

## 벼의 규소체로부터 세라믹 분말제조에 관한 연구 II. 산처리에 따른 비정질 실리카분말 제조

류상은 · 김택남 · 이재춘\* · 김진규\*\* · 강대갑\*\*

배재대학교 무기재료공학과, \*명지대학교 무기재료공학과, \*\*한국원자력연구소

## Studies on Ceramic Powder Fabrication from Rice Phytoliths. II. Obtaining Amorphous Silica Powder by Acid Treatments.

Sang-Eun Ryu, Taik-Nam Kim, Jae-Chun Lee\*, Jin Kyu Kim\*\* and Thae-Khapp Kang\*\*

Dept. Inorg. Mater. Eng., Pai-Chai University, Taejon 302-162, Korea.

\*Dept. Inorg. Mater. Eng., Myongji University, Yongin 449-728, Korea.

\*\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea.

(Received May 16, 1996)

**ABSTRACT** Using rice husks pulverized by rotating knife cutter, the raw rice husk powder was solution treated by nitric and hydrochloric acids in order to separate phytolith from organic constituents. Because of the strong resistance of organic components of rice husk to acids, the raw powder had to be boiled in concentrated acids up to 300 min. By boiling in nitric acid for 60~120 min, all organic components were resolved while amorphous silica powder of about 20 nm in size and of higher than 99.8% in purity was left behind. Inferior to the nitric acid, hydrochloric acid was not able to resolve organic component completely leaving unresolved matter of about 40% by weight even after 300 min of boiling. From the acid treatments and impurity analyses, it is considered that most of metallic elements in rice husks are combined to organic components that are easily soluble to acids.

### 1. 서 론

왕겨에 규소원소가 규소체 (phytolith) 의 형태로 들어 있다는 것은 잘 알려져 있으며,<sup>1,2)</sup> 이 규소체로 세라믹 분말을 개발하려는 노력이 끊이지 않고 있어 왔다.<sup>4,5)</sup> 왕겨는 주로 셀룰로즈, 리그닌, 헤미셀룰로즈 등의 유기물과 규소체로 이루어져 있다. 규소체는 산 화물 혹은 수산화물 특성이 있는 실리카로써 NaOH 와 같은 알칼리와 불산에는 녹으나 이 밖의 다른 산 에는 매우 안정하다. 규소체를 이용하여 세라믹 분말 을 개발하려는 첫 단계로써 왕겨에서 유기물을 제거 하고 규소체만을 가려내고자 하였다. 규소체를 추출 하는 방법으로는 유기물을 효소나 미생물을 써서 분 해하는 방법과 유기물을 태워 버리는 연소방법 그리 고 유기물을 산으로 녹여내는 산처리방법을 들 수 있 다. 왕겨는 예로부터 여간해서 썩지 않는다고 알려져

있는 만큼 이 연구와 관련하여 여러 종류의 미생물을 사용하여 보았으나 만족할 만한 유기물 분해성과를 얻지 못하였으며, 연소방법은 가장 손쉬운 방법이지만 연소공정 중에 매우 미세한 분말로 변한 규소체가 공기 중으로 비산하여 환경을 오염시키기 때문 에<sup>6)</sup> 역시 적합하지 않다고 판단되어 이 연구에서는 산처리에 의한 규소체 분리를 시도하였다.

염산 등으로 왕겨를 산처리한 뒤 남아 있는 유기물 을 연소처리함으로써 왕겨에서 순도 높은 실리카를 얻을 수 있다는 연구결과가 여럿 보고된 바 있으며<sup>8,12)</sup> 이 연구와 관련한 예비실험에서도 염산, 질산, 황산, 아황산 등 여러 가지 산으로 묶고 진함을 바꿔가면서 산처리를 한 뒤 연소공정을 거쳐 순도 높은 실리카를 얻을 수 있었다. 따라서 이 연구에서는 여러 산 가운 데에서 질산과 염산을 써서 왕겨에 들어 있는 유기물 을 제거하고 규소체를 회수하는 실험을 하였다. 연소

공정을 거치지 않고 되도록 산으로만 유기물을 제거하고자 농도가 가장 진한 산을 써서 끓이는 조건에서 유기물 제거특성을 살펴 보았으며 이 때 얻어진 규소체 분말의 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

이미 보고한 바와 같이 회전칼날 분쇄기로 곱게 간 왕겨<sup>13,14)</sup>를 진한 질산 (시약급, 65%, Merck 제품) 또는 진한 염산 (시약급, 35%, 덕산 제품) 에 넣어 끓였다. 산처리에 사용한 실험 장치는 Fig. 1 과 같다. 산 200 ml 를 플라스크에 넣고 고운 왕겨가루 10 g을 섞은 다음 산처리 공정 중에 산이 휘발하여 농도가 달라지는 것을 막기 위하여 플라스크에 농축기를 달았으며 균일한 반응온도를 유지하기 위하여 반응플라스크를 실리콘기름을 채운 중탕조에 넣은 뒤 중탕조 밑에 가열판 (hot plate) 을 두고 자석식 교반을 해주면서 온도를 올려 주었다.

가열판의 온도를 서서히 높여 용액이 끓는 조건을 유지하여 주었다. 공비 (共沸 azeotropy) 특성을 보이는 질산과 염산은 각각 68% 농도 120.5°C, 그리고 20.2% 농도 108.58°C에서 끓는 것으로 알려져 있으나<sup>15)</sup> 왕겨를 넣어서 유기물이 녹아 들고 있는 상태에

서는 끓는점이 각각 약 130°C 와 120°C까지 높아졌다. 끓인 시간에 따른 유기물 제거 상태를 보기 위하여 끓인 시간을 짧게는 0 분에서 길게는 300 분 까지 하였다. 끓는 동안에 용액표면에서 산이 증발하였으나 반응플라스크 위에 설치한 냉각기에서 다시 응축하여 플라스크로 되돌아 왔으므로 플라스크의 용액높이가 눈으로 보기에 반응시간 동안 달라지지 않았다.

반응이 끝난뒤 질산용액은 연한 노란색이고 염산 용액은 검은색을 띄었으며 반응잔류물은 불에 담근 솥처럼 플라스크 밑부분에 깔려 있었다. 반응용액을 상온까지 식힌 다음 원심분리기를 써서 반응잔류물과 용액을 분리하였으며 반응잔류물을 증류수로 씻어서 산도를 (pH=5~6) 중성까지 낮춘 다음 건조기에서 105°C, 2시간동안 물기를 날려 보냈다. 세척과정에서 질산처리한 잔류물은 노란색에서 흰색으로 변화하였으며 염산처리한 잔류물은 검은색 그대로였다. 건조 시료에는 규소체와 미반응 유기물이 함께 들어 있으므로 이들 시료를 500°C 공기 중에서 10시간 동안 서서히 연소시켜 남은 유기물을 완전히 제거하였다. 연소처리 후에는 흰색의 고운 분말만 남아 있었다. 연소처리 후에도 무게감량이 없는 경우엔 산처리에서 유기물이 완전히 제거된 것으로 판단하였다. 각 단계에서 시료의 무게, X-선회절분석, SEM, TEM 관찰을 하였고 습식분석법과 ICP (inductively coupled plasma) 분석법을 써서 불순물분석을 하여 그 특성을 조사하였다.

## 3. 결과와 고찰

### 3.1. 산처리 반응

산처리 한 뒤 규소체와 미반응 유기물이 함께 들어 있는 반응잔류물의 무게를 재었으며 이를 500°C 공기중에서 태워 유기물을 완전히 날려 보낸 뒤의 무게와 비교하였다. 진한 질산과 진한 염산으로 산처리하였을 때 반응시간에 따른 유기물 제거 성능을 Fig. 2 와 Fig. 3 에 나타내었다. Fig. 2 는 질산의 유기물 제거 성능이 뛰어나다는 것을 잘 보이고 있다. 질산이 끓는 온도에 도달하자마자 바로 식힌 시편에서도 벌써 상당한 양의 유기물이 용해되어 35.5%의 잔류물을 보였으며, 60~120분 산처리한 후에는 시료무게가 거의 최소로 되어 더 이상의 산처리로도 무게감소

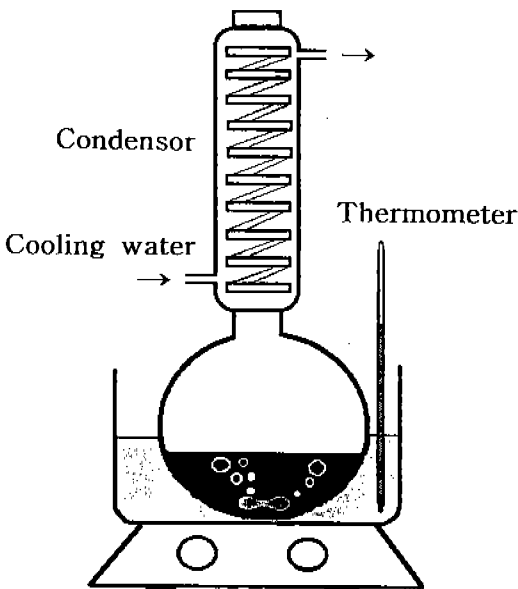


Fig. 1. Schematic diagram of acid treatment apparatus.

가 눈에 띄지 않았다. 한편, 500°C에서 연소처리하여 남아있던 유기물을 모두 태워 버리고 규소체만 남긴 경우 시료의 무게는 산처리 조건에 관계없이 거의 일정한 값을 보였다. Fig. 2 에서 산처리 후의 시료무게와 이들 시료의 500°C 연소 후 무게가 60~120분 산처리 단계부터 같아짐을 알 수 있는데 이는 진한 질산으로 왕겨를 60~120분간 끓이면 유기물이 모두 제거된다는 것을 뜻한다.

왕겨의 유기물이 녹은 진한 질산용액에는 더 이상 유기물 성분이 남아 있지 않은 것으로 보인다. 규소체 잔류물을 걸러낸 뒤 질산용액의 공비특성을 이용

하여 수분과 질산성분을 제거하여 본 결과 플라스크에 남은 것이 거의 없었다. 이는 분자량이 큰 왕겨의 유기물이 진한 질산에서 CO<sub>2</sub> 와 같은 분자량이 작은 반응물로 모두 분해변환되었기 때문으로 보인다.

질산의 진한 반응성에 비하여 염산은 훨씬 뒤지는 성능을 보였다. Fig. 3 의 염산처리 결과를 보면, 반응 초기에는 유기물이 염산에 빠르게 녹았으나 반응시간 30분 정도에서 이미 정체를 되었으며 300분 산처리 반응 후에도 대체로 50% 가량되는 상당한 양의 잔류물이 있었다. 각각의 시료를 500°C에서 연소시킨 다

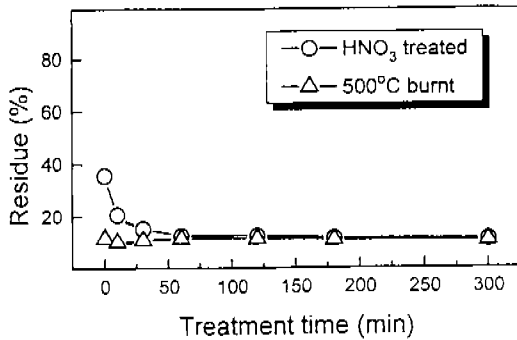


Fig. 2. Amount of residue of rice husk after HNO<sub>3</sub> treatment and burning at 500°C for 10 h in air.

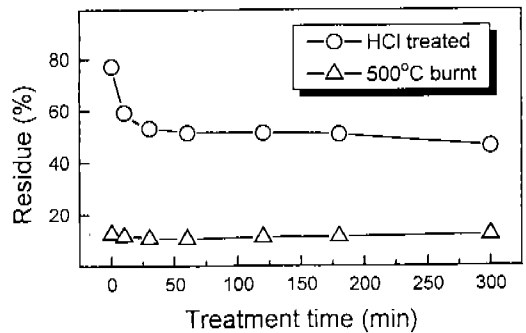


Fig. 3. Amount of residue of rice husk after HCl treatment and burning at 500°C for 10 h in air.

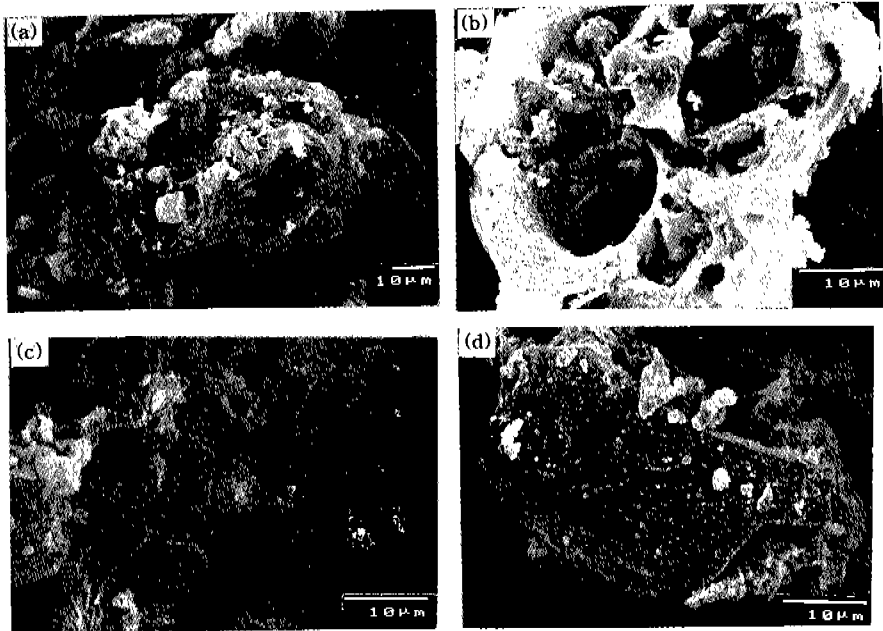


Fig. 4. Scanning electron micrographs of rice husks after treatment with concentrated HNO<sub>3</sub> for; (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 60 min and (d) 300 min.

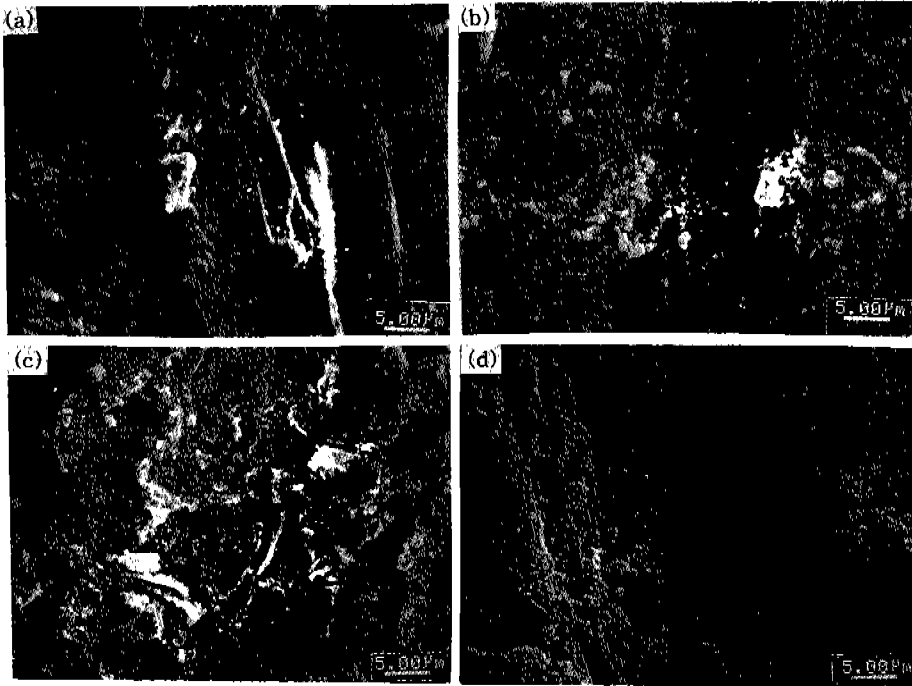


Fig. 5. Scanning electron micrographs of rice husks after treatment with concentrated HCl for; (a) 0 min, (b) 60 min, (c) 120 min and (d) 300 min.

음에는 규소체 함량이 질산처리의 경우와 같은 값을 나타낸 것으로 보아 왕겨를 염산으로 처리한 경우에는 비록 진한 시약으로 끓이는 가혹한 조건이라 하여도 40% 가량의 유기물이 녹지 않고 남아 있는 것을 알 수 있는데 이는 실험에 사용한 진한 염산의 산도가 진한 질산의 산도보다 크게 낮았기 때문으로 생각한다.

### 3.2. 형태변화

산처리 각 단계에서 관찰한 시료의 주사전자현미경 사진을 Fig. 4 와 Fig. 5 에 정리하였다. Fig. 4 에서 보듯이 진한 질산으로 짧은 시간 처리하였을 때에는 유기물이 아직 남아 있었으나 60분 산처리 이후부터는 유기물이 모두 제거되어 왕겨의 표피와 내부에서 뼈대를 이루던 골격층만 보이고 있다. 반면, Fig. 5 에서 보듯이 진한 염산으로 처리한 시료는 300분 산처리 후에도 섬유모양의 조직이 대체로 남아 있는 모습을 보이고 있었다.

### 3.3. X선 회절분석

산처리 각 단계에서 얻어진 시료를 X 선회절분석

하여 그 결정성 변화를 살펴 Fig. 6 과 Fig. 7 에 나타내었다. 이 시료들이 비정질 특성을 가지고 있기 때문에 Fig. 6 과 7 에 나타낸 범위에서 큰 피크를 보일 뿐 그 외의 범위에서는 아주 낮은 피크값을 나타내었다. 맨 위에 있는 X 선회절분석 결과는 원료인 왕겨의 것으로 15°와 21° 부근에서 두 개의 불명확한 큰 피크를 보이고 있다. 산으로 유기물이 제거됨에 따라 15°에 있던 피크가 점점 사라지는 것으로 미루어 이는 유기물에 의한 것이며, 21° 피크도 점차 그 높이가 낮아진 것으로 미루어 규소체와 유기물이 함께 기여한 것임을 알 수 있다. 21° 피크가 매우 넓적하고 불명확 하였으나 이 시료를 높은 온도로 가열하여 결정화시킬 때 21° 부근에서 최대피크를 보이는 이산화규소의 결정특성이 나타나는 것으로 미루어 산처리 후에 얻어진 흰색의 규소체는 비정질 실리카임을 알 수 있다. 진한 염산으로 처리한 시료도 비슷한 X 선회절분석 결과를 나타내었으나 질산 처리 시편보다는 대체로 피크가 높게 나타났고 특히 21° 부근의 피크가 높게 남아 있었는데 이것은 잔류유기물의 영향으로 추측되었으나 어떤 형태의 유기물인지는 이 연구에서 밝히지 못하였다.

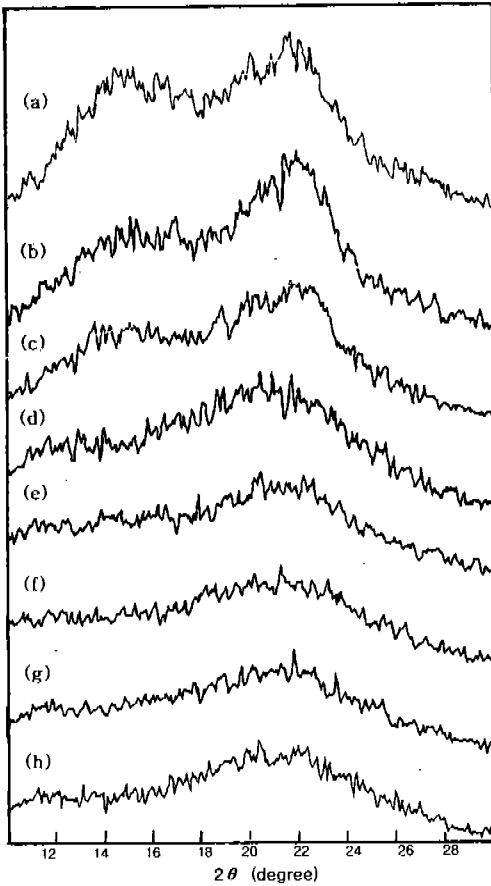


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of rice husks after treatment with concentrated HNO<sub>3</sub> for; (a) untreated, (b) 0 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min, (f) 120 min, (g) 180 min and (h) 300 min.

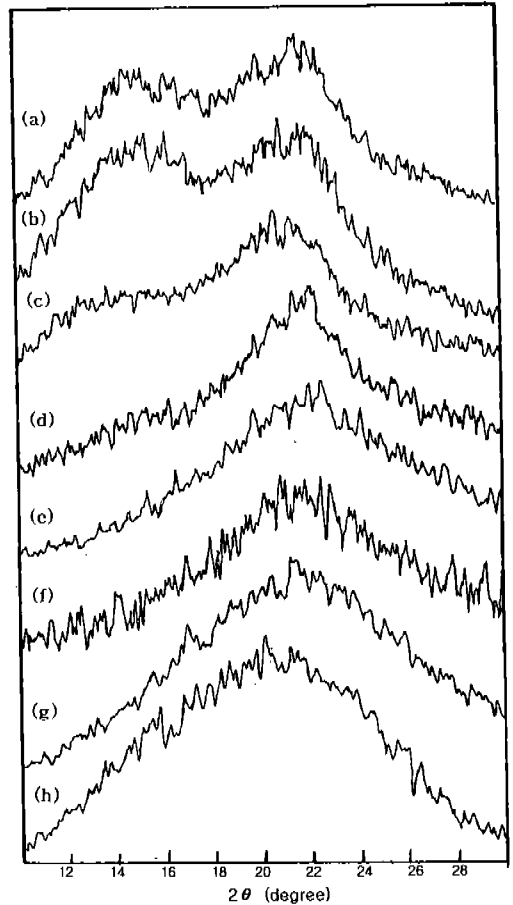


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of rice husks after treatment with concentrated HCl for; (a) untreated, (b) 0 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min, (f) 120 min, (g) 180 min and (h) 300 min.

3.4. 미세 입자특성

유기물을 모두 산으로 녹여 버린 뒤 얻은 규소체의 미세 입자특성을 투과전자현미경으로 살펴 보았다. Fig. 8 과 같이 질산으로 120분간 끓여 유기물을 완전히 없앤 뒤 105°C에서 건조시킨 시료는 20 nm 가량의 아주 미세한 입자입자로 이루어졌고, 또한 미세 XRD 로 결정성을 측정했을 결과, 비정질 소재가 보이는 둥근 테 모양의 회절특성을 나타내었다. 따라서 왕겨에 들어 있는 규소체는 20 nm 크기의 극히 미세하며 비정질인 입자로 이루어진 것임을 알 수 있었으며 이는 앞서 설명한 X 선회절분석 결과에서 넓고 불명확한 21° 피크를 나타나게 한 것이다.

3.5. 불순물 분석

산처리 후 500°C에서 유기물을 모두 날려 보낸 뒤 얻은 비정질 실리카의 불순물 함량을 분석하였다. Table. 1 에 정리한 바와 같이 산처리 하지 않고 연소 처리만 한 왕겨시료의 불순물함량을 기준으로 하여 볼 때, K, Ca, P, Mg, Mn, Al 등이 주요 불순물이었으며 이들이 모두 연소되어 산화물 상태로 남아 있다고 할 때 총량이 약 7.4%의 높은 값으로 이는 다른 보고의 것<sup>10)</sup>과 비슷한 값이었다. 이에 비하여 질산과 염산으로 각각 120 분과 300 분 처리한 시료들은 불순물함량이 아주 낮아서 0.1~0.2% 수준이었고 이

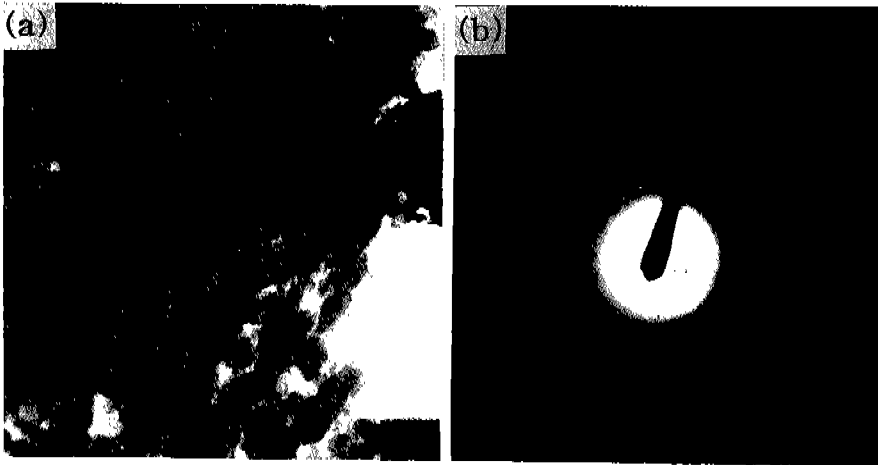


Fig. 8. (a) TEM photograph (bar: 20 nm) and (b) micro x-ray diffraction pattern of dried phytoliths after acid treatment with concentrated HNO<sub>3</sub> for 120 min.

Table 1. Inorganic impurities in rice silicas after burning at 500°C for 10 h in air; raw rice husk and after treatment with conc. HCl for 300 min and with conc. HNO<sub>3</sub> for 120 min.

Elements	(Unit: wt.%)		
	Raw 500°C	Conc. HCl 500°C	Conc. HNO <sub>3</sub> 500°C
K <sub>2</sub> O	3.01	0.012	0.012
CaO	1.301	0.0139	0.0139
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.458	0.014	N.D
MgO	0.3316	0.0135	0.0083
MnO <sub>2</sub>	0.284	0.0057	0.0048
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1133	0.0755	0.0566
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.071	0.0142	0.0086
Na <sub>2</sub> O	0.048	0.0133	0.0133
ZnO	0.024	0.0024	0.0021
CuO	0.0075	0.0023	0.002
TiO <sub>2</sub>	0.0027	0.0045	
sum	7.4268%	0.1713%	0.124%

중에서도 염산보다는 질산처리한 것이 더 낮은 불순물함량을 보였다. 특히 염산으로 처리한 시료에는 40% 가량의 유기물이 남아 있었음에도 불구하고 무기원소 불순물함량이 질산으로 처리한 경우와 거의 비슷한 수준으로 크게 낮아졌는데 이는 왕겨 속에 있는 대부분의 금속원소가 산에 쉽게 녹는 유기성분에 결합되어 있기 때문인 것으로 추측되었다.

#### 4. 결 론

1. 왕겨를 산처리하여 유기물을 제거한 바, 진한

질산이 가장 효과적이었으나 적어도 60 분간은 끓여야 하였다.

2. 진한 염산을 쓴 경우에는 300분 이상 끓여도 40% 가량의 유기물이 녹지 않고 남아 있었다.

3. 왕겨에 들어 있는 규소체는 일차입자 크기가 20nm 정도의 아주 미세한 비정질 상태였다.

4. 왕겨에 들어 있는 무기원소들이 대부분 산에 쉽게 녹는 유기성분과 결합하고 있었다. 따라서 산처리로 유기물을 제거함에 따라 반응잔류물에서의 무기물 함량이 크게 낮아져서 연소처리 후 순도가 99.8%를 넘는 비정질 실리카를 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. James and M. S. Rao : J. Scientific & Indust. Res., 51 (1992) 383-393.
2. 김 경식, 황 성수 : 식물학회지, 35 (1992) 283-305.
3. 황 성수, 김 경식 : J. Plant Biol., 37 (1994) 53-67.
4. A. Karera, S. Nargis, S. Patel and M. Patel : J. Scientific & Indust. Res., 45 (1986) 441-448.
5. R. Conradt, P. Pimkhaokham and U. Leeds-Adisorn : J. Non-Crystalline Solids, 145 (1992) 75-79.
6. Y. Nakata, M. Suzuki, T. Okutani, M. Kikuchi and T. Akiyama : 日本セラミックス 協會學術論文誌, 97 (1989) 842-849.
7. M. Schenker : California Air Resource Board, Reser. Div., (1993) Rep. No PB93-217149 ARB/R-93/450.
8. H. D. Banerjee and S. Sen : Mater. Sci. & Engineering, 52 (1982) 173-179.
9. J. A. Amick : J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 864-

- 866.
10. A. Chakraverty, P. Mishra and H. D. Banerjee : J. Mater. Sci., 23 (1988) 21-24.
  11. M. Patel and A. Karera : Powder Metallurgy International, 23 (1991) 30-32.
  12. A. Chakraverty, H. D. Banerjee and P. Mishra : Agricultural Mech. in Asia, Africa and Latin America, 21 (1990) 69-75.
  13. 서 정윤 : 왕겨분쇄기에 관한 연구, 과학기술처, (1974) R-74-9.
  14. 강 대갑, 류 상은, 김택남 : J. Kor. Powd. Metall. Insti., 2 (1995) 135-141.
  15. Merck Index, 10th Ed. et. by M. Windholz et al., Merck & Co., Inc., (1983) 4682, 6420.
  16. A. Oya, N. Kishimoto, S. Mashio and B. Serrano-Talavera : J. Mater. Sci., 30 (1995) 6249-6252.