

합성 사포나이트에 대한 물성평가 연구

류경원¹, 장영남², 배인국², 채수천², 최상훈¹

¹충북대학교 지구환경과학과 (rkw@kis.kigam.re.kr)

²한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 자원처리연구실

1. 서론

사포나이트는 삼팔면체형 스멕타이트로 규산염 광물의 기본 골격 구조인 사면체층과 Mg이온을 포함하는 팔면체의 구조단위들이 2:1로 결합되어 층상구조(layer structure)를 이루는 점토광물이다. 사포나이트는 Mg이 상대적으로 풍부한 백색 또는 회색의 광물로 충전하의 주원인은 사면체 판에서 Si⁴⁺를 Al³⁺가 치환함으로써 기인된다. 천연의 스멕타이트계 점토광물의 매장량은 한정되어있으며, 산지에 따른 불순물의 함유로 성능이나 특성에 차이가 있어 이를 정제하는 데 또한 상당한 경비를 요한다. 스멕타이트의 각종 기능성 향상을 위하여 열수 합성에 대한 연구와 특성평가가 지속적으로 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 합성 사포나이트에 대한 결정상의 동정, 결정도, 팽창성, 팽윤성, 양이온교환능 (cation exchange capacity, CEC) 및 메틸렌블루 (methylene blue, M.B.)의 흡착량, 합성상의 형태, 열적성질 및 분광학적 특성평가는 XRD, SEM, DTA, TGA 및 IR 등에 의한 특성평가를 하여 좀 더 발전적인 스멕타이트를 합성하는데 기여하고자 한다.

2. 실험방법

활석(3MgO · 4SiO₂ · H₂O)을 출발물질로 하여 130~280°C, pH 10, 반응시간 10~60시간, 온도와 충전율에 따른 자생발생 압력 1~85kg/cm²의 수열조건 하에서 교반기가 부착된 스텐레스제 반응용기를 사용하여 Na-사포나이트를 합성하였으며 실험방법은 배인국 외 (2003)에 기재되어있다.

광물의 확인 감정을 위해 사용한 X-선 회절분석기(X-ray powder diffractometer)는 Phillips 사의 X-ray B.V X-pert MPD 모델이며, 방사선은 CuK α 선으로, 가속전압 및 전류는 각각 40kV, 25mA인 조건에서 분석하였다. 합성 사포나이트는 정방위시료와 무정방위시료로 제작하여 X선 회절분석을 하였으며, 에틸렌 글리콜 처리후의 회절 형태를 비교하여 동정하였다.

주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)은 LEO 1455VP를 사용하였으며 사용전압은 200V에서 30kV이었다.

열분석에 사용한 기기는 일본 Shimadzu사 TA 50WSI중 DTA-50(Differential Thermal Analysis)과 TGA-50(Thermo-Gravymetric Analysis)다.

DTA 및 TGA 모두 N₂ 기체 (50l/min)하에서 수행하였으며, 승온 속도는 각각 10°/min 와 20°/min이고 시료는 각각 50mg, 30mg을 사용하였다.

Ammonium acetate법에 의해 CEC 측정 및 M.B. 법에 의해 흡착량을 측정하기 위한 시료는 자동 수분 측정기로 130°C에서 4분간 동안 수분을 건조하여 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

합성온도 및 시간에 따른 합성 결정상 및 결정도, 그리고 팽창성을 확인하기 위해 X-선 회절분석을 수행하였다 (Fig. 1 과 2). 반응온도를 증가시킴에 따라 합성된 사포나이트의

결정도는 점차 증가되었다. 또한, 반응시간에 비례하여 결정도는 점차 증가되지만 40시간 이후에는 시간에 대한 영향이 상대적으로 크지 않았다. 공기 중에서 건조시킨 시료에 에틸렌 글리콜을 처리하여 분석한 결과 (001) 저면반사는 12.97Å에서 17.24Å으로, (002)은 6.13Å에서 8.60Å으로, (003)은 5.61Å으로 이동하였다(Fig. 3). 이는 California, Ballarat산 천연사포나이트 (Post, 1984)의 (001)저면반사가 12.55Å에서 17.00Å으로 (002)은 8.5Å으로, (003)은 5.65Å으로 이동하므로 합성물질과 비교하여 불 때 합성반응물이 사포나이트임을 증명한다.

DTA 및 TGA 열분석을 통하여 출발물질 및 합성물질 내에 존재하는 물의 방출온도 및 전이온도를 관찰하였다. 반응온도가 170°C인 시료는 앞선 XRD 및 SEM에서 관찰된 바와 같이, 반응이 진행되지 않아 DTA에서 91°C에서 흡착수가 탈수되는 흡열 반응을 보일 뿐 다른 뚜렷한 전이 반응은 보이지 않았으며(Fig. 4), TGA에서는 850°C부근까지 별다른 전이를 보이지 않고, 8.9%의 중량감소가 일어났다(Fig. 5). 190°C 이상에서의 합성반응물들은 전형적인 사포나이트의 열적 특성을 나타냈다. 반응온도가 190°C이상인 경우, DTA분석에서 99°C에서 흡착수가, 135°C근방의 shoulder는 층간수가, 그리고 804°C에서 구조수가 탈수되는 흡열반응이 일어나고, 836°C에서는 합성 사포나이트가 엔스타타이트 및 호르스테라이트로 완전히 상전이가 일어나는 발열반응이 일어났다. TGA 분석에서는 2차에 걸친 중량감소 변화를 나타냈다. 149°C에서 6.0%의 1차 중량감소가 일어나고, 869°C에서는 4.5%의 2차 중량감소를 나타내어 전체적으로 10.5%의 중량감소가 있었다. 반응온도가 230°C인 경우도 비슷한 양상을 보였으며, DTA분석에서는 102°C, 137°C 및 809°C에서 흡열반응을, 834°C에서 발열반응을 나타내고, TGA분석에서는 158°C에서 9.1%의 중량감소를 나타내고 859°C에서 4.4%의 중량감소를 나타내어 전체적으로 13.5%의 중량감소가 일어났다. 이는 190°C에서의 반응물과 비교하여 불 때, 137°C에서 잘 분리된 흡열피크는 사포나이트의 특징인 층간수가 190°C의 반응물보다 많이 존재함을 나타내는 것으로, 158°C에서 9.1%의 중량감소 결과와 일치한다.

합성사포나이트에 대한 분광학적인 특성을 평가하기 위해 적외선 분광분석을 수행하였다(Fig. 6). 합성사포나이트는 Al-O의 신축진동이 857cm⁻¹의 흡수대가 생성되고, 반응온도가 증가함에 따라 1000cm⁻¹ 흡수대는 저주파 쪽으로 이동하며 흡수대의 강도가 증가하였다. 또한 흡착수 혹은 층간수 등의 물분자에 해당되는 1637cm⁻¹ 및 3400-3500cm⁻¹의 흡수대 (日本粘土學會編, 1966)는 190°C이상의 합성 반응물에서 뚜렷하게 보였고, 230°C 이상의 반응물에서는 3437cm⁻¹ 및 3684cm⁻¹의 흡수대가 뚜렷하게 분리되어 나타났다.

M.B. 흡착량과 ammonium acetate법에 의한 CEC을 측정하였다. M.B. 흡착량과 ammonium acetate 법에 의한 CEC은 230°C에서 10시간, 20시간, 40시간 60시간 동안 반응시킨 결과물과 280°C에서 20시간 동안 반응시킨 반응물들에 대하여 분석하였다. M.B. 흡착량과 CEC는 230°C에서의 반응물들은 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 40시간 이후에는 시간의 증가에 대하여 상대적으로 결과 값에 크게 영향을 미치지 않았으며, 이는 XRD 분석 결과와 일치하고 있다. 온도의 증가에 따른 반응 결과물들의 M.B.흡착량 및 CEC 값은 증가하였다.

4. 결론

본 연구에서 자연산 광물인 활석 (talc)을 사용하여 저온 저압에서 합성된 사포나이트 물성 분석 결과는 다음과 같다.

1. X선 회절분석 결과, 열수합성 온도가 증가함에 따라 결정도가 증가하며, 반응시간이

증가함에 따라 결정도가 증가하지만 40시간 이후에는 시간의 영향이 크지 않으므로 40시간이 최적 반응시간임을 알 수 있었다. 정방위시료로 제작하여 에틸렌 글리콜 처리한 합성 사포나이트의 XRD 분석결과 (001)은 $12.97\text{\AA} \rightarrow 17.24\text{\AA}$, (002)는 $6.13\text{\AA} \rightarrow 8.60\text{\AA}$, (004)는 $3.125\text{\AA} \rightarrow 4.291\text{\AA}$ 으로 이동하였다.

2. 합성 사포나이트에 대한 DTA 분석에서는 102°C , 137°C 및 809°C 에서 흡열피크가 나타나고, 837°C 에서 합성 사포나이트가 엔스테타이트 및 호르스테라이트로 상전이하는 발열 피크가 나타났다. TGA 분석 결과 158°C 까지 중량감소가 9.1%, 859°C 까지 13.5%가 일어났다.

3. 합성 사포나이트에 대한 적외선 분광분석결과, Al-O의 신축진동에 의한 857cm^{-1} 의 흡수대가 생성되고, 합성 사포나이트가 생성되는 190°C 이상에서의 반응물들은 흡착수 혹은 층간수 등의 물분자에 해당되는 1637cm^{-1} 및 $3400\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼이 분명하게 나타났다. 반응온도가 230°C 인 반응물들에서는 3437cm^{-1} 및 3684cm^{-1} 의 흡수대가 뚜렷하게 분리되어 나타났다.

4. M.B. 흡착량과 CEC는 230°C 에서 합성한 반응물들은 시간이 증가함에 따라 M.B.흡착량 및 CEC값이 증가하는 경향을 나타내었으며 40시간 이후에는 시간의 증가에 따른 결과값에 큰 영향을 미치지 않았다. 230°C 이상으로 반응 온도를 증가시킨 반응 결과물들은 M.B. 흡착량 및 CEC값이 증가하였다.

5. 참고문헌

- 배인국, 장영남, 채수천, 류경원, 최상훈 (2003) 수열합성법에 의한 활석을 이용한 스�멕타이트 합성 및 품질평가, 대한자원환경지질학회 춘계 학술 발표회 논문집, p316-319.
Post, J. L.,(1984) Saponite from near Ballarat, California, Clays and Clay Minerals, 32, p.147-153.
日本粘土學會編 (1966) 粘土ハンドブック, 技報堂.

6. 감사의 글

이 연구는 한국지질자원연구원 2002년도 기관고유사업연구의 일환으로 수행되었으며, 특히 M.B.법 및 CEC 측정에 도움을 주신 한국수드케미(주) 직원 여러분께 심심한 사의를 표합니다.

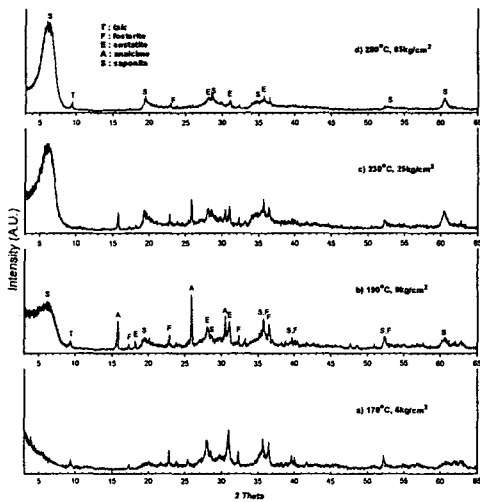


Fig. 1. XRD patterns of synthetic products depending on temperatures.

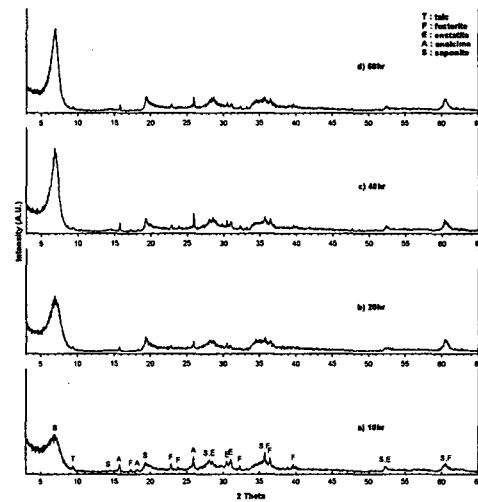


Fig. 2. XRD patterns of synthetic products depending reaction time.

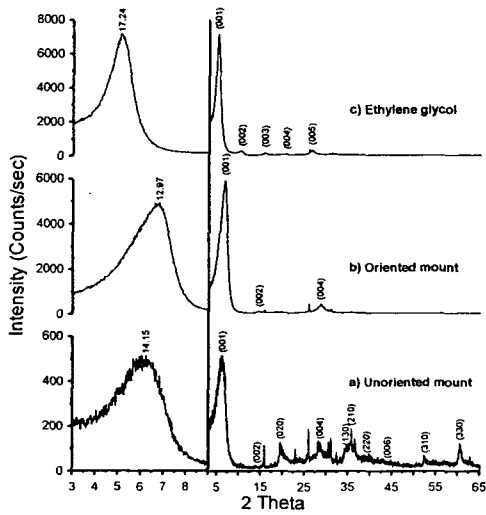


Fig. 3. XRD patterns of synthetic saponite measured by the unoriented mount, the oriented mount and treated by ethyleneglycol.

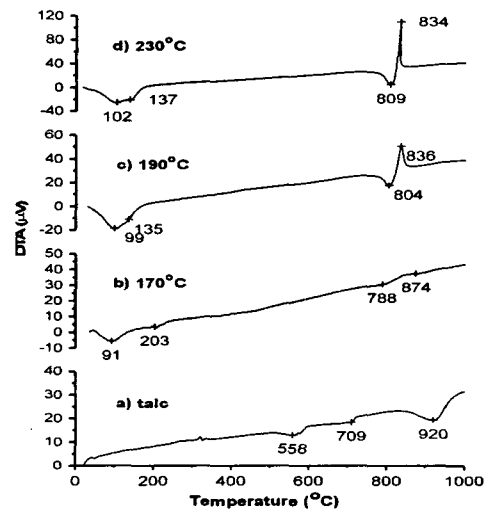


Fig. 4. Results of DTA analysis of synthetic product depending on temperature.

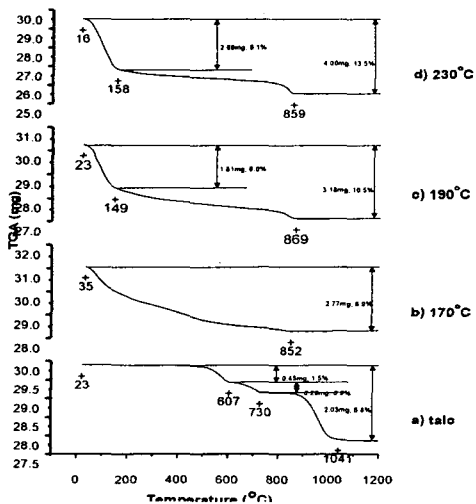


Fig. 5. Results of TGA analysis of synthetic products depending on temperature.

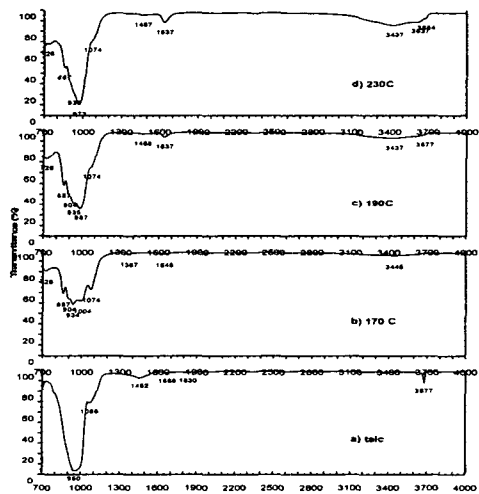


Fig. 6. Infrared spectra of synthetic product depending on temperatures.