

# 국내 고령토의 건식 정제 특성

김상배<sup>1)</sup>, 조성백<sup>1)</sup>, 조건준<sup>1)</sup>

## 1. 서론

고령토의 정제기술은 건식정제와 습식정제 기술로 대별되며, 대부분이 선별효율이 우수한 습식 정제기술 위주의 탈철이 주 목적이었다. 습식 정제기술은 산물의 탈수, 건조, 해쇄 등 여러 가지 문제점을 내포하고 있다. 그러나 세계적인 고령토 생산업체에서는 고령토의 함량이 높아 수비법을 포함한 습식 공정에 의하여 정제 고령토를 생산하고 있다. 이와는 달리 국내 고령토는 풍화작용이 덜 진행되어 채광과정에서 장석질 등 불순물 혼입으로 산화칼슘의 품위가 높고, 생산율이 저조하여 습식처리시 경제적으로 어려움이 많을 뿐만 아니라 가소성(특히 건조강도)과 백색도가 낮아 용도에 제약을 많이 받고 있다. 따라서 본 연구는 국내에서 생산되는 백색 고령토에 혼입된 철분, 산화칼슘 등 불순물을 건식공정으로 제거, 소성 백색도, 가소성 등 물성을 향상시켜 고급 도자기 원료로 사용하기 위하여 수행하였다.

## 2. 이론적 고찰

고령토는 도자기, 내화물, 제지, 고무, 페인트용 충전제 등 각종 산업원료로 이용되는 있으며, 전세계적으로 19,690백만톤이, 국내에는 73,474천톤이 부존된 것으로 알려져 있다. 고령토의 정제기술은 대부분이 수비<sup>1)</sup>, 자력선별<sup>2)</sup>, 부유선별<sup>3)</sup> 등 물리적인 처리법뿐만 아니라 화학처리법<sup>4)</sup>, 미생물 처리법 그리고 이들을 병용하는 등 선별효율이 우수한 습식 정제기술 위주로 개발되어 왔다. 물리적 습식 선별법은 우수한 선별효율과는 달리 미립의 정제 고령토를 탈수, 건조, 해쇄 등 복잡한 공정을 거쳐야하고, 화학처리법은 폐수 발생, 미생물 처리법의 경우 처리시간이 장시간 소요된다는 단점을 내포하고 있다. 세계적인 고령토 생산업체로서 생산량의 70% 정도를 제지용 충전제로 세계 각국에 수출하고 있는 미국의 조오지아 카오런, 영국의 콘셀사 등의 광산은 조암광물이 단순하고 고령토의 함량이 높아 해쇄를 통하여 주 불순물인 석영과 고령토를 단체분리 시킨 후 굵은 입자인 석영을 수비법으로 제거하고, 입자의 크기에 따른 등속침강비에 불일치하는 박편상(Flake shaped)의 운모류를 체질 공정에서 제거하여 정제고령토를 생산하는 전형적인 습식 정제공정을 적용하여 성공을 거두고 있다. 그러나 국내 고령토는 이와는 달리 미풍화된 불순물을 많이 함유하고 있어 낮은 생산율로 인하여 습식공정의 산업화에 어려움을 겪고 있을 뿐만 아니라, 불순물의 혼입이 많아 고급 도자기 원료로 사용하는데 제약이 많다. 그러나 건식공정은 채광→파쇄→건조→분쇄→공기분급 등 간단한 공정을 거치게 되므로 처리원가가 상당히 저렴하다는 장점이 있으며, 일부 연구결과<sup>5)</sup>는 고령토 등 점토광물의 습식 정제기술의 문제점 해결을 위한 건식 선별 가능성을 제시하였다.

---

주요어 : 건식정제, 단체분리, 공기분급, 가소성, 소성백색도

1) 한국자원연구소 활용연구부

### 3. 본 론

#### 가. 실험방법

본 실험에 사용된 원광석은 경남 하동지역의 대명 카오링 광산에서 생산되는 WB급 고령토로서 도자기와 타일용으로 판매되는 광석이다. 원광석은 15wt.% 정도의 수분을 함유하고 있으므로 자연상태에서 3일 동안 건조하여 수분함량을 6wt.% 정도로 건조하여 콘 크러셔(Cone crusher)를 사용하여 3mm이하로 파쇄하였다. 파쇄된 시료는 시료 채취기를 사용, 일정량씩 채취하여 별도로 보관, 실험용 시료로 사용하였다. 시료의 광물학적 특성을 검토하기 위하여 XRF에 의한 화학분석과 X-선 회절분석, 현미경 감정을 통하여 조암광물을 규명하였다. 원광석의 단체분리를 위한 분쇄실험은 충격식 분쇄기(Fine-Impact Mill 100 UPZ, Alpine, German)의 분쇄매체(Plate beater) 회전수를 5,000, 7,000, 9,000rpm으로 변화시키면서 분쇄실험을 하였다. 분쇄된 산물은 325mesh Tyler standard sieve를 사용하여 습식으로 굵은 산물(Coarse particle)과 가는 산물(Fine particle)로 분리하여 각 산물에 대하여 화학분석을 수행하여 분쇄율에 따른 산물의 품위변화를 검토하여 적정 분쇄율을 규명하였으며, 단체분리를 위한 분쇄산물은 불순물과 고령토가 혼합된 상태이므로 입도와 비중차이를 이용하여 분리를 위한 분급실험을 수행하였다. 분급실험은 독일 Alpine사의 공기분급기(Air classifier, 100MZR)를 사용하여 분급입도를 34, 25, 18 $\mu$ m을 기준으로 분급, 각 산물의 생산율을 확인하고 산물에 대한 화학분석은 물론이고, X-선 회절분석 그리고 현미경 감정을 통하여 분급산물의 특성을 검토하였다. 특히 고령토와 같이 요업원료는 화학적 품위도 중요하지만 가소성, 소성 백색도, 입도분포, 건조강도, 건조수축, 소성특성 등의 물리적 성질이 필수적으로 검토되어야 하는바 그 중 가소성(Plasticity)과 소성 백색도(Calcined whiteness)를 원광과 정제 고령토에 대하여 측정하여 물리적 성질의 변화를 관찰, 정제 고령토의 특성을 평가하였다.

#### 나. 실험결과 및 고찰

##### 1) 광물학적 특성

Table-1은 원광석의 화학분석 결과로서 45.59%SiO<sub>2</sub>, 34.49%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.06%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5.03%CaO로서 산화철과 산화칼슘의 품위가 상당히 높은 수준임을 알 수 있었다. 또한 X-선 회절분석 결과, 주 구성광물은 Albite, Anorthite, 백운모, 석영, 고령토, Tremolite, Montmorillite 등이었다. 그리고 현미경 감정결과, 주 구성광물 이외에 산화철과 티탄철석(Ilmenite), 자류철석(Pyrrhotite) 및 금홍석(Rutile) 등이 소량 수반되어 품위 및 백색도를 저하시킴을 알 수 있었다.

##### 2) 단체분리(분쇄) 실험

고령토에 수반되는 불순물은 고령토에 비하여 비교적 굵은 상태로 산출되는 것으로 나타났다. 광물감정 결과 불순물은 석영, 장석류, Tremolite 등으로 연질의 고령토에 비하여 비교적 경도가 높은 광물로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 조암광물의 경도차이를 이용하여 고령토와의 단체분리를 위하여 분쇄효율이 비교적 저조한 것으로 알려진 충격식 분쇄기를 사용하였다. 분쇄기의 분쇄매체 회전수는 18,000rpm까지 조절이 가능하지만 미립자 생성을,

Table-1. Chemical analysis of Daemyoung WB-Grade sample.

comp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig.loss
grade(%)	45.59	34.49	1.06	5.03	0.25	0.52	1.26	0.24	11.38

즉 불순물의 미립화 방지를 고려하여 5,000, 7,000, 9,000rpm으로 변화시키면서 분쇄 후 325mesh를 기준으로 체질하여 굵은 입자와 가는 입자의 생성율과 화학품위 분석하여, 그중 분쇄효율이 우수한 것으로 나타난 7,000rpm으로 분쇄한 결과를 다음 Table-2에 기재하였다.

분쇄실험 결과, 분쇄기의 회전수가 증가하면 미립자의 생성율이 증가하며, 품위는 낮아지는 경향을 나타내고 있었으며, 7,000rpm으로 분쇄한 시료의 품위는 44.3%SiO<sub>2</sub>, 37.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.9%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.2%CaO, 0.12%TiO<sub>2</sub>로 미립 산물의 품위가 향상되었다.

### 3) 분급실험

분쇄실험 결과 고령토는 비교적 미립으로 분쇄(해쇄)되는 반면 장석류를 비롯한 불순광물은 굵은 상태로 분포함을 볼 때 체질에 의하여도 품위 향상이 가능하겠으나 현실적으로 건식 체질이 불가능한 입도이므로 미립의 고령토를 공기 분급기를 사용하여 회수하고자 하였다. 또한 분급이란 입도분리인 체질과는 달리 입도, 밀도, 입형 등의 영향을 밀접하게 받게 되므로 체질과는 상이한 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 실험은 공기분급기를 사용하여 먼저 18 $\mu$ m을 기준으로 미립자를 회수하여 Conc.-1로 칭하였으며, 굵은 산물을 다시 25 $\mu$ m을 기준으로 분급하여 미립자를 Conc.-2, 다시 굵은 산물을 대상으로 34 $\mu$ m을 기준으로 분급하여 미립자를 Conc.-3로 회수하고, 나머지 굵은 산물을 Tailing으로 하였다. 다음 Table-3은 7,000rpm으로 분쇄하여 공기분급기를 사용하여 분급한 결과이다. Conc.-1의 생산율은 36.1wt.%이고, 품위는 44.58%SiO<sub>2</sub>, 37.31%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.86%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.83%CaO, 0.11%TiO<sub>2</sub>, 13.86%Ig.loss이었으며, 정광의 생산율을 고려하여 Conc.-3까지를 최종정광으로 회수한다면 정광의 생산율은 70.07wt.%이고 품위는 44.62%SiO<sub>2</sub>, 37.44%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.96%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.22%CaO, 0.12%TiO<sub>2</sub>, 13.70%Ig.loss로서 품위는 다소 낮아지고 생산율은 34.0wt.% 증가됨을 알 수 있었다.

Table-2. Result of Grinding Test on Daemyoung WB-Grade Sample

Prod.	Yield (wt.%)	Composition (%)								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Igloss
+325	28.6	46.65	32.99	1.66	9.53	0.27	0.50	1.82	0.26	6.33
-325	71.4	44.31	37.50	0.93	1.24	0.34	0.64	0.46	0.12	14.86

Table-3. Result of Classification Test on Daemyoung WB-Grade

Products	Yield (wt%)	Composition (%)								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Igloss
Conc.-1	36.09	44.58	37.31	0.86	0.83	0.23	0.62	0.66	0.11	13.86
Conc.-2	17.18	44.63	37.87	0.99	1.30	0.31	0.69	0.53	0.12	13.71
Conc.-3	16.80	44.71	37.29	1.14	1.96	0.36	0.69	0.63	0.13	13.33
Tailing	29.93	45.82	33.33	1.56	9.21	0.41	0.48	1.39	0.25	9.42
R.O.M	100.00	44.98	36.21	1.14	3.61	0.32	0.60	0.85	0.16	12.42

또한 각 산물의 조암광물을 확인하기 위한 X-선 회절분석 결과 Conc.-1에는 고령토의 붕우리가 뚜렷하였으며, 그의 백운모, 일라이트, 몬모릴로나이트 등이 검출되었으며, Conc.-2, 3에서도 유사하였으나 단지 고령토의 분포율이 적은 관계로 붕우리의 높이가 다소 낮았으며, 몬모릴로나이트와 Anorthite 붕우리가 점차 증가됨을 알 수 있었다. 이와는 달리 Tailing에서는 장석류와 석영의 붕우리가 뚜렷해지고 고령토, 백운모, 몬모릴로나이트의 붕우리는 매우 낮아짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 회수코자하는 고령토 등 점토광물은 분쇄, 분급 과정에서 미립자로 회수되는 반면 장석류와 석영은 굵은 상태로 광미로 분리되는 것으로 판단된다.

#### 4) 물성검토 실험

분급실험 결과를 볼 때 건식 방법에 의해서도 고령토 중에 혼입된 산화철, 이산화티탄, 산화칼슘 등 소성 백색도 및 가소성을 저하시키는 불순물의 제거로 품위향상이 가능한 것으로 나타났다. 그러나 도자기 원료로 사용하는 고령토는 화학품위도 중요하지만 물리적 특성 역시 매우 중요한 것으로 알려져 있다. 따라서 원광과 정제 고령토를 대상으로 물리적 특성 중 가장 중요한 인자인 가소성과 소성 백색도를 측정하여 정제 고령토의 가소성과 소성백색도 등 물리적 특성을 측정할 결과 원광과 정광의 가소성치는 각각 25.92와 33.39, 소성 백색도는 각각 89.34와 95.62로 건식 정제에 의하여도 물성 향상이 가능함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

- 1) 실험에 사용된 시료의 주 구성광물은 백색은 고령토, Albite, Anorthite, 석영, 백운모, Tremolite, Montmorillite이었으며, 그 외 산화철, 자류철석, 티탄철석, 금홍석 등이 소량 수반됨을 알 수 있었다.
- 2) 충격식 분쇄기를 사용하여 단체분리를 위한 분쇄시 적정 분쇄율은 백색시료는 -325mesh 산물의 생성율이 71.4 wt.%, 미립산물의 품위는 44.3% SiO<sub>2</sub>, 37.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.93% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.12% TiO<sub>2</sub>이었다.
- 3) 분급실험 결과, 분급입도가 작을수록 정광의 품위는 향상되었으며 34 $\mu$ m을 기준으로 분급시 정광의 생산율은 70.1 wt.%이었고, 품위는 44.6% SiO<sub>2</sub>, 37.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.96% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.22% CaO, 0.12% TiO<sub>2</sub>이었다.
- 4) 물성검토 결과, 가소성은 33.4%, 소성 백색도는 95.6으로서 원광에 비하여 상당히 향상되었음을 확인, 건식 정제에 의하여 고급 도자기 원료의 생산이 가능함을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. N. Otsuka, T. Hayashi, "Application of sedimentation process by D.C. field to refinement of ceramic raw materials", NENDO KAGAKU, V.22, No.4, pp192-201, 1982.
2. Z. LI, T. VEASEY, "An improved process for China clay beneficiation using High-Gradient Magnetic Separation", MINER ENG. V. 1, No. 4, pp311-15, 1988
3. T. Hayashi, N. Otsuka, "Separation of fine iron sulfide particles from clay by a flushing process", NENDO KAGAKU, V.24, No.3, pp105-15, 1984
4. R. S. Olsen, W. G. Gruzensky, "Kinetics of the leaching process of clay minerals in acid and factors affecting the preparation of mistes clay feed and solids-liquid separation after hydrochloric acid leaching", Rep. Invest. U. S., Bur. Mines, Rep. No:RI8772, pp29, 1983.
5. H. Murray, "Dry processing of clay and kaoline", INTERCERAM, V.31, No.2, pp108-10, 1982