

딕카이트로부터 스멕타이트의 수열합성

Hydrothermal Synthesis of Smectite from Dickite

류 경 원 (Gyoung-Won Ryu)^{1,*} · 장 영 남 (Young-Nam Jang)² · 배 인 국 (In-Kook Bae)² ·
채 수 천 (Soo-Chun Chae)² · 최 상 훈 (Sang-Hoon Choi)¹

¹충북대학교 지구환경과학과

(Chungbuk University, Department of Earth and Environmental Sciences, Cheongju 361-763, Korea)

²한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division,
Deajeon 305-350, Korea)

요약 : 딕카이트[Al₂Si₂O₅·(OH)₄]를 출발물질로 사용하여 이팔면체형 스멕타이트를 수열합성하였다. 시료를 활성화시키기 위해 Na₂O 성분을 첨가하고 800℃에서 4시간 열처리하였다. 합성실험은 Na-0.7 바이델라이트의 화학반응식에 의한 화학양론적 조성에 따라 SiO₂ 성분을 첨가하였으며 300℃, 70 kgf/cm² 이하의 조건에서 온도, 압력, 시간 등을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 합성실험을 위해 약 1리터 용량의 밀폐형 강철재 압력용기를 사용하였다. 스멕타이트를 합성할 수 있는 최적 조건은 반응온도 290℃, 반응시간 48시간, pH 10 및 60 kgf/cm²의 압력조건인 것으로 확인되었다. 온도, 압력조건 외에 원료물질의 활성화, 반응시간, 반응용액의 초기 pH 등은 결정도에 영향을 미치는 주요 요인으로 작용하였다. 합성결과물에 대한 X-선 회절분석, 에틸렌글리콜 처리, 'Greene-Kelly' 측정법 등의 실험결과, 합성된 스멕타이트는 Na-바이델라이트임이 확인되었다.

주요어 : 딕카이트, 스멕타이트, 수열합성, 바이델라이트, Greene-Kelly test

ABSTRACT : A hydrothermal process was used to synthesize dioctahedral smectite from dickite [Al₂Si₂O₅·(OH)₄]. Dickite was previously activated by heating at 800℃ for 4 hours with Na₂CO₃. After the heat-treatment, SiO₂ was added for stoichiometry. The autoclaving was carried out in closed stainless steel vessel (about 1 liter) at the condition of various temperature, pressure, time etc. High quality smectite could be obtained by heating at 290℃ under the pressure of 60 kgf/cm² for 48 hours. This experiment reveals that pH of the solution was an important factor and should be maintained at 10 to 11 for the formation of dioctahedral smectite. The synthesized smectite was identified as Na-beidellite by the treatment of ethylene glycol and Greene-Kelly test.

Key words : dickite, smectite, hydrothermal, beidellite, Greene-Kelly test

*교신저자: rkwa@kis.kigam.re.kr

서 론

출발물질 및 실험조건

스멕타이트(smectite)는 높은 팽윤성과 양이온 교환능력, 겔, 콜로이드, 유·무기 층간화합물 형성 등의 독특한 물리·화학적 특성으로 굴착용 니수, 주형 점결제, 농약 증량제, 토목용, 페인트용 페이스트 및 촉매제 등 다양한 산업분야에서 사용된다. 그러나 천연산 스멕타이트질 벤토나이트는 산지에 따라 불순물 함유량 및 특성의 차이로 산업적 사용에 제한을 받으므로 순수한 스멕타이트를 대량으로 합성하려는 연구가 지난 십여년간 수행되어 왔다(Tsunashima *et al.*, 1975; Goh and Huang, 1986; Torii and Iwasaki, 1986, 1987; Plee *et al.*, 1987; Klopogge *et al.*, 1990a; Vogels *et al.*, 1997).

스멕타이트 중에서 삼팔면체형인 사포나이트(saponite)와 헥토라이트(hectorite)는 비교적 저온·저압의 조건 하에서 쉽게 합성되므로 이미 고순도의 시약을 사용한 상업적 생산기술이 확립되었으나(鳥居, 1985; 近藤 외, 1988; Iwasaki, 1989), 이팔면체형 스멕타이트인 몬모릴로나이트(montmorillonite)와 바이델라이트(beidellite)의 경우, 저온·저압 하에서 합성하는 것이 쉽지 않은 것으로 알려져 있다(Klopogge *et al.*, 1999b). 지금까지 보고된 스멕타이트의 합성연구에서는 거의 모두 수열합성법을 사용하였으며 겔, 유리질 물질, 규산염 알루미늄 광물 등, 다양한 출발물질을 사용하였지만, 대개의 경우 고순도의 시약을 사용하였다. 자연산 광물을 원료물질로 사용한 경우는 극소수에 불과하며 또한 실험결과에서도 많은 문제점을 갖고 있다. 예를 들면, 에리오나이트(erionite) 등의 제올라이트로부터 순수한 바이델라이트를 합성하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다(Komarnei and Breval., 1985). 국내에서는 자연산 광물인 활석을 이용하여 사포나이트 합성에 대해 보고된 바 있으나(배인국 외, 2003), 몬모릴로나이트 및 바이델라이트에 대한 합성실험은 시도된 바 없다.

바이델라이트는 디카이트(dickite)와 결정구조적으로 유사한 스멕타이트이며 국내외적으로 천연상태에서 산출되는 양이 매우 미미하지만 물리화학적 특성은 몬모릴로나이트와 유사하다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 산출되는 디카이트를 사용하여 비교적 낮은 온도와 압력에서 바이델라이트를 합성하고자 하였다.

스멕타이트를 합성하기 위한 출발물질로서 전남, 해남의 납석광산에서 채취한 디카이트와 시약으로는 Na_2CO_3 (Tedia Company, Inc., GR), 비정질 SiO_2 (MERCK, Kieselgel 60), NaOH (東洋製鐵 化學柱式會社, Extra pure) 등이 사용되었다. 디카이트는 XRF와 XRD 분석을 통해 각각 정량분석과 광물 상분석을 실시하였다. 화학분석 결과, 주성분인 SiO_2 와 Al_2O_3 의 평균 함량은 각각 49.46 wt% 및 37.53 wt%이었고, 미량 성분으로 Fe_2O_3 , MgO, K_2O , MnO, TiO_2 , P_2O_5 등이 함유되어 있었다(Table 1). 또한, X-선 회절분석 결과에 의하면, 납석은 대부분이 디카이트로 구성되었으며 미량의 석영이 수반되는 것으로 분석되었다(Fig. 1).

디카이트는 제트밀을 이용하여 320 mesh 이하의 입도로 파쇄한 후, 별도의 선광과정이 없이 그대로 사용하였다. 사용된 반응장치는 'cold-seal' 타입의 고온고압 반응기로서 반응용기와 전기로, 온도조절부 및 교반기의 세 부분으로 이루어져 있는데 교반기는 반응용기의 덮개 부분의 중심을 관통하도록 함으로써 고온 고압하에서도 반응물질이 원활히 그리고 연속적으로 혼합되도록 하였다. 교반속도는 180 rpm으로 고정하여 사용하였다. 또한, $\pm 1^\circ\text{C}$ 오차범위 내에서 온도를 조절하기 위해 Rex-P100 자동온도조절기를 사용하였으며, 반응용기의 내부 그리고 전기로의 히타와 인접한 부분에 CA형 열전대(chromel-alumel thermocouple)를 각각 1개씩 설치하였다.

반응기 내부의 압력은 반응기의 위쪽 부분에 압력계를 설치할 수 있도록 설계 및 제작함으로써 항상 모니터링할 수 있었으며, 또한, 'metal seal'에 의해 용기와 덮개 사이를 연결함으로써 고온에서도 밀폐상태를 양호하게 유지할 수 있었다. 열수반응을 위해 수용액 양은 시료를 포함하여 80% 정도가 되도록 반응용기에 충전시켰으며, 압력은 수용액의 온도와 충전율에 의해 자동으로 결정되었다.

합성된 결과물은 흑연 모노크로메이터가 장착된 x-선 회절분석기 X'pert MPD (Phillips)를 사용하여 40 kV와 25 mA의 조건 하에서 상분석을 실시하였다. 또한 스멕타이트류의 세부 동정을 위해 시료는 정방위 및 부정방위 시료 상태

Table 1. Chemical composition of dickite from Sungsan mine in Korea (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	*LOI	sum
49.46	37.53	0.52	0.02	0.20	0.02	0.08	0.16	12.25	100.24

*LOI: Loss on ignition

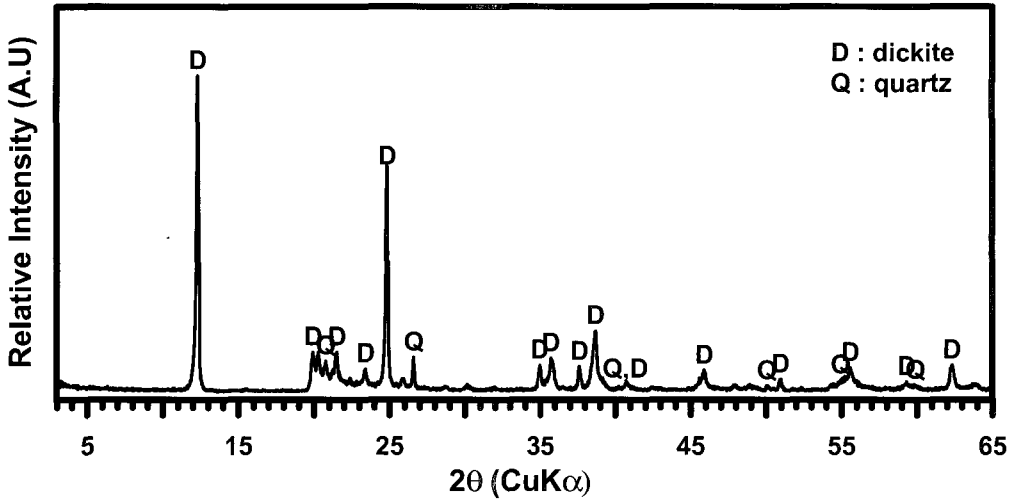


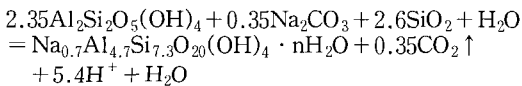
Fig. 1. XRD pattern of dickite from Sungsan mine in Korea.

로 분석하였으며, 에틸렌글리콜 처리와 ‘Greene-Kelly test’ (Greene-Kelly, 1955)를 실시함으로써 저면 격자간격의 변화 및 층전하의 위치를 확인하였다. 또한, 결정형태는 주사전자현미경(LEO 1455VP과 JSM-5410 기종)을 이용하여 관찰하였다.

시료의 전처리

일반적으로 시료의 전처리 과정에서 출발물질을 활성화시키면, 반응온도 및 반응시간을 감소시키고 합성물질의 수율도 높일 수 있다. 본 연구에서는 딕카이트가 스펙타이트로 용이하게 전이할 수 있도록 고온에서 가열처리하였다.

목표 조성을 Na-0.7 바이텔라이트로 할 경우, 딕카이트로부터 스펙타이트로 전이되는 반응식은 다음과 같이 설정될 수 있다:



위의 반응식에서 제시하는 바와 같이, 딕카이

트로부터 스펙타이트가 형성되기 위해서는 Na₂O와 SiO₂ 성분이 추가적으로 필요하므로, 본 연구에서는 Na₂CO₃와 비정질 SiO₂를 투입하였다.

Na₂CO₃를 화학양론적 조성으로 첨가한 후 진행되는 열처리 과정은 실험결과에 중요한 영향을 주었다. 딕카이트는 500~600℃부터 메타케올리나이트 상태가 되므로 600, 700, 800 및 900℃에서 각각 4시간씩 가열하였다(Fig. 2). 700℃ 이상에서는 Na₂CO₃가 딕카이트와 반응하여 Na 성분이 풍부한 네펠린(NaAlSi₃O₈·H₂O)상이 형성되었지만, 800~900℃에서 네펠린의 회절세기가 현저하게 증대되지는 않았다. 따라서 600~900℃ 범위에서 가열처리 후의 X-선 회절패턴은 온도변화에 큰 영향이 없는 것으로 보였으며, 결정도가 비교적 낮은 네펠린은 수열반응 과정에서 온도 및 압력이 증가하면 반응에 참여할 것으로 예측되었다.

실험결과 및 고찰

반응온도, 반응시간 및 압력의 영향

반응온도 250, 270 그리고 290℃에서 수열합

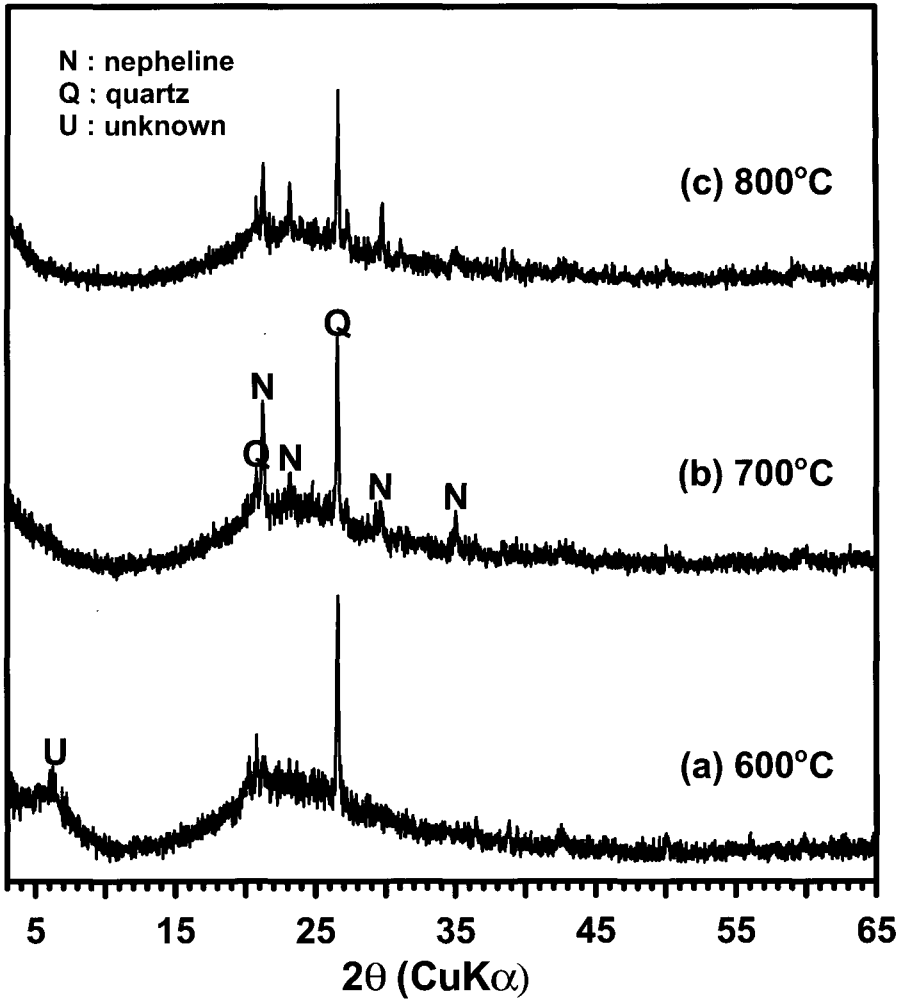


Fig. 2. XRD patterns of dickite heated for 4hr at various temperatures with Na_2CO_3 .

성한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 이때 반응시간(60시간) 등의 모든 실험조건을 고정하고 온도와 압력조건만 변화시켰다. 250°C, 40 kgf/cm² 조건에서 수열 합성한 반응물은 네펠린의 결정도가 다소 낮아졌을 뿐 반응이 전혀 진행되지 않았으며(Fig. 3a), 250°C에서 반응압력을 75 kgf/cm²로 증가시켜 반응시켰으나 반응결과에 별다른 영향을 미치지 못하였다. 반응온도를 270°C로 증가시키고, 50 kgf/cm²의 압력조건에서는 (001)면의 피크가 미약하게 형성되기 시작하였으나 출발물질의 회절패턴은 크게 변화되지 않았다(Fig. 3b). 반응온도를 다시 증가시켜 290°C, 60 kgf/cm²의 압력조건으로 반응시킨 결과, 양호한 �멕타이트가 형성되었다(Fig. 3c). 이러

한 실험결과는 반응압력보다는 반응온도가 �멕타이트를 형성시키는 중요한 요인으로 작용한다는 것과 290°C가 최저의 반응온도임을 지시하는 것이다.

한편, 반응온도를 290°C로 고정하고 반응시간을 36~96시간까지 변화시켰다. �멕타이트는 36시간 반응 후 미약하게 형성되기 시작하였으며, 48시간 반응 후, (001) 비롯한 모든 회절선들의 강도가 급격히 증가함으로써 양호한 결정도를 나타내었다. 반응시간을 96시간까지 증가시켜 보았으나 48 및 60시간의 결과와 큰 차이를 나타내지 않았다.

본 연구의 결과는 Plee 등(1987)의 340°C, 600 bar, Schutz 등(1987)의 320°C, 130 bar, Eberl

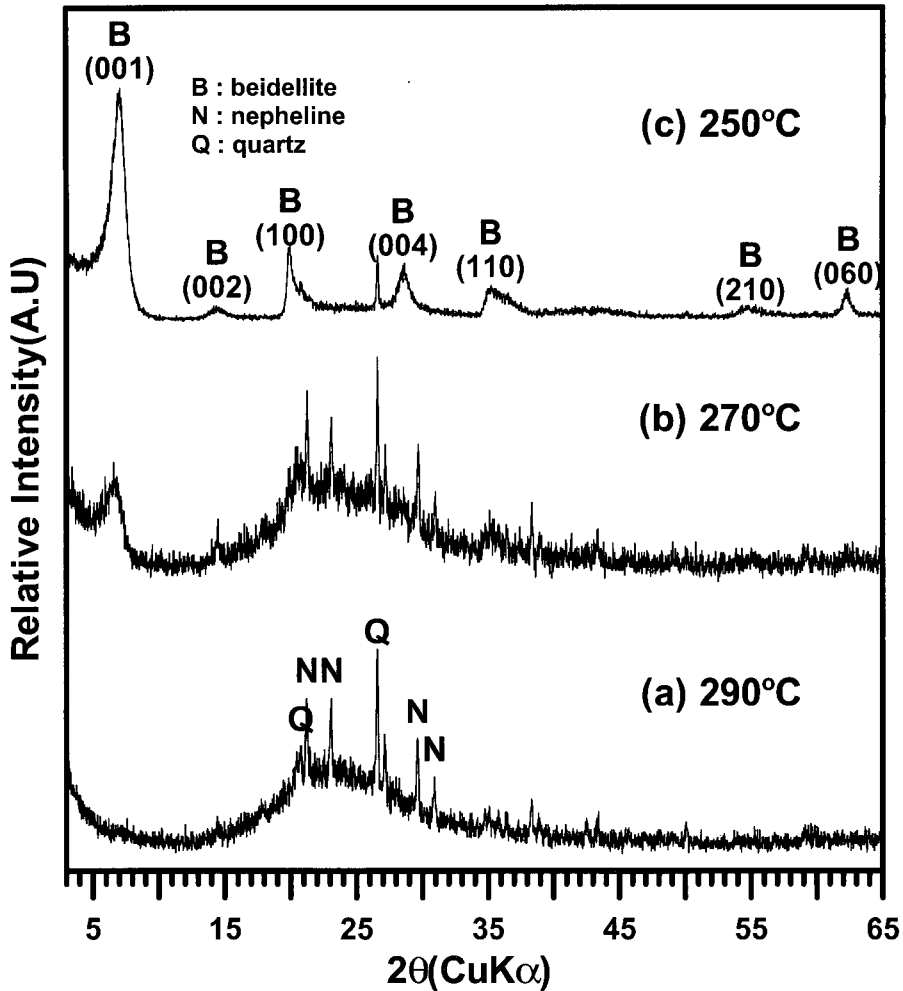


Fig. 3. XRD patterns of smectites synthesized for 60 hours at various temperatures.

Table 2. Comparison of experimental results of some studies

	Starting materials	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Time (day)	Phase obtained
Plee <i>et al.</i> (1987)	silica sol, Al salt, NaOH	340	600	10	beidellite, Amorphous
Schutz <i>et al.</i> (1987)	silica sol, Al salt, NaOH	320	130	5	beidellite, Amorphous
Eberl and Hower (1977)	silica sol, metal salts, NaOH	392~445	2000	-	beidellite, quartz
Kloprogge <i>et al.</i> (1990b)	TEOS, Al(NO ₃) ₃ , NaOH, Na ₂ CO ₃	350	1000	5	beidellite, quartz
This study	dickite, Na ₂ CO ₃ , silica gel.	290	60	2	beidellite, quartz

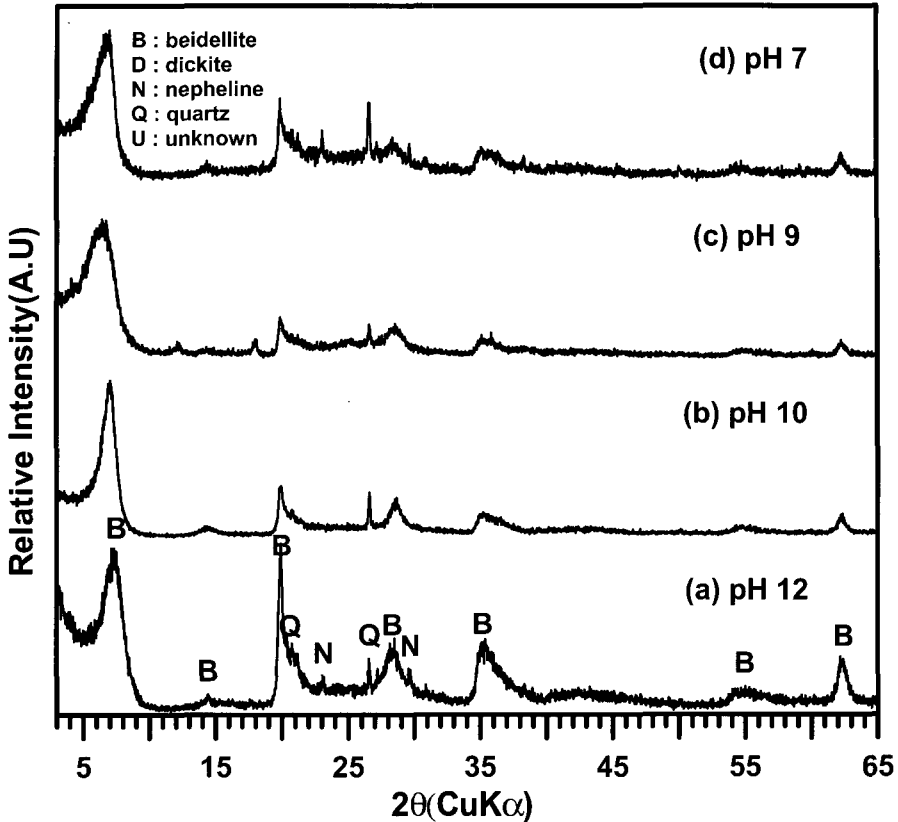


Fig. 4. XRD patterns of smectites synthesized at various pH.

and Hower (1977)의 392°C ~ 445°C, 2 kbar 그리고 Klopogge 등(1990a)의 350°C, 1 kbar에서의 결과와 비교할 때, 스멕타이트 형성을 위한 반응온도, 압력, 시간 등의 형성조건에서 상당히 유리하다는 것을 알 수 있다(Table 2).

pH의 영향

스멕타이트는 산성, 중성 및 알칼리 범위 등 거의 모든 pH 조건에서 형성될 수 있다(Klopogge *et al.*, 1999b). 예를 들면, 제올라이트를 출발물질로 사용하여 합성한 바이델라이트는 pH 3.8에서(Komarnei and Breval, 1985), 활석을 사용하여 합성한 사포나이트는 pH 10 정도에서(배인국 외, 2003) 양호한 결정도를 나타내었다.

Na-스멕타이트의 경우, 결정화 정도는 반응용액의 초기 pH와 밀접한 관계가 있다. 약 알칼리성의 조건에서 사면체 AlO_4^- 이온의 형성을 용이하게 하므로, 스멕타이트의 형성을 촉진하게 되

며(Frank-Kameneskii *et al.*, 1973a, 1973b), 또한 반응용액의 초기 pH가 10일 때 스멕타이트의 결정도가 가장 양호하게 나타났다(Klopogge *et al.*, 1990a).

본 연구에서도 반응 용액의 초기 pH가 스멕타이트를 합성하는데 중요한 요인으로 작용하고 있음을 확인하였다. 반응용액의 pH가 10인 경우, 가장 양호한 결정도를 나타내는 스멕타이트가 합성되었다(Fig. 4b). pH 9인 경우, (001) 피크의 폭이 비교적 넓게 형성이 되었고, 소량의 디카이트가 재결정화되었으며, 미지의 상이 형성되었다(Fig. 4c). pH 7과 pH 12에서는 결정도가 다소 낮아졌으며, 일부 반응에 참여하지 못한 네펠린이 관찰되었다(Fig. 4d and 4a). 또한 pH가 12인 경우 (100)면의 피크세기가 증대되는 것으로 관찰되었다.

반응 후의 pH는 반응용액의 초기 pH에 따라 약 6~7로 감소하였는데, 이는 위의 반응식에서 표현되었듯이 H^+ 이온의 방출이 그 원인이라고

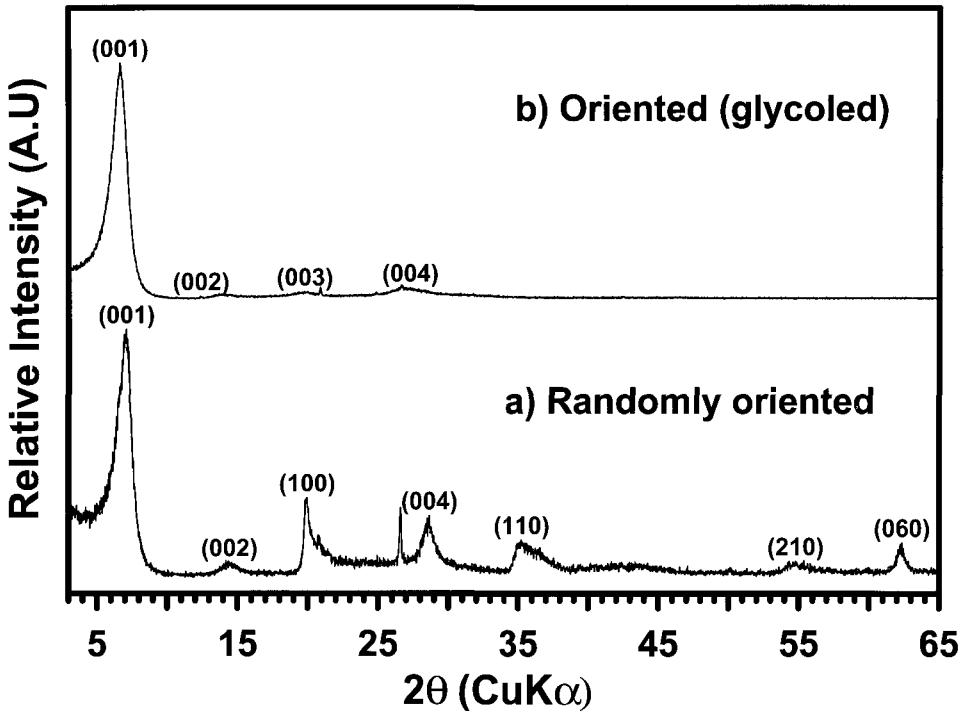


Fig. 5. XRD patterns of synthetic smectites.

사료된다.

합성 결과물의 분석

이팔면체와 삼팔면체 스�멕타이트를 분류하는 방법은 X-선 회절차트에서 (060) 회절선의 위치이며 이팔면체형은 1.48~1.50 Å에서 그리고 삼팔면체형은 1.53~1.55 Å에서 나타난다(Brindley and Brown, 1980). 본 실험에서 합성된 스�멕타이트의 모든 (001) 피크는 12.2 Å 그리고 (060) 피크는 1.49 Å에서 관찰되었으므로 합성 결과물이 이팔면체에 속하는 12 Å 스�멕타이트임을 확인할 수 있었다(Fig. 5).

스멕타이트의 일반적인 동정을 위해 에틸렌글리콜 처리법이 이용되며, 이팔면체형 스�멕타이트인 몬모릴로나이트와 바이델라이트를 구분하기 위한 방법으로는 Greene-Kelly 시험법이 이용된다. Greene-Kelly 시험법은 Li 이온을 포화시킨 정방위 시료를 300°C에서 열처리하면 (001)면의 저면격자간격이 9.6 Å으로 붕괴되었는데, 에틸렌글리콜 등의 유기물로 처리하면 몬모릴로나이트는 붕괴된 저면격자간격에 변화가

없으나, 바이델라이트는 17.7 Å으로 다시 팽창되는 것이 특징이다(Greene-Kelly, 1955; Schultz, 1969).

본 연구에서 합성된 스�멕타이트를 정방위 시료로 제작하여 완전히 건조시킨 후 X-선 회절분석을 한 결과 (001)피크는 12.2 Å에 위치하였으며, 에틸렌글리콜 처리 후에는 16.4 Å으로 팽창되었다. 이는 Brindley and Brown (1980)이 천연 바이델라이트에 대하여 실험한 결과인 16.7 Å과 거의 일치하는 값이다. 또한 합성된 시료에 대한 Greene-Kelly 시험법에 따라 분석한 결과, 시료를 Li 이온으로 포화시켜 300°C에서 12시간 가열한 후, (001)저면 간격이 10.9 Å으로 감소하였고, 에틸렌글리콜 처리 후 17.4 Å으로 다시 팽창되었다(Fig. 6). 이러한 현상의 원인은 몬모릴로나이트의 경우 팔면체 치환에 의해 충전하를 나타내는데, 가열할 경우에 Li 이온이 팔면체판으로 이동해 들어가서 충전하의 대부분을 중성화시키지만, 바이델라이트의 경우, Si⁴⁺를 Al³⁺이 치환하는 사면체 치환에 의해 충전하를 나타내므로 저면 간격에 영향을 미치지 못하기 때문이다(Klopprogge *et al.*, 1990a). 따라서 충

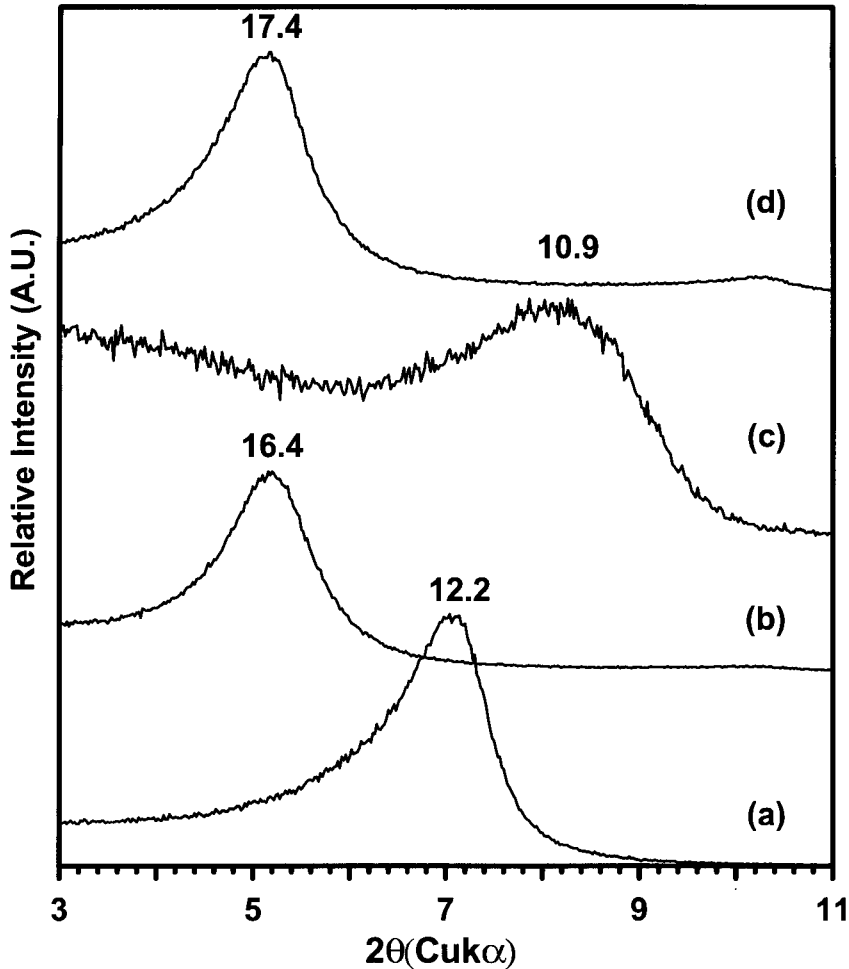


Fig. 6. Variation of d-spacing (001) of synthetic Na-beidellite: (a) oriented, (b) ethylen-glycoled, (c) heated at 300°C after Li-saturation, (d) treated by 'Greene-Kelly test' method.

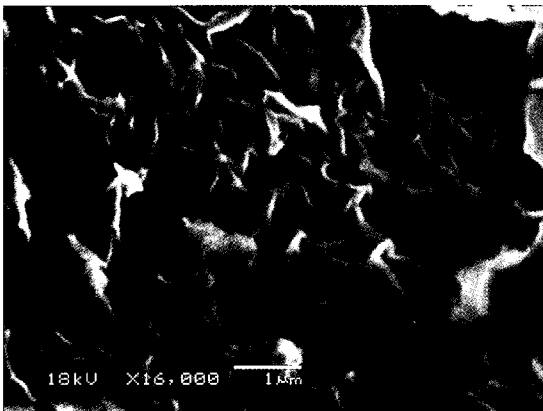


Fig. 7. SEM image of synthetic beidellite with typical 'scalloped' feature.

전하가 주로 사면체 판에 위치하고 있음을 지시하므로 합성상이 Na-바이텔라이트임을 확인할 수 있었다. 한편, SEM으로 관찰한 결과, 합성된 스멕타이트는 엽상체들이 'scalloped'된 형태(Keller, 1997)로 관찰되었다(Fig. 7).

결 론

원료물질인 디카이트를 가열처리하여 활성화시키고, 화학양론적 조성으로 반응온도 및 압력, 반응시간, 반응용액의 pH 등을 변화시켜 수열합성함으로써 이팔면체형 스멕타이트인 Na-바이텔라이트를 합성하였다. 합성결과는 다음과 같다:

1) 출발물질인 딕카이트를 800℃에서 4시간 열처리하여 활성화시킬 경우, 스�멕타이트 형성에 유리하였다.

2) 최적 합성조건은 반응온도 290℃, 반응시간 48시간, pH 10 및 압력 60 kgf/cm²인 것으로 확인되었다.

3) 반응온도, 반응시간은 결정도와 정비례하였으며, pH 10을 기준으로 증가 혹은 감소시키면 결정도가 저하되거나 혹은 네펠린상이 공존하였다.

4) 부정방위, 정방위, 에틸렌글리콜 처리 및 Greene-Kelly test를 수행한 결과, 합성된 스�멕타이트는 양질의 12 Å-마이텔라이트임을 확인하였다.

사 사

이 연구는 2004년도 과학기술부 국책연구사업(MI-0405-00-0001-04-O08-00- 001-00)의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

참 고 문 헌

배인국, 장영남, 채수천, 류경원, 최상훈 (2003) 활석을 이용한 사포나이트의 수열 합성. 한국광물 학회지, 16(2), 125-133
 近藤 ミニ, 吉賀 愼, 足立 昌義, 兼子 正孝 (1988) 新規合成珪酸鹽 ならびに その 製造方法, 特公 昭 63-6486, 41-48.
 鳥居 (1985) 3-八面體型スメタイトの工業的合成法の 検討. 粘土科學, 25, 71-78.
 Brindley, G.W. and Brown, G., eds. (1980) Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray identification. pp. 170 and 328. Mineralogical Society, London.
 Eberl, D. and Hower, J. (1977) The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. Clays and Clay Miner. 25, 215-227.
 Frank-Kamenskii, V.A., Kotov, N.V., and Tomashenko, A.N. (1973a) The role of Al^{IV} and Al^{VI} in transformation and synthesis of layer silicates. Kristall und Technik, 8, 425-435.
 Frank-Kamenskii, V.A., Kotov, N.V., and Tomashenko, A.N. (1973b) The role of Al^{IV} (tetrahedral) and Al^{VI} (octahedral) in layer silicate synthesis and alteration. Geokhimiya, 8, 1153-1162 (English translation, Geochemistry International, 1973, 867-874).
 Goh, T.B and Huang, P.M. (1986) Influence of citric

and tannic acids on hydroxy-Al interlayering in montmorillonite. Clay and Clay Miner. 34, 37-44.
 Greene-Kelly, R. (1955) Dehydration of montmorillonite minerals. Mineral. Mag. 30, 604-615.
 Iwasaki, T., Onodera, Y., and Torii, K., (1989) Rheological properties of organophilic synthetic hectorites and saponites. Clays and Clay Miner., 37, 248-257.
 Keller, W.D. (1977a) Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin-IV. Georgia kaolin and kaolinising source rocks. Clay and Clay Miner., 25, 311-345.
 Klopogge, J.T., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W., (1990) Characterization of synthetic Na-beidellite; Clay and Clay Miner. 16, 405-414.
 Klopogge, J.T., Komarneni, S., and Amonette, J.E., (1999) Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. Clay and Clay Miner., 35, 529-554.
 Komarnei, S. and Breval, E. (1985) Characerization of smectites synthesised from zeolites and mechanism of smectite synthesis. Clay Miner. 20, 181-188.
 Plee, D., Gatineau, L., and Fripiat, J.J. (1987) Pillaring processes of smectite of smectites with and without tetrahedral substitution. Clay and Clay Miner. 35, 81-88.
 Schultz L.G. (1969) Lithium and potassium, dehydroxylation temperature, and structural water content aluminous smectites. Clays and Clay Miner. 17, 115-149.
 Schutz, A., Stone, W., Poncetlet, G., and Fripiat, J.J. (1987) Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solution. Clays and Clay Miner. 35, 251-261.
 Torii, K. and Iwasaki, T. (1986) Synthesis of new tri octahedral Mg-smectite: Chem. Letters, 2021-2004.
 Torii, K. and Iwasaki, T. (1987) Synthesis of hectorite. Clay Sci. 7, 1-6
 Tsunashima, A., Konmura, F., Veda, S., Koizumi, M., and Matsushita, T. (1975) Hydrothermal synthesis of amino acid-montmorillonites and ammonium micas. Clay and Clay Miner. 23, 115-118.
 Vogels, J.M.J., Breukellar, J., Klopogge, J.T., Jansen, J.B.H. and Geus, J.W. (1997) Hydrothermal crystallization of ammonium-saponite at 200℃ and autogenous water pressure. Clays and Clay Miner. 45, 1-7.

2004년 9월 1일 원고접수, 2004년 9월 11일 게재승인.