

실리카 전구물질 순도에 미치는 규질이암의 열처리 및 산 침출 조건의 영향

Effect of Heat Treatment and Acid Leaching of Siliceous Mudstone on the Purity of Silica Precursors

조 국 (Kuk Cho) · 장 한 권 (Han Kwon Chang) · 길 대 섭 (Dae Sup Kil) ·
서 용 재 (Yong Jae Suh) · 박 진 호 (Jin Ho Park) · 장 희 동 (Hee Dong Jang)*

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부
(Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 92 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea)

요약: 규질이암의 열처리 및 산 침출이 소듐 실리케이트나 규산 수용액과 같은 실리카 전구물질 순도에 미치는 영향을 연구하였다. 규질이암의 열처리 온도, 산 침출시 염산 농도 및 황산 농도를 변화시키며 전구물질 내에 실리콘 함량을 최대한 높이면서 에너지 및 화학약품의 소모는 최소화하는 조건을 구하였다. 열처리는 600°C, 산 침출은 1.56 M의 염산만 사용하였을 경우 최적이었다. 소듐 실리케이트와 규산 수용액의 실리콘 순도는 각각 최대 99.2%와 99.5%였다.

주요어: 규질이암, 열처리, 산 침출, 소듐 실리케이트, 규산 수용액

ABSTRACT: The effect of heat treatment and acid leaching of siliceous mudstone on the purity of silica precursors, such as sodium silicate and silicic acid, was studied. As well as the temperatures for the heat treatment of siliceous mudstone, the concentrations of hydrochloric acid and sulfuric acid were varied to achieve the highest content of silicon in the precursors while minimizing energy and chemical consumption. It was found that the optimum conditions were achieved at the heat treatment temperature of 600°C and hydrochloric acid of 1.56 M. The relative concentrations of silicon in the synthesized sodium silicate and silicic acid were as high as 99.2 and 99.5%, respectively.

Key words: siliceous mudstone, heat treatment, acid leaching, sodium silicate, silicic acid

*교신저자: hdjang@kigam.re.kr

서 론

실리카 나노분말은 고무의 기계적 강도를 높이기 위한 충전재(Chow and Gan, 2004), 분말의 흐름을 좋게 하기 위한 첨가제(Yu *et al.*, 2002) 및 실리콘 웨이퍼에 묻은 불순물을 제거하기 위한 연마제(Basim and Moudgil, 2002) 등으로 많이 쓰이는 물질 중의 하나이다. 분말을 생산하기 위해서 많은 방법이 존재하나 주로 기상법(Lee *et al.*, 2005), 솔-겔법(Lu *et al.*, 1999), 분무열분해법(Lenggoro *et al.*, 2000) 등이 많이 쓰인다.

실리카 분말을 만들기 위해서는 그 전구물질이 필요한데, 논문에 발표된 대부분의 연구에서는 tetramethylorthosilicate (TMOS) (Yoo *et al.*, 2006), tetraethylorthosilicate (TEOS) (Jang, 2001), tetramethyldisiloxane (TMDS) (Lee *et al.*, 2005)이 많이 쓰였다. 상기 물질은 보통 세계적인 화학회사인 Aldrich 등에서 구입하였으나, 실리카 분말의 상용화에는 전구물질 구입에 따른 고비용이 문제가 된다. 이에 광물자원을 이용하고자 하는 노력이 진행되었다.

고령토가 주성분인 점토를 이용하여 열처리와 산 및 염기 침출로 실리카 전구물질 중의 하나인 소디움 실리케이트를 만드는 논문이 발표되었다(Park *et al.*, 1997). 이 실험에서 열처리와 산 침출은 실험변수로서가 아니라 하나의 조건에서만 수행되었다. 우리나라 제 3기층에 많이 분포하는 규질이암은 열역학적으로 불안정한 단백석(opal)으로 구성되어 있으며, 이 규질이암을 이용하여 제올라이트나 스�멕타이트를 합성하는 논문이 발표되었다(노진환, 2000; 2004). 하지만 이 논문에서는 규질이암의 열처리나 산 침출 공정이 다루어지지 않았다. 장희동(2007)은 국내 포항근처에 존재하고 실리카 함량이 약 70% 정도 되는 규질이암을 소듐 실리케이트나 규산수용액으로 만드는 방법을 보고하였다. 그 연구는 열처리, 염산 침출, 수산화나트륨 수용액 침출, 이온교환 등의 과정이 있다. 그러나 열처리와 산 침출 공정은 최적화가 이루어지지 않아 에너지나 화학물질을 낭비할 가능성이 있다. 또한 만들어진 실리카 전구체인 소듐 실리케이트나 규산수용액의 성분분석이 되어 있지 않아서, 그 전구체들이 어떤 순도를 가지는 지에 대해서도 명시되어 있지 않았다.

같은 물질이라도 순도에 따라서 가격차이가 나기 때문에, 공정최적화와 순도를 밝히는 것은 상용화에 있어 더 없이 중요하다. 따라서 이 연구에서는 소디움 실리케이트나 규산 수용액과 같은 고순도의 실리카 전구물질을 만들기 위해서 세계 최초로 규질이암의 최적의 열처리 온도와 염산 농도 및 황산 첨가 농도를 밝혀내었으며, 만들어진 소듐 실리케이트와 규산수용액의 성분분석을 수행하여 순도를 나타내었다.

연구방법

본 실험을 위한 공정은 장희동(2007)에 나타난 것과 같이 분쇄, 열처리, 산 침출, 알칼리 침출, 및 이온교환으로 되어 있으며, 사용된 규질이암은 포항 부근에 분포하는 제3기의 퇴적암이다. 다음에 각 공정별 실험방법이 자세히 기술되어 있다.

열처리

열처리가 규질이암에 미치는 영향을 보기 위해 규질이암을 Muffle Furnace에 넣고 500, 600, 700, 800°C에서 두 시간 동안 열처리하였다. 각 온도별로 열처리된 규질이암의 특성은 Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectroscopy (Thermo Electron Corp., Nicolet 380), X선 회절 분석기(XRD, Rigaku Co., RTP 300 RC), 비표면적 분석기(BET, Micromeritics, TriStar 3000)로 분석하여 열처리되지 않은 규질이암과 비교하였다.

산 침출

규질이암의 순도를 높이기 위하여 다양한 산 환경에서 규질이암 침출실험을 하였다. 800°C에서 2 h 동안 열처리된 규질이암 100 g을 105°C에서 2 h 동안 염산농도 1.56, 1.85, 2.22 M에서 침출실험을 했고, 염산농도를 1.56 M로 고정시킨 후 0.156, 0.312, 0.78 M의 농도를 가지는 황산을 첨가하여 침출실험을 진행하였다. 상기 조건에서 정제된 규질이암의 순도는 Inductively Coupled Plasma (ICP)로 분석하였다.

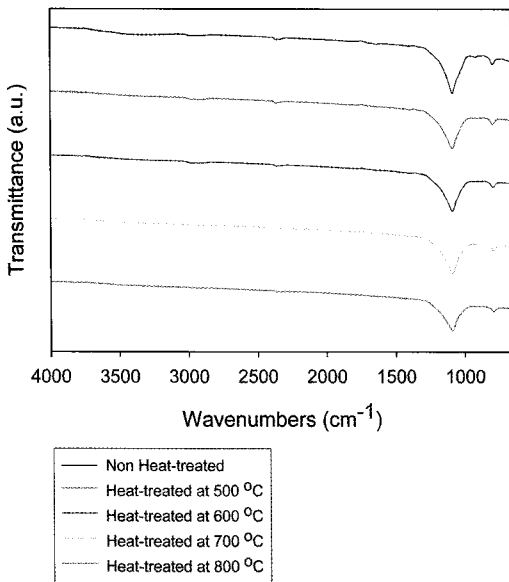


Fig. 1. FTIR results of siliceous mudstone heat-treated at various temperatures.

염기 침출

실리콘 성분을 녹여내기 위하여 산 침출로 일부 정제된 규질이암을 10 wt% 수산화나트륨 수용액에 넣고 100°C에서 60 min 동안 침출 실험하였다. 500, 600, 그리고 800°C에서 열처리된 규질이암을 산 침출 및 염기 침출하여 소듐 실리케이트를 만들어서 성분분석을 ICP로 하였다.

이온교환

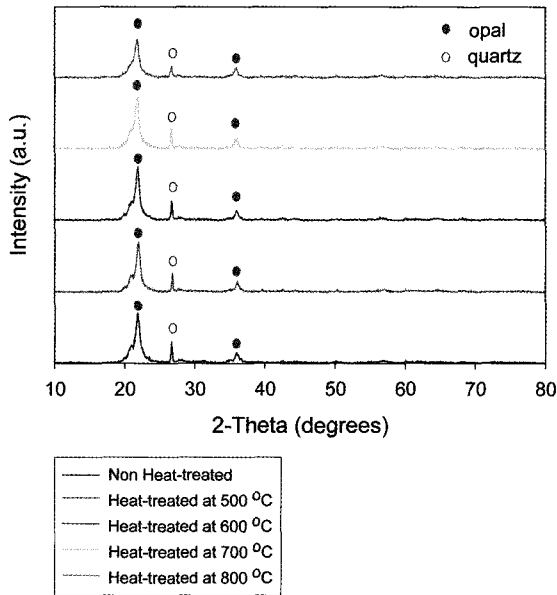
800°C에서 열처리된 규질이암으로 산 및 염기 침출로 만든 소듐 실리케이트를 5배 희석한 후 수소형 양이온 교환 수지(TRILITE MC-1)가 충전된 이온교환기를 통과시켜 규산수용액을 만들고 그 성분을 ICP로 분석하였다.

결과와 토론

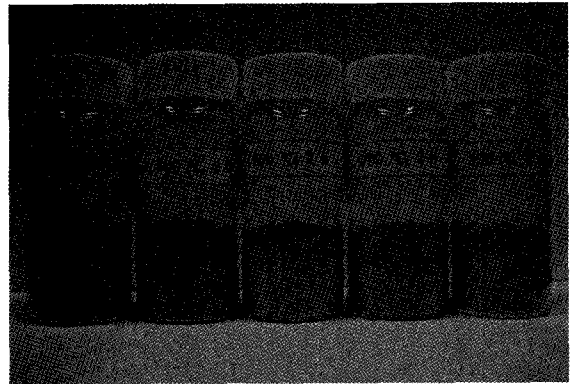
열처리가 규질이암에 미치는 영향

사용된 규질이암에는 무게대비 약 14%에 해당하는 유기물 및 수분이 포함되어 있다 (장희동 외, 2007). 이 물질들은 불순물을 제거하기

위한 산 침출에는 용해되지 않고 수산화나트륨으로 염기 침출할 때 용해되어 나와서 소듐 실리케이트 용액을 검게 만든다. 유기물이 섞인 소듐 실리케이트 용액은 차후 솔-젤법 및 기상법으로 실리카 분말을 만들 때 불순물을 형성할 가능성이 크기 때문에 저급의 전구물질로 취급된다. 따라서 규질이암을 열처리를 하여 유기물과 수분을 제거하였다. 그림 1은 여러 온도에서 열처리된 규질이암의 FTIR 투과도를 보여준다. 모든 시료가 wavenumber 1080 cm⁻¹에서 피크를 보여주었다. 이 피크는 Si-O-Si 결합을 나타내며, 이 결과로부터 열처리가 규질이암의 주요 물질의 결합에는 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 그림 2a는 각 열처리 온도별 규질이암의 XRD 패턴을 측정된 결과로 시료의 결정성을 보여준다. 모든 시료가 결정형 실리카의 한 종류인 오팔(opal)과 석영(quartz) 피크를 보여주었다. 열처리는 규질이암의 결정성에도 큰 영향을 미치지 않았다. 그러나 시료의 색깔에는 영향을 주었다(그림 2b). 열처리 하지 않은 시료는 노란색을 보이나, 열처리 온도가 높을수록 붉은색으로 변하였다. 800°C에서 열처리한 시료의 철 함량(1.54 wt%)이 열처리를 하지 않은 시료의 철 함량(1.95 wt%)과 크게 다르지 않으므로, 이는 철 성분이 노란색을 띠는 철수산화물(Fe(OH)₃)의 형태로 존재하다가 열처리 온도가 높아짐에 따라 붉은색을 띠는 철산화물(Fe₂O₃)로 변해서 생긴 현상인 것으로 생각된다. 500과 600°C에서 열처리한 규질이암의 색이 가장 차이나는 것으로 보아 600°C 근처가 철 조성 변화의 임계온도인 것으로 보인다. 그러나 철이 규질이암에 미량으로 함유되어 있어 XRD나 FTIR 분석에는 나타나지 않았다. 마지막으로 각 시료의 비표면적 자료를 그림 3a에 나타내었다. 열처리 후 각 시료의 비표면적은 감소하였으며, 500, 600, 700°C에서는 큰 차이 없이 약 87 m²/g 정도의 비표면적을 보여주었고, 800°C에서 열처리된 시료가 최소인 78 m²/g을 나타내었다. 온도가 800°C로 증가함에 따라 소결에 의해서 기공이 일부 소멸되는 것으로 보인다. 열처리하지 않은 시료와 600과 800°C에서 열처리한 시료의 기공 면적 분포를 그림 3b에 나타내었다. 5 nm 이하에서는 열처리하지 않은 시료의 기공 면적이 두드러지게 컸고, 600°C에서 열처리된 시료는 800°C에서 열처리한

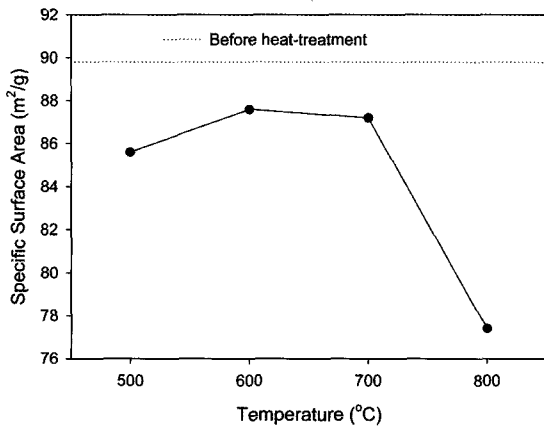


(a)

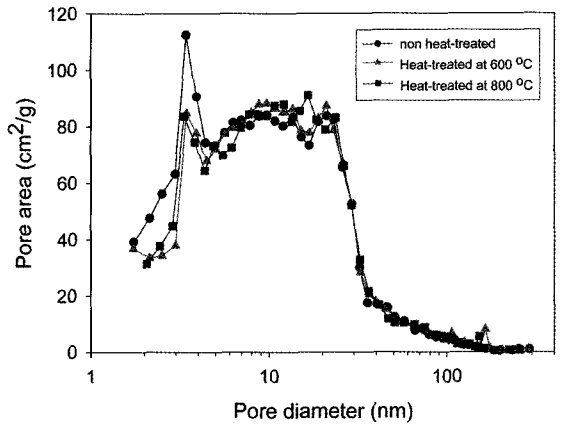


(b)

Fig. 2. (a) XRD results of siliceous mudstone heat-treated at various temperatures, (b) Pictures of siliceous mudstone heat-treated at various temperatures.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Specific surface areas of siliceous mudstone heat-treated at various temperatures, (b) Pore area distribution of siliceous mudstone heat-treated at various temperatures.

시료보다 3 nm에서 10 nm 사이의 기공의 면적이 더 컸다. 이 10 nm 이하의 기공 면적에 의해서 비표면적의 결과 차이가 난 것으로 보인다.

다양한 산 침출 조건에서의 규질이암 정제

표 1은 산 침출하기 이전의 규질이암 및 여러 조건에서 산 침출된 규질이암의 성분을 보여준다. 모든 산 침출 조건에서 침출하기 전 시료에 비해 실리콘 성분은 증가하였고, 다른 불순물

Table 1. Compositions of siliceous mudstone depending on acid leaching conditions

No.	HCl Conc. (M)	H ₂ SO ₄ Conc. (M)	Components in siliceous mudstone (wt %)			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
1	Unleached		87.9	7.84	1.54	0.87
2	1.56	-	91.7	4.23	0.7	0.7
3	1.85	-	91.3	4.6	0.67	0.71
4	2.22	-	91.2	4.08	0.59	0.67
5	1.56	0.156	91.5	4.17	0.6	0.7
6	1.56	0.312	91.4	4.28	0.59	0.68
7	1.56	0.78	90.3	4.24	0.57	0.67

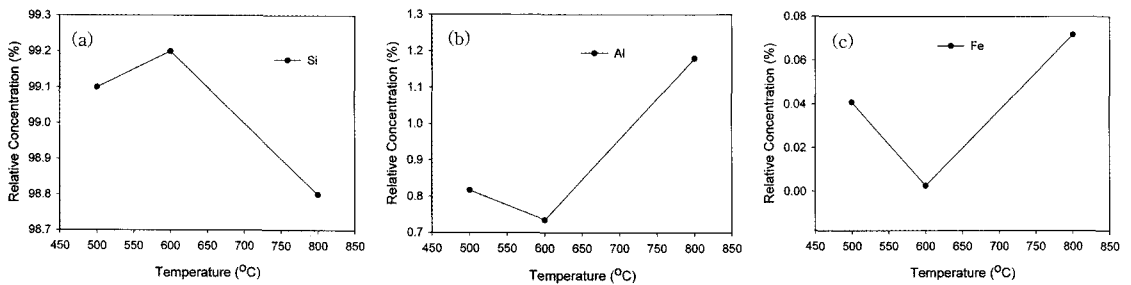


Fig. 4. Relative concentrations of (a) Si, (b) Al, and (c) Fe in sodium silicate made from siliceous mudstone heat-treated at various temperatures.

(알루미늄, 철, 포타슘)들은 감소하였다. 산의 농도가 증가함에 따라 용출이 더 많이 된 결과이다. 하지만 염산 농도가 증가하거나 첨가된 황산의 농도가 증가하였을 때 실리카의 함량이 미소하게 감소하였다. 규질이암에서는 XRD나 FTIR로 분석되지 않았지만, 광물에는 철, 알루미늄 등과 결합하고 있는 olivine, pyrozone, amphibole, mica, felspar와 같은 실리콘 화합물이 많이 있다(Jeffery, 1975). 이 화합물에서 철이나 알루미늄이 산에 의해 침출되면 그 원소들과 결합하고 있는 실리콘이 불안정하게 되어 떨어져 나올 수 있다. 그러므로 산의 농도가 증가하면 알루미늄, 철 등의 침출을뿐만 아니라 그와 결합하고 있는 실리콘의 침출율도 높아진 것으로 생각된다. 따라서 높은 농도의 산에 드는 비용과 황산과 염산이 섞인 혼산을 처리하는 비용, 그리고 염산 1.56 M에서의 높은 실리콘 함량을 고려해 볼 때 염산 1.56 M이 가장 경제적인 것으로 판단된다. 그러므로 이 이후의 실험에는 염산 1.56 M에서만 산 침출실험을 진행하였다.

규질이암 열처리 온도별 소듐 실리케이트의 순도

그림 4a, b, c는 규질이암 열처리 온도별 소듐 실리케이트의 실리콘, 알루미늄, 철 성분의 상대질량농도이다. 그 외의 원소는 거의 검출되지 않았다. 실리콘은 600°C 시료에서 최대인 99.2% 나왔고, 800°C 시료에서 최소인 98.8%가 나왔다. 반대로 알루미늄과 철은 600°C 시료에서 최소인 0.735와 0.00258%가 검출되었고, 800°C 시료에서 최대인 1.18과 0.717%가 분석되었다. 600°C에서 가장 높은 순도의 실리콘이 검출된 이유는 상대적으로 높은 비표면적 값, 유기물의 완벽한 제거, 그리고 유기물이 제거되면서 생긴 공극이 소결에 의해 없어지지 않아 산이 더 깊숙이 침투하여 불순물을 제거했기 때문으로 생각된다. 열처리 온도별 소듐 실리케이트의 순도는 크게 차이 나지 않으나, 높은 순도의 물질이 더 상품성이 높고 과도한 열처리로 잃어버리는 에너지를 생각해 볼 때 규질이암의 최적 열처리 온도는 600°C로 생각된다. 그리고 유기물이 완전히 제거되지 않은 규질이암으로부터 만들

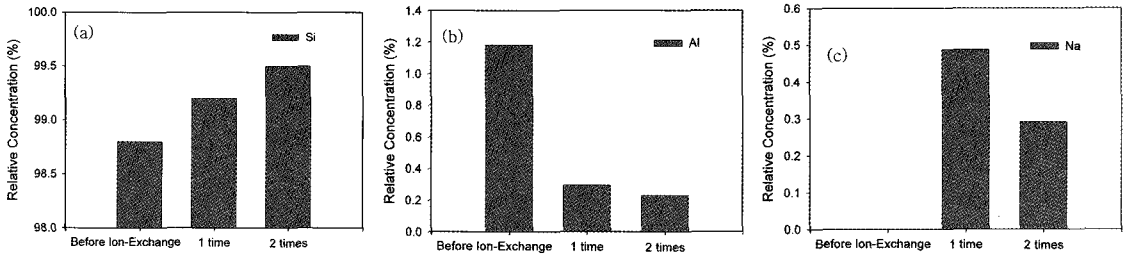


Fig. 5. Relative concentrations of (a) Si, (b) Al, and (c) Na in silicic acid made from siliceous mudstone heat-treated at various temperatures.

어진 소듐 실리케이트는 검은색을 띄었으나, 600 °C에서 열처리된 규질이암으로부터 만들어진 소듐 실리케이트는 투명한 용액이었다.

이온 교환이 규산 수용액 순도에 미치는 영향

그림 5a, b, c는 800°C에서 열처리된 규질이암으로 만든 소듐 실리케이트의 이온교환 횟수별 규산 수용액의 실리콘, 알루미늄, 소듐의 상대질량농도이다. 철은 검출되지 않았다. 실리콘은 이온교환 횟수가 증가함에 따라 순도가 증가하여 2회 통과 후 99.5%를 보여주었다. 반대로 알루미늄과 소듐은 그 농도가 감소하였고, 2회 통과 후 각각 0.229와 0.291%였다. 이온교환 시 소듐 실리케이트 수용액에 양이온으로 존재하는 철, 알루미늄, 소듐이 제거되어 더 높은 순도의 실리콘 화합물인 규산 수용액을 얻었다.

결 론

실리콘 함량이 약 70%인 규질이암으로부터 고순도의 실리콘 화합물을 만드는 최적의 열처리 및 산 침출 조건을 구하였다. 이전 연구에서 고령도 및 규질이암의 유기물 및 수분을 제거하기 위하여 변수실험 없이 각각 750°C에서 2 h 그리고 800°C에서 2 h 동안 열처리를 하였다. 이 연구에서는 유기물이 제거되면서 더 높은 순도의 실리콘을 함유하는 열처리 조건이 600 °C에서 120 min 동안이라고 밝혀내었다. 이것은 600°C에서 열처리된 시료가 산 침출에 필요한 기공의 분포 및 불순물의 형태가 최적인 것으로 생각된다. 산 침출은 염산 1.56 M 용액에 105°C에서 120 min 동안 이루어지는 것이 최적

의 조건이었다. 이렇게 해서 얻어진 소듐 실리케이트의 실리콘 농도는 99.2%이었으며, 이온교환을 수행하면 더 높은 순도의 실리콘 함량을 가진 규산수용액을 얻을 수 있었다. 이상의 결과는 고순도의 실리콘 전구물질을 얻고, 또한 고온의 열처리에 필요한 에너지를 줄이는 데 도움을 준다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원이 수행하고 있는 자원재활용기술개발사업의 ‘반도체용 공정슬러지의 자원화기술 실용화 및 고부가 응용기술개발(실리콘 슬러지분야)’과제에서 지원되었습니다.

참고문헌

- 노진환 (2000) 규질 이암으로부터 제올라이트의 수열 합성에 관한 연구. 한국광물학회지 13, 171-185.
- 노진환 (2004) 규질 이암으로부터 유기 스�멕타이트의 저온 수열합성. 한국광물학회지 17, 49-59.
- 장희동, 장한권, 윤호성, 조국, 심상권, 박진호, 오세용 (2007) 규질이암으로부터 실리카 나노분말 제조. 한국지구시스템공학회지 44, 1-8.
- Basim, G.B. and Moudgil, B.M. (2002) Effect of soft agglomerates on CMP slurry performance. J Colloid Interf Sci, 256, 137-142.
- Chow, P.Y. and Gan, L.M. (2004) Microemulsion processing of silica-polymer nanocomposites. J. Nanosci. Nanotechnol., 4, 197-202.
- Jang, H.D. (2001) Experimental study of synthesis of silica nanoparticles by a bench-scale diffusion flame reactor. Powder Technol., 119, 102-108.
- Jeffery, P.G. (1975) Chemical methods of rock analysis (2nd Ed.), Pergamon Press, Oxford, 405p.
- Lee, M.H., Cho, K., Shah, A.P. and Biswas, P.

- (2005) Nanostructured sorbents for capture of cadmium species in combustion environments. *Environ Sci Technol.*, 39, 8481-8489.
- Lenggoro, I.W., Hata, T., Iskandar, F., Lunden, M.M. and Okuyama, K. (2000) An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor. *J. Mater Res*, 15, 733-743.
- Lu, Y.F., Fan, H.Y., Stump, A., Ward, T.L., Rieker, T. and Brinker, C. J. (1999) Aerosolassisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature*, 398, 223-226.
- Park, K.Y., Kim, J., Jeong, J. and Choi, Y.Y. (1997) Production of poly (aluminum chloride) and sodium silicate from clay. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2646-2650.
- Yoo, J.W., Yun, D.S. and Kim, H.J. (2006) Influence of reaction parameters on size and shape of silica nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 3343-3346.
- Yu, H., Sheikholeslami, R. and Doherty, W.O.S. (2002) Mechanisms, thermodynamics and kinetics of composite fouling of cadmium oxalate and amorphous silica in sugar mill evaporators - A preliminary study. *Chem Eng Sci*, 57, 1969-1978.
-
- 2007년 11월 5일 원고접수, 2007년 11월 29일 게재승인.