

Nanocomposite용 천연산 몬모릴로나이트의 정제 특성 연구

চেয়মে, 정수복, 조성백, 김상배, 조건준, 김병규, 현종영, 조효영
한국자원연구소 자원활용연구부

1. 서론

나노복합재용으로 사용될 수 있는 층상화합물은 종류도 다양하고, 종류별 특성이 다양하지만 최근에 세계적으로 관심을 기울이고 있는 유기-무기질 나노 크기의 복합재료화 연구에 대상물이 되고 있는 몬모릴로나이트는 물을 가하는 것만으로도 팽윤하는 독특한 특성을 가지고 있으므로 층간가교 나노 복합체의 host층으로 적합하고, 팽윤성이 좋은 몬모릴로나이트는 금속 이온의 치환에 의한 흡착성 부여, 유기물과의 층간삽입에 의한 고기능화, 기타 유기-무기질 나노 복합체 등의 원료로 주목받고 있다.

우리 나라에는 신생대 제3기층의 분포지역인 포항, 경주, 울산 일대에 약 94만톤 (확정 매장량, 1999년)의 몬모릴로나이트가 매장되어 있으나, 대부분이 Ca-몬모릴로나이트로서 팽윤성이 적어 그 자체만으로는 유기-무기 나노 복합재용으로 적합하지 않으며, 국내 부존된 몬모릴로나이트에는 소량의 quartz, mica, cristobalite 및 철분 등의 불순물을 함유하기 때문에, 부가가치가 높은 정제 및 유기 몬모릴로나이트는 전량 외국에서 수입하고 있다.

따라서 본 연구는 유기-무기 나노복합체의 제조에 사용되는 층상화합물을 국내에 부존되어 있는 몬모릴로나이트로 대체하기 위하여 저품위 몬모릴로나이트를 물리적인 방법으로 정제하여 고품위의 몬모릴로나이트를 제조하고자 하였다.

2. Montmorillonite 광물의 현황

Montmorillonite는 규산염 골격을 가지는 tetrahedral layer와 알루미늄염 골격을 가지는 octahedral layer가 2 : 1의 층 구조를 이루고 있으며, 그의 층간에 존재하는 교환성 양이온의 종류에 따라 Ca-montmorillonite (Ca-MMT) 또는 Na-montmorillonite(Na-MMT)로 분류되는데, 세계적으로 Na-MMT는 미국 Wyoming주에 분포하며, 여타 지역은 Ca-MMT가 대부분을 차지하고 있다.

우리 나라의 몬모릴로나이트는 신생대 제3기층에 부존하고, 경상북도 경주, 포항, 울산일대에 집중 매장되어 있으며, 부존 규모는 확정광량 94만톤, 추정광량 576만톤 정도로서 총매장량 670만톤정도이지만 가채광량은 488만톤 정도로 평가되고 있다.

몬모릴로나이트 제품의 국내 생산량은 약 10만톤 수준이지만, 수요량은 12만톤 정도로 공급량이 수요량을 충족하지 못하고 있는 실정이므로 부족량과 제품의 품위

조절을 위하여 일부 원료 및 제품을 수입하여 사용하고 있다.

3. Montmorillonite 품위 평가

몬모릴로나이트의 품위를 평가하기 위해서 흔히 사용하는 방법으로는 Methylene Blue Dye(MB)에 의한 CEC 측정 방식, 교환성 양이온을 암모늄 아세테이트 (Ammonium Acetate, NH_4OAc)로 추출하여 CEC를 측정하는 방법과 EGME(ethylene glycol monoethyl ether)에 의한 체표면적(surface area) 측정 방식 등이 알려져 있다. 즉, 몬모릴로나이트의 품위를 몬모릴로나이트의 이론적인 CEC(80-150meq/100g)와 체표면적(810 m^2/g)에 의거하여 평가할 수 있다.

X선 형광분석(XRF, X-ray fluorescence spectrometry)은 광석 단위의 화학성분 분석 자료로써, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함유비, 강열감량(loss on ignition), Na_2O , CaO , 및 MgO 등의 함유정도는 몬모릴로나이트의 화학조성과 전주어 몬모릴로나이트의 품위를 평가하는 간접적인 지표 역할을 한다.

X-선 회절분석(XRD, X-ray diffraction)에 의한 압석 및 광석의 광물단위로의 정량적 분석 방법으로 가장 효과적인 방식은 리트벨트(Rietveld) 방법인 것으로 여겨진다.

따라서 본 연구에서는 상기의 평가방법 중 MB법, EGME법 및 XRD를 이용하여 국내·외에서 산출되는 각각의 시료에 대한 정량분석을 실시하여, 그 결과를 그림 1에 나타내었다.

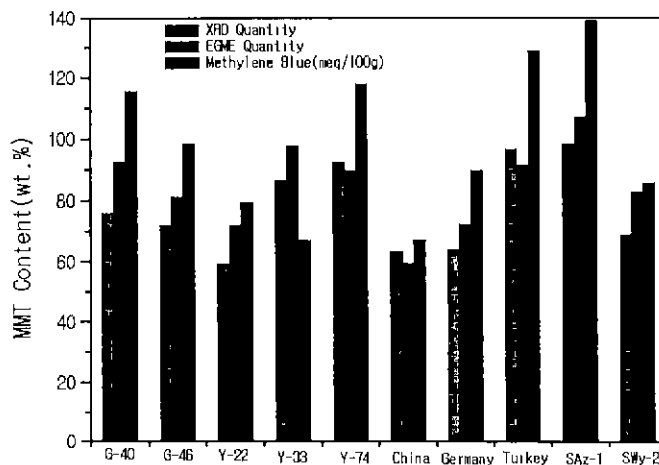


그림 1. 평가방법별 MMT 정량분석 결과비교

4. 시료의 선정

본 연구에서는 국내산 몬모릴로나이트의 고순도화를 유도하고 고부가가치화 용도로 개발하고자 하는 것이므로 국내 광산중에서 매장량이 많거나 정제효과가 우수할 것으로 예상되는 몬모릴로나이트를 시료로 선정하고자 하였다.

국내산 및 외국산의 원료의 화학성분 조성 및 함유 불순물의 특성을 비교하기 위

하여 X선 형광분석(XRF) 및 X선 회절분석(XRD)을 실시하였다. 표 1과 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이, 다른 국내산 시료에 비해 감포 40호와 감포 46호의 시료는 원료광물의 상태가 비교적 우수한 것으로 판단되었다.

표 1. 국내·외 몬모릴로나이트의 화학조성 및 특성

Sample	Chemical composition(wt.%)							Swelling (ml/2g)	Specific Surface Area (N ₂ , m ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O		
theoretical	44.02	16.60	0.06	0.00	0.10	0.00	0.00	3.97	-
value	55.44	31.33	8.68	3.72	~	3.72	3.85	18.26	-
Gampo 40	58.54	15.85	5.33	3.47	5.08	0.59	1.11	8.96	9.0
Gampo 46	67.70	15.14	1.87	1.88	3.28	0.49	0.88	8.05	9.5
Yeunil 22	56.22	18.90	7.98	2.95	1.54	0.95	1.74	7.70	7.4
Yeunil 33	60.44	17.66	6.85	2.26	2.07	0.78	0.89	7.85	6.8
Yeunil 74	57.26	17.28	4.13	1.57	4.87	0.56	0.53	13.08	12.0
China	68.73	15.70	3.21	1.25	1.80	1.01	2.03	5.63	18.0
Germany	55.55	17.93	5.91	2.97	4.26	1.54	1.87	9.08	23.0
Turkey	59.10	16.85	4.15	1.98	5.52	0.42	2.01	9.06	15.0
SAz-1*	60.4	17.6	1.42	2.82	6.46	0.19	0.06	7.54	5.5
SWy-2**	62.9	19.6	3.35	1.68	3.05	0.53	1.33	1.59	40.0

* Ca-montmorillonite(cheto), ** Na-montmorillonite(wyoming)

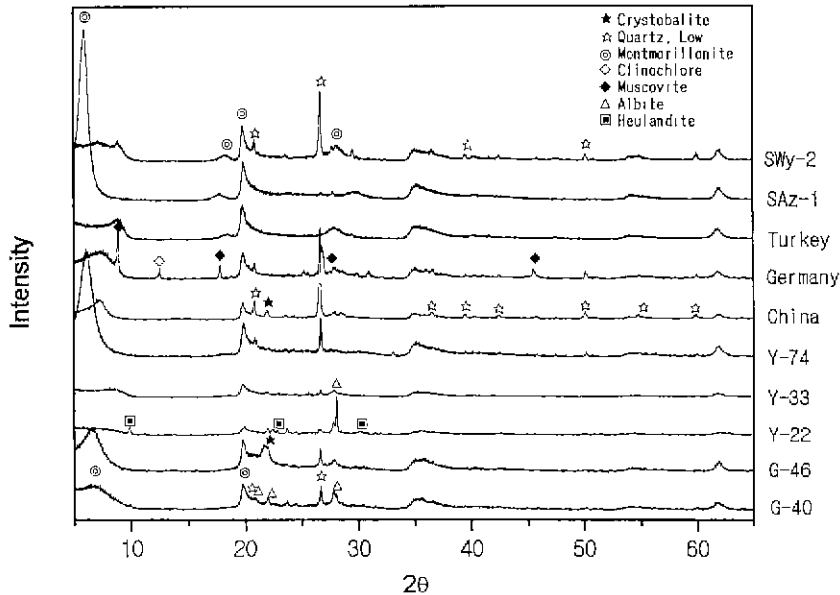


그림 1. 국내·외 몬모릴로나이트의 XRD patterns

5. 천연 층상광물의 고순도화

고순도화를 위한 정제기술의 적용을 위해서는 준암 불순광물들의 고유한 광물학

적 특성을 파악하는 것이 중요하다. 따라서 몬모릴로나이트에 존재하는 불순광물들에 대한 물리적 특성을 표 2에 나타내었다.

표 2. 구성광물의 광물학적 특성

Minerals	Compositions	Hardness	Specific Gravity	Magnetic Response*
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	6 ~ 6.5	2.605	NM
Epidote	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{O},\text{OH})_2$	6 ~ 7	3.3 ~ 3.5	PM
Muscovite	$\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	2 ~ 2.5	2.78 ~ 2.88	NM
Hematite	Fe_2O_3	6.5	5.2 ~ 5.3	PM
Microcline	KAlSi_3O_8	6	2.54 ~ 2.57	NM
Quartz	SiO_2	7	2.65	NM
Calcite	CaCO_3	3.0	2.72	NM
Clinoptilolite	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.5 ~ 4	2.1 ~ 2.2	PM
Montmorillonite	$\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.605	~ 2.5	NM

* NM : non magnetic, PM : para magnetic

5.1. Montmorillonite 함유된 불순광물

감포 40호 및 46호 시료에 포함된 불순광물들의 종류를 파악하기 위하여 다양한 방법으로 농축시킨 후, XRD에 의한 분석결과를, 그림 2와 같이, 감포 46호의 경우 불순광물로는 조장석(albite), 석영(quartz), 크리스토팔라이트(crystalbite), 운모류(mica), 미사장석(microcline), 불석(clinoptilolite), 녹염석(epidote)등이 혼입되어 있음을 확인할 수 있었다. 이에 비해 감포 40호는 미량의 조장석(albite), 석영(quartz), 운모류(mica), 석회석(calcite), 불석(clinoptilolite) 이외에도 적철석(hematite)이 상당량 혼입되어 있음을 알 수 있었다.

광물의 정제에 있어서는 광물 중에 혼입되어 있는 불순광물의 종류와 입자크기, 광물학적 특성 등이 중요한 요소가 된다. 이러한 불순광물의 거동을 이용하면 간단한 단위공정을 사용하는 것만으로도 어느 정도의 품위향상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

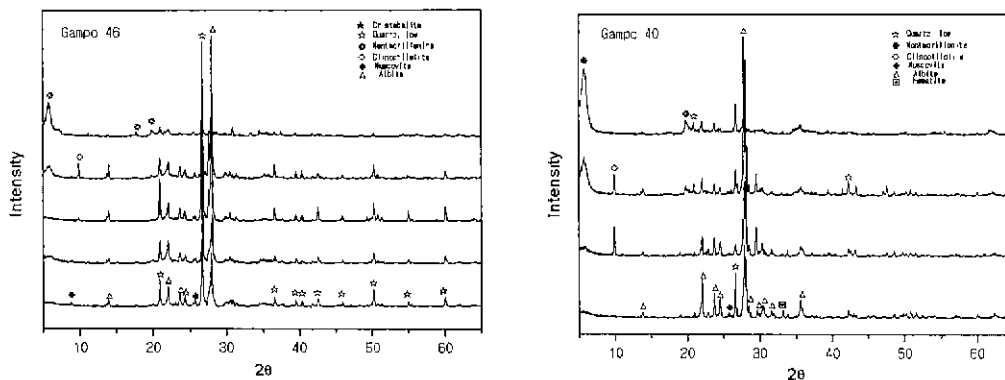


그림 2. 시료 중에 혼입되어 있는 불순광물의 XRD patterns

5.2. 선택 파·분쇄 및 분급방법에 의한 품위향상

감포 46호 시료는 불순광물들이 미립산물에 편중되어 분포되는 특성을 보이며, 또한 석영, 장석류의 불순광물이 몬모릴로나이트보다 경도가 높기 때문에, 동일한 분쇄조건에서 분쇄를 실시할 경우 조대입자로 잔류될 가능성이 높다. 따라서 해쇄 및 선택적 파·분쇄과정을 거쳐 분급을 실시하였을때 조립산물에는 montmorillonite 외에 quartz 및 albite가 다량 존재하였고, 미립산물에는 crystobalite가 불순물로 함유되었다. 그리고 정제산물의 CEC는 102±1meq/100g 정도였다.

Products	wt. %	CEC(meq/100g, M/B)
Coarse particles	11.3	85.4
Medium particles	70.0	102.3
Fine particles	18.7	91.3
Total	100.00	98.4

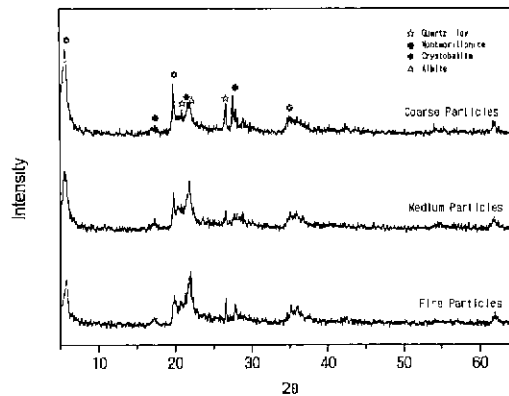


그림 3. 선택파분쇄 및 분급방법에 의한 정제 산물의 XRD patterns

5.3. 자력선별에 의한 품위향상

시료 중에 함유된 녹염석, 불석, 적철석 등의 불순물 제거를 위하여 자력선별을 실시한 결과 원료광물의 입단별로 다소의 차이는 있었으나, +1mm의 입도범위에서 자력선별에 의하여 분리된 자성산물에 quartz, albite가 상당량 함유됨을 확인할 수 있었다. 그리고 원시료의 CEC는 98meq/100g 정도였으나, 자선에 의해 불순물이 제거된 정제산물의 CEC는 104±1meq/100g 정도였다.

Particle Size(mm)	Products	wt. %	CEC (meq/100g)	Remarks
+ 1.0	Non-Mag	43.06	103.9	Raw Materials
	Mag.	6.24	68.7	
- 1.0 / + 0.3	Non-Mag	32.93	102.3	Disintegration
	Mag.	1.07	71.4	
- 0.3 / + 0.15	Non-Mag	6.88	90.7	Sieving
	Mag.	1.70	75.6	
- 0.15		8.12	91.2	Magnetic Sep.
Total		100.00	98.4	Analysis

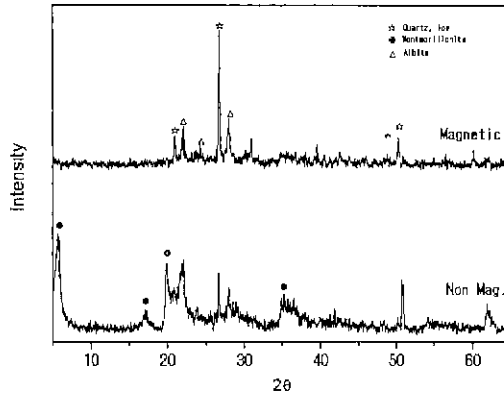


그림 4. 자력선별에 의한 정제산물의 XRD patterns

5.4. 비중선별에 의한 품위향상

녹염석, 적철석, 석영, 장석류 등의 불순광물은 몬모릴로나이트 보다 비중이 높은 특성을 갖고 있으므로 비중차이를 이용하면 이들의 제거가 양호할 것이 예상된다. 비중선별을 실시한 결과, 정제산물의 CEC는 $106 \pm 1 \text{ meq}/100\text{g}$ 정도였고, 비중선별에 의해 heavy minerals로 분리된 산물에는 albite, quartz 등이 상당량 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.

Particle Size(mm)	Products	wt. %	CEC (meq/100g)	Remarks
+ 1.0	Light Minerals	48.0	101.0	Raw Materials
	Heavy Minerals	3.11	70.6	
- 1.0 / + 0.5	Light Minerals	20.66	106.4	Disintegration
	Heavy Minerals	1.28	69.7	
- 0.5 / + 0.3	Light Minerals	9.14	95.5	Sieving
	Heavy Minerals	0.73	61.3	
- 0.3 / + 0.15	Light Minerals	8.23	92.7	Gravity Sep.
	Heavy Minerals	0.73	55.2	
- 0.15		8.12	93.2	Analysis
Total		100.00	98.4	

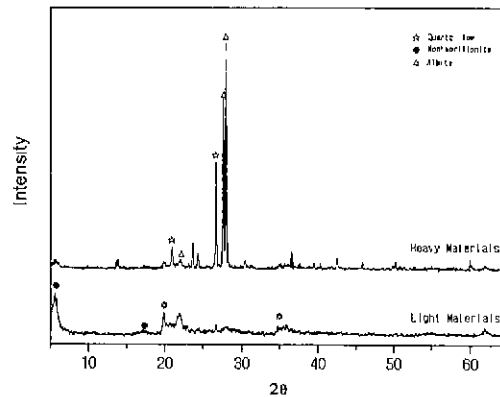


그림 5. 비중선별에 의한 정제산물의 XRD patterns

5.5. 복합 공정에 의한 품위 향상

몬모릴로나이트의 품위향상을 위한 선택 과·분쇄 및 분급, 비중선별, 자력선별 등 단일공정의 적용만으로는 품위향상에 한계가 있기 때문에 상기 공정들을 합리적으로 조합하여 공정을 설계하고 적용실험을 실시하였다. 1차적으로 해쇄 및 체가름을 실시하여 미립의 불순광물이 편중된 미립산물을 분리하고, 조립산물에 대하여 자력선별, 비중선별, 분급 등을 순차적으로 적용시킨 결과 CEC가 $109 \pm 1 \text{ meq}/100\text{g}$ 인 정제산물을 약 50% 회수할 수 있었다.

Particles Size(mm)	Process	wt. %	CEC (meq/100g)	MMT
+0.15	Magnetic Sep.	Mag 9.01	69.6	Raw Materials
		Non-Mag 82.87	102.1	▽
	Gravity Sep.	Heavy Minerals 17.18	98.4	Disintegration
		Light Minerals 65.69	103.2	▽
	Classifying	Coarse Particle 16.35	85.0	Sieving
Fine Particle 49.34		109.2	▽	
-0.15	Total	91.88	99.0	Magnetic Sep.
		8.12	91.2	▽
Total		100.00	98.4	Gravity Sep.
				▽
				Classifying
				▽
				Analysis

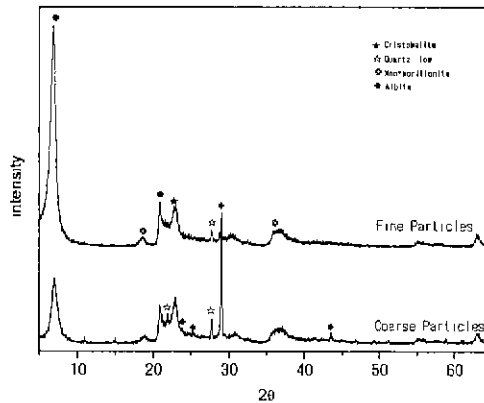


그림 6. 복합공정에 의한 정제산물의 XRD patterns

6. 결론

국내에 부존되어 있는 저품위 몬모릴로나이트를 물리적인 방법으로 정제하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 감포 46호 시료에 포함된 불순광물로는 조장석(albite), 석영(quartz), 크리스토팔라이트(cristobalite), 운모류(mica), 미사장석(microcline), 불석(clinoptilolite), 녹염석(epidote) 등이 혼입되어 있고, 감포 40호는 미량의 조장석(albite), 석영(quartz), 운모류(mica), 석회석(calcite), 불석(clinoptilolite) 이외에도 적철석

(hematite)이 상당량 혼재되어 있었다.

- 2) 해쇄 및 선택적 파·분쇄과정을 거쳐 분급을 실시하였을 때에 정제산물의 CEC는 98meq/100g에서 102meq/100g로 향상되었고, 자력선별·분리를 실시한 결과 104meq/100g 정도 향상시킬 수 있었으며, 비중선별을 실시한 결과 CEC가 약 106meq/100g 정도까지 향상시킬 수 있었으나, 단일 공정의 적용만으로는 품위향상의 한계가 있었다.
- 3) 몬모릴로나이트의 품위향상을 위하여 1차적으로 해쇄 및 체가름을 실시하여 미립의 불순광물이 편중된 미립산물을 분리하고, 조립산물에 대하여 자력선별, 비중선별, 분급 등을 순차적으로 적용시킨 결과 CEC가 109meq/100g정도의 정제산물을 약 50% 회수할 수 있었다.

7. 참고문헌

- 1) M. K. Wang, S. L. Wang, and W. M. Wang, Rapid estimation of cation exchange capacities of soils and clays with methylene blue exchange, Soil Sci. Soc. Am. J. 60 : 138-141 (1996)
- 2) Hang P. T., and G. W. Brindley, Methylene blue absorption by clay minerals-determination of surface areas and cation exchange capacities(Clay organic studies XVIII), Clays Clay Miner. 18 : 203-212 (1970)
- 3) M. J. Nevins and D. J. Weintritt, Determination of cation exchange capacities by methylene blue absorption, Ceramic Bulletin, Vol 46, No 6 : 587-592 (1967)
- 4) M. D. Heilman, D. L. Carter, and C. L. Gonzaler, The ethylene glycol monoethyl ether(EGME) technique for determining soil-surface area, Soil Science Vol 100, No 6 : 409-413 (1965)
- 5) A. L. Page, and etc, Methods of soil analysis 2nd Edition(Chemicals Microbiological Properties), 149-165 (1982)