

## 비정질 Alumino-Silicate로부터 수열반응에 의한 Kaolinite질 인공점토의 합성에 관한 연구

김남일\* · 박계혁\* · 정창주

\*주식회사 행남자기 기술연구소

전남대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 7월 21일 접수)

### Synthesis of Kaolinitic Clay Mineral from Amorphous Alumino-Silicate by Hydrothermal Process

Nam-il Kim\*, Kye-Hyuck Park\* and Chang-Ju Jung

\*Research Institute of Haeng Nam China Inc.

Dept. of Inorganic Materials Engineering, College of  
Engineering, Chonnam National University

(Received July 21, 1994)

#### 요 약

수열반응법으로 비정질 alumino-silicate를 이용한 kaolinite질 인공점토를 합성함에 있어서 출발원료를 공업용 colloidal silica와 alumina sol을 이용하여 kaolinite 조성인 원자비 Al/Si=1이 되도록 gel을 제조한 후 600°C에서 8시간 하소시킨 비정질 alumino-silicate를 사용하였다. kaolinite 수열합성의 수율에 영향을 미치는 인자들, 즉 수열반응 온도와 시간, seed첨가의 영향, 출발원료의 입도, pH값, 유기산의 영향 등에 관해서 검토하였다. 합성된 kaolinite는 球狀과 板狀의 두 종류의 형상을 나타내었다. 球狀은 200°C ~ 250°C에서 반응 초기에 형성이 되며, 板狀은 300°C ~ 350°C에서 높은 수율로 합성된다. Seed의 첨가는 20 wt% 이상에서 수율이 높았으며 crystallite size도 증가되었다. 출발원료의 입도의 영향은 2 μm 크기일 때 수율이 높고 생성된 입자크기가 균일하였다. 강산성 영역의 pH 2 이하에서는 수율이 높고 pH값이 9보다 크면 수율이 크게 둔화되었다. 유기산 용액에서는 amine radical(-NH<sub>2</sub>)을 갖는 유기산에서는 kaolinite수율이 낮으며 Chelating power가 강한 유기산 일수록 수율이 컸다.

#### ABSTRACT

This study covers synthetic effect of the various hydrothermal treatments on formation of artificially made kaolinite mineral. The hydrothermal treatment includes the temperature treatment with time duration, addition of seeds, particle size of the starting material used, pH variation and the different types of organic acids. A colloidal silica and alumina sol which are commercially available are used for this study. A colloidal silica and alumina sol are mixed by the atomic ratio of Al/Si=1, based on the theoretical kaolinite composition and calcined at 600°C for 8 hours duration. It was found that the kaolinitic clay mineral was well developed; thereby, the different patterns of crystalline mineral are appeared. Spherical type as a crystal form was distinctively formed at the temperature of 200°C to 250°C with short duration time, while platy type as a crystal was highly yielded at 300~350°C. Moreover, by adding more than 20 wt% of seed as the natural kaolinitic clay to the starting material develops the large size of the crystalline mineral than no added. It appears that spherical form of synthetic kaolinite mineral is widely distributed and developed when 2 μm or less particle size of the starting material is used; also, when they are heat-treated at the temperature of 250°C with 5 hours duration. With respect of the effect of pH variation on formation of the synthetic kaolinite minerals, the crystalline minerals are highly yielded at less than pH 2 and gradually diminished at more than pH 9. Regarding to the effect of different acids on development of the kaolinite mineral, the organic acids with high chelating capacity produces good formation of crystalline minerals; whereas, amine radical(-NH<sub>2</sub>) is not an effective agent to generate the crystalline minerals.

### 1. 서론

천연점토의 이용이 요업산업을 비롯하여 제지, 섬유, 화장품, 의약, 농약 등 다양하여 그 수요가 날로 급격히 증가되어 세계적으로 양질의 점토가 고갈되어 가므로 이를 극복하기 위해서 인공점토의 합성 개발 연구가 Tomura<sup>1)</sup>, Shibasaki<sup>2-4)</sup> 등에 의해서 활발히 진행되어지고 있다. 인공점토는 천연점토와는 달리 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등 불순물이 적은 순수한 이론 조성에 가까운 점토를 합성할 수 있으므로 도자기 산업 뿐 아니라, 무기가소제(無機可塑劑)로써 파인세라믹스에 응용할 수 있으며 honeycomb, mullite, cordierite, electronic ceramics 등은 물론 화장품, 의약품 등 고급 filter로써 활용을 기대할 수 있다. 다른 한편으로는 합성점토의 공업화를 이룩하므로써 고갈되어 가는 양질의 천연점토를 대체할 수 있다

Kaolinite계 점토광물의 합성에 관한 연구는 19세기 후반에 시작하여 1930년대 Ewell<sup>5)</sup> 등에 의해 다른 규산염광물과 함께 연구되었으며 그 후 Morey<sup>6)</sup>, Noll<sup>7,8)</sup> 등의 연구와 1950년대에는 수열합성 장치의 개발로 Roy<sup>9)</sup> 등에 의해 상평형 조건의 개요가 발표된 이후 kaolinite의 생성 mechanism을 탐구하는 연구가 성행하였는데, 이들 연구를 크게 분류하면 상평형 조건의 해석<sup>10,11)</sup>, 저온에서 합성방법의 연구<sup>12-14)</sup>, 천연광물을 이용한 수열합성법의 연구 및 반응속도론<sup>15)</sup>에 관한 것이다.

본 연구에서는 인공점토의 대량합성의 기초적 연구로써 공업용으로 시판되고 있는 alumina sol과 colloidal silica로부터 합성한 비정질 aluminosilicate를 출발원료로 하여 수열반응 온도와 시간 변화, seed첨가의 영향, 출발 원료의 입도 크기 등에 따른 kaolinite수율, pH변화 및 유기산의 영향에 따른 kaolinite 합성조건을 검토하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. 출발원료

사용원료는 silica와 alumina 공급원료로 공업용으로 시판되고 있는 colloidal silica(Ludox-SM, Dupont, 30 wt%, U.S.A.)와 alumina sol(aluminasol-200, Nissan chemical Ltd, 10%, Japan) 용매로는 2회 증류한 증류수를, 촉매로는 NH<sub>4</sub>OH(Dongyang Chemical Ltd. Korea)를 사용하여 Fig. 1과 같은 방법으로 실험을 하였다.

#### 2.2. Gel의 합성

Alumina sol과 colloidal silica의 조성비인 Al/Si원자

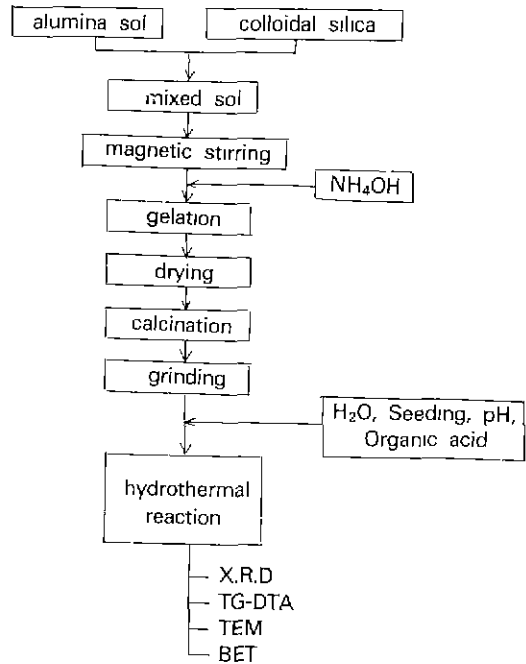


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

비가 1이 되도록 gel을 합성하기 위하여 상온에서 환류 냉각기가 부착된 500 ml용량의 3구 플라스크에서 alumina sol(pH=4.8)과 colloidal silica(pH=10)을 교반하면서 증류수를 첨가하여 pH 7이 되도록 조정하면서 자석교반기로 24시간 교반시킨 후 촉매로 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 pH 9로 하여 gel화 하였다. 이 gel을 80℃ 물중탕에서 4일간 건조시킨 후 20mesh로 분쇄한 후 kantai선 전기로에서 분산제로 함유된 초산(CH<sub>3</sub>COOH)과 촉매로 사용한 NH<sub>4</sub>OH를 제거하기 위하여 600℃에서 8시간 하소한 후 분쇄하여 출발원료로 사용하였다.

#### 2.3. 수열처리

반응기는 일본 名古屋工業技術試験所와 Sanaigagaku사의 공동 일본 실용실안인 고압용 반응용기(시료용기의 용량 50 ml)를 사용하였다. 시료와 물의 혼합비율은 Tsuzuki<sup>16)</sup>, Walter, Helgeson<sup>17)</sup> 및 Tomura<sup>18)</sup> 등이 발표한 고농도에서 kaolinite가 석출하는 경향이 크다는 보고에 따라 시료 : 물의 비를 1 : 4로 하였다. 반응온도와 열처리 시간은 각 실험 조건에 따라서 200℃에서부터 350℃까지, 2일에서 11일까지 각각 처리하였다.

이때 시료용기는 250℃까지는 teflon제를 사용하고, 250℃ 이상에서는 stainless steel제를 사용하였다. 수열

처리된 시료는 증류수로 수세한 후, 시료로 사용하였다.

**2.4. X.R.D 분석**

X-선 회절분석기(Model : DMAX-1000, Rigaku Co. Ltd. Japan)을 사용하여 CuK $\alpha$ -target, Ni-filter 40 mV, 20 mA의 조건으로 회절각 (2 $\theta$ ) 5°~70° 범위에서 합성 시료의 상(相)분석을 하였으며, 결정자(結晶子)의 크기는 Scherrer<sup>19)</sup> 식 (1)에 의해서 계산하였다.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 D = 결정자의 크기(Å),  $\lambda$  = 측정 X선 파장(Å),  $\beta$  = 회절선의 최고강도의 반값폭 넓이,  $\theta$  = 회절각(Bragg's angle), K = constant이다. 또한 kaolinite의 결정면 [020], [1 $\bar{1}$ 0], [11 $\bar{1}$ ]면의 intensity로부터 Hmckley index<sup>21)</sup>를 구하여 kaolinite 결정도를 비교하였다.

**2.5. 열분석**

TG-DTA 분석기(STA-409, Netzsch, Germany)는 표준시료로 열용량이 비슷한 calcined kaolin을 사용하여 10°C/min. DTA는 1 mv, TG는 full scale 50 mg의 조건으로 시료량은 160 mg로 하여 측정하였다. DTA로부터 kaolinite의 dehydration 온도 범위를 확인하고 이때 결정수의 탈수량을 TG로부터 구하여 kaolinite의 이론 결정수량으로 환산하여 kaolinite의 생성율을 계산하였다.

**2.6. TEM 관찰 및 BET 측정**

합성시료의 입자의 형상과 크기는 투과전자현미경(JEM-200CX, JEOL, U.S.A.)으로 관찰하였다.

비표면적 측정은 BET법(Model : ASAP-2000, Micromeritics, U.S.A)를 사용하여 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 처리온도와 시간의 변화**

600°C 에서 8시간 하소(calcination)한 비정질 aluminosilicate를 XRD로 Fig. 3와 같이 비정질 물질임을 확인한 후 분쇄하여 80mesh체를 통과시킨 분말을 출발원료로 하여 200°C 부터 50°C 간격으로 200°C, 250°C, 300°C, 350°C 에서 각각 2일, 5일, 8일, 11일 동안 유지 수열처리하여 시료가 들어있는 용기를 수중에 급냉시켰다. 용기로부터 취한 시료를 증류수로 수세하여 100°C 에서 24시간 건조하였다.

Kaolinite의 생성량은 TG-DTA를 사용하여 kaolinite의

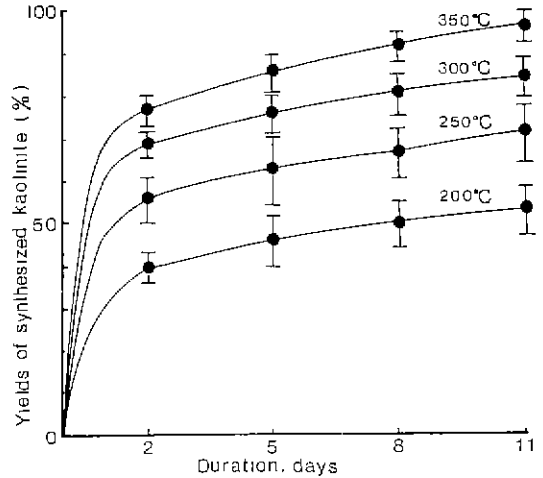


Fig. 2. Relationships between the yields of synthesized kaolinite calculated from TG-curves versus various temperature and duration.

결정수의 탈수가 완전히 종료될 때까지의 열간 증량변화로부터 구하여 Fig.2의 같은 결과를 얻었다. Kaolinite생성량은 온도가 높고 처리시간이 길수록 증가되며, 온도가 낮게 되면 생성량이 적게 된다. 이것은 온도가 낮게 되면 원료의 용해속도가 낮고 석출속도가 늦게 되므로 생성량이 적게 된다고 생각되며 온도가 높고 처리시간이 길수록 원료의 용해속도가 빠르므로 생성량이 증가되는 것으로 생각된다.

Fig.3의 XRD 결과로부터 kaolinite의 [020], [1 $\bar{1}$ 0], [11 $\bar{1}$ ]면의 peak가 처음에서는 broad한 낮은 강도의 회절상을 이루고 있으나 온도상승과 처리시간이 길어지면 각각의 peak는 높은intensity를 나타낸다. 이것은 온도와 처리시간이 높고 길면 결정상이 잘 발달된다는 것을 시사하고 있다. Walter<sup>17)</sup>, De Kimpe<sup>22)</sup> 등의 보고에 의하면 200°C 이하의 온도에서 boehmite와 비정질 silica가 석출되며 350°C 이상의 온도에서는 kaolinite가 다시 용해되어 Al<sup>3+</sup>이온이 6배위에서 4배위로 되어 silica network에 쉽게 들어가 pyrophyllite(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)와 boehmite를 석출시킨다고 보고하고 있고, Roy<sup>9)</sup> 등에 의하면 2층구조인 kaolinite 등의 인정온도는 405°C 이며 이 온도 이상이면 3층구조인 pyrophyllite와 hydralsite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)로 변한다고 보고하였으나, 본 실험에서는 이들 보고와는 달리 kaolinite결정상 이외는 다른 결정상은 확인할 수 없었다. 이런 이유는 출발물질의 구조가 용해속도에 크게 영향을 미치고 또한 용액의 파포화도의 차에 따라서 석출하는 결정상에 크게 영향을

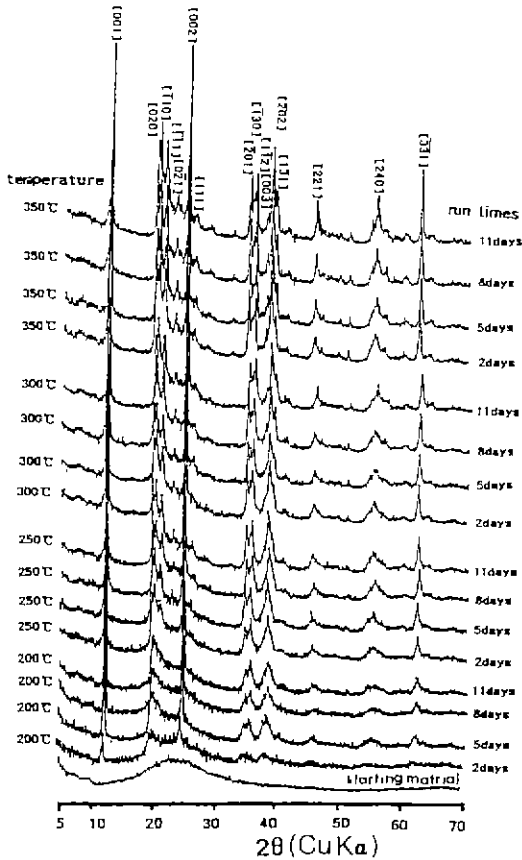


Fig. 3. XRD patterns of synthesized kaolinite treated at various temperature and duration.

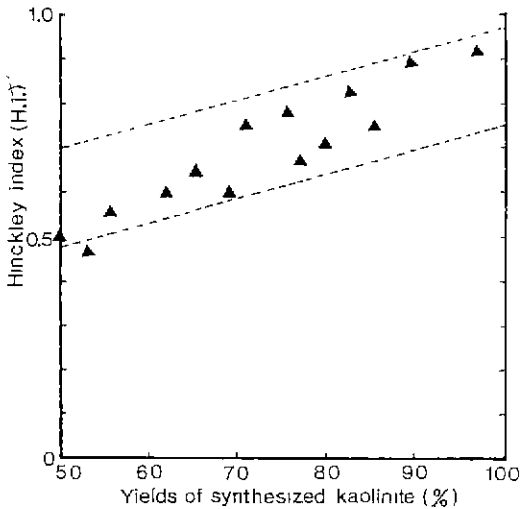


Fig. 4. Relationships between yields of synthesized kaolinite and Hinckley index (H.I.).

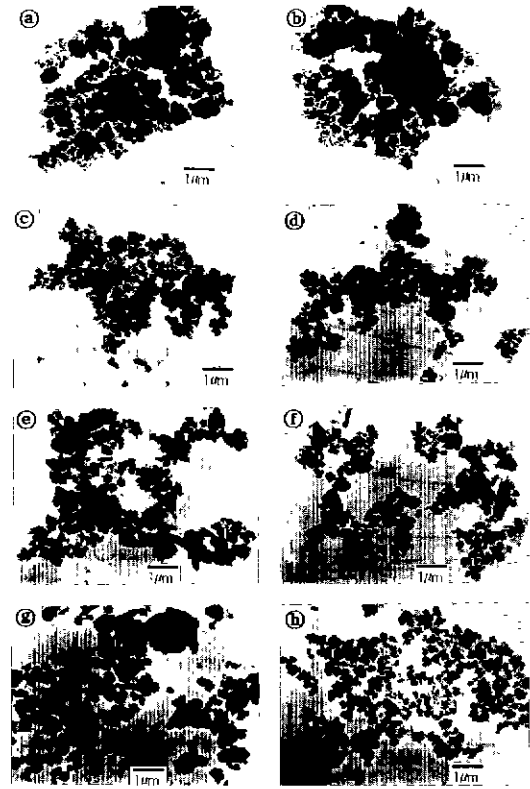


Fig. 5. TEM photographs of synthesized kaolinite after hydrothermal treatment under various temperature and duration: (a) at 200°C for 2 days, (b) at 200°C for 11 days, (c) at 250°C for 2 days, (d) at 250°C for 11 days, (e) at 300°C for 2 days, (f) at 300°C for 11 days, (g) at 350°C for 2 days, (h) at 350°C for 11 days.

미치세되므로 연구자에 따라서 각각 다른 것으로 생각 된다

Fig 4는 결정화도를 검토하기 위하여 XRD로부터 Hinckley index<sup>20)</sup>를 구하여 kaolinite의 생성율과의 관계를 나타내었다. 생성율이 높을수록 Hinckley index 값은 증가하는 경향을 나타낸다. 이것은 kaolinite의 생성율이 증가하면 결정화도도 높아지는 것을 알 수 있다. Fig. 5의 TEM의 관찰로부터 생성율이 낮은 쪽은 결정도가 낮은 구상(球狀)입자를 이루고 온도가 높고 처리시간이 길수록 kaolinite의 결정도가 높은 전형적인 구조인 판상(板狀)의 morphology를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3 球狀입자의 XRD분석 결과 球狀 Halloysite의 [001]면에서의  $d=10 \text{ \AA}$ 의 peak는 확인되지 않았으며, b축도  $8.93 \text{ \AA}$ 으로 kaolinite의 영역인  $8.93 \sim 8.94 \text{ \AA}$  범위

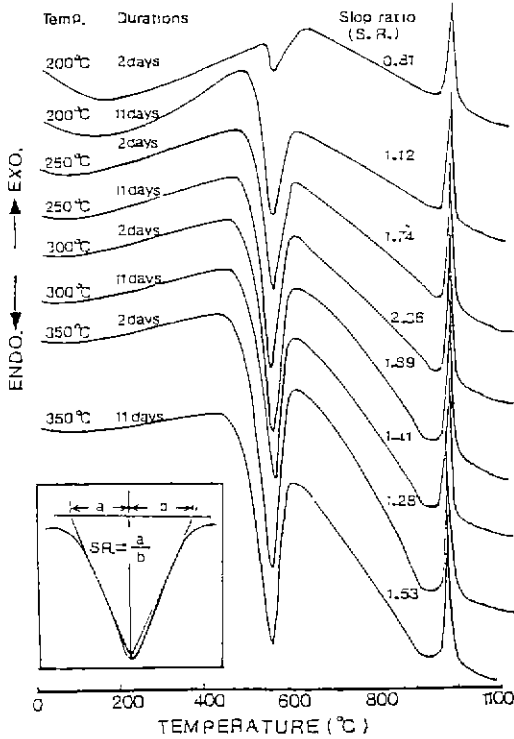


Fig. 6. Differential thermal analysis curves of synthesized kaolinite under various temperature and duration, together with slope ratios estimated from dehydration peak.

내이며 halloysite는 아니었다. 球狀입자가 가장 많이 형성된 200°C와 250°C에서 처리한 시료들을 Fig. 6의 DTA 측정 결과에서 560°C 결정수가 탈수하는 흡열 peak로부터 Bramao<sup>23)</sup> 등이 보고한 방법으로 경사비(slope ratio)를 조사한 결과 경사비는 0.81~2.36이었다. 이것은 kaolinite 영역인 0.78~2.39 범위에 들어갔다. 이 결과는 Tomura<sup>2)</sup> 등이 조사한 결과와 잘 일치하였다. 구상입자는 halloysite나 allophane과 같은 특성은 볼 수 없으므로 kaolinite와 유사한 성질을 갖는 물질로 생각된다. Roy<sup>9)</sup> 등에 의한 상평행도로부터도 이 구상물질의 생성온도인 150°C~200°C는 kaolinite 안정영역에 들어가며 halloysite 안정영역에는 들어가지 않는다고 보고하였다. 이상과 같은 사실로부터 구상물질은 球狀 kaolinite라고 판단된다.

Fig. 5의 미세구조의 관찰로부터 석출된 kaolinite의 광물은 구상(球狀)과 판상(板狀) 2종류로 이루어진 것을 알 수 있다. 구상 kaolinite는 200°C~250°C 범위에서 온도가 낮고 반응초기에 많이 형성되며 200°C 초기에는

출발물질인 비정질 aluminosilicate와 구상 kaolinite가 공존하고 있으며, 처리시간이 길어지면 점점 구상입자는 줄어들며 250°C에서는 판상과 함께 공존하며 비정질 aluminosilicate와 구상 kaolinite는 감소한다. 200°C에서 구상 kaolinite의 입경(粒徑)은 처리시간과 함께 점점 증가되어 200°C에서 2일간 처리하였을 때, 구상 kaolinite의 단위체적당 개수(個數)가 가장 많았으며 처리시간이 11일이 되면 단위 체적당 개수(個數)는 감소하고 입경은 증가되었다.

이것은 200°C 처리온도에서는 핵 형성 속도가 크지만 성장속도가 늦어 입경이 작으며 처리시간이 길어지면 점점 구형입자가 성장되어 입경이 증가하게 되는 것으로 보인다. 이후 처리온도가 증가된 250°C부터는 구형입자는 분해된 상태로 되어 입경은 감소되며 판상(板狀) kaolinite로 변화된다. 이러한 구상 kaolinite에서 판상 kaolinite로 변화하는 것은 구형 kaolinite가 준안정상(metastable phase)이라고 보인다. 300°C에서는 구형 kaolinite는 점점 감소되어 판상의 kaolinite로 변한다. 350°C에서는 비정질 aluminosilicate와 구상 kaolinite는 관찰되지 않고 판상 kaolinite만이 관찰되었다. Hurst<sup>24)</sup> 및 Aramaki<sup>25)</sup> 등이 보고한 바에 의하면 이 온도에서 kaolinite가 다시 분해하여 pyrophyllite와 boehmite 또는 diaspore와 같은 결정상이 생성된다고 하였으나 본 실험에서는 이 결정상은 나타나지 않았다.

kaolinite는 구상과 판상의 두 가지의 morphology로 처리온도와 시간에 따라서 각각 석출한다. 구상 kaolinite는 합성온도가 낮아 광물의 석출속도가 늦으며 준안정상으로 석출하기가 쉽고 판상 kaolinite는 합성 온도가 300°C 이상에서 높은 수율로 생성된다.

### 3.2. Seed의 영향

Seed 첨가에 따른 kaolinite 생성율을 조사하기 위하여 seed로써 영국 Cornwall산 kaolin(English China Clays Ltd.)을 사용하였다. 사용한 seed는 Fig. 7과 같은 입도 분포와 약간에 α-quartz가 잔존하는 X-선 회절상을 나타내었다. 또한 Fig. 8의 TEM 관찰에서 약 0.5~1.0 μm 크기의 얇은 육각판상의 morphology를 나타내었다. Seed 첨가량은 Tomura<sup>26)</sup> 등의 보고와 같이 5, 10, 15, 20, 25 wt%씩 첨가하여 충분히 혼합한 후, 원료 : 물 = 1 : 4의 비율로 stainless steel 반응용기를 사용하여 300°C에서 5일 동안 처리한 후, 증류수로 수세하여 건조 후, TG-DTA로부터 생성량을 측정하여 seed에 함유된 kaolinite 차로부터 반응 후, 생성량을 산출하였으며 또한 XRD 분석으로부터 Scherrer식에 의하여 결정자경을

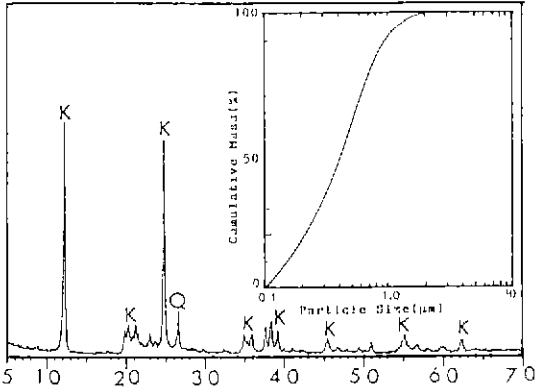


Fig. 7. XRD pattern and particle size distribution of natural kaolinite seed.  
K: Kaolinite, Q:  $\alpha$ -Quartz

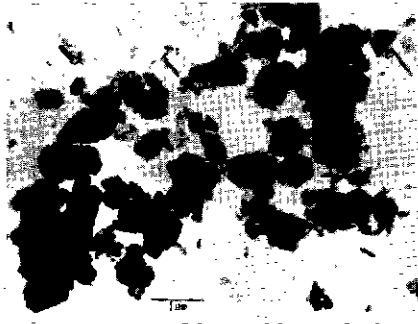


Fig. 8. TEM photograph of natural kaolinite seed.

측정하여 Fig. 9와 같은 결과를 얻었다. Seed량이 15 wt%까지는 생성량이 조금씩 증가하였다. 이 영역에서는 seed로부터 생성된 kaolinite와 amorphous로부터 생성된 kaolinite가 공존하는 것으로 생각되며, 20 wt% 이상부터는 급격히 증가되었다.

이것은 출발원료인 amorphous alumino-silicate가 kaolinite를 생성 성장할 때까지 수열에 의해 용해되어 과포화용액이 된 후 kaolinite는 가장 낮은 energy barrier에서부터 핵 형성이 이루어지기 때문에 seed량이 15 wt% 이하에서는 이 energy barrier가 높게 되어 과포화용액이 될 때까지 핵 형성이 지연이 되는 것으로 생각된다. 그러므로 seed량이 충분한 20 wt% 이상에서는 seed의 표면에서 즉시 핵 형성이 일어나거나 또는 embryo결정이 seed결정 속으로 합치(coalescence)되므로 energy barrier가 낮게 되어 생성량이 증가하게 된다. 결정자의 크기도 seed첨가량에 따라 커지고 있다. 이것은 kaolinite가 epitaxial growth<sup>37)</sup>를 하므로 seed량이 증가

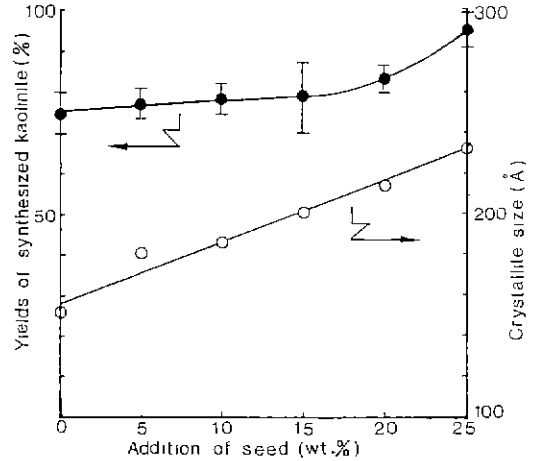


Fig. 9. The effect of addition of natural kaolinitic clay as a seed on the yields and the crystallite size of synthesized kaolinite treated at 300°C for 5 days.

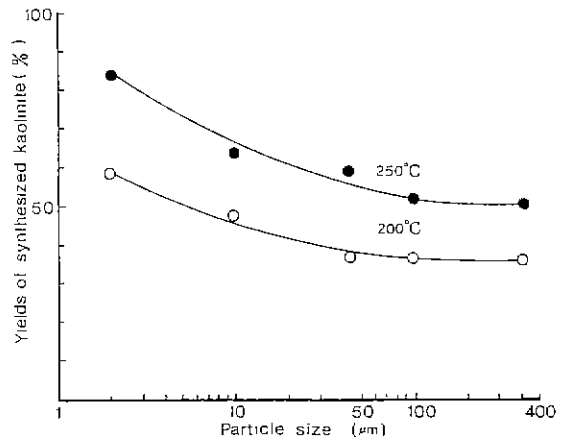


Fig. 10. The effect of various particle size of the starting material on the yields of synthesized kaolinite treated at 200°C and 250°C for 5 days each.

할수록 결정자경이 커지게 되고, kaolinite 생성율도 높아지는 것으로 판단된다. 그러므로 seed가 20 wt% 이상에서는 생성된 kaolinite 전부가 seed의 영향을 받았으며 seed에서부터 결정성장이 이루어져 결정자경이 커지며 seed에 의한 수율효과가 나타나는 영역이다. Seed의 첨가는 25 wt% 이상이여야 수율을 높일 수 있었고 이때 크기는 220 Å 정도이었다.

### 3.3. 출발원료의 입도 영향

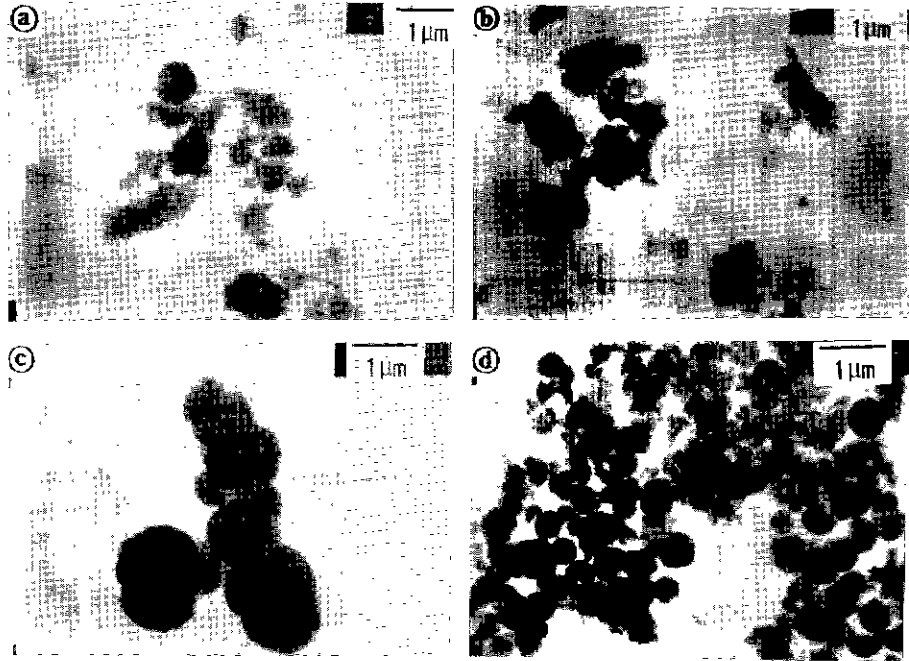


Fig. 11. TEM photographs of synthesized kaolinite treated with various particle size fractions of the starting material at 250°C for 5 days: (a) 300 μm fraction, (b) 100 μm fraction, (c) 40 μm fraction, (d) 2 μm fraction.

출발원료의 입도에 의한 kaolinite의 생성율을 조사하기 위하여 600°C에서 하소한 비정질 alumino-silicate를 각각 평균입도 300 μm, 100 μm, 40 μm, 10 μm, 2 μm로 하였으며 원료:물=1:4 비율로 200°C와 250°C에서 각각 5일 동안 수열처리한 후 Fig. 10와 같은 결과를 얻었다. 출발입도가 작을수록 kaolinite 생성율은 증대되며 2 μm에서 가장 많은 양이 생성되었다. 이것은 Lippmann<sup>28)</sup>의 보고와 같이 미세한 grain은 과포화 용액에서 점토광물을 형성하는데 핵 형성의 indicator로써 역할을 하여, kaolinite의 핵 형성속도가 빠르게되어 생성율이 높은 것으로 생각된다.

Fig. 11는 250°C에서 처리한 시료를 TEM으로 관찰한 결과이다. 출발입도가 100 μm, 300 μm에서는 수열에 의해 체적팽창이 일어나 출발원료의 입경이 붕괴되어 붕괴된 입자의 그 표면으로부터 결정의 석출이 일어나기 시작하는 단계를 보여주고 있다. 평균입경이 40 μm에서는 1 μm 크기의 구상(球狀)입자의 kaolinite가 서로 응집(agglomerate)된 구조를 나타낸다. 이러한 원인은 핵 형성속도가 늦어서 핵의 생성수가 적고 각각의 핵은 크게 성장하여 큰 입자를 만든다. 그러나 출발입도가 2 μm에서는 0.5 μm 크기의 구상(球狀)입자가 응집되지 않고 균일하게 잘 분산되어 있으며 생성량도 많다. 출발원료의

입도의 제어는 kaolinite의 생성량과 생성된 kaolinite의 morphology 및 입경의 크기에 크게 영향을 미친다고 판단된다.

### 3.4. 수소이온 농도(pH)에 영향

반응용액의 pH를 산성 영역에서 HCl(Ishizu seiyaku Co., Japan)을 알칼리 영역에서는 sodium silicate(Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>, ICI. U.K.)를 사용하여 pH 0.5에서부터 pH 12까지 각각 조정하여 반응 용액으로 사용하였으며. 출발입도는 3-1에서와 같이 80 mesh이하를 사용하여 200°C와 250°C에서 각각 5일 동안 수열처리한 후 TG-DTA로부터 생성량을 구하여 Fig. 12와 같은 결과를 얻었다. kaolinite의 합성은 pH 0.5에서 pH 2 범위의 낮은 pH인 산성용액에서 생성량이 가장 많았다. 이것은 De Kimpe<sup>29)</sup> 등의 보고와 같이 비정질 alumino-silicate를 산성조건 아래서 수열처리를 할 때 비정질 alumino-silicic gel를 형성해서 gel 내부에 6배위의 Al원자가 형성되기 때문에 kaolinite생성에 크게 기여하게 된 것으로 생각된다. pH 5 이상에서는 6배위 Al원자보다도 4배위 Al원자가 형성되어 silica의 network구조 속으로 들어 가게되어 kaolinite결정 생성을 억제시킨다. 알칼리 영역에서도 생성율이 낮으며 pH 10에서부터는 생성량이 급격히 저하되었

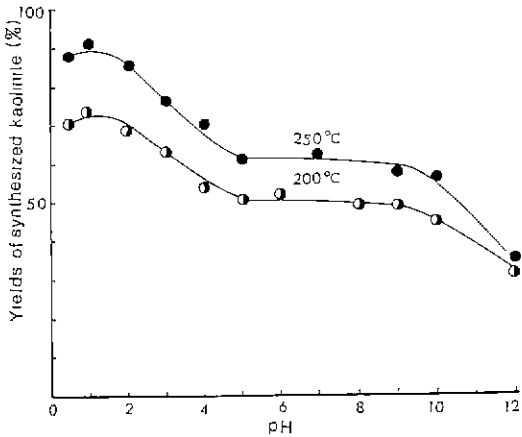


Fig. 12. Relationship between the yields of synthesized of kaolinite and various pH condition after treatment at 200°C and 250°C for 5 days each.

다. 이 이유는 알카리 영역에서는 4배위 Al원자가 매우 안정하므로 kaolinite 형성을 방해한 것으로 생각된다. De. Kimpe<sup>30)</sup>은 kaolinite 합성은 초기 상태에서 6배위 Al원자를 많이 형성시켜야 한다고 보고하였는데 그 이유는 배위수를 변화시키는데 요구되는 거의 entropy를 감소시키므로 자유energy barrier가 작아지기 때문이라고 하였다.

### 3.5. 유기산의 영향

유기산(organic acid)을 첨가하여 kaolinite 생성의 양상과 수열반응 후, 유기산들의 분해에 의한 kaolinite-유기물의 복합화로 인한 표면 개질의 효과를 조사하기 위하여 반응용액을 malic acid[HOOCCH<sub>2</sub>(OH)CH<sub>2</sub>COOH], succinic acid(HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), tartaric acid[CH(OH)COOH]<sub>2</sub>, citric acid[C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O], salicylic acid[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COOH], oxalic acid[H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O], aspartic acid[HOOCCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH], glutamic acid[HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH], glycine acid[H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH] 등의 유기산을 각각 1 mol/l 수용액을 제조하여 원료 : 용액 = 1 : 4의 비율로 혼합하여 teflon 반응용기를 사용하여 250°C에서 5일 동안 수열처리한 후 전기전도도가 10<sup>-2</sup> μs/cm 이하가 될 때까지 증류수로 수세를 반복한 후, 원심분리기에서 탈수하여, 40°C에서부터 100°C까지 건조후 기화하는 수분율 보수율<sup>31)</sup>(water retentivity)로 하고 이를 측정하여 보수율과 각시료의 비표면적과의 관계를 Shibusaki<sup>31)</sup>가 조사한 결과와 비교하였다. 100°C까지 건조시킨 시료는 XRD 분석 및 BET를 측정

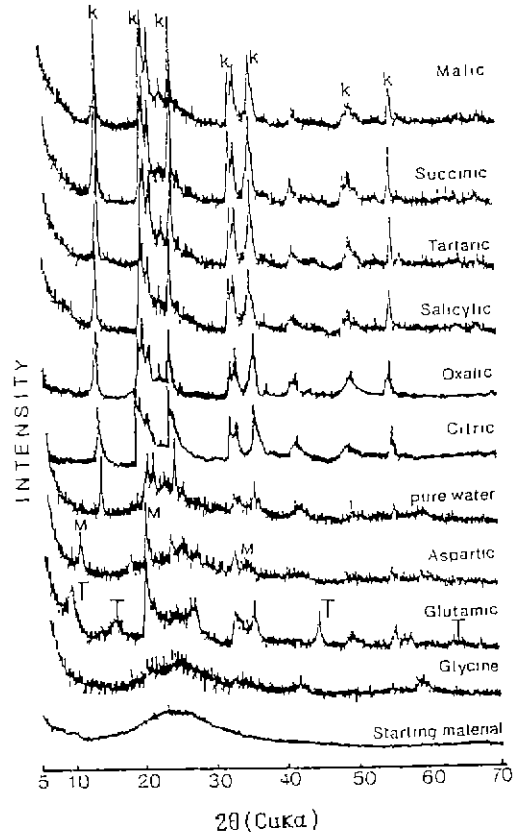


Fig. 13. XRD patterns of synthesized kaolinite treated at 250°C for 5 days in 1 mole organic acid solutions, K: Kaolinite, T: Tobelite, M: Montmorillonite.

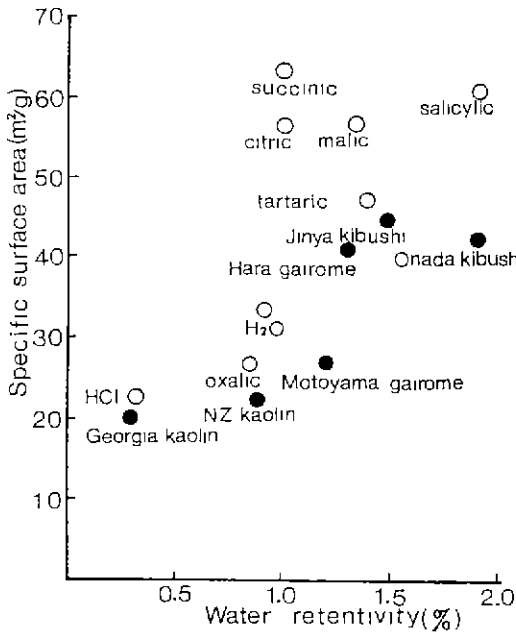
하였다.

Fig. 13 XRD 분석으로부터 malic acid, succinic acid, tartaric acid, salicylic acid, citric acid, oxalic acid 등에서는 kaolinite X-선 회절상이 잘 나타나 있으나 aspartic acid, glutamic acid, glycine acid 등은 kaolinite 회절상이 미미하거나 나타나지 않았다. 그러나 이들 중 aspartic acid에서는 tobelite[NH<sub>4</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]가 주광물로 형성되었으며, glutamic acid에서는 montmorillonite가 형성되었다. 또한 glycine acid는 어떠한 결정상도 나타나지 않고 amorphous상으로 남아 있었다. -NH<sub>2</sub>기를 함유하는 aspartic acid, glutamic acid, glycine acid 등의 유기산에서는 Tsunashima<sup>32)</sup> 보고의 같이 amino acid의 열분해로 인해서 kaolinite 생성을 방해한다고 생각된다. ammo acid는 200°C에서 열분해는 거의 1년 정도의 장기간이 요구되나 250°C 이상에서는 수분내의 빠른시간에



**Table 1.** Kaolinite Formed in the Presence of Complexing Organic Acids After 5 days at 250°C

	Organic acids (1 mole solution)									H <sub>2</sub> O	HCl
	malic	succinic	tartaric	salicylic	oxalic	citric	aspatic	glutamic	glycine		
Crystal phase from XRD	kaolinite	kaolinite	kaolinite	kaolinite	kaolinite	kaolinite	Tobelite	Montmorillonite	amorphous	kaolinite	kaolinite
Yields of kaolinite(%)	89.4	89.3	88.9	77.0	74.6	73.0	—	—	—	53.9	85.0
Crystal size(Å)	137.6	117.0	120.6	130.0	163.8	164.0	—	—	—	165.1	180.5
Water retentivity(%)	1.35	1.0	1.4	1.86	0.86	1.0	0.98	1.07	1.47	0.89	0.32
Surface area(m <sup>2</sup> /g)	56.9	64.0	47.5	61.3	28.2	55.6	54.5	57.7	60.5	34.2	23.1
Ig Loss(%)	14.64	14.30	14.30	13.72	12.80	11.74	12.60	12.00	11.74	9.70	13.52



**Fig. 14.** Relationship between the water retentivity and the specific surface area of synthesized kaolinite treated with organic acids, together with those of natural kaolinitic clays; white circles: present works, black circles: Shibasaki's results.

이루어져 ammonium ion을 형성하기 때문에 kaolinite 형성을 방해한다. 그러므로 이들 유기산 용액에서는 amino acid의 열적 안정에 영향을 주는 반응온도 때문이라고 생각된다. TG-DTA로부터 측정된 kaolinite 생성량은 Table 1의 결과에서와 같이 malic acid > succinic acid > tartaric acid > salicylic acid > oxalic acid > citric acid > H<sub>2</sub>O 순이었고 순수한 물로 합성한 경우 생성량이 가장 적었다 이것은 3-4 실험에서와 같이 pH가 낮은 산에서 6배위 Al원자의 형성이 빠르게 기인한 것으로

생각된다. 또한 Violante<sup>33</sup>, Tan<sup>34</sup>, Linares<sup>35</sup> 등에 의하면 chelating power가 강한 음이온을 갖고 있는 malic acid, tartaric acid, salicylic acid, citric acid 등은 chelating mechanism에 의하여 aluminosilicate로부터 Al-유기착화합물(有機錯化合物)을 만든 후 6배위 Al원자를 갖는 팔면체층(octahedral layer)과 포화된 silica용액내에서 쉽게 반응하여 kaolinite를 형성한다. 결정자정은 순수물로 합성한 입자경보다도 대부분 작았다.

Fig. 14에서는 합성점토들과 Shibasaki<sup>30</sup>가 보고한 천연점토들의 입자표면적(m<sup>2</sup>/g)과 보수율(WR : water retentivity)과의 관계를 비교하였다. HCl, citric acid 및 oxalic acid 등에 의해 처리한 kaolinite는 퇴적성인(堆積成因)인 Georgia-kaolin 및 New Zealand-kaolin과 같은 Group의 kaolin 특성을 보여주고 있다. malic acid, succinic acid, tartaric acid 및 salicylic acid 등은 유기물질이 많이 함유한 풍화퇴적성인(風化堆積成因)의 Jinya-Kibushi, Onada-Kibushi 및 Hara-Gairome보다도 비표면적과 보수율이 큰 값을 나타내고 있다. 이것은 유기산들의 분해반응으로 kaolinite에 유기물의 복합화 또는 kaolinite 표면에 열분해 탄소를 석출시키므로 탄소와 복합화<sup>36</sup>를 이루어 보수율이 큰 것으로 생각한다. 그러므로 유기산들에 의한 수열처리는 kaolinite 생성량을 촉진시키며, kaolinite와 복합화를 이루어 표면의 개질 효과로 가소성이 좋은 풍화퇴적성인의 점토특성을 갖는 점토를 합성할 수 있는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

공업용 alumina sol과 colloidal silica를 사용한 비정질 aluminosilicate로부터 수열반응으로 kaolinite 합성 조건을 조사하기 위하여 조건의 변화에 따른 결과를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 200°C - 250°C 온도에서 반응 초기에 球狀kaolinite가

합성되며, 온도가 높고 반응시간이 길수록 板狀kaolinite가 높은 수율로 합성된다.

2. Seed의 첨가는 energy barrier를 낮게하여 kaolinite생성을 촉진시키고, 결정 입자경을 크게 하며, seed의 첨가는 25 wt% 이상이어야 수율을 높일수 있다.

3. 출발원료의 입도를 미세하게 할수록 핵 형성속도가 빨라서 미세하고, 균일한 크기의 입도를 갖는 kaolinite를 높은 수율로 얻을 수 있다.

4. pH가 0.5~2에서 6배위 Al원자가 안정하므로 kaolinite 생성율이 높다. 그러나 pH가 5보다 높은 영역에서는 kaolinite 생성이 둔화된다.

5. Amine radical(-NH<sub>2</sub>)을 갖는 유기산 용액에서는 kaolinite수율이 낮고 chelating power가 강한 유기산 일수록 kaolinite수율이 높았다. chelating power가 강한 유기산들에 의한 수열처리는 kaolinite생성을 촉진, 그 양을 증가시키며 kaolinite-유기물의 복합화물 이루어 표면의 개질 효과로 보수율(water retentivity)이 크고 가소성이 좋은 인공점토를 합성할 수 있다.

## REFERENCES

- Tomura, S., "Synthesis of kaolinite," 粘土科學, **25**(2), 61-70 (1985).
- 芝崎靖雄 渡村信治, 宮脇律郎, "カオリナイトの合成の基礎研究," ニュ-セラミックス, No. 7, 51-57 (1989).
- 芝崎靖雄, "注目される人工粘土," 化學技術誌 MOL, **9**, 32-38 (1989).
- 芝崎靖雄, "粘土類物の合成と人工粘土," セラミックス, **26**(4), 298-303 (1991).
- Ewell, R.H. and Inasley, H.V., "Hydrothermal Synthesis of Kaolinite, Dickite, Beidellite And andontronite." *J Res Nat Bur. Stand.*, **15**, 173-186 (1935).
- Morey, G.W. and Ingerson, E., "The Pneumatolytic and Hydrothermal Alteration and Synthesis of Silicates," *Econ. Geol.*, **32**, 607 (1937).
- Noll, W., "Anwendung der Elektronenmikroskopie beim studium hydrothermalen silikatreaktionen," *Kolloid Z.* 107-181-190 (1944).
- Noll, W., "Über die Bildungsbedingungen von Kaolin, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim," *Mineral Petrol. Mitt.*, **48**, 210-224 (1936).
- R. Roy and R. Osborn, "The System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O," *American Mineralogist*, **39**(11-12), 853-885 (1954)
- De Kimpe, C., "Hydrothermal Aging of Synthetic Alumino-Silicate Gels," *Clay Mineralogist*, **7**, 203-214 (1967).
- De Vijnck, Y., "Etude Des Phase Cristallines Appartenant au Systeme par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Formees par Traitement Hydrothermal de Gels Obtenus par Coprecipitation d'Al(OH)<sub>3</sub> et de Si(OH)<sub>4</sub>," *Silic Ind.*, **38**(10), 139-211 (1973).
- La Iglesia, A. and Van Oosterwyck-Gastuche, M.C., "Kaolinite Synthesis. IIA Review and Discussion of the Factors Influencing the Rate Process," *Clay and Clays*, **26**(6), 409-417 (1978).
- Garrels, R.M. and Christ, C.L., "Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row, New York, 450pp, 1965. Iglesia, A. and Van Oosterwyck-Gastuche, M.C.; Kaolinite synthesis I. Crystallization conditions for low temperature synthesis with an attempt to calculate the thermodynamical equilibria. Application to laboratory work and field observation," *Clays & Clay Minerals*, **26**, 397-408 (1978).
- Helgeson, H.C., "Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures," *Am. J. Sci.*, **267**, 729-809 (1969).
- Tsuzuki, Y. and Suzuki, K., "Experimental Study of the Alteration Process of Labradorite in Acid Hydrothermal Solutions," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 673-683 (1980).
- Walter, J.V. and Helgeson, H.C., "Calculation of the Thermodynamic Properties of Aqueous Silica and the Solubility of Quartz and Its Polymorphs at High Pressures and Temperatures," *American J. Science*, **277**, 1315-1351 (1977).
- Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. and Kitamura, M., "Spherical Kaolinite: Synthesis and Mineralogical Properties," *Clay and Clays Minerals*, **31**, 413-421 (1983).
- F.W. Jones, "The Measurement of Particle size by X-Ray Method," *Proc phys. Soc.(London)*, **116**, 16-43 (1938).
- Hunkley, D.N., "Variability in Crystallinity Values Among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina," *Clay and Clay Minerals*, **11**, 229-235 (1963).
- A. Plancon, R.F. Giese and R. Synder. "The Hinkley Index for Kaolinites," *Clay Minerals*, **23**, 249-260 (1988).
- De Kimpe, C., "Crystallization of Kaolinite at Low Temperature from Alumino-Silicate Gel," *Clay and Clay Minerals*, **17**, 37-38 (1969)
- Bramao, L., Cady, J.G., Hendricks, S.B. and Swerdlow, M., "Criteria for the Characterisation of Kaolinite, Halloysite, and a Related Mineral in Clays and Soils," *Soil Science*, **73**, 273-287 (1952).
- V. Hurst and A.C. Kunkle, "Dehydroxylation, Rehydroxylation, and Stability of Kaolinite," *Clays and Clay Minerals*, **33**(1), 1-14 (1985)
- Shugeo Aramaki and Rustum Roy., "A New Polymorph

- of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  and Further Studies in the System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ," *The American Mineralogist*, **48**, Nov.-Dec. 1322-1348 (1963).
26. S. Tomura, Y. Shibasaki, R. Miyawaki, H. Mizuta and Y. Yamashita, "Synthesis of Kaolinite with Dickite Seed: A Study by the Experimental Design Method," *Clay Science* **7**, 315-323 (1990).
  27. Kittrick, J.A., Precipitation of Kaolinite at 25°C and 1 atm: *Clays and Clay Minerals*, **18**, 261-268 (1970).
  28. Lippmann, F., "The Thermodynamic Status of Clay Minerals in Proc. 7th. int. Clay Conf., Bologna, Pavia, 1981; H. van Olphen and F. Veniale, eds., Elsevier, Amsterdam, 475-485, 1982.
  29. De Kimpe, C.R., Gastuche, M.C. and Brindely, G.W., *American Minerals*, **49**(1), (1964).
  30. De Kimpe, C.R., "Hydrothermal Aging of Synthetic Alumino-Silicate Gels," *Clay Minerals*, **7**, 203 (1967).
  31. A. Tsunashima, F. Kanamaru, S. Ueda, M. Koizumi and T. Matsushita, "Hydrothermal Synthese of Amino Acid-montmorillonites and Ammonium-micas," *Clay and Clays Minerals*, **23**, 115-118 (1975).
  32. A. Violante and P. Violante, "Influence of pH, Concentration, and Chelating Power of Organic Anions on the Synthesis of Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides," *Clay and Clays Minerals*, **28**(6), 425-434 (1980).
  33. Tan, K.H., "The Catalytic Decomposition of Clay Minerals by Complex Reaction with Humic and Fulvic Acid," *Soil Science*, **120**, 188-194 (1975).
  34. Linares, J., Huertas, F., "Sintesis De Minerales a Temperature Ordinaria. Estudio Preliminar," *Bol. Geol. Min.*, **82**, 77-86 (1971).
  35. Y. Shibasaki, K. Tone and M. Kamori, "Absorbed Cations and Water Film Thickness on the Kaolinitic Clay Surface," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **101**(12), 1395-1399 (1993).
  36. Oya, Asao, "Carbonization of Clay-Organic Complexs and Its Possible Application," *粘土科學*, **26**(3), 157-169 (1986).