

점토 혼합액의 건조박막 형성에 관한 연구

박 헌 휘

호서대학교 환경공학과

A Study on Dry Film Formation of Clay Solution

Hun Hwee Park

Department of Environmental Engineering, HoSeo University

요 약

본 연구에서는 벤토나이트 혼합액의 유동특성 등을 파악하기 위하여 전단속도에 따른 점도의 변화를 측정하였으며, 박막형성에 관한 특성을 파악하기 위하여 혼합비 및 점도에 따른 박막두께를 측정하였다. 또한 건조후 박막이 박막의 두께에 따른 오염표면에서 분리되는 특성을 조사하였으며 벤토나이트의 흡착성능에 영향을 미치는 비표면적을 측정하기 위하여 BET 방법을 이용하였다. 점도는 혼합비의 증가에 따라 감소하였으며 건조박막의 두께는 혼합비가 증가할수록 두꺼워진다. 건조박막의 분리특성은 혼합비가 5에서 10% 이내로 박막이 40에서 150 μm 가 적당하다.

Abstract—In this study, the effect of shear rate on the viscosity variation is examined to understand the flow characteristics of the mixture of bentonite and water. The variation of film thickness according to mixing ratio and viscosity is measured to characterize the film formation. And, the separation of dried film is studied according to film thickness. Specific surface area affecting on adsorption capability is measured using BET method. The viscosity decreases and the film thickness increases as the mixing ratio increases. The separation characteristic of dried film is suitable within a range of 40 to 150 μm in film thickness and 5 to 10% in mixing ratio.

1. 서 론

원자력 발전소의 사고는 방사성 물질의 확산이 수반되는 경우 매우 심각한 문제가 된다. 주변 지역에 확산된 방사성 물질이 전부 제거되기 전에는 지역 재사용이 불가하기 때문이다. 특히 구 소련의 체르노빌 원전의 사고에서 원전 주변 수백 Km까지 방사성 물질이 비상한 것은 그 제염에도 어려움이 있었음을 보여 주었다. 건물의 벽에 묻어 있는 방사성 물질의 제염은 건물의 구조가 복잡하고 콘크리트나 벽돌 등은 표면이 거칠어 방사성 물질이 오목한 곳에 깊이 박혀 있으면 물이나 브러쉬 등으로도 제거가 되지 않는다. 물론 방사능이 높으면 제염작업을 위하여 가까이 접근도 할 수 없다. 이런 경우의 제염으로는 체르노빌에서 시도한바 있는 벤토나이트에 의한 건물 표면 제염 방법이 효과적이다¹⁾. 점토광물은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O 등

으로 구성되어 있으며 SiO_2 와 Al_2O_3 의 비에 따라서 벤토나이트, 카올리나이트 및 장석으로 분류된다. 벤토나이트의 주성분은 몬몰리나이트로서 그 결정구조는 Si-O 의 사면체 층과 Al-O-OH 의 팔면체 층의 조합으로 구성되어 있다²⁾. SiO_2 사면체는 세 개의 저면 산소를 공유하여 하나의 사면체 층을 이루고 있으며, 이 사면체 층의 두께는 사면체 층의 각 정점 산소가 만드는 육각 면의 중심에 OH 이온이 배치되어 두 개의 사면체 층 사이에 한 개의 팔면체 층을 이루고 있어 2:1 층상 구조라고도 한다. 이러한 결정격자 내에 존재하고 있는 Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 중 일부가 원자가가 낮은 이온으로 치환되면, 전하의 부족으로 입자표면은 부 전하를 띠게 되며, 이를 보충하기 위한 수단으로 층과 층 사이에 교환성 양이온이 존재하게 된다. 입자 표면은 적절한 양이온 흡착에 의하여 전기적으로 중성을 이루게 되어 안정하게 된다. 이 원리를 이용하여 원자력의 방사성 중금속을 흡착하는

매개체로 벤토나이트를 선정하게 된다³⁾. 벤토나이트는 물과 혼합된 방사성폐기물과 섞으면 그 중의 양이온의 중금속이 분몰리나이트의 층간 구조에 흡착하게 된다. 벤토나이트는 접착성이 크므로 건물 표면에 잘 정착 될 수 있고, 물과 혼합할 경우 유동성이 향상되어 펌프를 이용하여 멀리까지 보낼 수 있다. 벤토나이트에 의한 제염은 상온에서 겔 상태로 존재하는 벤토나이트 혼합액을 분사장치나, 장비를 통하여 오염된 표면에 분사시킨다. 벤토나이트 혼합액(제염제)은 정지 상태에서는 겔상을 유지하지만, 분사시킬 경우는 전단속도에 의한 전단력에 의하여 점도가 낮은 상태로 변하는 특성을 가지고 있기 때문에 낮은 분사에너지로 대량을 멀리 보낼 수 있다⁴⁾. 분사된 후 오염표면에 도달하여 벤토나이트 혼합액의 유동이 정지되면 겔상을 유지하기 때문에 점도가 높아져서 부착력을 가지므로 오염표면에 그대로 정착되어 있게된다. 오염표면에 부착된 벤토나이트 혼합액은 건조되면서 이온교환에 의하여 오염원을 오염표면으로부터 제거시키고, 일정기간 상온에서 건조되면 박막이 되어 오염표면으로부터 분리된다. 이때 떨어져 나온 박막을 흡입기 등을 이용하여 회수함으로써 오염 표면을 처리할 수 있다. 전체적인 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

벤토나이트 혼합액을 멀리까지 분사하는데 점도가 높으면, 많은 동력이 필요하게 되므로 경제적 손실이 그만큼 커지게 되며 벤토나이트혼합액을 너무 묽게 한다면 분사후 오염표면에 도달하여 겔상을 유지하지 못하고 그대로 흘러내려서 제염효과를 기대할 수 없게 된다. 벤토나이트 용액을 대상물에 분무하였을 때 벤토나이트 용액이 제염제 역할을 수행하기 위하여는 오염물에서 흘러내리지 않고 붙어 있으며 일정 두께를 유지해야 한다. 이 두께는 제염대상인 오염물질과 벤토나이트가 화학적인 반응을 하기 위해 요구되어진다⁵⁾. 즉, 제염해야 할 오염물질과 벤토나이트의 흡착성능에 따라 특정 두께 이상이 유지되어야 제염이 실행된다. 따라서 벤토나

이트 박막 두께는 상당히 중요하게 고려되어야만 하겠다. 또한 건조후 벤토나이트 박막이 핵종을 함유하고 있으므로 회수측면에서 볼 때 오염표면으로 부터 박리특성, 건조시간, 박막의 탄력성 등이 고려되어야만 한다.

본 연구에서는 벤토나이트혼합액의 박막형성에 관한 특성을 파악하기 위하여 혼합비 및 농도에 따른 박막두께를 측정하였으며 건조후 박막이 오염표면에서 분리되는 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 국내에서 생산되는 벤토나이트 제품을 이용하였으며 그 성분은 Table 1과 같다.

벤토나이트 10 g에 물의 양을 80, 120, 160, 200 ml로 혼합하였으며 물과 벤토나이트를 균일하게 혼합이 되어야 하기 때문에 일정한 부피(500 ml)의 용기에 교반기를 사용하여 혼합시켰고 교반 시간도 각각의 시료에 대하여 일정시간(5 min) 동안 혼합시켰다. 혼합된 시료는 측정용기에 주입할 때 공기방울의 형성으로 발생할 오차를 없애기 위하여 주입 중에 tapping을 하면서 공기방울을 제거하였다. 벤토나이트 혼합액의 점도측정은 viscometer(Brookfield, model DV-2, Small sample adapter)를 사용하였으며 상온에서 측정하였다. 실제 벤토나이트 혼합액의 점도는 전단속도에 따라 변하기 때문에 전단속도에 따른 점도변화를 측정하여 혼합액의 유동특성을 파악하였다. 전단속도는 회전속도 변화에 따른 점도 변화로 얻어지며 다음 식으로 얻어질 수 있다.

$$\text{전단속도} = \text{상수} \times \text{회전수} \quad (1)$$

벤토나이트 혼합액이 건조된 후 형성된 박막의 박리 현상을 조사하기 위하여 건물 표면과 유사한 타일의 뒷면을 이용하여 건조 박막을 만들었다. 계량한 벤토나이트 분산 액을 타일의 뒷면에 붓고 타일을 수직으로 세우면 용액이 흘러서 내려가게 된다. 어느 정도 흘

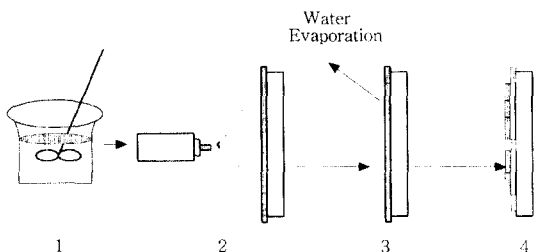


Fig. 1. Overall process. 1: 벤토나이트와 증류수의 혼합, 2: 오염표면에 혼합액의 분사, 3: 이온교환 및 수분 증발, 4: 박막형성 및 분리.

Table 1. Chemical composition of samples.

	Taekwang	M-f	GTC-4	Tx-st
SiO ₂	55.7	54.8	55.4	57.4
Al ₂ O ₃	16.2	15.3	14.7	15.4
Fe ₂ O ₃	4.7	2.5	2.3	2.5
CaO	2.5	2.0	1.9	2.0
MgO	2.1	3.1	2.6	2.7
TiO ₂	0.56	0.26	0.26	0.28
P ₂ O ₅	0.07	0.08	0.08	0.08
Na ₂ O	3.01	3.70	3.66	3.69
K ₂ O	0.57	0.54	0.51	0.54
Ig-loss	14.7	17.7	18.6	15.4

Table 2. Density of samples.

시료명	GTC-4	Tx-st	Taekwang	M-f
A(g)	5	5	5	5
B(ml)	4.375	4.125	4.625	4.25
C(ml)	99.375	99.125	99.625	99.25
D(ml)	97.5	97	99	98
E(ml)	1.875	2.125	0.625	1.25
밀도(g/ml)	2	2.5	1.25	1.67

A: 시료의 질량, g
 B: 시료의 부피, ml
 C: 이론적 혼합액 부피, ml
 D: 실제 혼합액 부피, ml
 E: 공극율(이론적 혼합액 부피-실제 혼합액 부피), ml

러내린 후에 타일을 바로 놓는다. 타일을 그늘진 곳에서 바람에 의하여 자연스럽게 건조되게 하였다. 건조 기간은 3일로 하였으며 각 단계에서 정밀한 저울로 무게를 측정하였으며 박막의 두께는 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{두께} = \frac{\text{질량}}{\text{타일면적} \times \text{밀도}} \quad (2)$$

$$\text{시료의 밀도} = \frac{A}{B-E}, \text{ g/ml}$$

A: 시료의 질량, g
 B: 시료의 부피, ml
 E: 공극율(이론적 혼합액 부피 - 실제 혼합액 부피), ml
 윗 식으로 계산된 각 시료의 밀도는 Table 2와 같다.

국산 벤토나이트의 흡착능을 비교하기 위하여 흡착 특성을 규정하는 비표면적을 측정하기 위하여 BET 방법을 이용하였다. 본 시험 시료에 대하여는 박막 두께가 좋고 건조 후 분리상태가 좋은 것을 선별하여 BET 측정을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 혼합액의 유동 특성

벤토나이트 혼합액의 점도는 혼합액이 분사 시에 오염표면에서 흘러내림이 없이 부착되어진 후 이온교환 등에 의해 오염물질을 제거하므로 오염표면에 부착되는 박막의 두께에 영향을 주므로 벤토나이트의 흡착성능에 중요한 인자로 작용한다. 점도의 변화는 시료와 혼합되는 증류수의 양, 온도 및 전단속도(shear rate) 등에 영향을 받는다. Fig. 2는 본 연구에서 일정량(10 g)의 시료에 물의 양을 달리하여 실험한 결과중 회전속도가 1일 때 혼합비에 따른 점도를 나타낸 것이다.

혼합비의 증가에 따라 점도는 지수함수적으로 증가하는 것으로 나타났다. 실험대상 벤토나이트중 GTC-4 시료가 가장 높은 점도를 나타냈으며 Taekwang 시료가

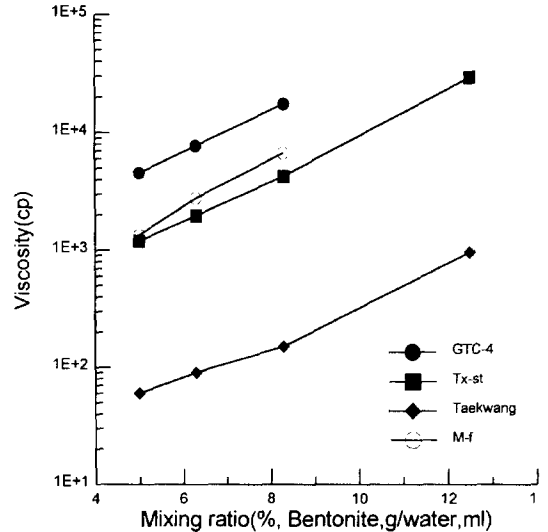


Fig. 2. The variation of viscosity according to mixing ratio (rpm=1).

가장 낮은 점도를 나타냈다. 벤토나이트 시료에 물의 양을 많이 해주면 팽윤 특성 때문에 물과 접촉시에 물분자들은 극성을 가지고 있으므로 벤토나이트 시료의 입자 층으로 들어가서 중간에 존재하고 있는 양이온들을 수화시켜 약한 반데르발스 힘으로 결합되어 있던 입자 층 사이가 넓어져서 입자 층의 구조는 변하지 않고 입자층간의 거리만 넓어지는 현상을 보이게 되므로 점도가 낮아지게 된다. Fig. 3은 혼합비가 12.5%일 때 전단

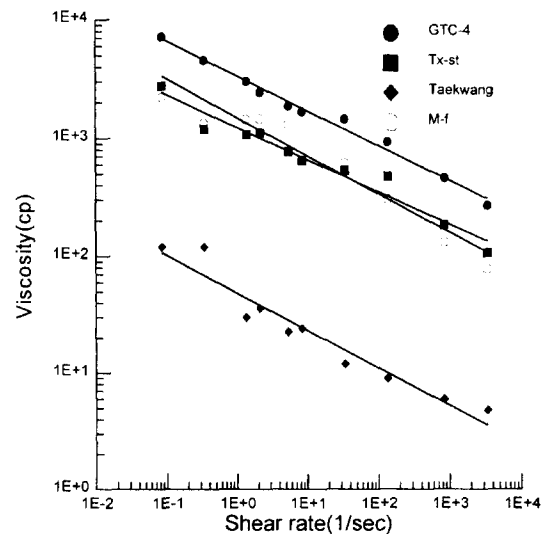


Fig. 3. The variation of viscosity according to shear rates (mixing ratio=12.5%).

Table 3. Constant (m) and power (n) values of power law presented viscosity.

시료명	GTC-4	Tx-st	Taekwang	M-f
m	8.12	1238.2	48.47	1505.3
n	0.7058	0.7270	0.6791	0.6760

속도에 따른 점도의 변화를 나타낸 것이다.

전단속도가 증가할수록 점도는 감소하는 것으로 나타났다. 전단속도에 따른 점도의 변화는 Ostwald-de Waele 모델을 이용하여 다음과 같이 지수법칙으로 표시할 수 있다⁹⁾.

$$\mu = m\gamma^{n-1} \quad (3)$$

여기서, μ 는 점도[kg/m.s], m은 비례상수[kg.secⁿ⁻¹/m], γ 는 전단속도[s⁻¹], n은 지수를 나타낸다. 본 실험에서 구한 벤토나이트의 종류별 m과 n의 값을 Table 3에 나타내었다. 여기서 지수인 n이 0.676에서 0.7058의 범위로서 1보다 적은 유체의 거동을 보이므로 벤토나이트의 혼합액은 pseudoplastic 유체라 할 수 있다.

3-2. 건조박막 두께

물과 혼합된 벤토나이트의 양에 따른 혼합액의 박막형성에 관한 특성을 확인하기 위하여 타일을 이용하여 건조실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

일반적인 사항이지만 벤토나이트의 함량이 많을수록 박막의 두께는 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 제염

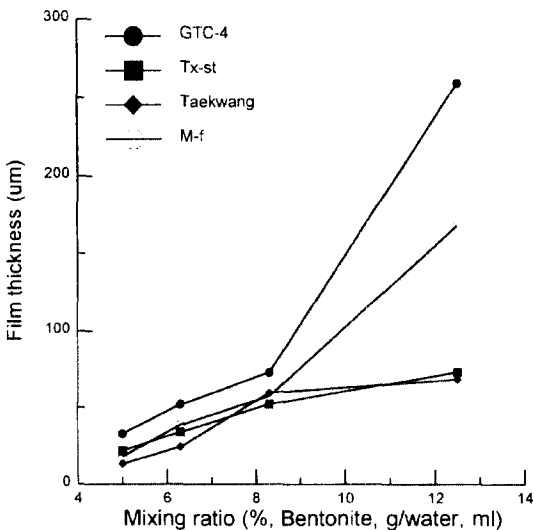


Fig. 4. The variation of film thickness according to mixing ratio.

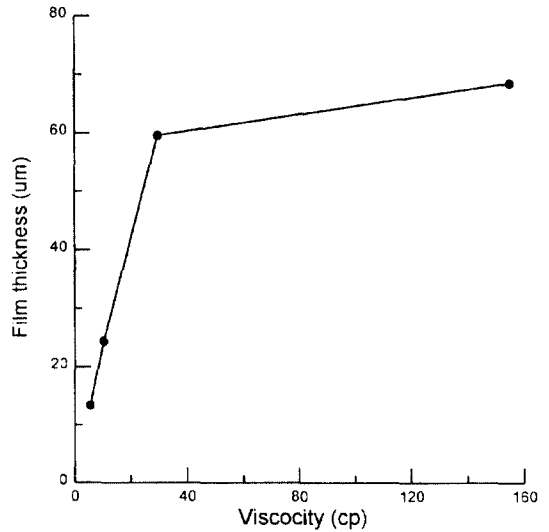


Fig. 5. The variation of film thickness according to viscosity.

제로서의 기능을 높이는 접착성이 점도가 높은 경우에 더 크다는 의미가 된다. 시료별로는 GTC-4가 가장 두꺼운 박막을 형성하였으며 Tx-st와 Taekwang 제품이 상대적으로 얇은 박막을 형성하였다. 혼합비율에 따른 박막의 두께가 두껍게 형성되는 GTC-4와 M-f는 혼합비율이 8.3% 이상에서 혼합비율의 증가에 따라 박막두께가 급격히 증가하는 반면 Tx-st와 Taekwang 시료는 혼합비율이 증가함에 따라 약간 증가하며 8.3% 이상의 혼합비율에서도 급격한 두께의 변화는 나타내지 않았다. 각 시료별 점도에 따른 박막두께에 관해서도 역시 검토하였다. 점도가 크면 펌프 수송에 에너지가 많이 필요하므로 점도가 낮은 제품이 좋은 듯하나 박막의 두께가 이온교환에 의하여 방사성 핵종의 제거 효과가 있어야 하므로 점도와 박막의 두께에 관해서도 검토가 필요하다. Fig. 5는 Taekwang 제품에 대해서 점도의 변화에 따른 박막의 두께를 나타낸 것이다. Taekwang 벤토나이트의 경우 점도가 약 30cp까지는 선형적으로 급격히 증가하다가 그 이상에서는 약간 증가하는 것으로 나타났다.

3-3. 건조 박막 형성

각 시료를 벤토나이트의 혼합비에 따라 건조후 형성된 박막의 형태를 비교 검토하였다. 각 시료의 건조는 앞에서 설명한 바와 같이 그늘진 곳에서 미풍이 있는 상태에서 동시에 건조시켰다.

시료 GTC-4, Tx-st, M-f, Taekwang은 벤토나이트 함량이 0.125의 경우 건조후에 막의 형성이 매우 거칠고

금이 많이 생기는 것을 알 수 있었다. 이는 건조후에 수분의 증발로서 수축되는 현상을 알 수 있고, 건조 박막의 내부 비표면적이 적다는 사실을 BET 분석에서 확인하였다. Fig. 6은 시료 GTC-4의 건조 후 형성된 박막의 모양을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이, 혼합농도가 12.5% 일 때 박막의 두께는 259 μm 로서 건조 상태가 두꺼운 조각으로 나타났다. 이는 건조 후에 타일에서 잘 분리되었지만 바람이 부는 경우에 쉽게 떨어져 오염이 확산 될 수 있다는 결점을 지적할 수 있다. 혼합농도가 6.3%와 8.3%일 때 박막의 두께가 52와 73 μm 으로 적당하게 보였다. 이 경우는 박막의 형성도 좋았고 건조후 타일에서 일어나, 한 장의 막을 형성하며 박막의 일부분이 타일에 그대로 붙어 있음을 알 수 있다. 진공청소기 같은 흡착기로 그 막을 제거한다면, 2차 오염을 막을 수 있다고 생각된다. 혼합농도가 5%일 때는 박막이 건조 후에도 타일에 견고하게 붙어 있어 박막의 제

거가 문제된다. Fig. 7은 시료 TX-ST의 건조 후 형성된 박막의 모양을 나타낸 것이다. 혼합비율이 12.5%의 경우 박막 두께가 73 μm 로서 GTC-4의 혼합비율이 8.3%일 때와 같이 나타났으며 겉보기 상태로 비슷함을 알 수 있었다. 혼합농도가 8.3%의 경우가 최적의 상태로 나타났다. Fig. 8은 Taekwang 시료의 건조 후 형성된 박막을 나타낸 것이다. Table 4에 나타난 바와 같이 혼합비율이 5% 및 6.3%의 경우는 박막의 두께가 13 및 24 μm 로서 사진으로도 박막이 형성되지 않은 것으로 보였으며 이는 육안으로 분별할 수 없는 정도의 두께임을 알 수 있다. 혼합비율이 12.5%의 경우는 막의 두께가 68 μm 로서 TX-ST의 혼합비율 12.5%일 때와 유사한 현상을 나타내고 있다. Fig. 9는 M-F 시료의 건조 후 형성된 박막을 나타낸 것이다. M-F의 경우 혼합비율이 5%일 때 박막의 두께가 18 μm 로서 다른 시료와 같이 육안으로 막의 형성을 확인하기 어려웠고 혼합비율이 12.5%일 때는 두께가 168 μm 로서 두꺼운 막을 형성하였음을 알 수 있었다. 본 사진에 의한 분석으로는 박막

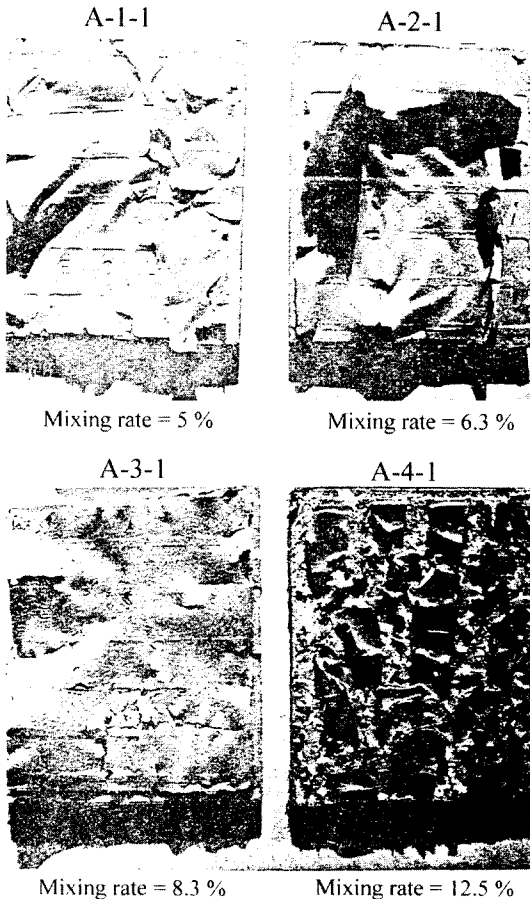


Fig. 6. Shapes of the thin film after drying (GTC-4).

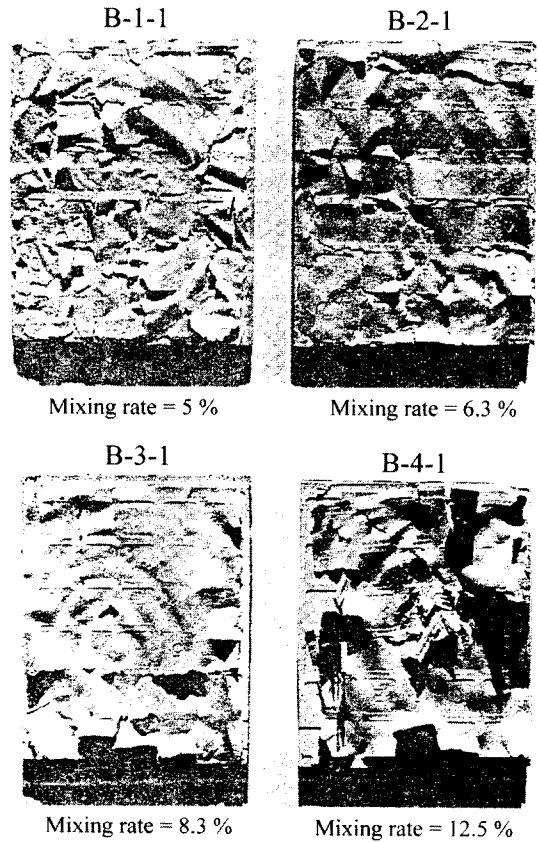


Fig. 7. Shapes of the thin film after drying (Tx-st).

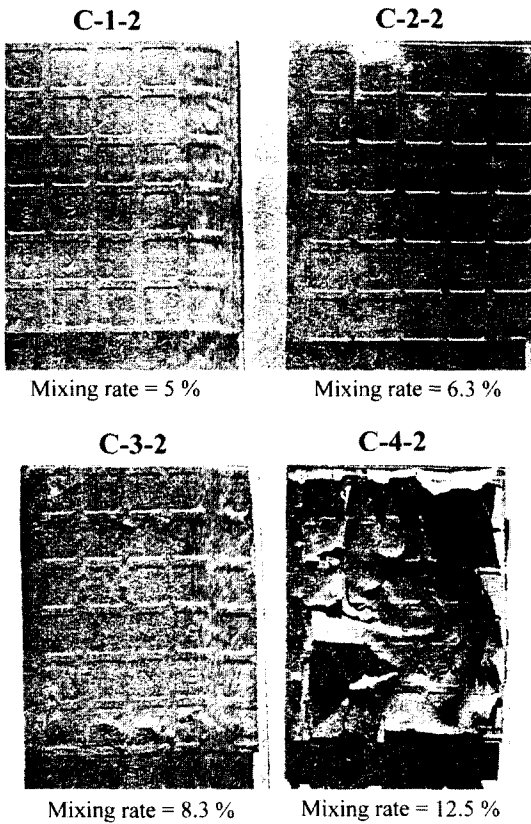


Fig. 8. Shapes of the thin film after drying (Taekwang).

의 두께가 40 μm 이상에서 막의 형성을 육안으로 감지할 수 있었고, 150 μm 이상에서는 두꺼운 막을 형성하였음을 확인하였다. 건조제염의 벤트나이트 분산액은 그 두께가 50~140 μm 정도 되도록 혼합농도를 조절하고 결국 이 농도는 분산액의 점도를 조절하는 효과를 같이 갖고 있다.

3-4. BET 측정 결과

4가지 시료에 대하여 물과 시료의 혼합비에 따라서 점도는 다르게 나타났다. 이들을 시편 타일에 고르게 분

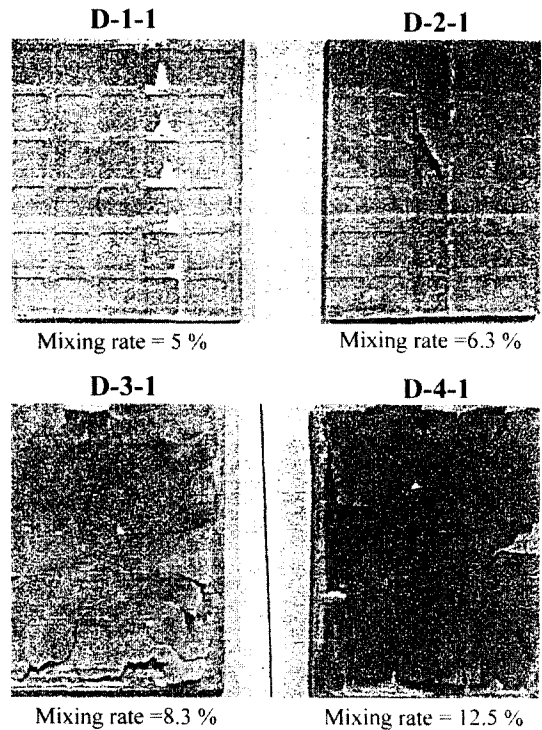


Fig. 9. Shapes of the thin film after drying (M-f).

산시킨 후에 통풍이 좋은 그늘진 곳에서 건조시켰다. 앞에서 언급한 바와 같이 표면에서 박막이 잘 형성되고 동시에, 건조 후에 그 박막이 잘 분리되는 것을 선별하여 BET 방법을 이용하여 비표면적을 측정하였다. 그 결과는 Table 4와 같이 나타났다. 비표면적은 시료와 물과의 혼합비에 따라서 약간의 변화가 있었다. 특히 GTC4는 다른 제품에 비하여 비표면적이 매우 적었다. 이는 흡착의 효과가 적은 것으로 추후 핵종 흡착의 실험으로 다시 규명할 사항이다. 표에서와 같이 동일 제품에서 물과의 혼합비에는 별 영향이 없으나 제품별로 차이가 나타난 것은 원광의 차이에 따른 광물의 swelling, 분몰리타이트의 함량에 따른 양이온 흡착능력 등의 차이에 따른 것으로 생각된다.

Table 4. Results of BET test. (단위: m^2/g)

시료명 \ 시료/물	10 g/80 ml	10 g/120 ml	10 g/160 ml	10 g/200 ml
GTC4	5.28±0.42	18.68±0.47	-	20.17±0.11
Tx-st	43.59±0.42	-	52.42±0.49	52.07±0.55
M-f	59.48±0.72	60.99±0.71	57.04±0.63	-
Taekwang	63.30±0.64	67.20±0.73	-	-

4. 결 론

벤토나이트의 혼합액을 건물의 제염 등에 적용하기 위하여 혼합액의 유동특성, 건조특성 및 건조후 박리특성 등을 파악하기 위하여 수행한 연구결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

점도는 혼합비의 증가에 따라 감소하였으며 건조박막의 두께는 혼합비가 증가할수록 두꺼워진다.

1) 점도는 혼합비의 증가에 따라 감소하였으며 건조박막의 두께는 혼합비가 증가할수록 두꺼워진다.

2) 시료별 점도는 Taekwang, Tx-st, M-f, GTC-4 순으로 높게 나타났다.

3) 전단속도에 따른 점도의 변화는 멱함수에 비례하여 감소하였다.

4) 건조박막의 두께는 혼합비율에 따라 증가하며 GTC-4가 가장 두꺼운 박막을 형성하였다.

5) 건조박막의 분리는 혼합농도가 5에서 10% 이내의 범위에서 막의 두께가 50~140 μm 일때가 가장 잘 되는 것으로 나타났다.

6) 비표면적은 Taekwang 시료가 가장 크게 나타났으며 GTC-4가 가장 작게 나타났다.

참고문헌

1. 원휘준, 안병길: "핵사고 복구기술 개발" 한국원자력연구소, KAERI-NEMAC/RR-110/93 (1993).
2. 문희수 등: "비금속 광상 조사연구(I)" 한국동력자원연구소, KR-86-8 (1986).
3. D. Eberl: "The Reaction of Montmorillonite to Mixed Layer Clay: The Effect of Interlayer Alkali and Alkaline Earth Cations" *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42 (1978).
4. Van Olphen H.: "The Rheological Behavior of Clay-Water System," *American Perfumer*, 77, 45 (1962).
5. 손병진: "유체역학" 탐출판사 (1981).
6. 박현휘: "국내산 점토의 건식제염제로서의 특성조사분석연구" 한국원자력연구소, 부설 원자력환경관리센터 (1993).