

Ca-형 및 Na-형 벤토나이트의 제반 물성 및 유기양이온 흡착비교

Comparison of Some Physicochemical Properties and Adsorption of Organic Cations between Ca- and Na-bentonites

고 상 모 (Sang-Mo Koh) · 김 자 영 (Ja-Young Kim)

한국지질자원연구원 지질연구부
(Geology Division, Korea Institute of Geosciences and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea,
E-mail: kohsm@kigam.re.kr)

요약 : Ca-형과 Na-형 벤토나이트는 물성의 차이로 인하여 그 용도를 달리하며, 국내에서는 Ca-형 벤토나이트만 산출되기 때문에 산업체에서는 Na-형으로 변환시켜 토목용이나 주물용으로 활용되고 있다. 이 연구는 Ca-형과 Na-형 벤토나이트의 몇 가지 물성을 비교하여 그 차별성을 명확히 밝히고자 한다. 또한 HDTMA(Hexadecyltrimethylammonium)나 CP(Cetylpyridinium)와 같은 유기양이온을 Ca-형과 Na-형 벤토나이트에 치환시켜 유기 양이온과 벤토나이트와의 흡착 특성을 비교하고자 시도되었다. Na-형 벤토나이트는 Ca-형 벤토나이트에 비해 강한 알칼리성, 매우 높은 팽윤성과 점도를 나타내나, 양이온 교환능과 MB(Methylene Blue) 흡착량은 변화를 보이지 않는다. 탁도는 Na-형 벤토나이트가 높으며 시간의 변화에 따라서도 거의 변화가 초래되지 않았으나, Ca-형 벤토나이트는 단시간 내 급격하게 응집이 초래되었다. 열 분석 결과 큰 차이는 보이지 않으나 흡착수와 층간수의 분해는 Na-형 벤토나이트가 보다 저온에서 빨리 일어나며, 완전한 구조의 분해는 Ca-형 벤토나이트가 Na-형 벤토나이트보다 저온에서 용이하게 일어났다. HDTMA와 CP를 벤토나이트에 치환케 되면 대체적으로 강한 층간팽창이 초래되어 저면 간격이 40 Å 이상 늘어남으로써 공간을 제공하여 연속적인 흡착이 초래되었다. HDTMA의 흡착은 양이온 교환능의 200% 이상을 치환하였을 때 거의 포화상태에 달하여 저면 간격이 37~38 Å으로 팽창이 초래되었으나, CP의 흡착은 양이온 교환능의 140% 이상을 치환케 되면 저면 간격이 40 Å에 달하여 거의 포화되었다. 이는 CP가 HDTMA보다 용이하게 층간팽창을 초래시키고 흡착이 일어남을 의미한다. CP와 Ca-형 및 Na-형 벤토나이트와의 흡착거동은 L형의 흡착등온선을 나타내었으며, 매우 규칙적이고 일관성 있게 흡착이 일어남으로써 안정한 상태를 유지하였다. 또한 층간 교환성 양이온 중에 관계없이 유기양이온 흡착거동은 거의 동일하게 일어났다.

주요어 : Ca-형 벤토나이트, Na-형 벤토나이트, HDTMA, CP, 양이온 교환능, 층간팽창, 흡착

ABSTRACT : Ca-type and Na-type bentonites show the great difference of some physicochemical properties. Na exchanged bentonite is mainly used for the foundry and construction materials in domestic utilization. This study tries to identify in detail the differences of some physicochemical properties and thermal properties between Ca-type and Na-type bentonites. Also the adsorption behavior and interlayer expansion for the HDTMA (Hexadecyltrimethylammonium) exchanged and CP (Cetylpyridinium) exchanged Ca-type and Na-type bentonites were compared. Na-type bentonite

shows the strong alkaline property, high viscosity and swelling compared to Ca-type bentonite. However, two types are very similar for the cation exchange capacity and MB (Methylene Blue) adsorption. The decomposition of adsorbed and interlayer water of Na-type bentonite is caused in the lower temperature than Ca-type bentonite. And Ca-type bentonite shows the decomposition of structural water in the lower temperature than Na-type bentonite. The interlayer expansion of montmorillonite resulted to the intercalation of HDTMA and CP into bentonite is so strongly caused from 12~15 Å to 40 Å (basal spacing). HDTMA-bentonite is almost expanded to 37~38 Å when 200% CEC equivalent amount of HDTMA is added, and CP-bentonite is fully expanded to 40 Å in the 140% CEC equivalent amount of CP. It means that CP causes the stronger interlayer expansion of montmorillonite and easier adsorption than HDTMA. Adsorption behaviors of CP into bentonite is so stable and continuously sorbed in the proportion to the treatment of amount until 200% of the CEC equivalents. CP-bentonite shows the same adsorption behavior regardless of Ca-type or Na-type montmorillonite.

Key words : Ca-type bentonite, Na-type bentonite, HDTMA, CP, CEC, interlayer expansion, adsorption

서 론

벤토나이트는 스멕타이트군의 점토광물로 구성되고, 자연계에서 가장 풍부하게 산출하는 스멕타이트군 광물이 몬모릴로나이트이다. 따라서 대부분의 벤토나이트는 몬모릴로나이트로 구성된 광석과 상품을 말한다. 몬모릴로나이트의 이론적인 화학식은 $R_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$ 로서, 교환성 층간 양이온이 Ca으로 채워지는 경우는 Ca-몬모릴로나이트로 불리우고 Na으로 채워지는 경우에 Na-몬모릴로나이트로 부른다. 즉, Ca-몬모릴로나이트로 주로 구성되는 광석을 Ca-형 벤토나이트로, Na-몬모릴로나이트로 대부분이 구성되는 광석을 Na-형 벤토나이트로 불리워진다.

벤토나이트는 타 광물에 비해 독특한 물리-화학적 성질을 가지고 있음으로서 산업적인 활용도가 매우 높다. 벤토나이트가 국내에서 대량 생산되어 상품화되는 분야는 주로 주물용, 토목용이었으나, 2000년 들어 제지용, 동물사료용, 농약용 등으로 확대되고 있다(이상현 외, 2000). 농약 분산제용은 천연산 Ca-형 벤토나이트를 사용하나 기타 용도는 모두 활성화시킨 Na-형 벤토나이트를 사용한다.

국내 벤토나이트의 활용은 대부분 고전적인 용도에서 벗어나지를 못하고 있으나 미국, 일본, 독일 등에서는 신용도가 개발되어 실제 상품화되고 있다. 일본의 경우는 대체로 토목용,

주물용, 가축사료용이 80% 이상을 차지하나 애완 동물 집 깔개(pet litter)용이 10%, 기타 시추용 이수제 및 농약용 등이 주 용도이다. 그러나 2000년 들어 일본 Kunimine사에서는 합성 스멕타이트인 사포나이트(saponite)를 제조하고 고순도의 정제 벤토나이트를 생산하여 고부가가치 분야인 화장품, 의약품, 일반 화학원료, 심부 굴착 이수제용 등으로 활용되고 있다(高木哲一 외, 2001). 또한 방사성 폐기물 처분장 방벽제, 유기-벤토나이트나 나노 복합체 등의 신 용도들이 개발되면서 벤토나이트의 활용분야는 매우 다양해지고 있다.

특히 유기-벤토나이트는 과거의 윤활제, 그리스, 접착제, 농축제와 휼 방지제, 응집제, 흡착제, 화장품, 의약품 및 페인트 등의 활용도에서 최근에 환경오염정화제로서의 사용이 급증하였다(Mortland, 1970; Alther, 1998). 1980년대부터 약 20년동안 제4가 암모늄 양이온으로 치환시킨 유기-벤토나이트가 BTEX(benzene, toluene, ethylene, xylene), 페놀 및 페놀화합물(chlorophenol, aniline, pentachlorophenol)의 흡착능력이 우수하다는 많은 연구결과들이 보고되었으며(Mortland et al, 1986; Sheriff et al., 1987; Boyd et al., 1988a; Boyd et al., 1988b; Boyd et al., 1988c; Lee et al., 1990; Jaynes and Boyd, 1991; Smith and Jaffe, 1994; Jaynes and Vance, 1996; Lawrence et al., 1998; Koh and Dixon, 2001), 'hydroxy aluminum' 유기중합체로 치환

시킨 몬모릴로나이트(HYDAL-CLAY)가 다이옥신류의 흡착이 우수하다는 연구(Srinivasan et al., 1985; Srinivasan and Fogler, 1989)도 보고되었다. 따라서 유기점토가 토양 및 지하수의 오염 제거제 또는 산업 폐수 처리제 등으로 이용되고 있는 추세이며 아직까지 계속 환경오염 처리제로서의 흡착연구, 토양에서의 안정성 및 공학적 연구가 활발하게 진행 중이다(Montgomery et al., 1988; Brixie and Boyd, 1994). 또한 유기점토와 방사성 핵종의 흡착연구(Dultz and Bors, 2000; Bors et al., 2000)가 시작되고 있다.

본 연구는 이러한 벤토나이트의 활용 다양성이 시작되는 시점에서 Ca-형 벤토나이트와 Na-형 벤토나이트의 몇 가지 제반 물리-화학적 특성과 유기양이온의 흡착특성을 비교함으로써 벤토나이트의 효율적이고 고부가가치의 활용을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

시료 및 실험방법

대상물질

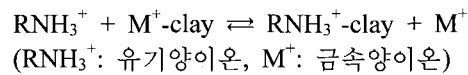
천연광물

본 연구에 사용된 벤토나이트는 경주시 양북면 두산리에 위치하는 두산 광산에서 산출되는 벤토나이트 광석이다. 이를 입도 분리하여 점토입자(2 μm 이하)를 분리해냄으로써 순도를 향상시켜 사용하였다. 천연산 두산 벤토나이트는 Ca-형이지만 약간의 Na이 함유되어 있기 때문에 CaCl₂를 치환하여 완전한 Ca-형 벤토나이트를 제조하였고, 또한 Na₂CO₃를 치환하여 Na-형 벤토나이트를 제조하였다.

이 연구에 사용된 세 종류의 벤토나이트의 구성광물은 거의 대부분이 Ca- 또는 Na-몬모릴로나이트로 구성되고 약간의 석영과 장석 광물이 수반된다(Fig. 1). 본 연구에 사용된 두산 벤토나이트의 분리된 점토입자 시료의 주된 화학 성분 분석결과 SiO₂가 60.05 wt.%, Al₂O₃가 21.34 wt.%, CaO가 2.85 wt.%, Na₂O가 0.12 wt.%이며, Na-형 벤토나이트의 경우는 Na₂O가 4.01 wt.%로서 증가된 Na₂O 함량을 보이고, Ca-형 벤토나이트의 경우는 CaO가 3.47 wt.%로서 상대적으로 높은 CaO 함량비를 나타낸다 (Table 1).

화합물

점토광물은 동형치환이나 구조적인 결함 및 깨어진 모서리에서 음 전하를 띠기 때문에 고유한 양이온 교환능력(Cation Exchange Capacity: CEC)을 가지며 이 CEC 양과 동일한 양의 양이온이 점토광물 표면에 화학적으로 치환됨으로써 중화된다. 유기양이온은 이러한 화학적 중화를 초래시키기 위해 치환된 양이온과 이온교환반응에 의해 용이하게 재 치환이 초래되고 이들은 점토광물표면과 전기적 결합(electrostatic bonding)을 함으로서 흡착이 일어나게 된다. 이 반응은 다음 식에 의해 간단히 표현된다.



제4가 암모늄 양이온이 유기-벤토나이트 또는 유기점토 제조에 주로 이용되고 있으며 본 연구에서도 제4가 암모늄양이온인 ‘Hexadecyltrimethylammonium(HDTMA)’과 ‘Cetylpyridinium(CP)’을 사용하였다. 이 두 가지 유기양이온 염의 화학적 특성을 Table 2에 나타내었다.

실험방법

물리화학적 특성 및 열적특성

처리하지 않은 원 시료와 치환된 Ca-형 및 Na-형 벤토나이트에 대해 pH, 팽윤도(Swell-

Table 1. Chemical compositions of bentonites

Sample name	Oxides (wt.%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig.loss	Total
Dusan not-treated	60.05	21.34	2.47	2.85	4.67	0.15	0.12	0.20	0.12	0.03	8.13	100.13
Dusan Na-bentonite	57.48	20.89	2.90	2.08	4.38	0.12	4.01	0.24	0.15	0.01	7.87	100.13
Dusan Ca-bentonite	58.97	21.83	3.05	3.47	4.00	0.10	0.09	0.25	0.16	0.01	8.15	100.08

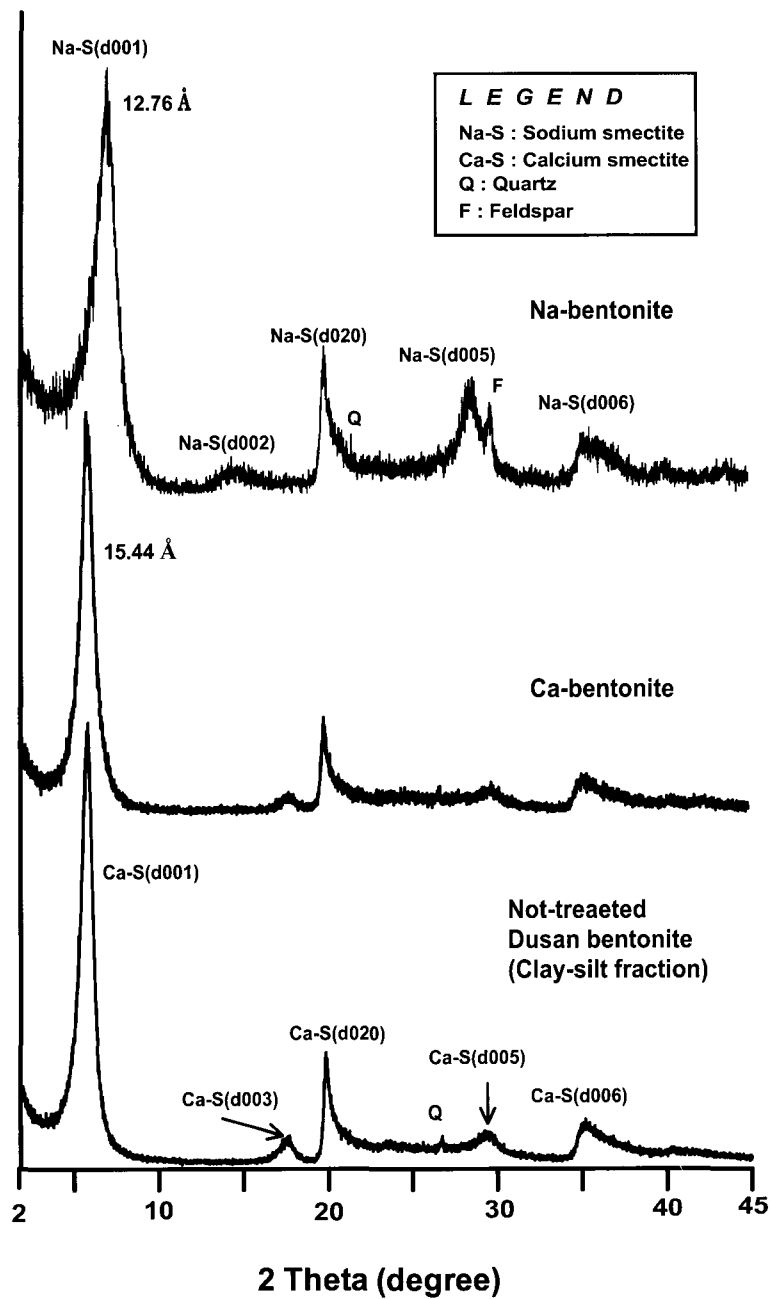
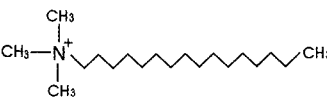
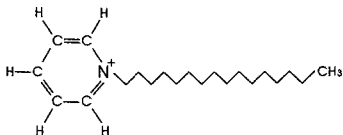


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of clay fractions of three bentonites.

ing), 점도(Viscosity), 탁도(Turbidity), 메틸렌블루 흡착량(Methylene Blue adsorption amount) 양이온 교환능, 열 분석(Thermal analysis) 등을 실시하여 각 벤토나이트에 대한 물성 분석 실험을 실시하였다. 점도는 'Brookfield'사(모델 DV-

II⁺)의 점도계를 이용하여 측정하였고, 탁도는 HACH 사의 2100N 탁도계(Turbidimeter)를 이용하여 측정하였다. 또한 세 시료의 열적 특성은 일본 'Shimadzu'사 열분석기 TA 50 series인 DTA(시차 열 분석: Differential Thermal Anal-

Table 2. Chemical characteristics of organic cations (HDTMA and CP)

Name	Abbreviation	Chemical formula	Mr (g/mol)	Structural formula	Solubility (g/L H ₂ O)	mp (°C)	Ab. wave. (nm)	Hazard symbol
Hexadecyltrimethyl-ammonium	HDTMA+	C ₁₉ H ₄₂ ClN	320.01		100	232 234	-	Harmful
Cetylpyridinium (Hexadecyl-pyridinium)	CP+	C ₂₁ H ₃₈ ClN · H ₂ O	358.01		100	79 82	214	-

Abbreviations: Mr: Molecular weight, mp: Melting point, Ab. wave: Absorption wavelength

ysis) 및 TGA(열 중량 분석: Thermogravimetric Analysis)를 이용하여 분석하였다. 양이온 교환능의 측정은 수드케미(주)에서 측정하는 방법인 초산 암모늄(CH₃COONH₄)법을 이용하였고 MB 흡착량 측정 역시 수드케미(주)의 측정법에 의거하였다.

유기-벤토나이트의 제조

유기-벤토나이트 제조에 사용된 벤토나이트 시료의 양이온 교환능은 Na-형 벤토나이트가 115 cmol(+)/kg, Ca-형 벤토나이트가 123 cmol(+)/kg을 나타내었다. 따라서 이 양이온 교환능을 기준으로 유기용액의 농도를 조정하였으며, HDTMA의 경우 양이온 교환능과 동일한 양의 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400%양을 치환시켜 제조하였고, CP의 경우 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180, 220, 260, 300, 340, 380, 420% CEC 양과 동일한 양을 치환함으로써 제조하였다.

HDTMA-벤토나이트 제조는 0.2 g의 Ca-형 및 Na-형 벤토나이트 시료를 11종의 다른 농도를 가지는 HDTMA 수용액 30 mL와 혼합하여 18시간 교반기(shaker)에서 반응시킨 후 원심분리기에서 10,000 rpm으로 1시간 분리시켜 잔류용액을 분리함으로써 제조되었다. CP-벤토나이트는 0.2 g Ca-형 및 Na-형 벤토나이트를 13종의 다른 농도를 가지는 CP 수용액 30 mL와 혼합하여 18시간 교반기에서 반응시킨 후 원심분리기에서 10,000 rpm으로 1시간 분리시켜 잔류용액을 분리하여 제조되었다.

결과 및 토의

물리화학적 특성

처리하지 않은 원 시료와 치환된 Ca-형 및 Na-형 벤토나이트에 대해 pH, 팽윤도, 점도, 탁도, 메틸렌블루 흡착량, 양이온 교환능, 열 분석 등을 실시하였다(Table 3, 4).

pH는 Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트 및 처리하지 않은 시료에 비해 강한 알칼리성을 나타내고 Ca-형 벤토나이트는 처리하지 않은 시료에 비해 보다 산성을 나타낸다(Table 3, Fig. 2). 이는 층간 양이온 종에 따라서 pH의 변화가 매우 크다는 것을 의미한다.

팽윤도는 물분자가 층간의 양이온과 결합함으로써 일어나는 층간팽창에 의한 부피 팽창을 의미하며, 일반적으로 Na으로 치환시킨 Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트보다 매우 높은 팽윤성을 보이며, Ca-형 벤토나이트는 오히려 처리하지 않은 벤토나이트보다 다소 낮은 팽윤도를 보인다(Fig. 2). 이는 결정 엽편에서의 전기적 이중층(electrical double layer) 사이의 제타 포텐셜(반발력)에 지배되는 것으로 Ca²⁺은 매우 낮은 표면 포텐셜을 보이고 Na⁺은 높은 표면 포텐셜을 가지기 때문이며, Na⁺이온이 Ca²⁺에 비해 수화력(hydration)이 훨씬 크기 때문이다(Mc Bride, 1989). 일반적으로 벤토나이트의 팽윤성은 층간 양이온이 Na⁺, Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺순으로 작아지는 것으로 알려져 있다(Baver and Winterkorn, 1935).

점도는 입도 분포와 겔화 등에 의해 크게 지

Table 3. Physicochemical properties of bentonites

Material	pH	Swelling (mL/2g)	Viscosity (mPa · s)	Adsorbed MB(%)	CEC (cmol/kg)
Dusan not-treated	6.8	6	3.4	106	115
Na-bentonite	10.4	27	10	99	115
Ca-bentonite	5.2	5.5	3.7	123	123

Table 4. Turbidity of bentonites with time variation

Material	Time			
	0 minute	1 minute	5 minutes	10 minutes
Dusan not-treated	1573 NTU	1387 NTU	1053 NTU	859 NTU
Na-bentonite	1236 NTU	1227 NTU	1214 NTU	1202 NTU
Ca-bentonite	1113 NTU	911 NTU	644 NTU	512 NTU

NTU: Nephelometer turbidity unit

배될 것으로 생각된다. Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트보다 매우 높은 점도 값을 보이는 것은 Na-형 벤토나이트가 분산 및 겔화가 보다 용이하게 일어나기 때문이다(Fig. 2).

유기양이온 염료인 메틸렌 블루(MB: Methylene Blue)의 흡착은 산업계에서 가장 중요하게 다루는 물성 중의 하나로서, 이를 이용하여 간접적으로 몬모릴로나이트 함량비와 양이온 교환능 값을 추정함으로써 벤토나이트의 품위 기준으로 삼고 있다. MB 흡착량은 Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트보다 높은 흡착량을 보이는 것으로 생각되나(고상모 외, 2002), 이 시료의 경우는 양이온 교환능이 보다 큰 Ca-형 벤토나이트가 약간 높은 흡착량을 보인다(Fig. 2).

양이온 교환능은 115~123 cmol(+)/kg 값을 나타내며 세 시료에서 크게 차별성을 보이지 않고 오차범위 한계 내에서 유사한 값을 보인다(Table 3, Fig. 2). 세 시료들은 동일한 시료에서 조제되어 양이온 교환능을 주로 지배하는 층 전하 값이 유사하기 때문일 것이다.

짧은 시간변화에 따라 측정된 탁도의 경우 Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트보다 높은 탁도를 보이며(Table 4, Fig. 2), 이는 분산(dispersion)이 보다 강하게 일어나기 때문으로 전기적 이중 층의 확산이론과 부합된다. 즉, Na-형 벤토나이트의 경우는 시간에 따른 변화가 크게 초래되지 않으나 Ca-형 벤토나이트의 경우는 시간에 따라 탁도가 감소되어 응집(flocculation)이 강하게 일어남을 알 수 있다. 이는 Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트보다 수

용액과의 반응에 있어 짧은 시간동안 안정화되어 균질한 상태를 유지함을 의미한다.

교환성 양이온이 다른 Ca-형 벤토나이트와 Na-형 벤토나이트는 양이온 교환능 및 MB 흡착량에서는 큰 차이를 보이지 않으나 pH, 팽윤성, 점도에서는 Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트보다 상대적으로 높은 값을 나타낸다.

열적특성

1,000℃까지 측정된 시차열분석 및 열중량분석결과 표면 흡착수 및 층간수의 탈수작용(dehydration)에 의해 초래되는 흡열반응의 정점온도는 각각 131℃ 및 123℃로서 거의 유사하나 종료온도는 각각 198℃ 및 153℃로서 약간의 차이가 인지된다(Fig. 3). 이는 Ca 이온 주위에 물분자가 공유 결합하는 결합력이 Na 이온 주위에 물분자가 결합하는 공유결합력보다 약간 강함을 지시할 것이다. 대체적으로 몬모릴로나이트는 100~300℃ 온도범위에서 흡착수와 결정수의 탈수에 기인된 흡열반응이 초래하는 것으로 알려져 있다(문희수, 1995; Borchardt, 1989). 또한 이 흡열반응은 층간 교환성 양이온에 의해 크게 지배되는 것으로 설명되나(Paterson and Swaffield, 1987), Ca과 Na 교환성 양이온의 경우는 큰 차이가 보이지 않는다. 몬모릴로나이트의 구조내에 결합된 결정수(구조수)가 분해되어 일어나는 탈수산화 작용(dehydroxylation)이 일어나는 흡열반응의 정점온도는 각각 653℃ 및 652℃로서 매우 일치된 온도를 나타

Ca-형 및 Na-형 벤토나이트의 제반 물성 및 유기양이온 흡착비교

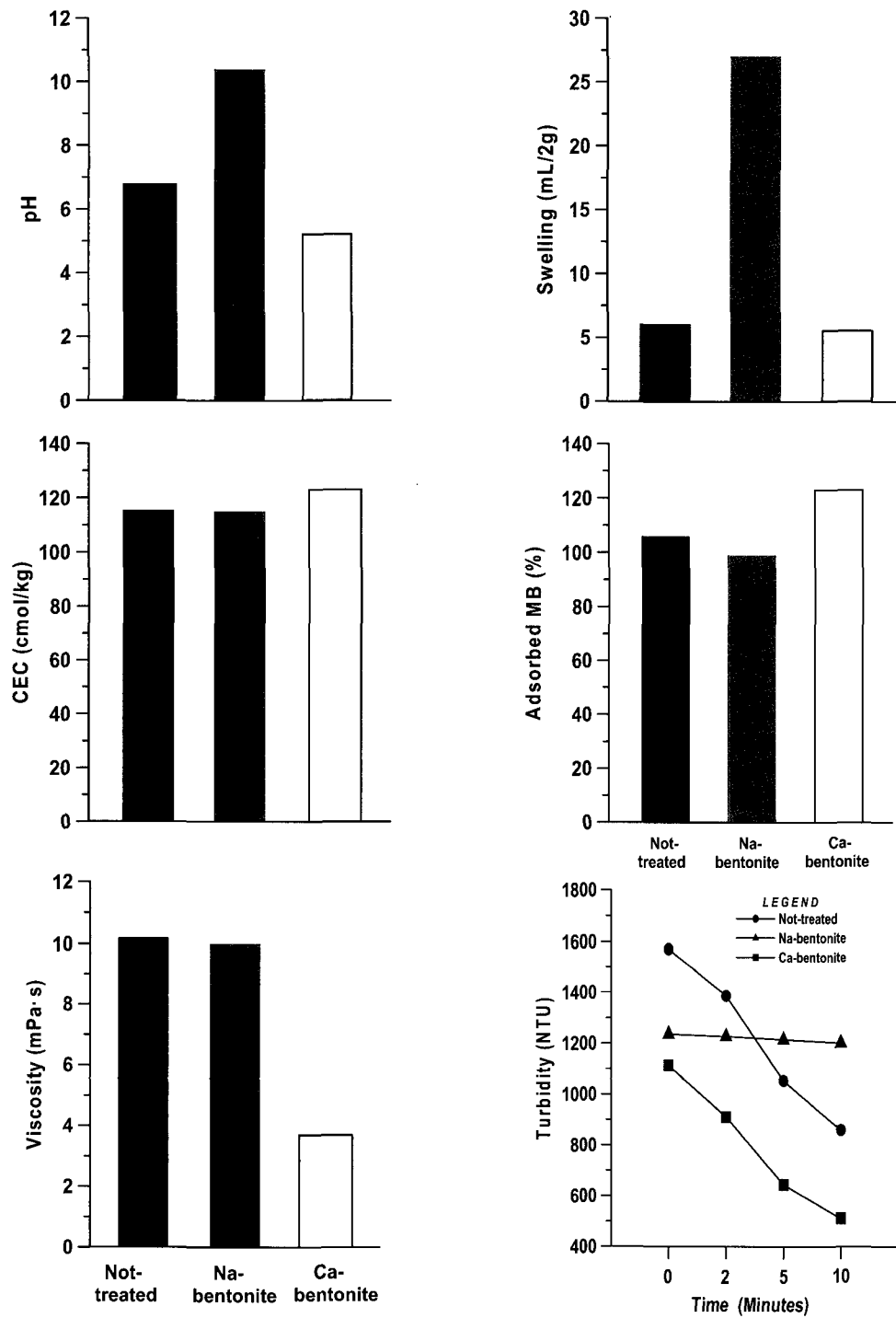


Fig. 2. Some physicochemical properties such as pH, swelling, viscosity, adsorbed MB, CEC, and turbidity of three bentonites.

낸다(Fig. 3). 대체적으로 몬모릴로나이트는 구조수의 탈수에 기인된 흡열반응이 500~700°C에서 초래되는 것으로 알려져 있다(Borchardt,

1989). 몬모릴로나이트의 상 전이를 지시하는 흡열반응 곡선의 경우 Ca-형 벤토나이트는 898°C에서 나타나나 Na-형 벤토나이트는 명확한 흡

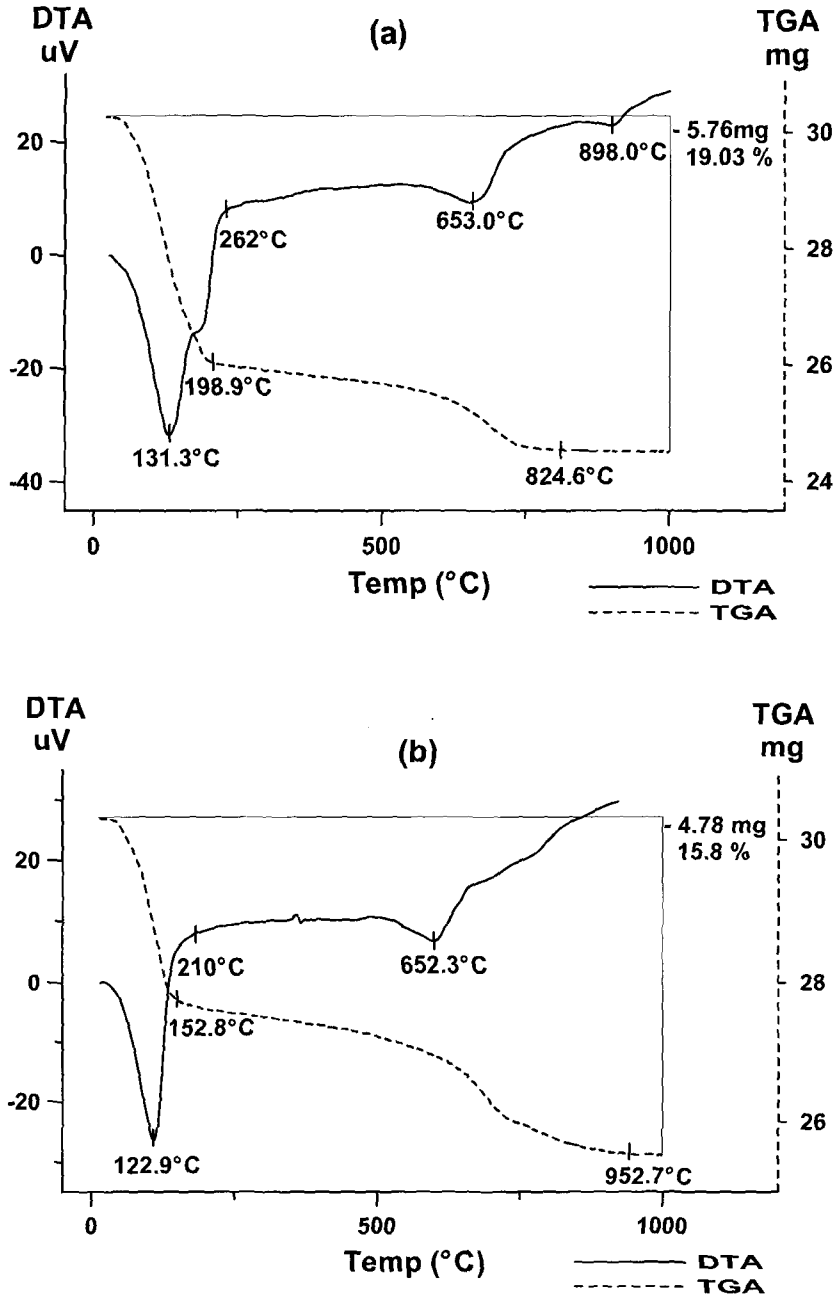


Fig. 3. DTA and TGA curves of Ca-bentonite(a) and Na-bentonite(b).

열 곡선이 인지되지 않는다(Fig. 3). 열 중량 분석의 패턴에서 보면 Ca-형 벤토나이트가 19.03%의 중량 결손을 초래하나 Na-형 벤토나이트의 경우는 15.8%의 중량 결손량을 보이며 구조의 완전한 분해를 인지하는 온도도 824.6°C와 952.7°C로서 Na-형 벤토나이트가 보다 고온에서 안정성을 나타낸다(Fig. 3).

열분석 결과, 몬모릴로나이트는 층간 교환성 양이온이 Ca이나 Na 이온인 경우 열안정성에 있어서 큰 차이는 보이지 않으나, 흡착수와 층간수의 분해는 Na-형 벤토나이트가 저온에서 빨리 일어나며, 완전한 구조의 분해는 Ca-형 벤토나이트가 보다 저온에서 용이하게 일어남을 알 수 있다.

유기-벤토나이트의 층간팽창특성

층간을 가지는 몬모릴로나이트와 같은 점토 광물에 유기양이온을 치환시키게 되면 층간팽창이 초래된다. 이는 유기양이온의 분자크기가 층간에 결합된 양이온인 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 보다 크기가 크기 때문이다. 따라서 층간팽창은 유기양이온의 크기 및 구조에 주로 지배되며 이들이 삽입(intercalation)되는 행위가 달라지게 된다. 예로서 Ca^{2+} 으로 치환된 Ca-스멕타이트에 BTMA(Benzyltrimethylammonium)와 같이 분자량이 적고 크기가 작은 저 분자량(low-molecular-weight)을 가지는 양이온은 대체로 단층구조(monolayer) 상태로 치환되며 BDTDA(Benzyltrimethylammonium)와 같이 분자량이 크고 크기가 큰 즉, 알킬체인의 길이가 긴 양이온은 다층구조(multilayer) 또는 파라핀 구조와 같이 고각도의 기울어진 상태로 삽입이 일어나는 것으로 알려져 있다(Lagaly and Weiss, 1969; Koh and Dixon, 2001).

HDTMA-벤토나이트

본 연구에서는 Na-형 벤토나이트에 HDTMA 양을 CEC양과 동일한 양으로 계산하여 CEC양의 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400%양으로 증가시키면서 치환시켜 HDTMA의 증가에 따른 Na-형 벤토나이트의 층간팽창을 알아보았다. HDTMA로 처리치 않은 Na-형 벤토나이트의 저면 간격(d_{001})은 12.74 Å이며 HDTMA의 양을 증가시켰을 때 13.40, 15.54,

16.94, 20.82, 23.11, 29.52, 38.14, 38.38, 39.06, 39.40, 40.12 Å으로 지속적인 팽창이 초래되었다(Fig. 4). HDTMA로 처리치 않은 Ca-형 벤토나이트는 그 저면 간격이 약 15.0 Å으로서 위와 동일한 방법으로 Ca-형 벤토나이트에 HDTMA를 치환시킨 후 XRD를 이용, 층간팽창을 확인해 본 결과 15.3, 16.29, 21.42, 22.46, 22.46, 31.64, 37.09, 38.38, 38.54, 38.88, 39.58 Å으로 팽창이 초래되었다(Fig. 4).

CEC양의 200%에 해당되는 HDTMA를 Na-형 및 Ca-형 벤토나이트에 치환하였을 때 $d(001)$ 인 저면 간격이 거의 40 Å에 달하여 포화되었고, (002)면에 치환되기 시작하여 20 Å (d_{002}) 부근에서 피크가 인지된다(Fig. 4). 이는 CEC 양과 동일한 양의 2배 이상을 치환케 되면 초기에 저면(001)에 치환이 완료되고, 그 다음 (002)면에 치환이 시작됨을 의미한다. 또한 치환되는 HDTMA양은 거의 CEC 양의 200% 이상에서는 거의 포화상태에 달하여 저면 간격은 40 Å을 초과하지 못하며, 층간양이온이 Ca^{2+} 으로 치환된 Ca-형 벤토나이트나 Na^+ 으로 치환된 Na-형 벤토나이트 둘 다 HDTMA를 치환시켰을 때 거의 동일하게 치환됨을 XRD 결과를 통해서 간접적으로 알 수 있다.

CP-벤토나이트

Na-형 벤토나이트에 CP를 CEC양과 동일한 양으로 계산하여 CEC양의 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180, 220, 260, 300, 340, 380, 420%양으로 증가시키면서 치환시켜, CP의 증가에 따른 Na-몬모릴로나이트의 층간팽창을 XRD 분석을 통해 알아보았다. CP로 처리치 않은 Na-몬모릴로나이트의 저면 간격(d_{001})은 12.74 Å이며 CP를 위의 양에 따라 증가시켰을 때 15.33, 16.14, 22.40, 22.64, 23.23, 40.49, 40.49, 40.68, 40.68, 40.68, 40.68, 40.87, 40.87 Å으로 격자 팽창이 초래되었다(Fig. 5).

동일한 방법으로 Ca-형 벤토나이트에 CP를 증가시키면서 반응시키면, 처리치 않은 Ca-형 벤토나이트의 저면 간격 15.0 Å이 15.41, 16.08, 21.12, 22.18, 22.29, 40.30, 39.76, 39.76, 39.06, 40.67, 39.58, 40.67, 40.15 Å으로 격자팽창이 초래된다(Fig. 5). 이러한 특성은 Na-형 벤토나이트와 Ca-형 벤토나이트에서 공통적으로 CEC 양의 140% 이상을 치환케 되면 저면간격은 거

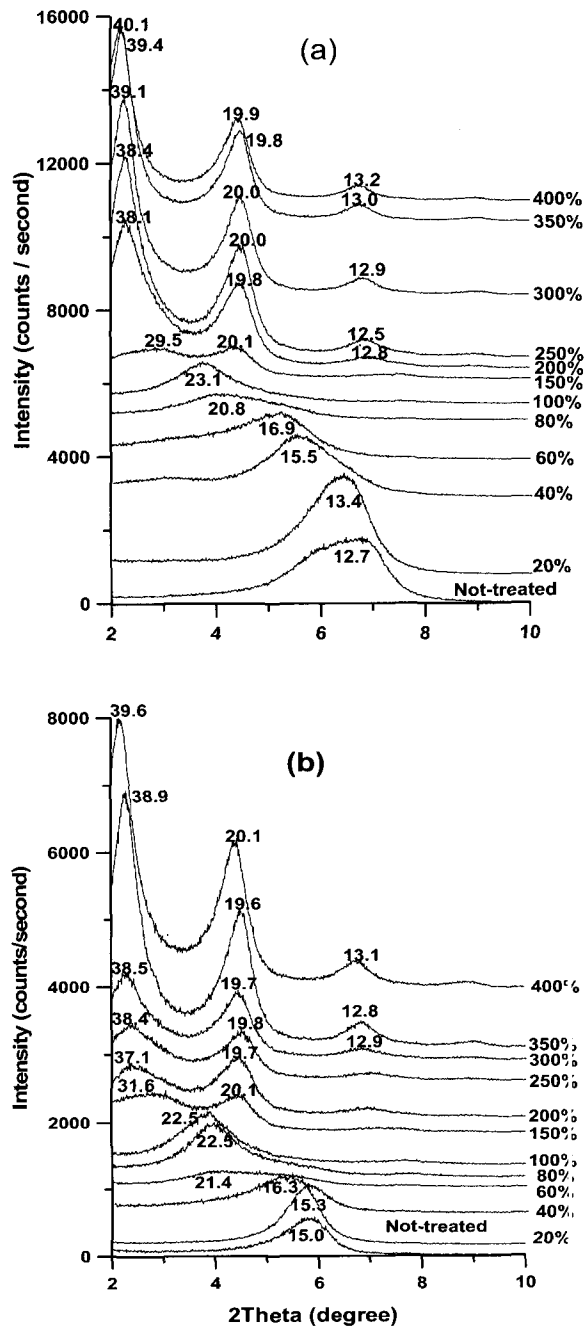


Fig. 4. XRD patterns of different CEC exchanged HDTMA-Na montmorillonite(a) and HDTMA-Ca montmorillonite(b). The values represented as percent are the exchanging amount compared to CEC and the d-values in peak positions are in angstrom.

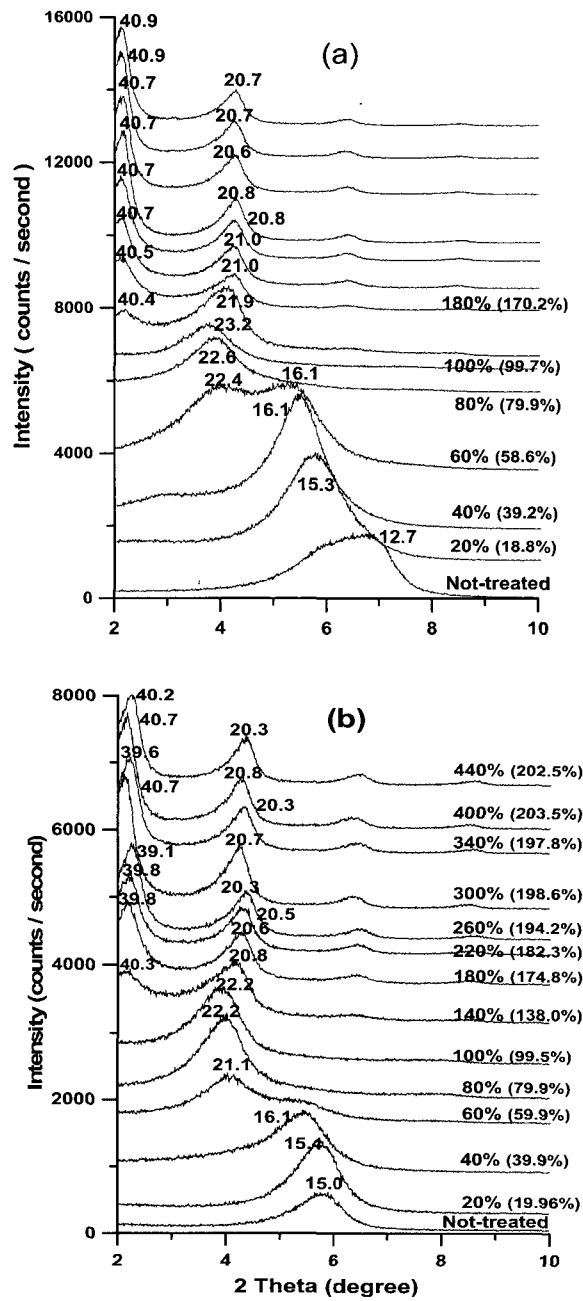


Fig. 5. XRD patterns of different CEC exchanged CP-Na montmorillonite(a), CP-Ca montmorillonite (b). Two values represented as percent are the exchanging amount and exchanged amount, respectively, compared to CEC and the d-values in peak positions are in angstrom.

의 40 Å의 팽창이 초래되고, (002)면에 치환되기 시작하여 20 Å 부근에서 피크가 인지된다 (Fig. 5). 즉, HDTMA나 CP와 같이 알킬체인의 길이가 거의 15 Å에 달하는 유기양이온의 경우, 2:1형 점토광물의 저면간격인 10 Å인 층간에 HDTMA와 CP 유기분자가 2층 구조의 고각도로 서 있는 상태로 흡착케 되면 저면간격은 40 Å (10 Å + 15 Å + 15 Å)에 달하게 된다. 즉 Fig. 6과 같은 삽입(intercalation) 모델과 잘 부합된다 (Deng and Dixon, 2002). 그러나 이는 TEM과 같은 전자현미경에서 보다 자세하게 확인되어야 할 것이다.

CP-벤토나이트의 흡착거동

CP를 CEC양과 동일한 양으로 계산하여 CEC양의 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180, 220, 260, 300, 340, 380, 420%양에 해당되는 13개의 다른 농도를 가지는 CP 용액 30 mL를 Na-형 벤토나이트 및 Ca-형 벤토나이트 0.2 g과 반응시켰다. 완전한 반응을 위하여 18시간 교반기에서 혼화한 후, 10,000 rpm 조건에서 1시간 원심분리시켜 상층액을 'UV/Visible Spectrophotometer'를 이용하여 분석함으로써 잔류 유기 양이온의 농도를 측정하고 흡착량을 계산하였다.

이렇게 계산된 흡착량을 흡착량 대 잔류량으로 나타내는 X-Y 그래프를 작성함으로써 흡착등온선을 Langmuir 방정식과 비교된 곡선과 함께 도시되었다.

Fig. 7에 나타낸 바와 같이 CP가 Ca-형 벤토나이트와 Na-형 벤토나이트에 흡착되는 흡착형태는 둘 다 유사한 L형 흡착형을 나타낸다. 이는 가스상태가 물체에 흡착되는 'Langmuir model'에 거의 부합되는 것이다. 이러한 흡착거동은 초기에 적은 양의 CP를 반응케 되면 대부분의 유기물이 벤토나이트에 강하게 흡착되고 특정 양 이상에서는 흡착량이 거의 일정하게 변해 가는 패턴이다. CP의 경우는 벤토나이트 CEC 양의 거의 2배에 달하는 양까지는 계속적으로 흡착이 초래되나, 그 이상의 양에서는 포화상태에 달하여 거의 변화하지 않는다. 이는 전술된 벤토나이트의 층간팽창에 기인되는 흡착특성으로서 저면 간격이 40 Å까지의 층간팽창이 초래되고 그 이상 층간팽창이 일어나지 않기 때문이다. CP가 벤토나이트의 CEC 양 이상에서 계속적으로 흡착이 초래되는 것은 Fig. 6에서 제시한 모델과 같은 흡착현상으로 생각된다. 이러한 흡착 메커니즘은 CEC 양과 동일한 양까지는 층간 양이온을 교대하여 점토표면과 전기적인 결합에 의해 흡착이 초래되나,

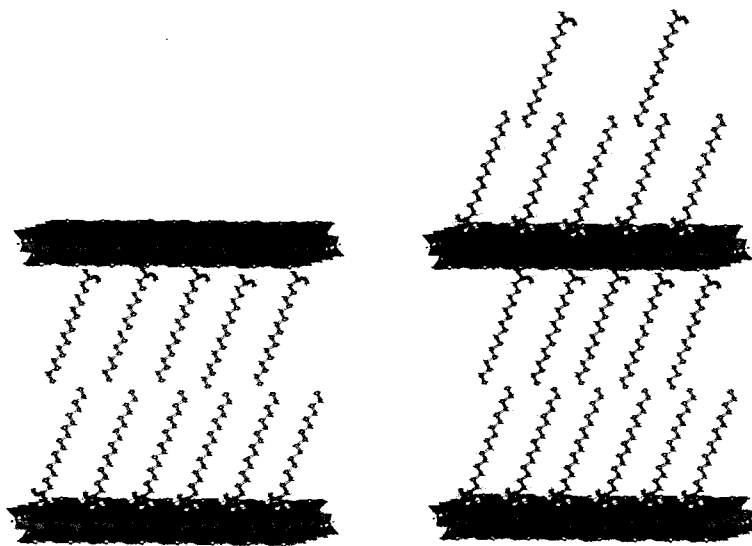


Fig. 6. Intercalation model of long chained organic cations such as HDTMA and CP (Deng and Dixon, 2002).

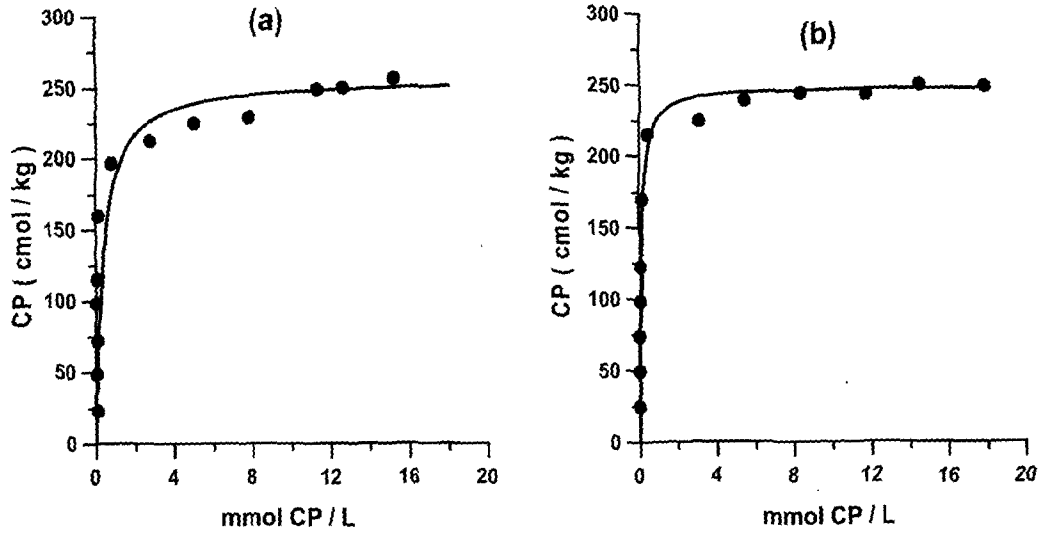


Fig. 7. Adsorption isotherm curves of CP-Na bentonite(a) and CP-Ca bentonite(b).

CEC 이상 양에서는 유기 양이온간의 반데르발스 (van der Waals bonding) 결합에 의해 흡착이 일어나는 것으로 알려져 있다(Johnston, 1996).

CP의 경우 벤토나이트에 흡착되는 특성은 매우 규칙적이고 일관성 있게 치환됨으로써 안정한 상태를 유지하는 것으로 판단된다. 따라서 CP는 유기-벤토나이트의 제조에 쉽게 이용 가능하며, CP-벤토나이트를 제조할 시 CP를 그 치환시킬 광물의 CEC와 동일한 양의 2배 이상 치환시킬 필요가 없다.

Na-형 벤토나이트나 Ca-형 벤토나이트에 관계없이 CP를 반응시키게 되면 층간팽창과 마찬가지로 흡착거동도 거의 동일하게 일어난다.

결론

1) Na-형 벤토나이트가 Ca-형 벤토나이트에 비해 강한 알칼리성과 극히 높은 팽윤성과 점도를 나타내고, 분산이 강하게 초래되었다. 몬모릴로나이트의 흡착수와 층간수의 분해는 Na-형 벤토나이트가 저온에서 빨리 일어나며, 완전한 구조의 분해는 Ca-형 벤토나이트가 보다 저온에서 용이하게 일어났다.

2) HDTMA는 CEC 양의 200%와 동일한 양을 벤토나이트에 반응시켰을 때 d(001)인 저면 간

격이 40 Å에 달하였고, CP는 CEC 양의 140% 이상을 벤토나이트에 치환시키게 되면 저면 간격은 40 Å 이상 팽창이 일어나 거의 포화 상태에 도달하였다. 이는 CP가 HDTMA보다 흡착이 보다 용이하게 초래됨을 의미한다.

3) CP-형 벤토나이트의 흡착곡선은 L형의 Langmuir model에 거의 부합되었으며, 매우 규칙적이고 일관성 있게 흡착이 일어남으로서 안정한 상태를 유지하는 것으로 나타났다.

4) CP를 Na-형 및 Ca-형 벤토나이트에 흡착시킨 결과 층간 교환성 양이온에 관계없이 CP의 흡착거동은 거의 동일하게 일어나는 것으로 나타났다. 따라서 Na-형 및 Ca-형 벤토나이트에 CP를 치환하여 CP-벤토나이트를 제조하였을 때 유기물의 흡착거동은 벤토나이트가 가지는 양이온 교환능이나 CP의 화학적 특성에 지배될 뿐 층간 양이온 종에는 지배되지 않음을 지시한다.

사사

논문을 심사하고 교열해 주신 강원대학교 노진환 교수님과 부산대학교 황진연 교수님께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 高木哲一, 内藤一樹, 고상모, 김문영 (2001) 일본 벤토나이트의 광상 및 공업현황. 광물과산업, 14, 9-17.
- 고상모, 손병국, 송민섭 (2002) 국내 벤토나이트의 물성과 그 요인에 관하여. 한국광물학회 · 한국암석학회 공동학술발표회 요약집, 90-92.
- 문희수 (1995) 점토광물학, 민음사
- 이상현, 박성완, 서전형 (2000) 국내 벤토나이트의 각 산업에서의 활용 및 그 현황. 제 1회 산업광물 심포지움 논문요약집, "벤토나이트 및 그 응용" 중에서, 40-50.
- 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*.
- Baver, L.D. and Winterkorn, H.F. (1935) Sorption of liquids by soil colloids (II). *Soil Sci.*, 40, 403-419.
- Borchardt, G. (1989) Smectites. In: Dixon, J.B. and Weed, S.B. (eds.), *Minerals in soil environments*, Soil Sci. Soc. Am., Book Series 1, Madison, Wisconsin, USA, 675-718.
- 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., Lee J., and Mortland, M.M. (1988a) Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 333, 345-347.
- Boyd, S.A., Mortland, M.M., and Chiou C.T. (1988b) Sorption characteristics of organic compounds on Hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 652-657.
- Boyd, S.A., Shaobai, S., Lee, J., and Mortland, M.M. (1988c) Pentachlorophenol sorption by organoclays. *Clays and Clay Minerals*, 36, 125-130.
- 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.
- Deng, Y. and Dixon J.B. (2002) Soil Organic matter and organic-mineral interactions. In: Dixon, J.B. and Schulze, D.G. (eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Soil Sci. Soc. Am., Book Series 7, Madison, Wisconsin, USA, 69-107.
- 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.
- Jaynes, W.F. and Boyd, S.A. (1991) Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 43-48.
- 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: Sawhney, B.L. (ed.), *Organic pollutants in the environment, cms workshop lectures*, 8, The Clay Minerals Society, Boulder, CO, USA, 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. and Weiss, A. (1969) Determination of the clay charge in mica-type layer silicates. In: *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo*, 1, 61-80.
- 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 and Clay Minerals*, 38, 113-120.
- Mc Bride, M.B. (1989) Surface chemistry of soil minerals. In: Dixon, J.B. and Weed, S.B. (eds.), *Minerals in soil environments*, Soil Sci. Soc. Am., Book Series 1, Madison, Wisconsin, USA, 35-88.
- Montgomery, D.M., Sollars, C.J. Sheriff, T.S., and Perry, R. (1988) Organophilic clays for the successful stabilization/solidification of problematic industrial wastes. *Environ. Technol. Lett.*, 9, 1403-1412.
- Mortland, M.M. (1970) Clay-organic complexes and interactions. In: *Advances in agronomy*, 12, 75-117.
- Mortland, M.M., Shaobai, S., and Boyd, S.A. (1986) Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, 34, 581-585.
- Paterson, E. and Swaffield, R. (1987) Thermal analysis. In: Wilson, M.J. (ed.), *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*, Blackie, 99-132.
- Sheriff, T.S., Sollars, C.J., Montgomery, D., and

Ca-형 및 Na-형 벤토나이트의 제반 물성 및 유기양이온 흡착비교

- 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., Fogler, H.S., Nolan, T., and Schultz (1985) The removal of trace levels of dioxins from water by sorption on modified clay. *Environ. Progress*, 4, 239-244.
- 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. *Cosmosphere*, 18, 333-342.
-
- 2002년 10월 31일 원고접수, 2002년 11월 29일 게재승인.