

## Effect of oxalic acid on the iron content of pottery stone

Kyung-Nam Kim<sup>†</sup> and Hyun Park

Department of Advanced Materials Engineering, Samcheok University, Samcheok 240-711, Korea

(Received September 3, 2004)

(Accepted October 7, 2004)

**Abstract** The pottery stones from the Taebek area consist of abundant quartz with kaolinite. In this study, the characteristics of pottery stones were examined by XRD (X-ray diffractometer), XRF (X-ray fluorescence spectrometer), TG-DTA and SEM (Scanning Electron Microscope). The chemical compositions of the raw ore showed 71.75 wt%SiO<sub>2</sub>, 22.10 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.86 wt%CaO, 2.97 wt%K<sub>2</sub>O, 0.62 wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. When pottery stone of 3 mm size was leached at 80°C with 10 % oxalic acid, the content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was reduced from 0.62 wt% to 0.24 wt% and the whiteness was enhanced. Grinding of pottery stone was conducted by a planetary ball mill using media of zirconia, the average particle size was 2~5 μm.

**Key words** Pottery stone, Planetary ball mill, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oxalic acid

## 도석의 탈철에 관한 Oxalic acid의 영향에 관한 연구

김경남<sup>†</sup>, 박현

삼척대학교 신소재공학과, 삼척, 240-711

(2004년 9월 3일 접수)

(2004년 10월 7일 심사완료)

**요약** 태백 도석은 주로 quartz와 함께 kaolinite가 포함되어 있다. 도석의 특성분석은 XRD, XRF, TG-DTA, SEM 등을 이용하여 결정상과 화학성분 등을 분석하였다. 원석의 화학조성은 71.75 wt%SiO<sub>2</sub>, 22.10 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.86 wt%CaO, 2.97 wt%K<sub>2</sub>O, 0.62 wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이다. 3 mm 크기의 도석을 80°C의 10 % 수산 농도에서 침출하면 탈철은 0.62 wt%에서 0.24 wt%로 감소하고 백색도가 증가하였다. 도석의 분쇄는 planetary ball mill을 이용하여 지르코니아 볼로 분쇄하였으며, 입도 크기는 2~5 μm 크기로 균일하게 분쇄되었다.

### 1. 서론

도석(陶石, pottery stone)은 일반적으로 협의로서 미립의 석영과 일라이트를 주성분으로 하는 백색의 암석을 말하지만, 광의로서는 카오린 또는 혼합층광물을 주성분으로 하는 것과 장석을 주성분으로 하는 것 등의 여러 가지 광물조합을 가진 암석을 포함하기도 한다[1-2].

국내 도석의 매장량은 1억톤 이상의 많은 양이 부존되어 있으나, 그동안 수요자의 요구에 따라 고품위 광석위 주로 선택채광 되어 고품위 광석은 채진 상태에 도달하게 되었다. 도석의 용도는 백색자기, 애자, 내산성자기, 일반도기, 위생도기 및 타일 등의 원료에 배합사용되며, 미분쇄한 점토로서 제지, 농약, 충전제로써 의약품, 화장

품, 플라스틱의 역학적 특성 또는 열적 특성 등 물리적 특성 개량, 페인트, 직포용 등으로 폭넓게 사용된다.

최근 세라믹 산업의 발달로 점차 고급원료를 선호함에 따라 고품위 광석의 수요가 증가함으로써 고급원료의 수급 및 저품위 광석의 활용에 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서 이러한 수급상황에 대처하고 도석 생산업체의 수지개선을 위하여 도석의 처리기술 개발이 시급한 실정이다.

도석의 활용이 광범위하여 부가가치 향상을 위한 세라믹원료의 제조 기술이 발달되고 있으며 그중 물리적·화학적 방법이 널리 이용되고 있다. 물리적인 방법으로는 수비, 부선[3] 및 고구배자력선별[4]에 의한 탈철 등이 주로 사용되고 있으나, 광립의 표면에 철산화물이 피복된 형태나 단체분리가 어려운 개재형태 그리고 결정격자내에 개재된 형태의 철분은 물리적인 방법만으로는 효과적인 탈철이 곤란하므로 보다 고품위 원료를 생산하기 위해서는 화학적인 처리방법이 병행되어야 한다[5-8]. 화

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-33-570-6565

Fax: +82-33-574-2866

E-mail: knkim@samcheok.ac.kr

학적 처리방법으로서는 황산, 염산 및 질산 등의 산처리가 사용되고 있다. 그러나 무기산을 사용하는 경우에는 침출 후  $SO_4$ ,  $Cl^-$  등의 잔류물이 소성제품의 품질을 저하시키고, 환경오염을 일으킬 우려가 있으므로, 현재는 유약용 등의 원료를 고품위로 정제하기 위해 유기산에 의한 처리방법이 적용되고 있다[9].

지금까지 도석에 관한 연구는 세라믹원료로 활용을 위한 정제기술 위주로 연구되어 왔으며 국내외에서 화인세라믹 활용을 위한 연구는 미미한 실정이다. 일반적으로 도석에는 석영 등 미립화에 장애가 되는 불순광물이 상당량 혼입되어 있는 것으로 확인되고 있다. 이러한 불순광물은 분쇄시간의 지연, 분쇄 매디어의 마모로 인한 백색도 저하는 물론이고 과도한 에너지 소모의 원인이 되어 분쇄효율을 저하시키는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 강원 태백지역에서 산출되는 도석을 이용하여 고부가가치산업에 응용하기 위한 기초연구를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 시료는 강원 태백에서 산출되는 도석을 이용하였으며 현장에서 비교적 입도가 균일하게 파쇄된(약 10 mm) 시료를 정제(Acid treatment : AT)한 것과 정제하지 않은 원석(Raw Ore : RO)을 각각 사용하였다. 정제방법은 원석을 Oxalic acid 10% 수용액에서 80°C, 8일간 8회 반복 세척하여 불순물을 제거하였다.

원석과 정제한 것을 각각 입자 크기가 3 mm 이하가 되도록 파쇄한 후 Planetary Ball Mill( $ZrO_2$ )을 사용하여 20 min, 40 min, 60 min 동안 미분쇄한 시료를 특성분석을 위한 시료로 이용하였으며 실험공정은 Fig. 1 과 같다.

시료의 물리·화학적 특성을 검토하기 위하여 화학성분, 열분석, 결정상과 미세구조를 조사하였다. 시료의 결정상 분석을 위해 X선 회절분석(X-ray Diffractometer, Rigaku, D/MAX-2200, Japan)을 target;  $CuK\alpha_1$ , 가속전압; 30 kV, 20 mA, monochromator 사용의 조건으로 분석하였다. 시료의 화학성분은 X선 형광분석기(X-ray Fluorescence Spectrometer, Rigaku, ZSX-100e, Japan, target; Rh)를 사용하여 정량하였다.

분체의 입자형태와 입도분포를 검토하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-5410, Japan)을 사용하여  $\times 2000$ 에서 관찰하였으며, 분쇄시간(20 min, 40 min, 60 min)에 따른 입도분석은 입도분석기(Laser Scattering Particle Size Analyzer, Cilas, Cilas-1064, France)를 이용하여 측정하였다. 도석 분체

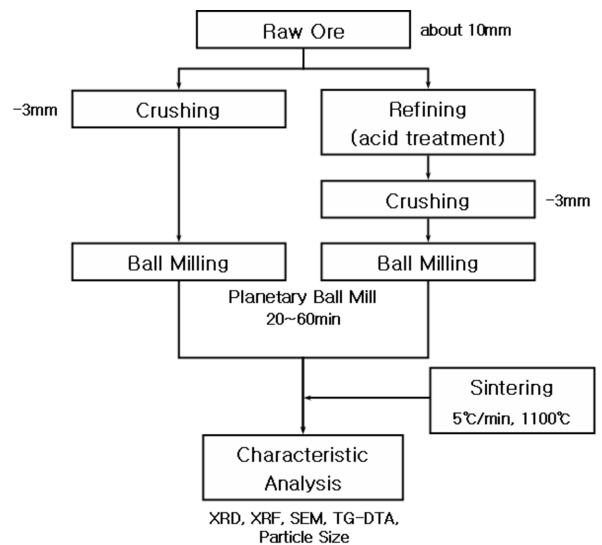


Fig. 1. The procedure for the investigation of properties of raw materials.

의 백색도 측정을 위해 백색도측정기(Whiteness Tester, C100-3, KEL, Japan)를 이용하였다. 또한, 도석의 상전이 과정을 시차 열분석기(TG-DTA, Netzsch GmbH, STA409PC Luxx, Germany)를 이용하였으며, 승온속도 5°C/min으로 1200°C까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결정상과 화학성분

도석의 결정상과 성분분석을 위하여 XRD, XRF를 이

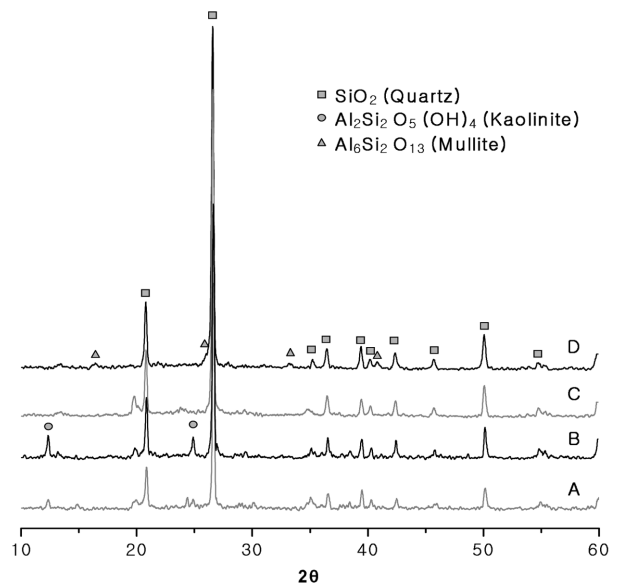


Fig. 2. XRD patterns of pottery stone. A : AT, B : RO, C : ATS, D : ROS.

Table 1. Chemical compositions of RO and AT

Sample	Comp. (wt%)								
	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>	
RO	71.75	22.10	0.624	1.86	0.293	2.97	0.036	0.032	
AT	74.70	20.40	0.243	1.13	0.228	2.93	0.033	0.033	

용하였으며 각각 Fig. 2와 Table 1에 각각 나타내었다.

태백지역의 도석은 다량의 석영을 함유하고 있으며 녹니석/스펙타이트 혼합층광물 및 kaolinite와 같은 점토 광물이 상당량 포함되어 있으며[1], 결정상 분석 결과 RO와 AT 모두 주 구성광물은 SiO<sub>2</sub>(quartz)이고, 점토 광물로서 kaolinite(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)가 소량 포함되어 있는 것으로 나타났다. 산처리한 AT 시료의 경우 kaolinite 피크의 intensity가 현저하게 감소하는 것으로 나타났다.

국내 도석의 화학조성은 SiO<sub>2</sub> 70~80%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13~20%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.04~1%, CaO 0.03~0.8%, MgO 0.4% 이하, K<sub>2</sub>O 0.06~4%, Na<sub>2</sub>O 0.1~3%의 범위로 알려져 있으며[10], 본 연구의 화학성분 분석결과 원석(RO)시료는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 22.10 wt%, K<sub>2</sub>O의 함량이 2.97 wt%로 많은 편이며, TiO<sub>2</sub> 0.03 wt%와 Na<sub>2</sub>O 0.03 wt%로 비교적 낮게 나타나는 것으로 보아 점토성분이 비교적 많이 포함된 도석임을 알 수 있다. 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 높고 K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O비가 높은 것으로 보아 내화도가 높을 것으로 생각된다[10].

Oxalic acid 10% 수용액에서 80°C, 8일간 8회 반복 세척한 산처리(AT) 시료의 경우 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 0.24 wt%로

감소한 것을 볼 수 있다. 이것은 XRD 회절 패턴에서 kaolinite 피크가 감소한 것과 같이 원료광물의 산처리에 의해 고품위의 도석으로 정제되었음을 알 수 있다. 발색성 분으로 알려져 있는 TiO<sub>2</sub>의 함량이 낮고 산처리에 의해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 급격히 감소하였으며, 원료의 백색도는 원석(RO)이 56.2 정제한 도석(AT)이 67.8로 증가 하였다[11].

또한, 1100°C까지 소성한 시료(ROS와 ATS)의 XRD 회절패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 소성 후 mullite의 피크가 나타나는데 이것은 kaolinite(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)가 mullite(Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)로 전이됨을 확인할 수 있었으며, TG-DTA 분석결과에서 1010°C의 발열반응이 kaolinite의 mullite로의 전이라는 것과 일치함을 알 수 있다.

### 3.2. 입자형상과 입도분포

분체의 입자형태와 입도분포를 검토하기 위하여 SEM을 사용하여 ×2000에서 관찰하였으며, 분쇄시간에 따른 입도분포를 측정하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 원석(RO)과 산처리(AT) 시료를 분쇄시간에 따른 원료의 입형과 입도분포를 나타낸 것이다. 분쇄시간이 증가할수록 입자크기는 현저히 감소하는 것으로 나타났으나, 입도분포는 10 μm를 전후로 두 개 이상의 peak이 존재하는 것으로 보아 이상적인 입도분포는 아니다. 이것은 상당히 많은 양으로 포함되어 있는 quartz가 미립화를 방해하기 때문으로 사료된다. 또한, Fig. 5에 나타낸 것과 같이 원석(RO)이 산처리(AT)보다 평균입자 크기도 작은 것도 산처리에 의해 kaolinite와 같은 점토성분의 함량이 감소함

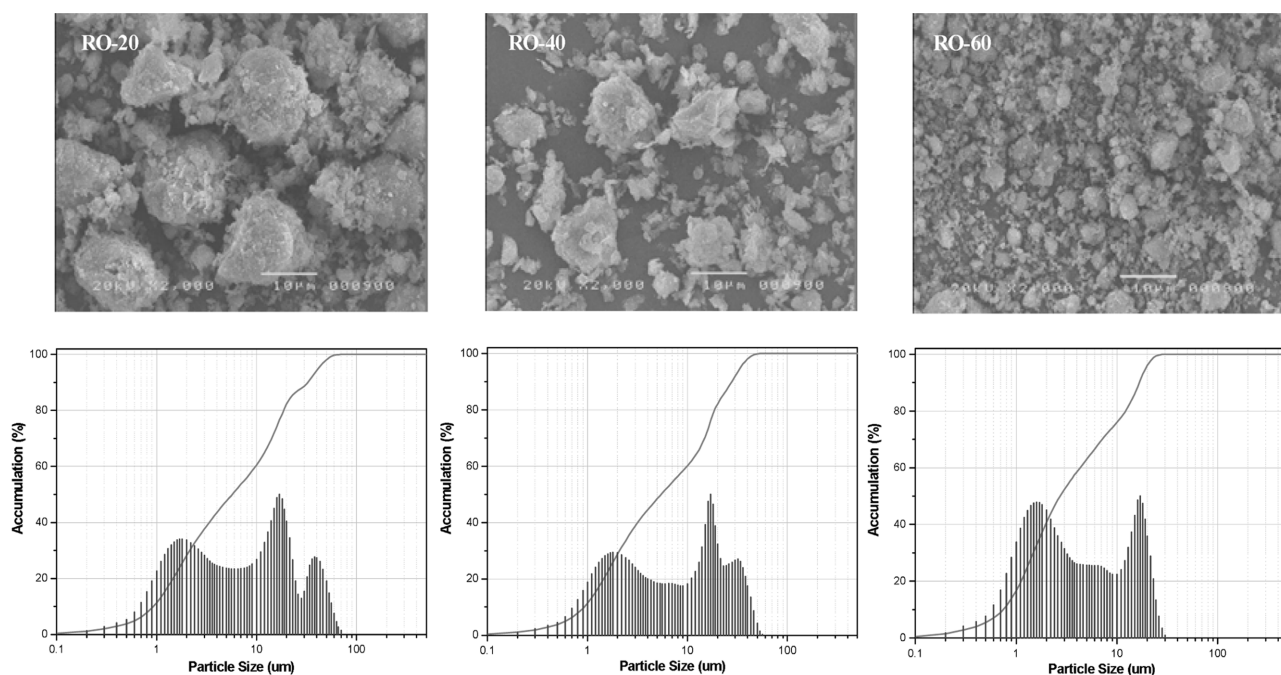


Fig. 3. Microstructures and particle distribution of RO with milling time.

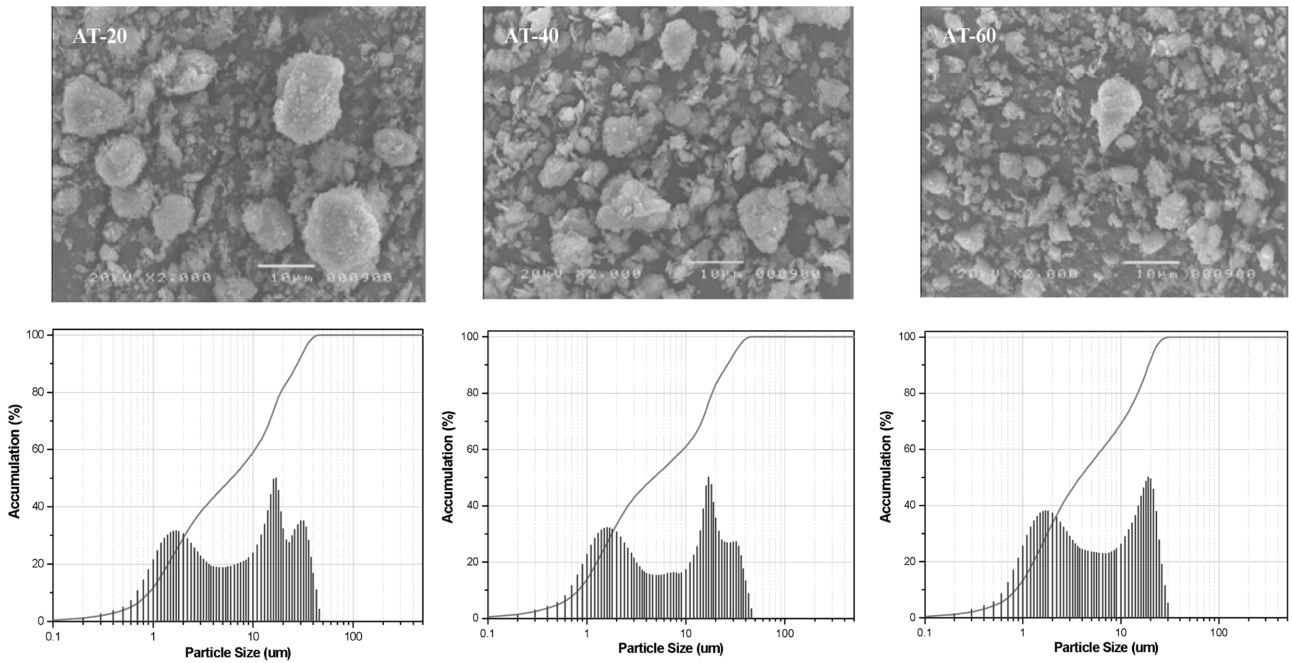
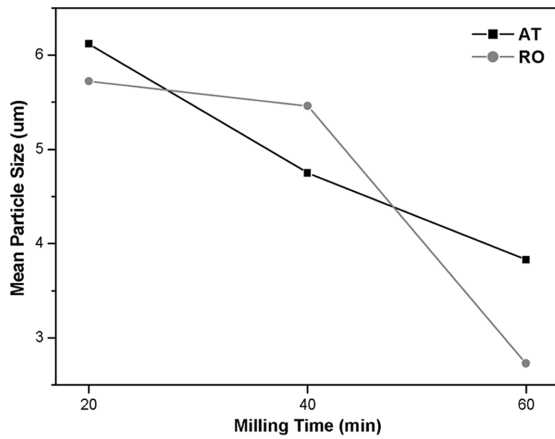


Fig. 4. Microstructures and particle distribution of AT with milling time.



	at 10%(um)	Mean(um)	at 90%(um)
RO-20	0.93	5.72	32.56
RO-40	0.92	5.46	27.85
RO-60	0.74	2.73	16.66
AT-20	0.91	6.12	27.77
AT-40	0.82	4.75	26.13
AT-60	0.85	3.83	19.19

Fig. 5. Particle distribution of RO and AT with milling time.

으로 인해 산처리한 것이 quartz의 영향이 더 큰 것으로 사료된다. AT-40과 AT-60의 10% 입도는 각각 0.82 μm와 0.85 μm로 AT-60이 더 크게 나타났다. 이것은 분쇄 시간이 증가함에 따라 quartz의 분쇄율증가에 의한 것으로 생각되며, 또한 큰 입도들은 분쇄시간이 증가함에 따라 감소한 것을 볼수가 있다.

분쇄된 입자의 형상은 분쇄시간과는 상관없이 원석(RO)과 산처리(AT) 모두 불규칙한 판상과 괴상 응집체 모양을 하고 있었다.

### 3.3. 열분석(TG-DTA)

원석(RO)을 1200°C까지 열분석을 행하였으며, 그 결

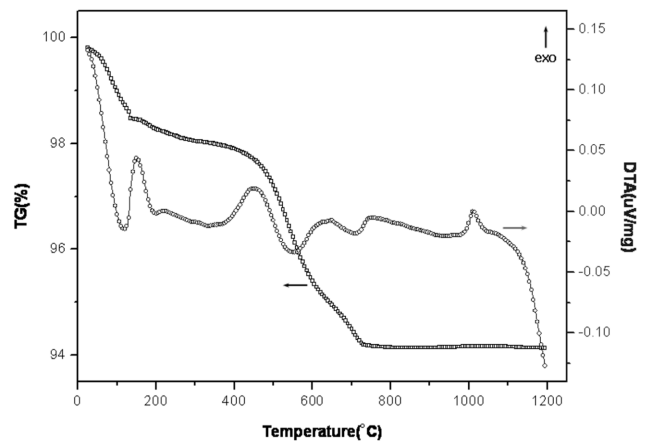


Fig. 6. TG-DTA curves of raw material (RO).

과를 Fig. 6에 나타냈다. 100°C 영역과 200°C 영역의 흡열반응은 흡착수와 층간수의 탈수에 의한 것이며, 약 1.68%의 무게 감소율을 나타내었다. 500°C 영역에서 흡열반응은 혼합층 광물 또는 kaolinite에서 OH기로 존재하는 결정수의 탈수에 의한 것이며, 약 4.11%의 급격한 무게 감소율을 나타낸다. 화학성분 분석결과에서 나타났듯이 K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O비가 높고 약 5% 이상의 높은 Ig. loss를 나타내는 것으로 보아 점토성분이 비교적 많이 포함되어 있는 것으로 생각된다[10]. 1010°C 영역의 발열반응은 kaolinite의 mullite로의 전이에 의한 것으로 생각된다[11, 12].

#### 4. 결 론

태백지역에서 산출되는 도석을 이용하여 고품위 도석 원료의 개발을 위하여 원석과 정제한 도석의 특성을 검토하였으며, 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 도석을 구성하는 주된 결정상은 kaolinite와 quartz이다.
- 2) 원료의 입형은 분쇄시간과 관계없이 과상응집체 또는 판상으로 이루어져 있다. 원석(RO)이 산처리(AT)보다 평균입자 크기도 작은 것도 산처리에 의해 kaolinite와 같은 점토성분의 함량이 감소하여 산처리한 것이 quartz의 영향이 더 큰 것으로 생각된다. 입도는 분쇄시간이 증가할수록 입자크기는 현저히 감소하는 것으로 나타났으며, 상당히 많은 양으로 포함되어 있는 quartz가 미립화를 방해하는 요인으로 작용하고 있다.
- 3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 20~22 wt%로 비교적 높고, Ig. loss가 5% 이상으로 높은 것으로 보아 점토질 광물의 함량이 비교적 높을 것으로 생각되며, 도석의 백색도는 산처리한

시료의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 감소에 의해 증가한 것을 볼 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] J.Y. Hwang and Y.Y. Jeong, "Occurrence and mineralogical properties of clay minerals in the gosari pottery stones mine in taebek, kangweon-do", J. Miner. Soc. Korea 7 (1994) 97.
- [2] H.S. Lee, Y.J. Chung and G.Y. Shin, "Structure Analysis on chongsong pottery stone", Yonsei Engineering Report 12(1) (1980) 69.
- [3] J. Iannicelli, "High extraction magnetic filtration of kaolin clay", Clays and Clay Minerals 24 (1976) 64.
- [4] E.K. Cundy, "Processing of clay", U. S. Patent 3 450 (1969) 247.
- [5] J. Iannicelli and P. Aboytes, "Process for bleaching clay", U. S. Patent 3 193 (1965) 344.
- [6] R.F. Conley and M.K. Lloyd, "Improvement of iron leaching in clay", I & EC Process Des. and Dev. 9(5) (1970) 595.
- [7] S.G. Tsimas, "Reducing the iron content of kaolin from milos, greece, by a hydro-metallurgical process", Trans. Instn. Min. Metl. 104 (1995) 110.
- [8] E.C. Baumgartner, "Mechanism of dissolution of magnetic by oxalic acid-ferrous ion solution", Inorg. Chem. 26 (1987) 3713.
- [9] N.P. Kook, S.O. Lee and B.S. Shin, "Iron removal of low grade pottery stone by flotation process", J. KIME 35 (1998) 143.
- [10] Y.G. Oh, S.M. Park, H.J. Sung and D.U. Kim, "Natural resources present state and raw ore quality of domestic pottery stone", Ceramist 2(3) (1999) 62.
- [11] O.H. Han and D.S. Kim, "Purification of pottery stone by classification and magnetic separation", J. KIME 35 (1998) 201.
- [12] Nishiyama, T., *et al.*, "Lithium-bearing tosudite", Japan Clay and Clay Minerals 23(1975) 337.