

## 열수반응에 의한 Kaolinite의 합성 및 Halloysite의 개질

김성규 · 이화영 · 오종기

한국과학기술연구원 금속재료공정연구실

(1992년 10월 26일 접수)

### Synthesis of Kaolinite and Transformation of Halloysite by Hydrothermal Reaction

Sung Gyu Kim, Hwa Young Lee and Jong Kee Oh

Korea Institute of Science and Technology Metallic Materials Processing Lab.

(Received October 26, 1992)

#### 요 약

열수반응에 의한 인공 kaolinite의 합성 및 국내산 halloysite를 개질하기 위한 실험을 수행하였다. kaolinite의 합성실험은 수산화알루미늄과 비정질 실리카를 혼합하여 반응온도 300°C, 압력 125 MPa에서 열수반응시켰으며 반응속도를 촉진시키기 위하여 kaolinite 헥을 첨가하였다. 침상형 halloysite의 개질실험은 국내산 B급 도색 고령토를 300°C의 산성용액에서 열수처리하였다. 열수반응의 산물로써 boehmite 및 0.4 μm 이하의 합성 kaolinite를 얻을 수 있었으며, 또한 halloysite를 장시간 열수처리할 경우 결정화를 통하여 상당량을 팬상형태의 kaolinite로 전환시킬 수 있음을 확인하였다.

#### ABSTRACT

Synthesis of artificial kaolinite and the transformation of domestic halloysite have been attempted by means of the hydrothermal treatment. The hydrothermal reaction of the mixtures of gibbsite and amorphous silica was conducted for the synthesis of kaolinite under the pressure of 125 MPa at 300°C and especially the seed of kaolinite was added so as to facilitate the synthesis reaction. Domestic pink kaolin of B-grade was hydrothermally treated, in a similar way, for the transformation of crystalline form of it. Boehmite and the artificial kaolinite less than 0.4 μm could be obtained through the hydrothermal reaction. It could also be found that the majority of halloysite was transformed into the plate-type kaolinite through the recrystallization by treating hydrothermally for a long time.

#### 1. 서 론

고령토는 도자기산업, 내화물공업을 비롯한 요업산업에 주로 사용되는 공업적으로 매우 중요한 자원이며, 특히 최근에는 고급요업제품 및 첨단기능소재 등의 제조에 있어 그 활용도가 점차 높아져 가고 있는 추세이다. 국내에는 이와 같은 고령토가 다량 부존되어 있는 것으로 확인되어 있으나 이의 대부분은 결정형태상으로 침상인 halloysite로써 저급용의 요업원료로만 활용되고 있으며, 고급제품원료와 제지피복용의 kaolinite는 천량 수입에 의존하는 실정이다.

이러한 상황에서 국내 고령토의 부가가치 향상을 도모하기 위한 연구<sup>1-3)</sup>가 그간 지속되어 왔으나 이를 연구는 주로 halloysite의 품위 향상을 위한 탈철이 주목적이었고, 일부 결정형태의 전환을 위한 시도<sup>4)</sup>도 있었지만 실용화에 이르기까지는 미진하기 때문에 아직까지 국내 고령토의 활용방은 담보상태에 있다.

일본에서는 대표적인 6각 팬상형 kaolinite인 기부시 및 가로메의 점결성점토가 양질의 고령토로써 제지피복용 및 각종 세라믹제품의 원료로써 활용되어 왔고 국내에서도 이를 점토를 상당량 수입하여 사용하고 있으나, 최근에 이르러서는 이를 양질의 점토가 고갈되어가는

상황에 대처하기 위하여 “인공접토합성기술연구조합”을 중심으로 광상고령토인 kaolinite의 합성에 주안을 두고 활발한 연구가 진행되고 있다<sup>5-8)</sup>. 특히 일본에서는 세라믹원료용 고령토를 합성하였으나 접결성이 부족하여 이에 대한 연구도 지속하였는 바 부식산의 역할이라는 사실만을 확인하고 접결성을 증대시키기 위한 구체적인 방안을 강구하지 못하였다. 이러한 문제해결의 기초가 국내 연구진에 의해 토양의 특수 bacteria가 철을 용해하면서 접토의 접결성을 부여하는 성질이 있음을 발견하여 지대한 관심을 모으고 있다<sup>9)</sup>.

본 연구에서는 수산화알루미늄과 비정질 실리카를 혼합하여 열수반응시킴으로써 kaolinite를 인공적으로 합성하는 실험과 함께 침식형 halloysite를 열수처리에 의해 kaolinite형 결정으로 개질하기 위한 기초실험을 수행하여 국내에서 산출이 안되고 있는 양질의 kaolinite의 제조 가능성을 탐진하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료

열수반응에 의한 고령토의 합성에서는 화학시약급인 수산화알루미늄(gibbsite), 비정질의 미립 실리카, NaOH 및 염산을 사용하였고, 결정액으로 기존의 미국 Georgia산 판상 고령토(2 μm 이하의 kaolinite)를 사용하였다. 또한 국내 고령토의 결정형 개질 실험을 위해서 국내산 B급 도색 고령토를 사용하였다.

### 2.2. Kaolinite의 합성실험

수산화알루미늄과 비정질 실리카를 kaolinite( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )의 조성과 같이 Al : Si의 mole비가 1 : 1이 되도록 하여 원료를 140 gr/dm<sup>3</sup>의 농도로 만들어 고압반응기(Model : Parr 4842)에서 온도를 300°C로 고정하고 약 300시간까지 반응시켰다. 이때의 압력은 별도로 조정하지 않고 수증기압으로 하였으며 그 값은 약 125 MPa이었다. 또한 kaolinite 결정생성을 촉진하기 위하여 상기한 실험방법에서 Georgia산 kaolinite를 헥으로 7, 14 및 28 wt%를 각각 첨가하여 반응시켰다.

### 2.3. 국내 고령토의 결정 개질 조사실험

침식형 halloysite가 대부분인 국내 고령토의 개질 가능성을 조사하기 위하여 국내산 B급 도색 고령토를 300°C에서 열수반응시켰으며, 필요한 경우에는 염산을 첨가하여 pH를 조절하였다.

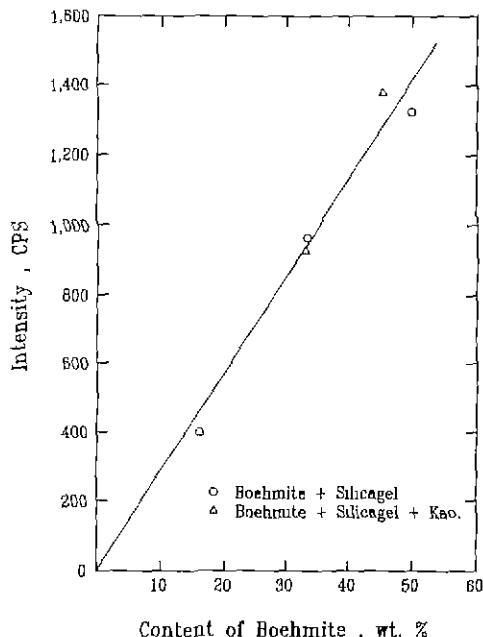


Fig. 1. Standard curve of analyzing the content of boehmite from the mixtures by X-ray diffraction method.

### 2.4. 반응 산물의 분석

열수반응으로 합성된 산물에 대하여 X-선 회절분석과 열시차분석을 시행하여 결정조성 및 열적성질을 조사하였고 TEM에 의해 결정 형태를 관찰하였다. 한편, 반응 산물의 X-선 회절분석 결과 kaolinite와 boehmite의 peak만이 나타났기 때문에 이의 정량을 위해 인위적으로 kaolinite와 boehmite 및 비정질 실리카를 첨가하여 boehmite의 spacing d값 6.11 Å에서의 cps값과 boehmite 함량과의 관계를 조사한 결과 Fig. 1과 같이 직선관계를 나타내었다. 이 보정곡선으로부터 반응 산물 중의 boehmite 함량을 구하고 또한 초기에 헥으로 첨가된 kaolinite를 고려하여 순수하게 gibbsite와 실리카에 의해 합성된 kaolinite 양을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Kaolinite의 합성

Fig. 2는 합성온도 300°C 및 압력 125 MPa하에서 수산화알루미늄과 비정질 실리카를 혼합하여 열수반응시켰을 때의 반응시간에 따른 반응산물의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이

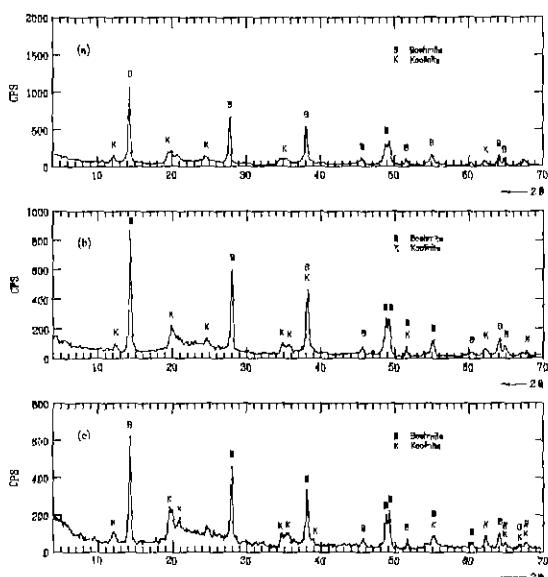


Fig. 2. XRD pattern of the product synthesized by hydrothermal reaction at 300°C.  
(a) 53 hours (b) 100 hours (c) 157 hours

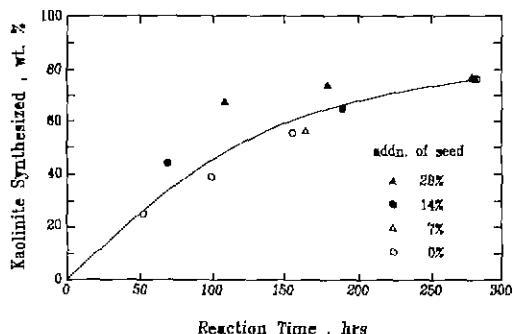


Fig. 3. Synthesis of kaolinite as a function of reaction time by hydrothermal reaction at 300°C and 125 MPa with and/or without kaolinite particles as seed.

상당량의 gibbsite( $\text{Al(OH)}_3$ )가 boehmite로 안정화되어 친류되며 그 중 일부가 실리카와 반응하여 kaolinite로 합성되고 있다. 이때 합성시간이 길어질수록 boehmite peak의 intensity는 감소하고 상대적으로 kaolinite peak가 증가하여 생성율이 증대되고는 있으나 그 전환 속도는 상당히 느린 것으로 판단된다. 이와같이 gibbsite와 비정질 실리카만을 원료로 하여 열수반응을 시키면 반응속도가 느리므로 이의 증진가능성을 조사하기

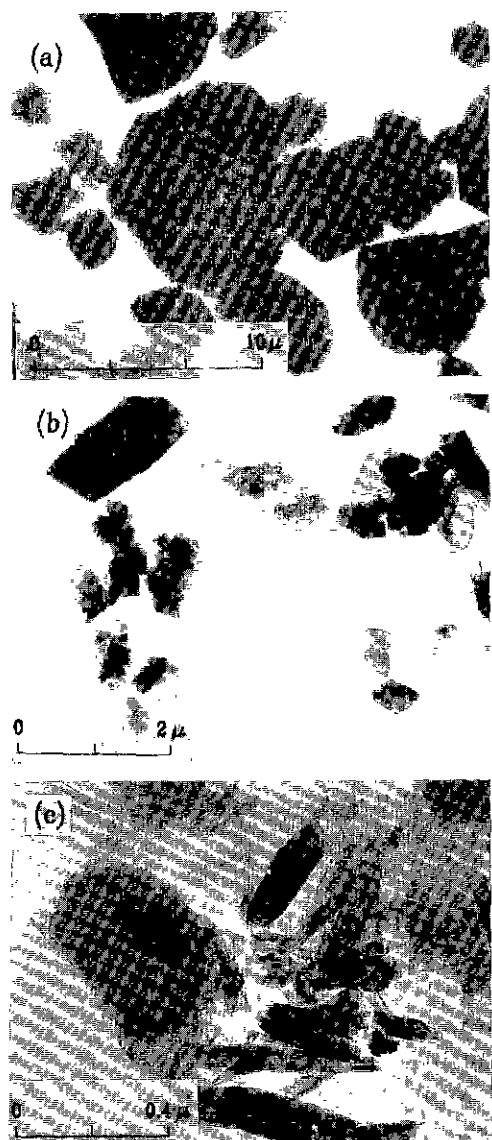


Fig. 4. TEM-Photographs of gibbsite (a), boehmite (b) and synthesized kaolinite (c).

위하여 2 μm 이하의 Georgia kaolinite를 헥으로 첨가하여 반응성을 조사하였다. Fig. 3은 헥의 사용량을 초기합성시료(gibbsite와 silica 양)를 기준으로 하여 각각 7, 14 및 28 wt% 첨가한 경우에 있어서의 반응시간에 따른 kaolinite의 합성물을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 kaolinite의 합성율은 헥의 사용유무에 상관없이 일수반응시간에 따라 증가함을 알 수 있고 대략 250시간 정도에서는 합성율이 약 78% 정도로 거의 비슷한 값에

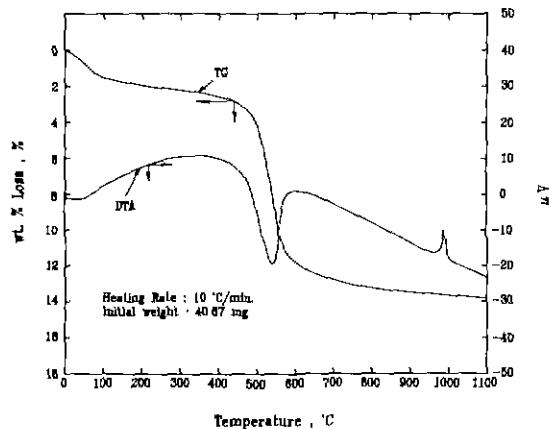


Fig. 5. Thermal analysis of the product synthesized with 28% of kaolinite as seed at 300°C for 254 hours.

도달한다. 또한 핵의 사용량이 증대되면 초기 반응속도는 다소 빨라지지만 반응시간이 충분히 길어질 때에는 합성을이 거의 같은 것으로 나타났다. 이상의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 300°C 내외의 온도에서 Al : Si의 mole비가 1 : 1이 되도록 gibbsite와 실리카를 혼합하여 열수반응시키면 대략 78%의 합성을로 kaolinite를 합성 시킬 수 있다. 본 합성반응의 반응메카니즘을 살펴보면 gibbsite가 boehmite로 우선 전환되며 그 후에 boehmite가 실리카와 반응하여 kaolinite로 합성되는 것으로 사료되며 이때 고온고압의 수용액상에서 반응이 일어나기 때문에 반응물질들의 용해도만큼의 알루미늄과 규산이온이 반응에 참여할 것으로 이해되나 본 반응의 pH 영역이 중성인기 때문에 이들의 이온농도가 매우 낮아 결과적으로 kaolinite의 합성속도가 매우 느리게 나타나는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 4는 시료로 사용한 gibbsite와 반응산물인 boehmite 및 kaolinite의 전자현미경 사진을 보여주는 것으로써. 원료인 gibbsite는 단사정계의 양호한 결정으로서 입도가 20 μm 이하이고 합성된 kaolinite는 0.4 μm 이하의 판상형태와 주상형태의 모양들이 나타나고 있어 자연산의 육각판상의 결정보다는 결정성이 다소 떨어지고 있음을 확인할 수 있었다. 한편, Fig. 5는 28 wt%의 핵을 사용하여 254시간 합성반응 후의 반응산물을 열시차분석한 결과로서, 100°C 부근에서 2% 정도의 감량으로 실리카의 잔류를 확인할 수 있고 550°C 부근에서의 감량은 boehmite와 힙성된 kaolinite 결정내에 있는 결정수의 탈수에 의한 것으로 생각된다.

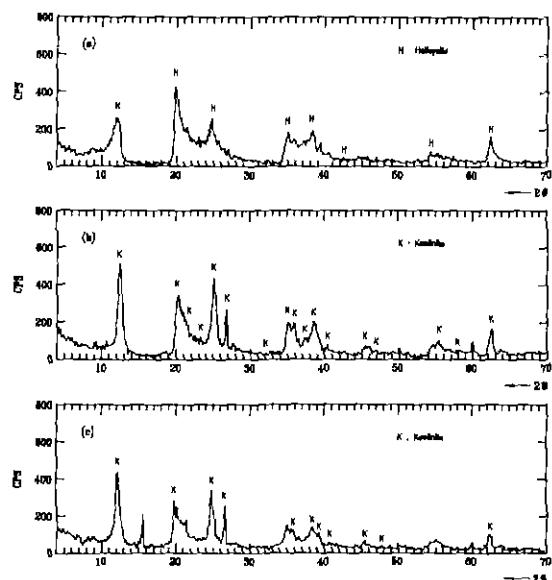


Fig. 6. XRD patterns of the product obtained from hydrothermal treatment of halloysite at 300°C. (a) raw material (b) treated for 94 hours (c) treated for 167 hours

### 3.2. Halloysite의 열수처리

국내산 B급 도색고령토(halloysite)를 16 wt% 고체의 slurry로 만들어 염산으로 초기 pH 1.14 정도가 되도록 한 다음 300°C에서 94시간 및 167시간 열수처리하였다. 여기에서 얻은 반응산물의 X-선 회절분석 결과를 보면 Fig. 6에서 보는 바와 같이 침상결정의 halloysite(Fig. 6(a))는 20값이 11° 근처에서 주 peak가 넓게 나타나는데 비해 94시간 열수처리한 경우에는 격자상수값이 약간 작아져 주 peak의 20값이 12° 근처에서 예리하게 나타남을 볼 수 있으며, 또한 167시간 열수처리하면 Fig. 6(c)에서 보는 바와 같이 peak의 크기가 94시간의 경우에 비하여 작아지는 것을 관찰할 수 있었다.

한편, Fig. 7은 이를 반응산물의 전자현미경 사진을 보여주는 것으로써, 사진 Fig. 7(a)의 halloysite는 침상 결정으로 그 형태가 매우 고른 것을 확인할 수 있으며 이를 94시간 열수처리하면(Fig. 7(b)) 일부 halloysite의 결정이 번이되어 비정질 내지 판상형태로 되고 또한 167시간 열수처리할 경우(Fig. 7(c))에는 침상의 halloysite가 현저하게 감소되어 판상형태로 상당량이 전환됨을 알 수 있다. 이상의 X-선 회절결과 및 전자현미경 사진에서 보듯이 침상의 halloysite를 산성영역에서 열수처리하면

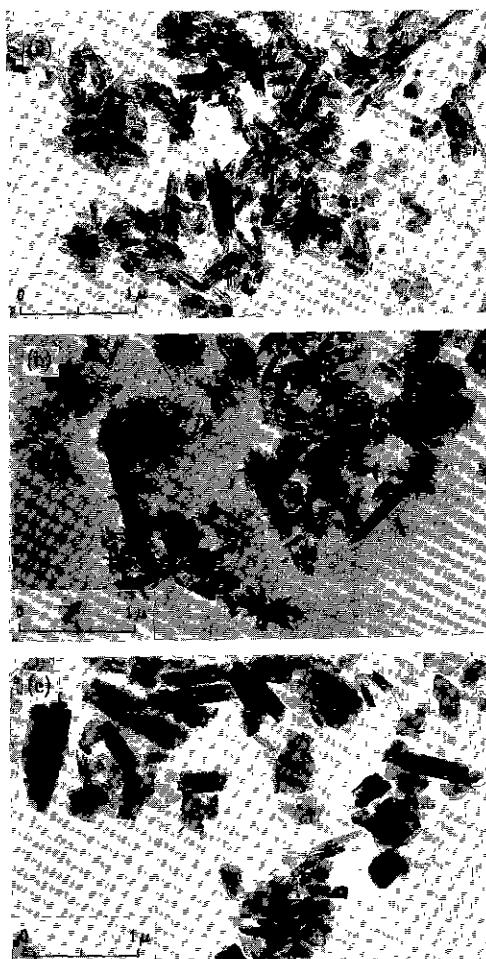


Fig. 7. TEM-Photographs of the product obtained from hydrothermal treatment of halloysite at 300°C. (a) raw material (b) treated for 94 hours (c) treated for 167 hours

재결정화 현상이 일어나 상당량을 판상형태인 kaolinite로 전환시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

열수반응에 의한 kaolinite의 합성과 국내산 고령토인 halloysite의 개질을 위한 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1) gibbsite와 비정질 실리카를 혼합하여 열수반응시키면 반응산물로써 boehmite와 합성 kaolinite를 얻을 수 있으며, 이때 kaolinite 텍을 첨가할 경우 초기 반응 속도는 다소 축진되지만 250시간 이상의 반응시간에서는 합성율이 약 78% 정도로 거의 비슷하였다.

2) 합성된 kaolinite는 0.4 μm 이하의 판상형태와 주상형태가 혼합된 모양으로 나타나며 자연산의 육각판상형 kaolinite보다는 결정성이 다소 낮았다.

3) 국내산 halloysite의 개질실험결과 산성용액에서 장시간 열수처리할 경우 침상의 halloysite가 상당량 판상형태인 kaolinite로 전환되는 것으로 나타났다.

#### REFERENCES

- 황기엽, 오종기, 이동희, “저품위 고령토 정제에 관한 연구,” 대한광산학회지, 15(4), 315-326 (1978).
- 황기엽, 오종기, “하동-단성-산청지구 도색고령토의 탄철에 관한 연구,” 대한광산학회지, 18(4), 251-259 (1981).
- 이동희 외, “국내 저품위 고령토의 활용에 관한 연구,” 한국과학기술원 보고서, BSE 499(2)-1567-6 (1981).
- 이종근, 이명하, 김성일, “국산 Kaolin“의 개질에 관한 연구,” 한국요업학회지, 14(2), 82-87 (1977).
- Y. Shibasaki, T. Maeda, S. Tomura, H. Mizuta, Y. Akatsuka, T. Osawa and H. Machimura, “Mineralogical and Chemical Properties of Shidare Kibushi Clay,” 粘土科學, 28(1), 9-17 (1988).
- T. Maeda, Y. Shibasaki and H. Kumagai, “Soluble Cation Composition of Plastic Clays from Seto, Tono and Iga Districts, Japan,” 粘土科學, 27(2), 117-125 (1987).
- Y. Shibasaki, “The Source of Ceramic Raw Material in Japan,” 化學と工業, 39(5), 94-97 (1986).
- Y. Shibasaki, “注目される人工粘土,” 化學技術誌 MOL, 9月號, 32-38 (1989).
- 최용식, “Bacteria-leaching에 의한 점토의 정제,” 제 16회 자원활용기술 심포지움 논문집, 한국자원공학회, 13-29 (1991).