



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0035953
(43) 공개일자 2018년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B03C 7/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B03C 7/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0125221

(22) 출원일자 2016년09월29일

심사청구일자 2016년09월29일

(71) 출원인

주식회사 한국분체

전라남도 해남군 황산면 부곡길 279

주식회사 아이비머티리얼즈

전라남도 영암군 삼호읍 대불산단1로 24, 표준공장 지동

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자

박천영

광주광역시 동구 증심천로89번길 16, 103동1402호(학동, 현대아파트)

김봉주

전라남도 해남군 옥천면 해강로 20 (영춘리)

조강희

광주광역시 북구 유림로 175 103동 304호 (동림동, 삼익아파트)

(74) 대리인

윤재승

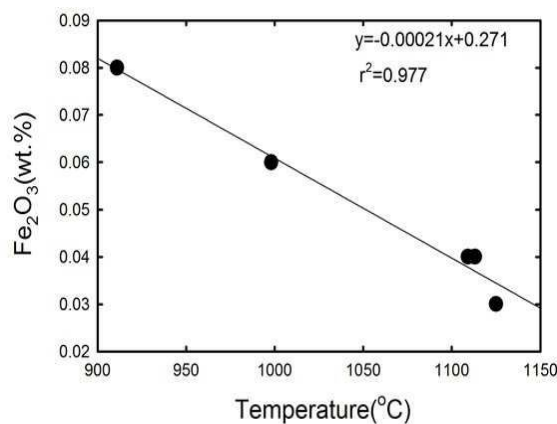
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 저품위 납석의 Fe 불순물 제거방법

(57) 요약

본 발명은 저품위 납석으로부터 Fe 불순물을 용이하게 용출할 수 있는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 납석 내 존재하는 Fe 불순물을 제거하기 위한 방법은 자철석을 열발생 유도물질로 사용하여 저비용으로 납석을 고온으로 가열하고 자력선별하여 Fe 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다.

대표도 - 도9



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014000150019

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 환경산업선진화기술개발사업

연구과제명 비금속 광물을 이용한 세라믹 막 제조 실증 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)아이비머티리얼즈

연구기간 2015.10.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

납석 내 존재하는 Fe 불순물을 제거하기 위한 방법에 있어서,

- 1) 납석에 자철석 광석 분말을 접촉시켜 마이크로웨이브 가열하는 단계; 및
- 2) 상기 가열된 납석을 자력선별하여 Fe 불순물을 제거하는 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자철석 광석 분말은 열발생 유도물질로 사용된 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 1)단계에서 가열은 750~1400℃의 온도로 이루어지는 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 1)단계에서 자철석 광석 분말의 질량은 20~40g인 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 1)단계에서 납석의 질량은 5~15g인 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 자철석 광석 분말은 재활용이 가능한 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 2)단계에서 자력선별은 건식 자력선별인 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 불순물 제거방법 후에 Fe_2O_3 가 납석의 총 중량에 대하여 0.03중량% 이하로 잔류하는 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저품위 납석으로부터 Fe 불순물을 용이하게 용출할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 납석(pyrophyllite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$)은 수화규산염광물(hydrous aluminosilicate mineral)로 이론적으로 SiO_2 가 66.65%, Al_2O_3 가 28.35% 그리고 H_2O 가 5% 함유되어 있다. 납석의 모스경도(hardness; Moh's scale)는 약 1-2 정도이고 비중(specific gravity)은 2.8-2.9 g/cm^3 정도이다. 납석은 Al_2O_3 성분이 높아 지방감촉(greasy)을 느낄 수 있으며 은색, 황색, 사과색 그리고 녹색진주광택을 띠며 조흔색은 백색으로 나타난다(Mukhopadhyay et al., 2010). 납석은 모스 경도가 낮아 미분쇄(grinding)가 용이하다. 이러한 납석을 1450-1480℃로 가열(firing)하면 멀라이트와 크리스토팔라이트가 생성되어 모스경도가 무려 7-8 정도에 도달되고, 파괴강도(ultimate strength)는 25-50 MPa에 이른다(Abdrakhimova, 2010). 그러나 이때 수축율(shrinking)은 겨우 3-4%에 지나지 않는다. 이러한 납석의 물리-화학적 특성 때문에 점토광물과 함께 산업광물(industrial mineral)로 활용되고 있다. 납석은 세라믹, 광섬유, 도기, 내화물, 충전제, 종이, 고무, 화장품 등에 사용되고 있다(Perez-Maqueda et al., 2004; Mukhopadhyay et al., 2010). 그러나 납석에 미량으로 함유된 Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO 등이 불순물로 작용하고 있다. 특히 납석이나 고령토 등에 함유된 Fe 성분은 적철석(hematite, red color), 침철석(goethite, brownish yellow), ferrihydrite(brownish red), maghemite(reddish brown), lepidocrocite(orange) 등으로부터 유래되며, 이 철산화물(iron oxide)로 인하여 납석제품이나 산업광물의 상품 가치가 저하되고 있다(Ambikadevi and Lalithambika, 2000). 즉, 극소량의 Fe 성분으로 인하여 광섬유(optical fiber)의 전파전달이 약화되고, 유리제품의 투명도 감소, 세라믹 및 도기 제품의 변색, 도기제품 내산성(acid-resistance) 감소, 내화물 재료의 용융점 감소 등이 발생되고 있다(Mowla et al., 2008; Abdrakhimova, 2009, 2010; Mukhopadhyay, et al., 2010). 그러므로 납석제품의 품위향상을 위해서는 납석에 함유된 Fe 성분을 제거하는 연구가 절실히 요구되고 있다.

[0004] 그러나 납석은 열수변질(hydrothermal alteration) 산물이기 때문에 납석에는 Fe-성분을 기원으로 하는 불순물이 항상 존재하게 된다(Phillips and Powell, 2015). Fe-기원 광물로 황철석(pyrite, FeS_2), 자철석(magnetite, Fe_3O_4) 등이 열수작용에 의하여 1차적으로 생성되고, 이들 1차 열수광물들이 풍화작용을 받아서 비정질의 철수산화물, 적철석, 침철석 등이 2차적으로 생성된다. 특히 유문암이 아질릭(argillic) 변질작용을 받아서 납석, 디카이트(dickite), 명반석(alunite) 등이 생성되며, 이때 납석광물 내부에 황철석이 형성된다. 지표수가 침투하여 황철석이 산화되어 산성수(acid water)가 생성되고, Fe 이온을 함유한 산성수는 하부로 침투하면서 침철석, 적철석과 같은 철수산화물로 침전된다. Fe 성분이 0.4%만 존재해도 산업광물을 높은 온도로 가공하는 과정에서 Fe가 산화-변색되어 최종제품의 상품가치가 저하된다(Veglio et al., 1998; Ambikadevi and Lalithambika, 2000; Mowla et al., 2008; Mukhopadhyay et al., 2010).

[0005] 따라서, 종래기술에 비해 비용을 절감할 수 있으면서도 저품위 납석 내에 존재하는 Fe 불순물을 효과적으로 제거할 수 있는 현실적으로 적용이 가능한 기술이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록특허공보 KR 10-1322083호 2013.10.25.(등록공고일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 종래기술에 비해 비용을 절감할 수 있으면서도 저품위 납석 내에 존재하는 Fe 불순물을 효과적으로 제거할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여
- [0011] 본 발명은 납석 내 존재하는 Fe 불순물을 제거하기 위한 방법에 있어서,
- [0012] 1) 납석에 자철석 광석 분말을 접촉시켜 마이크로웨이브 가열하는 단계; 및
- [0013] 2) 상기 가열된 납석을 자력선별하여 Fe 불순물을 제거하는 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거 방법을 제공한다.
- [0014] 이때, 상기 자철석 광석 분말은 열발생 유도물질로 사용될 수 있다.
- [0015] 이때, 상기 1)단계에서 가열은 750~1400℃의 온도로 이루어질 수 있다.
- [0016] 이때, 상기 1)단계에서 자철석 광석 분말의 질량은 20~40g일 수 있다.
- [0017] 이때, 상기 1)단계에서 납석의 질량은 5~15g일 수 있다.
- [0018] 이때, 상기 자철석 광석 분말은 재활용이 가능할 수 있다.
- [0019] 이때, 상기 2)단계에서 자력선별은 건식 자력선별 일 수 있다.
- [0020] 이때, 상기 불순물 제거방법 후에 Fe_2O_3 가 납석의 총 중량에 대하여 0.03중량% 이하로 잔류할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 납석 내 존재하는 Fe 불순물을 제거하기 위한 방법은 자철석을 열발생 유도물질로 사용하여 저비용으로 납석을 고온으로 가열하고 자력선별하여 Fe 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 납석 광석을 편광 현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 도이다.
- 도 2는 납석 광석에 포함된 황철석을 편광 현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 도이다(B; 기포, Py; 황철석, P; 납석).
- 도 3은 자철석 광석을 편광 현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 도이다(I1=티탄철석, Ma=자철석).
- 도 4는 납석 분말 시료에 대하여 XRD 분석한 결과를 나타낸 도이다(P; 납석(JCPDS; 25-22), Q; 석영(JCPDS; 33-1161)).
- 도 5는 자철석 광석에 대하여 XRD 분석한 결과를 나타낸 도이다(I1; 티탄철석(JCPDS; 29-733), 자철석(JCPDS; 19-629)).
- 도 6은 납석 시료의 질량에 따른 최대 온도 및 황철석 질량손실을 도시한 결과를 나타낸 도이다.
- 도 7은 납석의 가열 온도에 따른 납석 내 Fe_2O_3 함량을 도시한 결과를 나타낸 도이다.
- 도 8은 자철석 함량에 따른 최대 온도 및 황철석 질량손실을 도시한 결과를 나타낸 도이다.
- 도 9는 납석의 가열 온도에 따른 납석 내 Fe_2O_3 함량을 도시한 결과를 나타낸 도이다.
- 도 10은 자철석에 의하여 가열된 납석 시료에 대하여 XRD분석을 수행한 결과를 나타낸 도이다(P; 납석(JCPDS; 25-22), Q; 석영(JCPDS; 33-1161)).
- 도 11은 마이크로웨이브 열발생 유도물질로 사용한 자철석 광석의 재사용 가능성 유무를 확인하기 위하여 편광 현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 도이다.
- 도 12는 마이크로웨이브 열발생 유도물질로 사용한 자철석 광석의 재사용 유무를 확인하기 위하여 XRD 분석을

수행한 결과를 나타낸 도이다(II; 티탄철석, Ma; 자철석).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 설명한다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0026] 본 발명에서 사용되는 원료는 저품위 납석으로서, 저품위 납석 내의 Fe 불순물로는 황철석, 적철석 등의 광물이 있을 수 있다.
- [0028] 본 발명은 납석 내 존재하는 Fe 불순물을 제거하기 위한 방법에 있어서,
- [0029] 1) 납석에 자철석 광석 분말을 접촉시켜 마이크로웨이브 가열하는 단계; 및
- [0030] 2) 상기 가열된 납석을 자력선별하여 Fe 불순물을 제거하는 것을 특징으로 하는 저품위 납석의 Fe 불순물 제거 방법을 제공한다.
- [0031] 이때, 상기 자철석 광석 분말은 열발생 유도물질로 사용될 수 있다.
- [0032] 상기 납석은 저품위 납석을 의미할 수 있으며, 황철석, 적철석 또는 침철석 등을 불순물로 포함하고 있는 납석을 의미할 수 있다. 또한 납석은 분말 상태일 수 있다.
- [0033] 납석에 침철석이나 적철석이 Fe 불순물로 존재해도 마이크로웨이브로 가열하면 자성을 띠게 되므로 자력선별을 수행하면 침철석이나 적철석도 제거된다. 물론 납석에 포함된 황철석은 마이크로웨이브 가열에 의하여 자류철석으로 변환되기 때문에 자류철석은 자력선별로 제거될 수 있다. 일반적으로 적철석을 자철석으로 변환시키기 위해서는 높은 온도의 환원환경에서 탄소와 반응시켜야 한다. 그러나 적철석을 공기 중에서 마이크로웨이브 가열하면 자성이 나타나고, 그리고 환원제인 탄소 없이도 공기 중에서 적철석을 마이크로웨이브에 노출시키면 자철석으로 상변환 된다.
- [0034] 납석 시료를 단독으로 사용하여 마이크로웨이브 가열할 경우 일정 온도 이상으로 쉽게 가열되지 않으며 또한 자력선별로 황철석이 잘 제거되지 않을 수 있다. 그러므로 황철석이 열분해되는 750℃ 이상으로 납석 시료를 가열하면 이 점을 극복할 수 있다. 일정 고온 이상으로 상기 납석을 가열하기 위하여 자철석 광석 분말을 납석에 접촉시켜 가열할 수 있다. 자철석 광석을 사용한 이유는 자철석과 티탄철석은 마이크로웨이브 에너지에 매우 짧은 시간에 급격하게 가열되는 특징이 있기 때문이다. 그러므로 자철석 광석을 열발생 유도물질로 사용하면 납석을 750℃ 이상으로 가열시킬 수 있다. 납석 시료가 750℃ 이상으로 가열되면 황철석이 열분해되어 자류철석이나 γ -적철석(γ -hematite or maghemite)으로 상변환되고, 이 자류철석과 γ -적철석은 자력선별로 제거될 수 있다.
- [0035] 자력선별이란 광물 중에는 자석에 의하여 끌리는 성질 즉 자성을 가진 것들과 그렇지 않은 것들이 있고, 또 자성을 가진 광물들 중에서도 자성이 매우 센 것으로부터 대단히 약한 것에 이르기까지 여러 가지가 있다. 그러므로 자석을 가지고 자성이 보다 약한 광물들로부터 보다 센 광물을 끌어 낼 수가 있다. 이러한 원리를 이용해서 광물을 선별하는 방법을 말한다.
- [0037] 이때, 상기 1)단계에서 가열은 750~1400℃의 온도로 이루어질 수 있다.
- [0038] 750℃ 이하의 온도에서는 황철석이 열분해되지 않을 수 있으며, 1400℃ 이상의 온도에서는 납석이 멀라이트(mullite)로 상변화되어 바람직하지 못하다.
- [0040] 이때, 상기 1)단계에서 자철석 광석 분말의 질량은 20~40g일 수 있다.
- [0041] 상기 자철석 광석 분말의 질량이 지나치게 적으면, 납석의 온도를 황철석이 분해되는 온도까지 상승시키기 어려울 수 있다.
- [0043] 이때, 상기 1)단계에서 납석의 질량은 5~15g일 수 있다.
- [0044] 납석의 질량이 상기 질량 범위를 벗어나면 마이크로웨이브 가열 시 최고 온도가 작아질 수 있어 황철석의 제거

율이 감소할 수 있다.

[0046] 이때, 상기 자철석 광석 분말은 재활용이 가능할 수 있다.

[0047] 상기 자철석 광석 분말은 저품위 납석의 Fe 불순물 제거시 사용되고 나서도 상변화가 크지 않아 재활용될 수 있다.

[0049] 이때, 상기 2)단계에서 자력선별은 건식 자력선별일 수 있다.

[0051] 이때, 상기 불순물 제거방법 후에 Fe_2O_3 가 납석의 총 중량에 대하여 0.03중량% 이하로 잔류할 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명의 효과에 대한 이해를 돕기 위하여 실시예 및 실험예를 기재한다. 다만, 하기 기재는 본 발명의 내용 및 효과에 관한 일 예에 해당할 뿐, 본 발명의 권리 범위 및 효과가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 납석 시료

[0056] 마이크로웨이브 가열실험에 사용할 납석 시료는 전남 해남군 황산면 부곡리 (주)한국분체에서 제공받았다. 현재, (주)한국분체에서 생산되는 납석은 유리섬유, 도자기 원료, 부정형 내화물 재료, 분말상 황토벽지의 원료 등에 사용되고 있다. 이 200 mesh 납석 분말 시료를 마이크로웨이브 가열 실험에 사용하였다. XRF 분석으로 측정한 상기 납석 시료의 성분은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0057]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
	72.85	19.16	0.47	0.14	0.33	0.18	0.92	0.15	1.60	0.08	3.65	99.53

[0059] 자철석 광석 시료

[0060] 마이크로웨이브 열발생 유도물질로 사용하게 될 자철석 광석은 경기도 연천군 청산면 초성리 연천철강에서 제공받았다. 자철석 광석은 20 mesh로 파분쇄하여 납석의 가열실험에 사용하였다.

[0062] <실시예> 자철석을 이용한 마이크로웨이브 가열 및 자력선별을 통한 황철석 제거

[0063] 20 mesh 자철석 광석 분말을 점토 초벌구이 도가니(높이 13cm, 외경 9.5cm, 내경 8cm, 체적 70.81cm³)바닥에 넣고 그 위에 200 mesh 납석 시료 10g을 넣었다. 상기 납석 시료의 양은 고정하고 자철석 광석 분말 첨가량을 각각 5, 10, 20, 30 또는 40g으로 변화시켰다. 이 초벌구이 도가니를 가정용 마이크로웨이브 오븐(microwave oven, Samsung, Korea)에 넣고 정격주파수 60Hz, 발진주파수 2450MHz 및 800W 조건으로 10분 동안 가동시켰다.

[0064] 이후, 상기 가열된 납석 시료를 자력선별하여 납석 시료로부터 황철석을 제거하였다.

[0066] <분석 방법>

[0067] 납석 시료의 박편과 연마편은 편광 현미경(Nicon, ECLIPSE LV100DOL)으로 관찰하였다. XRD(X'Pert Pro MRD(MRD), PANalytical, Netherlands)분석은 40kV, 30 mA, step size 0.03(2 θ), scan step time(s) 1.0000, Cu target K α (1.54060Å)조건에서 분석하였다. 분석 전에 Si 표준시료(NIST Silicon 640c)를 magazine에 올려서 56.102° (2theta) 구간을 manual scan(range= 0.5 deg, step size= 0.01, time=1sec)하여 2theta 값이 항상

56.102° (오차범위 ±0.02)에 위치하도록 영점조정하였다. XRF(Rigaku RIX 2000, Japan)분석은 시료 1.0g에 lithium tetraborate 6.0g을 혼합하여 유리구슬(glass bead)을 제작하여 수행하였다. 유리구슬 제작은 Claisse fluxy(No.31207, Canada)를 이용하여 30초 동안 산화작용, 1분 동안 용융, 9분 동안 균일화 그리고 1분 동안 casting mould에 고형화 시켰다.

[0069] <실험예 1> 납석 광석, 황철석 및 자철석 광석에 대한 편광 현미경, XRD(X-ray Diffraction) 및 XRF(X-ray fluorescence) 분석

[0070] 1. 편광 현미경 관찰

[0071] 1-1. 납석 광석을 편광 현미경으로 관찰한 사진을 도 1에 나타내었다. 도 1a 및 1b에 나타난 바와 같이, 납석은 개방니콜 하에서 무색투명(colourless)하여 엽상(sheet) 혹은 깃털형태(flake)의 결정들이 꽃모양(rossette)을 이루고 있으며, 직교니콜하에서 이들 결정들이 다색성(pleochroism)과 강한 이방성(anisotropy)이 나타나고 있어 쉽게 백운모와 구별된다.

[0073] 1-2. 납석 광석에 포함된 황철석을 편광 현미경으로 관찰한 사진을 도 2에 나타내었다. 도 2a에 나타난 바와 같이, 납석에 포함되어 있는 황철석은 거정질의 반자형으로 산출되고 있다.

[0074] 황철석이 포함되어 있는 납석 광석 시료를 1×1×1cm로 잘라서 7g의 자철석 광석 분말 위에 맞대어 놓고 마이크로웨이브 가열 실험을 시간별로 수행하였다. 이후 납석 광석 시료를 연마편으로 제작하여 편광 현미경으로 관찰하였다. 도 2b 및 2c에 나타난 바와 같이 마이크로웨이브에 1분 동안 노출시킨 납석 시료(가열온도=913℃) 그리고 도 2d에 나타난 바와 같이 마이크로웨이브에 2분 동안 노출시킨 납석 시료(가열온도=995℃)의 황철석이 부분적으로 상변화되었다. 황철석으로부터 상변화된 잔류물에는 가장자리 구조(rim structure)가 남아 있다. 또한 도 2e 및 2f에 나타난 바와 같이, 마이크로웨이브에 7분 동안 노출시킨 납석 시료(가열온도=1153℃)의 황철석 결정의 내부 내용물이 제거되고 가장자리만 남아 있는 것과 황철석 결정 내부에 여러 개의 기포들이 동시에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 황철석이 급격한 고온도에 가열되어 결정 내부부터 제거되는 현상이다.

[0076] 1-3. 자철석 광석을 편광 현미경으로 관찰한 사진을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 티탄철석 및 자철석이 확인되었다. 개방니콜 하에서 티탄철석은 옅은 핑크색을 띠며 강한 복반사(bireflectance) 그리고 직교니콜하에서 강한 핑크 색의 이방성(anisotropy) 특징이 나타났다. 가끔 고배율에서 티탄철석 바탕(marix)에 자철석의 평행 용리구조(lamellae exsolution)가 관찰되었다. 자철석은 짙은 회색을 띠며 복반사나 이방성이 나타나지 않았다. 또한 이미지 분석(image analysis, Media Cybernetics, Image-pro Plus 5.0)을 수행한 결과 티탄철석은 51.18% 그리고 자철석은 33.66%의 면적으로 각각 나타났다.

[0078] 2. XRD 및 XRF 분석

[0079] 2-1. 납석 분말 시료에 대하여 XRD 분석한 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타난 바와 같이, 납석과 석영에 대한 회절선이 나타났으며, 이 납석 시료에 대하여 자력선별 전후 그리고 마이크로웨이브 가열 및 자력선별 후에 대한 XRF분석 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
raw	72.85	19.16	0.47	0.14	0.33	0.18	0.92	0.15	1.60	0.08	3.65	99.53
mgn.	75.64	17.74	0.46	0.11	0.33	0.20	0.70	0.15	1.43	0.09	3.72	100.60
mic.	73.66	22.06	0.79	0.14	0.33	0.18	0.92	0.15	1.60	0.08	0.35	100.30
mi.mg	72.98	23.19	0.31	0.14	0.33	0.18	0.92	0.15	1.60	0.08	0.09	99.97

[0081] raw; 납석 시료

- [0082] mgn.; 납석 시료의 자력선별 후
- [0083] mic.; 납석 시료의 마이크로웨이브 가열 후
- [0084] mi.mg; 납석 시료의 마이크로웨이브 가열 및 자력선별 후
- [0085] LOI; 작열 감량

[0087] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, Fe_2O_3 함량이 0.47 wt.%인 납석 시료를 자력선별한 결과 0.46wt.%로 나타났다. 즉, 자력선별 만으로 Fe_2O_3 함량이 감소되지 않았다. 따라서 납석 시료를 마이크로웨이브에 10분 동안 가열한 결과 Fe_2O_3 함량이 0.79wt.%로 나타났다. Fe_2O_3 함량이 증가한 원인은 마이크로웨이브 가열에 의하여 황철석이 분해되었기 때문으로 사료된다. 마이크로웨이브로 가열된 납석을 자력선별한 결과 Fe_2O_3 은 0.31wt.%로 그리고 작열 감량(LOI)은 0.09wt.%로 나타났다. Al_2O_3 품위향상은 21%, Fe_2O_3 제거율은 34%로 그리고 LOI 제거율은 97%로 달성되었다. 하지만 MgO, TiO_2 에 대한 변화는 거의 일어나지 않았다. 일반적으로 작열 감량을 위해서는 1000℃ 이상의 온도가 필요하다. 납석 시료, 특히 액정디스플레이(liquid crystal display, LCD)에 사용되는 시료는 작열 감량이 0.1% 이하야 한다. 작열 감량이 높은 시료가 용광로에 용융되면 수분 혹은 휘발성으로 인하여 용광로에 문제가 발생되기 때문이다.

[0089] 2-2. 자철석 광석에 대하여 XRD 분석한 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타난 바와 같이, 티탄철석(ilmenite, FeOTiO_2)와 자철석(magnetite, Fe_3O_4)에 해당되는 회절선이 나타났다.

- [0090]
- [0091] <실험예 2> 가열 방식에 따른 황철석 제거 효과 분석
- [0092] 1. 자철석을 가하지 않은 마이크로웨이브 가열 효과 분석

[0093] 납석에 Fe 불순물로 존재하는 황철석을 제거하기 위하여 마이크로웨이브 가열을 수행하였다. 5g, 10g, 20 및 30g의 납석 시료가 각각 든 도가니를 마이크로웨이브 오븐에 넣고 10분 동안 각각 가열하였다. 납석 시료의 질량에 따른 최대 온도 및 황철석 질량손실을 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타난 바와 같이, 납석 시료의 질량에 대한 최대 온도는 10g에서 695℃로 나타났다. 또한 납석 시료를 마이크로웨이브 가열한 후 자력 선별한 결과 Fe_2O_3 함량이 최소로 나타나는 시료의 질량은 10g(0.087wt.%)일 때였으며, 이때 마이크로웨이브 가열 온도는 최대 온도인 695℃였다.

[0094] 또한 납석의 가열 온도에 따른 납석 내 Fe_2O_3 함량을 도 7에 나타내었다. 도 7에 나타난 바와 같이, 온도가 증가할수록 Fe_2O_3 함량이 감소하였다. 이는 납석의 온도가 증가할수록 납석에 함유된 황철석이 보다 효과적으로 분해되었기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 납석에 함유된 황철석이 완전히 분해되기 위해서는 가열온도가 750℃를 초과해야 한다.

[0095] 또한 마이크로웨이브 가열 후의 납석 시료의 성분을 XRF 분석으로 측정한 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

[0096]

납석	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI	Total
5g	75.24	18.89	0.42	0.065	0.316	0.177	0.713	0.136	1.816	0.079	0.125	97.98
10g	75.25	19.85	0.37	0.050	0.321	0.183	0.721	0.142	1.754	0.081	0.154	98.88
20g	73.74	19.72	0.22	0.049	0.317	0.180	0.723	0.140	1.421	0.079	1.354	97.94
30g	73.55	19.73	0.24	0.054	0.322	0.180	0.723	0.139	1.396	0.080	1.351	97.77

[0097] LOI; 작열 감량

[0099] 또한 자력선별 후의 납석 시료의 성분을 XRF 분석으로 측정한 결과는 하기 표 3과 같다.

표 4

납석	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
5g	75.994	20.154	0.102	0.069	0.320	0.176	0.716	0.141	1.472	0.077	0.120	99.34
10g	75.544	21.325	0.087	0.045	0.321	0.177	0.719	0.140	1.535	0.079	0.150	100.12
20g	74.123	20.658	0.094	0.048	0.331	0.223	0.732	0.155	1.335	0.076	1.325	99.10
30g	74.111	20.651	0.091	0.051	0.334	0.226	0.730	0.156	1.389	0.078	1.321	99.14

[0101] LOI; 작열 감량

[0103] 2. 자철석에 의한 납석의 마이크로웨이브 가열 효과 분석(본 발명의 실시예)

[0104] 20 mesh 자철석 광석 분말을 점토초별구이 도가니(높이 13cm, 외경 9.5cm, 내경 8cm, 체적 70.81cm³)바닥에 넣고 그 위에 200 mesh 납석 시료 10g을 넣었다. 상기 납석 시료의 양은 고정하고 자철석 광석 분말 첨가량을 각각 5, 10, 20, 30 또는 40g으로 변화시켰다. 이 초별구이 도가니를 가정용 마이크로웨이브 오븐(microwave oven, Samsung, Korea)에 넣고 정격주파수 60Hz, 발진주파수 2450MHz 및 800W 조건으로 10분 동안 가동시켰다.

[0105] 이후, 상기 가열된 납석 시료를 자력선별하여 납석 시료로부터 Fe 불순물을 제거하였다.

[0106] 자철석 함량에 따른 최대 온도 및 황철석 질량손실을 도기한 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에 나타난 바와 같이, 납석 시료를 자철석 광석 분말과 함께 마이크로웨이브 오븐에 10분 동안 노출시킨 결과, 5g의 자철석을 첨가한 납석 시료는 911℃, 10g의 자철석을 첨가한 납석 시료는 998℃ 그리고 20g의 자철석을 첨가한 납석 시료는 1125℃의 온도를 나타내었다. 따라서 마이크로웨이브 에너지는 납석 시료 혹은 초별구이 도가니를 투과하여 자철석을 가열하는 셈이다. 즉, 자철석을 납석 열발생 유도물질로 사용한 결과 납석의 온도가 매우 높은 온도로 상승한 것을 확인하였다. 자철석의 첨가량이 증가할수록 납석 시료의 온도가 증가하였다. 그러나 자철석의 첨가량을 30g(1113℃)과 40g(1109℃)으로 증가시켜도 1125℃를 초과하지는 못하였다. 즉 최적의 자철석 첨가량은 약 20g임을 알 수 있다. 20g 이상으로 자철석을 첨가하면 1100℃ 이상의 가열온도를 얻을 수 있는 것은 중량효과(mass effect)에 의한 결과로 사료된다. 즉, 마이크로웨이브의 가열 특성은 전체 시료가 동시에 가열되므로 시료가 많을수록 높은 온도가 발생한다. 또한 가열된 시료가 많을수록 온도가 오래 동안 유지되고 또한 시료량이 많을수록 열 손실이 적게 일어나기 때문이다.

[0107] 또한 납석의 가열 온도에 따른 납석 내 Fe₂O₃함량을 도기한 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9에 나타난 바와 같이, 자철석으로 납석을 가열한 후 자력선별한 결과 Fe₂O₃wt.%함량이 최대 0.03wt.% 이하로 나타났다. 자철석에 의한 납석의 가열온도와 자력선별한 납석의 Fe₂O₃함량을 도시해 본 결과 가열온도가 증가할수록 납석의 Fe₂O₃함량이 감소하였다. 이와 같은 결과는 자철석에 의한 마이크로웨이브 가열이 황철석을 열분해시키는데 충분하였음을 의미한다. 자철석에 의한 납석의 마이크로웨이브 가열이 최대 1125℃까지 일어났다.

[0108] 그러나 이와 같이 높은 온도에서 납석 시료가 상변화된다면 산업광물로의 가치가 상실될 수도 있다. 따라서 납석 시료의 상변화를 확인하기 위하여 자철석에 의하여 가열된 납석 시료에 대하여 XRD분석을 수행한 결과를 도 10에 나타내었다.

[0109] 도 10에 나타난 결과와 도 4의 납석 시료에 대한 XRD 결과를 비교해 본 결과 XRD 회절선 상에서 납석의 상변화는 일어나지 않았다. 납석이 멀라이트(mullite)로 상변화되려면 가열온도가 1400℃ 이상 초과되어야 하며, 멀라이트가 생성되면 오히려 납석의 품위가 향상된다.

[0110] 또한 상기 마이크로웨이브 가열 후의 자철석+납석 시료의 성분을 XRF 분석으로 측정한 결과는 하기 표 5와 같다.

표 5

자철석	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
5g	76.46	19.72	0.636	0.053	0.322	0.188	0.706	0.140	1.530	0.081	0.06	99.90

10g	76.16	19.35	0.665	0.060	0.323	0.185	0.693	0.137	1.497	0.078	0.05	99.20
20g	75.67	19.49	0.891	0.056	0.327	0.184	0.709	0.137	1.480	0.080	0.03	99.05
30g	75.661	19.512	0.886	0.055	0.325	0.184	0.705	0.136	1.462	0.078	0.040	99.04
40g	75.653	19.554	0.877	0.057	0.321	0.186	0.703	0.138	1.466	0.079	0.050	99.08

[0112] LOI; 작열 감량

[0114] 또한 상기 마이크로웨이브 가열 및 자력선별 후의 자철석+납석 시료의 성분을 XRF 분석으로 측정한 결과는 하기 표 6과 같다.

표 6

[0115]

자철석	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
5g	74.99	21.55	0.08	0.051	0.311	0.186	0.701	0.141	1.345	0.080	0.06	99.50
10g	74.32	22.39	0.06	0.063	0.325	0.183	0.699	0.142	1.315	0.077	0.04	99.61
20g	73.55	23.15	0.03	0.059	0.325	0.182	0.701	0.15	1.306	0.078	0.03	99.56
30g	73.546	23.884	0.04	0.058	0.321	0.183	0.698	0.148	1.301	0.078	0.04	100.30
40g	73.541	23.881	0.04	0.057	0.32	0.182	0.695	0.147	1.302	0.077	0.04	100.28

[0116] LOI; 작열 감량

[0118] <실험예 3> 자철석 광석의 재사용 가능성 확인을 위한 분석

[0119] 1. 마이크로웨이브 가열에 의한 자철석 광석의 분해 특성 분석

[0120] 마이크로웨이브 열발생 유도물질로 사용한 자철석 광석의 재사용 가능성 유무를 확인하기 위하여 편광 현미경으로 관찰한 사진을 도 11에 나타내었다. 도 11에 나타난 바와 같이, 마이크로웨이브에 가열하기 전, 자철석 광석은 전형적인 티탄철석과 자철석으로 구성되어 있으며(도 11a), 이들 광물들이 상변화와 광물경계가 나타나지 않았다. 그러나 마이크로웨이브에 10분 동안 가열한 5g(도 11b)의 자철석 광석에서는 광물경계가 확대되었고, 특히 높은 온도에 가열되었다 갑자기 냉각될 때 형성되는 골격구조(skeletal structure) 혹은 수지상 구조(dendritic structure)들이 나타나기 시작하였다. 이들 골격구조 혹은 수지상 구조는 수 μm 이하에서부터 수 mm 크기이다. 10g(도 11c)의 자철석 광석에서는 가스 발생에 의해 형성된 기포들이 나타났다. 20g(도 11d), 30g(도 11e) 및 40g(도 11f)의 자철석 시료로 갈수록 기포 면적이 증가하였고, 열응력(thermal stress)에 의해 형성되는 파쇄대(fracture)의 크기와 간격이 크게 증가하였다. 또한 티탄철석과 자철석 결정들이 기포와 파쇄대에 의하여 서로 분리되는 양상이 증가하였다. 실제, 마이크로웨이브 가열이 종료된 자철석 광석은 다공성으로 나타나며 무수히 많은 기공들이 육안으로도 쉽게 관찰되었다. 이와 같은 결과는 자철석과 티탄철석은 마이크로웨이브 에너지를 매우 잘 흡수하기 때문에 수분 이내의 짧은 시간 동안에 쉽게 1000℃ 이상으로 가열되었기 때문이다. 특히, 마이크로웨이브 가열에 의해 기포가 형성되고 골격구조나 수지상구조가 형성된 것은 자철석 혹은 티탄철석이 부분용융(martial melting)이 일어났음을 의미한다. 부분용융은 자철석이 혹은 티탄철석의 온도가 1100℃ 이상일 때 일어난다.

[0122] 2. 자철석 광석의 재사용 가능성 분석

[0123] 마이크로웨이브 열발생 유도물질로 사용한 자철석 광석의 재사용 유무를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행한 결과를 도 12에 나타내었다.

[0124] 자철석 광석을 마이크로웨이브 가열에 이용한 결과 납석 시료가 최대 1125℃로 나타났다. 이 온도는 자철석의 큐리온도(Curie point) 585℃를 초과하는 온도이다. 큐리온도 이상으로 가열하면 자성광물의 자성(magnetic susceptibility)이 사라지는 것으로 알려져있다. 그러나 도 12에 나타난 바와 같이, XRD분석 결과에서 보듯이 티탄철석과 자철석의 회절선이 뚜렷하게 나타났으며, 도 11에서도 티탄철석과 자철석이 존재하고 있음이 확인되었다. 자철석은 마이크로웨이브에 가열되면 자성이 감소하는데, 이는 자철석이 적철석으로 산화되기 때문이다.

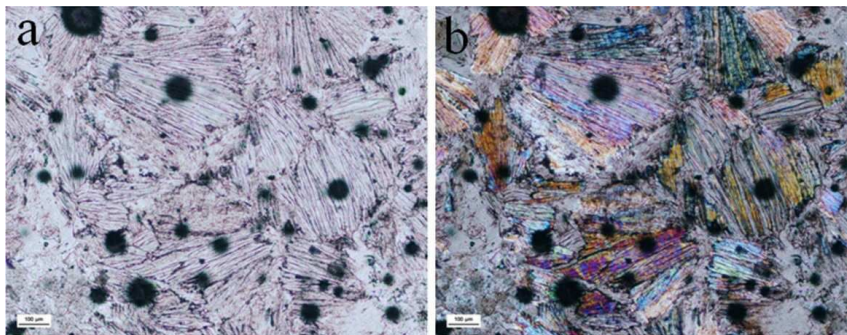
비록 자철석은 마이크로웨이브 가열에 자성이 감소하지만 오히려 티탄철석은 자성이 증가하는 것으로 알려졌다. 따라서 자철석 광석에서 티탄철석(51.18%)이 자철석(33.66%) 보다 상대적으로 많이 존재하므로 마이크로웨이브에 재사용해도 자성이 지나치게 감소될 우려는 없는 것으로 사료된다. 그리고 실제로 마이크로웨이브에 사용된 자철석 광석과 영구자석 사이에 자성이 존재하는 것이 확인되었다. 따라서 자철석 광석은 납석의 마이크로웨이브 가열유도물질로 재사용이 가능할 것으로 사료된다.

[0126]

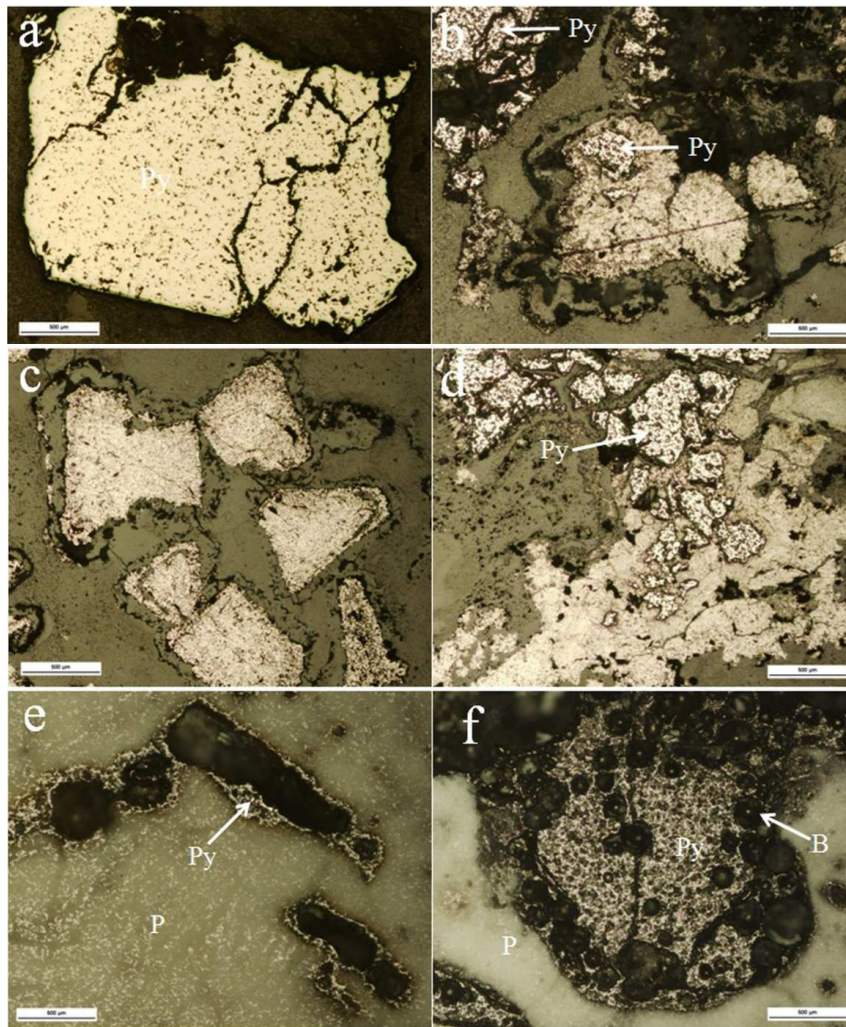
지금까지 본 발명에 대해서 상세히 설명하였으나, 그 과정에서 언급한 실시예는 예시적인 것일 뿐이며, 한정적인 것이 아님을 분명히 하고, 본 발명은 이하의 특허청구범위에 의해 제공되는 본 발명의 기술적 사상이나 분야를 벗어나지 않는 범위내에서, 균등하게 대체될 수 있는 정도의 구성요소 변경은 본 발명의 범위에 속한다 할 것이다.

도면

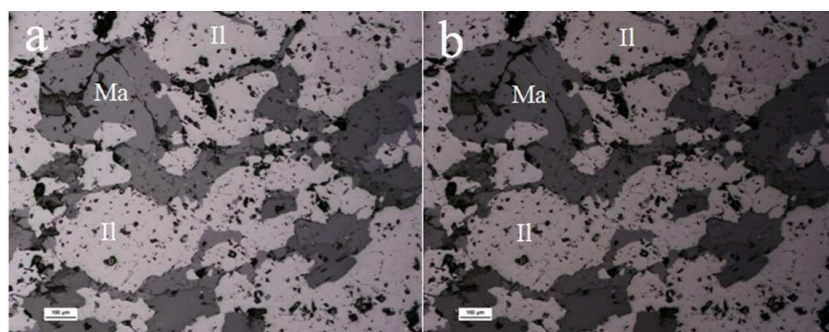
도면1



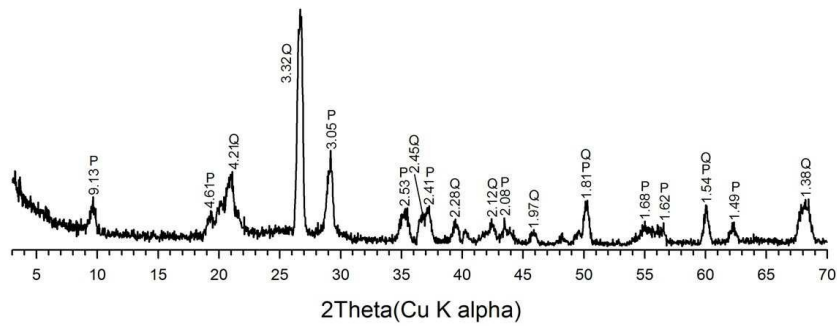
도면2



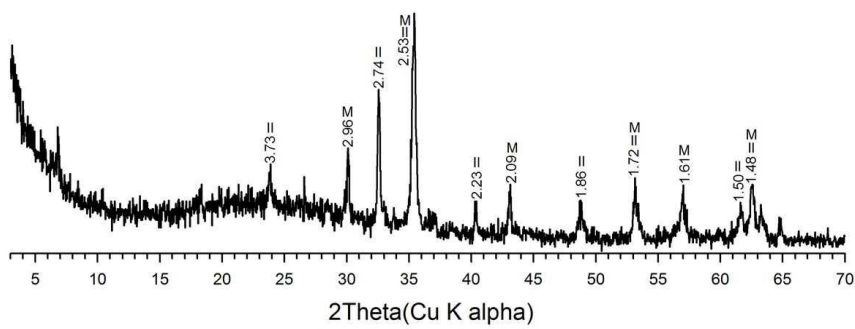
도면3



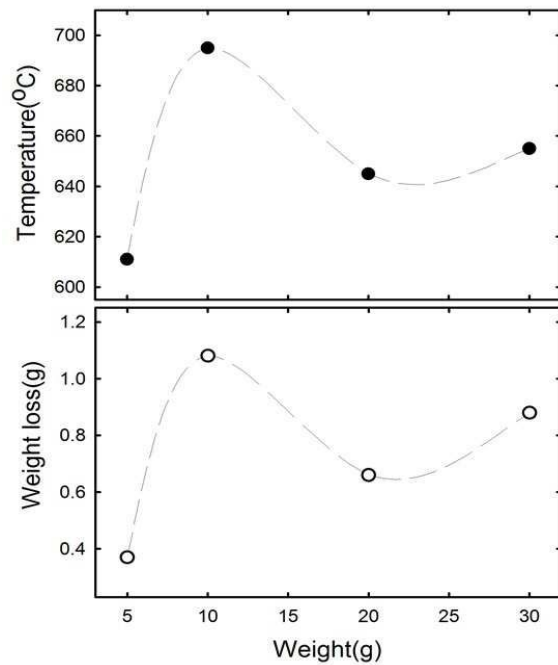
도면4



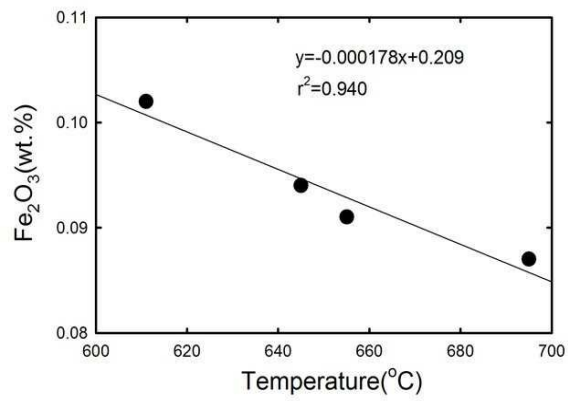
도면5



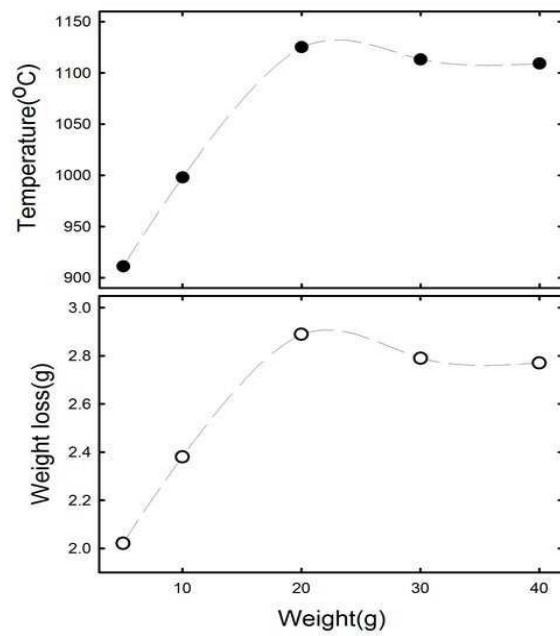
도면6



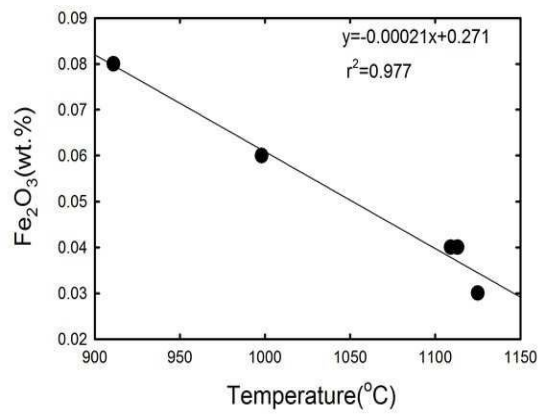
도면7



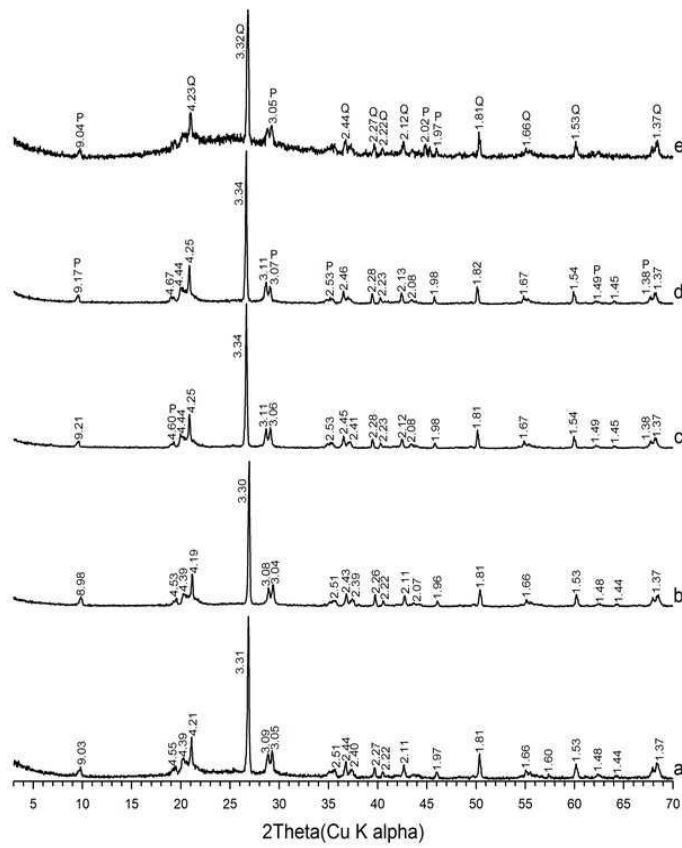
도면8



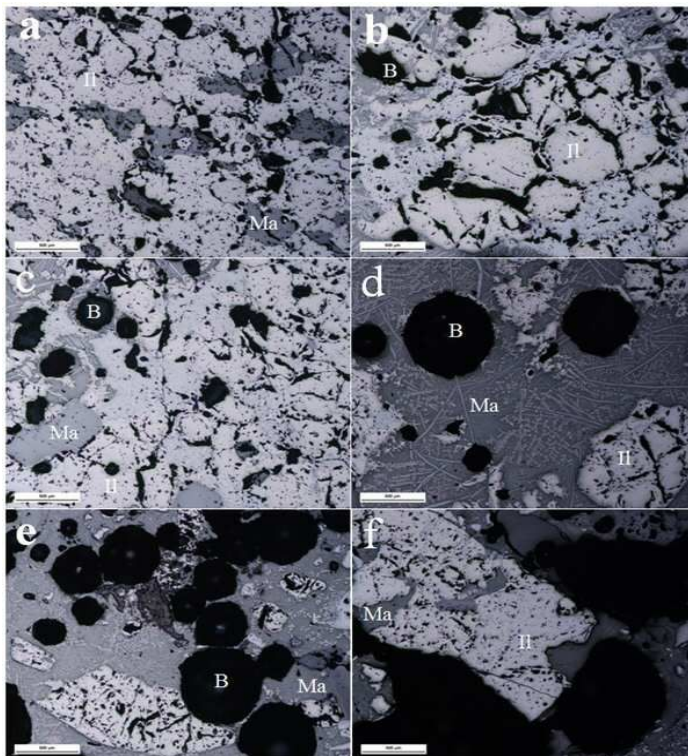
도면9



도면10



도면11



도면12

