

아림계수이온교환활성몬모릴론석의 걸면구조특성

김일룡, 리일영

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리는 풍부한 지하자원을 적극 개발하여 나라의 경제력을 더욱 튼튼히 하고 인민생활을 끊임없이 높여야 하며 후대들에게 더 많은 재부를 넘겨주어야 합니다.》(《김일성전집》 제27권 168페이지)

우리 나라에 풍부히 매장되어있는 평운토로부터 고체산염기축매 및 흡착제를 개발하는것은 화학공업의 주체화를 실현하는데서 중요한 의의를 가진다.

지금까지 평운토에 대한 연구[1-4]는 많이 진행되었지만 아림계수처리에 의한 활성화에 대해서는 연구된것이 매우 적다.

우리는 우리 나라에 많이 매장되어있고 리용분야가 넓은 평운토로부터 아림계수이온교환활성몬모릴론석을 만들고 걸면구조특성을 연구하였다.

실험 방법

아림계수에서 금속이온교환은 100℃에서 3h동안 수열처리한 몬모릴론석[1]을 기준물질로 하여 초림계장치에서 증류수대신 0.5mol/L의 금속염용액($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)을 넣고 진행하였다.

아림계수에서 처리온도는 360℃, 시간은 1h로 정하였다.

아림계수이온교환활성몬모릴론석의 걸면특성은 선행연구[2, 3]의 방법으로 고찰하였다.

수열처리한 몬모릴론석을 WM-100, 아림계수에서 금속이온교환에 의하여 활성화한 몬모릴론석을 $\text{M}^{2+}\text{-SM}$ 으로 표시하였다.

아림계수이온교환활성몬모릴론석계의 진동구조특성은 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》)로, 열특성은 시차열분석기(《DTA-50》)와 열무게분석기(《TGA-50》)로, X선구조특성은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로 고찰하였다.

실험결과 및 고찰

아림계수처리후 금속이온교환량 아림계수처리후 금속염용액의 농도는 콤플렉손적정법으로 결정하였다. $\text{M}^{2+}\text{-SM}$ 계의 금속이온교환량은 표 1과 같다.

표 1. $\text{M}^{2+}\text{-SM}$ 계에서 금속이온교환량(mmol/100g)

$\text{M}^{2+}\text{-SM}$	$1/2\text{Zn}^{2+}$	$1/2\text{Cu}^{2+}$	$1/2\text{Fe}^{2+}$
산처리3차이온교환	110	139	154
아림계수조건	149	157	183

표 1에서 보는바와 같이 M^{2+} -SM계에서 금속이온교환량은 $149 \sim 183 \text{ mmol}/100\text{g}$ 으로서 크기순서를 보면 $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 이다.

산처리조건에서 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} 으로 3차이온교환했을 때 몬모릴론석의 금속이온교환용량이 110, 139, $154 \text{ mmol}/100\text{g}$ 이라는것을 고려하면 아립계수에서 금속이온교환을 진행할 때 금속이온교환량이 보다 커진다는것을 알수 있다.

이것은 아립계수에서 금속이온들의 이동과 확산이 빨리 진행되고 금속이온들이 약하게 수화되어 수화반경이 더 작으므로 몬모릴론석의 층간으로 더 쉽게 교환되어 들어가기 때문이라고 보아진다.

한편 산처리한 몬모릴론석의 금속이온교환용량이 $100 \sim 150 \text{ mmol}/100\text{g}$ 이라는것을 고려해볼 때 산처리를 하지 않아도 아립계수에서 금속이온교환량을 높일수 있다는것을 알수 있다.

M^{2+} -SM계의 XRD분석 M^{2+} -SM계의 X선회절도형은 그림 1과 같다.

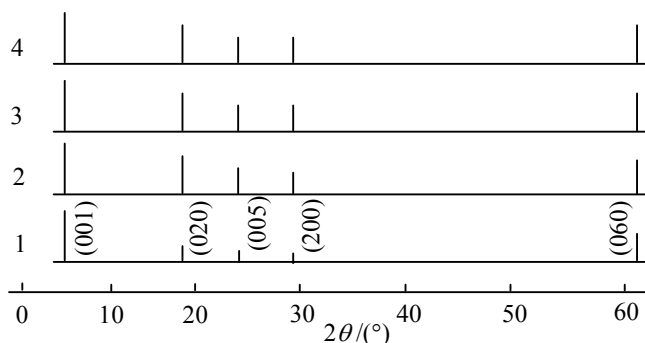


그림 1. M^{2+} -SM계의 X선회절도형
1-WM-100, 2- Cu^{2+} -SM, 3- Zn^{2+} -SM, 4- Fe^{2+} -SM

그림 1에서 보는바와 같이 M^{2+} -SM계의 X선회절도형에서는 (005)와 (200)면에 해당하는 회절선이 뚜렷하게 나타났다.

이것은 아립계수에서 몬모릴론석이 금속이온에 의하여 교환될 때 몬모릴론석의 골격은 무너지지 않지만 이온교환에 의하여 회절면이 뚜렷해진다는것을 보여준다.

M^{2+} -SM계에서 층사이거리를 반영하는 (001)면의 면간거리는 표 2와 같다.

시료	WM-100	Cu^{2+} -SM	Zn^{2+} -SM	Fe^{2+} -SM
$d(001)/\text{nm}$	1.447	1.505	1.513	1.578

표 2에서 보는바와 같이 M^{2+} -SM계에서 층사이거리로 볼수 있는 $d(001)$ 은 수열처리한 몬모릴론석의 $d(001)$ 에 비하여 커지며 $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$ 의 순서로 증가한다.

M^{2+} -SM계에서 층사이거리가 수열처리한 몬모릴론석에 비하여 커지는것은 몬모릴론석의 층사이에 있던 교환성양이온들이 다가금속이온들에 의하여 교환되기때문이라고 보아진다. 또한 M^{2+} -SM계에서는 수열이온교환처리시료에서 $d(001)$ 의 최대값 1.502 nm 보다 큰 값을 나타내었는데 이것은 교환된 금속이온량이 많은것과 관련된다고 보아진다.

표 2로부터 금속이온교환에 의하여 $0.54 \sim 0.62 \text{ nm}$ 의 층공간이 생긴다는것을 알수 있다.

M^{2+} -SM계의 열분석 M^{2+} -SM계의 DTA곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 M^{2+} -SM계의 시차열분석곡선에서는 초림계활성몬모릴론석계에서와 마찬가지로 3개의 흡열봉우리가 나타났다. M^{2+} -SM계에서는 초림계수처리시료(168, 679°C)에서보다 두번째, 세번째 흡열봉우리가 나타나는 온도가 높아졌다.

한편 -OH기형태의 구조수가 떨어지는 것과 관련된 세번째 흡열봉우리의 위치는 $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+}$ 순서로 증가한다.

세번째 흡열봉우리가 나타나는 위치는 결면산세기와 려관이 있으므로 M^{2+} -SM계에서는 초림계수처리시료보다 산세기가 더 높아진다고 볼수 있다.

M^{2+} -SM계의 FT-IR투과스펙트럼 M^{2+} -SM계의 FT-IR투과스펙트럼에서 큰 차이를 나타내는 1 600~1 700 cm^{-1} 구간의 흡수스펙트럼만을 고찰하였다. M^{n+} -SM계에서 두 종의 -OH기의 변각진동흡수띠의 파수변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 교환금속이온에 따라 두 종의 -OH기의 변각진동흡수띠의 파수가 달라진다.

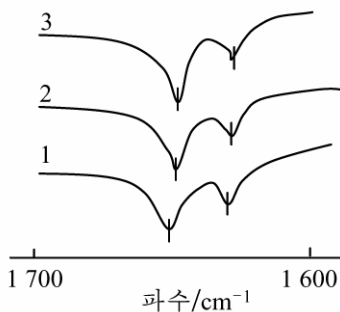


그림 3. M^{2+} -SM계의 FT-IR투과스펙트럼
(1 600~1 700 cm^{-1})

1- Zn^{2+} -SM, 2- Cu^{2+} -SM, 3- Fe^{2+} -SM

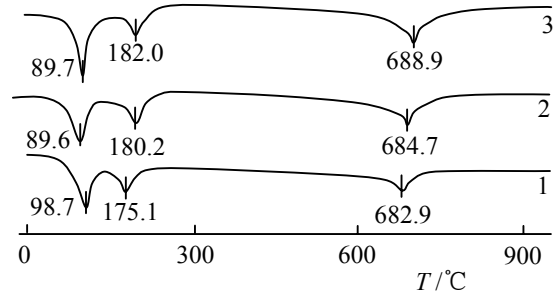


그림 2. M^{2+} -SM계의 DTA곡선
1- Zn^{2+} -SM, 2- Cu^{2+} -SM, 3- Fe^{2+} -SM

M^{2+} -SM계에서 WM-100을 기준으로 하여 두 종의 OH기의 변각진동흡수띠의 파수변화를 보면 표 3과 같다.

표 3. M^{2+} -SM계에서 두 종의 -OH기의
변각진동흡수띠의 파수변화(cm^{-1})

시료	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}
$\Delta\bar{\nu}$ (1 620~1 640 cm^{-1})	2	3	4
$\Delta\bar{\nu}$ (1 640~1 660 cm^{-1})	6	11	14

그림 3과 표 3에서 보는바와 같이 M^{2+} -SM계에서는 두 종의 OH기의 변각진동흡수띠가 다 낮은쪽으로 이동하는데 그 정도는 $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+}$ 순서로 커진다.

M^{2+} -SM계의 구조상 -OH기의 파수이동변화는 초림계수처리시료에 비하여 보다 크다. 이것은 몬모릴론석을 초림계수에서 처리할 때보다 금속이온으로 교환처리할 때 교환되는 양이온들에 의하여 산점들의 산세기가 더 세질수 있다는것을 보여준다.

맺 는 말

아림계수이온교환활성몬모릴론석에서 층사이거리로 볼수 있는 $d(001)$ 은 수열처리한 몬모릴론석의 $d(001)$ 에 비하여 커지며 $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+}$ 의 순서로 증가한다. 또한 초림계수처리시료보다 산점들의 산세기가 더 세지며 $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+}$ 순서로 증가한다.

참 고 문 헌

- [1] 김일룡 등; 화학과 화학공학, 4, 13, 주체104(2015).
- [2] R. A. Gado et al.; Soft Nanoscience Letters, 5, 21, 2015.
- [3] J. L. Marco Brown et al.; Journal of Colloid and Interface Science, 444, 115, 2015.
- [4] 藤正三郎 等; 化学工学, 58, 4, 273, 1994.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

Surface Structural Characteristics of Montmorillonite which was Ion-exchanged in Subcritical Water

Kim Il Ryong, Ra Il Yong

At the M^{2+} -SM system, interlayer distance $d(001)$ is longer than one of hydrothermal montmorillonite and is increased with $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+}$. And the acid intensity of acid sites is increased more than supercritical water and is increased with $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+}$.

Key words: montmorillonite, subcritical water