

천연 Zeolite를 이용한 1.1-nm Tobermorite의 수열합성

임 평[†]

배재대학교 공과대학 신소재공학부
(1998년 8월 21일 접수, 1998년 12월 23일 채택)

Hydrothermally-Synthesized 1.1-nm Tobermorite using Natural Zeolite

Going Yim[†]

Div. of New Mat'ls Eng., Col. of Eng., Pai Chai University, Taejon 302-735, Korea
(Received 21 August 1998; accepted 23 December 1998)

요 약

1.1-nm tobermorite의 수열합성에 SiO₂원으로 천연산 제올라이트를 사용하여 소석회와 Ca/(Si+Al)몰비 0.8-1.0으로 150-230 °C, 8-48시간 동안 포화증기압하에서 수열반응시킨 결과, 반응초기단계에서 tobermorite가 생성되었고 고결정성 1.1-nm tobermorite의 최적합성조건은 0.8몰, 230 °C, 48시간이었다. 출발물질 중 Al의 존재로 tobermorite는 0.8몰이 1.0몰보다 결정화가 급속히 이루어지고 있으나 Al을 함유치 않은 경우에는 1.0몰이 0.8몰보다 결정화가 빠르게 진행되었다. 1.1-nm tobermorite는 700 °C에서 일주일간 가열처리하여도 저면간격이 변화하지 않는 열적거동이 이상형임을 보여 주었다. 특히 출발물질 중 Al의 존재가 1.1-nm tobermorite의 결정화와 안정화를 촉진시켜주며 Al이온이 tobermorite 구조 중의 Si이온과 동형치환을 한다.

Abstract—SiO₂ source on the hydrothermal synthesis of 1.1-nm tobermorite was studied by using natural zeolite. The mixtures of calcium hydroxide and natural zeolite with the Ca/(Si+Al) ratio of 0.8-1.0 were reacted hydrothermally under saturated steam pressure, at 150-230 °C for 8-48 hour. In result natural zeolite yielded tobermorite at the initial stage of the reaction. The highly crystalline tobermorite was formed at 0.8 mole and 230 °C for 48 hour as optimum conditions of hydrothermal synthesis. In the presence of Al in starting, tobermorite was crystallized more rapidly at 0.8 mole than 1.0, but in the absence of Al, crystallization was faster at 1.0 mole than 0.8. Tobermorite showed anomalous thermal behaviour without any significant change in the basal spacing of a heated sample at 700 °C for a week. In particular the presence of aluminum in the starting accelerates the crystallization and stabilization of tobermorite, and that the aluminum ion substitutes for the silicon ion in the tobermorite structure.

Key words: Starting Materials, Natural Zeolite, Hydrothermal Synthesis, 1.1-nm Tobermorite, Autoclaved Materials

1. 서 론

규산칼슘수화물 중의 1.1-nm tobermorite[Ca₅(Si₆O₁₈H₂)·4H₂O]는 인공적으로 합성할 수 있는 오토클레이브처리재의 중심적 물질이며 보온단열재, 경량내화건재, 내화피복재를 비롯하여 결합재, 보강재 등의 주요 구성성분으로서 공업적으로 중요한 소재이다. 이들은 규조토와 같은 비정질셀리카를 원료로 해서 사용한 것이 많으나 내화도가 낮고 여기에 내열성의 보강재로 석면섬유를 첨가하므로써 유해성 등의 환경문제가 야기되고 있다.

일반적으로 1.1-nm tobermorite(이하 토버모라이트)는 석회와 셀리카계의 혼합슬러리로부터 출발물질에 따라 대략 160 °C이상의 포화증기압하에서 수열처리로 합성되며 이때 출발원료의 종류, 입도, 물비의 혼합상태 등에 의해서 생성물의 조성, 형태 등이 현저히 달라지게 되므로 공업적으로는 셀리카의 선택이 중요시 된다. 특히 사

용한 출발물질에 따라서는 용해속도가 다르므로 액상 중의 CaO/SiO₂ (이하 Ca/Si)비가 변화하고 출발물질의 조성과 다른 중간상의 물질이 생성된다. 때로는 평형상태에서 안정상으로서의 물질의 조성에도달하기까지에는 상당한 시간을 요한다. 수열반응에 의해 일정 온도·압력조건하에서 합성되는 토버모라이트는 이중체인구조를 가지고 있다[1, 2]. 이 구조는 불규칙배열의 SiO₃체인과 규칙성이 높은 CaO다면체체인을 기본단위층으로 하는 층상구조이고 층간에는 물분자와 칼슘이온이 존재하며, 특히 CaO다면체체인의 층간결합은 층상호간의 결합에 비해서 강하므로 화학조성, 합성조건에 영향을 주기 어렵다. 한편 불규칙배열의 SiO₃체인은 Si⁴⁺ → Al³⁺치환 및 층간 칼슘이온의 교환 등이 용이하게 일어나는데 토버모라이트의 교환성에 관한 많은 보고가 있다[3-11]. Yasue 등[12, 13]은 액상반응에서의 칼슘화합물의 합성과정에서 반응용액의 조성을 변화시키는 제3의 성분을 첨가하고 칼슘화합물을 조성제어하여 새로운 기능성재료개발에 대해서 연구하였고, CaCl₂-Si(O₂C₂H₅)₄-AlCl₃-H₂O계 수용액으로부터 알콕사이드법에 의해 Al³⁺치환형 토버모라이트의 대기압하에서의

[†]E-mail: yimg@mail.paichai.ac.kr

습식합성과 그것의 이온교환성에 대한 보고도 있다[14, 15].

제올라이트의 화학조성은 Na, K의 알칼리금속과 Ca 등의 알칼리 토류금속을 함유하고 물분자를 결정수형태로 구성된 알루미늄의 함수규산염광물이다. 이것은 분자채로서 물리·화학적 특성을 가지고 있어 분리제, 흡착제, 이온교환제, 촉매, 폐수처리제, 탈습제, 약취제거제, 경수연화제, 제지용 충전제, 가속사료제, 토양개량제, 입상비료의 고결방지제 등 다방면으로 이용되고 있으며[16, 17], 천연산의 것은 불순물 등으로 순도가 낮아 원광을 직접 이용하는 데는 한계가 있어 용도에 따라 화학적 처리로 고순도의 제올라이트를 합성하여 공업화학분야에 널리 이용하고 있다[18-22].

종래에는 규산칼슘습수화물의 합성시에 출발물질로 순수 원료나 비정질 켈리카를 사용한 것이 대부분이므로 본 연구에서는 국내에 상당량 부존되어 있는 제올라이트광물을 출발물질로 선택하여 석회와 소정의 온도와 시간에 따라 수열반응시켜 토버모라이트의 최적합성 조건을 규명하였다. 이때 합성제올라이트 및 석영을 이와 비교 검토하기 위하여 함께 사용하였고 합성물의 화학조성과 열적특성을 조사하여 국내산 비금속광물자원의 효과적인 활용에 필요한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 원료 및 방법

2-1. 출발물질

출발물질로는 경북 구룡포리, 대신리, 눌대리 등 9개소 산지에서 산출되는 불석광상의 응회암층으로부터 양질의 제올라이트광물을 직접 채취 선별하고 불밀로 분쇄, 입도를 325 mesh로 조정하여 켈리카 원으로 하였다. 이와 비교하기 위하여 합성용 모더나이트(mordenite)형 제올라이트(Zeolon 900Na, Norton Co.)와 분석용 석영(Quartz sand, Junsei Co.)을 사용하여 동일한 입도로 조정하였고 석회원으로는 분석용 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Shinyo Co.)를 사용하였다.

2-2. 합성방법

출발물질의 조성은 토버모라이트($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)의 화학조성을 고려하여 천연 및 합성 제올라이트, 그리고 석영에 소석회를 $\text{CaO}/[\text{SiO}_2(+\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 이하 $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 몰비가 0.8-1.0이 되도록 각각 배합하고 전체 고형물중량의 20배의 물을 첨가하여 Fig. 1과 같은 반응장치(Model No. 4563, Parr Co.)에 넣고 밀봉한 후 교반하면서 가열하고 포화증기압하에서 출발물질의 용해도와 공업제조조건을 참작하여 150 °C, 180 °C, 200 °C 및 230 °C에서 8, 24 및 48시간 동안 각각 수열반응을 행하였다. 수열처리 후 합성된 시료는 탄산화를 최소화하기 위하여 80 °C에서 24시간 진공건조를 행한 다음, 진공데시케이터에 넣어 보관 사용하였다.

2-3. 분석법

출발물질과 생성물에 대한 화학분석 및 동정 등은 한국공업규격(KSL-3120) 등에 준하였고 XRD($\text{CuK}\alpha$, Ni-Filter, Rigaku), XRF(EX-310, JVAR), 열분석(DTA-TG, Chyo Balance CB-I), FTIR(Model No. 410, JASCO) 등을 사용하였다. 또 생성물의 저면간격은 Si를 내부 표준물질로 하여 측정하였다.

Table 1. Chemical analyses of natural and synthetic zeolites

Compn. wt% Start. Mater.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	TiO_2	Ig.L
Natural zeolite*	67.68	12.58	1.54	1.84	1.65	2.69	0.04	0.07	12.30
Synthetic zeolite**	78.00	11.00	0.85	0.48	0.43	7.95	0.39	0.51	-

*Founded in the Tertiary tuffaceous rocks at Guryongpo and like places in Kyongbuk. **Mordenite-type zeolite(Zeolon 900Na, Norton Co.)

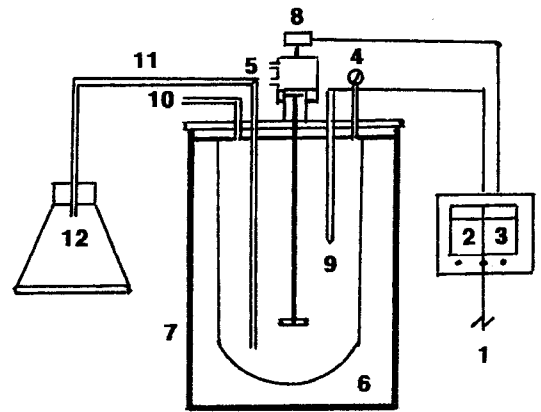


Fig. 1. Schematic of experimental minireactor.

1. Electrical supply
2. Temperature controller
3. Stirring controller
4. Pressure gage
5. Water cooling channel
6. Bomb heat
7. Reactor
8. Magnetic drive
9. Thermocouple
10. Safety valve
11. Sampling valve
12. Suspension sample

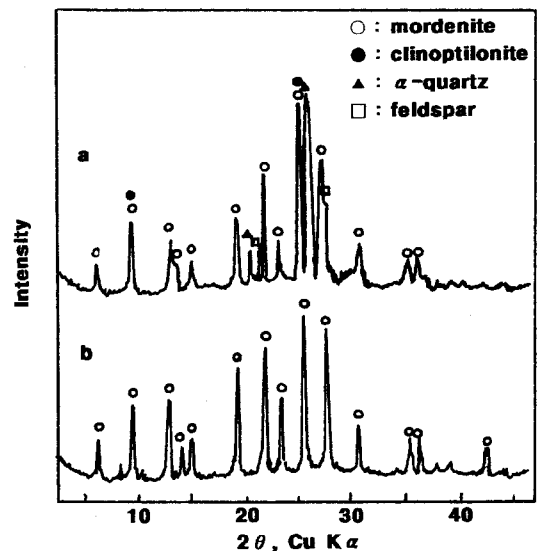


Fig. 2. XRD patterns of natural (a) and synthetic mordenite (b).

3. 결과 및 고찰

3-1. 출발물질의 분석 및 특성

시료의 화학분석치는 Table 1에, 분말 X-선회절도형은 Fig. 2에 각각 나타냈다.

천연산 시료에 대한 XRD판독결과, 주요 구성물질은 제올라이트의 모더나이트(JCPDS card 6-0239)임을 확인하였고 부수광물로는 클리노프틸로라이트(clinoptilolite)(JCPDS card 24-319)가 소량 혼재되어 있으며 석영(JCPDS card 5-0490)과 장석(JCPDS card 20-554)

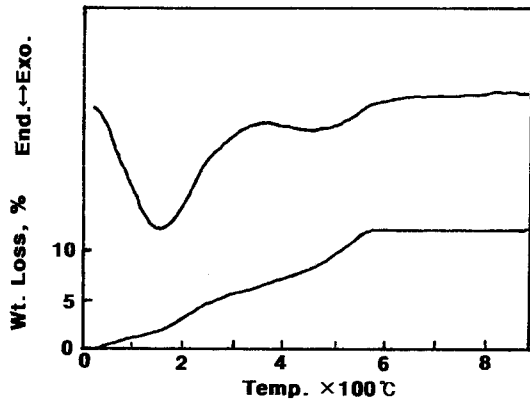


Fig. 3. DTA-TG curve of natural mordenite.

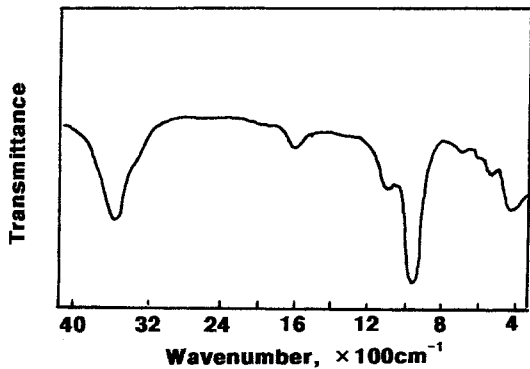


Fig. 4. Infrared absorption spectrum of natural mordenite.

등도 소량 함유하고 있다. 주구성광물의 특성파익은 합성 모더나이트와도 대체로 유사하였다.

Fig. 3과 4는 천연산 시료에 대한 열분석과 적외선분석의 결과를 나타낸 것이다.

열분석결과, 25-300 °C와 400-550 °C사이에서의 2개의 흡열피익은 탈수반응에 기인한 것이고 1차 강한 피익은 모더나이트 특유의 물(제올라이트수)의 이탈에 의한 것으로[23], 12 %정도의 중량감소를 수반하였다. Kim 등[18]은 50-70 °C와 100-500 °C사이에서 2개의 흡열피익을 보였고, Torii 등[24]도 비슷한 결과를 나타냈다.

또 적외선분석에서 파수 3,500 cm⁻¹와 1,625 cm⁻¹부근의 흡수띠는 각각 구조적 결합수와 흡착수에 기인한 것이며 H-O-H굽힘진동에 따른 것이라 생각된다[23]. 1,200-950 cm⁻¹ 범위내의 센 흡수는 SiO-SiO(Al)결합의 비대칭신축진동이고 950-650 cm⁻¹에서는 대칭신축진동을 나타낸다. 또 파수 500-400 cm⁻¹는 Si(Al)-O사면체에 의한 흡수띠라고 생각되며 이와 같이 1,200과 400 cm⁻¹ 범위에서의 흡수띠는 Si-O진동에 기여한다[25-27].

3-2. CaO-SiO₂-H₂O 계의 합성조건과 생성상

3-2-1. Ca/[Si(+Al)] 0.8몰의 생성상

각 출발물질로부터 0.8몰로 150-230 °C범위에서 8-48시간 동안 수열처리하여 제조한 생성물의 자료를 Table 2-4에 각각 나타냈으며 이중 48시간처리에서 얻어진 생성물의 분말 X-선회절도형을 Fig. 5에 표시하였다.

전영역에 걸쳐서 대체적으로 1.1-nm(2θ=7.8°)의 저면간격을 갖는 토버모라이트가 생성되고 7.8°(002)뿐만 아니라 28.9°(220)과 29.9°(222)면에서도 토버모라이트의 특성파익이 확인되었다. 또 반응온도가 증가할수록 토버모라이트의 특성파익강도가 커지고, 두 모더나이트

Table 2. Data of hydrothermal conditions and products prepared from natural mordenite

Sample no.	Ca/(Si+Al) ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
1	0.8	8	150	To	-	1.15
2	0.8	8	180	To	-	1.15
3	0.8	8	200	To	-	1.14
4	0.8	8	230	To	-	1.15
5	0.8	24	150	To	-	1.14
6	0.8	24	180	To	-	1.15
7	0.8	24	200	To	-	1.16
8	0.8	24	230	To	-	1.16
9	0.8	48	150	To	-	1.16
10	0.8	48	180	To	-	1.16
11	0.8	48	200	To	-	1.15
12	0.8	48	230	To	-	1.16

*To: 1.1-nm tobermorite

Table 3. Data of hydrothermal conditions and products prepared from synthetic mordenite

Sample no.	Ca/(Si+Al) ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
13	0.8	8	150	To	-	1.14
14	0.8	8	180	To	-	1.15
15	0.8	8	200	To	-	1.14
16	0.8	8	230	To	-	1.15
17	0.8	24	150	To	-	1.14
18	0.8	24	180	To	-	1.15
19	0.8	24	200	To	-	1.15
20	0.8	24	230	To	-	1.16
21	0.8	48	150	To	-	1.14
22	0.8	48	180	To	-	1.15
23	0.8	48	200	To	-	1.16
24	0.8	48	230	To	-	1.16

*To: 1.1-nm tobermorite

Table 4. Data of hydrothermal conditions and products prepared from quartz

Sample no.	Ca/Si ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
25	0.8	8	150	To	Q	1.14
26	0.8	8	180	To	-	1.15
27	0.8	8	200	To	-	1.14
28	0.8	8	230	To, Xo	-	1.13
29	0.8	24	150	To	Q	1.15
30	0.8	24	180	To	-	1.14
31	0.8	24	200	To	-	1.14
32	0.8	24	230	To, Xo	-	1.13
33	0.8	48	150	To	Q	1.14
34	0.8	48	180	To	-	1.13
35	0.8	48	200	To	-	1.14
36	0.8	48	230	To, Xo	-	1.13

*To: 1.1-nm tobermorite, Xo: Xonotlite, Q: Quartz

트로부터 얻어진 합성물을 비교해 보면 천연산과 합성의 것이 유사하였다. 이것은 JCPDS card 19-1364 및 19-52와도 잘 일치하며 연구자들[28, 29]이 보고한 토버모라이트와 비교하여 고결정성을 가진다.

석영의 경우는 150 °C의 저온에서 토버모라이트가 생성되면서 소량의 석영이 잔존하지만 온도가 증가함에 따라 미반응 석영은 점차

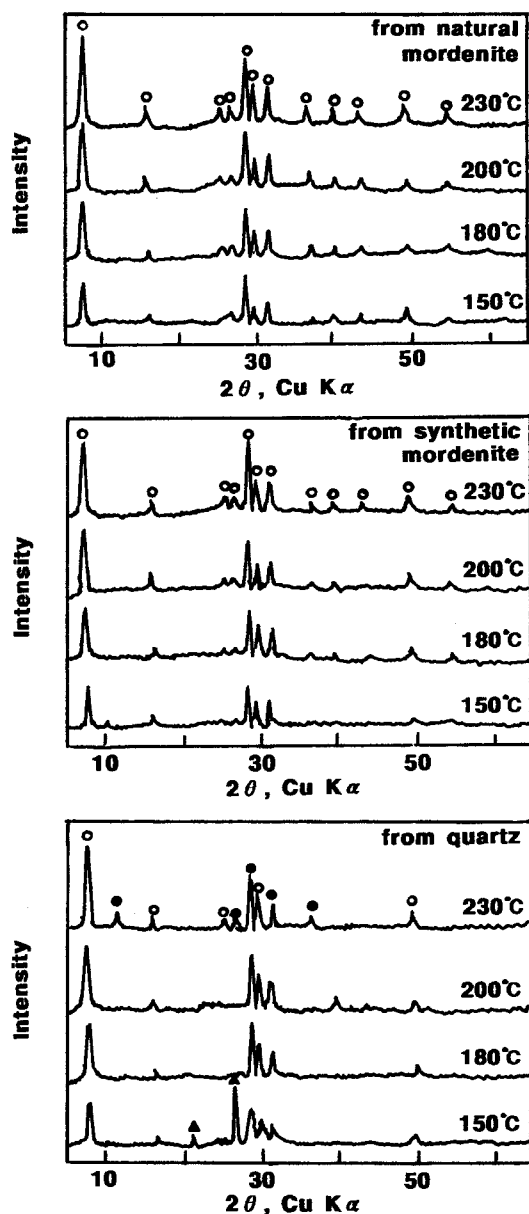


Fig. 5. XRD patterns of 1.1-nm tobermorite prepared from several starting materials.

○ 1.1-nm tobermorite, ● xonotlite, ▲ α -quartz

소실되어 토버모라이트의 결정도를 높여주고 230 °C의 고온에 이르러서는 토버모라이트와 더불어 xonotlite(JCPDS card 10-488)가 공생하는데 조노트라이트[Ca₆(Si₆O₁₇)(OH)₂]의 특징인 3.65 Å (401)을 비롯한 (202), (320), (801) 및 (721)면들이 잘 나타났다. 이 물질이 모더나이트로부터는 생성되지 않은 것은 출발물질의 종류나 알루미늄의 존재유무에 따라 생성속도와 결정상태가 달라진 것으로 판단된다. 이에 관해 Kalousek[30]은 출발물질 중 알루미늄의 존재가 조노트라이트의 생성을 억제 내지는 방해한다고 지적하였고, Mitsuda와 Hikichi[31]는 천연산 클리노프틸로라이트를 이용했을 때 280 °C 이상의 고온쪽에서 토버모라이트가 조노트라이트로 전이한다고 보고하고 있으나 본 실험범위에서는 나타나지 않았다.

3-2-2. Ca/(Si+Al) 1.0몰의 생성상

1.0몰로 0.8몰의 반응조건과 동일하게 반응시켜 얻은 생성물에 대한 자료를 Table 5-7에 각각 나타냈다.

Table 5. Data of hydrothermal conditions and products prepared from natural mordenite

Sample no.	Ca/(Si+Al) ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
37	1.0	8	150	To	-	1.14
38	1.0	8	180	To	-	1.15
39	1.0	8	200	To	-	1.15
40	1.0	8	230	To	-	1.14
41	1.0	24	150	To	-	1.14
42	1.0	24	180	To	-	1.15
43	1.0	24	200	To	-	1.15
44	1.0	24	230	To	-	1.15
45	1.0	48	150	To	-	1.15
46	1.0	48	180	To	-	1.15
47	1.0	48	200	To	-	1.16
48	1.0	48	230	To	-	1.16

*To: 1.1-nm tobermorite

Table 6. Data of hydrothermal conditions and products prepared from synthetic mordenite

Sample no.	Ca/(Si+Al) ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
49	1.0	8	150	To	-	1.14
50	1.0	8	180	To	-	1.15
51	1.0	8	200	To	-	1.15
52	1.0	8	230	To	-	1.14
53	1.0	24	150	To	-	1.15
54	1.0	24	180	To	-	1.14
55	1.0	24	200	To	-	1.15
56	1.0	24	230	To	-	1.15
57	1.0	48	150	To	-	1.14
58	1.0	48	180	To	-	1.15
59	1.0	48	200	To	-	1.16
60	1.0	48	230	To	-	1.15

*To: 1.1-nm tobermorite

Table 7. Data of hydrothermal conditions and products prepared from quartz

Sample no.	Ca/Si ratio	Time hr	Temp. °C	Phases detected*		Basal spacing of tobermorite, nm
				Major	Minor	
61	1.0	8	150	To	Q	1.14
62	1.0	8	180	To	Xo	1.14
63	1.0	8	200	Xo	-	
64	1.0	8	230	Xo	-	
65	1.0	24	150	To	Q	1.13
66	1.0	24	180	Xo	To	
67	1.0	24	200	Xo	-	
68	1.0	24	230	Xo	-	
69	1.0	48	150	To	Q	1.13
70	1.0	48	180	Xo	To	
71	1.0	48	200	Xo	-	
72	1.0	48	230	Xo	-	

*To: 1.1-nm tobermorite, Xo: Xonotlite, Q: Quartz

두 모더나이트로부터는 토버모라이트가 저온영역에서도 용이하게 안정상으로 생성되었고 이것은 0.8몰에서와 같이 출발물질 중 함유된 알루미늄의 영향으로 토버모라이트의 결정화가 촉진되어 안정상으로 생성이 완결되기 때문에 조노트라이트로의 전이가 이루어지지 않는 것으로 판단된다.

Table 8. Chemical compositions of prepared tobermorite and natural tobermorite minerals

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Total
Natural Pier, tobermory	46.508	2.402	1.139	1.853	0.474	33.404	0.356	1.445	12.606	100.187
1.1-nm Loch Eynort, tobermory	46.17	4.26	-	0.15	tr.	35.15	0.56	0.25	13.47	100.01
tobermorite[28] Bloody Bay, tobermory	46.62	3.895	0.664	1.080	-	33.978	0.891	0.572	12.109	99.81
Prepared 1.1-nm Paper of Mitsuda[32]	41.21	6.82	0.86	-	tr.	35.88	0.92	1.55	12.72	99.96
tobermorite Present paper sample no. 12	43.14	5.95	0.79	-	-	35.57	0.88	0.96	12.69	99.98

Table 9. Structural formulas of prepared tobermorite and natural tobermorite minerals

Samples	Ionic constitutions	Ca/(Si+Al) (Si+Al)	(K+Na+Ca)/(Si+Al) (Si+Al)	Al/(Si+Al) %
Natural Pier, tobermory	$(K_{0.23}Na_{0.06}Ca_{4.41})_{4.72} (Mg_{0.09}Fe_{0.15}^{2+}Fe_{0.11}^{3+})_{0.39} \cdot (Si_{5.74}Al_{0.35})_{6.09} O_{18}H_2 \cdot 4.2H_2O$	0.73	0.78	5.7
1.1-nm Loch Eynort, tobermory	$(K_{0.04}Na_{0.13}Ca_{4.63})_{4.80} (Fe_{0.02}^{+2})_{0.02} \cdot (Si_{5.67}Al_{0.62})_{6.29} O_{18}H_2 \cdot 4.5H_2O$	0.74	0.76	9.8
tobermorite[28] Bloody Bay, tobermory	$(K_{0.09}Na_{0.21}Ca_{4.44})_{4.74} (Fe_{0.11}^{+2}Fe_{0.06}^{+3})_{0.17} \cdot (Si_{5.68}Al_{0.56})_{6.24} O_{18}H_2 \cdot 3.9H_2O$	0.71	0.76	9.0
Prepared 1.1-nm Paper of Mitsuda[32]	$(K_{0.25}Na_{0.22}Ca_{4.81})_{5.28} (Fe_{0.08}^{+3})_{0.08} \cdot (Si_{5.16}Al_{1.01})_{6.17} O_{18}H_2 \cdot 4.3H_2O$	0.78	0.86	16.3
tobermorite Present paper sample no. 12	$(K_{0.13}Na_{0.18}Ca_{4.65})_{4.96} (Fe_{0.06}^{+3})_{0.06} \cdot (Si_{5.71}Al_{0.72})_{6.43} O_{18}H_2 \cdot 4.1H_2O$	0.72	0.77	11.2

보고[31]에 따르면 클리노프틸로라이트광물을 280 °C로 48시간 처리한 경우에 토버모라이트와 함께 조노트라이트의 생성이 예측되고 알루미늄뿐만 아니라 알칼리의 존재상태 및 함유량 등의 여러 인자에 의해서도 생성속도와 결정화속도가 달라진다는 지적이 있으나, 본 실험에서는 저온영역에서도 용이하게 안정상으로 토버모라이트가 완성되기 때문에 조노트라이트의 생성은 확실히 어렵고, 또한 본 실험조건과 달리 조노트라이트의 생성은 확인되지 않았다.

그리고 석영인 경우에는 150 °C의 저온에서 0.8몰의 경우와 같이 토버모라이트의 생성과 동시에 미반응 석영이 소량 잔존하지만 온도의 증가로 석영은 감소되면서 토버모라이트의 결정화에 기여하는 것으로 해석된다. 또 180 °C, 24시간 이상에서는 토버모라이트와 조노트라이트가 공생하고 200 °C이상에서는 조노트라이트만 생성한다. 따라서 온도증가와 반응시간이 길어짐에 따라 조노트라이트로의 상전이가 이루어지고 있다. 석영의 경우는 0.8몰에서의 경우와 비교해 볼 때 조노트라이트의 화학양론적 조성비 1.0인 점을 감안하면 대체로 물비가 낮은 경우에는 고온쪽에서, 물비가 큰 경우에는 저온쪽에서 생성되는 경향이 나타나지만 반응조건과 출발물질 중 알루미늄의 존재여부가 토버모라이트와 조노트라이트의 생성상태를 결정짓는 주요 인자라고 추정된다[30].

3-3. 1.1-nm tobermorite의 최적합성조건

대체로 토버모라이트는 수열합성에 의해 생성되는 안정상으로서 출발물질의 종류에 따라 생성속도는 현저히 달라지므로 용해도가 큰 비정질 켈리카를 사용하면 C-S-H(I)과 같은 준안정상이 반응초기에 생성하고 이것이 토버모라이트로 진행되는 데는 긴 반응시간을 필요로 하지만, 본 실험에서는 천연산 시료를 사용하므로써 0.8-1.0 몰의 조성범위에서 짧은 시간내 결정도가 높은 토버모라이트를 얻었다. 이것은 출발물질에 함유된 알루미늄으로 인하여 안정상인 토버모라이트의 생성에 매우 효과적인 영향을 준 것으로 해석되고[30-33], 또 출발물질 중의 Al이 토버모라이트의 Si와 동형치환으로 치환량에 따라 토버모라이트의 결정화를 촉진시켜 저온영역에서도 알루미늄을 함유한 토버모라이트가 형성된 것으로 생각된다[30, 34, 35]. 그러나 모더나이트로부터 얻은 토버모라이트의 안정온도영역은 $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+}$ 의 치환에 의해서 고온측으로 벗어나는 것이 확인되고 있지만[35] 조노트라이트로의 전이에 대해서 순수 토버모라이트와 비교하기에는 곤란하다.

따라서 천연산으로부터 고결정성 토버모라이트를 얻을 수 있는

최적합성조건은 물비가 0.8, 반응온도 230 °C, 반응시간이 48시간일 때이다. 그러나 150 °C, 8시간 반응조건에서도 토버모라이트결정을 얻을 수 있으며 이 경우에 본 실험조건하에서는 조노트라이트의 생성은 확인되지 않았다.

3-4. 1.1-nm tobermorite의 화학조성

1.1-nm의 저면간격을 가지는 천연산 토버모라이트광물[28]은 결정생성시 조성, 온도 및 압력 등의 조건이 합성실험에서 설정된 조건과 다른 경우가 많다. 특히 합성물의 화학식에 의해서 표현되듯이 순수 광물이라고 하는 것은 이론적으로 존재하지 않는다. 천연광물의 $Al \rightleftharpoons Si$ 치환량을 합성물과 비교하기 위하여 화학조성에 의해 구조식을 산출한 결과를 천연광물과 비교하여 Table 8, 9에 각각 나타냈다.

합성된 토버모라이트(sample no. 12)의 화학조성은 천연산의 것과 마찬가지로 알루미늄과 알칼리를 함유하고 있으며 순물질은 확인되지 않았다. 이것은 합성된 토버모라이트가 천연산의 것과 같이 종래의 합성물과는 다른 다성분계의 형태를 지니고 있고 어느 것이나 알루미늄과 알칼리를 불순물로서 공통으로 함유하고 있는 사실로 미루어보아 이들이 토버모라이트를 구성하고 있는 성분이며 이들 가운데 Al은 Si와 동형치환을 행하는 것으로 알 수 있다.

화학분석치로 산출된 토버모라이트의 화학구조식은 $O_{18}H_2$ 를 기본으로 하여 계산된 것이므로 아직 남은 여분의 물을 중간수로 하여 H_2O 로 표시한 것으로서 토버모라이트의 구성성분으로 K^+ , Na^+ , Al^{3+} 이온 등이 존재한다. 모더나이트 중 K^+ , Na^+ 의 일부가 반응시에 용출하여 겔의 결정화와 더불어 토버모라이트의 구조에 들어가는 것으로 생각되고 토버모라이트 중의 알칼리양은 수열처리온도와 시간에 관련되며 대체로 일정한 값을 갖는다[32]. 또 모더나이트 중의 Al^{3+} 이온은 토버모라이트의 Si^{4+} 이온과 동형치환(isomorphous substitution)을 행하므로써 결정격자속에 존재하게 되는 것으로 추정된다.

Kalousek[30]과 Diamond 등[34]은 알루미늄원으로 각각 카올린과 집자이트를 출발물질로 하여 알루미늄을 함유한 토버모라이트를 합성한 결과, $Si \rightleftharpoons Al$ 의 고용한계가 각각 10%, 15%라 보고하였고, Mitsuda 등[32]이 보고한 16%의 치환량은 이제까지 합성된 토버모라이트 중 최대치에 해당된다. 일반적으로 토버모라이트의 결정화를 촉진시키는 데는 알루미늄의 첨가가 유효하다고 알려져 있고 고용한계가 10-15%로 보고[32, 33, 36, 37]된 것과 비교해 볼 때 본 실험에서의 Al^{3+} 치환형 토버모라이트는 치환량이 11.2%로서 이들의 결과와 잘 일치하고 있다.

한편 토버모라이트의 저면간격이 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 의 치환량증가와 더불어 순수 토버모라이트의 1.13-nm에서 1.18-nm까지 이동한다는 보고[30, 34]가 있으나, 이에 관해서는 토버모라이트의 Ca/Si 비, $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$, 또는 $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Na}^+$, K^+ 의 치환량 등, 그리고 이들과 밀접한 관계가 있는 함수량을 고려하여 총괄적으로 저면간격의 이동치를 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 의 것으로 구할 수는 없다. 또 저면간격이 치환량과 함께 직선적으로 증가한다는 지적이 있으나[34] 본 실험결과로서는 수열처리온도와 반응시간 및 출발물질에 따라 반응과정 또는 결정화과정이 달라지므로 일률적으로 논할 수는 없다.

출발물질 중 K, Na 일부는 반응시에 용리하지만 다른 조성은 변화하여 Al이 Si와 동형치환을 행하며, $\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ 과 같이 K^+ , Na^+ 등 알칼리이온의 경우도 Ca^{2+} 이온과 동형치환을 행하는 것으로 추정되지만 알칼리금속이온 존재하에 Al^{3+} 치환형 토버모라이트의 합성에서는 전하의 불균형을 보정하기 위해서 층간에 K^+ , Na^+ 이온을 받아들이고 구조내의 알칼리금속이온이 양이온교환성을 나타낸다[3-11]. 또한 층간의 Ca^{2+} 이온도 이온교환성을 나타내지만 규칙성이 높은 CaO 다면체층의 Ca^{2+} 이온은 이온교환성을 보이지 않는 것으로 보고되었고[38], 알칼리는 오히려 $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ 의 동형이온 치환에서 전하의 부족을 보충하고 구조상의 공극에 들어가 층간에 위치하여 구조의 안정화를 촉진시켜 주는 것으로 생각되며 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 의 치환량을 보충하기에는 층간의 칼슘과 알칼리양은 충분하지 않다고 판단된다.

그러므로 표에 나타난 바와같이 알칼리는 칼슘과 동형치환하는 것으로 추정하여 $(\text{K} + \text{Na} + \text{Ca})/(\text{Si} + \text{Al})$ 원자비 0.76-0.86범위에서 본 실험값 0.77과 비교하면 천연산의 것과 잘 일치한다. 또 Al^{3+} 치환형 토버모라이트의 이론조성비 $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ 비가 0.83이므로 원자비가 1.05에서는 저결정화도의 토버모라이트가, 1.27에서는 다양한 C-S-H의 저결정성 물질이 생성되고 0.77-0.81범위에서는 고결정성이 생성된다는 보고[39]와 비교해 볼 때 본 실험값 0.72에서 고결정성 토버모라이트가 형성되므로 이 값이하에서도 결정이 잘 발달된 토버모라이트가 생성될 것으로 추정된다.

이와 같이 천연산 모데나이트로부터 얻어진 토버모라이트의 조성은 대체로 유사하다고 추정되고 주로 출발물질과 수열처리온도 및 시간에 따라 토버모라이트의 결정화도, 함수량, 저면간격 등이 달라진다고 생각된다.

3-5. 1.1-nm tobermorite의 열적거동

규산칼슘수화물결정구조 중에 H_2O 분자나 OH기를 갖는 화합물의 열적특성에 대해서 제조된 토버모라이트(sample no. 10, no. 34)시료

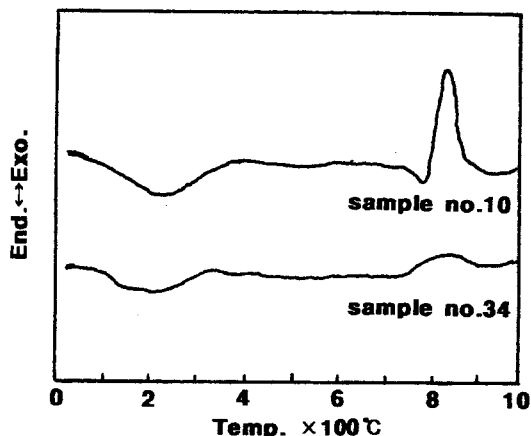


Fig. 6. DTA curves of 1.1-nm tobermorite.

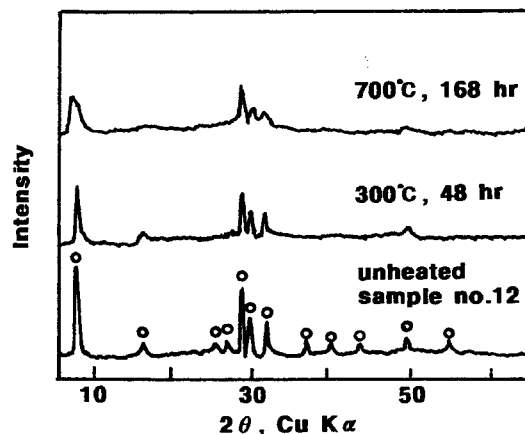


Fig. 7. XRD patterns of 1.1-nm tobermorite by heating temperature.

를 가열속도 20 °C/min로 상온에서 1,000 °C까지 열분석한 결과(Fig. 6), 100-300 °C사이에서 탈수로 인한 토버모라이트의 특징적인 흡열 피크가 확인되고, 800 °C부근에서의 예민한 발열피크는 토버모라이트 중 알루미늄 고용량에 따른 Al-bearing tobermorite의 생성으로 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ 의 치환량 증가때문에 강한 발열반응을 수반하여 올라스토나이트(wollastonite)로 전이된 것으로 생각되며[34], Claringbull 등[28]과 McConnell[29]이 주장한 것과도 일치한다. 그러나 순수 토버모라이트는 별로 큰 발열피크가 보이지 않는다.

한편 최적수열합성조건에서 얻어진 토버모라이트시료(sample no. 12)를 전기로 중에서 300 °C, 700 °C로 가열하였을 때 열적거동에 대한 X-선회절도형을 Fig. 7에 표시하였다.

합성 또는 천연 토버모라이트는 300 °C까지 가열하면 층간수의 탈수와 동시에 저면간격이 1.1-nm에서 0.94-nm정도까지 수축한다는 보고[30, 34]가 있으나 본 실험결과에서는 700 °C로 일주일간(168시간) 가열처리해도 올라스토나이트로 분해할 때까지 1.1-nm($2\theta=8.2^\circ$)의 변화는 없었다. 이것은 알루미늄의 존재에 따른 Si^{4+} 과 Al^{3+} 이온의 치환으로 추정되며 가열후에 저면간격이 변하는 정상형(normal type)이 아니고 가열해도 저면간격이 그대로 유지되는 이상형(anomalous type)에 속하는 열적특성을 나타냈다[40, 41]. 이와 같은 열적거동은 Mitsuda 등[32, 36] 및 Gard와 Taylor[40]의 보고와도 일치한다.

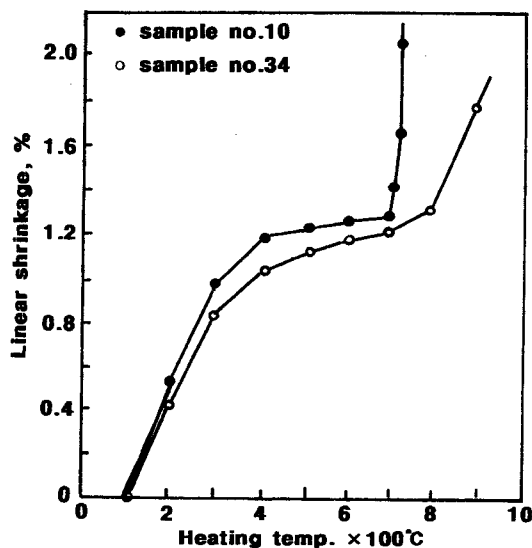


Fig. 8. Thermal expansion shrinkage curves of 1.1-nm tobermorite.

Fig. 8은 공업제품의 생산조건과 유사한 반응조건에서 얻어진 토버모라이트시료(sample no. 10, no. 34)를 가압성형하여 열팽창수축 곡선을 나타낸 것이다.

알루미늄을 함유한 Al-tobermorite는 약 700 °C까지의 가열에서는 알루미늄을 함유치 않은 순수 토버모라이트와 유사한 수축현상이 나타나지만 천연산에서 얻은 토버모라이트가 석영에서 합성한 것에 비하여 800 °C부근에서 급격한 수축이 발생하고 있다. 이것은 올라스토나이트로의 상전이에 의한 현상때문이라 생각되며 이때 수축률은 1.2%정도였다. 따라서 Al-tobermorite 경우는 결정도가 향상되어 강도나 수축에는 좋은 영향을 주어 종래의 출발물질과는 다른 열적 특성을 나타낸다고 해석된다.

보통 경량내화재나 경량단열·보온재 등의 공업재료는 단시간의 수열처리로 인하여 주로 준결정상인 C-S-H(I)이나 또는 Al-tobermorite를 결합제, 보강재에 함유하는 경우가 많으므로 재료의 내열성을 중심으로 생각해보면 알루미늄을 함유치 않은 토버모라이트를 요하지만 탈수 토버모라이트가 올라스토나이트로 분해할 때에 생기는 용적변화를 고려하면 제올라이트로부터 제조한 토버모라이트는 대체적으로 650-700 °C까지의 사용온도에서 재료가 충분히 견딜 수 있는 것으로 판단된다.

다른 한편 강도를 요하는 재료인 경우에는 석영을 셀리카원으로 사용하고 있으며 재료의 강도와 생성수화물의 결정상태가 좋은 문제가 되지만 강도에는 결합제로서의 수화물 이외에 공공의 크기와 입도분포, 그리고 다른 요소가 첨가되기 때문에 일률적으로 논할 수가 없으며 대체로 재료의 강도는 수열처리시간과 더불어 증가하고 어느 시간이 경과하면 결정성장 또는 다른 결정으로 전이하는 때에 생기는 왜곡의 발생에 의하여 강도는 감소하는 경우도 있다.

Fig. 9는 토버모라이트(sample no. 10, no. 34)에 대한 적외선 분석 결과로서, 파수가 3,500 cm⁻¹에서의 흡수띠는 신축진동에 의한 O-H

기의 특성파적이고 토버모라이트의 주파수인 1,610-1,615 cm⁻¹의 띠는 물분자의 굽힘진동때문인 것으로 생각되며 965 cm⁻¹의 흡수띠는 토버모라이트의 주된 Si-O띠가 격자진동에 기여하는 것으로 판단된다[34, 42].

또 순수 토버모라이트(sample no. 34)가 1,205 cm⁻¹ 띠로부터 1,180 cm⁻¹쪽으로 파수가 이동된 것은 토버모라이트가 알루미늄의 고용으로 인하여 흡수가 약해지고 띠의 중심위치가 낮은 파수쪽으로 이동한 것이며, 1,450과 890 cm⁻¹부근에서의 약한 띠는 시료의 제조와 취급과정에서 공기 중의 탄산화에 기인한 것으로 추정된다[15, 34].

그러나 일반적으로 규산칼슘수화물을 주성분으로 한 무기재료의 탄산화방지는 곤란하고 일부 탄산화에 의하여 ALC 중의 토버모라이트의 분해[15] 및 콘크리트의 열화[43] 등의 원인이 되기도 한다.

그러므로 규산칼슘수화물계 재료로 제올라이트광물의 활용에 대한 공업적 이용가치는 출발물질의 종류와 조성 및 합성조건에 따라 크게 의존되며 알루미늄이 결정성 토버모라이트의 생성에 가장 효과적이라는 것은 분명하다. 출발물질 중 알루미늄의 존재는 토버모라이트의 결정화진행에 촉진제적인 역할을 하며 알칼리는 함유량에 따라 촉진제적이거나 지연제적인 영향을 주는 것으로 추정된다. 특히 알루미늄은 전재의 결합제로서 기여하는 규산칼슘수화물의 물리·화학적 성질에 기본적으로 영향을 미치는 것으로 판단된다.

따라서 천연산 제올라이트는 석회와의 반응성이 매우 용이하고 생성속도가 대단히 크며 특수한 경우의 내화피복재는 별도로 하고 보통 경량내화재, 단열·보온재, 불연재 또는 결합제 등에 널리 이용되는 1.1-nm tobermorite를 합성하기 위해서는 출발물질로서 국내산 제올라이트광물을 공업적으로 활용할 가치가 있다.

4. 결 론

(1) 천연산 제올라이트를 사용해서 제조한 1.1-nm tobermorite는 Ca/(Si+Al)몰비 0.8-1.0의 조성 범위에서 생성되는 안정상이고, 0.8몰이 1.0몰의 것보다 결정화가 급속히 이루어지고 순물질의 것보다 안정온도영역도 커진다.

(2) 고결정성 1.1-nm tobermorite의 최적합성조건은 몰비 0.8, 반응온도 230 °C, 반응시간은 48시간 이내이며 저온도에서도 생성속도가 현저하게 크다.

(3) 제올라이트 중 K, Na의 일부는 수열반응시 용출되며 Al은 1.1-nm tobermorite의 Si와 동형이온 치환을 행하고 고용한계는 약 11%로서 Al의 존재가 1.1-nm tobermorite의 결정화에 촉진제적 역할을 한다.

(4) 1.1-nm tobermorite는 700 °C에서 1주일간 가열처리하였을 때 충간수는 탈수하지만 저면간격이 변화하지 않는 열적으로 안정한 이 상형에 속한다.

감 사

본 연구는 재단법인 태평양장학문화재단의 연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부이며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Wieker, W., Grimmer, A. R., Winkler, A., Magi, M., Tarmak, M. and Lippmaa, E.: *Cem. Conc. Res.*, **12**, 333(1982).
2. Komarneni, S., Roy, R., Roy, D. M., Fyfe, C. A., Kennedy, G. J., Bothner-By, A. A., Dadok, J. and Chesnick, A. S.: *J. Mater. Sci.*, **20**, 4209(1985).

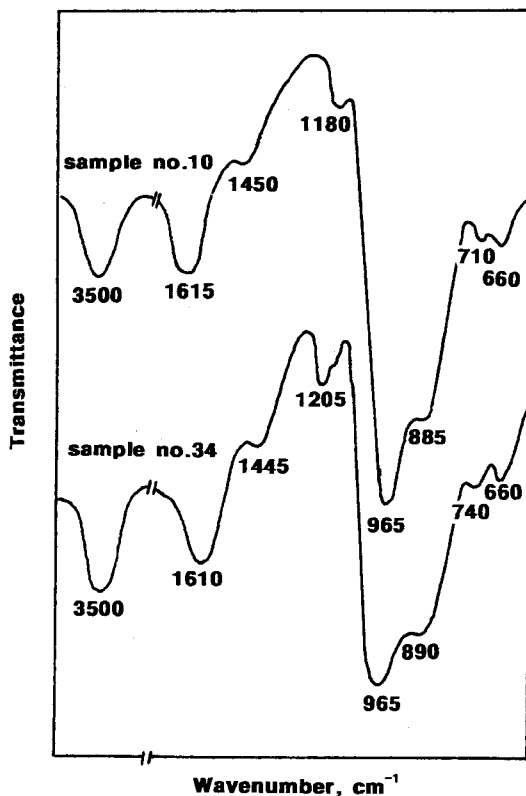


Fig. 9. Infrared absorption spectra of 1.1-nm tobermorite.

3. El-Hemaly, S. A. S., Mitsuda, T. and Taylor, H. F. W.: *Cem. Conc. Res.*, **7**, 429(1977).
4. Abe, M.: *Gypsum & Lime*, **204**, 3(1986).
5. Suzuki, T.: *Gypsum & Lime*, **204**, 58(1986).
6. Komarneni, S., Roy, D. M. and Roy, R.: *Cem. Conc. Res.*, **12**, 773(1982).
7. Komarneni, S. and Roy, D. M.: *J. Mater. Sci.*, **20**, 2930(1985).
8. Komarneni, S. and Roy, D. M.: U. S. Patent, 4,537,710(1985).
9. Komarneni, S., Breval, E., Miyake, M. and Roy, R.: *Clays Clay Min.*, **35**, 385(1987).
10. Komarneni, S., Breval, E., Roy, D. M. and Roy, R.: *Cem. Conc. Res.*, **18**, 204(1988).
11. Shrivastava, O. P., Komarneni, S. and Breval, E.: *Cem. Conc. Res.*, **21**, 83(1991).
12. Yasue, T., Kojima, Y., Inoue, H. and Arai, Y.: *Gypsum & Lime*, **228**, 18(1990).
13. Yasue, T., Kojima, Y., Inoue, H. and Arai, Y.: *J. Ceramics*, **98**, 483(1990).
14. Yasue, T., Shioya, Y. and Arai, Y.: *J. Ceramics*, **99**, 780(1991).
15. Ochiai, T.: *Gypsum & Lime*, **242**, 22(1993).
16. Mumpton, F. A.: "Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use", Pergamon Press, New York(1978).
17. Minato, H.: *Ceramics*, **10**, 17(1975).
18. Kim, J. T., Sohn, J. R., Choi, W. H. and Kim, H. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **17**, 331(1979).
19. Seo, G., Kim, K. M., Moon, H. and Park, H. C.: *HWAHAK KONGHAK*, **19**, 349(1981).
20. Ha, K. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **4**, 149(1987).
21. Hwang, U. C., Nam, I. S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 104(1990).
22. Hwang, E. Y., Choi, J. K., Kim, D. H., Park, D. W. and Woo, H. C.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 434(1998).
23. Negishi, T.: *J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **67**, 29(1972).
24. Torii, K., Hotta, M., Onodera, Y. and Asaka, M.: *Kogyo-Kagaku-Zasshi*, **74**(10), 2012(1971).
25. Oinuma, K. and Hayashi, H.: *J. Toyo Univ., Nat. Sci.*, **8**, 1(1967).
26. Harada, K. and Tomita, K.: *Amer. Mineral.*, **52**, 1438(1967).
27. Tomita, K., Yamashita, H. and Oba, N.: *J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **63**, 16(1970).
28. Claringbull, G. F. and Hey, M. H.: *Min. Mag.*, **29**, 960(1952).
29. McConnell, J. D. C.: *Min. Mag.*, **30**, 293(1954).
30. Kalousek, G. L.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **40**(3), 74(1957).
31. Mitsuda, T. and Hikichi, Y.: *Cemento Gijutsu Nenpo*, **24**, 82(1970).
32. Mitsuda, T., Hikichi, Y. and Murachi, M.: *Cemento Gijutsu Nenpo*, **24**, 76(1970).
33. Mitsuda, T.: *Gypsum & Lime*, **214**, 3(1988).
34. Diamond, S., White, J. L. and Dolch, W. L.: *Amer. Mineral.*, **51**, 388(1966).
35. Roy, D. M. and Johnson, A. M.: *Amer. Mineral.*, **50**, 114(1965).
36. Mitsuda, T.: *Ceramics*, **9**, 38(1974).
37. Barnes, M. W. and Sheetz, B. E.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **179**, 243(1991).
38. Hara, N. and Inoue, N.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 515(1980).
39. Mitsuda, T., Sasaki, K. and Ishida, H.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1858(1992).
40. Gard, J. A. and Taylor, H. F. W.: *Min. Mag.*, **31**, 361(1957).
41. Mitsuda, T. and Taylor, H. F. W.: *Min. Mag.*, **42**, 229(1978).
42. Kalousek, G. L. and Prebus, A. F.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **41**, 124(1958).
43. Ikeda, Y., Yasuike, Y. and Takashima, Y.: *J. Ceramics*, **99**, 423(1991).