

Study on hydrothermal synthesis of dioctahedral smectite from dickite

류경원^{1*}, 장영남², 배인국², 채수천², 최상훈¹

¹충북대학교 지구환경과학과(rkw@kis.kigam.re.kr)

²한국지질자원연구원 자원 활용 소재 연구부

1. 서론

스멕타이트(smectite)는 팔면체상 구조내의 금속 양이온의 위치 및 전하에 따라 이팔면체(dioctahedral)형과 삼팔면체(trioctahedral)형 스멕타이트로 구분된다. Na-바이델라이트(Na-beidellite)는 이팔면체형 스멕타이트로 양이온 교환능력, 필름 형성능력, 수중에서의 팽윤능력, 혹은 겔 형성능력 등의 뛰어난 물리화학적 특성을 가지고 있다. 그러나 이러한 특성을 이용한 기능성 소재로서 산업적인 용도가 많은 광물임에도 불구하고, 국내외적으로 천연상태에서 산출되는 양이 매우 적다. 따라서 본 연구에서는 이팔면체형 스멕타이트와 결정구조 및 화학조성이 유사한 광물인 디카이트(dickite)로부터 Na-바이델라이트를 합성하였다. 또한 경제적인 점을 고려하여 비교적 낮은 온도와 압력을 사용하여 고품질의 Na-바이델라이트를 합성하고자 하였으며, 합성메카니즘 규명 및 특성분석을 통하여 새로운 소재 개발 등, 부가가치 향상에 주력하였다.

2. 출발물질 및 실험방법

바이델라이트 합성을 위한 원료물질은 전남 해남의 성산 납석광산에서 채취한 디카이트(dickite), Na₂CO₃ (GR, TEDIA COMPANY, INC) 및 비정질 SiO₂ (MERCK, Kieselgel 60)를 사용하였다. 디카이트는 320mesh 이하의 입도로 파쇄한 후 별도의 선광과정이 없이 그대로 사용하였으며, Na₂O와 SiO₂를 Na_{0.7}-바이델라이트의 화학양론적 조성으로 첨가하여, 출발물질을 제조하였고, NaOH (東洋製鐵 化學柱式會社, EXTRA PURE) 용액으로 pH를 조절하였다.

사용된 반응장치는 cold-seal 타입의 1리터 고온고압 반응용기를 사용하였으며 고온 고압 하에서도 반응물질이 원활히 그리고 연속적으로 혼합되도록 교반기를 사용하였다. 본 실험에서는 교반속도를 180rpm으로 고정하였다. 열수 반응을 위해 수용액 양은 시료(디카이트 시료는 매 실험 당 20g)를 포함하여 고온 고압용기의 약 85%정도가 되도록 충전 하였으며, 압력은 수용액의 온도와 충전율에 따른 자생압력이었다.

수열합성은 반응온도, 압력, 반응시간, pH 및 반응여액의 양을 각각 250℃~290℃, 50~75kgf/cm², 72시간, 50~75kgf/cm², pH 7~12, 25%(200ml)~50%(400ml)로 변화시키면서 수행하였다. 합성결과물은 XRD, SEM, 및 EDS 분석에 의해 동정하였으며, 에틸렌글리콜처리와 Greene-Kelly test(Greene-Kelly, 1955)를 실시함으로써 스멕타이트의 종류를 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

디카이트로부터 이팔면체형 스멕타이트의 합성 반응은, 원료물질의 조성을 최대한 고려하여 수열합성시 시약의 첨가를 최소화 하고, 반응후 부산물이 생성되지 않을 것으로 판단되는 Na_{0.7}-바이델라이트(Na_{0.7}Al_{4.7}Si_{7.3}O₂₀(OH)₄ nH₂O)를 합성하였다.

수열 합성시, 반응온도 및 반응시간을 감소시키고, 합성물질의 수율도 높이기 위하여, 디카이트에 Na₂CO₃를 화학양론적 조성으로 첨가하여 800℃에서 4시간동안 가열함으로써 활성화

된 시료를 출발물질로 사용하였다. 활성화 결과, 덩카이트의 비정질화가 관찰되었고 비교적 낮은 결정도를 가진 네펠린($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 및 원료물질로부터 유래한 소량의 석영이 공존하였다.

스멕타이트는 반응온도 및 압력 270°C , 50kgf/cm^2 의 조건에서 (001)면의 피크가 미약하게 형성되기 시작하였으며, 290°C , $70\sim 75\text{kgf/cm}^2$ 에서 상당히 양호한 스멕타이트가 합성되었다. 또한 반응온도에 따른 반응압력의 영향력을 관찰하기 위하여 250°C 에서 층진율을 증가시켜 반응압력을 70kgf/cm^2 로 조절하여 72시간 동안 수열 합성하였으나 스멕타이트가 합성되지 않았다. 따라서, 본 실험에서는 반응압력보다는 반응온도가 중요한 요인으로 작용하는 것으로 판단되었다. 일반적으로 Na-바이델라이트는 반응온도 $350^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$, 반응압력 $130\text{bar}\sim 2\text{kbar}$ 의 조건에서 합성된 결과와 비교하여 상당히 양호한 결과라 말할 수 있다.

반응용액의 초기 pH 10인 경우, 매우 양호한 결정도를 나타내는 스멕타이트가 합성되었으며, 초기 pH가 10보다 낮거나 높은 경우, 결정도가 다소 낮아졌으며, 소량의 네펠린, 재결정화된 덩카이트, 및 미지의 상이 관찰되었다. 반응후의 pH는 반응용액의 초기 pH에 따라 약 6~7로 감소하였는데, 이는 H^+ 이온의 방출이 원인이라고 사료된다. Frank-Kameneskii (1973a, 1973b)는 반응용액의 초기 pH가 Na-바이델라이트의 결정화에 큰 영향을 미친다고 하였으며, Klopogge 등(1990b)은 Na-바이델라이트 합성의 최적 pH 10으로 보고하였다. 본 연구에서도 반응 용액의 초기 pH가 Na-바이델라이트를 합성하는데 중요한 요인으로 작용함으로써 이상의 결과와 일치함을 확인하였다.

합성 후 반응용액을 seed로서 수열합성 반응용액의 최고 50%(400ml) 범위까지 첨가하여 재사용한 결과, 반응용액의 첨가량과 스멕타이트의 결정도가 정비례적 관계를 나타내었다. 이러한 결과는 반응용액내의 미세한 결정체들이 핵으로 작용하여 결정 성장에 도움을 준 것으로 판단된다.

합성시료는 공기 중에서 완전 건조시킨 경우 (001)피크 및 (060)피크의 저면간격이 각각 12.2\AA 및 1.49\AA 에서 관찰됨으로서 합성 결과물이 이팔면체형 12\AA -스멕타이트임을 확인하였다. 에틸렌글리콜처리 후 16.4\AA 으로 저면간격이 이동함으로써 팽창성을 확인하였다. 이는 천연 바이델라이트에 대하여 실험한 결과와 일치하는 값이다(Brindley and Brown, 1980).

Greene-Kelly test결과, 시료를 Li를 포화시켜 300°C 에서 12시간 가열한 후, (001)저면 간격은 10.9\AA 으로 감소하였고, 에틸렌글리콜 처리 후 17.4\AA 으로 다시 팽창되었다. 따라서 층진화가 주로 사면체 판에 위치하고 있음을 지시하므로(Greene-Kelly, 1955; Schultz, 1969) 합성 상이 바이델라이트임을 확인하였다.

SEM/EDS 분석결과, 최적의 합성조건에서 합성된 바이델라이트는 엽상체들이 집합형으로 혹은 scalloped된 형태(Keller, 1997a)로 관찰되었으며, EDS 분석결과 화학조성은 $\text{Na}_{0.44-0.71}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.40-3.45}\text{Al}_{0.48-0.63})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로 $\text{Na}_{0.7}$ -바이델라이트의 화학조성과 거의 유사하였다.

4. 결론

원료물질인 덩카이트를 활성화시키고, $\text{Na}_{0.7}$ -바이델라이트의 화학양론적 조성으로, 반응온도, 반응시간, 반응 용액 초기의 pH, seed의 첨가량 등을 변화시켜 수열합성함으로써 양질의 $\text{Na}_{0.7}$ -바이델라이트를 합성하였다. 합성결과는 다음과 같다.

1. 출발물질의 최적 활성화 조건은 화학양론적 조성의 Na_2O 첨가, 가열온도 800°C 및 반응시간 4시간이었다.

2. 최적 합성조건은 반응온도 290℃, 반응시간 72시간, pH 10 및 압력 70-75kgf/cm²인 것으로 확인되었다.
3. 반응온도, 반응시간 및 seed의 첨가량은 결정도와 정비례하였으며, 적정 pH 10 이상 혹은 이하에서는 결정도의 저하 및 네펠린상의 공존 원인이 되었다.
4. 에틸렌글리콜 처리 및 *Greene-Kelly test*를 수행한 결과, 합성된 스�멕타이트는 12Å-바이델라이트임을 확인하였다.
5. SEM 분석 결과 합성된 스�멕타이트는 전형적인 scalloped된 형태를 나타내었다.
6. EDS 분석 결과 합성된 스�멕타이트의 화학조성은 $\text{Na}_{0.44-0.71}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.40-3.45}\text{Al}_{0.48-0.63})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이었다.

5. 참 고 문 헌

- 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, 495pp.
- 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.
- Greene Kelly R. (1955) Dehydration of montmorillonite minerals. *Mineral. Mag.* 30, 604-615
- Keller, W.D. (1977a) Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin-IV. Georgia kaolin and kaolinising source rocks. *Clay Clay Miner.*, 25, 311-345.
- Klopprogge, J.T., Jansen, J.B.H., and Geus, J.W., (1990b) Characterization of synthetic Na-beidellite; *Clay & Clay Minerals* 16, 405-414.
- Schultz L.G. (1969) Lithium and potassium, dehydroxylation temperature, and structural water content aluminous smectites. *Clay Clay Miner.* 17, 115-149.