

長石, 珪石, 高嶺土의 水酸化칼륨溶液 處理에 의한
 結晶型의 變化 (第 I 報) : Zeolite 의 生成條件

金 晁 燮

漢陽大學校 工科學 化學工學科

(접수 74. 8. 6)

Transformations of Crystal Form of Albite, Sandstone and
 Halloysite in Potassium Hydroxide Solution (I)
 Preparation Condition of Zeolite

Myun-Sup Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
 Hanyang University, Seoul, Korea*

요 약

우리나라產의 安養長石, 金泉珪石, 河東高嶺土를 200 mesh 로 분쇄하여 0.5~4N 水酸化칼륨溶液으로 100~200°C 에서 8~24時間 autoclave 에서 處理하여 그 結晶의 變化를 X線回折圖 等으로 조사하였다.

長石 만을 處理했을 경우에는 zeolite K-Pt 가 생성되었으며, 長石과 珪石의 혼합물 處理의 경우는 mordenite 가 생성되었고, 長石과 高嶺土의 혼합물의 處理의 경우에는 zeolite P₂ 가 생성되었다. 이 중 mordenite 가 이온交換 能力과 氣孔率이 가장 우수하였다.

Abstract

Korean albite, sandstone and halloysite were treated in autoclave with 0.5-4N potassium hydroxide solution for 8-24 hrs at 100-200°C. The transformations of the crystal forms were identified by X-ray diffraction analysis.

The albite, the mixture of albite-sandstone and the mixture of albite-halloysite were transformed to zeolite K-Pt, mordenite and P₂ respectively. Among these products, mordenite showed the most excellent ion-exchange capacity and porosity.

結 論

Zeolite 는 zeolite 水를 함유하는¹⁾ 알루미늄珪酸鹽의 結晶으로 内部 空洞이 크고, 이온交換能이 크므로 物理化學的으로나 工業的 건지에서 研究의 대상이 되어 왔다^{2,3)}. 珪酸鹽鑛物인 高嶺土, bentonite 등으로부터의 zeolite 合成에 관하여는 前報^{4,5,6)}에 발표하였다. 기타 珪酸鹽鑛物을 出發物質로 하는 zeolite 合成에 관한 報文들에 있어서는 주로 粘土質鑛物⁷⁾, zeolite 鑛物⁸⁾, 등을 취급하고 있었으나 長石을 原料로한 zeolite 合成條件에 관한 계통적인 報告는 찾아 볼 수 없었다. 따라서 長石을 水酸化칼륨溶液으로 處理하였을 경우의 結晶의 變化를 주로 X線回折圖에 의하여 檢討하였으며, zeolite 合成에서는 실리카와 알루미늄의 比率에 따라 生成 zeolite 의 種類가 달라지므로⁹⁾ 실리카의 含量을 補充하기 위하여 長石에 珪石을 섞었고, 알루미늄의 含量을 補充하기 위하여서는 長石에 高嶺土를 섞어서 處理하여 이온交換能이 우수하고 空洞이 큰 zeolite 를 얻기 위한 生成條件을 究明하였다.

實 驗

原料인 長石은 安養産이고 珪石은 金泉産이고 高嶺土는 河東産으로 分析表는 Table 1과 같다.

Table. 1 Chemical composition of raw materials

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO |
|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|
| Albite | 70.2 | 17.3 | 0.4 | 8.3 | 3.2 | 0.5 | — |
| Quartz | 96.2 | 2.1 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | — | — |
| Halloysite | 43.5 | 39.5 | 0.3 | — | — | 1.4 | 1.0 |

이들의 X線回折圖는 Fig. 1 이다.

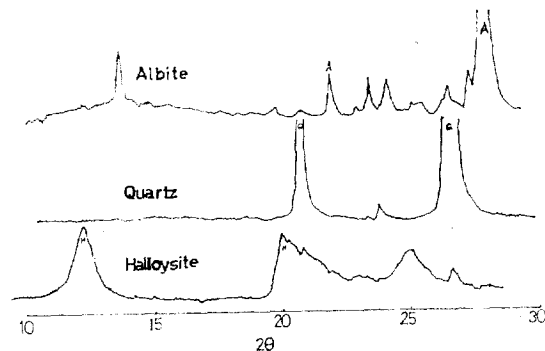


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns for original samples

長石, 珪石, 高嶺土를 각각 110°C에서 恒量되게 乾燥한 후 분쇄하여 200mesh로 하고 長石 5g 또는 質量比 1:0.25~1:1의 長石과 珪石 또는 長石과 高嶺土의 혼합물 5g와 0.5~4 N KOH 100 ml를 200 ml의 비이커에 넣어 잘 저어준 후, 가압솥에 넣어 100~200°C에서 8~24時間 處理한 후 여액의 pH가 10이 될 때까지 물로 씻은 다음, 황산암모늄 飽和溶液이 담긴 메시케이더 중에 24時間 이상 보관하였다가 實驗에 사용하였다.

X線回折圖에 의한 定量은 長石 3.20 Å, 珪石 3.34 Å, 高嶺土 7.5 Å, zeolite K-Pt 3.13 Å, mordenite 3.48 Å, zeolite P₂ 5.0 Å의 피이크의 強度로부터 前報⁴⁾에 준하여 행하였으며, 기타 實驗들도 前報⁶⁾에 따랐다.

結果 및 考察

長石을 100°C에서 處理한 결과는 Fig. 1과 같다. 長石은 水산화칼륨溶液處理로 100°C에서 結晶이 無晶形으로 되어 가며 長石結晶의 減少速度는 水산화칼륨의 濃度가 진할수록 빨라지며 4 N KOH로 24時間 處理하면 長石結晶은 볼 수 없었다. 한편 無晶形으로 된 長石은

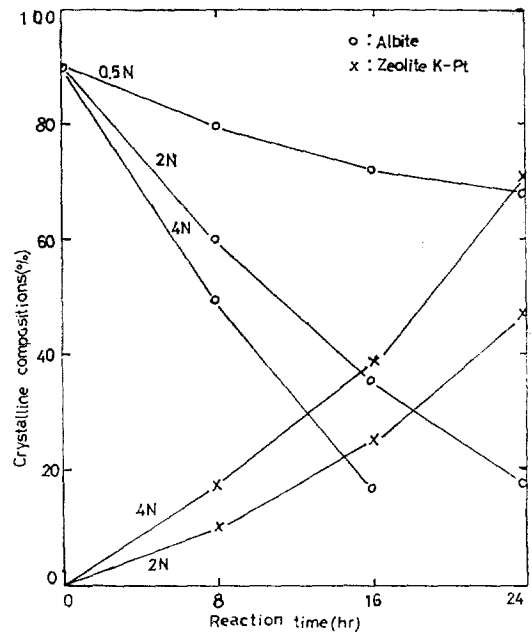


Fig. 2. Effect of reaction time on crystalline compositions of products formed by treatment of albite in specified concentration of potassium hydroxide solution at 100°C

zeolite K-Pt 로 變하여 간다. 0.5 N 溶液으로 處理하였을 때에는 zeolite K-Pt 의 生成이 거의 없었으나 2 N 溶液處理로는 상당히 많은 量이 생겼으며 4 N 溶液處理로는 더 많이 생겼다. 특히 4 N 溶液으로 24 時間處理하여 長石의 70 % 가 zeolite K-Pt 로 되고 30 % 가 無晶形으로 됨을 알았다.

200°C 에서 處理한 結果는 Fig. 3 과 같다. 100°C 에서의 處理結果와 비슷하나 長石結晶의 減少速度가 더 빠르다. 이 때도 zeolite K-Pt 가 生成되었으나 2 N 溶液으로 處理할 경우에 가장 많이 生成되었다. 즉 24 時間處理로 84 % 의 zeolite K-Pt 를 얻었다. 더 진한 溶液으로 處理하면 오히려 zeolite K-Pt 는 볼 수 없었다. 이것은 濃도와 溫度가 特種의 zeolite 合成에 主要한 因子 중의 하나임을 말해 준다. 이와 같은 현상은 다른 zeolite 의 合成에서도 그 生成濃도와 溫度 範圍가 있음을 여러 다른 論文¹⁰⁾에서 지적하고 있다.

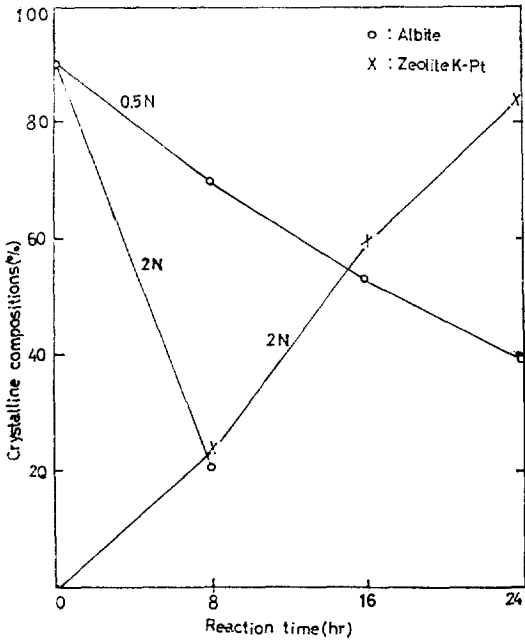


Fig. 3. Effect of reaction time on crystalline compositions of products formed by treatment of albite in specified concentration of potassium hydroxide solution at 200 °C

100 °C 와 200 °C 의 중간 溫度에서 행한 實驗의 結果는 위의 結果의 중간 程度였으므로 도표로 표시하지 않았다.

Fig. 4 의 (1)에 2 N 溶液으로 200 °C 에서 8 時間 處理한 試料의 X線回折圖를 실었다. 이것은 21%의 長石과 24%의 zeolite K-Pt 가 함유된 것으로 NH₄⁺ 이온 交換能이 40 meq/100 g, 氣孔率이 60 %이다.

Fig. 4 의 (2)에 2 N 溶液으로 200 °C 에서 24 時間 處理한 것의 X線回折圖를 실었다. 이것은 zeolite K-Pt 84 % 로 NH₄⁺ 이온 交換能이 160 meq/100 g, 氣孔率이 63 %이다.

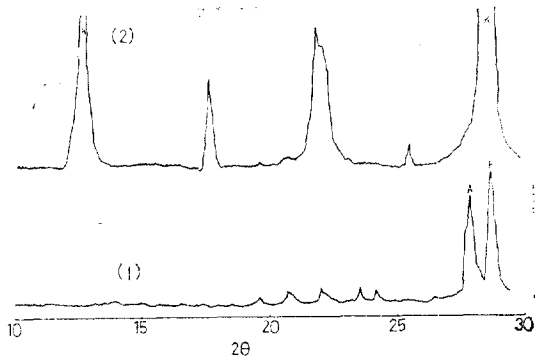


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns for products formed by treatment of albite in 2 N potassium hydroxide solution (1) for 8 hrs. at 200 °C and (2) for 24 hrs. at 200 °C

이 zeolite K-Pt 는 Taylor 가 合成한¹¹⁾ 것과 X線回折圖가 거의 일치하였다.

그러나 zeolite K-Pt 는 이온 交換能이나 空洞의 크기 등에서 mordenite 보다 뛰어나므로 더 우수한 性質을 갖은 mordenite 를 合成하기 위하여서는 알루미늄에 대한 실리카의 比率이 長石만으로는 작으므로 그 比率을 높여 주는 것이 필요할 것이다. 알루미늄에 대한 실리카의 比率이 zeolite 合成에 主要한 인자 중의 하나라는 것은 잘 알려진 사실이다⁹⁾.

실리카의 含量을 높이기 위하여 長石에 珪石을 質量比로 1 : 0.5 로 섞어 (SiO₂/Al₂O₃=16.8) 100 °C 에서 處理한 結果는 Fig. 5 와 같다. 長石은 물론 石英結晶도 水酸化칼륨 溶液處理에 의하여 無晶形으로 되는데 石英結晶의 減少速度는 長石結晶의 減少速度와 거의 비슷하다. 한편, 長石만을 處理했을 때에는 달리 실리카와 알루미늄의 比가 크면 zeolite K-Pt 는 生成되지 않고 mordenite 가 生成됨을 알 수 있었다.

200 °C 에서의 處理結果는 Fig. 6 과 같다. 이 때도 4 N 溶液의 경우보다 2 N 溶液 處理의 경우가 mordenite 의 生成이 더 많았다. 별도로 2 N 溶液으로 48 時間 200

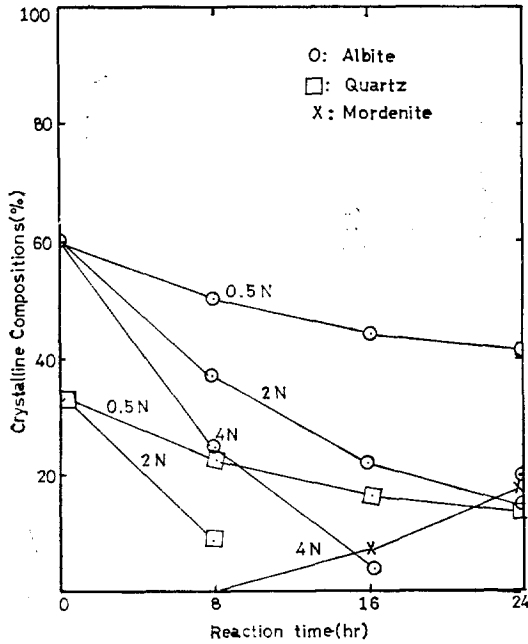


Fig. 5. Effect of reaction time on crystalline compositions of products formed by treatment of albite and quartz (weight ratio : 1 : 0.5) in specified concentration of potassium hydroxide solution at 100 °C.

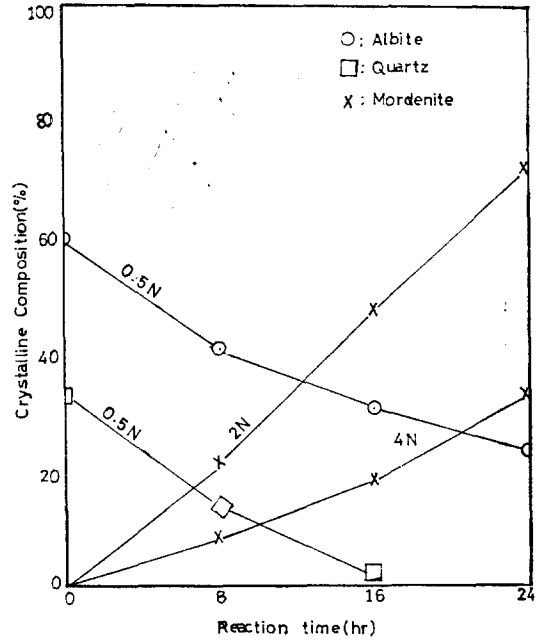


Fig. 6. Effect of reaction time on crystalline compositions of products formed by treatment of albite and quartz (weight ratio : 1 : 0.5) in specified concentration of potassium hydroxide solution at 200 °C.

°C에서處理한結果는 도표에 표시하지 않았으나 2N溶液으로 24時間 200 °C에서處理한結果와 mordenite의 생성량에서는 거의 비슷하였다.

長石과 珪石의 質量比가 1 : 0.5보다 작을 경우에는 mordenite의 생성량이 더 적었으나 그 比가 클 경우에는 mordenite와는 다른 物質이 생겼는데 이에 관해서는 앞으로 第2報에서 구명할 예정이다.

Fig. 7의 (1)은 質量比 1 : 0.5의 長石과 珪石의 혼합물을 2N溶液으로 100 °C에서 8時間處理한 것의 X線回折圖로 石英結晶의 피크는 전혀 볼 수 없다.

Fig. 7의 (2)는 200 °C에서 24時間處理한 것의 X線回折圖로 72%의 mordenite를 함유한 것이다. 이것의 NH₄⁺ 이온交換能은 158 meq/100 g, 氣孔率은 66%로 대단히 우수하였다.

이 mordenite는 天然產의 mordenite¹²⁾와 X線回折圖가 거의 일치하였으며 前報⁵⁾에서 合成된 것 과도 같았다.

알루미나의 比率을 높이기 위하여 長石에 高嶺土를

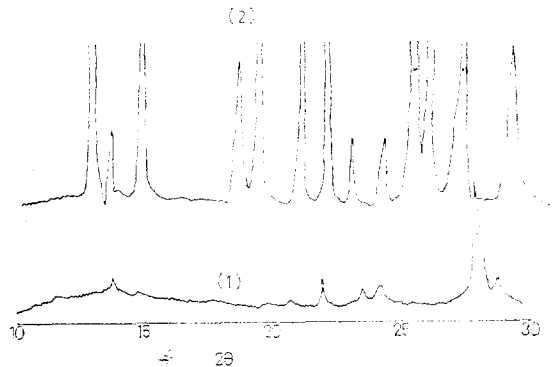


Fig. 7. X-ray powder diffraction patterns for products formed by treatment of albite and quartz (weight ratio : 1 : 0.5) (1) in 4N potassium hydroxide solution for 8 hrs. at 100 °C and (2) in 2N for 24 hrs. 200 °C.

質量比 1 : 0.25~1 : 1의 比率로 섞어 100 °~200 °C에

서 행한 실험 중 1:1 質量比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.3$)의 試料를 100 °C에서 處理한 結果는 Fig. 8 및 Fig. 9과 같다. Halloysite 結晶의 減少速度는 長石結晶보다 훨씬 빨랐다. 이 때는 칼륨選換 zeolite P₂가 생성되었다. 이 zeolite P₂의 생성경향도 zeolite K-Pt의 경우와 비슷하였다.

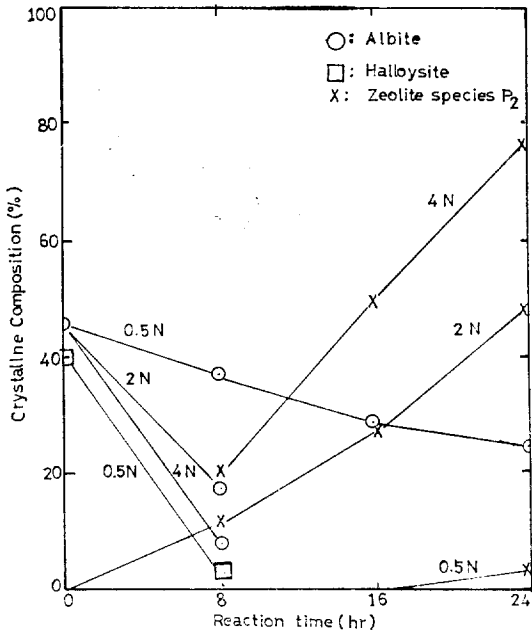


Fig. 8. Effect of reaction time on crystalline compositions of products formed by treatment of albite and halloysite (weight ratio : 1 : 1) in specified concentration of potassium hydroxide solution at 100 °C.

Fig. 10의 (1)은 1:1 長石과 高嶺土의 혼합물을 100 °C에서 0.5 N 溶液으로 24時間 處理한 것의 X線回折圖로 halloysite 結晶은 볼 수 없다.

Fig. 10의 (2)는 2 N 溶液으로 200 °C에서 24時間 處理한 것으로 zeolite P₂ 81 % 를 함유하는 것으로 NH_4^+ 이온交換能이 158 meq/100 g, 氣孔率이 64 % 로 mordenite 보다 약간 떨어진다.

이 zeolite P₂는 Barrer가 合成¹³⁾ 것과 X線回折圖가 거의 일치하였다. 高嶺土만을 알칼리溶液으로 處理하면 A形 zeolite가 생성된다는 報告는⁷⁾ 있다. 한편 高嶺土의 SiO_2 분을 높이기 위하여 珪石을 가하여 행하면 더 우수한 zeolite가 얻어질 가능성이 있으리라 생

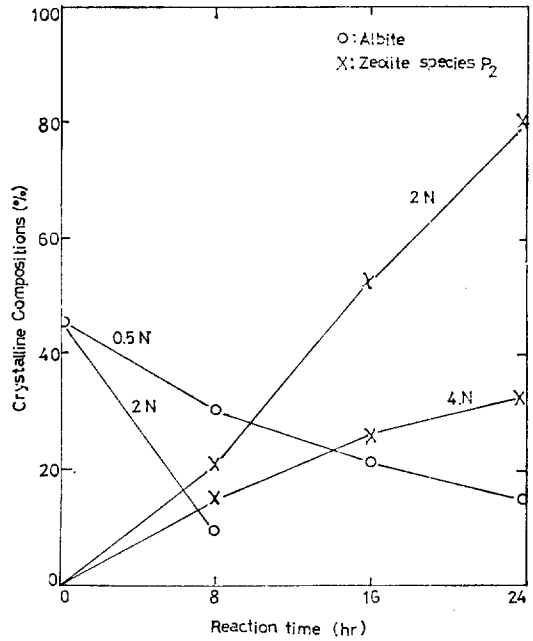


Fig. 9. Effect of reaction time on crystalline compositions of products formed by treatment of albite and halloysite (weight ratio : 1 : 1) in specified concentration of potassium hydroxide solution at 200 °C.

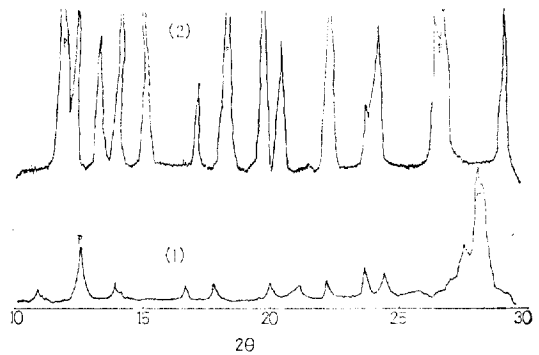


Fig. 10. X-ray diffraction patterns for products formed by treatment of albite and halloysite (weight ratio : 1 : 1) (1) in 0.5 N potassium hydroxide solution for 24 hrs. at 100 °C and (2) in 2 N for 24 hrs. at 200 °C.

각된다.

結 論

우리나라산의 安養長石, 金泉珪石, 河東高嶺土를 가압 상태에서 水酸化칼륨 溶液으로 處理하여 X線回折 圖로 檢討하여 다음의 結論을 얻었다.

1. 溫度가 높고, 수산화칼륨의 농도가 짙을 수록 長石結晶의 減少速度는 빨라 결국에는 모두 無晶形으로 된다.

2. 長石만을 수산화칼륨으로 處理하면 zeolite K-Pt가 생기고, 長石과 珪石을 혼합하여 SiO_2 분을 많이 하면 mordenite가 생기고, 長石과 高嶺土를 혼합하여 Al_2O_3 분을 많이 하면 zeolite P₂가 생긴다.

3. 위의 zeolite 중 mordenite의 이온交換能과 氣孔率이 가장 우수하였다. mordenite의 生成最適 處理條件은 본 實驗의 범위에서는 1:0.5 長石과 珪石의 혼합물을 2 N 水酸化칼륨溶液으로 200 °C에서 24時間 處理하는 것이었다.

參 考 文 獻

1. M. Koizumi, *Min. J.* (Japan), **1**, 36(1935)
2. P. B. Wsisz and V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382(1960)
3. V. J. Frilette and M. K. Rubin, *J. Catalysis*, **4**, 310(1965)
4. 권이열, 김면섭, *大韓化學會誌*, **16**, 249(1972)
5. 김면섭, 김영철, 이평직, *窯業會誌*, **10**, 51(1973)
6. 金冕燮, *大韓化學會誌*, **17**, 47(1973)
7. 高橋活, 西村陽一, *日化*, **88**, 528(1967)
8. 宮田康夫, 岡山奇道, *日工化*, **73**, 1940(1970)
9. R. M. Barrer and J. W. Baynham, *J. Chem. Soc. (London)*, **1956**, 2882(1956)
10. G. W. Brindley and K. Robinson, *Min. Mag.*, **28**, 393(1948)
11. S. Taylor and R. Roy, *Amer. Min.*, **49**, 656(1964)
12. T. W. Harris and G. W. Bridley, *Amer. Min.*, **39**, 819(1954)
13. R. M. Barrer, J. W. Bultitude and W. M. Meies, *J. Chem. Soc. (London)*, **1959**, 195(1959)