

벤토나이트의 산업적 응용

이 상 현* · 박 성 완 · 서 전 형

(주)한국수드케미

벤토나이트란 용어는 1898년 Knight가 미국 몬타나주 Fort Benton에 있는 팽윤성이 아주 큰 백악기 점토에 대해 처음 명명하였으며, 그 후 여러 지질학자들에 의해 벤토나이트는 주로 백악기와 제 3기층 내에 있는 이동, 퇴적된 화산물질로부터 형성되는 것으로 알려졌다.

현재 가장 많이 이용되는 벤토나이트의 정의는 다음과 같다. “벤토나이트는 주로 응회암 또는 화산재와 같은 유리질 화산물질의 화학적 변질로 수반된 광물 또는 탈유리화 작용에 의해 형성된 결정질 점토로 구성된 암석이며, 화산유리질 물질 내의 반정에서 기원된 장석, 흑운모, 석영, 방해석 등의 부성분광물들을 수반한다”

벤토나이트 광산이 처음 개발된 것은 1888년 미국 와이오밍주의 Taylor ranch이며, 이 원석은 필라델피아에서 화장품을 만드는데 처음 사용되었고, 그 이후 벤토나이트는 주물사 점결제, 시추액용, 광석의 펠레타이저용, 토목지반안정액용, 청제필터용, 차수용, 사료용, 약품용, 및 제지용 등 다양한 용도로 산업에서 사용되기 시작하였다.

이제부터 각 산업별로 사용되는 벤토나이트의 용도 및 그 기본 물성에 대하여 살펴보고자 한다.

벤토나이트의 주 이용부분

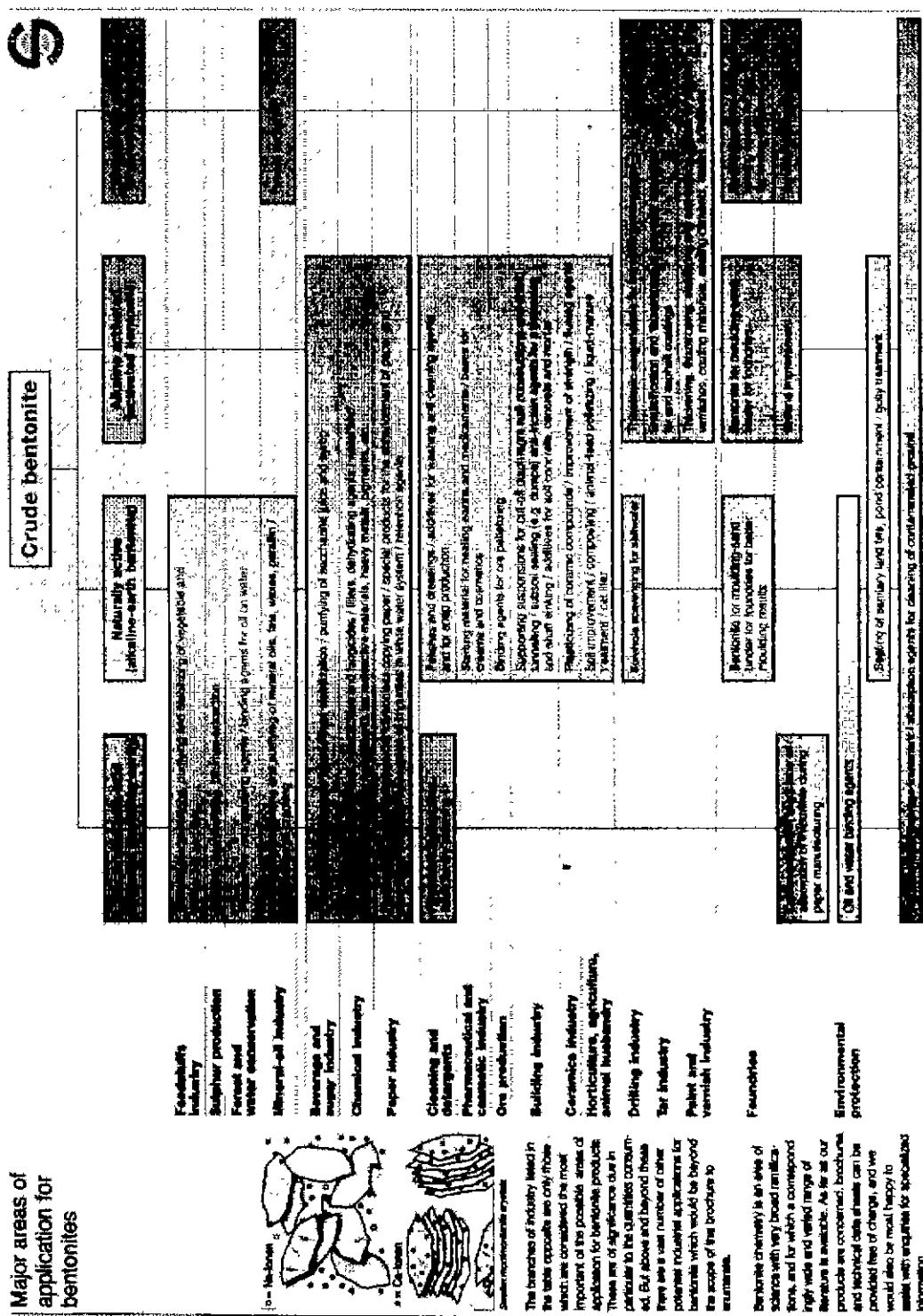
벤토나이트가 산업에서 이용되는 부분은 다음 페이지 표(Table 1)에서 알 수 있듯이 원광석의 치환의 종류에 따라 산으로 치환 된 것, 치환되지 않은 천연 벤토나이트, 알카리로 치환된 것 및 유기물로 치환된 것으로 크게 네 가지로 분류된다. 또한 산업 이용 부분도 식료품산업, 광물질 기름 산업, 식음료와 제당산업, 제지산업, 약품산업, 건설산업, 토목산업, 주물산업, 시추산업, 페인트산업, 환경보호산업, 도자기 타일산업, 방습제, 원예, 및 농업산업 및 기타 다양한 산업에서 다양한 목적으로 이용되고 있다.

이상의 네 가지 주 치환된 벤토나이트 중, 산으로 치환된 벤토나이트는 협의의 정의 또는 국내외 산업에서는 산성백토라는 명칭으로 더 잘 통용되고 있으며, 나머지 세 종류의 치환을 일반적으로 벤토나이트라고 부른다.

우리나라에서 협의의 정의인 벤토나이트가 산업에 이용되는 주 부분은 주물산업, 토목산업, 제지산업, 사료산업 및 농약산업에 이용되고 있으며, 그 외 소규모로

약품, 방습제, 화장품 및 기타 산업에서 소량 이용되고 있는 실정이다.

Table 1. Major areas of application for bentonites



주물산업에서 벤토나이트의 이용

세계적으로 벤토나이트가 주물용 생형사의 점결제로 그 가치가 인정된 것은 1920년대 초반이며, 이때부터 철과 강철의 주물산업이 벤토나이트의 제일 큰 사용처가 되었다. 우리 나라에서 벤토나이트가 생산되어 주물 생형사의 점결제로 사용되기 시작한 것은 약 20여 년 전부터이며, 그 이전은 아주 소규모로 수입 사용되어 왔다. 국내에서 본격적으로 벤토나이트가 대량 생산되어 생형 주물사의 점결제로 이용되기 시작한 것은 불과 약 십 오륙 년 전부터이다.

주물 생형사의 주 구성물은 모래-점토(벤토나이트)-물로 되어 있으며, 그 외 첨가제로 탄분 및 곡분 등이 사용되기도 한다(한국주조공학회, 1991). 점토 점결제는 다른 점결제에 비해 재생이 용이하고, 가사시간에 제한이 없으며, 광범위한 적응성을 갖고, 값이 싸며, 가소성이 있어 생형용 주물사에서 일반적으로 광범위하게 이용되고 있다. 점토 점결제의 점토로는 주로 벤토나이트가 거의 대부분 이용되고 있으며, 생형사 점결제로 이용되고 있는 벤토나이트의 종류는 크게 활성화된 소듐 벤토나이트와 친연 소듐벤토나이트로 분류된다. 국내 생형주물사에 첨가되는 벤토나이트는 거의 대부분 활성화된 벤토나이트를 사용하며, 이는 미국과 인도를 제외한 유럽 및 세계 대부분의 나라에서도 같은 사항이다.

주물공장에서 벤토나이트는 모래와 물을 섞었을 때, 점토사이에 있는 물을 흡수함으로서 소성 및 점결력을 갖게되는데 그 원인은 점착과 워터브리지에 의한 점결력 때문이다. 수분이 너무 많거나 적으면 점결력이 떨어진다. 즉 수분이 적으면 벤토나이트 분포가 모래에서 이루어지지 않아 점결력이 사라지게 되며, 수분이 너무 많으면 벤토나이트 박판과 모래입자사이의 거리가 커지기 때문에 점결력의 약화 현상을 보이게된다.

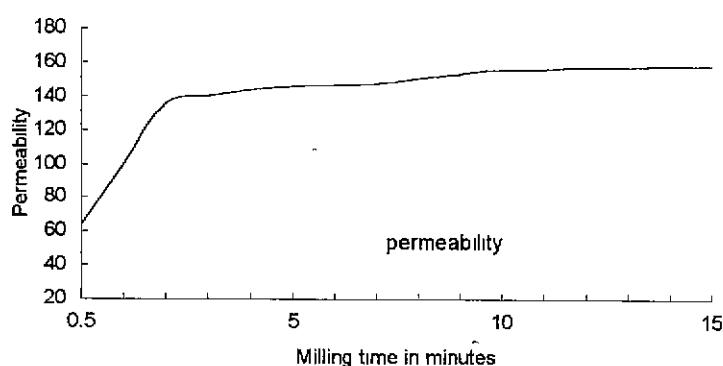


Fig. 1. Influence of milling time on permeability

주물사의 물성을 결정하는 중요한 요인 중 하나가 주물사의 혼합공정인데, 이 혼합공정은 모든 주물사 성분을 균질하게 섞어주도록 설계되어야하며 모래 표면에

벤토나이트를 잘 도포해 주도록 되어야한다. 혼합공정은 가스 통기도에 의하여 관찰 할 수 있으며 혼합시간이 증가할수록 통기도가 높아지는 것을 알 수 있고, 이는 모래표면에 벤토나이트가 보다 더 균질하고 매끄럽게 분포되어 있을수록 가스 통기도는 좋아진다는 것으로 유추할 수 있다(Fig. 1).

생형압축강도는 혼합시간이 길수록 증가하는데 이는 벤토나이트 박판이 잘 배분되고 모래입자에 잘 도포 됨으로서 증가함을 보여준다(Fig. 2).

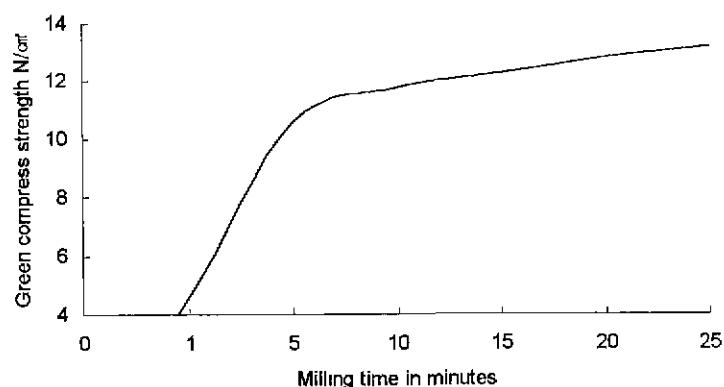


Fig. 2. Influence of milling time on green compress strength

습태인장강도는 혼합시간에 따라 처음에는 증가하다가 약 10분 이상의 혼련 시간부터는 감소하는데 이는 모래입자의 상호 및 믹서에서의 마모 때문이며 벤토나이트 물성 파괴 때문은 아니라고 생각된다(Fig. 3).

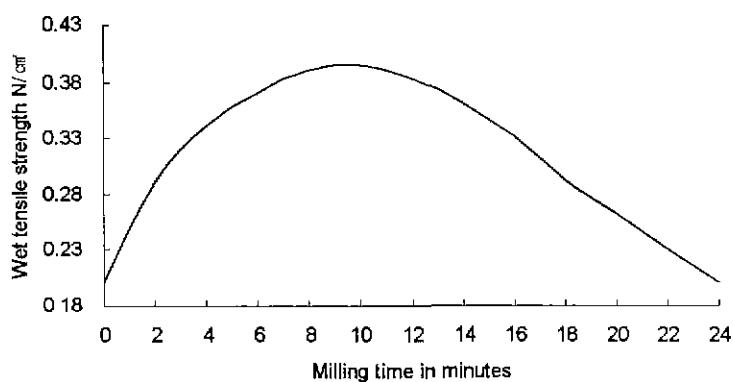


Fig. 3. Influence of milling time on wet tensile strength.

주물 생형사 벤토나이트의 물성으로 중요한 물성 중의 하나는 열안정성인데, 주물사가 고온에 접하면 벤토나이트 내부에 존재하는 구조수가 일반적으로 450°C ~ 700°C에서 건조 파괴되어 점결력을 상실한 데드클레이(dead clay)로 되는데, 이 데

드크레이는 수분을 다시 첨가하더라도 점결력을 회복할 수 없으며, 주물사의 물성을 저하시키므로 열안정성이 좋은 벤토나이트의 선택이 중요하다.

현재 국내에서 주물생형사 점결제로 사용되는 벤토나이트의 양은 연간 약 79,000톤이며 이는 한국의 총 벤토나이트 연간 사용량인 약 107,000톤의 약 74%에 해당된다.

토목산업에서 벤토나이트의 이용.

세계적으로 벤토나이트가 시추안정액으로 사용된 것은 1920년대 후반에서 1930년대 초이며, 그 후부터 지금까지 시추공의 안정액으로서 널리 이용되고 있다. 이 시추공의 공벽유지의 기본원리를 이용하여 지하구조물 건설 방법의 일종인 지하연속벽공법의 트렌치 공벽유지의 기본 안정액으로 확대 응용되어 이용되고 있으며, 또한 연약지반의 터널 굴착 시 이용되는 셀드터널의 굴착안정액으로도 이용되고, 수평시추 등 모든 종류의 굴진에서 굴진공의 안정액으로 널리 이용되고 있다. 그 외 연약지반 보강 시 사용되는 그라우팅에서 그라우팅제의 혼합제로 이용되고, 파이프잭킹(pipejacking)과 샤프트싱킹(shift sinking)의 마찰감소 윤활제로 이용되고 있으며 또한 위생 쓰레기 매립장의 soil 씰링용으로도 널리 이용되고 있다.

상기 여러 용도 중 지하연속벽 및 지하차수벽 시공법은 국내에서 대량의 양질의 고점성 벤토나이트를 이용하는 공법으로 약 15년 전에 도입되어, 현재 그 시공수준은 세계적이다. 이 지하연속벽 및 지하차수벽 시공에서 굴착공유지 안정액의 관리는 굴착장비와 함께 공사의 승패를 좌우하는 아주 중요한 요소이다.

시공현장의 지질조건과 지하수 및 안정액 용해물의 성분에 따라 그 조건에 맞는 벤토나이트 및 안정액 물성을 보호 또는 보강할 수 있는 화학첨가제를 선택하는 것이 시공에서 아주 중요하다(조성문, 1995).

굴착현장의 지층이 해수 및 석회석 등의 양이온이 다량 존재하는 지층이거나 연약 점토질 일 때는 안정액이 쉽게 열화되어 어떠한 벤토나이트도 제 기능을 발휘하지 못하므로 포리머나 분산제 및 기타화학 첨가제로 예방 조치하거나, 이미 특수 특수화학약품이 첨가되어 생산된 벤토나이트를 선택하는 것이 바람직하다(長谷川和夫 외, 1996).

연속벽 현장의 안정액 관리기준은 세계 어디든 공식, 규격화되어 있지는 않으나, 각 시공사들의 경험을 토대로 공통으로 측정하는 것은 비중, 패널형 점도, 투과량, 수소이온농도, 사분측정 및 mud-cake등을 측정하며, 각 시공사 및 현장별로 약간의 차이가 있다.

Table 2는 국내에서 제일 굴착심도가 깊고(82M) 지층이 해저 점토로 복토되어 있어 해수의 오염이 심한 인천 LNG저장탱크시설 현장의 안정액 관리 기준치이다.

Table 2. The specification of slurry mud in LNG tanks in Inchon(Tank, No. 213, 214).

| Item | Spec. | Control criteria | | Test method |
|-----------------------|-------|-------------------|------------------|---|
| | | Excavation slurry | Qualified slurry | |
| Specific gravity | | below 1.1 | below 1.08 | Mud balance electric scale |
| Fluid loss(cc) | | below 15.0 | below 15.0 | Filter press($7\text{kg}/\text{cm}^2$, 7.5 min) |
| Cake thickness(mm) | | below 5.0 | below 1.5 | Vernier calipers after filter press |
| PH | | 7.5~12.5 | 7.5~12.5 | PH meter |
| Funnel Viscosity(sec) | | 30~45 | 30~45 | Funnel viscometer(946cc/1500cc) |
| Sand content(%) | | below 5.0 | below 5.0 | Sand content meter |

다음으로 국내에서 벤토나이트가 토목건설산업에 대량으로 사용되어지는 곳은 벤토나이트 분말을 토사와 혼합하여 사용한 쓰레기 매립장 및 연못 바닥 셀링(sealing) 공사현장이며, 이 시공에서 사용되는 벤토나이트는 팽윤성과 수분 흡착력이 좋아야 한다(정문경 외, 1998). 국내 시공현장의 경우 대부분 24시간 후의 팽윤성이 $16\text{ml}/2\text{g} \sim 20\text{ml}/2\text{g}$ 이상을 기준 스펙으로 삼고 있다.

쓰레기 매립장 셀링용으로 HDPE를 많이 사용하는데 이는 일반 물은 잘 막아주나 하이드로카본 및 염소화 유도체 물질에 약하기 때문에 이런 오염 물질에 강한 벤토나이트 soil sealing과 HDPE의 복합 셀링을 하는 것이 좋다. 벤토나이트의 투입량은 경제성 때문만이 아니라 과다 첨가하면 광물층이 침식에 대한 저항력을 떻게 되므로 엄격히 제한되어야 한다.

그 다음으로 Sheild 터널의 이수가압식 현장에서 벤토나이트 사용은 굴착공의 유지 안정액의 목적과 굴착토사 운반 등의 목적으로 많이 사용되고 있으며, 이수가압식 및 이토압식 sheild에서 뒷채움재의 첨가제로도 많이 사용된다(토목공학연구회, 1990). 그 외 토목관련 산업에서 토양주입, 탐사시추 및 지하 측정계기 기기 유지용 등으로 사용되나 사용량이 소량이다.

현재 국내에서 상기 토목관련산업에 년간 약 18,000여 톤의 벤토나이트가 사용되면 이는 총 벤토나이트 사용량의 17%에 해당되며, 이중 약 55%가 위생 쓰레기 매립장의 바닥 셀링용으로 사용되는데 그 사용량은 점점 증가하는 추세이다.

제지산업에서 벤토나이트 이용

벤토나이트가 제지산업에 이용된 것은 불과 십 오륙 년 전이며, 그 후로 사용 범위가 확대되어 현재는 light coating용, 표면마감용, Carbonless copy paper용, 탈

목용, color development 용, inkjet paper 용 및 제지보류용 등에 확대 이용되고 있으나 color development 용과 보류용 벤토나이트를 제외하고는 그 사용량이 극히 소량이다.

현재 한국에서 벤토나이트를 제지산업에 이용하는 것은 주로 백상지나 신문용지 생산시 보류제의 첨가제로 이용되는데, 이 사용용도는 CIBA Chemical의 특허로 알려져 있는 dual retention system의 Hydrocol-system에 이용되며, 이 보류 시스템에서는 Cationic polymer와 알칼리로 활성화된 벤토나이트를 사용한다. 이때 이용되는 벤토나이트는 몬모릴로나이트의 함량이 높아야 하며, 이를질인 사질(sand)의 함량이 미소하여야 하고 백색도, 팽윤성 그리고 점성이 좋아야 하고, 또한 이온교환능력이 높아야 양질의 보류용 벤토나이트로 사용되어질 수 있다. 제지보류제로 벤토나이트를 사용하는 목적은 페퍼의 끈적끈적함을 완화시키며, 합성보류 촉매제의 보다 나은 작용과 하이버, fines와 fillers의 보류율 증가, 폐수정화 효과상승, 염색열료의 흡수력 증대 및 표백제에 도움을 주는 목적으로 이용되고 있다.

현재까지 본인의 시험 결과에 의하면 국내산 칼슘 벤토나이트는 그 품질이 낮아 제지용으로 사용하기가 불가능하며, 현재 국내 보류용 벤토나이트 시장을 100% 차지하고 있는 Opazil[®]AOK는 원석을 터어키에서 수입하여 국내에서 탄산소다로 양이온 교환하여 생산판매하고 있으며 이원석의 몬모릴로나이트 메틸렌블루 측정치는 99%의 흡착능력을 보여 주며, 본 제지용 벤토나이트의 물리적 측정치는 아래 표와 같다.

Table 3. Physical test results of Opazil[®] AOK

| Physical characteristics | unit | Result of Opazil [®] AOK |
|--|------|-----------------------------------|
| Whiteness (Method of analysis OP0007) | % | 65 |
| Moisture content(Method of analysis OP 0009) | % | 9.7 |
| PH value(5% solution) | | 9.6 |
| Viscosity (5% solution by brookfield meter) | mPas | 216 |
| Wet sieve residues over 53 μ m. | % | 0.03 |

Fig. 4는 각각 교반시간을 달리한 slurry를 제작 후, 시간의 경과에 따른 점도의 변화를 나타낸 것이다. 본 Fig. 4는 교반 시간과 교반 후의 시간이 경과함으로의 점도변화는 크게 변화지 않음을 보여주며, 이는 고속 교반기(RPM 2800)에서 빠른 시간에 벤토나이트가 거의 완전히 물에 용해됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 온도가 각각 다른 교반수에 벤토나이트를 교반 후, 시간 경과에 따른 점도변화를 측정한 그래프이다. 이 시험에서 온도가 높아짐으로 약간의 점도 상승은 있으나 시간 경과에 따른 점도증가는 별로 크지 않음을 보여 준다.

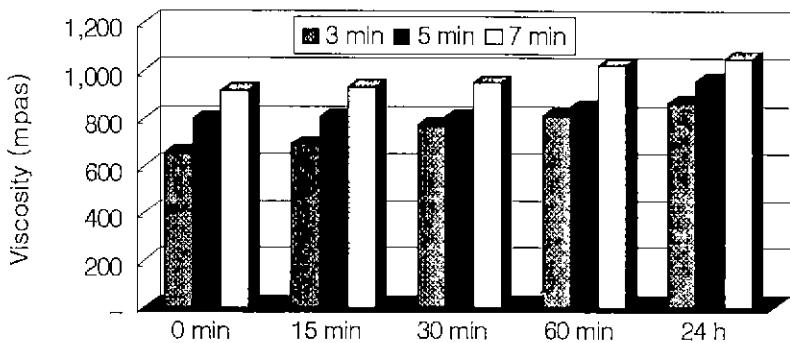


Fig. 4. Influence Dispersing on viscosity (5% Opazil AOK)

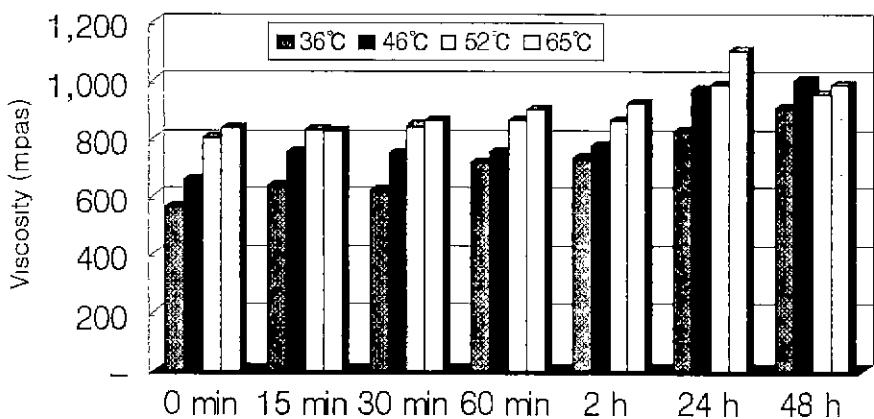


Fig. 5. Influence Temperature on viscosity (Opazil AOK)

현재 국내에서 제지보류용 벤토나이트의 사용량은 년간 약 6,000여 톤으로 이는 국내 총벤토나이트 사용량의 약 5.6%에 달한다. 전세계적으로 보류용으로 벤토나이트를 사용함이 다른 보류제에 비해 효과는 좋고 비용이 낮아 벤토나이트 사용량이 증가되고 있으며, 사용 용도도 보류용뿐만이 아니라 펠프의 탈목용과 Carbonless copy paper용 및 color coating용 등으로도 그 사용범위가 개발되어 사용되고 있다. 국내에서 보류용 벤토나이트의 시장 증가는 년간 약 10%정도 증가하고 있는 추세이다.

사료산업에서 벤토나이트 이용

세계적으로 벤토나이트가 사료산업에 널리 이용되고 있으며, 그 목적은 크게 사

료보조 첨가제와 mycotoxin 흡착 약품으로 이용되고 있다.

국내 사료산업에서 벤토나이트의 사용은 대략 1997년 말부터 수입산 완제품이 소량 이용되면서 시작되었으며, 국내에서 천연칼슘 벤토나이트를 나트륨이온으로 치환 후 사료 첨가제로 생산 공급하게 된 것은 지난해 말부터이다.

벤토나이트가 사료의 첨가제로 사용되는 주목적 또는 이유는 크게 두 가지 측면으로 나누어 생각할 수 있으며 그 첫째는 물리적 효과의 측면인데 이는 펠렛 사료 생산 시 벤토나이트가 사료입자 상호간의 접결력을 증가시켜 펠렛의 형성에 도움을 주며, 또한 혼합된 사료에 유동성을 증가시켜 펠렛 생산 시 펠렛이 쉽게 펠렛 생산 망을 통과되어 프레스의 효율을 높여 주며, 또한 혼합 사료의 저장시설로부터 흐름을 용이하게 하여 준다(손용석, 1999).

둘째로 벤토나이트가 사료의 첨가물로 사용되는 주목적인 생리적 효과의 측면인데, 벤토나이트는 가축의 장 내용물의 부피를 효과적으로 증가시킬 수 있도록 수분을 흡수하여 자체부피의 몇 배 되는 양으로 불어나 위장관내 영양소의 체류시간을 연장시킴으로 효소에 의한 소화 시간을 개선시켜 영양소 소화를 촉진시켜 주며, 또 벤토나이트는 섬유질은 부족하고 가용성탄산화물을 다량 함유하여 산과다증의 대사상태를 만들어 가축의 생산성 저하와 대사장애를 유발하기 쉬운 종류의 사료형태에서 수소이온농도조절을 하여 과산증 예방제 역할을 하며(손용석, 1996), 높은 표면적은 기존사료에 포함되어 있거나 소화과정에서 생성된 암모늄 또는 황합유 유해물질 및 독소와 방사성물질과 같은 대사저해물질을 부착하여 감소시키므로 장관 내에서 발생하는 화학적 부담을 덜어주며(손용석, 1999), 벤토나이트 표면에 세균독소가 결합되고 박종 사이로 수분을 흡수하여 설사증세를 경감시키고 가축의 건강상태를 개선하여준다.

그리고 체내 미생물작용을 촉진시켜주고, 소화물을 희석 연화시켜 주며, 스트레스를 감소시켜준다.

또 벤토나이트를 사료에 첨가함으로서 얻어지는 효과는 가축 체내작용이외에도 가축 사육장에서 또는 축분 제거 시에 발생하는 유해가스를 효과적으로 감소시켜 대기 및 토양의 오염을 현저하게 감소시켜준다.

국내에서 사료의 첨가제로 벤토나이트가 본격적으로 사용되기 시작한 것은 약 1~2년 전부터 소량 사용되다가 99년 말부터 본격적으로 국내에서 생산 사용되기 시작되었다. 현재 국내에서 벤토나이트를 사료용 첨가제로 사용하는 량은 월 약 250 여 톤으로 년간 약 3,000톤이며 계속 증가 추세이다.

농약 첨가제 및 기타산업에서의 활용.

마지막으로 벤토나이트가 다양으로 국내산업에 이용되고 있는 부분은 농약산업에서 농약의 분산제 역할로 사용되고 있다(황진연, 1997). 이는 분말 농약 생산시 농약을 벤토나이트가 carrier역할을 하는데 사용되며, 탄산소다를 치환하지 않은 천

연 칼슘 벤토나이트 또는 저급의 천연 소듐벤토나이트를 사용한다. 국내 년간 사용량은 2,500여톤 정도이고 그 양은 거의 일정하다.

또 최근 영종도 신공항 구조물 방수에서 물의를 일으킨 벤토나이트 방수 mat용 벤토나이트 입상은 국내에서 생산하지 않고 대부분이 수입하여 방수 mat를 제조하고 있거나 벤토나이트 방수 mat 완제품을 수입하여 판매하고 있다.

그 외 벤토나이트의 활용산업은 페인트, 의약 및 폐수처리용 등에 사용되거나 (문희수, 1988), 앞의 도표(Table 1)에서 알 수 있듯이 여러 산업에 이용되고 있지만, 그 사용량이 현재 소량이고 국내 또한 소량으로 이용되고 있는 실정이다.

참고문헌

- 권 영호, 전 성근, 백 성준, 有山元茂, 1999, "Slurry Wall用 安定液의 配合設計에 관한 研究", 한국콘크리트학회, P.457~468.
- 문희수, 1988, "산업광물(I) 벤토나이트", 광물과 산업, Vol. 1, No. 2, P. 30~31.
- 손 용석, 1999, "점토광물급여에 의한 생산성 향상", 제8회 사료가공 단기 과정 자료집, P. 269~288,
- 손 용석, 김 수홍, 홍 성호, 이 성호, 1998, "벤토나이트와 맥반석의 급여가 반추위내 완충능력과 발효양상에 미치는 효과", Korean J. Dairy Sci..
- 정 문경, 정 하의, 이 용수, 최 회철, 우 제윤, 1998, 폐기물매립시설의 설계·시공 기술에 관한 연구, 한국건설기술연구원.
- 長谷川 和夫, 多田 浩治, 律田 勝利, 1996, "가와사키 항로 침매터널-우키시마 수직 쟁, 복합연속벽기초", 토목기술, Vol. 4, No. 5, P. 42~51.
- 조 성문, 1995, 시추공학, 대광상사, P. 147~214.
- 토목공학연구회, 1990, 셀드工法의 實際, 창우출판.
- 한국주조공학회, 1991, 주물기술, P. 131~150, 391~396.
- 황 진연, 1997, "점토란 무엇인가?", 광물과 산업, Vol. 10, No. 1, P. 11~17.