

## 산처리 과정에 따른 벤토나이트의 결정구조 변화

윤소정\* · 문희수\*

### The Effects of Acid Treatment of Bentonite on Its Crystal Structure

Soh-Joung Yoon\* and Hi-Soo Moon\*

**ABSTRACT:** Bentonite occurs in the Janggi Conglomerate of Tertiary age and consists mainly of montmorillonite with Mg as predominant interlayer cations. The bentonite was reacted with various concentrations of sulfuric acid (0.8~1.5M) for various reaction time (1-10h) at 103°C. Cation exchange capacity, exchangeable cations, surface area and solid acidity of the original bulk and acid activated bentonites were measured. Chemical analysis, X-ray diffraction, differential thermal analysis and infrared spectroscopy were used to characterize the changes in structure and properties of the acid activated bentonite.

The dissolution of octahedral cations occurs not only from the edge of the clay platelets but also throughout the whole clay structure creating vacant octahedral sites. These lattice defects are created by H<sup>+</sup> diffused into the smectite layers. The cations leached possibly from the octahedral sheets are adsorbed on the interlayer exchange sites. They are exchanged with hydronium ions again by stronger acid attack. These reactions create wedge-shaped pores resulting in the increase of the surface area and the changes the morphology in the lattice structure.

### 서 언

벤토나이트는 기름의 탈색제로, 원유의 정제 및 여러 반응의 촉매로서 사용된다 (Novak and Gregor, 1969). 점토촉매를 이용한 반응은 효율 및 선택성이 좋고 작업이 간편하여 관심을 끌어왔다 (Laszlo, 1987). 이러한 벤토나이트의 작용력은 산처리에 의해 활성화되며 스멕타이트외에 질석, 세피올라이트 및 팔리고스카이트도 유사한 성질을 갖는다. 이러한 광물들의 산에 의한 구조침해 및 이들을 촉매로한 여러 반응에 대해서도 많은 학자들에 의하여 연구되었다 (Corma and Perez-Pariente, 1987; Gonzalez et al., 1989; Corma et al., 1990; Suquet et al., 1991).

스멕타이트를 산처리하면 팔면체판 (Octahedral sheet) 이 선택적으로 제거되는데 이는 점토구조의 가장자리로부터 일어나는 것으로 알려져 있다 (Fahn and Fenderl, 1983; Morgan et al., 1985). Otaus (1956) 와 Granquist and Gardner Sumner (1959) 는 점토와 산용액과의 반응을 위1차 반응(pseudo 1st-order reaction)으로 보았다. 즉 팔면체 가장자리 격자성분과 이에 첨가된 H<sup>+</sup> 및 용액속의 과잉의 H<sup>+</sup>가 수화된 팔면체 양이온을 떼어내어 OH<sup>-</sup>와 함께 용액속으로 내보내고 격자내의 전하 불균

형은 다시 H<sup>+</sup>에 의해 보상된다 하였다. 산처리에 크게 영향받지 않는 사면체판 (Tetrahedral sheet) 은 팔면체판과의 결합이 깨어지면 Si-OH기를 형성하고 비정질 물질로 남는다 (Granquist and Gardner Sumner, 1959; Hirokawa, 1980; Fahn and Fenderl, 1983). 그러나 Neumann (1963) 은 열중량분석을 통해, 점토구조 전체에 빈 팔면체 자리가 생길 것이라 하였다. 본 연구에서는 화학 분석, X-선 회절분석, 시차열 분석, 적외선 흡광분석 및 양이온 교환능, 교환성 양이온의 측정을 통하여 산에 의한 해리가 점토구조의 가장자리로 국한되는지 구조 전체를 통하여 일어나는지의 여부를 확인하고자 하였다. 또한, 시료를 일정온도에서 여러 농도의 황산용액으로 여러 시간동안 반응시켜, 구조침해 과정과 각각의 반응시간 및 반응하는 용액의 산농도에 따른 구조침해 정도를 규명하였고, 표면적 및 고체산 측정을 통하여 각각의 반응시간과 산농도에 따른 물리화학적 특성 변화를 규명하였다.

### 분석방법

벤토나이트의 산처리는 시료를 약 3 cm크기로 파쇄한 후, 이를 황산용액과 함께 103°C의 온도에서 교반시키며 실시하였으며, 황산용액의 농도와 산처리시간을 각각 다음과 같이 변화시켰다.

\*연세대학교 지질학과 (Department of Geology, Yonsei University, 134 Shinchondong, Seodaemunku, Seoul 120-749, Korea)

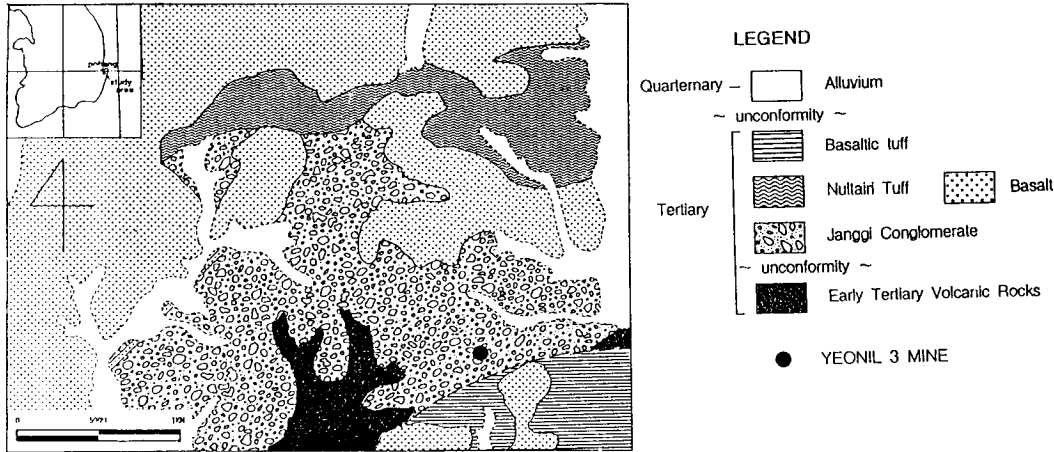


Fig. 1. Geological map of the study area (modified from Tateiwa, 1924).

(1) 1.0 M 황산 용액으로 각각 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10시간동안 반응시켰으며, 반응시킨 황산용액의 양은 105°C에서 건조시킨 시료와 황산용액이 무게비로 1 : 1.3이 되도록 하였다. (2) 1.2 M 황산 용액으로 각각 1, 3, 4, 6, 8, 10시간동안 반응시켰다. 시료 대 황산 용액의 비는 역시 1 : 1.3으로 하였다. (3) 반응시간을 6시간으로 일정하게하여 각각 0.9, 1.0, 1.2, 1.3, 1.5 M 황산 용액으로 반응시켰다. 시료와 황산 용액의 무게비는 1 : 1.3으로 하였다. (4) 또한 반응시간을 6시간으로 일정하게 하여 각각 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.3 M 황산 용액으로 반응시켰다. 이때 시료와 황산 용액의 무게비를 1 : 1.5가 되도록 하였다. 반응시킨 각각의 시료를 수회 세척후 건조시켜 입도 분포를 측정하였으며 20 에서 60 mesh 사이의 입자를 따로 취하였다. 원시료와 산처리 시료를 200 mesh 이하로 분쇄하여 30°C에서 건조시킨 후 일정한 습도를 유지시키기 위하여 공기중에 노출되지 않도록 보관하였다.

이렇게 준비된 시료의 화학분석은 영국 런던대학교에 의뢰하여 ICP법으로 분석하였다. X-선 회절분석기는 MAC Science사의 MXP 18A RINT-2500 model을 사용하였으며, Cu-K $\alpha$ 선을 사용하였다. 가속 전압 및 전류 40 kV/20 mA, 발산 슬릿 1 mm, 산란 슬릿 1 mm, 수광 슬릿 0.15 mm, 시료 채취 간격 0.016 도, 주사 속도 3°/min의 조건으로 분석하였다. 시차열분석은 MAC Science사의 TG/DTA 2010을 사용하였다. 승온조건은 12°C/min으로 분석하였으며, 분위기는 질소가스를 분당 50cc씩 주입하였고, 백금용기를 사용하였다. 시료는 약 10 mg을 사용하였으며, 기준시료는  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$ 를 사용하였다. 적외선 흡광분석은 Perkin-Elmer Infrared Spectrometer 882를 사용하였으며, 시료를 KBr과 혼합하여 디스크를 만들어 200~4000 cm $^{-1}$ 의 영역을 주사분석하였다. 주사 전자 현미경 관찰은 JEOL JXA-733을 사용하여 원시료의 파쇄면과 산처리 시료의 표면을 탄소와 금으로 입혀

관찰하였다.

양이온 교환능과 교환가능 양이온은 Ag로 교환시킨 여액물 (Pleysier and Cremers, 1973, 1975) Ca, K, Mg, Na는 Shimatzu ICPQ1000을, Ag는 Jarrell Ash AA-885를 사용하여 서울대학교 자원공학과에서 분석하였다. 표면적 측정은 Carter et al. (1965)에 의해 제안된 Ethylene Glycol Monoethyl Ether법을 사용하였으며 일부는 Micromeritics ASAP 2000을 사용하여 질소가스를 흡착시켜 Brunauer-Emmett-Teller식에 의해 표면적을 구하였다. 점도의 산도는 지시약법으로 n-부틸아민으로 적정하여 측정하였다 (Walling, 1950).

### 시료의 특성

본 연구시료는 제 3기 장기층군 최하부 장기역암층내에 배태된 벤토나이트이며 (Fig. 1), 시료채취 위치를 Fig. 2에 나타내었다. 이는 장기역암층내 응회암의 속성 변질 작용에 의해 형성된 화산기원의 상아색 벤토나이트로서 (Moon, 1984) 대개 0.5 내지 1 cm 크기의 자주색, 담회색, 황색등의 변질된 화산력을 갖는다. 이시료는 EGME 표면적에의해 반정량하면 몬모릴로나이트의 함량은 50.2%이나, 시료에 대한 사전처리가 없었으며 2  $\mu$ m 이하의 정제시료에 대하여서도 71.3%의 낮은 벤토나이트 함량을 갖는 것으로보아, 교결물질 등의 영향으로 낮은 표면적 값을 보일 뿐 실제 스�멕타이트의 함량은 이보다 훨씬 높을 것으로 사료된다. 불순물로 주로 장석과 석영이 존재하며 산에의해 쉽게 영향받는 불순물의 함량은 미미하다. 스�멕타이트는 이팔면체로서 층간에 Mg를 주로하여 2가의 양이온을 가지며 대개의 구조식은 (Ca $_{0.02}$ Na $_{0.02}$ K $_{0.02}$ Mg $_{0.11}$ )(Al $_{2.74}$ Ti $_{0.11}$ Fe $^{3-}$  $_{0.78}$ Mn $_{0.01}$ Mg $_{0.62}$ )(Si $_{7.47}$ Al $_{0.53}$ )O $_{20}$ (OH) $_4$ 이며 양이온 교환능은 70.7 meq/100 g이다. 에틸렌 글리콜

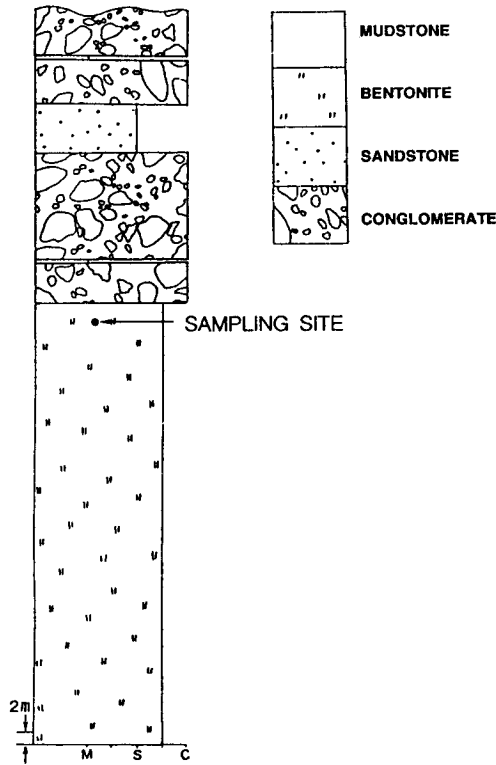


Fig. 2. Columnar section showing the sampling site.

처리한 시료의 X-선 회절분석 결과에 의하면 일라이트와의 혼합층 광물을 이룰 가능성은 희박하다. 시차열 분석에 의하면 결정수의 이탈 온도가 약 470°C로 낮게 나타나며 Grim and Kulbickie (1961)의 비정상형 스�멕타이트에 해당된다.

**산처리된 벤토나이트의 광물학적 물리화학적 특성 변화**

**주원소의 변화**

Table 1은 4가지 방법으로 산처리된 시료들의 화학분석 결과이다. Table 1의 두번째 열(列)에 나타난 결과는 처리되기 전의 화학 조성을 나타낸다. 산처리결과 공통적으로 나타나는 사실은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MgO는 감소하며 SiO<sub>2</sub>는 상대적으로 증가하는 것이다 (Fig. 3-4). 감소되는 원소들은 대체로 팔면체의 양이온이며 증가되는 Si는 주로 사면체의 양이온으로 존재하는 것이다. 이러한 결과는 사면체판에 비하여 팔면체판의 붕괴가 빠르게 일어난다는 기존의 연구결과를 지지해준다. 일정 시간이상 산처리 되면 팔면체 양이온의 해리 속도가 급격히 감소한다 (Fig. 3). Ostaus (1956)는 Al 함량이 초기에 급격히 감소하는 것은 팔면체 Al의 해리에 의한 것으로, 이후 서서히 감소하는 것은

Table 1. Chemical compositions of Tertiary bentonites after acid treatments.

(1) treated with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample ratio is 1.3.

| reaction time(h)               | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 6     | 8     | 10    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51.60 | 57.10 | 57.30 | 57.80 | 55.60 | 56.70 | 59.70 | 58.60 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.58  | 0.56  | 0.49  | 0.52  | 0.51  | 0.49  | 0.54  | 0.51  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.47 | 16.19 | 14.37 | 13.71 | 14.25 | 14.21 | 14.39 | 13.38 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.83  | 3.22  | 2.95  | 2.99  | 2.97  | 3.03  | 3.19  | 2.99  |
| MnO                            | 0.07  | 0.04  | 0.04  | 0.05  | 0.07  | 0.10  | 0.06  | 0.08  |
| MgO                            | 2.78  | 2.37  | 2.22  | 2.25  | 2.06  | 2.14  | 2.16  | 2.06  |
| CaO                            | 1.52  | 1.09  | 0.82  | 0.53  | 0.84  | 0.68  | 0.69  | 0.58  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.87  | 1.01  | 0.63  | 0.40  | 0.80  | 0.71  | 0.73  | 0.61  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.32  | 0.19  | 0.18  | 0.14  | 0.24  | 0.24  | 0.23  | 0.19  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.12  | 0.08  | 0.07  | 0.06  | 0.07  | 0.06  | 0.06  | 0.06  |

(2) treated with 1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample ratio is 1.3.

| reaction time(h)               | 0     | 1     | 3     | 4     | 6     | 8     | 10    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51.60 | 55.80 | 56.60 | 60.80 | 58.40 | 58.70 | 58.60 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.58  | 0.53  | 0.57  | 0.51  | 0.53  | 0.52  | 0.54  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.47 | 15.34 | 14.26 | 12.69 | 13.46 | 13.42 | 13.08 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.83  | 3.03  | 2.63  | 2.64  | 2.79  | 2.93  | 2.90  |
| MnO                            | 0.07  | 0.07  | 0.05  | 0.07  | 0.11  | 0.09  | 0.07  |
| MgO                            | 2.78  | 2.32  | 1.71  | 1.79  | 1.84  | 1.96  | 1.91  |
| CaO                            | 1.52  | 0.86  | 1.22  | 0.62  | 0.78  | 0.58  | 0.58  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.87  | 0.71  | 1.36  | 0.66  | 0.86  | 0.64  | 0.67  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.32  | 0.18  | 0.23  | 0.24  | 0.24  | 0.24  | 0.21  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.12  | 0.07  | 0.08  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  |

(3) treated with acid of various concentrations for 6 hours; the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample ratio is 1.3.

| concentration                  | not reacted | 0.9   | 1.0   | 1.2   | 1.3   | 1.5   |
|--------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51.60       | 57.00 | 56.70 | 58.40 | 59.20 | 62.60 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.58        | 0.53  | 0.49  | 0.53  | 0.53  | 0.56  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.47       | 15.22 | 14.21 | 13.46 | 12.62 | 11.55 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.83        | 3.45  | 3.03  | 2.79  | 2.57  | 2.26  |
| MnO                            | 0.07        | 0.09  | 0.10  | 0.11  | 0.13  | 0.11  |
| MgO                            | 2.78        | 2.44  | 2.14  | 1.84  | 1.66  | 1.32  |
| CaO                            | 1.52        | 0.69  | 0.68  | 0.78  | 0.70  | 0.86  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.87        | 0.60  | 0.71  | 0.86  | 0.77  | 0.99  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.32        | 0.22  | 0.24  | 0.24  | 0.23  | 0.24  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.12        | 0.07  | 0.06  | 0.06  | 0.06  | 0.06  |

(4) treated with acid of various concentrations for 6 hours; the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample ratio is 1.5.

| concentration                  | not reacted | 0.8   | 0.9   | 1.0   | 1.2   | 1.3   |
|--------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51.60       | 54.50 | 57.00 | 57.00 | 59.10 | 61.90 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.58        | 0.48  | 0.51  | 0.51  | 0.56  | 0.57  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.47       | 15.17 | 14.70 | 13.76 | 13.16 | 12.60 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.83        | 3.38  | 3.07  | 2.90  | 2.75  | 2.53  |
| MnO                            | 0.07        | 0.08  | 0.09  | 0.05  | 0.06  | 0.07  |
| MgO                            | 2.78        | 2.45  | 2.21  | 2.08  | 1.84  | 1.57  |
| CaO                            | 1.52        | 0.71  | 0.79  | 0.63  | 0.69  | 0.78  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.87        | 0.62  | 0.79  | 0.65  | 0.73  | 0.01  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.32        | 0.19  | 0.26  | 0.19  | 0.18  | 0.25  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.12        | 0.06  | 0.07  | 0.06  | 0.06  | 0.06  |

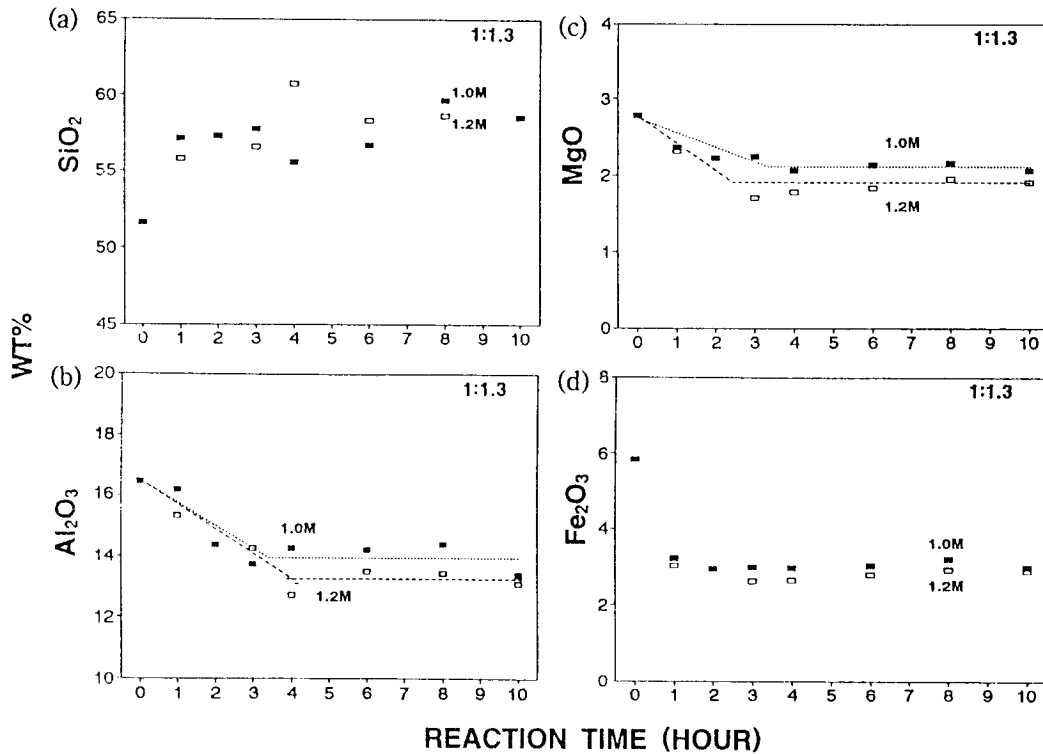


Fig. 3. Plots of (a) SiO<sub>2</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) MgO and (d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents versus acid treating time for Tertiary bentonite. Filled square; reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3. Empty square; reacted with 1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3.

Table 2. Cation exchange capacity of acid-treated Tertiary bentonites.

| 1.0 M (HOUR)   | CEC (meq/100 g) | *calibrated CEC | 1.2 M (HOUR)   | CEC (meq/100 g) | *calibrated CEC |
|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 0              | 52.03           | 52.03           | 0              | 52.03           | 52.03           |
| 1              | 13.01           | 15.31           | 1              | 26.17           | 31.41           |
| 2              | 38.96           | 49.62           |                |                 |                 |
| 3              | 55.48           | 72.71           | 3              | 49.09           | 64.23           |
| 4              | 47.82           | 60.19           | 4              | 39.47           | 57.92           |
| 6              | 55.49           | 70.57           | 6              | 75.47           | 103.11          |
| 8              | 42.04           | 54.75           | 8              | 48.74           | 66.26           |
| 10             | 67.60           | 91.33           | 10             | 39.37           | 54.37           |
| 6 HOURS 1: 1.5 | CEC (meq/100 g) | *calibrated CEC | 6 HOURS 1: 1.3 | CEC (meq/100 g) | *calibrated CEC |
| 0.0 M          | 52.03           | 52.03           | 0.0 M          | 52.03           | 52.03           |
| 0.8 M          | 55.64           | 65.00           | 0.9 M          | 55.39           | 65.00           |
| 0.9 M          | 27.76           | 35.71           | 1.0 M          | 55.49           | 35.71           |
| 1.0 M          | 48.87           | 63.92           | 1.2 M          | 75.47           | 63.92           |
| 1.2 M          | 48.62           | 67.97           | 1.3 M          | 68.90           | 67.97           |
| 1.3 M          | 35.81           | 54.29           | 1.5 M          | 68.90           | 54.29           |

\*calibrated CEC=meq/(100 g without amorphous SiO<sub>2</sub> formed)

사면체 A1의 해리에 의한 것으로 해석하였다. 그러나 Luca and MacLachlan (1992)는 사면체 A1과 팔면체 A1의 해리속도의

차이는 이처럼 변화 양상이 구분될만큼 크지 않다고 하였다. 이러한 해리 속도의 급격한 감소는, 해리반응이 수소이온을 소모 시키므로, 해리에 의해 형성된 세공에서의 산농도가 감소하며 (Casey and Bunker, 1990), 해리되지 않고 남게되는 사면체판이 확산 장벽으로 작용하여 수소이온의 반응점으로서의 확산을 방해 하기 때문이다 (Cetisli and Gedikbey, 1990). 용액의 산농도가 높아지면 반응점으로서의 확산이 용이해지므로 팔면체 양이온의 해리가 좀 더 진행된다 (Fig. 4). 반응온도가 낮고 산용액의 농도가 묽은 경우 H<sup>+</sup>는 점토광물의 층간에만 작용하여 층간 양이온을 교환할 뿐, 점토광물의 층내부에는 영향을 주지 못한다 (Thomas et al., 1950; Breen, 1991). 산농도가 증가됨에 따라 팔면체 양이온의 함량은 일률적으로 감소하는데, 이들이 나타내는 직선성을 본 연구에서 반응시킨 산용액의 농도보다 낮은 농도쪽으로 연장시킬 수 있다면, 주어진 온도에서 반응이 시작되는 임계 농도를 대략 추정할 수 있다. 이는 시료와 용액의 비율이 1:1.3일때 약 0.7M이며 1:1.5일때 대략 0.5~0.6 M이다. Fe의 경우는 이런임계 농도를 추정할 수 없는데, 낮은농도에서 급격히 함량이 감소하였을 것으로 보이며 모든 Fe가 구조내 팔면체판에서 기원하지 않고 일부는 교질물질 등 점토구조 밖에서

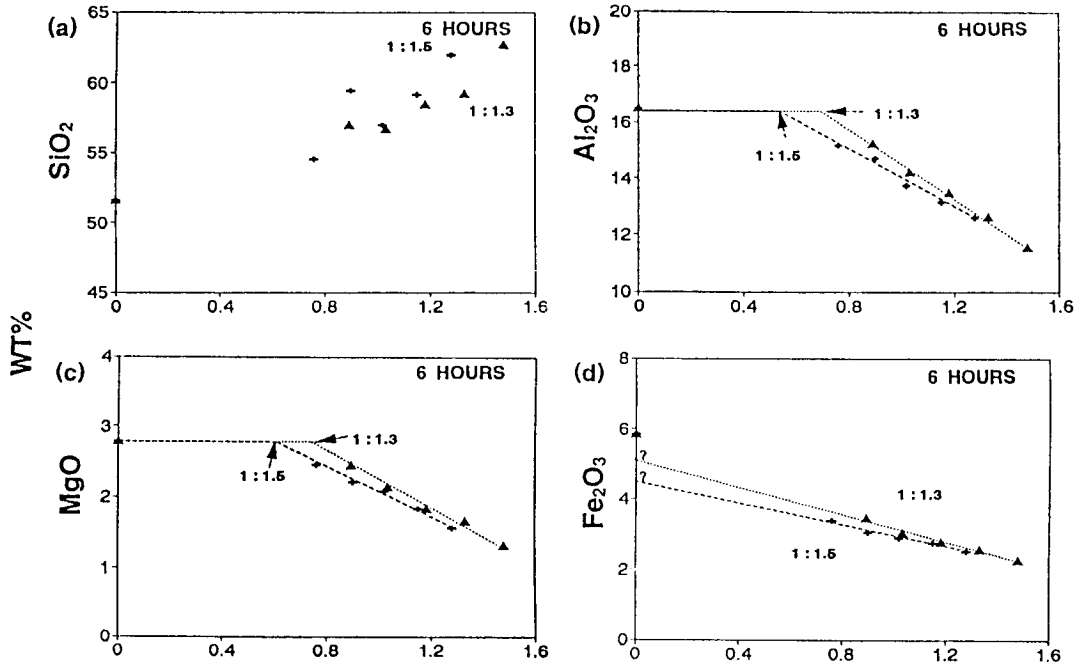


Fig. 4. Plots of (a) SiO<sub>2</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) MgO and (d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents versus concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for Tertiary bentonite. Filled triangle; reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3. Cross; reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.5.

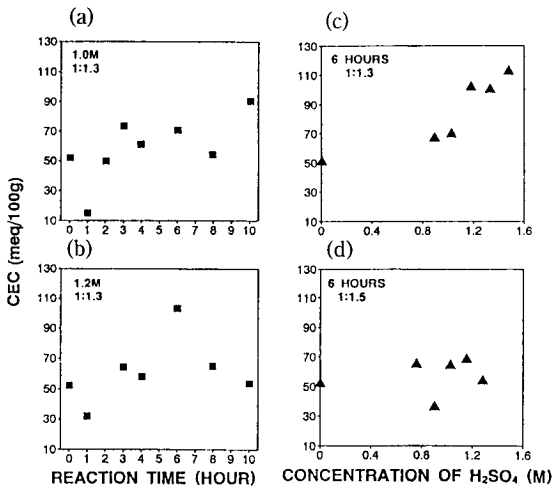


Fig. 5. Diagrams showing the effect of acid treatments on cation exchange capacity for Tertiary bentonite samples. (a) and (b) CEC versus reaction time. (c) and (d) CEC versus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations. (a) reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (b) reacted with 1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (c) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, and (d) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.5.

기원한 것으로 사료된다 (Fig. 4d).

양이온교환능 및 교환가능양이온의 변화

Table 2는 4가지 방법으로 산처리된 시료들의 양이온 교환능의 측정결과와, 이를 점토 표면에 형성된 비정질 규산의 무게를 감하여 보정한 (Granquist and Gardner Sumner, 1959) 결과이다. Fig. 5에 보정된 양이온 교환능의 변화양상을 도시하였다. 일률적이지는 않지만 대개 약간 증가된 양상을 보이며, 약 1 M 황산 용액에서 1시간 처리한 시료의 경우에만 이례적으로 매우 낮은 값을 보인다. 양이온 교환능의 변화는 층준전하의 변화 양상을 나타내며 1시간 처리시료의 층준전하가 매우 낮은 것은 H<sup>+</sup>가 층내부로 확산되었을 가능성을 지시한다. Aronowitz et al., (1982)의 양자-화학적 모델에 의한 계산에 의하면, 스멕타이트 팔면체 판의 3가 양이온이 2가로 치환되어 있을 경우, 외부 양이온이 격자내부에서 수 Å 까지도 안정하게 존재할 수 있으며, 실제로 이온 반경이 작은 양이온의 경우 격자내부로 침투하여 빈 팔면체 자리에 존재하는 것이 보고된 바 있다. 층내부로 확산된 H<sup>+</sup>는 빈 팔면체 자리에 놓이거나 층내의 격자성분에 첨가될 것으로 사료된다. 2시간 이상 반응시킨 시료의 양이온 교환능이 증가

Table 3. Exchangeable cations of acid-treated bentonite.

| 1.0 M 1:1.3 exchangeable(meq/100g) |       |      |       |      | 1.2 M 1:1.3 exchangeable(meq/100g) |        |       |      |       |      |       |
|------------------------------------|-------|------|-------|------|------------------------------------|--------|-------|------|-------|------|-------|
| (hour)                             | Ca    | K    | Mg    | Na   | Total                              | (hour) | Ca    | K    | Mg    | Na   | Total |
| 0                                  | 14.63 | 0.35 | 31.85 | 1.26 | 48.09                              | 0      | 14.63 | 0.35 | 31.85 | 1.26 | 48.09 |
| 1                                  | 1.65  | 0.00 | 23.85 | 0.28 | 25.78                              | 1      | 3.89  | 0.00 | 33.77 | 0.00 | 37.66 |
| 2                                  | 6.24  | 0.09 | 35.37 | 0.02 | 41.72                              |        |       |      |       |      |       |
| 3                                  | 5.15  | 0.09 | 33.30 | 0.14 | 38.68                              | 3      | 3.71  | 0.00 | 28.62 | 0.00 | 32.33 |
| 4                                  | 5.49  | 0.77 | 33.71 | 1.09 | 41.06                              | 4      | 3.92  | 0.00 | 29.74 | 0.00 | 33.66 |
| 6                                  | 4.44  | 0.10 | 25.06 | 0.52 | 30.12                              | 6      | 3.20  | 2.40 | 30.40 | 1.20 | 37.20 |
| 8                                  | 2.90  | 0.40 | 32.77 | 0.26 | 36.32                              | 8      | 2.89  | 0.00 | 27.15 | 0.00 | 30.04 |
| 10                                 | 3.78  | 0.22 | 15.93 | 0.00 | 19.92                              | 10     | 1.69  | 0.00 | 30.15 | 0.00 | 31.84 |

| 6 h 1:1.3 exchangeable(meq/100g) |       |      |       |      | 6 h 1:1.3 exchangeable(meq/100g) |     |       |      |       |      |       |
|----------------------------------|-------|------|-------|------|----------------------------------|-----|-------|------|-------|------|-------|
| (M)                              | Ca    | K    | Mg    | Na   | Total                            | (M) | Ca    | K    | Mg    | Na   | Total |
| 0.0                              | 14.63 | 0.35 | 31.85 | 1.26 | 48.09                            | 0.0 | 14.63 | 0.35 | 31.85 | 1.26 | 48.09 |
| 0.9                              | 5.40  | 0.93 | 30.88 | 0.39 | 37.61                            | 0.8 | 5.65  | 0.00 | 28.13 | 0.00 | 33.79 |
| 1.0                              | 4.57  | 0.24 | 25.09 | 0.20 | 30.11                            | 0.9 | 1.19  | 0.06 | 25.74 | 0.00 | 26.99 |
| 1.2                              | 3.20  | 2.40 | 30.40 | 1.20 | 37.20                            | 1.0 | 3.92  | 0.25 | 26.74 | 0.00 | 30.91 |
| 1.3                              | 2.76  | 0.00 | 26.12 | 0.00 | 28.88                            | 1.2 | 3.16  | 1.48 | 28.11 | 1.49 | 34.25 |
| 1.5                              | 3.29  | 2.09 | 23.69 | 1.00 | 30.06                            | 1.3 | 1.35  | 0.46 | 28.96 | 1.62 | 32.38 |

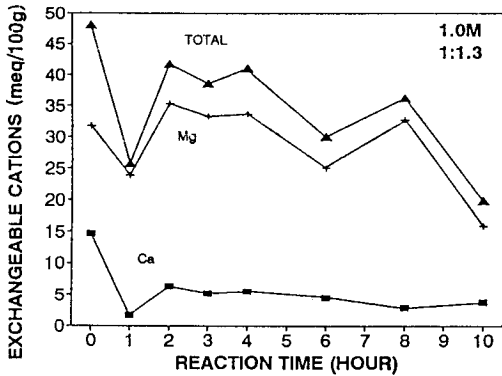


Fig. 6. Plot of exchangeable cation contents versus reaction time for Tertiary bentonite samples; reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3. Filled square; Ca, cross; Mg, and filled triangle; Mg+Ca+K+Na.

하는 것은 층 내부의 높은 전하의 양이온 (아마도 팔면체 양이온) 이, 격자 가장자리에서 뿐 아니라 격자 내부로부터, 해리될 때 가능하다 (Granquist and Gardner Sumner, 1959). 이러한 격자 결함은 용액으로부터 점토층 내부로 확산되어 침투한 양성자가 층내부 격자성분에 첨가되어 팔면체 양이온을 해리시켜 형성되는 것으로 사료된다. 이는 Neumann (1963) 이 제안한 팔면체 양이온의 해리가 구조의 가장자리 뿐만 아니라 구조 전체를 통하여 일어난다는 결과를 지지해 준다.

Table 3은 산처리 시료의 교환성 Mg, Ca, Na, K의 함량이며, Fig. 6에 1.0 M 황산용액에서 여러 시간동안 반응시킨 교환성 양이온의 함량 변화를 도시하였다. 양이온 교환능은 증가하는 반면, 교환가능한 Mg, Ca, Na, K의 함은 대개 감소하는 양상을 보인다. 충전전하를 보상하기 위하여서는 이들 양이온 외에 다른

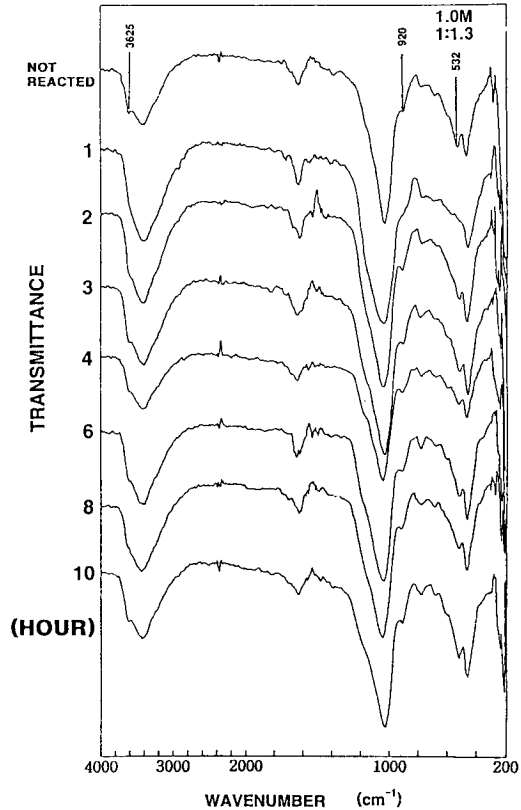


Fig. 7. Infrared spectra for Tertiary bentonite samples reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for various time; the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3.

양이온이 존재하여야 하는데, 이는 아마도 용액속에 과잉으로 존재하는 하이드로늄 이온일 것으로 사료된다. 1시간 처리된 시료의 경우 이들 교환성 양이온의 함량이 매우 낮은 것은 충전 전하가 감소하기 때문이며, 이후 이보다 증가될 수 있는 것은 양성자에 의해 영향받은 부분이 해리되고 작은 입자는 제거되었기 때문으로, 이후에 입도 분포의 변화와 관련하여 논의될 것이다.

또한, Ca의 층간 함량은 산처리됨에 따라 감소하는 반면, Mg의 층간 함량은 원시료보다 높아지기도 한다. Ca는 층간에만 존재하는 반면 Mg는 층간과 팔면체 자리에 모두 존재하며 이는 팔면체 판으로부터 해리된 일부 양이온이 층간 양이온 자리에 재흡수되었을 가능성을 나타내는데, 이러한 해석은 이후에 논의될 시차열 분석 결과에 의해 확실해 질 것이다.

적외선 흡광 분석

Fig. 7은 1.0 M 황산용액에서 여러 시간동안 반응시킨 시료의 적외선 흡광분석 결과이다. 1시간 처리 시료에서는 흡수띠 들이

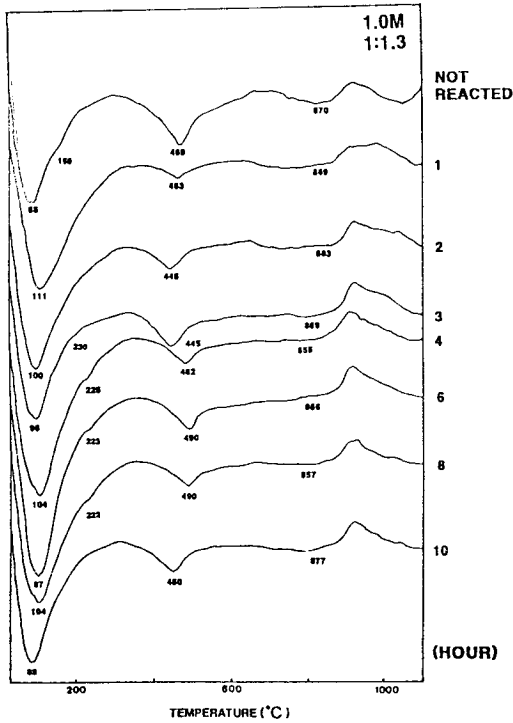


Fig. 8. Differential thermal curves for Tertiary bentonite samples reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for various time; the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3.

넓게 퍼져 나타나며 OH-신축진동 (3625 cm<sup>-1</sup>), OH-변각진동 (920 cm<sup>-1</sup>), Si-O 변각진동 (532 cm<sup>-1</sup>) 흡수띠의 강도가 감소되어 나타나고 이외의 시료에서는 눈에 띄는 변화양상이 나타나지 않는다. 이들 흡수띠는 특히 팔면체 양이온에 의해 영향받으며, 이들 흡수띠의 강도 감소는 팔면체 양이온의 해리와 관련된 것으로 사료된다. Granquist and Gardner Sumner (1959) 는 내부 표준시료를 사용하여 산처리 시간에 따라 미약하지만 일률적으로 이들 흡수띠의 강도가 감소함을 관찰한 바 있다. 본 결과에서는 흡수띠의 강도 감소가 산처리 시간과 산용액의 농도가 증가함에 따라 일률적인 변화를 보이지 않고, 1시간 처리된 시료외에는 그 강도 감소분도 크지 않다. 1시간 처리된 시료의 경우 비교적 흡수띠의 변화가 심한 것은 격자구조 내부로 침투한 H<sup>+</sup>가 격자 내부의 결합 환경에 영향을 주기 때문으로 사료된다. 산처리 시간이 증가하면 오히려 이들 흡수띠의 변화가 적은데, 이는 양성자가 확산되어 영향받은 부분의 격자성분이 이내 해리되어 이의 영향이 감소되며, 점토 표면에 형성된 비정질 규산은 점토 격자와는 분리되어 존재하기 때문으로 사료된다. 이때의 미약한 흡수띠 강도 감소는 격자 결합과, 비정질 물질에 의해 점토 표면으로 제한된 양성자의 작용에 의한 것으로 사료된다. 이외의 방법으로 산처리된 시료들의 분석 결과에서도 Fig. 7의 2시간

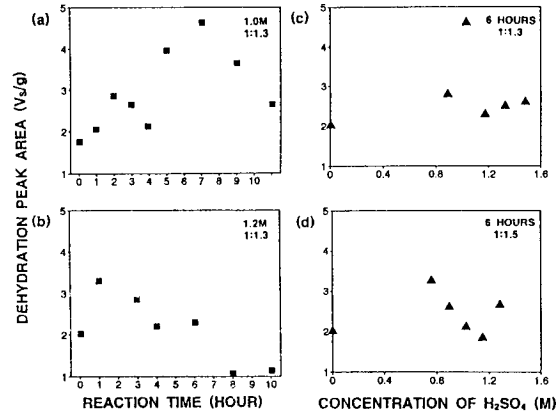


Fig. 9. Plots showing the effect of acid treatment on dehydration peak areas for Tertiary bentonite samples. (a) and (b) dehydration peak area versus reaction time. (c) and (d) dehydration peak area versus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations. (a) reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (b) reacted with 1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (c) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, and (d) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.5.

이상 처리된 시료와 유사한 양상을 보여준다.

### 시차열 분석

Fig. 8은 1.0M 황산 용액에서 여러 시간동안 반응시킨 시료의 시차열 분석 곡선이다. 이외의 방법으로 처리한 시료의 시차열 분석 곡선은 이와 유사한 특성을 나타내며 결정수의 이탈온도 및 흡착수와 결정수의 양의 변화만을 Fig. 9 - 11에 나타내었다. 1시간 내지 2시간 처리된 시료의 경우, 결정수 이탈 피크의 면적은 감소하는 반면 흡착수 이탈 피크의 면적은 넓게 증가된다. 이는 층내부로 확산된 수소이온이 수산기에 쉽게 공급되어 보통의 흡착수 이탈 온도와 가까운 낮은 온도에서 결정수가 이탈됨을 의미한다. 이후 산처리 시간이 증가됨에 따라 결정수 이탈 피크의 넓이는 다시 넓어진다 (Fig. 11). 이는 스�멕타이트 내에 수소이온이 확산된 부분이 해리되고 작은 입자는 제거될 뿐 아니라 결합되지 않은 사면체판이 H에 의하여 Si-OH기를 형성한데 기인하는 것으로 사료된다. Granquist and Gardner Sumner (1959) 와 Breen (1991) 은 결정수 이탈 피크가 비대칭으로 낮은 온도쪽으로 넓게 퍼져 나타나는 것을 관찰하고 이를 Si-OH기에 의한 것으로 해석하였다. 본 연구에서 사용된 시료는 원시료 자체의 결정수 이탈온도가 이들이 사용한 시료보다 매우 낮아서 눈에 띄게 피크가 넓어지는 현상은 나타나지 않는다. 몇몇 곡선에서는 230°C 근처에서 탈수화 피크에 미약한 쇼울더가 나타난다. Breen (1991) 도 이같은 쇼울더를 관찰하였고, H-몬모릴로나이트는 불안정하여 부분적으로 Al-몬모릴로나이트

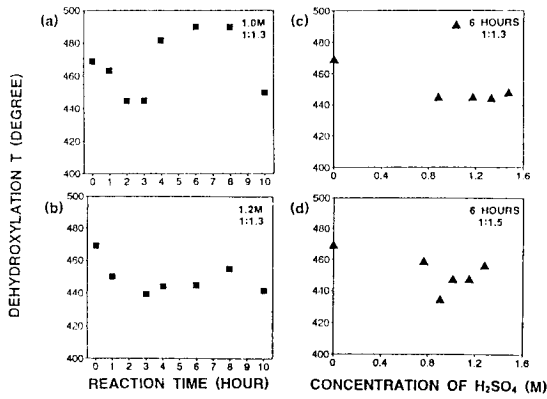


Fig. 10. Plots showing the effect of acid treatment on dehydroxylation temperatures for Tertiary bentonite samples. (a) and (b) dehydroxylation temperature versus reaction time. (c) and (d) dehydroxylation temperature versus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations. (a) reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (b) reacted with 1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (c) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, and (d) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.5.

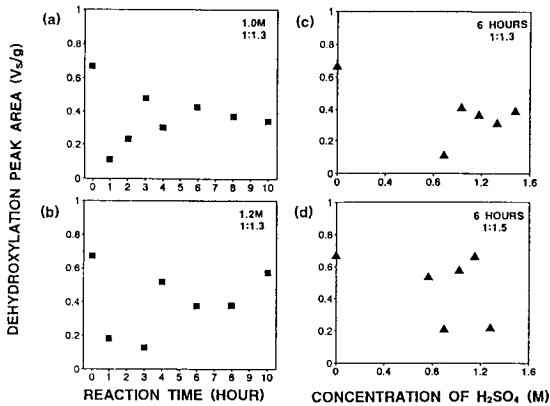


Fig. 11. Plots showing the effect of acid treatment on dehydroxylation peak areas for Tertiary bentonite samples. (a) and (b) dehydroxylation peak area versus reaction time. (c) and (d) dehydroxylation peak area versus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations. (a) reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (b) reacted with 1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (c) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, and (d) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.5.

트로 전이되는 것에 착안하여 (Banin and Shaked, 1969), 산에 의해 점토표면으로부터 유리된 2가 또는 3가의 양이온이 층간에 재흡수될 가능성을 제시하였다. Fig. 9는 산처리 시간 및 산농도의 증가에 따른 흡착수 이탈 피이크의 면적의 변화 양상이다. 몇몇 시료는 현저하게 높은 값을 가지며 이들 외의 시료에서는 대개 산처리 초기단계에 약간 증가된 양상을 보인다. 1 내지 2 시간 산처리된 시료에서 흡착수의 양이 증가된 것으로 나타나는

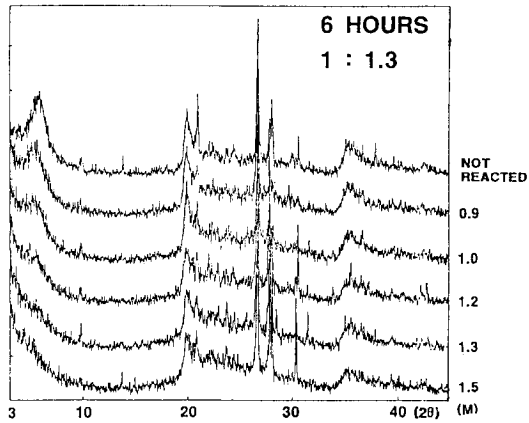


Fig. 12. X-ray diffraction patterns (CuK $\alpha$  radiation) of Tertiary bentonites reacted for 6 hours with various concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3.

것은 수산기와 구조내로 확산된 수소이온이 함께 낮은 온도에서 이탈되기 때문이다. 이외에 현저히 높은 값을 갖는 시료는 230℃에서 명확한 쇼울더를 보여주는 시료 (1.0 M 황산 용액에서 4, 6, 8시간 처리시료) 와 일치하며, 이는 원자가가 높은 이온이 층간에 존재함을 강력히 시사한다. Fig. 10은 산처리 시간과 산농도가 증가함에 따른 결정수 이탈 온도의 변화양상이다. 230℃에서 명확한 쇼울더를 보여주는 시료는 높은 값을 가지는 반면, 이외의 시료는 낮은 값을 가진다. 이 결정수 이탈온도가 주로 층간 양이온의 크기에 의존한다면 (MacKenzie and Bishui, 1958), 층간 양이온이 수소이온으로 교환되었을 때 낮은 값을 갖고 점토구조로부터 해리된 양이온이 층간으로 재흡수된 경우 높은 값을 가지는 것으로 해석된다. 그런데, 이들 높은 결정수 이탈온도는 원시료의 결정수 이탈온도보다 높으나, 가능한 3가 양이온인 Al<sup>3+</sup> 나 Fe<sup>3+</sup>는 Mg<sup>2+</sup> 나 Ca<sup>2+</sup> 보다 이온 반경이 크지 않다. 만약, 이들이 Al<sup>3+</sup> 나 Fe<sup>3+</sup> 이라면 또다른 요인이 결정수 이탈온도에 작용하여야 한다. MacKenzie and Bishui (1958) 에 의하면, 점토에 양성자가 공급될 때 양성자가 첨가된 수산기는 이와 함께 쉽게 물이 되어 낮은 온도에서 제거되고 남아있는 수산기들은 서로의 거리가 멀어지므로 물이 되어 제거되는데 더 많은 에너지가 필요하여 이들의 이탈온도를 높이며, 시료내에 생긴 격자 결함도 수산기간의 거리를 증가시켜 결정수 이탈 온도를 높이는 역할을 할 것이다. 또한, 층준전하가 증가되면 그만큼 층간 양이온의 밀도가 증가될 수 있으므로 결정수의 이탈을 어렵게 하는 요인이 될 수 있을 것으로 사료된다.

X-선 회절 분석

Fig. 12는 6시간동안 여러 농도의 황산 용액으로 반응시킨



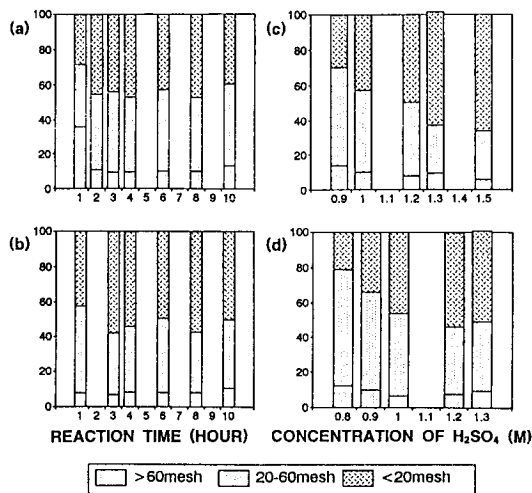


Fig. 13. Grain size distribution of acid-treated Tertiary bentonites. (a) reacted with 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (b) reacted with 1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3, (c) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3 and (d) reacted for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.5.

시료의 X-선 회절분석 결과이다. 이외의 방법으로 산처리된 시료들도 산처리 시간 및 농도가 증가됨에 따라 이와 유사한 양상으로 변한다. 15Å의 저면간격을 갖는 원시료들이 산처리되면 13Å에서 25Å로 저면간격이 다양하게 변화된다. 일반적으로 산처리 후 대체로 저면간격이 증대되는 것으로 나타났다. Morgan et al. (1984) 은 15Å의 저면간격이 산용액의 농도가 낮을 경우 약 10Å로 붕괴되고 산용액의 농도가 높아지면 12Å에서 30Å 이상까지 증가함을 관찰하였다. 기존의 연구 결과는 낮은 농도의 산용액과의 반응시켰을 경우, 10Å으로의 저면간격 붕괴여부는 점토광물 자체의 특성에 의존한다 하였는데, 본 연구에서 시료는 10Å로 저면간격이 붕괴되는 농도 이상의 산용액으로 처리되었다. hkl-회절선은 산처리에 크게 영향받지 않는 반면, (001)-회절선의 강도는 산처리되면 크게 감소하는데, 이는 c-축을 따른 규칙성이 깨어졌음을 의미한다. 이는 교환성 양이온을 치환한 하이드로늄 이온등이 증가된 층준전하를 완전히 보상하지 못하기 때문으로 사료된다. 또한, 산처리 시간과 농도가 커지면 2θ 약 19~23°사이에서 넓고 완만한 피크가 형성되어 가고 2θ 34.9°의 피크도 이보다 저각도로 피크가 이완되어가는데, 이는 비정질 물질이 형성되어감을 나타낸다.

**산처리 시료의 입도 분포의 변화 및 점토 표면 구조의 변화**

Fig. 13은 산처리 시간과 농도의 변화에 따른 시료의 입도 분포의 변화 양상이다. 1.0 M 황산 용액에서 2시간 이상 처리된

**Table 4. Surface areas of acid-treated Tertiary bentonites by EGME method (m<sup>2</sup>/g).**

| 1.0 M 1: 1.3 (h) | 1.2 M 1: 1.3 (h) | 6 HOURS 1: 1.3 (M) | 6 HOURS 1: 1.5 (M) |
|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| 0                | 406.55           | 0                  | 406.55             |
| 1                | 481.79           | 0.9                | 687.33             |
| 2                | 584.35           | 1.0                | 451.15             |
| 3                | 461.14           | 1.2                | 567.02             |
| 4                | 457.82           | 1.3                | 540.33             |
| 6                | 525.89           | 1.5                | 436.76             |
| 8                | 350.75           |                    |                    |
| 10               | 484.70           |                    |                    |

**Table 5. BET surface areas of acid-treated Tertiary bentonites.**

| Acid treated Time (h) | 1.0 M; 1: 1.3                        |                                                     | 6h; 1: 1.3                           |                                                     |
|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                       | BET surface area (m <sup>2</sup> /g) | Concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M) | BET surface area (m <sup>2</sup> /g) | Concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M) |
| 0                     | 74.86                                | 0.0                                                 | 74.86                                |                                                     |
| 1                     | 235.27                               | 0.9                                                 | 254.46                               |                                                     |
| 3                     | 282.17                               | 1.0                                                 | 244.63                               |                                                     |
| 4                     | 246.37                               | 1.2                                                 | 273.60                               |                                                     |
| 6                     | 244.63                               | 1.3                                                 | 277.04                               |                                                     |
| 10                    | 295.21                               | 1.5                                                 | 303.98                               |                                                     |

시료에서는 1시간 처리된 시료에 비해 작은 입자의 비율이 크게 감소하고 큰입자의 비율이 상대적으로 증가하는 한편, 이후 반응시간이 더 증가하여도 큰 변화를 보이지 않는다. 이는 반응초기에 양성자의 확산에 영향을 받은 작은 입자는 이내 해리되어 반응계로부터 제거되고, 이후에 남은 입자에 대하여서는 반응시간이 증가되어도 표면에 형성된 비정질 규산이 확산 장벽으로 작용하여 반응속도가 크게 감소하므로 더이상 상대적으로 작은 입자가 제거되기 힘들기 때문이다. 반면, 반응하는 용액의 산농도가 증가하면 상대적으로 큰 입자의 비율이 점차로 높아진다. 이는 이전에 논의된 바와 같이 농도가 높아지면 반응점에서의 H<sup>+</sup> 확산이 조금더 용이해져서 반응이 더 진행되므로 상대적으로 작은 입자가 계속적으로 제거되기 때문이다. Cetisli and Gedikbey (1990)에 의하면, 1차 반응의 경우, 반응속도는 반응용액의 산농도에 비례하고 초기 입자 크기의 제곱근에 반비례하는데, 본 결과도 용액의 산농도가 증가함에 따라 상대적으로 작은 입자의 해리속도가 증가하여 계속적으로 반응계에서 제거됨을 지지해 준다.

Fig. 14는 주사 전자 현미경 관찰을 통하여 관찰한 시간에 따른 점토 입자의 표면 구조의 변화 양상이다. 산처리 시간이 증가하면 표면으로부터 스�멕타이트에서 전형적인 벌집 구조가 붕괴되는 것을 관찰할 수 있다. 반응시킨 산용액의 농도가 증가하면 이러한 표면 구조의 붕괴 정도는 더욱 심해진다. 그러나, 산처리 시료의 입자내부에서는 이러한 구조의 변화가 나타나지 않으며 점토 구조를 파괴시키는 반응은 표면을 통해서 이루어진다.

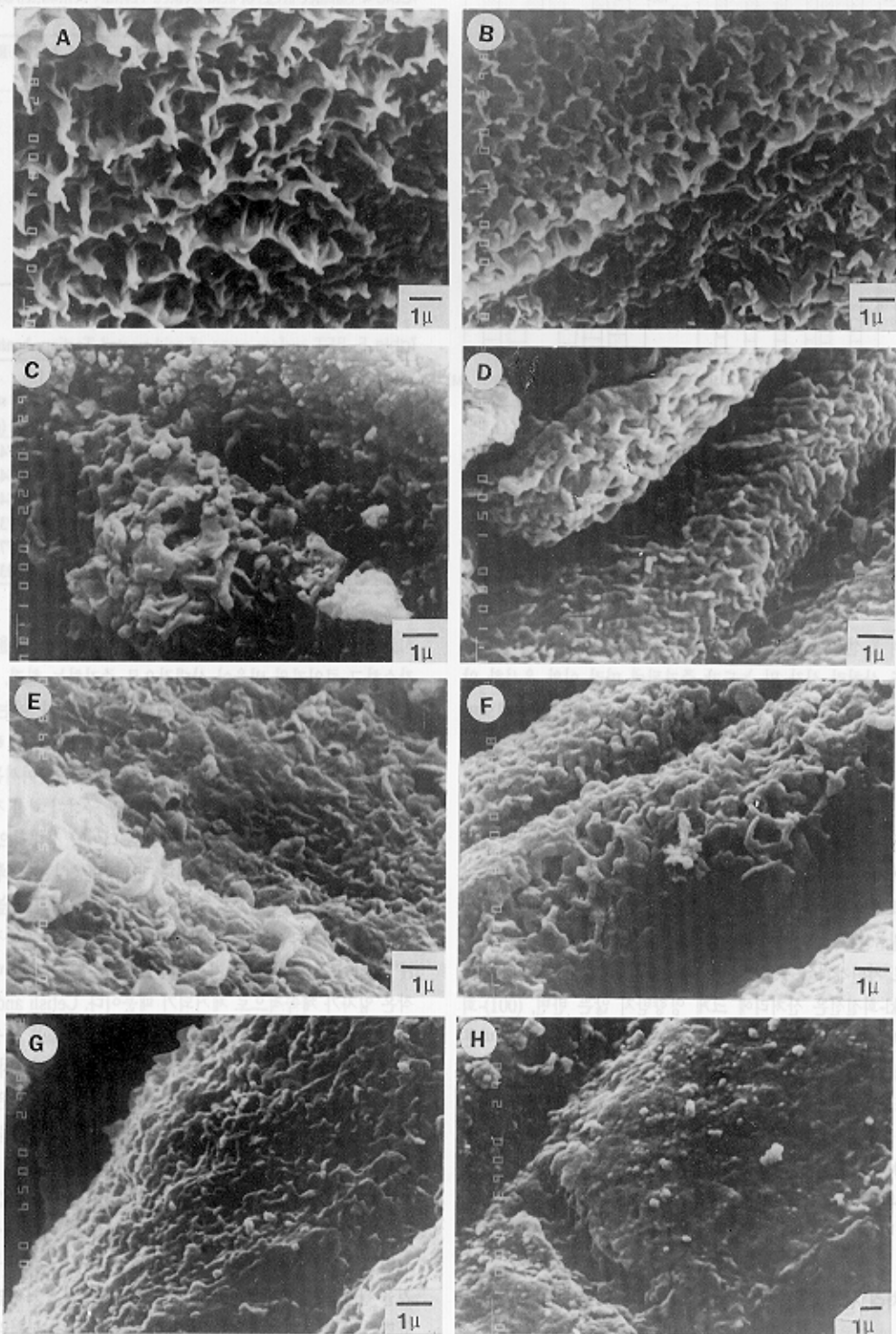


Fig. 14. Scanning electron micrographs of Tertiary bentonites after acid treated with 1.0 M  $H_2SO_4$  solution for (A) 0 hour, (B) 1 hours, (C) 2 hours, (D) 3 hours, (E) 4 hours, (F) 6 hours, (G) 8 hours and (H) 10 hours.

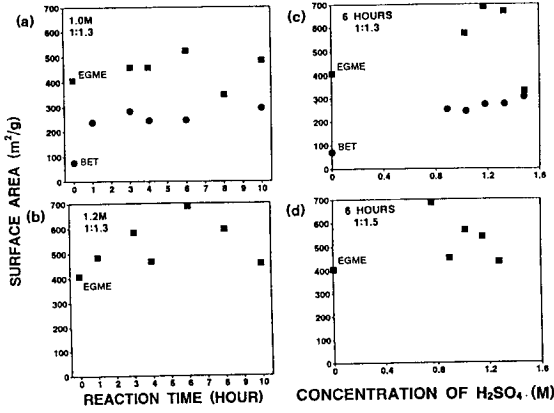


Fig. 15. Plots showing the effect of acid treatment on surface areas for Tertiary bentonites. Square; EGME surface area and circle; BET surface area. (a) and (b) surface area versus reaction time. (c) and (d) surface area versus  $H_2SO_4$  concentrations. (a) reacted with 1.0 M  $H_2SO_4$  and the ratio of  $H_2SO_4$  solution/sample is 1.3, (b) reacted with 1.2 M  $H_2SO_4$  and the ratio of  $H_2SO_4$  solution/sample is 1.3, (c) reacted for 6 hours and the ratio of  $H_2SO_4$  solution/sample is 1.3, and (d) reacted for 6 hours and the ratio of  $H_2SO_4$  solution/sample is 1.5.

표면적의 변화

Table 4와 Table 5는 각각 EGME법에 의해 측정된 표면적과 질소 가스 흡착에 의한 BET 표면적이며 Fig. 15에 이 두 방법에 의한 표면적의 변화양상을 도시하였다. 두가지 방법에 의해 측정된 표면적은 모두 증가되는 양상을 보이는데, 이는 표면으로부터 각각의 스택타이트 층에서 팔면체판이 붕괴되면서 두개의 사면체판의 두 면이 표면으로 노출되기 때문이다. EGME 표면적은 증가하다가 약 688  $m^2/g$ 을 최고점으로하여 다시 감소한다. 이러한 증가-감소 양상은 BET 표면적에 대하여 200~400  $m^2/g$  (Morgan et al, 1985) 를 최대로 다시 감소하는 것으로 보고된 바 있으며 (Novak and Gregor, 1969), Yates (개인통신) 는 이를 표면의 비정질 물질의 일부가 제거되기 때문으로 설명하였다. 그러나, 본 연구에서 BET 표면적은 이러한 감소양상을 나타내지 않으며, 본 연구결과는 일정 크기의 입자를 취하여 얻은 결과로, 산처리된 모든 입자를 사용한 Novak and Gregor (1969)의 결과와 직접적으로 비교될 수 없다. 이전 연구결과에서 BET 표면적이 감소하는 것은 아마도 작은 입자들이 산에 쉽게 영향받아서 제거되어 큰입자의 비율이 상대적으로 증가하기 때문으로 사료된다. BET 표면적은 외부 표면적인 반면, EGME 표면적은 스택타이트의 층간 면적까지 포함한 것으로 층간이 충분히 넓어져 세공으로 작용할 경우 EGME 표면적의 증가없이도 BET 표면적의 증가는 가능하다. 그러나, 이로서 EGME 표면적의 감소를 설명하기에는 부족하다. EGME 표면적은 층간양이온의 원자수에 따라서도 변하며 (Kellomäki et al, 1987), EGME 표

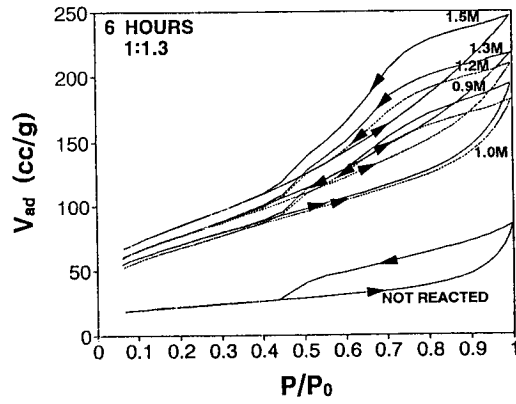


Fig. 16. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for Tertiary bentonite and samples reacted with various concentrations of  $H_2SO_4$  for 6 hours; the ratio of  $H_2SO_4$  solution/sample is 1.3.

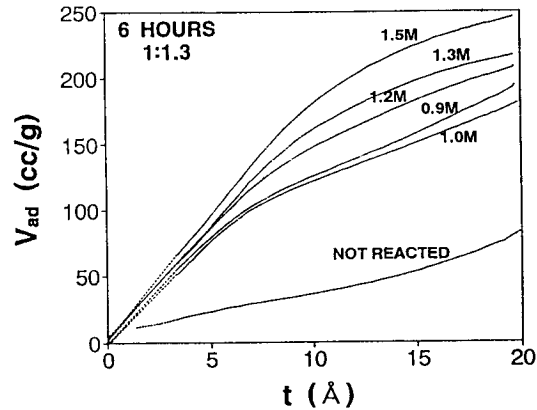


Fig. 17. t-plots for Tertiary bentonite sample reacted with various concentrations of  $H_2SO_4$  for 6 hours and the ratio of  $H_2SO_4$  solution/sample is 1.3.

면적과 BET 표면적의 차이를 층간 내부적인 것으로 제한시킬 수 있다면, 이들 차이의 변화는 층간에서의 어떤 변화를 나타낼 것이나, 본 연구에서 얻은 결과만으로 이런 층간 변화를 설명하기는 어렵다.

Fig. 16 및 Fig. 17은 각각 원시료 및 시료와 황산용액의 비를 1:1.3으로 6시간 동안 여러 농도의 산용액으로 반응시킨 시료에 대한 질소가스를 이용한 흡-탈착 등온선과 t-플롯이다. 원시료의 히스테레시스는 de Boer의 B형 (de Boer, 1958) 과 일치하며, 슬릿형의 세공을 가진다. 산처리가 진행되면 점차 de Boer의 C형과 D형이 혼합된 형태의 히스테레시스로 변하며, 끝이 열린 (C형), 혹은 한쪽이나 양쪽끝이 좁은 (D형) 췌기형의 세공을 갖게된다. 또한, t-플롯에서, 원시료는 미세세공성을 나타내지 않으며, 산처리된 시료는 미세세공과 중간세공을 모두 갖게됨을 알

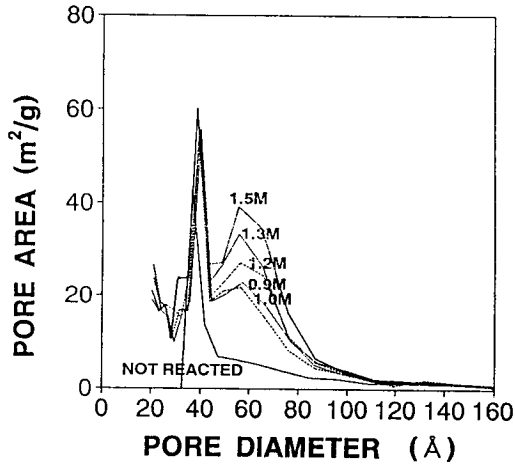


Fig. 18. Pore size distribution for Tertiary bentonite samples reacted with various concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 6 hours and the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3.

수 있다. 이들 세공은 팔면체판이 해리되고 남은 사면체판에 의해 형성된 것으로, 이 비정질 물질은 썩기 형태로 남아있다. 1.0 M 용액에서 여러 시간 동안 반응시킨 시료의 흡-탈착 등온선 및 t-플롯은 약 3시간 이상 반응시키면 더이상의 계속적인 변화가 나타나지 않는다. Fig. 18은 원시료 및 시료와 황산 용액의 비율 1:1.3으로 산용액의 농도를 달리하여 6시간 동안 반응시킨 시료의 세공의 크기분포이다. 산처리에 의하여 형성되는 세공의 크기는 20Å 이하에서부터 약 80Å까지이다. 이러한 크기의 세공면적은 산용액의 농도증가에 따라 넓어지며, 세공직경은 산에 의한 침해정도에 크게 영향받지 않는다. 이는 산용액의 농도가 증가되면 팔면체판의 붕괴는 더욱 깊이 일어나지만 이에 비해 남아있는 사면체판은 점토 구조내에서의 형태를 어느 정도 유지하여 세공의 직경은 크게 증가시키지 않음을 지시한다. 1.0 M의 농도에서 산처리될 때에도 산처리 시간이 증대되면 이러한 크기의 세공이 형성되나 약 3시간 이상 산처리되면 더이상 세공면적이 크게 증가되지 않는다. 썩기형 세공의 깊이는 화학 분석에서 예상되었듯이 반응시간보다는 반응하는 산용액의 농도에 의해 더 크게 영향받는다.

고체산 강도 및 산량의 변화

시료와 산용액의 비율을 1:1.3으로 하여, 1.0 M의 황산 용액으로 여러 시간동안 산처리한 시료 및 여러 농도의 산용액으로 6시간동안 산처리한 시료의 산강도 및 어떤 적정법에 의한 산량을 Table 6에 나타내고 Fig. 19에 도시하였다. pK<sub>a</sub><-5.6의 강한 산성이 산처리 시료에서 존재하지만 원시료에서는 나타나지 않는다. 기존의 연구에 의하면, 벤토나이트에서 Brönsted 산은 주로

Table 6. The solid acidity of acid-treated Tertiary bentonites (meq/100 g).

| 1.0 M; 1:1.3 (HOUR) | -5.6<pK <sub>a</sub> <1.5 |                          |      | 3.3<pK <sub>a</sub> <4.8 |     | 6 h, 1:1.3            |  |
|---------------------|---------------------------|--------------------------|------|--------------------------|-----|-----------------------|--|
|                     | pK <sub>a</sub> <-5.6     | 1.5<pK <sub>a</sub> <3.3 | (M)  | pK <sub>a</sub> <-5.6    | (M) | pK <sub>a</sub> <-5.6 |  |
| 0                   | 0.0                       | 33.3                     | 28.3 | 0.0                      | 0.0 |                       |  |
| 1                   | 11.7                      | 40.0                     | 11.7 | 46.7                     | 0.9 | 33.3                  |  |
| 2                   | 23.3                      | 26.7                     | 16.7 | 43.3                     | 1.0 | 23.3                  |  |
| 3                   | 26.7                      | 20.0                     | 18.3 | 25.0                     | 1.2 | 20.0                  |  |
| 4                   | 28.3                      | 20.0                     | 15.0 |                          | 1.3 | 21.7                  |  |
| 6                   | 23.3                      | 28.3                     | 13.3 | 45.0                     | 1.5 | 20.0                  |  |
| 8                   | 21.7                      | 28.3                     | 15.0 | 61.7                     |     |                       |  |
| 10                  | 16.7                      | 26.7                     | 11.7 | 66.7                     |     |                       |  |

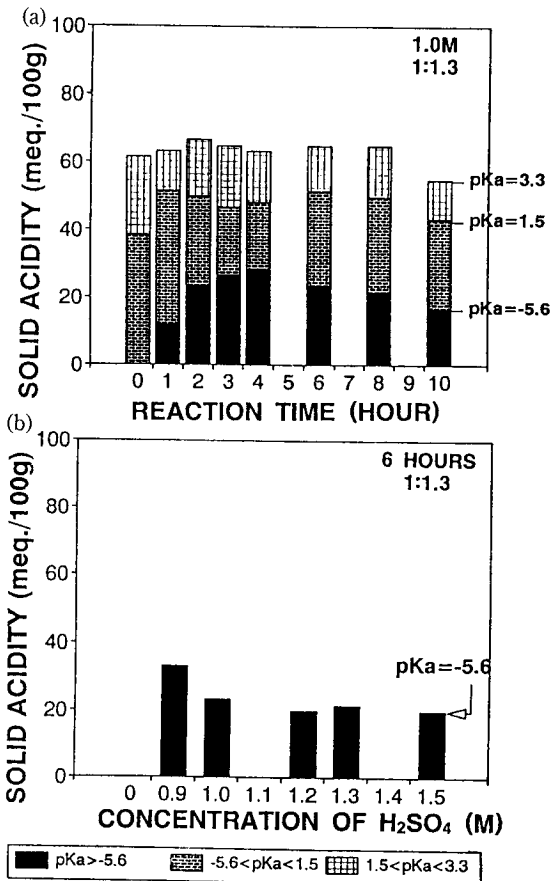


Fig. 19. Solid acidity for Tertiary bentonite samples reacted with (a) 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for various time, (b) various concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 6 hours; the ratio of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution/sample is 1.3 (measured by amine titration).

교환성 양이온이 물분자를 분극시켜 산으로서의 특성을 나타내는데 (Mortland, 1968; Fripiat and CruzCumplido, 1974; Laszlo, 1987; Thomas, 1982; Atkins et al., 1983), Brönsted 산도는 중간 양이온의 원자가와 비례하며 이온반경이 작고 이온이 3가일때

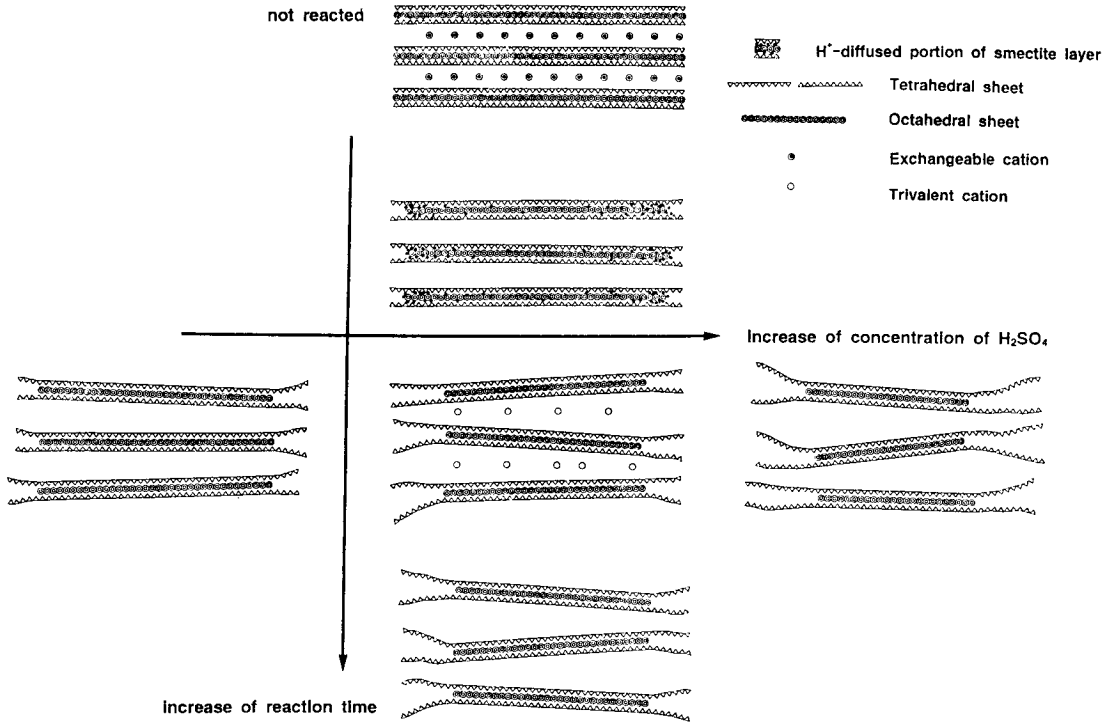


Fig. 20. A schematic diagram showing the cation-dissolved smectite with increasing reaction time and concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

최대가 된다 (Thomas, 1982; Laszlo, 1987; Breen et al, 1987). Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> 및 H<sup>+</sup>가 강한 산성을 나타내는 층간 양이온으로 보고되어 있다 (Mortland, 1968; Laszlo, 1987; Breen et al, 1987). Horváth et al (1982)에 의하면, 구조끝의 수산기, Si-OH, 층간 Mg와 결합한 물분자의 수산기 및 팔면체 양이온 주위에 배워된 수산기중 어떤 것도 강산을 나타내지 않으며, 본 산처리 시료의 강한 산성은 교환성 양이온을 치환한 하이드로늄 이온과 층간으로 재흡수된 3가의 양이온에서 연유하는 것으로 사료된다. 그러나, 원시료가 강산성을 가져도 측정에 사용된 염기 분자가 구조적으로 도달할 수 없는 위치에 존재하여 측정되지 않았을 가능성을 배제할 수 없으며 (Horváth et al, 1982), 산처리에 의해 확장된 층간을 통해 측정이 가능해졌을 수도 있다. 물 또한 강산에 대하여서는 약염기로 작용하므로 물과의 강한 결합은 강한 산성을 의미하는데, 산처리가 진행됨에 따른 탈수화온도의 변화양상은 강산량의 변화양상과 거의 일치함이 관찰되었다.

**토의 및 결론**

약 1M의 산용액에서 1시간동안 반응시킨 시료에서는 양이온 교환능 즉, 층준 전하가 다른 조건에서 반응시킨 시료에 비해

상당히 낮은 값을 갖는데, 이는 수소이온이 스멕타이트의 층내부로 확산되었음을 의미한다. 또, 이러한 조건에서 처리된 시료에서는, 구조 내부로 확산된 양성자가 구조내 결합에 영향을 주어 적외선 흡광 분석 결과 흡수띠들이 넓게 혹은 강도가 감소하여 나타나며, 수소이온이 결정수에 쉽게 공급되어 흡착수 이탈 온도와 유사한 낮은 온도에서 결정수의 이탈이 일어난다. 이 조건의 시료를 제외하면 대체로 층준 전하가 원시료보다 증가된 양상을 나타내는데, 이는 점토 구조의 층내부로부터 높은 전하의 양이온이 해리됨을 의미한다. 이런 격자 결합의 형성은 구조내부로 확산된 H<sup>+</sup>가 구조내부의 격자 성분에 작용함으로써 가능하며, 점토 표면 가장자리에서 뿐 아니라 점토구조 전체를 통하여 팔면체 양이온이 선택적으로 해리됨을 지시한다. 이처럼 층준 전하는 증가하는 반면, 교환성 Mg, Ca, K, Na의 함량의 합은 감소하는데, 이는 이들을 다른 이온이 교환하였음을 나타낸다. 교환 양이온은 용액속의 수소이온으로 생각되며 시차열 분석 결과 산처리된 시료에서는 작아진 층간 양이온에 의해 대개 원시료보다 낮은 온도에서 결정수가 이탈된다. 그러나, 몇몇 시료에서는 결정수 이탈 온도가 이례적으로 높은 값을 가지며, 이들 시료는 다른 시료와는 달리 흡착수 이탈 피이크에 약 230°C에서 약한 쇼울더를 갖고 흡착수의 양도 다른 시료에 비해 높게 나

타난다. 이는 층간에 원자가가 높은 양이온이 존재함을 지시한다. 교환성 Ca의 함량은 산처리되면 계속 감소된 양상을 나타내나 교환성 Mg의 함량은 원시료보다 증가하기도 하는데, Ca는 대개 층간에만 존재하지만 Mg는 층내부의 팔면체 양이온으로도 존재함을 고려하면, 층간의 원자가가 높은 양이온은 아마도 팔면체판에서 유래된 것으로 보인다. 이들 양이온은 산처리 강도가 커지면 다시 수소이온으로 교환되며, 이들 층간의 하이드로늄 이온과 3가의 양이온이  $pK_a < 5.6$ 의 강산점을 형성시키는 것으로 사료된다. X-선 회절 분석 결과, 산처리되면 층간은 확대되며 c-축을 따른 규칙성이 깨어지는데, 이는 층간 양이온을 교환한 양이온들이 증가된 층준전하를 완전히 보상하지 못하기 때문으로 사료된다. 표면에서의 팔면체 양이온의 해리는 사면체판을 비정질 물질로 남기는데, 이 비정질 물질의 형성은 X-선 회절 분석 결과에서도 확인되며, 이들이 형성하는 세공은 점토 구조내에서 가졌던 모양을 크게 벗어나지 않은 쉘 형태의 세공이며, 이들 세공에 의해 표면적이 증가한다. 점토 표면에 비정질 규산이 형성되면 이는 용액속의 수소이온이 반응점으로 확산되는 것을 방해하여 반응속도를 급격히 감소시키며 산용액의 농도가 증가되면 반응이 조금 더 진행된다. 이러한 사실은 화학 분석, 입도분석 및 세공의 크기 분포에서 나타난다. Fig. 20에 본 연구 결과가 지시하는 산처리 시간 및 반응 산용액의 농도의 변화에 따른 벤토나이트의 구조 변화를 모식적으로 나타내었다.

## 사 사

본 연구는 한국과학재단 지정 전략광물자원연구센터의 연구비로 수행되었다. 양이온교환능 측정시 기기사용을 허락해주고 이 원고를 읽고 건설적인 비판을 해주신 서울대학교 자원공학과 전효택 교수에게 감사를 드린다.

## 참고문헌

- Aronowitz, S., Coyne, L., Lawless, J. and Rishpon, J. (1982) Quantum-chemical modeling of smectite clays. *Inorg. Chem.*, v. 21, p. 3589-3593.
- Atkins, M.P., Smith, D.J.H. and Westlake, D.J. (1983) Montmorillonite catalysts for ethylene hydration. *Clay Minerals*, v. 18, p. 423-429.
- Banin, A. and Shaked, D. (1969) Particle size and surface properties of acidic montmorillonite. *International Clay Conference*.
- Breen, C. (1991) Thermogravimetric study of the desorption of cyclohexylamine and pyridine from an acid-treated Wyoming bentonite. *Clay Minerals*, v. 26, p. 473-486.
- Breen, C., Deane, A.T. and Flynn, J.J. (1987) The acidity of trivalent cation-exchanged montmorillonite; Temperature-programmed desorption and infrared studies of pyridine and n-butylamine. *Clay minerals*, v. 22, p. 169-178.
- Carter, D.L., Heilman, M.D. and Conzalez, C.L. (1965) Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Science*, v. 100, p. 356-360.
- Casey, W.H. and Bunker, B. (1990) Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. in: *Mineral-water interface geochemistry*(Hochella, Jr., M.F. and White, A.F., editors), Mineralogical society of America.
- Cetisli, H. and Gedikbey, T. (1990) Dissolution kinetics of sepiolite from Eskseher(Turkey) in hydrochloric and nitric acids. *Clay Minerals*, v. 25, p. 207-215.
- Corma, A. and Perez-Pariente, J. (1987) Catalytic activity of modified silicates: I. Dehydration of ethanol catalysed by acidic sepiolite. *Clay Minerals*, v. 22, p. 423-433.
- Corma, A., Mifsud, A. and Sanz, E. (1990) Kinetics of the acid leaching of palygorskite: Influence of the octahedral sheet composition. *Clay Minerals*, v. 25, p. 197-205.
- De Boer, J.H. (1958) in: *The structure and properties of porous materials* (Everett, D.H. and Stone, F.S., the editor), Butterworth, London.
- Fahn, R. and Fenderl, K. (1983) Reaction products of organic dye molecules with acid-treated montmorillonite. *Clay Minerals*, v. 18, p.447-458.
- Gonzalez, C.P. and Benito, L., Mendioroz, S. and Pajares, J.A. (1989) Mechanism of activation of magnesian palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, v. 37, p. 258-262.
- Granquist, W.T. and Gardner Sumner, G. (1959) Acid dissolution of a Texas bentonite, clays and clay minerals. *Proc. 6th Nat. Conf.*, p. 292-307.
- Grim, R. C. and Kulbicki, G. (1961) Montmorillonite: High temperature reactions and classification. *Am. Min.*, v. 46, p. 1329-1369.
- Hirokawa, A. (1980) Characteristics and applications of the acid treated 'acid clay'. *Nendo Kagaku*, v. 20, p. 99-106.
- Horvath, L., San'ko, E.S., Paukshtis, E.A. and Yurchenko, E.N. (1982) Properties of the OH groups in the Mg-montmorillonite structure. *Chem. zvesti*, v. 36, p. 515-522.
- Kellomäki, A., Nieminen, P. and Ritamäki, L.(1987) Sorption of ethylene glycol monoethyl ether (EGME) on homoionic montmorillonites. *Clay Minerals*, v. 22, p. 297-303.
- Laszlo, P. (1987) Chemical reactions on clays. *Science*, v. 235, p. 1473-1477.
- Luca, V. and MacLachlan, D. J. (1992) Site occupancy in nontronite studied by acid dissolution and mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*. v. 40, p. 1-7.
- MacKenzie, R.C. and Bishui, B.M. (1958) The montmorillonite differential thermal curve, II. Effect of exchangeable cation on the dehydration of normal montmorillonite. *Clay Mineral*, v. 3, p. 276-286.
- Moon, H.S. (1984) Mineralogy and geochemistry of fuller's earths (Ca-montmorillonite) from Southern Korea. Ph. D thesis, University of London, King's college.
- Morgan, D.A., Shaw, D.B., Sidebottom, M.J., Soon, T.C. and Taylor, R.S. (1984) The function of bleaching earths in the processing of palm, palm kernel and coconut oils. *JAOCS*. v. 62, p. 292-299.
- Mortland, M.M. (1968) Protonation of compounds on clay mineral surfaces. 9th Int. Congr. Soil Sci., v. 1, p. 691-699.
- Neumann, A.C.D. (1987) Chemistry of clays and clay minerals. *Mineralogical Society*
- Novak, I. and Gregor, M. (1969) Surface area and decolorizing ability of some acid-treated montmorillonites. *Proc. Int. Clay Conf.*, Tokyo p. 851-857.

- Osthaus, B.B. (1956) Kinetic studies on montmorillonites and nontronite by the acid dissolution techniques. *Clays & Clay Minerals*, Proc. 4th Nat. Conf. Pergamon Press Oxford p. 301-321.
- Pleysier J.L. and Juo, A.S.R. (1980) A single-extraction method using silver-thiourea for measuring exchangeable cations and effective CEC in soils with variable charges. *Soil Science*, v. 129, p. 205-211.
- Suquet, H., Chevalier, S., Marcilly, C. and Barthomeuf, D. (1991) Preparation of porous materials by chemical activation of the Llano vermiculite. *Clay Minerals*, v. 26, p. 49-60.
- Thomas, C.L., Hickey, J. and Stecker, G.(1950) Chemistry of clay cracking catalysts. *Ind. Eng. Chem.*, v. 42, p. 866-871.
- Thomas, J.M. (1982) Sheet silicate intercalates : New agents for unusual chemical conversions. In : *Intercalation Chemistry* (M.S. Whittingham and A.J. Jacobson, editors). Academic Press, New York. p. 56-57.
- Walling, C. (1950) The acid strength of surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 72, p. 1164-1168.

---

1994년 9월 4일 원고접수