

## 高嶺土 微粒子的 水中 凝集 特性

申洪準 · 申康浩\* · 趙東星\*\*

大韓鑛業振興公社, \*三陟産業大學校 資源工學科, \*\*仁荷大學校 資源工學科

### Flocculation of Fine Particles of Kaolin in Water

Hong Jun Shin, Kang Ho Shin\* and Dong Sung Cho\*\*

Korea Mining Promotion Corporation

\*Dept. of Mineral & Energy Resources Eng., Samchok National Univ.

\*\*Dept. of Mining & Mineral Eng., Inha Univ.

#### 요 약

경남 단성의 대명광산 고령토의 전기영동에 의한 표면전위를 조사하였다. 고분자응집제, 수소이온 및 전해질의 농도변화에 따른 응집 정도를 알아보기 위하여 현탁상등액의 빛 투과율을 측정하였다. 수용액에서 고령토 미립자의 등전위점이 pH 3.2 부근으로 나타났으며, 등전위점 근처에서 최고의 응집효과가 나타났다. 고령토 미립자에 대한 Accofloc 고분자응집제의 응집효과는 음이온(A-110) < 비이온(N-100) < 양이온(C-482) 순으로 높았으며, 4 ppm 정도라도 충분한 효과를 나타냈다. 양이온 고분자응집제의 응집효과는 Superfloc(C-577)에 비하여 Accofloc(C-482)이 더 좋은 결과를 보였다. NaCl 만으로는 응집효과가 없었으나, 고분자응집제와 병용시에는 고분자응집제 만을 사용할 때보다 더 향상된 응집효과를 나타냈다.

#### ABSTRACT

The settling characteristics in flocculation of Dae-myong kaolin were studied by measuring the electrophoretic mobility and the light transmittance of suspensions with various concentrations of flocculants, hydrogen ion and electrolytes. Isoelectric points of kaolin occurred at pH 3.2. The fine particle coagulation of kaolin was achieved most effectively at the isoelectric points. The optimum flocculation of Accofloc was occurred when the concentration was 4 ppm, and the coagulation became greater in the order of anionic, nonionic and cationic. The flocculation of Accofloc(C-482) was more effective than that of Superfloc(C-577). No effectiveness was found when NaCl was added, but flocculations of nonionic and anionic were more effective when NaCl and flocculants were added.

#### 1. 서 론

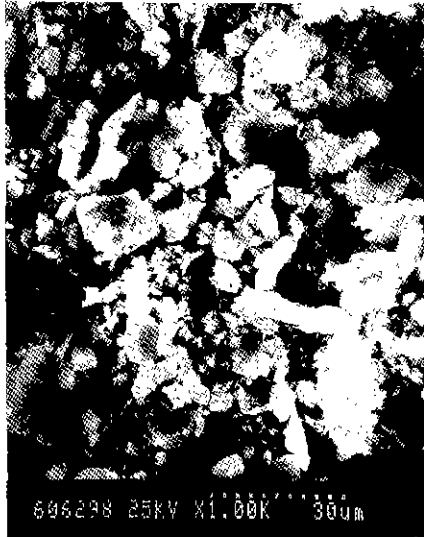
광물의 이용에 대한 요구의 증가와 수요량의 증가는 자원이 고갈됨에 따라 저품위 및 조적이 복잡한 광석 또는 미세한 광석을 취급해야 할 필요성이 발생하게 되었고 따라서 미세한 광물의 선택 분리가 더욱 요구되어지는 상태에 있다. 특히 수중에 현탁시킨 미립자를 취급하는 경우에는 수중에 분산 존재하는 미립자의 거동이 선별에 대단히 큰 영향을 미칠수 밖에 없으므로 큰 관심의 대상이 되어 있다.

미립자가 수중에 현탁되는 것은 ζ전위의 영향으로 하전

을 띄게 되며, 이 하전에 따른 전위로 인해 입자는 응집이 일어나지 못하고 분산상태가 장시간 유지되는 것으로 알려져 있다. 그러므로 고체 미립자를 침강시키려면 전해질인 표면 전위 결정 이온으로 현탁 미립자의 표면을 전기적으로 중화시키거나 또는 미립자들을 가교형성 등의 메카니즘으로 큰 응집체를 이루게 하여 침강이 이루어지게 할 필요가 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 관점에서 본 연구에서는 몇가지 전해질인 무기염과 고분자응집제를 사용하여 자연에서 미립자로 존재하는 대표적인 광물인 고령토의 응집 현상을 조사 검토 하였다

**Table 1.** Chemical compositions of Dae-myong kaolin sample

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Wt. %	44.7	37.8	0.85	1.93	0.35	0.95	0.52	0.15

**Fig. 1.** SEM image of Dae-myong kaolin.

## 2. 시료 및 실험방법

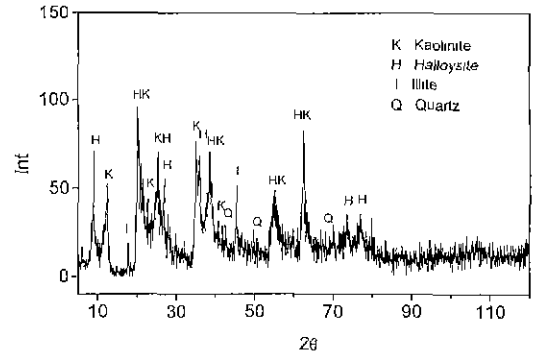
### 2.1. 시료

고령토는 판상구조의 Kaolinite와 침상구조의 Halloysite로 크게 나눌수 있으며, 각각의 화학식은  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 와  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ 이다.

본 실험에 사용한 고령토는 경남 단성의 대명광산에서 입수한 것으로 뭇드밀을 사용하여 -100 mesh로 분쇄한 다음 알루미늄질구로 약 100  $\mu$  이하가 되게 하고, 마노질구로 충분히 마광하여 7  $\mu$  이하가 되도록 하였다. 고령토 미립자는 현미경 관찰에 의하면 7  $\mu$  이하가 약 80% 정도 되었다.

Fig. 1은 대명광산 고령토의 주사전자현미경 사진이며, Table 1은 화학분석 결과이고, Fig. 2는 X-선회절분석 결과이다 이들을 종합하여 보면 대명광산 고령토는 Kaolinite와 Halloysite가 섞여 있으며, 소량의 석영과 Illite가 포함되어 있다고 하겠다.

본 실험에 사용한 고분자응집제는 American Cyanamid Co. 제품의 Superfloc C-573, C-577 그리고 Accofloc C-482, N-100, A-110을 0.005% 수용액으로 만들어 사용하였고 물은 증류수를 사용하였다.

**Fig. 2.** X-ray diffraction pattern of Dae-myong kaolin.

### 2.2. 실험 방법

입자의 크기가 균일하다면 현탁액 내에 존재하는 입자의 양은 현탁액의 빛 투과율에 반비례하며 현탁입자의 응집은 침강정도에 비례한다. 여기서는 입자의 크기가 일정하지 않기 때문에 응집현상과 침강속도의 관계를 정확히 나타낼 수는 없으나, 응집이 일어나면 현탁된 입자의 분산도가 낮아지고, 또한 입자의 침강속도가 빨라져서 현탁액의 빛 투과율이 높아지게 될 것이다 물론 응집현상이 입자의 침강속도에 영향을 끼치지 않는 경우도 있겠으나 현탁액의 빛 투과율이 상승되었다면 이는 응집현상에 비례한다고 할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 현탁상등액의 빛 투과율을 측정하여 응집정도를 비교 검토하였다.

실험용기로 직경이 약 2.7 cm의 100 ml 메스실린더를 사용하였으며 현탁액은 고체농도 0.3%가 되게 고령토 시료를 0.3 g 넣어주고 증류수와 시약으로 100 ml가 되게 한 다음, 입자들이 충분히 분산되고 시약이 입자표면에 충분히 작용할 수 있도록 구멍이 뚫린 직경 22 mm인 원판이 부착된 스테인레스 교반봉으로 약 1분간 기포가 발생하지 않도록 교반한 후 정지하였다 2시간이 경과한 후 바닥에서 10 cm 되는 위치에서 현탁상등액을 약 4 ml를 채취하여 Spectronic-20으로 560 nm의 파장에서 증류수를 기준하여 빛 투과율을 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 등전위점 측정

수용액에서 순수한 고령토 입자의 등전위점(isoelectric

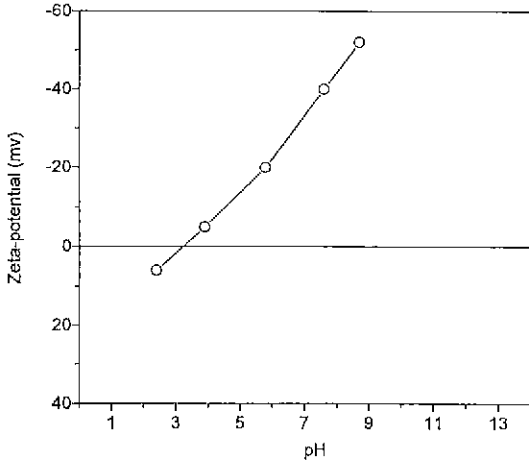


Fig. 3. Relationship between zeta-potential and pH.

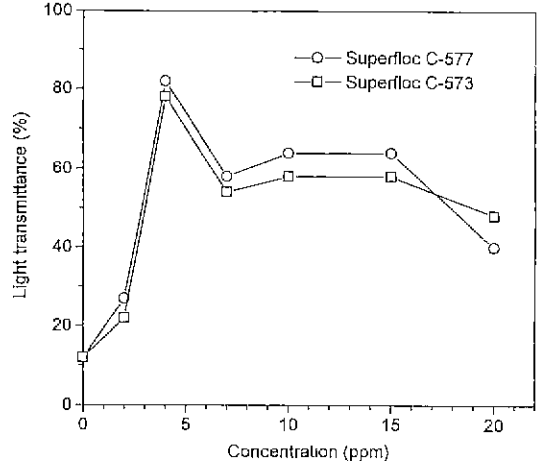


Fig. 5. Effect of Superfloc concentration on the light transmittance of suspensions. (0.3% pulp density, 2 hrs. after agitation)

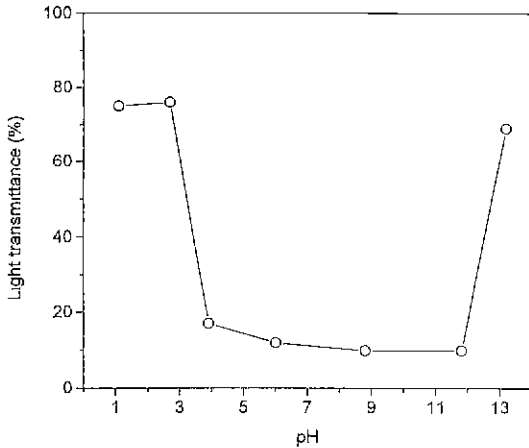


Fig. 4. Effect of pH on the light transmittance of suspensions. (0.3% pulp density, measured 2 hrs after agitation)

point)은 pH 2.8~4.2로 알려져 있다.<sup>4, 5)</sup> Fig. 3은 실험에 사용한 고령토 미립자의 ζ전위를 HCl과 NaOH로 pH를 변화시킨 후 측정된 결과이다. 등전위점이 pH 3.2 부근에서 나타났으며, 이보다 알카리 영역에서 음으로 하전되어 있다 강산용액과 강알카리용액에서는 열대류현상과 분극작용으로 입자의 추적이 어려워 ζ전위를 측정하지 못하였다.

### 3.2. 수소이온 농도가 응집에 미치는 영향

Fig. 4는 수소이온 농도가 고령토 미립자의 응집에 미치는 영향을 알아보기 위하여 HCl과 NaOH 만으로 pH를 조

절한 수용액에 고체농도 0.3%가 되도록 시료를 현탁시키고 2시간만에 빛 투과율을 측정 한 것이다. pH 3보다 산성 영역에서는 빛 투과율이 75%로 향상되었으며 pH 4보다 알카리 영역에서는 거의 빛 투과율의 향상이 없다가 pH 13부근에서 70% 정도로 향상되었다.

이 결과를 등전위점 측정 결과와 연결하여 보면, pH 3에서의 급격한 빛 투과율 향상은 ζ전위에 의한 전기적 반발이 소실되므로 입자 상호간의 인력으로 응집이 일어난 것으로 보인다. 또한 pH 1과 pH 13에서 빛 투과율이 크게 나타나는 것은 분극작용으로 인하여 정확한 전위값을 측정할 수 없었기 때문에 ζ전위치로 나타내지는 못하였지만 전위 결정이온들의 농도가 커짐에 따른 흡착량의 변화에 대한 경향으로 보여진다.

### 3.3. Superfloc 고분자응집제의 응집효과

고령토 입자가 분산되어 있는 현탁액에 고분자응집제의 첨가는 미립자 표면의 전하중화 및 가교형성 등의 메카니즘에 의해 커다란 응집체를 형성하게 될 것이므로 응집과 침강으로 인하여 빛 투과율이 향상될 것이다

Fig.5는 고체농도 0.3%의 현탁액에 Superfloc 양이온 고분자응집제를 첨가하고 2시간 침치한 후 빛 투과율을 측정 한 결과이다. 약 4 ppm에서 80% 정도의 빛 투과율을 보였으며 7 ppm이상 에서는 60% 정도의 빛 투과율을 보였다. 이는 응집에 소요되는 고분자 응집제는 4 ppm 정도로 충분하며 더 많은 양의 첨가는 해교현상으로 응집효과가 떨어지는 것으로 생각된다

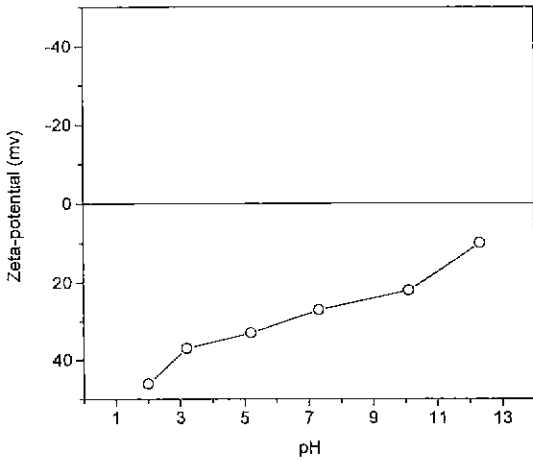


Fig. 6. Relationship between zeta-potential and pH when 5 ppm superfloc c-573 was added.

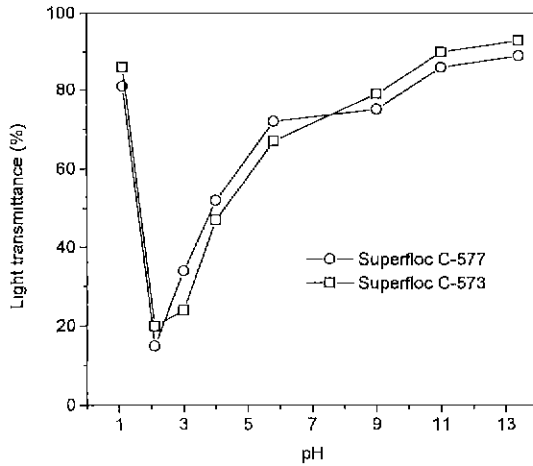


Fig. 7. Effect of pH on the light transmittance of suspensions when 5 ppm superfloc was added. (0.3% pulp density, 2 hrs. after agitation)

Fig. 6은 양이온 고분자응집제(C-573)를 5 ppm 첨가하고 pH에 따른  $\zeta$ 전위를 측정된 결과이다. 이 결과는 Fig 3과 평행하는 모양을 보여주므로 거의 전 pH 범위에서 응집제가 흡착되어 양하전을 띄고 있다. Fig 7은 양이온 고분자응집제를 5 ppm씩 첨가하고 HCl과 NaOH만으로 pH를 조절한 후 빛투과율을 측정된 것이다. pH 2에서 약 20% 정도의 저조한 빛 투과율을 보이고, 이보다 알칼리영역으로 갈수록 빛 투과율이 크게 향상되어 90% 정도의 빛 투과율을 나타냈다. 이 결과를 Fig. 6과 비교해 보면  $\zeta$ 전위의 절대값이 작을수록 응집이 잘 이루어져 빛투과율이 크

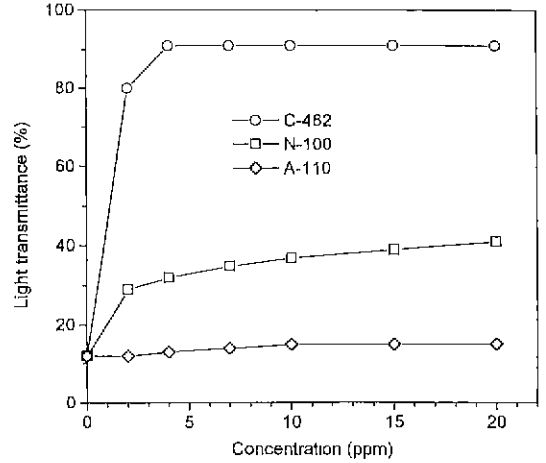


Fig. 8. Effect of Accofloc concentration on the light transmittance of suspensions. (0.3% pulp density, 2 hrs. after agitation)

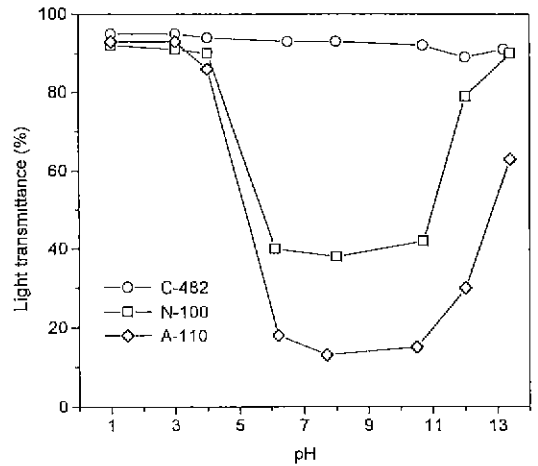
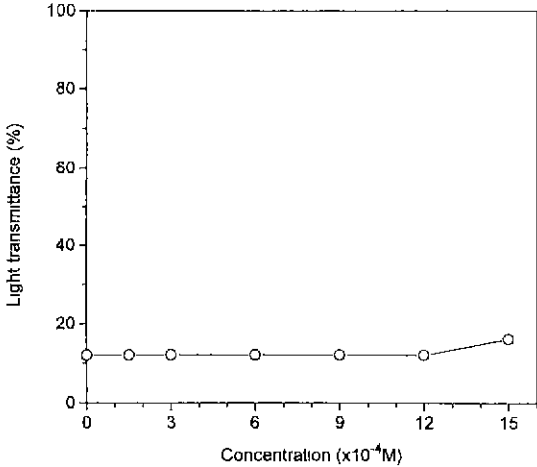


Fig. 9. Effect of pH on the light transmittance of suspensions when 5 ppm Accofloc was added. (0.3% pulp density, 2 hrs. after agitation)

게 나타난다. 그리고 pH 1에서의 높은 빛 투과율은 공존하는 이온들의 화학적 흡착으로 인하여 응집이 일어난 것으로 생각된다.

### 3.4. Accofloc 고분자응집제의 응집효과

Fig. 8은 Accofloc 고분자응집제의 첨가량을 변화시키고 2시간 후에 빛 투과율을 측정된 것이다. 이 결과를 보면 첨가량 4 ppm에서 양이온(C-482)은 92%로 빛 투과율이 향상되었고 비이온(N-100)은 32%, 음이온(A-110)은 12%의 빛



**Fig. 10.** Effect of NaCl concentration on the light transmittance of suspensions. (0.3% pulp density, 2 hrs. after agitation)

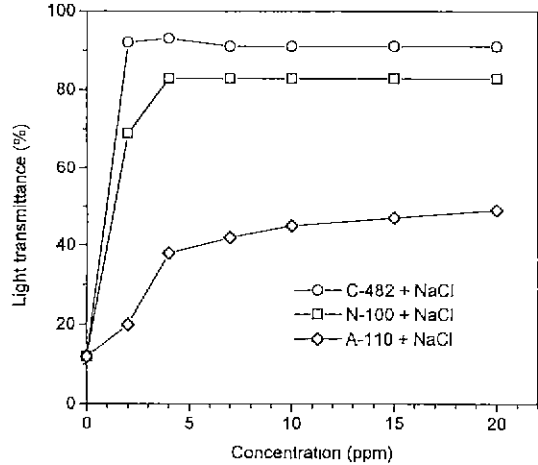
투과율을 보였다. 이는 중성 용액에서 고령토미립자가 음하전을 띄므로 양이온 고분자응집제가 전위간의 인력으로 흡착되어 응집이 이루어졌으며, 음이온 고분자응집제는 같은 부호의 반발력에 의해 응집이 거의 이루어지지 않은 것으로 보인다.

Fig. 9는 Accofloc 고분자응집제를 5 ppm씩 첨가하고 HCl과 NaOH만으로 pH를 조절한 후 빛 투과율을 측정 한 것이다. 이 결과에 의하면 강산성쪽에서 모든 고분자응집제가 90% 이상의 빛 투과율을 나타냈다. 그리고 pH 5~11에서 음이온(A-110)은 약 15%, 비이온(N-100)은 약 40%의 빛 투과율을 보이다가 pH 13에서 다시 향상되었다. 이는 강산성측과 약알칼리측에서 공존하는 이온들의 농도 변화에 의한 영향으로 화학적인 흡착이 이루어진 것으로 생각되어진다.

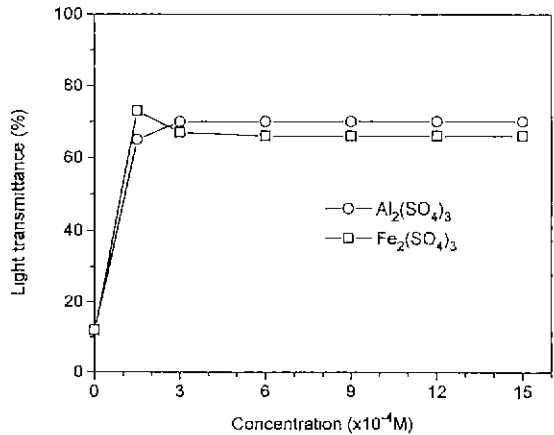
**3.5. 고분자응집제의 응집에 무기염의 영향**

Fig. 10은 고령토미립자의 응집에서 무기염의 첨가가 빛 투과율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 NaCl의 농도변화에 따른 빛 투과율을 측정 한 것이다. 이 결과에 따르면 거의 응집에 영향을 나타내지 못하였다 이는 Na<sup>+</sup>나 Cl<sup>-</sup>은 고령토 전위 결정 이온이 아님을 보여준다.

Fig. 11은 3×10<sup>-4</sup> M의 NaCl이 존재하에 Accofloc 고분자응집제의 첨가량에 따른 빛 투과율을 측정 한 것이다. Fig. 8과 비교하여 보면 양이온(C-482)은 2 ppm에서 80%가 92%로 빛 투과율이 향상되었으며, 비이온(N-100)은 4 ppm에서 32%가 83%로, 음이온(A-110)에서는 4 ppm에서 13%



**Fig. 11.** Effect of Accofloc concentration on the light transmittance of suspensions when 3×10<sup>-4</sup> M NaCl was added. (0.3% pulp density, 2 hrs. after agitation)



**Fig. 12.** Effect of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> concentrations on the light transmittance of suspensions. (0.3% pulp density, 2 hrs. after agitation)

가 38%로 빛 투과율이 더 향상된 것으로 나타났다. NaCl 단독으로는 고령토미립자의 응집에 영향을 미치지 못하고, 고분자응집제와 병용시에 빛 투과율이 더 향상된 것이다. 이는 고령토미립자와 고분자응집제가 흡착되어 형성된 응집체의 표면을 Na<sup>+</sup>나 Cl<sup>-</sup>가 중화시켜 더 큰 응집체가 형성<sup>4)</sup>되어 빛 투과율이 향상된 것으로 생각된다.

**3.6. Al<sup>3+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 첨가가 응집에 미치는 영향**

중성 수용액에서 여러가지 수산화 이온으로 존재하는 알루미늄과 철의 황산염을 사용하여 응집효과를 알아 보았다.

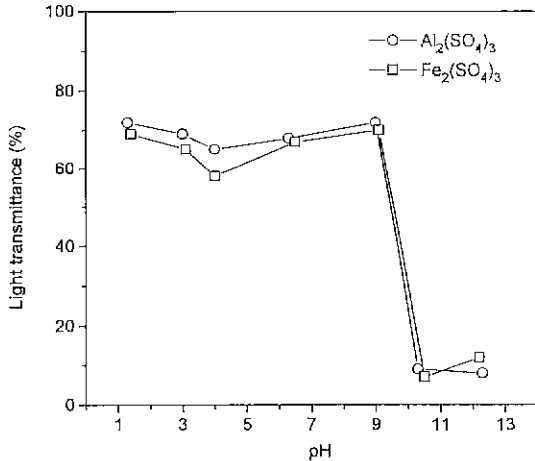


Fig. 13. Effect of pH on the light transmittance of suspensions when  $7.5 \times 10^{-4}$  M of each  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  were added. (0.2% pulp density, 2 hrs. after agitation)

Fig. 12는 고체농도 0.3%의 고령토 현탁액에  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 첨가량을 변화시키고 2시간 후에 빛 투과율을 측정 한 결과이다.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 나  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 가 산성염이므로 현탁액이 약산성이 되었으며  $1.5 \times 10^{-4}$  M에서 70% 정도의 빛 투과율을 보였다.

Fig. 13은  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 첨가량을  $7.5 \times 10^{-4}$  M 씩 첨가하고 HCl과 NaOH로 pH를 변화시켜서 빛 투과율을 측정 한 결과이다. pH 1~9까지는 70% 정도의 빛 투과율을 보이다가 pH 10 이상에서는 급격히 저하되었다. 산성 영역에서는  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 의 가수분해로 생성되는 수산화 양이온들이 고령토 표면의 ζ전위를 중화시켜 응집된 것이고, 중성 영역에서는 여러가지 수산화 양이온 및 수산화 침전물이 흡착되어 응집이 이루어져 빛 투과율이 향상된 것으로 보인다. 또한 알칼리 영역에서 빛 투과율이 크게 저하된 것은 수산화 침전물과 고령토 원래의 전위가 음하전을 띄고 더우기 가수분해로 생긴 수산화 음이온들의 영향일 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

경남 단성의 대명광산에서 입수한 고령토 미립자의 시약

및 수소이온 농도에 따른 응집효과를 현탁액의 빛 투과율로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수용액에서 고령토 미립자의 등전위점이 pH 3.2 부근에서 나타났으며, 등전위점 보다 알칼리 영역에서 음으로 하전되었다.
2. 수소이온 농도에 따른 고령토 미립자의 응집은 ζ전위가 등전위점이 되는 부근에서 최고의 효과가 나타났다.
3. 고령토 미립자에 대한 Accofloc 고분자응집제의 응집효과는 음이온(A-110) < 비이온(N-100) < 양이온(C-482) 순으로 높았으며 4 ppm 정도 만으로도 충분한 효과가 나타났다.
4. 양이온 고분자응집제의 응집효과는 Superfloc(C-577)에 비하여 Accofloc(C-482)이 더 좋은 결과를 보였다.
5. NaCl 만으로는 응집효과가 없었으나, 고분자 응집제와 병용시에는 고분자응집제 만을 사용할 때보다 더 향상된 응집효과를 나타냈다.
6.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 은  $1.5 \times 10^{-4}$  M 농도 만으로도 높은 응집효과를 나타냈으며, 첨가량의 변화보다는 pH의 영향을 더 받았다.

#### 참고문헌

1. Frank N Kemmer: "The Nalco Water Handbook", 8.1-8.8 (1979).
2. Richard E Ellwanger: "Use and Application of Synthetic Organic Flocculants in the Mining Industry", AIME, Vol. 270, 1812-1815 (1982).
3. Sabine Goldberg and Robert A. Glaubig: "Effect of Saturating Cation pH and Aluminum and Iron Oxide on the Flocculation of Kaolinite and Montmorillonite", Clays and Clay Minerals, Vol. 350, 220-227 (1987)
4. Hirojuki Kage, Yoshize Matsuno and Ko Higashitan: "Flocculant of Kaolin Suspensions with Cationic Polymer", the Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 66, 728-734 (1988).
5. Tschapek, Tcheichvily and Wasowski: "The point of Zero Charge of Kaolinite and  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  Mixtures", Clay Miner, Vol. 10, 219-229 (1974)