

Water Glass로부터 합성한 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온교환성

정 순 용 · 서 정 권 · 박 중 환* · 도 명 기* · 고 재 천 · 이 정 민

한국화학연구소 화학공학연구부

*영남대학교 화학과

(1994년 1월 13일 접수, 1994년 3월 12일 채택)

The Calcium and Magnesium Ion-Exchange Properties of Synthetic δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ from Water Glass

Soon-Yong Jeong, Jeong-Kwon Suh, Jeong-Hwan Park*, Myung-Ki Doh*, Jae-Cheon Koh, and Jung-Min Lee

Div. of Chem. Eng., Korean Res. Inst. of Chem. Tech., Taejon 305-606, Korea

*Dept. of Chem., Yeungnam Univ., Kyongsan, Kyungbuk, 712-749, Korea

(Received January 13, 1994, Accepted March 12, 1994)

요 약 : Water glass로부터 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 를 합성하여, 이의 칼슘과 마그네슘의 이온교환성, 이온교환에 대한 열역학적 특성치를 조사하였다. Water glass로부터 합성한 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 최적 합성온도가 725°C 근처임을 알았다. 이온교환반응에 있어서 마그네슘 이온교환능이 칼슘 이온교환능보다 우수하였고, 마그네슘의 이온교환능은 온도에 민감하지 않은 반면에, 칼슘의 이온교환능은 온도에 민감하여 온도증가에 따라 이온교환능의 증가폭이 큼을 알 수 있었다. 초기 수용액 pH 변화에 따른 칼슘과 마그네슘의 이온교환능은 초기 수용액 pH가 2~6 사이에서 약간 감소하였으나, 6 이상에서는 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 알카리 완충효과 때문에 각각 일정하게 나타났다. 이온교환 Gibbs 자유에너지는 이온교환 선택성의 역순으로 칼슘 이온교환반응이 마그네슘 이온교환반응보다 높게 나타났으며, 엔탈피와 엔트로피값도 칼슘 이온교환반응이 마그네슘 이온교환반응보다 높게 나타났다.

Abstract: The ion-exchange properties of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions have been studied in δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ synthesized from water glass. Results show that optimum temperature for synthesis of δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ was 725°C. Ion-exchange isotherms for Ca^{2+} and Mg^{2+} exchange for Na^+ in the synthetic δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ show that the ion-exchange capacity of magnesium is better than that of calcium, and the ion-exchange of magnesium is less sensitive for temperature than that of calcium. When initial pH of solution is increased between 2 and 6, the ion-exchange capacities of magnesium and calcium decrease a little. However, they are almost constant above pH 6 because of alkali buffer effect of δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. In the thermodynamic studies, it was found that Gibbs free energies of reaction of calcium ion-exchange are larger than those of magnesium ion-exchange with inverse order of selectivity. The standard enthalpy and entropy of reaction of calcium ion-exchange are larger than those of magnesium ion-exchange.

1. 서 론

결정성 실리케이트는 수열 및 고열합성과정에서 생

성되는 층상 실리케이트 화합물로서 Kenyaite ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}$)와 Magadiite ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$) 등 자연에 존재하는 고실리카 함유 유형과 근년에 합성되기 시작한 α , β ,

γ 및 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 등을 총칭한다[1, 2, 3, 4]. Kenyaite와 Magadiite는 ZSM 제올라이트와 유사한 특성을 보이며 700~800°C 정도에서도 결정성을 그대로 유지하기 때문에 석유화학분야에서 고온 cracking이나 reforming촉매의 담체로서 연구의 대상이 되고 있다[5, 6]. 결정성 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 는 물속에 존재하는 정도 성분에 대한 높은 결합능 (binding capacity)을 갖고 있어 최근에 세계 보조제로서의 용도가 개발되고 있다[7]. 수질의 부영양화를 일으키는 인산염 보조제(STPP)의 대체물로서 그동안 각광을 받아 온 제올라이트 4A는 칼슘이온에 대한 교환능은 우수하나 물속에서 수화 cell을 형성하는 마그네슘 이온에 대해서는 pore 내로 침투가 어려워 이온교환이 잘 일어나지 않는다[8]. 이러한 단점을 보완하기 위해 세제 배합과정에서 pore가 큰 X형 제올라이트와 같은 마그네슘 포획제(sequestering agent)를 co-builder로서 첨가하고 있으나 가격도 고가이고, 분말 혼합 등의 공정을 거쳐야 하므로 최종 제품의 균일한 물성 제어에 어려움이 많다. 최근에 공업적으로 합성되기 시작한 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 는 다른 유형의 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 보다도 칼슘과 마그네슘 이온교환능이 우수한 것으로 특허에 보고되고 있으나[9], δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 칼슘과 마그네슘의 이온교환 등온선 및 이온교환반응에 따른 열역학적 특성치에 대한 연구는 별로 없었다.

본 연구에서는 water glass를 출발원료로 하여 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 를 합성하였으며, 합성된 시료의 XRD, TG/DTA 등의 분석과 수용액 중의 칼슘, 마그네슘 이온에 대한 이온교환 특성을 조사하고, 이온교환에 따른 열역학적 특성치를 계산하였다.

2. 실험

2.1. δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 합성

δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 합성시에 출발 원료는 Merck제 water glass 3호 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.5$)를 사용하였으며, 추가량의 알칼리로서 Tedia제 NaOH pellet를 H_2O 에 녹여 50wt%로 조제한 후 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mole ratio가 2.0이 되도록 첨가하고 70°C 항온조에서 교반하면서 24시간 유지시켰다. 다음에 110°C dry oven에서 24시간 수분을 증발시킨 후 다시 200°C에서 6시간 유지시켜 부풀림(foam)형태의 무정형 규산 소다를 얻었다. 이것을 유발에서 분쇄하여 분말 형태로 만든 후 muffle furnace에 넣고 700°C에서 750°C 사이에서

(승온속도 10°C/min, 대기중) 1시간 유지시켜 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 를 제조하였다.

시료의 결정 구조를 알기 위한 X-선 회절 pattern은 Rigaku Model D-MAX-3B 회절기를 이용하여 얻었다. 이때 target는 Cu, filter는 Ni 및 측정전압은 35KV였다. 열적 성질은 Setaram Model TG/DTA92를 이용하여 조사하였다. 시료의 양은 30~50mg이었으며, 승온속도는 10°C/min로 대기중에서 분석하였다.

2.2. 이온교환 실험

합성한 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 를 각각 0.1~2g을 정량하여 pH를 일정하게 조절한 0.1N $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액 50ml와 함께 150ml 삼각 플라스크 속에 넣고 밀봉한 후, 이 삼각 플라스크를 shaking water bath에서 온도를 각각 5, 15, 25 및 50°C로 유지하면서 4시간 동안 이온교환반응을 실시하였다. 또한 shaker의 진동 속도는 1분간 120회로 일정하게 유지시켰다. 이온교환반응이 평형에 도달한 후, 원심분리기(3000rpm)를 사용하여 침전물과 용액을 분리하였다. 수용액의 pH에 대한 이온교환성의 변화를 측정하기 위하여 초기 수용액에 2N-HCl 용액과 2N-NaOH 용액을 각각 첨가시켜 pH를 2~9까지 조절한 칼슘과 마그네슘의 0.1N 수용액 50ml에 약 0.23g의 합성 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 를 첨가시킨 후 이온교환시켰다. 또한, 합성된 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 이온교환 능력을 제올라이트 4A와 함께 비교하기 위하여, 제올라이트 4A의 이온교환 실험은 앞에서와 같은 조건하에서 실험을 행하였다. 원심분리기로 분리한 용액의 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 이온농도는 EDTA 적정법(ASTM D511-88)을 사용하여 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 총상 실리케이트 합성

Fig. 1은 여러 소성 조건에서 합성한 시료의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 700°C에서 1시간 처리한 시료는 주로 β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 상과 일부 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 상이 공존하며 결정성이 낮은 것으로 나타났다. 725°C의 경우는 대부분 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 가 형성되었으며, 결정도는 매우 높았다. 750°C에서 소성 처리한 것은 α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 상이 일부 형성되기 시작하였으며, 피크의 강도로 725°C의 경우보다 오히려 감소하였다. V-Hoffmann

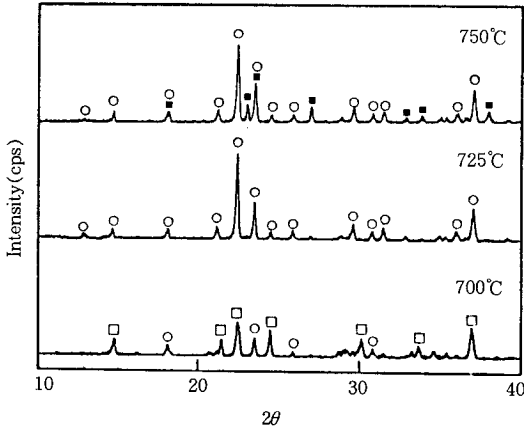


Fig. 1. XRD patterns of synthesized samples at several calcination temperatures.

■ α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, □ β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, ○ δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

등[3]은 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 상전이 과정에서 750°C 전후에 주로 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 가 형성된다고 보고하였는데 water glass로부터 출발한 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 경우 이보다 낮은 온도에서 δ 상이 최대 형성되는 것을 알 수 있다.

725°C에서 1시간 처리하여 제조된 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 시료의 TG와 DTA 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 150°C 전후에 0.5% 정도의 질량 감소와 넓은 흡열 피크는 흡착된 수분의 탈착과정을 나타내며, 200°C 이상에서는 질량 감소가 거의 일어나지 않았다. 750°C 근처에서의 미세한 흡열피크는 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 에서 α 상으로의 전이에 의한 것으로 보이며, 이는 앞에서 조사된 XRD 결과와 일치한다. 870°C 근처에서의 날카로운 흡열 피크는 α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 가 무정형 상태로 용해되는 과정을 나타내는 것으로 보인다.

3.2. 이온교환 등온선

합성 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 Na^+ 이온과 용액중의 Ca^{2+} 이온의 이온교환시킨 결과를 이온교환 등온선으로 Fig. 3에 나타내었다. 여기서, S_{Ca} 은 용액중에 있는 Ca^{2+} 이온의 당량분율이고, L_{Ca} 은 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 상에 있는 Ca^{2+} 이온의 당량분율을 나타낸다. 이들 계산은 식 (1, 2)에 나타내었다. Fig. 3에서 보여주는 바와 같이, 반응 온도가 증가함에 따라 이온교환능도 증가하고 $S_{Ca}=0.8$ 일 때, 5°C에서 35% 정도 이온교환되었으나, 50°C에서 96% 이온교환되었다. 따라서 온도 증가에 따른 이온교환 증가폭이 상당히 컸음을 알 수 있었다.

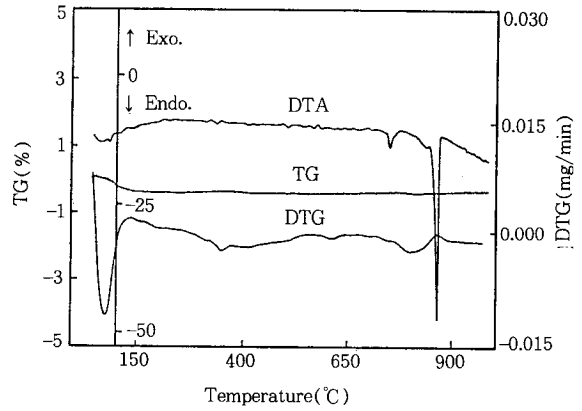


Fig. 2. TG and DTA of δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

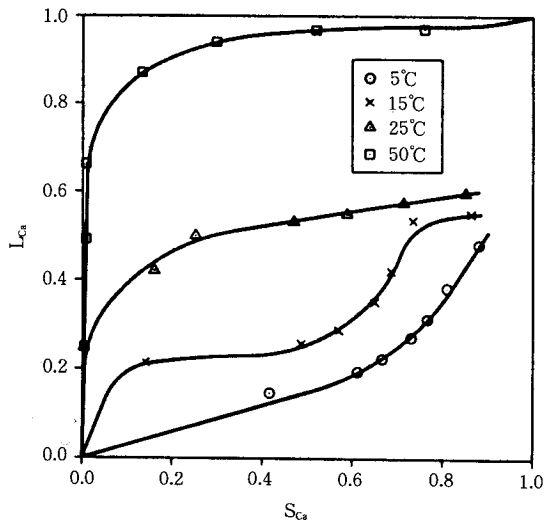


Fig. 3. The ion-exchange isotherms for the Na^+ - Ca^{2+} system in δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ at 0.1 total normality and 5°C, 15°C, 25°C, 50°C.

합성 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 Na^+ 이온과 용액중의 Mg^{2+} 이온의 이온교환시킨 결과를 이온교환 등온선으로 Fig. 4에 나타내었다. Mg^{2+} 이온교환성은 온도가 증가함에 따라 이온교환능도 증가하고, $S_{Mg}=0.8$ 일 때, 5°C에서 85% 정도 이온교환되었고, 50°C에서 95% 이온교환되었다. 따라서 온도 증가에 따른 이온교환 증가폭이 Ca^{2+} 이온교환보다 작음을 알 수 있었다. 그러므로 이온교환 선택성에 있어서 5~25°C에서 Mg^{2+} 이온교환능이 Ca^{2+} 이온교환능보다 크고, 50°C에서 Mg^{2+} 이온교환능과 Ca^{2+} 이온교환능은 거의 비슷함

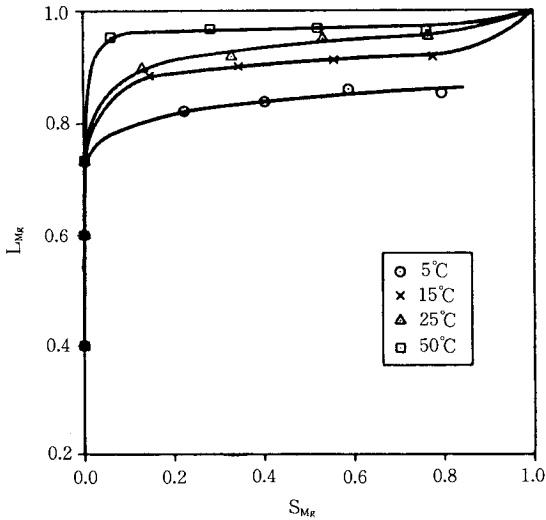


Fig. 4. The ion-exchange isotherms for the $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ system in $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ at 0.1 total normality and 5°C, 15°C, 25°C, 50°C.

을 알 수 있었다.

$$S_M = \frac{am_s^M}{am_s^{M_2}m_s^{Na}} \quad (1)$$

$$L_M = \frac{\text{Equivalents of exchanging cation M}}{\text{Total equivalents of cation in the } \delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5} \quad (2)$$

여기서, a 는 M (Ca^{2+} 또는 Mg^{2+})이온의 전하이고, m_s^M 는 용액중에 있는 M 이온의 몰농도이고, m_s^{Na} 는 용액중에 있는 Na^+ 이온의 몰농도를 말한다.

3. 2. 1. $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 와 제올라이트 4A의 칼슘과 마그네슘의 이온교환성 비교

Fig. 5는 25°C와 50°C에서 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 와 제올라이트 4A의 Ca^{2+} 이온교환성을 비교한 것이다. $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 와 제올라이트 4A를 50ml 수용액에 각각 0.7g을 넣었을 때 이온교환능이 제올라이트 4A 경우 25°C에서 60% 정도 이온교환을 보여주었고, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 경우 약 83%의 이온교환능을 보여주었다. 50°C에서는 제올라이트 4A 경우 25°C와 같은 결과를 나타냈으나, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 경우 98%에 가까운 이온교환능을 보여주었다. 이 결과로부터 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 Ca^{2+} 이온교환성이 제올라이트 4A보다 우수함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 5°C와 50°C에서 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 와 제올라이트

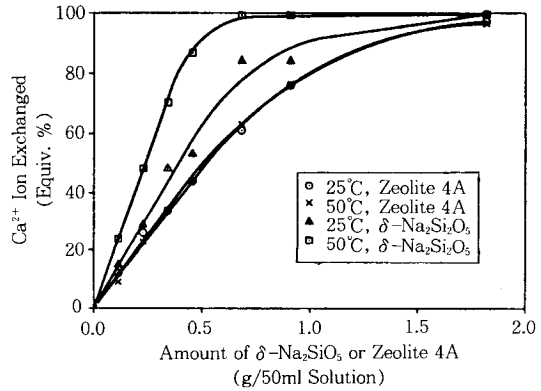


Fig. 5. Comparison between Ca^{2+} ion-exchange properties of zeolite 4A and those of $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in 50ml of 0.1N- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at 25°C and 50°C.

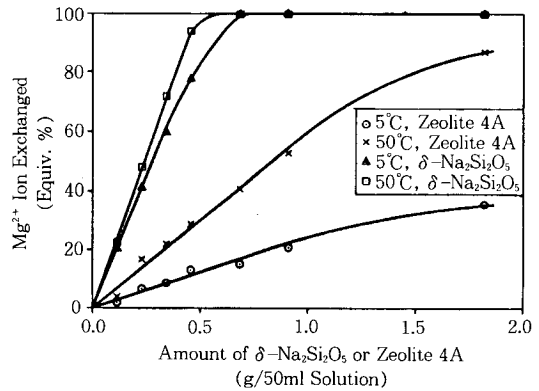


Fig. 6. Comparison between Mg^{2+} ion-exchange properties of zeolite 4A and those of $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in 50ml of 0.1N- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at 25°C and 50°C.

트 4A의 Mg^{2+} 이온교환성을 비교한 것이다. $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 와 제올라이트 4A를 50ml 수용액에 각각 0.7g을 넣었을 때 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 이온교환성은 5°C와 50°C에서 완전히 이온교환된 반면에, 제올라이트 4A의 경우 5°C에서 15% 정도, 50°C에서 약 40% 이온교환되었다. 이 결과로부터 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 Mg^{2+} 이온교환성이 제올라이트 4A보다 월등히 우수함을 알 수 있었다. 또한 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 Mg^{2+} 이온교환능은 이온교환 온도에 관계없이 높은 이온교환능이 유지됨을 알 수 있었다. 이러한 결과로 보아 수화이온의 크기가 8Å [10]인 마그네슘 이온은 제올라이트 4A의 유효기공(Free aperture)의 지름 4.2Å [11]보다 커서 제올라이트 세공 속으로 자유롭게 드나들 수 없고

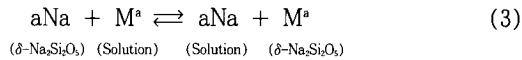
제올라이트 4A의 Na⁺이온들 중 비극재화되어 있는 Na⁺이온과 이온교환반응을 하므로 이온교환능이 작아졌다고 생각할 수 있다. 반면에, δ-Na₂Si₂O₅의 단위격자 구조 및 층과 층 사이의 간격 등 아직도 정확히 밝혀지지 않고 있어 단정하기 어려우나, 이온교환 결과로 보아 마그네슘 수화이온이 층상구조로 된 δ-Na₂Si₂O₅의 층과 층 사이를 자유로이 드나들어 쉽게 Na⁺이온에 접근하여 이온교환반응이 일어날 수 있다고 추정할 수 있다.

3. 2. 2. δ-Na₂Si₂O₅의 이온교환반응에 있어서의 pH 효과

Table 1은 초기 수용액 pH의 변화에 따른 칼슘과 마그네슘의 이온교환능을 측정한 결과이다. 초기 수용액의 pH를 2~9까지 변화시킬 때 이온교환 후 수용액의 pH는 칼슘 이온교환의 경우 pH가 약 12로 일정하였고, 마그네슘 이온교환의 경우 pH가 약 10으로 초기 수용액의 pH에 관계없이 모두 일정한 값에 도달하였다. 이는 δ-Na₂Si₂O₅의 알칼리 완충효과에 의하여 초기 수용액의 pH에 관계없이 일정하게 약알칼리성을 띠는 것으로 생각된다. 이온교환된 칼슘의 당량은 pH가 증가할수록 약간 증가하였으나, pH가 6 이상에서는 거의 일정한 이온교환능을 보여 주었다. 또한 이온교환된 마그네슘의 당량은 pH가 증가할수록 약간 증가하였으나, pH가 5 이상에서는 거의 일정한 값을 보여 주었다. 이 결과로부터 이온교환능은 초기 수용액의 pH가 2~6사이에서는 약간 감소하나, 6 이상에서는 δ-Na₂Si₂O₅의 알칼리 완충효과 때문에 거의 일정함을 알 수 있었다.

3. 3. 이온교환반응의 열역학적 고찰

이온교환반응식은 다음과 같다.



이온교환반응의 Gibbs 자유에너지, 엔탈피, 엔트로피는 Gaines와 Thomas가 제시한 방법[12]에 의해서 계산하였다. Crystals에 의한 염 흡수효과와 물 활동도 변화는 용액의 농도가 총 0.1N농도로 일정하게 유지되어지기 때문에 이들의 값을 무시할 수 있으므로, 평형상수 K는 다음과 같이 표시된다.

$$\ln K = (1 - \alpha) + 2.305 \int_0^1 \log K_{Na}^M \left(\frac{r_{Na}^a}{r_M} \right) dL_M \quad (4)$$

Table 1. pH Effect of Na⁺-Ca²⁺ and Na⁺-Mg²⁺ Systems

Calcium Ion Exchange ^a									
Initial pH ^b	2	3	4	5	6	7	8	9	
Final pH	11.9	12.1	12.0	12.0	12.0	11.7	11.9	11.9	
Ion Exchanged Calcium	23.6	26.2	28.6	28.4	29.7	30.1	29.3	30.4	
(mg equiv./ℓ)									
Magnesium Ion Exchange ^a									
Initial pH ^b	2	3	4	5	6	7	8	9	
Final pH	9.8	9.5	9.7	9.7	9.7	9.6	9.6	9.5	
Ion Exchanged Magnesium	39.3	45.3	46.1	47.7	46.8	46.8	46.5	46.8	
(mg equiv./ℓ)									

a : δ-Na₂Si₂O₅ 0.23g in 50ml 0.1N-Ca(NO₃)₂ or 0.1N-Mg(NO₃)₂

b : pH controlled with 2N-HCl solution and 2N-NaOH solution

식 (4) 에서 K는 열역학적 평형상수이고, r은 평균 물 활동도 계수인데, r값은 Killand가 [10] 구한 값을 인용하여 계산하였다. 또한 선택계수 K_{Na}^M은 아래의 식을 사용하여 계산하였다.

$$K_{Na}^M = \frac{L_M S_{Na}^a}{L_{Na}^a S_M} \quad (5)$$

여기에서, L_{Na}는 δ-Na₂Si₂O₅ 상의 Na⁺ 이온의 당량분율이고, S_{Na}는 수용액상의 Na⁺이온의 당량분율이다. Fig. 7, 8은 δ-Na₂Si₂O₅의 L_M와 Log(K_{Na}^M)의 관계를 나타낸 그림이며, L_M=0에서 L_M=1까지 외삽하고, 식(4)을 도적분하여 평형상수값을 계산하였다. 그리고 Gibbs 자유에너지, 엔탈피, 그리고 엔트로피를 구하기 위해 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$\Delta G_T^\circ = -\frac{RT}{\alpha} \ln K \quad (6)$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (7)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_T^\circ}{T} \quad (8)$$

이들 식을 이용하여 구한 Na⁺-Ca²⁺과 Na⁺-Mg²⁺ 이온교환반응의 열역학적 특성치를 Table 2에 표시

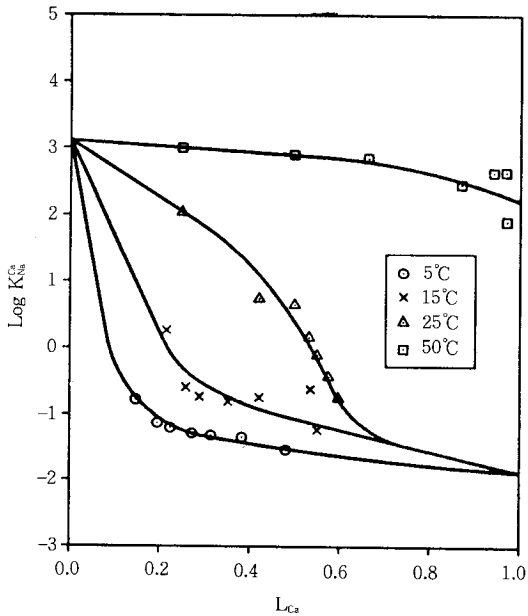


Fig. 7. Rational selectivity coefficients for the $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ system in $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ at 0.1 total normality and 5°C, 15°C, 25°C, 50°C.

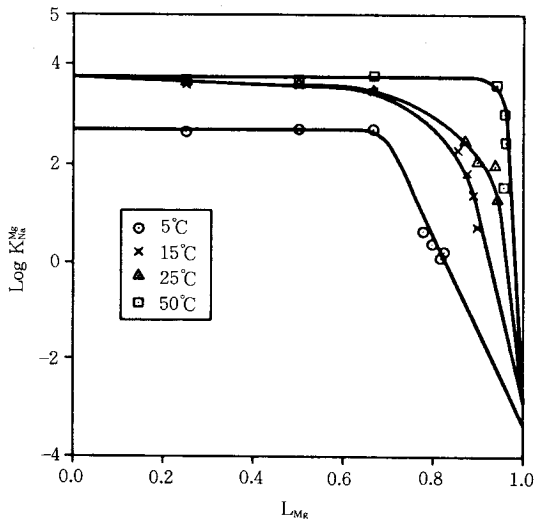


Fig. 8. Rational selectivity coefficients for the $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ system in $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ at 0.1 total normality and 5°C, 15°C, 25°C, 50°C.

하였다. Gibbs 자유에너지값으로 보아 마그네슘 이온교환성이 칼슘 이온교환성보다 크다는 것을 알 수 있으며, 이는 이온교환 등온선에서 설명한 바와 일치

Table 2. Gibbs Free Energies, Enthalpies and Entropies of Ion-Exchange Reactions

system	$\Delta G(\text{cal}/\text{equiv.})$				$\Delta H(\text{cal}/\text{equiv.})$ $\Delta S(\text{cal}/\text{equiv.}/\text{K})$	
	278K	288K	298K	323K		
$\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ in $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	1040	740	20	-1800	38000	128(± 5)
$\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ in $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	-880	-1580	-1840	-1930	11700	45(± 3)
$\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ in zeolite 4A	-450	-580	-670	-770	2900	12(± 1)
$\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ in zeolite 4A	1500	1350	680	110	18400	67(± 5)

한다. 엔탈피와 엔트로피는 칼슘 이온교환반응이 마그네슘 이온교환반응보다 높게 나타났다. 제올라이트 4A의 열역학적 특성치는 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 값들과 비교하기 위하여 계산되었고, 제올라이트 4A의 열역학적 특성치는 문헌에 보고되어 있는 값들과 비교하였다. Sherry는 [13] 제올라이트 Linde 4A를 이용한 칼슘 이온교환실험에서 Gibbs 자유에너지, 엔탈피와 엔트로피를 계산하였다. Sherry에 의해 계산된 값과 본 실험에서 계산된 값을 비교하면, Gibbs 자유에너지 경우 각각의 온도에서 약 7%의 오차를 보여주었고, 엔탈피와 엔트로피의 경우 오차 범위에 들면서 거의 비슷한 값을 보여주었다. 기존문헌에 [8] 의해 계산된 Gibbs자유에너지, 엔탈피, 엔트로피 값들과 비교하여 보면 모두 10% 이내의 오차 값을 가지고 있음을 알 수 있었다. 이는 (4)식을 $L_M=0$ 에서 $L_M=1$ 까지 도적분을 위한 외삽 과정에서 생긴 오차들로 생각할 수 있다.

$\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ 이온교환반응에서 Gibbs 자유에너지 값들은 제올라이트의 경우 양의 값들을 나타내고 있는 반면, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 경우 모두 음의 값들을 보여주고 있다. 이 결과로부터 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 마그네슘 이온교환성이 제올라이트보다 크다는 사실을 알 수 있으며, 이는 앞에서 말한 바와 일치한다. $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 이온교환반응에서 엔탈피 값이 제올라이트 4A보다 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 가 큰 값을 가지고 있는 것으로 보아, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 이온교환능이 온도에 보다 민감함을 알 수 있으며, 이는 또한 이온교환 등온선에서 설명한 바와 일치한다.

4. 결 론

Water glass로부터 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 를 합성하고, 이의 칼슘과 마그네슘의 이온교환 실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Water glass로부터 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 최적합성온도가 725°C 근처임을 알았다.
2. 마그네슘 이온교환능이 칼슘 이온교환능보다 우수하였으며 온도에 대한 영향이 더 컸다.
3. 초기 수용액 pH 변화에 따른 칼슘과 마그네슘의 이온교환능은 초기 수용액의 pH가 2~6 사이에서 약간 감소하나, 6 이상에서는 각각 일정하게 나타났다.
4. 이온교환 Gibbs 자유에너지, 엔탈피 및 엔트로피는 칼슘 이온교환반응이 마그네슘 이온교환반응보다 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica," A Wiley Interscience Publication, 158, John Wiley & Sons, New York(1979).
2. D. Heidemann, W. Schweiger, and K. H. Bergk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **555**, 129(1987).
3. V. W. Hoffmann and H. J. Scheel, *Zeit. Für Kristallo-graphie*, **129**, 396(1969).
4. W. Schweiger, P. Werner, and K. H. Bergk, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 1071(1991).
5. U. S. P. 5,037,530(1991).
6. U. S. P. 5,008,481(1991).
7. Eur. Pat. Appl. E. P. 533,392(1989).
8. 정순용, 김면섭, 화학공학, **22**, 43(1984).
9. U. S. P. 4,820,439(1989).
10. J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675(1937).
11. T. B. Reed and D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972(1956).
12. G. L. Gaines and H. C. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **21**, 714(1953).
13. H. S. Sherry and H. F. Walton, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1457(1967).