

국내산 고령토정제에 관한 연구

신 건 철* 이 재 장** 전 호 석*** 조 성 백†

A Study on the Purification of Domestic Kaolin Mineral

Kun-Chul Shin, Jae-Jang Lee, Ho-Seok Chun, Seong-Baek Choi

ABSTRACT

The samples used for this work were low grade clay(Fe_2O_3 : 2.90%, TiO_2 : 1.65%) produced from Youngsan-po district, and for the iron-bearing impurities removal having a bad influence on Kaoline sample was carried out column floatatoin using Oleic acid, Potassium oleat, Aero 840 promotor, Aero 870 promotor and Keroseneas collectors.

For removal of the iron-vearing impurities from the kaoline, investigated first chemical composition size distribution of Kaoline sample, also performed a basic study on pulp density, collector and pH change on a sort of frother.

The flotation separation of impurities from kaoline can be achieved by using both oleic acid and Aero 840 promotor as collectors within narrow acid limits(pH 2-3).

Pine oil was more effective frother than MIBC with oleic acid as aa collector.

* 강원대학교 공과대학 재료공학과 부교수
** 강원대학교 공과대학 자원공학과 부교수

*** 강원대학교 공과대학 자원공학과 박사과정
† 강원대학교 공과대학 재료공학과 박사과정

서 론

점토는 일반적으로 수마이크론 크기의 미세한 입자의 집합체로서 천연에 존재하고 있으며 독특한 표면성질 때문에 화학, 의약, 도료, 제지, 공업등 여러 분야에 있어서 용도가 다양하며 특히 요업공업에서는 가스성 원료로서 광범위하게 사용되는 매우 중요한 원료이다.

요업제품중에서 특히 도자기 제품은 5년전만 해도 정제를 하지 않은 고령토를 사용하며 제품을 만들어도 판매에 별문제점이 없이 수요자들의 욕구를 충족시켜 왔으나 최근 국민생활의 향상과 그에 따른 국내 산업의 발달로 그 용도가 다양해지자 양질의 고품위 정제 원료 수요량이 크게 증가되었다.

현재 국내의 고령토는 비금속 광물중 부존량이 가장 많은 자원임에도 불구하고 대부분이 저품위로 산출되고 있다. 이러한 고령토의 저품위 현상은 고령토 광석중에 불순물로 다른 함철광물 및 기타 광물들이 상당량 함유되어 있기 때문이다. 따라서, 저품위 원료의 고품위화와 균질화를 위한 원료 정제기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

현재까지 국내 연구동향을 통해 살펴본 점토광물 정제에 대한 연구는 정제된 원료에 대한 요구가 적었기 때문에 대부분이 산출지역의 광물 조성에 대한 HCl, NaCl 등과 같은 화학처리 방법이나 효율이 극히 적은 정제법을 사용하여 왔음을 알 수 있었다. 이러한 화학적 방법들은 점토광물 고유의 물성을 파괴시켜 오히려 가스성을 저하시키는 위험을 초래할 수 있다. 그러므로 점토광물의 자체성질을 파괴하지 않고 정제할 수 있는 물리적인 선광법의 선정과 이 분야에 대한 기초 연구 data를 확립하는 것이 필수적이라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 점토광물의 효율적인 정제를 위하여 먼저 시료 점토의 화학적 특성을 조사하고 주요 구성광물의 종류와 특성에 관하여 시험규명하였으며 부유선광과 같은 물리적인 선광법에 의한 원료 정제기술의 모색을 위하여 광액 농도, 포수제, pH변화등 기초적 연구를 하였다.

시료 및 시약

2-1. 시 료

본 연구에 사용된 시료는 전남 영산포 지역의 고령토를 사용하였으며, 원광 시료중의 성분확인을 위하여 화학분석을 그리고 원광중의 불순물 규명을 위하여는 XRD분석을 각각 사용하였으며 시료의 입도 분석을 위하여는 일본 SEISHIN(SK-200S)사의 입도분석기를 사용하여 측정하였다.

먼저 화학분석에 있어서 SiO₂는 응집중량법 및 흡광도법을 병용하였으며 Al₂O₃는 무게중량법 및 UPPYERON EDTA 아연 적정법, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, MnO는 원자흡광도법을 TiO₂는 Dian tipyrylmethane 흡광도법 등으로 원자흡수 분광계(A.A. 미국 Perkin Elmer 2380), UV-Visible spectrophotometer(Verian Techtron Super Scann)를 이용하여 KSL 4007, KSL 3120에 준하여 KMnO₄로 측정하였다.

Table 1.에 나타나 있는 화학분석 결과를 고찰해보면 Al₂O₃가 19.51%, SiO₂가 62.02%, Fe₂O₃가 2.90%, TiO₂가 1.62%이고 기타 성분은 극히 소량 함유하고 있으며 Fe₂O₃와 TiO₂성분이 많이 함유되어 고령토의 품위면에서 볼 때 고급도자기에는 사용할 수 없는 저질 고령토임을 알 수 있다.

원광시료의 불순물 규명에 사용한 XRD분석은 원광시료에 있어 최대한의 회절강도와 최소한의 표준편차를 얻기 위하여 시료의 입도를 5 μ m이하로 되게 마노유발에 잘 분쇄하였으며 사용한 X-선 회절기는 일본 Rigaku Denki Do(111 A)를 사용하여 분석하였으며 그 결과 Kaolinite, Quartz, Sericite, Orthoclase, Albite 등의 광물조성을 이루고 있음이 확인 되었다.

원시료에 대한 입도분포 시험은 325mesh타일러 표준체의 잔류분과 통과분의 입도분포를 각각 별도의 시험 방법으로 시험 하였으며, Table 2.는 325 mesh 잔류분만을 170, 200, 230, 325mesh 체를 사용하여 습식분석한 것이며 Fig.1은 325mesh 통과분만을 일본 SEISHIN(SK-200S)사의 입도분석기를 사용하여 분석한 결과이다. 표에서 본바와 같이 325mesh 잔류분의 시료입도 분포를 보면

Table 1. Chemical composition of test sample.

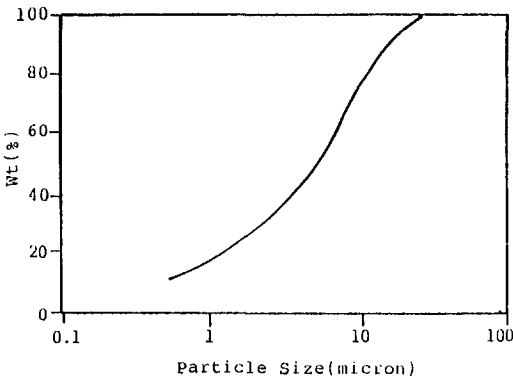
Chemical Compositions	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂
Wt %	62.02	19.51	2.90	0.65	0.78	1.80	0.99	Tr	1.65

Table 2. Particle size distribution of +325 mesh fraction(Wt% of Total 10.98)

Particle size range(μm)	-4000 +90	-90 +75	-75 +65	-65 +44
Wt %	7.98	1.97	0.04	0.99

Table 3. Particle size distribution of Column flotation feed.

Particle size range(μm)	0-0.5	0.5-1	1-3	3-5	5-10	10-12	12-15	15-17	17-20
Distribution (Wt%)	10.89	12.24	23.86	3.43	56.98	64.71	70.15	75.71	79.66

**Fig 1.** Particle size distribution of Column flotation feed.

-4+170mesh의 입단이 비교적 많은 편이고 나머지는 비교적 소량에 불과하다. 그리고 325mesh (44 μm)통과분은 약 90%를 차지하며 이들의 평균 크기는 8.5 μm 이다. Table 3.에서 보는바와 같이 44 μm 이하의 입도에서는 5-10 μm 입단이 가장 많은 비중을(23.52%) 차지하고 있음을 알 수 있다.

2-2. 시 약

본 실험에 사용한 시약들은 다음과 같다.

Sulfuric Acid : H₂SO₄, HORI PHARMACEUTICAL CO., Japan, EP.

Sodium Hydroxide : NaOH, 東京應化工業株式會社, 日本.

Oleic Acid : CH₃(CH₂)₇ CH : CH(CH₂)₇ COOH, Junsei Chemical Co., Japan, EP.

Potassium Oleate : CH₃(CH₂)₇ CH : CH(CH₂)₇ COOK, Switzerland.

Aero 840 promoter : American Cyanamid Co., U.S.A.

Aero 825 promoter : American Cyanamid Co., U.S.A.

Aero 870 promoter : American Cyanamid Co., U.S.A.

Kerosene : Junsei Chemical Co., Japan, EP.

Tannic Acid : C₁₄H₁₀O₉. xH₂O, Japan.

MIBC : (CH₃)₂ CHCH₂CH(OH)CH₃, Switzerland.

Pine Oil : 日本香料藥品株式會社, 日本.

실험 방법

영산시료 400g을 증류수(7600ml)와 325mesh체를 이용하여 체질한후 사상산불(0.44 wt.%, 1.65%Fe)은 제거하고, 사하산물을 컬럼(column)부선 실험용 원액(5%고체)으로 사용하였다. 이 원액을 조건조(a)에 넣은 후 교반기(b)의 속도를 2500rpm으로 작동시키면서 오레인산(oleic acid, 0.19wt %), potassium oleate(0.19wt. %), Aero 840 promoter(0.18wt.%) 등의 포수제 첨가-황산이나가성소다로써 소정의 pH를 조정-소정량의 MIBC, pine oil 등 기포제를 조건조에 넣고 5분정도 교반후 교반속도를 600rpm으로 낮추고 컬럼(c)에 펌프(d)를 작동시켜 광액을 급광하였다. 잠시 후 질소통(e)을 열어 레귤레이터(f)를 거쳐 질소를 컬럼에 공급(5 l/min.)하여 컬럼 위로 배출되는 오버플로(overflow)와 컬럼 아래쪽의 언더플로(underflow)를 모았다. 포수제가 petroleum sulfonate 계인 Aero 825 promoter, Aero 870

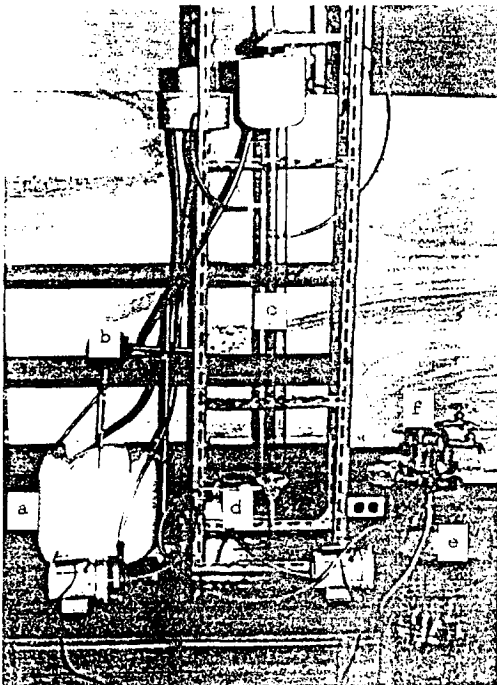


Fig 2. Column flotation set up.

promoter인 경우에는 먼저 A.825P.와 kerosene을 각각 0.09wt.% 첨가하여 오버플로로 1차산물을 제거하였으며, 잔류 펄프에 A.870 P.를 0.09wt.% 추가하고, Tannic acid(0.06wt.%)를 가한 다음 pH를 변화시켜 오버플로와 언더플로 산물을 얻었다. 이와같이 얻은 산물을 건조기에서 65 °C로 유지하여 건조시킨 후 Spectronic 20을 이용한 비색법(o-phenanthroline을 사용한 Fe 정량법)에 의하여 철분을 정량하였다.

실험결과 및 고찰

1. pH변화와 포수제의 관계

Fig.3는 pH 변화에 따른 고령토, 석영, 운모 및 장석에 제타(Zeta)전위를 나타낸 것이다. 이 그림에서 고령토, 운모, 석영, 장석 등의 제타전위 값은 pH 3 이상에서는 모두 음으로 하전되는 것을 알 수 있으며, 석영, 장석, 운모의 제타전위 값의 변화를 고령토의 값과 비교해 볼때 pH값이 증가함에 따라 음하전량도 급격히 증가하는 경향을 알 수 있다. 또한 시료중에 존재하는 산화철 등 함철광물의 등전점(Zero potential charge)은 대체로 pH 6-7로서 이를 기점으로하여 산 영역에서는 양으로 하전되고, 알카리 영역에서는 음으로 하전됨을 여러 문헌^(2, 3, 10)에서 밝히고 있다. 이와같은 관계로부터 미루어

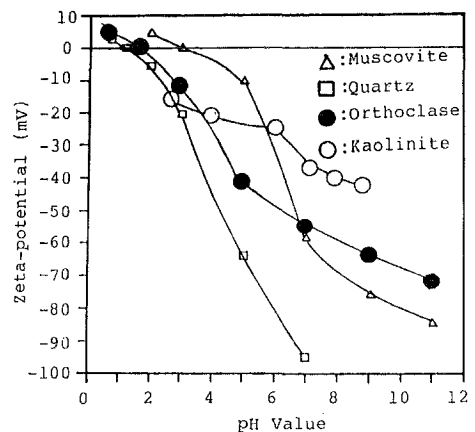


Fig 3. Zeta potential charge of kaolinite, quartz, muscovite and orthoclase as a function of pH

불 때 운모류나 함철광물의 제거는 pH 3 내지 중성 부근에서 분리제거가 가능할 것으로 예상된다.

Fig.4는 포수제로서 oleic acid, potassium oleate, Aero 840 promoter를 사용했을 때 pH 변화가 철분제거에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 동일 부선조건 하에서 potassium oleate는 약산 내지 약 알칼리 영역에서 철분함량이 약간 낮게 나타나고, Aero 840 promoter는 산성영역에서 비교적 낮게 나타나고 있다. 그러나 Fig. 3에서 기대했던 철산화물의 제거 가능성과는 달리 Fig. 4의 분리현상이 뚜렷하지 않은 것은 영산 시료 자체가 풍화-퇴적작용에서 착색에 의한 오염, 유색광물의 함유 등에 의한 광물의 표면특성의 차이가 미미하기 때문인 것으로 사료된다.

그리고 oleic acid를 포수제로 사용한 pH변화실험에서 기포제로서 MIBC와 pine oil을 사용했을 때 이들에 대한 부선효과는 pine oil이 다소 좋게 나타나는 것을 알 수 있다.

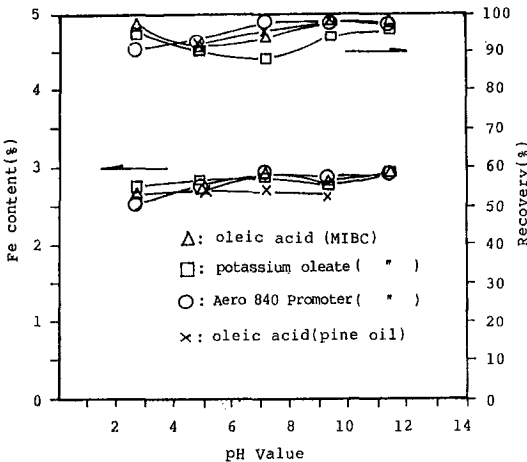


Fig 4. Effect of pH on the froth flotation of kaolinite

conditions : pulp density : 5%, collector : 0.17wt% of solid. flotation time : 10min.

2. pH변화와 우선부선

Fig.5는 pH변화에 따라 Aero 825 promoter와 kerosene을 사용하여 산화철 및 운모 등을 1차부

선하여 제거하고, 여기에 Aero 870 promoter와 tannic Acid을 첨가한후 2차 부선한 경우를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 동일조건 하에서 pH값을 강산성에서 강알칼리까지의 전역에 걸쳐 변화 시켰을 때 철분함량은 거의 일정하게 나타나고 있다. 그러므로 위와같은 시료를 사용한 시험조건에서는 pH변화에 대한 효율적인 철분제거의 특성이 보이지 않으므로 향후에는 시료표면의 예비처리를 포함한 조건제 및 포수제 등을 변화시켜 계속 연구하고자 한다.

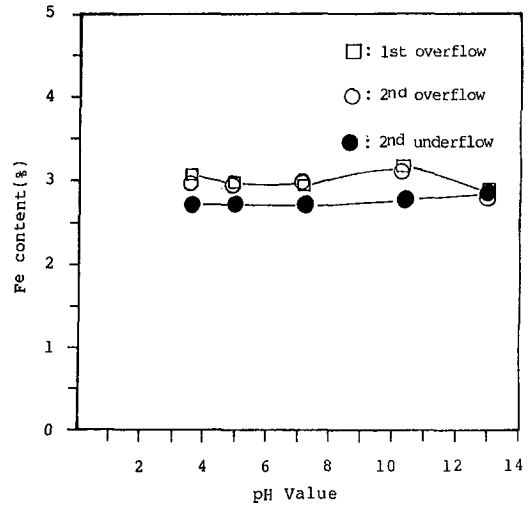


Fig 5. Effect of pH on the differential flotation of kaolinite.

conditions : pulp density : 5%, collector : 0.09wt% of solid flotation time : 10min.

결 론

영산포 지역에 분포하는 저품위 고령토에 대한 oleic acid, potassium oleate, Aero 840 promoter 등의 포수제들을 pH변화하면서 부선한 결과와 Aero 825 promoter kerosene 그리고 Aero 870 promoter, tannic acid 등을 사용한 우선부선 결과에 대한 실험결과는 다음과 같다.

1. Oleic acid, potassium oleate, Aero 840 promoter 등의 포수제를 사용한 pH시험에서 철분

제거율은 Aero 840 promoter를 사용한 경우에 효과적이었으며 pH 2.5에서 2.5% Fe 및 91%의 yield를 얻었다.

2. Oleic acid와 Aero 840 promoter를 포수제로 사용한 경우 산성영역(pH 2.5 : 철분제거 0.3, 0.4%)에서, Potassium oleate의 경우는 산성영역(pH 2.5 : 철분제거 0.25%)과 알카리영역(pH 35 : 철분제거 0.2%)에서 철분제거의 가능성이 있다.

3. Oleic acid를 포수제로 사용하였을 때 기포제는 MIBC보다 Pine oil이 효과적이다.

4. Petroleum sulfonate계인 Aero 825 Promoter, Kerosene, Tannic acid, Aero 870 Promoter를 사용한 우선 시험에서 pH변화에 대한 원시료 중의 철분제거(최고 0.3%)효과는 적었다.

참 고 문 헌

1. American Cyanamid company; Mining chemicals Handbook. Mineral Dressing Notes No. 26, P.91-92(1976).
2. Arnold, B.J. and Aplan F.F.; The effect of clay slimes on coal flotation, part 2: The role of water quality, International Journal of mineral processing, 17, P.248 (1986).
3. Errol, G.K. and David, J.S.; Surface and Interfaces. Introduction to Mineral processing, P.101(1982).
4. 신방섭 외4명 : 장석의 부유선별에 관한 연구, 한국자원공학회 Vo1. 27, P.177(1990).
5. 우재천, 황기엽 : 철망간중석의 계면전기현상과 부유특성, 대한광산학회지, Vo1. 23, P.100 (1986).
6. 유택수, 오재현 : 고령토의 정제에 관하여, 대한광산학회지, Vo1. 6, P.74-80(1969).
7. 이재천, 이원해 : 미립 Hematite의 액체-액체추출, 대한광산학회지, Vo1. 22, P.64 (1985).
8. 조명승, 조건준 : 고령토에 대한 선광 예비시험, 지질광물조사 연구보고서, P.1-39(1973).
9. 황기엽, 오중기, 이동휘 : 저품위 고령토의 정제에 관한 연구, 대한광산학회지, Vo1. 15, P. 315-326(1978).
10. 황기엽, 오중기, 이동휘 : 하동-단성-산청지구 도색 고령토의 탈철에 관한 연구(2)-Zn puls SO₂ 침출, 대한광산학회지, Vo1. 19, P. 119-124(1982).