

國產粘土의 界面荷電性和 吸着性에 關한 研究

趙 鍾 應*

A Study on the Surface Characteristics and Adsorption Properties of Korean Clays

by

Chong-Ung Cho

ABSTRACT

Three clay types of Korean clays were chosen for comparative purposes in surface characteristics and adsorption properties. The electrophoretic mobility and settling velocity of each clay sample was measured with its suspension.

The isoelectric point of the kaolinite type clay was found in the strong acidic region, but other clays showed themselves always charged negatively and of high zetapotential.

It was also studied the adsorption properties to be changed depend on the electric character of the particle surface with several cation and anion.

序 言

粘土는 古來로 窯業原料 및 建築資材로서 開發되어 널리 使用되고 있는 物質이나 한편 吸着性이 優秀하여 吸着劑로도 利用되고 있다. 特히 近來에는 放射性核種의 吸着除染 卽, 放射性廢棄物處理에도 利用되고 있으며 Mol 研究所의 Lignite⁽¹⁾, Harwell의 Vermiculite⁽²⁾, 美國 및 日本에서의 Bentonite^(3,4), 우리 原子力 研究所의 酸性白土⁽⁵⁾ 등을 例로 들 수 있다.

粘土를 吸着劑로 利用하려면 主粘土鑛物의 種類 및 特性, 特히 界面現象을 究明할 必要가 있다. 水中分散된 粘土粒子는 粘土의 種類나 分散液의 簡單한 條件變化에 따라서 凝集과 分散現象을 甚히 달리한다. 이는 粘土粒子相互間의 van der Waals 引力과 電氣的 反撥力에 起因하는것이나⁽⁶⁾ 第 3 的 物質 特히 荷電粒子가 共存할 때 이와 的 相互作用에는 粘土의 界面特性이 크게 影響하여 相應한 吸着力을 發揮하게 된다.

國產各種粘土의 界面特性 및 吸着現象을 究明하기 爲하여, 現在 生産·實用되는 10 種의 粘土를 擇하였고 그 試料粘土의 主粘土鑛物 및 含有成分을 識別하기 爲하여 X-線廻折實驗, 粒度分析, 鹽基交換能測定, 懸濁液의 pH 測定 및 化學分析等 實驗을 하였다. 主粘土鑛物이 判明된 粘土試料를 Jackson 法⁽⁷⁾에 依하여 精製 粒度分離한 다음 電氣泳動度測定裝置로 粘土粒子의 泳動度를 測定하였으며 各試料의 沈降速度와 比較함으로써 粒子界面의 電氣의 特性과 粒子의 凝集·沈降의 關係를 檢討하였다. 한편 各種試料에 對하여 電氣의 界面性質을 달리하는 境遇 ⁵¹Cr을 비롯한 몇가지 放射性核種을 加하여 吸着平衡에 이르게 함으로서 界面特性을 달린한 때의 吸着性을 比較·檢討하였다.

以上實驗結果를 模型의 으로 界面特性이 잘 알려진 γ -型 Alumina 에 對한 實驗結果와 對照檢討하여 粘土의 界面特性과 吸着性의 關係를 究明하였다.

試 料

選擇된 10 種의 國產粘土의 識別에 關한 것은 이미

* 原子力研究所

究明報告한바 있으며⁽⁸⁾ 그 결과를 종합하면 Table. 1 및 Table 2 와 같다

試料番號 6 및 8番은懸濁液의液性으로 보아 相當

量的 carbonate 를 含有하고 있는 것으로 推測되며, 7 및 3番은鹽基의高交換性土粘礦物이主成分인 것으로推測된다⁽⁹⁾. 이들試料를精製한⁷⁾微粉末을Cu-target의

Table 1. Characteristics Data of the Sample Clays.

Code no	Commercial Name.	Color	pH of the Aqueous Suspension	Base Exchange Capacity (meq/100gr).	Size distribution under 50 μ (%)
1	Ye-san Clay	Light gray	5.12	7.64	66
2	Ha-dong "	White	7.42	15.4	78
3	Dong-hae Diaspore	Light brown	5.15	20.0	14
4	Shin-re-won Clay	Light gray	5.96	7.66	76
5	Ye-ri "	Light pinc	6.10	2.98	57
6	Po-Chun "	Light gray	8.46	9.10	—
7	Dong-hae "	White	5.08	56.1	49
8	Chu-an "	Gray	7.41	7.40	43
9	Ui-sung "	Light gray	8.45	4.50	35
10	Dae-chun Vermiculite	Yellowish brown	6.25	—	—

Table 2. X-ray Spectrum of the Sample Clays.

Code no.	Lattice Spacings and Indensity			vb; very broad b : broad w : weak		
1	9.82(w),	7.25(b),	7.13(b),	4.48(w),	3.58(v. b)	3.34(w)
2	10.77(w)	7.25(v. b)	4.44(v. b)	3.63(b)		
3	17.01(b)	10.04(w)	7.25(w)	4.37(w)	3.56(w)	3.32(b,
4	10.04 (w)	7.25(v. b)	4.48(w)	3.59(v. b)	3.35(w)	
5	7.25(v. b)	4.42(v. b)	4.17(b)	3.60(b)	3.35(w)	
6	10.04(v. b)	7.13(w)	4.98(b)	3.35(vb)		
7	18.0(v. b)	9.02(v. b)	4.48(w)	3.97(b)	2.98(w)	
8	10.04(w)	7.13(b)	4.98(w)	3.56(b)	3.34(v. b)	
9	9.98(vb)	7.13(w)	5.01(b)	3.35(v. b)		
10	14.0(v. b)	7.13(w)	5.01(w)	3.54(b)	2.81(w)	

X-線廻折計로 얻은 廻折圖上的 特性線을 綜合하여 Table 2 에 掲載하였다. 禮山, 新札院, 裡里, 河東粘土는 7.2Å 및 3.6Å 에 강한 特性線을 나타내어 Kaolin系粘土礦物이主成分인 것으로 判斷되며 10Å 附近의 봉오리 등으로主成分은 meta-Halloysite 로 認定된다^(10,11). 東海白土 및 珪燥土는 17~18Å 附近에 鮮명한 特性線을 나타내며 이는 100°C 에서 乾燥하였을때도 變하지 않음으로主粘土礦物은 Montmorillonite 로 認定되며^(11,12), 兩粘土가 比較的 큰 鹽氣交換量을 나타내는 것도 이로서 首肯된다. 朱安, 抱川, 義城粘土는 모두 10Å, 5Å 및 3.3Å 附近에서 廻折特性線을 나타내어, Illite系礦物이主成分을 이룬것으로 判別되며, 高角에서의 X-線廻折線을 調査한바 主粘土礦物은 Muscovite 이며 相當量的 Mica 및 Kaolinite 등이 含有되어 있는 것으로 判斷된다⁽¹¹⁾.

Vermiculite 는 肉眼으로도 主礦物을 能히 判別할수 있으며, Kaolin系粘土를 不純物로 含有하고 있는 것으로 여겨진다.

以上試料中 主 粘土礦物이 比較的平穩한 河東, 新禮院,

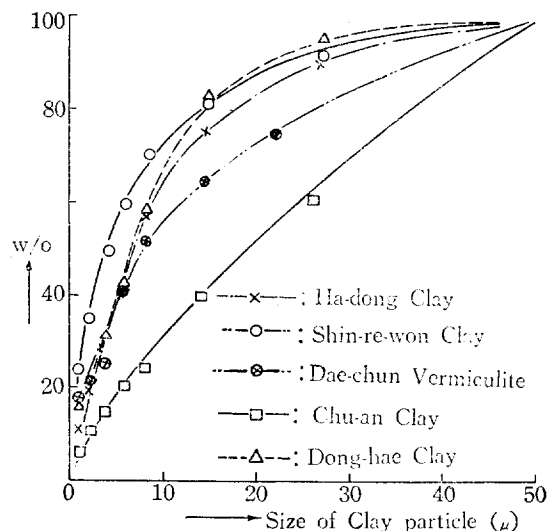


Fig. 1 Particle Size Distribution Curves

東海, 朱安粘土 및 大川 Vermiculite 에 對하여 粒度分析을 한 結果는 Fig 1 과 같다. 또 各型試料中 Kaolin

型으로서 新札院粘土, Montmorin 型으로서 東海白土 및 Vermiculite 로서 大川産蛭石을 擇하여, 重量法¹³⁾ 및 Chelate 滴定法¹⁴⁾에 依한 化學分析을 하고 이를 美國

API 標準粘土의 分析値와 比較하여 Table 3 에 掲載하였다.

以上 檢討를 通하여 10 種 粘土試料中 各型粘土의 代

Table 3. Chemical Composition of Selected Sample Clays

Composition (%) Clay	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO +Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O +Na ₂ O	+H ₂ O	-H ₂ O	
Shin-re-won	52.2	23.8	2.88	1.43	—	0.89	0.44	1.34	4.40	—	14.41
API #8	45.11	37.02	1.41	1.30	—	0.22	0.11	1.07	13.44	0.80	—
Dong-hae	51.37	15.96	3.80	0.48	1.35	0.92	2.71	0.96	10.04	—	10.76
API #23	49.91	17.20	2.43	0.24	0.04	2.31	3.45	0.42	7.70	15.17	—
Dae-chun Vermiculit	41.65	16.52	7.92	—	—	1.43	20.72	0.41	4.77	—	7.66

表로서 新禮院粘土(Kaoline 型), 東海白土(Montmorin 型) 및 大川産 Vermiculite 를 選擇하여 界面現象 및 吸着實驗의 試料로 使用하였다.

實 驗

試料粘土를 NaAc 溶液中에서 加熱하여 含有炭酸鹽을 分解除去하고 Jackson 法¹⁵⁾에 依하여 有機物 및 遊離鐵分을 除去한다음 二次蒸溜水로서 遠心分離法¹⁶⁾에 依하여 2 μ 以下の 粘土分을 分離하여 精製試料로 하였다.

電氣泳動度 및 沈降速度測定

粘土界面의 帶電性을 檢討하기 爲하여 精製된 新札

院粘土, 東海白土, 大川 Vermiculite 및 γ -Alumina 의 懸濁粒子에 對하여 電氣泳動度を 測定하였다. Slide glass 로 만든 cell 에 試料의 懸濁液을 넣고, 白金線을 4cm 間隙으로 끼워서 이를 12V 電池에 連結한다음 이 cell 을 顯微鏡의 對物板에 固定시켰다. 對眼 lens 에 micrometer 를 끼우고 倍率을 100 으로하여 粘土粒子가 一定距離를 通過하는데 所要되는 時間을 測定하였다. 使用한 顯微鏡은 Olympus Optical Co. 製이며 測定裝置의 概略은 Fig. 2 와 같다.

粒子界面의 荷電性은 直接的으로 그 沈降速度와 連關이 있음으로¹⁷⁾, 比較確證을 爲하여 各試料懸濁液의 沈降速度도 Andreasen pipet 에 依하여¹³⁾ 測定하였다.

放射性核種 吸着實驗

試料粘土의 100 mesh 以下分을 鹽酸處理하여 活性化한다음 水洗, 乾燥하고(Vermiculite 는 1000°C 에서 燒成한 것을 使用). 그 一定量을 100ml 의 ion 交換水에 넣고 吸着시키고저하는 放射性核種을 添加한다음 HCl 또는 NaOH 로서 適宜 pH 로 調節하였다. 이를 Jar tester 에 依하여 100 R/M 로 30 分間攪拌한다음 1 時間을 靜置하고 (大體로 吸着平衡에 到達) 上澄液을 分取하여 粘土를 添加하지 않은 標準液의 等量과 放射能을 測定, 比較하였다. 이 實驗은 比較檢討를 爲하여 γ -Alumina 에 對하여도 實施하였다.

實驗에 使用한 放射性核種은 Cr⁵¹, S³⁵, Na²⁴ 이며, 이들은 原子力研究所의 TRJGA-II 原子爐內에서 照射하여 다음과 같은 反應으로¹⁸⁾ 生成된 것을 化學적으로 分離, 精製한다음 適宜의 化學型으로 만드려 使用하였다.

Target Material	Reaction
K ₂ CrO ₄	Cr ⁵⁰ (n, γ) Cr ⁵¹
KCl	Cl ³⁵ (n, p) S ³⁵
Na ₂ CO ₃	Na ²³ (n, γ) Na ²⁴

이 放射性核種은 처음 實驗에 投入때 約 10⁻³ μ c/ml

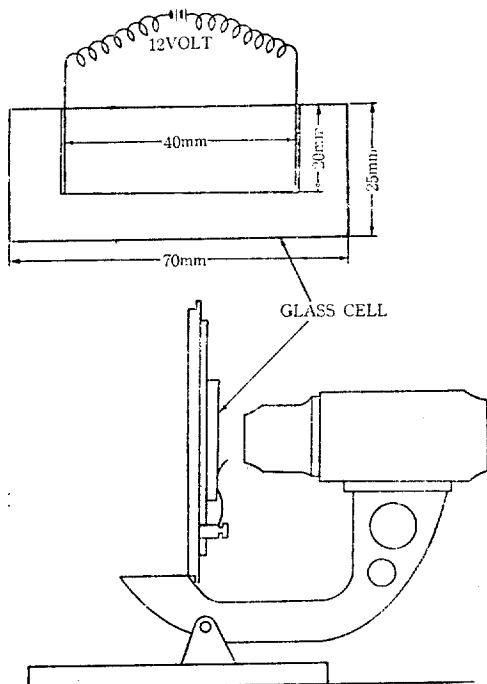


Fig. 2 Apparatus of Electrophoretic Mobility Measurement

程度の濃度였으며 標準試料液의 測定値는 6,000 ~ 12,000 CPM/ml 이었다. 放射能測定은 Nuclear Chicago 社製 Model 202 Scaler 를 High Voltage인 1075V 에서 S³⁵는 β用 detector (G. M. tube)로 Cr⁵¹ 및 Na²⁴는 γ-Scintillation detector 를 使用하였다.

實驗結果 및 檢討

粘土의 界面荷電性

Al는 兩性物質로서 水溶液中에서 液性에 따라 다음과 같이 界面이 加水解離하며 生性 ion 中 H⁺, OH⁻ion은 液中에 잘 擴散하나 Al⁺⁺⁺, AlO₃⁻⁻⁻ion은 化學吸着에 依한 電氣的二重層을 이루어 粒子表面이 正 또는 負로 帶電된다⁶⁾.

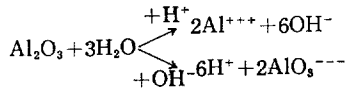


Table. 4 Electrophoretic Mobility and zeta Potential of γ-Alumina

pH	surface charge of the Particle	Electrophoretic Mobility (cm/sec/volt/cm) × 10 ⁴	Zeta Potential (mV)
4.7	+	+3.7	+16.5
5.6	+	+3.0	+13.4
6.2	+	+1.9	+8.5
6.9	+	+0.39	+1.74
7.4	—	—	—
9.5	—	-3.8	-17.0
10.4	—	-4.0	-1.79

도 確認된다.

Coehen에 依하면 途電恒數(率)과 分散媒보다 작은 分散質은 그 表面이 負로 荷電된다는 一般說에 있으며

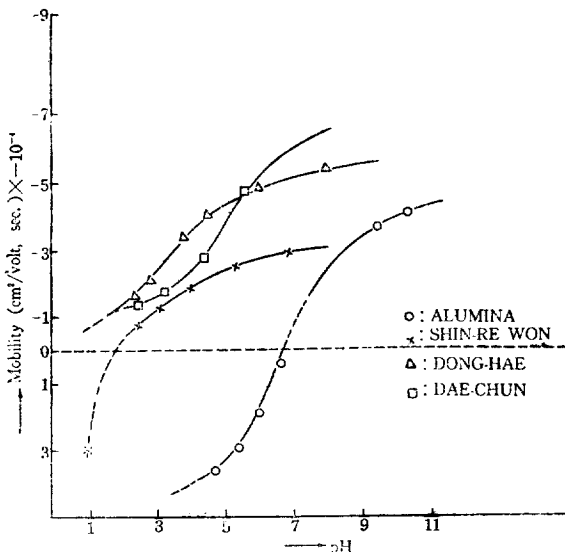


Fig. 3 Electrophoretic mobilities of Korean clays

[擴散 ion은 大部分이 H⁺+OH⁻→H₂O로]

1) 電氣泳動度

界面에 吸着된 二重層形成 ion은 相應하는 界面電位를 이루어 液의 pH에 따라 粒子의 電氣泳動度를 달리한다. Alcoa F-20 γ-Alumina의 pH에 따른 電氣泳動도와 이에 依하여 다음 式으로 計算된 zeta potential¹⁹⁾은 Table 4와 같다.

$$u = \frac{\rho ED}{4\pi l \eta}$$

u : Mobility (cm/volt/sec/cm)
 ρ : zeta potential (volt)
 E : 電壓(volt)
 D : 分散媒의 誘電率
 l : 極間距離(cm)
 η : 分散媒의 粘性(poise)

即 γ-Alumina는 中性附近에서 Iso-electric(等電粘)을 가지며 酸性領域에는 正으로, Alkali 性領域에서는 負로 荷電되었다. 이 事實은 前述하는 沈降速度의 依하여

粘土로 水中에서 그 粒子表面이 負로 荷電된다는 것은 잘 알려진 事實이다²⁰⁾, 新禮完粘土, 東海白土, 大川 Vermiculite에 對하여 電氣泳動度를 測定하여 그 結果를 Fig. 3에 γ-Alumina와 對照表示하였다.

pH 2.5 以上에서 3種粘土는 모두 陰極으로 移動하며, 그 泳動速度는 pH와 더불어 增加한다. pH 2.5 以下에서는 分極作用이 甚하여 電氣泳動度測定은 困難하나 粒子의 泳動方向은 確認할 수 있는바 新禮院粘土는 그 泳動方向이 反轉하였으며, 餘他 2種粘土는 같은 方向으로 泳動하였다. 이로서 新禮院粘土는 pH 2.5 以下の 弱酸性領域에 I. E. P. (Iso electric point)가 있음을 알 수 있다.

電解質添加에 依하여 分散質의 界面電位는 變化하며 쉽게 凝集되는바²¹⁾ 試料粘土分散液에 2CaCl₂를 添加하였을때의 電氣泳動度를 測定하였으며, 그 結果를 Fig. 4에 表示하였다. 微量(150mg·CaCl₂·2H₂O/l 以下) CaCl₂添加로 一但 電氣泳動度는 急激히 減少하나 어느 限度以上の 添加量에 對한 變化는 거의없다. l에 1500 mg·CaCl₂·2H₂O(約 0.01M)를 添加하여도 IEP를 나타내지 않았으며, 界面電位에 對한 影響이 pH에 依한 것보다 적음을 보여준다.

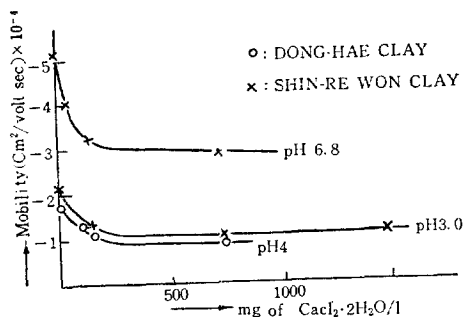


Fig. 4 Effect of Salt Addition on Electrostatic Mobility.

(2) 沈降速度

懸濁液中粒子的沈降速度는 粒子的 凝集性으로 인하여 界面荷電과 不可分の關係에 있으므로 γ -Alumina 및 各試料의 pH에 따른 沈降速度를 測定하여 Fig. 5에 掲載하였다.

東海白土와 大川 Vermiculite는 pH의 増大와 더불어 沈降速度가 減少하나 γ -Alumina는 pH 7.4附近에서, 新禮粘土는 pH 1.5附近에서 沈降速度의 最大값을 나타내어 이 附近에 IEP가 있다는 前記 電氣泳動度測

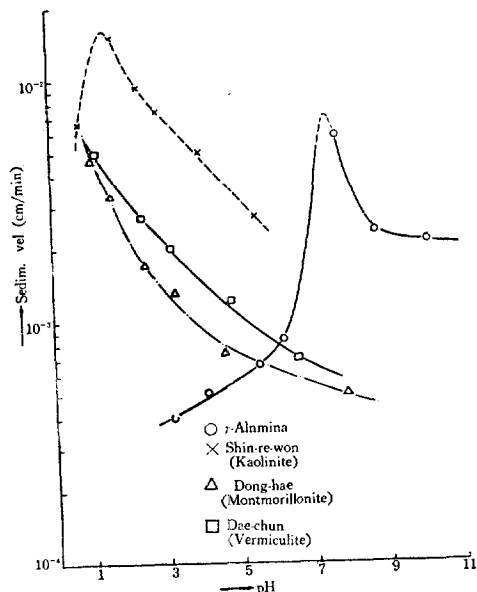


Fig. 5 Sedimental Velocity of the sample Clays

定結果와 잘符合한다. 즉 電氣泳動도가 적을수록 粒子的 zeta potential은 零에 가까워져 凝集沈降이 活潑히 이어난다.

2. 粘土의 吸着特性

Kaolin型으로서 新禮院粘土, Montmorillonite型으로서 東海白土, 大川産 Vermiculite 및 γ -Alumina에

대하여 Na^+ , Cr^{+++} 陽 ion과 SO_4^{--} , CrO_4^{--} 陰 ion을 각각 吸着시켜 그 吸着性과 粒子的 界面性的 關係를 檢討코져 하였다.

(1) 粘土量에 따른 吸着比率

試料液中 粘土의 濃度(量)를 定하기 위하여 活性化 된 新禮院粘土 및 東海白土에 대하여 SO_4^{--} 型인 S^{35} 의 吸着實驗을 하고 結果를 Fig. 6에 揭示하였다. 低濃度에서의 吸着率은 新禮院粘土가 東海白土보다 越等히 良好하나 100ml當 0.5g 以上の 粘土量일때는 兩者의 吸着率이 거의 接近함을 보여준다. Ion交換量이 적은 Kaoline型粘土가 큰 吸着率을 보이는 것은 edge와 surface에 많은 ion을 吸着할 수 있는 broken

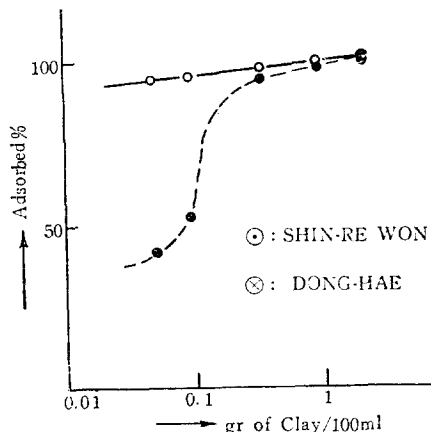


Fig. 6. Qt'y of Clay vs Adsorbed %

bond type인것에 ^{6,22} 起因하는 것으로 생각되며 兩粘土의 比較를 위하여 以後實驗에서는 粘土의 量을 100 ml中 0.5g로 固定하였다.

(2) 陽 ion의 吸着

Cr^{+++} 型의 Cr^{51} 과 Na^+ 型의 Na^{24} 에 대하여 吸着實驗을 한 結果는 Fig. 7과 같다. Na^+ 는 主로 陽 ion交換에 의하여 吸着될 것이며, ion安定性이 크기 때문에 Cr^{+++} 에 比하면 그 吸着率이 적은값을 나타낸다.

γ -Alumina는 前述한바와 같이 液의 酸度에 따라 界面電位가 正 또는 負로 荷電되는바 負電位인 alkali性領域에서 陽 ion이 選擇의으로 吸着된다. pH와 더불어 負의 zeta potential이 増加하는 粘土에 있어서도 alumina性領域에서의 陽 ion 吸着은 選擇의이다. Alumina에 의한 吸着率이 粘土에 比하여 낮은 값을 나타내는 것은 粘土試料보다 畚은 alumina粒子를 사용하였으므로 charge density가 적은 까닭이라 생각된다.

Na^+ 는 主로 ion交換에 의하여 吸着이 이루어지리라 期待되는데도 負의 zeta potential界面에서 더욱 잘 吸着되며 또 鹽基交換能에 큰 差를 보이는 新禮院粘土에

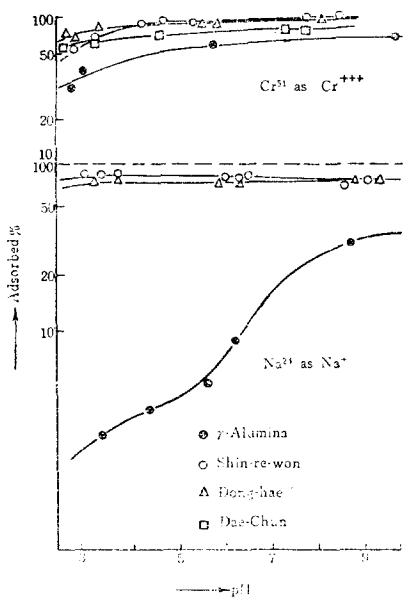


Fig. 7 Cation Adsorption on Selected Korean Clays

서나 東海白土에서 비슷한 吸着率을 보이는 것은 粘土에 의한 吸着이, γ -Alumina 에서와같이 主로 吸着劑의 界面荷電. 즉, zeta potential(正, 負 및 크기)와 charge density에 依存함을 나타낸다고 보아야 할 것이다.

(3) 陰 ion의 吸着

CrO_4^{2-} 型의 Cr^{51} 과 SO_4^{2-} 型의 S^{35} 에 대한 吸着實驗結果는 Fig. 8 과 같다.

γ -Alumina 나 選擇한 3 가지 粘土나 다같이 alkali 性領域에서의 吸着率은 貧弱하나 pH의 減少와 더불어 中性附近에서의 吸着率은 急増하고 pH 3.5 以下에서는 모두 90% 以上의 吸着率을 나타내며 특히 Kaolinite 型인 新禮院粘土의 吸着率은 pH 3 附近에서 99.5% 以上에 達한다. 한편 Alkali 性領域에서 吸着率이 急減하는 것은 主로 吸着劑界面의 荷電性에 起因하는것은 물론이거니와 二次的으로 zeta-potential(負)의 增加에 의한 分散效果로서 沈降速度가 느려져 分離測定이 未及한 영향도 있을것으로 생각된다. 즉, Fig. 7, 8에서 보는 바와 같이 酸性領域에서의 陰 ion의 吸着率減少에 比하여 alkali 性領域에서의 陽 ion의 吸着率減少型은 急激

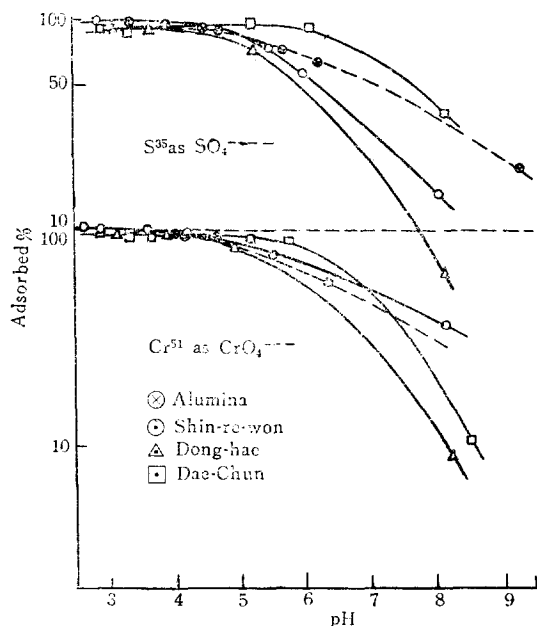


Fig. 8 Anion Adsorption on Selected Korean Clays.

한 curve를 보여준다.

酸性領域에서 γ -Alumina의 zeta potential은 正이나 粘土의 zeta potential은 大體로 負의 값을 갖는데도 다같이 陰 ion의 吸着을 選擇的으로 이룩한다. 이는 粘土가 alumina의 silicate로서²²⁾ 그中 alumina 分의 溶出에 의하여 生成되는 Al^{+++} 또는 AlO_3^{+++} 가 electric double layer를 形成되는바 酸性溶液中에서는

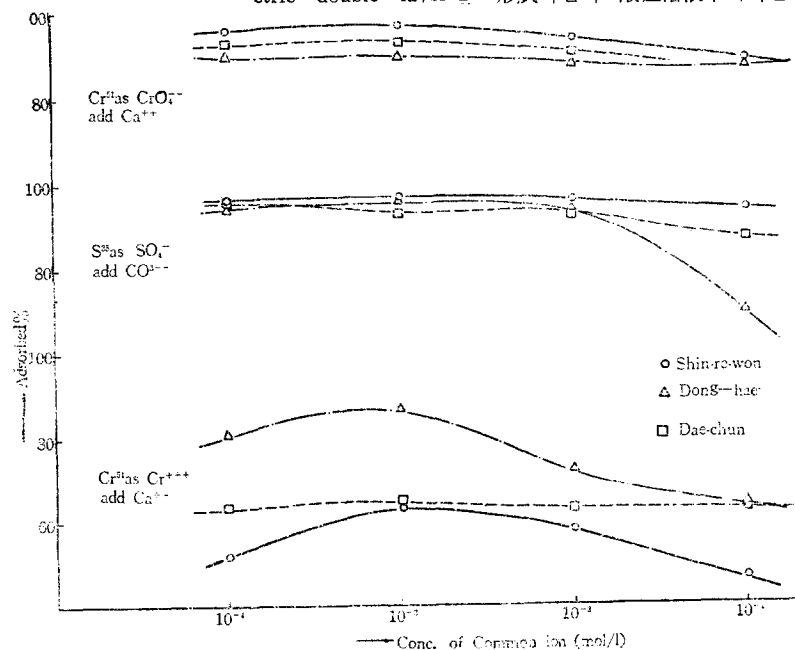


Fig. 9. Effect of Common Ion on the Ion Adsorption

Al^{+++} ion 支配的으로 生成됨으로⁶⁾ 結局 γ -Alumina 의 界面現象과 같은 機構로서 陰吸着이 이루어진다. 透電 恒數가 물보다 적은 粘土의 zeta potential 은 負의 값을 가지나²⁰⁾ 酸性領域에서 陰 ion 吸着은 주로 前記한 Al^{+++} 에 의한 것이며 酸度의 增加와 더불어 zeta-potential 은 零에 接近하며 陰 ion 吸着率도 上昇한다. 같은 酸性下에서도 Kaolinite 의 吸着率이 Montmorillonite 보다 높은 값을 나타내는바 이는 陽 ion 吸着때와 같은 理由로서 Kaolinite 는 broken bond type 粘土이며, active adsorption site 를 많이 가짐으로서 Charge density 가 큰데 緣由한다고 생각된다.

(4) 共存의 影響

pH 3.5 의 各試料溶液에 共存 陽 ion 으로 Ca^{++} ion ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) 陰 ion 으로 CO_3^{--} ion (Na_2CO_3) 을 加하여 目的 ion 의 吸着에 미치는 影響을 檢討하였다. Ca^{++} 및 CO_3^{--} ion 濃度を $10^{-4} \sim 10^{-1}$ mol/l 로 하였을때의 目的 ion 의 吸着率은 Fig. 9 와 같다.

共通 ion 濃度 10^{-2} mol/l 까지는 目的 ion 의 吸着率에 큰 變化가 없으며, Ca^{++} 濃도가 10^{-3} mol/l 附近일때는 目的 ion 의 吸着率이 多리히 增加하는바, 이는 Ca^{++} ion 添加에 의하여 粘土의 coagulation 이 促進되며^{21,23)} Fig. 4 에서 보는 바와같이 10^{-3} mol/l 의 Ca^{++} ion 濃度 (147 mg- $CaCl_2 \cdot 2H_2O/l$) 附近일 때 粒子의 電氣泳動度 急減. 즉, zeta-potential 의 急減에 의한 沈降分離의 促進에 의한 것이다.

共存 ion 의 濃도가 10^{-2} mol/l 以上에서는 目的ion의 吸着率은 低下하며 特히 同種荷電 ion 일때 그 傾向은 顯著하다. 이는 Fig. 4 에서 보는바와 같이 그 濃度附近에서는 zeta-potential 의 變化도 거의없고, 따라서 coagulation 에 의한 沈降分離의 增進도 없으며, 한편으로는 共存 ion 의 濃度增加가 目的 ion 의 吸着平衡에 影響을 미치는 一般의인 現象이다.

結 論

水中分散된 粘土의 粒子表面은 負로 荷電되어있으나 陰陽 ion 의 吸着劑로서의 機能을 잘 發揮한다. 이는 粘中の alumina 分 一部가 溶出生成되는 peptizing ion 인 Al^{+++} 또는 AlO_3^{--} ion 이 electric double layer 를 形成하는 γ -Alumina 와 같은 吸着機能을 發揮하므로써 이루어진다. 즉 酸性領域에서는 陰 ion 을, alkali 性領域에서는 陽 ion 을 選擇吸着한다.

Ion 吸着에 가장큰 役割을 하는것은 粘土粒子界面의 charge density 이며 二次的으로 zeta-potential 의 影響을 받는다. 特히 zeta-potential 이 零인 IEP 에 있어서는 粘土粒子의 凝集에 의한 沈降分離가 잘 이루어져서 吸着分離의 效果를 거둘수 있다. IEP 에서 實際吸着實驗

은 施行하지 않았으나 酸度가 커질수록 zeta-potential (負值)은 零에 接近하므로 吸着分離를 쉽게 이룩할 수 있었다.

以上 實驗結果를 要約하면 다음과 같이 結論지을 수 있다.

1) 新禮院粘土(Kaoline 型), 東海白土(Montmorillonite 型) 및 大川產 Vermiculite 에 대하여 電氣泳動度 測定에 의한 界面荷電性을 檢討한바 Kaolinite 型 粘土 以外는 全範圍에서 負의 zeta-potential 을 가지며 pH 增加와 더불어 그 絕對值도 增加하였다. Kaolinite 는 pH 1.5 附近에서 IEP (等電點)을 나타내며 그 以上の pH 에서는 他試料粘土와 같이 pH 와 더불어 zeta potential (負值)가 增加하나 3種粘土中 第一작은 값을 나타낸다.

2) 各試料粘土의 沈降速度測定結果는 新禮院粘土가 pH 1.5 附近에서 極大值를 가지며, 他粘土는 pH 減少와 더불어 漸次로 增加하였다. 이는 zeta-potential 이 零에의 接近에 따른 粒子凝集의 促進에 起因하는 것이며 前記 電氣泳動度測定結果와 잘 一致한다. 比較를 위하여 選擇한 γ -Alumina 는 中性附近에서 IEP 및 沈降速度의 最大值를 나타냈다.

3) γ -Alumina 는 液性에 따라 그 表面에 Al^{+++} 또는 AlO_3^{--} 의 二重層을 形成하며 이들이 界面電位를 나타내어 陰 ion 또는 陽 ion 을 選擇的으로 吸着하며 이 吸着機構는 電氣泳動度測定에 의한 荷電性에서 豫期하였던 바와 一致한다. 粘土는 大體로 界面이 負荷電되어 있으나 水中分散때는 一部溶出 Al_2O_3 分이 吸着力發揮에 支配的役割을하며 γ -Alumina 와 同一한 解離·二重層形成으로 吸着能을 가짐으로서 各液性에서 γ -Alumina 와 同一한 形式의 吸着을 이룩한다.

4) 粘土의 ion 吸着量은 주로 粘土粒子表面의 charge density 에 의한다. 예로서 broken bond type 로써 charge density 가 큰 kaolinite 는 ion exchange capacity 가 큰 Montmorillonite 보다 더 큰 吸着率을 나타낸다.

5) Zeta potential 도 粒子荷電性의 하나로서 charge density 와 더불어 二次的으로 ion 吸着에 影響한다. 特히 吸着 ion 의 沈降分離에 있어서는 zeta potential 이 粒子의 沈降速度에 가장 큰 factor 가 되며, IEP 에서는 沈降分離가 가장 速히 이루어져 結果的으로 吸着의 實效를 이루게 된다.

6) 共存 ion 의 添加로서 그 濃도가 10^{-2} mol/l 以上인 때는 吸着率의 減少를 가져오며 多價의 同種荷電 ion 때는 더욱 크게 減少한다. 그러나 2價以上の 金屬 ion 이 10^{-3} mol/l 程度 添加되었을 때는 zeta potential 의 急減(負值의)으로 粒子凝集이 促進되어 多리히 吸着分離效果를 이룩한다.

7) 粘土에 의한 ion 吸着分離는 界面의 charge density 가 큰 粘土를 活性化하여 被吸着 ion 의 荷電에 따라 pH 를 選定하고 可能的 限 酸性領域에서 操作함이 沈降分離에 有利하다.

引用 文 獻

- 1) L. Baetsle ; "Disposal of Radioactive Wastes" (IAEA). Vol. 1 p. 200 (1960)
- 2) R. H. Burns. et. al. ; "Development of a self-contained scheme for low activity wastes." Geneva paper A/CONF. 15/9/308(1958)
- 3) Galen R. Frysinger et. al ; Phys. Chem. **64** 224 (1960)
- 4) 西土井睦; 工業化學雜誌 **65** 866 (1962)
- 5) 趙鍾應; 日本原子力學會誌 **5** 377(1963)
- 6) 姜雄基 et. al ; 研究所 年報 Vol. 3. p. 298(1963)
- 7) H. van Olyphen "Clay Colloid Chemistry" p. 9~29 (1963)
- 8) M. L. Japksn: "Soil Chem. Anal. 9 (1956)
- 9) 趙鍾應 et. al; 窯業會誌 **4**. No. 1 p. 129(1967)
- 10) 須藤俊男; "粘土鎖物" p. 146(1962)
- 11) 池應業 et. al. ; 大韓化學會誌 **8** 169(1964)
- 12) G. W. Brindley; "X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals"(1951)
- 13) K. E. Grim et. al. ; Amer. Mineral **22** 813(1937)
- 14) 窯業協會編(日本); "窯業工學 Handbook" (1952)
- 15) 上野景平; "Chealate 滴定法" p. 205~317 (1961)
- 16) M. L. Jackson: Science **124** 1209(1956)
- 17) " ; Soil Sci. Soc. Am. Proc. **14** 77 (1950)
- 18) 崔亨燮 et. al; 金屬學會誌 **2** 113(1964)
- 19) U. S. A. E. C; "Chart of the Nuclides"(1964)
- 20) Van der Waarden: J. Colloid Sci., **5** 317(1950)
- 21) 奧田進; "粘土科學의 進歩" 17(1960)
- 22) W. B. Hardy: Proc. Roy. Soc. **66** 110(1900) etc.
- 23) R. E. Rrim; "Clay Mineralogy" (1953)
- 24) J. Overbeak; J. Colloid Sci. **8** 420(1953)