

국내산 규조토의 수열반응에 의한 Kaolinite질 인공점토의 합성에 관한 연구

김남일* · 박계혁* · 정창주

*주식회사 행남자기 기술연구소

전남대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 9월 2일 접수)

The Synthesis of Kaolinitic Clay Minerals from Domestic Diatomite 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 September 2, 1994)

요 약

국내산 규조토와 공업용 gibbsite 및 alumina로부터 수열반응에 의한 kaolinite질 인공점토 합성함에 있어 광화제의 영향, 반응시간과 온도, alumina의 입도의 영향, 합성된 kaolinite의 가소성 등을 조사하였다. 광화제는 산성용액인 HCl, HNO₃, H₂SO₄, Oxalic acid를 0.01~2.0 mol/l의 범위에서 검토한 결과, HCl 1 mol/l에서 판상의 kaolinite를 높은 수율로 합성하고 가장 효과적인 탈철율을 나타내었다. HNO₃는 수율은 높으나 탈철율이 낮았다. H₂SO₄는 수율이 낮고 alunite를 생성하였다. Oxalic acid는 구상kaolinite를 생성하고 탈철율이 낮았다. 2 mol/l의 강산성 영역에서는 kaolinite 수율이 감소하고 2 mol/l 이하의 농도에서는 넓은 범위에 걸쳐 kaolinite가 합성되었다. 하소규조토와 gibbsite로부터 1 mol/l HCl하에서 합성한 경우 180~200°C 에서는 boehmite와 kaolinite가 공존하며, 220~240°C 에서 결정이 잘 발달된 판상의 kaolinite를 높은 수율로 얻을 수 있었다. 240°C 에서 위와 같은 수열 조건하에서 하소규조토와 alumina로부터 합성에서는 alumina입경이 2 μm에서 gibbsite로부터 합성한 것보다 큰 입경을 갖는 판상 kaolinite를 합성할 수 있다. 이들은 어느 수열조건에서도 kaolinite와 corundum이 공존하였다. 합성된 kaolinite의 가소성은 생규조토와 gibbsite로 합성한 kaolinite가 하소규조토로부터 합성한 것보다 높은 값을 갖었다. Alumina로부터 합성된 kaolinite는 가소성이 매우 낮았다.

ABSTRACT

The synthesis of kaolinite mineral from domestic diatomite for silica resource, commercial available gibbsite or alumina for alumina resource were made under various hydrothermal treatment, and the sythetic effect of acidic mineralizers, temperature treatment with time duration, particle size of alumina on formation of kaolinite mineral and the plastic properties of synthesized kaolinite were investigated. The various acidic mineralizers which are HCl, HNO₃, H₂SO₄ and Oxalic acid were employed for hydrothermal reaction in the range of 0.01 mol/l to 2 mol/l concentration of each mineralizers. It was found that HCl in the level of 1 mol/l solution produced highly yields of well-crystallized and platy form kaolinite mineral and gave the most effective extraction of iron oxide, compared to that of others, that HNO₃ produced highly yield of kaolinite but lower extraction of iron oxide, that H₂SO₄ produced low yield of kaolinite and formed alunite mineral, and that oxalic acid formed spherical crystalline kaolinite and gave low extraction of iron oxide. Moreover, it showed that kaolinite minerals were well synthesized in a wide range of less than 2 mol/l acids, but were poorly synthesized at more than 2 mol/l acids. However, boehmite and kaolinite were coexistently formed in the temperature range of 180°C and 200°C when the calcined diatomite and gibbsite were involved. The well-ordered kaolinite mineral as a platy form was highly synthesized in the temperature range of 220 and 240°C , when the same marterials

as above were used with treatment of 1 mol/l HCl solution. The results also revealed that the size of crystalline platy form kaolinite, synthesized from alumina and calcined diatomite with treatment in 1 mol/l HCl solution at 240°C, was much larger than that of gibbsite and calcined diatomite shown previously, and that kaolinite and corundum minerals were coexistently formed under any hydrothermal treatment conditions. The plasticity of synthesized kaolinite from under 2 μm alumina and calcined diatomite was very poor, and that of the synthesized kaolinite from raw diatomite and gibbsite gave higher than that of calcined diatomite and gibbsite.

1. 서 론

Kaolinite 합성연구가 Ewell¹⁾ 등에 의해서 시작되면서 출발원료로 gel을 이용한 연구가 많이 진행되었으나 출발원료의 영향에 대한 연구는 지금까지 드물다.

Glastone²⁾ 등이 반응속도론을 발표한 후 이를 기초로 하여 반응속도를 크게하기 위해서 반응온도를 상승시키거나, 활성화energy 장벽을 낮게 하는 방법 등을 활용하게 되었다. 이들 중 반응온도를 상승하는데는 고온고압으로 반응용기의 제작의 어려움 때문에 후자의 방법이 시도되었다. De Kimpe^{3,4)}는 최초로 출발원료의 영향에 관한 연구에서 천연원료의 적합한 선택과 예비처리를 하여 출발원료로부터 Al원자가 6배위를 형성하도록 함으로써 gel을 사용한 원료보다 낮은 온도에서 쉽게 합성할 수가 있음을 보고하였다.

De Kimpe와 Fripiat 등⁵⁾은 Al 이 4배위의 구조를 갖는 zeolites를 예비처리하여 6배위 Al구조로 만들어 175°C에서 kaolinite를 합성하였다. Poncelet와 Brindly⁶⁾ 등은 montmorillonite, vermiculite, hectorite 등에 Al-OH를 총간에 삽입하거나, Al-OH총을 갖는 구조로 처리하여 175~240°C 범위에서 kaolinite를 합성하였으며, Denefeld⁷⁾는 gibbsite를 비정질화하기 위하여 milling하는 방법으로 처리하여 입도별로 비정질 silica와 반응시켜 kaolinite를 합성하였다. 이와같이 천연원료를 사용한 연구는 계속되어 천연의 비정질 원료인 화산회 glass, allophane 등을 이용한 연구와 천연광물인 장석, 휘석, 운모 등을 사용한 연구가 진행되었다. Tsuzuki⁸⁾ 등은 장석으로부터 kaolinite를 합성하는 실험에서 용해-재결정의 과정 이외에 고상상태대로 출발원료과 관련해서 kaolinite가 생성된다고 보고하였다.

이와같이 천연원료를 이용한 kaolinite합성은 천연에서 kaolinite 생성조건을 규명하고자 하는데 있었다. 그러나 kaolinite의 보다 낮은 온도에서 대량 합성에 대한 연구와 특히 합성조건과 생성된 kaolinite의 특성에 대해서는 충분한 검토가 되어 있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 국내에 대량으로 부존되어 있는 규조토를 silica원으로 하고, alumina원으로는 공업

용 gibbsite[Al(OH)₃]와 alumina 등을 출발원료로 사용하여 저온에서 kaolinite를 합성하고자 하였으며, 적정 광화제 선택에 의한 kaolinite 합성조건을 검토하고, 합성된 kaolinite의 물성 및 고순도의 kaolinite의 합성조건을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

Silica성분의 공급원으로 국내에 풍부한 자원을 갖고 있는 경북 영일단의 감포산 규조토를 alumina ball mill에서 8시간 동안 습식 분쇄후 325 mesh를 전통시켜 100°C에서 건조하여 사용하였다. 이 규조토의 일부는 600°C에서 5시간 하소하여 상기와 같은 방법으로 분쇄, 건조하여 전처리하였다. 이들의 화학분석치와 X-선 회절분석 결과는 Table 1, Fig. 1과 같다. 규조토는 불순물로 소량의 α-quartz와 철분을 함유한 비정질상이며 600°C에서 하소 후에도 결정상은 변화가 없었다.

alumina성분의 공급원으로는 공업용 Al(OH)₃(Sumitomo, C-31, Japan), Al₂O₃(Sumitomo, A-21, Japan)을 사용하였다. 이들의 화학분석치와 X-선 회절분석 결과는 Table 1 및 Fig. 1과 같다. Al(OH)₃는 gibbsite상으로 또 Al₂O₃는 corundum 결정상으로 확인되었다. 수열반응 할 출발원료는 kaolinite(Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) 조성인 Al/Si원자비가 1이 되도록 조합하여 중류수를 사용하여 실험용 5 kg 용량의 alumina ball mill에서 3시간 혼합한 후 100°C에서 24시간 건조하여 출발원료로 하였다. 출발원료는 다음과 같이 3종류로 하였다. 1) 하소 규조토와 gibbsite로부터 합성(DAC), 2) 생 규조토와 gibbsite로부터 합성(DAR), 3) 하소 규조토와 alumina(Al₂O₃)로부터 합성(DCC), 이들을 사용하여 Fig. 2와 같은 방법으로 실험을 하였다.

2.2. 수열처리

반응기로는 전보⁹⁾와 같이 고압용 반응용기(용량 50 ml의 teflon제)를 사용하였으며, 반응용액은 광화제로써 HCl, H₂SO₄, HNO₃, Oxalic acid, H₂O 등을 사용하였다.

Table 1. The Chemical Composition of Starting Materials

Components Materials	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	H ₂ O
Diatomite(raw)%	6.66	85.21	4.55	1.94	0.59	0.47	0.36	0.21	0.10	
Diatomite(calcined)%	2.73	88.53	4.83	2.19	0.62	0.52	0.37	0.21	0.10	
Al(OH) ₃ %	0.03	0.003	65.18	0.01	trace	trace	trace	0.18	trace	
Al ₂ O ₃ %	0.31	0.08	99.5	0.01	trace	trace	trace	0.10	trace	34.52

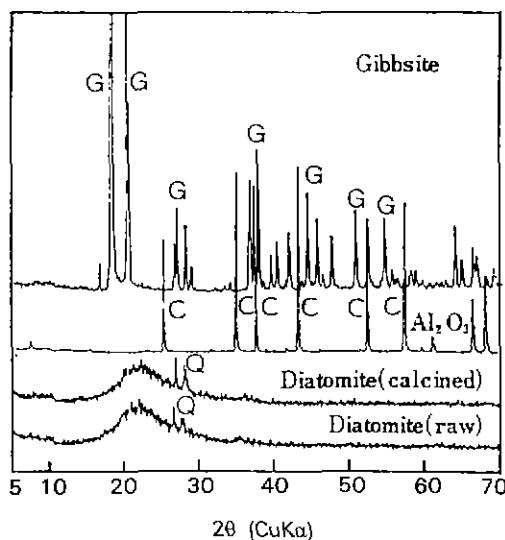


Fig. 1. XRD patterns of starting raw materials.

G: gibbsite, C: corundum, Q: quartz

시료와 반응용액의 비율은 1:4로 하였으며, 반응온도와 수열처리 시간은 각 180°C부터 240°C까지, 순환 송풍기가 부착된 건조기에 온도편차를 ±2°C를 유지하며 각각 2일에서 8일까지 수열처리 후 반응용기는 삼온수에 금냉시켜, 용기로부터 시료를 취하여 증류수로 전기전도도가 10⁻² μS/cm가 될 때까지 수세하여 100°C에서 건조하여 합성시료로 사용하였다.

2.3. X-선 회절분석

X-선 회절분석기(Model : DMAX-1000, Rigaku Co. Ltd. Japan)를 사용하여 CuKα-target, Ni-filter 40 KV, 20 mA의 조건으로 회절각(2θ) 5°~70° 범위에서 합성 시료의 상 분석을 하였으며, 결정자의 크기는 Scherrer¹⁰식 (1)에 의해서 계산하였다.

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

여기서 D는 결정자의 크기(Å), λ는 측정 X선 파장(Å), β는 회절선의 최고강도의 반값폭 넓이, θ는 회절각(Bragg's angle), K는 constant이다. 또한 kaolinite의 결정면 [020], [110], [111]면의 intensity로부터 Hinckley index¹¹를 구하여 kaolinite 결정도를 비교하였다.

2.4. 열분석

TG-DTA 분석기(STA-409, Netzsch, Germany)는 표준시료로 열용량이 비슷한 calcined kaolin을 사용하여 10°C/min의 가열속도로 DTA는 1 mV, TG는 full scale은 50 mg의 조건으로 시료량은 160 mg로 하여 측정하였다. DTA로부터 kaolinite의 dehydration 온도범위를 확인하고 이때 결정수의 탈수량을 TG로부터 측정하여 kaolinite의 이론 결정수량으로 환산하여 kaolinte의 생성율을 계산하였다.

2.5. TEM 관찰, 화학분석, 전기전도도 및 pH측정

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

시료의 화학분석은 형광 X-선 분석기(XRF, Rigaku, Model 3070E, Japan)로 분석하였다. 수열처리 전후의 전기전도도(Hach, conductivity/TDS meter, U.S.A.), 각 광파제 용액의 반응전 pH인 pH_s와 반응후 pH는 pH-meter(Horiba, F-21, Japan)로 측정하였다.

2.6. 가소성 측정

가소성 측정은 Pfefferkorn¹² 방법에 준하여 소성변형율을 측정한 후 40°C에서 2일간 100°C에서 1일간 건조하여 함수율을 측정하였다. 소성 변형비(H₀/H₁) 3.3을 얻는데 필요한 함수율을 가소함수율(PI : Pfefferkorn plasticity index), 40°C에서 100°C까지 기화하는 수분을 보수율(WR : water retentivity), 양자의 비를 가소성특성치(CV : characteristic value of plasticity, CV=WR/PI×100)로 표시하였다^{13,14}.

Table 2. Results of the Hydrothermal Synthesis of Kaolinite from Calcined Diatomite and Gibbsite in Several Concentration Solutions of Various Mineralizers after 4 days at 220°C

Mineralizer	Concentration (mol/l)	Yield(%) of kaolinite	Hinckley index (H.I.)	Crystallite size (Å)	Products from XRD	Fe ₂ O ₃ contents of kaolinite	pH values	
							pH _s	pH _f
HCl	2	79.45	1.00	206.33	K	0.10	0.10	2.50
	1	97.17	0.89	182.69	K	0.1	0.37	0.73
	0.1	84.80	0.76	184.13	B, K	0.48	1.26	1.60
	0.01	81.17	0.77	181.51	B, K	0.90	2.17	3.16
HNO ₃	2	87.39	0.85	166.24	K	0.17	0.06	0.37
	1	95.33	0.80	162.77	K	0.30	0.13	0.78
	0.1	85.62	0.61	165.49	B, K	0.60	1.30	2.03
	0.01	70.62	0.53	126.90	B, K	0.89	2.24	3.20
H ₂ SO ₄	2	0.00	0.00	0.00	A	0.41	0.00	0.78
	1	49.43	0.60	125.27	A, K	0.56	0.37	1.44
	0.1	61.79	0.64	148.47	B, K	0.78	1.11	2.77
	0.01	63.35	0.66	136.20	B, K	0.91	1.86	3.51
Oxalic acid	2	75.28	0.66	123.10	B, K	0.67	0.30	2.64
	1	80.33	0.89	116.92	B, K	0.84	0.96	3.12
	0.1	75.23	0.73	149.34	B, K	0.91	1.55	3.08
	0.01	67.97	0.73	140.30	B, K	0.92	2.31	2.94
H ₂ O		78.88	0.95	180.60	B, K	0.94	6.75	5.35

Symbols: B; Boehmite, K; Kaolinite, A; H₃O-analog Alunite, pH_s; pH of starting solution, pH_f; final pH of the product after hydrothermal treatment.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광화제의 영향

kaolinite 합성에 있어서 광화제의 영향을 조사하기 위해서 광화제로써 강산성 용액에서 수열반응시 alumina의 용해도가 크고, silica의 용해도가 상대적으로 낮으며, 출발원료속에 고용된 철분 등 불순물을 용출시키기가 쉬운 HCl, H₂SO₄, HNO₃, Oxalic acid 등, 산들을 사용하여 H₂O와 비교하였다. 이들을 각각 0.01, 0.1, 1.0, 2.0 mol/l의 농도로 하여 출발원료로 DAC(하소 규조토와 gibbsite)를 220°C에서 각각 4일 동안 수열처리 후 시료를 분석하여, Table 2와 같은 결과를 얻었다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 생성상은 HCl과 HNO₃는 각 1 mol/l 이상에서 kaolinite 단일상만을 얻을 수 있었다. 그러나 1 mol/l 이하에서는 boehmite가 공존하였다. kaolinite 수율은 HCl 경우 1 mole/l 농도에서 수율이 최대가 되며 농도가 2 mol/l로 증가하면 수율이 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 Cl⁻이온이 많으면 6 배의 Al원자의 형성을 방해하므로 kaolinite 생성을 억제

한다는 보고와 일치하였다¹⁵⁾. 그러나 탈철율은 농도가 크고 처리시간이 길수록 커졌다. HNO₃는 농도가 증가할수록 대체로 수율은 증가하지만 탈철율은 HCl에 비하여 낮다. H₂SO₄는 온도가 증가할수록 수율이 낮아진다. 이런 이유는 sulfate는 aluminum과 먼저 반응하여 H₃O로 치환된 alunite[H₃OAl₃(SO₄)₂(OH)₆]를 생성하므로 kaolinite생성이 방해되는 것으로 생각된다. Miyawaki¹⁶⁾, La Iglesia¹⁷⁾ 등은 sulfate는 chloride보다도 더 kaolinite 생성을 방해한다는 보고와 일치한다. Oxalic acid은 1 mol/l의 농도에서 수율이 높으나 탈철율이 매우 낮다. H₂O는 수율이 80% 정도로 비교적 높으나 탈철율이 매우 낮다. 이상의 결과에서 광화제의 농도가 2 mol/l 이상부터 수율이 낮아지거나 생성이 되지 않았다. 결정화도 Hinckley index는 HCl광화제의 농도가 높을수록 높아지는 경향을 나타내고 있다. 수열처리 전후의 pH의 값은 반응후(pH_f)는 0.37~3.51 범위로 상승하였다. 이것은 출발원료에 함유된 알칼리 산화물 등이 반응중 용출되어 생성된 고체상과 공존하므로 pH값이 높아진 것으로 생각된다.

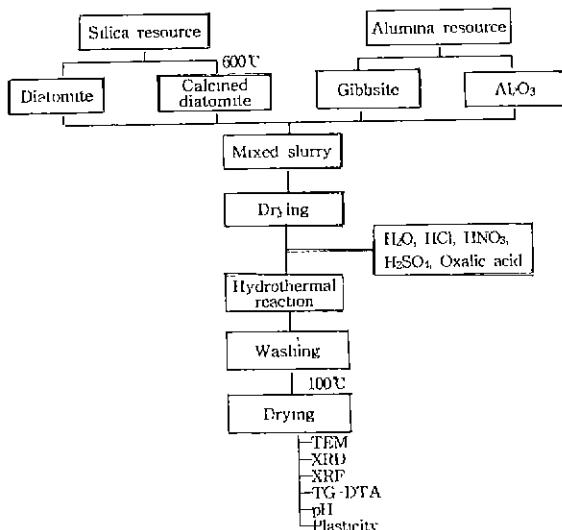


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

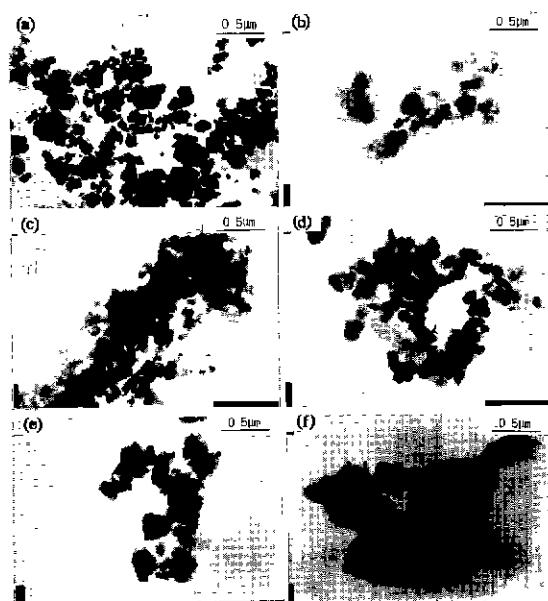


Fig. 3. TEM photographs of synthesized kaolinite by hydrothermal treatment at 220°C for 4 days with various mineralizers: (a) 1 mol/l HCl, (b) 1 mol/l HNO₃, (c) 1 mol/l H₂SO₄, (d) 1 mol/l Oxalic acid, (e) H₂O, (f) starting material.

Fig. 3은 각각의 광화제를 1.0 mol/l 농도로 하여 4일간 처리후 TEM 관찰의 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 HCl의 경우 육각판상의 분산성이 좋은 미립의 kaolinite을 얻을 수 있었다[Fig. 3(a)]. HNO₃와 H₂O는 얇은

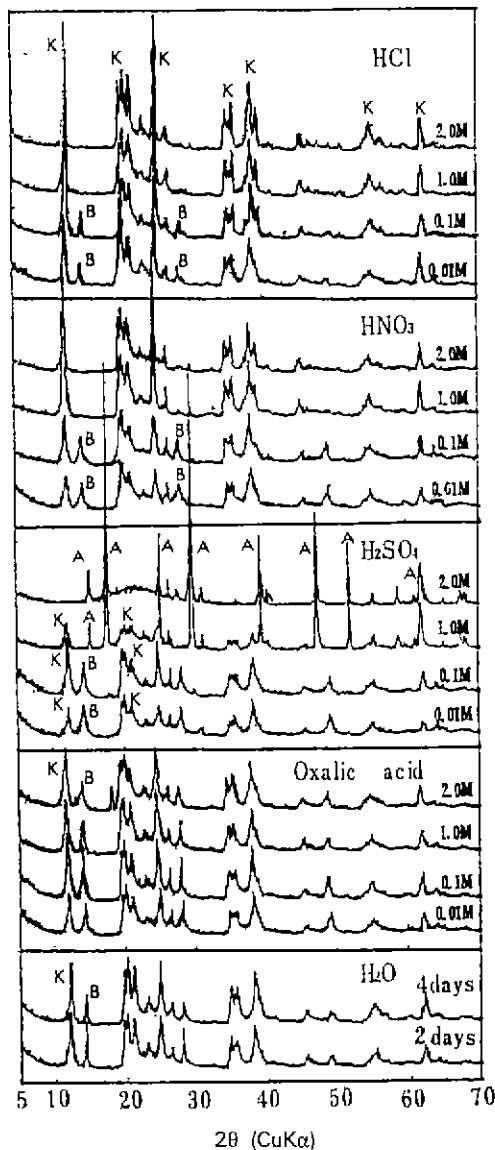


Fig. 4. XRD patterns of synthesized kaolinite by hydrothermal treatment with various concentration of several acids and pure water as a mineralizer at 220°C for 4 days.

판상의 kaolinite를 생성한다[Fig. 3(b), (e)]. Oxalic acid는 침상의 boehmite와 구상 kaolinite를 생성한다[Fig. 3(d)]. 이것은 Tomura¹⁸⁾, Kim¹⁹⁾ 등이 보고한 colloidal silica와 alumina sol로부터 합성할 때 저온에서 구상 kaolinite를 생성한 것과 같은 morphology를 갖는다. H₂SO₄는 구상 kaolinite와 비정질 alunite상을 관찰할 수 있다[Fig. 3(c)].

Fig. 4는 합성 시료의 XRD 분석 결과이다. HCl, HNO_3 는 광화제의 농도가 낮은 영역에서는 boehmite가 생성되며 농도가 증가할수록 kaolinite 단일상만을 생성한다. 이것은 alumina와 silica의 용해도가 alumina는 산성영역에서 높고, silica는 염기성 영역에서 높으므로¹⁹⁾ aluminum의 파이어 되어, kaolinite가 생성되기 전에 boehmite와 같은 저결정질 물질이 생성되기 때문이라고 생각된다. 그러므로 kaolinite 합성은 출발물질의 alumina와, silica의 반응계에서 용해농도 비율이 kaolinite생성에 가장 적합한 조건을 만족시키는 것이 중요하다고 생각된다.

광화제에 따른 결정자의 크기(crystallite size)는 Fig. 3의 TEM의 결과에서도 확인한 바와 같이 HCl은 농도가 높을수록(2 mol/l) 결정자의 크기가 커지는 경향이 있다. 이것은 농도가 높을수록 석출된 결정이 재용해되어 수율이 낮아지고, pH가 알カリ역으로 되며 재석출되어 결정이 커지는 것으로 판단된다. 지금까지 결과에서 광화제로써는 HCl이 수율, 탈철율, 결정화도 및 결정자의 크기 등이 가장 크므로 적합한 것으로 판단된다. 그러므로 향후 실험은 이 광화제로만 시도하였다.

3.2. 하소 규조토와 gibbsite로부터 합성

3.2.1. Kaolinite 생성 영역

DAC(하소 규조토와 gibbsite)를 수열반응 출발원료로 하여 180°C부터 각 20°C 간격으로 240°C 까지 2, 4, 6, 8일 동안 각각 수열처리하였다. 이를 시료를 TEM의 관찰과 XRD 분석으로부터 유추하여 형상 상태도를 Fig. 5에 나타내었다. 180°C에서는 4일간 수열처리 경우 boehmite, 미반응의 gibbsite, 비정질 silica 등이 공존하며, 수열처리 시간이 6일에서는 gibbsite와 비정질 silica는 점점 소멸됨과 동시에 boehmite량도 증가되며 kaolinite가 생성되기 시작하여 8일에는 비정질은 완전 소멸되고 boehmite량도 점점 감소함과 동시에 kaolinite량이 증가함을 보여준다. 200°C에서는 4일간 처리까지는 kaolinite와 boehmite상이 공존하다가 6일부터는 kaolinite 단일상만을 얻을 수 있었다. 220°C에서는 2일간 처리할 때 소량의 boehmite와 kaolinite상이 공존한다. 4일 이후에는 kaolinite 단일상만을 얻을 수 있었다. 240°C에서는 반응 초기부터 kaolinite 단일상을 높은 수율로 얻을 수 있었다. 이와같은 kaolinite의 생성과정은 gibbsite가 수열합성 직후에 boehmite를 중간물질로 생성하는 것으로 생각된다. 이것은 kittrick²⁰⁾의 free energy 측정으로부터 amorphous Al(OH)_3 < gibbsite < boehmite < diaspor 순으로 안정하므로 이 boehmite가 gibbsite보다도 안정하므로 silica와 반응해서 kaolinite을 생성한 것으로

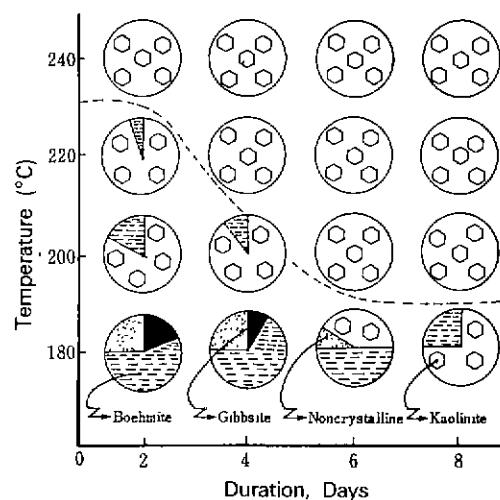


Fig. 5. Schematic diagram of morphological change and amount ratio of hydrothermal products plotted with temperature and duration time.

판단된다. 또한 boehmite와 silica는 다음 반응식과 같이 가수분해반응을 한다²¹⁾.



이들 반응은 congruently하게 일어나 kaolinite 생성반응에 기여하게된 것으로 생각된다. 그러므로 kaolinite 합성은 240°C에서 가장 높은 수율의 kaolinite를 얻을 수 있으며, 보다 저온에서는 200°C 6시간 동안 처리에서부터 kaolinite를 높은 수율로 얻을 수 있음을 확인하였다.

3.2.2. 반응온도와 시간

출발원료를 DAR(생 규조토와 gibbsite), DAC(하소 규조토와 gibbsite)로 하여 반응시간과 온도를 변화하여 수열처리한 결과 Fig. 6와 같은 결과를 얻었다. DAC는 DAR보다 생성율이 높다. 이것은 전처리로 인하여 규조토내 함유되었던 유기물질이 반응중 분해에 의하여 kaolinite의 생성을 방해하는 것으로 생각되는 유기물질들의 제거와 하소에 의한 silica구조의 변태로 인해서 처리하지 않은 시료보다 수율이 높은 것으로 판단된다. 그러나 DAR의 합성수율도 공업적으로 생산 가능한 수율로 합성할 수 있음을 확인하였다. 수율은 240°C에서 2일간의 반응시간에도 90% 이상의 높은 수율을 얻을 수 있으며, 8일간에는 95% 이상을 얻었다. 그러므로 이 온도에서 2일간 반응만으로도 합성이 가능하였다. kaolinite 합성은

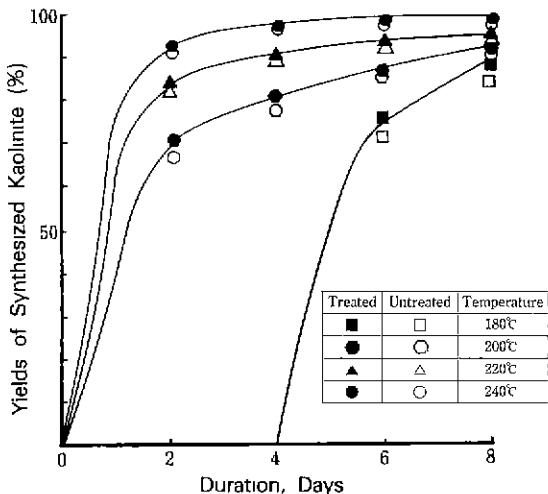


Fig. 6. Relationship between yields of synthesized kaolinite by hydrothermal treatment versus duration times and various temperature.

180~240°C 비교적 낮은 온도 범위에서 kaolinite는 생성됨을 확인할 수 있다. 즉 반응온도가 높으면 반응시간이 짧고, 온도가 낮으면 반응시간이 긴 시간에 80~95% 이상의 높은 수율로 합성되었다. Fig. 7은 반응후 pH값을 측정하여 반응시간과의 관계를 나타내었다. 반응시간과 온도가 높을수록 pH값은 낮아진다. 또한 이를 Fig. 6의 수율과 비교할 때 수율이 높을수록 pH값은 저하된다. 이런 이유는 반응초기에는 규조토내에 함유한 알카리산화물(K_2O , Na_2O , CaO , MgO)들이 Fig. 13의 결과와 같이 반응초기에 용출되어지므로 초기 pH값이 크게 된 것으로 판단된다. 반응시간이 증가하면 pH값이 저하하는 것은 Miyawaki²²⁾ 등의 보고와 같이 H_2O 가 kaolinite합성에 기여하므로 H_2O 는 감소하고 염산농도는 증대함에 기인한다. 그러므로 반응후 pH값과 수율은 상관관계임을 확인할 수 있다. 이것은 kaolinite생성에 필요한 6배의 Al원자 및 Si-O의 결합 거리가 kaolinite 생성에 중요한 역할을 한다고 보고한 De Kimpe¹⁵⁾ 등의 연구 결과와 일치한다.

3.2.3. XRD 분석

Fig. 8은 DAC(하소 규조토와 gibbsite)로부터 수열합성한 시료들의 XRD 분석 결과이다. 출발원료는 silica의 비정질과 gibbsite 회절상만이 나타나며, 180°C 2일에는 boehmite, gibbsite, 비정질이 공존하며 반응시간이 4일부터 boehmite 회절강도가 최대가 되고, gibbsite 회절강도와 비정질은 점점 감소되어 6일부터 kaolinite 회절

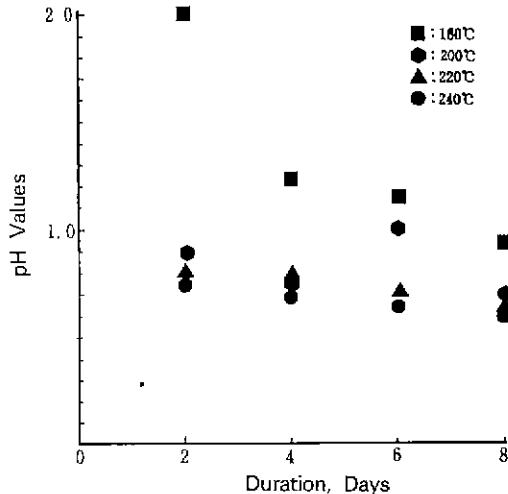


Fig. 7. The pH changes after hydrothermal treatment in 1 mol/l HCl solution at various temperatures and duration times.

상이 출현되며 boehmite회절강도는 감소하기 시작한다. 이 온도에서는 반응시간이 증가하면 kaolinite회절강도는 점점 증가되고 boehmite상은 감소하게 된다. 200°C에서는 kaolinite회절상이 2일부터 출현하며 boehmite상과 함께 공존하고 반응시간이 6일부터는 완전히 boehmite 회절상은 소멸되고 kaolinite 단일상만이 나타났다. 220°C에서는 2일에 boehmite회절상이 보이며 4일 이상에서는 완전소멸이 되고, kaolinite회절상만이 존재하였다. 240°C에서는 kaolinite상만이 높은 회절강도를 보여주고 있다. 지금까지 결과에서 온도상승과 반응시간이 증가함에 따라 kaolinite회절강도는 높게 단일상만으로 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 boehmite상은 온도가 낮고 반응시간이 짧을 때 생성함을 알 수 있었다. 이것은 silica의 용해속도가 빠르기 때문에 gibbsite와 충분히 반응이 이루어지지 못하므로 boehmite를 형성하여 kaolinite생성을 지연시키기 때문이며, 한편으로 boehmite가 생성할 때 일어나는 응집작용이 반응을 더욱 지연시키는 것으로 판단된다. 그리고 Roy 등²³⁾의 보고에 의하면 수열조건 하에서 $Al_2O_3\text{-}H_2O$ 계는 gibbsite가 130°C 까지 안정하고 이 온도 이상이 되면 boehmite로 변하며 boehmite는 130~275°C에서 준안전상태로 존재하며, 이 온도 이상에서 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 또는 diaspore로 변한다고 하였다. 그러므로 이러한 상태도는 본 실험의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 Scherrer¹⁰⁾식에 의하여 결정자 크기로 나타

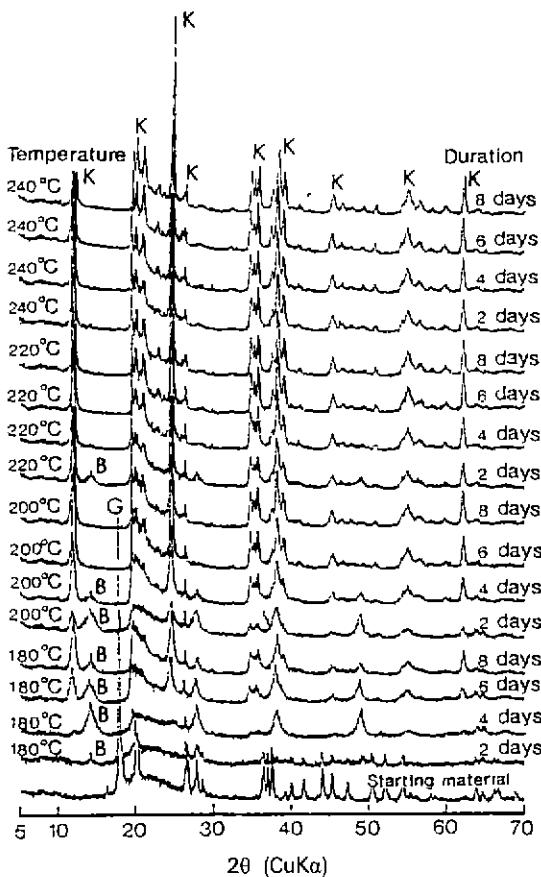


Fig. 8. XRD patterns of synthesized kaolinite by hydrothermal treatment at various temperature and for duration times.

B: boehmite, K: kaolinite, G: gibbsite

냈다. 고온이고 장시간 일수록 커지고, 생성량이 많을수록 커지는 것을 알 수 있었다. 즉 240°C 8일에서 250 Å인데 반하여 180°C 8일에서는 130 Å에 불과하였다. 또한 생성량이 클수록 결정자 크기도 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 반응온도와 시간이 클수록 결정도가 높다는 것을 나타낸다.

Fig. 10은 반응온도와 시간에 따라 생성된 kaolinite의 결정화도를 Hinckley index¹¹⁾로 표시하였다. 이 결과에서도 온도가 높고 반응시간이 길수록 즉 수율이 높을수록 결정화도(crystallinity)가 크다는 것을 확인할 수 있었다. 즉 240°C 8일에서 0.99인데 반하여 180°C 8일에서는 0.50이였다.

3.2.4. TEM 관찰

Fig. 11은 반응온도 및 시간변화에 따른 TEM 분석 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 240°C에서는

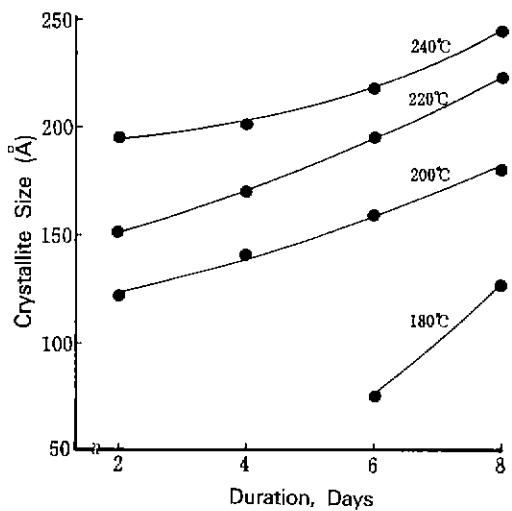


Fig. 9. Relation between crystallite size (\AA) and duration times.

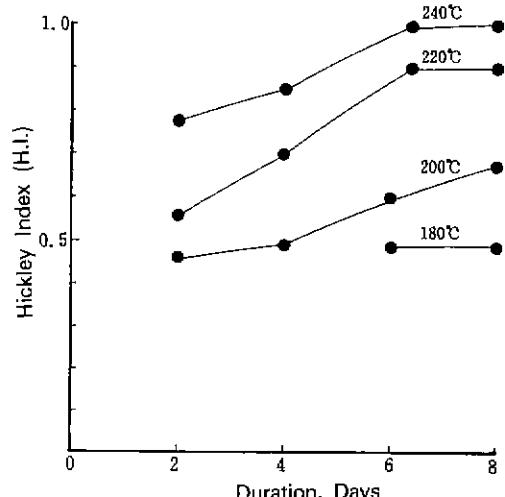


Fig. 10. Relation between Hinckley index (H.I.) and duration times.

2일부터 결정이 잘 발달된 6각 판상 kaolinite 단일상만이 생성되었다[Fig. 11(a)]. 반응시간이 8일에서는 결정은 성장하여 6각 판상의 각이 더욱 뚜렷한 kaolinite를 나타내었다[Fig. 11(b)]. 220°C에서는 2일에는 극히 소량의 침상 boehmite와 부정형 kaolinite가 생성되었으며[Fig. 11(c)], 8일에는 결정이 잘 발달된 정형의 판상 kaolinite만이 형성되었다[Fig. 11(d)]. 200°C 2일에서는 침상의 boehmite와 결정도가 낮은 부정형 kaolinite가 공존함을 보여주고 있다.[Fig. 11(e)]. 반응시간이 8일에는

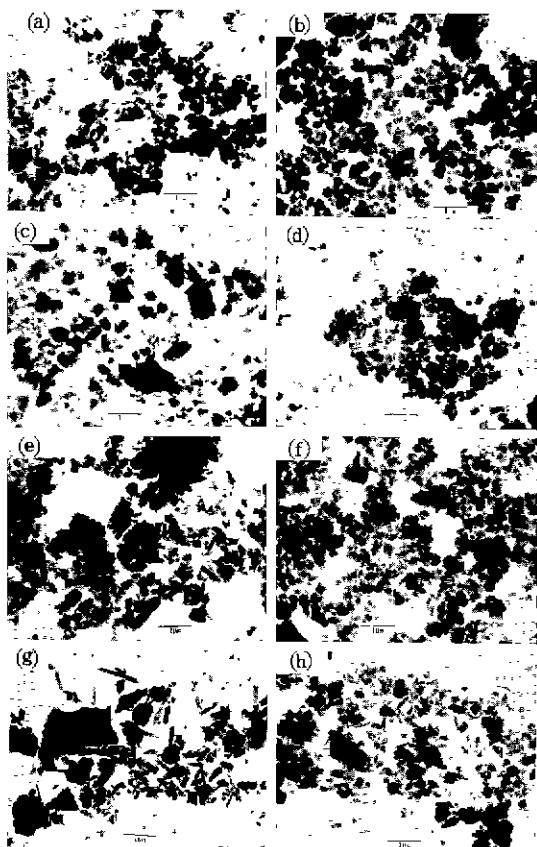


Fig. 11. TEM photographs of synthesized kaolinite by hydrothermal treatment at various temperatures and durations.
 (a) 240°C for 2 days, (b) 240°C for 8 days,
 (c) 220°C for 2 days, (d) 220°C for 8 days,
 (e) 200°C for 2 days, (f) 200°C for 8 days, (g)
 180°C for 2 days, (h) 180°C for 8 days

boehmite는 완전 소멸되며 0.1 μm 크기의 판상의 kaolinite상이 형성되었다[Fig. 11(f)]. 180°C 2일에서는 침상의 boehmite, 판상의 gibbsite, 미반응의 출발원료가 응집되어 있다[Fig. 11(g)]. 8일에는 침상의 boehmite는 소멸되면서 판상 kaolinite가 생성이 시작되었다[Fig. 11(h)]. 본 실험에서는 Tomura¹⁸⁾ 및 전보¹⁹⁾에서 보고한 aluminosilicate gel로부터 합성한 kaolinite에서처럼 저온에서 구상 kaolinite는 관찰되지 않았다. 이것은 출발물질의 구조와 용해속도가 다르기 때문이다. 이상과 같은 TEM의 관찰에서 반응온도가 낮고, 시간이 짧을수록 결정의 입자경이 작고 얇은 박판의 kaolinite를 생성한다. 한편 온도가 높고, 반응시간이 길수록 결정도가 높고 6각

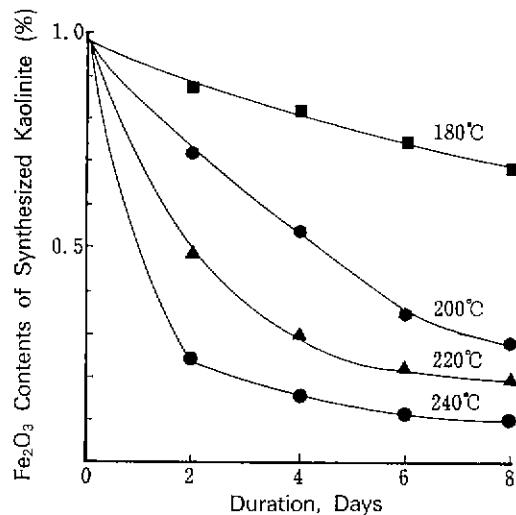


Fig. 12. The iron oxide contents of synthesized kaolinite by hydrothermal treatment in 1 mol/l HCl solution at various temperature and duration times.

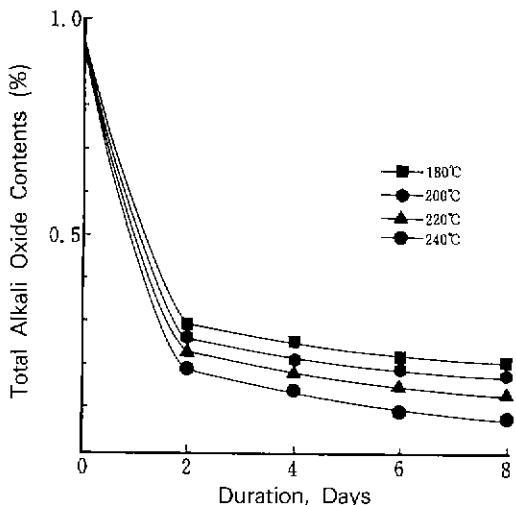


Fig. 13. Total alkali oxides contents of synthesized kaolinite by hydrothermal treatment in 1 mol/l HCl solution to various temperature and duration times.

판상의 입자경이 큰 kaolinite를 얻을 수 있었다. 이것은 Scherrer식에 의해 구한 결정자경과 Hinckley결정도와 잘 일치하였다.

3.2.5. 산화철 및 알카리 산화물 용출

Fig. 12는 XRF에 의해 수열처리한 시료들을 화학분석

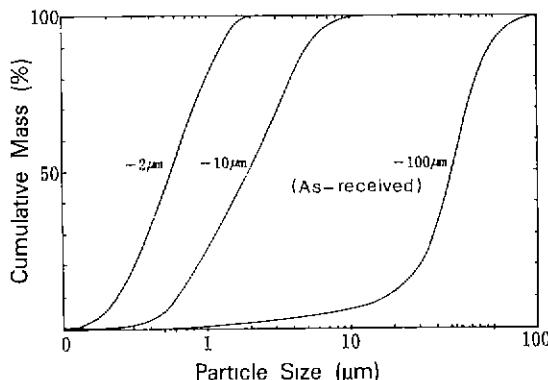
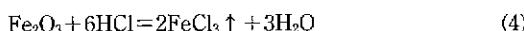


Fig. 14. Particle size distributions of alumina for starting raw material.

한 결과로부터 잔존 Fe_2O_3 함유량을, Fig. 13은 알카리 산화물($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)들의 잔존률을 반응온도와 시간에 따라 표시하였다. 180°C에서는 비교적 탈철효율이 낮으며 처리시간이 8일간에도 0.73%나 함유하고 있다. 그러나 고온인 240°C에서는 탈출율이 높아 2일간에도 0.24%, 8일에는 0.1%로까지 낮아졌다. 그리므로 고순도의 kaolinite를 얻기 위해서는 240°C에서 6일 이상은 처리하여야 얻을 수 있음을 확인하였다. 이러한 반응을 일으키는 화학반응식은 다음과 같다.



탈철율은 Fig. 6의 kaolinite생성을 비교할 때 이 결과는 kaolinite수율과 비례적이다. 즉, 출발원료에 고용되어 있는 철화합물 및 알카리 화합물들은 수열처리를 함으로 용매에 용해되어 용출되며 동시에 kaolinite생성은 촉진되어지는 것으로 보여진다. 그리므로 밀폐된 압력용기에서 가온 가압 처리를 함으로써 kaolinite를 생성함과 동시에 탈철 및 알카리 화합물 등 불순물을 제거할 수 있음을 확인하였다.

3.3. 하소 규조토와 Alumina로부터 합성

지금까지 gibbsite에 하소 규조토를 사용하여 kaolinite를 합성하였으나 alumina원으로 입자크기가 $-100 \mu\text{m}$, $-10 \mu\text{m}$, $-2 \mu\text{m}$ 등 서로 다른 3종류의 alumina를 사용하여 kaolinite합성을 시도하였다. 이를 입도는 알루미나제 5 kg 용량의 실험용 pot mill에서 원료 : 알루미나 ball : 종류수를 1 : 1.6 : 0.7 비율로 조합하여 48 hrs 동안 분쇄후 Stokes' law에 따라 침강법으로 분리하여 각각 alumina원으로 취하였다. 이들의 입도분석 결과는 Fig. 14와 같다. 수열처리는 1 mol/l HCl 용액에서 240°C, 2,

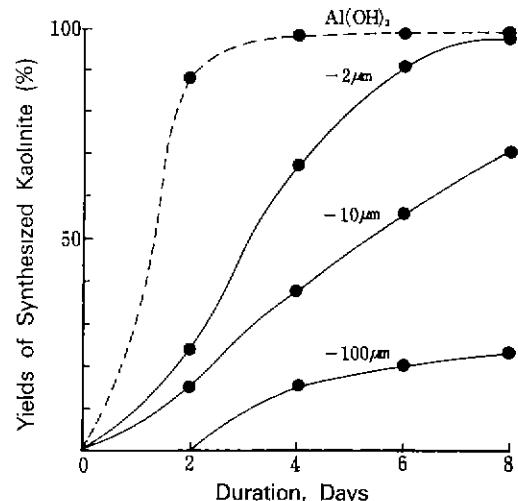


Fig. 15. The yields of synthesized kaolinite from different particle sizes of alumina as a function of duration times after hydrothermal treatment at 240°C.

4, 6, 8일 동안 처리하였다.

Fig. 15은 kaolinite수율과 gibbsite를 사용한 결과와 비교하여 나타내었다. 입도가 굵을수록 kaolinite수율은 낮고, 입도가 가늘수록 수율은 높았다. 즉, $-100 \mu\text{m}$ 은 8일에도 24%밖에 되지 않았으나 $-2 \mu\text{m}$ 에서는 8일에 95%의 높은 수율을 나타내었다. 이것은 입도가 가늘수록 alumina 용해속도가 빠르므로 생성 수율이 높은 것으로 생각된다. 그러나 gibbsite를 사용한 수율보다는 낮고 장시간의 수열처리 시간이 요구된다. 이는 gibbsite는 boehmite로 중간 생성물로 되어 규조토와 반응하여 kaolinite를 생성한 것으로 생각되나 alumina는 중간 생성물 없이 alumina와 하소 규조토가 직접 반응하여 kaolinite를 생성하기 때문에 240°C에서는 반응속도가 느려 kaolinite수율이 낮는 것으로 생각된다.

Fig. 16은 2일, 6일간 처리한 시료의 XRD 분석 결과이다. 수율이 높은 $-2 \mu\text{m}$ 에서도 미반응의 corundum이 잔존하여 있었다. 즉 gibbsite의 경우는 이 수열처리 조건에서 kaolinte 단미단을 얻을 수 있으나 alumina의 경우는 kaolinite와 corundum이 공존하여, kaolinte 단미단을 얻는 것은 불가능하였다.

입도가 굵고 반응시간이 짧을수록 kaolinite 회절강도는 작고 corundum회절강도는 높으며, 입도가 가늘고 반응시간이 길어질수록 corundum회절강도는 점점 작아지며 kaolinite 회절강도는 높게 나타났다. 또한 출발원

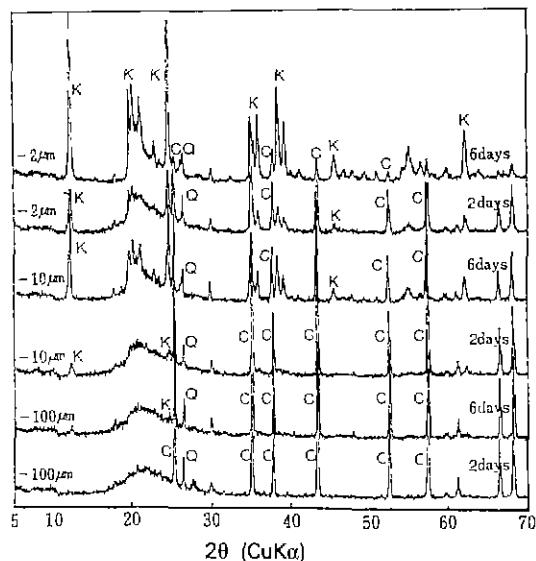


Fig. 16. XRD patterns of products from different particle sizes of alumina after hydrothermal treatment under 2 days and 6 days at 240°C.
K: kaolinite, C: corundum, Q: α-quartz

료중 하소 규조토속에 함유된 α -quartz회절강도는 수열 처리 동안 소멸되지 않고 공존하였다.

Fig. 17은 6일간 처리한 $-2\text{ }\mu\text{m}$, $-10\text{ }\mu\text{m}$ 시료의 TEM의 관찰 결과이다. $-2\text{ }\mu\text{m}$, $-10\text{ }\mu\text{m}$ 의 경우 kaolinite 결정은 육각판상의 $0.5\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ 크기를 나타낸다. 이것은 gibbsite를 사용한 결과 보다도 약 10배 정도 큰 결정을 나타내고 있다. 이런 이유는 gibbsite 경우 용해-석출시 중간물질로 boehmite를 생성한 후 kaolinite를 생성하므로 energy소비가 크게 되므로 결정성장 속도가 늦게 되어 결정의 크기가 작게 되며, corundum의 경우 중간생성물이 없이 바로 kaolinite 생성에 기여하여 높은 energy로 반응에 관여하게 되므로 결정성장 속도가 빠르게 되어 결정이 크게 성장한 것으로 판단된다. 또한 미반응의 corundum이 주상의 결정상으로 kaolinite와 공존하고 있음을 확인할 수 있다.

3.4. 합성 kaolinite의 물성

합성한 kaolinite의 물성을 조사하기 위하여 400 ml 용량의 teflon^o 내장된 고압 반응용기에서 3.2, 3.3 실험의 합성방법으로 출발원료를 DAR(생 규조토와 gibbsite), DAC(하소 규조토와 gibbsite), DCC(하소 규조토와 $-2\text{ }\mu\text{m}$ alumina) 등 3종으로 3.2, 3.3 실험결과에서 합성수율이 90% 이상의 조건인 240°C에서 6일간 각각 HCl

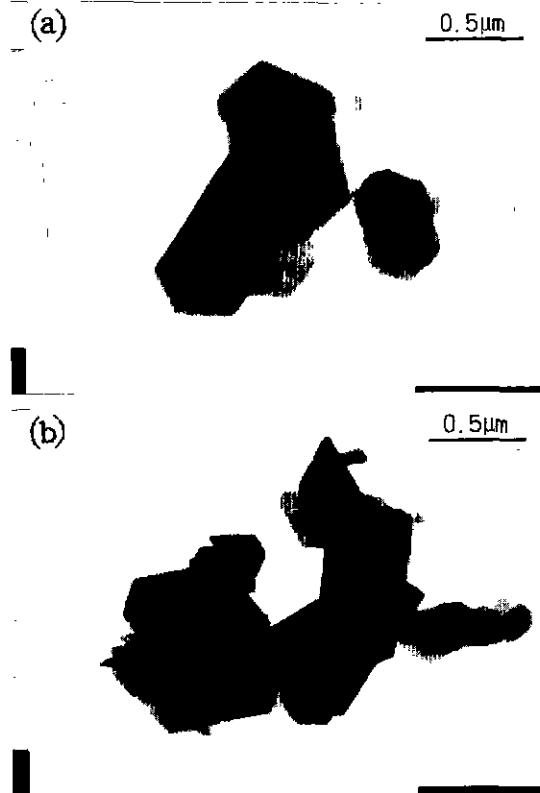


Fig. 17. TEM photographs of synthesized kaolinite from different particle size of alumina after hydrothermal treatment at 240°C for 6 days, (a) under $-2\text{ }\mu\text{m}$, (b) under $-10\text{ }\mu\text{m}$.

1 mol/l 용액속에서 수열처리하여 증류수로 수세한 후 약 50% 정도의 험수율이 되도록 여과하여 비닐로 밀봉한 뒤 40°C 항온수조 가운데서 6일 동안 유지하여 육성하였다. 육성중 매일 2회씩 균일하게 혼합을 반복하였다. 육성을 한 시료는 가소성측정을 위하여 석고형에서 탈수를 시킨 후 가소성측정을 하였다.

kaolin입자표면의 수막의 두께(H_{PI})는 가소성측정시 함수율을 기본으로 하여 다음식에 의하여 구하였다. $H_{PI}=PI/[100-PI]S$, 40°C 전조 때의 수막의 두께(H_{40})은 $H_{40}=WR\times CV/[100(CV-WR)S]$ 이다. 여기서 S는 kaolin입자의 비표면적을 나타낸다²⁴⁾. 각 시료를 같은 방법으로 가소성을 측정하였으며, 결정자경, 결정화도 및 합성수율을 측정하여 Table 3과 같은 결과를 얻었다. 또한 Fig. 18와 같이 DAR, DAC의 TEM을 관찰하였으며, DCC는 관찰결과 Fig. 17와 같은 결과를 나타내었다.

DAR은 DAC에 비하여 가소함수율(PI) 및 가소성의

Table 3. Plastic Properties, Thickness of Water Film, Crystallite Size, Hinckley Index (H.I.) and Yields of Synthesized Kaolinites

	Specific surface area (m^2/g)	PI (%)	WR (%)	CV (%)	Water film thickness		Crystallite size (\AA)	Hinckley index (H.I.)	Yields (%)
					H_{PI} (\AA)	H_{40} (\AA)			
DAR	47.9	45.3	0.60	1.33	172.9	2.28	185	0.85	97
DAC	47.5	44.8	0.55	1.23	170.8	2.09	218	0.95	99
DCC	15.8	23.2	0.20	0.86	130.2	1.65	330.9	1.0	90

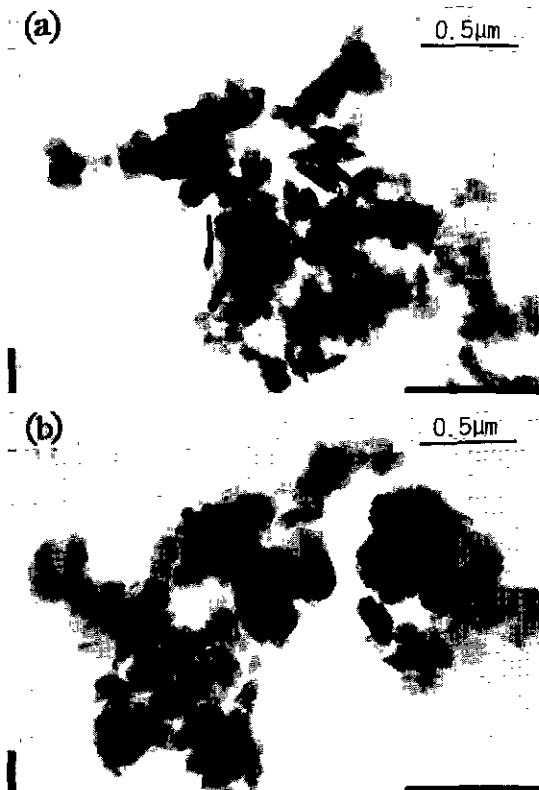


Fig. 18. TEM photographs of synthesized kaolinite from (a) untreated diatomite and (b) treated diatomite after hydrothermal treatment under duration 6 days at 240°C.

양부를 관정할 수 있는 가소성특성(CV), 보수율(WR) 등이 크며, kaolin점토 입자의 표면특성을 알 수 있는 수막의 두께도 크다. 이것은 kaolin입자 표면에 수식하는 유기물이 많고, Fig. 18의 TEM 관찰에서와 같이 결정도가 낮고 얇은 박막의 판상을 갖기 때문이라고 생각된다.

DAC는 규조토를 하소처리함으로써 표면의 수식 유기물이 적고, TEM의 관찰 결과와 같이 결정의 두께가

두껍고, 결정도가 높고, 결정의 크기가 크므로 수막의 두께 및 CV, WR값이 낮은 것으로 판단된다. Alumina를 이용한 DCC에서는 비표면적, PI, CV, WR값이 작고 수막의 두께도 작다. 이런 이유는 alumina로부터 합성된 kaolin은 Fig. 17의 관찰에서와 같이 결정이 크고 결정화도가 높고 비표면적이 적으로 수막의 두께 및 가소성의 지표인 CV, WR값이 낮아 가소성이 낮은 것으로 판단되고 gibbsite와 미처리 규조토와 반응시킨 kaolinite질 점토가 가소성이 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

Silica원으로 국내산 규조토와 alumina원으로 공업용 gibbsite 및 alumina를 출발원료로 하여 산성 광화제를 침가하여 수열반응으로 kaolinite질 인공점토 합성에 관한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수열합성에서 광화제의 농도가 2 mol/l 이하의 넓은 농도범위에서 kaolinite합성이 가능하였다. HCl이 수율과 탈철율이 가장 높았다. oxalic acid는 구상 kaolinite를 생성하며, H_2SO_4 는 고농도에서 kaolinite가 생성되지 않고 alumite를 생성하였다.

2. 규조토와 gibbsite와의 합성에서는 180°C ~ 200°C 범위에서 침상의 boehmite를 중간 생성물로 석출하고, 220°C 이상에서는 반응시간이 경과할수록 육각판상의 kaolinite가 높은 수율로 합성되었다. 또한 수율이 높을 수록 결정자경과 결정화도(Hinckley Index)는 증가되었다. 규조토를 전처리한 출발원료는 미처리 원료보다 kaolinite 결정자경, 결정의 두께 및 수율이 증가되었다. 그러나 가소성은 미처리 규조토가 우수하였다.

3. 규조토와 alumina와의 합성에서는 alumina입도가 가능수록 kaolinite 수율과 결정자경과 결정도가 증가되며, 최대입도가 100 μm 이하에서는 kaolinite생성이 안 되며 corundum으로 존재한다. alumina입도가 가능여도 kaolinite 단미만을 얻기가 어렵고 corundum과 공존하였다. 가소성특성은 우수하지 않았다.

REFERENCES

1. Ewell, R.H. and Insley, H.V., "Hydrothermal Synthesis of Kaolinite, Dickeite, Beidellite and Nontronite," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **15**, 173-186 (1935).
2. Glasstone, S.K., Laidler, J. and Eyring, H., *The Theory of Rate Processes*: McGraw-Hill book Co., New York, 1941.
3. De Kimpe, C., Gastuche, M.C. and Brindley, G.W., "Low Temperature Synthesis of Clay Minerals." *Am. Mineral.*, **49**, 1-16 (1964).
4. M.C. Van Oosterwyck-Gastuche and La Iglesia, A., "Kaolinite Synthesis. II. A Review and Discussion of the Factors Influencing the Rate Process," *Clay and Clay Minerals*, **26**(6), 409-417 (1978).
5. De Kimpe, C. and Fripiat, J.J., "Kaolinite Crystallization from H-exchanged Zeolites," *Am. Mineral.*, **53**, 216-230 (1968).
6. Poncelet, G. and Brindley, G.M., "Experimental Formation of Kaolinite from Montmorillonite at Low Temperatures," *Am. Mineral.*, **52**, 1161-1173 (1967).
7. Dennfeld, F., Siffert, B. and Wey, R., "Eute de l'influence Des Complexants de l'aluminium et du Broyage sur la Formation Hydrothermale de la Kaolinite," *Bull Groupe Fr. Argiles*, **12**, 179-190 (1970).
8. Tsuzuki, Yoshiro, Mizutani, S., Shimizu, H., Hayashi, H., "Kinetics of K-feldspar and Its Application to the Alteration Zoning," *Geochemical Journal*, **8**, 1-20 (1974).
9. Kim, N.I., Park, K.H., Jung, C.J., "The Synthesis of Kaolinitic Clay Minerals from Amorphous Alumino-Silicate," *Journal of the Korean Ceramic Society*, **31**, 9(148), 1076-1086 (1994).
10. F.W. Jones, "The Measurement of particle Size by X-ray Method." *Proc. Phys. Soc. (London)*, **116**, 16-43 (1938).
11. Hinckley, D.N., "Variability in Crystallinity Values Among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina," *Clay and Clays Minerals*, **11**, 229-235 (1963).
12. Pfefferkorn, *Sprechsaal*, **57**, 297 (1924).
13. 刀根如人, 加守雅信, 芝崎靖雄, "天然カオリナイト質粘土表面と吸着陽イオンの水膜厚," 日本セラミックス協会學術誌, **101**(12), 1395-1399 (1993).
14. 芝崎靖雄, "練土(粘土)の可塑性の測定とその解析," 粘土科學, **24**(2), 47-55 (1984).
15. De Kimpe, C., Gastuche, and Bridley, G.W., "Low-Temperature Syntheses of Kaolin Minerals," *The American Mineralogist*, **49**, 1-2, 1-16 (1964).
16. R. Miyawaki, S. Tomura, S. Samejima, M. Okazaki, H. Mizuta, S. Maruyama, Y. Shibasaki, "Effect of Solution Chemistry on the Hydrothermal Synthesis of Kaolinite," *Clays and Clay Minerals*, **39**(5), 498-508 (1991).
17. La Iglesia, A., Martink Vivaldi, J.L., Synthesis of Kaolinite by Homogeneous Precipitation at Room Temperature. I. Use of Anionic Resins in OH⁻ from Clay Miner, **10**, 401-407 (1975).
18. Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H., Kitamura, M., "Hydrothermal Synthesis of Spherical Kaolinite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(6), 306-307 (1983).
19. B. Mason(松井義人, 一國雅巳 共譯), 一般地球化學, 岩波書店, p. 203 (1970).
20. Kittrick, J.A., "The Free Energy of Formation of Gibbsite and Al(OH)₄⁻ from Solubility Measurements," *Soil Science Society Amer. Proc.*, **30**(5), 595-598 (1966).
21. 稲垣順一, 岡本康男, "人工粘土の合成技術(伊勢珪砂原料), ニュセラミックス用 人工粘土の合成技術の研究開発," 平年5年 地域技術simposium 講演要旨集, 12-15 (1994).
22. 宮脇律郎, 渡村信治, 芝崎靖雄, 鏡徒宗一郎, "非晶質アルミニシリカ混合物 原料を用いたカオリナイト水熱合成の適定pH領域の検討," 名古屋工業試験所 報告書, **38** (12), 330-335 (1989).
23. Rustum Roy, and E.F. Osborn, "The System Al₂O₃-SiO₂-H₂O," *The American Mineralogist*, **39**(11-12), 856-885 (1954).
24. 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, "陶磁器用 粘土の分類と評價," 黒柴協会誌, **92**(2), 77-82 (1984).