

실리카광물의 산침출 정제방법에 따른 불순물 변화 연구

윤윤열* · 이길용 · 조수영 · 정수복¹ · 채영배¹

한국지질자원연구원, 지하수지열연구부, ¹자원활용소재연구부
(2008. 6. 25. 접수, 2008. 8. 7. 승인)

Impurity variation in high purity silica mineral with different leaching methods

Yoon Yeol Yoon^{*}, Kil Yong Lee, Soo Young Cho, Soo Bok Chung¹ and Young Bae Chae¹

Groundwater and Geothermal Division,

¹Material and Application Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM),
Gwahang-no 92, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350 Korea

(Received June 25, 2008; Accepted August 7, 2008)

요 약: 실리카 광물의 정제를 위해 다양한 침출방법을 사용하여 침출특성을 비교하였다. 2.5% HF/HCl 산 침출용액을 사용하여 진동, 짓기, 초음파를 이용한 침출실험에서 초음파에 의한 침출방법이 가장 좋은 불순물 제거 효율을 나타내었다. 실험결과 Al, Ca, Fe, K, Na 등이 주 불순물로 존재하고 있었으며, 그 외 미량의 불순물로 Ba, Cu, Sr, Ti 등이 존재하였다. 실리카 광물중의 불순물 함량은 침출법에 의해 대부분 감소되었다. 또한 주 불순물인 Al, Fe의 경우 침출방법에 따라 제거율이 크게 차이나지 않았으나, Ca, Mn, Na 등은 제거율이 현저히 다른 양상을 나타내었다. 물리적 정제과정을 거친 4종류의 실리카 광물(순도 99% 이상)을 초음파를 이용한 산 침출법으로 정제한 결과, 총 불순물의 양은 NK-Si와 GR-Si이 적었으나 산 침출과정을 거친 후에는 IN-Si 실리카의 불순물 양이 가장 적게 나타났다. 불순물 중 Ca, Cr, K, Zn 등은 거의 80% 이상 초음파 침출법에 의해 제거되었고, 주 불순물인 Al의 경우 시료에 따라 10~60%의 제거율 차이를 나타내며 Fe는 모든 시료에서 60% 이상 제거되었다.

Abstract: Purification of silica mineral was compared with various leaching methods such as shaking, stirring, ultrasonic with 2.5% HF/HCl solution. Among them, ultrasonic method showed a best leaching effect. From the leaching experiment, Na, K, Fe, Al exist as the major impurity elements. The removal rate of Al, Fe showed little difference with various leaching methods but Ca, Mn, Na were very different. Four kinds of silica mineral (>99% purity) after physical purification treatment were used for ultrasonic leaching experiment. Among them IN-Si had a highest impurity removal rate. Ca, Cr, K, Zn were removed above 80% using ultrasonic leaching method and Fe was also removed above 60%. But Al showed 10~60% removal rate with different samples.

Key words: silica mineral, purification, ultrasonic leaching

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3654 Fax : +82-(0)42-686-3414

E-mail : yyoon@kigam.re.kr

1. 서 론

최근 급속한 IT산업의 발전으로 인하여 이와 관련된 산업 원료 소재의 관심이 크게 증가하고 있으며 그중 실리카광물은 다양한 산업소재의 원료로 이용되고 있다. 실리카 광물은 대부분 규석, 규사, 사암, 규사 및 구조토로부터 만들어 진다. 국내에서 생산되는 실리카는 대부분 규석을 이용하여 대부분 SiO_2 순도가 95~98% 정도가 주종을 이루고 있으며, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 등의 불순물이 함유되어 있으며, 방해석, 장석, 활석 및 녹니석등의 불순광물을 함유하고 있다.¹ 고부가가치 소재에 사용되는 실리카는 SiO_2 순도가 99.8% 이상의 고순도 규석을 사용해야 하며, 특히 IT 산업용 소재는 분말제품의 순도, 입자형상, 입자크기 및 분포의 조절이 요구되고 있으며 고품위 규석은 수입에 의존하고 있는 실정이다. 천연 규석 분말의 고순도화 및 입자형상 조절 기술은 세계적으로 미국, 독일, 일본 등 일부 선진국에서만 기술을 보유하고 있어 원료소재를 수입에 의존하는 우리나라 입장으로는 정보 유출 등 간접 피해를 입을 수가 있어 고순도화 연구가 절실한 실정이다.

고순도 실리카를 만들기 위해서 천연 규석 또는 규사 소재로부터 불순물을 제거하기 위해 물리·화학적 방법을 사용하는 다양한 연구가 이루어지고 있다. 고순도 실리카 조제는 물리적인 선별 기술을 적용한 후에, 미량 불순물 제거를 위해 화학적 침출방법을 병용하는 연구가 대부분을 차지하고 있다. 물리적 정제 방법은 실리카 원광을 잘게 부순 후 입도별로 분리하여, scrubbing, 비중선별 및 자력선별을 주로 이용하고 있다.^{2,3} 화학적 정제 방법으로는 주 불순물인 Fe의 제거를 위해 oxalic acid를 이용한 침출법^{4,6} Al, Ti, K 등의 정제에는 황산, 염산, 불산 또는 혼합산을 이용한 침출법 등이 이용되고 있다.⁷⁻¹⁰ 또한 효과적인 불순물 침출을 위해 침출온도를 높이거나 시료를 진동시키거나 회전시키는 방법을 사용한다. 그러나 최근 보다 효율적인 불순물 침출을 위해 초음파를 이용한 침출 방법이 다양한 시료에 대하여 시도되고 있다.¹¹⁻¹⁶

본 연구에서는 이전의 실리카 산침출 정제 실험 결과¹⁷ 바탕으로 가장 효과가 좋았던 2.5%-HCl/HF 침출용액을 사용하여 침출방법에 따른 불순물 침출특성을 실리카 시료(98%급)를 사용하여 침출시간에 따라서 측정하였다. 실리카 광물과 침출 용액중의 불순물 분석은 중성자 방사화분석법(neutron activation analysis; NAA), 유도결합 플라즈마 원자방출 분석법을 이용하

였다. 습식 비중선별 및 자력선별과 같은 물리적 처리 과정을 거쳐 순도 99% 이상급으로 100-150 μm 범위의 입도분포를 가지는 4종류의 실리카 분말들을 사용하였으며, 초음파를 이용한 산 침출법으로 얻은 실리카소재의 고순도화 효율성을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 실리카 시료

산 침출방법으로 불순물을 정제하기 위해 사용한 실리카는 국내산 규석 원광을 잘게 부순 후, scrubbing, 체분리(+150 mesh), 습식 비중선별(경광물), 자력 선별(비자성)과 같은 물리적 정제과정을 마친 100~150 μm 의 입도분포의 순도 99% 이상의 실리카 분말이었다. 또한 초음파 산침출법을 사용하여 99.9%급 실리카 제조를 위해 적용한 시료는 국내산 2종류와 수입산 2종류의 규석광을 사용하였다.

실리카 불순물의 침출정제 실험은 이전 산침출 실험 결과에 따라 가장 좋은 효율을 나타낸 2.5%-HCl/HF 침출용액을 사용하였다. 실험에 사용한 산은 초고순도급(ultrapure grade, Aldrich) 시약을 사용하였다.

2.2. 침출 실험

실험에 사용한 PP병은 미리 6N 질산용액으로 80°C에서 세척하였다. 세척된 250 mL PP 병에 실리카 분말 15 g씩을 각각 넣고 침출용액 150 mL를 병에 넣어준 다음 침출실험을 실시하였다. 침출실험은 흔들기(shaking), 휘젓기(stirring) 및 초음파 세척기(새한 SH-2300)를 사용하는 세가지 방법을 적용하여 각 침출방법에 따른 침출 특성을 비교하였다. 침출온도는 이전 산 침출 실험과 같이 물중탕을 사용하여 80°C로 유지하였다. 초음파세척기를 사용한 침출실험은 42 kHz 초음파와 70 W의 출력을 사용하고, 침출시간을 2, 4, 6, 8 시간으로 나누어 침출용액을 분석하고 침출이 끝난 후 실리카를 분석하여 침출효과를 측정하였다.

2.3. 불순물 분석

초음파를 사용하여 침출되어 나오는 원소를 확인하기 위하여 침출용액은 각 시간별 10 mL를 취하여 ICP를 사용하여 침출 효과를 측정하였으며, 침출 후 정제된 실리카는 중성자 방사화분석법과 ICP-AES를 사용하여 불순물을 정량하였다.

NAA 실험은 5 g 실리카 분말을 미리 세척한 PE 용기에 넣고 밀봉한 후 중성자선속 측정용 비교체인

Au (Au/Al alloy wire : 0.1274% of gold, R/X, USA)와 Co (Co/Al alloy wire : 1% of cobalt, Degussa, FRG)로 내부 시료 용기의 측면에 감싸주는 형태로 부착하여 중성자선속의 차이에 의한 분석 불확도를 최소화하고자 하였다. 준비된 시료 용기는 중성자조사용 PE rabbit 용기에 넣고 또한 분석의 정확도를 측정하기 위해 NIST 표준물(NIST SRM 1633a)을 함께 준비하여 중성자 조사용기에 넣고 한국원자력연구원 하나로 공기이송장치 조사공에서 단반감기 핵종은 1분간, 중·장반감기 핵종은 3시간 동안 중성자를 조사시켰다. 조사시 열중성자 선속은 $2.3 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 이었다.

실리카 분말 중의 미량성분 분석에 사용한 ICP-AES는 Labtest Model UV 25 Vacuum Spectrometer (Labtest Equipment Co., USA)와 Jobin-Yvon Model JY-38 plus (Jobin-Yvon Equipment Co., France)를 사용하였다. 실험에서 사용한 시약은 초고순도급 시약과 초순수(>18 M Ω)를 사용하였다. 실리카 분말은 105°C에서 24시간 건조시킨 후 1.0 g을 100 mL의 teflon beaker에 취하여 소량의 초순수로 적신 후 질산 5 mL, 과염소산 5 mL, 불산 50 mL를 넣고 200°C로 조절된 hot plate에서 가열 건조 시켰다. 위와 같은 조작을 2회 반복한 다음 염산 5 mL를 가하고 가열하여 잔류물을 용해시켰다. 염산에 용해된 시료용액을 냉각시킨 후 50 mL 용량 플라스크에 넣고 초순수로 표선까지 채워 용액을 제조한 후, ICP-AES로 미량성분을 측정하였다.

3. 결과 및 논의

고순도 실리카 제조를 위해 규석광을 파쇄하여 입도별로 분리한 후 scrubbing, 자력선별, 부유선별과 같은 물리적 정제 과정을 거쳐 99% 이상의 SiO₂ 순도를 갖는 실리카를 제조한 다음 화학적 침출법을 사용하여 99.9% 이상의 SiO₂ 순도를 가진 실리카 시료를 제조하였다. 실리카 시료의 SiO₂ 순도를 확인하기 위해, 중성자 방사화분석법과 ICP-AES 분광분석법으로 시료내 미량 불순물을 정량하였다. 또한 산침출 특성을 조사하고자 서로 다른 침출방법을 적용하여 실리카에서 침출되어 나오는 불순물의 특성을 조사하였다.

미량 불순물의 정량을 위해 하나로 조사공에서 중성자 조사가 끝난 실리카 분말은 오염의 영향과 조사용기에 의한 바탕값을 없애기 위하여 측정용 폴리프로필렌 마이알에 옮겼다. 각 핵종에서 방출되는 감마선은 HPGe 반도체 검출기(efficiency; 30%, fwhm; 1.9

keV at 1.33 MeV, EG&G, USA)를 사용하여 측정하였다. 반감기가 수 초에서 수 시간 미만으로 아주 짧은 단반감기 핵종인 ²⁸Al, ⁴⁹Ca, ³⁸Cl, ²⁷Mg, ⁵⁶Mn은 중성자 조사후 10분간 냉각시킨 다음 측정하였으며, 반감기가 10시간에서 3일로 비교적 짧은 ⁷⁶As, ⁸²Br, ⁴²K, ¹⁴⁰La, ²⁴Na, ¹²²Sb, ¹⁵³Sm의 방사능을 1차 측정하였다. 1차 측정이 끝난 실리카 분말시료는 20일 후에 2차 측정하여 ¹⁴¹Ce, ⁶⁰Co, ⁵¹Cr, ¹³⁴Cs, ¹⁵²Eu, ⁵⁹Fe, ¹⁸¹Hf, ¹⁷⁷Lu, ⁸⁶Rb, ⁴⁶Sc, ¹⁶⁰Tb, Th(²³³Pa), ¹⁶⁹Yb, ⁶⁵Zn과 같은 반감기가 1주일 이상 긴 핵종들의 방사능을 측정하였다. 각 성분의 함량계산은 자체 개발한 SCM-IF 프로그램을 이용하였다. 또한 ICP-AES를 사용하여 불순물을 정량하고 NAA로 분석이 어려운 Pb, Ni, P, Cd 등을 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 정제전·후 분석된 실리카에 함유된 29개 원소의 함량을 나타내었다. 실험결과 Na, K, Fe, Al, Ca 등이 주 불순물로 존재하고 있었으며 유해 중금속들인 Pb, Ni, Cd 등은 검출되지 않았으며, 산 침출법에 의해 대부분의 불순물 함량은 감소하였다. 고순도 실리카 제조를 위해 실험에 사용한 4 종류의 시료 중 총 불순물의 양은 국내산인 NK-Si와 GR-Si가 적었으나 산 침출후는 수입산인 IN-Si 실리카의 불순물량이 가장 적게 나타났다. 이러한 경향은 실리카 광물에 포함된 미량 광물 조성 과 불순물들이 존재하는 형태에 기인한 듯하다. 불순물들이 실리카 격자 구조에 존재할 경우 산 침출에 의해 거의 제거가 되지 않으나, 격자주변에 존재할 경우 산에 의해 쉽게 제거될 수 있다. 또한 미량 불순물을 구성하는 광물이 산에 쉽게 용해되는 방해석 같은 형태로 존재한다면 불순물이 쉽게 제거될 수 있으나, 산에 강한 광물인 경우 제거가 어렵게 된다. 고순도 실리카 제조를 위해 4 종류의 실리카를 초음파와 산 침출법을 사용하여 실험한 결과 불순물 제거효율은 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 주 불순물 중 Ca, Fe는 산 침출법에 의해 60% 이상 제거되었으나 Al의 경우 시료에 따라 10~60%의 제거율 차이를 나타내었다.

침출방법에 따른 침출특성을 확인하기 위하여 동일한 시료와 산을 사용하고 서로 다른 세가지 침출방법을 사용한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 대부분의 실리카 주 불순물들은 shaking법과 stirring법에 의해 60% 미만의 제거율을 나타내었으나 초음파를 사용한 결과 다른 침출법에 비해 60% 이상의 제거율을 나타내었다. 불순물들 중 Na, Ca는 배 이상의 제거율을 나타내었으나, Al의 경우 shaking법에 비해 20% 이상 제거율이 증가하였다. 따라서 초음파를 사용한 경우

Table 1. Impurity contents difference of silica minerals using ultrasonic leaching method.

원소	IN-Si(mg/kg)		CN-Si(mg/kg)		NK-Si(mg/kg)		GR-Si(mg/kg)	
	leaching전	leaching후	leaching전	leaching후	leaching전	leaching후	leaching전	leaching후
Al	1.06E+02	5.05E+01	6.12E+01	4.56E+01	5.46E+01	5.17E+01	1.05E+02	7.18E+01
As	8.73E-02	5.37E-02	2.11E-01	1.49E-01	2.53E-01	1.96E-01	1.14E-01	8.53E-02
Ba	2.10E+00	1.60E+00	2.80E+00	2.20E+00	2.00E+00	2.00E+00	1.90E+00	1.80E+00
Br	3.22E-02	1.94E-02	5.46E-01	4.52E-01	1.65E-01	1.41E-01	1.51E-02	1.58E-02
Ca	1.40E+02	7.30E+00	6.80E+01	1.50E+01	9.30E+00	4.30E+00	2.60E+01	7.50E+00
Ce	5.61E-02	1.82E-03	3.51E-02	5.85E-03	1.10E-01	2.98E-02	5.11E-02	5.81E-03
Cl	9.65E+00	5.28E+00	1.40E+02	1.31E+02	6.97E+01	6.16E+01	2.43E+01	1.55E+01
Co	8.62E-03	2.09E-03	7.78E-04	3.76E-03	4.50E-03	3.73E-03	3.89E-03	1.22E-03
Cr	1.85E-01	9.59E-03	2.04E-01	2.66E-03	2.15E-01	3.67E-02	2.07E-01	1.06E-02
Cs	1.94E-02	1.39E-02	2.06E-02	1.57E-02	8.33E-02	8.43E-02	1.42E-02	1.15E-02
Cu	8.00E-01	8.30E-01	1.10E+00	3.80E-01	1.80E+00	3.80E-01	5.50E-01	3.30E-01
Eu	9.61E-04	4.64E-04	6.46E-04	1.62E-04	4.12E-03	8.03E-04	3.90E-04	1.66E-04
Fe	6.32E+00	2.09E+00	5.90E+00	8.10E-01	1.45E+01	6.58E+00	5.72E+00	1.22E+00
Hf	1.71E-03	7.09E-04	2.72E-03	1.47E-03	2.69E-03	6.72E-04	1.67E-03	1.14E-03
K	2.14E+01	2.97E+00	4.47E+01	3.88E+01	1.77E+01	5.20E+00	2.35E+01	7.27E+00
La	3.48E-02	4.99E-03	3.01E-02	9.19E-03	7.87E-02	1.72E-02	3.18E-02	8.23E-03
Na	6.89E+01	4.94E+00	9.36E+01	7.11E+01	6.44E+01	4.67E+01	3.61E+01	1.50E+01
Mg	2.20E+00	1.10E+00	2.70E+01	1.20E+00	2.80E+00	6.30E-01	4.50E+01	5.50E-01
Mn	3.74E-01	8.51E-02	3.12E-01	7.47E-02	3.78E-01	2.14E-01	1.10E-01	4.56E-02
Lu	3.20E-04	1.19E-04	1.56E-04	1.99E-05	1.97E-05	7.80E-05	7.12E-05	7.18E-05
Rb	2.69E-01	1.11E-01	3.96E-01	3.11E-01	8.63E-02	1.23E-01	3.55E-02	8.25E-03
Sb	1.09E-02	3.12E-03	2.36E-02	1.42E-02	5.79E-02	4.67E-02	7.11E-03	9.52E-03
Sc	1.99E-03	5.86E-04	7.40E-04	1.55E-04	2.68E-03	3.12E-03	1.39E-03	4.39E-04
Sm	3.20E-03	5.62E-04	9.16E-03	5.69E-03	4.43E-03	2.60E-03	1.60E-03	1.57E-03
Tb	1.08E-03	8.62E-04	1.21E-03	8.71E-04	1.07E-03	9.22E-04	1.06E-03	8.97E-04
Th	2.02E-03	3.71E-04	2.02E-03	4.87E-04	1.98E-03	2.05E-03	2.55E-03	5.92E-04
Ti	7.30E+00	7.70E+00	1.50E+00	1.50E+00	1.80E+00	1.60E+00	9.20E+00	9.30E+00
Yb	2.99E-03	1.90E-03	2.02E-03	2.71E-03	2.81E-04	1.11E-03	6.41E-04	3.17E-04
Zn	1.58E-01	1.02E-02	2.43E-01	7.32E-02	2.04E-01	1.31E-01	1.33E-01	5.90E-03
Total	365.73	84.65	447.34	308.55	240.27	181.73	278.18	130.45

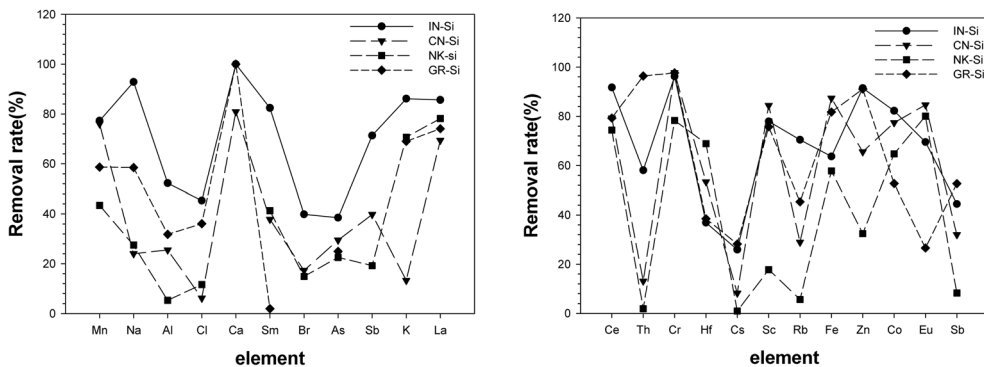


Fig. 1. Impurity removal rate of silica minerals using ultrasonic leaching method.

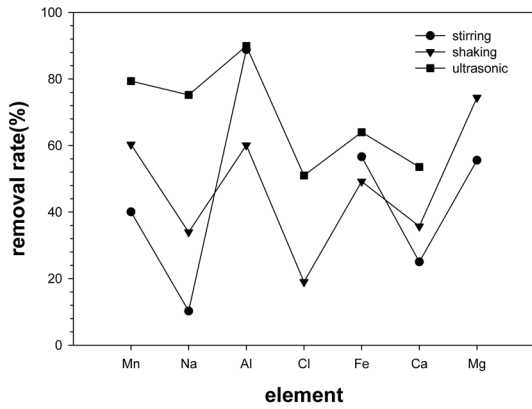


Fig. 2. Impurity removal rates of silica minerals with different leaching method.

다른 산 침출법에 비해 불순물 제거 효율이 증가하였다. 그리고 초음파를 사용하여 침출되어 나오는 불순물을 침출시간에 따라 얻은 여액을 ICP-AES로 분석

한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 침출실험 결과 NK-Si와 CN-Si 실리카의 경우 침출시간이 경과함에 따라 불순물들이 침출되어 나오는 양도 계속 증가하고 있으나, IN-Si와 GR-Si의 경우 처음 2시간 이후 침출되어 나오는 불순물의 농도 변화가 거의 없었다.

감사의 글

이 연구는 2007년도 에너지관리공단 자원기술개발사업(07-4104)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김영훈, 공복성, 광물과 산업, **19**(1), 80-86(2006).
2. 채영배, 정수복, 김완태, 대한민국특허, 10-0489931, 2005.
3. 현종영, 정수복, 채영배, 한국광물학회지, **19**(1),

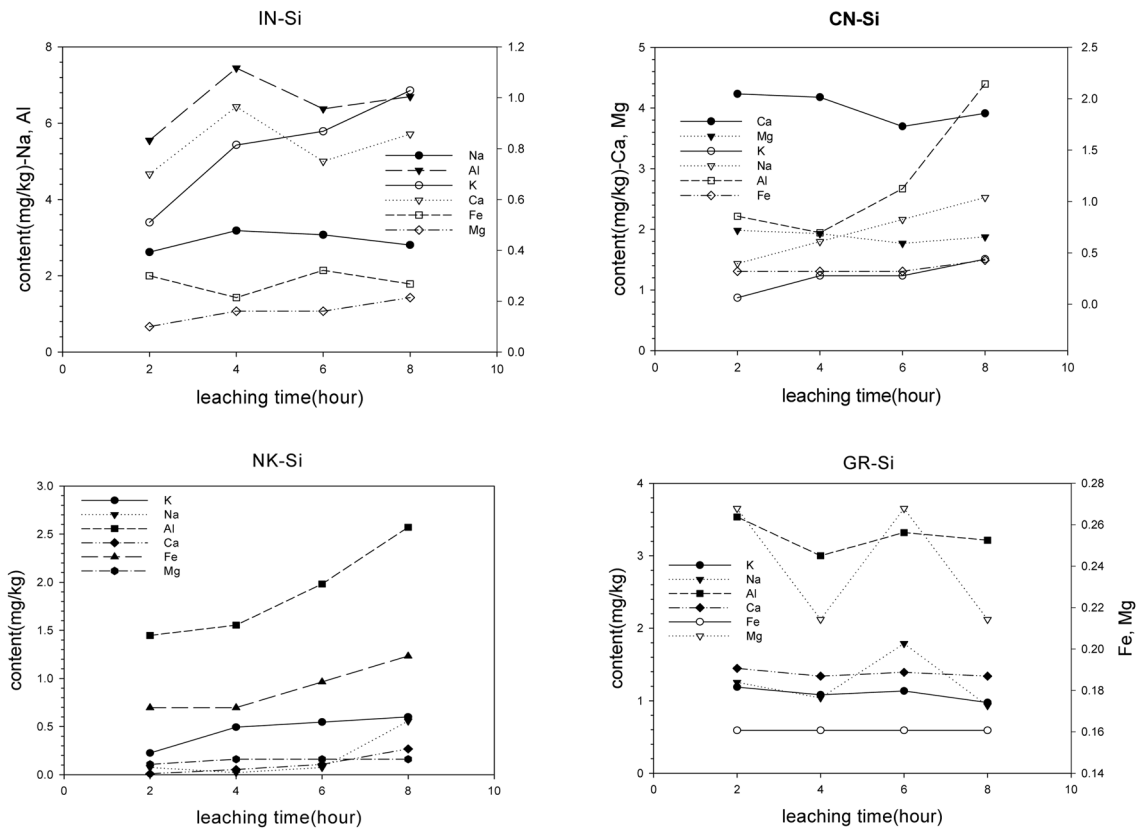


Fig. 3. Impurity amount differences of four kinds of silica minerals with a elapsed leaching time.

- 1(2006).
4. M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulos, *Hydrometallurgy*, **46**, 215(1997).
 5. F. Vegli, B. Passariello and C. Abbruzzese, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4443(1999).
 6. S. O. Lee, T. Tran, Y. Y. Park, S. J. Kim and M. J. Kim, *Int. J. Miner. Process*, **80**, 144(2006).
 7. M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulos, *Hydrometallurgy*, **44**, 287(1997).
 8. J. M. Junea and T. K. Mukherjee, *Hydrometallurgy*, **16**, 69(1986).
 9. I. C. Santos, A. P. Goncalves, C. Silvasantos, M. Almeida, M. H. Afonso and M. Joaquina Cruz, *Hydrometallurgy*, **23**, 237(1990).
 10. E. Bildl, J. Dietl and R. Baueregger, D. Seifert, US patent, 4,588,571, 1986.
 11. A. Collasiol, D. Pozebon and S. M. Maia, *Anal. Chim. Acta*, **518**, 157-164(2004).
 12. S. Canepari, E. Cardarelli, A. Giuliano and A. Pietrodangelo, *Talanta*, **69**, 581-587(2006)
 13. C. Maduro, G. Vale, S. Alves, M. Galesio, M.D.R. Gomes da Silva, C. Fernandez, S. Catarino, M.G Rivas, A.M. Mota and J. L. Capelo, *Talanta* **68**, 1156-1161(2006).
 14. A. Elik, *Talanta*, **71**, 790-794(2007).
 15. H. Gngr, A. Elik, *Microchem. J.*, **86**, 65-70(2007).
 16. Z. Jie, W. Ai-Xiang, W. Yi-Ming and C. Xue-Song, *J. China Univ. Mining & Technol.*, **18**, 98-102(2008).
 17. 이길용, 윤윤열, 조수영, 채영배, 한국분석과학회지 **20**(6), 516-523(2007).