

2003 춘계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

## 치환 점토에 대한 열역학적 특성 연구

### Thermodynamic Characteristic Study on Modified Clay

안병길, 임성팔  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요약

본 연구에서는 천연 점토에 존재하는  $\text{Ca}^+$  이온을 분산성이 큰  $\text{Na}^+$  이온으로 치환한 점토, 방사성 오염원인  $\text{Cs}^+$  이온과 이온 교환력이 큰  $\text{NH}_4^+$  이온으로 치환한 점토 등에 대한 열역학적 특성을 조사하였다. 연구내용에는 X-선 회절분석, 수은 압입법에 의한 기공 분포도 측정 및 시차 열분석에 의한 분석을 수행하여 활성화 에너지 및 기본적인 열역학적 자료를 얻을 수 있었다.

#### Abstract

The thermodynamic properties of the clays (Na and  $\text{NH}_4$ -form) modified from natural clay(Ca-form) were analysed. The X-ray diffraction analysis, mercury intrusion method for distribution internal pore and differential thermal analysis for activation energy were reported in this paper.

#### 1. 서론

천연 매장량이 많은 점토(clay)는 교환성 이온인  $\text{Ca}^{2+}$  또는  $\text{Na}^+$

이온이 함유되어 있어 많은 활용성이 있다. 대단위 지역에 대한 복구 방법의 하나로 점토 분산상에 의한 도시 지역의 제염연구, 점토와 수용액 상에서 유기분자 혹은 이온과의 상호 관계는 지표수 유기 오염원을 고려할 때 중요성 증대하고 있다.

점토의 주 구성물인 몬모릴로나이트는 광물학적으로 스펙타이트 그룹(smectite group)에 속하는 운모형태(mica type)의 층상 규산염(layer silicate) 광물로서, 일반 무기물 결정이나 무기 화합물과 비교할 때 아주 특이한 성질을 가지고 있는 것으로 알려져 있다<sup>[1~3]</sup>. 몬모릴로나이트 입자의 크기는 직경 100~1000nm, 두께 5~10nm로서, 콜로이드 입자 크기 정도이며 형상 이방성이 큰 입자이므로 아주 큰 비표면적을 가지고 있다. 내부 표면적의 이론값은 750~800m<sup>2</sup>/g인데 비극성 분자를 이용한 BET (Brunauer, Emmett and Teller) 방법과 같은 기체 흡착 방법에 의해 비표면적을 측정하면 질소 기체는 몬모릴로나이트의 층간에 들어가지 못하기 때문에 외부 비표면적만 측정되어 20~100m<sup>2</sup>/g의 값밖에 얻어지지 않으므로, 이론적인 표면적에 훨씬 못 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 일반적으로 몬모릴로나이트의 표면적 분석에 사용되는 방법은 Carter<sup>[4]</sup>가 제안한 EGME(ethylene glycol monoethyl ether)를 이용한 방법이 많이 활용된다. 비표면적의 계산은 시료에 흡착된 EGME 양을 순수 몬모릴로나이트 1 g을 단일층(monolayer)으로 덮는데 필요한 이론적인 EGME의 양(= 1/810 g/m<sup>2</sup> = 0.000286 g/m<sup>2</sup>)으로 나누어 계산된다. 얻어진 벤토나이트의 비표면적 값을 몬모릴로나이트의 이론 표면적으로 나누어 몬모릴로나이트의 함량을 구할 수 있다. 이때 불순물로 포함되어 있는 석영, 장석 등의 표면적은 20 ~ 25 m<sup>2</sup>/g으로 알려져 있기 때문에 분석결과에 큰 영향을 미치지 않는다.

국내에는 연일, 감포 등지의 3기층 분포지역에 약 300~400만톤 정도 부존되어 있으나, 대부분이 Ca이 치환된 Ca-벤토나이트로 팽윤도가 낮아 주물용으로 가장 많이 쓰이고 있다. 벤토나이트에는 일반적으로 소량의 quartz(SiO<sub>2</sub>), 크리스토팔라이트(cristobalite), 오판, 불석(zeolite), 장석(feldspar), 켈상의 규석, 철광물 및 유기물 등이 포함되어 있다. 그리고 벤토나이트와 카올리나이트계 점토의 모양은 판상의 적층 구조를 갖는데 적층의 두께는 20-200Å, 크기는

2,000-10,000Å이다. 벤토나이트의 화학적 조성은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  등으로 구성되어 있으며,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 3.5 이상이면  $\text{SiO}_2$ 의 양이 많은 것이고 3.5 이하이면  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ 의 양이 많게 되어 카올리나이트(kaolinite)와 장석(K-feldspar)이 많이 포함된 것으로 분류되고 있다. 천연에 많이 존재하는 Ca 형 점토에 비해 안정한 분산상을 갖는 Na형 벤토나이트 분산용액인 경우는 양전하를 띠는 모서리와 음전하의 표면이 접하여 이루어진다고 알려져 있으며, 만일 안정한 분산상에 전해질(electrolyte)을 첨가하면 입자 모서리에 존재하는 이온과 화학적으로 반응하여 모서리의 전하가 바뀌어 전기 이중층이 제거되며 그로 인해 응집하게 된다. 때때로 표면 이온과 첨가된 전해질이 반응하여 반대 전하를 갖는 착이온(complex ion)이 형성되어 입자표면에 흡수되어 반발력을 나타내기도 한다. 그러므로 전해질 첨가로 인하여 분산상의 이온강도, pH 및 하전이 변화되고 또 첨가되는 이온종의 특성에 의하여 침전물이 형성될 수 있다. 즉, 벤토나이트 입자 주위의 하전 이중층의 전기적 반발력(repulsion force)이 충분히 클 때는 안정된 분산상이 유지되지만 이 힘이 작아지면 침전물이 형성된다. 그러나 벤토나이트 분산상에서는 몬모릴로나이트 판상 입자의 면과 모서리가 띠고 있는 하전은 매우 복잡하다. 벤토나이트에 있어서 영하전점(point of zero charge; zpc)은 조건에 따라서 다르지만 대체로 pH 5.5 ~ 6.7 범위에 존재하며 zpc 이하에서 입자의 모서리는 양으로, 면은 음으로 하전된다. zpc 이상에서는<sup>1)</sup> 모서리와 면의 하전이 각각 음과 양으로 되어 분산상의 안정성이 증가된다<sup>[5]</sup>.

암모늄이온 Cs 이온과 이온 교환력이 큰 반면에 점토내의 Ca 이온을 암모늄 이온으로 치환하면 분산상을 구성하고 있는 몬모릴로나이트 판상입자 모서리에 존재하는 이온과 화학적으로 반응하여 모서리의 전하가 바뀌어 전기 이중층이 제거되며 그로 인해 응집되어 침전하게 되므로 안정된 분산상을 유지시키기 위한 연구가 필요하다. 분산상의 안정성을 위해서 사용된 헥토라이트(Hectorite)는 평균 직경이 30 nm이며 두께가 1~4 nm인 판상형으로 질소 기체 흡

---

1)

착에 의한 BET 모델로 구해진 표면적은  $380 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 몬올리노나이트 또는 헥토라이트 점토 광물을 수용액상에 분산시키면 3차원적인 겔상 구조를 형성한다<sup>[6]</sup>. 헥토라이트는 순도가 높고 입도 분포가 좁기 때문에 여러 조건에서 특성에 대한 연구가 되고 있다.

본 연구에서는 안정된 점토 분산상 제조 연구로부터 얻어진 치환 분산상을 건조 시켜 열역학 특성을 조사하는 기본 시료로 사용하였다.

## 2. 본론

시차 열분석에 의한 활성화 에너지는 Bochart와 Daniels가 열분석장치를 이용하여 반응속도에 관한 연구<sup>[7]</sup>를 실시한 이후에 열중량분석(TGA, thermal gravimetric analysis), 시차 열분석(DTA, differential thermal analysis) 및 여러 가지 열분석 방법을 이용하여 화학반응의 속도를 해석하는 연구가 계속되고 있다. Kissinger<sup>[8]</sup>에 의해 DTA를 이용한 반응속도 연구로부터 유용한 자료를 얻은 이후 TG를 이용한 반응차수와 활성화 에너지를 동시에 구할 수 있는 방법이 Coats와 Redfern에 의해 제시되었으나 복잡하다는 단점이 있다. 보다 간편한 방법으로 Horowitz와 Metzger의 방법<sup>[9]</sup>이 알려져 있다. 본 연구에서는 Kissinger의 방법을 이용하여 제조된 점토의 활성화 에너지를 구하였다.

Kissinger는 DTA를 이용하여 반응차수에 제한을 받지 않고 활성화 에너지를 구할 수 있는 식을 유도하였다. 즉, 온도가 상승함에 따라 반응이 진행되면 반응속도  $dX/dt$ 는 최대값을 보이다가 다시 반응이 끝나면 0으로 된다. 가열속도  $\Psi$ 와 peak 온도  $T_m$  과의 관계는 열반응의 반응차수에 따라 다르다. 반응속도가 생성물에 의해 영향을 받지 않는다면, 반응속도는

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n \quad (1)$$

여기서,  $X = (C_0 - C) / C_0$  인 반응 분율로 두면( $C_0$ 는 초기농도),

$$\frac{dX}{dt} = k (1-X)^n \quad (2)$$

반응속도상수(k)를 Arrhenius 식에 적용하면,

$$k = A e^{-\Delta E/RT} \quad (3)$$

이므로,

$$\frac{dX}{dt} = A e^{-\Delta E/RT} (1-X)^n \quad (4)$$

여기서,

X= 반응분율

t = 반응시간

R= 기체 상수

T= 절대온도

$\Delta E$  = 활성화 에너지

위 식을 온도에 대해서 미분하면

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dX}{dt} \right) = A e^{-\Delta E/RT} \left[ (1-X)^{n-1} \frac{E}{R T^2} \frac{dT}{dt} - \frac{dX}{dt} \right] \quad (5)$$

이 된다. 최대 꼭지점(peak) 온도인  $T = T_m$ 에서 시간에 따른 조성의 변화가 최대이며, 가열 속도를

$$\frac{dT}{dt} = \Phi \quad (6)$$

로 두면,

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = 0 \quad (7)$$

이므로,

$$0 = \frac{d}{dt} (A e^{(-\Delta E/RT)} (1-X)^n) \quad (8)$$

그러므로, 꼭지점 온도  $T_m$ 과 승온속도  $\Phi$ 와의 관계는

$$\frac{\Delta E \Phi}{R T_m^2} - A n (1-X)^{n-1} e^{-\Delta E/R} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\Delta E \Phi}{R T_m^2} = A n (1-X)^{n-1} e^{-\Delta E/R} \quad (10)$$

$$\ln \frac{\Phi}{T_m^2} = \ln [R A n (1-X)^{n-1} / \Delta E] - \frac{\Delta E}{R T_m} \quad (11)$$

혹은,

$$\frac{\partial(\ln \Phi / Tm^2)}{\partial(1/ Tm^2)} = - \frac{\Delta E}{R} \quad (12)$$

와 같은 Kissinger 식을 유도할 수 있다.

승온속도  $\Psi$ 의 변화에 따라 꼭지점 온도( $T_m$ )가 바뀌므로 서로 다른 승온 온도에서 값을 얻고  $1/T_m$ 에 따른  $\ln \Psi/T_m^2$ 을 도식하면 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

### 3. 실험

Na 치환 점토(Na-type)의 경우 점토/  $Na_2CO_3(0.05 \text{ mole})$ / 증류수의 비가 1g/ 0.4 ml/ 6.6ml 인 제조 조성으로 하였으며,  $NH_4$  치환 점토 제조 조성을 표1에 나타내었다. 실험에 사용된 점토는 국내 벤토나이트 광산중 대체로 몬몰리노나이트 함량이 높은 경북 영일에서 생산되는 천연 점토를 기본 원료로 사용하였다. 실험에 사용된  $Na_2CO_3$ 는 Aldrich 사(99.99%) 시약을 전처리 없이 사용하였다. 헥토라이트는 Laponite RD(Laporte Inc., UK)인 시약을 전처리 없이 사용하였으며, 평균직경이 30 nm이며 두께가 1 nm인 판상형으로 BET 표면적이  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  이다.

Na 치환 및  $NH_4$  분산 벤토나이트를 상온에서 건조시킨 후 알루미늄 막자사발에서 분쇄하여 분말을 얻었고 이것을 325 메쉬의 체로 채질하여 통과된 분말을 X-선 회절 분석의 시료로 사용하였다. 사용된 X-선 회절 분석기는 Rigaku Denki 사의 Reigerflex 기종이다. 이 기기의 X-선은 30 kV의 전압과 15 mA의 전류하에서  $CuK\alpha$ 선원으로부터 발생된 것이며, 반각 (Semi-angle)  $2\theta$ 를 2에서 40도 까지 1도/min의 속도로 주사(Scanning)하여 분석하였다. 얻어진 X-선 회절양상을 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)의 광물질 회절 목록(mineral powder diffraction file)에 명시된 벤토나이트 표준양상[10]과 비교하여 각각의 시료를 분석하였다.

제조된 제염제를 상온에서 건조 후 Kissinger 방법에 의해 활성화 에너지를 구하였다. 분석에 사용된 시료는 헥토라이트계 제염제로서 시료 번호 No. 1, No. 2 및 No. 3을 시료로 하였으며 상대적인 비교

를 위해서 Na-형 벤토나이트에 대해서도 실험하였다. 분석에 사용된 기기는 Seiko Instruments Inc.의 Exstar 6000, TG/DTA 6300 모델을 사용하였다. 사용된 용기는 백금 도가니를 사용하였으며, 시료는 325 메쉬 채를 통과한 것을 사용하였다. 상대적인 분석 오차를 줄이기 위해서 시료량을 20 mg으로 거의 일정하게 하였다. 질소 기체 분위기에서 승온속도를 10, 20, 30 및 40°C/min 로 하여 상온에서 900°C 까지 가열하여 분석하였다.

Table 1. Synthetic compositions of NH<sub>4</sub>-type clay.

Sample No.	Clay (g)	Hectorite (g)	NH <sub>4</sub> OH, 8.3 mole (ml)	D.W. (ml)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (meq/100g BT)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /CEC* (%)
1	1.00	0.40	1.25	17.00	1037.46	1338.66
2	1.00	0.24	0.75	15.00	622.57	803.32
3	1.00	0.17	0.54	14.14	444.61	573.70

\*CEC = 77.5 meq/ 100g Bentonite

#### 4. 실험 결과

BET 분석 결과(그림 1) N<sub>2</sub> 기체의 흡·탈착에 있어서 이력(hysteresis)이 존재하며 유사한 흡·탈착 거동을 보여 주었다. 이러한 곡선의 형태로부터 건조박막의 내부기공 형태는 de Boer의 B형을 따르는 이력곡선(hysteresis loop)으로서[11] 얇은 판 모양의 세공 구조로 기공이 형성되어 있음을 알 수 있다. 암모늄 치환 벤토나이트 박막의 표면적과 미세 기공이 다른 것보다 작지만, 평균 기공의 직경은 상대적으로 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 치환된 암모늄 이온의 결정직경(1.43 Å) 이 Na 이온의 결정직경(0.97 Å)보다 크기 때문으로 판단된다.

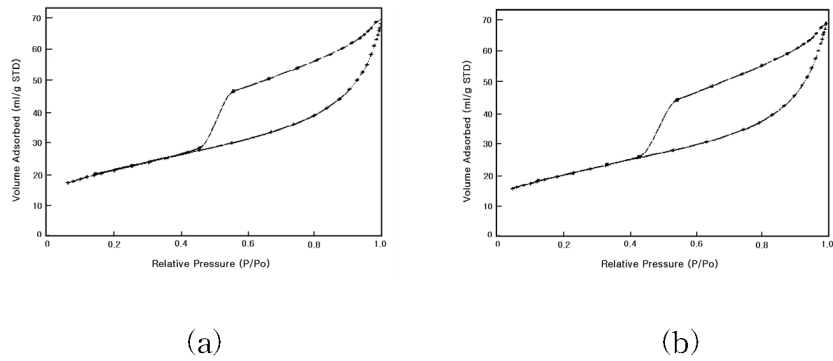


Fig. 1. Adsorption-desorption isotherm plot of domestic-Na(a) and clay.

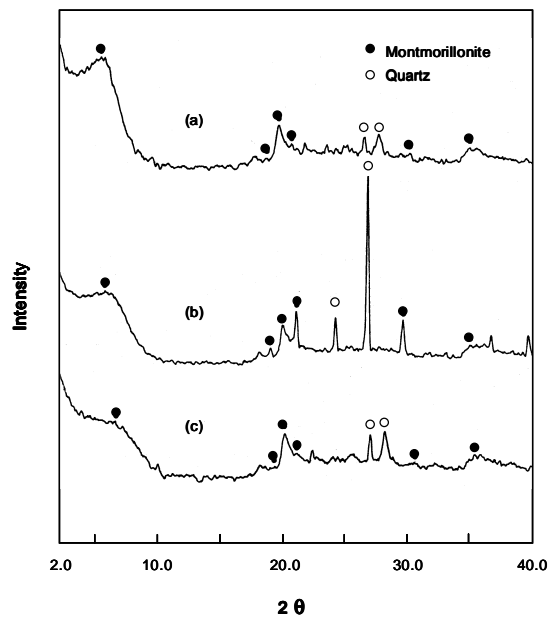


Fig. 2. XRD patterns of (a) Domestic(Na-type), (b) Ukraine (Na-type) and (c) Domestic(NH<sub>4</sub>-type)



Na 및  $\text{NH}_4$  치환 점토에 대한 X-선 회절 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 분말 회절 자료(powder diffraction file)에 의하면 국산 벤토나이트의 주 성분은 몬모릴로나이트이고 그외에 석영, 장석, 크리스트발라이트 등의 불순물이 소량 들어 있음을 나타내고 있다. 이 그림에서 첫번째에 나타난 피크는 C축 방향의 결정면인 (001)면으로 부터 회절된 X-선의 강도를 나타내는 것이다. 이 면의 X-선 회절 데이터로부터 C축 방향에 대한 결정면간의 거리 또는 층간 간격(basal spacing)이 약 15 Å임이 확인되어 치환되기 전의 9 Å과 비교하여 볼 때 모든 시료가 Na 형으로 치환되었다고 판단된다.

Na-벤토나이트에 대한 시차열분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 이 그림을 보면 승온속도에 따른 제 1 단계 흡열 피크의 이동은 93°C에서 110°C 까지이며, 2 단계 흡열 피크는 641°C에서 671°C 까지 임을 알 수 있다. 그리고 승온속도가 증가할수록 피크의 크기가 증가함을 알 수 있다.

Ca-형 벤토나이트의 경우 100~200°C 사이의 1 단계 흡열 피크의 오른쪽 어깨 부분에 피크를 가지게 되는데 이것은 층간에 존재하는 물분자가 Na-형보다는 더욱 더 견고하게 흡착되어 있음을 나타내며, Na-형 벤토나이트는 이 영역에서 단일 피크로 존재한다. 따라서 실험에 사용된 벤토나이트는 Na-형으로 치환된 것임을 확인할 수 있다.

1 단계 흡열 피크는 층간에 존재하는 수분의 탈수를 의미하며 2 단계 흡열 피크는 구조내에 존재하는 수산기의 손실을 의미한다. 2 단계 흡열 피크는 450 ~650 °C 사이에 존재하는데 격자내에 철분이 함유되어 있으면 낮은 온도에서 마그네슘이 존재할 때는 높은 쪽 온도에서 수산기의 분해 온도가 올라간다.

승온속도에 따른 1, 2 단계의 흡열 피크 이동에 대해서  $1000/T_m$ 에 대한  $\ln(\Phi/T_m^2)$ 의 값으로 그림 4에 나타내었다. 이 그림을 보면 선형관계가 있으며 선형회기법에 의해 구해진 기울기로부터 활성화 에너지를 구하였다. 각 단계의 활성화 에너지는 21.26 kcal/mole 및 71.02 kcal/mole을 나타내었다.

시료 No. 1 에 대한 시차열분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 이 그림을 보면 승온속도에 따른 제 1 단계 흡열 피크의 이동은 82°C

에서 113 °C 까지이며, 2 단계 흡열 피크는 593°C에서 686°C 까지 임을 알 수 있다. 피크의 이동 폭이 대체로 Na-벤토나이트보다 넓음을 알 수 있다.

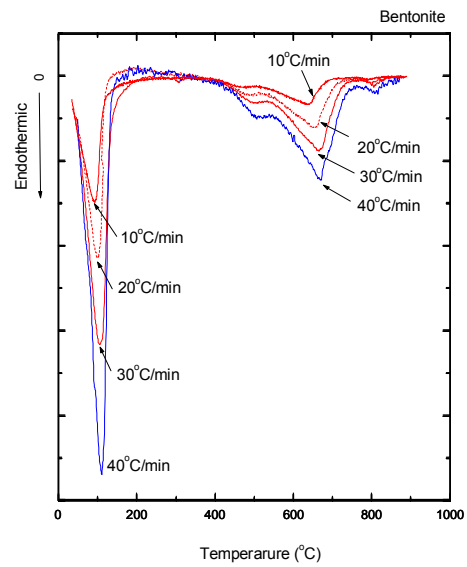


Fig. 3. Differential thermal analysis of Na-type bentonite according to heating rate.

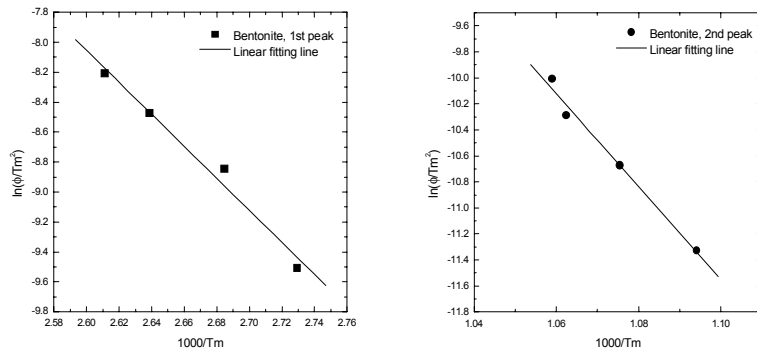


Fig. 4. Kinetics of thermal decomposition of Na-type bentonite at 1st and 2nd stage.

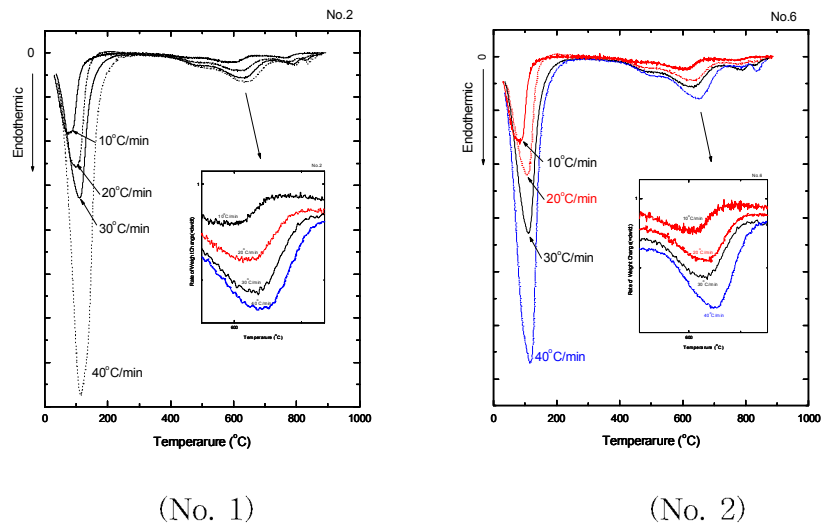


Fig. 5. Differential thermal analysis of NH4-type bentonite according to heating rate (No. 1 and 2).

시료 No. 2 및 3에 대한 시차열분석 결과는 유사한 결과를 보였으며  $1000/T_m$  에 대한  $\ln(\Phi/T_m^2)$  의 값 사이에는 선형관계가 있으며 선형회기법에 의해 구해진 기울기로부터 활성화 에너지를 구

할 수 있었다.

## 5. 결 론

BET 분석 결과로부터 치환 점토의 내부기공 형태는 de Boer의 B형을 따르는 얇은 판 모양의 세공구조로 기공이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 또한 암모늄 치환 벤토나이트 박막의 표면적과 미세 기공이 다른 것보다 작지만, 평균 기공의 직경은 상대적으로 큼을 알 수 있었다. X-선 회절 분석결과로부터 층간 간격(basal spacing)이 약 15 Å임이 확인되어 치환되기 전의 9 Å과 비교하여 볼 때 모든 시료가 Na 형으로 치환되었음을 확인할 수 있었다. 시차열분석 결과로부터 승온속도에 따른 제 1 단계 흡열 피크의 이동 온도와 2 단계 흡열 피크는 온도를 확인할 수 있었고, 승온속도에 따른 1, 2 단계의 흡열 피크 이동에 대해서  $1000/T_m$ 에 대한  $\ln(\Phi/T_m^2)$ 의 도식으로부터 선형관계가 있음을 확인하여 이로부터 각 단계의 활성화 에너지를 구할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Grim, R. R., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Inc., New York (1968).
2. Weaver, C.E., "Geothermal Alteration of Clay Minerals and Shales : Diagenesis," *ONWI-21* (1979).
3. Pusch, P., "Use of Clay as Buffers in Radioactive Repositories," Sweden, *KBS TR 83-46* (1983).
4. Carter, D. R., Heilam, M. D. and Gonzalez C. L., "Ethylene Glycol Monoethyl Ether for determine surface area of silicate minerals," *Soil Sci.*, 100, pp. 356~360 (1965)
5. van Olphen, H, "The Rheological Behavior of Clay-Water Systems," *American Perfumer*, 77, April (1962).
6. Sohm, R., and Tadros, T., *J. Colloid Interface Sci.*, 132, 62 (1989).

7. Bochart, H. J. and Daniels F., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, p. 41 (1957).
8. Kissinger, H. E., *Anal. Chem.* **29**, p. 702 (1957).
9. Horowitz, H. H. and Metzger, G., *Anal. Chem.*, **35**, p. 1464 (1963).
10. Rebinder, P. A., "Surface Phenomena in the Dispersion Systems Physico-chemical Mechanics", Selected Works, M., Nauka (1979).
11. de Boer, J. H., *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworth, New York (1958).