

국내 토목용 벤토나이트의 물리화학적 특성 Physico-chemical Properties of the Bentonites Used for the Civil Engineering Works in Korea

황진연 (Hwang, Jin - Yeon)
박성완 (Park, Seong - Wan)
황한석 (Hwang, Han - Seok)

부산대학교 지질학과
한국아이엠 주식회사
(주) 삼중엔지니어링

요약 / ABSTRACT

현재 국내에 사용되는 토목용 벤토나이트에 대하여 점도, 팽윤도, 양이온교환용량(CEC) 및 화학성분 등의 물리화학적 특성과, X-선 회절분석 및 적외선 분광분석을 이용하여 구성광물의 함량 및 그 특성을 비교 검토하였다. 그 결과 이들 벤토나이트의 몬모릴로나이트의 함량은 50-79%의 비교적 넓은 범위를 나타내었다. 이들은 몬모릴로나이트 함량의 증가에 따라 점도, 팽윤도, 함수량, 메틸렌블루 흡착량, 양이온 교환용량, 점도입도의 함량 등이 대체적으로 증가하는 상관관계가 나타났다. 이들 특성들간에서도 서로의 상관관계가 잘 나타나므로 간접적인 특성의 파악에 본 자료가 이용될 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 일부 시료에서는 특성에 따라 일반적인 경향과 다른 상관관계를 나타내는데 이는 원광석중 구성광물의 특성과 제조방법에 따른 혼합물질의 차이에 기인되는 것으로 생각된다. 몬모릴로나이트의 함량이 가장 적은 시료는 토목용 벤토나이트의 역할에 요구되는 여러 물리화학적 특성도 모두 열세한 것으로 나타났다.

Bentonites that are used currently for the civil engineering purpose in our country were investigated to reveal their physico-chemical properties such as viscosity, swelling volume, cation exchange capacity (CEC) and chemical composition, and to compare the content of their constituting minerals and their characteristics using the X-ray diffraction and infrared spectrum methods. The content of montmorillonite in the bentonites ranges from 50 to 79%. As the content of montmorillonite in the bentonites increases, the viscosity, swelling volume, water content, methylene blue adsorption, CEC, and the amount of clay-size particles tend to increase in general. Because these properties also show good correlation within them, the results can be used to infer the characteristics of bentonites indirectly. However, a few samples do not show this correlation between the properties. This is

probably due to the characteristics of constituting minerals of raw ore and manufacturing process. A sample with lowest content of montmorillonite was shown to be inferior in the physico-chemical properties that are needed for the civil engineering-purpose bentonites.

서 언

토목공사에 있어서 열극, 파쇄대, 연약 암반 등에 의한 붕괴방지, 차수, 보링 등을 하기 위해 안정액 혹은 경화제로써 벤토나이트를 많이 사용한다. 건설공사의 기술진보에 따라 벤토나이트의 이용법도 다양해지고 그 소비량도 크게 증가되는 추세이다. 모든 건설의 기초공사에는 벤토나이트의 이용이 시멘트와 함께 필요불가결한 재료로 이용되고 있다. 그러나 이렇게 막대하게 이용되고 있는 벤토나이트에 있어서 점성, 팽윤성, 현탁성, 이온교환성 등의 물리화학적 특성과 그 역할에 대한 연구는 아주 미흡한 실정이다. 벤토나이트는 점토광물의 일종인 몬토릴로나이트를 주성분으로 하는 점토물질을 일컫는 것으로, 그 물리화학적 특성은 주로 몬토릴로나이트의 광물학적 특성에 기인한다. 우리나라에 있어 벤토나이트에 대한 연구로는 몇몇 연구자들에 의한 지질학적 및 광물학적인 측면의 연구가 행하여졌다(문희수, 1986; 문희수 등, 1987, 1989; Moon and Morgan, 1983; Moon et al., 1988; 황진연, 박성완, 1992; Hwang, 1992). 그러나 제품화된 벤토나이트의 특성에 대한 응용적인 측면의 연구는 행해지지 않았다. 국내에서 벤토나이트를 생산하는 수개의 회사가 있으나, 일부의 벤토나이트는 미국 등지에서 수입하고 있다. 이들 국내의 제품들은 생산회사에 따라 그 품질도 다양하여 이들에 대한 비교검토가 필요하다. 현재 국내 생산업체에서는 토목용과 주물용 벤토나이트의 두가지를 주로 생산하고 있다. 금번 연구는 현재 건설업체에서 사용하고 있는 여러 토목용 벤토나이트를 대상으로하여 그 특성을 면밀히 파악하고, 이를 객관적으로 비교평가하여, 품질면에서의 문제점 파악과 그 특성에 따른 효과적인 이용방법을 모색하고자 한다. 이러한 연구결과는 벤토나이트의 품질관리, 제품의 선택, 사용방법의 개선, 사용후 처리문제 등에 있어 유용한 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

연구 방법

현재 가장 많이 이용되는 토목용 벤토나이트제품 중 5개의 국산 벤토나이트와 한 개의 외국산 벤토나이트를 선택하여 연구대상으로 하였다. 이 6개의 벤토나이트 제품에 대해 같은 방법으로 이들의 점도, 팽윤도, 함수량, pH, 메칠렌블루 흡착량, 양이온 교환용량, 입도, 화학성분 등의 물리화학적 특성과, 그 구성광물의 함량 및 그 광물학적 특성을 비교검토하였다. 기업의 사정을 감안하여 이들 제품의 제조회사 및 상품명은 기술은 회피한다. 구체적인 연구방법은 다음과 같다.

벤토나이트의 점도 측정은 깔대기법(Mash funnel)을 이용하였으며 45g/L으로 물과 5분 동안 혼합한 후에 시험하였다. 팽윤도, 함수량, 메칠렌블루 흡착량, pH의 측정은 일본 벤토나이트공업회 표준시험방법(JBAS, 1977)에 의해 행하였다.

구성광물성분의 검토는 X-선분말회절법을 주로 사용하였다. X-선회절분석은 Rigaku사제 Geigerflex 2031을 사용하여 CuK α 선으로 Ni-filter를 사용하여 행하였다. 측정조건은 전압 30Kv, 전류 15mA, 주사속도 2° θ /min, 시정수 1sec, 슬릿 1°-0.3mm-1°로 측정하였다. 구성광물의 정량분석은 ZnO의 표준물질용을 이용한 내부표준물질법을 사용하였다. 몬토릴로나이트는 미국 아리조나주산인 SAz-1 시료를 표준물질로 사용하였다. 입도분석 및 입도별 구성광물성분의 검토에 있어서는 우선 10g의 시료를 정량하고 이를 pH 10으로 조정된 Na₂CO₃용액에 완전히 분산시킨 후에 325 mesh의 표준체를 이용하여 사질입자(>50 μ m)를 분리하였다. 체를 통과한 현탁액을 원심분리기를 이용하여 Stoke의 법칙에 의하여 실트(50-2 μ m)와 점토를 분리하였다. 세립질 점토(2-0.2 μ m)와 조립질 점토(<2 μ m)의 분리도 4500rpm 속도의 원심분리기를 이용하여 분리하였다. 이렇게 분리된 사질, 실트질 및 조립질점토를 50°C의 건조기에서 건조시킨 후 중량을 측정하였다. 최종적으로 남은 세립질 점토를 포

합하는 현탁액은 NaCl를 첨가하여 응집시킨 후에 침강하게 하여 체적을 감소시켰다. 삼투막(membrane)을 이용하여 염분을 제거한 후에 건조시켜 그 잔류물을 정량하였다. 이렇게 분리된 시료를 각각 X-선 분말회절분석을 행하여 광물성분을 검토하였다.

양이온 교환용량측정은 일반적으로 토양의 연구에 많이 사용되는 Chapman(1965)에 의한 Ca의 치환방법을 이용하였다.

벤토나이트의 화학분석은 기초과학지원센터 서울분소에 있는 X-선 형광분석장치를 이용하여 주 화학성분을 분석하였다.

벤토나이트의 구성물질을 보다 자세히 검토하기 위하여 적외선 분광분석을 행하였다. 적외선 분광분석은 Perkin-Elmer사제 model 2000의 FT-IR spectrophotometer를 사용하여, KBr정제법으로 행하였다. 모든 시료에서 KBr에 대해 일정하게 분말 시료 2%를 혼합하여 분석하였다.

연구 결과

1. 벤토나이트의 일반적인 특성

벤토나이트의 일반적인 몇몇 특성을 조사한 결과를 Table 1.에 나타내었다. Marsh Funnel을 이용한 점도의 측정은 물과 혼합한 후 1시간 경과시의 것을 비교하여 나타냈다. 측정치는 모든 시료에 있어 28-41초 범위를 나타내었으며, B-2시료가 가

장 작은 값을 보이고, B-6시료에서 가장 높은 값을 보였다. 함수량은 모든 시료에서 5.4-10.5%의 범위를 나타낸다. 팽윤도에 있어서는 5-24ml/2g의 큰 범위를 나타내었으며, 그 중에서 B-2시료가 가장 작은 팽윤도를 보이고 반면에 B-1, B-5, B-6의 시료가 비교적 높은 팽윤도를 나타내었다. 일반적으로 거의 순수한 Na-몬모릴로나이트의 팽윤도는 약 65ml/2g이고, Ca-몬모릴로나이트는 6ml/2g으로 치환 양이온에 따라 그 차이가 큰 것으로 알려져 있다(Kobayashi and Ito, 1992). 일반적으로 벤토나이트 제품의 제조과정시 Na로 치환시키는 경우가 많으므로 이들 제품의 구성성분인 몬모릴로나이트가 대부분 Na로 치환되었다고 보더라도 B-2시료는 팽윤도가 매우 낮은 편이다. 이들 시료에 대한 현탁액의 pH를 측정해 본 결과, 모두 10.3-10.9의 범위인 알칼리성을 나타내었다. 그 중에서 석영과 장석의 함량이 많고 몬모릴로나이트의 함량이 상대적으로 적은 B-2 시료에서는 10.3으로 비교적 낮은 수치를 나타내었다.

메틸렌블루 흡착량의 측정은 벤토나이트 제조회사 및 사용업체에서 벤토나이트의 품질 및 몬모릴로나이트의 함량을 간접적으로 평가하는데에 많이 이용되고 있다. 거의 순수한 Na-몬모릴로나이트와 Ca-몬모릴로나이트 시료의 메틸렌 흡착량은 둘다 공히 135mmol/100g인 것으로 알려져 있다(Kobayashi and Ito, 1992). 급변에 실험한 시료들은 40-77mmol/100g의 범위를 나타내며, B-2시료

Table 1. Physico-chemical properties of some industrial bentonites.

Contents	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
Funnel viscosity (sec)	35.0	28.0	34.6	31.5	39.9	41.8
Swelling volume (mL/2g)	22.0	5.2	16.0	17.0	23.5	24.5
Water content (%)	10.51	5.41	6.90	9.47	10.11	9.53
pH	10.8	10.3	10.4	10.9	10.9	10.9
MBA (mmol/100g)	71	40	55	73	73	77
CEC (meq/100g)	83.8	37.3	58.4	85.0	119.5	82.9

MBA ; Methylene blue adsorption, CEC ; Cation exchange capacity

가 40mmol/100g으로 가장 적고, B-1, B-4, B-5, B-6가 상대적으로 많은 흡착량을 나타내었다. Ca로 치환시킨 방법에 의한 양이온 교환용량은 모든 시료에서 37-119meq/100g의 범위로 다양하게 나타났다. B-2시료가 가장 적은 용량을 나타내며 B-5시료가 가장 많은 양이온 교환용량을 나타내었다. 일본 山形縣 月布광산산의 거의 순수한 Na- 및 Ca-몬모릴로나이트의 양이온 교환용량은 115meq/100g을 나타내고(Kobayashi and Ito, 1992), 미국 아리조나산 몬모릴로나이트 시료(Saz-1, Cheto)가 120meq/100g의 양이온교환용량을 나타낸다(Olphen and Fripiat, 1979). 이러한 자료와 비교해 볼 때 B-5시료는 석영과 장석등의 불순광물을 상당량 포함함에도 불구하고 아주 높은 양이온 교환용량을 나타낸다.

2. 구성광물의 종류 및 함량

벤토나이트시료에 대해 X-선 분말회절분석을 행하여 구성광물의 종류 및 그 함량을 조사하였다. 벤토나이트시료에 대해 비정방위로 분석한 X-선 분말회절선을 Fig. 1에 비교하여 나타냈다. 저각도에서 �멕타이트의 비교적 폭넓은 회절선이 모든 시료에서 크게 잘 나타난다. 이들 모든 시료의 d(060)가 1.49Å에 가깝게 나타났으므로 이 �멕타이트는 몬모릴로나이트로 볼 수 있다. 몬모릴로나이트 이외에 모든 시료에서 석영, 장석, 크리스토팔라이트(opal-CT)가 포함되어 있다. 그리고 운모와 제올라이트광물이 B-2와 B-3시료에서 소량 함유된다. X-선 회절선의 전체적인 강도로 볼 때 B-5시료는 몬모릴로나이트, 석영, 장석, 크리스토팔라이트 등의 강도가 매우 약하게 나타난다. 이것은 비정질물질이 상대적으로 많이 함유되기 때문으로 생각된다. 예를 들어 벤토나이트의 원광에 포함된 화산유리질물질이나 벤토나이트제조시에 첨가되는 합성폴리머와 같은 물질에 기인될 수 있다.

이들 벤토나이트에 대해 내부표준물질을 이용한 X-선 회절법으로 석영과 몬모릴로나이트의 함량을 측정하였고, 그 나머지 물질의 함량은 상대적으로 표시하여 Table 2에 나타냈다. 그 결과 몬모릴로나이트 함량은 50-79% 범위를 나타내며, B-2시료가 가장 적은 50% 함량을 보였고 B-3, B-5, B-6가 74-79%로 비교적 많은 함량을 나타냈다.

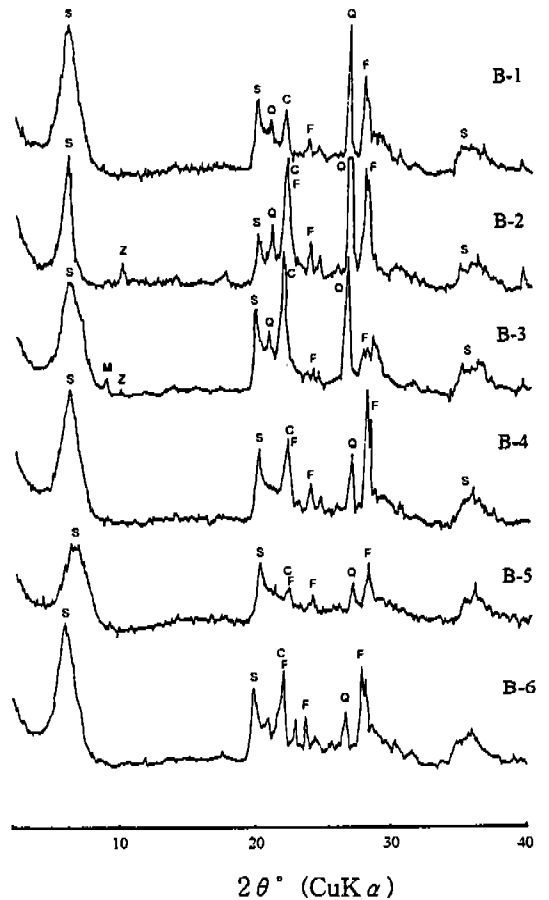


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the industrial bentonites. S; montmorillonite, Q; quartz, F; feldspar, C; cristoballite, Z; zeolite, M; mica

석영의 함량이 B-2시료에서 약 10%로 다른 시료보다 월등히 많다.

3. 입도분포 및 입도별 구성광물

50µm 이상의 사질 입자(sand), 2-50µm 범위의 실트질 입자(silt), 0.2-2µm 범위의 조립질 점토(coarse clay), 0.2µm 이하의 세립질 점토(fine clay)의 4단계로 입도를 분리하여 그 함량을 조사하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 사질입자는 4-20% 범위를 나타내며 B-2 시료가 가장 많고 B-1시료가 가장 적은 함량을 나타내며, 실트 입자

국내 토목용 벤토나이트의 물리화학적 특성

Table 2. Mineral composition of the bentonites.

Minerals	B - 1	B - 2	B - 3	B - 4	B - 5	B - 6
Montmorillonite (%)	72	50	79	69	74	75
Quartz (%)	4	10	6	2	3	4
Total (%)	76	60	85	71	77	79
Feldspar	++	+++	+	++	+	++
Cristobalite	+	++	++	+	+	+
Zeolite		+	+			
Mica		+	+			
Non crystalline	+	+	+	+	++	+

+++ ; Abundant, ++ ; Moderate, + ; Rare

Table 3. Distribution of particle sizes of the bentonites.

(Unit=Wt. %)

Particle size	B - 1	B - 2	B - 3	B - 4	B - 5	B - 6
Sand (>50 μ m)	5.5	20.4	4.1	7.6	5.2	8.7
Silt (50 - 2 μ m)	31.4	55.4	24.9	32.0	27.1	44.0
C. Clay (2 - 0.2 μ m)	43.1	17.0	42.5	36.2	40.6	30.0
F. Clay (<0.2 μ m)	20.0	7.1	28.5	24.2	27.1	17.4

C. ; Coarse, F. ; Fine

에서도 같은 경향을 나타내는데 그 범위는 24 - 55%이다. 조립질 점토입자는 17 - 42%범위를 나타내며, 사질 및 실트질 입자 함량과 반대로 B - 2시료가 가장 적고, B - 1과 B - 3시료가 많은 함량을 나타내었다. 세립질 점토입자는 7 - 28%의 범위를 보이며 모든 시료에 있어 조립질 점토의 함량보다 대체로 적게 나타난다. 역시 B - 2 시료가 가장 적고 B - 3 시료가 상대적으로 많은 함량을 나타낸다. 몬모릴로나이트의 함량이 많은 시료일수록 점토입자의 함량이 증가하는 경향이 있다.

입도별로 분리한 시료에 대해서도 X - 선 회절분석을 행하여 각 입도별 구성광물의 종류 및 함량을 검토하였다. 입도별로 분석한 X - 선 회절선 중 대표적으로 한 개의 시료를 Fig. 2에 나타냈다. 모든

6개의 시료에서 사질입자에서는 다량의 석영과 장석이 나타났으며, 이들은 점토입자에서는 장석은 거의 함유하지 않는 경향을 나타냈다. 그러나 석영은 점토입자에서도 B - 2와 B - 3시료에서 상당량 함유하였다. 세립질 점토입자에서는 석영의 회절선이 잘 나타나지 않았다. 따라서 석영의 결정입자는 사질입자에서 조립질점토입자에 이르는 범위의 크기를 가지는 것으로 볼 수 있다. 몬모릴로나이트는 실트입자에서도 소량으로 검출되며, 조립질 점토 및 세립질 입자에서는 거의 90% 이상을 차지하였다. 크리스토파라이트는 사질입자에는 거의 검출되지 않고, 실트와 조립질 점토 내에서 많은 함량을 나타내었다. 몬모릴로나이트에 대한 X - 선 회절선의 반가폭은 세립질점토로 갈수록 약간씩 증가하는

경향이 관찰되었다.

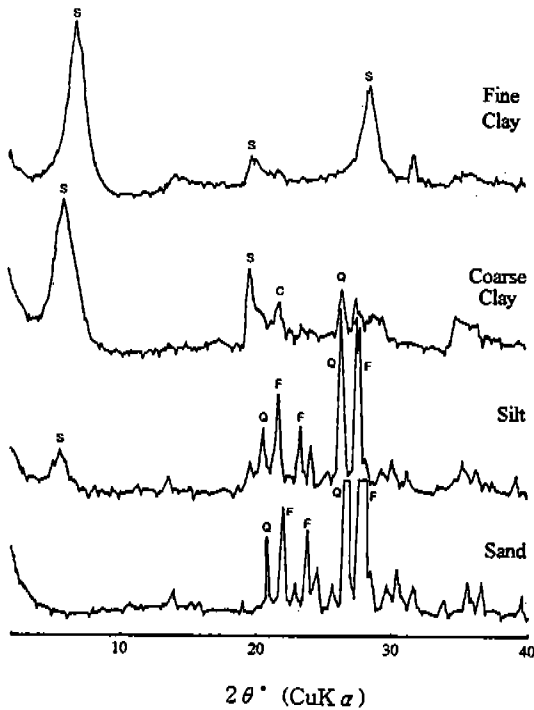


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the various particle sizes of the B-1 bentonite. S; montmorillonite, Q; quartz, F; feldspar, C; cristobalite

4. 화학성분

6개의 벤토나이트 시료에 대해 주화학성분을 분석한 결과를 Table 4에 나타냈다. 여기서 SiO_2 는 50-67% 범위를 나타내며 B-2시료가 가장 많으며, B-5시료가 적은 편이다. 여기서 B-2시료에는 석영과 크리스토발라이트와 같은 불순물이 다량 함유되기 때문으로 보인다. Al_2O_3 는 13.8-15.7%의 범위로 큰차이가 없다. Fe_2O_3 에 있어서 B-2시료가 가장 적은 반면에 B-5시료는 월등히 높은치를 나타낸다. B-4, B-5, B-6 시료에서 MgO 와 Na_2O 의 함량이 다른 시료에 비해 다소 많은 함량을 나타낸다. 국내 벤토나이트광산에서 채취된 몬모릴로나이트의 Na_2O 함량은 약 1% 이하인 것(황진연, 박성완, 1992)으로 볼 때 이들 벤토나이트 시료는 2-4%로 매우 높은 편이다. 이는 벤토나이트

트의 제조시 활성을 높이기 위해 탄산나트륨과 같은 약품을 첨가한 것에 기인되는 것으로 생각된다. 이 중에서 국내산인 B-4, B-5, B-6 시료가 약 4%의 많은 양을 보인다. 외국산인 B-3시료는 몬모릴로나이트의 함량이 많음에도 불구하고 MgO 함량이 가장 낮게 나타나는데 이는 원광석 중의 몬모릴로나이트가 Mg 가 적으며 상대적으로 Al 함량이 많은 것으로 생각된다. 즉 원광석중 몬모릴로나이트의 화학성분이 국내산과 다소 다른 것으로 볼 수 있다. H_2O 에 해당하는 작열감량이 7-17%의 범위로 다양하다. 역시 B-2시료가 가장 적고 반면에 B-5시료가 가장 많다. 그 이외에 다른 성분들은 큰 차이가 없이 유사하게 나타났다. 이러한 성분차이는 구성광물 특히 몬모릴로나이트의 함량과 그 화학성에 관계되고 있음을 알 수 있다.

5. 몬모릴로나이트의 광물학적 특성

2 μm 이하의 점토입자를 추출한 후 이를 슬라이드글라스에 정방위하여 X-선회절분석을 행하여 몬모릴로나이트의 결정구조적 특성을 검토하였다. 무처리시 d(001)값은 15.1-15.6Å의 범위로 모든 시료에 큰 차이가 없다(Table 5). 에틸렌글리콜 처리 후에는 17.1-17.5Å의 범위까지 팽윤하였다. 이러한 결과는 몬모릴로나이트의 층간격은 모든 시료에서 유사하며 또한 에틸렌글리콜처리에 의한 팽윤하는 정도도 모든 시료에서 유사한 것을 나타낸다. 몬모릴로나이트의 (001)회절선의 반가폭은 2 θ , 0.6-1.3°의 범위로 시료에 따라 다소 차이가 나타났다. B-2시료가 가장 작은 반가폭을 나타내고 B-5와 B-6시료들이 상대적으로 큰 반가폭을 나타냈다. 반가폭이 큰 것은 입자가 미립이며 규칙적인 층의 두께가 얇기 때문이고, 반가폭이 작은 것은 그 반대인 것으로 생각된다. 몬모릴로나이트의 X-선회절선에 대한 I(003)/I(005)의 강도비를 측정해 본 결과 Fe_2O_3 함량이 가장 많은 B-5시료(Table 5)는 0.37으로 가장 작은치를 나타내었고, 반면에 철의 함량이 가장 낮은 B-2시료가 0.83으로 가장 높은치를 나타내었다. 이 철의 함량은 몬모릴로나이트 이외의 물질에 기인될 수도 있어 이들 관계를 확인하기 어렵다. 그러나 모든 시료에 있어서 이 강도비의 증가에 따라 철 함량이 대체로 감소하는

Table 4. Chemical analyses of some industrial bentonites.

Sample	B - 1	B - 2	B - 3	B - 4	B - 5	B - 6
SiO ₂	57.06	67.92	64.98	57.31	50.89	56.37
Al ₂ O ₃	15.74	13.85	14.94	14.65	14.63	14.79
Fe ₂ O ₃	3.42	1.68	3.61	2.61	5.30	2.60
TiO ₂	0.35	0.21	0.16	0.27	0.65	0.26
MnO	0.05	0.07	0.03	0.05	0.08	0.04
CaO	2.08	1.77	1.13	1.93	2.17	1.93
MgO	3.23	1.78	1.62	3.76	3.42	3.87
K ₂ O	0.64	1.35	0.46	0.45	0.70	0.46
Na ₂ O	2.62	2.44	2.01	3.97	4.03	3.95
P ₂ O ₅	0.07	0.07	0.05	0.07	0.10	0.08
L.O.I.	14.31	8.74	10.64	14.62	17.66	15.22
Total(%)	99.57	99.88	99.63	99.69	99.63	99.57

* : Total Fe as Fe₂O₃, L.O.I : Loss of ignition

Table 5. X - ray diffraction data of montmorillonites of industrial bentonites.

	B - 1	B - 2	B - 3	B - 4	B - 5	B - 6
d(001)Å	15.6	15.5	15.4	15.5	15.5	15.1
E.G. d(001)Å	17.5	17.1	17.2	17.4	17.5	17.4
FWHM (001)2θ°	0.81	0.69	1.04	1.05	1.38	1.36
I(001)/I(005)	0.54	0.83	0.49	0.57	0.37	0.45

E.G. d(001)Å; d - spacing of the reflection (001) after treated with ethylene glycol, FWHM (001)2θ°; full width at half - maximum intensity of the reflection (001).

경향을 나타낸다. 이러한 철의 함량에 따른 강도의 변화는 NEWMOD 프로그램(Reynolds and Reynolds III, 1996)에 의한 X - 선회절선의 시뮬레이션의 결과와 Ahn(1991)의 연구와 일치하는 것이다.

6. 적외선분광분석

6개의 벤토나이트시료를 적외선분광분석을 행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이들 모든 시료에서

3625, 3447, 1630, 1096, 1030, 916, 794cm⁻¹ 부근의 흡수선이 공통적으로 관찰된다. 이들은 몬모릴로나이트와 그 외 석영 및 장석등의 부속광물에 기인된 흡수선이다. 시료에 따라 이들 흡수선의 위치 및 강도가 약간씩 다르게 나타난다. 3625cm⁻¹ 부근의 흡수선은 몬모릴로나이트의 규산염층내 (OH)⁻의 신축진동으로 이 흡수선의 위치가 일반적인 이팔면체 스멕타이트와 잘 일치한다. 3447cm⁻¹부근의 흡수선은 몬모릴로나이트의 층간수에 의한 것으로 생

고찰

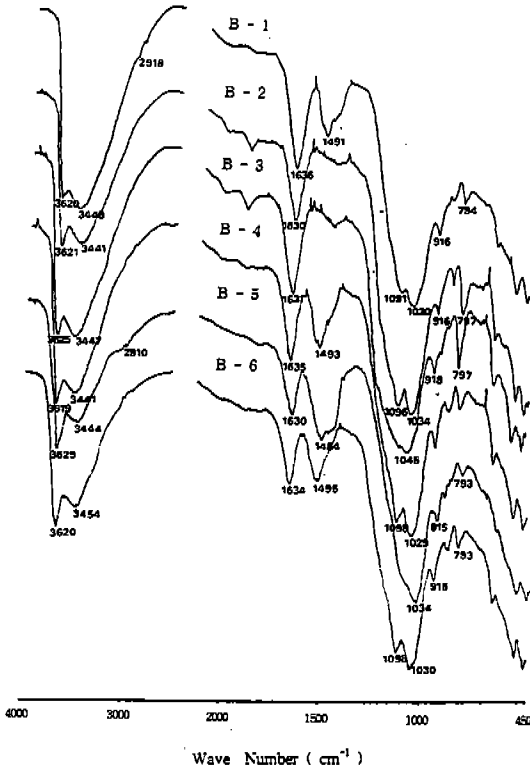


Fig. 3. Infrared absorption spectra of the bentonite samples.

각된다. 1630 cm^{-1} 부근의 것은 층간수 및 흡착수에 의한 흡수선으로 보인다. 1096과 1030 cm^{-1} 부근의 것은 Si-O 진동, 916 cm^{-1} 부근은 X-OH 진동으로 일반적인 몬모릴로나이트와 흡수선이 잘 일치한다(下田, 1985; Russell and Fraser, 1994). 794 cm^{-1} 부근의 것은 석영에 기인된 것으로 생각된다. 이러한 공통적인 흡수선 이외에 두 개 시료를 제외한 B-1, B-4, B-5, B-6 시료에서는 몬모릴로나이트에서는 나타나지 않는 1490 cm^{-1} 부근에 비교적 강한 흡수선이 나타나고 있으며, 2910 cm^{-1} 에도 약한 흡수선이 관찰된다. 이는 일부의 벤토나이트 제조시 첨가되는 탄산염물이나 유기폴리머에 의한 것으로 생각된다. 이들 흡수선의 강도로 보아 B-5 시료가 가장 많은 첨가물을 함유하는 것으로 보인다. 이와 같이 이러한 흡수선의 관찰을 통하여서 벤토나이트 제조시 첨가하는 혼합물의 종류 및 함량을 검토할 수 있다.

금번에 조사한 6개의 벤토나이트시료에 대한 특성이 상당한 차이를 보이고 있음을 전술하였다. 벤토나이트의 특성은 근본적으로 주성분 광물인 몬모릴로나이트의 성질 및 함량에 따라 가장 크게 좌우된다. 따라서 몬모릴로나이트 함량에 따른 점도, 팽윤도, $(\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ 함량, 양이온 교환용량, 메칠렌블루 흡착량을 Fig. 4에 나타냈다. 이들 벤토나이트 특성들은 몬모릴로나이트의 증가에 따라 대체적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 여기서 B-3의 시료가 팽윤도, 양이온 교환용량, 메칠렌블루 흡착량에 있어 다소 동떨어진 상관관계를 보인다. 특히 이 시료는 유일한 외국산인 것으로 볼 때 원광석 중의 구성광물의 성질과 제조방법이 국내산과 다소 다르기 때문인 것으로 사료된다. 함수량 및 점도입자 함량 등에 있어서도 몬모릴로나이트 함량에 따라 대체로 증가하는 경향이 있다. 그러나 몬모릴로나이트의 함량 이외에도 몬모릴로나이트의 입자크기, 결정도 및 광물화학적 성질 등도 벤토나이트의 특성에 관여되기 때문에 보다 자세한 광물학적인 성질에 대한 검토도 필요한 것으로 생각된다. Fig. 5에는 메칠렌블루 흡착량에 따른 여러 특성들의 변화를 나타내었다. 전술한 몬모릴로나이트 함량에 따른 변화와 마찬가지로 메칠렌블루 흡착량의 증가에 따라서 점도, 팽윤도, $(\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ 함량, 양이온 교환용량이 증가하는 경향이 나타난다. 이들의 상관관계는 몬모릴로나이트 함량에 따른 변화에서 보다 더 양호한 관계를 나타내 주고 있다. 이러한 점으로 볼 때 벤토나이트의 특성을 검토하는데 메칠렌블루 흡착량의 측정이 간접적으로 이용될 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 팽윤도, 점도, 점도입자 함량, 수분 함량, 양이온 교환용량, 화학성분 등의 분석치들도 대체로 일정한 상호관계를 보이고 있으므로, 이러한 관계를 통하여 간접적으로 상호간 특성의 대략적인 검토가 될 수 있을 것으로 보인다. B-5 시료에서 양이온 교환용량이 매우 높게 나타나는 것(Fig. 4, 5)은 폴리머와 같은 첨가제에 기인되는 것으로 보인다. 이번에 검토된 벤토나이트시료 중에서 몬모릴로나이트 함량이 가장 적은 B-2 시료는 팽윤도, 점도, 양이온 교환용량 등의 다른 여러 특성이 가

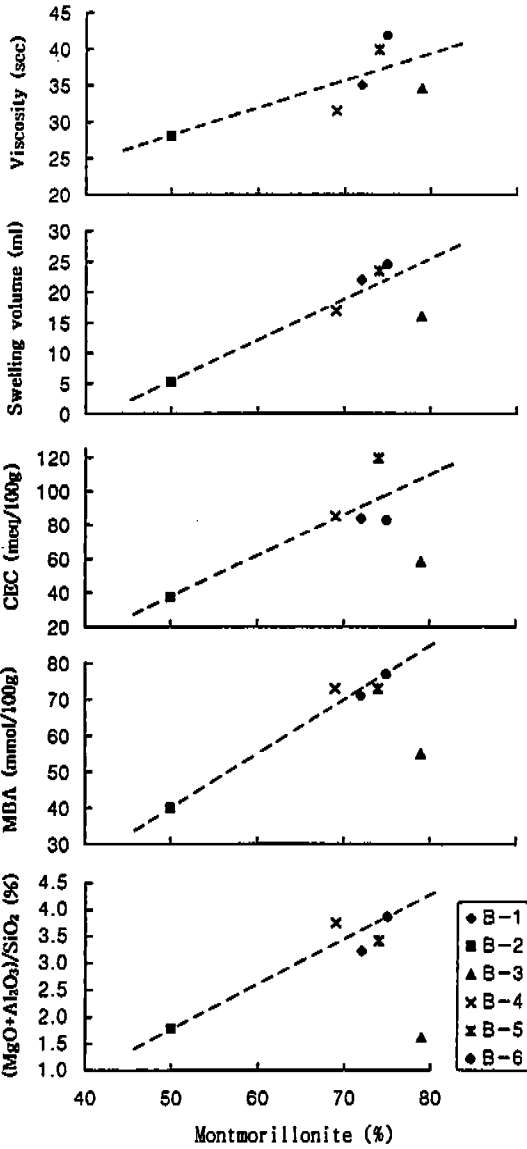


Fig. 4. Relationship between some physico-chemical properties and montmorillonite content of bentonites.

장 열세한 것으로 나타났다. 따라서 이러한 시료는 토목용 벤토나이트로서 역할을 충분히 할 수 있을지 의심스럽다. 불량한 벤토나이트의 사용은 건설공사의 부실문제에도 관계할 수 있기 때문에 토목용 벤토나이트의 품질의 개선 및 관리를 위해서는 객관적으로 특성을 분석하고 평가할 수 있는 기준

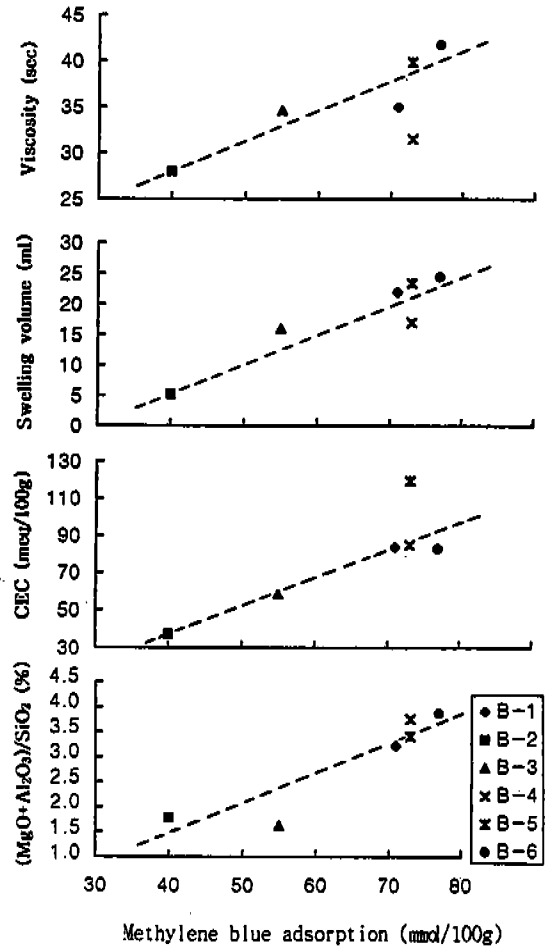


Fig. 5. Relationship between some physico-chemical properties and methylene blue adsorption of bentonites.

의 마련이 우리나라에서도 필요할 것으로 생각된다.

벤토나이트의 품질 특성은 각 산지의 원광석의 특성에 크게 좌우된다. 따라서 원광석의 특성에 따라 벤토나이트 제품의 제조방법이 달라질 수도 있다. 일반적인 벤토나이트의 제조공정은 크게 2가지로 다음과 같이 나누어 진다(Kobayashi and Ito, 1992). 1) Na 및 Ca 벤토나이트를 단순히 건조분쇄하는 방법과, 2) Ca 벤토나이트를 Na 교환처리후에 건조분쇄하는 방법이 있다. 1)의 방법은 미국 와이오밍산 벤토나이트와 일부 일본산의 것에 해당된

다. 2)의 방법은 우리나라와 중국 및 일본의 벤토나이트에 많이 이용되고 있다. 국내산의 벤토나이트는 Ca 형 몬모릴로나이트가 대부분을 차지하므로(황진연, 박성완, 1992) 국내 모든 제조공장에서 탄산나트륨 등을 처리하여 Na 벤토나이트로 교환하여 제조하고 있다. 따라서 전술한 바와 같이 국내산 벤토나이트의 경우 Na_2O 의 성분이 높게 나타났다. 국내산의 벤토나이트에 있어서는 몬모릴로나이트의 함량에 따라 특성의 변화가 일관성있게 나타났는데 이것은 같은 원광석과 제조공정의 유사함 때문인 것으로 생각된다.

국내 벤토나이트 광산에서는 광체의 발달이 빈약하여 품위가 좋지 못한 부분도 포함되는 경우가 많다. 국내 벤토나이트 제조회사에서는 광석을 정제하는 방법은 행하지 않고 있으며, 대신에 수입산 고품위 광석을 혼합하기도 하고, 점성 및 분산성 등의 특성을 개선하기 위하여 합성폴리머(polymer)와 같은 물질을 혼합하고 있다. 주로 CMC(carboxy methyl cellulose) 등의 폴리머를 혼합하여 제조하고 있다. 일반적으로 보령 니수용으로든 이러한 수용성 폴리머를 많이 사용하고 있다. 이러한 폴리머는 벤토나이트 입자를 피막하여 안정한 콜로이드 상태를 유지하는 기능이 우수하다. 그러나 염분 농도가 50,000 ppm 이상일 경우에는 기능이 크게 저하되며, 미생물에 의해 가수분해되어 점성이 저하하는 성질이 있다(岩生외, 1985). 현재 많은 기능의 합성유기폴리머가 생산되고 있으므로 이러한 결점을 보완할 수 있는 보다 더 효과적인 첨가제가 개발될 필요가 있다. 이와같이 CMC와 같은 폴리머가 다량 함유될 경우 변질에 따른 품질의 저하가 초래될 수 있으므로 무엇보다도 우선 원광석의 품위를 높여서 다른 혼합재료가 덜 포함되게 하는 것이 바람직 할 것으로 생각된다.

결 론

현재 국내에 유통되는 6종의 토목용 벤토나이트에 대하여 물리화학적 특성과 함께 구성광물의 함량 및 그 특성을 비교검토한 결과, 이들 벤토나이트의 몬모릴로나이트의 함량은 50 - 79%의 비교적 넓은 범위를 나타내었다. 이들 시료에서 몬모릴로

나이트 함량의 증가에 따라 점도, 팽윤도, 함수량, 메칠렌블루 흡착량, 양이온 교환용량, 점토입도 함량, $(\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$ 함량이 대체적으로 증가하는 상관관계가 나타났다. 이들 특성간에서도 서로의 상관관계가 잘 나타나므로 간접적인 특성의 파악에 본 자료가 이용될 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 일부 시료에서는 특성에 따라 일반적인 경향과 다소 벗어난 결과를 나타내는데 이는 원광석의 구성광물의 특성과 제조방법에 따른 혼합물질의 차이에 기인되는 것으로 생각된다. 몬모릴로나이트의 함량이 가장 적은 시료는 토목용 벤토나이트의 역할에 요구되는 여러 물리화학적 특성이 모두 열세한 것으로 나타났다. 이러한 벤토나이트 제품은 건설공사의 부실문제와도 관계될 수 있기 때문에, 토목용 벤토나이트의 품질의 개선 및 효과적 관리를 위해서는 재관적으로 특성을 분석하고 평가할 수 있는 기준의 마련이 필요할 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 1995년도 산학협동재단 학술연구비의 지원에 의해 수행되었음을 밝히며 이에 감사한다.

참 고 문 헌

- 문 회수, 1986, 삼기층에 배태된 벤토나이트의 산소 및 수소 동위원소 연구. 광산지질, 19, 특별호, 131 - 138.
- 문 회수, 안 재영, 최 선경, 김 문영, Morgan, D. J., 1989, 감포지역 Ca - 몬모릴로나이트의 광물학적 및 열적특성; 죽전 및 용동리지역 광상 비교연구. 광산지질, 22(3), 207 - 219.
- 문 회수, 유 장한, 김 종환, 조 한익, 1987, 국내산 벤토나이트의 몇 가지 물리화학적 특성에 관하여. 광산지질, 20(3), 159 - 168.
- 岩生周一 外, 1985, 粘土の事典. 朝倉書店, 419 - 421.
- 下田右, 1985, 粘土鑛物研究法. 創造社, 145 - 173.
- 황 진연, 박 성완, 1992, 경북 양남지역 벤토나이트 광상의 성인적 고찰. 지질학회지, 28(4), 392 - 402.

- Ahn, J. H., 1991, One - dimensional XRD - pattern calculations of clay minerals : I. Dioctahedral and trioctahedral Fe - rich smectite. J. Miner. Soc. Korea, 4(1), 11 - 21.
- Chapman, H. D., 1965, Cation - exchange capacity. pp. 891 - 904 IN (C. A. Black, et. al., ed.) Methods of soil analysis. Part 2 Chemical and microbiological properties. Agronomy 9, American Society of Agronomy, Madison, Wisc.
- Hwang, J. Y., 1992, Occurrence of bentonite deposits from the Yangnam area in southeastern part of Korea. Proc. of the 29th IGC Workshop WB - 1, Japan, 107 - 113.
- Kobayashi, K. and Ito, M., 1992, Recent bentonite production process at Kunimine Industries. J. Clay Sci. Soc. Japan. 31, 222 - 230.
- Moon, H. S. and Morgan, D. J., 1983, Some mineralogical and Physico - chemical properties of Fuller's Earths from Tertiary sediments in South Korea. J. Korean Inst. Mining Geol., 16(3), 149 - 161.
- Moon, H. S., Choi, S. K. and Kim, M. Y., 1988, Thermal and mineralogical characterization of Ca - montmorillonite from Gampo area, J. Korean Inst. Mining Geol., 21(2), 175 - 184.
- Reynolds, R. C. and Reynolds III, R. C., 1996, NEWMOD for Windows. The calculation of one dimensional X - ray diffraction patterns of mixed - layered clay minerals. 8 Book Road, Hanover New Hampshire. 1 - 25.
- Russell, J. D. and Fraser, A. R., 1994, Clay Mineralogy : Spectroscopic and chemical determinative methods. Edited by M. J. Wilson, Chapman & Hall, London. 11 - 67.
- Van Olphen, H. and Fripiat, J. J., 1979, Data handbook for clay minerals and other non - metallic minerals. Pergamon press. p. 25.

황진연

부산시 급정구 장전동

부산대학교 자연과학대학 지질학과

전화; 051 - 510 - 2254, 팩스; 051 - 517 - 6389

e - mail; hwangjy@hyowon.pusan.ac.kr

박성완

경북 포항시 남구 대송면 옥명리 527번지

주식회사 한국아이엠

전화; 0562 - 278 - 2140, 팩스; 0562 - 278 - 2147

e - mail; clayist@bora.dacom.co.kr

황한석

서울시 강남구 역삼동 700 - 32번지

주식회사 삼중엔지니어링

전화; 02 - 553 - 1204