

# 수열합성법에 의한 활석을 이용한 스�멕타이트 합성 및 품질평가

배인국<sup>1)</sup> · 장영남<sup>1)</sup> · 채수천<sup>1)</sup> · 유장한<sup>1)</sup> · 류경원<sup>2)</sup> · 최상훈<sup>2)</sup>

## 1. 서 론

스멕타이트계 점토광물은 팽윤성, 양이온 교환, 층간삽입 (intercalation), 콜로이드 형성, 겔 형성, 층간화합물 형성 등의 기능이 있으므로 옛날부터 다양한 산업분야에서 폭넓게 사용되었다. 대표적인 용도는 굴착용 니수, 주형점결제, 농약 증량제, 토목용, 유기 스�멕타이트 등이 있다. 그러나, 천연에서 산출되는 스�멕타이트는 산지별로 성능이나 특성이 다르고, 불순물 함유 등에 의해 안정적인 품질을 얻을 수가 없어, 최종제품의 고품질화, 고기능화에서의 대응이 곤란한 경우가 많고, 또한 양질의 천연 스�멕타이트의 매장량은 한정되어 있다. 또한, 천연 스�멕타이트를 정제하는 방법에는 수파처리가 있지만, 정제비율을 상승하는데는 상당한 경비를 요하는 경우가 많다. 따라서, 스�멕타이트의 안정적인 공급, 또는 스�멕타이트의 각종 기능성 향상을 위해 스�멕타이트의 합성연구에 관한 연구는 필수적이다.

이런 중요한 기능성 산업 재료인 스�멕타이트계 점토광물의 안정공급과 스�멕타이트의 각종 기능향상을 목적으로 하여, Granquist 등 (1960) 및 Neumann 등 (1971)에 의해 스�멕타이트의 합성연구가 개시되었다. 스�멕타이트 합성연구는 주로 비교적 저온 및 저압 하에서 수열합성에 의해 이루어지는 헥토라이트 (hectorite), 사포나이트 (saponite) 및 스티벤사이트(stevensite)에 대해 다양한 방법으로 수행되어 왔다. 특히, 자연석을 출발물질로 사용한 연구 중에는 활석을 이용한 헥토라이트 합성 (Orleman, 1972)와 palygorskite (Golden, et al., 1985; Golden and J. B. Dixon, 1990)를 이용한 사포나이트 합성연구가 수행된 바 있지만 활석을 이용한 사포나이트에 관한 연구는 현재까지 전혀 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 활석 ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )을 이용하여 스�멕타이트 중에서 사포나이트의 수열합성 및 합성 스�멕타이트에 대한 XRD과 SEM 등을 이용하여 품질평가를 수행하고자 한다.

## 2. 연구방법

원료물질인 활석은 일신활석광산에서 획득한 시료를 사용하였다. 활석은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 화학양론조성에 필요한  $\text{Na}_2\text{O}$  보다 200~400% 정도 과량으로 첨가하여 800°C에서 4시간 동안 가열하여 활성화하였다. 이와는 별도로,  $\text{NH}_4\text{OH}$  10ml를 100ml의 물로 희석시킨 수용액에 화학양론 조성에 맞추어  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액 순으로 교반하면서 서서히 넣으면 겔 상태의 금속염이 제조된다. 1시간 교반한 다음, 활성화된 활석을 금속염 겔에 넣고 다시 1시간 교반하였고,  $\text{NH}_4\text{OH}$  혹은  $\text{HCl}$ 를 첨가하여 pH가 약 7~12 정도로 되게 하여 출발물질을 제조하였다.

---

주요어 : 수열합성, 사포나이트, 활석, 스�멕타이트, 합성변수

1) 한국지질자원연구원 지질연구부 (crystal@kigam.re.kr)

2) 충북대학교 지구환경과학과

제조된 출발물질은 약 12시간 동안 숙성하여 교반기가 부착된 스텐레스제 수열반응용기 (autoclave)에 넣고, 온도는 130~230°C, 회전속도는 180rpm, 압력은 0~75kg/cm<sup>2</sup>의 범위 내에서 10~60 시간 동안 반응시켰다. 이때 수열반응기의 용량은 약 1리터였으며 충전률은 80~92% 이었다. 반응종료 후, 상온으로 냉각하여 반응용기에서 내용물을 제거하고 pH를 측정한다음, 세척, 건조 및 분쇄하여 분말을 만들었다. 이와 같은 수열합성공정을 요약하면 Fig. 1과 같다.

### 3. 본론

활석은 상압 및 상온에서 매우 안정한 광물이므로 활성화 과정을 통하여 사포나이트 형성에 필요한 온도와 압력조건을 최대한 낮출 필요가 있는 것으로 판단되었다. 활성화하는 방법으로 가열 혹은 파쇄하는 물리적인 방법과 NaOH 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 알칼리를 첨가하는 화학적인 방법이 고려되었으며 본 연구에서는 두가지 방법을 병행하여 시도하였다. 본 연구에서는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 200%를 첨가한 혼합시료를 700~900°C까지 가열하여 본 결과, 800°C에서 4시간 동안 가열한 경우, 엔스테타이트 피크의 강도가 가장 약하게 나타나므로 활성화 온도로서 적당하다고 판단되었다. 활석은 920°C 정도로 가열하면 엔스테타이트 (MgSiO<sub>3</sub>, enstatite) 상과 무정형으로 보이는 XRD 패턴이 나타나며, 그 온도는 활석이 결정수를 방출하여 분해되는 온도이다.

사포나이트 합성실험은 온도, 반응용액의 pH, 압력, 반응시간 등을 변화시키면서 합성상의 변화를 관찰하였다. 압력은 용액의 충전률을 조절하여 발생하는 자체압력을 이용하였다.

앞절에서 설명한 방법으로 제조된 출발시료를 130°C부터 반응온도를 상승하면서 수열합성을 하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 수열반응온도가 170°C까지는 온도가 증가함에 따라 활석이 수열반응 후, 피크 세기가 약간 감소하는 것을 제외하고는 다른 변화는 거의 보이지 않으며, 거의 반응은 진행되지 않았다. 190°C에서 사포나이트의 상이 생성되었고, 230°C에서 사포나이트 결정의 결정도가 우수하게 생성되었다. 그러나, 사포나이트가 합성되는 190°C 온도 이상에서는 아날심 (analcime)의 상도 공존하고 있다. 활석 및 반응온도에 따른 합성시료들을 SEM에 의해 관찰한 결과는 XRD와 동일한 결과를 보였다 (Fig. 3).

반응물질의 pH는 9이하, 9-10 및 13이상으로 변화시키면서 생성상들을 관찰한 결과 (Fig. 4), pH는 생성상에 많은 영향을 미쳤다. pH는 합성 전의 pH 보다 합성 후 pH가 약 0.5 ~ 1 정도 증가하는 양상을 보였다. 합성 후의 pH가 9 보다 적은 경우, 사포나이트가 합성되지 않았고, pH가 13 보다 큰 경우, 사포나이트 보다 Na-P형 제올라이트 상이 우세하게 생성되었으며, pH 10 전후에서는 대체적으로 우수한 사포나이트를 합성되었다 (Fig. 4-b).

또한, 압력 및 반응시간이 수열합성에 미치는 영향도 조사되었다. 반응시간은 10, 20, 40 및 60시간으로 증가시키면서 합성한 결과, 증가함에 따라 생성되는 사포나이트의 결정도가 점차 좋아졌으며 양질의 사포나이트 형성에 약 40시간이 소요되는 것으로 보인다. 하지만, 충전률만을 변화시켜 자생 압력을 25에서 50 및 75kg/cm<sup>2</sup>으로 증가하여 반응시킨 결과는 압력의 증가에 대해 합성상이나 X-선 회절패턴에서 별 다른 차이를 보이지 않았다. 따라서, 반응시간의 변화에 따른 결과와는 달리 압력은 실험결과에 큰 영향을 주지 않았다.

스멕타이트계 점토광물은 형태가 판상이므로, 일정한 방향으로 나란히 배열한 정방위 X선 회절 시료를 제조하여, 저면반사의 차이를 이용하면 그 종류를 판정할 수 있다. 따라서, 무정방위 (알루미늄판법)와 정방위 및 에틸렌 글리콜 처리한 합성 사포나이트의 XRD 분석하였다.

Fig. 5는 부정방위 (a), 정방위 (b) 및 에틸렌글리콜 후 (c)의 XRD 패턴이다. JCPDS 12-0157 와 거의 일치하고 있다. 정방위 시료를 에틸렌 글리콜 처리한 후, (001)은 12.97Å → 17.24Å, (002)는 6.13Å → 8.60Å, (004)는 3.125Å → 4.291Å으로 이동하였으므로 본 연구에서 합성된 시료는 팽창성이 있는 Na-형 스멕타이트임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수열합성법에 의해 활석을 이용한 스멕타이트 합성 및 품질평가에 대한 연구결과는 다음과 같다.

1. 활석을 출발물질로 이용한 수열조건 하에서 사포나이트 합성을 위한 최적조건은 온도 (230℃), 반응시간 (40시간 이상), 반응압력 (25kg/cm<sup>2</sup>), pH (약 10)이었고, 사포나이트의 화학양론조성에 필요한 Na<sub>2</sub>O의 양보다 200~300%를 과량 첨가하여 800℃에서 4시간 가열하여 원료물질인 활석을 활성화하는 것이 유리하였다.

2. 열수합성에서 온도가 170℃까지는 변화는 거의 볼 수 없었고, 190℃에서 사포나이트의 합성 상이 나타나기 시작하였으며, 230℃에서 우수한 사포나이트가 합성되었다. 그러나, 사포나이트가 합성되는 190℃ 온도 이상에서는 아날심 (analcime)이 항상 나타났으며, 또한, 출발물질에서부터 존재한 것으로 추정되는 엔스테타이트 및 호스테라이트도 공존하였고, 가끔은 활석도 나타났다.

3. 정방위 및 에틸렌 글리콜 처리한 합성 사포나이트의 XRD 분석한 결과, 정방위 시료를 에틸렌 글리콜 처리한 후, (001)은 12.97Å → 17.24Å로 이동하였다.

#### 5. 참고문헌

- Golden, D. C. and Dixon, J. B. (1990) Clays and Clay Minerals, 38(1), 401.  
Golden, D. C., Dixon, J. B., Shadfan, H. and Kippenberger, A. (1985) Clays and Clay Minerals, 33(1), 44.  
Granquist, W. T. and Pollack, S. S. (1960) Clays and Clay Minerals, 8, 150.  
Neumann, B. S. (1971) US patent 3,586,478.  
Orleman, J. K. (1972) US patent 3,660,407.

#### 감사의 글

이 연구는 한국지질자원연구원 2002년도 기관고유사업연구의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

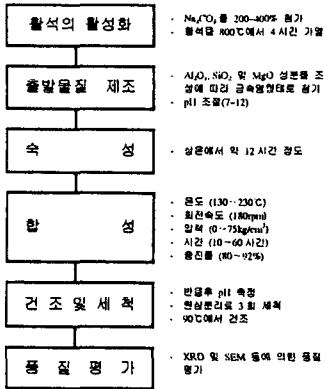


Fig. 1. Experimental procedure for synthetic saponite using talc.

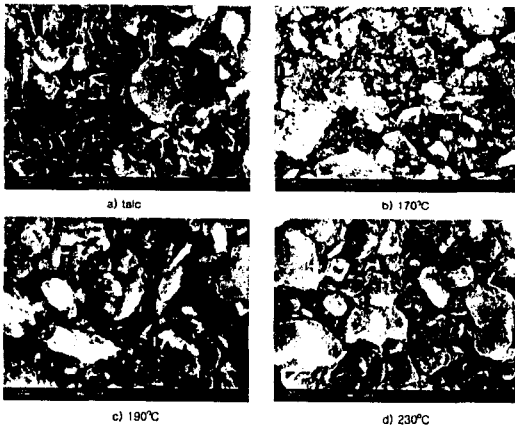


Fig. 3. SEM photographs of the hydrothermally treated grain forms, depending on temperatures.

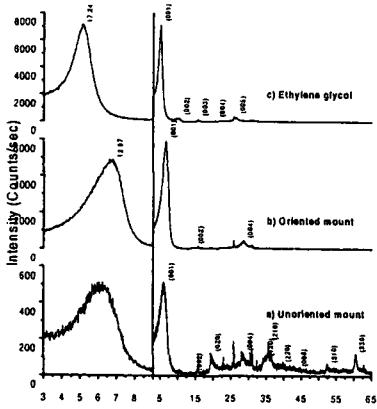


Fig. 5. XRD patterns of synthetic saponite measured by the unoriented mount, the oriented mount and treated by ethyleneglycol.

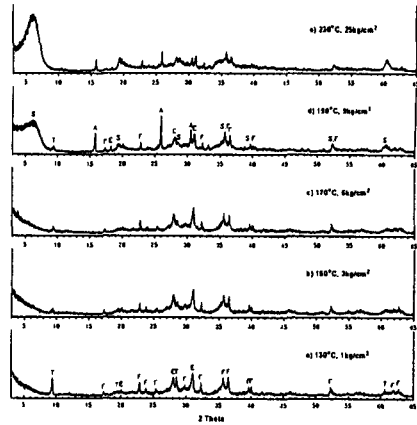


Fig. 2. XRD patterns of synthetic products depending on temperatures. T : talc, F : fosterite, E : enstatite, A : analcime, S : saponite.

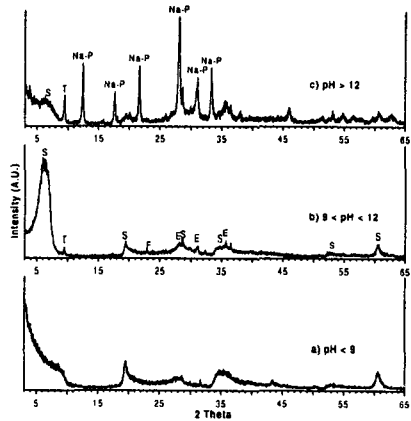


Fig. 4. XRD patterns of synthetic products depending on pH. T : talc, S : saponite, E : enstatite, F : fosterite, Na-P : Na-p type zeolite.