

실리카광물의 산침출 정제와 불순물 분석법 연구

이길용 · 윤윤열 · 조수영 · 채영배^{1*}

한국지질자원연구원 지하수지열연구부, ¹자원활용소재연구부
(2007. 10. 23. 접수, 2007. 11. 19. 승인)

Impurity analysis and acid leaching purification of silica minerals

Kil Yong Lee, Yoon Yeol Yoon, Soo Young Cho and Young-Bae Chae^{1*}

Groundwater and Geothermal Division,

*¹Material and Application Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources
92 Kwang-no, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea*

(Received October 23, 2007; Accepted November 19, 2007)

요 약: 2N급(99%)의 실리카를 3N급(99.9%)으로 향상시키기 위해서 널리 이용되고 있는 산 침출법(acid leaching)들의 정제효과와 실리카광물에 존재하는 불순물의 분석법에 대한 연구를 수행하였다. 산 침출법에 이용한 용액은 0.2M-oxalic acid (pH1.5, 2.5), conc-Aqua regia, 2.5 %-HCl/HF, 1 %-HNO₃/HF의 다섯 종류이었으며, 각 방법의 불순물 정제특성과 침출시간에 따른 침출효율을 조사하였다. 실리카광물과 침출용액중의 불순물 분석은 중성자방사화분석법(neutron activation analysis; NAA), 유도결합 플라즈마 원자방출 분석법(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ICP-AES), 원자흡광 분광분석법(atomic absorption spectrometry; AAS), x-선 형광분석법(x-ray fluorescence; XRF), 그리고 습식분석법(wet analysis; WA)의 여섯 가지 방법을 이용하였으며, 불순물의 농도와 종류에 따른 분석법들의 장단점을 조사하였다. 실험에 사용한 실리카광물은 습식 비중 선별 및 자력선별과 같은 물리적 정제를 거친 순도 99%급의 실리카로서 100-150 μm 범위의 입도 분포를 가지는 분말들이었다. 실리카중 주요 불순물은 Al, Fe, Na, Ca 및 Ti 이었으며 수백에서 수천 mg/kg의 농도로 존재하고 있었다. 산 침출방법과 불순물의 종류에 따른 정제효과를 비교한 결과 2.5 %-HCl/HF 침출방법이 가장 효과적이었으며 이 방법으로 99.1% 실리카 분말을 99.8%까지 순도를 향상시킬 수 있었다. 또한 실리카광물과 침출용액의 불순물의 종류와 함량에 따른 최적의 분석기술을 결정할 수 있었다.

Abstract: Purification of silica mineral has been investigated by acid leaching of pulverized silica. A series of studies has been carried out on the effect of leaching silica powder as a function of the leaching time at the constant temperature of 80°C in oxalic acid, aqua regia, and two mixed acids of HF/HCl, HF/HNO₃. The impurities of silica and leachants were measured by neutron activation analysis (NAA), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), atomic absorption spectrometry, x-ray fluorescence (XRF) method and wet analysis (WA). Certain metals, such as sodium, calcium, iron,

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3573 Fax : +82-(0)42-868-3418

E-mail : cyb@kigam.re.kr

aluminium and titanium, have been found in concentrations of hundreds or even thousands of mg/kg. Comparison of purification processes of silica and analytical methods of impurities in the silica was conducted in this study.

Key words : Silica, Purification, Acid leaching, Analysis, Impurity

1. 서 론

실리카광물은 다양한 산업소재의 원료로 이용되고 있으며, EMC와 같은 전자소재, 광학유리, 도료 및 충전제 등에 이용되고 있는 우리나라에서 생산되고 있는 대표적인 기초소재 원료광물이다. 최근 전자소재의 고집적화, 고기능화 등 소재산업의 급격한 발달과 더불어 원료광물의 품질도 엄격히 규제 되고 있는 실정이다. 최근 IT 산업에서 주로 이용되는 실리카는 순도 99.5 %-99.99 % (2N-4N)급이 요구되고 있으나, 국내의 경우 이와 같은 고품위 실리카 광물의 부존량이 적고 품질도 낮아 고품위 실리카 대부분을 국외 수입에 의존하고 있는 실정이다. 저급의 실리카광물의 순도개선에는 물리적인 방법과 화학적인 방법이 개별적으로 혹은 복합적으로 사용되어 지고 있다. 물리적 방법에서는 실리카 원광을 잘게 부순 후 입도별로 분리하여, scrubbing, 비중선별 및 자력선별을 주로 이용하고 있다.^{1,2} 실리카 순도가 98 % 정도인 중급의 실리카 광물에 존재하는 불순물은 물리적 정제보다는 주로 화학적 정제 방법이 널리 이용되고 있으며, 불순물 Fe의 제거는 주로 oxalic acid를 이용한 침출법이 사용되고 있으며³⁻⁹ Al, Ti, K 등의 정제에는 특정 무기산 혹은 복합무기산을 이용한 침출법들이 이용되고 있다.¹⁰⁻¹² 본 연구에서 실리카 산침출 정제에 적용한 용액은 0.2M-oxalic acid(pH1.5, 2.5), conc-Aqua regia, 2.5 %-HCl/HF, 1 %-HNO₃/HF의 다섯 종류로 각 방법의 불순물 침출특성을 침출시간에 따라서 측정하였으며 온도, 실리카와 용액의 비율과 같은 실험조건은 국내외에서 적용되고 있는 방법을 적용하였다. 실리카광물과 침출용액중의 불순물 분석은 중성자방사화분석법(neutron activation analysis; NAA), 유도결합 플라즈마 원자방출 분석법(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ICP-AES), 원자흡광 분광분석법(atomic absorption spectrometry; AAS), x-선 형광분석법(x-ray fluorescence; XRF), 그리고 습식분석법(wet analysis; WA)의 여섯 가지 방법을 이용하였으며, 불순물의 농도와 종류에 따른 분석법들의 분석정확도와

분석감도를 비교분석하였다. 또한 산 침출법에 사용한 모든 실리카광물은 습식 비중선별 및 자력선별과 같은 물리적 처리과정을 거친 순도 99 %급의 실리카 분말들로서 100-150 μm 범위의 입도분포를 가지는 입자들이었다. 실험에 사용한 실리카의 주요 불순물은 Al, Fe, Na, Ca 및 Ti 이었으며 수백에서 수천 mg/kg(ppm)의 농도로 존재하고 있었다. 실리카의 순도 및 불순물의 분석은 NAA, ICP-AES, ICP-MS, AAS, XRF 과 WA 방법들을 이용하였으며, 시료의 형태(실리카, 용출액)나 불순물의 종류 및 함량에 따라서 최적의 분석법을 결정하였다.

2. 실험

2.1. 실리카 분말

산 침출방법으로 불순물을 정제하기 위해 사용한 실리카는 국내산 규석 원광을 잘게 부순 후, scrubbing, 체분리(+150 mesh), 습식 비중선별(경광물), 자력 선별(비자성)과 같은 물리적 정제과정을 마친 100-150 μm 의 입도분포를 가지는 실리카 분말이었다. 이 과정을 통하여 96 %급의 규석을 99 % 급의 실리카분말로 만들 수 있었다.

2.2. 침출용액

실험에 사용한 침출용액은 pH1.5의 0.2M-oxalic acid 과 여기에 NH₄OH를 첨가하여 만든 pH2.5 0.2M-oxalic acid의 두종류 oxalic acid 침출용액과, conc-Aqua regia 침출용액, 2.5 %-HCl/HF 침출용액, 1 %-HNO₃/HF 침출용액의 총 5 종이였다. 이들 용액은 미리 세척하여 금속불순물을 제거한 polypropylene(PP) 병에 직접 만들고 용액의 균질화 및 안정화를 위해 24시간 방치한 다음 실리카불순물의 정제에 이용하였다. 침출용액 제조에 사용한 물은 금속이온을 제거한 초순수(>18 M Ω)이었으며, 모든 시약은 UP-100급(시약구성성분이 외의 각 원소의 함량이 0.1 ppb이하)을 사용하였다. 실험에 이용한 실리카의 분석결과 수백-수천 mg/kg의 불순물이 존재하므로 이 정도의 순도를 갖는 시약으로

도 충분하였다. 만일 실리카의 순도를 4N급 이상으로 향상시켜야 할 경우는 SUP-1급(시약구성성분 이외의 각 원소의 함량이 0.001 ppb이하)의 시약을 사용하는 것이 보다 효율적일 것이다.

2.3. 침출 방법

2.3.1. Oxalic acid leaching

미리 세척한 5 개의 250 mL PP 병에 실리카 분말 15 g씩을 각각 넣고 pH1.5의 0.2M-oxalic acid 침출용액 150 mL와 magnetic stirring bar를 역시 각 병에 넣어준 다음 외부공기 유입에 의한 불순물오염을 억제하기 위하여 밀봉하여 주었다. Magnetic hot plate상에서 미리 준비한 95°C의 순수(deionized water)가 담겨 있는 1L glass beaker에 실리카와 침출액이 들어있는 PP 병을 넣고 stirrer를 회전시켜 주면서 불순물의 침출반응을 개시하였다. 실험은 30W의 백열 전등하에서 수행되었으며, hot plate 수조에서 온도는 95°C로 유지시켰으며, 침출시간은 각 병에 따라서 30, 60, 90, 150, 240분으로 정하여 시간 순서에 따라서 각 병에서 10 mL의 침출액을 취하여 침출용액 분석에 사용하였다. 또한, 침출반응 전의 각 산용액 10 mL도 취하여 분석하고 이를 바탕 값으로 사용하였다. NH₄OH로 pH2.5로 만들어준 oxalic acid 침출용액의 실험은 pH1.5 oxalic acid 침출용액실험과 동일한 방법으로 수행하였다.

2.3.2. Mineral acid leaching

실리카 불순물의 침출정제 실험에 사용한 무기 침출용액은 conc-Aqua regia 용액, 2.5 %-HCl/HF 용액, 1 %-HNO₃/HF용액의 세 종류 이었다. 침출용액과 실리카의 혼합비율, 실험에 사용한 PP 병, magnetic stirrer 사용 조건 등은 oxalic acid 침출정제에서와 같은 조건이었다. 다른 점은 침출온도를 80°C로 유지하였고, 침출시간을 2, 4, 6, 8 시간으로 나누어 침출용액과 실리카를 분석하여 침출효과를 측정하였다.

2.4. 실리카 및 침출액의 불순물 분석

2.4.1. 실리카 분석법

규석 및 물리적 정제를 끝낸 실리카 분말과 산 침출 과정을 끝내고 초순수로 세정하여 용액의 pH가 7 이 될 때까지 세정한 잔류실리카는 건조하여 실리카 순도 및 불순물을 분석하였다. 실리카의 순도는 NAA, XRF, WA방법을 사용하였고, 실리카의 불순물 분석은 NAA, XRF, ICP-AES, AAS를 이용하였다.

(1) NAA

실리카 분말 5 g을 고순도(>4N) 석영관에 넣고 고순도 석영재질로 특수 제작한 버너를 이용하여 밀봉하였다. 이 석영관의 양 옆에 중성자선속(neutron flux) 측정용 비교체를 실리카시료의 위치에 부착하여 기하학적 차이에 의한 중성자선속 차이를 최소화하였다. 또한, 시료와 동일한 석영관에 >4N 급 실리카 분말을 준비하여 시료와 비교 분석하였다. 준비된 석영관을 다시 중성자조사용 Al rabbit에 넣고 밀봉하였다. 실리카가 들어 있는 Aluminium rabbit은 열중성자선속이 가장 높은 HTS-2(hydraulic transfer system-3)에서 1시간 중성자 조사하였다. 10시간의 냉각시간을 거쳐, 조사용 rabbit과 석영관을 절단하여 실리카분말을 측정용 PP 용기에 옮겨 HPGe 반도체 검출기(ϵ ; 30%, fwhm; 1.9 keV at 1.33 MeV, EG&G)를 사용하여 반감기가 10시간에서 2일로 비교적 짧은 ²⁴Na, ⁸²Br 등의 방사능을 1차 측정하였다. 1차 측정이 끝난 실리카분말시료는 ²³⁹Np(²³⁸U)와 같은 반감기가 3일에서 10일 정도인 핵종들의 방사능을 측정하고, 20일 후에 3차 측정하여 ²³³Pa(²³²Th)과 같은 반감기가 1주일 이상 긴 핵종들의 방사능을 측정하였다. 각 성분의 함량계산은 자체개발한 SCM-IF 프로그램을 이용하였다.

(2) XRF

실리카의 주요 불순물의 분석에 사용한 XRF 장비는 Shimadzu사 Model XRF-1700으로서 glass bead방법을 적용하여 측정하였다. Glass bead는 건조시킨 실리카 분말 1 g과 용융제(순도 >99.9%의 Li₂B₄O₇) 5.5 g을 취하여 100 mL PP vial에 넣고 플라스틱 볼을 넣어 Mixer mill에서 3분간 혼합하고, Pt-Au 도가니에 이 분말을 넣고 1,100°C로 조정된 bead machine에서 10분간 용융, 냉각하여 제작 하였다.

(3) ICP-AES

실리카 분말중의 미량성분분석에 사용한 ICP-AES는 Labtest Model UV 25 Vacuum Spectrometer (Labtest Equipment Co., USA)와 Jobin-Yvon Model JY-38 plus (Jobin-Yvon Equipment Co., France)를 사용하였다. 본 실험에서 적용한 실리카분말의 용해과정은 다음과 같으며, 초순수(>18 M Ω)와 UP-100급 시약을 사용하였다. 105°C에서 24시간 건조시킨 실리카분말 1.0 g을 100 mL의 teflon beaker에 취하여 소량의 초순수로 적신 후 질산 5 mL, 과염소산 5 mL, 불산 50 mL를 넣고 200°C로 조절한 hot plate에서 가열 건조 시켰다. 이와 같은 조작을 2회 반복한 다음 염산 5 mL를 가하고 가열하여 잔류물을 용해시켰다. 염산에 용해된

시료용액을 냉각시킨 후 50 mL 용량플라스크에 넣고 초순수로 표선까지 채워 ICP-AES로 미량성분을 측정하였다.

2.4.2. 침출액 분석

Oxalic acids와 mineral acids 실험에서 침출시간별로 채취한 침출용액은 각각 10 mL씩 취하여 미리 세척한 Teflon beaker에 옮기고 서열하여 증발 건조시킨 다음 2M-HNO₃ 용액으로 잔류물을 용해시킨 다음 희석하여 분석에 이용하였다. 침출용액의 무기성분 대부분은 ICP-AES를 이용하였으며, K, Na는 AAS를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카분말 및 침출용액 분석

3.1.1. 실리카 분석

연구에 사용한 실리카 분말 및 침출 잔류 실리카의 분석은 NAA, XRF, ICP-AES의 세 방법을 주로 이용하고 보완적으로 AAS와 WA방법을 활용하였다. 주요 분석법의 시험조건은 다음과 같다. 일반적인 NAA법에 의한 압석, 토양의 미량성분 분석에서는 시료의 사용량을 50 mg 정도 사용하는 것이 보통이나, 실리카의 경우 시료의 대표성과 미량성분의 분석 감도를 증진시키기 위하여 5 g을 사용하였다. 중성자선속밀도는 중성자의 에너지에 따라서 열중성자(thermal neutron), 열외중성자(epithermal neutron) 및 속중성자(fast neutron)로 분류하며 분석하고자 하는 성분의 핵적 특성과 각각의 핵반응에 따라서 생성되는 방사성핵종이 다르기 때문에 특히 고순도 소재의 분석에서는 가능한 정확한 중성자선속밀도의 측정이 요구 된다. 열중성자와 열외중성자선속을 측정하기 위해 사용한 neutron flux monitors로서 Au/Al alloy wire(0.112 % Au, R/X

Table 1. Neutron fluxes of four irradiation facilities in the reactor

Irradiation facility	ϕ_{th}	ϕ_{epi}	ϕ_{th}/ϕ_{epi}
PTS	2.28×10^{13}	1.85×10^{10}	1,230
HTS-1	8.37×10^{13}	3.61×10^{12}	23
HTS-2	1.32×10^{14}	1.57×10^{13}	8.4
HTS-3	4.88×10^{13}	8.75×10^{10}	557

* ϕ_{th} : thermal neutron flux: $n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$

ϕ_{epi} : epi-thermal neutron flux: $n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$

PTS : Pneumatic transfer system,

HTS : Hydraulic transfer system.

Reactor Experiment Inc., USA)와 Co/Al alloy wire (1 % Co, Degussa, Germany)를 사용하였다. 실리카의 순도 및 불순물 분석을 위해 조사한 네 종류의 중성자조사공의 중성자선속 특성은 Table 1에서 볼 수 있다.

3.2. 실리카의 불순물 및 정제 특성

Table 2는 실험에 사용한 정제전의 주요 불순물과 정제후의 불순물에 대한 분석결과이다. Table 2에서 Al은 실리카분말에 가장 많이 함유된 불순물로 2000 mg/kg이 함유되어 있었다. 500 mg/kg 이상 함유되어 있는 불순물들은 K, Fe이고, 10에서 200 mg/kg 범위로 함유되어 있는 불순물은 Na, K, Ca, Mg, P, Ti 이었다. 고정밀 전자소자소자에 사용되는 실리카에서 문제가 되는 alpha 방출 불순물인 U, Th은 0.3-0.5 mg/kg이 함유 되어 있음을 알 수 있다. 여기에서 볼 수 있는 것과 같이 실리카의 순도를 결정하는 불순물은 Al, K, Fe이며 전자소자 재료로 실리카를 사용하기 위해서는 U, Th함량을 약 1/1000로 낮추어야 함을 확인할 수 있다. Fig. 1에는 정제과정을 거치지 않은 실리카와 각 정제방법을 마친 후의 실리카의 순도를 나타내었고, Fig. 2에는 다섯 종류의 침출방법에 의해서

Table 2. Analytical results of impurities in silica powder with and without leaching

Impurity	ORG	OA1.5	OA2.5	AR	HCF	HNF*
Al	2000	1778	1821	1633	224	338
Fe	604	413	455	275	262	273
Ca	71.5	61.5	55.7	52.9	53.6	54.3
Mg	49.1	40.9	40.9	43.7	21.8	32.7
K	804	730	739	672	94	144
Na	185	188	194	192	166	182
Ti	153	145	146	140	111	126
Mn	3.87	1.55	2.32	4.65	2.32	2.32
P	17.0	7.42	11.8	9.16	3.93	8.29
Cr	1.20	0.80	0.43	0.75	0.30	0.63
Cu	1.20	0.70	0.75	0.75	0.63	0.60
Ni	0.83	1.50	1.20	0.70	0.98	0.93
V	1.50	1.80	1.80	1.40	1.00	1.00
Zn	2.60	1.90	1.20	1.10	0.85	0.90
TREE	5.58	5.37	5.33	3.99	3.27	3.89
U	0.291	0.275	0.28	0.258	0.226	0.218
Th	0.434	0.405	0.41	0.375	0.22	0.263

*ORG; original silica powder without leaching, OA1.5 and OA2.5; 0.2M-oxalic acid at pH1.5 and pH2.5, respectively, AR; conc-Aqua regia, HCF; 2.5%-HCl/HF mixed acid, HNF; 1%-HNO₃/HF mixed acid, TREE; concentration of the total rare earth elements.

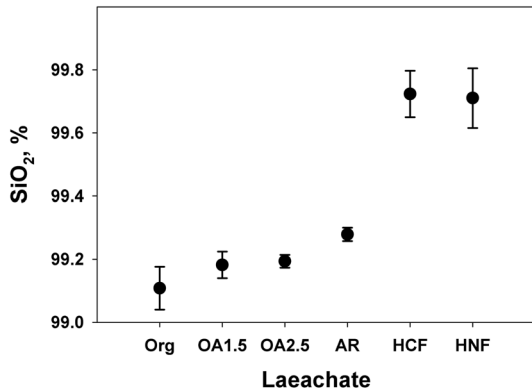


Fig. 1. Purity of silica with leaching conditions. Org: original silica powder unpurified, OA1.5; 0.2M-oxalic acid pH1.5, OA2.5; 0.2M-oxalic acid pH2.5, AR; Aqua Regia, HCF; 1 % HCl/HF mixture, HNF; 2 % HNO₃/HF mixture. Analytical methods; NAA, XRF, WA.

실리카 불순물의 제거특성을 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2 그리고 Table 2에서 각 불순물에 따라서 적합한 정제방법을 확인 할 수 있다. Al과 K는 2.5%-HCl/HF와 1%-HNO₃/HF 혼합산 침출용액에서만 80-90 % 정도 제거되며 나머지 침출용액에서는 거의 제거되지 못함을 알 수 있다. Fe의 경우는 두 종류의 oxalic acid 침출용액에서도 20-30 % 정도 제거되고 앞의 두 혼합산과 Aqua regia 침출액에서는 50 % 정도 제거 되었다. 그러나 이들 두 성분은 정제 후에도 200 mg/kg 이상 함유되어 있어 여전히 실리카분말의 주요 불순물로 존재함을 알 수 있다.

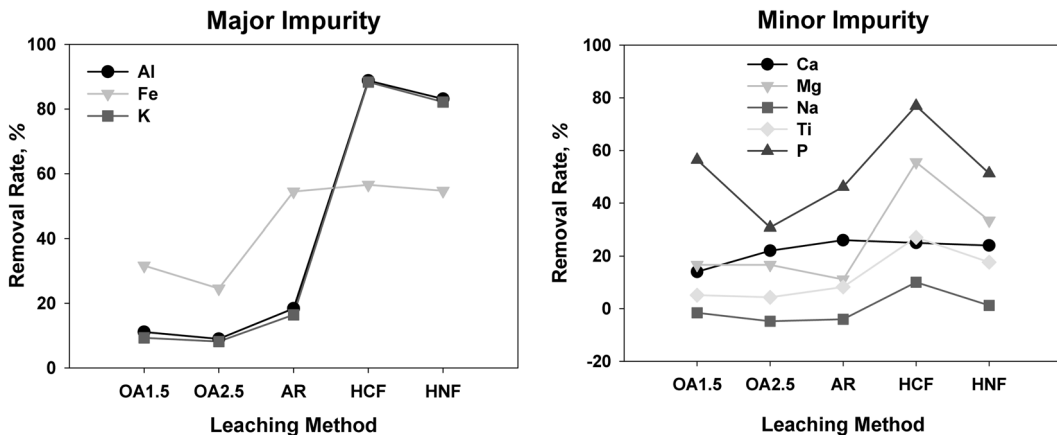
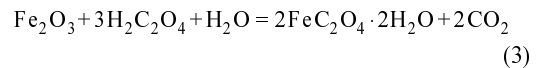
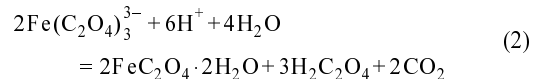
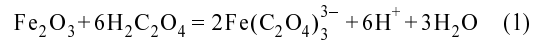


Fig. 2. Removal rate of major and minor impurities in silica powder after the cleaning with five leachates. *OA1.5 and OA2.5; 0.2M-oxalic acid at pH1.5 and pH2.5, respectively, AR; conc-Aqua regia, HCF; 2.5 %-HCl/HF mixed acid, HNF; 1 %-HNO₃/HF mixed acid.

3.3. 침출산에 따른 불순물 정제 특성

3.3.1. Oxalic acid

실리카 입자 표면의 Fe와 oxalic acid의 화학반응을 요약하면 다음과 같으며,⁷⁻⁹ 이 반응은 광화학반응(photochemical reaction)으로³⁻⁵ 본 연구에서는 전 실험 기간동안 30W의 백열전등하에서 침출실험을 수행하였다.



위의 최종반응식 (3)에서 알 수 있듯이 2몰의 Fe를 용해시키기 위해서는 3몰의 oxalic acid가 필요하다. 대부분의 연구자들이³⁻⁵ Fe와 0.2M-oxalic acid 혼합비율 10 mg/L로 실험하였고, 본 실험에서도 Fe의 함량이 약 600 mg/kg인 15 g의 실리카에 0.2M-oxalic acid 150 mL를 사용하여 Fe와 oxalic acid의 비율은 60 mg/L 정도이었다. 실험에 사용한 15 g의 실리카에 함유된 Fe가 존재하여 약 16 μmol 이므로, 필요한 oxalic acid는 약 25 μmol이나 실제 실험에 사용한 oxalic acid는 약 30 mM로 1,000배가 넘는 과잉의 oxalic acid를 사용하였으나 다른 연구자들에 비하면 1/6정도의 oxalic acid를 사용한 것이다. Fig. 2에서 Fe의 제거율은 약 20-30 %에 미치는 것을 보면 이 반응의 효율이 매우 낮음을 알 수 있으며 이는 실리카에 존재하는

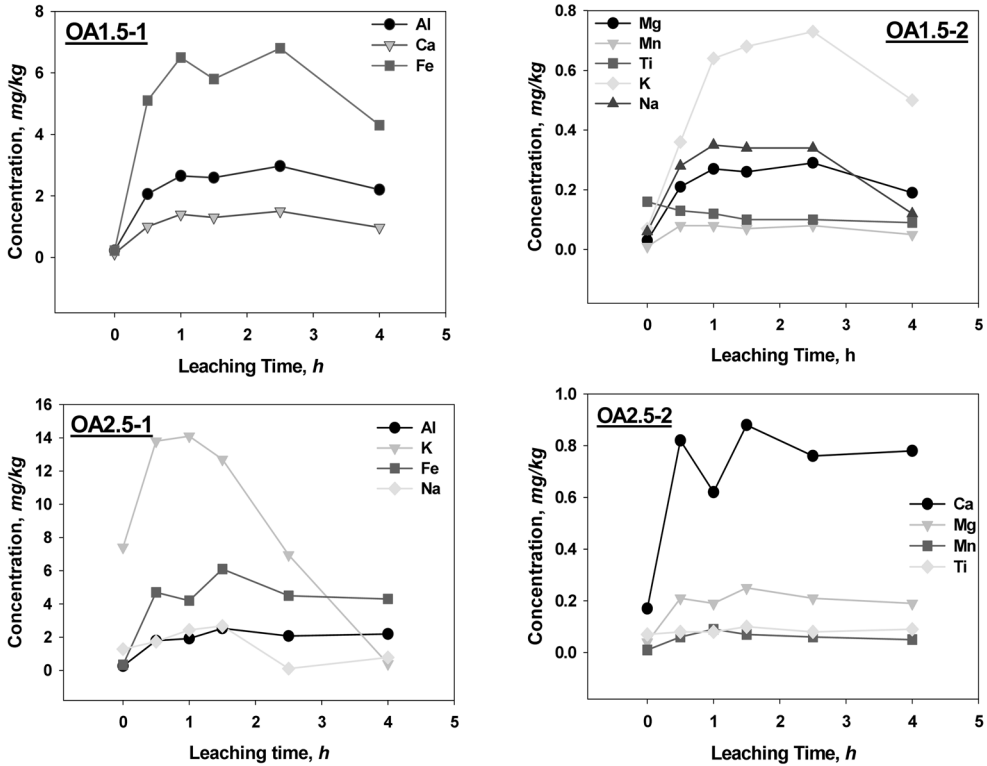


Fig. 3. Impurity concentration of oxalic acid leachants as a function of leaching time. *OA1.5 and OA2.5; 0.2M-oxalic acid at pH1.5 and pH2.5, respectively.

Fe가 실리카입자 표면에 부착되어 있기 것보다는 실리카입자의 균열에 내재되어 있기 때문인 것으로 추측되며, 또한 Fig. 2의 미량불순물 제거특성에서 볼 수 있는 것과 같이 P, Ca, Mg도 oxalic acid 침출용액에서 제거되는 것을 보면 이와 같은 양이온들의 공통이온효과도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Fig. 3은 두 종류의 oxalic acid 침출액을 이용한 실리카분말의 불순물정제에서, 침출시간에 따라서 채취한 10 mL 침출용액의 불순물농도를 나타낸 것이다. 그림 OA1.5-1, 2는 0.2M-oxalic acid용액(pH1.5)에서의 침출시간별 불순물들의 농도로서 주요 불순물인 Al, K, Fe와 미량 불순물인 Mg, Mn, Ti, K, Na들이 침출시간에 따라서 증가하다가 침출시간 2.5시간에서 가장 높았으며 침출 4시간에서는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 1회의 실험결과이기는 하나 0.2M-oxalic acid (pH1.5) 용액을 실리카 불순물 정제에 사용할 경우는 2.5시간이 적당하다는 것을 알 수 있다. OA2.5-1, 2는 이용액에 NH₄OH를 이용하여 pH2.5로 조절한 0.2M-oxalic acid 침출액에서 불순물들의 시간

에 따른 침출 특성을 보여주고 있으며, 이 경우는 침출액에서 불순물의 농도는 침출반응 1.5시간 후의 침출용액이었다. Fig. 2와 Fig. 3에서 oxalic acid의 pH에 따른 Fe 정제효율을 비교한 대부분의 연구자들이⁴⁻⁸ >pH2.5에서 수행한 것과는 달리 본 실험에서는 거의 차이가 발견되지 않고 있다. 그러나 실리카분말이나 침출용액에서 Fe의 침출, 제거 특성이 정량적으로 일치하기 때문에 실험이나 분석의 오류는 없는 것으로 판단하나, 침출액의 pH 효과는 Fe의 화학종 따라 다를 것이므로 Fe의 화학종을 구별하면 이러한 이유를 확인할 수 있을 것이다.

3.3.2. Mineral acids

Fig. 2에서 2.5 % HCl/HF 침출용액이 주불순물인 Al, K 뿐만아니라 미량 불순물인 Ca, Mg, Ti의 제거에 가장 효율적임을 볼 수 있다. 이 결과는 앞 절의 oxalic acid 침출에서도 설명한 것과 같이 실리카표면보다는 실리카 균열에 대부분의 불순물들이 존재하기 때문에 실리카표면을 가장 잘 용해시키는 침출액에서

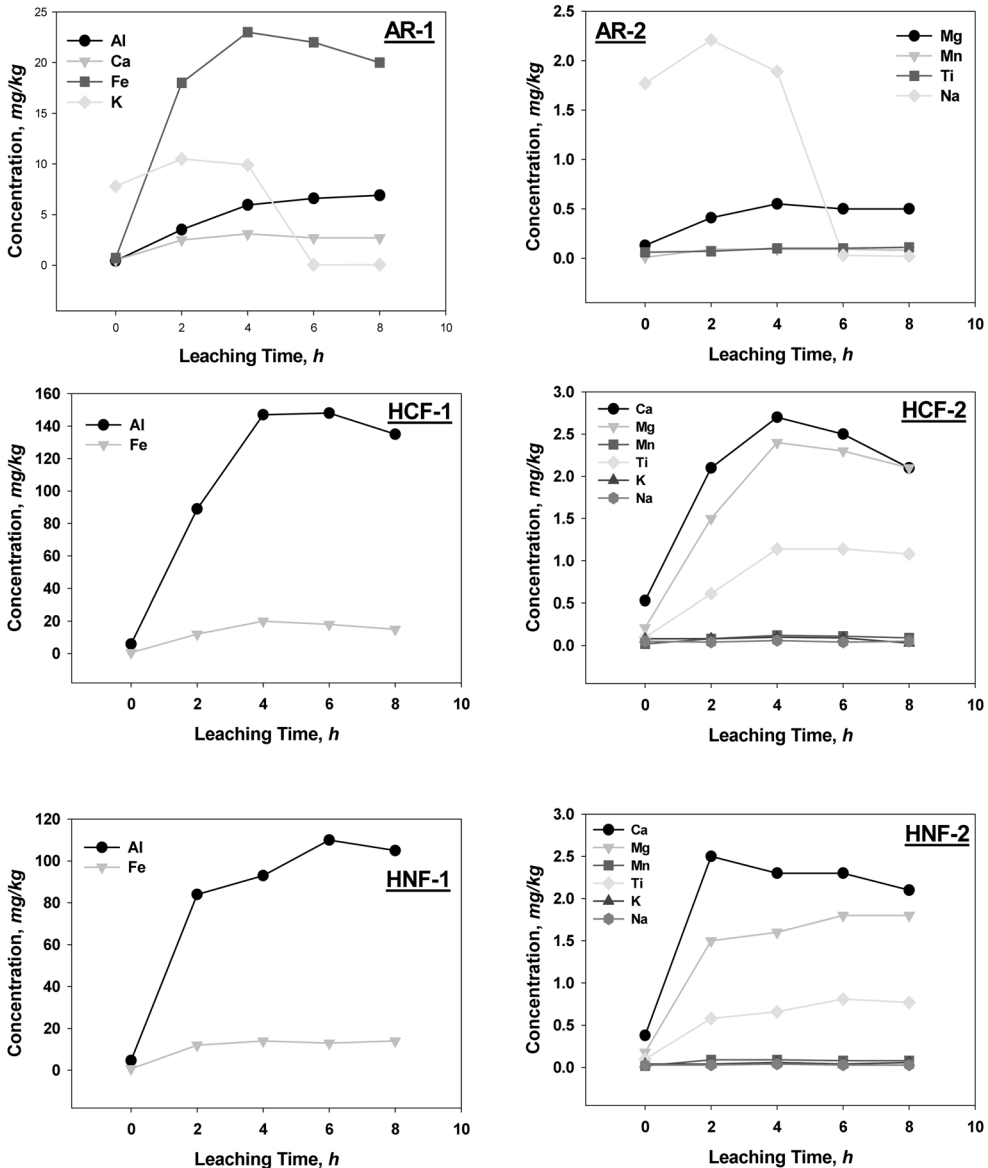


Fig. 4. Impurity concentration of mineral acid leachants as a function of leaching time. *AR; conc-Aqua regia, HCF; 2.5%-HCl/HF mixed acid, HNF; 1%-HNO₃/HF mixed acid.

정제효율이 높다는 것을 알 수 있게 해주며 다른 연구자들의¹⁰⁻¹²의 결과와도 일치하고 있다. Fig. 4에서 AR-1, 2는 conc-Aqua regia 침출액, HCF-1, 2는 2.5%-HCl/HF 혼합산 침출액, HNF-1, 2는 1%-HNO₃/HF 침출액의 시간별 불순물 농도이다. Conc-Aqua regia 침출액의 경우는 불순물에 따라서 침출액에서의 최고 농도가 다르게 나타났으며, K, Fe, Ca는 침출반응 4시간 후, Al은 침출시간이 늘어날수록 지속적으로

침출액에서의 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 2.5%-HCl/HF 혼합산의 침출액에서는 침출 4시간 후의 침출액에서 주요 불순물과 미량불순물의 농도가 가장 높았으며, Mn, K, Na의 경우는 시간에 관계없이 거의 일정한 농도를 유지하고 있음을 알 수 있다. 1%-HNO₃/HF 혼합산 침출액에서는 Al은 침출 6시간, Ca는 침출 2시간에서 가장 높은 농도를 나타냈으며 Fe, Mg, Ti는 침출 2시간 지속적으로 증가하고 있었

으나 그 차이는 그다지 크지 않았으며, 이 침출방법에서도 Mn, K, Na는 침출 시간에 상관없이 농도가 증가하지 않았다.

4. 결 론

물리적 정제를 거쳐 어느 정도 순도가 높은 실리카 분말(99.1%)에 함유된 불순물의 종류와 함량정도를 조사한 결과 주요 불순물은 Al, K, Fe정도로 수천에서 수백 mg/kg이 함유되어 있었으며, 기타 실리카 순도에 영향을 미치는 불순물로는 수십에서 100 mg/kg급의 Na, Ti, Ca, Mg, P 등으로 나타났다. 이들 불순물의 제거를 위하여 국내외에서 주로 사용되고 있는 산 침출 방법인 0.2M-oxalic acid 용액(pH1.5, pH2.5) c-Aqua regia, 2.5%-HCl/HF, 1%-HNO₃/HF 용액을 사용하고, 침출용액의 종류와 침출시간에 따른 불순물들의 침출 제거 특성을 조사하였다. 주 불순물인 Al, K와 대부분의 미량불순물에서 2.5%-HCl/HF의 혼산 침출액이 가장 효과적인 것으로 나타났다. 왕수로 불리우는 Aqua regia의 경우는 Fe에서 좋은 효과를 보였으나, 다른 불순물의 경우에는 두 종류의 oxalic acid와 큰 차이가 없음이 확인 되었다. 침출시간에 따른 불순물들의 침출 특성은 침출용액이나 불순물에 따라서 얼마간의 차이가 있었으나, 침출 2시간에서 4시간 사이에 실리카 입자 표면의 불순물들이 침출산에 용해되고 실리카 내부나 균열에 존재하는 불순물들은 시간을 연장하여도 침출되지 않음을 예측할 수 있었다. 다섯 종류의 침출산을 이용한 정제실험 결과, oxalic acid가 Fe, Ca, Mg, Ti의 정제에 어느 정도 효과적이거나, 대부분의 실리카 주요 불순물인 Al, K를 정제하기 위해서는 HCl/HF 혼산 침출용액이 효과적임을 알 수 있었다. 99%급 실리카를 99.9% 이상으로 고순도화하기 위해서는 실리카 입자 내부나 침출산이 침투되기 어려운 미세한 균열에 존재하는 불순물의 정제기술이 필요할 것으로 판단된다. 또한, 실리카분말과 침출용액에 함유되어 있는 불순물의 분석법은 NAA, XRF, ICP-AES를 주로 사용하

고 보완적으로 ICP-MS, AAS 방법을 보완수단으로 사용하는 것이 효율적임을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2007년도 에너지관리공단 자원기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 채영배, 정수복, 김완태, 대한민국특허, **10-0489931**, 2005.
2. 현종영, 정수복, 채영배, 한국광물학회지, **19**(1), 1(2006).
3. M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulos, *Hydrometallurgy*, **46**, 215 (1997).
4. F. Vegli, B. Passariello and C. Abbruzzese, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4443 (1999).
5. S. O. Lee, T. Tran, Y. Y. Park, S. J. Kim and M. J. Kim, *Int. J. Miner. Process*, **80**, 144 (2006).
6. M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, A. and J. G. Maroto, *Inogr. Chem.*, **26**, 3713 (1987).
7. D. Panias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulous, *Hydrometallurgy*, **42**, 257 (1996).
8. D. Panias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulous, *Hydrometallurgy*, **43**, 219 (1996).
9. M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris and A. Kontopoulous, *Hydrometallurgy*, **44**, 287 (1997).
10. J. M. Junea and T. K. Mukherjee, *Hydrometallurgy*, **16**, 69 (1986).
11. I. C. Santos, A. P. Goncalves, C. Silvasantos, M. Almeida, M. H. Afonso and M. Joaquina Cruz, *Hydrometallurgy*, **23**, 237 (1990).
12. E. Bildl, J. Dietl and R. Baueregger, D. Seifert, *US patent*, **4,588,571**, 1986.