

國產카올린의 吸着性에 關한 研究 (I)

國產카올린의 物性

李 啓 胃 · 鄭 弼 朝*

忠南大學校 藥學大學 · 韓國化學研究所*

(Received April 18, 1985)

Studies on the Adsorptive Properties of Korean Kaolin (I)

Physico-chemical Properties of Korean Kaolin

Gye Ju Rhee, P.J. Chong*

College of Pharmacy, Chung Nam National University, Daejun 300-31 and
Korean Research Institute of Chemical Technology*, Daejun 300-31, Korea

Abstract—Innovated utilization of Korean kaolins as pharmaceuticals is attempted, for which relevant properties including adsorptive behaviours are observed in connection with their mineralogical structures. In practice, physico-chemical properties are assessed by means of IR, XRD and thermal analysis including DTA, TG and DSC. Elemental analysis of the ore specimens under investigation is carried out in conventional manners. It is found that the chemical compositions are varied significantly with sampling sites and primary classifications. The clay ores thus analyzed are mainly composed of halloysite species. Proper beneficiation of the raw clays is necessary so that authentic requirements for medicinal use may be satisfied. White-colored premium grade halloysite could be utilized as therapeutics with relative ease after purification. Evidence indicates that gibbsite-like impurities are intercalated between the 1 : 1 layered moieties. Thermal behaviours may be characterized in such a fashion that loss of free water occurs near 100°C and further heatings result in liberation of bound water near 500°C, with subsequent transformation into amorphous metastable entities. Through thermal activation, enhanced pharmaceutical effects could be envisaged.

窯業 및 化工分野의 중요한 産業素材 중의 하나인 高嶺土는 長石類를 많이 함유한 anorthosite, pegmatite 및 火山岩 등이 물, 이산화탄소 및 有機酸 등에 의하여 침식될 수 있는 地形的 조건에서 風化作用을 받아 형성된 粘土鑛物^{1,2)}이다. 그 주산지는 慶南 河東과 山淸 지역에 밀집되어 있고, 全北 裡里³⁾에서도 산출되고 있으며 국내 총 매장량은 약 칠천여만톤으로 추정⁴⁾된다.

醫藥品으로서의 카올린은 藥典⁵⁾을 비롯하여 USP⁶⁾ JP⁷⁾ 등에 수재된 公定醫藥品으로, 腸內異常 酸酵, 설사⁷⁾ 등에 吸着劑로 내복하고, 食中毒 알칼로이드中毒 및 기타 急性中毒에 解毒劑로 쓰이며, 創傷의 被覆, 細菌吸着의 목적으로 化膿傷, 濕疹 등에 撒布 또는 乾燥劑로 쓰인다.

그 밖에 製藥工業의 賦形劑와 알칼로이드抽出, 화장품 원료 및 衛生陶器, 도자기 및 타일 등에 다량으로 쓰이고 있다.

粘土鑛物の 化學組成은 $(M_1^2O)_x \cdot (M^{II}O)_y \cdot (M_2^{III}O_3)_z \cdot (SiO_2)_m \cdot (H_2O)_n$ ⁸⁾의 일반식으로 나타낼 수 있으며, 結晶學的으로는 phyllosilicate에 속한다. 그 기본단위 組織은 Si—O 正四面體의 二次元配列과 Al(Mg)—O—OH 正八面體의 二次元配列이며, 이들 정사면체와 정팔면체층이 다시 독특한

방법으로 層上의 粘土鑛物을 형성한다고 본다.

현재 우리나라는 高嶺土 原鑛을 염가 수출하고 그 대신 精製品을 고가로 수입하고 있는 바, 아직 國產 高嶺土에 대한 醫藥의研究가 체계적으로 이루어진 바 없고, 특히 藥品物理化學의 側面에서 그 物性이나 吸着性과 構造와의 相關性에 관한 연구가 없기에, 著者들은 國產高嶺土의 吸着性에 관한 物理化學의研究의 일환으로, 原鑛의 化學的組成을 분석하고, IR, X-線回折 및 熱分析法에 의하여 物性を 측정하고, 醫藥品으로 規格化하여 그 活用 可能性을 검토하였다.

實驗 方法

試驗—실험에 사용한 高嶺土는 河東 및 山淸產 粘土를 등급별로 현지에서 수집하여 음건하고, 물에 分散시켜 25%-slurry 상으로 하였다. 여기에 0.05%-sodium silicate를 가하여 peptize시킨 다음, 200메쉬로 篩別하고 적당한 凝集劑를 가하여 高嶺土粒子를 선택적으로 凝結시켰다.

이를 물로 씻은 다음, 산을 가하여 pH 3.5~4.0으로 조절하고, 하룻밤 방치하였다. 粘土層을 분리하여 상법에 따라 씻고 건조하여 분쇄한 다음 57%恒濕器에 일주일 이상 보관하여 항량으로 하였다.

化學的組成—粘土시료 일정량을 백금도가니에 넣고, 탄산나트륨을 가한 다음, 1,000~1,200°C로 알칼리용융시키고서 산으로 침출하여 분석용액⁹⁾으로 하고, 常法에 따라, Perkin Elmer, Model 403 原子吸光分光機를 사용하여, Na, Ca, Si, Al 및 Fe를 檢出 및 定量하였다.

規格試驗—醫藥品으로서의 規格基準을 大韓藥典⁵⁾ “카올린”항의 규격에 준하여 시험하였으며, 시료는 전처리에 의한 정제품을 사용하였다.

粒度分布—試料를 약 15%가 되도록 물에 分散시키고 Norton社 Milling Device(mill jar 1.5l) 분쇄기에 넣고, 일정한 시간 간격으로 분쇄하였다. 이를 건조 분쇄한 다음, 각 분말시료에 대하여, Micromeritics社 Sedigraph 5000D, particle size analyzer를 사용하여 粒度分布를 측정하였다.

赤外線吸收스펙트럼—Perkin Elmer, Model 783型 機種을 사용하여 KBr disc法으로 4000~400 cm⁻¹ 領域을 상법에 따라 측정하였다.

X線粉末回折像—Rikaku, Model 2028型 X線回折機를 다음의 조건으로 사용하였다. Target CuK α (Ni filter) 光源으로 回折角 5~65°범위를 測定하고 ASTM의 XRD data에 의하여 結晶型을 確認하였다.

熱分析—DuPont, Model 1019 thermal analysis system을 사용하여 DSC(atm. N₂ 50ml/min., 10°C/min.)와 TGA(atm. N₂ 50ml/min., 10°C/min.)를 測定하였으며, Shimatzu, Model DT-2B型 示差熱分析機로 DTA(α -Al₂O₃, 10°C/min.)를 각각 測定하였다.

活性化—精製粘土를 105°, 200°, 280° 및 280°C vaccuo(10⁻⁴ torr)에서 5시간, 550°C에서 3시간 熱處理하여 物性を 比較하였다.

實驗 結果 및 考察

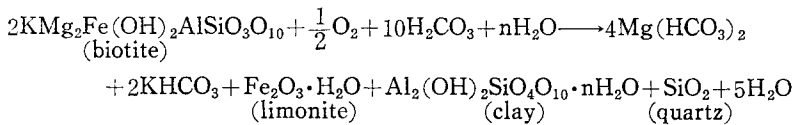
이상의 실험성적 결과를 고찰 분석하면 다음과 같다.

化學組成—Kaolin의 理論的 化學組成은 fully hydrated halloysite인 경우 Al₂O₃·2SiO₂·4H₂O로서 SiO₂ 40.85%, Al₂O₃ 34.66% 및 H₂O 24.47%이고, kaolinite와 dickite 및 nacrite(Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O)는 SiO₂ 46.54%, Al₂O₃ 39.50% 및 H₂O 13.96%이다. 따라서 Table I의 分析値는 理論値와 一致하고 있는 것이 아니어서 組成式과 연관시킬 수는 없고 그 差異는 原鑛중에 함유된 不純物과 分析誤差에 기인할 것으로 해석된다. 특히 鐵分含量이 外國산에 비하여 많으며 백색품

Table I—Chemical composition and physical constants of Korean Kaolin

Sample	Composition	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	Moisture content(%)	Sp.gr.(g/cc)
Hadong white	A	41.9	38.5	0.7	<0.1	<0.1	2.5	2.53
Hadong white	B	48.0	37.0	1.0	<0.1	<0.1	1.7	2.67
Hadong white	C	43.6	35.7	1.2	<0.1	<0.1	2.1	2.66
Hadong pink	A	41.3	39.0	0.7	<0.1	<0.1	1.9	2.67
Hadong pink	B	46.0	37.2	1.6	0.9	0.2	1.9	2.63
Hadong pink	C	45.5	36.7	2.6	0.6	0.3	2.0	2.60
Sanchung white	A	43.6	38.5	0.6	<0.1	<0.1	2.5	2.56
Sanchung white	B	45.9	38.2	1.2	<0.1	<0.1	2.4	2.56
Sanchung white	C	45.3	39.2	1.8	0.6	<0.1	1.6	2.53
Sanchung pink	A	42.9	39.0	1.0	<0.1	<0.1	1.5	2.52
Sanchung pink	B	46.6	37.1	1.5	0.2	0.4	2.4	2.65
Sanchung pink	C	43.6	38.5	2.1	0.7	0.3	1.9	2.71

보다 桃色品이 많이 함유된다. 이는 高嶺土 母岩의 불순물에서 유래된 風化부산물 또는 未風化 잔여물로 간주된다. 따라서 母岩의 鑛物組成과 構造, 降雨量, 地形 등 氣候條件에 의해서 不純物含量¹⁰⁾이 달라지며 粘土鑛物의 生成機轉은 다음과 같이 생각된다.



그 밖에 比重은 鑛物에 따라 2.52~2.71g/cc의 범위이고, 水分含量은 1.5~2.5%의 분포이다.

規格試驗—國產高嶺土에는 白色과 桃色の 두가지가 있으나, 藥典⁵⁾에서 카올린의 性狀을 “백색 또는 백색에 가까운 부스러지기 쉬운 덩어리 또는 가루”라고 규정하고 있어서 高嶺土 중에서 백색품을 약용으로 규정한다고 해석된다. 純度試驗 중 pH가 4.0~7.5로 규정되어 있으나, 原鑛의 精製處理에 의해서 무난히 기준에 적합되었다. 鐵分試驗에 있어서는 桃色品이 白色品 보다 진하였으나 규격에는 적합하였고 乾燥減量은 시료에 따라 특히 低級品과 桃色品에 있어서 차이가 많지만 역시 규격에 적합하였다. 따라서 國產高嶺土중 白色品은 精製處理에 의하여 醫藥品으로 規格化할 수 있으며, 吸着力을 향상시킨다면 직접 醫藥品으로서 活用이 기대된다.

粒度分布—河東產 백색 일급품을 濕式粉碎하여 粒度分布를 時間에 대한 函數로 測定하면 Fig. 1과 같다.

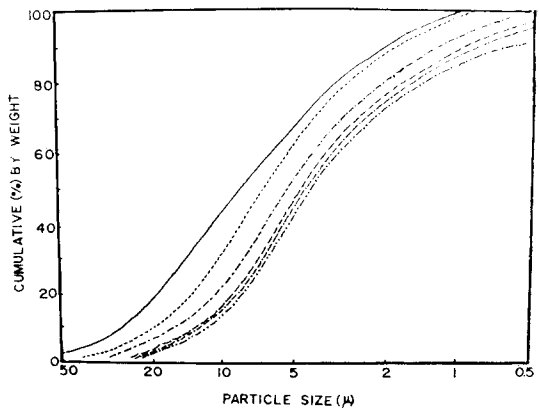


Fig.1—Particle size distribution of halloysite against pulverizing time (semi log plot).
Key: — 0.5hrs, 8hrs, -.-.- 16hrs, - - - - 24hrs, - - - - 36hrs, - - - - 48hrs.

분쇄시간이 증가함에 따라 10 μ 이하의 粒度가 계속 증가하다가 24시간 이후 부터는 粒度分布의 변화가 거의 없어진다. 즉 30분간 분쇄한 시료의 粒度分布는 10 μ 이상이 54%이고 1 μ 이하가 거의 없으나 24시간 분쇄한 시료는 10 μ 이상이 15.5%이고 1 μ 이하가 10%로서 1~10 μ 범위의 粒度分布량이 74%에 이른다. 그러나 48시간 분쇄한 시료는 10 μ 이상이 13%, 1 μ 이하가 12%로서 1~10 μ 分布량이 75%에 불과하여 거의 변화를 볼 수 없다. 따라서 濕式粉碎에 의한 분쇄능에는 限界性을 볼 수 있다.

IR스펙트럼—河東產 백색 일급품의 赤外線吸收스펙트럼은 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 非活性化시료에 있어서는 附着水에 의하여 3,700~3,400cm⁻¹에서 넓은 吸收帶를 나타내고 活性化溫度가 증가함에 따라 附着水の 解離에 의해서 吸收帶가 分離되기 시작한다. 280°C vacuo에서 活性化시킨 시료는 3,720cm⁻¹와 3,650cm⁻¹領域으로 分離됨을 볼 수 있다.

3,720cm⁻¹의 吸收는 會合性 물분자에 의한 無定形 silicate의 OH基의 伸縮振動이며 3,650cm⁻¹의 吸收는 結晶度가 높은 silicate의 OH基에 의한 伸縮振動이라고 해석되어 280°C vacuo에서는 附着水가 거의 모두 離脫되었다고 생각된다. 그 밖에 1,640cm⁻¹부근의 OH基에 의한 變角振動과 1,000cm⁻¹ 및 900cm⁻¹ 부근에서 特定한 silicate구조로 分類할 수 있는 吸收帶도 함께 볼 수 있었다.

X線回折像—河東產 백색 일급품을 조건별로 活性化시키면서 관찰한 X線回折像은 Fig. 3~4와 같다.

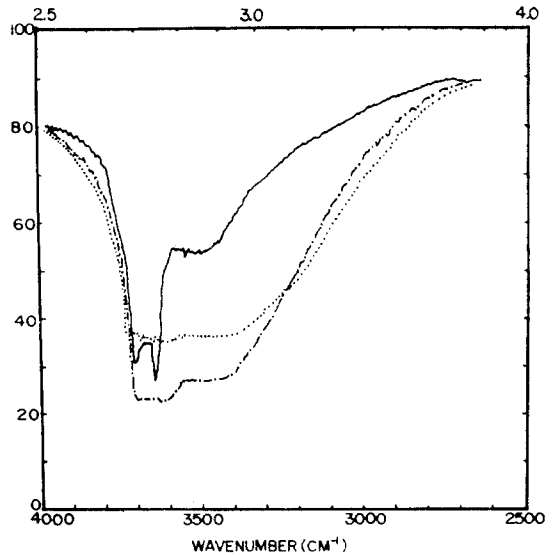


Fig. 2—IR spectra of halloysite activated at various conditions.
105°C, ———280°C vacuo
 - · - · - 200°C

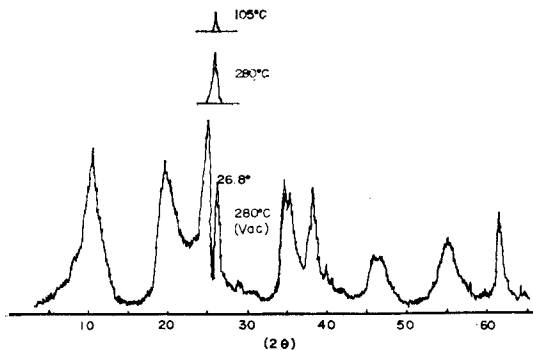


Fig. 3—X-ray powder diffractograms of halloysite activated at various conditions.

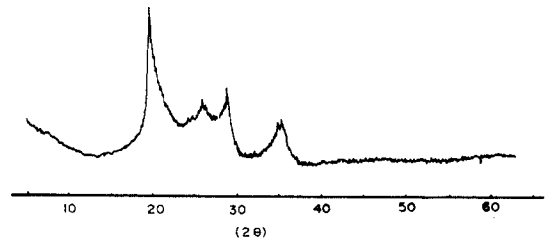


Fig. 4—X-ray powder diffractogram of halloysite calcined at 550°C for 3hrs.

Fig. 3에서 peak의 2θ값을 ASTM XRD file로 부터 확인한 결과, 한국산 高嶺土는 그 主種이 鑛物學上 kaolin 중에서 halloysite임을 알 수 있고, 活性溫度를 높임에 따라 26.8°面이 frame面에 평행한 방향으로 점차 발달함을 관찰할 수 있다. Fig. 4는 煨燒한 시료의 回折像으로 halloysite의 구조가 완전히 파괴되어 活性메타體¹¹⁾로 변환된 것이다. 메타체는 본래 無定形이나 2θ값 26.8°, 28° 및 35°에서 peak를 갖는 것은 混在하는 gibbsite의 轉移임을 確認할 수 있다. 따라서 Fig. 3에서 活性溫度의 上昇과 더불어 발달하는 26.8°面은 halloysite의 peak가 아니고 알루미늄층에 인접한 gibbsite의 轉移點으로 판단된다.

粘土鑛物²⁾의 대표적인 예로서는 kaolinite, pyrophyllite, montmorillonite, mica 및 illite등을 들 수 있으나 鑛業法에는 高嶺土, 粘土, 酸性白土 및 벤토나이트 등을 총괄하여 高嶺土에 포함시키고 있다.

카올린은 化學組成과 X線回折像에 따라 鑛物學上 kaolinite, anauxite, dickite, nacrite 및 halloysite의 5가지로 분류하며 이 가운데 anauxite와 kaolinite는 구조가 비슷하여 동일한 것으로 나누어 4가지¹²⁾로 분류하기도 한다.

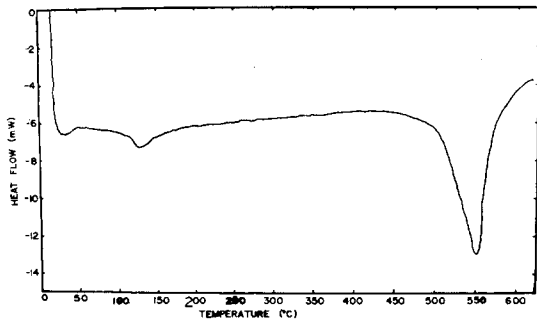


Fig. 5—DSC thermogram of halloysite activated at 105°C

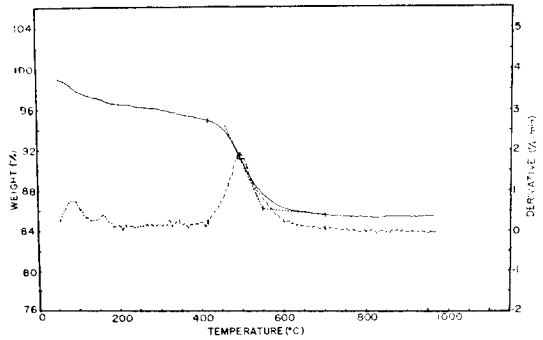


Fig. 6—TGA thermogram of halloysite activated at 105°C
—TGA Derivative

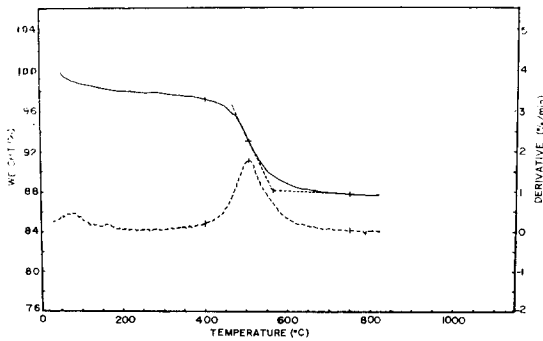


Fig. 7—TGA thermogram of halloysite activated at 280°C, vacuo.
—TGA,Derivative

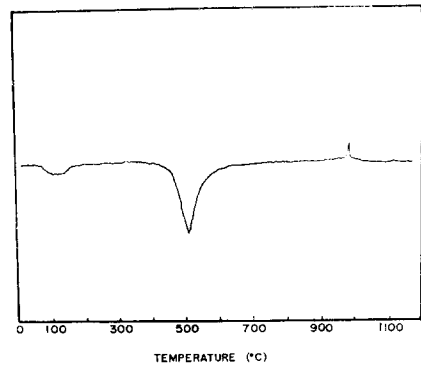


Fig. 8—DTA thermogram of halloysite activated at 280°C vacuo.

文 獻

1. F.D. Snell, L.S. Ettre, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis* (Aluminum), Vol. 10, John Wiley N.Y. p.110 (1970).
2. 韓國의 鑛產物, 大韓鑛業振興公社, p.217 (1979).
3. *ibid.*, Vol. 9, (非金屬編) p.119 (1981).
4. 이용선, “高嶺土의 活用”, 化學과 工業의 進歩, 25, 716 (1983).
5. 藥典分科會, 大韓藥典 第四改正解説, 文星社, p.1017 (1982).
6. The U.S. pharmaceutical convention, USPXXI, p.579 (1985).
7. 日本 公定書協會, 日本藥局方解説書 X, p.D155 (1981).
8. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* (ceramics), Vol. 5, John Wiley N.Y., p.234 (1982).
9. ASTM D511-76, “Standard Test Methods for Calcium ion and Magnesium ion in water,” (1972), ASTM C323-56 “Standard methods for chemical analysis of ceramic white ware clays,” (1972).
10. 이덕원, 전효택, 전용원, “하동·산청지역 고령토 및 수반불순물에 대한 광물학적 연구”, 大韓鑛業學會誌 19, 199 (1982).
11. R. Roy, D.M. Roy, E.E. Francis, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 198 (1955).
12. H.V. Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons N.Y., p.69 (1977).
13. R.N. Shreve, *The Chemical Process Industries*, McGraw-Hill N.Y. p.178 (1956).
14. A.W. Nicol, *Physico-chemical methods of mineral analysis*, Plenum Press, N.Y., p.249 (1975).
15. G.W. Brindley, M. Nakahira, The Kaolinite-Mullite Reaction Series 1, “A survey of outstanding problems,” *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 311 (1959).