

## 합성 나트륨형 불소 4 규소운모의 이온교환 (I)

송 종 택  
단국대학교 화학과  
(1984년 2월 6일 접수)

### Ion Exchange of Synthetic Na-fluor-tetrasilicic Mica(I)

Chong-Tak Song

Dept. of Chemistry, Dankook Univ.

(Received 6 Feb., 1984)

#### ABSTRACT

The leaching of Na-fluor-tetrasilicic mica  $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$  (Na-TSM) in the deionized water was investigated by measuring the pH, released Na and Mg contents in the suspension.

According to the results, it was found that  $\text{Na}^+$  ions of interlayer in the Na-TSM were easily replaced by  $\text{H}^+$  ions from the deionized water, because  $\text{Na}^+$  ions of it were rapidly diffused to form a large hydrated electric double layer in the suspension.

#### 1. 서 론

나트륨형 불소 4 규소운모 [ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ ] (이하 Na-TSM이라 함)는 北島·大門<sup>1)</sup>에 의해 합성되어, 그 후 내열식 용융법에 의해서 공업생산이 시작된 새로운 분체소재이다. Na-TSM 결정은 층간에 위치하는  $\text{Na}^+$  이온의 수화에 의해 현저하게 팽윤하고, 수층에서는 미세한 입자로 박리하여 분산한다. 이와 같은 현탁입자는 천연의 montmorillonite와 매우 유사한 계면화학적 성질을 나타내고 있다. 그러므로 Na-TSM을 실제로 응용하는 주요한 형태로서, 그 수화 팽윤특성을 이용하는 것과, 현탁액의 분산·응집의 성질과 이온교환능을 사용하는 것 및 강한 피막형성능을 이용하는 경우를 각각 생각할 수 있다. 이와 같은 응용상의 기초적인 성질로서, Na-TSM 층간의  $\text{Na}^+$  이온과 물과의 상호작용을 명확히 해 두는 것이 중요하다.

北島<sup>2)</sup>은 Na-TSM의 각 팽윤상태와 면간격치의 변화를 측정하여, 무수상태→일수층형→이수층형→삼수층형으로 층간수층이 증가하고, 그기에 침입수가 증대하면 점차로 이것이 자유수적으로 되어가는 것을 밝히

고 있다.

또 後藤<sup>3)</sup>은 Na-TSM 및 층간의  $\text{Na}^+$  이온을 각종 양이온과 이온교환한 것에 관해서, 탈수특성과 일차원-Fourier 합성으로 부터 각각의 층간-물분자의 배열상태를 검토하고 있다. 이와 같이 Na-TSM 및 그 각종 양이온 교환체의 층간에 있어서 물분자의 배열에 관해서 의 보고는 있지만, 수층에 있어서 Na-TSM 입자의 계면상태에 관해서 의 보고는 없다. 또 종래 Na형 montmorillonite는 수층에 있어서 그 층간의  $\text{Na}^+$  이온이 완전히 해리하여, 표면이 수소화해서 분해가 약 15% 정도까지 진행되는 것이 보고되고 있다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 Na-TSM 층간의  $\text{Na}^+$  이온의 수층으로의 확산과 그것에 동반되는 입자계면의 변화를 검토할 목적으로, 물에 의한 Na-TSM으로 부터의  $\text{Na}^+$  이온 용출실험을 했다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 시료의 조제

내열법 용융<sup>4)</sup>에 의해서 합성된 Na-TSM 결정과(日本トビ工業제)를 수층에 넣어 입자를 해교시켜,

헨탁액 1~2%)중의 불순물과 조립부분을 경치해서 첨가 제거했다. 실험에 사용된 시료분체는 이 헨탁액을 evaporator 로 감압 농축하고나서, 에탄올을 넣어 가열 하프로서 잔류수분을 제거한 후, 60 mosh 이하로 분쇄 조정한 것이다. 이와 같은 시료의 화학조성은 표 1에 나타난 것과 같이,  $[Na_{1.05} Mg_{2.63} (Si_{3.38} Al_{0.05} Mg_{0.01} O_{10}) O_{0.19} F_{1.81}]$ 의 값을 가지며, 그 구조로 부터 생각

**Table 1** Chemical composition of Na-TSM

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	F
Wt. (%)	59.57	0.67	26.67	7.99	8.64
	$Na_{1.05}Mg_{2.63}(Si_{3.38}Al_{0.05}Mg_{0.01}O_{10})O_{0.19}F_{1.81}$				

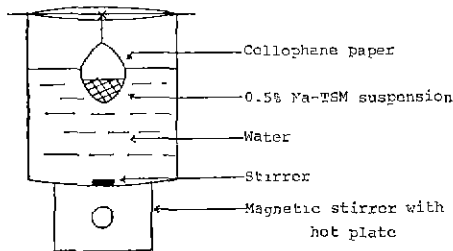
할 수 있는 화학조성  $[NaMg_2.5(Si_3O_{10})F_2]$ 에 잘 일치하고 있는 것을 알았다. 또 분말 X선회절의 결과로부터는 불순물을 인정할 수 없었다. Na-TSM 분산입자는 입경이 수  $\mu m$ , 두께가 수  $10\text{\AA}$ 의 판상결정으로 평활한 평면을 가지고 있다<sup>2)</sup>.

본 실험에서 사용한 물은 증류수를 다시 이온교환수지에 의해서 탈이온 처리한 것이다.

2.2 헨탁액중의 용출성분의 측정

Na-TSM 헨탁액에 있어서 Na<sup>+</sup> 이온의 해리와 입자 표면의 H<sup>+</sup> 이온화의 상태를 조사하기 위해서, 헨탁액의 농도를 바꾸어 각각 용액의 수소이온농도(pH)와 용출한 Na 혹은 Na와 Mg 성분량을 측정했다. 마개가 달린 3각플라스크에 시료 0.25g에 각각 물을 20, 40, 80, 200ml를 넣어 헨탁액을 40°C에서 3시간 진탕시킨 후, 아세톤(용결제)을 가하여 원심분리에 의해 고액분리하고, 고상의 분석치로부터 용출량을 산출했다. 또 비커에다 시료 0.25g에 각각 물을 1250, 2500, 4000ml를 넣어 해교시켜, 실온에서 12일간이상 방치한 희박헨탁액의 상등액에 대해서 용출성분량을 측정했다.

또, 희박헨탁액에서는 반응후의 헨탁질을 회수하는 것이 곤란하기 때문에, 그림 1에 나타낸 것과 같은 셀



**Fig. 1** The dialysis apparatus (schematic)

로판 반투막을 이용한 투석을 행하여, 입자표면의 H<sup>+</sup> 이온화의 상태를 중화적정에 의해서 측정했다. 0.5% 헨탁액을 셀로판증에 넣어, 40°C의 물 2000ml 중에 건어 두고, 물은 마그네슘·스티라로 교반했다. 물은 10시간마다 5회 갈아 주었다.

Na는 염당분석에 의해, Mg는 EDTA에 의한 칼레이트적정에 의해 각각 정량했다. 또 pH는 pH meter를 이용하여, N<sub>2</sub> 가스를 통해 가면서 측정했다.

고액분리에 있어서, 용결제로써 이용한 아세톤의 Na<sup>+</sup> 이온 용출량에 대한 영향을 시료 0.25g/40ml에 대해서 조사했다. 아세톤의 세척량변화(500~1000ml)에 따른 Na 용해량은 0.19~0.20(eq./f.u.)으로 그 영향은 작은 것으로 생각된다 (표 2).

3. 실험결과

Na-TSM 1g에 대해서 각각 80~800ml의 물로 3시간 침출처리후, 고상에 관해서 분석한 Na와 Mg의 농

**Table 2** Influence of acetone on the desorbed amount of Na<sup>+</sup> ion

Acetone(ml)	500	700	1000
Na <sup>+</sup> (eq./f.u.)	0.195	0.19	0.20
	(Na-TSM 0.25g/40ml H <sub>2</sub> O)		

**Table 3** Composition of Na and Mg in the leached Na-TSM with deionized water

H <sub>2</sub> O(ml)	Na (%)	Mg (%)
20	4.93	16.56
40	4.68	16.34
80	4.48	16.65
200	4.44	16.47

량조성을 표 3에 나타냈다. 고상중의 Mg 성분은 처리수량의 다름에도 불구하고, 출발시료 증량의 약 16.5%의 값을 가지고 있다. 이것에 대해서 Na 성분은 출발시료의 Na 증량 5.80%와 비교해서 어느것도 적으며, 또 처리수량이 많은 시료에서는 보다 적은 경향이 나타났다. 또 각각 시료의 Mg가 전혀 용출하지 않는다고 가정해서, 조성분중의 Mg 원자당량을 출발시료와 같은 값 2.64로 놓고, Na 성분의 당량을 산출해서 Na 성분의 감소량을 용출량(당량/식량)로서 그림 2에 나타냈다. 그림 2로부터, Na 성분은 시료 1g에 대한 물의 양이 200ml에서는 식량(Na 1 당량) 당 0.15당량 용

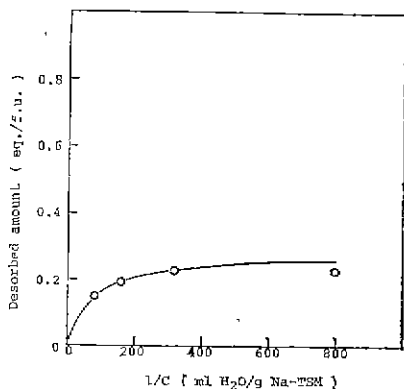


Fig. 2 Desorbed amount of Na<sup>+</sup> ion from the leachate of Na-TSM in deionized water

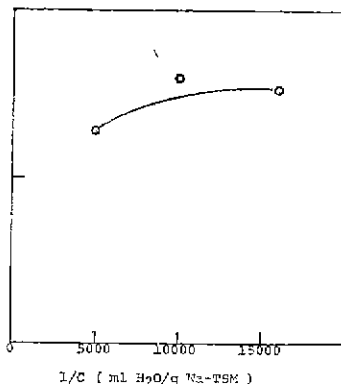


Fig. 3 Desorbed amount of Na<sup>+</sup> ion from the supernatant of Na-TSM in deionized water

출하고 있으며, 물의 양이 많아질수록 더불어 용출량이 점점 증가하고 있다. 시료 1g에 대한 물의 양이 5000, 10000, 및 16000ml의 매우 희박한 현탁조건에서 장시간 반응후의 각각 Na성분의 용출량을 그림 3에 나타냈다. 물의 양이 10000ml 부근부터 Na<sup>+</sup> 이온 용출량이 거의 일정하게 되는 경향이 보이며, 용출량은 Na-TSM 조성분의 약 80%에 도달하고 있다. 또 물의 양이 5000과 10000ml의 현탁액에 대해서 용출하고 있는 Mg<sup>2+</sup> 이온을 측정하면 각각 4.4, 4.7mg의 값이 얻어졌다. 이들의 Mg는 Na-TSM의 Mg 조성분의 각각 2.7과 2.9%에 상당하고 있다. 그림 4에 시료 1g에 대하여 각각 물의 양이 10000에서 20000ml를 가한 현탁액의 pH를 나타낸다. 물의 양이 10에서 200ml 부근까지는 pH가 거의 10을 나타내고 있으며, 물의 양의 증가에 대해서 물의 해리가 증가하고 OH<sup>-</sup> 농도가 일정하게 유지하는 현상을 볼 수 있었다. 200ml를 지나면, 희박한 현탁액의 pH는 희석의 영향을 강하게 받고 있

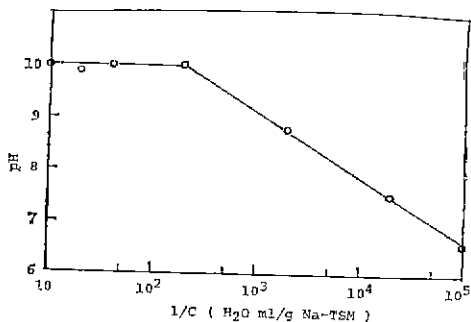


Fig. 4 The relation between pH and concentration of the Na-TSM in deionized water

는 것을 나타내고 있다. 이것에 대하여 0.5%의 투석후의 pH는 4.15를 나타내어, 투석전의 값 pH 10과 비교해서 상당히 저하하고 있다. 그림 5에 이와 같은 현탁액을 0.1N NaOH로 격정한 때의 pH 변화를 나타낸다. pH 10까지에 소비한 NaOH량은 Na-TSM 식량당 0.13 당량의 Na에 상당하고 있다.

#### 4. 고 찰

Na-TSM 결정층간의 Na<sup>+</sup> 이온은 8면체층의 전하의 부족을 보충하는 형으로 존재하지만, 이 Na<sup>+</sup> 이온은 용이하게 수화해서 층간내에 물분자층을 형성시<sup>2)</sup>나 수운상태에서는 층간격이 매우 확장해서, 물분자가 자유수적으로 되는 것이 보고되고 있다<sup>1)</sup>. 이것으로 부터 Na-TSM의 수화층간의 Na<sup>+</sup> 이온이 상당히 크게 이동하기 쉬운 것으로 추정되지만, 그림 2와 그림 3에 보

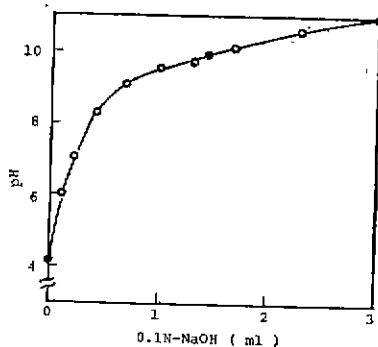


Fig. 5 The titration curve of dialyzed Na-TSM suspension

이는 것과 같이  $\text{Na}^+$  이온 용출량은 물의 양이 많아짐에 따라서 급격히 증가하여, Na-TSM 1g에 대한 물의 양이 약 10,000ml 부근부터 조성분의 약 80%의 거의 일정한 값으로 되며, 현탁액중에서는 이와 같은 층간  $\text{Na}^+$  이온이 극히 이동하기 쉽다는 것이 밝혀졌다. 또 그림 4의 pH 변화에 나타낸 것과 같이, 용액중의  $\text{OH}^-$  이온이 약 0.5%의 현탁 농도 부근까지 거의 일정한 이온농도(pH10)를 보지하고 있지만, 이것은 용매중으로의  $\text{Na}^+$  이온의 확산과 동시에  $\text{OH}^-$  이온이 증가하고 있는 것을 의미하고 있다. 이와 같은  $\text{OH}^-$  이온은  $\text{Na}^+$  이온의 상대이온으로써 물의 해리에 의해서 생긴 것으로 생각되어지며, Na-TSM 과 유사한 구조를 가진 Na 형 montmorillonite 현탁액의 경우에서도 같은 현상이 보여지고 있다<sup>3)</sup>. Na-TSM 이 헤교체를 넘지 않고도 안정한 현탁액을 형성하는 성질은, 용매중으로의 이와 같은  $\text{Na}^+$  이온의 확산과 관계가 있는 것으로 생각되어지며, 현탁액에서는  $\text{Na}^+$  이온이 입자계면에 소위 확산전기 2중층을 형성하는 것으로 생각할 수 있다. 또, 이와 같은 계면상태는 현탁액이 높은 전기전도도를 나타내는 것이든가, 입자가 음전하를 띄고 양극적으로 이동하는 것<sup>6)</sup>등으로 부터도 추측된다. 이것에 대해서, 물의 해리도 부터의  $\text{H}^+$  이온은 투석후의 pH 지하마든가 NaOH 적정치에 보여지는 것과 같이, 입자계면에 모여져 있는 것이 명백하다. 이와 같은 입자계면의  $\text{H}^+$  이온화는  $\text{Na}^+$  이온이 이동하기 쉽다는 것과,  $\text{H}^+$  이온이 선택적으로 이온교환 흡착하기 쉬운 성질에 의한 것으로 생각할 수 있다. Na-TSM 현탁액을 매우 희석한다든가 투석하린 입자의 응집이 생겼지만, 응집은  $\text{H}^+$  이온의 계면으로의 치환에 의한 것으로 생각된다. 이와 같은 현탁액의  $\text{Na}^+$  이온의  $\text{H}^+$  이온과의 교환반응은 현탁액의 시간변화와의 관련해서, 현탁액의 안정한 조제상 중요한 지식을 주는 것으로 생각할 수 있다.

### 5. 결 론

Na-TSM 현탁액에 있어서  $\text{Na}^+$  이온의 해리와 입자

표면의  $\text{H}^+$  이온교환을, 현탁액의 pH, 용출한 Na 혹은 Na와 Mg 성분량의 측정에 의해 검토해서, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1)  $\text{Na}^+$  이온 용출량은 물의 양이 많아짐에 따라서 급격히 증가하여, Na-TSM 1g에 대한 물의 양이 약 10000ml 부근부터 조성분의 약 80%의 거의 일정한 값으로 된다. 현탁액중에서는 층간  $\text{Na}^+$  이온이 이동하기 쉬운 것이 밝혀졌다.
- 2) 현탁액은 약 0.5% 농도부근까지 거의 일정한 pH 10을 유지하고 있다. 이것은 수중으로의  $\text{Na}^+$  이온의 확산과 동시에  $\text{OH}^-$  이온이 증가하고 있기 때문이라고 생각된다.
- 3) 현탁액을 매우 희석하든가, 투석하면 입자의 응집이 생기지만, 응집은  $\text{H}^+$  이온의 계면으로의 치환에 의한 것으로 생각된다.
- 4) 0.5% 현탁액의 투석후 pH는 4.15이다. 입자계면의  $\text{H}^+$  이온교환은  $\text{Na}^+$  이온이 이동하기 쉽다는 것,  $\text{H}^+$  이온이 선택적으로 이온교환하기 쉬운 성질에 의한 것으로 생각된다.

### 참 고 문 헌

- 1) 北島 昭夫, 大門 信利, “ナトリウム型フッ素四ケイ素雲母 [Na Mg<sub>2.5</sub>(Si<sub>4</sub> O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>] 合成とその膨潤特性”, 日本化学會誌, 99(1975)
- 2) 後藤 誠史, 杉森 健一郎, 林 剛, 近藤 連一, “膨潤性フッ素四ケイ素雲母イオン置換體の層間水の配列狀態”, 粘土科學(日), 17, 18 (1977)
- 3) P. Bar-on and I. Shainberg, “Hydrolysis and decomposition of Na-montmorillonite in distilled water”, *Soil Science* 109, 241 (1970)
- 4) 大門 信利, 工業と製品 No.54 セラミックデータブック, 349 (1972)
- 5) 上野 景平, キレート滴定法. 南江堂 (1960)
- 6) 林 剛, 杉森 健一郎, 近藤 連一, “合成 Na型フッ素四ケイ素雲母懸濁液の分散・凝集”, 昭和51年窯業協會講演要旨集, p 36(1976)