한국광물학회지 제 15 권 제 4 호 (2002)
J. Miner. Soc. Korea, 15, 315-327 (2002)

# 벤토나이트로부터 합성한 Al-층간가교점토의 특성과 인산이온의 흡착성

# Characteristics of Al-Pillared Clay Synthesized from Bentonite and the Adsorption Properties for Phosphate Ion

황 진 연 (Jin Yeon Hwang) · 김 나 영 (Na Young Kim) · 이 효 민 (Hyomin Lee)

부산대학교 지질학과
(Department of Geology, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea, E-mail: hwangjy@pusan.ac.kr)

요약 : 벤토나이트에 포함된 몬모릴로나이트의 층간에 Al산화물의 기둥(pillar)을 만든 Al-층간가교점토를 합성하였다. 이 Al-층간가교점토에 대해 XRD, DTA, 화학분석 등을 실시하여 광물학적 특성을 검토하였으며, 그리고 이 가교점토에 대하여 Batch법의 흡착실험을 통하여 인산이온의 흡착성을 검토하였다. X-선 회절분석의 결과, Al-층간가교점토는 상온에서 층간격이 18.03 Å으로 증가되어 나타났고, 550℃가열에서도 약 17 Å을 나타내어 열적 안정성이 크며, 글리세롤에 의한 층간격의 팽윤은 매우 미약한 것으로 나타났다. 열분석 결과, 이 점토에는 pillar부분에 관련된 물의 탈수에 의한 것으로 보이는 270℃와 420℃의 특징적인 흡열반응이 나타났다. Al-층간가교 점토의 인산 이온에 대한 흡착실험의 결과, 몬모릴로나이트는 거의 흡착능력을 보이지 않는데 비하여 월등히 우수한 인산이온($PO_4^{3-}$)의 흡착성을 나타냈다. 시료 2 g에 용액 20 mL의 실험에서 300 mg/L 이하의 인산 농도에서는 거의 100%의 흡착효율을 나타냈다. 그리고 인산 이온에 흡착된 시료를 500℃로 가열한 후 재차 흡착실험을 행한 결과, 역시 매우 높은 흡착효율을 나타냈다. 따라서 Al-층간가교 점토의 인산 이온 흡착에 대한 재활용의 가능성이 큰 것으로 나타났다.

주요어 : 층간가교점토, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 흡착, 인산이온

**ABSTRACT** : Al-pillared clay was synthesized by constructing pillars of aluminum oxides at the interlayer of montmorillonite in bentonite. XRD, DTA and chemical analyses of Al-pillared clay were performed to examine mineralogical properties. Batch adsorption experiments were also conducted to determine the adsorption properties of this synthesized clay for phosphate ions. XRD analyses showed that the interlayer space of Al-pillared clay expanded to 18.03 Å at room temperature and shifted to 17 Å after heating to 550℃. A small change in interlayer space after heating indicates high thermal stability. The interlayer expansion by glycerol was also very small. From DTA analyses, pillared clay showed the characteristic endothermic peaks at 270 and 420℃, which might be caused by dehydration in framework of pillars between interlayers. Adsorption experiment revealed that Al-pillared clay had an excellent adsorption capacity to the phosphate ions, whereas montmorillonite had very low adsorption capacity to phosphate ions. In phosphate solution concentration up to 300 mg/L, 2 g of pillared clay could uptake almost 100% of phosphate ions from 20 mL of solution. After heat treatment of the phosphate adsorbed pillared clay at 500℃ to remove phosphate, the calcined pillared clay could adsorb phosphate ions with a little decreased

adsorption efficiency. This fact indicates that Al-pillared clay can be recycled for the adsorption of phosphate ions.

**Key words** : pillared clay, bentonite, montmorillonite, adsorption, phosphate ion

## 서 론

벤토나이트의 주성분 광물인 몬모릴로나이트는 층간에 양이온, 착이온, 유기물 등의 각종 물질이 침투할 수 있는 특성이 있어 이를 이용하여 새로운 기능을 가진 소재개발에 이용되고 있다. 그 중에서 최근에는 점토광물의 층간에 금속산화물의 기둥(pillar)을 만들어 규칙적인 공극을 갖는 층간가교점토(pillared clay)에 대한 많은 연구 및 활용이 이루어지고 있다(Schoonheydt *et al.*, 1994; Bahranowski *et al.*, 1999; Ogawa, 2000). 이 層間架橋粘土(Pillared clay)라는 용어는 현재 일본에서 통용되는 한자어이며, 점토광물의 층간에 기둥(교각)을 세우고 다리를 만드는 것과 유사하다는 의미로 사용된다. 국내에서 아직 용어가 규정되지 않아서 여기서는 일본식의 용어를 사용하도록 한다. 이 층간가교점토는 일반적으로 크기가 큰 복합양이온(polyoxycations)을 층간에 삽입하여 만든다. Pillar를 만드는 원재료(pillared agent)가 층상광물과 혼합 및 가열 등의 처리를 통하여 층간에 삽입되어 금속산화물의 튼튼하고 규칙적인 기둥을 만들게 된다. 이러한 pillar 재료로 사용되는 금속들로는 Al, Fe, Zr, Cr, Ti, Ga, Pd 등으로 다양하며, 이들을 이용한 여러 층상가교점토가 만들어지고 있다(Bergaya and Barrault, 1990; Gutierrez and Ruiz-Hitzky, 1990; Tichit and Figueras, 1990; Vieira Coelho and Poncelet, 1990; Pålink ö *et al.*, 1997; Sou Kou *et al.*, 1998; Andrés *et al.*, 1999). 이러한 가교점토에 대한 촉매성, 세공성, 흡착성 등의 특성에 대한 연구도 많이 이루어졌다(Maes *et al.*, 1997; Long, *et al.*, 2001). 그러나 층상가교점토를 사용한 인산이온과 같은 음이온의 흡착에 대한 연구는 극히 제한적인 것 같다.

토양 및 수질오염에 의한 녹조 및 적조의 발생은 환경적으로 큰 문제가 되고 있으며, 이러한 부영양화 현상 중에는 인산의 오염이 중요한 인자로 거론되고 있으며, 이러한 오염을 처리하는 한 방법으로의 가능성을 타진하기 위하여 이 연구를 수행하였다. 이 논문에서는 벤토나이트에 포함된 몬모릴로나이트의 층간에 Al 산화물의 기둥(pillar)을 만든 Al-층간가교점토를 합성하고, 이에 대한 결정구조 및 열적 특성 등을 검토하며, 이 가교점토를 이용한 인산이온의 흡착실험을 통하여 그 흡착성을 검토하였다.

## 시료 및 실험방법

실험에 사용한 벤토나이트 시료는 미국 와이오밍주에서 산출하는 표준시료인 Swy-2를 사용하였다. 순도와 입도를 더욱 고르게하기 위하여 원심분리기를 이용한 침강법에 의하여 2 $\mu$m 이하의 입도로 분리한 분말을 사용하였다. 이 시료에는 몬모릴로나이트와 함께 소량의 석영이 함유되어 있다.

Al-층간가교점토를 만들기 위하여 우선 알루미늄 용액을 기존 연구(Occelli *et al.*, 2000)의 방법에 따라 만들었다. 즉, OH/Al 몰비가 2가 되도록 0.25 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$와 1 M NaOH을 사용하여 혼합액을 만들었다. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$용액을 상온에서 일정한 속도로 마그네틱 스틸러로 혼합하면서 NaOH용액을 소량씩 떨어뜨려 혼합하였다. 초기에는 비교적 큰 복합양이온종이 생성되어 흐린 상태가 되지만, 이를 1일 정도 상온에 방치하면 용액이 맑게 된다. 이렇게 되면 Keggin cation인 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$이 형성된 것으로 볼 수 있다. Al-층간가교점토를 만드는 과정은 Gonzales *et al.*(1999)의 방법에 따랐다. 점토시료 2 g을 앞에서 만든 용액 100 mL와 혼합하여 24시간 마그네틱 스틸러로 각반하였다. 그리고 이를 원심분리기로 액체와 고체를 분리하였다. $AgNO_3$를 사용한 시험을 통하여 잔류 염소가 제거될 때까지 침전물을 증류수로 세척하였다. 그 다음 이 처리물을 50℃의 건조기에 넣고 하루 밤 동안 건조시켰다. 그리고 400℃ 온도로 전기로에서 2시간 가열(calcination)시켰다. 그리고 결정구조의 특성을 비교검

토하기 위하여 사용된 몬모릴로나이트 시료를 1 M NaCl로 처리한 Na-몬모릴로나이트와 1 M $AlCl_3$으로 처리한 Al-몬모릴로나이트도 제작하였으며, 이들을 다음과 같은 방법으로 분석하였다.

X-선회절분석은 Rigaku사제 Geigerflex 2301을 사용하였으며, CuK $\alpha$ 선과 Ni-filter를 이용하였다. 측정조건은 전압 30 kV, 전류 15 mA, Scan speed $2^{\circ}$ $2\theta$/min, 시정수 1 sec, slit $1^{\circ}$-0.3 mm-$1^{\circ}$로 하였다. 이들 시료를 100, 200, 300, 400, 550℃로 각각 1시간씩 전기로에서 열처리한 후 X-선회절분석을 실시하여 가열에 따른 면간격 d값을 측정하였다. 또한 글리세롤을 처리한 시료에 대해서도 X-선회절분석을 실시하였다. 시료의 분산 특성은 1 g의 시료를 증류수 20 mL에 혼합하여 균질하게 현탁시키고 24시간 방치한 후에 침전물의 무게를 측정하여 검토하였다. 화학성분의 분석은 기초과학지원연구소 부산 분소에 의뢰하여 X-선형광분석기(XRF)에 의하여 실시하였다. 시차열중량분석(DTA-TG)은 Rigaku사제를 사용하여 시료를 약 25 mg씩 사용하여, 분당 10℃의 승온 속도로 측정하였다.

인산이온의 흡착실험은 $KH_2PO_4$의 여러 농도에 대한 용액을 사용하여 Batch 방법으로 행하였다. 각 농도에 대한 용액 20 mL에 분말시료 2 g을 넣고 8시간 동안 마그네틱 스틸러로 혼합하였다. 이를 24시간 안정시킨 후에 5,000 rpm의 원심분리기로 액체를 분리하였다. 이 액체를 이온 크로마토그래프(Ion Chromatograph, IC)에 의해 $PO_4^{3-}$를 분석하였다. 이온 크로마토그래프는 기초과학지원 연구소 부산 분소에 의뢰하여 DX-500 기기로 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### Al-층간가교점토의 특성

#### X-선회절분석

와이오밍 벤토나이트로부터 제작된 Al-층간가교점토에 대한 X-선회절분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 비교를 위하여 실험에 사용하기 위해 정제된 몬모릴로나이트 시료와, Al-층간가교점토를 제작하는 과정에 만들어지는 Keggin cation으로 포화된 몬모릴로나이트에 대해서도 같은 방법으로 X-선회절분석을 시행하여 나타냈다. 이러한 결과는 분말을 Al-시료홀더에 부정방위로 채워 분석한 것이다. 이번에 제작된 Al-층간가교점토는 18.03 Å의 저면반사를 나타내어 일반적으로 알려진 Al-층간가교점토의 층간격(18～19 Å)과 일치한다(Ooka *et al.*, 1997). 이러한 결과는 무처리 몬모릴로나이트의 저면반사 13.39 Å에 비하여 크게 확장된 것으로 나타났다. 그리고 Keggin cation으로 치환된 몬모릴로나이트의 경우는 19.64 Å의 저면반사를 나타내는데, 이것은 Al-층간가교점토의 것보다 약간 큰 값이다. 이는 Keggin cation-몬모릴로나이트가 400℃ 가열처리에 의해 Al-층간가교점토로 변하면서 층 간격이 약간 수축하기 때문으로 생각된다.

Al-층간가교점토의 (001) 회절선이 다른 것에 비하여 다소 작고 폭넓은 형태를 보이고 있다. 그리고 무처리의 몬모릴로나이트에서는 (004)의 3.08 Å 회절선이 비교적 크게 나타나지만, Al-층간가교점토에서는 확인하기 어려울 정도로 매우 약하게 나타난다. 그러나 Al-층간가교점토에서는 4.5 Å 부근에 나타나는 (020)의 회절선은 무처리의 몬모릴로나이트보다 오히려 약간 큰 강도를 보인다. 이러한 사실로 보아 Al-층간가교점토가 무처리 몬모릴로나이트보다 층상의 배향성이 다소 좋지 않는 것으로 보인다. 이는 Al-층간가교점토가 층간격이 크게되어 층상입자가 분리되기 쉬워 입자가 작아지기 때문으로 생각된다. Keggin cation-몬모릴로나이트는 Al-층상가교점토에 비해서 배향성이 좋고, 입자가 크며 결정도가 좋은 것으로 나타났다. 이 Keggin cation-몬모릴로나이트가 가열처리되어 Al-층간가교점토로 변하면서 입자가 분열되어 작아지고 층상의 배향성이 나빠지는 것으로 해석된다.

Al-층상가교점토의 전 단계인 Keggin cation-몬모릴로나이트와 다른 양이온으로 치환한 몬모릴로나이트에 대해서 정방위시편의 X-선회절분석 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 여기서 Al-몬모릴로나이트는 13.81 Å, Na-몬모릴로나이트는 12.63 Å, 무처리 몬모릴로나이트는 13.39 Å의 저면반사를 나타내는데 비하여 Keggin cation-몬모릴로나이트는 가장 큰 19.6 Å의 반사를 나타낸다. 그림에서 보듯이 X-선회절선의 형태에서는 Keggin cation-몬모릴로나이트가 다른 시료에 비해 가장 낮은 강도의 (001) 및 3.08 Å

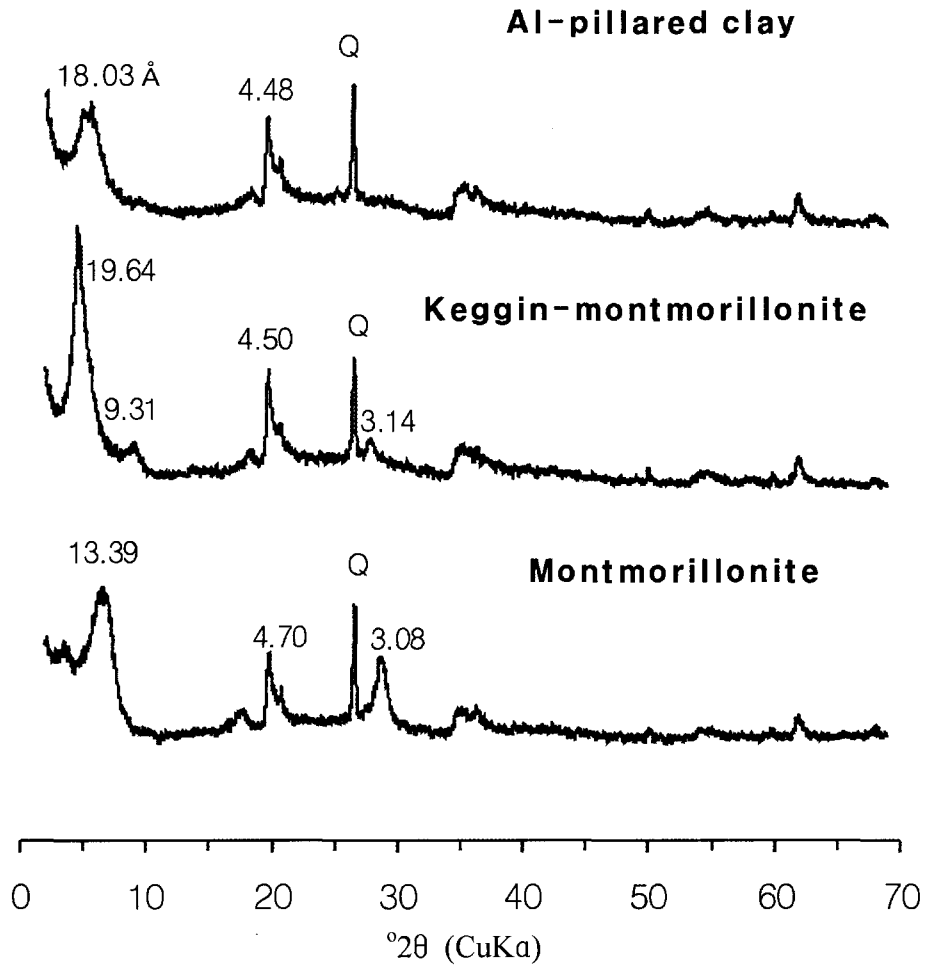


**Fig. 1.** A comparison of XRD patterns of Al-pillared clay and Keggin-montmorillonite to untreated montmorillonite by random sample method.

의 회절선을 보이고 있다. 그러나 Keggin cation-몬모릴로나이트에서는 9.31 Å의 회절선이 다른 시료와는 달리 명확히 나타나고 있다. 이러한 결과로 볼 때 Keggin cation-몬모릴로나이트는 단순히 Al 양이온을 치환시킨 Al-몬모릴로나이트와는 크게 다른 결과를 보여 층간의 내부구조가 확실히 다른 것임을 나타낸다.

열적 특성

Keggin cation-몬모릴로나이트가 열처리에 의해 변화되는 결정구조의 양상을 검토하기 위해서 100, 200, 300, 400, 550℃으로 각각 1시간씩 가열한 후 X-선회절분석을 행하였다. 그리고 비교를 위하여 무처리 몬모릴로나이트, Na-몬모릴로나이트, Al-몬모릴로나이트도 같이 가열처리한 X-선회절분석에 의한 d(001)값 (Table 1)과 그 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 열처리 전의 X-선회절분석에서는 Keggin cation-몬모릴로나이트는 가장 큰 19.64 Å의 반사를 나타내며, 그 이외에 다른 시료들은 약 13 Å의 저면반사를 나타냈다. 각 온도에 따른 면간격의 변화를 보면 Keggin cation-몬모릴로나이트는 19.64 Å에서 550℃ 가열처리에 16.99 Å으로 약간 감소하고 있다. 400℃ 가열처리에서는 18.03 Å의 면간격을 나타내어 제조된 Al-층간가교점토의 것과 같은 면간격을 나타낸다. 즉 400℃ 가열에서는 일반적으로 알려진 제조방법에 따른 Al-층간가교점토가 형성되는 것으로 보인다. 다른

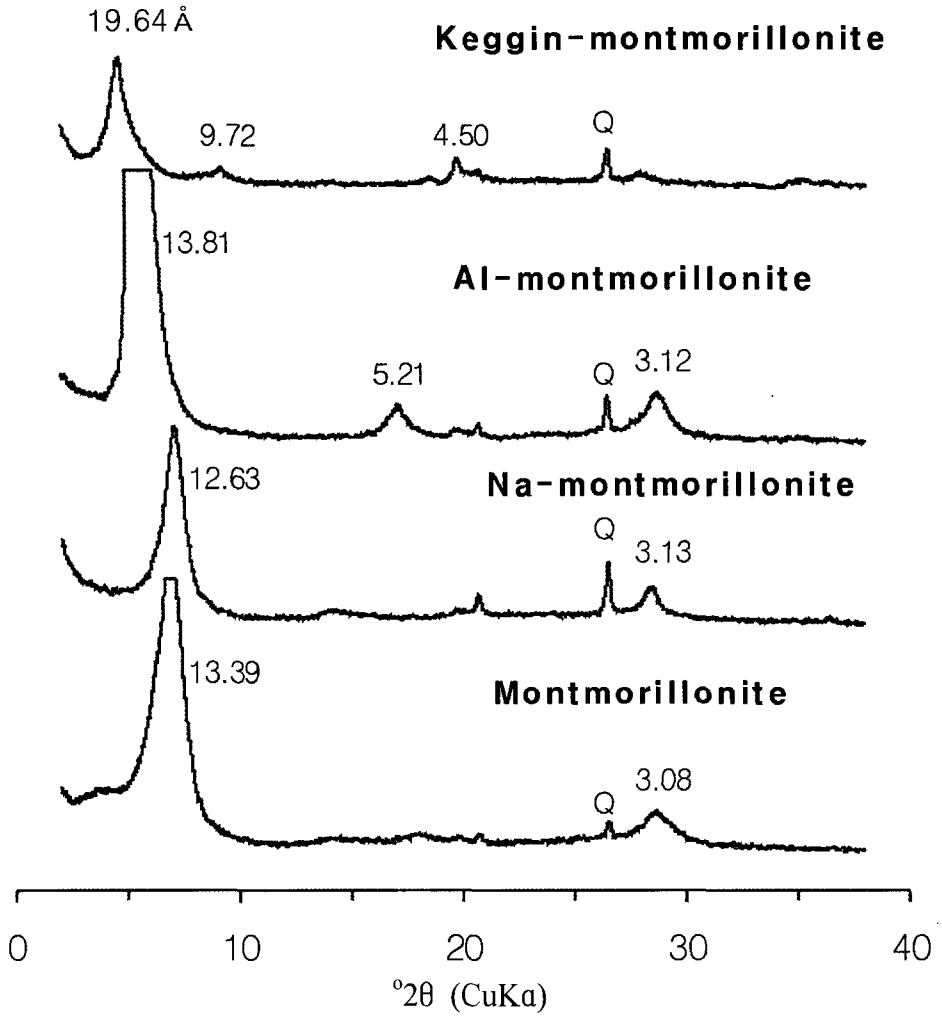


**Fig. 2.** XRD patterns of montmorillonites after exchanging of Na, Al and Keggin cation.

**Table 1.** Observed d(001) spacings of ion-exchanged montmorillonites after heating at different temperatures

| | d(001) spacing (Å) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Room temperature | 100℃ | 200℃ | 300℃ | 400℃ | 550℃ |
| Mont. | 13.39 | 12.45 | 10.05 | 9.83 | 9.72 | 9.72 |
| Na-mont. | 12.63 | 12.28 | 11.63 | 10.04 | 9.83 | 9.83 |
| Al-mont. | 13.81 | 12.63 | 10.28 | 10.16 | 9.94 | 9.94 |
| Ke-mont. | 19.64 | 18.80 | 18.41 | 18.41 | 18.03 | 16.99 |

Mont.: montmorillonite, Ke: keggin cation

시료들과 가열에 따른 면간격의 변화를 보면 현격한 차이를 보이고 있다. 무처리 몬모릴로나이트, Na-몬모릴로나이트, Al-몬모릴로나이트는 차츰 면간격이 수축하면서 300℃ 이상의 가열처리에서 모두 10 Å 가까이 수축하고 있다. Keggin cation-몬모릴로나이트의 550℃ 가열에

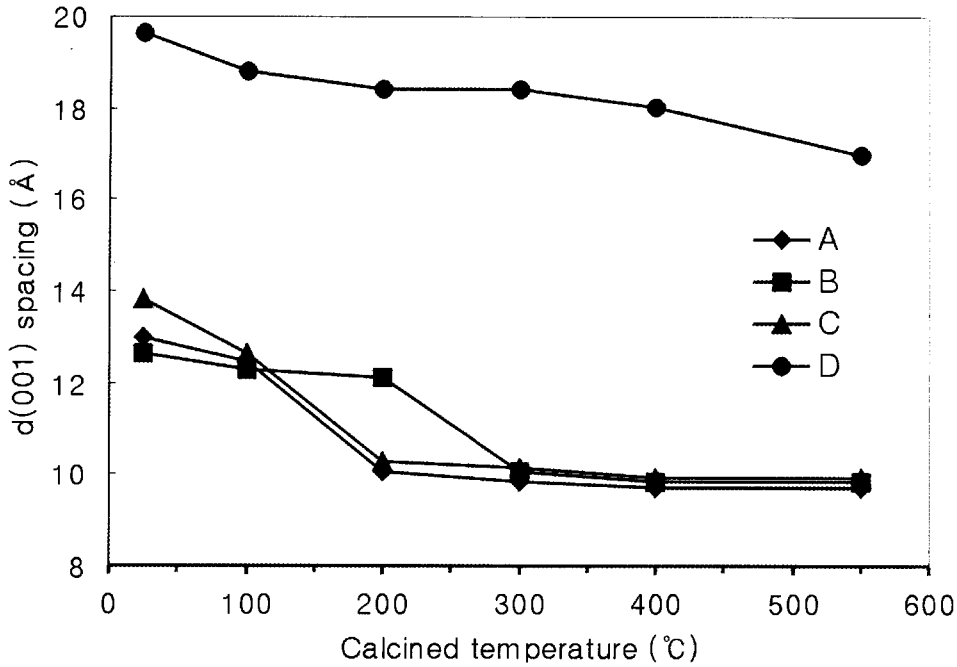


**Fig. 3.** Variations of d(001) spacings in ion-exchanged montmorillonites after heating at different temperatures. A: Montmorillonite, B: Na-Montmorillonite, C: Al-Montmorillonite, D: Keggin-montmorillonite.

서는 (001) 회절선이 더욱 약해지고 폭넓은 형태를 하고 있다(Fig. 4). 다른 시료들도 (001) 회절선의 강도는 다소 약해지지만 3.08 Å의 회절선은 비교적 크게 존재하고 있다.

Al-층간가교점토의 열적 특성을 검토하기 위하여 시차열중량분석(DTA-TG)을 실시하였다. Fig. 5에 나타낸 결과와 같이 Al-층간가교점토는 여러 단계의 탈수반응을 나타냈다. Al-층간가교점토 시료는 130, 270, 420, 670℃의 흡열반응이 나타나고, 920℃에서 발열반응이 관찰된다. 130℃의 흡열반응에 따른 중량감소는 12.7%의 감소를 보였다. 이것은 층간의 공극과 표면 흡착수에 의한 것으로 보인다. 이것은 무처리 몬모릴로나이트의 130℃ 흡열반응과 이에 따른 중량 감소가 15.3%인 것과 비교할 때, 흡열강도가 약하며 중량감소도 적다. Al-층간가교점토의 시료에서는 무처리 몬모릴로나이트에서 나타나지 않는 270, 420℃의 흡열피크가 뚜렷이 나타난다. 이들의 흡열반응을 포함하는 250~600℃ 사이의 중량감소는 약 5.6%로 무처리 몬모릴로나이트에 비해 크게 나타난다. 이는 층간에 세워진 pillar에 의한 구조에 기인하는 것으로 pillar의 양이온이 Al과 비교적 강하게 결합된 결합수에 의한 것으로 보인다. OH기의 탈수에 의한 흡열반응은 몬모릴로나이트보다 다소 낮은 온도에서 일어난다. 다른 고온성 광물의 전이에 의한 것으로 보이는 발열반응은 920℃에서 명확히 나타난다. 이상의 열분석의 결과, Al-층간가교점토의 시료는 무처리의 몬몰리로나이트와는 다른 반응곡선을 나타내며, 층간에 pillar와 같은 구조가 형성되어 층간의 구조가 다른 것임을 알 수 있다.

### 팽윤성 및 분산 특성

합성 Al-층간가교점토에 대해 글리세롤을 처리한 후 X-선회절분석을 행하여 팽윤성을 조사하였다. 무처리 몬모릴로나이트, Na-몬모릴로나이트, Al-몬모릴로나이트는 글리세롤의 처리 후에 12~13 Å의 회절선이 모두 약 18 Å으로 크게 팽윤하여 나타났다. 그러나 Al-층간가교점토는 처리 전의 18 Å 회절선이 거의 변화가 없었다. 이것은 Al-층간가교점토의 층간에 pillar

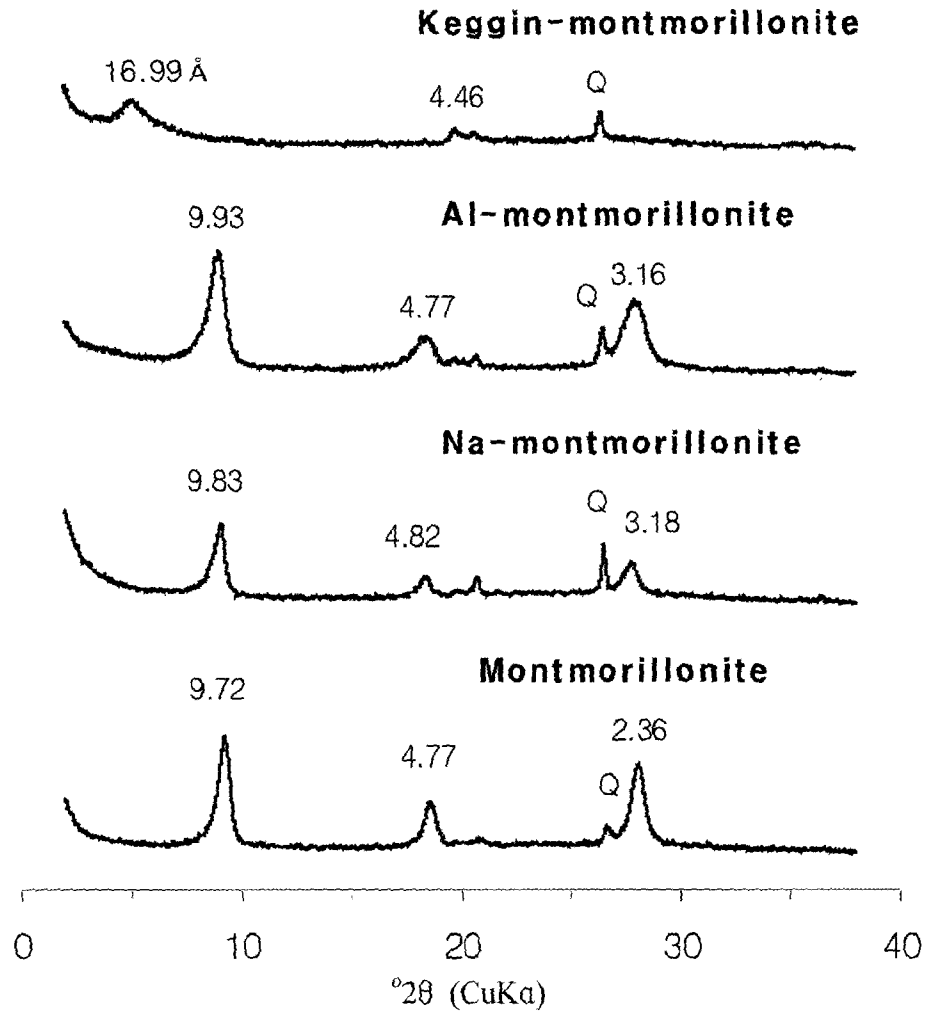


**Fig. 4.** XRD patterns of ion-exchanged montmorillonites after heating at 550℃.

가 비교적 견고하게 조직되어 있어 글리세롤에 의해 변화되는 정도가 매우 약하기 때문으로 보인다. Al-층간가교점토를 550℃ 가열 처리한 시료에서도 글리세롤에 의한 팽윤은 거의 나타나지 않았다.

Al-층간가교점토와 다른 시료들에 대해 증류수에 의한 분산 특성을 조사하였다. 이들 시료 각 1 g의 시료를 증류수 20 mL에 혼합하여 잘 분산시키고 24시간 방치한 후에 침전물과 현탁액을 분리하고 건조시켜 그 무게를 측정하였다. 전체 시료 중 현탁된 상등액 중의 고체 무게를 백분율로 환산한 분산율을 보면, 무처리 몬모릴로나이트는 90%, Na-몬모릴로나이트 82%, Al-몬모릴로나이트 22%로 나타났다. 그러나 Al-층간가교점토는 3%으로 다른 시료에 비하여 월등히 분산율이 낮게 나타났다. Al-층간가교점토는 물에 분산이 잘 되지 않고 오히려 응집되어 쉽게 침전하였다. 이러한 결과는 2가 및 3가 등의 원자가가 큰 양이온을 치환한 점토광물이 분산성이 낮다는 연구결과(Chorom and Rengasamy, 1996)와 부합되며, Al-층간가교점토의 경우 전하가 큰 Al 이온이 입자 사이를 결합하게 하여 응집체를 이루기 때문으로 보인다. 그리고 이는 전술한 X-선회절분석의 결과와 같이 입자의 형태가 무처리 몬모릴로나이트와 다른 것에도 기인하는 것으로도 생각된다.

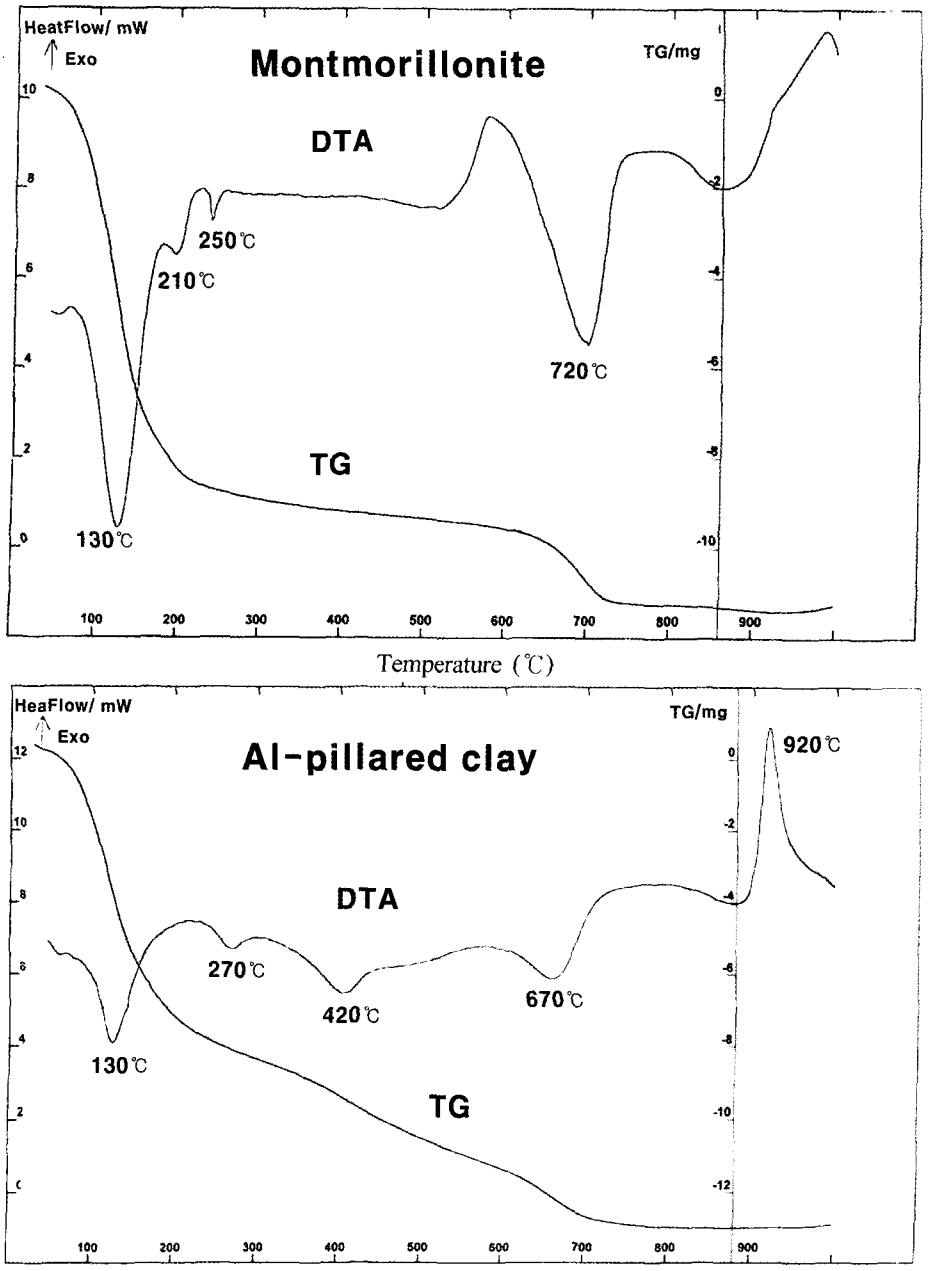


**Fig. 5.** DTA-TG curves of montmorillonite and Al-pillared clay.

화학성분

이번 실험에 사용한 와이오밍 벤토나이트 시료(Swy-2)에 포함된 몬모릴로나이트의 화학구조식은 $\{Ca_{0.12}\ Na_{0.32}\ K_{0.05}\}\ (Al_{3.01}\ Fe^{3+}_{0.41}\ Mn_{0.01}\ Mg_{0.54}\ Ti_{0.02})\ [Si_{7.98}\ Al_{0.02}]\ O_{20}\ (OH)_4$로 알려져 있다(Olphena and Fripiat, 1979). 2 $\mu$m 이하의 입도로 분리한 시료와 합성된 Al-층간가교점토에 대한 화학성분을 분석한 결과를 Table 2에 나타냈다. 정제된 시료에는 X-선회절선으로 보아 몬모릴로나이트와 함께 불순 광물로는 소량

**Table 2.** Chemical compositions of montmorillonite and Al-pillared clay (wt.%)

| | Montmorillonite | Al-pillared clay |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 60.37 | 55.23 |
| $TiO_2$ | 0.08 | 0.07 |
| $Al_2O_3$ | 19.24 | 26.36 |
| $Fe_2O_3$ | 3.85 | 3.49 |
| MnO | 0.01 | 0.00 |
| CaO | 0.75 | 0.03 |
| MgO | 2.71 | 2.02 |
| $K_2O$ | 0.18 | 0.10 |
| $Na_2O$ | 1.31 | 0.12 |
| $P_2O_5$ | 0.01 | 0.01 |
| LOI | 11.31 | 12.66 |
| Total | 99.82 | 100.09 |

LOI: loss of ignition

의 석영이 포함되어있다. 따라서 시료에 포함된 몬모릴로나이트는 상기한 구조식을 가지는 것으로 가정하여 시료의 화학분석치를 비교 계산한 결과 석영이 4.94% 함유되는 것으로 나타났다. Al-층간가교점토에 대한 화학성분치에서 석영의 함량을 제외한 후 화학구조식을 계산한 결과는 다음과 같았다; $\{Al_{0.47}\ Na_{0.04}\}$ $(Al_{3.10}\ Fe^{3+}_{0.42}\ Mg_{0.48})$ $[Si_{7.02}\ Al_{0.98}]$ $O_{20}$ $(OH)_4$. 이 구조식에서 보듯이 사면체와 팔면체 시트에 필요한 양이온으로 Al이 충당되고도 상당량의 Al이 남게된다. 이 여분의 Al이 층간에 조직된 pillar에 해당될 것으로 생각된다. 이와 같이 화학성분의 검토로 보아서도 층간에 Al산화물을 가지는 Al-층간가교점토가 형성되었음을 알 수 있다.

일반적으로 Al-층간가교점토는 pillar의 기본 재료로 Keggin cation 이라고 하는 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 인 착이온을 이용하여 가열처리(calcination)하여 다음과 같은 과정으로 층간에 $Al_2O_3$의 산화물 형태의 Al-pillar가 생성된다 (Pires *et al.*, 1997; Galvàn *et al.*, 1998).

이번 실험도 이에 따라 수행되었기 때문에 이러한 과정에 의해 Al-층간가교점토가 형성된 것으로 층간에 Al이 상당량 포함되어 있을 것으로 생각된다. 이러한 pillar 사이의 공간은 후기할 인산의 흡착성으로 보아 인산이온($PO_4^{3-}$)의 크기 이상의 공간으로 배열될 것으로 보인다. 그러나 pilllar의 크기 및 배열상태, 산화물의 구조 등에 대해서는 이번에는 충분히 검토하지 못하였다.

## Al-층간가교점토의 인산이온의 흡착실험

Al-층간가교점토에 대한 인산이온의 흡착실험을 시행하였다. 실험에 사용한 $KH_2PO_4$의 용액은 pH의 조건에 따라 $KHPO_4^-$, $HPO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$의 여러 이온 상태로 존재할 수 있다. 그러나 일반적으로 $PO_4^{3-}$이온이 가장 많으며, 이번 실험의 용액을 분석한 결과도 가장 많은 함량을 나타냈다. 따라서 이번 흡착실험은 $PO_4^{3-}$이온을 대상으로 행하였다. $PO_4^{3-}$이온을 기준으로 한 농도별 용액을 사용하였다. 시료 2 g을 용액 20 mL에 흡착실험한 결과, Fig. 6에서 보듯이 Al-층간가교점토는 $PO_4^{3-}$의 농도가 100, 200, 300, 400, 500 mg/L로 증가할수록 흡착량이 거의 비례적으로 증가하였다. 여기서 흡착량은 분석한 $PO_4^{3-}$이온을 P의 함량으로 환산한 값이다. Al-층간가교점토가 $PO_4^{3-}$의 흡착량이 크게 증가하는 것과는 극히 다르게 무처리 몬모릴로나이트의 시료는 흡착량이 매우 적으며 농도 증가에 따른 변화도 나타나지 않는다. 농도별 각 용액에 본래 포함된 $PO_4^{3-}$의 농도에 대한 흡착된 함량을 백분율로 나타낸 흡착율을 보면(Fig. 7), Al-층간가교점토는 100, 200, 300 mg/L의 농도에서 98～100%의 흡착율을 나타내며, 400 mg/L의 농도에서 93%, 500 mg/L의 농도에서 77%의 높은 흡착율을 보였다. 그러나 무처리 몬모릴로나이트에서는 1～7%의 극히 낮은 흡착율을 나타냈다. 이러한 결과는 Al-층간가교점토가 월등히 높은 인산이온의 흡착성을 보이는 것으로 인산이온의 흡착 제거에 활용될 수 있는 것으로 나타났다.

일반적으로 몬모릴로나이트와 같은 층상점토

$$\underset{\text{(Keggin ion)}}{[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}} \xrightarrow{\text{calcination}} [Al_{13}O_4(OH)_{24-x}(H_2O)_{12-x}]^{7+} + xH^+$$

$$\xrightarrow{\text{calcination}} 13/2\ Al_2O_3 + 20.5H_2O + 7H+$$
(alumina pillar)

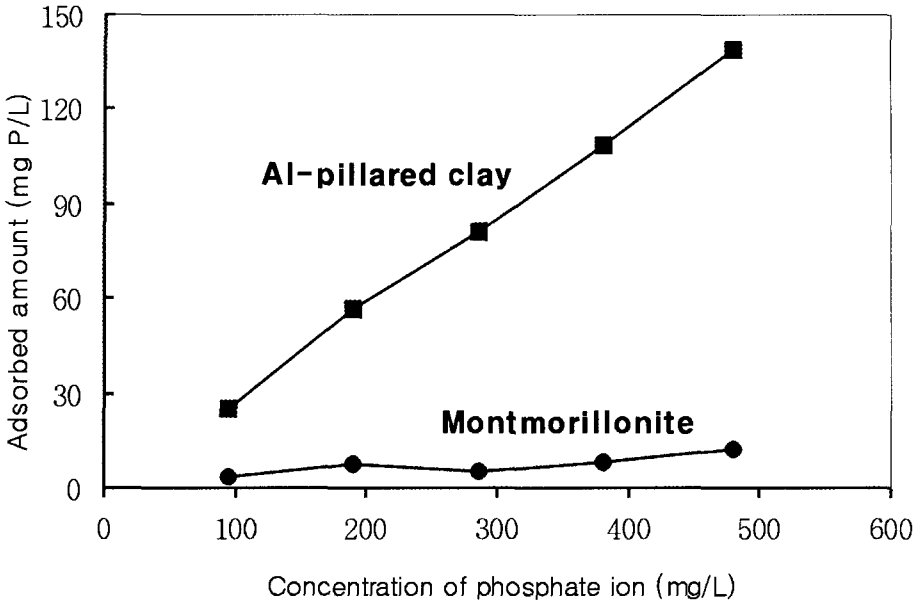


**Fig. 6.** Variations in adsorption amounts of phosphate ion by Al-pillared clays and montmorillonite in various concentrations of phosphate solutions.

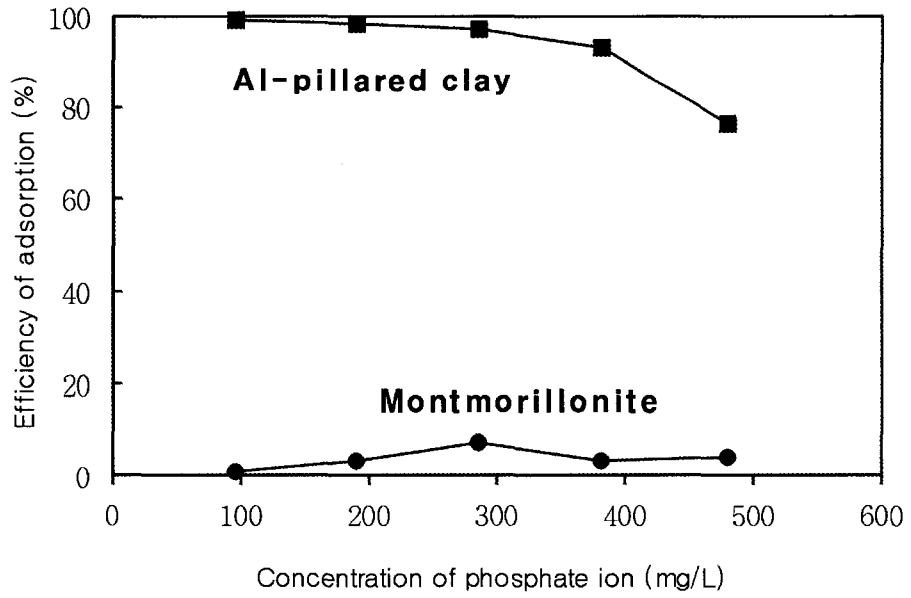


**Fig. 7.** Variations in adsorption efficiency of Al-pillared clays and montmorillonite in various concentrations of phosphate solutions.

광물은 표면에 음전하를 띠기 때문에 양이온의 치환과 흡착은 잘 일어나지만 음이온에 대한 흡착은 극히 어렵다. 이번의 실험결과와 같이 몬모릴로나이트가 인산이온에 대한 흡착량이 극히 적은 것도 이에 기인하는 것으로 보인다. 그러나 Al-층상가교점토의 경우는 층간에 양이온인 Al으로 구성된 pillar가 규칙적으로 배열되어 있어 인산이온이 들어가기에 알맞은 조건이

형성되었기 때문으로 생각된다. 그리고 적어도 pillar 사이의 공간 크기는 인산이온의 크기보다 약간 클 것으로 추정된다.

Al-층간가교점토에 대한 인산이온의 흡착성을 실용적으로 이용할 수 있는 가능성을 검토하기 위하여, 각 농도의 $PO_4^{3-}$이온 용액에 흡착시킨 Al-층간가교점토를 550℃에 1시간 동안 가열 처리한 시료에 대해서 동일한 방법으로 흡착실험을 실시하였다. 1차 흡착 후 재차 가열처리한 Al-층간가교점토도 제 1차적으로 흡착실험한 시료와 유사하게 농도의 증가에 따라 흡착량이 크게 증가되고 있다(Fig. 8). 높은 농도에서는 흡착량의 증가량이 약간 둔화되지만 큰 차이 없이 상당한 흡착량을 보이고 있다. 100, 200 mg/L의 농도에서는 흡착율이 약 90% 이상을 나타내고, 300 mg/L에서 82%, 400 mg/L에서 64%, 500 mg/L에서 53%으로 상당한 흡착율을 보이고 있다(Fig. 9). 이러한 결과는 550℃ 열처리시에 이미 흡착된 인산이 상당량 제거되기 때문에, Al-층간가교점토의 인산이온 흡착에 대한 재활용의 가능성을 나타내는 것으로 생각된다.

## 결 론

1) 벤토나이트를 사용하여 몬모릴로나이트의 층간에 Al산화물의 기둥(pillar)을 세운 Al-층간가교점토를 합성하였으며, 이의 층간격은 상온에서 18.03 Å으로 나타났다.

2) Al-층간가교 점토는 550℃가열에서도 약 17 Å을 나타내어 열적 안정성이 크며, 글리세롤에 의한 층간격의 팽윤은 거의 나타나지 않았다. 그리고 Al-층간가교 점토는 몬모릴로나이트에 비하여 증류수에 대한 분산성이 극히 적으며, 배향성이 나쁜 입자로 구성되어 있는 것으로 나타났다.

3) 시차열분석 결과, 합성 Al-층간가교점토에는 270℃와 420℃의 특징적인 흡열반응이 나타났으며, 이는 pillar부분에 관련된 물의 탈수에 의한 것으로 생각된다.

4) Al-층간가교 점토의 인산 이온에 대한 흡착실험 결과, 몬모릴로나이트는 거의 흡착능력을 보이지 않는데 비하여 인산이온($PO_4^{3-}$)의 흡착성이 월등히 우수하게 나타났다. 시료 2 g에 용액 20 mL의 실험에서 300 mg/L 이하의 인산농도에서는 거의 100%의 흡착효율을 나타냈다.

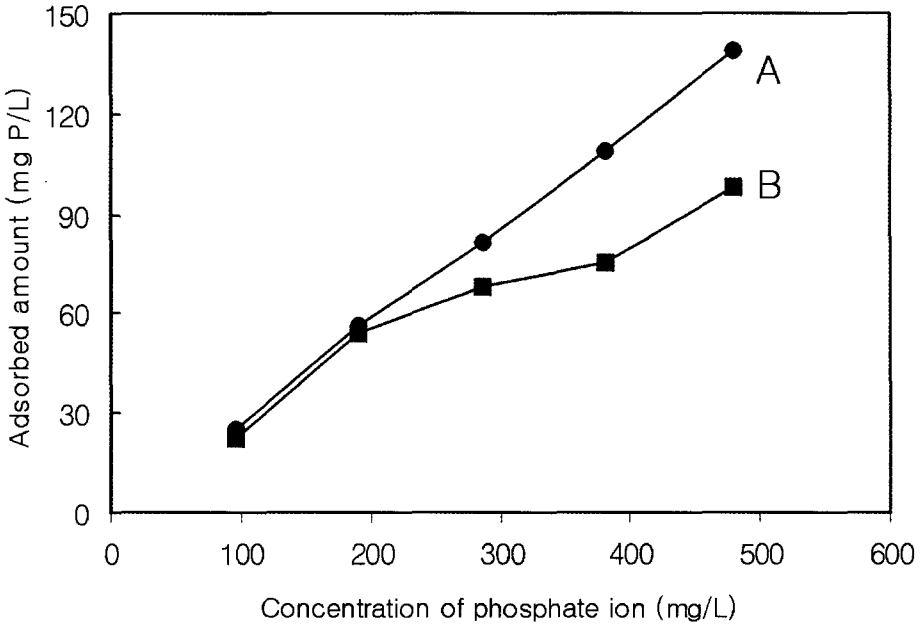


**Fig. 8.** A comparison of adsorption amounts between Al-pillared clay (A) and recycled Al-pillared clay (B) in various concentrations of phosphate solutions.

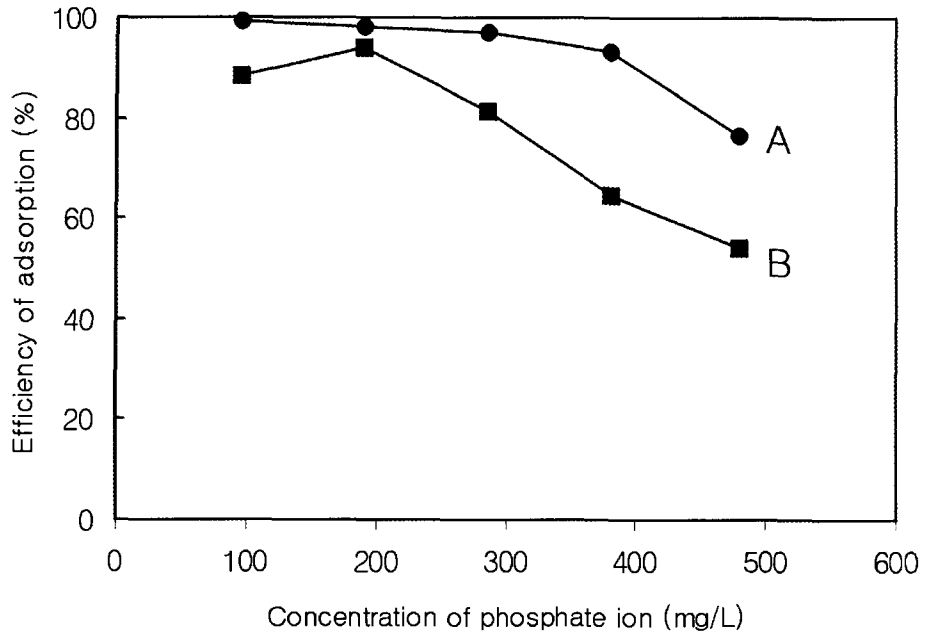


**Fig. 9.** A comparison of adsorption efficiency between Al-pillared clay (A) and recycled Al-pillared clay (B) in various concentrations of phosphate solutions.

5) 인산 이온에 흡착시킨 시료를 500℃로 가열하여 인산을 제거한 후, 재차 흡착실험을 시행한 결과, 1차 흡착실험과 유사하게 매우 높은 흡착효율을 나타냈다. 따라서 Al-층간가교 점토의 인산 이온 흡착에 대한 재활용의 가능성도 큰 것으로 나타났다.

## 사 사

이 논문은 2000년도 해양수산 중소벤처기업 기술개발지원사업의 연구비 일부에 의해 연구되었음을 밝히며, 이에 감사한다.

## 참 고 문 헌

Andrès, A.M., Merino, J., Calvàn, J.C., and Ruiz-Hitzky, E. (1999) Synthesis of pillared clays assisted by microwaves, Material Research Bulletin. 34, 641-651.

Bahranowski, M., Gasior, M., Kielski, A., Podobinski, J., Serwicka, E.M. Vartikian, L.A., and Wodnicka, K. (1999) Copper-doped alumina-pillared montmorillonites as catalysts for oxidation of toluene and xylenes with hydrogen peroxide. Clay Minerals, 43, 1, 79-87.

Bergaya, F. and Barrault, J. (1990) Mixed Al-Fe pillared laponites: Preparation, characterization and their catalytic properties in syngas conversion. in Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications, Mitchell, I. V. edt., London and New York, Elsevier Applied Science, 167-184.

Chrom, M. and Rengasamy, P. (1996) Effect of heating on swelling and dispersion of different cationic forms of a smectite. Clays and Clay Miner., 44, p. 784~789.

Galvàn, J.C., Jiménez-Morales, A., Jiménez, R., Merino, J., Villanueva, A., Crespin, M., Crespin, M., Aranda, P., and Ruiz-Hitzky, E. (1998) Application of the electrochemical impedance technique to study of pillared clays. Chem. Mater., 10, 3385-3381.

Gonzalez, F., Pesquera, C., Benito, I., Hereo, E., Poncio, C., and Casuscelli, S. (1999) Pillared clay: catalytic evaluation in oil cracking using a microactivity test. Applied Catalysis A : General, 181, 72.

Gutierrez, E. and Ruiz-Hitzky, E. (1990) Molecular rearrangement reactions on pillared clays. Pillared Layered Structure: Current Trends and Applications, Mitchell, I.V. edt., London and New York, Elsevier Applied Science, 199-201.

Long, R.Q., Chang, M.T., and Yang, R.T. (2001) Enhancement of activities by sulfation on Fe-

exchanged, $TiO_2$-pillared clay for selective catalytic reduction of NO by ammonia. Applied Catalysis B : Environmental, 33, 97-107.

Maes, N., Heylen, I., Cool, P., and Vansant (1997) The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity. Applied Clay Science, 12, 43-60.

Occelli, M.L., AuRoux, A., and Ray, G.T. (2000) Physicochemical characterization of a Taxas montmorillonite pillared with polyoxocations of alluminum. Ⅱ NMR and microcalorimetry results. Microporous and Mesoporous Material, 39, 43-56.

Ogawa, M. (2000) Recent progress on the applications of organically modified smectites. Jour. Clay Sci. Soc. Japan, 39, 4, 207-220.

Olphena, H.V. and Fripiat, J.J. (1979) Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals. Pergamon Press.

Ooka, C., Osaki, T., Horio, M., and Suzuki, K. (1997) Adsorption of molecules with different shapes on alumina-pillared montmorillonite with different amount of pillar. Jour. Clay Sci. Soc. Japan, 36, 4, 175-179.

Pålinkò, I., Lázár, K., and Kiriesi, I. (1997) Cationic mixed pillared layered clays : infrared and Mö ssbauer characteristics of the pillaring agents and pillared structures in Fe, Al and Cr, Al pillared montmorillonites. Jour. Molecular Structure, 411, p.547-550.

Pires, J., Brotas, C.M., and Carvalho, A.P. (1997) Aluminum-pillared clays : depcomposition of the intercalating species and textual properties. Zeolite, 19, 107-113.

Schoonheydt, R.A., Leeman, H., Scorpion, A., Lenotte, I., and Grobet, P. (1994) The pillaring of clay, Part III. Clays and Clay Miner., 42, 518-525.

Sou Kou, M.R., Mendioroz, S., and Guijarro, M.I. (1998) A thermal study of Zr-pillared montmorillonite. Thermochimica Acta, 323, 145-157.

Tichit, D. and Figueras, F. (1990) Preparation and modification of the thermal stabilities of Al, Zr and Si pillared smectites. Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications, Mitchell, I. V. edt., London and New York, Elsevier Applied Science, 149-158.

Vieira C.A. and Poncelet, G. (1990) Preparation, characterization and some catalytic properties of different smectites pillared with hydroxy-gallium solutions, Pillared layered structures: current trends and applications, Mitchell, I. V. edt., London and New York, Elsevier Applied Science, 185-193.

2002년 11월 25일 원고접수, 2002년 12월 5일 게재승인.