

## HDTMA-, BDTDA- 및 CP-스멕타이트의 물리-화학적 특성

### Physicochemical Properties of Organo-Smectites Modified by HDTMA, BDTDA, and CP

고 상 모 (Sang-Mo Koh)\* · 홍 석 정 (Seok-Jeong Hong) · 송 민 섭 (Min-Sub Song)

한국지질자원연구원 지질기반정보연구부 광물자원연구실  
(Mineral Resources Research Group, Geology and Geoinformation Division, Korea Institute of Geoscience and  
Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

**요약 :** 이 연구는 산업체에서 다양하게 활용될 수 있는 세 종류의 유기-스멕타이트를 제조하여 Na-스멕타이트와의 제반 물성을 비교함으로써 유기-스멕타이트의 활용을 위한 과학적인 자료를 제공하고자 한다. 이 연구를 위하여 제4가 암모늄 양이온에 속하는 Hexadecyl-trimethylammonium(HDTMA), Benzyldimethyltetradecylammonium(BDTDA) 및 Cetylpyridinium(CP) 염화물을 Na-스멕타이트에 치환시켜 세 종류의 유기-스멕타이트를 제조하였다. 유기-스멕타이트인 HDTMA-, BDTDA- 및 CP-스멕타이트는 pH 9 정도로 비교적 높은 알칼리성을 나타내었다. 이들 유기-스멕타이트는 Na-스멕타이트에 비해 극히 낮은 팽윤도, 점도를 나타내고, 짧은 시간에 강한 응집이 초래되었다. 양이온 교환능과 동일한 양의 유기 양이온을 스멕타이트에 치환시켜 제조된 유기-스멕타이트의 층간격은 HDTMA-스멕타이트가 23.1 Å, BDTDA-스멕타이트가 19.2 Å 및 CP-스멕타이트가 23.2 Å로서, Na-스멕타이트의 12.7 Å에 비해 강한 격자 팽창이 초래되었다. 유기-스멕타이트에 치환된 세 종류의 유기물은 250°C에서 분해하기 시작하여 400°C 부근의 온도에서 분해가 거의 종료되었다. 이는 연구된 세 종류의 유기-스멕타이트가 250°C 미만에서 안정함을 의미한다. 연구된 세 종류의 유기-스멕타이트는 대체로 유사한 광물학적, 물리-화학적 및 열적특성을 나타낸다. 이는 세 유기물의 화학적 성질의 유사성 때문일 것이다. 경제적인 면을 고려한다면 CP로 치환시킨 CP-스멕타이트의 활용이 매우 클 것으로 예측되며, 이에 대한 다양한 연구가 요구된다.

**주요어 :** 유기-스멕타이트, 유기 양이온, HDTMA, BDTDA, CP, pH, 점도, 팽윤도, 응집, 팽창, 분해

**ABSTRACT :** This study aims to provide the physicochemical properties of three kinds of organo-smectites which can be diversely used in industries. Some properties of them were compared with Na-smectite. Three kinds of organo-smectites such as Hexadecyltrimethylammonium(HDTMA), Benzyldimethyltetradecylammonium(BDTDA), and Cetylpyridinium(CP) exchanged smectites were manufactured for this study. Three types of organo-smectites showed the alkaline character(pH 9), very low swelling property and viscosity, and a fast flocculation behavior because of strong hydrophobic property in contrast to hydrophilic Na-smectite. Three organo-smectites showed the strong interlayer expansion with basal spacing from 19 Å to 23 Å compared with the Na-smectite of about 12 Å.

\*교신저자: kohsm@kigam.re.kr

Organic cations such as HDTMA, BDTDA, and CP exchanged into smectite were completely decomposed in the temperature range from 250°C to 400°C. Generally, three organo-smectites showed the similar mineralogical, physicochemical and thermal properties. But their properties are quite different from Na-smectite. Considering economically, CP exchanged smectite would be used for the diverse utilization field in the future time.

**Key words** : organo-smectite, organic cation, HDTMA, BDTDA, CP, pH, viscosity, swelling, flocculation, interlayer expansion, decomposition

## 서 언

스멕타이트로 구성되는 벤토나이트는 층간에 치환된 양이온의 종류에 따라 물리·화학적 특성이 크게 달라져 그 용도를 달리함은 잘 알려진 사실이다(노진환, 2000; 이상현 외, 2000a; 고상모와 김자영, 2002). 천연적으로 산출하는 벤토나이트는 층간 양이온이 Ca인 Ca-형 벤토나이트가 대부분이기 때문에 이 원광석을 산으로 처리한 산성백토(Activated bleaching earth), Na과 같은 알카리로 치환시킨 Na-형 벤토나이트, 유기이온으로 치환시킨 유기 벤토나이트가 있다(이상현 외, 2000b). 산성백토나 Na-형 벤토나이트는 국내 산업체에서도 생산하고 있으나, 유기-벤토나이트(Organo-bentonite)는 국내 산업체에서는 다소 생소한 용어이다. 유기물로 치환된 점토광물을 총칭하여 유기점토(Organo-clay) 또는 유기변환점토(Organic modified clay)라고 명명한다.

유기-벤토나이트를 포함한 유기점토는 1950년대부터 미국에서 운할제, 그리스, 접착제, 휘 방지제, 응집제, 흡착제, 화장품, 페인트 및 토지개량제 등으로 매우 다양하게 이용되어 왔다(Mortland, 1970). 유기물과 점토광물간의 흡착 거동, 흡착특성 및 흡착기작에 대한 연구가 1970년대부터 최근까지 이루어지고 있다(Mortland, 1970; Warren and Gehr, 1987; Zhang and Sparks, 1993; Johnston, 1996; Anderson *et al.*, 1999; Lee and Kim, 2002). 과거 10여년전 부터는 유기-벤토나이트가 강한 소수성(Hydrophobicity)과 높은 유기물 흡착능력을 가지는 성질을 이용하여 BTEX 및 페놀 화합물(Phenolic compound)과 같은 유기 오염물 흡착 및 제거에 대한 연구도 매우 활발하게 이루어졌다(Mortland *et al.*, 1986; Sheriff *et al.*, 1987; Boyd and Lee *et al.*, 1988a; Boyd and Mortland *et al.*, 1988b; Boyd and

Shaobai *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). 최근에 들어서는 유기점토가 오염된 토양 및 지하 대수층의 정화와 쓰레기 매립장 침출수의 정화, 산업체에서 발생하는 폐수처리 등 많은 환경정화 분야로의 적용과 토양에서의 안정성 및 공학적 연구가 활발하게 진행 중이다(Montgomery *et al.*, 1988; Brixie and Boyd, 1994). 또한 유기물과 점토광물 및 흡착 모델링연구(Teppen *et al.*, 1998; Weiss *et al.*, 1998)와 유기점토와 방사성핵종의 흡착연구(Dultz and Bors, 2000; Bors *et al.*, 2000)가 시작되고 있는 추세이다. 국내 연구자에 의한 연구결과로서는 Hexadecyltrimethylammonium(HDTMA)으로 치환된 스멕타이트의 팽창특성과 삼입모델을 제시한 연구(Lee and Kim, 2002)가 있고, Benzyltrimethyltetradecylammonium(BDTDA), Benzyltrimethylammonium (BTMA), Hyamine을 치환시킨 스멕타이트의 층간팽창 특성과 벤젠, 페놀, 톨루엔의 흡착능력을 규명한 연구가 있다(Koh and Dixon, 2001).

일본의 풍순(Hojun) 벤토나이트 제조사에서는 여러 종의 유기-벤토나이트를 제조하여 수계 첨가제(증점제, 침강방지제, 흡착제), 유기용제계 첨가제(증점제, 침강방지제), 수지, 페인트, 도료, 잉크, 화장품, 의약품 및 기타 산업용(자동차부품용, 운할제, 그리스 및 접착제) 등 고부가가치 산업에 활용하고 있다(고상모와 제은주, 2001).

따라서 이 연구는 다양한 활용분야를 가지는 유기-스멕타이트의 기초적인 제반 물성을 Na-스멕타이트와 비교하여 그 차별성을 파악함으로써 유기-스멕타이트의 제조 및 활용에 그 기초적이고 과학적인 자료를 제공코자 한다.

대상물질 및 실험방법

대상물질

이 연구에 사용된 벤토나이트는 경주시 양북면 두산리에 소재한 두산 광산에서 채취된 시료로서 Ca-형 벤토나이트에 속한다. 이를 입도 분리하여 2 μm 이하의 점토입자로 구성된 거의 순수한 스펙타이트를 이 연구에서 사용하였다. 분리된 점토입자는 대부분 Ca-몬토릴로나이트로 구성되지만 소량의 석영과 장석을 함유한다(고상모와 김자영, 2002). 우선 입도 분리된 스펙타이트를 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 치환하여 Na-스펙타이트를 제조하였다. Na-스펙타이트의 물리-화학적 성질은 이미 보고된 바 있으며(고상모와 김자영, 2002), 이 결과는 유기-스펙타이트와의 물리-화학적 성질을 비교하기 위한 비교시료(control sample)로서 사용하였다.

유기-스펙타이트의 제조에 사용된 제4가 암모늄 양이온인 BDTDA의 화학적 특성을 Table 1에 나타내었으며, HDTMA와 CP(Cetylpyridinium)의 화학적 특성은 이전 연구(고상모와 김자영, 2002)에서 제시되었다. 또한, Na-스펙타이트와 유기-스펙타이트의 중금속 흡착 능력을 비교하기 위하여 Pb, Cu, Cd 표준용액을 사용하였다.

실험방법

Na-스펙타이트의 제조

원 시료인 두산 벤토나이트를 입도 분리한 2 μm 이하의 점토입자를 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 치환하였다. 이를 위하여 50 g의 분리된 스펙타이트에 양이

온교환능(115 meq/100 g)과 동일한 함량의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 500 mL를 혼화시켰다. 이를 교반기(shaker)에서 약 18시간 충분히 반응시킨 후 5,000 rpm에서 20분간 원심분리하였으며, 중류수를 이용하여 시료를 3회 세척한 후, 다시 2,000 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 이 시료를 오븐 건조시켜 Na-스펙타이트를 제조하였다. 이 연구에 사용한 Na-스펙타이트의 양이온 교환능(CEC)은 115 meq/100 g으로 이미 보고되어 있다(고상모와 김자영, 2002).

유기-스펙타이트의 제조

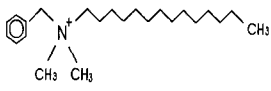
유기 양이온인 HDTMA, BDTDA, CP 화합물을 Na-스펙타이트의 양이온교환능(115 meq/100 g)과 동일한 양으로 Na-스펙타이트에 치환시켜, 세 종류의 HDTMA-, BDTDA- 및 CP-스펙타이트를 제조하였다. 유기-스펙타이트 제조는 0.2 g의 Na-스펙타이트 시료를 각각 HDTMA, BDTDA, CP 수용액 30 mL과 혼화하여 18시간 교반기(shaker)에서 반응시킨 후 원심분리기에서 10,000 rpm으로 1시간 분리시켜 잔류 용액을 제거함으로써 제조되었다.

광물학적, 물리-화학적 및 열적특성 분석

유기 양이온을 치환시킨 유기-스펙타이트의 층간 팽창과 치환된 유기-스펙타이트의 가열시 초래되는 유기 양이온의 분해 경향을 파악키 위해 90°C, 250°C, 400°C, 600°C 및 890°C로 전기로에서 가열 처리하여 XRD 분석을 수행하였다.

Na-스펙타이트의 양이온교환능 측정은 산업체에서 사용하는 초산암모늄(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)법을 이용하여 측정되었다. 측정법은 시료 3 g을 1N

Table 1. Chemical characteristics of BDTDA organic cation

Name	Abbreviation	Chemical formula	Mr (g/mol)	Structural formula	Solubility (g/L H <sub>2</sub> O)	mp (°C)	Ab. wave. (nm)	pH
Benzyltrimethyl-tetradecyl-ammonium	BDTDA+	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> ClN	368.05		100	53 ~ 56	205 ~ 225, 240 ~ 272	5.5

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

\* Chemical properties of HDTMA and CP were represented in the previous work (Koh and Kim, 2002).

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 수용액 100 mL와 혼합하여, 500 mL 삼각플라스크에 진공여과를 실시한 후, CH<sub>3</sub>OH를 이용하여 시료와 플라스크를 2~3회 세척한다. 이 시료를 10% NaCl을 이용하여 Na로 치환하고 다시 2시간 30분 동안 여과한 후, 용액을 캔달 증류장치를 사용하여 증류시킨다. 이것을 2% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 50 mL에 포집한 후, 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 적정하여 CEC를 계산하였다.

XRD 분석을 통해 Na-스멕타이트와 유기-스멕타이트의 층간 팽창행위를 파악하였으며, 이 연구는 이전 연구에서 수행한 결과를 이용하였다(고상모와 김자영, 2002).

열분석은 일본 'Shimadzu'사 열분석기 TA 50 series인 DTA(Differential Thermal Analysis) 및 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 이용하여 분석하였다.

pH는 시료 4 g을 증류수 40 mL에 잘 혼합하여 pH meter(Hanna instruments, HI 8424)를 이용하여 측정하였다.

점도는 시료 20 g을 증류수 400 mL에 잘 혼합하여 5분간 교반시킨 후, 'Brookfield'사(모델 DV-II+)의 점도계를 이용하여 2분 후와 1시간 후 2번 측정하였다.

탁도는 시료 0.15 g을 증류수 30 mL에 잘 혼합한 후, HACH사의 2100N 탁도계(Turbidimeter)를 이용하여 측정하였다.

#### 중금속 흡착 실험

Na-스멕타이트와 유기-스멕타이트의 중금속 흡착능 평가를 위하여 벡취 흡착 실험을 실시하였다. 중금속은 Pb, Cu, Cd를 선정하였고 시료 0.2 g과 농도가 100 ppm인 중금속 용액 30 mL를 반응시켰으며, 반응시간을 달리하여 잔류 농도를 측정함으로써 시간에 따른 중금속의 흡착 경향을 알아보았다. 중금속인 Pb, Cu 및 Cd 분석은 충남대학교 공동실습관에서 ICP-MS(Perkin-Elmer Corp., Elan 6000)를 이용하여 분석되었다.

## 결과 및 고찰

### 유기-스멕타이트의 층간팽창특성

Na-스멕타이트의 저면간격( $d_{001}$ )은 12.7 Å이나, 양이온교환능과 동일한 양으로 치환시킨 HDTMA-

스멕타이트는 23.1 Å, BDTDA-스멕타이트가 19.2 Å 및 CP-스멕타이트는 23.2 Å을 나타내었다(Fig. 1). 층간이 교환성 양이온으로 포화되어 있는 스멕타이트와 같은 2:1형 점토광물에 유기 양이온을 치환시키게 되면 층간팽창이 초래되며, 이는 유기 양이온의 분자크기가 층간에 결합된 양이온인 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 보다 크기가 크기 때문이다. 유기-스멕타이트의 층간팽창은 유기 양이온의 크기 및 구조에 주로 지배되어 이들이 삽입(Intercalation)되는 행위가 달라지게 된다(Lagaly and Weiss, 1969; Koh and Dixon, 2001). 세 종의 유기-스멕타이트 중에서 CP-스멕타이트가 BDTDA- 및 HDTMA-스멕타이트보다 흡착이 보다 용이하고 매우 규칙적으로 일어나 이 보고 되었다(고상모와 김자영, 2002).

### 물리-화학적 특성

Na-스멕타이트와 세 종류의 유기-스멕타이트인 HDTMA-, BDTDA-, 및 CP-스멕타이트의 pH, 팽윤도, 점도 및 탁도 비교는 Fig. 2에서 보여진다.

pH는 Na-스멕타이트가 10.4로 강한 알칼리성을 나타내는데 비해 세 종의 유기-스멕타이트는 거의 유사한 pH 9.0~9.3을 나타내었다. 이는 유기 양이온이 5.5 내외의 산성을 띠기 때문일 것이다.

결정격자의 팽창 또는 부피팽창을 가늠할 수 있는 팽윤도(Swelling)는 Na-스멕타이트가 27 mL/2 g으로 가장 높으며, HDTMA-스멕타이트가 5.5 mL/2 g, BDTDA-스멕타이트가 5 mL/2 g, CP-스멕타이트가 4.5 mL/2 g이다. Na-스멕타이트가 매우 높은 팽윤성을 보이고, 유기-스멕타이트는 강한 소수성(Hydrophobicity)으로 인해 거의 팽윤이 초래되지 않았다(Fig. 2).

입도분포와 겔화 등에 의해 주로 지배되는 점도는 Na-스멕타이트가 10 mPa·s로 비교적 높게 나타났으며, 세 종류의 유기-스멕타이트는 거의 유사한 3.9 mPa·s를 나타내었다(Fig. 2). 유기-스멕타이트의 낮은 점도값은 급속하게 초래되는 침전에 기인된 결과로 해석된다.

일정시간 동안 측정된 탁도의 경우 초기 탁도가 Na-스멕타이트가 가장 높게 나타났고, 세 종의 유기-스멕타이트는 유사하나 BDTDA-, HDTMA-, CP-스멕타이트 순으로 약한 탁도값을 나타내었

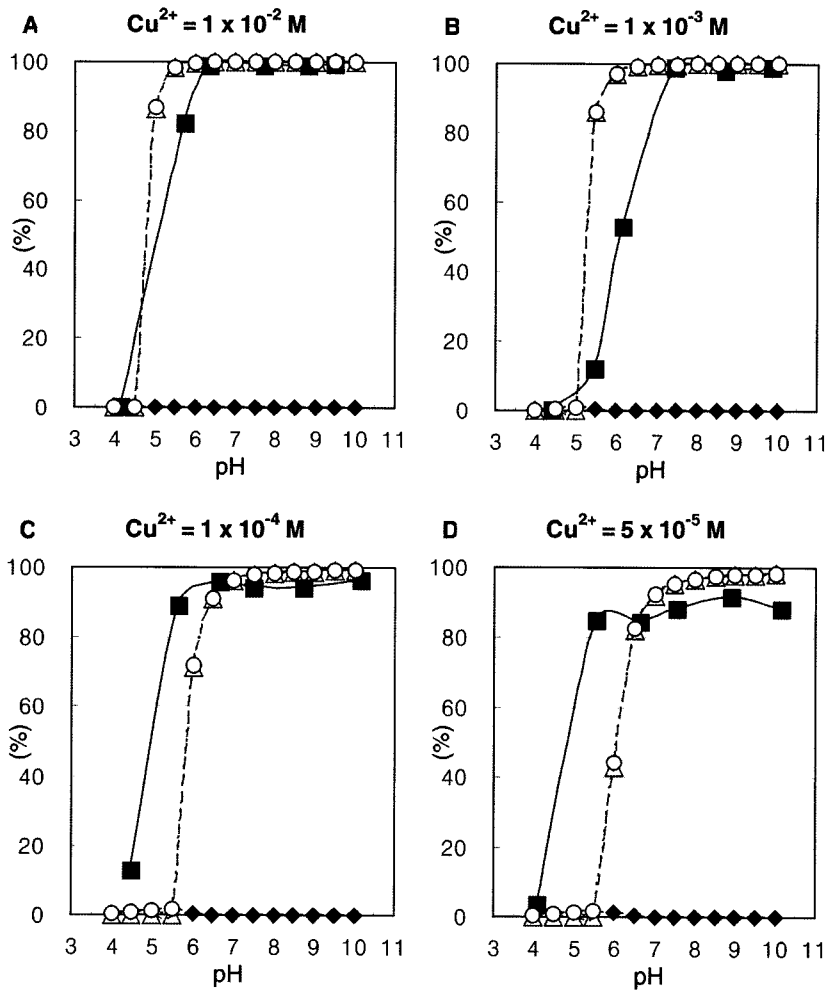


Fig. 5. Comparison of Cu adsorption experiments and the result of calculated values by MINTEQA2 program in sample D. (A)  $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-2} M$ , (B)  $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-3} M$ , (C)  $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-4} M$ , (D)  $Cu^{2+} = 5 \times 10^{-5} M$ . Symbols are the same as those in Fig. 2.

가 훨씬 많다.

이번 연구는 황토의 구리 흡착 실험과 이를 토대로 컴퓨터 시뮬레이션을 통하여 구리 용액 내에서 어떤 과정을 통하여 구리 이온들이 광물을 매개로 제거되는가에 대한 기초적인 연구이다. 이번 연구에서 많은 문제점들이 노출되었기 때문에 이를 개선하여 보다 다양한 조건 하에서 흡착 실험을 실시하고 이를 최근에 개발에 여러 가지 시뮬레이션 프로그램, 예를 들면 FITEQL 3.2(Herbeline and Westall, 1996) 등을 통하여 흡착-제거 과정에 대한 보다 정량적인 이해가 있

어야 할 것으로 생각된다.

## 결론

이번 연구의 중요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 정량 XRD 분석 결과 석영의 함량은 심도가 얇을수록 그 양이 많아지고, 카올리나이트의 함량은 반대되는 경향을 가진다. 침철석이나 깎사이트와 같은 수산화 철 또는 알루미늄 광물은 심도가 얇은 쪽에는 그 양이 많지만 심도가 깊

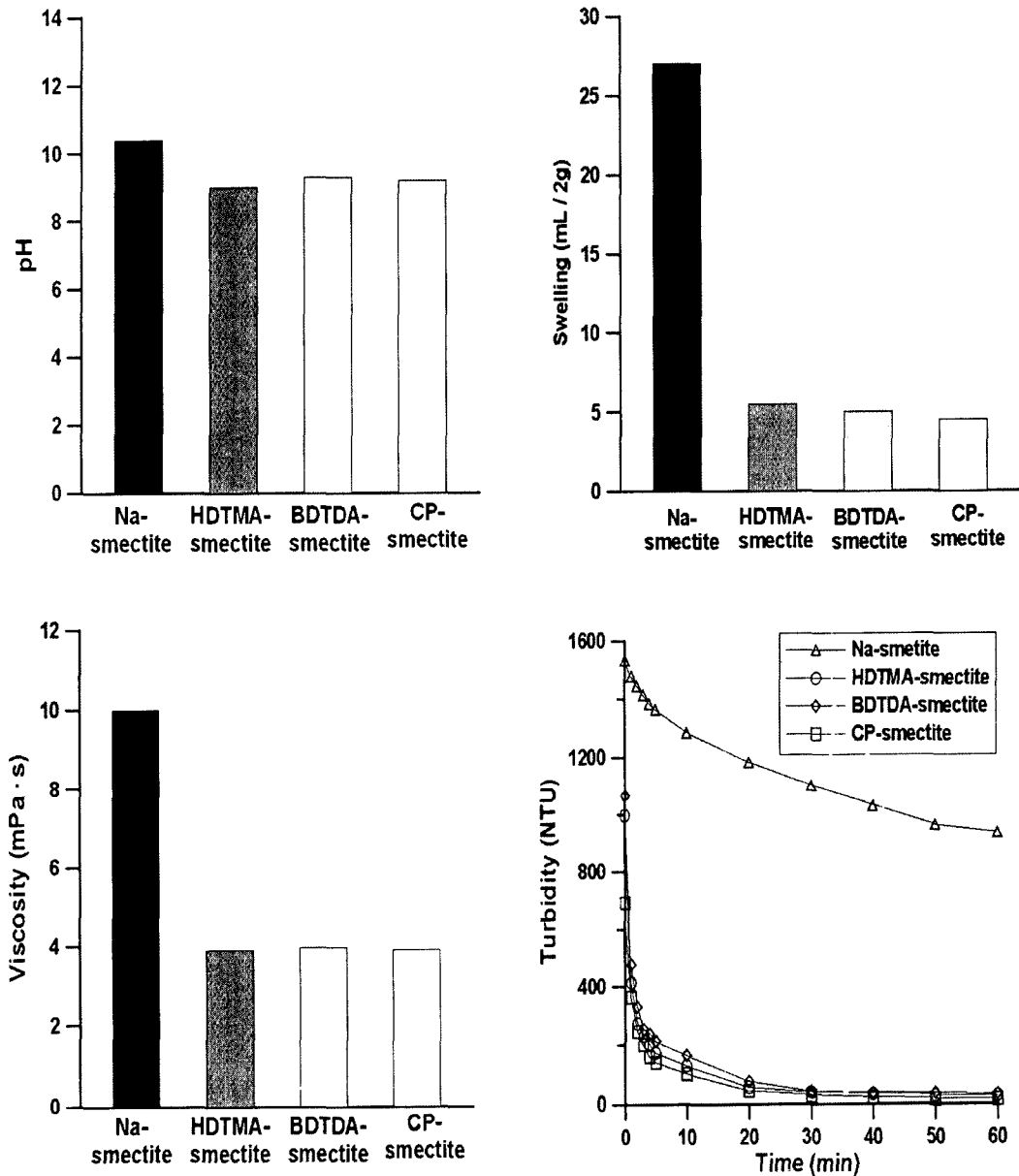


Fig. 2. Some physicochemical properties such as pH, swelling, viscosity, and turbidity of Na-smectite and three types of organo-smectites.

된다. 이는 시차 중량분석의 질량결손이 250~500°C 온도범위에서 주로 초래됨과 거의 일치하는 현상이다.

온도에 따른 유기 양이온의 분해를 보다 명확하게 규명하기 위해서 시차 열분석에서 나타난 흡열반응곡선의 정점 온도인 90, 250, 400, 600,

890°C에서 가열하여 XRD 분석을 수행하였다 (Fig. 4). 그 결과 모든 유기-스멕타이트가 가열하지 않은 원 시료와 90°C에서는 별다른 차이를 보이지 않고 있으나, 250°C 이후부터는 현격한 저면간격의 축소가 초래되어 거의 400°C에서는 유기물을 치환하지 않은 Na-스멕타이트와 유사

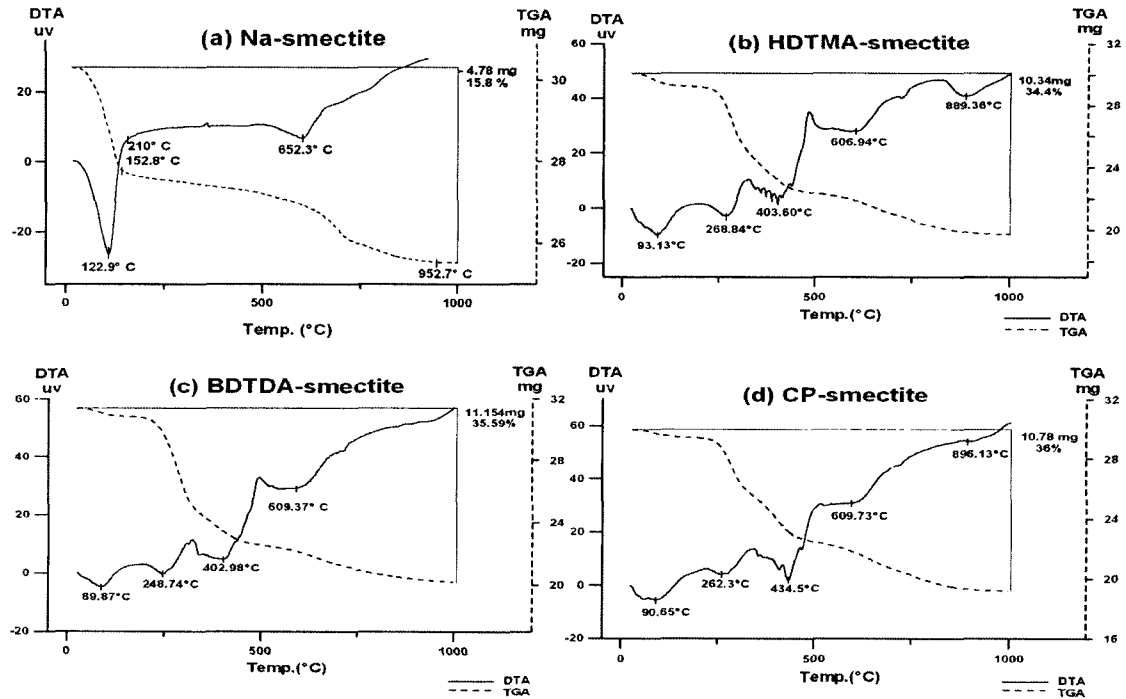


Fig. 3. DTA and TGA curves of Na-smectite(a), HDTMA-smectite(b), BDTDA-smectite(c) and CP-smectite(d).

한 패턴을 나타낸다(Fig. 4). 이는 세 종류의 유기-스멕타이트에서 치환시킨 유기 양이온(HDTMA, BDTDA, CP)이 250°C에서 분해되기 시작하여 400°C 부근의 온도에서 거의 분해가 종료됨을 지시한다. 이러한 결과는 시차 열분석과 시차 중량분석의 결과와 일치되는 현상이다. 또한 600°C 가열시료에서의 저면간격의 피크는 세기가 약화되며 피크가 소멸되는 것을 알 수 있다. 이는 이 온도에서 스멕타이트의 탈수산화작용의 결과일 것이다. 890°C로 가열 하였을 때 스멕타이트의 구조가 거의 파괴되는 것을 알 수 있다.

알킬 암모늄의 분해 온도에 대한 해석 즉 열적 안정성에 대한 금번 연구결과와 기존 연구결과(Ijdo *et al.*, 1998; Lee and Kim, 2003)와는 약간의 온도차가 인지된다. Lee and Kim (2003)에 의하면 CEC 양의 1.2배와 2.5배의 HDTMA를 치환시켜 제조한 HDTMA-스멕타이트에서의 열에 의한 HDTMA의 분해가 200°C에서부터 초래됨을 보고하였다. 이러한 해석은 200°C까지 저면간격의 팽창이 일어나다가 250°C에서 급격한 수축이 일어나는 데 기인된 해석이며, 제시된

TGA 결과에서 1.2 HDTMA-스멕타이트의 질량 결손이 150°C 이상의 온도에서는 거의 인지되지 않으며, 2.5 HDTMA-스멕타이트의 뚜렷한 질량 결손은 220°C 부근의 온도에서 초래되기 시작하였다. 또한 Ijdo *et al.*(1998)은 탄소수를 달리하는 10종의 알킬 암모늄의 TGA결과로서 해석된 분해온도 범위는 200~550°C로 보고한 바 있다. 제시된 온도범위는 TGA 결과에 의한 질량결손의 패턴을 해석하여 추론한 결론으로서, 100~300°C까지는 약한 질량결손이 초래되고, 300~500°C에서는 급격한 질량결손이 초래되는 데서 해석한 것이다. 이러한 해석은 분해가 시작하는 온도 기준을 명확하게 제시한 것은 아니며 단지 분해온도 범위를 200~550°C로 기술한 데 불과하다. 본 연구에서 제시한 HDTMA, BDTDA 및 CP의 분해가 시작되는 온도인 250°C와 종료되는 400°C 온도는 DTA 결과에서 보인 두개의 흡열반응 곡선의 정점온도가 250~270°C, 400~430°C이며, TGA 결과에서 나타난 급격한 질량결손이 250°C에서부터 일어나기 시작한 결과와 400°C에서 가열한 시료의 XRD 분석에서 저면간격의 수축이 거의 종료된 결과로서 추론된

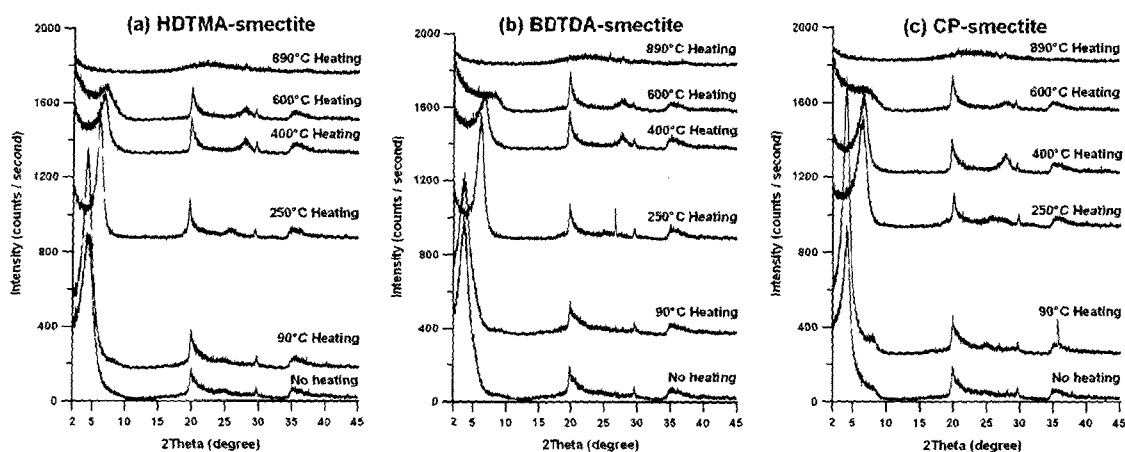


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of three types of organo-smectites according to the change of heating temperature.

것이다.

#### 중금속 흡착특성

Na-스멕타이트와 Pb, Cu, Cd과 같은 중금속의 흡착평형실험을 수행한 결과 거의 1시간 이내에 흡착이 종료되어 평형에 도달하였다(Fig. 5). Pb의 경우는 Na-스멕타이트에 약 70%의 흡착률을 보이고, Cu, Cd의 경우는 약 50%의 흡착률을 보였다. 대체적으로 Na-스멕타이트는 Pb > Cu > Cd 순의 흡착능력을 보임이 확인되었다. 중금속의 흡착은 스멕타이트에 치환된 Na과의 이온교환 반응에 의해 초래된다는 것이 일반적으로 알려진 사실이다.

세 종류의 중금속들이 Na-스멕타이트에서는 50%~70%의 흡착율을 보인 반면, 유기-스멕타이트에서는 거의 흡착이 일어나지 않았다(Fig. 5). 이는 제조된 유기-스멕타이트가 유기 양이온으로 완전히 치환되어 소수성(Hydrophobicity) 상태가 되었음을 증명하는 것이다. 반면에, 제조된 유기-스멕타이트는 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylene, and Xylene) 및 페놀 등의 유기 오염물에 대한 제거 효과가 높다는 연구 결과가 많이 보고되어 있다(Koh and Dixon, 2001; Lee *et al.*, 1990; Brixie and Boyd, 1994; Jaynes and Vance, 1996).

#### 유기-스멕타이트의 응용

유기 오염물을 제거하는데 이용하기 위한 유기-스멕타이트의 제조에서 가장 많이 이용되는 유기 양이온인 HDTMA에 대한 많은 연구결과가 보고 되어 있다(Boyd *et al.*, 1988b; Boyd *et al.*, 1988c; Jaynes and Boyd, 1991; Jaynes and Vance, 1996). HDTMA와 화학적으로 유사한 유기 양이온으로는 BDTDA, Benzyltrimethylammonium(BTMA), Diisobutylphenoxyethyl-dimethyl-benzyl-ammonium(Hyamime), CP 등 많은 화합물들이 있으나, 스멕타이트에 치환되는 흡착량이 양이온교환능 2배 이상 치환이 초래되고 안정적으로 치환되는 화합물은 BDTDA, HDTMA, CP이다(Koh and Dixon, 2001; 고상모와 김자영, 2002). 전술된 연구결과에서 보았듯이 그들의 기본적인 광물학적 및 물리-화학적 성질 역시 유사하다. 그러나 유기 화합물들의 가격 측면을 고려해 본다면 HDTMA는 10 g에 70US\$, BDTDA가 10 g에 약 30US\$인데 반해 CP는 25 g에 US\$10로서 CP가 매우 경제적으로 유기-스멕타이트의 제조에 활용 가능하다. 단지 CP-스멕타이트의 오염물 흡착능력이나 수용액에서의 반응 또는 안정성 등이 체계적으로 연구된다면 여러 분야에 활용이 가능하리라 판단된다. 최근의 연구에서 CP-스멕타이트가 방사성 음이온 핵종인 I 및 Tc의 흡착능이 높다고 보고된 바 있다(Dultz and Bors, 2000; Bors *et al.*, 2000).



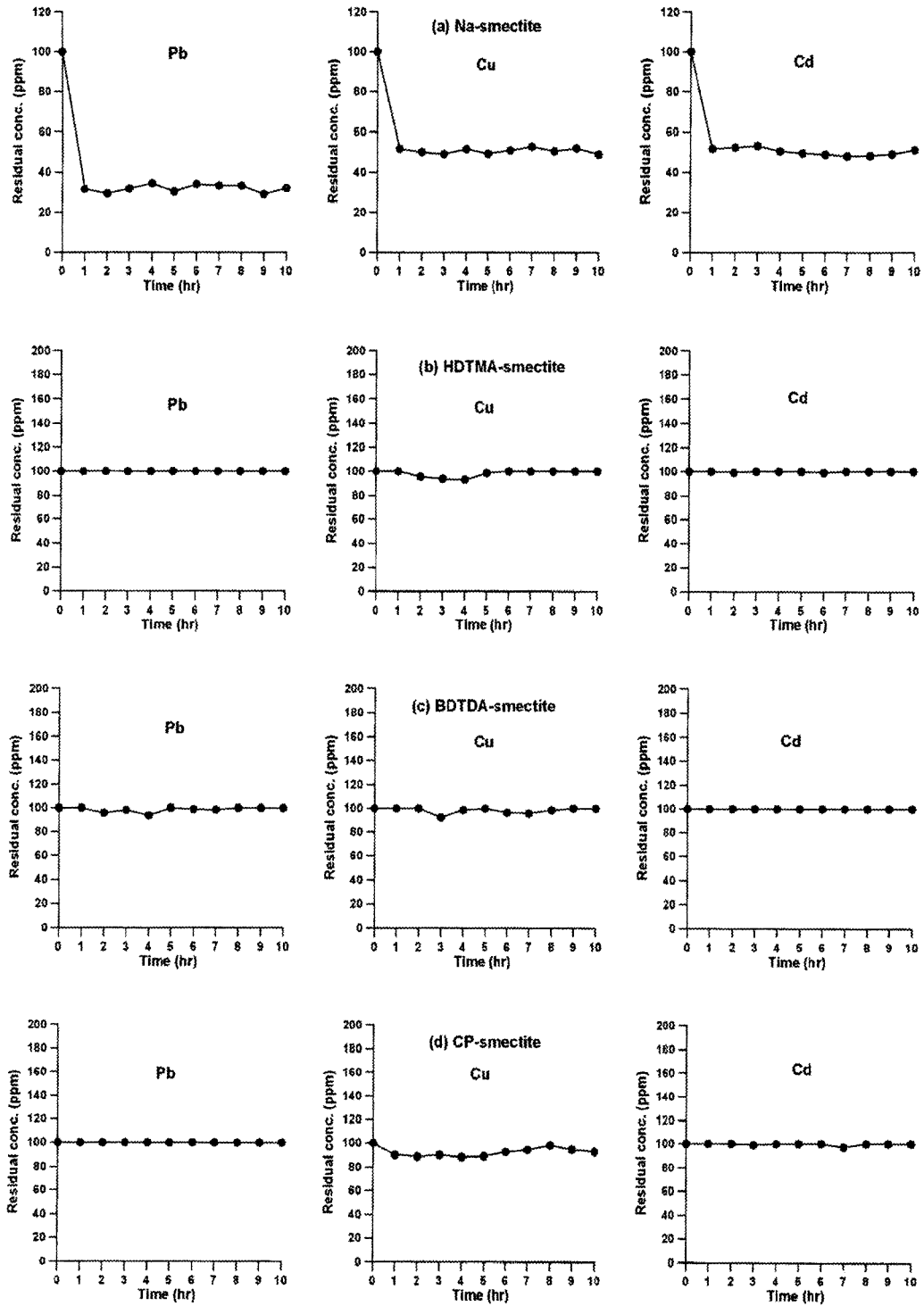


Fig. 5. Residual concentration curves of heavy metal solutions(100 ppm) by Na-smectite and three types of organo-smectites.

## 결 론

1) Na-스멕타이트는 교환성 층간 양이온인 Na 이온의 영향으로 강한 알칼리성(pH 10.4)을 나타내었고, 유기-스멕타이트인 HDTMA-, BDTDA- 및 CP-스멕타이트는 pH 9 정도로 비교적 높은 알칼리성을 나타내었다. 팽윤도 및 점도는 Na-스멕타이트가 세 종류의 유기-스멕타이트에 비해 매우 높은 값을 보였다. 유기-스멕타이트는 Na-스멕타이트에 비하여 짧은 시간에 강한 응집을 초래시켰다. 이러한 결과는 Na-스멕타이트는 친수성이 강하고 유기-스멕타이트는 소수성이 강하기 때문이다.

2) 연구된 세 종류의 유기-스멕타이트의 저면간격( $d_{001}$ )은 HDTMA-스멕타이트가 23.1 Å, BDTDA-스멕타이트가 19.2 Å 및 CP-스멕타이트가 23.2 Å로서, Na-스멕타이트의 12.7 Å에 비해 강한 격자 팽창이 초래되었다.

3) 유기-스멕타이트의 시차 열분석 결과 Na-스멕타이트에서 나타나지 않는 흡열반응이 인지되는데, HDTMA-스멕타이트는 269°C, 404°C에서, BDTDA-스멕타이트는 249°C, 403°C, 또한 CP-스멕타이트는 260°C, 434°C에서 뚜렷하게 나타난다. 시차 중량분석에서도 질량결손이 200~500°C 온도범위에서 주로 초래되었다. 유기-스멕타이트를 가열하면 세 종류의 유기물은 250°C에서 분해하기 시작하여 400°C 부근의 온도에서 거의 분해가 종료되었다. 이러한 결과는 연구된 유기-스멕타이트가 250°C 미만의 온도에서 안정함을 의미한다.

4) Pb, Cu, Cd 이온에 대한 중금속 흡착실험 결과 Na-스멕타이트는 50~70%의 흡착능을 보였으나, 유기-스멕타이트는 흡착능이 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 유기-스멕타이트가 소수성으로 완전히 성질이 변화되었음을 나타내며, 중금속 보다는 유기 오염물의 흡착능력이 클 것이다.

5) 연구된 세 종류의 유기-스멕타이트는 거의 유사한 광물학적 특성, 물리-화학적 특성 및 열적특성을 나타내며, 이는 세 유기물의 화학적 성질이 거의 유사하기 때문이다. 그러나 친수성인 Na-스멕타이트와는 큰 차별적인 제반특성을 보인다. 경제적인 면을 고려한다면 향후 CP-스멕타이트의 활용이 매우 클 것으로 예측된다.

## 사 사

이 연구는 과기부 국제공동연구과제(과제번호 "M6-0105-00-0033")의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드린다. 또한 일부 실험을 수행해 준 김자영씨에게도 감사를 표한다.

## 참 고 문 헌

- 고상모, 김자영 (2002) Ca-형 및 Na-형 벤토나이트의 제반 물성 및 유기양이온 흡착비교. 한국광물학회지, 15, 243-257.
- 고상모, 제은주 (2001) 유기점토의 개요와 활용. 광물과 산업, 14, 48-61.
- 노진환 (2000) 벤토나이트의 광물학적 특성과 품위 및 품질 평가. 제 1회 산업광물 심포지움 논문요약집, "벤토나이트와 그 응용" 중에서, 16-29.
- 이상현, 박성완, 서전형 (2000a) 국내 벤토나이트의 각 산업에서의 활용 및 그 현황. 제 1회 산업광물 심포지움 논문요약집, "벤토나이트 및 그 응용" 중에서, 40-50.
- 이상현, 박성완, 서전형 (2000b) 벤토나이트의 산업적 응용. 제13회 한국광물학회 추계학술답사 및 벤토나이트 주제 학술발표 논문집, 13-22.
- 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., 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 Clay Miner.*, 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.
- 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.
- Ijdo, W. L. and Pinnavaia, T. J. (1998) Staging of organic and inorganic gallery cations in layered silicate heterostructure. *J. Solid State Chem.*, 139, 281-289.
- 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, S.Y. and Kim, S.J. (2002) Expansion of smectite by hexadecyltrimethylammonium. *Clays Clay Miner.*, 50, 435-445.
- Lee, S.Y. and Kim, S.J. (2003) Dehydration behaviors of hexadecyltrimethylammonium exchanged smectite. *Clay Minerals*, 38, 225-232.
- 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 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 Clay Miner.*, 34, 581-585.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

---

2003년 11월 25일 원고접수, 2003년 12월 5일 게재승인.