



규산 광물의 고순도 정제 및 활용

김 영 훈 · 공 봉 성

대한광업진흥공사 기술연구소

규산광물(silica mineral)을 구성하는 규소(Si)와 산소(O)는 지각에서 가장 풍부한 원소들이다. 화합물인 이산화규소(SiO_2)는 여러 형태로 지각의 약 75%를 차지하고 있다. 규산광물로 주로 구성되는 산업원료 광물들은 사암, 규사, 규석, 수정 그리고 규조토 등이 있다. 이 중에서 활용도가 높은 규산광물은 규석, 규사 및 규조토이다.

국내 규석광은 경기도와 강원도에 많이 매장되어 있지만 제주도를 제외한 전국에 산재해 있다. 그러나 지금까지의 내수 및 수출로 인해 고품위 규석광은 거의 고갈된 상태이고 중·저품위 규석광에는 장석류와 운모류가 포함되어 품위 향상에 대한 연구가 요구된다.

국내 규석 관련업계에서는 'jaw crusher'를 이용하여 단순 중쇄, 조쇄 과정을 거쳐서 시멘트 부원료, 주물사용, 타일시멘트용, 유리용 및 건축용등으로 생산하고 있고, 부가가치의 향상을 목적으로 'hammer mill', 'ball mill', 'jet mill' 등에 의한 분쇄 과정을 거쳐 인조석판, 고무, 플라스틱, 도료 등의 충전재 등으로 사용하고 있다.

현재 국내에서 생산되는 규석 대부분의 SiO_2 의 함유 수준은 95~98% 정도의 것이 주종을 이루고 있기 때문에, IT 산업 등의 소재로 사용되고 있는 SiO_2 : 99.5% 이상의 고품위 규석은

수입에 의존하고 있는 실정이다. IT 산업 및 광학유리 등의 고부가가치 제품의 제조에 사용되는 규석 소재는 불순물의 함유량이 낮은 것 즉, SiO_2 의 함유량 99.8% 이상의 고순도 규석을 사용해야 하며, 특히 IT 산업용 소재는 분말 제품의 순도, 입자 형상, 입자 크기 및 분포의 조절이 요구되고 있다.

천연 규석 분말의 고순도화 및 입자 형상 조절 기술은 세계적으로 일본, 미국, 독일 등 일부 국가에서만 기술을 보유하고 있기 때문에 우리나라와 같이 반도체 생산 기술이 확보된 경우에도 원료 소재를 수입에 의존해야 하는 문제점이 여전히 발생하고 있다. 따라서 본 보에서는 IT 산업의 안정적 발전 성장을 도모하고 국내에 부존하는 규산광물 자원의 고순도 정제에 대한 국·내외 기술의 종류 및 현황에 대해서 살펴보고 마지막으로 고순도 규석의 활용 사례를 소개하고자 한다.

국내의 고순도화 기술 현황

천연 규석 소재로부터 불순물의 제거에 대한 연구는 다양하게 이루어지고 있다. 그 중에서도 물리적 분리 선별 기술을 적용한 후에, 미량 불순물의 제거를 위해 화학적 침출 방법을 병용하

는 연구가 대부분을 차지한다. 물리적 정제 방법은 선택 과·분쇄, 비중선별, 자력선별 및 부유선별 등의 방법을 사용하고 있으며 화학적 정제 방법에서는 황산, 염산, 불산 등을 사용한 예가 많이 소개되고 있는 실정이다.

노르웨이

천연산 규석광 중에서 이온성 불순물의 함유량이 낮은 원료광물(특히 U, Th 등의 함유량은 ppb 수준으로 제한함)은 노르웨이에 매장량이 확인되어 이의 이용이 활발히 추진되고 있다. 노르웨이의 규석광은 화강암 맥에 포켓상으로 산출되며 이곳에 함유되어 있는 규석에 이온성 불순물의 함유량이 낮다는 사실이 알려지면서 유효 활용을 위한 정제 공정을 개발하여 사용하고 있다. 노르웨이에

서 행하고 있는 정제 기술에 대한 공정도는 그림 1과 같다. 노르웨이의 'Norwegian crystallites' 사에서는 이러한 부유 선광 기술과 산침출 기술 등을 조합 및 이용하여 SiO₂ : 99.996% 이상, Na 4.0ppm, K 1.5ppm, Al 28.0ppm, Fe 1.0ppm, Cl 0.16ppm, Ti 5.0ppm의 제품을 출하하고 있다.

호주

고품위 규석의 교역국은 미국, 호주, 중국, 인도, 베트남, 노르웨이 등으로 알려져 있으며, 각국에서는 교역을 위해 천연산 규석의 정제 공정을 통해 품위 향상을 도모하고 있다. 특히 규사의 경우에는 호주의 교역량이 많고 정제 공정의 사용기술도 앞서 있는 것으로 분석되어 호주산

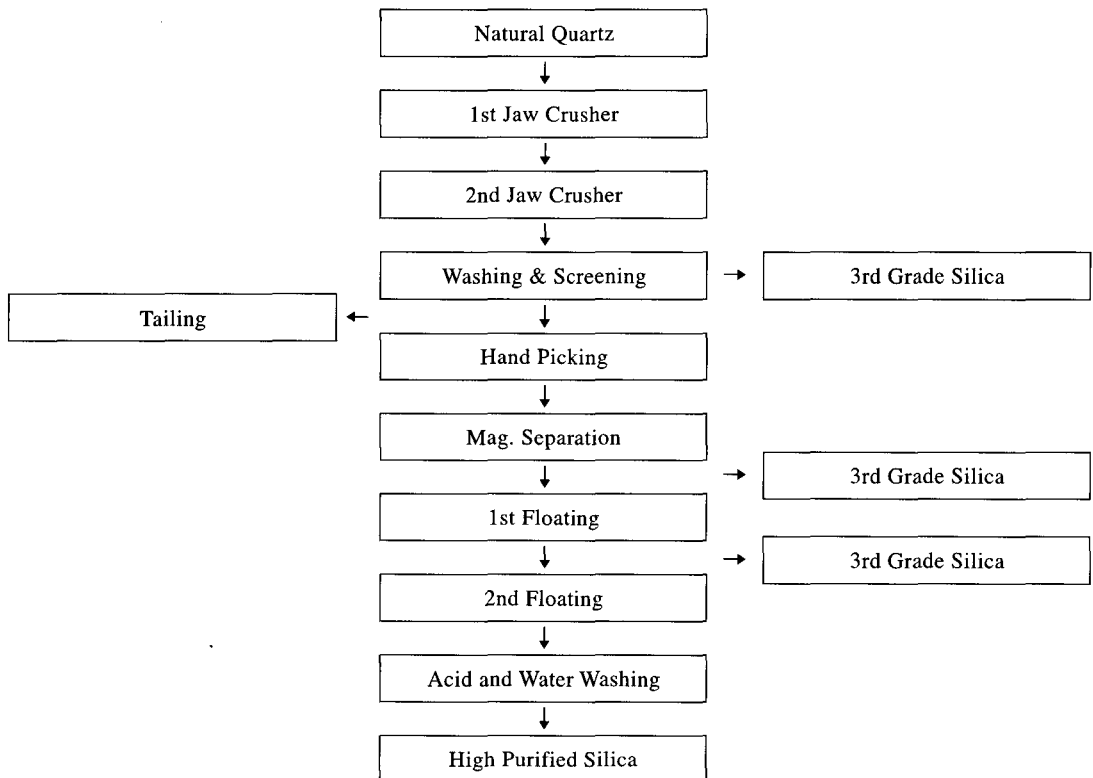


그림 1. 천연 규석의 고순도화 공정(노르웨이).

규사의 정제 공정에 대해 살펴보도록 한다.

호주에서 사용되는 대표적인 공정을 그림 2에 나타내었다. 그림 2는 규사에 함유된 중광물(H.M. : heavy mineral)의 제거를 위한 공정으로 주로 비중 차이를 이용하는 정제 공정이다. 1차 처리 단계는 'rougher'를 사용하여 비중 차이가 큰 대상물을 제거한 후 'scavenger'를 사용하여 헝잡물을 제거한다. 이후에는 여러 단계의 'cleaning'을 사용하여 주로 입자 크기 및 비중 차이에 의한 중광물의 제거 효율을 향상시킨다. 이러한 입자 크기가 유사한 대상물로부터 중광물의 제거에서는 'humphreys type'의 'spiral'을 다단계로 사용하여 중광물의 제거 효율을 향상시킨다.

1차 중광물 제거 단계에서는 함유된 중광물의 70wt%까지의 제거 효과를 도모하고 있으며 2차의 정밀 비중선별 단계에서는 'spiral'을 다단계로 사용하여 중광물 제거 효율을 90wt%까지 향상시키는 것이 규사의 정제 단계이다. 호주산 규사의 경우에는 이러한 일련의 정제 단계를 사용하여 SiO₂ : 99.0% 이상의 제품을 출하되고 있다. 호주산 규사의 경우 상기와 같은 정제 과정을 사용하여 티탄철석, 금홍석, 모자나이트, 지르콘 등의 중광물을 제거하는 것에 부분적으로 습식 및 건식 방법이 모두 사용되고 있으며, 규사의 특성별로 공정의 선택이 다양하게 이루어지고 있다.

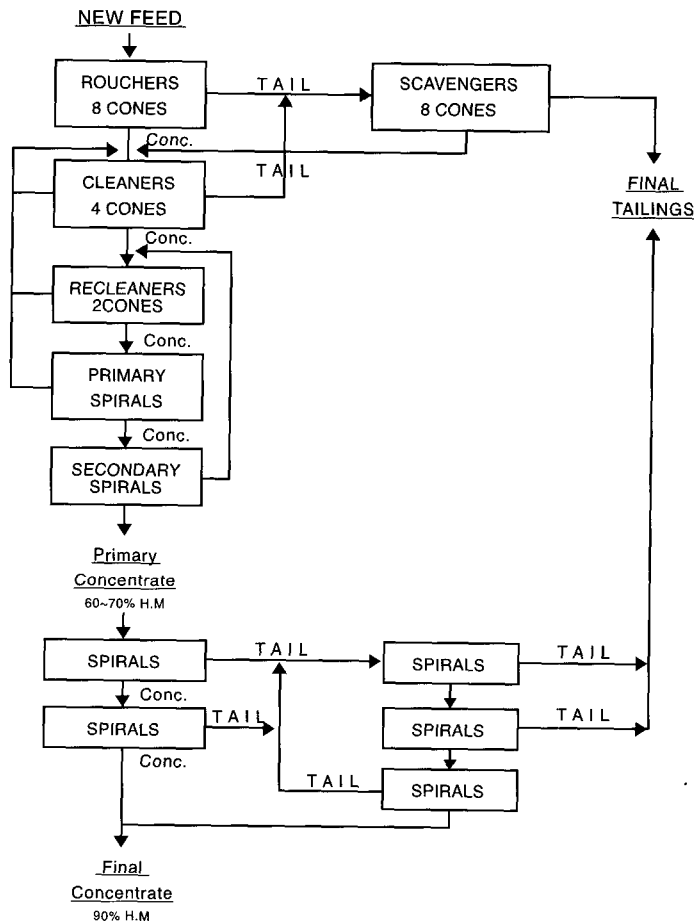


그림 2. 규사의 고순도화 공정(호주).

독일

미국, 중국, 독일, 러시아, 멕시코, 인도 등은 규석광을 대량 생산하여 대부분은 국내에서 자급하고 일부는 수출을 하고 있다. 일부 부존 국가의 원석 생산량은 정확히 알 수 없지만 우리나라에서는 국내 부존되어 있는 원광석의 품위가 낮기 때문에 고품위 규석광의 대부분을 중국, 독일, 이탈리아 등으로부터 수입하고 있다. 따라서 여기서는 규석의 일반적인 성질과 용도 및 독일 'Dorfner Anzaplan'사의 전반적인 규석 정제 기술에 대해 소개하고자 한다.

고순도 규석은 오늘날에는 높은 기술이 요구되는 산업의 주요 전략적 광물 중에 하나이다. 고순도 모래로부터 용융되어 나오는 규석은 반도체, 고온 램프 튜브, 통신 및 광학 분야에서 높은 기술이 요구되는 제품을 만드는 과정에 중요한 역할을 담당한다.

독일의 'Dorfner Anzaplan'사는 고순도 규석 시장을 대상으로 광상 개발 프로젝트를 수행하기 위해 사전 조사, 공정 개발 및 현지 공장에서의 공정 적용도 등 세단계로 나누어서 시행하고 있다. 현재 'Dorfner Anzaplan'의 현지 공장에서는 최고 2톤의 초고순도 산업광물(99.99%)이 공정화 됨을 증명하였으며, 고순도의 규석 제품을 생산할 수 있는 현지공장으로 선정되었다.

고순도 규석을 제조하기 위해서는 많은 기술적인 공정이 요구된다. 고순도의 규석을 정제하는 과정에서 구조적 및 비구조화적인 화학 오염물, 유체, 광물 함유물에 대한 분석이 요구되며, 이러한 결과에 따라 고순도 규석을 제조하기 위한 정제 실험의 방법이 결정된다.

고순도 규석의 정제는 크게 물리학적 정제와 화학적 정제로 나눌 수 있다. 규석을 물리적으로 정제하는 실험은 자기적 그리고 정전기적 분리기술이 사용된다. 자력 선별은 'paramagnetic',

'ferromagnetic' 또는 'diamagnetic' 특성을 사용하여 규석으로부터 중금속을 분리하는 데 사용하며 정전기적 분리는 표면 전기 차이에 의해 불순물을 제거하는 데 사용된다.

이러한 화학적 정제 방법 중에서 'Dorfner Anzaplan'사가 채택한 방법은 규석 침출에 의한 불순물의 제거 방법이다. 이 방법은 높은 온도에서 강산을 사용하여 광물에 코팅된 오염물 뿐만 아니라 장석과 운모까지 녹이며, 염소화는 오염물의 대부분을 제거하기 때문에 초순도 특성을 얻기 위한 가장 좋은 방법이다. 염소 및 황산 가스에 의해서 규석은 1000~1200℃의 온도로 가열되고, 또한 염기 또는 많은 전이 금속들은 가스 흐름에 의해 제거되기 때문에 휘발성 염화 금속으로 변화하게 된다. 이를 통해 'Dorfner Anzaplan'사에서는 최고 순도 99.9992%의 규석을 얻을 수 있었다.

국내

국내산 규석의 경우는 SiO₂ 품위가 97.5%로 IT 산업용 충전재로 사용할 수 없는 품위이다. 그러나 물리적인 품위 향상 및 화학적 침출 방법을 병용하여 고순도화를 기하는 공정이 현재 개발되고 있다.

국내산 규석의 경우는 대부분이 Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO 등의 불순물이 함유되어 있으며, 방해석(calcite), 장석(feldspar), 활석(talc) 그리고 녹니석(chlorite) 등의 불순광물이 수반된다. 이러한 국내산 규석광물은 파·분쇄 과정을 거친 후, 세분화된 체가름, 자력선별, 비중선별 등의 정제 과정을 통해 99.8% 이상의 고품위 규석이 제조된다. 또한 Fe, Cl, Na 등 미량의 이온성 불순물을 제거하기 위해 아세트산 또는 옥살산 등의 화학적 처리를 통해 더욱 고순도화 된 규석을 제조하는 공정이 현재 개발 중에 있다.

고품위 규석의 활용 사례

대한광업진흥공사 기술연구소에서는 습식 초미 분쇄기로 알려진 'apex mill' 을 도입하여 국내산 고품위 규석을 이용한 습식분쇄 및 활용 방안에 대한 연구를 행하였으며 그 결과를 간단하게 소개하면 다음과 같다. 일본의 K사에서 제작한 습식 분쇄기인 'apex mill' 을 이용하여 국내산 규석의 습식 분쇄 특성을 조사하였다 먼저 실험에 사용한 'apex mill' 은 '광물과 산업 18권 2호' 에 소개된 바 있지만 다시 본 보에서 간단히 소개하면, 'apex mill' 은 그림 3과 같이 6000rpm까지 고속으로 교반하는 임펠러와 지르코니아 재질로 된 0.05~0.5mm의 비드(bead)를 사용하여 단 시간에 'sub-micron' 크기까지 분쇄할 수 있으며 연속 순환식으로 분쇄와 분산 효과를 얻을 수 있는 기계이다.

본 연구에 사용된 시료는 불순물 제거를 위한 정제 과정이 필요 없는 고품위 규석으로, 경북 김천에 있는 J규석 제품(평균입도 2.061 μ m)을 사용하였다. J규석을 대상으로 비드의 크기 0.3mm, 광액농도 30% 그리고 급광속도 100ml/min으로 실험조건을 고정 한 다음 임펠러 회전속도에 따른

분쇄 효율을 측정하였다. 회전속도를 2000, 4000, 6000rpm으로 변화시키면서 pass 횟수별에 따른 분쇄 특성을 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 보는 바와 같이 각 회전속도마다 pass 횟수가 증가하면서 분쇄입도가 감소하며, 6000 rpm의 경우 2회 pass부터, 4000 rpm의 경우 5회 pass부터, 2000 rpm의 경우 25회 pass부터 분쇄 효율이 급격히 감소되면서 입도 변화가 거의 없는 것으로 나타났다.

그림 5의 결과에서 알 수 있듯이 평균입도 2.061 μ m의 원광을 2000rpm, 35회 pass의 조건으로 분쇄할 경우 산물의 평균 입도는 0.560 μ m, 4000rpm, 9회 pass한 산물의 평균 입도는 0.547 μ m, 6000rpm 4회 pass한 경우 0.556 μ m 평균 입도를 가진 초미분 콜로이드 상태의 산물을 제조할 수 있었다.

다음은 앞의 습식분쇄 실험에서 가장 좋은 결과를 나타낸 4000rpm, 9회 pass, 평균입도가 0.547 μ m인 J-규석 시료를 분무 건조시켜 구형의 응집체를 제조하는 연구 결과에 대해 간단하게 소개하고자 한다.

먼저 그림 6A는 본 연구에 사용한 분무건조 장치의 외관 사진이고 그림 6B는 J규석 시료의

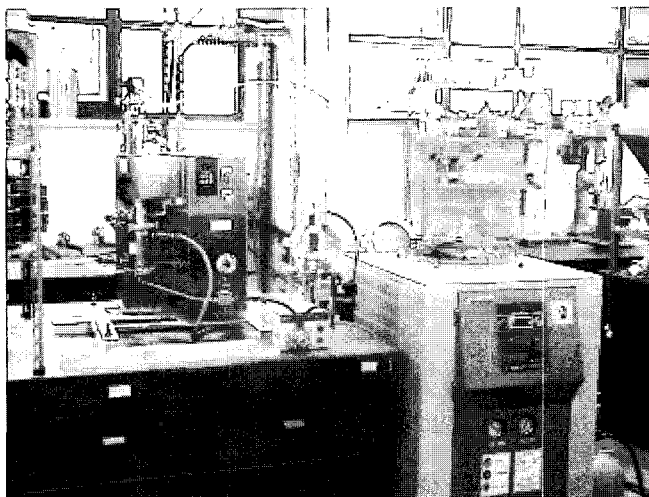


그림 3. 'apex mill' 의 외관.

규산 광물의 고순도 정제 및 활용

전자현미경 사진, 그림 6C는 습식 분쇄된 시료의 사진으로 0.5 μm 전후로 미분쇄된 것을 확인할 수 있다.

그림 6D는 그림 6C의 시료를 분무 건조하여

제조된 입자의 형상을 나타낸 전자현미경 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 대략 0.5~1.5 μm 크기의 구형 응집체 규석 분말의 제조가 가능하며 여러 용도로의 활용이 기대되고 있다.

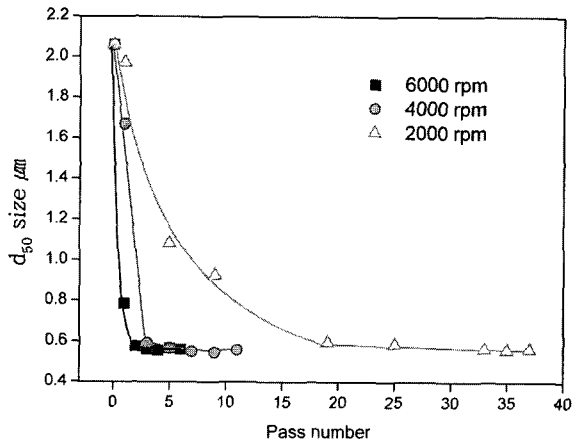


그림 4. 임펠라 회전속도에 따른 습식분쇄 효과(J규석).

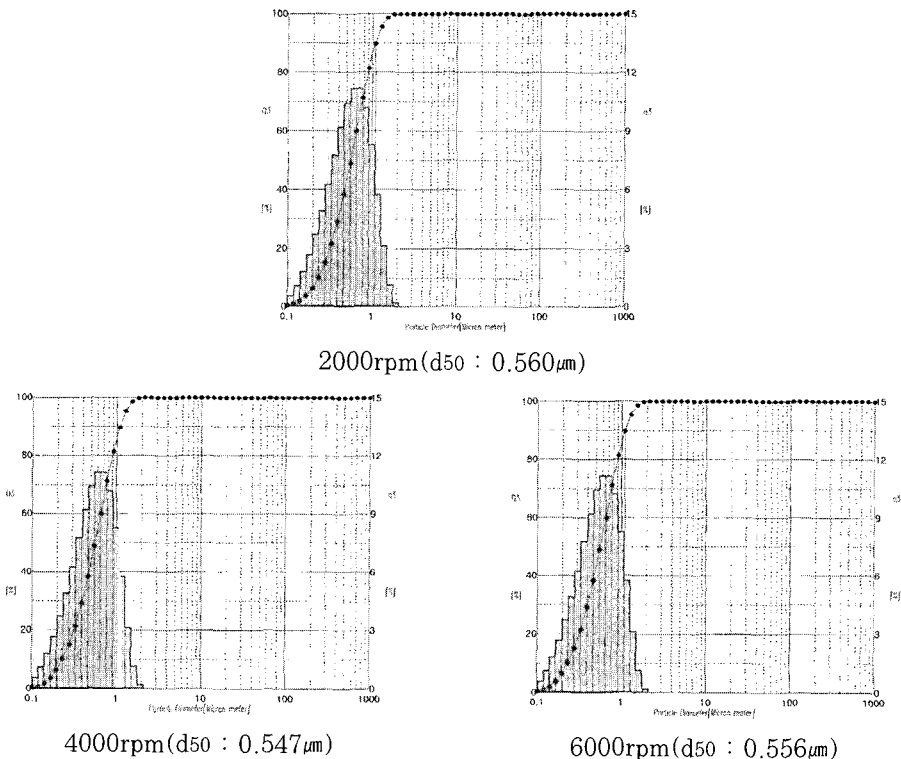


그림 5. 임펠라 회전속도에 따른 입도 분포 결과(J규석).

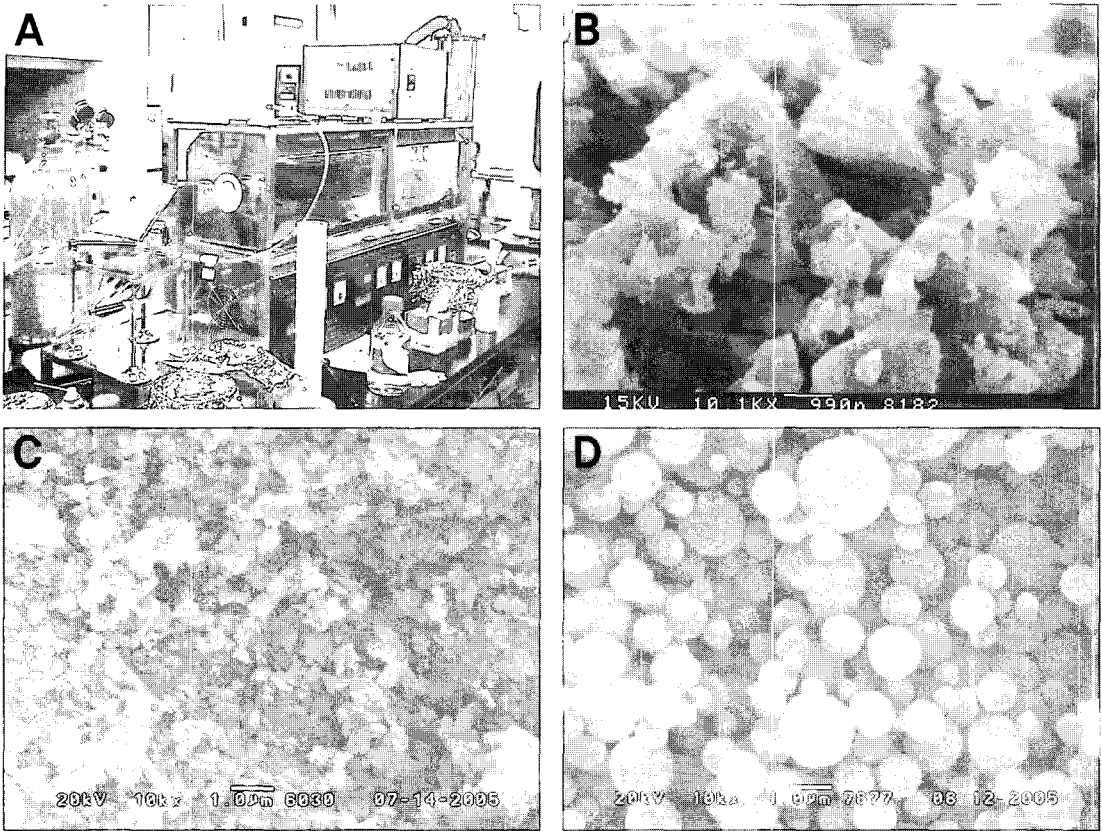


그림 6. A. 분무 건조 장치의 외관, B. 원광의 전자현미경 사진(J-Silica, $\times 10,000$), C. 습식 분쇄 후의 전자현미경 사진($\times 10,000$), D. 분무건조 후의 전자현미경 사진($\times 10,000$).

참고 문헌

강석호 (1995) 분체공학, 희중당, 서울
 최상근 외 6명 (2002) 규석 초미분체 제조기술
 최종보고서, 산업자원부, 2002
 채영배, 정수복, 현종영 실리카 소재의 고순도화
 및 형상제어 기술, 2006년 제7회 산업광물
 심포지엄 논문집, 강원대학교, 95-110p
 吉田國夫 (1992) 鑛産物の知識と取引(工業用
 鑛物編)

Anna Lind (2003) Spherical silica agglom-
 erates possessing hierarchical porosity
 prepared by spray drying of MCM-41
 and MCM-48 nanospheres, Microporous
 and mesoporous materials, 66, 219-227
 Thill, A, Spalla, O (2005) Influence of
 templating latex on spray dried
 nanocomposite powder studied by
 small angle scattering, Colloid and
 interface science, 291, 477-488