

固體間 不均一反應의 速度論 研究. 高嶺土의 몰라이트化反應

李熙哲[†] · 孫恩山* · 李益春**

인하대학교 공과대학 화학공학과

*전남대학교 공과대학 석유화학공학과

[†]인하대학교 이과대학 화학과

(1982. 3. 11 접수)

Studies on the Solid State Reaction Kinetics. Mullitization of Domestic Kaolin and α -Al₂O₃

Hee Cheol Lee[†], Eun San Sohn* and Ikchoon Lee**

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University,
 Inchun 160, Korea

*Department of Petro Chemical Engineering, College of Engineering, Jun Nam University,
 Kwang-Ju, 500, Korea

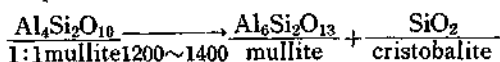
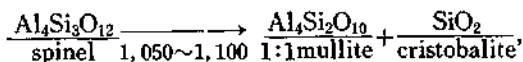
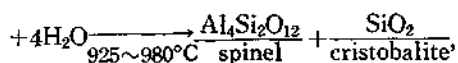
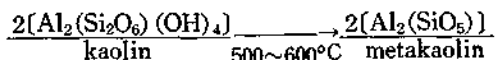
**Department of Chemistry, College of Sciences, Inha University, Inchun 160, Korea
 (Received March, 1982)

要約. 精製한 高嶺土와 α -Al₂O₃을 沈降法에 의해 10 μ 이하의 것만 포집하여 이 두 물질을 3A-2S의 比率로 혼합하여 高溫인 1350~1450°C에서 燒成하여 反應速度를 測定하였다. 速度의 測定結果는 Jander의 式에 잘 맞았으며 Jander式의 修正式들이 만족할만한 결과를 주지 못하였다. 鑛化劑 (mineralizer)를 넣었을 때는 같은 溫度에서 收率이 15% 정도 높았고 活性化 에너지는 鑛化劑를 넣지 않았을 때의 142 kcal/mol 보다 적은 90kcal/mol로 反應이 쉽게 진행됨을 보여 주었다.

ABSTRACT. Purified kaolin and α -Al₂O₃ particules which are less than 10 μ in diameter were collected through sedimentation and mixed in the ratio of 3A-2S and then its reaction rates were measured at temperatures 1350 to 1450°C. The kinetic data were correlated with Jander's equation, but not with modified Jander's equation. With mineralizer added, yield increased about 15% and activation energy decreased from 142kcal/mol to 90kcal/mol.

1. 緒論

몰라이트는 天然에 존재하는 鑛物로서 耐火材의 品質을 좌우하는 物質이다. 이것은 3Al₂O₃·2SiO₂의 조성인것으로 Wilson¹ 및 Moore et al² 등에 의해 실리마나이트族 鑛物로부터 合成되었다. 카오리나이트를 高溫으로 加熱함에 의해 다음과 같이 몰라이트와 크리스토파라이트로 分離된다^{3,4}.



또한 몰라이트化 反應을 촉진하기 위해 鑛化劑로서 金屬의 鹽化物, 弗化物 또는 酸化物등을 사용한 報文^{5,6} 등이 있다. 우리 나라의 高嶺土는 대부분 결정도가 낮고 管狀構造인 하로이사이트로 알려져있다⁴. 이것을 원료로한 연구로서

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials.

Raw material	Composition							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. less
Kaolin	46.00	37.00	0.60	3.50	0.24	0.99	0.87	11.00
α -Al ₂ O ₃	0.01	98.98	tr.	tr.	tr.	0.85	0.15	0.37

는 몰라이트 耐火匣 제조연구⁷, 몰라이트 合成 연구⁸, 몰라이트 合成과 TiO₂의 効果에 대한 연구⁹ 등이 있다.

本 研究에서는 高嶺土와 알루미늄을 몰라이트의 組成으로 섞어서 試片을 만들고 熱處理하여 生成된 몰라이트를 定量하여 速度論的 파라미터를 구하였다. 鑛化劑로서는 TiO₂를 3% 첨가하여 촉진 效果도 아울러 검토하였다.

2. 實驗

試料. 본 연구에서는 국내산 高嶺土와 화학 특급시약(α -Al₂O₃)를 시료로 사용하였다. 화학 분석 결과는 Table 1과 같고 Fig. 1은 X-선 회절 분석 결과이다. 熱重量分析 결과는 Fig. 2와 같다. 순수한 카오린은 13.96%의 결정수를 함유하는데 화학 분석 결과와 열중량 분석 결과에 의하면 700°C에서는 약 3.96%의 결정수를 함유하고 있음이 예상된다. 따라서 본 연구에서는 고령토의 몰라이트화 반응이 진행되지 않으면서 결정수만을 제거할 수 있는 온도로 생각되는 1100°C에서 약 1시간 동안 가열하여 분쇄하고 沈降法에 의해 10 μ m 이하의 입자들만 포집하여 시료로 택하였다. X-선 분석 결과에서는 主鑛物이 할로이사이트임을 알았다. 이 실험에서는 Norelco X-ray diffractometer를 사용하였다. 그리고 열중량분석은 stanton Thermobalance를 사용하였다.

알루미늄은 침강법에 의해 10 μ m 이하의 입자만을 포집하여 반응물로 사용하였다. 포집된 원료를 건조시킨 후 분쇄시 들어갔을지 모르는 불순물을 제거하기 위하여 0.01N 염산으로 24시간 처리 증류수로 여러번 씻은 다음 건조하여 사용하였다.

試片製造 정제된 고령토에 α -Al₂O₃를 첨가

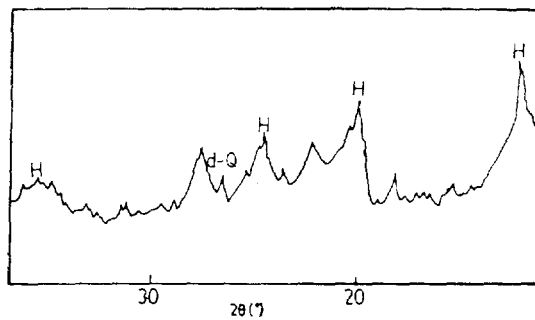


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of kaolin. Ni-filtered Cu-K α radiation 30KV, 10 mA, count range 1,000 cps, scanning speed 20/min, chart speed 10 mm/min. H: Halloysite, α -Q: α -Quartz.

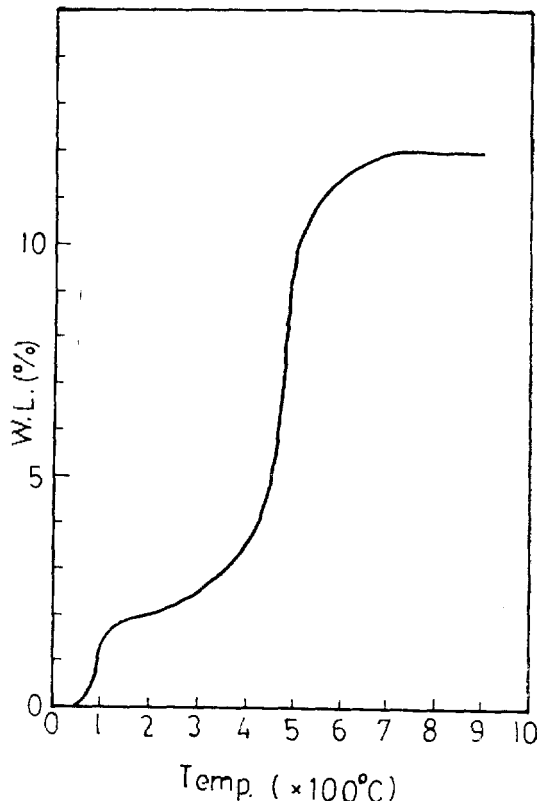


Fig. 2. TGA curve of kaolin.

Table 2. Batches of standard samples for quantitative analysis of mullite by X-ray diffraction method.

Materials	Batch Number								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Standard Mullite	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Internal Standard (CaF ₂)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Diluting Agent (Al(OH) ₃)	80	70	60	50	40	30	20	10	—
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

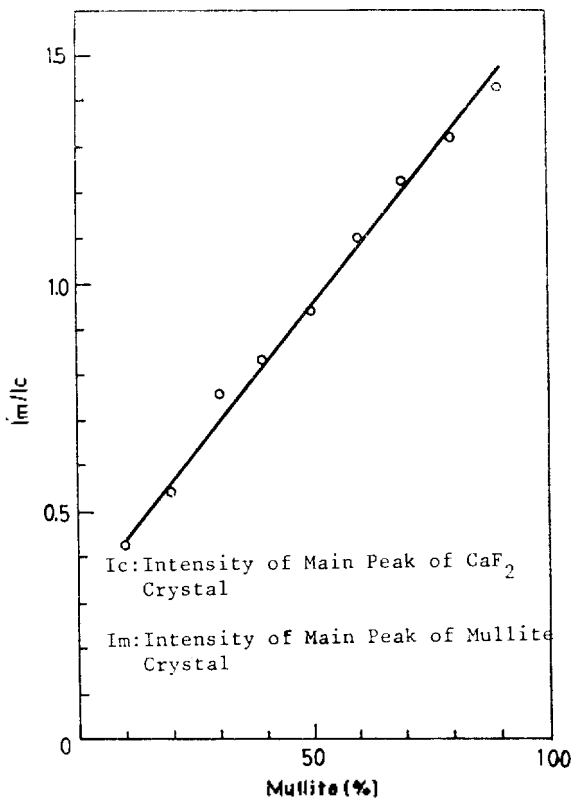


Fig. 3. Calibration curve for the quantitative analysis of mullite by X-ray diffraction intensity pattern.

하여 몰라이트 조성으로한 다음 4,000kg/cm²의 成型壓으로 지름 12mm, 높이 3mm의 원판형 시편을 만들었다.

熱處理. 시편의 열처리는 두 가지 방법으로 하였다. 즉, 하나는 상온으로 부터 1450°C 까지 temperature programmer-controller에 의해 0.5°C/min의 속도로 승온하였으며 또 하나는 각 시편을 상온으로부터 1350, 1375, 1400,

1425, 1450°C 까지 각각 승온시켜 각온도로 유지시켜 적당한 시간 구간으로 시료를 꺼내어 실온에서 시키고 정량하였다.

몰라이트의 定量. X-선 회절에 의해 분석하였다. 補正曲線을 작성하기 위하여 내부 標準物質인 CaF₂ 結晶에 標準몰라이트와 희석제인 無晶形 水酸化 알루미늄을 각각 Table 2와 같은 비로 섞어 X-선 회절분석 결과로부터 두 結晶質의 主피크에 대한 相對強度를 구하여 Fig. 3과 같은 補正曲線을 얻었다. 생성된 몰라이트를 定量하기 위하여 소성시편을 잘 분쇄하고 內部標準物質인 CaF₂ 結晶을 10%w씩 첨가하여 잘 혼합하고 X-선 패턴을 얻은 다음 보정곡선을 사용하여 몰라이트 생성량을 %로 얻었다.

3. 結果 및 考察

連續的 加熱時의 結果. 精製한 고령토에 알루미늄 3A-2S의 조성으로 혼합하여 소성한 결과는 Fig. 4와 같고 鑲化劑인 TiO₂를 3% 첨가하여 소성한 결과는 Fig. 5이다.

위의 두 경우는 다 같이 시편을 1350°C로부터 1450°C 까지 0.5°C/min의 속도로 자동 승온장치로 계속 가열한 결과이다. 두 경우의 몰라이트의 생성은 다 같이 0.47%/°C이었다. 그러므로 생성속도로 생각하면 0.235%/min이다. 한편 광화제인 TiO₂를 3% 넣고 소성하였을 때는 1350°C에서 23%가 생성되었으므로 광화제를 넣으므로 몰라이트화가 보다 낮은온도에서 이루어짐을 알수있다. 그러므로 이 돌을 같은 온도에서 생성량을 비교하면 광화제를 넣으므로 낮은온도에서 생성량이 15%가 높아졌음을 알수 있었다.

等溫燒成時의 結果. 一定온도인 고온에서 爐

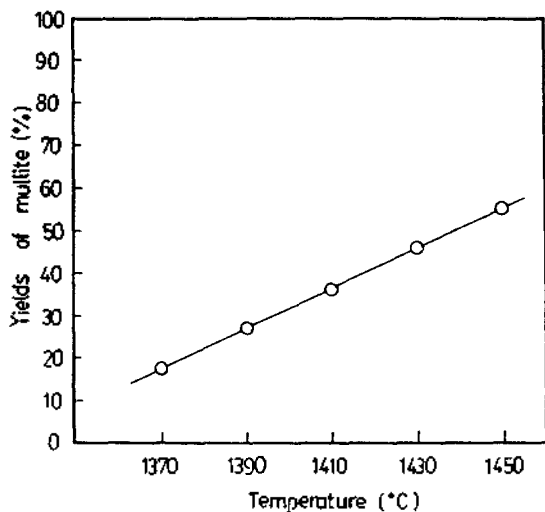


Fig. 4. Formation of mullite from a mixture of kaolin and α - Al_2O_3 as a function of continuous heating temperature.

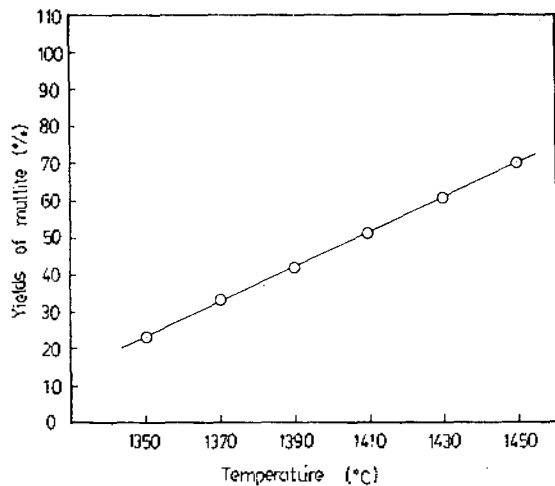


Fig. 5. Effect of mineralizer (TiO_2) added for the formation of mullite from a mixture of kaolin and α - Al_2O_3 as a function of continuous heating temperature.

의 문을 열고 시료를 장입하여 보면 爐의 온도가 50~80°C 씩 떨어지는것은 보통이다. 또한 시료가 爐內에서 表面은 곧 爐의 온도가 되나, 自體의 熱傳導 때문에 內部 온도가 표면온도와 같아질려면 상당한 시간이 경과되어야 할 것이다. 이런 理由에서 이 實驗에서는 시편들을 적

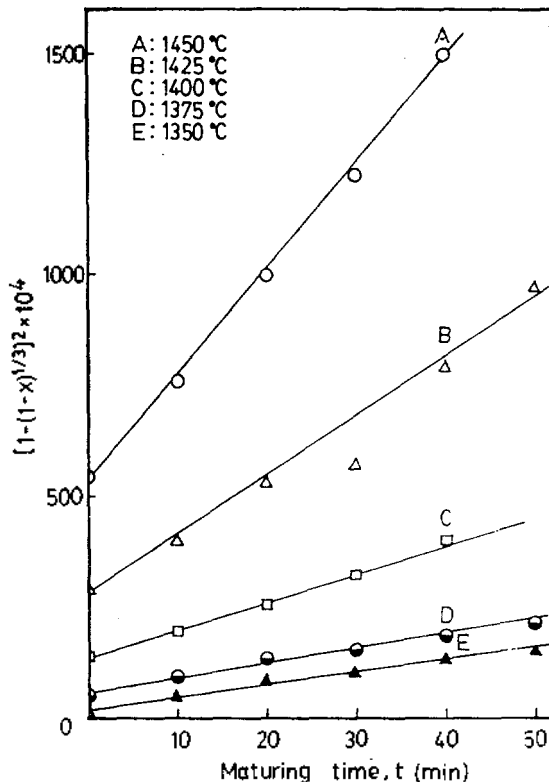


Fig. 6. Isotherms of mullitization of kaolin and α - Al_2O_3 as a function of maturing time plots Janders equation, $[1 - (1-x)^{1/3}]^2 = kt$

당수 장입하고 昇溫시켜 目的溫度에 達한 後 等溫으로 유지시키며 一定 時間의 間격을 두고 시편을 하나씩 꺼내어 식히고 分쇄하여 定量하였다. 고체반응의 속도 해석은 均一相 反應때와는 달라 product layer diffusion control, nuclei growth control, phase boundary reaction control 등을 가정하고 外形의 변화가 있는 모델 또는 변화가 없는 모델 등 여러 가정 하에 여러 연구자들이 만들어 놓은 式들이 있다. 이 반응은 外形不變形이며 내부확산 또는 外部擴散이 律速인 가정을 한 식들에 의해 데이터를 맞추어 보았다. 그 중에서 내부확산이 율속이며 球型인 外形이 변치 않는 모델인 Jander¹⁰의 식에 잘 맞으며 이 식의 修正式인 Kroger-Ziegler 式, Ginstling-Brounsh 式 등에 의해 데이터를 플롯트하여 보았으나 더 좋은 결과를 얻지 못하였다. Fig. 6 은 고령토와 α - Al_2O_3 의 혼합물의 물라이트化반응

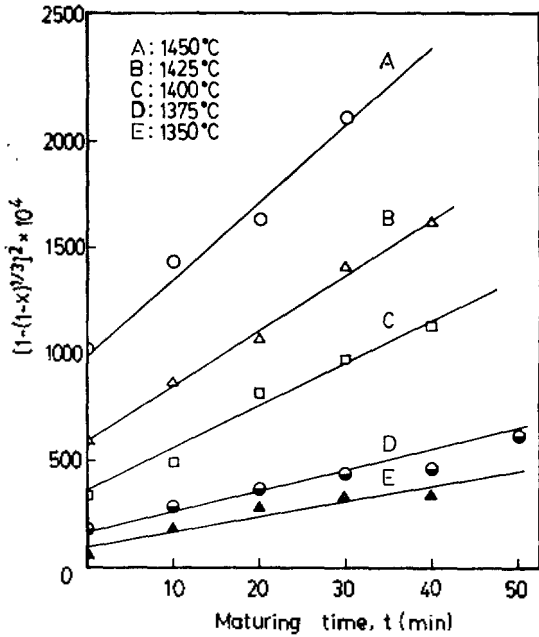


Fig. 7. Isotherms of mullitization of kaolin and α - Al_2O_3 with mineralizer (TiO_2) as a function of maturing time plots from Jander's equation, $(1 - (1-x)^{1/2})^2 = kt$.

Table 3 Rate constants for the mullitizations of kaolin and α - Al_2O_3 mixture and mixture with TiO_2 mineralizer.

Temperature (°C)	Rate constants (min^{-1})	
	Kaolin and α - Al_2O_3	Kaolin, α - Al_2O_3 and TiO_2
1350	2.1×10^{-4}	7×10^{-4}
1375	3.5×10^{-4}	10×10^{-4}
1400	6.5×10^{-4}	
1425	13.0×10^{-4}	26×10^{-4}
1450	23.7×10^{-4}	36×10^{-4}

의 Jander 식에 의한 plot이며 Fig. 7은 鑛化劑 3%을 넣은 시료에 대한 plot이다.

본 실험의 범위 내에서는 내부확산이 율속인 反應이라고 할 수 있고 여기서 계산된 反應速度 常數는 Table 3과 같다.

活性化에너지, Arrhenius plot는 Fig. 8 및 9와 같고 그 기울기로부터 구한 활성화 에너지

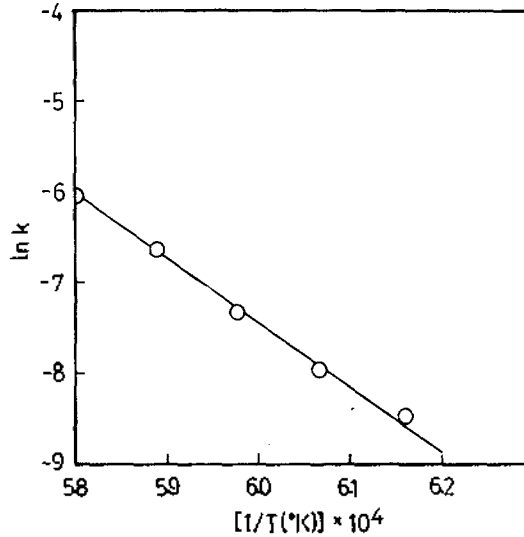


Fig. 8. Arrhenius plot for the mullitization rate of kaolin and α - Al_2O_3 mixture.

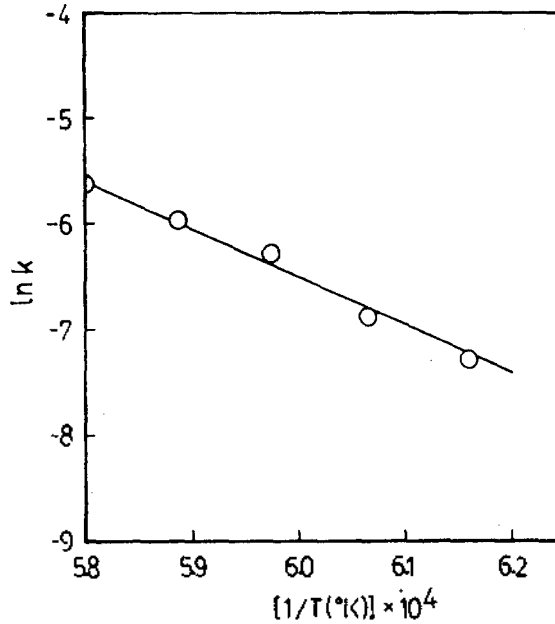


Fig. 9. Arrhenius plots for the mullitization rate of kaolin and α - Al_2O_3 mixture with mineralizer (TiO_2).

는 고령토와 α - Al_2O_3 반응인 경우 $E_a = 142 \text{ kcal/mol}$ 이었으며 광화제를 첨가하였을 경우는 $E_a = 90 \text{ kcal/mol}$ 이었다. 그러므로 광화제가 들어가면 반응이 쉽게됨을 알 수 있고 이 실험범위 안은

도 구간에서는 온도에 따라 활성화에너지가 변
치 않는 단일반응임을 알 수 있다.

本 研究를 支援해준 韓國科學財團에 感謝한다.

引 用 文 獻

1. H. H. Wilson, *Amer. Cer. Soc. Bull.*, **48**, 8, 796 (1969).
2. H. Moore and M. R. Prasad, *J. Soc. Glass Tech.*, **22**, 314 (1955).
3. G. W. Brindley and M. Nakshira, *J. Amer. Cer. Soc.*, **42**, 7, 319 (1959).
4. 이종근, 요업원료학, 대학교재출판사, 24~73 (1978).
5. C. W. Parmelee and A. R. Rodriguez, *Amer. Cer., Soc.* **25**, 1, 1 (1942).
6. 최상욱, 이철규, 요업학회지, **17**, 2, 61 (1980).
7. 지용업, 양지현, 지형진, **6**, 2 (1973).
8. 이종근, 한상목, 조한근, 김철영, 요업학회지, **10**, 2 (1973).
9. 모경화, 경형진, 장성도, 요업학회지, **13**, 132 (1976).
10. W. Jander, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **163**, 1 (1927).