A. I., Fig. 4는 E. A. I., Fig 5는 S. E. A. I.와의
關係이다. Fig. 2에 依하면 黃酸의 濃度가 크면 클 수
록 活性化指數가 작아져서 活性化를 잘 받는다.

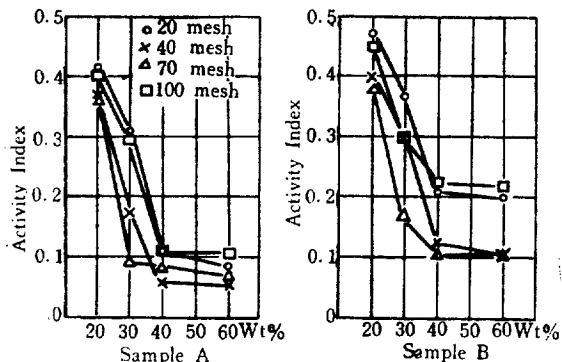


Fig. 2. Activity Index vs. H_2SO_4 Concentration

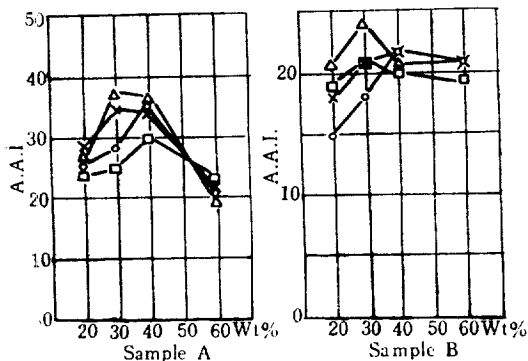


Fig. 3. A. A. I. vs. H_2SO_4 Concentration

그러나 黃酸의 濃度가 30%를 능가하면 活性化 指數
의 變化가 거의 없으므로 그 以上の 黃酸의 濃度는 의
의가 없다. 그러나 粒子가 클 경우에는 濃度가 진하드
라도 活性化 指數의 變化가 크다.

本 實驗의 結果 黃酸의 濃度가 너무 過量이 아니면
活性化가 進行함에 따라 酸性白土中の 非結晶質 유리
珪酸의 量이 많이 生成하여 比表面積이 增加하여 吸着
能이 커진다. 即 Fig. 3에 依하면 40% 以上の 黃酸

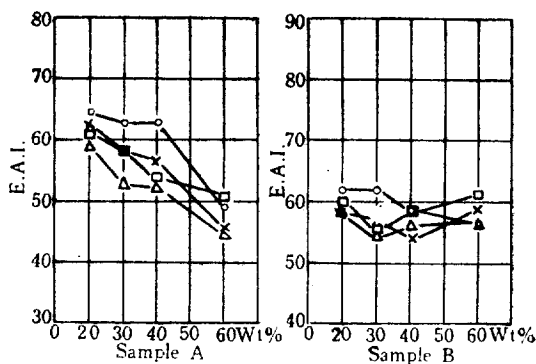


Fig. 4. E. A. I. Vs. H_2SO_4 Concentration

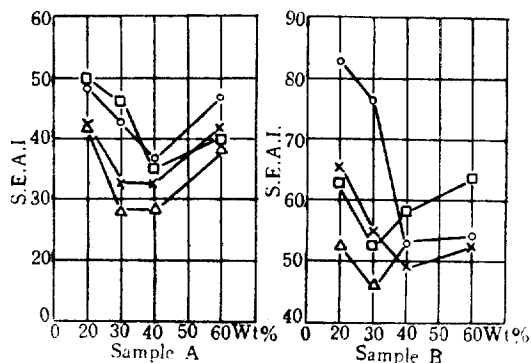


Fig. 5. S. E. A. I. Vs. H_2SO_4 Concentration

濃度에는 A. A. I.가 점점 增加한다. 그러나 40% 以上
에서는 급격히 減少한다. 이는 過活性化를 일으켜 粒
子 内部의 毛細管이 파괴되고 特有의 silicagel이 形成
하여 比表面積이 減少되고 따라서 吸着能이 減少한다
고 考察된다^{10) 11)}. 表面選擇性과의 關係인 E. A. I.는
Fig. 4에서 보는 바와 같이 黃酸의 濃度가 커질수록
即 活性化도가 클수록 E. A. I.가 적어진다. 吸着能에
直接 關係되는 S. E. A. I.는 Fig. 5와 같다. 이 Fig.에
서 보는 바와 같이 粒度 70 mesh 黃酸 30 wt%에서 최
대의 흡착능을 나타낸다.

原土 A, B에 對해서는 以上の 모든 效果는 비슷하나
原土 A가 性能이 原土 B보다 좋다.

b. Particle size와 Activity Index, A. A. I., E. A. I., S. E. A. I.,

原土의 크기에 따른 Activity Index, A. A. I., E. A.
I. 및 S. E. A. I.를 조사하기 위하여 黃酸의 濃度를 Pa-

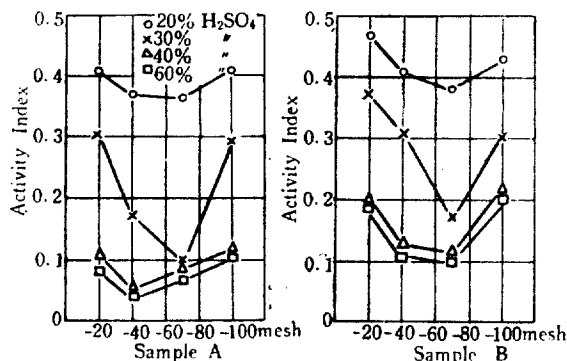


Fig. 6. Activity Index vs. Particle Size

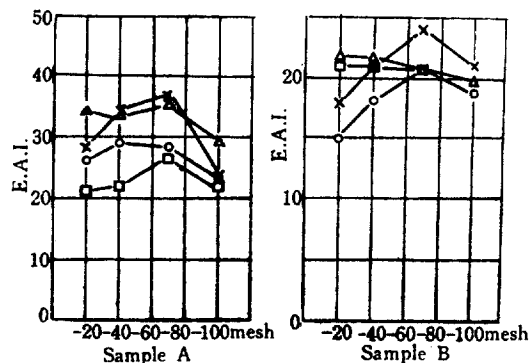


Fig. 7. A. A. I. vs Particle Size

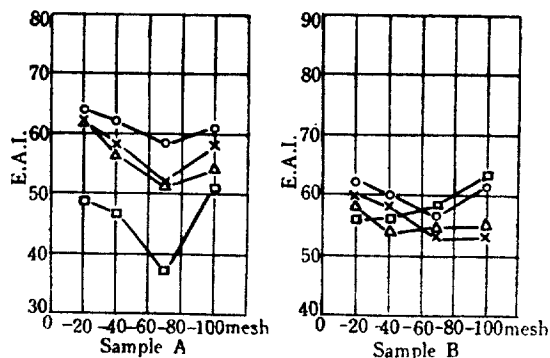


Fig. 8. E. A. I. vs Particle Size

parameter로 하여 여러 粒子別로 plot 한것이 Fig. 6~9와 같다. Fig. 6에서는 粒子에 따른 活性化指數 關係를 나타내었다. 이 Fig.에 依하면 20~30 wt% H_2SO_4 에서는 -70 mesh가 40~60 wt% H_2SO_4 에서는 -40

mesh 때가 最少의 活性化指數를 나타낸다.

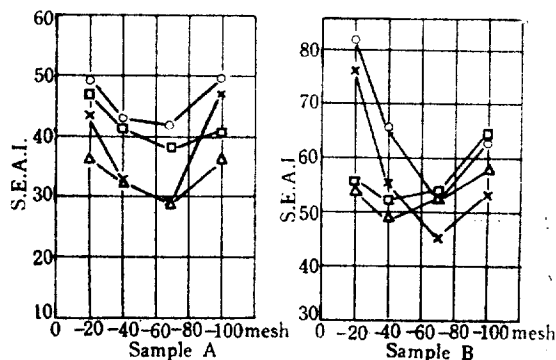


Fig. 9. S. E. A. I. Vs. Particle Size

A. A. I.와의 關係는 Fig. 7과 같이 -70 mesh까지는 增加하나 그 以上에서는 減少한다. 粒子가 적고 濃도가 클 수록 Silicagel이 쉽게 形成된다는 事實을 알 수 있다. E. A. I., S. E. A. I.도 Fig. 8, 9에서 보는 바와 같이 同一한 效果를 나타낸다.

c. Activity Index와 A. A. I.

Activity Index가 적으면 活性도가 커지지만 過活性化를 일으키면 Silicagel이 生成하여 比表面積이 줄어

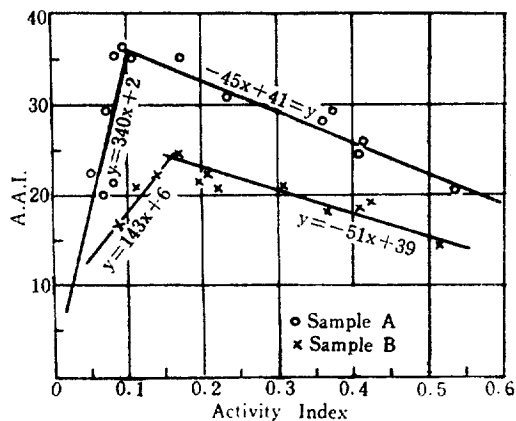


Fig. 10. A. A. I. Vs. Activity Index

진다. 即 A. A. I.가 減少한다. Fig. 10에서 보는 바와같이 Sample A는 0.1에서 maximum의 A. A. I.를 나타내고 以上 以下에서는 直線의으로 減少한다. Sample B는 A보다 큰 0.17에서 maximum을 나타낸다.

d. 廢水處理 結果 및 考察

Fig. 1의 裝置에 Active Carbon, Acid Clay 및 Activated Clay를 充填하고 廢水を 바칼에 정치시킨후 Valve를 열어 各塔, 各段에서 處理液을 500 ml 容量의

Polyethylene 병에 取하여 이를 분석하였다. 그 結果는 Table 와 같다.

以上の 分析結果를 考察해 보면 固體分은 金屬이온과 珪朶고형물로 이루어지는데 各層마다 珪朶고형물은

Table 2. The Result of Waste Treatment
(Unit: ppm)

Laver	Height (cm) 항목	0	25	50	75	100
산성배토	Solid Matter	6,400	6,310	6,090	6,030	5,980
	珪朶고형물	510	320	98	45	29
	P. H.	8.13	7.26	6.52	4.60	4.50
	Cl ⁻	578	578	588	591	589
	C. O. D.	1,250	1,203	1,098	979	949
	B. O. D.	1,298	1,169	998	896	809
중성배토	Solid Matter	6,510	6,200	6,010	6,000	5,980
	珪朶고형물	490	379	113	65	30
	P. H.	7.56	6.43	4.85	4.60	4.50
	Cl ⁻	611	609	603	610	615
	C. O. D.	1,108	808	783	758	730
	B. O. D.	1,310	913	725	529	413
알칼리성탄	Solid Matter	6,330	6,210	6,080	5,990	5,900
	珪朶고형물	390	250	99	50	22
	P. H.	8.30	7.82	7.46	7.31	6.98
	Cl ⁻	574	627	631	609	615
	C. O. D.	1,150	769	743	698	678
	B. O. D.	1,295	842	698	543	409

濾過效果로 相當量 減少하나 金屬이온은 이온交換이 일어나지 아니하므로 變化가 거의 없다. 따라서 全體의 固體分은 變化가 적다. P. H. 는 酸性白土가 酸性을 나타내므로 層高가 높을수록 P. H. 가 낮아진다. 따라서 alkali 性 廢液을 處理하는데 效果의이다. cl⁻ 이온은 全充填塔을 通하여 變化가 거의 없다. 廢水處理에 가장 重要한 C. O. D. B. O. D. 는 酸性白土層에는 그 效果가 分明하지 않으나 活性白土 活性炭에서는 그 效果가 明確하다. 따라서 活性白土로 活性炭을 對用하여 廢水를 淨화시킬 수 있다.

4. 結 論

以上の 酸性白土의 活性化 및 이 活性白土를 使用한 廢水處理實驗에서 아래와 같은 結論을 얻었다.

a) 活性白土의 活性化는 黃酸의 濃도가 클수록 增加하나 40 wt% 以上에서는 變化가 거의 없다. (Fig. 2 참조)

b) 比表面積은 活性化가 클수록 增加하나 濃도가 너무 크면 過活性化하여 silicagel 이 生成하여 減少한다.

c) 黃酸의 濃도 및 粒子의 크기에 對하여 Activity Index Adsorption Index 를 測定한 結果 +70 mesh, 20~30 wt% H₂SO₄ 에서 最適活性條件을 얻었다.

d) 活性白土의 廢水處理效果는 活性炭과 비슷하여 쉽게 堯가로 廢水處理에 代치할 수 있다.

參 考 文 獻

- 1) 上原, 應川, 「工化」 58, 174 (1955)
- 2) 水谷 「工化」 59, 1,399 (1956)
- 3) 森田, 「工化」 60, 981 (1957)
- 4) 金丙郁, 張仁鏞, 「化學工學」 Vol. 4, No. 2, 113 (1966)
- 5) B. H. KAYE, 「Powder Technology, I,」 11~22, (1967)
- 6) Brunauer, Enmett & Teller, J. A. C. S., 60, 309 (1938)
- 7) F. M. Nelson & F. T. Eggertsen 「Anal. Chem.」 30, 1,387 (1958)
- 8) A. R. Rescorla & J. H. uttenweller & R. S. Freeman 「Anal. Chem.」 20, 196 (1948)
- 9) 丸善, 「用水廢水便覽」 972
- 10) 大坪, 「日化」 71, 415 (1950)
- 11) 大坪, 加藤, 「日化」 71 475 (1950)