

물리적 정제방법에 의한 규석의 고순도화 연구

High Purification Characteristics of Quartz with Physical Separation Method

현 중 영(Jong-Yeong Hyun)¹ · 정 수 북(Soo-Bok Jeong)² · 채 영 배(Young-Bae Chae)^{2,*}

¹(주) 에코파트너스 연구개발부

(Research development division, Eco-Partners Inc. Seoul 137-060, Korea)

²한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Mineral & Material Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Deajeon 305-350, Korea)

요약 : 본 연구에서는 0.1~0.3 mm 입도의 규석을 대상으로 물리적 선별공정을 적용하였을 때의 정제효과를 조사하였다. SiO₂ 품위가 99.41 wt.%, 99.54 wt.%이고 불순물 함량이 각각 5,864 mg/kg과 4,568 mg/kg인 시료에 대하여 자력선별, 비중선별 및 scrubbing 공정을 단계별로 적용시킨 결과, 주요 불순물인 철 성분은 자력선별에 의하여, 알루미늄 성분은 비중선별에 의해 효과적으로 제거되었다. 최종 정제산물의 SiO₂ 품위는 99.98 wt.%였으며, 산출율은 각각 79.05 wt.%와 75.43 wt.%였다. 이때 불순물의 함유량은 각각 126 mg/kg, 174 mg/kg을 나타내어, 불순물의 제거율은 97.85 wt.%, 96.19 wt.%였다. 따라서 물리적 분리·선별에 의하여 저급 품위(Low grade)의 규석을 불순물 함유량이 200 mg/kg 이하인 중·고급 품위(Medium-high grade) 이상으로의 품위 향상이 가능하였다.

주요어 : 실리카, 석영, 고순도화, 물리적 선별

ABSTRACT : In this study, we have investigated the purification characteristics of quartz which size was 0.1mm to 0.3 mm by using physical separation techniques. The A and B samples which contained 95,864 mg/kg and 4,568 mg/kg of impurities were reduced upto 126 mg/kg and 174 mg/kg of impurities, respectively. So, removal ratios of the total impurities were about 97.85 wt.% and 96.19 wt.%, individually. At that time, the yields of the purified quartz (over 99.98 wt.% SiO₂) were 79.05 wt.% and 75.43 wt.% by using purification process including magnetic separation, gravity separation and scrubbing process. The most benefit in purification process of both different raw materials for iron element can be achieved by magnetic separation. Also, gravity separation is extremely successful for reducing aluminium element.

Key words : silica, quartz, purification, physical separation

*교신저자: cyb@kigam.re.kr

서 론

시료 및 실험방법

규석은 산업 원료소재로 광범위하게 활용되고 있으며, 최근에는 광학유리, metallic silicon, EMC (Epoxy Molding Compound) 및 IT산업에서 실리카 원료로의 사용량이 증대되고 있다. 이러한 분야에는 SiO₂의 함유량이 99.5~99.99 wt.%인 고순도 실리카가 이용되고 있다.

천연 실리카 광물의 등급은 불순물의 함유량을 기준으로 4종류[Low(>500 ppm), Medium high (300~500 ppm), High (2~50 ppm), Ultrahigh (1~8 ppm)]로 분류되는데(Jung, 1992), 고급 용도로 이용이 가능한 중·고급 품위(Medium-high grade) 이상의 규석은 멕시코, 인도, 노르웨이 및 스리랑카 등의 국가에서 일부 산출되고 있다. 그러나 생산되고 있는 대부분의 규석은 고급 원료소재로의 품질규격에 미달되기 때문에 최근 미국의 Minusil이나 독일의 Quartzwerke 등의 회사를 중심으로 실리카 광물의 고순도화 연구가 진행되어 일부의 제품이 생산·공급되고 있다(Ullmann, 1991, 1999).

국내의 경우도 고품위 규석의 부존량이 적고, 또한 현재 생산되고 있는 대부분의 규석은 SiO₂ 순도가 낮아 EMC, LCD, 광학용 실리카 원료소재는 대부분 수입에 의존하고 있는 실정이다.

최근 우리나라의 경우, IT산업의 발달로 인하여 고순도 실리카 원료소재의 수요가 급등하고 있으므로, 수입대체 및 관련 산업의 원료소재 확보를 위해서는 규석의 고순도화 기술개발이 절실하다.

그동안 천연 실리카의 정제는 결정과 결정사이에 오염된 불순물을 대상으로 물리·화학적 방법(Griffith, 1987; Andrews, 1989)은 물론, 화학적 침출법(Sawyer, 1974; 김평열, 1998; Jung, 1989, 1992; 강정석, 1992), 가스표백 및 열처리법(Griffith, 1987; Kagami, 1991; 오태성, 1993) 등의 연구가 진행되었다. 이러한 방법들은 단순 물리적 정제방법에 비하여 정제효과는 우수할 수도 있으나, 시료의 전처리, 공정의 복잡성 및 후처리 등의 문제점이 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 정제비용이 저렴하고 공정이 단순하여 현장적용이 용이한 물리적 방법에 의한 저품위(low grade) 규석의 정제특성을 조사하였다.

본 연구에 사용된 시료는 중국에서 수입된 2 종류의 규석으로, 물리적 분리·선별의 적용이 적합한 0.1~0.3 mm의 입자크기를 갖도록 파쇄하여 사용하였다.

Table 1은 시료의 화학성분을 나타낸 것인데, IT산업에서 요구되는 실리카 광물의 품질 요건(채영배, 2004)인 SiO₂ 품위와 Al, Fe, Ti, K 및 Na 등의 불순물만을 중점적으로 조사하였다. A와 B시료의 불순물 함유량이 각각 5,864 mg/kg 및 4,568 mg/kg였으며, SiO₂ 품위는 99.41 wt.%, 99.54 wt.%를 나타내었다. 따라서 두 시료 모두 불순물 함유량이 5,000 mg/kg 정도로 Jung (1992)이 제안한 기준에 의하면 저급(Low grade) 수준이었으며, 육안으로 관찰한 결과 B시료의 경우가 A시료보다 약한 갈색을 띄는 입자가 더 많이 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 이때, SiO₂의 품위는 습식분석으로, 불순물의 함유량은 ICP (JY-38, Jobin-Yvon, France)로 분석하였다.

Table 1에서와 같이, 불순물로 철과 알루미늄 성분이 가장 많이 함유되어 있었으므로, 철성분의 분리·선별에 가장 효과가 있는 것으로 알려진 자력선별 방법을 적용시켜 함철광물을 제거하고자 하였다. 또한 알루미늄 광물 중 일부 광물은 비중이 3.9~4.1 정도인 반면, 실리카 광물은 2.7을 나타내기 때문에(Wills, 1988) 비중선별을 적용시켜 실리카 광물과 알루미늄 광물을 분리시키고자 하였다. 그리고 실리카 광물에는 일반적으로 결정과 결정 사이에 미립의 점토광물들이 혼입되어 있는 것으로 보고되고 있어(채영배, 2004), scrubbing과 체가름 방법에 의하여 이들 불순물을 제거하고자 하였다.

그림 1은 규석의 정제 실험 공정을 나타낸 것으로, 각 시료에 대하여 자력선별, 비중선별 및 scrubbing을 단계별로 적용시켜 각 산물의 불순물 정제 특성을 고찰하였다.

자력선별 실험에서는 1Tesla의 영구자석 선별

Table 1. Chemical composition of the samples

| Samples | SiO ₂ (wt.%) | Impurities (mg/kg) | | | | |
|---------|----------------------------|--------------------|-------|----|-----|-----|
| | | Al | Fe | Ti | K | Na |
| A | 99.41 | 3,160 | 2,210 | 90 | 241 | 163 |
| B | 99.54 | 1,890 | 2,310 | 66 | 183 | 119 |

Table 2. Yield and chemical composition of magnetic separation fractions

| Samples | Yield (wt.%) | SiO ₂ (wt.%) | Impurities (mg/kg) | | | | | |
|---------|--------------|-------------------------|--------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | | Al | Fe | Ti | K | Na | |
| A | Non-Mag. | 92.09 | 99.71 | 2,820 | 17.0 | 7.8 | 18.3 | 13.4 |
| | Mag. | 7.91 | 96.12 | 7,118 | 27,741 | 1,047 | 2,824 | 1,904 |
| B | Non-Mag. | 92.87 | 99.84 | 1,562 | 16.8 | 6.6 | 16.6 | 11.9 |
| | Mag. | 7.13 | 93.74 | 8,948 | 46,729 | 1,219 | 3,413 | 2,199 |

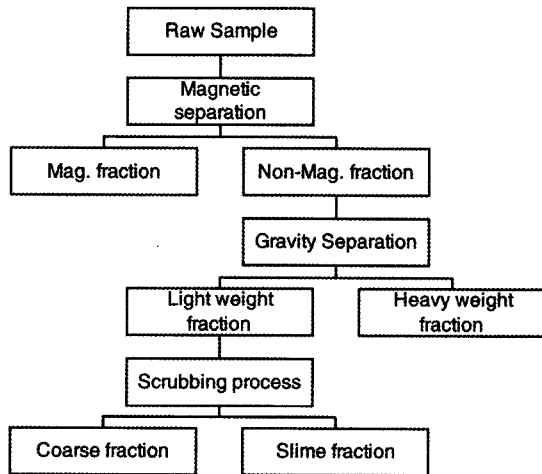


Fig. 1. Schematic diagram of this study.

기(International process system Co. USA)를 사용하여, 물의 회전수 150 rpm 조건에서 1차 자력선별한 후, 비자성 산물에 대하여 물의 회전수를 130, 120, 110 및 100 rpm으로 감소시키면서 4회에 걸친 정선(cleaning)을 실시하였다.

비중선별 실험에서는 요동테이블 선별기(Wilfley type No. 13. USA)를 사용하여 요동수 120회/분의 조건에서 중광물(heavy weight mineral)과 경광물(light weight mineral)을 분리한 후, 경광물을 동일한 실험조건으로 2회 정선을 실시하였다.

Scrubbing 실험에서는 밀 포트(pot) 용량이 1 리터인 회전밀(Attrition Mill, KMC, Korea)에 분쇄매체의 장입 없이 비중선별에서 회수된 규석정광을 1 kg 장입하여 임펠러의 회전수 400 rpm의 속도로 10분간 scrubbing을 실시한 후, 체가름을 통하여 0.1 mm 이상의 조립산물(coarse fraction)과 0.1 mm 이하의 미립산물(fine fraction)을 분리하였다.

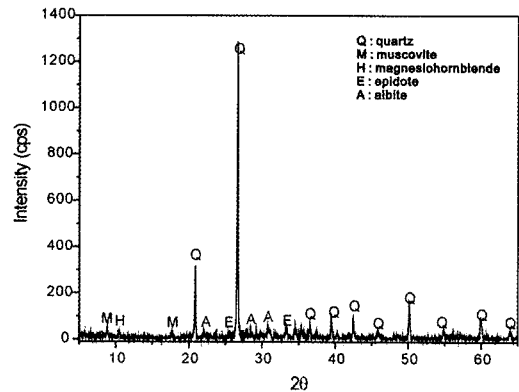


Fig. 2. XRD pattern of magnetic fraction.

결과 및 고찰

표 2는 시료 A와 B를 자력선별로 분리된 자성산물과 비자성 산물의 산출율 및 화학성분을 나타낸 것으로, A시료의 경우는 7.91 wt.%, B시료는 7.13 wt.%가 자성산물로 분리되었다. A시료의 경우에는 전체 불순물량이 5,864 mg/kg에서 2,867 mg/kg으로 약 51.1 wt.%, B시료는 4,568 mg/kg에서 1,614 mg/kg으로 64.7 wt.%가 감소되었다.

특히 철분의 함량은 A시료의 경우 2,210 mg/kg에서 17.0 mg/kg으로, B시료의 경우 2,310 mg/kg에서 16.8 mg/kg으로 감소되어, A와 B시료의 철분 제거율이 각각 99.23 wt.%와 99.27 wt.%였다. 따라서 자력선별에 의하여 두 시료 모두 불순물로 존재하는 철분 대부분이 제거됨을 확인할 수 있었으며, 이때 A와 B시료의 SiO₂ 함유량은 각각 99.71 wt.%, 99.84 wt.%를 나타내었다.

그림 2는 자력선별로 분리된 자성산물의 구성광물의 종류를 확인하기 위한 XRD 분석 결과이고, 그림 3은 XRD분석에서 확인되지 않은

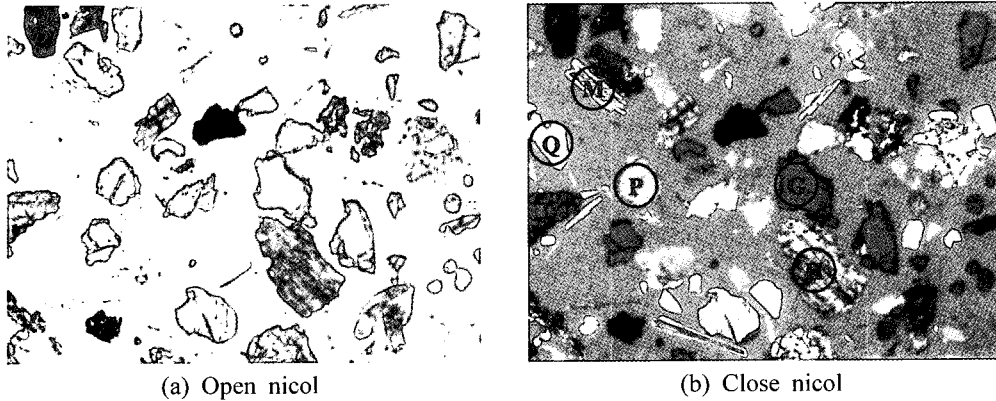


Fig. 3. Polarization microscopy of impurities in the sample (Q: quartz, M: muscovite, P: pyroxene, G: garnet, H: hornblende).

Table 3. Yield and chemical composition of gravity separation fractions

| Sample | Yield (wt%) | SiO ₂ (wt%) | Impurities (mg/kg) | | | | | |
|--------|-------------|------------------------|--------------------|--------|------|------|------|------|
| | | | Al | Fe | Ti | K | Na | |
| A | Light | 87.21 | 99.98 | 118.0 | 0.5 | 3.0 | 18.3 | 8.9 |
| | Heavy | 12.79 | 97.85 | 21,244 | 130 | 40.5 | 18.3 | 44.1 |
| B | Light | 82.38 | 99.97 | 166.2 | 11.9 | 6.0 | 15.8 | 9.6 |
| | Heavy | 17.62 | 99.18 | 8,088 | 39.7 | 9.4 | 20.3 | 22.7 |

Table 4. Yield and chemical composition of the separated fraction by scrubbing

| Samples | Yield (wt%) | SiO ₂ (wt%) | Impurities (mg/kg) | | | | | |
|---------|-------------|------------------------|--------------------|-------|------|------|------|------|
| | | | Al | Fe | Ti | K | Na | |
| A | Coarse | 98.43 | 99.98 | 95.8 | 0.2 | 2.5 | 18.1 | 8.9 |
| | Fine | 1.57 | 99.84 | 1510 | 19.3 | 34.3 | 30.8 | 8.9 |
| B | Coarse | 98.59 | 99.98 | 134.8 | 8.4 | 5.6 | 15.7 | 9.5 |
| | Fine | 1.41 | 99.75 | 2362 | 53.9 | 34.0 | 22.8 | 16.9 |

광물을 확인하기 위한 편광 현미경 사진이다. XRD 분석결과 자성산물에는 약자성을 갖는 magnesi-hornblende나 epidote 이외에 비자성 광물인 quartz, muscovite 및 albite 등이 함께 공존하는 것으로 확인되었다. 또한 편광현미경 관찰 결과, XRD 분석에서 확인된 광물 이외에 휘석, 석류석, 각섬석 등의 불순물도 함유되어 있었다. 이와 같이, 비자성 광물이 자성산물로 산출된 이유는 magnesi-hornblende나 epidote 등과 같은 자성산물이 석영과 단체 분리가 완전히 이루어지지 않았거나 결정 표면이나 내부의 균열에 존재하는 철분이 오염되어 자성을 나타내었기 때문인 것으로 추정되었다.

이상의 실험결과에서 규석에 함유된 불순물 중 자력감응 특성을 가지는 광물은 자력선별 방법으로 비교적 용이하게 분리할 수 있음을 확인할 수 있었다.

표 3은 자력선별에서 분리된 비자성 산물을 대상으로 비중선별을 실시한 결과이다. A 및 B 시료의 경광물 산출율은 각각 87.21 wt.%와 82.38 wt.%였으며, 불순물 함유량은 148.7 mg/kg 및 209.5 mg/kg을 나타내어, 불순물 제거율은 각각 94.81 wt.% 및 87.01 wt.%였다.

특히, 알루미늄 성분의 경우 A시료는 2,820 mg/kg에서 118.0 mg/kg으로, B시료는 1,562 mg/kg에서 166.2 mg/kg으로 감소되어, 불순물이 각

각 95.8 wt.%와 89.4 wt.%가 제거되어 SiO₂의 품위를 각각 99.98 wt.% 및 99.97 wt.%까지 향상시킬 수 있었다.

따라서 요동테이블에 의한 비중선별에서 규석에 함유되어 있는 알루미늄 광물이 비교적 용이하게 제거됨을 확인할 수 있었다.

표 4는 비중선별에서 회수된 경광물을 대상으로 scrubbing을 실시한 후 체가름에 의하여 0.1 mm 이상의 조립산물(coarse fraction)과 0.1 mm 이하의 미립산물(fine fraction)의 산출을 및 화학성분 분석 결과이다. A와 B시료의 조립산물 산출율은 각각 98.43 wt.%와 98.59 wt.%였다. 철분 함유율은 A시료의 경우 0.5 mg/kg에서 0.2 mg/kg으로, B시료는 11.9 mg/kg에서 8.4 mg/kg으로 감소되어, 철분 제거율은 각각 60.0 wt.%와 29.4 wt.%였다. 또한 알루미늄 성분은 각각 118.0 mg/kg에서 95.8 mg/kg, 166.2 mg/kg에서 134.8 mg/kg로 감소되어, 알루미늄 성분의 제거율은 18.8 wt.%와 18.9 wt.%를 나타내었다.

최종 정제산물에 함유된 철분의 경우 A시료의 경우 0.2 mg/kg을 나타내어 철분의 제거가 양호하였으나, B시료의 경우는 여전히 8.4 mg/kg 정도의 철분이 함유되어 있었다. 이와 같이, A와 B시료의 불순 성분의 함유량이나 제거율이 서로 상이한 특성은 불순물이 존재하는 불순광물의 종류 및 존재 성상이 서로 다르기 때문인 것으로 추정되었다. 이러한 불순물은 SiO₂ 결정 구조에 치환되어 있을 가능성이 높기 때문에 물리적 선별공정만으로 제거하는 것은 거의 불가능하고, 화학적 정제방법이 포함된 기타 방법을 적용하여야 할 것으로 판단되었다.

결 론

저급 품위(low grade) 규석을 자력 선별, 비중 선별, scrubbing의 순서로 물리적 정제실험을 실시한 결과, A, B시료 모두 SiO₂ 함유량 99.98 wt.%를 나타내었으며, 불순물 함유량은 A시료

의 경우는 5,864 mg/kg에서 126 mg/kg으로, B시료는 4,568 mg/kg에서 174 mg/kg으로 저감되어, 중·고급 품위(Medium-high grade) 이상으로 품위가 향상됨을 확인할 수 있었다. 이때 최종 정제산물의 산출율은 각각 79.05 wt.%와 75.43 wt.%였다.

참 고 문 헌

- 강정석, 오태성 (1992) 고순도 실리카 제조방법, 특 1992-0009695.
- 김평열, 이용국, 유영선 (1992) 고순도 실리카의 정제 방법, 특1989-0014383.
- 오태성 (1993) 고순도 실리카의 제조방법, 특1193-0016345.
- 채영배 외 (2004) 규석광으로부터 EMC용 구형실리카 분말소재 제조기술, 2001-R-NM01-P-01, pp.32-53.
- Andrews P.R.A. and Collings (1989) Canadian silica resources for glass and foundry sand production: Processing studies at CANMET, Int.Jour. Mineral Processing, 25, pp.311-317.
- Griffith J. (1987) Ind. Miner.(London)236, pp.25-43.
- Jung L. (1992) High Purity Natural Quartz, Part I: High Purity Natural Quartz for Industrial Uses; Part II: High Purity Natural Quartz Markets for Suppliers Users, Quartz Technology Inc., Liberty Corner, New Jersey.
- Jung L. (1989) US 4882043.
- Kagami T., Hayashi A., et al. (1991) Application technology of high-purity silica, CMC.
- Sawyer B. (1974) US 3837826.
- Ullmann (1991) (1999) Industrial Chemistry and Chemical Engineering, 4th edition, Vol.21, pp.444-450; 6th edition, Vol.A23, pp.599-607 (1999).
- Weiss R. (1974) (1978) Erzmetall 27, pp.169-177; Erzmetall 31, pp.450-457.
- Wills B. A. (1988) Mineral processing technology, pp.722.

2006년 3월 3일 원고접수, 2006년 3월 20일 게재승인.