

洪川産 Silica 의 特性研究

申 建 澈*

Characterization of Silica in Hongcheon

Kun-Chul Shin*

Abstract

Silicestone of Hongcheon in Kangweon province was characterized by means of chemical analysis, scanning electron microscope, polarization microscope and x-ray diffractometer.

The results showed that the purity of SiO_2 is over 97.64 in Wt-%. It also contains 0.046—0.417 Wt-% Fe_2O_3 and some others as impurity. The impurity exist as a isolated mineral type of hematite, sericite, apatite etc.

1. 서 론

규석 및 규사는 silica(SiO_2) 성분의 이용을 목적으로 하는 광물로서 각각 괴상, 입상의 형태로 산출된다. 일반적으로 이들 silica 원료는 1), 2), 3), 4) 유리, 내화물, 도자기, 탄화규소, 주철砂, ferrosilicon, 물유리, metallurgical grade silicon, 精水用, 제철강용, silicone 제조용 등으로 일반유리로부터 첨단산업인 전자제품에 이르기까지 요업제품에서 큰 비중을 차지하는 원료광물로 이용되고 있다.

이와 같은 요업제품에 사용되는 규석과 규사는 결정상태나 불순물의 수반상태 혹은 입도 등에 따라서 그 용도나 불순물의 처리방법이 달라지게 된다. 그러므로 이와 같은 특성을 연구하는 것은 강원도 홍천산 규석의 이용 및 활용가능성 추구를 위한 기본자료로서 특히 혼

제하는 불순물의 종류와 함유량을 확정하고 불순물의 혼재상태를 연구하는데 그 중점을 두었다.

2. 실 험

2.1 시 료

본 특성조사를 위한 Sample로는 규석원광(괴상)과 Figure 1과 같은 공정을 거쳐 Table 1과 같이 Screen에 의해서 분급된 인조규사(입상)를 사용하였다.

원료규사는 천연적으로 산출되는 천연규사와 규석원광을 분쇄, 가공하여 생산한 인조규사의 두 형태로 분류할 수 있는데 본 연구에서 사용된 규사는 인조규사이며 Hammer Mill에 의한 분쇄시료는 HM, Ball Mill에 의한 시료는 BM으로 표시한다. 또 기호 뒤의 숫자는 분급시 통과된 Screen의 mesh를 나타낸다.

* 江原大學校 工科大学 材料工學科 助教授

* Assistant Professor, Dept. of Materials Science, Kangweon National University.

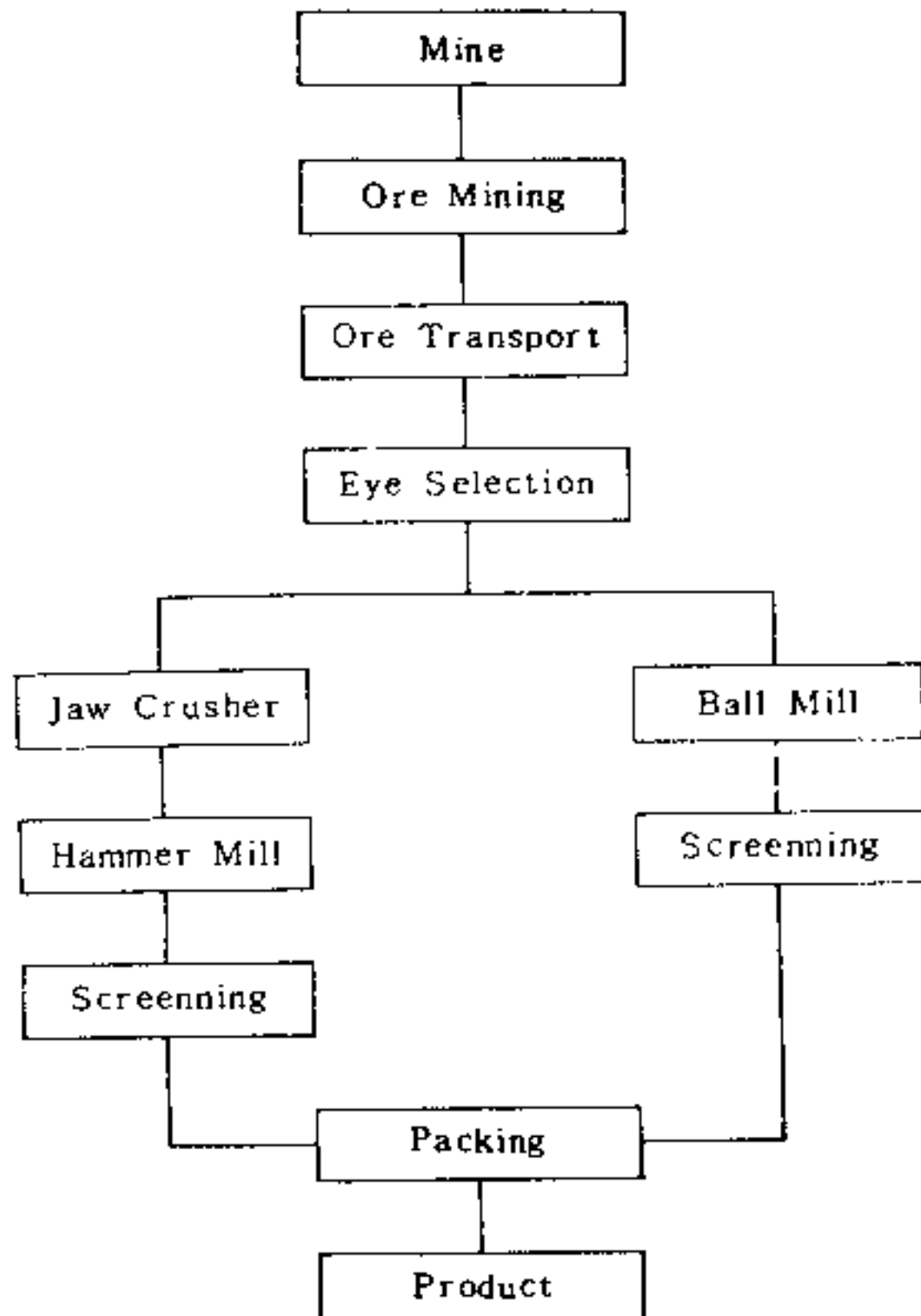


Figure.1. Flow chart for the production of silica sand.

Table 1. Sample Preparation

Kinds of Mill	Hammer Mill (HM)			Ball Mill (BM)
mesh	25-35	30-80	100	30-80
(mm)	(0.71 ? 0.42)	(0.59 ? 0.177)	(0.149)	(0.59 ? 0.177)
			powder	powder

2. 2 화학분석

화학분석은 KSE 3066⁶⁾에 의하였다.

2. 3 SEM(Scanning Electron Microscope) 관찰

SEM 관찰에 사용한 규석 Sample(Figure 2)은 Figure 1의 제조공정상 육안선별까지의 과정을 거친 천연상태의 원광으로서 인조 Diamond cutter로 cutting 한 후의 절단면을 관찰하였다. Quartz로 추정되는 흰색의 부분을 A로 표시하였으며 불순물일 것으로 추정되는 주황색

부분을 B로 표시하였다. B부분을 좀 더 면밀히 관찰하기 위하여 2mm 정도의 박판으로 만든 후 AKASHI社 SS 130 SEM으로 관찰하였다.



Figure.2. cross section of silicastone in Hongcheon

2. 4 편광현미경 관찰

천연상태의 규석원광을 cutting하여 1mm 정도 두께의 박판으로 만든 다음 한쪽면을 grinding하고 polishing하여 slide glass에 접촉시키고 그 반대면을 grinding하여 0.03mm 정도의 두께가 되도록 한 다음 polishing하였다. 후에 cover glass를 덮고 관찰하였으며 결정의 identification은 Indexing Card에 의하였다.

2. 5 X-ray diffraction 분석

Table 1에서 mesh 별로 분류한 시료를 Agate mortar로 분쇄, 미분하여 X-ray diffractometer로 회절시켰다. 사용된 기종은 Philips社 PW 1710이었으며 operating condition은 Cu Target, Ni filter, Dvi, slit 1°, Rec. slit 0.1, 가속전압 40KV, 20mA, scanning speed 3°/min이었다. scanning angle은 ASTM card를 참조하여 20°~85°까지 scanning하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 화학분석

화학분석한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Chemical Analysis of samples in wt-%

Component	Sample	HM	HM	HM	HM	BM	BM
		25-35	30-80	100	powder	30-80	powder
SiO ₂		99.26	98.70	98.02	97.64	99.38	98.76
Fe ₂ O ₃		0.051	0.047	0.091	0.417	혼적	0.046
Na ₂ O		0.18	0.14	0.11	0.17	0.18	0.24
Ignition loss		0.81	0.92	1.22	1.35	0.85	1.27

전체적으로 보면 입도가 굵은 것일수록 순도가 높고 미분일수록 순도가 낮게 나타나는데 이는 입도가 작을수록 불순물이 섞여 들어가기 쉬운 까닭이며 천연상의 원광석은 아주 미세한 clay 의 vein 들을 함유하고 있었는데 이들이 입도가 작은 인조규사에 혼입되어 순도를 저하시킨 것으로 보여진다.

입도가 작은 규사일수록, 특히 Hammer Mill 에 의해 분쇄한 규사일수록 전체적인 Fe₂O₃의 양이 많아지는데 이는 입도가 굵은 경우 원래 원광석에 함유한 Fe₂O₃의 양만을 함유하므로 그 양이 적으며 Hammer Mill 에 의한 원료분쇄과정에서 자력으로 철분을 분리하여 낸다하여도 미립의 철분들이 미립의 규사사이에서 효과적으로 분리되지 못한 까닭에 미분일수록 철분의 함량이 많아진 것으로 생각된다.

3. 2 SEM 관찰

이상 실험한 화학분석치중 silica 성분과 불순물의 존재상태(결정상)를 알아보기 위하여 sample 의 절단면을 SEM 으로 관찰한 결과 대부분의 silica 성분은 적영택을 이루고 있었고 부분적으로는 Quartz 의 crystal 이 성장한 것을 볼 수 있었다. 그 외에도 hematite, sericite, apatite 등의 결정상을 관찰할 수 있었다. 특히 불순물일 것으로 추정되는 B부분은 SEM 분석전에 육안으로 보아도 void 부근에 위치한 것을 알 수 있었으며 이 부분을 SEM 으로 면밀히 관찰한 결과는 Figure 3이다. 이들 중 침상으로 길게 나타난 것과 층상구조를 가진 작은 입자들을 볼 수 있었는데 침상으로 길게 뻗은 것은 apatite 로 추정되며 층상구조를 가진 것은 mica 의 일종인 sericite 로 추정된다.



Figure 3. Scanning electron micrograph of silicestone B area in Figure 2 (15KV, 200x)

3. 3 편광현미경 관찰

Figure 4는 Quartz만이 존재하리라 추정되는 Figure 2의 A부분을 편광현미경(cross nicol)으로 촬영한 것으로서 Quartz 입자들의 분포상태를 알 수 있다. 편광현미경 관찰전의 원광을 육안으로 관찰하였을 때도 부분적으로 잘 발달된 Quartz crystal 들이 많이 산재하고 있었는데 이 사실은 Figure 4에서 증명된다. 즉 입자가운데 hexagonal 과 같은 규칙적인 형태를 이루고 있는 것이 이들 crystal 들이며 나머지 불규칙한 부분들이 anhedral 한 결정배열들이다. 사진에 원형의 반점형태로 나타나는 것은 sample 준비시 resin 과의 접촉과정에서 생긴 pore 들이다.

일반적으로 Quartz 가 아니고 금속광물과 같은 경우 편광현미경의 open nicol 에서 까맣게 나타나는데 이것을 규명하기 위해 똑같은 부위를 open nicol 로 관찰한 바 있으나 이 부분은 모두 Quartz 임이 확인되었다.

규석원광을 이루는 방법⁹⁾에는 두가지가 있

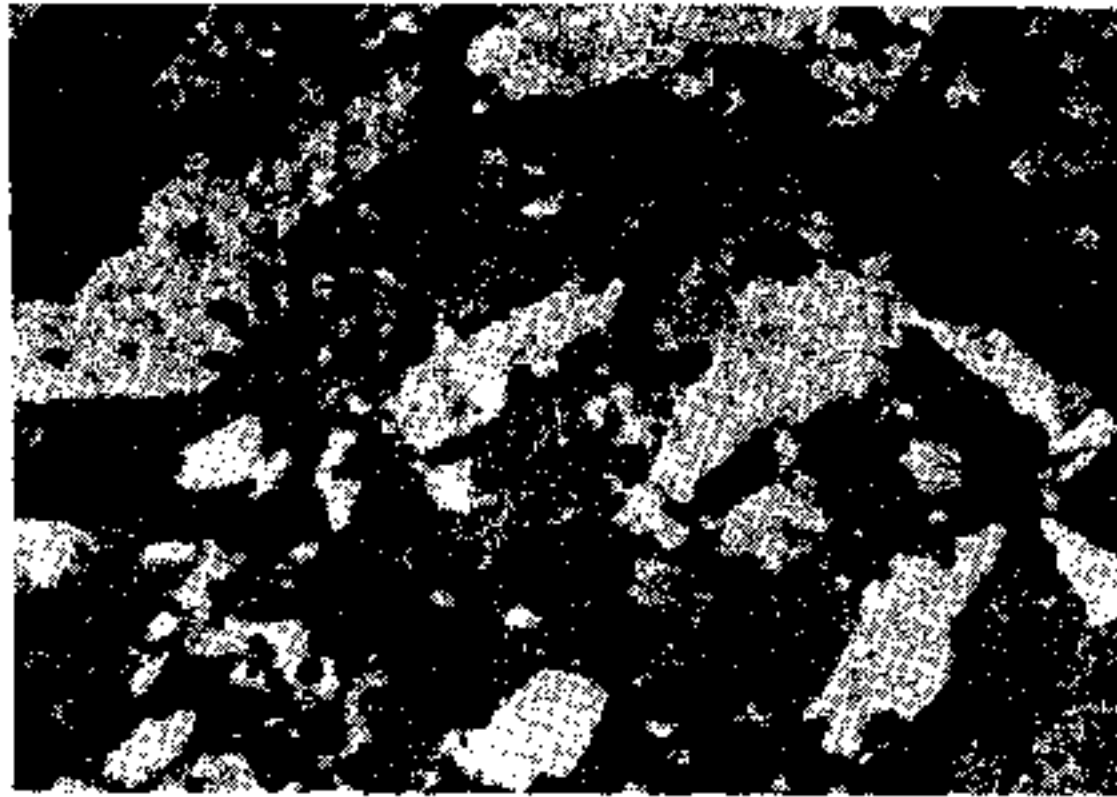


Figure. 4. Polarization microphotograph of silicastone A area in Figure 2 (cross nicol 40x)

는데 그 하나는 고순도의 실리카(SiO_2) 성분을 함유하는 사암이 고온, 고압의 변성작용을 받아 규암을 이루는 경우와 마그마와 같은 용융된 silica 성분들이 모여 핵생성(nucleation)과 grain growth 과정을 거쳐 석영맥을 이루는 방법. 두 가지로 생각할 수 있다. 전자의 경우 사암들이 특정한 압력, 온도같은 factor에 의해 변성작용을 받게 되므로 preferred orientation을 가지고 생성되는데 반해 후자는 anhedral한 모양을 지니게 된다. 따라서 Figure 4에 의하면 홍천産 규석은 규암(Quartzite)보다는 석영맥의 원광을 이루고 있음이 입증된다.

육안으로 보아 Quartz만으로 구성되어 있는 것 같은 Figure 2의 또다른 A부분을 택하여 관찰한 사진을 Figure 5에 나타내었다. 관찰중 두 곳에서 서로 다른 형태의 불순물이 관찰된 바 그들은 Figure 5의 a)와 b)이다. 이들은 sericite나 Quartz의 경우와는 달리 open nicol인 경우에도 빛을 통과시키지 못해 까맣게 나타나고 있으며 원형으로 나타나는 pore와는 완전히 구별된다. a)는 amorphous structure로 추정되며 b)는 crystal structure의 hematite로 추정된다. 그 이외의 모든 가능한 A부분에 대하여 관찰을 하였지만 상기한 광물 이외의 특징적인 광물은 관찰되지 않았다. 또한 원광석에서 불순물일 것으로 추정되는 Figure 2의 B부분이 Quartz내에 분포하고 있는 사진을 Figure 6에 나타내었

다. M부분에 나타나 있는 반점형태의 것이 불순물로 추정되는 부분으로서 이러한 형태가 좀

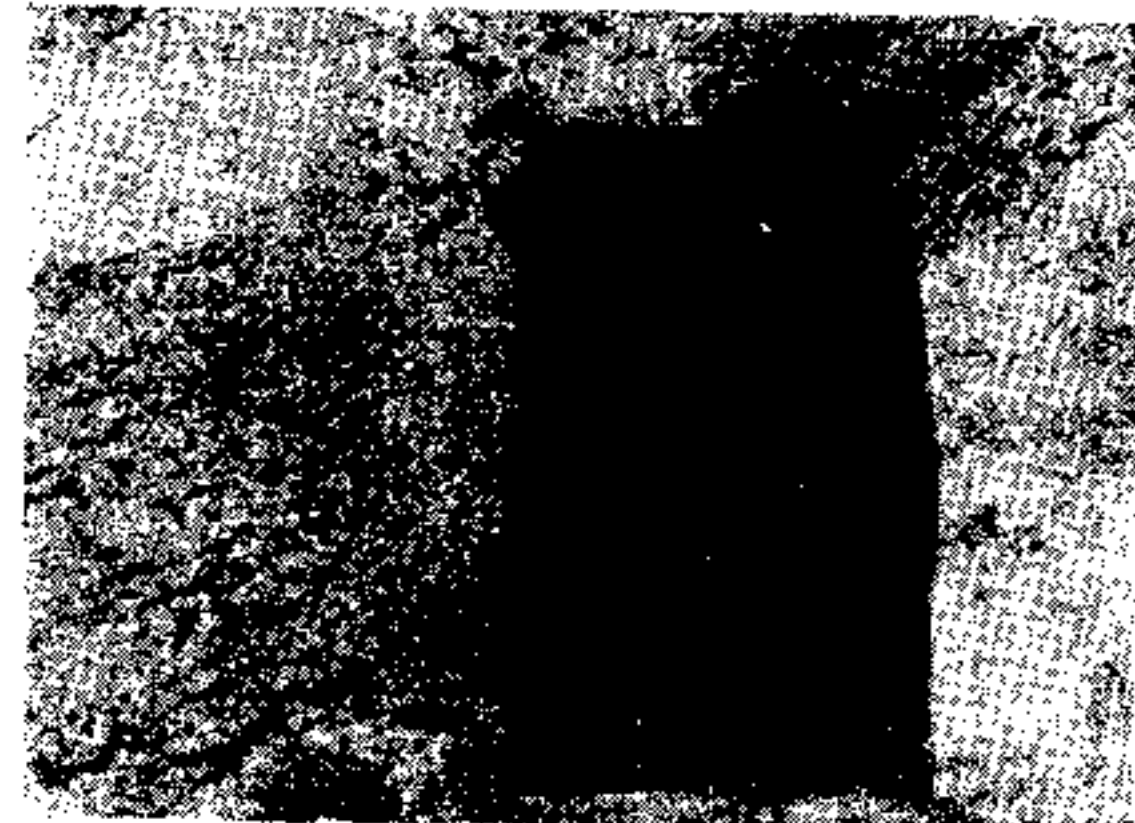
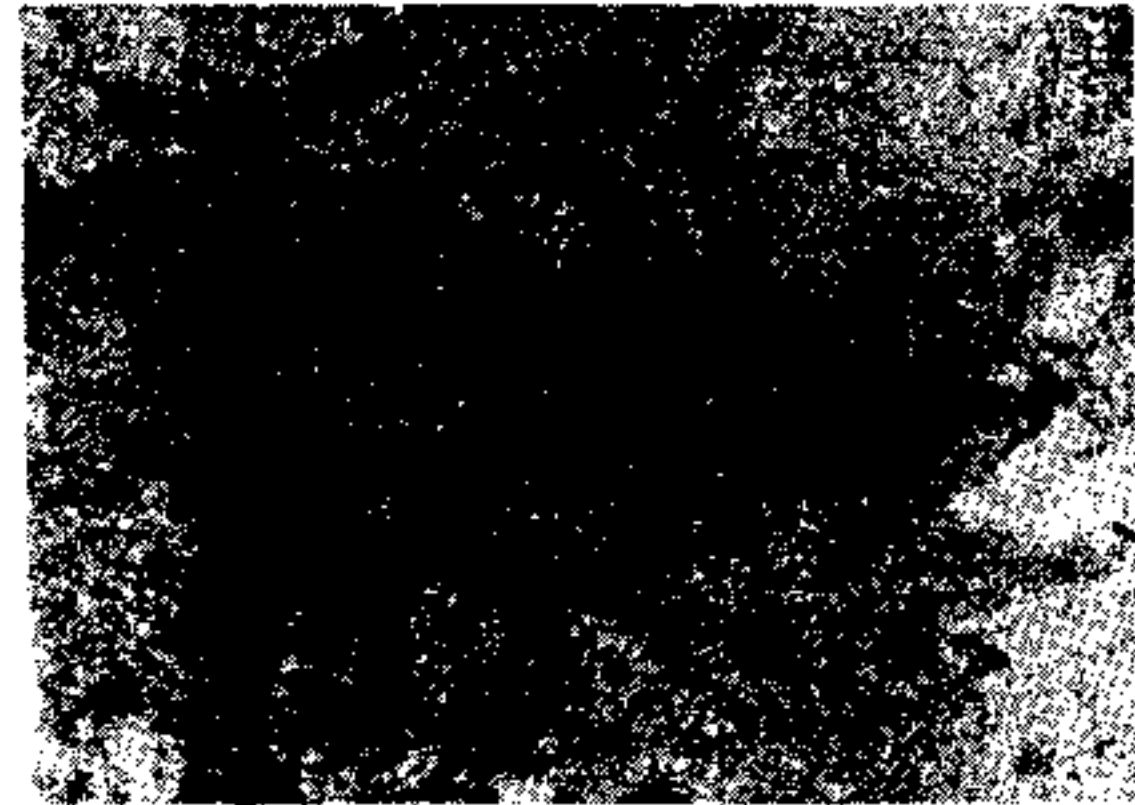


Figure. 5. Polarization microphotographs of silicastone another A area in Figure 2(cross nicol 40x)
a) amorphous structure hematite
b) crystal structure hematite

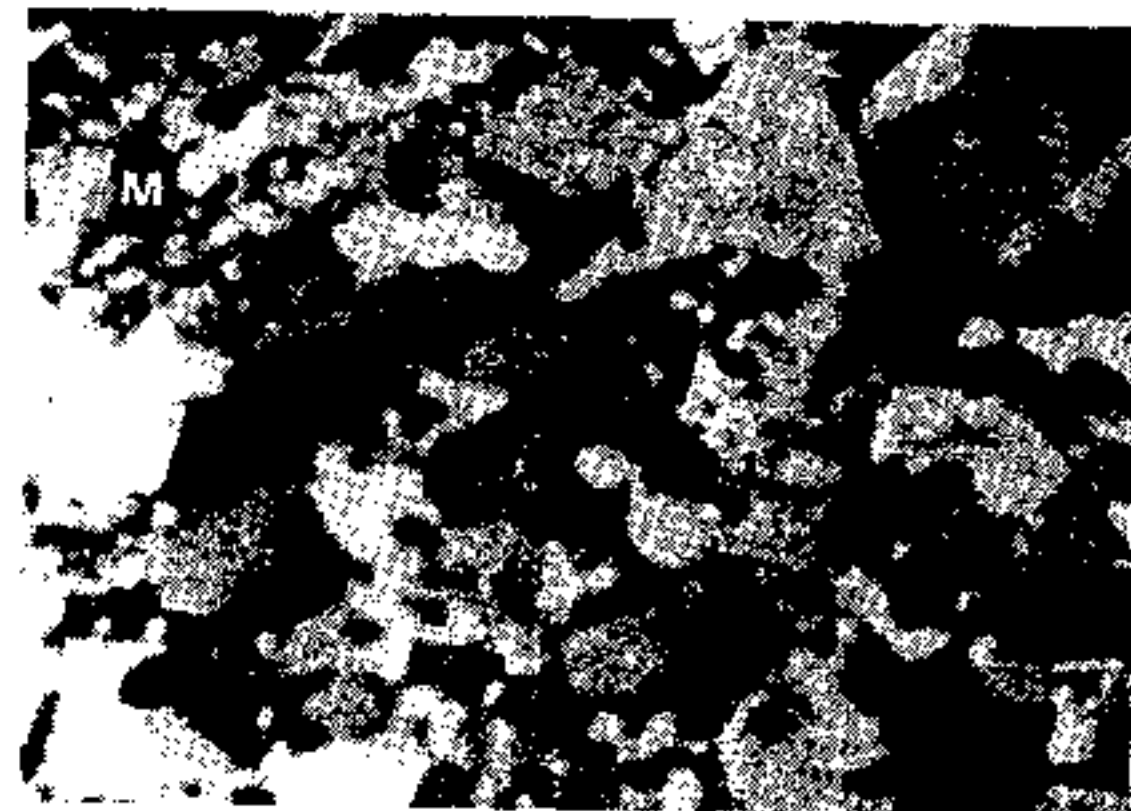


Figure. 6. Polarization microphotograph of silicastone B area in Figure 2 (cross nicol 40x)



Figure 7. Polarization microphotograph of silicestone another B area in Figure 2 (cross nicol 40x)

더 넓게 존재하고 있는 다른 부분의 사진을 Figure 7에 나타내었다. 불순물들이 Quartz 입자의 grain boundary 사이를 메우고 있는 형상을 하고 있으며 SEM에 의한 분석결과중 층상 구조를 나타내고 있는 sericite가 Figure 7에 나타나는 것으로 추정된다.

3. 4 X-ray diffraction 분석

인조규사제조과정에서 Hammer Mill과 Ball Mill에 의해 만들어진 인조규사에 대한 X-ray

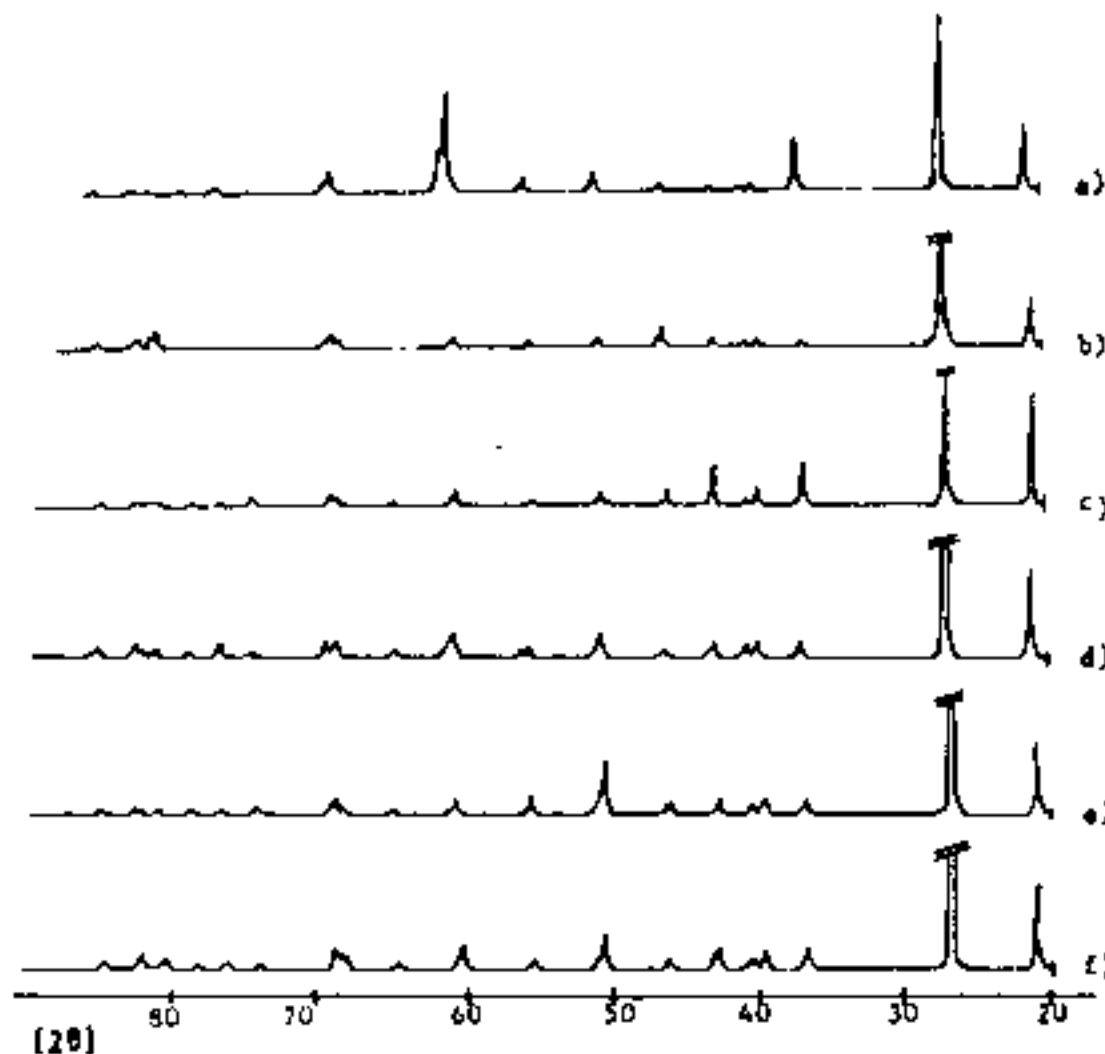


Figure 8. X-ray diffraction patterns of silicasand
 a) HM25-35 b) HM30-80
 c) HM100 d) HM powder
 e) BM30-80 f) BM powder

회절도를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에 나타난 sample의 회절각과 관심의 대상이 되는 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 의 ASTM card에 나타난 회절각을 비교, 분석한 결과 Figure 8에서는 모두 Quartz의 회절각에서만 peak가 나타나고 있음을 알 수 있었다. 따라서 화학분석에 나타난 미량의 Fe_2O_3 의 경우 X-ray peak가 나타나지 않고 있는데 이는 他 연구자의 연구결과¹⁰⁾에서 Fe_2O_3 가 5% 이하일 경우에는 peak가 잘 나타나지 않는다는 보고와 일치하고 있다. Al_2O_3 인 경우도 미량 첨가되어 있으므로 X-ray diffraction pattern에서 detect되지 않은 것으로 생각된다.

4. 결 론

홍천産 규석의 이용 및 활용가능성을 연구하기 위하여 화학분석, SEM, X-ray diffractometer, 편광현미경 등을 사용하여 혼재하는 불순물의 종류와 함유량을 확정하고 불순물의 혼재 상태를 규명한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) 홍천産 규석원광은 석영맥을 이루고 있으며 SEM 및 편광현미경 관찰을 통해 홍천産 규석중에 Sericite, Apatite, Hematite 등의 광물 형태로 불순물들이 존재하고 있음이 확인되었다.

2) 홍천産 인조규사는 97.64%—99.38%의 SiO_2 와 0.46%~0.417% Fe_2O_3 를 함유하고 있는 품질로서 개발가치가 있다고 사료되며 특히 Fe_2O_3 나 Al_2O_3 는 X-ray diffraction에 의해 detect되지 않을 정도의 소량을 함유하고 있다.

3) 원료의 전처리과정이 없어 clay 성분들이 인조규사중에 혼입되어 품위를 저하시키고 있다.

4) 원료분급과정에서 자력으로 철분을 제거한다고 해도 효과적으로 분리하고 있지 못하며 미분인 경우 Hammer Mill의 마모에 의한 철분이 첨가되고 있다.

지금까지 연구된 특성을 이용하여 홍천産

silica 중에 함유된 철분과 같은 불순물을 제거하여 고품위의 규석, 규사를 제조하는 연구가 수행되어야 하며 또한 現용도 이외의 이용가능성 등도 추구되어야 할 것이다.

후 기

본 연구는 국립공업시험원의 유망 중소기업 육성책의 일환으로 이루어진 것으로 강원지방공업시험소와 조성백 연수생께 감사드린다.

Reference

- 1) 정일남, Silicone Industry, 화학과 공업의 진보, Vol. 21, No.3, 1981.
- 2) 상기남, 요업광물, 요업학회지, Vol. 3, No.2, 1966.
- 3) 박재복, 비금속 광물의 개발현황과 전망, 대한광산학회지, Vol. 19, 특집 1호.
- 4) 김영진 外, 요업공학 핸드북, 대광서립, 1980.
- 5) 이종근, 요업원료학, 대학교재출판사, 1978.
- 6) KSE 3066 '규석분석방법'
- 7) Phillips, Optical Mineralogy, Freeman
- 8) Mason, Elements of Mineralogy, 대학교재출판사
- 9) Pearl, Rocks and Minerals, 7th ed, Barnes & Noble, 1963.
- 10) 박금철, 국산 Kaolin 광물에 수반된 철화합물의 종류 및 존재상태 구명에 관한 연구, 요업학회지, Vol. 11, No.2, 1974.