

Zeolite광물을 출발물질로 한 1.1-nm Tobermorite의 제조

임 경

배재대학교 공과대학 신소재공학부
(1998년 11월 12일 접수)

Preparation of 1.1-nm Tobermorite from Starting Zeolite Mineral

Going Yim

Division of New Materials Engineering, Col. of Engineering,
Pai Chai University, Taejon 302-735, Korea
(Received November 12, 1998)

초 록

1.1-nm tobermorite의 수열합성에 SiO₂원으로 zeolite광물을 출발물질로하여 소석회와 Ca/(Si+Al)의 몰비 0.8~1.0로 150°~230°C, 8~48시간 동안 포화증기압하에서 수열반응을 시킨 결과, 반응초기단계에서 tobermorite가 생성되었고, 고결정성 1.1-nm tobermorite의 최적합성조건은 0.8몰, 230°C, 48시간이었다. 출발물질중 Al의 존재로 tobermorite는 Ca/(Si+Al) 몰비 0.8이 1.0보다 결정화가 급속히 이루어지고 있으나 Al를 함유치 않은 석영의 경우에는 Ca/Si 몰비 1.0이 0.8에서 보다 결정화가 빠르게 진행되었다. 1.1-nm tobermorite는 700°C에서 일주일간 가열처리하여도 저면간격이 변화하지 않는 열적거동이 이상형임을 보여주었다. 특히 출발물질중 Al의 존재는 1.1-nm tobermorite의 결정화와 안정화를 촉진시켜주며 Al이온이 tobermorite구조중의 Si이온과 동형치환을 한다.

ABSTRACT

SiO₂ source on the hydrothermal synthesis of 1.1-nm tobermorite was studied by using zeolite mineral. The mixtures of calcium hydroxide and zeolite mineral with the Ca/(Si+Al) ratio of 0.8~1.0 were reacted hydrothermally under saturated steam pressure, at 150°~230°C for 8~48 hour. In result zeolite mineral yielded tobermorite at the early stage of the reaction. The highly crystalline tobermorite was formed at 0.8 mole and 230°C for 48 hour as optimum conditions of hydrothermal synthesis. In the presence of Al in starting, tobermorite was crystallized more rapidly at 0.8 mole than 1.0, but in the absence of Al, crystallization was more rapidly at 1.0 mole than 0.8. Tobermorite showed anomalous thermal behaviour without any significant change in the basal spacing of a heated sample at 700°C for a week. Particularly the presence of aluminum in the starting accelerates the crystallization and stabilization of tobermorite, and that the aluminum ion substitutes for the silicon ion in the tobermorite structure.

Key words : Natural zeolite mordenite, Hydrothermal reaction, 1.1-nm tobermorite, Isomorphous substitution

1. 서 론

수열처리에 의해서 얻어지는 규산칼슘계 재료는 불연, 내화성, 단열보온성, 내후성 및 시공과 가공성, 경량성, 강도 등 성장이 우수한 공업재료로서 널리 이용되고 있으며, 특히 밀도와 형상을 달리하는 각종 제품으로 쓰이고 있다. 이 재료는 CaO-SiO₂-H₂O계로서 출발물질인 실리카원료와 석회 및 물의 혼합비, 반응온도, 반응시간 등에 따라 여러 종류의 수화물이 생성되는데 이중 드물게는 천연으로 산출되거나 합성할 수 없는 것도 있다.

규산칼슘수화물 중 대표적인 1.1-nm tobermorite (5CaO·6SiO₂·5H₂O)는 인공적으로 합성할 수 있는 오토클레이브처리제의 중심적 물질로 보온단열재, 경량내화전체, 내화피복재 및 결합재 보강재 등의 주요 구성성분으로서 공업적으로 매우 중요한 소재이다.

일반적으로 tobermorite는 석회와 실리카계의 혼합슬러리로부터 대략 160°C 이상의 포화증기압하에서 수열처리로 합성되며 이때 출발원료의 종류, 입도, 몰비의 혼합상태 등에 의해서 생성물의 조성, 형태가 현저히 달라지게 되므로 공업적으로는 실리카원료의 선택이 중요시

된다. 특히 출발물질의 차이에 따라 반응속도, 결정화속도, 생성과정, 생성영역 및 반응생성물 등이 달라지고 생성물의 세공경분포가 변화하여 강도, 팽창수축, 내구성 등 여러 성질이 크게 지배된다. 또 출발물질에 따라서는 용해속도가 다르기 때문에 액상중의 CaO/SiO₂(이하 Ca/Si)비가 변화하고 출발물질의 조성과 다른 중간상의 물질이 생성한다. 때로는 평형상태에서 안정상으로서의 물질의 조성에 도달하기까지에는 상당한 시간을 요하며 중간생성물을 경과하는 것은 사용한 출발물질과 화학조성, 온도-압력조건, 또는 생성속도에 의해서도 달라진다. 이와 같이 수열반응에 의해 일정 온도·압력조건하에서 합성되는 1.1-nm tobermorite는 이중체인구조를 가지고 있는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 이 구조는 불규칙배열의 SiO₃체인과 규칙성이 높은 CaO 다면체체인을 기본단위층으로 하는 층상구조이고 층간에는 물분자와 Ca²⁺ 이온이 존재한다. CaO 다면체체인의 층간결합은 층상호간의 결합에 비해서 강하므로 화학조성, 합성조건에 영향을 주기 어렵고 불규칙배열의 SiO₃체인은 Si⁴⁺ → Al³⁺ 치환 및 층간 Ca²⁺ 이온의 교환 등이 용이하게 일어나는데 tobermorite의 이온교환성에 대해서는 많은 보고가 있다.³⁻¹⁰⁾ Yasue 등^{11,12)}은 액상반응에서의 칼슘화합물의 합성과정에서 반응용액의 조성을 변화시키는 제 3의 성분을 첨가하고 칼슘화합물을 조성제어하여 새로운 기능성재료의 개발에 관해서 연구하였고, CaCl₂-Si(OC₂H₅)₄-AlCl₃-H₂O계 수용액으로부터 알콕사이드법에 의해 Al³⁺ 치환형 tobermorite의 대기압에서의 습식합성과 그것의 이온교환성에 대한 보고도 있다.^{13,14)}

Zeolite의 화학조성은 Na, K의 알칼리금속과 Ca 등의 알칼리토류금속을 함유하고 물분자를 결정수형태로 구성된 알루미늄의 함수규산염광물이다. 이것은 분자체로 물리·화학적 특성을 가지고 있어 분리제, 흡착제, 이온교환제, 촉매담체, 폐수처리제, 탈습제, 약취제거제, 경수연화제, 제지용 충전제, 가속사료제, 토양개량제, 입상비료의 고결방지제 등 다방면으로 이용되고 있으며, 천연산의 것은 불순물 등으로 순도가 낮아 원광을 직접 이용하는 데는 한계가 있어 용도에 따라 화학적 처리로 고순도의 zeolite를 합성하여 공업화학분야에 널리 이용하고 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾

종래에는 규산칼슘수화물의 합성시에 출발물질로 순수 원료나 규조토와 같은 비정질 물질을 사용한 것이 대부분이므로 본 연구에서는 국내에 상당량 부존되어 있는 zeolite 광물을 출발물질로 선택하여 석회와 물비로 혼합하고 소정의 반응온도와 시간에 따라 수열반응시켜 1.1-nm tobermorite의 최적합성조건을 규명하였다. 이와 비교 위하여 석영을 함께 사용하였고 합성물의 화학조성과 열적특성을 조사하여 국내산 zeolite 광물자원의

효과적인 활용방안에 필요한 자료를 얻고자 하였다.

2. 원료 및 방법

2.1. 출발물질

출발물질로는 경북 구룡포리, 대신리, 놀대리 등 6개 소 산지에서 산출되는 비석광상으로부터 양질의 zeolite 광물을 직접 채취하여 선별하고 자기분말로 미세체한 후 입도를 325 mesh로 조정하여 SiO₂ 원료로 사용하였다. 이와 비교하기 위하여 사용한 분석용 석영(Quartz sand, Junsei Co.)도 위와 동일하게 입도 조정하였고, 석회원료로는 분석용 소석회(Calcium Hydroxide, Shinyo Co.)를 사용하였다.

2.2. 합성방법

출발물질의 조성은 tobermorite(5CaO·6SiO₂·5H₂O)의 화학조성을 고려하여 zeolite 광물, 또는 석영에 소석회를 CaO/(SiO₂+Al₂O₃) (이하 Ca/(Si+Al)) 물비가 0.8~1.0이 되도록 각각 혼합하고 전체 고형물중량의 20배의 물을 첨가하여 Fig. 1과 같은 Reactor(Model No. 4563, Parr Co.)에 넣어 밀봉한 후 교반하면서 포화 증기압하에서 출발물질의 용해도와 공업적 제조조건을 참작하여 150°C, 180°C, 200°C 및 230°C로 8, 24 및 48시간 동안 각각 수열반응을 행하였다. 수열처리한 후 합성된 시료는 탄산화물 최소화하기 위하여 80°C에서 24시간 진공건조를 행한 다음, 진공데시케이터에 넣어 보관 사용하였다.

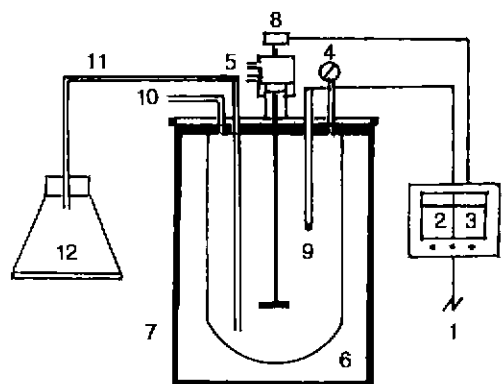


Fig. 1. Schematic of experimental reactor.

- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| 1. Electrical supply | 7. Reactor |
| 2. Temperature controller | 8. Magnetic drive |
| 3. Stirring controller | 9. Thermocouple |
| 4. Pressure gage | 10. Safety valve |
| 5. Water cooling channel | 11. Sampling valve |
| 6. Bomb heat | 12. Suspension sample |

Table 1. Chemical Analysis of Natural Zeolite

Compn. wt. % Start. mater.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Total
Natural zeolite [*]	67.68	12.58	1.54	1.84	1.65	2.69	0.04	0.07	7.32	4.53	99.94

^{*}Founded in the tertiary tuffaceous rocks at Guryongpo and like places in Kyongbuk.

2.3. 분석법

출발물질과 생성물에 대한 분석, 화학조성 및 동정 등은 X-선회절분석(XRD D/Max IIIA, Cu-K α , Ni-Filt-er, Rigaku), XRF(EX-310, JVAR), 열분석(DTA-TG, Chyo Balance CB-1), FTIR(Model No. 410, JASCO) 등을 사용하였고 생성물의 basal spacing은 Si를 내부표준물질로하여 측정하였으며 분석된 자료는 zeolite 분석치 검정기준¹⁸⁾에 의해서 선별하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발물질의 분석 및 특성

Zeolite광물에 대한 화학분석치는 Table 1에, 분말 X-선회절도형은 Fig. 2에 각각 나타났다.

천연산 광물시료에 대한 분말 X-선회절분석결과, 주요 구성물질은 mordenite형 zeolite의 특성피크임을 확인하였고(JCPDS card No. 6-0239) 부수광물로는 clinoptilolite(JCPDS card No. 24-319)가 소량 혼재되어 있으며 α -quartz(JCPDS card No. 5-0490)와 feldspar(JCPDS card No. 20-554) 등도 소량 함유하고 있었다.

Fig. 3과 4는 시료에 대한 열분석과 적외선분석의 결과를 나타낸 것이다.

가열속도 10°C/min로 열분석을 행한 결과, 2개의 흡열피크가 나타나는데 25~300°C 사이의 흡열피크는 탈수에 기인한 것이며 약 12%의 중량감소를 수반하고 있다. 이에 관해서 Tomita 등¹⁹⁾과 Koizumi²⁰⁾는 100~200°C 사이에서, Negishi²¹⁾는 100~300°C 사이에서 각각 탈수반응에 의한 흡열피크가 나타난다고 보고하였

다. 또 400~550°C 사이에서 보이는 낮은 2차 흡열피크에 대해서는 Negishi의 500°C 부근에서 나타난다는 보고와 일치하나 Tomita 등과 Koizumi의 보고에서는 언급되지 않았다. 이와 같은 2차 흡열피크는 mordenite광물의 구조수라 생각되고 시료의 산지에 따라 피크의 거동이 각각 달라지는 것으로 추정된다.

또 적외선분석에 있어서 파수 3500 cm⁻¹ 부근에서의 흡수띠는 흡착수와 구조적으로 결합수에 기여하고 1625 cm⁻¹의 흡수띠는 흡착수에 기인한 것으로 H-O-H 굽힘진동에 따른 것이라 생각된다.²¹⁾ 1200~950 cm⁻¹ 과장범위의 세 흡수진동은 SiO-SiO(Al) 결합의 비대칭신축진동이고 950~650 cm⁻¹ 사이에서는 대칭신축진동을 나타

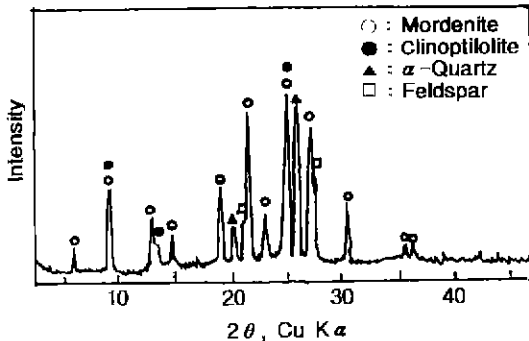


Fig. 2. XRD pattern of natural mordenite.

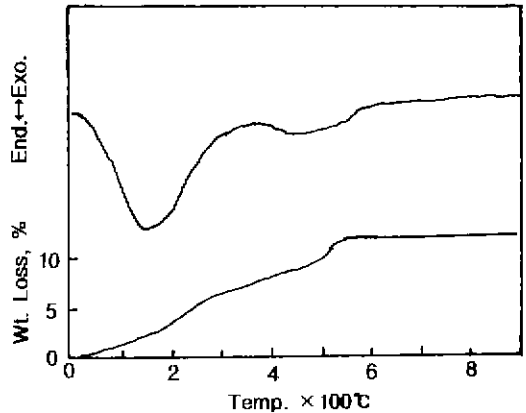


Fig. 3. DTA-TG curve of natural mordenite.

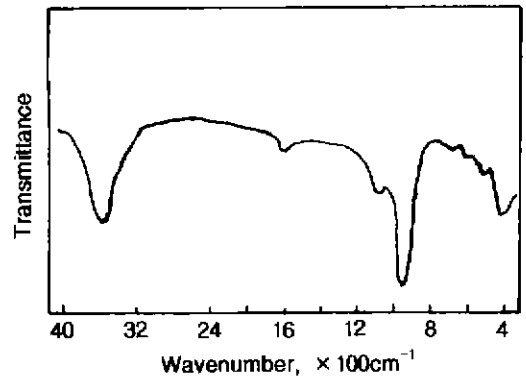


Fig. 4. Infrared absorption spectrum of natural mordenite.

낸다. 또 $500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 는 Si(Al)-O 사면체에 의한 흡수 띠라고 생각되며 이와 같은 1200 과 400 cm^{-1} 범위내에서의 흡수띠는 Onuma 등²³⁾과 Tomita 등¹⁹⁾이 지적한 바와 같이 Si-O 진동에 기여하는 것으로 판단된다.

3.2. CaO-SiO₂-H₂O계의 합성조건과 생성상

3.2.1. Ca/(Si+Al) 0.8몰의 생성상

출발물질 mordenite 및 석영으로부터 0.8몰로 $150\sim 230^\circ\text{C}$ 에서 8~48시간 동안 수열반응시켜 얻은 생성물의 자료를 Table 2와 3에 각각 나타냈으며 이 중 48시간의 반응에서 얻어진 생성물의 X-선회절도형은 Fig. 5에 표

Table 2. Data of Hydrothermal Conditions and Products Synthesized from Natural Mordenite

Run No.	Ca/(Si+Al) ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
1	0.8	8	150	To	-	1.15
2	0.8	8	180	To	-	1.14
3	0.8	8	200	To	-	1.14
4	0.8	8	230	To	-	1.13
5	0.8	24	150	To	-	1.15
6	0.8	24	180	To	-	1.14
7	0.8	24	200	To	-	1.13
8	0.8	24	230	To	-	1.13
9	0.8	48	150	To	-	1.14
10	0.8	48	180	To	-	1.13
11	0.8	48	200	To	-	1.13
12	0.8	48	230	To	-	1.13

*To: 1.1-nm Tobermorite.

Table 3. Data of Hydrothermal Conditions and Products Synthesized from Quartz

Run No.	Ca/Si ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
13	0.8	8	150	To	Q	1.15
14	0.8	8	180	To	-	1.15
15	0.8	8	200	To	-	1.14
16	0.8	8	230	To, Xo	-	1.13
17	0.8	24	150	To	Q	1.15
18	0.8	24	180	To	-	1.14
19	0.8	24	200	To	-	1.14
20	0.8	24	230	To, Xo	-	1.13
21	0.8	48	150	To	Q	1.14
22	0.8	48	180	To	-	1.14
23	0.8	48	200	To	-	1.13
24	0.8	48	230	To, Xo	-	1.13

*To: 1.1-nm Tobermorite, Xo: Xonotlite, Q: Quartz.

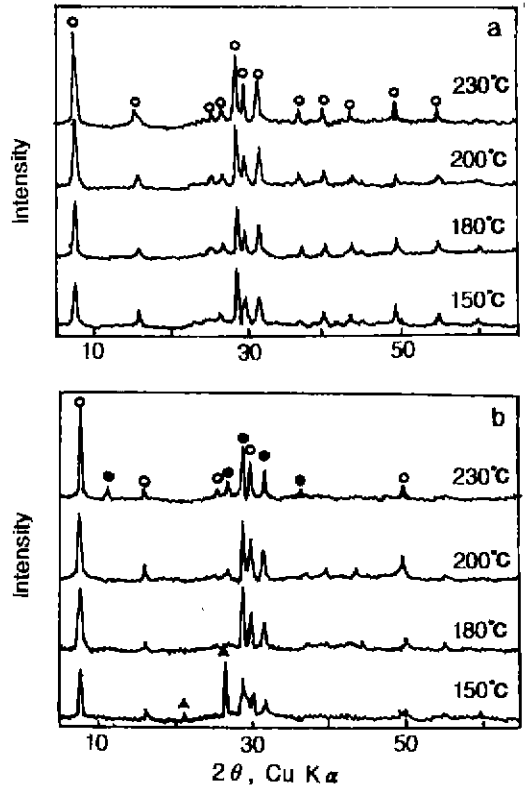


Fig. 5. XRD patterns of 1.1-nm tobermorite synthesized from natural mordenite(a) and quartz(b).
○ 1.1-nm Tobermorite ● Xonotlite ▲ α-Quartz

시하였다.

두 출발물질로부터 1.1-nm ($2\theta=7.8^\circ$)의 저면간격을 갖는 tobermorite가 생성되고 7.8° (002)면을 비롯하여 28.9° (220), 29.9° (222) 및 31.7° (400)면에서도 tobermorite의 특성피크가 확인되었다. 반응온도가 증가할수록 tobermorite의 특성피크의 강도가 커지고 있으며 이것은 JCPDS card 19-1364 및 19-52와도 잘 일치하며 Claringbull 등²³⁾과 McConnell²⁴⁾이 보고한 저결정성인 질상태의 tobermorite 생성과 비교하여 고풍정성을 가진다.

150°C 의 저온에서 석영을 사용한 경우는 tobermorite가 생성되면서 소량의 미반응 석영이 잔존하지만 온도가 증가함에 따라 미반응 석영은 점차 소멸되어 tobermorite의 결정도를 높여주고 230°C 의 고온에서는 tobermorite와 더불어 xonotlite(JCPDS card 10-488)가 공생하는데 xonotlite($\text{Ca}_6(\text{Si}_4\text{O}_{17})(\text{OH})_2$)의 특징인 3.65 \AA (401)면을 비롯한 (202), (320), (801) 및 (721)면에서 잘 나타났다. 이 물질이 mordenite로부터는 생성되지 않은 것은 출발물질의 종류나 알루미늄의 존재유무에 따라

생성속도와 결정상태가 달라진 것으로 판단된다. 이에 관해 Kalousek²⁵⁾은 출발물질 중 알루미늄의 존재가 xonotlite의 생성을 억제 내지는 방해한다고 지적하였고, clinoptilolite광물을 이용하였을 때 280°C 이상의 고온측에서 tobermorite가 xonotlite로 전이한다는 보고²⁶⁾가 있으나 본 실험범위에서는 나타나지 않았다.

3.2.2. Ca/(Si(+Al)) 1.0몰의 생성상

1.0몰은 0.8몰에서의 반응조건과 동일하게 수열반응시켜 얻은 생성물의 자료를 Table 4, 5에 각각 나타냈다.

Mordenite로부터는 저온영역에서도 용이하게 안정상으로 tobermorite가 생성되고 이것은 0.8몰에서와 같이 출발물질에 함유된 알루미늄의 영향으로 tobermorite의 결정화가 촉진되어 안정상으로 생성이 완결되기 때문에 xonotlite로의 전이는 이루어지지 않는 것으로 생각된다.

보고²⁶⁾에 따르면 clinoptilolite광물을 280°C로 48시간 처리한 경우에 tobermorite와 함께 xonotlite의 생성이 예측되고 알루미늄뿐만 아니라 알칼리의 존재상태 및 함유량 등의 여러 인자에 의해서도 생성속도와 결정화속도가 달라진다고 지적하고 있으나, 본 실험에서는 저온영역에서도 용이하게 안정상으로 완성되기 때문에 xonotlite의 생성은 확실히 어려우며, 또한 본 실험조건과는 달라 xonotlite의 생성은 확인되지 않았다.

그리고 석영의 경우는 150°C의 저온에서 0.8몰의 경우와같이 tobermorite의 생성과 함께 미반응 석영이 소량 잔존하지만 온도의 증가로 미반응 석영은 소실되면서 tobermorite의 결정화도에 기여하는 것으로 해석된다. 또 180°C, 24시간에서는 tobermorite와 xonotlite가 공생하고, 200°C 이상에서는 xonotlite만 생성된다. 따라서 온도증가와 반응시간이 길어짐에 따라 xonotlite로

Table 4. Data of Hydrothermal Conditions and Products Synthesized from Natural Mordenite

Run No.	Ca/Si ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
25	1.0	8	150	To	-	1.15
26	1.0	8	180	To	-	1.15
27	1.0	8	200	To	-	1.14
28	1.0	8	230	To	-	1.13
29	1.0	24	150	To	-	1.15
30	1.0	24	180	To	-	1.14
31	1.0	24	200	To	-	1.14
32	1.0	24	230	To	-	1.13
33	1.0	48	150	To	-	1.15
34	1.0	48	180	To	-	1.15
35	1.0	48	200	To	-	1.14
36	1.0	48	230	To	-	1.13

*To: 1.1-nm Tobermorite.

Table 5. Data of Hydrothermal Conditions and Products Synthesized from Quartz

Run No.	Ca/Si ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
37	1.0	8	150	To	Q	1.14
38	1.0	8	180	To	Xo	1.14
39	1.0	8	200	Xo	-	-
40	1.0	8	230	Xo	-	-
41	1.0	24	150	To	Q	1.13
42	1.0	24	180	Xo	To	-
43	1.0	24	200	Xo	-	-
44	1.0	24	230	Xo	-	-
45	1.0	48	150	To	Q	1.13
46	1.0	48	180	Xo	To	-
47	1.0	48	200	Xo	-	-
48	1.0	48	230	Xo	-	-

*To: 1.1-nm Tobermorite, Xo: Xonotlite, Q: Quartz.

의 전이가 이루어지고 있다. 석영의 경우는 0.8몰에서의 경우와 비교해 볼 때 xonotlite의 화학양론적 조성비가 1.0인 점을 감안하면 대체로 몰비가 낮은 경우에는 고온측에서, 몰비가 큰 경우에는 저온측에서 생성되는 경향이 나타나지만 반응조건과 출발물질중 알루미늄의 존재여부가 tobermorite와 xonotlite의 생성상태를 결정짓는 주요 인자라고 해석된다.²⁵⁾

3.3. 1.1-nm tobermorite의 최적 합성조건

일반적으로 tobermorite는 수열처리에 의해 생성되는 안정상으로서 출발물질의 종류에 따라 생성속도는 현저히 달라지므로 용해도가 큰 비정질 실리카를 사용하면 C-S-H(I)과 같은 준안정상이나 또는 tobermorite gel과 같은 저결정상이 반응초기에 생성하고 이것이 tobermorite로 진행하는 데는 긴 반응시간을 필요로 하지만, 본 실험에서는 천연산 시료를 사용하므로써 0.8~1.0몰의 조성범위에서 짧은 시간내 결정도가 높은 tobermorite가 합성되었다. 이것은 출발물질에 함유된 알루미늄으로 인하여 안정상인 tobermorite의 생성에 매우 효과적인 영향을 주는 것으로 해석되고,²⁵⁻²⁸⁾ 또 mordenite 중의 Al이 tobermorite의 Si와 동형치환으로 치환량에 따라 tobermorite의 결정화를 촉진시켜 저온영역에서도 Al-bearing tobermorite를 생성케 하는 것이라고 생각된다.^{25,29)} 그러나 mordenite로부터 제조한 tobermorite의 안정온도영역은 $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+}$ 의 치환에 의해서 고온측으로 벗어나는 것이 확인되고 있지만³⁰⁾ xonotlite로의 전이에 대해서 pure tobermorite와 비교하기에는 곤란하다.

따라서 mordenite 광물로부터 고결정성 1.1-nm to-

bermorite를 얻을 수 있는 최적합성조건은 물비가 0.8, 반응온도 230°C, 반응시간이 48시간일 때이다. 그러나 150°C, 8시간의 반응조건에서도 tobermorite 결정이 얻을 수 있으며 이 경우에 본 실험조건하에서는 xonotlite의 생성은 나타나지 않았다.

3.4. 1.1-nm tobermorite의 화학조성

1.1-nm의 저면간격을 가지는 천연 tobermorite 광물²³⁾은 결정생성시 조성, 온도 및 압력 등의 조건이 합성실험에서 설정된 조건과 다른 경우가 많다. 특히 합성물의 화학식에 의해서 표현되듯이 순수광물이라고 하는 것은 이론적으로 존재하지 않는다. 따라서 천연광물의 Al \rightleftharpoons Si 치환량을 합성물과 비교하기 위하여 화학조성에 의해 구조식을 산출한 결과를 천연광물과 비교하여 Table 6, 7에 각각 나타냈다.

제조된 tobermorite(Run No. 12)의 화학조성은 천연산의 것과 마찬가지로 알루미늄과 알칼리를 함유하고 있으며 순물질은 확인되지 않았다. 이것은 제조된 tobermorite가 천연산의 것과 같이 종래의 합성 tobermorite와는 다른 다성분계의 형태를 지니고 있고 어느것이나 알루미늄과 알칼리를 불순물로서 공통으로 함유하고 있는 사실로 미루어보아 이들이 tobermorite를 구성하고 있는 성분이며 이들 가운데 Al은 Si와 동형치환을 행하는 것으로 알 수 있다.

화학분석치에 의해 계산된 tobermorite의 화학구조식은 O₁₈H₂를 기본으로 하여 산출한 것이므로 아직 남은 여분의 물을 총간수로 하여 H₂O로 표시한 것으로서 tobermorite의 구성성분으로 K⁺, Na⁺, Al³⁺ 이온 등이 존재한다. Mordenite 중의 K⁺, Na⁺의 일부는 반응시에 용출하여 gel의 결정화와 더불어 tobermorite의 구조에 들어가는 것으로 생각되고 tobermorite 중의 알칼리양은 수열처리온도와 반응시간에 관련되며 대체로 일정한 값을 갖는다. 또 mordenite 중의 Al³⁺ 이온은 tobermorite의 Si⁴⁺ 이온과 동형치환(isomorphous substitution)을 행하므로써 결정격자속에 존재하게 되는 것으로 생각된다.

Kalousek²⁵⁾과 Diamond 등²⁹⁾은 알루미늄원으로 kaolinite와 gibbsite를 각각 출발물질로 사용하여 Al-tobermorite를 합성한 결과, Si \rightleftharpoons Al의 고용한계가 각각 10%, 15%라 보고하였고 Mitsuda 등²⁷⁾이 보고한 16%의 치환량은 이제까지 합성된 tobermorite 중 최대치에 해당된다. 일반적으로 tobermorite의 결정화를 촉진시키는데는 알루미늄의 첨가가 유효하다고 알려져 있고 고용한계는 10~15%로 보고^{27,28,31)}된 것과 비교해 볼 때 본 실험에서의 치환량 11.2%와 일치하고 있다.

한편 1.1-nm tobermorite의 basal spacing은 Si \rightleftharpoons Al의 치환량 증가와 더불어 순수 tobermorite의 1.13-nm에서 1.18-nm까지 이동한다는 보고^{25,29)}가 있으나 이에 관해서는 tobermorite의 Ca/Si몰비, Si⁴⁺ \rightleftharpoons Al³⁺, 또

Table 6. Chemical Compositions of Synthesized Tobermorite and Natural Tobermorite

Samples		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Total
Natural 1.1-nm tobermorite ²³⁾	Loch Eynort, Tobermory	46.17	4.26	-	0.15	tr.	35.15	0.56	0.25	13.47	100.01
	Bloody Bay, Tobermory	46.62	3.895	0.664	1.080	-	33.978	0.891	0.572	12.109	99.81
Synthesized 1.1-nm tobermorite	Paper of Mitsuda ²⁷⁾	41.21	6.82	0.86	-	tr.	35.88	0.92	1.55	12.72	99.96
	Present paper Run No. 12	43.14	5.95	0.75	-	-	35.57	0.88	0.96	12.69	99.94

Table 7. Structural Formulas of Synthesized Tobermorite and Natural Tobermorite

Samples		Ionic constitutions	Ca/(Si+Al)	(K+Na+Ca)/(Si+Al)	Al/(Si+Al)%
Natural 1.1-nm tobermorite ²³⁾	Loch Eynort, Tobermory	(K _{0.04} Na _{0.13} Ca _{4.63}) _{4.80} (Fe ⁺² _{0.02}) _{0.02} · (Si _{5.67} Al _{0.62}) _{6.29} O ₁₈ H ₂ · 4.5H ₂ O	0.74	0.76	9.8
	Bloody Bay, Tobermory	(K _{0.09} Na _{0.21} Ca _{4.14}) _{4.74} (Fe ⁺² _{0.11} Fe ⁻³ _{0.06}) _{0.17} · (Si _{5.63} Al _{0.56}) _{6.24} O ₁₈ H ₂ · 3.9H ₂ O	0.71	0.76	9.0
Synthesized 1.1-nm tobermorite	Paper of Mitsuda ²⁷⁾	(K _{0.25} Na _{0.22} Ca _{4.61}) _{5.28} (Fe ⁻³ _{0.08}) _{0.08} · (Si _{5.16} Al _{1.01}) _{6.17} O ₁₈ H ₂ · 4.3H ₂ O	0.78	0.86	16.3
	Present paper Run No. 12	(K _{0.12} Na _{0.18} Ca _{4.65}) _{4.95} (Fe ⁺³ _{0.08}) _{0.06} · (Si _{5.71} Al _{0.72}) _{6.43} O ₁₈ H ₂ · 4.1H ₂ O	0.72	0.77	11.2

는 $\text{Na}^+, \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 의 치환량 등과, 또 이들과 밀접한 관계가 있는 함수량을 고려하여 총괄해서 basal spacing의 이동치를 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 의 것으로 구할 수는 없으며, 또한 basal spacing이 치환량과 함께 직선적으로 증가한다는 지적이 있으나²⁹⁾ 본 실험결과로는 수열처리온도와 반응시간의 증가와 더불어 격자정수가 작아지는 것으로 해석된다.

출발물질 중 K, Na 일부는 반응할 때에 용리하지만 다른 조성은 변화하여 Al이 Si와 동형치환을 행하며 $\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ 과 같이 K^+, Na^+ 등 알칼리 이온의 경우도 Ca^{2+} 이온과 동형치환을 행하는 것으로 추정되지만 알칼리금속이온 존재하에 Al^{3+} 치환형 tobermorite의 합성에서는 전하의 불균형을 보정하기 위해서 층간에 K^+, Na^+ 이온을 받아들이고 구조내의 알칼리금속이온이 양이온교환성을 나타낸다.^{3,10)} 또한 층간의 Ca^{2+} 이온도 이온교환성을 나타내지만 규칙성이 높은 CaO 다면체층의 Ca^{2+} 이온은 이온교환성을 보이지 않는 것으로 보고되었고²²⁾ 알칼리는 오히려 $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ 의 동형이온치환에서 전하의 부족을 보충하고 구조상의 공극에 들어가 층간에 위치하여 구조의 안정화를 촉진시켜 주는 것으로 생각되며 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 의 치환량을 보충하기에는 층간의 칼슘과 알칼리량은 충분하지 않다고 판단된다. 따라서 표에 나타난 바와 같이 알칼리는 칼슘과 동형치환하는 것으로 추정해서 $(\text{K} + \text{Na} + \text{Ca}) / (\text{Si} + \text{Al})$ 원자비가 0.76~0.86 범위로서 본 실험값 0.77과 비교하면 천연산의 것과 잘 일치하고, 또 Al^{3+} 치환형 tobermorite의 이론조성비 $\text{Ca} / (\text{Si} + \text{Al})$ 비가 0.83이므로 Mitsuda 등³⁹⁾이 보고한 원자비가 1.05에서는 저결정화도의 tobermorite가, 1.27에서는 다양한 C-S-H의 저결정질이 생성되고 0.77~0.81 범위에서는 고결정질이 생성된다는 것과 비교해 볼 때, 본 실험값 0.72에서도 고결정성 tobermorite가 형성되므로 이 값이하에서도 결정이 잘 발달된 tobermorite가 생성될 것으로 추정된다.

이와 같이 mordenite로부터 얻은 tobermorite의 조성은 대체로 유사하다고 판단되고 주로 출발물질과 수열처리온도 및 반응시간에 따라 tobermorite의 결정화도와 함수량, 그리고 저면각적이 달라진다고 생각된다.

3.5. 1.1-nm tobermorite의 열적거동

규산칼슘수산화물 결정구조 중에 H_2O 분자나 OH기를 갖는 화합물의 열적특성에 대해서 1.1-nm tobermorite 시료(Run No. 10, No. 22)를 가열속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 상온에서 1000°C 까지 열분석한 결과(Fig. 6), $100\sim 300^\circ\text{C}$ 사이에서 탈수로 인한 tobermorite의 특징적인 흡열피크가 확인되고 800°C 부근에서의 예민한 발열피크는 tobermorite 중 Al의 고용량에 따른 Al-containing to-

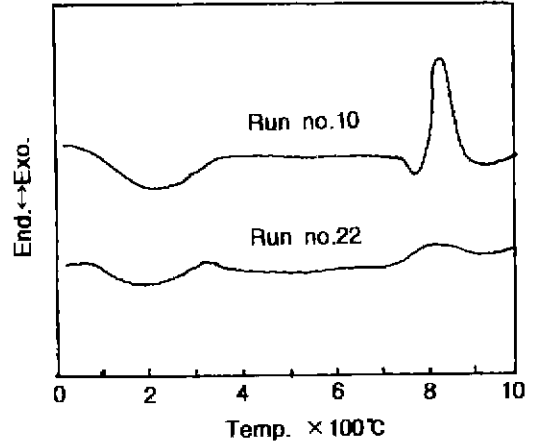


Fig. 6. DTA curves of 1.1-nm tobermorite.

bermorite의 생성으로 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 의 치환량 증가 때문에 강한 발열반응을 수반하여 wollastonite로 전이되는 것으로 생각되며 이것은 Claringbull 등²³⁾과 McConnell²⁴⁾이 보고한 것과도 일치한다. 그러나 순수 tobermorite의 경우는 별로 큰 발열피크가 보이지 않는다.

최적수열합성조건에서 얻은 1.1-nm tobermorite 시료(Run No. 12)를 전기로 중에서 300°C , 700°C 의 온도로 가열처리하였을 때 열적거동에 대한 X-선회절도형을

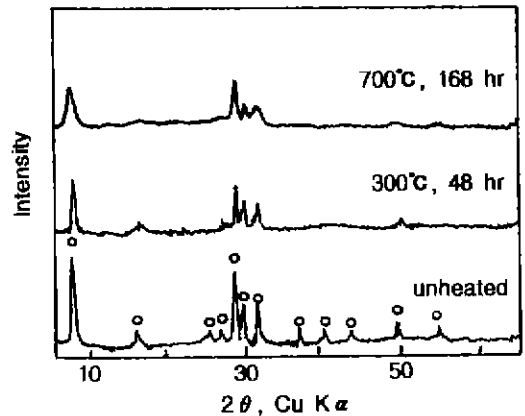


Fig. 7. XRD patterns of 1.1-nm tobermorite by heating temperature.

Table 8. Heating Temperature and Basal Spacing of 1.1-nm Tobermorite Synthesized

Starting material	Basal spacing	Spacing of synthesized tobermorite after heating	
		300°C, 48 hr	700°C, 168 hr
Natural mordenite	1.13-nm	1.15-nm	1.15-nm

Fig. 7에, 그 관계를 Table 8에 각각 나타냈다.

합성 또는 천연 tobermorite는 대략 300°C까지 가열하면 층간수의 탈수와 동시에 basal spacing이 1.1-nm에서 0.9-nm 정도로 감소한다는 보고^{25,29,34)}가 있으나 본 실험에서는 700°C에서 일주일간(168시간) 가열처리해도 wollastonite로 분해할 때까지 1.1-nm($2\theta=8.2^\circ$)의 spacing을 유지하고 있었다. 이것은 Al의 존재에 따른 Si^{4+} 와 Al^{3+} 이온의 치환으로 생각되며, 가열 후에 basal spacing이 변하는 normal type이 아니고 가열처리하여도 spacing이 그대로 유지되는 anomalous type에 속하는 열적성질을 나타냈다.³⁴⁻³⁶⁾ 이와 같은 열적거동은 Mitsuuda 등^{27,31)} 및 Gard와 Taylor³⁵⁾의 보고와도 일치한다.

한편 공업적으로 생산되는 제품의 수열합성조건과 유사한 반응조건에서 얻어진 tobermorite(Run No. 10, No. 22) 시료를 가압성형하여 열팽창 수축곡선을 Fig. 8에 표시하였다.

알루미늄을 함유한 Al-tobermorite는 약 700°C까지의 가열에서는 알루미늄을 함유치 않은 pure tobermorite와 유사한 수축현상이 나타나지만 mordenite로부터 합성된 tobermorite가 석영으로 합성된 것에 비하여 대략 800°C 가까이에서 급격한 수축이 발생하고 있다. 이것은 wollastonite로의 상전이에 의한 현상 때문이라고 생각되며 이때 수축율은 1.2% 정도였다. 따라서 순수 tobermorite와 같이 Al-tobermorite의 경우는 결정도가 향상되어 강도나 수축에는 좋은 영향을 주어 종래의 출발물질과는 다른 열적특성을 나타낸다고 추정된다.

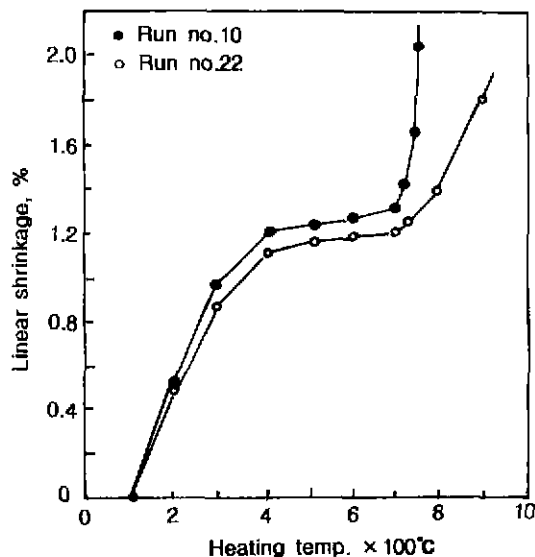


Fig. 8. Thermal expansion shrinkage curves of 1.1-nm tobermorite.

보통 경량내화전재나 단열·보온재 등의 공업재료는 단시간의 수열처리로 인하여 주로 결정도가 낮은 Al-tobermorite 또는 C-S-H(I)를 결합체, 보강재에 함유하는 경우가 많으므로 재료의 내열성을 중심으로 생각해 볼 때 알루미늄을 함유치 않은 tobermorite를 요하지만 탈수 tobermorite가 wollastonite로 분해할 때에 생기는 용적변화를 고려하면 mordenite로부터 합성한 1.1-nm tobermorite는 대체적으로 650~700°C까지의 사용온도에서 재료가 충분히 견딜 수 있는 것으로 판단된다.

한편 강도를 요하는 재료인 경우에는 석영을 실리카 원료로 사용하고 있고 재료의 강도와 생성수화물의 결정상태가 좋은 문제가 되지만 강도에는 결합체로서의 수화물 이외에 공공의 크기와 입도분포, 그리고 다른 요소가 첨가되기 때문에 일률적으로 논할 수가 없으며 대체적으로 재료의 강도는 수열처리시간과 더불어 증가하고 어느 일정시간을 경과하면 결정의 성장 또는 다른 결정으로 전이하는 때에 생기는 왜곡의 발생에 의하여 강도는 감소하는 경우도 있다.

Fig. 9는 1.1-nm tobermorite(Run No. 10, No. 22)에 대한 적외선 분석결과로서, 3500 cm^{-1} 파수에서의 흡

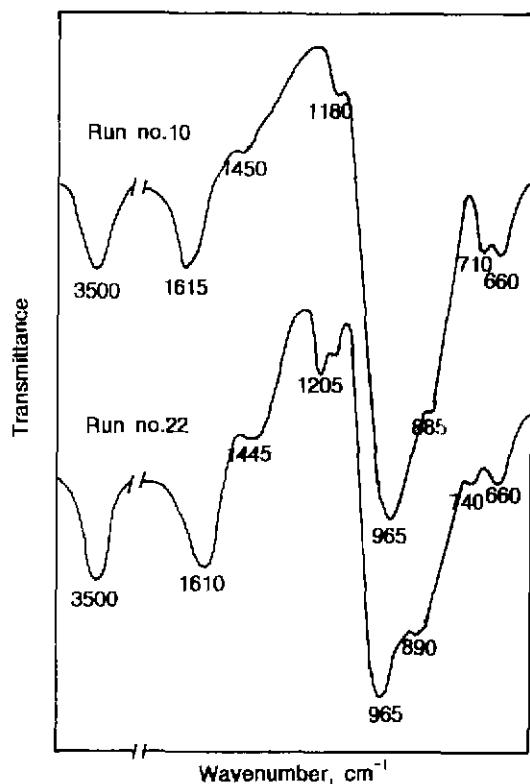


Fig. 9. Infrared absorption spectra of 1.1-nm tobermorite.

수띠는 신축진동에 의한 O-H기의 특성피크이고 tobermorite의 주피수인 $1610\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ 의 띠는 물분자의 굽힘진동 때문인 것으로 생각된다. 또 $1445\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 과 $885\sim 890\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠는 시료의 제조시나 취급과정에서 대기중의 탄산화로부터 생긴 탄산염으로 비롯된 것이라 추정되며 965 cm^{-1} 에서의 흡수띠는 tobermorite의 주된 Si-O띠가 격자진동에 기여하는 것으로 판단된다.^{29,37)}

또 순수 tobermorite(Run No. 22)의 파수가 1205 cm^{-1} 로부터 1180 cm^{-1} 쪽으로 이동된 것은 tobermorite가 알루미늄을 고용하므로 인하여 흡수가 약해지고 띠의 중심위치가 낮은 파수쪽으로 이동한 것이며, 1450 과 890 cm^{-1} 부근에서의 약한 띠는 시료의 제조와 취급과정에서 공기중의 탄산화에 기인한 것으로 추정된다.^{14,29)} 그러나 일반적으로 규산칼슘수화물을 주성분으로 한 무기재료의 탄산화 방지는 곤란하고 일부 탄산화에 의하여 ALC 중의 tobermorite의 분해 및 콘크리트의 열화 등의 원인이 되기도 한다.^{14,38)}

그러므로 규산칼슘수화물계 재료로서 zeolite광물의 활용에 대한 공업적 이용가치는 출발물질의 종류와 조성 및 합성조건에 따라 크게 의존되며 알루미늄이 결정성 tobermorite의 생성에 가장 효과적이라는 것은 분명하다. 출발물질중 알루미늄의 존재가 tobermorite의 결정화 진행에 촉진제적인 역할을 하며 알칼리는 함유량에 따라 촉진제적이거나 지연제적인 영향을 주는 것으로 추정된다. 이것은 소량의 알칼리가 존재할 경우 실리카의 액상속으로의 용해도를 증가시켜 반응이 촉진되는 것으로 생각되고, 알칼리가 다량이면 실리카의 용해도는 높게 되고 지나치면 반응의 진행이 방해를 받는다고 설명할 수 있다. 따라서 본 실험에 사용된 시료중의 알칼리의 존재는 tobermorite의 결정성을 양호하게 하고 xonotlite의 이행을 지연내지는 억제시키는 것으로 생각된다. 특히 알루미늄은 건재의 결합제로서 기여하는 규산칼슘수화물의 물리·화학적 성질에 기본적으로 영향을 미치는 것으로 판단된다.

그러므로 천연산 zeolite광물은 석회와의 반응성 등이 매우 용이하고 생성속도가 대단히 크며 특수한 경우의 내화피복재는 별도로 하고 보통 경량내화건재, 단열·보온재 및 보강재·결합제 등에 널리 사용되는 1.1-nm tobermorite를 합성하기 위해서는 출발물질로 국내산 zeolite광물을 공업적으로 활용할 가치가 있다고 판단된다.

4. 결 론

출발물질로서 국내 천연산 zeolite 광물을 사용하여

소석회와 포화증기압하에서 수열반응시켜 1.1-nm tobermorite를 합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 천연 zeolite를 사용해서 합성한 1.1-nm tobermorite는 Ca/(Si+Al)몰비가 0.8~1.0의 조성범위에서 생성되는 안정상이고, 0.8몰이 1.0몰의 것보다 결정화가 급속히 이루어지며 순물질의 것보다 안정온도영역도 커진다.

2. 고결정성 1.1-nm tobermorite의 최적합성조건은 몰비 0.8, 반응온도 230°C , 반응시간은 48시간 이내이며 저온도에서도 생성속도(결정화속도)가 현저하게 크므로 에너지효율의 측면에서 0.8몰, 180°C 로 8시간 정도의 수열합성조건하에서도 공업적 제품생산이 가능하다.

3. Zeolite 중 K, Na의 일부는 수열반응시 용출되며 zeolite 중의 Al은 1.1-nm tobermorite의 Si와 동행이온 치환을 행하고 고용한계는 대략 11%로서 출발물질중 알루미늄의 존재가 1.1-nm tobermorite의 결정화에 촉진제적 역할을 한다.

4. 1.1-nm tobermorite는 700°C 에서 1주일간 가열처리하였을 때 층간수는 탈수하지만 basal spacing이 변하지 않는 열적으로 안정한 anomalous type에 속한다.

감사의 글

본 연구는 동양중앙연구소의 재료기술분야과제중 수행된 연구의 일부로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. W. Wieker, A. R. Grümmer, A. Winkler, M. Magi, M. Tarmak and E. Lippmaa, "Solid-State High-Resolution ^{29}Si NMR Spectroscopy of Synthetic 14 \AA , 11 \AA and 9 \AA Tobermorites," *Cem. Conc. Res.*, **12**, 333-339 (1982).
2. S. Komarneni, R. Roy, D. M. Roy, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, A. A. Bothner-By, J. Dadok and A. S. Chesnick, " ^{27}Al and ^{29}Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Al-Substituted Tobermorites," *J. Mater. Sci.*, **20**, 4209-4214 (1985).
3. S. A. S. El-Hemaly, T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, "Synthesis of Normal and Anomalous Tobermorites," *Cem. Conc. Res.*, **7**, 429-438 (1977).
4. S. Komarneni, D. M. Roy and R. Roy, "Al-Substituted Tobermorite: Shows Cation Exchange," *Cem. Conc. Res.*, **12**, 773-780 (1982).
5. S. Komarneni and D. M. Roy, "New Tobermorite Cation Exchangers," *J. Mater. Sci.*, **20**, 2930-2936 (1985).
6. S. Komarneni, E. Breval, M. Miyake and R. Roy, "Cation-Exchange Properties of (Al+Na)-Substituted Synthetic Tobermorites," *Clays Clay Min.*, **35**(5), 385-390 (1987).
7. S. Komarneni, E. Breval, D. M. Roy and R. Roy,

- "Reactions of Some Calcium Silicates with Metal Cations," *Cem. Conc. Res.*, **18**, 204-220 (1988).
8. O. P. Shrivastava, S. Komarneni and E. Breval, "Mg²⁺ Uptake by Synthetic Tobermorite and Xonotlite," *Cem. Conc. Res.*, **21**, 83-90 (1991).
 9. M. Abe, "Recent Trends in Inorganic Ion Exchangers," *Gypsum & Lime*, No. 204, 3-15 (1986).
 10. T. Suzuki, "Cation-Exchange Characteristics of Hydroxyapatites," *Gypsum & Lime*, No.204, 58-64 (1986).
 11. T. Yasue, Y. Kojima, H. Inoue and Y. Arai, "Preparation of Gypsum Hemihydrate Fiber Incorporating Strontium Ion and the Decrease of Its Solubility," *Gypsum & Lime*, No. 228, 18-26 (1990).
 12. T. Yasue, Y. Kojima, H. Inoue and Y. Arai, "Decrease of the Solubility of Gypsum by Incorporation Phosphate Ion," *J. Ceramics*, **98**(5), 483-489 (1990).
 13. T. Yasue, Y. Shioya and Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Al³⁺-Substituted Tobermorite by Alkoxide Method," *J. Ceramics*, **99**(9), 780-787 (1991)
 14. T. Ochiai, "Carbonation of Autoclaved Light-Weight Concretes," *Gypsum & Lime*, No. 242, 22-31 (1993).
 15. H. Minato, "Zeolite, Its Natural Resources and Utilizations," *Ceramics*, **10**(12), 17-33 (1975).
 16. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves," pp. 740-741, John Wiley & Sons, Inc., New York (1974).
 17. 일본점토학회편, 점토 핸드북, pp 868-873, 기보담, 동경(1967).
 18. 전전현이랑 · 대삼강이 · 대삼정자, "지질조사소화학 분석법," No. 42, 1-14 (1969).
 19. K. Tomita, H. Yamashita and N. Oba, "Mordenite in Rhyolite at Yoshida Area, Kagoshima Prefecture," *J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **63**, 16-21 (1970).
 20. M. Koizumi, "The Differential Thermal Analysis Curves and the Dehydration Curves of Zeolites," *Mineral. J. Jap.*, **1**, 36-47 (1953).
 - 21 T. Negishi, "Mordenite in the Tuffs of the Shirasawa District, Miyagi Prefecture," *J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **67**, 29-34 (1972)
 22. K. Oinuma and H. Hayashi, "Infrared Absorption of Some Zeolites from Japan," *J. Toyo Univ., Nat. Sci.*, **8**, 1-12 (1967).
 23. G. F. Claringbull and M. H. Hey, "A Re-Examination of Tobermorite," *Miner. Mag.*, **29**, 960-962 (1952).
 24. J. D. C. McConnell, "The Hydrated Calcium Silicates, Riversideite, Tobermorite and Plombierite," *Miner. Mag.*, **30**, 293-305 (1954).
 25. G. L. Kalousek, "Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates, I. Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **40**(3), 74-80 (1957).
 26. 광전무 춘지간부, "Lime-Zeolite의 열수반응생성물에 관하여," 시멘트 기술년보, **24**, 82-87 (1970).
 27. 광전무 · 인지강부 · 춘지간부, "Al-Tobermorite의 저온합성," 시멘트 기술년보, **24**, 76-81 (1970).
 28. T. Mitsuda, "Tobermorite and Calcium Silicate Products," *Gypsum & Lime*, No. 214, 3-14 (1988).
 29. S. Diamond, J. L. White and W. L. Dolch, "Effects of Isomorphous Substitution in Hydrothermally-Synthesized Tobermorite," *Amer. Min.*, **51**, 388-401 (1966).
 30. D. M. Roy and A. M. Johnson, "Investigations of Stabilities of Calcium Silicate Hydrates at Elevated Temperatures and Pressures," *Amer. Min.*, **50**, 114-121 (1995).
 31. T. Mitsuda, "Chemistry and Industry of Calcium Silicate," *Ceramics*, **9**(3), 38-47 (1974).
 32. N. Hara and N. Inoue, "Formation of 11 Å Tobermorite in the Presence of Chlorides and Alkali Hydroxides," *Yogyo-kyokai-Shi*, **88**(9), 515-522 (1980).
 33. T. Mitsuda, K. Sasaki and H. Ishida, "Phase Evolution during Autoclaving Process of Aerated Concrete," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1858-1863 (1992).
 34. 담전봉 · 광전무, "합성 Tobermorite의 열적거동," 시멘트 기술년보, **30**, 45-49 (1976).
 35. J. A. Gard and H. F. W. Taylor, "A further Investigation of Tobermorite from Loch Eynort, Scotland," *Mineral. Mag.*, **31**, 361-370 (1957).
 36. T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, "Normal and Anomalous Tobermorites," *Mineral. Mag.*, **42**, 229-235 (1978).
 37. G. L. Kalousek and A. F. Prebus, "Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: III. Morphology and Other Properties of Tobermorite and Related Phases," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **41**, 124-132 (1958).
 38. Y. Ikeda, Y. Yasuike and Y. Takashima, "²⁹Si MAS NMR Study on Structural Change of Silicate Ions in Tobermorite with Carbonation of ALC," *J. Ceramics*, **99**(5), 423-426 (1991).