

벤토나이트광의 건식 정제 특성 연구

A Study on the Purification Characteristics of Bentonite with Dry-Based Process

정 수 북 (Soobok Jeong) · 김 완 태 (Wantae Kim) · 채 영 배 (Youngbae Chae) ·
임 정 한 (Junghan Rim)

한국지질자원연구원 자원활용연구부
(Mineral and Material Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
E-mail: sbjeong@kigam.re.kr)

요약: 과·분쇄, 체가름, 자력 및 비중 선별과 같은 건식 처리 기술을 이용하여 벤토나이트 광의 고순도화 특성을 고찰하였다. 시료로 사용한 감포 13호 및 감포 35호 시료의 CEC는 88.3, 93.3 meq/100 g이었으며, 석영, 장석과 같은 불순 광물을 함유하고 있었다. 벤토나이트를 구성하는 광물들의 물리적 특성차이를 이용한 정제 기술을 적용함으로써 몬모릴로나이트의 품위를 향상시킬 수 있었으며, 이들의 복합 공정에 의한 처리 결과 고품위의 몬모릴로나이트를 회수할 수 있었다. 복합 공정에 의한 처리 결과, 감포 13호와 35호의 회수율은 각각 68.6, 45.9%이었으며 회수된 산물의 CEC는 96.9, 109.6 meq/100 g으로 나타났다.

주요어: 건식 처리, 고순도화, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 회수율

ABSTRACT: Dry-based processes such as crushing, milling, sieving, magnetic and gravity separation were employed in order to investigate the purification characteristics of bentonite. The CECs of Gampo 13 and 35 bentonites were estimated at 88.3 and 93.3 meq/100 g and the samples contained quartz and feldspar as impurity minerals. According to the physical properties of constituent minerals of bentonite, the purification techniques were adopted to enhance the grade of montmorillonite. High grade of montmorillonite could be obtained by the combination of each process. Consequently, the recovery of final products of Gampo 13 and 35 bentonite were 68.6 and 49.5%, and the CECs of them were 96.9 and 109.6 meq/100 g, respectively.

Key words: dry based-process, purification, bentonite, montmorillonite, recovery

서 론

벤토나이트는 점결성, 팽윤성, 흡착성 등 광물이 가지는 고유한 물리화학적 특성으로 인해 주물, 토목, 제지 산업 및 수처리용, 사료용 등으로 폭넓게 사용되는 산업 광물로 그 수요가

점차 확대되어 가고 있다(황진연 외, 1997). 또한, 최근에는 천연의 층상 구조적 특성을 이용한 원료 소재화 기술이 개발되어 기능성 복합 재료 및 고분자 재료 분야의 고부가가치 신소재로서 지속적인 용도 개발이 이루어지고 있다. 그러나, 국내에서 생산되는 대부분의 벤토나이트

트 제품은 중·저품위의 원광을 분쇄하여 그대로 사용하거나 혹은 고품위의 수입 원광을 일부 혼합하여 제품화하고 있는 실정이며, 원광의 품위 향상 기술은 대부분 채굴 도중에 혼입된 잡석이나 여타의 협잡물을 일부 제거하는 수준으로 벤토나이트의 고부가가치 원료 소재화는 아직까지 기술적, 경제적인 한계를 지니고 있다. 또한, 국내에 부존하는 벤토나이트 광은 대부분 경주, 포항, 울산 등에 국한되며, 광상의 부존 형태, 층서, 품위, 품위별 매장량 및 용도 등이 매우 다양하여 개발이 곤란할 뿐 아니라 함유되어 있는 불순물의 종류와 분포 특성이 상이하므로 원광의 특성에 따른 적절한 처리 기술의 개발 및 적용에도 어려움이 있다(채영배 외, 2001).

현재까지 보고된 바에 의하면, 국내 벤토나이트 광의 성인 및 지구화학적 연구는 매우 활발하게 진행되어 왔으나, 중·저품위 벤토나이트의 고부가가치화를 위한 기술 개발은 미미하여 대부분의 국내산 벤토나이트는 품질이 낮은 주물사용 점결제, 토목용 차수재 및 시추 안정액 등으로만 제한적으로 사용되고 있으며, 상기한 바와 같은 고기능성 원료 소재로 사용되는 대부분의 고품위 벤토나이트는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 품위 향상 및 활용 기술 또한 일부 원광을 대상으로 하는 단위 기술의 개발이 이루어졌을 뿐 다양한 원광을 취급하는 국내 벤토나이트 제품의 제조 공정에서 실제 적용 가능한 기술의 개발은 미약한 실정이다. 따라서, 본 연구는 국내 중·저품위 벤토나이트를 이용한 제품의 제조시 적용 가능한 경제적 품위 향상 기술 및 공정을 개발하여 그 실험적 정보를 제공함으로써 국내 공업용 벤토나이트 생산 업체의 제품 고급화는 물론 수입 대체 효과를 기대하고자 하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 개발 가능성을 고려하여 처리 대상으로 선정된 벤토나이트 광의 성인 및 산출 상태에 따라 불순물의 종류 및 분포 특성을 파악한 후 이를 바탕으로 품위 향상을 위한 체가름, 자력 선별, 비중 선별 등과 같은 조작이 비교적 용이하면서도 경제적인 건식 단위 정제 기술을 적용하여 품위 향상 특성을 비교·검토하였다. 또한, 이들을 병용하여 실제 적용 가능한 복합 공정을 개발함으로써 저품위 벤토나이트의 부가가치 향상뿐만 아니라 벤토나이트의 용도에 따

른 다양한 품위의 제품을 제조하는데 응용하고자 하였다.

시료 및 실험 방법

본 연구에서는 국내 벤토나이트 광의 각 광구별 특성, 품위 및 품질, 부존량, 현재의 생산 현황, 향후 개발 가능성 및 주변 여건 등을 고려하여 감포 지역의 13호 및 35호 벤토나이트 원광을 처리 대상 시료로 하였다.

시료는 모두 산출된 상태 그대로 자연 건조하였으며, 콘밀(cone mill)을 이용해 2 mm 이하로 파·분쇄한 후 사용하였다. 자력 선별은 희토류 합금(Nd-Fe-B alloy)으로 제조된 1 Tesla의 자속 밀도를 갖는 영구 자석 선별기(high density magnetic separator)를 사용하였으며, 급광량과 벨트의 회전수는 각 시료마다 예비 실험을 거쳐 결정된 최적의 조건을 유지하면서 실시하였다. 또한, 비중 선별은 고속으로 회전하는 임펠러의 회전수를 조절하여 공기의 흐름량을 변화시키는 공기 분급기(multi-air classifier)를 사용하여 입자의 크기 및 비중차에 의한 분리를 시도하였다.

원광 및 처리 산물의 품위 및 정제 효과는 메틸렌블루(MB)(Wang *et al.*, 1996) 및 에틸렌글리콜(EGME) 흡착법(Carter *et al.*, 1986), 암모늄아세테이트(NH₄Ac)에 의한 이온 교환법(일본 벤토나이트공업회, 1986), X-선 회절(XRD)에 의한 정량법 등을 이용하여 몬모릴로나이트의 품위를 평가함으로써 측정하였다.

결과 및 고찰

시료의 물성

Table 1은 처리 대상 시료에 대한 화학 성분 조성과 각 분석법에 의한 품위를 나타낸 것으로 시료 모두 유사한 화학 조성을 나타내고 있으며, 원광의 팽윤도는 대부분 10 mL/2 g 내외를 나타내어 모두 Ca-벤토나이트로 판단되었다. 시료의 품위는 분석 방법에 따라 서로 다른 값을 나타내고 있으나, 이는 각각의 분석 방법에 따른 기준의 차이로 판단되어 본 연구에서는 신속성과 편리성을 고려하여 M/B법에 의한 CEC를 정량화의 기준으로 하였다. 그 결과 감포 13

Table 1. Chemical composition and physico-chemical properties of the samples

	Composition (wt.%)								Swelling (mL/2 g)	MMT content(%)		CEC(meq/100 g)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI		EGME	XRD	M/B	NH ₄ Ac
Gampo-13	57.83	19.60	7.64	1.71	2.63	0.42	0.68	8.76	8.5	70.3	63.5	88.3	58.5
Gampo-35	59.50	19.20	2.78	3.02	3.44	0.64	1.08	10.55	11.4	81.5	71.8	93.3	74.5

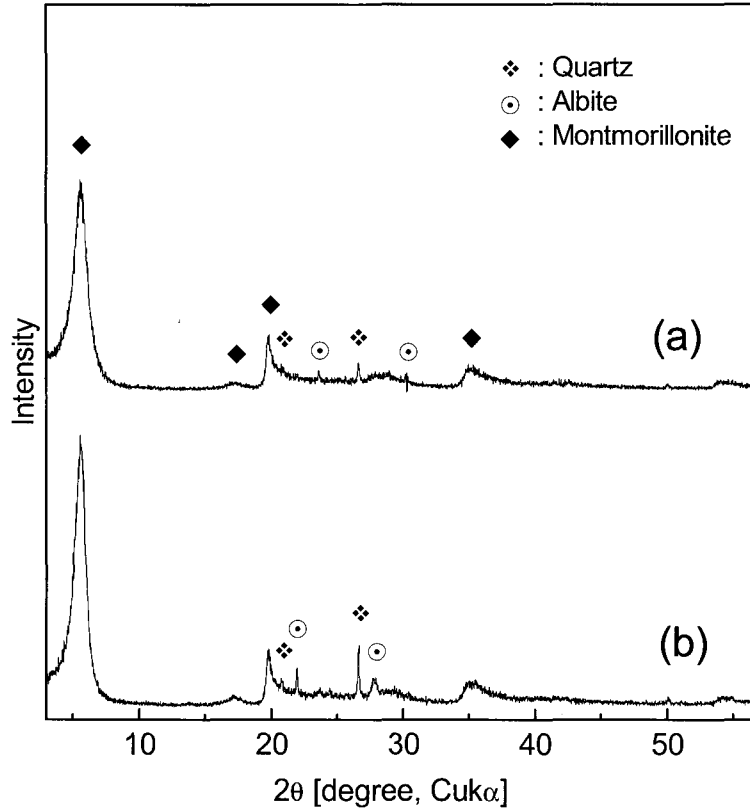


Fig. 1. XRD patterns of the samples.((a) Gampo-13, (b) Gampo-35)

호는 88.3, 감포 35호는 93.3 meq/100 g으로 감포 35호의 품위가 상대적으로 높은 것으로 분석되었다. X-선 회절 분석 결과 Fig. 1과 같이 석영과 장석이 주요 불순 광물로 관찰되었다.

파·분쇄 및 제거법에 의한 불순 광물의 거동

벤토나이트의 품위 향상을 위한 정제 기술의 적용을 위해서는 조암 광물들의 고유한 광물학적 특성을 파악하는 것이 무엇보다 중요하다. 이는 함유된 불순 광물들의 광물학적 또는 물리화학적 특성에 따라 적절한 처리 기술을 적

용해야 하기 때문이다. Fig. 2는 파·분쇄에 앞서 각 시료로부터 불순 광물로 판단되는 유색 광물의 일부를 수선(hand picking)하여 X-선 회절 분석에 의해 감정한 결과로 석영 및 장석이 외에도 불석(clinoptilolite), 백운모, 적철석과 같은 불순 광물이 함유되어 있음을 확인하였다. 일반적으로 벤토나이트에 함유되어 있는 불순 광물과 이들의 물리적 특성은 Table 2와 같으며, 이러한 물리적 특성을 이용하는 선별·분리 기술의 적용이 본 고순도화 연구의 핵심이라 할 수 있다. 즉, 벤토나이트 광에 함유된 불순 광물 중 석영, 조장석, 미사장석, 적철석 등은

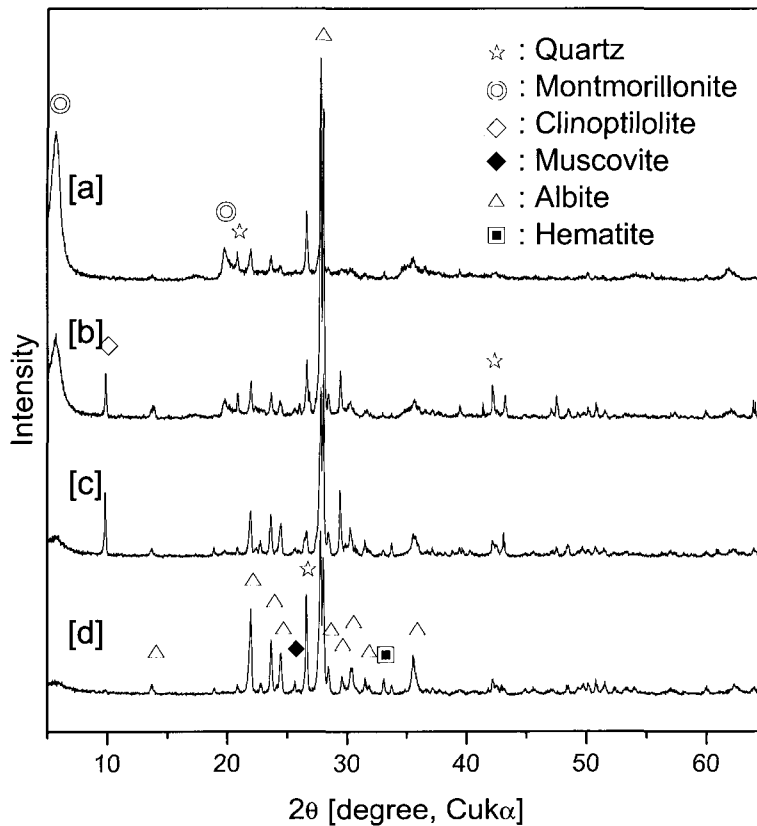


Fig. 2. XRD patterns of the impurity minerals of Gampo-13 and Gampo-35 samples. ((a), (b) Gampo-13, (c), (d) Gampo-35)

Table 2. Mineralogical properties of the constituent minerals of bentonite

Mineral	Composition	Hardness	Specific Gravity	Magnetic Response
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	6~6.5	2.6	NM
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	2~2.5	2.8~2.8	NM
Hematite	Fe_2O_3	6.5	5.2~5.3	PM
Microcline	KAlSi_3O_8	6	2.5~2.6	NM
Quartz	SiO_2	7	2.7	NM
Clinoptilolite	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}24\text{H}_2\text{O}$	3.5~4	2.1~2.2	PM
Montmorillonite	$\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_24\text{H}_2\text{O}$	2.6	~2.5	NM

NM: Non-magnetic mineral, PM: Para-magnetic mineral

경도가 6 이상으로 몬모릴로나이트보다 매우 높은 특성을 가지고 있다(Mason, and Berry, 1968). 또한, 적철석, 불석 등의 불순 광물들은 몬모릴로나이트보다 비중이 높거나 자력에 감응되는 특성 등을 지니고 있다. 따라서, 이와 같

은 조암 광물들의 고유한 특성 차이를 이용한 정제 기술을 적용시켰을 경우 효과적인 선별·분리 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 3은 시료의 체가름 결과를 나타낸 것으로 감포 13호의 경우는 약 38 wt.%를 차지하고

Table 3. Particle size distribution and CEC of the samples

Sample	Size(mm)	Wt.(%)	CEC(meq/100 g)
Gampo-13	+0.5	62.0	85.7
	-0.5	38.0	92.5
Gampo-35	+1.0	50.7	97.9
	-1.0/+0.5	23.8	93.8
	-0.5/+0.2	18.0	82.9
	-0.2	7.5	85.7

있는 0.5 mm 이하의 입단에서 높은 CEC 값을 나타내 불순 광물이 비교적 조립 산물에 편중되는 경향을 보이는 반면, 감포 35호의 경우에는 약 74 wt.%를 차지하는 0.5 mm 이상의 입단에서 상대적으로 높은 CEC 값을 나타낸다. 비록 감포 13호의 경우 체가름에 의한 불순 광물의 분리 효과는 미미하였으나, 원광에 함유된 불순 광물의 종류 및 거동 특성에 따라 체가름만으로도 어느 정도는 품위 향상을 기대할 수 있을 것으로 판단되었다.

자력 선별에 의한 품위 향상

Fig. 2에 나타난 바와 같이 시료에 함유된 자성 광물은 불석, 적철석 등이 있으며, 이들은 몬모릴로나이트가 비자성인데 반하여 상자성으로 분류된다. 이러한 자성 광물들은 대부분의 천연 층상 광물에 미량 혹은 극미량 함유되어 있으나, 벤토나이트 제품의 품질을 좌우하는데 중요한 요인으로 작용할 수 있다.

Table 4에 체가름에 의해 입도별로 분리된 산

물 중 조립의 입단에 대해 자력 선별을 실시하고 이때 분리된 자성 및 비자성 산물의 구성비 및 CEC를 나타냈다. 자력 선별 결과 감포 13호 시료의 경우는 자성 산물의 CEC가 높게 나타남에 따라 몬모릴로나이트의 대부분이 자성 산물로 분류됨을 알 수 있었다. 이는 X-선 회절 분석을 통한 광물 감정에서는 나타나지 않은 자성 물질들의 일부가 몬모릴로나이트의 층간에 삽입되어 존재하거나 혹은 몬모릴로나이트와 강하게 결합하여 혼재하고 있기 때문으로 판단되었다.

감포 35호의 경우는 0.5 mm 이상의 입단에서 자력 선별 기술의 적용만으로도 우수한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 체가름에 의해 분리한 0.5 mm 이상의 입단으로부터 회수된 비자성 산물은 원광의 약 54.7 wt.%였으며, 산물의 CEC 값은 104 meq/100 g으로 나타났다. 이는 감포 35호 시료의 경우 비교적 순수한 몬모릴로나이트 입자가 조립 산물에 편중되어 있을 뿐만 아니라 파·분쇄 과정에서 불순 광물과의 단체 분리가 비교적 용이하기 때문인 것으로 판단되었다.

복합 공정에 의한 품위 향상

감포 13호 시료의 경우는 0.5 mm 이상의 입단에서 자력 선별에 의해 불순 광물의 상당량이 제거되어 몬모릴로나이트의 품위가 어느 정도는 향상되었으나, 전체적인 CEC 값의 변화를 고려하면 비중 선별과 연계한 복합 공정에 의한 선별·분리 기술을 적용하여야 할 것으로

Table 4. Weight and CEC of the products separated by magnetic separation

Sample	Size(mm)	Product	Wt.(%)	CEC
Gampo-13	+0.5	Magnetic	53.9	94.7
		Non-magnetic	8.1	26.2
	-0.5	-	38.0	92.5
Gampo-35	+1.0	Magnetic	13.2	75.2
		Non-magnetic	37.5	106.0
	-1.0/+0.5	Magnetic	6.6	78.4
		Non-magnetic	17.2	99.7
	-0.5/+0.2	Magnetic	4.3	73.2
		Non-magnetic	13.7	85.9
-0.2	-	7.5	85.7	

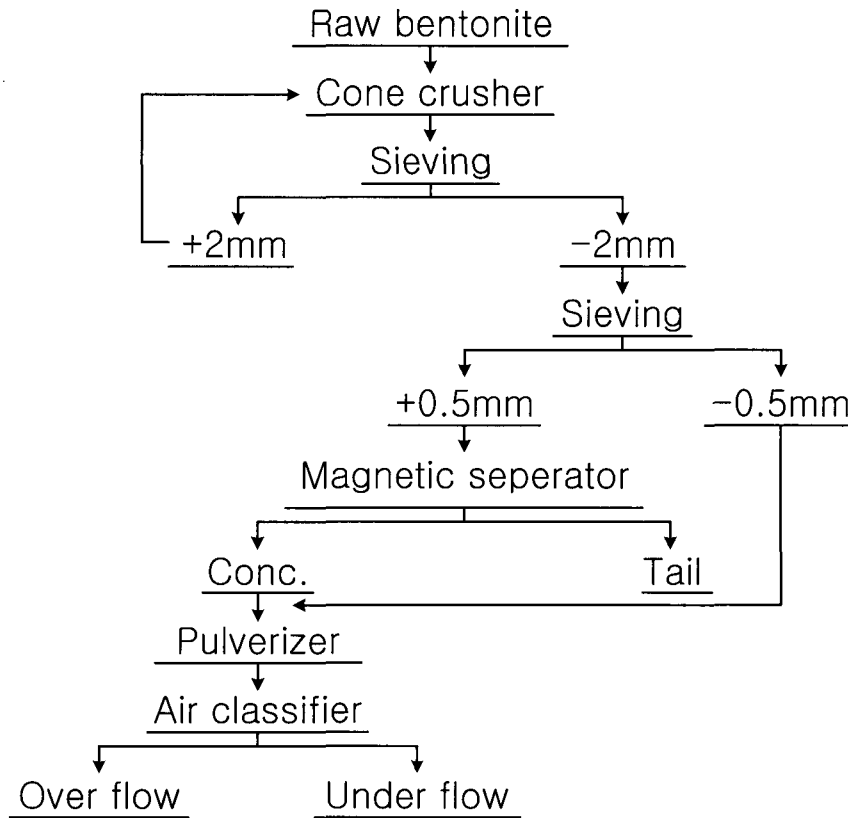


Fig. 3. Flow diagram for the purification of Gampo-13 and Gampo-35 samples.

Table 5. Weight and CEC of the products of Gampo-13 as a function of classifier rpm

	Operating condition(rpm)	Wt.(%)	d ₅₀ (μm)	CEC
Fine	10,000 O/F	29.9	13.7	99.1
Middle	10,000 U/F ~ 5,000 O/F	38.7	54.3	95.2
Coarse	5,000 U/F ~ 3,000 O/F	19.0	89.1	85.4
Tailing	3,000 U/F	4.3	-	81.2
Total	-	91.9*	-	93.8**

O/F: Over flow, U/F: Under flow

*Calculated weight percent of -0.5 mm and magnetic separated products.

**Average CEC of -0.5 mm and magnetic separated products.

판단되었다. Fig. 3은 파·분쇄 및 자력 선별 결과를 토대로 수립한 감포 13호의 고순도화 공정으로 파·분쇄한 시료 중 0.5 mm 이상의 입단에 대해 자력 선별을 통해 품위를 향상시킨 후 0.5 mm 이하의 입단과 혼합하여 공기 분급을 실시하였다. 공기 분급은 임펠러의 회전수를 10,000, 5,000, 3,000 rpm으로 조절하여 미립,

중립, 조립의 입자를 각각 분리하였다. 그 결과 Table 5와 같이 1차 분급으로부터 회수율 29.9%, CEC 99.1 meq/100 g, 2차 분급으로부터 회수율 38.7%, CEC 95.2 meq/100 g의 산물이 각각 분리·회수되었다. 따라서, 공기 분급기의 회전수를 5,000 rpm으로 설정하였을 경우, 분리·회수되는 산물의 회수율은 약 68.6%, 산물의 CEC

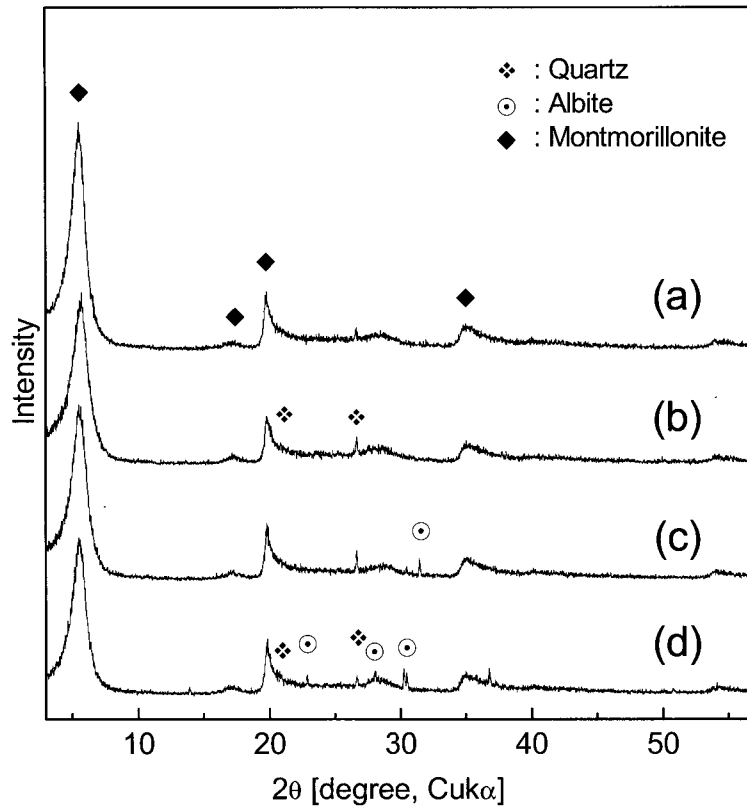


Fig. 4. XRD patterns of the separated products on Gampo-13 ((a) fine, (b) medium, (c) coarse, and (d) tailing).

는 약 96.9 meq/100 g으로 원광에 비해 향상된 품위의 벤토나이트를 얻을 수 있었다. X-선 회절 분석을 통해 분리·회수된 산물의 광물상을 감정한 결과는 Fig. 4와 같이 미립 산물의 경우 소량의 석영이 일부 검출되기는 하였으나, 불순 광물이 거의 제거된 순수한 몬모릴로나이트의 광물상을 나타내고 있었으며, 중립 산물의 경우도 몬모릴로나이트의 결정성이 다소 감소하기는 하였으나 CEC 값을 고려할 때 최종 정제 산물로 취급하여도 무방할 것으로 판단되었다.

체가름 및 자력 선별 결과 감포 35호는 불순 광물들이 미립 산물과 자성 산물에 비교적 편중되어 분포하고 있는 특성을 보였으며, 시료에 혼재되어 있는 석영, 장석 등의 불순 광물은 몬모릴로나이트보다 강한 경도를 가지는 광물들로 동일한 분쇄 조건에서 분쇄하였을 경우 조대 입자로 잔류할 가능성이 매우 높다. 따라서 감포 35호의 경우에서도 Fig. 3과 같은 복합 공

Table 6. Weight and CEC of the separated products on Gampo-35

		Wt.(%)	CEC	
-0.5 mm particles		25.6	83.7	
+0.5 mm particles	Magnetic	19.7	76.3	
	Non-magnetic	O/F*	45.9	109.6
		U/F	8.8	74.8
Total		100.0	93.3	

*Operating rpm of classifier: 3,000 rpm.

정을 단계적으로 적용할 수 있을 것으로 보이나, 0.5 mm 이하의 입단은 상대적으로 몬모릴로나이트의 품위가 낮으므로 0.5 mm 이상의 입단을 공기 분급하는 것이 타당할 것으로 판단되었다. 그 결과 Table 6과 같이 최종 산물의 회수율은 45.9%, CEC는 109.6 meq/100 g로 나타났다. Fig. 5는 처리 산물의 X-선 회절 분석 결과로 복합 공정의 적용에 의해 불순 광물의

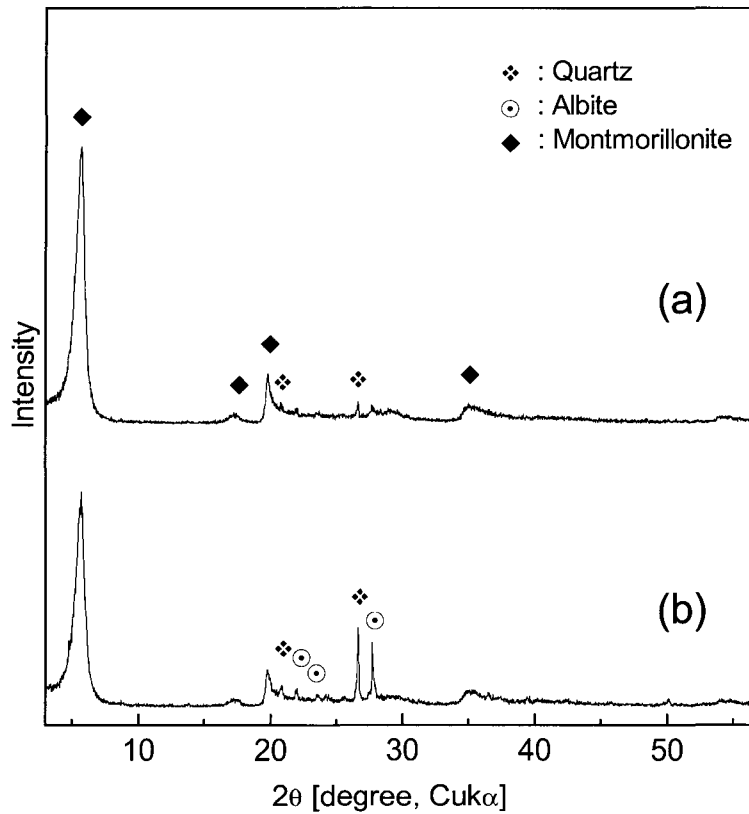


Fig. 5. XRD patterns of the air-classified products on Gampo-35 sample ((a) Over flow and (b) Under flow).

대부분이 제거되었음을 확인하였다. 비록 최종 산물에 불순 광물이 일부가 잔류하고 있기는 하였으나, 벤토나이트의 용도 개발에 의한 다양한 분야로의 활용은 가능할 것으로 판단되었다.

결 론

1) 처리 대상 시료는 모두 Ca-벤토나이트로 유사한 화학 조성과 팽윤도를 나타냈으며, M/B 법에 의한 CEC는 감포 13호 88.3, 감포 35호 93.3 meq/100 g으로 나타났다. 또한, X-선 회절 분석에 의한 불순 광물의 감정 결과 두 시료 모두 석영과 장석이 혼입되어 있었다.

2) 파·분쇄한 시료의 체가름 결과 감포 13호의 경우는 약 38 wt.%를 차지하고 있는 0.5 mm 이하의 입단에서 높은 CEC 값을 나타내 불순 광물이 비교적 조립 산물에 편중되는 경향을 보이는 반면, 감포 35호의 경우에는 약 74

wt.%를 차지하는 0.5 mm 이상의 입단에서 상대적으로 높은 CEC 값을 나타내고 있어 체가름에 의해 일부 불순 광물의 제거가 가능하였다.

3) 자력 선별 결과 감포 13호의 경우는 몬모릴로나이트가 자성 산물로 분리되었으나 감포 35호의 경우는 비자성 산물로 분리되었다. 특히, 감포 35호는 0.5 mm 이상의 입단에서 자력 선별 기술의 적용만으로도 우수한 분리 효과를 나타냈으며, 비자성 산물의 회수율은 54.7%, CEC는 104 meq/100 g으로 나타났다.

4) 파·분쇄, 자력 및 비중 선별을 연계한 복합 공정에 의한 처리 결과 고품위의 벤토나이트를 분리·회수할 수 있었다. 감포 13호의 경우 CEC 96.9 meq/100 g의 최종 산물을 68.6 wt.% 회수할 수 있었으며, 감포 35호의 경우는 CEC 109.6 meq/100 g의 최종 산물 45.9 wt.%를 각각 회수할 수 있었다. 이러한 결과로써, 국내산 벤토나이트의 품위를 향상시키는 데에는

건식 방법에 의해서도 현저한 품위 조절이 가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

일본벤토나이트 공업회 (1986) 표준시험방법 JBAS-106-77.
채영배, 정수복, 김완태, 현종영, 신동철, 조효영 (2001) 국내산 벤토나이트를 이용한 나노복합재용 고순도 원료 소재화 기술. 자원활용소재워크샵, 한국지질자원연구원, 195-214.
황진연, 박성환, 황한석 (1997) 국내 토목용 벤토나이트의 물리화학적 특성. 지질공학회지, 7, 127-137.

Carter, D.L., Mortland M.M., and Kemper W.D. (1986) Method of Soil Analysis. 2nd ed., Am. Soc. Agron. & Soil Sci. Soc. Am., 413-422.
Mason, B. and Berry L.G. (1968) Elements of Mineralogy. W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 550.
Wang, M.K., Wang S.L., and Wang W.M. (1996) Rapid estimation of cation exchange capacity of soil and clay with methylene blue exchange. Soil Sci. Soc. Am. J., 60, 138-141.

2002년 11월 14일 원고접수, 2002년 11월 29일 게재승인.