

## 국내산 다이아스포아의 열분해에 관한 연구

이헌수 · 손명모\* · 박희찬

부산대학교 무기재료공학과

\*대구공업전문대 요업과

(1986년 10월 21일 접수)

### Study on Thermal Decomposition of Korean Diaspore

Heon-Soo Lee, Myung-Mo Son\* and Hee-Chan Park

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National Univ.

\*Dept. of Ceramics, Dae-Gu Technical Junior College

(Received October 21, 1986)

#### 요 약

국내산 송석, 평일도 및 충무산 diaspore의 열분해는 DTA 및 X-선 회절분석 결과에서 diaspore 및 kaolinite에 의한 두 단계 탈수반응으로 나타났다. 탈수반응의 활성화에너지를 Kissinger 방법을 적용하여 구하였으며, 그에 따른 활성화에너지는 각각 63.608, 37.867 및 55.885 kcal/mol로 나타났다.

#### ABSTRACT

The investigation has been performed to study thermal dehydration of Song-sug, Pyung-il-do and Chung-mu diaspore in Korea. Thermal analysis of Korean diaspore showed two steps of dehydration by diaspore and kaolinite.

The activation energy of dehydration reaction of each diaspore was calculated by Kissinger's method, and the results obtained were 63.608, 37.867 and 54.885 Kcal/mol, respectively.

#### I. 서 론

천연적으로 산출되는 알루미늄 광물은 고급 내화 원료로서, 또한 합알루미나광이란 관점에서 크게 중요성을 가진다. 국내에서 산출되는 수화알루미나광으로는 diaspore가 유일하며, 그 외 합알루미나광으로 명반석, 홍주석등을 찾아 볼 수 있다. diaspore는 암석의 열수변질에 의한 납석계와 동력변질에 의한 철암계로 나누어 지며<sup>1)</sup> 국내에서 산출되는 diaspore는 납석의 수반광물로서 주로 내화물의 원료로 사용되고 있

다. 또한 첨단기술산업의 소재로서 알루미늄의 수요가 급증하고 있는 현 시점에서 볼 때 국내의 합알루미나광은 diaspore, 명반석, 홍주석, 카오린등 저급 알루미늄광만이 존재하고 있는 실정이고 이들 원료의 개질 및 고급화를 위한 기초조사가 필요하다.

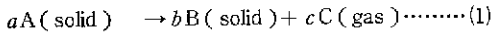
그러나 이들 명반석, 카오린등으로부터 알루미늄 추출 및 응용에 대한 연구보문<sup>2-4)</sup>은 다수 있지만, 이들 원료광물에 대한 X-ray 회절분석, DTA, TGA 등을 이용한 기초조사에 대한 연구는 그다지 많지 않다. 또한 이들 원료에 대한 탈수 과정 및 활성화에너지등을

연구한 보편은 거의 없는 것 같다. 따라서 본 실험에서는 국내에서 산출되는 몇 종류의 diaspore에 대해 탈수반응 해석 및 그에 따른 활성화에너지 등의 기초조사 연구를 하였다.

Borchart 와 Demiels 등<sup>6)</sup>이 열분석 장치를 이용하여 열분해 반응의 활성화에너지를 계산해 낸 이후 최근까지 열분석에 의한 반응속도 연구는 많은 연구자들<sup>7-13)</sup>에 의해 계속되고 있으며, 특히 Kissinger<sup>7)</sup>는 DTA를 이용하여 반응차수와 활성화에너지를 논리적으로 계산하였다. 본 실험에서는 Kissinger<sup>7)</sup>에 의한 방법을 이용하여 승온속도( $\phi$ ) 변화에 따라 나타난 점에서의 온도를 구한 후  $\log \phi$ 와 반응 peak 온도를 역수로 하여 대응시키고 최소사승법으로 계산하여 그 기울기로부터 활성화에너지를 구하였다. 또한 열분해에 따른 상태를 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였다.

II. 반응해석

일반적으로 기상이 생성되는 분해반응은



로 되며, 속도식은 Blazek<sup>12)</sup> 등에 의하여 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dx}{dt} = K(1-X)^n \dots \dots \dots (2)$$

- 여기서,  $dx/dt$  : 반응속도
- $X$  : 반응분율
- $n$  : 반응차수
- $K$  : 반응속도 상수

또한 속도상수  $K$ 는 Arrhenius 식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$K = A \exp(-\Delta E / RT) \dots \dots \dots (3)$$

- 여기서,  $A$  : 빈도계수
- $\Delta E$  : 활성화에너지
- $T$  : 온도( $^{\circ}K$ )
- $R$  : 기체상수

따라서, 반응속도는 다음과 같이 된다.

$$\frac{dx}{dt} = A \exp(-\Delta E / RT) (1-X)^n \dots \dots \dots (4)$$

Murray 와 White<sup>8)</sup>는 DTA로부터 일차반응의 활성화에너지를 구하는데 있어서, 승온속도를 peak점에서의 절대온도의 제곱으로 나눈 값과 peak점에서의 절대온도의 역수와의 사이에는 직선관계가 있음을 제시

했다. 그러나 Kissinger<sup>7)</sup>는 DTA를 이용하여 다음과 같이 반응차수에 제한을 받지 않고 활성화에너지를 구할 수 있는 식을 유도하였다. 온도가 상승함에 따라 반응이 진행되면 반응속도  $dx/dt$ 는 최대값을 보이다 다시 반응이 끝나면 "0"으로 된다. 즉, (4)식을 온도의 향으로 미분하면 최대 피크점에서의 온도인  $T = T_m$ 에서 다음과 같이 된다.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dt} \right) = 0$$

따라서, 다음(5)식이 성립된다.

$$\frac{\Delta E \cdot \phi}{RT_m^2} - A \cdot n \cdot (1-x)^{n-1} \exp(\Delta E / RT) = 0 \dots \dots \dots (5)$$

따라서 (5)식으로부터 (6)식 및 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta E \cdot \phi}{RT_m^2} = A \cdot n \cdot (1-x)^{n-1} \cdot \exp(\Delta E / RT_m) \dots \dots \dots (6)$$

$$\ln \phi / T_m^2 = \ln \{ R \cdot A \cdot n \cdot (1-x)^{n-1} / \Delta E \} - \Delta E / RT_m$$

그러므로 다음 관계가 성립하며,

$$\frac{\partial (\ln \phi / T_m^2)}{\partial (1/T_m)} = - \frac{\Delta E}{R}$$

따라서  $\ln \phi / T_m^2$ 와  $1/T_m$ 를 대응시키고 그 기울기로부터  $\Delta E$ 를 구할 수 있다.

III. 실험

III-1 실험방법

본 실험에서는 국내에서 산출되는 대표적인 3종의 diaspore, 즉 증남송석, 전남정일도 및 경남충무의 diaspore를 시료로 사용하였다.

각 시료를 수비, 정제하여 200 메쉬체에 통과시켜 105 ~ 110 $^{\circ}C$ 에서 함량이 될때까지 건조시켰다.

각 시료의 화학분석치는 Table 1과 같다.

또한 시료의 가열에 따른 생성물 상태의 변화를 살펴보기 위해 DTA, TGA, 및 X-선 회절분석 시험을 행하였다. 그리고 승온속도 변화에 따른 DTA곡선의 최대 peak점에서의 온도 변화로부터 활성화에너지를 구하였다. 본 실험에 사용된 열분석장치로는 일본 Rigaku 社의 열분석기를 사용하였으며 반응의 활성

화에너지를 구하기 위하여 DTA의 승온속도를 5~20°C/min 범위에서 임의로 변화시켰다. X-선 회절 분석은 일본 shimazu 사의 X-선회절장치(CuK $\alpha$  radiation, Ni-filter, scanning speed 1°C/min)를 사용하였다.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials.

Comp Sample	(wt %)					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	1g loss
Song - Sog	29.84	52.82	4.65	0.08	0.02	12.49
Pyong - Il - Do	25.73	55.98	2.98	0.06	0.09	13.93
Chung - Mu	26.26	55.54	2.26	0.53	0.09	12.23

IV. 결과 및 고찰

IV-1 시료의 특성

각 시료에 함유된 광물상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 행하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 각 시료는 diaspore, Kaolinite 및 Pyrophyllite 등의 광물로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이들 각 시료에 대한 구성광물을 정리 요약하여 Table 2에 나타내었다.

Fig. 1에 표시된 광물상 중 pyrophyllite는 diaspore가 납석의 수반광물이기 때문이고 quartz는 높은 SiO<sub>2</sub>의 함량에 기인하는 것으로 생각된다.

IV-2 열분석

시료가 연속 승온 열처리됨에 따라 일어나는 반응을 관찰하기 위하여 시차 열분석 및 열중량 분석을 행하

Table 2. Mineral Compositions of Korean Diaspore .

Sample origin	Major minerals	Minor minerals
Song - Sog	diaspore kaolinite	pyrophyllite quartz
Pyong - Il - Do	diaspore kaolinite pyrophyllite	quartz muscovite
Chung - Mu	diaspore kaolinite	pyrophyllite quartz

고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 시차 열분석 곡선에서 보는 바와 같이 각 시료는 상온에서

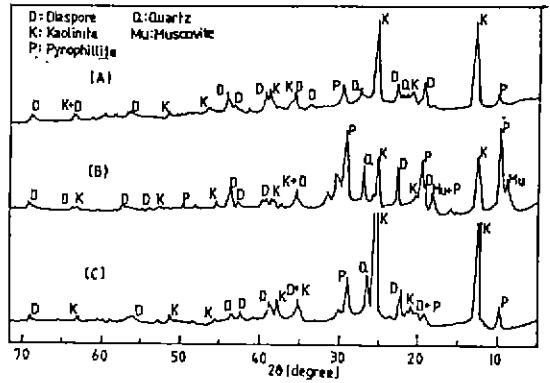


Fig. 1. X - ray diffraction patterns of raw materials.  
A) Song - suk diaspore  
B) Pyongil - Do diaspore  
C) Chung - Mu diaspore

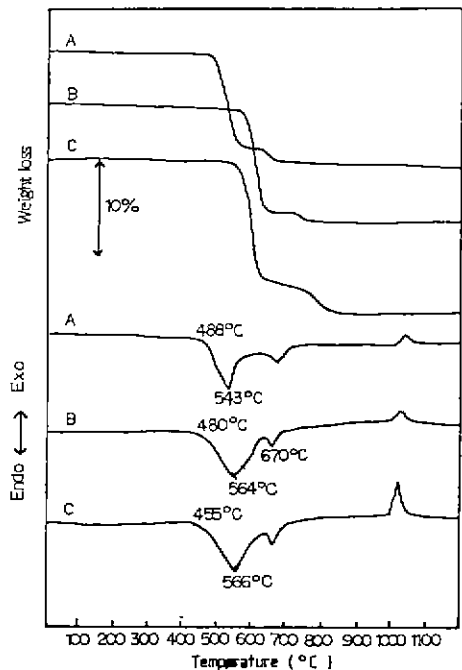


Fig. 2. TG and curves of raw materials (heating rate 20°C/min)  
A) Song - sug diaspor  
B) Pyong - il - Do diaspore  
C) Chung - Mo diaspore

부터 승온 열처리됨에 따라 500 ~ 550 °C 부근의 첫 번째 흡열피이크와 두번째 흡열피이크에 해당하는 650 ~ 700 °C 부근의 shoulder로부터 2 단계로 탈수가 일어남을 알 수 있었다. 이러한 결과 Fig. 2의 열중량분석 곡선에서도 잘 나타나고 있는데 이를 Fig. 1의 X-선 회절분석의 결과와 비교하여 검토해 볼때 1차 흡열피이크는 diaspore에 의해 일어난 탈수반응이고, 2차 흡열피이크는 kaolinite에 의해 일어난 탈수반응으로 생각된다.

각 시료별로 볼 때 충무산 diaspore는 2차 흡열피이크와 950 ~ 1000 °C 부근의 발열피이크가 상당히 큰 것으로 보아 시료중에 kaolinite의 함량이 상당하다는 것을 알 수 있으며 반면에 송석 및 평일도산 diaspore의 경우는 2차 흡열피이크 및 발열피이크가 적은 것으로 보아 충무에서 산출되는 diaspore에 비해 kaolinite의 양이 상당히 적은 것으로 생각되어진다.

이를 확인하기 위하여 열분석 결과로부터 반응이 일어날 것으로 예상되는 각 온도에서 소성한 시료에 대해서 각각 X-선 회절분석을 행하였다.

#### IV-3 X-선 회절분석

Fig. 1의 원 시료에 대한 X-선 회절분석 결과와 Fig. 2의 열분석 결과로부터 1차 흡열피이크 및 2차 흡열피이크의 원인이 diaspore 및 kaolinite의 탈수반응에 의한 것으로 생각하고 이의 확인을 위하여 각 시료에 대해 반응이 일어날 것으로 예상되는 각 온도에서 소성한 시료에 대해서 X-선 회절분석을 행하고 그 결과를 Fig. 3, 4 및 5에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 송석 diaspore는 400 °C로 가열한 시료에 대하여 X-선 회절분석한 결과는 150 °C에서 건조한 시료와 차이가 나지 않았다. 즉, 400 °C까지는 어떠한 반응도 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 점차 가열되어 540 °C로 가열한 시료에 대한 결과를 보면 diaspore의 피이크는 거의 소멸되어 없어지고 corundum의 피이크가 생기기 시작한다. 이는 열분석결과에서 예상된 것과 일치한다. 즉, 540 °C로 가열됨에 따라 시료중에 포함된 diaspore의 결정수가 방출되고 상이 변화하여 corundum이 생성되었음을 알 수 있다.

이는 victor T. Allen<sup>1)</sup>이 보고한 바와 같이 diaspore가 가열됨에 따라 결정수가 방출되고 비정질 상태를 거쳐 모든 온도 영역에서 안정한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 된다는 것과 일치한다. 더욱 가열하여 640 °C로 소성한 시료에 대한 X-선 회절분석 결과를 보면 kaolinite의 피이크는 점차 사라지고 quartz와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 해리하여 감을 알 수 있다. 즉, kaolinite가 가열 승온됨에

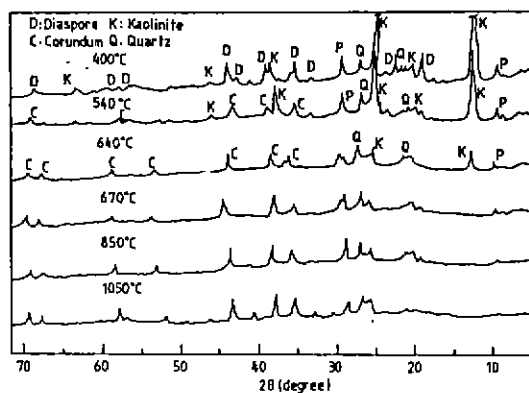


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Song-sug diaspore calcined at various temperatures.

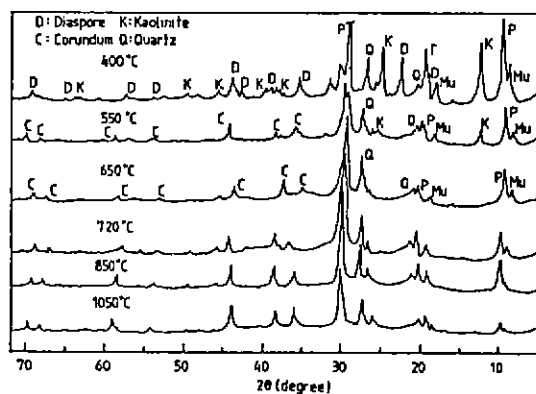


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Pyong-il-Do diaspore calcined at various temperatures.

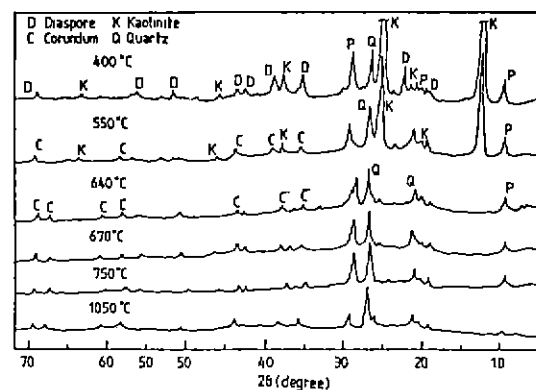


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Chung-Mu diaspore calcined at various temperatures.

따라 결정수를 방출하고 이로 인하여 2차 흡열피크가 나타나며 이는 앞의 열분석결과에서 예상된 바와 일치된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4 및 Fig. 5에서 보는 바와 같이 평일도 및 흥부산 diaspore에 대해서도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

IV-4 활성화 에너지

산지가 다른 3개의 시료에 대한 시차 열분석 및 열중량분석을 행한 결과와 X-선 회절분석한 결과로부터 각 시료의 탈수반응은 diaspore의 결정수 방출로 인한 1차 흡열반응 및 kaolinite의 결정수 방출로 인한 2차의 흡열반응으로 이루어졌음을 알았다. 이 두 단계의 흡열반응중 주된 반응으로 생각되는 diaspore의 탈수반응에 대해서 승온속도를 변화시켜 시차열분석을 행하고 Kissinger 식으로부터  $\log \phi / T_m^2$  과 반응 온도를 역수로 하여 이들을 대응시키고 최소자승법을 이용하여 그 기울기로부터 활성화에너지를 구하였다. 송석 diaspore의 결정수가 방출되는 열분해 과정에 대하여 DTA의 승온속도를 5, 8, 10, 12, 15, 20 °C/min

로 변화시켜 주었을때 탈수반응이 이동되어 가는 것을 Fig. 6에 나타내고 Kissinger 법을 적용하기 위하여 필요한 수치로 환산하여 Table 3에 정리하여 나타내었다.

또 여기서 얻어진 여러 수치를 이용하여

$$\Delta(1000/T_m) \text{ 대 } \log(\phi/T_m^2)$$

Table 3. Results of the Kinetic Analysis of DTA Curve for Song - Sug Diaspore.

Heating rate $\phi$	$T_m$ (°K)	$1000/T_m$	$\ln(\phi/T_m^2)$
5	784	1.2755	-11.7194
8	795	1.2579	-11.2772
10	799	1.2516	-11.0641
12	804	1.2376	-10.8943
15	808	1.2376	-10.6811
20	861	1.2255	-10.4131

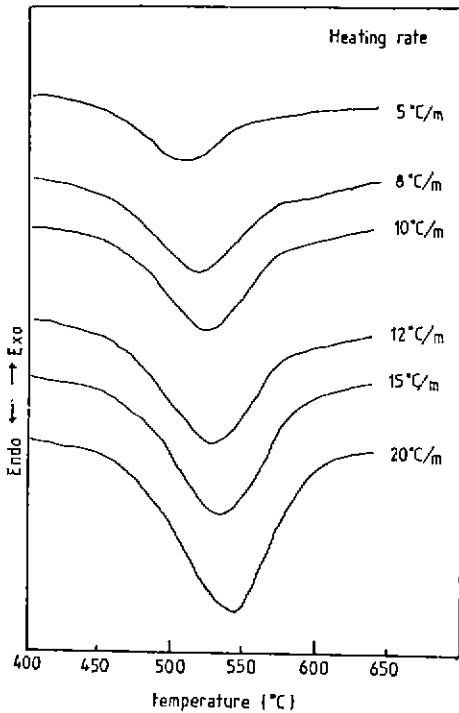


Fig. 6. Variations in dehydration reaction peak temperature according to the heating rate of DTA for Song-sug diaspore.

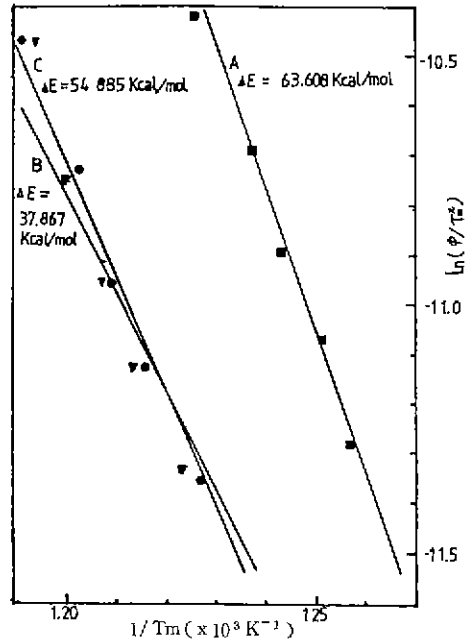


Fig. 7. Plot of  $\log(\phi/T_m^2)$  v. s.  $1/T_m$   
 A) Song - Sug diaspore  
 B) Pyong - Il - Do diaspore  
 C) Chung - Mu diaspore

를 대응시키고 여기서 얻어지는 직선의 기울기로 부터 활성화에너지를 구하면 63.608 kcal/mol 이 된다.

평일도 diaspor, 충무 diaspor에 대해서도 같은 방법으로 수치를 얻고 그 결과로부터 얻은 활성화에너지는 37.867 kcal/mol, 54.885 kcal/mol 이었다.

이상의 각 시료에 대하여 Kissinger 법을 적용하고  $\log(\phi/Tm^2)$ 과  $1/Tm$  를 대응시킨 결과와 얻어진 직선으로부터 활성화에너지를 구한 결과를 종합하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서와 같이 각 시료에 따라 활성화에너지가 차이가 나는 것은 각 시료에 포함되어 있는 불순물에 의한 영향으로 생각되며 특히  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  의 함량에 크게 좌우된다고 생각된다.

이는 M. Adhikri 등<sup>9)</sup>이 발표한 바와 같이 시료 내의 불순물, 특히  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  등이 활성화에너지에 상당한 영향을 미친다는 결과에서도 잘 알 수 있다.

## V. 결 론

국내에서 산출되는 송석, 평일도 및 충무산 diaspor에 대해서 가열변화 및 탈수반응의 활성화에너지에 관한 연구결과는 다음과 같다.

- 1) 송석, 평일도, 충무산 diaspor의 주 광물상은 diaspor, kaolinite, pyrophyllite, quartz 등이었다.
- 2) diaspor의 탈수과정은 2단계로 진행되며 1단계 흡열반응은 diaspor에 의한 탈수반응이고 2단계는 kaolinite에 의한 것임을 알 수 있었다.
- 3) 송석, 평일도, 충무에서 산출되는 diaspor에 대한 탈수반응의 활성화에너지는 각각 63.608, 37.867 및 54.885 kcal/mol로 나타났다.

## REFERENCES

1. Victor T. Allen, "Effect of migration of clay minerals and hydrous aluminum oxides on the complexity of clay," *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, (10), 265 (1945).
2. 변수일, 이수명, 김종희, "국산 명반석과 황산염으로부터 고순도의 미세한 Alumina의 제조 및 특성에 관한 연구", *요업학회지*, **16**(1), 13, (1979).
3. 맹중재, 김철주, 신병식, "高嶺土로부터 알루미늄나抽出에 관한 연구", *요업학회지*, **17**(1), 35, (1980).
4. 신병식, 맹중재, "규산염알루미나 金鑛으로부터 알루미늄나抽出에 관한 연구", *요업학회지*, **18**(3), 182, (1981).
5. 백용혁, 이종근, "카오린으로부터  $Al_2O_3$ 의 용출에 관한 연구", *요업학회지*, **19**(2), 157, (1982).
6. H.J. Borchart and F. Daniels, "The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics I", *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 41, (1957).
7. H.E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, **29**(11), 1702, (1957).
8. Murray P. and White J., "Kinetics of thermal dehydration of clays, II", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54**, 151, (1955).
9. M. Adhikri, T.K. Mukhopadhyay, and M.K. Majumdar, "Energy changes in dehydroxylation of bauxite minerals", *Tran. Ind. Ceram. Soc.*, **41**(2), 37, (1982).
10. W.W. Wendlant, "Thermal analysis", *Anal. Chem.*, **54**, 97R, (1982).
11. William D. Callister, JR., Ivan. B. culter, and Ronald S. Gordon, "Thermal decomposition of brucite; I", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 419, (1966).
12. Antonin Blazek, "Thermal analysis", p.63, van Nostrand reinhold Co., Ltd. (1973).
13. W.D. Keller, and James F. Wescott, "Differential thermal analysis of some missouri fire clays", *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, (4), 100, (1948).