

애설

## 유기점토의 개요와 활용

고상모·제은주

지질연구부 광상연구팀 한국지질자원연구원

점토광물은 널리 알려진 바와 마찬가지로 다른 규산염광물이 가지고 있지 않은 독특한 물리-화학적 성질을 가지고 있기 때문에 산업적 활용도가 높은 원료광물이다. 특히 점토광물은 다양한 안정성과 성질을 가지는 복합체를 형성하기 위하여 많은 유기화합물과 반응하며 토양이나 퇴적물에 함유된 점토광물은 분해된 식물이나 동물로부터 유래된 유기화합물을 강하게 흡착하고 있다(Mortland, 1970). 이러한 점토광물과 유기물의 친화성이 유기점토(organoclay)를 제조하는데 이용되고 있다.

점토광물은 친수성(hydrophilic)의 성질을 띠기 때문에 쉽게 물에 분산이 일어나나 유기물을 치환시킨 유기점토는 소수성(hydrophobic)의 성질을 가지고 있어 물에 분산이 쉽게 일어나지 않고 응집이 일어나게 되며 유기물과 높은 화학적 친화력을 가진다. 이러한 성질이 유기점토가 유기오염물을 제거하는 환경정화 물질로 이용될 수 있는 가장 기본적인 개념이다. 유기점토는 팽윤될 수 있고 탄화수소계에서 교질화 할 수 있는 능력 때문에, 유기점토가 1950년대 이래로 페인트, 윤활제, 그리스, 퍼티(창유리접합제), 접착제, 농축제와 흙 방지제 등으로 사용되어왔다(Alther, 1998). 그 이후로는 응집제, 흡착제, 화장품, 의약품 및 페인트 등에도 사용되고 있다(Mortland, 1970). 최근 약10여 년 동안

유기양이온을 결합시킨 유기점토와 유기오염물 간의 흡착연구 결과(Jaynes and Boyd, 1991; Brixie and Boyd, 1994; Smith and Jaffe, 1994; Wagner et al., 1994; Jaynes and Vance, 1996)가 알려지면서, 폐수의 유기오염물 흡착물질(정화물질)로 활용되어 오고 있으며 현재도 활발한 연구가 선진국에서는 진행중이다.

석유정제 산업체에서는 원유를 정제하고 남은 폐수를 처리해야 하며 이 폐수에는 65개의 무기 및 유기 독성 화합물이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다(Mallatt, 1974). 유기오염물은 산화작용, 생물학적 분해작용, 휘발작용, 흡착 및 여과작용에 의해 제거 될 수 있다. 우리 나라에서의 유기물 농도가 높은 폐수에서의 용존성 유기오염물 처리는 미생물(박테리아)을 이용하여, 유기물을 분해·섭취하여 생체세포로 전환시키는 활성오니 처리법을 사용하고 있으나 고비용과 장시간(약 5일)이 소요되는 단점이 있다. 유기점토를 이용하여 유기오염물을 흡착시켜 제거한다면 저비용으로 높은 효율을 올릴 수 있으며 활성오니법의 단점을 보완 할 수 있을 것이다.

유기점토는 오일, 그리스 및 저용해도를 가지는 염소화 탄화수소계 화합물(acenaphthalene, naphthalene, fluorene, pyridine, anthracene, vinyl chloride, polychlorinated biphenyls, dioxane, pentachlorophenol,

표 1. 산업공정으로부터 유래되는 오염물과 유기점토의 적용분야(G. R. Alther, 1998).

Application	Pollutants removed	Application	Pollutants removed
Manufacturing process water	Oil and grease	Gas sweetening	Large-molecular-weight hydrocarbons
Degreasing operations	Oil and grease	Wood treating	Pentachlorophenol(PCP) and creosote
Electroplating	Heavy metals	Pigment production	Organic pigments
Paint stripping	Solvents and heavy metals	Parts cleaning	Non-ionic surfactants
Metal casting	Dye penetrates	Dry cleaning	Perchloroethylene(PCE)
Groundwater	Polychlorinated biphenyls; oil and grease; benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene; and heavy metals	Drinking water	Trihalomethane, heavy metals and various hydrocarbons

hexachlorobenzene)을 제거시키는 데 유용하며(Alther, 1998), 과거의 적용은 제한된 장소인 오염된 지하 대수층 또는 쓰레기 매립장 침출수의 정화에 사용되었으나 오늘날 산업체의 많은 공정분야에 적용 가능하다(표 1.). 선진국에서의 유기점토의 환경정화물질 개발연구가 지금까지는 화학자, 화공학자, 환경공학자 및 토양화학자들에 의해 주로 수행 되어오고 있으나 최근 점토광물화학자들이 참여하고 있는 추세이다. 우리나라에서도 점토광물학을 연구하는 학자들도 유기점토연구에 많은 관심과 과학적 자료를 축적하여 산업적 또는 환경에 응용할 수 있는 기반이 구축되어야 될 것이다.

### 점토-유기복합체의 결합메커니즘

점토광물이 가지는 구조적인 특성상 점토광물에 유기물이 흡착될 수 있는 활동적인 장소는 다음과 같이 알려져 있다(Johnston, 1996).

#### 1. 중성의 실록신 표면

1:1형 점토광물의 사면체-팔면체 반복구조 및 2:1형 점토광물에서 사면체-팔면체-사면체의 반복구조에서 사면체 하부인 Si-O로 연결된 저면을 말한다. 이면은 소수성 성질이 우세한 것으로 알려져 있어 유기물이 선택적으로 흡착되기에 좋은 장소이다.

#### 2. 동형치환 장소

2:1형 점토광물은 잘 알려진 대로 사면체와 팔면체를 구성하는 양이온(Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 등)들은 동형치환에 의한 충전하 결손이 일어나 영구 음전하(permanent negative charge)를 띠고 있다. 따라서 이를 보상하기 위해 층간에 양이온이 전기적으로 결합하여 중성을 띠게 되며 유기 양이온 등은 양이온 교환반응에 쉽게 참여할 수 있다. 즉 층간에 전기적으로 결합된 양이온을 유기양이온이 치환되는 장소를 의미한다.

### 3. 교환성 금속양이온 장소

층간에 금속이온(Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)이 치환된 경우 유기물은 이 금속이온을 교대하기보다는 배위하게 된다. 이 금속이온들은 부근의 비포화된 유기용질로부터 전자를 받음으로서 루이스 산이 되며 유기용질은 루이스 염기로서 루이스 산-염기 반응이 일어나게 되어 염을 형성하는 반응이 초래된다.

### 4. 교환양이온을 에워싸는 물분자

층간의 교환 양이온을 에워싸고 있는 물분자는 양성자를 주변의 유기용질에 기부하여 화학적 반응을 촉진하게 된다. 즉 층간 양이온이 브뢴스테드 산으로서 기능 하게 되며 유기 용질은 브뢴스테드 염기가 되어 브뢴스테드 산-염기반응이 일어나 염을 형성하는 반응이 일어난다.

### 5. 파괴된 점토표면

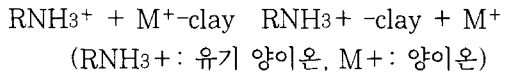
점토광물의 가장자리에서 구조가 파괴되면 전하의 불균형이 발생하여 부전하를 띠게 되고 비배위양이온(Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)이 흡착됨으로서 중성화된다. 이러한 흡착된 양이온과 유기물 특히 유기양이온과의 교환반응이 초래될 수 있다. 카오린군 광물들은 층 전하가 거의 없기 때문에 깨진 면, 흠, 테라스 등의 구조적인 결함부위에서 부전하를 띠게 된다.

유기점토를 제조할 때 점토광물 표면에 흡착되는 유기물은 유기 양이온, 유기 음이온 및 유기 비이온(non-ionic organics)으로 구분되며 Mortland (1970)에 의해 보고된 이들 이온들의 흡착메커니즘은 다음과 같다.

### 유기 양이온

점토광물은 부전하를 띠기 때문에 고유한 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity: CEC)을 가지며 이 CEC 양과 화학적으로 동일

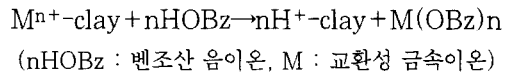
한 양의 양이온이 점토광물 표면에 치환됨으로서 중화된다. 유기 양이온은 이러한 화학적 중화를 초래시키기 위해 치환된 양이온과 이온교환 반응에 의해 용이하게 재치환이 초래되고 이들은 점토광물 표면과 전기적 결합을 함으로서 흡착이 일어나게 된다. 이 반응은 다음 식에 의해 간단히 표현된다.



이러한 흡착은 이전 설명에서 기술한 유기물이 흡착될 수 있는 활동적인 장소인 중성의 실로신 표면, 동형치환 장소 및 점토광물의 구조가 파괴된 가장자리에서 일어날 수 있다.

### 유기 음이온

점토광물 표면은 음전하를 띠기 때문에 유기 양이온을 밀어내려는 성질이 강하다. 그러나 유기 음이온 역시 점토광물 표면에서 흡착이 초래되고 있다. 이러한 결합은 증기상으로의 흡착때 일어나는 반응으로서 예로서 벤조산(benzoic acid: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)이 건조된 점토필름에 흡착되는 반응은 다음과 같다.



### 유기 비이온

극성이며 비이온 유기분자의 경우는 규산염표면의 산소 및 수산기와 유기 분자의 기능단 사이의 수소결합에 의해 흡착이 초래된다고 알려졌다. 이러한 개념은 점토광물에 H<sub>2</sub>O 흡착이 규산염 표면의 산소와 물분자 사이의 수소결합과 동일하게 생각되어 해석된 것이었다. 그러나 적외선 흡수 기술이 도래하고부터 점토광물표면의 흡착된 극성 분자들이 교환된 포화 금속 양이온의 종류가 흡착과정에 결정적으로 작용함이 알려

졌다. 이것은 양자화(protonation)를 통하여 점토표면에 흡착된 후 양이온으로 바뀌게 되는 과정이다:  $RNH_2 + H^+ - clay \rightarrow RNH_3^+ - clay$ .

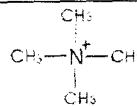
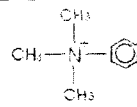
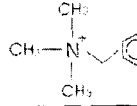
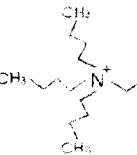
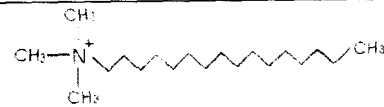
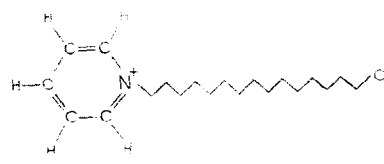
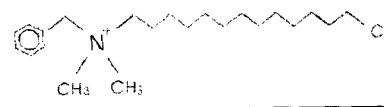
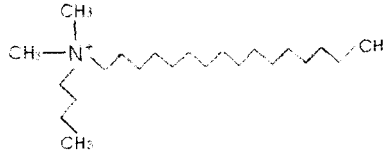
따라서 극성 비이온 유기분자들은 이온-쌍극자 또는 배위결합의 형태로 금속양이온과 결합하게 된다.

### 유기 양이온을 치환시킨 유기점토

#### 개요 및 제조법

유기양이온은 스멕타이트와 같은 음전하를 띠는 점토광물의 층간에 결합된 양이온을 이온교환반응에 의해 쉽게 층간에 치환된다. 따라서 유

표 2. 유기점토제조에 가장 일반적으로 사용되는 제4가 암모늄 양이온.

Name	Abbreviation	Structure	Mr(chloride salt)
Tetramethyl-ammonium	TMA+		109.60
Trimethylphenyl-ammonium	TMPA+		171.67
Benzyltrimethyl-ammonium	BTMA+		185.70
Benzyltributyl-ammonium	BTBA+		311.94
Hexadecyltrimethyl-ammonium	HDTMA+		320.01
Cetylpyridinium (Hexadecylpridinium)	CP+		358.01
Benzyltrimethyltetradecyl-ammonium	BDTDA+		368.05
Dioctadecyldimethyl (Dimethyldioctadecyl)-ammonium	DODMA+		586.51

기점토제조에 가장 흔히 이용되고 있으며 특히 제4가 암모늄 양이온이 유기점토제조에 흔히 이용되고 있다. 지금까지 가장 일반적으로 사용되고 있는 유기 양이온은 표 2와 같다.

유기점토의 제조는 가장 기본적으로 사용할 점토광물과 치환(교환)시킬 유기물을 선정하여야 될 것이다. 유기물의 선정은 연구목적이나 사용하고자 제품의 목적에 부합되는 화학물이 선정되어야 하며 그 화학물에 대한 필요한 모든 성질이 파악되어야 될 것이다. 유기물의 선정에서 가장 중요한 성질은 물 용해성으로 볼 수 있는데 왜냐하면 필요한 농도의 유기용액을 만들기 위해서는 증류수를 사용하여 희석시켜야 되기 때문이다. 다음으로 중요한 문제는 유기용액의 농도를 측정하기 위해서 어떤 장비를 사용할 것인가를 결정하는 문제이다. 예로서 대부분의 유기양이온의 경우는 자외선영역 내에 고유한 흡수파장을 가지고 있기 때문에 'UV/Visible Spectrophotometer'를 이용하여 간단히 농도 측정이 가능하다. 이 경우에 사용하고자 하는 유기양이온의 흡수파장이 파악되어야 될 것이다. 광물과 유기양이온이 결정되면 광물의 양이온교환능이 측정되어야 하고 치환되는 유기양이온의 양은 CEC 양에 기준 되어 투입되어야 한다. 무게 비로 점토 양에 유기양이온 1%, 2%, 3%로 계산하여 투입하는 것은 아무 의미가 없다.

예로서 몬모릴로나이트(측정된 CEC: 105 meq/100g)와 BDTDA를 이용하여 BDTDA-몬모릴로나이트를 제조하고자 한다면 다음과 같은 과정으로 몬모릴로나이트와 반응시킬 BDTDA 용액을 제조하여야 한다.

1. 우선, 사용할 몬모릴로나이트 양과 만들고자 하는 용액의 부피를 결정한다. 즉, 몬모릴로나이트 0.2g과 25ml의 BDTDA-용액(여러 농도)을 만들고자 한다면, 우선 CEC 100%와 동일한 양의 BDTDA 양이 결정되어야 한다.

2. 몬모릴로나이트의 CEC 100%와 동일한 양의 유기양이온은  $(0.2g \times 1.03meq/g) / 25ml = 0.00824 \text{ mol/L}$ 이며 무게로 계산한다면  $0.025(25ml \text{ H}_2\text{O}) \times 0.00824M \times 368.05$  (BDTDA chloride 분자량) = 0.07582g이며 이양을 25ml 증류수와 혼합하면 몬모릴로나이트 CEC 100%와 동일한 양의 BDTDA 농도를 가지는 BDTDA 용액이 만들어진다. 그러나 0.07582g은 미량으로서 정확한 양을 투입하기 쉽지가 않다. 따라서 다음 방법에 의해 농축액을 만들어 희석시킨다면 보다 용이하게 만들 수 있다.

3. CEC 20%, 40%, 60%, 80%, 100%, 200%와 동일한 양의 BDTDA 농도를 제조하기 위해서는 우선 CEC 100%와 동일한 농도인 0.00824 M/L의 5배(0.0412M) 농축된 용액을 제조한다. 이때 증류수 200ml를 사용한다면  $3.0327g(0.2 \times 0.0412M \times 368.05 = 3.0327g)$ 을 혼합하면 BDTDA 0.0412 M 용액이 만들어지고 표 3에 보여지는 방법으로 희석시킨다면 원하고자 하는 농도의 BDTDA 용액이 만들어지고 만들어진 용액에 시료를 혼합하여 반응시키면 된다.

흡착된 양을 계산하기 위해서 0.2g의 몬모릴로나이트와 25ml BDTDA 용액을 용기 속에 넣어 하루 밤 정도 적절한 분산기를 사용하여 반응시킨다. 반응 후 원심분리기를 이용하여 적절한 속도로 분리시킨다. 분리가 완전히 일어나면 용기 상부의 깨끗한 용액을 취해 분석한다. 이 용액을 이용하여 몬모릴로나이트에 흡착되지 않고 남은 BDTDA 양을 알 수 있으며 흡착된 양은 계산된다. 여러 농도의 용액을 반응시켜 위의 방법으로 흡착량이 계산되면 흡착 반응곡선이 그려지며 흡착행위를 알 수 있게 된다.

## 층간팽창 특성 및 흡착행위

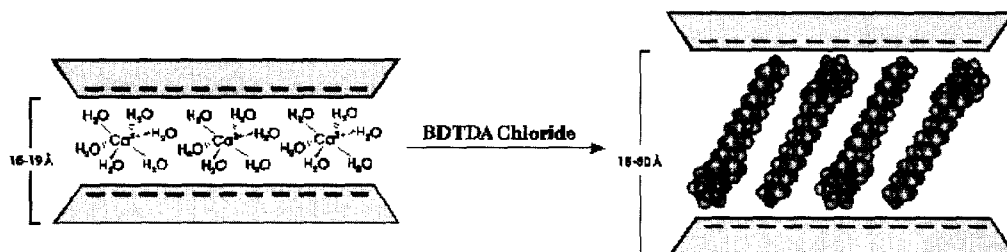
층간을 가지는 점토광물에 유기양이온을 치환

표 3. BDTDA-몬모릴로나이트 제조를 위한 여러농도(CEC 기준)의 BDTDA 용액의 희석과정.

Equivalent CEC	20%	40%	60%	80%	100%	200%
BDTDA solution(M/L)	0.00165	0.00330	0.00494	0.00659	0.00824	0.01648
0.0412 M BDTDA solution(ml)	4	8	12	16	20	40
Dilution	4ml + 96ml H <sub>2</sub> O	8ml + 92ml H <sub>2</sub> O	12ml + 88ml H <sub>2</sub> O	16ml + 84ml H <sub>2</sub> O	20ml + 80ml H <sub>2</sub> O	40ml + 60ml H <sub>2</sub> O
BDTDA -montmorillonite mixing	25ml sol. +0.2g clay	25ml sol. +0.2g clay	25ml sol. +0.2g clay	25ml sol. +0.2g clay	25ml sol. +0.2g clay	25ml sol. +0.2g clay



**Low molecular cations**



**High molecular cations**

그림 1. 분자량이 적은 유기양이온(BTMA)과 분자량이 큰 유기양이온(BDTDA)의 Ca-스멕타이트에의 삽입행위.

하게되면 층간팽창이 초래된다. 이는 유기양이온의 분자크기가 층간에 결합된 양이온인 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 보다 크기가 크기 때문이다. 따라서 층간팽창은 유기양이온의 크기에 크게 좌우되며 이들이 삽입(intercalation)되는 행위가 달라지게 된다. 예로서 Ca<sup>2+</sup>으로 치환된 Ca-스멕타이트에 BTMA와 같은 분자량이 적고 크기가 작은

분자량을 가지는 양이온은 대체로 단층구조(mono-layer)상태로 치환이 초래되며, BDTDA와 같은 분자량이 크고 크기가 큰(즉, 알킬체인의 길이가 긴) 양이온은 다층구조(multi-layer) 또는 파라핀구조와 같이 거의 선 상태로 삽입이 일어나는 것으로 알려져 있다(그림 1).

Koh 및 Dixon(2001)에 의해 확인된 Na-몬

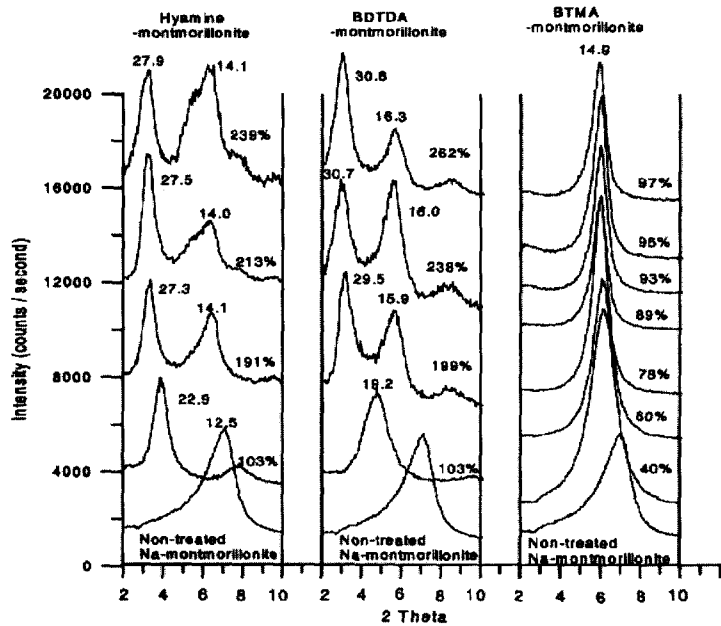


그림 2. CEC에 기준하여 치환시킨 여러농도의 Hyamine-, BDTDA-, 및 BTMA-몬모릴로나이트의 X-선 회절 패턴, 퍼센트로 표시된 값은 CEC에 비교된 치환된 양을 나타내며 피크위치에 표시된 값은 각 면지수의 격자 거리를 의미한다(Koh 및 Dixon, 2001).

몬모릴로나이트에 Hyamine-, BDTDA- 및 BTMA-몬모릴로나이트의 층간 팽창은 BDTDA>Hyamine>BTMA순 으로서 알킬체인의 길이가 가장 길고 두께가 적은 BDTDA가 가장 큰 팽창을 초래 시켰으며 CEC 양의 4배 정도를 반응 시켰을 때 약 2.62배 (262%) 정도 치환이 일어났으며 d(001) 이 30.8 Å까지 팽창이 초래되었다(그림 2). 반면 'Hyamine'의 경우는 CEC 양의 4배를 반응하였을 때 2.39배 (239%) 정도가 치환이 일어났으며 d(001) 이 27.9 Å까지 팽창이 초래되었다(그림 2). 반면 분자크기가 가장작고 분자량이 적은 BTMA의 경우는 CEC양 1배 이상 반응 시켜도 CEC의 100% 이상 치환이 일어나지 않는 것을 알수 있으며 CEC양 1.6배(160%)를 반응 시켰을 때 d(001) 이 14.9Å으로서 약한 팽창만이 초래되었다(그림 2). 또한 BDTDA-몬모릴로나이트와

Hyamine-몬모릴로나이트의 경우에서 CEC 양의 100%이상 치환이 일어날 때 2nd order 회절피크가 나타나며 Hyamine-몬모릴로나이트의 경우는 14Å 부근에서, BDTDA-몬모릴로나이트는 16Å 부근에서 잘 확인되며(그림 2) 이는 유기양이온이 2nd order 층간에 치환되고 있음을 의미하는 것이다.

그림 3은 반응시킨 유기 양이온 양과 실제 치환된 양의 관계를 보여주는 그림으로서, BDTDA는 몬모릴로나이트에 매우 안정되게 치환이 초래되고 'Hyamine'은 CEC 양의 200% 이상 치환이 일어날 때 매우 불규칙한 치환행위를 보여준다. 반면, BTMA의 경우는 CEC 100% 이상 치환이 초래되지 않는다. 이는 분자량이 적고 크기가 작은 BTMA는 층간에 단층구조로 삽입이 일어나 이온 결합하지만, 'Hyamine' 또는 BDTDA의 경우는 층간에 다층구조로 삽

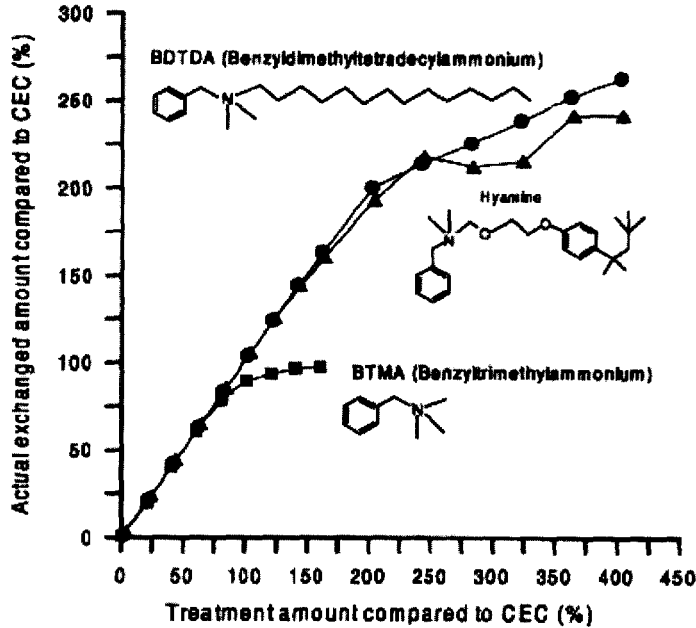


그림 3. BDTDA, Hyamine 및 BTMA를 몬모릴로나이트에 반응시킨양과 실제 치환된 양과의 관계도(Koh 및 Dixon, 2001).

입이 일어나는 것으로 추측되며 이러한 삼입 모델은 알킬암모늄을 치환시켜 삼입행위를 보고한 Lagaly 및 Weiss (1969)와 Lagaly (1982)의 모델(그림 4.)에 잘 나타나 있다. 이러한 층간에 유기양이온의 흡착행위 또는 이와 수반하여 일어나는 층간팽창은 치환시키는 양이온의 구조 및 화학성에 지배되고 있는 것을 알 수 있다(그림 3). 따라서 유기점토를 제조할 때는 이러한 유기양이온의 흡착행위를 파악하고 적절 양의 유기양이온을 치환시켜 제조하여야 될 것이다.

### 흡착 거동

몇 종의 점토광물과 일부 제4가 암모늄 양이온을 이용한 흡착거동이 연구된 바 있다. Jaynes와 Boyd (1991)는 스펙타이트 (SWy), 버미큘라이트 (VSC)와 일라이트(IMt) 및 카오리나이

트(KGa)를 제4가 암모늄 양이온인 HDTDA (Hexadecyltrimethyl ammonium)와 반응시킨 연구 결과를 보면, 이들 광물에 HDTMA가 대단히 제한된 양의 흡착이 일어나며 CEC 양의 1.3배 (130%) 이상 흡착이 일어나지 않는다(그림 5).

Jaynes와 Boyd(1991)가 사용한 스펙타이트는 CEC가 87 cmol(+)/kg, 버미큘라이트가 80 cmol(+)/kg, 일라이트가 24 cmol(+)/kg 및 카오리나이트가 4 cmol(+)/kg 이다. 그림5에서와 같이 흡착 등고선은 대부분 L-형 isotherm을 보이며 흡착정도는 각 광물이 가지는 CEC에 지배된 특성을 보이고, 스펙타이트는 CEC가 87 cmol(+)/kg 으로서 가장 높기 때문에 흡착이 상대적으로 잘 일어났으나 CEC의 1.25배 이상 초과하지 못하였다. Koh 및 Dixon(2001)의 연구결과를 보면 BDTDA-몬모릴로나이트와 Hyamine-몬모릴로나이트는



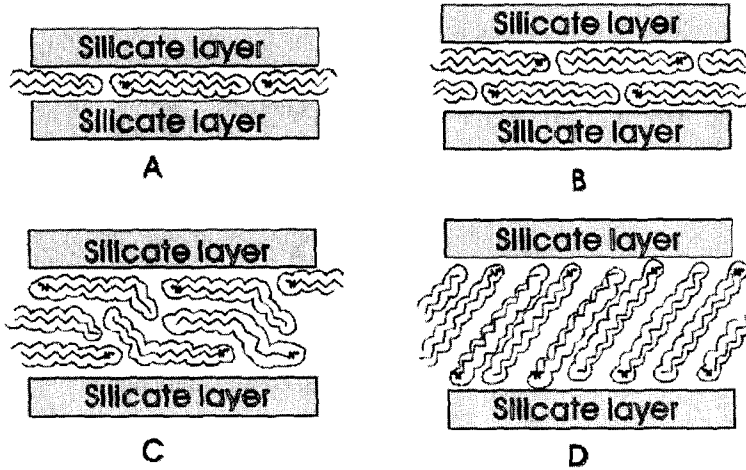


그림 4. 팽창점토에 알킬암모늄의 삽입행위(Lagaly 및 Weiss, 1969; Lagaly, 1982). A:단층구조(13.7Å), B:이층구조(17.7Å), C:삼층구조(21.7Å), D:파라핀구조(>22.7Å).

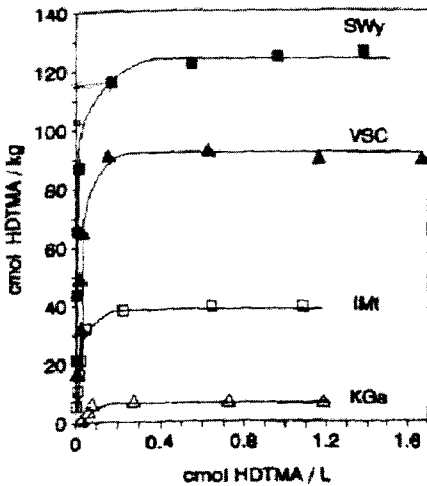


그림 5. <sup>14</sup>C-HDTMA-스멕타이트(SWy), -버미큘라이트(VSC), 및 -카올리나이트 점토의 흡착등곡선(Jaynes 및 Boyd, 1991).

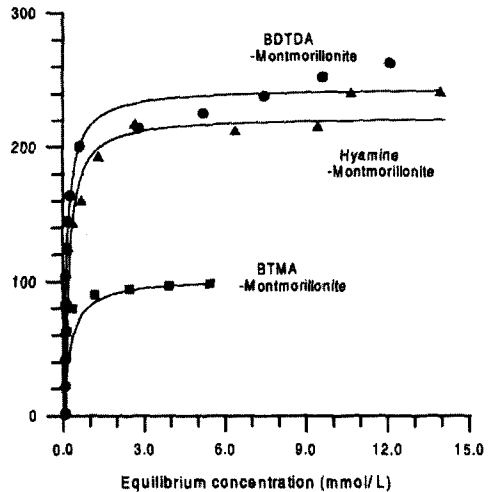


그림 6. BDTA-, Hyamine- 및 BTMA-몬모릴로나이트의 흡착등곡선(Koh 및 Dixon, 2001).

CEC 2.0배(200%) 이상의 흡착특성을 보이고(그림 6) 전운모와 불석보다 월등히 높은 흡착특성을 보인다(그림 6, 7). 이는 역시 각 광물이 가지는 CEC에 지배될 것이다. 그러나 CEC 양보다 많은 양의 유기 양이온 흡착이 일어나게 되는데 이들은 전기적인 결합외에 유기분자간의

반데르발스 힘에 의해 서로 결합된다. 유기양이온과 점토광물간의 흡착 등고선은 대체로 L-형 등고선을 보이며 'Langmuir' 식에 잘 부합되나, BDTA-몬모릴로나이트와 Hyamine-몬모릴로나이트의 경우는 'Langmuir' 식에 약간 벗어난 특성을 보인다.

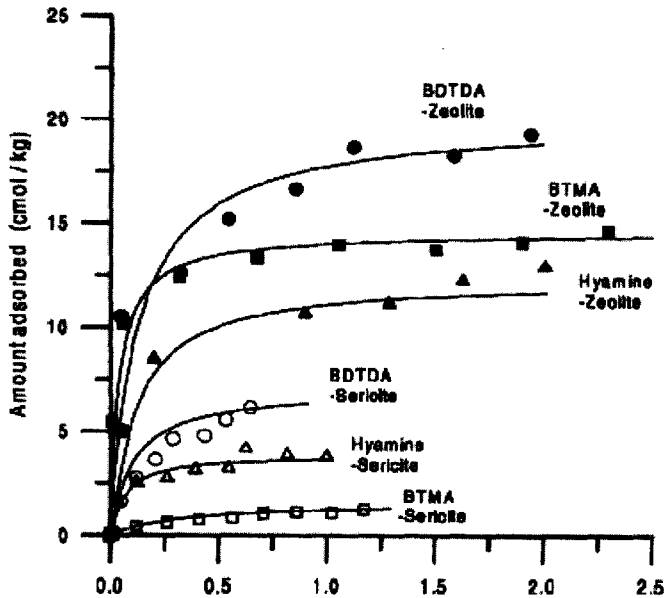


그림 7. BDTA, Hyamine 및 BTMA의 불석(CEC: 27cmol(+)/kg)에의 흡착등곡선(Koh 및 Dixon, 2001).

이와 같이 동일한 광물에서도 유기물의 구조나 화학성에 따라 흡착 거동은 현저히 달라지기 때문에 유기점토를 제조할 때 광물 및 유기화학물의 선택은 매우 중요하다. 지금까지 알려진 결과나 활용으로 본다면 스멕타이트가 유기점토 제조에 가장 효율적으로 이용되고 있는 점토광물이다. 흡착거동은 유기점토를 제조할 때 투입하는 유기물의 양을 결정하는데 필수적으로 활용될 수 있다.

## 유기점토의 활용 및 연구분야

### 미국의 활용 및 연구분야

미국에서는 1950년대부터 유기점토가 윤활제, 그리스, 접착제, 농축제와 휘 방지제, 응집제, 흡착제, 화장품, 의약품 및 페인트 등에 활용되어 왔으며 최근에 환경오염정화제로서의 사용이 급

증하였다 (Mortland, 1970; Alther, 1998). 유기점토 연구는 1970년대 이후 유기물과 점토 광물간의 내부반응, 흡착거동 및 메커니즘에 대한 연구가 시작되어 현재까지 많은 연구가 진행되었다(Mortland, 1970; Wolfe et al., 1985; Warren 및 Gehr, 1987; Zhang 및 Sparks, 1993; Zhang et al., 1993; Johnston, 1996; Laird, 1997; Nzengung et al., 1997; Anderson et al., 1999).

1980년대부터 약 20년 동안 제4가 암모늄 양이온으로 치환시킨 유기벤토나이트가 BTEX (benzene, toluene, ethylene, xylene), 페놀 및 페놀화합물 (chlorophenol, aniline, pentachlorophenol)의 흡착능력이 우수하다는 많은 연구결과들이 보고되었다(Mortland et al, 1986; Sheriff et al., 1987; Boyd & et al., 1988; Lee et al., 1990; Jaynes & Boyd, 1991; Smith & Jaffe, 1994; Jaynes & Vance, 1996; Lawrence et al., 1998;

표 4. 일본 풍순 주식회사에서 생산되는 유기점토의 적용분야(풍순주식회사 자료인용).

● : Applicable

		S-BEN	S-BEN C	S-BEN E	S-BEN W	S-BEN P	S-BEN N-400	S-BEN X-L	S-BEN 74	ORGANITE	ORGANITE D	ORGANITE T	S-BENX	NEW S-BEND	S-BEN/78	
Compatibility for liquidphase	Low polarity	●		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	
	Medium polarity		●	●				●	●			●	●	●	●	
	High polarity													●	●	
	Aliphatic	●					●	●	●	●			●			
	Aliphatic aromatic blends	●					●	●	●	●	●	●	●	●	●	
	Aromatic	●		●				●	●	●	●			●	●	
	Oxygenated solvent blends			●												
	Mineral oils	●		●			●	●		●						
Resins	Alkid resin	●					●	●	●	●			●	●	●	
	Epoxy resin	●	●				●	●	●	●	●			●	●	
	Polyvinyl chloride			●		●						●				
Paint coatings	Automobile surfacers	●					●			●						●
	Automobile primers			●			●				●					●
	Automotive parts coatings	●					●	●		●						●
	Traffic paints	●					●	●	●							●
	Antifouling paints	●					●	●								●
	Electronic parts insulation coatings		●													
	Zinc rich paints	●					●	●	●						●	
	Mastic paint	●					●	●								●
Inks	Offset inks	●					●	●	●	●				●	●	
	Sheetfed inks	●					●	●	●					●	●	
	Resist inks	●					●	●	●					●	●	
	Screen inks							●						●	●	
Cosmetics	Manicure preparations				●											
	Lipsticks				●											
	Creams				●											
	Lotions				●											
Industrial products	Automobile sealants	●					●	●	●	●			●		●	
	Building cauks & seatants	●					●	●	●	●			●		●	
	Traffic caulks	●					●	●	●	●			●		●	
	Cutting oils	●					●	●		●						
	Glove dip coating & moiding			●		●						●			●	
	Hose dip maiding					●						●				
	Automobile wax	●					●	●		●						
	Shoe creams	●		●			●	●				●				
	Iron foundary tacing materiais	●		●			●	●		●	●					
	Lublicating preases	●					●	●		●						
	Adhesives	●								●				●		

Koh & Dixon, 2001). hydroxy aluminum 유기중합체로 치환시킨 몬모릴로나이트 (HYDAL-CLAY)가 다이옥신류의 흡착이 우수하다는 연구도 보고되었다(Srinivasan et al., 1985; Srinivasan 및 Fogler, 1989). 그리고 제4가 암모늄양이온으로 치환된 유기불석인 BTEX 뿐만 아니라 음이온을 띠는 중금속류 (Cr, Se, sulfate)의 흡착에 효율적으로 적용 가능성이 보고되기도 하였다 (Haggerty and Bowman, 1994; Caneda & Cazares, 1996; Sullivan et al., 1998). 이러한 연구들이 보고되면서 유기점토가 토양 및 지하수의 오염제거제 또는 산업폐수 처리제 등으로 이용되고 있는 추세이며, 아직까지 계속 환경오염처리제로서의 흡착연구, 토양에서의 안정성 및 공학적 연구가 활발하게 있었다(Montgomery et al., 1988; Brixie & Boyd, 1994; Rakhshandehroo et al., 1998). 최근에는 유기물과 점토광물 및 흡착 모델링 연구 (Teppen et al., 1998; Weiss et al., 1998) 와 유기점토와 방사성 핵종의 흡착연구 (Dultz & Bors, 2000; Bors et al., 2000)가 수행되었다.

### 일본의 활용 및 연구분야

일본은 Hojun(豊順) 벤토나이트사의 자회사인 일본 유기점토 주식회사(Nippon Yuki Nendo Co., LTD)에서 유기벤토나이트를 생산하고 있고 그 활용분야는 표 4와 같다. 대체로 수계 첨가제(증점제, 침강방지제, 흡착제), 유기용제계 첨가제(증점제, 침강방지제), 수지, 페인트, 도료, 잉크, 화장품 및 기타 산업용(자동차 부품용, 윤활제, 그리스 및 접착제)등으로 활용되고 있다. 일본은 3대 벤토나이트 가공산업체인 Kunimine(月布), Hojun 및 Hoyo 사가 있으나 유기점토는 Hojun에서만 생산하고 Kunimine사는 Iwaki 공장에서 연구개발중이

다. Hojun사에서 생산하는 유기벤토나이트는 S-BEN과 ORGANITE 두 개 제품이 있으며 이들 제품은 고품위 Wyoming 벤토나이트에 alkyltrialkoxysilane 이나 제4가 암모늄양이온 또는 formamide를 치환시켜 제조하고 있다. 이 회사에서는 유기벤토나이트의 성질을 규명하는 연구(Onikata, 1998; Onikata 및 Kondo, 1995; Onikata et al., 1999a; 1999b)가 활발하게 진행되었다.

### 국내 활용 및 연구분야

국내 산업체에서는 유기점토를 전량 수입해서 사용하고 있으며 직접적인 유기점토의 활용은 아니지만 한국수드케미 주식회사는 한솔제지에 벤토나이트와 유기 중합체인 'PAM(polyacrylamide)'을 펄프의 균질화(homogenization)와 수분제거(dewatering)에 활용되고 있다.

국내에서의 유기점토 및 유기변환 광물연구는 시작단계이며 연구소와 대학에서 독립적인 연구가 수행되고 있으나, 산업체와의 공동연구로서 보다 실질적으로 연구결과가 활용 가능한 시스템 구축이 필요할 것으로 보인다. 특히 방사성 폐기물 처분장을 곧 건설해야 하는 우리나라의 입장으로서 유기점토 또는 유기불석의 방사성 물질 흡착연구를 수행함으로써 보다 안정한 처분장 완충물질 개발이 가능할 것이다.

### 참고 문헌

- Alther, G. R. (1998) Organoclay systems extend the life of activated carbon and membrane-based polishing systems by reducing or eliminating organic fouling. *Industrial Wastewater*. Jan./Feb. 1998.

- Anderson, M. A., Trouw, F. R. and Tam C. N. (1999) Properties of water in calcium and hexadecyltrimethylammonium exchanged bentonite. *Clays Clay Miner.*, 47, 28-35.
- Bors, J., Dultz, S. and Riebe, B. (2000) Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides (I. Adsorption of ionic fission products). *Appl. Clay Sci.*, 16, 1-13.
- Boyd, S. A., Mortland, M. M. and Chiou C. T. (1988) Sorption characteristics of organic compounds on Hexadecyltrimethyl ammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 612-657.
- Brixie J. M. and Boyd, S. A. (1994) Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol (Organic chemicals in the environment). *J. Environ. Qual.*, 23, 1283-1290.
- Dultz, S. and Bors, J. (2000) Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides(II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite.) *Appl. Clay Sci.*, 16, 15-29.
- Haggerty, G. M. and Bowman (1994) Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 452-458.
- Jaynes, W. F. and Vance, G. F. (1996) BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1742-1749.
- Johnston, C. T. (1996) Sorption of organic compounds on clay minerals -A surface functional group approach-. In: *Organic pollutants in the environment. CMS workshop lectures* (B. L. Sawhney, ed.), 8, 2-44.
- Koh, S. M. and Dixon, J. B. (2001) Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Appl. Clay Sci.*, 18, 111-122.
- Lagaly, G. (1982) Layer charge heterogeneity in vermiculite. *Clays Clay Miner.*, 30, 215-222.
- Lagaly, G. and Weiss, A. (1969) Determination of the clay charge in mica-type layer silicates. In: *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo*, 1, 61-80.
- Laird, D. A. (1997) Bonding between polyacrylamide and clay mineral surfaces. *Soil Sci.*, 162, 826-832.
- Lawrence, M. A. M., Kukkadapu, R. K. and Boyd, S. A. (1998) Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetradecylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 13, 13-20.
- Lee J., Mortland, M. M., Chiou, C. T., Kile, D. E. and Boyd, S. A. (1990) Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. *Clays Clay Miner.*, 38, 113-120.
- Montgomery, D. M., Sollars, C. J., Sheriff, T. S. and Perry, R. (1988) Organophilic clays for the successful stabilisation/solidification of problematic industrial

- wastes. Environ. Technol. Lett., 9, 1403-1412.
- Mortland, M. M., Shaobai, S. and Boyd, S. A. (1986) Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. Clays Clay Miner., 34, 581-585.
- Onikata, M. and Kondo, M. (1995) Rheological properties of the partially hydrophobic montmorillonite treated with alkyltrialkoxysilane. Clay Science, 9, 299-310.
- Onikata, M., Kondo, M., Hamashi, N. and Yamanaka, S. (1999a) Complex formation of cation-exchanged montmorillonites with propylene carbonate : Osmotic swelling in aqueous electrolyte solutions. Clays Clay Miner., 47, 672-677.
- Sheriff, T. S., Sollars, C. J., Montgomery, D. and Perry, R. (1987) Modified clays for organic waste disposal. Environ. Technol. Lett., 8, 501-514.
- Smith, J. A. and Jaffe, P. R. (1994) Adsorptive selectivity of organic-cation-modified bentonite for nonionic organic contaminants. Water, Air, and Soil Pollution, 72, 205-211.
- Srinivasan, K. R. and Fogler, H. S. (1989) Use of modified clays for the removal and disposal of chlorinated dioxins and other priority pollutants from industrial waste waters. Cosmothere, 18, 333-342.
- Teppen, B. J., Yu, C., Miller, D. and Schafer, L. (1998) Molecular dynamics simulations of sorption of organic compounds at the clay mineral/aqueous solution interface. J. Comput. Chem., 19, 144-153.
- Wagner, J., Chen, H., Brownawell, B. J. and Westall, J. C. (1994) Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and related migration of hydrophobic organic compound. Environ. Sci. Technol., 28, 231-237.
- Warren, C. F. and Gehr R. (1987) Desorption of cationic polyacrylamide from bleached kraft pulp fibers. Wat. Sci. Tech., 19, 939-951.
- Weiss, C. A., Larson, S. L. and Adams, J. W. (1998) Molecular modeling and experimental investigation of the sorption of triaminotoluene on clay soils. In: meeting program and abstracts (CMS 35th annual meeting), 37.
- Wolfe, T. A., Demirel, T. and Baumann, E. R. (1985) Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants. Clays Clay Miner., 33, 301-311.
- Zhang, Z. Z. and Sparks, D. L. (1993) Kinetics of phenol and aniline adsorption and desorption on an organo-clay. Soil Sci. Soc. Am. J., 57, 340-345.