

國產 Kaolin의 改質에 關한 研究 (Halloysite에서 Kaolinite로의 轉移)

이 종근, 이 병하, 김 성 일
한양대학교
(1977年 5月 10日 接受)

Studies on Transformation of Domestic Kaolin

Chong-Keun Lee, Byung-Ha Lee, Seong-Il Kim
Han Yang University
(Received May 10, 1977)

ABSTRACT

The material used in this experiment is Ha-Dong kaolin which is composed of almost crystallographically pure meta-halloysite. It was grinded and passed through 250 mesh and 325 mesh. It was treated with oxalic acids and EDTA which are different in concentration. The samples in conical beaker were kept in laboratory incubator at 25°C for a certain hours. The treated samples were stirred twice a day. The sample in the conditions as A-7 was kept in an autoclave under the pressure of 3 atmospheric. The samples suspended in each solution were kept for 1.5, 3 and 6 months. The transformation of crystals was detected by X-ray spectrometer, electron microscopy, and infrared spectrometer.

The sample through 325 mesh compared with one through 250 mesh was transformed much more. It took for 6 months to transfer from halloysite to kaolinite in EDTA, and 3~4 months under 3 atms in autoclave at the same condition. In oxalic acids it took more than 6 months.

1. 序 言

우리나라의 고령토는 세계 유수의 質과 量을 겸비한 우수한 窯業原料로서 風化殘留管狀型의 halloysite가 主 成分으로서 外觀上으로 白色과 桃色의 2種으로 구분된다. 河東産은 halloysite에 약간의 α -quartz를 含有하고 있고, 星州産은 halloysite에 약간의 illite를 含有하고 있다.

kaolin group 中에서 kaolinite와 halloysite의 構造上 差異點 說明은 힘든 문제중의 하나로 되어있다. kaolinite는 構造層에 高度의 層狀規則性을 가지고 있는 板狀 조각으로 구성되어 있으며 X線回折로는 뚜렷하게 구별할 수 있는 回折 peak들을 보여준다. 이 板狀 조각들은 共通적으로 120°의 角을 나타내고 있는데 흔히 hexagonal form에 접근하고 있다. kaolinite와 halloysite

結晶은 (001)面間거리가 10.1Å이고 meta-halloysite의 (001)面間거리는 7.2Å이다. halloysite는 두루말린 管狀의 微細한 結晶으로 길이에 對한 폭의 比는 3~6이다. halloysite에서 脫水로 인한 meta-halloysite로의 전환은 긴 管狀이 부서지는 原因이 된다.

kaolinite는 窯業原料로는 물론 paper coating, plastics 충전제, 도료 등에 利用되며 화학 처리한 kaolinite는 축매에도 使用되고 있으나, halloysite는 위와같은 結晶學의 特性 때문에 窯業原料를 제외한 後者の 것들에는 利用할 수 없다. 그래서 이 用途에 利用되는 고령토는 國內 고령토 가격의 約 7倍 以上の 막대한 外貨를 들 어가며 수입에 依存하고 있는 實情이다.

本 研究은 國內에 부진장 배경되어 있는 高령토를 結晶變換을 일으켜 製紙用 피복재료 等に 利用할 수 있게 함으로서 유용자원의 活用과 수출산업으로까지

발신시키는데 그 목적이 있다.

지금까지 halloysite를 kaolinite로 結晶變換시키는 術 尙와 kaolinite를 合成하는 研究로는 다음과 같은 것이 있다. M. C. Gastuche⁴⁻⁵⁾와 C. Dekimpe⁶⁾는 6 메쉬로 된 aluminium ion이 kaolinite를 形成하는데 필수적인 조건이라 하였으며, Wey와 Siffert⁷⁾는 aluminium ion과 oxalate 複合물을 使用하여 kaolinite를 만들었으며 그 후 여러 學者들이 fulvic acid를 使用하여 kaolinite를 合成하였다. A. Laiglesia 와 E. Galan⁸⁾은 常溫에서 halloysite와 kaolinite의 結晶變換에 關하여 발표하였다.

이와같은 문헌을 토대로하여 本 研究는 國內에서 가장 많은 매장량을 가지고있는 河東지방의 코링토를 수산화 EDTA로서 용액의 농도와 처리시간을 변화시켜가며 結晶變換을 규명코자 하였다.

2. 實驗方法

本 實驗에 使用한 原料는 약간의 quartz를 不純物로 含有하고 있으며 結晶學的으로 meta-halloysite인 濟南 河東지방의 코링토를 使用하였다. 化學組成은 Table 1과 같다. 이것을 수비하여 자기질 pot-mill로 粉碎한후 250mesh 通過분과 325mesh 通過분으로 농도를 달리한 EDTA(Na-salt) 용액과 尿酸용액에 넣어 처리하였다.

Table 1 Chemical compositions of kaolins (Wt. %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	lg. loss	Total
Ha-Dong	45.98	37.11	1.10	1.84	0.57	12.13	98.73
O-Bu	45.84	38.08	0.70	1.80	0.78	13.22	100.42
Dan-Sung	46.10	37.47	0.42	2.10	0.24	11.08	97.41
San-Chung	44.16	39.97	0.71	0.10	0.10	12.12	97.16

이때 용액의 농도는 A. La. Islesia⁶⁾의 方法과 같이 Al과 EDTA 및 수산화의 mole로 계산하여 변화시켰다. 여기서 EDTA 처리한 試料를 A시리즈 (Table. 2)로, 수산화처리된 試料를 B시리즈 (Table. 3)로 하였다. J. Linares와 F. Huertas⁹⁾에 의하면 SiO₂와 Al₂O₃의 mole比값이 1부터 10사이 일때 kaolinite로 전이가 일어날 수 있다고 발표하였다. 本 實驗에 使用하는 河東 kaolin은 수비한후 SiO₂와 Al₂O₃의 mole比값을 求하니 A, B시리즈 모두 1 이상이었다. 이 試料들을 삼각 flask를 使用하여 一定시간동안 25°C로 유지한 恆溫조에 넣어 방치하였으며 試驗기간동안 매일 아침 저녁으로 2번씩 교반시켜 주었다. 교반효과를 보기위하여 A-8을 자동교반기로 계속 교반시켰으며 또 시료 A-14는 auto-

Table 2 Treatment conditions of halloysite with EDTA

No.	Al/EDTA mole ratio	Wt. of halloysite per EDTA 100g (g)	Condition
A-1	1	36.67	250mesh
A-2	1.5	55	250 "
A-3	1.5	55	325 "
A-4	2.25	83.3	250 "
A-5	2.25	83.3	325 "
A-6	2.75	101	250 "
A-7	2.75	101	325 "
A-8	2.75	101	250 " mixer
A-9	3.25	119	250 "
A-10	3.25	119	325 "
A-11	3.75	138	250 "
A-12	3.75	138	325 "
A-13	4.25	157	250 "
A-14	2.75	101	325 " A. C

Table 3 Treatment conditions of halloysite with oxalic acid.

No.	Al/oxalic mole ratio	Wt. of halloysite per oxalic acid 100g.	Condition
B-1	0.2	21.65	250 mesh
B-2	0.3	32.52	325 "
B-3	0.5	54.17	250 "
B-4	0.7	75.82	325 "
B-5	0.9	97.52	250 "
B-6	1.1	119.17	325 "
B-7	1.3	140.82	250 "
B-8	1.5	162.52	325 "
B-9	1.7	184.17	250 "
B-10	1.9	205.82	325 "
B-11	2.1	227.47	250 "

clave를 使用하여 3atm.으로 계속 유지시켜 보았다. 처리시간은 1.5개월, 3개월, 6개월로 구분하였으며 X ray, 전자현미경, infrared spectrometer를 使用하여 結晶變換을 比較檢討하였다.

3. 實驗結果 및 考察結論

3-1. 電子顯微鏡 觀察

電子顯微鏡 試料는 1.5개월, 3개월, 6개월동안 처리된 試料를 증류수로 完全히 洗淨한후 5%의 암모니아가 들어있는 용액에 넣어 교반하여 현탁액으로 한 다음 capillary를 使用하여 formver膜이 입혀진 specimen

grid 위에 試料를 한방울 취하여 건조시킨후 carbon film 을 입혀서 使用하였다. 結晶轉移는 EDTA를 처리하였을 경우, A-7과 A-14가 가장 좋은 結果를 보였으며 수산처리 했을 경우는 B-8이 가장 좋은 結果를 보여 주었다. 그 이외의 것들은 差이를 구별하기 어렵든지 아니면 halloysite 管狀이 파괴된 정도였다. Fig. 1은 처리하지 않은 河東 kaolin(325mesh 通過分)과 가장 良好한 結晶變化를 나타낸 A-14의 1.5개월, 3개월, 6개월 處理分을 比較한 것이다. 1.5개월간 處理한것의 主結晶모양은 管狀인데 處理안한 原料보다는 적은 크기였으며, 그외에 形態를 區別할 수 없는 微細한 物質들이 많이 눈에 띄었다. 3개월이 경과했을 경우에는 微細한 粒子들과 板狀들이 보이기 始作하였으나 아직도 多少의 管狀은 存在하고 있었다. 6개월이 경과한 후는, 管狀은 간혹 눈에 띄었으며 거의 大部分이 板狀내지는 微細한 物質들이었다.

Fig. 2는 1.5개월, 3개월, 6개월간 處理한 A-7의 電子顯微鏡 사진이다. 이는 A-14 보다는 못하지만 1.5개월간 處理한 試料는 管狀의 크기가 작아졌을뿐

그 이외의 變化는 없었으며, 3개월이 경과한 試料는 제법 많은 板狀이 눈에 띄었다. 6개월간 處理한 試料에 있어서는 A-14의 3개월 處理한 것과 비슷한 傾向을 보였다.

수산으로 처리했을 경우 가장 良好한 結果를 보인 B-8은 Fig. 3에 보이듯이 A-7과 비슷했으나 A-7 보다는 더 많은 管狀이 눈에 띄었다.

粒子의 크기에 있어서도 固相反應速度는 그 物質의 表面積에 依存하기 때문에 더 微細한 sample은 더 큰 反應速度를 갖는다는 理論에 관철이 맞는다. 즉, 모두 325mesh 通過分이 良好하였으니까 이는 halloysite를 粉碎한때 active place에서 작은 無晶形 結晶들이 많이 인어져 이들은 結晶化 過程에서 nucleation agent 로서 作用하는 것으로 생각되어졌다.

또한 이 反應은 좀더 高溫 高壓下에서 했을경우 더 빠른 結晶變換이 일어날 수 있다고 본다.

3-2 X線 回折分析

6개월동안 處理된 試料를 이에 含有된 EDTA 및 修酸을 증류수로 여러번 洗滌하여, 110°C 항온조에서,

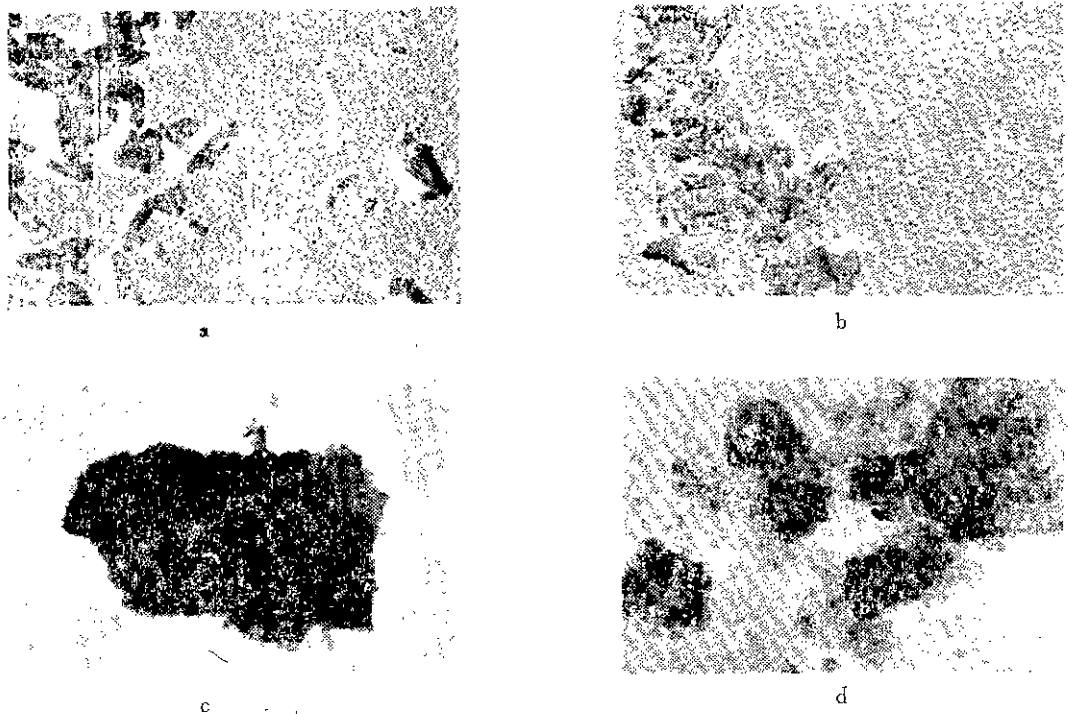


Fig. 1. Electron micrographs of halloysite A-14 ($\times 20,000$)

- a) natural halloysite (43 μ)
- b) treated with EDTA during 1.5months
- c) treated with EDTA during 3 months
- d) treated with EDTA during 6 months.

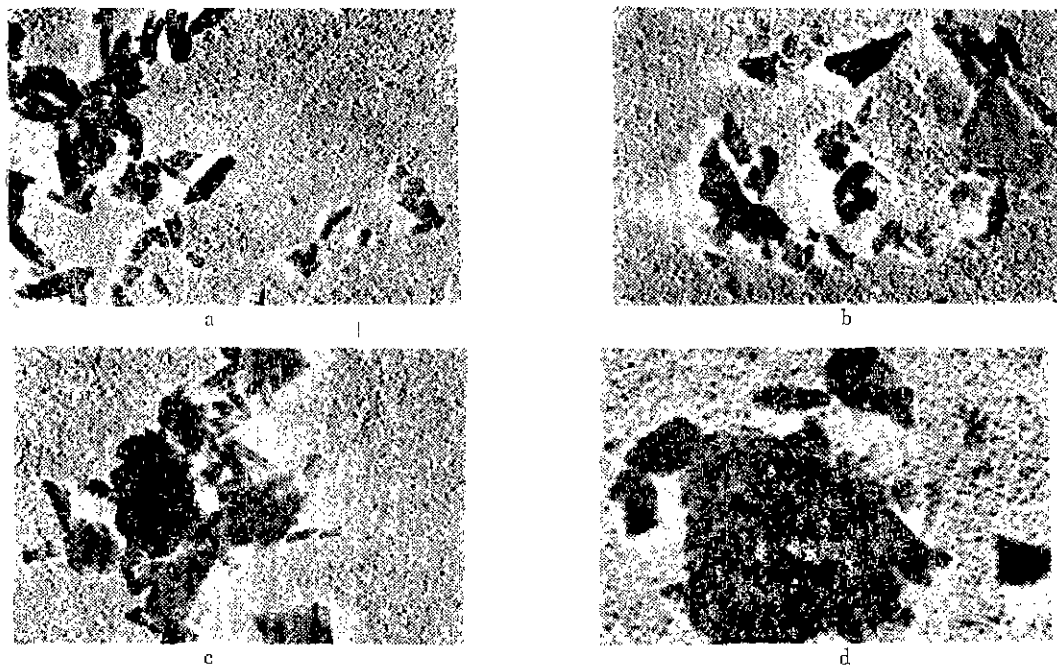


Fig. 2. Electron micrographs of halloysite A-7 ($\times 20,000$)

- a) natural halloysite (43μ)
- b) treated with EDTA during 1.5 months.
- c) treated with EDTA during 3 months
- d) treated with EDTA during 6 months.

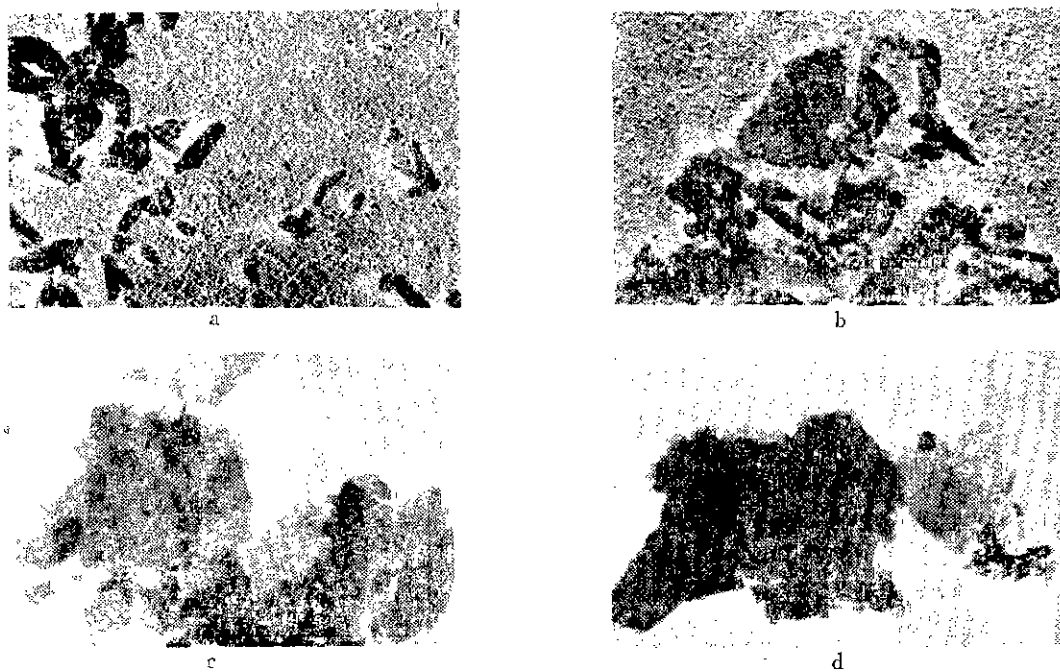


Fig. 3. Electron micrographs of halloysite B-8 ($\times 20,000$)

- a) natural halloysite (43μ)
- b) treated with oxalic acid during 1.5 months
- c) treated with oxalic acid during 3 months
- d) treated with oxalic acid during 6 months

24시간동안 乾燥하고 이 乾燥된 試料을 粉碎하여 100 mesh를 全通시킨후 halloysite의 主 peak와 겹치지 않는 KCl을 標準物質로 20%넣어 잘 混合하여 X線 回折分析用 試料로 하였으며, 一定한 packing density를 얻기 위해 0.5g을 취해 X線 回折分析用 sample holder에 담아 行하였다.

Fig. 4에서 A는 美國 Georgia 産 kaolin으로 b軸에 對하여 잘배열되고 結晶度가 높은 kaolinite를 가리킨다. B역시 Georgia 産 kaolin peak인데 A와 다른點은

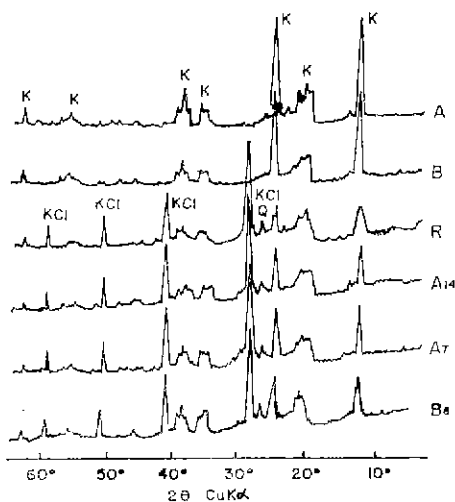


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of halloysites

- A : Georgia kaolin,
well-ordered, well formed platy kaolinite.
- B : Georgia kaolin.
b-axis disordered sequence (disordered kaolinite)
- R : Hadong kaolin.

kaolinite의 板狀들이 b軸에 對하여 무질서하게 배열되었다는 것이다. R은 國內 河東 kaolin의 回折 peak인데 X線回折圖上으로는 kaolinite peak와 별다른 差別이 없기때문에 X線 回折圖를 使用하여 kaolinite와 halloysite 사이를 구별할 수 있는 限界를 어디다 두느냐하는것이 根本問題였다. 그래서 本 實驗에서는 이미 일어난 電子顯微鏡의 結果와 Brindley⁷⁾의 理論을 토대로 하여 A, B, R과 處理한 試料들을 가지고 比較하여 보았다. 그 결과 A-14, A-7, B-8에 있어서는 (001)面 ($2\theta=12.4^\circ$)의 回折 peak가 R보다 예리하게 나타났으며 $34^\circ < 2\theta < 40^\circ$ 범위에서도 R보다 A, B에 더 가까운 모양을 보였는데, 이는 Brindley⁷⁾가 주장한, halloysite는 (001)面 回折 peak가 kaolinite 보다 예리하지

못하고 $34^\circ < 2\theta < 40^\circ$ 범위에서 산만하다는 理論과 비슷하였다. 그러나 이는 어디까지나 電子顯微鏡 사진이 뒷받침 해주기 때문에 이와같은 추측을 할 수 있는것이 단지 X線 回折圖 만으로는 halloysite에서 kaolinite로의 轉移에 관한 뚜렷한 區分이 어렵다는 것을 알았다.

3-3 Infrared Spectrometer 觀察

6개월간 處理된 試料中 電子顯微鏡으로 보았을때 양호한 結晶變換을 일으킨 A-14, A-7, B-8을, 一般的으로 kaolinite가 主 結晶相으로 되어있다고 알려진 日本産 木節粘土및 蛙目粘土와 比較하여 보았다. 試料는 앞에서와 같이 증류수로 完全히 洗滌하여 우선 常溫에서 乾燥시킨 것과 200°C 항온조에서 乾燥시킨 2가지로 區分하였다. 常溫에서 乾燥시킨 試料는 OH ion stretching vibration으로 因하여 $3300\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 領域에서 broad band를 形成하였으며 200°C에서 乾燥된 試料는 흡착수의 탈수로 이 band가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이와같은 差異點을 막기 위하여 모든 試料를 200°C 항온조에 넣어 乾燥시켜 100mg을 취하여 使用하였다. 그 結果 Fig. 5에서와 같이, 處理된 試料인 A-14, A-7, B-8은 木節粘土와 蛙目粘土와 갈게 나왔으나 處理안한 河東 kaolin은 1700cm^{-1} 부근의 band가 전혀 나타나지 않는다는 差異點을 發見하였다.

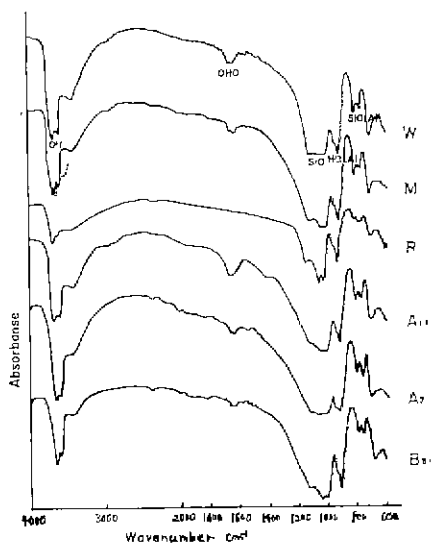


Fig. 5 Infrared spectra of halloysite.

- W : Wamok clay
- M : Mokchul clay
- R : Hadong kaolin.

4. 結 論

國內 河東 kaolin을 수비한 후 粉碎하여 EDTA 및 수산처리에 의해 halloysite를 kaolinite로 結晶變換시키기 위한 最適條件은 다음과 같다.

i) particle size의 影響은, 無晶形 物質들이 많이 存在하여 nucleation agent의 役割을 할 것으로 생각되는 325mesh 通過分이 250mesh 通過分보다 더 좋은 結果를 보였다.

ii) 처리액은 蓴酸보다는 EDTA가 더 効果的이었다. EDTA로 處理했을 경우 농도는 Al/EDTA=2.75(mole ratio) 일경우가 最適이었으며 蓴酸으로 處理했을 경우는 Al/oxalic acid=1.5(mole ratio) 일때가 좋은 結果를 나타냈다.

iii) EDTA로 처리 하였을 경우 常溫 常壓에서는 6개월 程度의 시간을 要했으며 autoclave를 使用하여 3 atm.으로 했을 경우는 3~4개월 程度의 시간을 要하였다. 常溫 常壓에서 蓴酸으로 처리했을 경우는 6개월 以上の 시간을 要하였다.

本 研究는 1976學年度 産學協同 財團學術研究費에 依하여 이루어 졌으며 이에 深甚한 謝意를 表하는 바 이다.

Reference

- 1) M. C. Gastuche and C. Dekimpe, "Synthesis of kaolin clays at normal temperature and pressure conditions." *Bull. Classe. Sci. Acad.* **45**, 1087—1104 (1959)
- 2) M. C. Gastuche, J. J. Fripiat and S. Sokolski, "Phosphorous fixation by amorphous and crystalline iron and aluminium hydroxides." *Pedologie* **13** (1) 155—80 (1963)
- 3) M. C. Gastuche, F. Toussaint, J. J. Fripiat, R. Touilleaux and M. Van. Meersche, "Intermediate stages in the kaolin-metakaolin transformation." *Clay Minerals Bull.* **5**, 227—36 (1963)
- 4) C. Dekimpe and G. W. Brindley, "Attempted low temperature syntheses of kaolin minerals." *Nature* **190**, 254—261 (1961)
- 5) R. Wey and B. Shiffert "Quantitative observation on the conversion of amorphous silica to quartz and cristobalite." *Silicates Inds.* **26**, 419—23 (1961)
- 6) A. La. Iglesia and E. Galan, "Halloysite-kaolinite transformation at room temp." *Clays and clay minerals*, **23**, 109—113(1975)
- 7) G. W. Brindley, Persio de Souza and Helena de Souza Santos, "Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays." *Am. Miner.* **48**, 897—910 (1963)
- 8) J. Linares and F. Huertas, "kaolinite; Synthesis at room temperature." *Science* **171**, 896—897 (1971).