

질석의 층간삽입조건에 대한 연구

김 학 문

정애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서 최첨단돌파전을 힘있게 벌려 경제발전과 국방력강화, 인민생활향상에 이바지하는 가치있는 연구성과들을 많이 내놓아야 합니다.》

질석은 좋은 팽창특성과 내열보온특성, 흡음성 등을 가지고있는것으로 하여 인민경제 여러 부문에 널리 리용되고있으며 최근에는 질석층간에 물질을 삽입시킨 독특한 기능성복합재료들에 대한 연구가 심화되면서 그 응용범위가 계속 넓어지고있다.[2]

론문에서는 질석의 층간에 세 종류의 물질 즉 뇨소, 류산암모니움, 헥사데실트리메틸암모니움브로미드(HDTMAB)를 각각 삽입시키고 그것에 대한 X선회절분석과 열무게분석을 진행하여 물질이 질석의 층간에 삽입될수 있는 조건에 대하여 서술하였다.

1. 실험재료 및 방법

실험재료로는 사지구 질석광산에서 나오는 립도가 0.18~0.21mm인 소성하지 않은 질석광석을 리용하였다.

증류수 200mL가 들어있는 3개의 플라스크에 질석광석을 각각 20g씩 넣고 10min동안 충분히 교반시킨 다음 적당한 량의 뇨소와 류산암모니움, HDTMAB를 각각 넣고 항온수욕조에서 1h동안 교반시킨다. 이때 항온수욕조의 온도는 75°C로 고정시킨다.

질석의 결면에 물리적으로 흡착된 물질들이 떨어져나가기도록 증류수로 질석시료들을 여러번 세척한 다음 건조시키고 립도가 74 μ m 되게 분쇄한다.

다음 시료들에 대한 X선회절분석과 열무게분석을 진행한다.

X선회절분석은 X선회절분석기 《Rigaku—Miniflex》로 진행하였다. 분석조건을 보면 이동속도는 2°/min, 측정범위는 2~40°(2 θ), 겉음값은 0.04°, X선은 CuK α 선(15.405 1nm), 전압은 30kV, 전류는 60mA이고 측정방식은 편속측정방식이다. 열무게분석은 열무게분석기 《Shimadzu TGA—50H》에서 20°C/min의 가열속도로 진행하였다.

2. 결 과 해 석

사지구 질석원광의 층간거리는 1.445 2nm이다.[1]

이때 층간에 각이한 물질이 삽입된 질석시료들에 대한 X선회절분석결과는 표와 같다. 표에서 보는바와 같이 질석의 층간거리는 뇨소로 처리했을 때 1.462 0nm, 류산암모니움으로 처리했을 때 1.452 4nm, HDTMAB로 처리했을 때 2.942 5nm로서 질석원광과 차이난다. 즉 뇨소와 류산암모니움으로 처리한 질석의 단위구조높이는 질석원광에 비하여 크게 차이나지 않지만 HDTMAB로 처리한 질석의 단위구조높이는 질석원광에 비하여 약 2배 더 커진다.

표. 층간에 각이한 물질이 삽입된 질석시료에 대한 X선회절분석결과

No.	삽입된 물질								
	노소			류산암모니움			HDTMAB		
	$2\theta(^{\circ})$	$d/(\times 10^{-1}\text{nm})$	상대세기	$2\theta(^{\circ})$	$d/(\times 10^{-1}\text{nm})$	상대세기	$2\theta(^{\circ})$	$d/(\times 10^{-1}\text{nm})$	상대세기
1	6.04	14.620	100.00	6.08	14.524	23.61	3.00	29.425	100.00
2	9.48	9.321	19.96	7.88	11.210	70.14	6.08	14.524	28.57
3	9.80	9.018	2.31	9.48	9.321	75.69	8.76	10.086	5.51
4	10.52	8.402	5.15	10.52	8.402	22.22	9.44	9.361	17.79
5	12.04	7.344	3.05	17.52	5.058	24.31	10.56	8.370	8.52
6	18.04	4.913	6.41	19.00	4.667	13.19	17.36	5.104	3.01
7	18.96	4.677	3.68	19.48	4.553	11.11	18.20	4.870	3.26
8	19.64	4.516	1.89	25.48	3.493	64.58	18.64	4.756	4.01
9	21.52	4.126	1.16	25.64	3.471	75.00	18.96	4.677	4.01
10	24.16	3.681	8.93	25.84	3.445	78.47	19.64	4.516	5.01
11	26.40	3.373	2.00	26.32	3.383	28.47	21.12	4.203	3.26
12	27.28	3.266	1.58	27.60	3.229	15.97	25.12	4.203	3.26
13	27.56	3.234	1.26	28.12	3.171	29.86	26.36	3.378	6.77
14	28.12	3.171	7.77	28.64	3.114	100.00	27.92	3.193	7.77
15	28.60	3.118	17.44	29.36	3.039	19.44	28.60	3.118	31.58
16	29.28	3.048	3.26	30.44	2.934	12.50	30.32	2.945	3.51
17	30.28	2.949	17.33	31.08	2.875	58.33	31.04	2.879	12.03
18	31.00	2.882	4.94	31.88	2.805	14.58	31.52	2.836	4.51
19	36.28	2.474	3.68	35.32	2.539	19.63	31.96	2.798	4.26
20							33.00	2.712	3.26
21							35.32	2.539	10.78
22							35.88	2.501	4.26

이로부터 노소와 류산암모니움은 질석의 층간에 거의나 삽입되지 않지만 HDTMAB는 많이 삽입되어 질석의 층간을 확장시킨다는것을 알수 있다.

층간에 각이한 물질이 삽입된 질석시료들에 대한 열무게분석결과는 그림 1-3과 같다.

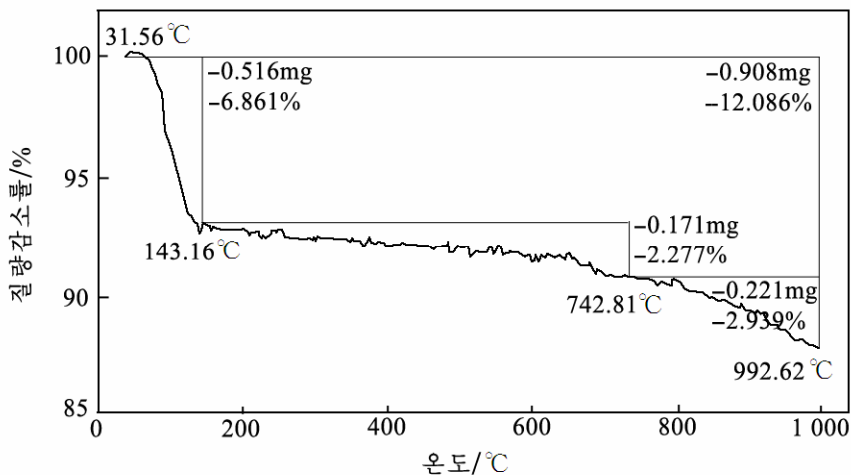


그림 1. 노소로 처리한 질석의 열무게분석결과

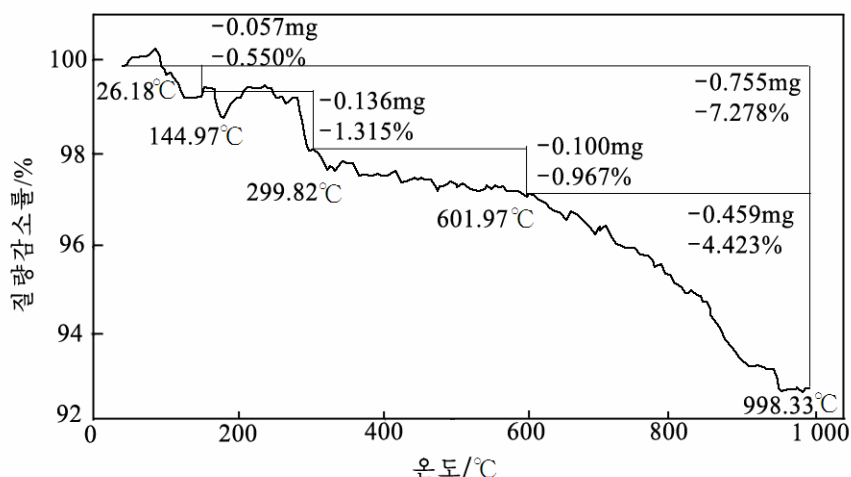


그림 2. 류산암모니움으로 처리한 질석의 열무게분석결과

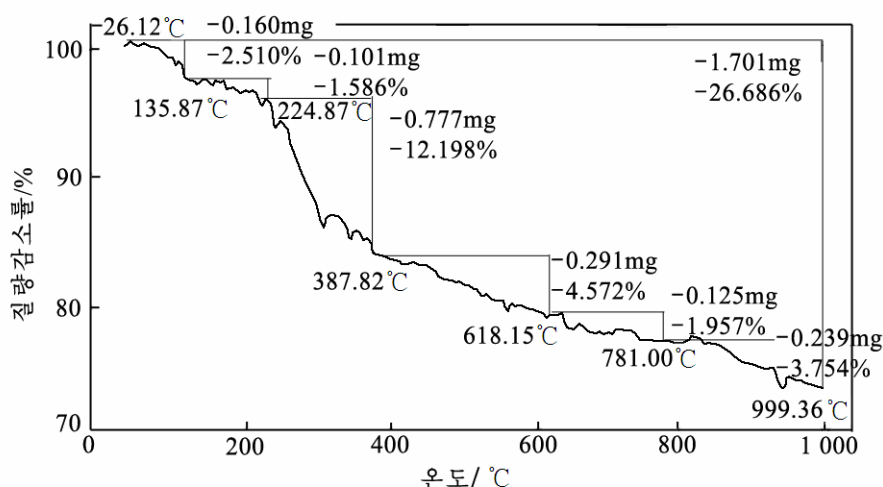


그림 3. HDTMAB로 처리한 질석의 열무게분석결과

노소로 처리한 질석의 열무게곡선(그림 1)을 보면 상온에서부터 약 200°C까지의 구간에서 나타나는 흡열효과는 질석에 포함되어있는 흡착수와 충전수의 탈수에 의한것이고 600~900°C의 구간에서 나타나는 흡열효과는 질석의 결정구조속에 들어있는 결정수가 떨어져나오면서 결정살창이 파괴되어 나타나는것이다. 즉 노소에 의한 열효과는 나타나지 않는다. 이것은 노소가 질석의 충전에 거의나 삽입되지 않았다는것을 보여준다.

그러나 류산암모니움으로 처리한 질석의 열무게곡선(그림 2)에서는 위에서 언급한 두 종류의 흡열효과외에 200~300°C의 구간에서 새로운 흡열효과가 나타나는데 이것은 바로 질석의 충전에 삽입된 암모니움양이온에 의한 효과라고 볼수 있다. 류산암모니움으로 처리한 질석의 질량감소률은 약 1.3%로서 매우 낮다.

HDTMAB로 처리한 질석의 열무게곡선(그림 3)에서는 질석의 충전에 삽입된 HDTMA⁺이 연소된 결과로 인한 흡열효과가 200~400°C의 구간에서 나타나는데 이때 질석의 질량감소률은 약 12.2%로서 대단히 높다.

이로부터 노소는 질석의 층간에 거의나 삽입되지 않고 류산암모니움은 매우 적은 량 삽입되며 HDTMAB는 비교적 많은 량이 삽입될 수 있다는것을 알 수 있다.

이것은 X선회절분석결과와도 잘 일치한다.

그 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다.

노소($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)는 일반적으로 알칼리성조건에서만 해리되며 수용액에서는 해리되지 않고 분자 그대로 존재한다. 때문에 노소분자들은 질석층간에 들어있는 교환성양이온들과 이온교환될 수 없게 된다.

류산암모니움($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)은 수용액에서 NH_4^+ 과 SO_4^{2-} 으로 해리되는데 NH_4^+ 은 질석층간의 교환성양이온들과 교대될 수 있다. 그러나 NH_4^+ 은 결정구조적으로 볼 때 바른 4면체형태이므로 질석층간에 들어간다 하더라도 층간을 확장시킬 수 없다.

HDTMAB는 알킬아민염표면활성물질의 한 종류로서 화학식은 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ 이며 수용액에서 다음과 같이 해리된다.



HDTMA⁺의 N말단은 친수성기로 되며 16개의 탄소원자로 구성된 직선모양의 알킬사슬은 소수성기로 된다. 수용액에서 해리되어 나온 HDTMA⁺은 직선모양의 알킬사슬구조를 이루기때문에 질석의 층간에 이온교환방식으로 삽입될뿐 아니라 층간을 확장시키게 된다. 이로부터 질석의 층간에는 수용액에서 해리될뿐 아니라 양이온이 선형사슬구조를 이루는 물질들이 잘 삽입된다는것을 알 수 있다.

맺 는 말

질석의 층간에는 주로 수용액에서 해리되고 양이온이 선형사슬구조를 이루는 물질들이 잘 삽입된다.

참 고 문 헌

- [1] 김학문 등; 지질 및 지리과학, 1, 18, 주체108(2019).
- [2] Jie Wang et al.; Journal of Hazardous Materials, 366, 125, 2019.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

The Intercalation Condition of the Vermiculite

Kim Hak Mun

The materials which are dissociated in the aqueous solution and their cation has a linear chain structure are intercalated into the interlayer space of the vermiculite sufficiently.

Keywords: vermiculite, interlayer space, HDTMAB