

Cu^{2+} 교환모르덴비석의 제조조건

박세욱, 박창훈, 리성호

금속이온에 의하여 모르덴비석을 활성화시키는것은 산처리에서와 같이 비결면적과 결면산성을 증대시켜 촉매활성을 높이는데도 있지만 실제적인 활성중심을 증대시키는데 기본을 두고있다.[1, 4] 증기속의 암모니아를 산화시키는 산화제인 Cu^{2+} 을 모르덴비석에 효과적으로 이온교환시키는것은 Cu^{2+} 의 산화력을 최대로 높이는데서 나서는 선차적인 문제이다.[2, 3]

우리는 모르덴비석에 Cu^{2+} 을 이온교환시키는데 미치는 몇가지 인자들의 영향을 평가하였다.

실험 방법

비석변성에서 보통 리용되는 이온교환방법은 금속의 류산염, 질산염, 할로젠화합물 등 수용성염으로 0.2mol/L의 용액을 만들고 교환하려는 비석을 넣어 0.5~1h동안 끓인 다음 물로 세척하고 건조, 활성화 혹은 직접 환원하는 방법이다. 교환조건은 비석의 결정구조가 파괴되지 않는 조건을 선정하며 교환방식은 요구하는 교환도에 따라 한번 또는 여러번, 연속 또는 불연속조작방법을 리용한다.[5, 6]

우리는 류산으로 전처리한 모르덴비석을 이온교환온도 353K에서 CuSO_4 수용액의 농도, 고액비, 이온교환시간, 모르덴비석의 립자크기를 변화시키면서 CuSO_4 수용액(화학순)으로 이온교환시켰다.

이온교환용량은 원자흡광분석기(《PERKIN ELMER 5100-PC》)로 파장 324.8nm, 실효너비 0.7nm, 불길높이 7mm, 등전류 10mA, 공기류량 10L/min, 아세틸렌류량 2.0L/min의 조건에서 측정하였다. 이온교환이 끝난 다음 흡인려과, 세척하고 393K에서 2h동안 건조시키고 723K에서 2h동안 소성하였다.

실험결과 및 해석

우리는 이온교환에 영향을 미치는 인자들로 CuSO_4 수용액의 농도, 이온교환회수, 이온교환시간, 비석의 평균립자크기를 선정하였다.

CuSO_4 수용액농도의 영향 CuSO_4 수용액농도에 따르는 이온교환용량변화는 그림 1과 같다. 이때 고액비는 1 : 5, 모르덴비석의 평균립자크기는 3mm, 이온교환시간은 2h이다.

그림 1에서 보는바와 같이 Cu^{2+} 의 농도가 짙어짐에 따라 이온교환용량은 급격히 증가하다가 0.15mol/L이상에서는 거의 변화가 없다.

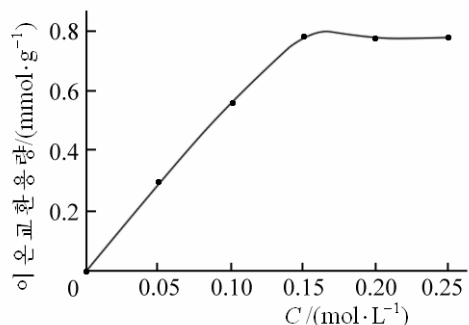


그림 1. Cu^{2+} 농도에 따르는 이온교환용량변화

이온교환회수의 영향 일반적으로 비석에서의 이온교환은 일정한 평형값을 가지게 되며 한번의 이온교환으로는 금속이온을 충분히 교환시킬수 없다.

류산동수용액의 농도 0.15mol/L, 고액비 1 : 5, 모르텐비석의 평균립자크기 3mm의 조건에서 2h동안 이온교환시킨 다음 이온교환용량을 측정하였다. 류산동수용액에서 1차이온교환시킨 모르텐비석을 393K에서 3h동안 건조시키고 723K에서 2h동안 소성한 다음 다시 류산동수용액에서 2h동안 이온교환시키고 이온교환용량을 측정하였다. 이와 같은 과정을 반복하면서 이온교환회수에 따르는 이온교환용량을 측정한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 모르텐비석을 2차 이온교환시킨 경우 이온교환용량은 1.08mmol/g으로서 1차 이온교환시킨 경우의 거의 1.4배 크며 그 다음에는 이온교환용량이 거의 변하지 않는다. 이것은 이온교환회수를 2회로 할 때 포화이온교환용량에 도달한다는것을 보여준다.

이온교환시간의 영향 이온교환시간을 0.5h간격으로 변화시키면서 이온교환용량을 측정한 결과는 그림 3과 같다.

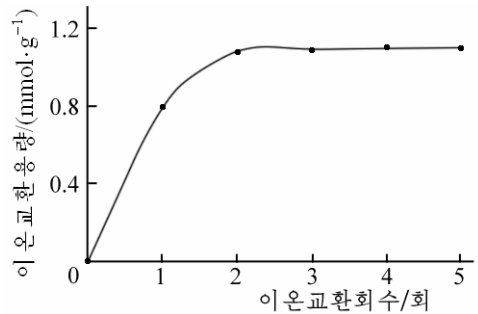


그림 2. 이온교환회수에 따르는 이온교환용량변화

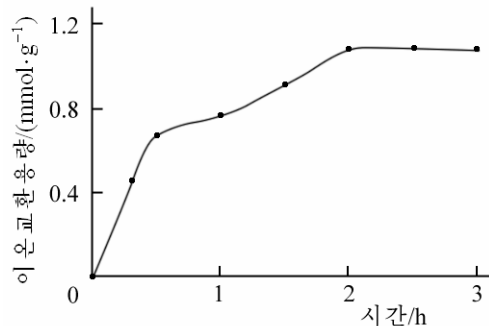


그림 3. 이온교환시간에 따르는 이온교환용량변화

그림 3에서 보는바와 같이 이온교환시간이 길어짐에 따라 초기에는 이온교환용량이 급격히 커지지만 0.5h부터는 완만하게 커지며 2h후에는 거의 변하지 않는다.

모르텐비석의 평균립자크기의 영향 모르텐비석의 평균립자크기를 각이하게 변화시키면서 이온교환용량을 측정한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 모르텐비석의 평균립자크기가 작아짐에 따라 이온교환용량이 커진다. 그것은 모르텐비석의 평균립자크기가 작아

짐에 따라 모르텐비석의 비겉면적이 커져 이온교환되는 Cu²⁺의 양이 많아지기때문이다. 그러나 평균립자크기가 너무 작은 경우 증기에 의하여 산화제의 류동성이 커져 충전상태가 변하게 되며 수력저항이 커질수 있다.

140℃, 0.4MPa의 증기가 흐르는 암모니아산화장치에서 수력저항의 변화상태를 모의한 결과 모르텐비석립자크기가 작아짐에 따라 비석의 공간충전률이 커지고 증기의 압력강하가 급격히 커진다. 비석의 평균립자크기가 0.5mm일 때 압력강하는 0.1MPa이다. 따라서 비석의 평균립자크기가 작을수록 이온교환용량은 커지지만 증기의질을 떨굴수 있다.

실험결과 모르텐비석의 립도를 3mm로 하는것이 가장 적합하다.

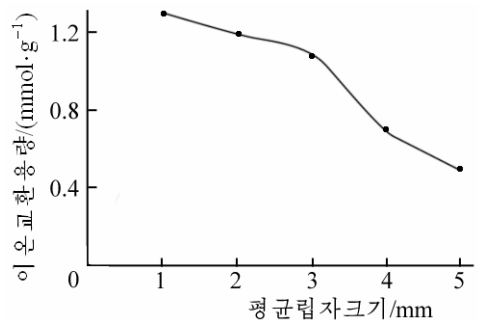


그림 4. 모르텐비석의 평균립자크기에 따르는 이온교환용량변화

맺는말

모르덴비석의 Cu^{2+} 교환능력을 높이기 위한 최적조건은 류산동수용액농도 0.15mol/L, 이온교환회수 2회, 이온교환시간 2h, 모르덴비석의 평균립자크기 3mm이다. 최적조건에서 최대이온교환용량은 $(1.254 \pm 0.008)\text{mmol/g}$ 이다.

참고문헌

- [1] G. V. Bandareva et al.; Colloid Journal, 63, 5, 615, 2001.
- [2] S. Lenihan et al.; Catal. Today, 145, 85, 2009.
- [3] S. A. Yashnik et al.; Catal. Today, 197, 214, 2012.
- [4] 林峰 等; 化工新型材料, 4, 20, 2001.
- [5] 泉有亮 等; 触媒, 27, 1, 27, 1985.
- [6] 布田潔 等; 素材物性学会誌, 3, 2, 84, 1990.

주체105(2016)년 8월 5일 원고접수

Manufacturing Condition of Cu^{2+} Exchange Mordenite

Pak Se Ok, Pak Chang Hun and Ri Song Ho

In mordenite, the optimum condition of the ion exchange of Cu^{2+} is as follows: the concentration of CuSO_4 aqueous solution is 0.15mol/L, the number of ion exchange is 2, the time of ion exchange is 2h and the average grain size is 3mm.

The maximum of the ion exchange capacity is $(1.254 \pm 0.008)\text{mmol/g}$ under the optimum condition.

Key words: Cu^{2+} exchange mordenite, ion exchange capacity