

투수성반응벽체 적용을 위한 납석광물 기반 세라믹 반응매질의 특성평가

The Characterization of Pyrophyllite Based Ceramic Reactive Media for Permeable Reactive Barriers

조강희(Kanghee Cho)¹ · 김현수(Hyunsoo Kim)² ·
최낙철(Nag-Choul Choi)¹ · 박천영(Cheon-Young Park)^{2,*}

¹서울대학교 농업생명과학연구원
(Research Institute of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul, Korea)

²조선대학교 에너지·자원공학과
(Dept. of Energy and Resource Engineering, Chosun University, Gwang-ju, Korea)

요약 : 본 연구는 세라믹 압출법을 이용하여 납석기반 세라믹 반응매질을 제조하였다. 납석의 광물학적 특성은 XRD, XRF, DSC-TGA 및 제타전위분석을 실시하였으며, 납석기반의 세라믹 반응매질은 다양한 소성온도범위(500~1,300 °C)에서 수행하였다. 소성온도가 증가할수록 반응매질의 강도는 증가하였으나, 비표면적은 감소된다. 온도변화에 따른 납석의 무게손실과 구조변화를 XRD, DSC-TGA 및 SEM 분석을 통해 확인하였으며, 열납석은 소성온도 1,000 °C에서 pyrophyllite dehydroxylate로 전이되며, 1,300 °C에서 물라이트와 크리스토탈라이트로 상변화가 발생된다. 본 연구를 통해 납석은 투수성반응벽체 적용을 위한 반응매질로서 세라믹 지지체 역할을 수행할 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : 열납석, 물라이트, 세라믹, 반응매질, 소성

ABSTRACT : In this work, we have prepared the reactive media with the pyrophyllite based using ceramic extrusion process. The characteristics of pyrophyllite were analyzed using XRD, XRF, DSC-TGA and Zeta-potential analysis. The study of pyrophyllite based ceramic reactive media were conducted under various roasting temperature (500 to 1,300 °C) conditions. With increasing the roasting temperature, strength was increased but BET surface area was decreased. Thermally treated pyrophyllite were analyzed by means of weight loss and structural changes as detected by using XRD, DSC-TGA and SEM analysis. Pyrophyllite primarily transforms to pyrophyllite dehydroxylate after roasting at 1,000 °C. Pyrophyllite dehydroxylate transforms to mullite and cristobalite at 1,300 °C. This study demonstrates that pyrophyllite could be used as a reactive media for ceramic support layers from Permeable Reactive Barriers

Key words : Pyrophyllite, mullite, ceramic, reactive media, roasting

*Corresponding author: +82-62-230-7878, E-mail: cybpark@chosun.ac.kr

Table 1. Chemical composition of pyrophyllite

Concentration (wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Pyrophyllite	76.72	21.60	0.45	0.28	0.22	0.16

Table 2. The physical properties for pyrophyllite

	Specific Surface Area (m ² /kg)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
Pyrophyllite	10,360	0.200	1.77	33.50

서 론

환경부는 2018년 토양환경보전법 하위법령 개정안 입법을 예고하였고, 위해성 평가기반 오염부지관리정책과 위해성 평가대상을 확대 추진함에 따라 오염 확산방지 적용기술이 확대될 것으로 예상된다. 오염된 지하수를 복원하기 위해 적용되는 오염 확산방지기술 중 투수성반응벽체(Permeable Reactive Barriers; PRBs)는 투과성을 가지며, 오염물질이 입자상으로 구성된 벽체를 통과하면서 물리·화학적 및 생물학적 반응을 거쳐 제거되는 원위치 처리기술이다. 또한, 오염대상지역 내 지중 환경(subsurface environment)에 오염된 지하수의 확산을 방지하고, 오염원과 반응매질(reactive media)의 특성에 따라 오염된 지하수를 정화하는 원위치정화기술로 지하수의 흐름을 유지하면서 지하수로 누출된 오염물질을 선택적으로 처리함으로써 대상지역 외 오염물질의 확산을 방지할 수 있다. 투수성 반응벽체에 이용되는 반응매질은 대상 오염원의 종류에 따라 다양하며, 오염현장의 토지이용도 및 수리지질학적 특성을 고려한 반응매질의 선택이 필요하다. 선택된 반응매질은 지중 환경에서 위대한 화학반응과 부산물(by-product)이 발생되지 않아야 하며, 반응 이후 반응매질 자체가 오염원이 되어서는 안 된다(Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).

납석(pyrophyllite, Al₂Si₄O₁₀(OH)₂)은 2 : 1 구조를 갖는 규산염광물로 다른 변질광물에 비해 상대적으로 고온 조건에서 안정된 광물이며, 일반적으로 높은 결정도와 단순한 조성 특징을 갖는다(Kim *et al.*, 2017). 국내 전남에 부존하는 납석은 매장량이 풍부하고 품위가 높아 내화물, 유리섬유 및 화장품 원료 등 활용도가 광범위하며, 부가가치가 높은 광물이지만, 국내 산업은 고부가가치 창출을 위한 활용성이 떨어져, 이에 따른 노력이 필요한 실정이다. 최근, 환경부 환경선진화기술개발사업의

일환으로 납석을 활용한 기술개발이 활발하게 진행되고 있으며, 납석의 불순물제거 기술(Kim *et al.*, 2014; Cho *et al.*, 2016), 환경소재의 활용방안(Kim *et al.*, 2013), 기공제어를 통한 세라믹 필터 소재개발(Ha *et al.*, 2015; Ha *et al.*, 2016) 및 산업폐수용 세라믹필터(Ahmad *et al.*, 2018) 등 납석의 활용도를 높이기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 하지만, 토양·지하수 정화분야와 관련하여 투수성반응벽체의 반응매질로서 납석을 적용한 소재개발은 수행되지 않았다. 이에 따라 본 연구에서는 지중 환경 오염지하수의 확산방지를 위한 반응매질로 납석의 활용가능성을 파악하고자 한다.

실험재료 및 방법

납석원료의 특성

세라믹 반응매질 제조를 위한 납석은 전남 해남군 (주)한국분체에서 공급받았으며, 납석의 광물학적 특성을 관찰하기 위해 전남대학교 공동실험실습관에서 XRD (Empyrean, Malvern Panalytical, Netherlands)와 XRF (Axios Minerals, Malvern Panalytical, Netherlands) 분석을 각각 진행하였다. XRF 분석은 표준시료(Omnian)로 반정량(Semi-Quantitative)하여 100 % 정규화한 값으로 분석하였다. 납석의 XRF 분석결과를 Table 1에 나타냈다. 납석의 주성분은 SiO₂와 Al₂O₃로 구성되어 있으며, 불순물로 TiO₂, Fe₂O₃ 등이 미량으로 함유되어 있다. XRD 분석결과 엽납석과 석영이 관찰되었다(Fig. 6). 광물의 결정크기 및 형상에 대한 정보를 얻기 위해 조선대학교 공동장비운영센터에서 Fe-SEM (S4800, Hitachi) 분석을 실시하였으며, 입도분석은 입도분석기(Mastersizer, Malvern)를 이용하여 분석하였다(Table 2). 납석의 제타전위측정은 현탁액(1 g/L)을 제조하여 측정하였으며, pH 조정

Table 3. The basic composition for ceramic reactive media

Elements	Pyrophyllite	Binder	Clay	Felspar	Silica	Total
%	82	6	4	4	4	100



Fig. 1. Photo of the pyrophyllite based ceramic reactive media.

은 NaOH (0.01 M)와 HNO₃ (0.1 M)을 이용하여 측정하였다. 열적 특성은 서울대학교 농생명과학공동기기원에서 DTA/TGA 동시분석기(SDT, TA instrument)를 사용하였으며, 질소 분위기 하에 10 °C/min의 조건으로 상온에서부터 1,300 °C 온도범위까지 측정하였다.

납석기반 세라믹 반응매질 제조

세라믹스 제조에 사용되고 있는 방법은 압출법(extrusion), 슬립 캐스팅법(slip-casting) 및 졸-겔법(sol-gel) 등과 같이 다양하지만, 본 연구에서는 대량생산이 용이하고 비교적 기공크기(0.1~10 μm)가 큰 반응매질 제조에 적합한 압출법을 이용하여 납석(82 wt%), 바인더(6 wt%) 등을 혼합하였다(Table 3). 무기바인더를 사용할 경우, 건조수축이 발생되어 팻렛(pallet) 형태로 성형 시 기공을 막기 때문에 세라믹 반응매질의 반응효율을 저하시키는 단점이 있어 본 연구에서는 유기바인더인 메틸셀룰로오스계(methyl cellulose, [C₆H₇O₂(OH)_x(OCH₃)_y]_n)를 선택하여 사용하였다(Cho *et al.*, 2017). 혼합된 원료는 혼련, 압출, 건조와 같은 일련의 공정을 통해 세라믹 반응매질을 제조하였다. 건조된 반응매질은 500~1,300 °C 범위에서 2시간 동안 각각 소성하여 제조하였다(Fig. 1).

세라믹 반응매질의 특성평가

압출공법을 통해 제조된 납석기반 세라믹 반응매질의 특성을 파악하기 위해 소성온도에 따른 반

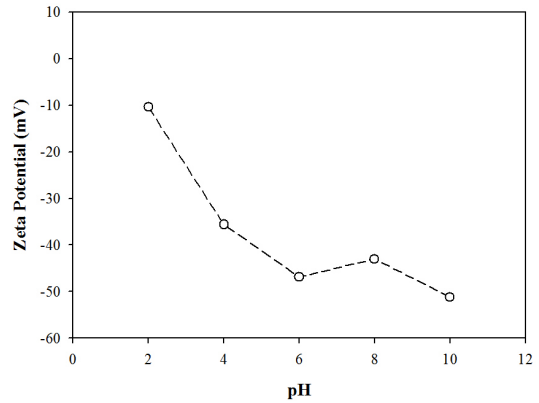


Fig. 2. Zeta-potentials of the pyrophyllite suspensions as a function of pH.

응매질의 강도, 기공 및 pH 변화에 따른 용출실험을 각각 실시하였다. 반응매질의 강도특성은 침입도 시험기(Digital Mortar Penetrometer)를 이용하여 소성온도별 세라믹 반응매질을 대상으로 30회 강도를 측정하였으며, 기공특성변화는 전남대학교 공동실험실습관에서 BET 비표면적 측정기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)를 이용하여 측정하였다. 세라믹 반응매질의 박리특성을 파악하고자 상온에서 고액비(0.5 g : 25 mL), 교반속도(30 rpm), 24시간 반응조건 하에서 pH 조정(NaOH; 0.01 M, HNO₃; 0.1 M)을 통해 다양한 pH 변화(2-8)에 따른 무게 손실률과 이온 용출률을 확인하였다. 무게 손실률은 반응 전, 후 무게를 측정하였으며, 이온 용출률은 반응매질의 주성분 원소(Al, Si)를 대상으로 AAS (AA-7000, Shimadzu, Japan)를 이용하여 반응 후 용출용액의 농도를 분석하였다.

결과 및 고찰

납석의 제타전위 및 광물학적 특성

Fig. 2는 납석의 제타전위 변화를 측정한 결과이다. 납석의 경우 넓은 pH 영역(2~10)에서 전하가 역전되지 않고 음전하를 나타내고 있으며, pH 8 (-46.9 mV), pH 10 (-51.2 mV)로 OH⁻ 농도가 증

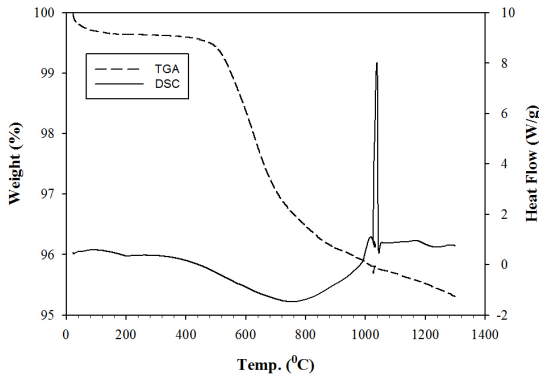


Fig. 3. DSC-TGA curves of pyrophyllite.

가할수록 즉, pH는 알카리 영역으로 진행될수록 높은 음전하를 나타냈다. 본 연구에서 진행된 납석의 제타전위는 기존의 연구와 동일한 전하특성을 보이고 있다(Zhang *et al.*, 2018). 소수성(hydrophobic) 점토광물인 납석은 1개의 팔면체판(octagonal sheet, Al-O, O)과 2개의 사면체판(tetragonal sheet, Si-O, T)이 T-O-T 층상구조인 2 : 1 격자형 광물로 Si^{4+} 가 Al^{3+} 로 교환되거나, Al^{3+} 가 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 등으로 동형치환(isomorphous substitution)되어 이때 남은 전자가 납석표면을 음전하를 띠게 된다(Hashizume, 2013, Hu *et al.*, 2003).

반응소재의 열적 안정성을 확인하고자 DSC-TGA 분석을 통해 확인한 결과(Fig. 3) 500 °C까지 온도가 증가함에 따른 질량변화는 0.56 % 감소하였으나, 500 °C 이후부터 점진적으로 감소량이 증가하여 최종 질량손실은 4.67 % 감소하는 것으로 나타났다. 500 °C 이후 질량손실을 확인한 결과(Fig. 4) 600~700 °C 사이의 질량 감소율이 1.32 % 높게 나타난다. 이는 판상인 엽납석의 결정수(crystal water)손실, 팽창(expansion) 및 수축(shrinks) 등에 의한 탈수산기(dehydroxylation) 작용으로 인한 것으로 판단되며, 엽납석은 1 : 1 구조인 카올린나이트(kaolinite)보다 OH결합 에너지가 높기 때문에 보다 더 높은 소성온도가 필요하다(Soto and Rodriguez, 1989). DSC-TGA 분석결과 400에서 1,000 °C 사이 흡열(endothermic) 피크를 통해 유리전이(glass transition)와 용융(melting)반응으로 탈수산기작용이 발생되었으며, 1,000 °C 이후 발열(exothermic)피크는 엽납석이 상변화를 통해 결정(crystallization)이 형성될 것으로 예측할 수 있다. Soto and Rodriguez (1989)는 납석의 소성온도에 따른 상변화(phase

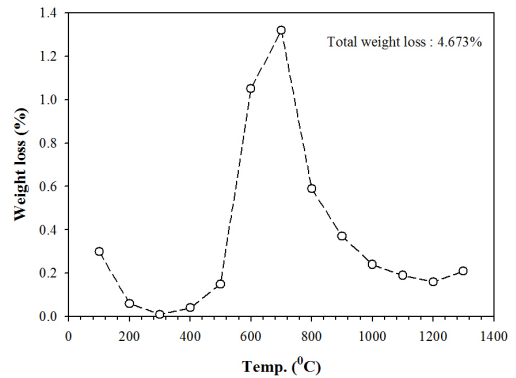


Fig. 4. Calculated weight losses (%) at different temperatures from TGA.

transition)를 XRD 분석을 통해 확인한 결과, 1,200 °C에서 플라이트(mullite, $Al_6Si_2O_{13}$) 결정을 확인하였으나, 카올린나이트, 백운모(muscovite), 토파즈(topaz), 다이어스포어(diaspore) 등으로 구성되어 있는 납석 광석(pyrophyllite ore)을 대상으로 상변화를 관찰한 연구(Birinci *et al.*, 2017)에서는 1,000 °C에서 플라이트를 확인하였다. 이와 같이 납석의 상변화온도 차이는 수분광물의 영향 및 불순물 함량에 따라 차이를 보이는 것으로 판단된다.

세라믹 반응매질의 특성

소성온도에 따른 광물학적 특성변화

납석을 주원료로 압출법을 통해 제작된 세라믹 반응매질을 다양한 소성온도(500-1,300 °C)에 따른 물리적 특성을 관찰하고자 강도를 측정하였다(Table 4). 소성온도가 증가함에 따라 납석의 밀도가 증가하여 세라믹 반응매질의 강도는 최대 525.50 N/m²까지 증가하였다(Fig. 5). 강도변화는 소성온도(700 °C와 1,100 °C 이후) 구간변화에 따라 급격하게 증가한다. 소성에 따른 납석의 강도변화 특성을 확인하고자 세라믹 반응매질에 대하여 XRD 분석을 실시한 결과(Fig. 6 and 7) 500 °C 이후부터 엽납석의 (002), (004), (006)면의 주피크는 점점 감소되며, 1,100 °C에서 엽납석 (004)면의 회절선이 합쳐졌다. 이는 열 분석을 통해 1,000 °C 범위에서 흡열반응으로 탈수산기작용으로 인해 엽납석은 수축하게 되었으며, 이로 인해 밀도가 증가되었다. 세라믹 반응매질의 강도는 1,300 °C에서 급격하게 증가하게 되는데 1,000 °C 이후 발열반응(Fig. 3)으로 인하여 Al_2O_3 와 SiO_2 가 전이(transition)되었으며 플라이트, 석영

Table 4. Crushing strengths of the pyrophyllite composite media roasting at 500 °C to 1,300 °C

	500 °C	700 °C	1,000 °C	1,100 °C	1,300 °C
Ave. (N/m ²)	4.87	5.59	54.86	98.38	448.27
Max. (N/m ²)	7.90	9.00	84.20	135.70	525.50
Min. (N/m ²)	1.70	2.00	15.30	66.70	329.00

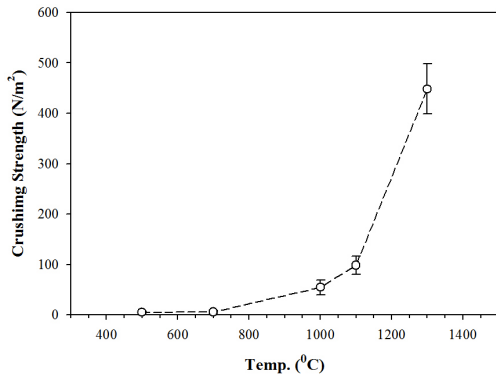


Fig. 5. Crushing strengths of the pyrophyllite media roasting at 500 °C to 1,300 °C.

에서 크리스토팔라이트(cristobalite)로 엽납석의 상 변화가 이루어졌으며, 세라믹 반응매질의 강도에 영향을 준 것으로 판단된다.

세라믹 반응매질의 XRD 분석결과(Fig. 7) 소성 온도증가에 따른 광물결정은 다음과 같이 나타난다. 1,000 °C는 pyrophyllite dehydroxylate와 석영, 1,100 °C는 비정질(amorphous) 물질과 석영 그리고 1,300 °C는 몰라이트, 크리스토팔라이트 및 석영이 관찰된다. 열분석과 XRD 분석결과 엽납석은 소성온도가 증가함에 따라 단계별로 흡열과 발열반응을 통해 결정화 작용으로 새로운 광물을 형성하게 된다. 엽납석은 소성온도 700 °C 미만에서는 결정형태를 유지하며, 1,000 °C 미만의 흡열조건에서 탈수산기 반응을 통해서 pyrophyllite dehydroxylate (3.11 Å)와 같은 안정된 결정형태를 유지하게 된다(식 (1)). 이후 1,000 °C 이상의 발열조건에서 구조가 분해되어 비정질 물질을 거쳐 Al₂O₃와 SiO₂가 전이(transition)되어 재결정화로 인해 1,300 °C에서는 몰라이트와 크리스토팔라이트가 형성된다(식 (2)).

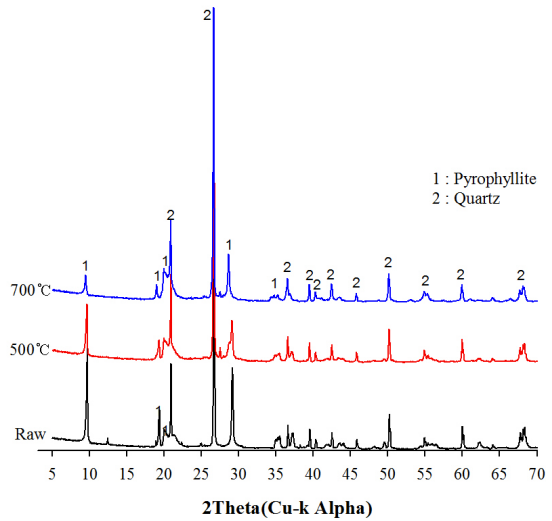
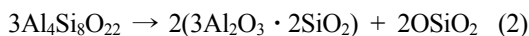


Fig. 6. Comparison of XRD patterns of natural pyrophyllite and pyrophyllite composite media roasting at 500 °C and 700 °C.

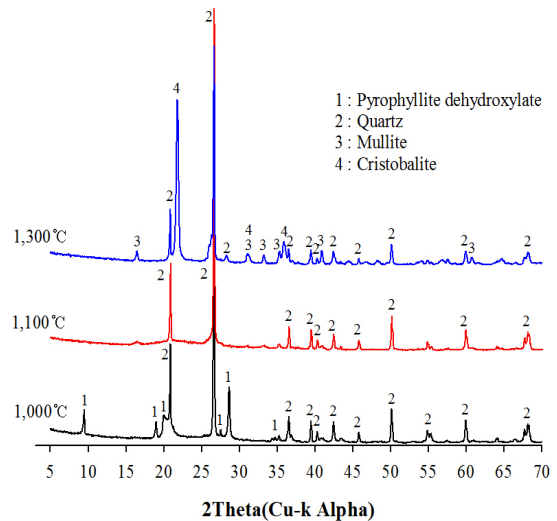
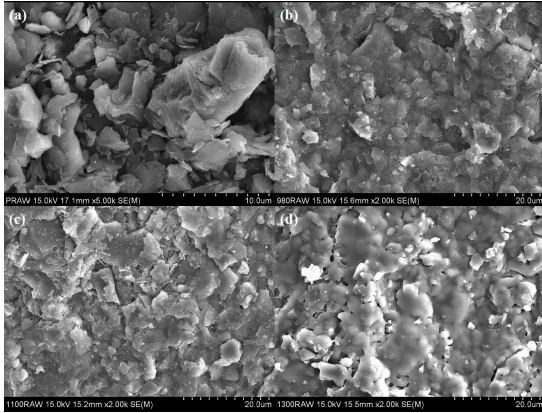


Fig. 7. Comparison of XRD patterns of the pyrophyllite composite media roasting at 1,000 °C, 1,100 °C and 1,300 °C.

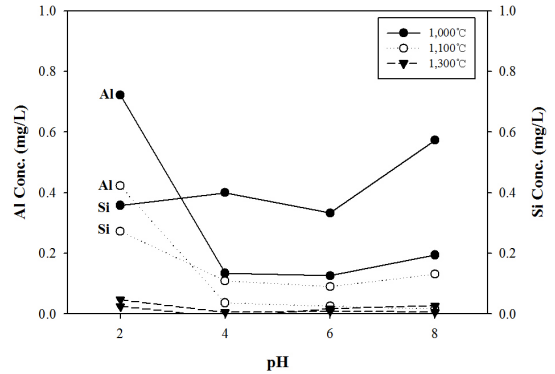
Table 5. Comparison of BET surface area from the pyrophyllite composite media roasting at 1,000 °C, 1,100 °C and 1,300 °C based on N₂ adsorption isotherms

	BET surface area (m ² /g)	Total pore volumes (× 10 ⁻³ cm ³ /g)	Average pore width (nm)
1,000 °C	5.023	27.412	21.825
1,100 °C	3.935	15.142	15.390
1,300 °C	1.012	2.737	10.813

**Fig. 8.** SEM image of the natural pyrophyllite (a), pyrophyllite composite media roasting at 1,000 °C (b), 1,100 °C (c) and 1,300 °C (d).

소성온도에 따른 표면특성변화 및 용출특성

SEM 분석을 통해 세라믹 반응매질의 표면을 관찰한 결과, 소성 전 엽납석은 판상형태의 결정구조를 가지 있어, 미세구조의 내부기공을 확인하기 어려웠으며, 이로 인하여 투수성이 떨어질 것으로 판단된다(Fig. 8a). 세라믹 반응매질을 온도별(1,000 °C, 1,100 °C 및 1,300 °C) 소성을 통해 세라믹 반응매질의 표면을 관찰한 결과 1,000 °C에서 엽납석의 결정구조(Fig. 8b)는 XRD 분석을 통해 확인된 pyrophyllite dehydroxylate의 결정형태로 열처리 전과 유사한 판상형태를 유지하고 있으나, 탈수산기작용(식 (3))에 의해 보다 치밀해진 구조형태를 보이고 있다. 1,300 °C의 반응매질 표면은 엽납석의 판상형태 결정구조가 분해되어 유리상형태(glassy phase)를 보이고 있으며, 물라이트의 침상 결정구조는 관찰되지 않았다(Fig. 8d). 세라믹 반응매질에 대한 비표면적을 측정한 결과 소성온도가 증가함에 따라 5.023 m²/g (1,000 °C), 3.935 m²/g (1,100 °C), 1.012 m²/g(1,300 °C)로 감소되는 것을 확인할 수 있었다(Table 5).

**Fig. 9.** Effect of roasting temperature on concentration of Al and Si at the different pH conditions.

세라믹 반응매질을 소성온도별 pH 변화에 따른 용출실험을 실시하였다. 실험을 진행하는 과정에서 세라믹 반응매질(500과 700 °C)의 경우, 바인더가 소성을 통해 분해되어 가소성(plasticity)을 유지하여야 하나 제거되지 못하고 잔류되어 물과 반응한 후 용해되어 본 실험에서는 제외하였으며, 세라믹 반응매질(1,000, 1,100 및 1,300 °C)을 대상으로 용출실험을 실시한 결과 Fig. 9와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 세라믹 반응매질에 대한 질량손실을 파악한 결과 물리적 마찰에 의해 박리가 발생하지만 질량손실은 1 % 미만으로 나타났다. 반응매질의 주성분 원소에 대한 용출은 산성조건(pH 2)에서 1,000 °C의 반응매질의 경우, 주성분 원소의 용출은 Al (0.72 mg/L), Si (0.35 mg/L)로 검출되어, 상대적으로 높게 용출되는 특성을 보이고 있다. 이러한 원인은 XRD 분석(1,000 °C)을 통해 비정질 물질형태가 아닌 결정형태의 pyrophyllite dehydroxylate로 나타나고 있지만, 수산기(hydroxyl group) 손실에 따른 결정구조의 불안정성으로 인해 용해된 것으로 판단된다. 1,100 °C 반응매질은 Al과

Si가 각각 0.42, 0.27 mg/L 용출되었으며, 이는 엽납석이 플라이트로 전이되는 과정에서 비정질 물질의 Si가 유리(Mikuni and *et al.*, 2005)되었으며, 사면체판(Si-O)보다 팔면체판(Al-O)의 이온 결합력(Erdemoglu *et al.*, 2018)이 낮아 Al의 용출이 더 높게 용해된 것으로 판단된다. 이에 비해 1,300 °C 반응매질에서는 미량으로 검출되었으며, 화학적으로 안정하여 반응성 매질로서 안정된 세라믹 지지체역할을 수행할 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

세라믹 반응매질의 주원료인 납석을 대상으로 광물학적 특성을 관찰한 결과, 엽납석과 석영으로 구성되어 있으며, 주성분은 SiO₂와 Al₂O₃로 TiO₂, Fe₂O₃ 등과 같은 미량의 불순물이 함유되어 있다. 제타전위를 측정된 결과 납석 표면은 넓은 pH 영역(2~10)에서 전하가 역전되지 않고 음전하를 나타내고 있다. 열분석을 통해 엽납석은 1,000 °C 전·후로 흡열과 발열반응을 통해 탈수, 용융 및 결정 단계를 거쳐 결정의 상변화가 발생되며, 소성온도가 증가할수록 엽납석, pyrophyllite dehydroxylate, 플라이트, 크리스토팔라이트 광물이 관찰되었다.

세라믹 반응매질로서 소성온도에 따른 강도 및 표면특성을 관찰한 결과 소성온도가 증가함에 따라 재결정화 작용을 통해 엽납석의 구조가 치밀해졌으며, 비표면적은 감소되었다. 이로 인하여 세라믹 반응매질의 강도는 1,300 °C에서 최대 525.50 N/m²까지 증가하였다. 용출실험을 통해 다양한 pH 범위에 따른 특성을 관찰한 결과 질량손실은 1 % 미만으로 나타나고 있으나, 미량의 주성분(Al, Si) 원소가 용출되었으며, 반응매질의 화학적 안정성을 확보하기 위해서는 결정화로 인해 플라이트와 크리스토팔라이트가 형성되는 1,300 °C 이상 소성온도가 필요할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 환경부의 지중환경오염위해관리기술개발사업(과제번호: 2018002470003)의 지원을 받아 수행된 연구이며, 연구비를 지원해준 한국환경산업기술원에 감사한다.

REFERENCES

- Ahmad, R., Aslam, M., Park, E.Y., Chang, S.M., and Kim, J.W. (2018) Submerged low-cost pyrophyllite ceramic membrane filtration combined with GAC as fluidized particles for industrial wastewater treatment. *Chemosphere*, 206, 784-792.
- Birinci, M., Uysal, T., Erdemoglu, M., Porgali, E., and Barry, T.S. (2017) Acidic leaching of thermally activated pyrophyllite ore from puturge (Malatya-Turkey) deposit. In: *Proceedings of the 17th Balkan mineral processing congress-BMPC 2017*, Antalya, Turkey.
- Cho, K.H., Choi, N.C., Kim, S.B., and Park, C.Y. (2017) Functional ceramic filter fabrication for As removal in aqueous solutions. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 30(4), 173-178 (in Korean with English abstract).
- Cho, K.H., Kim, B.J., Choi, N.C., and Park, C.Y. (2016) The mineralogical and chemical characteristics of Fe impurities and the efficiency of their removal using microwave heating and magnetic separation in the pyrophyllite ore. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 29(2), 47-58 (in Korean with English abstract).
- Erdemoglu, M., Birinci, M., Uysal, T., Tuzeer, E.P., and Barry, T.S. (2018) Mechanical activation of pyrophyllite ore for aluminum extraction by acidic leaching. *Journal of Materials Science*, 53(19), 13,801-13,812.
- Hashizume, H. (2013) Removal of some aromatic hydrocarbons from water by pyrophyllite. *Clay Science*, 17(3), 49-55.
- Ha, J.H., Bukhari, S.Z., Lee, J.M., Song, I.H., and Lee, S.H. (2015) The preparation and characterizations of pyrophyllite-diatomite composite support layers. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123, 1043-1050.
- Ha, J.H., Bukhari, S.Z., Lee, J.M., Song, I.H., and Park, C.H. (2016) Preparation processes and characterizations of alumina-coated alumina support layers and alumina-coated natural material-based support layers for microfiltration. *Ceramics International*, 42(12), 13,796-13,804.
- Hu, Y., Liu, X., and Xu Zhenghe (2003) Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite. *Minerals Engineering*, 16(3), 219-227.
- Kim, J.H., Song, Y.M., and Kim, S.B. (2013) Fluoride

- removal from aqueous solution using thermally treated pyrophyllite as adsorbent. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 35(2), 131-136 (in Korean with English abstract).
- Kim, B.J., Cho, K.H., Choi, N.C., and Park, C.Y. (2014) The efficiency of Fe removal for pyrophyllite by ammonia leaching solution, and their dissolution kinetics. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 27(1), 53-62 (in Korean with English abstract).
- Kim, C.S., Kim, Y.H., Choi, S.G., Ko, K.B., and Han, K.S. (2017) Mineral identification and field application by short wave infrared(SWIR) spectroscopy. *Economic and Environmental Geology*, 50(1), 1-14 (in Korean with English abstract).
- Mikuni, A., WEI, C., Komatsu, R., and Ikeda, K. (2005) Thermal alteration of pyrophyllites and elution properties of the calcined pyrophyllite in alkali solution. *Journal of the Society of Inorganic Materials*, 12, 191-199.
- Soto, P.J. and Rodriguez, J.L. (1989) Thermal analysis of pyrophyllite transformations. *Thermochemica Acta*, 138, 267-276.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., and Naidub, R. (2008) Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(2), 145-156.
- Zhang, N., Nguyen, A.V., and Zhou, C. (2018) A review of the surface features and properties, surfactant adsorption and floatability of four key minerals of diasporic bauxite resources. *Advances in Colloid and Interface Science*, 254, 56-75.
-
- Received September 28, 2018, Revised November 6, 2018, Accepted November 15, 2018, Associate Editor: Kideok Kwon