

일라이트 분체 내에 함유된 산화철 제거에 옥살산과 L-아스코르브산이 미치는 영향

이원표 · 강일모 · 문희수*

연세대학교 지구시스템과학과

Effects of Oxalic and L-ascorbic acids on Iron Removal form Iron-bearing Illite

Won-Pyo Lee, Il-Mo Kang and Hi-Soo Moon*

Department of Earth System Sciences, Yonsei University

This study was focused on iron removal from illite by L-ascorbic and oxalic acids. Iron has been shown as a secondary mineral such as iron oxides and hydroxides in illite ores. It is also known as a primary agent to degrade brightness index of the ores. Methods such as physical separation and chemical leaching with strong inorganic acids have been widely used to remove the iron from the ores. However, these methods are expensive and give rise to environmental problems. In this study, we examined an alternative method using solutions with different set of combination of sulfuric, hydrochloric, L-ascorbic, and oxalic acids. Compared to chemical treatments with only inorganic acids, our results demonstrate that an addition of L-ascorbic acid in inorganic acids results in decreasing both total concentrations of the inorganic acids and time for the treatments. The treatment with 0.15 M L-ascorbic acid and 0.25 M sulfuric acid in solution for 60 min significantly improved the brightness index from 42.4% to 74.4%. This improvement is similar to that of treatment with only 2.5 M sulfuric acid alone for 150 min. Mineralogical and chemical analyses were performed to compare the effect of acid leaching on illite powders. No obvious differences are observed in the mineralogical characteristics and particle size distributions of the samples. These results suggest that the treatment with the addition of L-ascorbic acid in sulfuric acid could effectively remove iron without modifying the physicochemical properties of illite under conditions used in this study.

Key words : Illite, L-ascorbic acid, Oxalic acid, Iron removal, Brightness

충북 영동지역에서 산출되는 일라이트를 대상으로 철 성분을 제거하는 실험을 수행하였다. 이는 일라이트 광석에 들어있는 철 성분을 제거하여 백색도를 향상시킴으로써 광석의 활용 가능성을 높여 주는데 있다. 철 성분의 제거 효율성을 평가하기 위해 무기산(황산, 염산), 유기산(L-아스코르브산, 옥살산), 혼합산(무기산+유기산)을 사용하였다. 실험결과 0.15 M L-아스코르브산을 0.5 N 황산에 첨가한 혼합산과의 탈철 반응을 수행한 경우, 60분 반응 시 1.5 wt %의 산화철 성분을 제거하여 가장 높은 효율을 나타내었다. 0.5N 황산을 단독으로 사용한 경우에는 60분 반응 시 제거된 산화철이 0.68%에 불과하다. 황산만을 이용하여 1.5wt %의 산화철을 제거하기 위해서는 5N의 반응농도와 150분의 반응시간이 요구되었다. 따라서 친환경적이고, 인체친화적인 L-아스코르브산의 탈철반응이 반응농도와 반응시간에 있어서도 효율적임을 관찰하였다. 산화철 제거 후 일라이트는 백색도가 42%에서 75%로, 색도가 10YR 8/4에서 5Y 8/1로 향상되어 CBD 처리와 같은 수준으로 증가하였다. 일라이트 입자를 교결하고 있던 산화철이 제거되어 입도가 소폭 감소하였으나 광물학적/물리·화학적 특성은 변화가 관찰되지 않았다.

주요어 : 일라이트, L-아스코르브산, 옥살산, 산화철 용해, 백색도

1. 서 론

일라이트는 Grim *et al.*(1937)에 의해 명명된 점토

질 운모류로 일반적으로 4 μm 이하인 점토입자 크기로서 비팽창성, 이팔면체이면서 알루미늄과 칼륨이 풍부한 운모같은 광물을 지칭한다(Srodoń and Eberl,

*Corresponding author: hsmoon@yonsei.ac.kr

1984). IMA에서는 반 단위포당 함유한 층간의 K 함량이 0.6에서 0.85인 이팔면체의 운모류를 일라이트로 명명한 바 있다(Rieder *et al.*, 1998). 일라이트는 광물학적인 특성에 기인하는 물리·화학적인 성질에 따라 산업적인 용도가 매우 다양하다. 세립질이며 광택과 내식성 및 절연성이 좋은 장점을 주로 활용하여 요업분야(위생도기, 전기단자, 타일, 도자기 및 기와 등), 농업분야(토양개량제, 사료보조제 등), 용접봉의 용착제, 페인트의 충전제, 제지용 코팅제, 폐수처리제, 건축마감재, 의약품, 화장품 등에 사용되고 있다. 일반적으로 노천채광 중인 일라이트 광석은 풍화작용에 의해 생성된 산화철에 의해 황갈색 내지는 적갈색으로 착색되어 산출되는데, 이러한 산화철 성분은 일라이트의 백색도를 저하시켜 고부가가치 용도로써의 활용을 억제하는 가장 중요한 저해 요인이 된다. 따라서 이들을 제거하여 백색도를 향상시킴으로써 광석의 활용성을 증가시킬 수 있다.

기존의 산화철 제거 기술은 두 가지 범주로 분류할 수 있는데, 첫 번째는 부유선광법과 자력선별법 등의 물리적인 공정이며, 두 번째는 염산, 디티오나이트 등으로 용해시켜 제거하는 화학적인 공정이다. 자력선별법과 같은 물리적 분리정제기술은 일라이트 표면에 콜로이드 상태로 부착되어 있는 결정도가 낮은 산화철을 제거하는데 있어서 효율이 낮기 때문에 대부분 화학적인 처리기술을 사용한다. 그러나 강산으로 산화철을 용출시키는 방법은 고가이며, 작업여건이 열악하고, 폐수처리 시 환경오염문제를 야기한다. 또한 디티오나이트를 사용한 처리는 반드시 고품질을 회수할 수 있다는 보장이 없으며(Conley and Lloyd, 1970), 원광의 철 함량이 높은 경우 처리비용의 증가로 사용이 제한되는 단점이 있다(Cameselle *et al.*, 1997). 토양학에서 전통적으로 사용하는 디티온산-구연산-중탄산법은 효율은 높으나 고가의 약품과 장치가 필요하기 때문에 다량의 광석을 경제적으로 처리해야 하는 산업분야에서는 공정이 불가능하다. 이에 대한 환경 친화적이면서도 효율성이 높은 대안으로서, 유기산을 사용한 처리방법에 대한 많은 연구 결과가 제시되어 효율성을 입증하고 있다. 유기산으로는 주로 옥살산, 구연산, L-아스코르브산, 주석산, 포름산, 글루콘산 등을 사용하였으며, 제지용 카울리나이트의 탈철 및 백색도 향상에 관한 최적조건 산정 및 기본 메커니즘에 대한 결과해석에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다(Veglio *et al.*, 1996; 1998; Cameselle, 1997; Ambikadevi and Lalithambida, 2000; Mandal and Banerjee., 2004).

그러나 일라이트를 대상으로 한 산화철 제거실험에 관한 결과는 매우 부족하며, 인체에 무해한 L-아스코르브산(비타민 C)과 같은 유기산을 사용한 연구 결과 또한 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 효율적이면서도 환경친화적인 옥살산과 비타민 C를 사용한 산화철 제거방법을 일라이트에 적용하여 백색도의 증진과 그 효율성을 평가하였다.

2. 시료 및 연구방법

2.1. 시료

충청북도 영동군 영동읍 및 양강면 일대에서 황철석의 풍화로 형성된 산화철 성분을 함유하고 있는 일라이트 광석을 채취하였다. 채취한 시료를 100 mesh 이하의 분말로 파쇄한 후, X-선 회절분석(MacScience, MXP 18A RINT-2500)과 X-선 형광분석(Philips Analytical B.V., Philips PW2404)을 실시하여 광물조성 및 주 성분 원소의 조성을 분석한 결과, 대부분 $2M_1$ 다구조형이며 소량의 석영을 불순물로 존재하고 있음을 관찰하였다. 회절강도비를 이용한 반정량 결과, 석영의 함량은 약 6wt.%로 측정되었다. 이러한 회절분석 결과는 NEWMOD 프로그램을 이용 시뮬레이션한 $2M_1$ 형의 일라이트에 석영이 혼합되어 있는 경우의 패턴과 잘 일

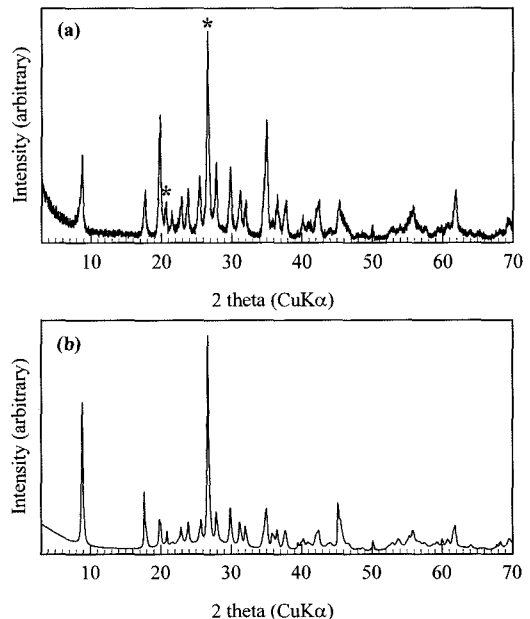


Fig. 1. (a) X-ray diffraction pattern of the untreated illite from the study area. (b) Simulated X-ray pattern for the $2M_1$ type illite with quartz. *Quartz.

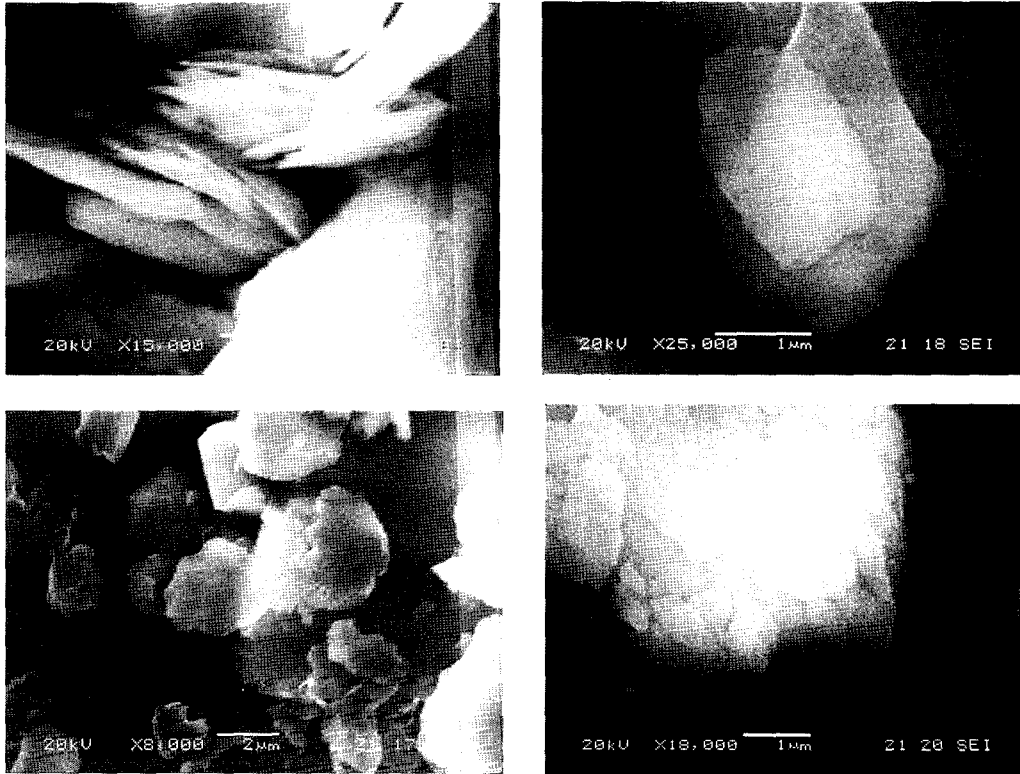


Fig. 2. Scanning electron microscopic images of untreated illite.

Table 1. Mineralogical and physicochemical characteristics of untreated illite used in this study.

Properties	Results
Color	10YR 8/4
Brightness (%)	42.2
Mean particle size (µm)	8.47 µm
Mineral composition	2M ₁ illite (~94wt.%), Quartz(~6wt.%)
Structural formula	K _{1.47} Na _{0.19} (Al _{3.71} Fe _{0.18} Mg _{0.07} Ti _{0.05})(Si _{6.37} Al _{1.63}) O ₂₀ (OH) ₄
Fe ₂ O ₃ * (wt.%)	3.02

*total Fe

치하고 있다(Fig. 1).

채취된 시료는 건조 후 잘 혼합시켜 분체를 만들어 시행한 주성분 원소를 분석결과는 SiO₂ 50.16, Al₂O₃ 31.3, K₂O 7.96 그리고 Fe₂O₃는 3.02 wt.%(총 철의 함량)를 함유하고 있었다. 그 외에 Na₂O 0.71, TiO₂ 0.33, MgO 0.39, P₂O₅ 0.05, CaO 0.09 wt.%를 소량하고 함유하고 있다. 석영이 약 6 wt.% 함유되어, 평균적인 일라이트의 성분에 비해서 상대적으로 Al₂O₃와 K₂O의 함량은 낮고 SiO₂의 함량은 높게 측정되었다고 사료된다. 평균적인 일라이트의 성분과 비교해 볼 때 산화철의 함량이 3.02 wt.%로 상대적으로 높는데,

적갈색의 산화철 성분은 일라이트 표면을 침착하거나 개개의 일라이트 입자를 교결하면서 분말 내에 함유되어 있음이 SEM 관찰을 통하여 확인되었다. 입도분포 측정결과 본 일라이트 분체는 약 0.6, 8, 80 µm에서 약한 중간값을 갖는 입도분포를 보였으나 평균 입도는 8.47 µm이다. 전체입자의 약 90%가 45 µm이하로 분포하였다. 주사전자현미경 (Jeol 5610LV) 관찰결과, Fig. 2와 같이 개개의 일라이트 입자는 대략적으로 5 µm 이하의 입자크기를 보이며, 가장자리는 매끄럽지 못하고 톱니 모양인 모습을 관찰할 수 있었다. 입자크기는 균질하지 않으나 상당수의 입자들이 커다란 집합

체를 형성하고 있었다. 따라서 관찰된 입도분포 형태 (약한 trimodal)는 이러한 개개의 일라이트 입자들과 이들이 형성한 일라이트 집합체에 차이에 의한 것으로 사료된다.

일라이트 분체에 대한 색도를 측정된 결과, Munsell 색지수로 10YR 8/4를 나타내었다. 이는 일라이트 분체가 산화철에 의해 노란색과 붉은색을 함유하고 있음을 의미한다. 백색도 측정 결과, 표준물질인 황산바륨에 비해 42.2%의 백색도를 보였다. 이러한 색도와 백색도의 저하는 산화철에 의해 착색된 일라이트 입자들에 기인된다. 일반적으로 화장품용으로 사용하는 일라이트 분체의 경우, 색도는 백색(N8/0)에 가깝고 백색도는 80% 이상을 보인다. 위의 결과를 종합하면 본 일라이트 분체의 제반특성은 Table 1과 같으며, 극미립의 석영 입자와 산화철 성분의 함량이 높은 것이 특징이다. 열수변질에 의하여 미립의 집토상으로 산출되며 함량이 높다는 점은 노천채광을 가능하게 하고 분쇄 및 파쇄가 용이하다는 측면에서 산업적인 용도로의 활용이 유리하나, 산화철 함량이 높아 백색도가 낮은 특성이 용도를 제한하는 요인이 되고 있다.

2.2. 산화철 제거실험

일라이트 분체 5g에 반응용액 20 ml를 첨가하여, 80°C를 유지하면서 240분 동안 교반하였다. 반응용액은 무기산, 유기산, 혼합산을 사용하였는데, 무기산은 1, 2, 5N의 염산 및 황산을 사용하였고, 유기산은 0.15 M의 옥살산 및 L-아스코르브산을 사용하였다. 혼합산은 0.5, 1 N의 염산 및 황산용액에 옥살산 0.38 g 및 아스코르브산 0.53 g을 첨가하여 각 유기산의 농도를 0.15 M인 용액(총 4 종류의 혼합산)으로 탈철 반응을 수행하였다. 무기산을 단독으로 사용한 실험에서는 240분 동안 반응시키면서 현탁액과 시료를 매 30분 간격으로 반응용액과 반응시료를 회수하였으며, 유기산 및 혼합산의 경우에는 120분 동안 반응시켰으며 회수 간격은 동일하였다. 회수된 현탁액에서 용액과 고체시료를 분리하여, 용액은 원자흡광분석기(Shimadzu, AA-6701F)를 사용하여 용해된 철의 함량을 측정된 후 산화철의 형태로 환산하였다. 반응시료(고체)는 증류수로 세척하여 반응용액의 성분을 제거한 후 80°C 오븐에서 건조하여 색도(Minolta, SPAD-503 Soil Color Reader)와 백색도(Carl Zeiss, Elrepho)를 측정하였다. 각 반응조건에서 산화철 제거도 및 백색도의 향상을 고려하여 최적 조건으로 선정된 고체시료에 대해서는 X선 회절분석, X선 형광분석, 입도분석(Malvern instrument, Mastersize

2000E), 주사전자현미경 분석(JEOL, 5610LV)을 실시하여 처리 전 일라이트 분말 및 CBD 처리한 분말과 특성을 비교하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 산화철 제거실험 결과

3.1.1. 황산과 염산을 사용한 산화철 제거

황산 1, 2, 5 N을 반응용액으로 사용하여, 반응시간을 증가시키면서 용해된 산화철의 함량을 측정하였다 (Fig. 3a). 1 N 황산 용액에서 용해된 산화철의 함량은 30분 반응 시 0.77 wt.%에서 240분 반응 시 1.23 wt.%로 지속적으로 증가하는 추세로 관찰되었다. 2N 황산의 경우에는 0.91 wt.%에서 1.45 wt.%로 반응시간에 따라 용해된 산화철의 함량이 증가하였으나, 210분 이후에는 1.45 wt.%에서 용해 반응이 종결되었음을 관찰할 수 있었다. 5N 황산에서는 반응시간에 따라 1.27 wt.%에서 1.52 wt.%의 범위로 측정되었는데, 이러한 용출반응은

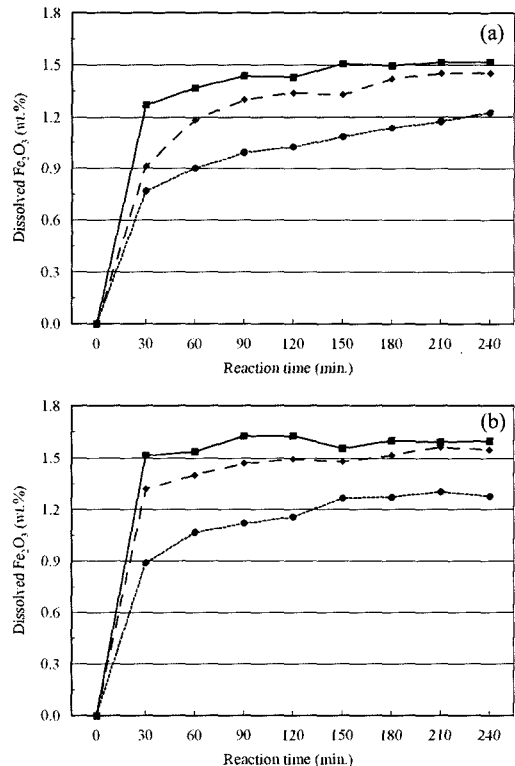


Fig. 3. Plots of dissolved Fe_2O_3 versus reaction time at different concentrations of sulfuric acid(a) and hydrochloric acid(b): Solid circle; 1N, solid diamond; 2N, and solid rectangle; 5N.

약 150분 이후 종결됨을 알 수 있다.

염산을 반응용액으로 사용한 처리에서도 황산에서 반응한 경우와 같이, 염산농도에 따라 용해 가능한 최대 철의 함량 및 이에 도달하기 위한 반응시간이 달라짐을 관찰하였다. Fig. 3b에 도시한 바와 같이, 1 N 염산에서 용출된 철은 반응시간이 증가함에 따라 30분 반응 시 0.89wt.%에서 240분 반응 시 1.28wt.%로 증가하였으며, 2 N 염산에서는 1.32 wt.%에서 1.55 wt.%로 증가하였으며, 5N 염산의 경우에는 1.52 wt.%에서 1.63 wt.%로 증가하였다가 다시 1.60 wt.%로 소폭 감소하였다. 5 N 염산의 경우, 90-120분 사이에서 최대 약 1.63 wt.%의 철이 용출되었으며, 이후 다시 소량의 감소를 보였으나 실험 시작 90분 후 산화철의 용출반응이 종료되었다. 2N 염산으로 처리한 경우에는 180분에서 1.52 wt.%의 산화철이 용출되면서 반응이 종료되었음을 알 수 있으며, 이후 240분시 1.56 wt.%까지 소량 증가하였다. 이에 반해 1N 염산의 경우 본 반응시간 동안에 최대 1.30 wt.%의 산화철을 용출할 수 있었으며 대략적으로 180분 이후부터 용출반응이 종결되었다.

3.1.2. 유기산을 사용한 산화철 제거

무기산과는 다른 유기산에 의한 탈철 효율을 실험하기 위하여 0.15 M의 L-아스코르브산과 0.15 M의 옥살산을 사용하여 산화철 제거실험을 수행하였다. 무기산을 사용한 탈철 반응에서와 같은 조건에서 120분 동안 반응시킨 결과, L-아스코르브산 0.15 M에서 용출된 철은 0.54 wt.%에서 0.62 wt.%의 분포를 나타내었으며, 옥살산의 경우에는 1.13 wt.%에서 1.38 wt.%의 범위로 측정되었다(Fig. 4a). L-아스코르브산을 사용한 반응에서는 60분 이후, 용액 내 산화철의 함량이 평균 0.6 wt.%에 도달하면서 용해반응이 한계점에 이르렀다고 판단되나, 옥살산을 사용한 경우에는 용출된 산화철의 함량이 지속적으로 증가하는 추세로 관찰되었다.

3.1.3. 혼합산을 사용한 산화철 제거

황산과 염산 각각 0.5 N과 1 N에 0.15 M인 L-아스코르브산을 첨가한 용액과 반응시킨 결과를 Fig. 4b에 도시하였다. 1N의 황산에 0.15M L-아스코르브산이 혼합된 용액과의 반응 결과는, 총 반응시간 동안 평균 1.5 wt.%의 산화철에 용출되었다. 0.5N의 황산에 0.15 M의 L-아스코르브산을 혼합시킨 용액과의 반응에서는 산화철 용출량이 반응시간 60분까지 1.37~1.43 wt.%로 용출되었다. 이는 1 N의 경우보다 약 0.1 wt.% 낮은 분포를 나타냈다. 이에 반해 90분 이후의 반응에서는 1 N 반응에서와 같은 수준인 평균 1.5 wt.%에 도달하면서, 용출반응이 종료됨을 관찰할 수 있었다. 염

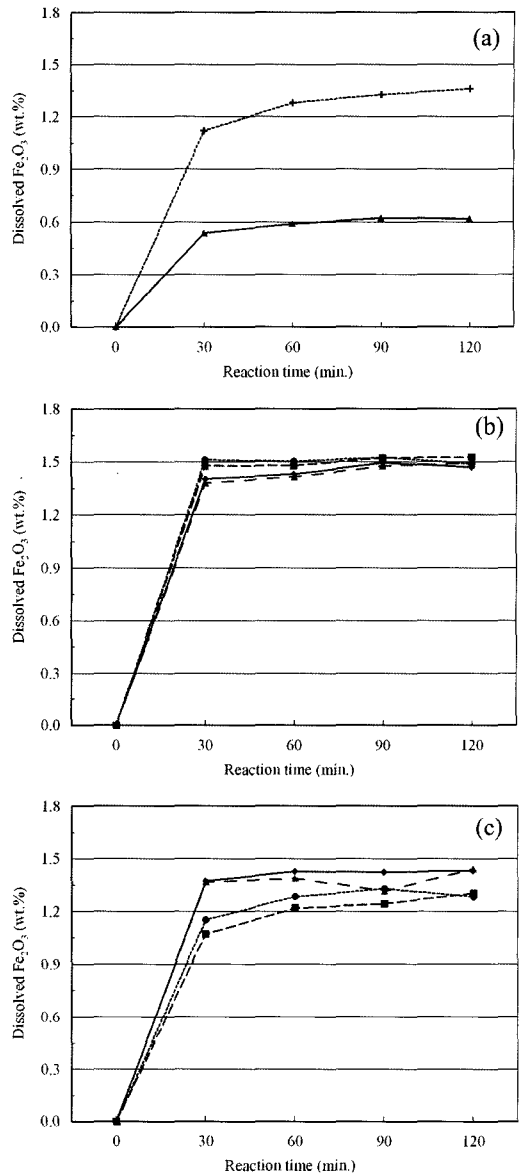


Fig. 4. Plots of dissolved Fe₂O₃ versus reaction time after treated with acids. (a) Treated with 0.15M L-ascorbic acid(solid triangle) and 0.15M oxalic acid(cross), (b) with 0.15M L-ascorbic acid in 0.5N H₂SO₄(solid rectangle), 1N H₂SO₄(solid circle), 0.5N HCl(solid diamond), 1N HCl(solid triangle), and (c) with 0.15M oxalic acid in 0.5N H₂SO₄(solid rectangle), 1N H₂SO₄(solid circle), 0.5N HCl(solid diamond), 1N HCl(solid triangle).

산을 사용한 경우에는, 황산에서와 유사한 추세를 나타내나, 반응시간이 다소 길게 나타났다. 1.5 wt.%에 도달하는 시간이 0.5 N 및 1 N 모두에서 90분으로 측정되었다. 결론적으로, L-아스코르브산을 첨가해 만든 혼

Table 2. Munsell notations of illite powders after treated with inorganic acids.

reaction time(min.)	process	H ₂ SO ₄			HCl		
		1N	2N	5N	1N	2N	5N
30		2.5Y 8/2	2.5Y 8/2	2.5Y 8/2	2.5Y 8/3	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1
60		2.5Y 8/2	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	5Y 8/1
90		2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	5Y 8/1
120		2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	5Y 8/1
150		2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	5Y 8/1
180		2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	5Y 8/1	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	5Y 8/1
210		2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	5Y 8/1	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1
240		2.5Y 8/2	5Y 8/1	5Y 8/1	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1

황산 용액을 사용한 산화철 제거에서는 염산과 황산이라는 무기산의 종류 및 농도에 관계없이 약 1.5 wt.%의 철이 용출되거나 도달하는 시간이 달라지는 것을 확인하였다. 또한, 모든 실험 조건 중에서 5 N의 무기산 염산만을 사용하여 반응한 경우를 제외하고 가장 높은 산화철 제거도를 나타냈다.

황산과 염산 각각 0.5, 1 N에 0.15 M의 옥살산을 첨가한 반응결과를 Fig. 4c에 도시하였다. 황산에서는 농도와 관계없이 모두 반응시간이 90분에 도달하였을 시, 염산에서는 1N에서 120분, 0.5N에서 60분에 산화철 제거량이 가장 높게 측정되었다. 전체적으로 L-아스코르브산에 비하여 반응이 종료되는 시간이 길어짐을 관찰할 수 있었다. L-아스코르브산을 사용한 경우와 마찬가지로, 무기산의 종류보다는 농도에 의존함이 관찰되었으나, 그 관계는 반비례임을 확인할 수 있다. 다시 말해, 두 무기산의 농도를 1 N을 사용할 시, 1.3wt.%에서 반응이 종료되는 결과에 비하여 0.5 N을 사용한 경우 1.42wt.% 수준에서 반응이 종료됨을 관찰할 수 있다.

3.2. 산화철 제거 후 일라이트의 특성변화

3.2.1. 백색도 및 색도 변화

황산과 염산을 사용한 경우

황산과 염산을 사용하여 반응한 일라이트 시료를 건조하여 색도 및 백색도를 측정 한 결과, 색상의 경우에는 황산과 염산의 농도에 관계없이 붉은색이 많이 제거되었음을 확인할 수 있었다(Table 2). 그러나 탈철 처리 후에도 노란색에 해당하는 색감이 잔존되어 있는 것으로 확인되었다. 명도와 채도 값은 모두 8/1로 이동하며 색상에 관계없이 가장 높은 수준으로 향상되었음을 알 수 있다.

백색도 측정값은 전체적으로 산화철 제거도와 유사한 분포양상을 보이며, 농도와 시간에 따라 증가하는

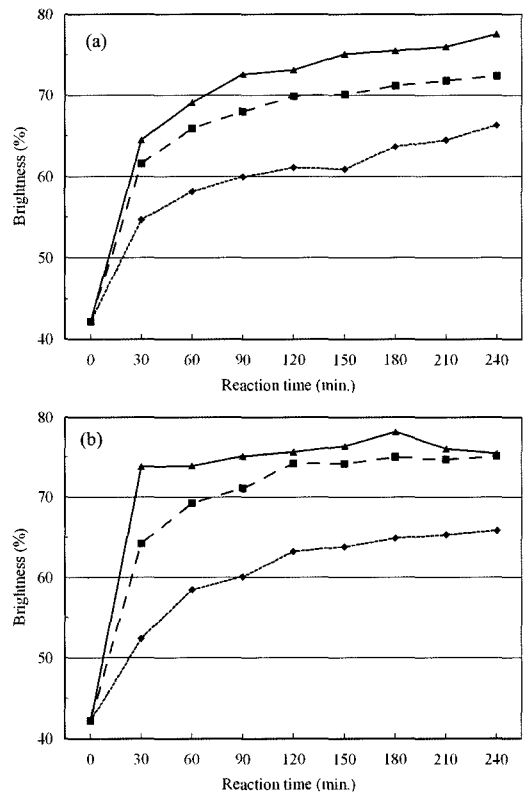


Fig. 5. Plots of brightness versus reaction time after treated with different concentration of sulfuric acid(a) and hydrochloric acid(b). Solid triangle; 5N, solid rectangle; 2N, and solid diamond; 1N.

추세를 나타내었다. 1 N 황산의 경우, 백색도는 54.7%에서 66.3%로 반응시간이 길어질수록 백색도가 향상되었다. 2 N 황산의 경우에는 반응시간이 길어질수록 61.6%에서 72.4%로 백색도가 향상되었으며, 5 N 황산에서는 64.5%에서 77.6%까지 백색도가 향상되었다(Fig. 5a). 5 N 황산에서 90분 이상, 2 N 황산에서 120분 이상 반응 시 백색도 값은 70%이상으로 향

Table 3. Munsell notations of illite powders after treated with organic acids.

reaction time(min.)	process	0.15M L-ascorbic acid	0.15M Oxalic acid
30		2.5Y 8/3	2.5Y 8/2
60		2.5Y 8/2	10 YR 8/2
90		2.5Y 8/2	7.5Y 8/1
120		2.5Y 8/2	7.5Y 8/1

상되었으며, 1 N 황산에서는 총 반응시간인 240분 동안 70% 이상으로 향상되지 못하였다. 염산을 사용한 반응에서도 유사한 추세를 나타내었는데, 1 N 염산의 경우는 52.4-65.8%, 2 N 염산의 경우는 64.2-75.1%, 그리고 5N 염산에서는 73.8-78.1%로 백색도가 향상되었다(Fig. 5b). 5 N 염산에서는 30분 반응시간부터 평균 75%의 백색도를 보이며 반응 종료 시까지 이 값의 변화가 거의 없음을 관찰할 수 있었고, 2 N 염산에서는 90분 이상 반응 시 백색도 값이 70%수준으로 향상되었다. 그러나 1 N에서는 황산에서의 경우와 같이 70% 이상의 값으로 향상되지 못하였다.

유기산을 사용한 경우

유기산을 단독으로 사용한 경우에 대하여 색도 및 백색도를 측정하였다(Table 3, Fig. 6a). L-아스코르브산을 단독으로 사용한 반응에서의 색상은 2.5Y로 노란색이 잔존함을 나타내었다. 명도는 8로 높게 나타났으나 채도가 2에 머물렀으며, 백색도 또한 최대 57.5%로 낮게 나타났다. 옥살산을 단독으로 사용한 경우, 명도와 채도는 8/1로 최고수준까지 향상되었으나 노란색감이 완전히 제거되지 않으면서 백색도 또한 65.3%이상 향상되지 못하였다. 모든 반응시간에서 무기산을 단독으로 사용한 반응에 비하여 낮은 수준의 백색도 향상을 나타냈다.

혼합산을 사용한 경우

L-아스코르브산을 첨가한 반응에서는 산화철 제거 실험에서와 달리, 산의 농도보다는 산의 종류에 따라 결정되는 경향을 나타냈으며, 염산보다는 황산을 이용한 혼합산에서 높은 효율을 나타냈다. Fig. 6b에 도시한 바와 같이, 황산을 이용한 혼합산의 경우 30분 반응 시 0.5 N, 1 N 두 경우 모두 백색도가 72.1%로 동일하게 측정되었으며 60분 반응시 각각 74.4%와 74.3%로 최대값을 나타내었다. 이후 120분 반응 시, 73.7%와 71.5%로 다시 감소하는 추세를 나타냈으며, 감소량은 0.5N에서보다 1N에서 크게 측정되었다.

염산에 L-아스코르브산을 혼합한 경우에는 반응시간이 증가함에 따라 백색도가 감소하는 추세가 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 1 N의 염산을 사용한 경우, 백색

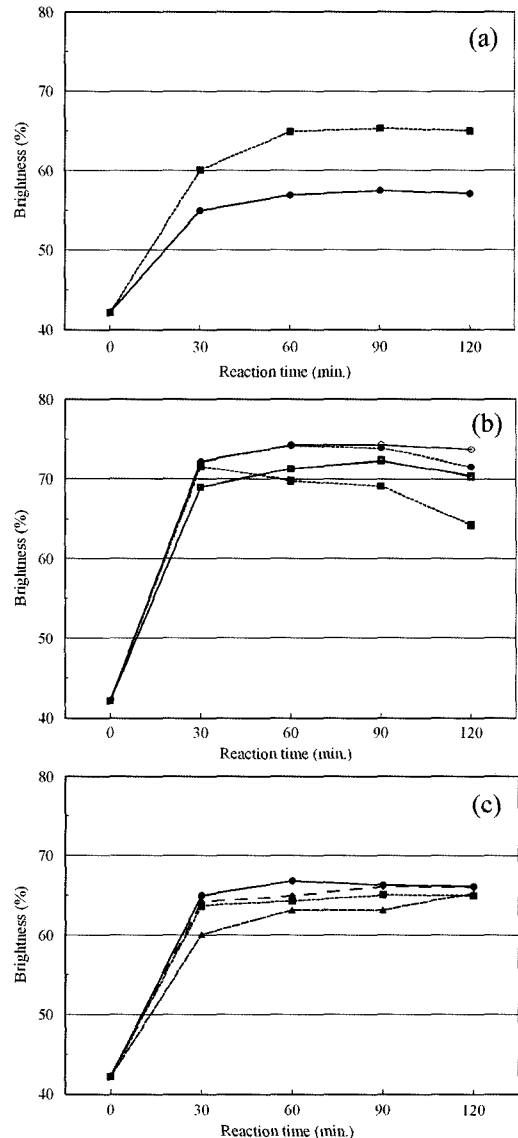


Fig. 6. Changes in brightness with different set of inorganic and organic acids, and reaction time. (a) Treated with 0.15M L-ascorbic acid(solid circle) and 0.15M oxalic acid(solid triangle), (b) with 0.15M L-ascorbic acid in 0.5N H₂SO₄ (open circle), 1N H₂SO₄(solid circle), 0.5N HCl (open rectangle), and 1N HCl(solid rectangle), and (c) with 0.15M oxalic acid in 0.5N H₂SO₄(solid circle), 1N H₂SO₄(solid rectangle), 0.5N HCl (solid diamond), and 1N HCl(solid triangle).

Table 4. Munsell notations of illite powders after treated with 0.15M L-ascorbic acid in inorganic acid solutions.

reaction time(min.)	process	L-ascorbic acid in H ₂ SO ₄		L-ascorbic acid in HCl	
		0.15M +0.5N	0.15M +1N	0.15M +0.5N	0.15M +1N
30		5Y 8/1	5Y 8/1	7.5Y 8/1	5Y 8/1
60		5Y 8/1	5Y 8/1	5Y 8/1	5Y 8/1
90		5Y 8/1	5Y 8/1	5Y 8/1	5Y 8/1
120		5Y 8/1	5Y 8/1	5Y 8/1	7.5YR 8/1

Table 5. Munsell notations of illite powders after treated with 0.15M oxalic acid in inorganic acid solutions.

reaction time(min.)	process	Oxalic acid in H ₂ SO ₄		Oxalic acid in HCl	
		0.15M +0.5N	0.15M +1N	0.15M +0.5N	0.15M +1N
30		7.5Y 8/1	2.5Y 8/2	7.5Y 8/1	10YR 8/2
60		7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1
90		7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1
120		7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1	7.5Y 8/1

Table 6. Mean and 90%-cumulative particle sizes (μm) after treated with CBD and acids.

Process	Mean (μm)	90%-cumulative (μm)
Untreated	8.47	44.35
CBD	8.04	37.84
5 N H ₂ SO ₄ for 150 min.	7.78	34.04
5 N HCl for 90 min.	7.22	31.46
0.5 N H ₂ SO ₄ for 60 min. + AA	8.60	37.39
1 N HCl for 30 min. + AA	8.55	37.32
0.5 N H ₂ SO ₄ for 60 min. + OA	8.23	37.41
0.5 N HCl for 90 min. + OA	8.57	34.11

Note: AA: L-ascorbic acid, OA: Oxalic acid.

도는 30분 반응시가 71.6%로 최대값이었고 이후 120분반응시 64.2%까지 감소하는 경향성을 나타내었다. 0.5N 염산을 사용한 실험에서는 감소폭은 뚜렷하게 관찰되지 않았지만, 황산을 이용한 혼합산에서 나타난 백색도 보다는 낮은 값으로 측정되었다. 색도 측정결과에서도 1 N 염산에서 120분 반응 시 색도가 7.5YR 8/1로 측정되면서, 다른 반응에서 5Y 8/1로 값을 보인 사실과는 다른 변화양상을 나타내었다(Table 4).

옥살산을 첨가한 반응에서는 색도 측정결과, 색상의 경우 평균 7.5Y로서 붉은색 색감은 많이 제거되었으나, 노란색 부분은 여전히 잔존하였다. 명도와 채도의 경우에는 다른 실험결과들과 마찬가지로 8/1 수준으로 향상되었다(Table 5). 백색도는 L-아스코르브산을 첨가한 경우보다 전체적으로 낮은 효율로 분포하여 최대 66.8%이상으로 향상되지 못하였다(Fig. 6c). L-아스코르브산에서와 마찬가지로 황산용액에 첨가한 경우의 백색도 향상이 크게 나타났다. 그러나 사용한 황산의 농도에 반비례하는 양상을 나타내는 특이사항을 관찰할 수 있었다. 0.5N의 황산을 사용한 경우 65%-66.8% 수준으로, 1 N 황산을 사용한 경우 63.7%-65.1%로 측정되어 황산의 농도가 증가하면서 백색도 값은 낮게

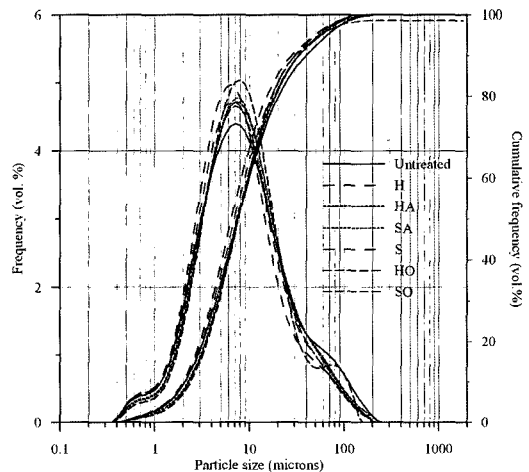


Fig. 7. Effects of iron removal on particle size distribution of illite samples. H; treated with 5N HCl for 90 min, HA; treated with 0.15M L-ascorbic acid in 1N HCl for 30 min, SA; treated with 0.15M L-ascorbic acid in 0.5N H₂SO₄ for 60min, S; treated with 5N H₂SO₄ for 150 min, HO; treated with 0.15M oxalic acid in 0.5N HCl for 90 min, and SO; treated with 0.15M oxalic acid in 0.5N H₂SO₄ for 60 min.

측정되었다. 염산의 경우도 마찬가지로 현상이 관찰되어 0.5N을 사용한 경우 64.2%-66.1%임에 반해 1N을 사

Table 7. Chemical compositions (wt.%) of illite powders after treated with acids.

Composition	Untreated	S	H	SA	HA	SO	HO
SiO ₂	50.16	51.52	51.33	51.11	51.03	50.34	50.32
Al ₂ O ₃	31.35	32.05	31.83	32.19	31.99	33.14	33.26
K ₂ O	7.96	8.15	8.12	8.14	8.12	8.14	8.15
Fe₂O₃*	3.02	1.65	1.62	1.66	1.68	1.67	1.66
Na ₂ O	0.71	0.70	0.70	0.71	0.71	0.92	0.84
TiO ₂	0.44	0.45	0.45	0.46	0.45	0.47	0.45
MgO	0.39	0.34	0.33	0.33	0.34	0.30	0.29
P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04
CaO	0.09	N.D.	N.D.	0.01	0.01	N.D.	N.D.
MnO	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
L.O.I	5.03	4.82	4.79	4.89	4.85	4.95	4.92
Total	99.20	99.71	99.22	99.55	99.21	99.97	99.95

*Total Fe calculated as Fe₂O₃.

**H; treated with 5N HCl for 90 min, HA; treated with 0.15 M L-ascorbic acid in 1N HCl for 30 min, SA; treated with 0.15M L-ascorbic acid in 0.5N H₂SO₄ for 60 min, S; treated with 5N H₂SO₄ for 150 min, HO; treated with 0.15M oxalic acid in 0.5N HCl for 90 min, and SO; treated with 0.15M oxalic acid in 0.5N H₂SO₄ for 60 min.

Table 8. Iron Extraction Yield (IEY; %) and brightness improvement after treated with CBD and acids at the optimized reaction conditions.

Treatment	Removed Fe ₂ O ₃ (wt.%)	IEY (%)	Brightness (%)	B
Untreated	-	-	42.2	-
CBD	1.49	49	77.1	34.9
5N H ₂ SO ₄ for 150 min.	1.51	50	75.1	32.9
5 N HCl for 90 min.	1.63	54	75.1	32.9
0.5 N NH ₂ SO ₄ for 60 min.+AA	1.43	47	74.4	32.2
1 N HCl for 30 min.+AA	1.48	49	71.6	29.4
0.5 N H ₂ SO ₄ for 60 min.+OA	1.45	48	66.8	24.6
0.5 N HCl for 90 min.+OA	1.44	48	66.1	23.9

Note: Fe₂O₃: total iron, AA: L-ascorbic acid, and OA: Oxalic acid.

용한 경우 60.1%-65.3%로 측정되었다.

3.2.2. 입도분포의 변화

입도분포 곡선에서 관찰한 결과, 처리 전 시료의 trimodal 형태에서 가장 조립질인 70 μm 부근의 입도가 사라지는 현상을 관찰할 수 있었다(Fig. 7). 이는 교결 물질 역할을 하던 산화철 성분이 제거된 결과로 판단된다. 각 처리방법에서 선정된 시료들을 대상으로 입도를 비교한 결과, CBD 처리 시와 유사한 결과를 얻을 수 있었다(Table 6). 옥살산과 염산을 사용한 반응에서만이 조립질 mode가 유지되었는데, 이는 산화철 제거도 및 백색도가 다른 처리에 비하여 낮은 값으로 측정된 사실과 연관성이 있다고 사료된다.

3.2.3. 광물조성과 화학조성의 변화

X-선 회절분석결과, 처리 전 분체시료와 각 처리후의 시료는 광물조성상의 변화가 미미한 것으로 확인되었다. 이는 탈철반응을 통하여 비정질의 산화철 성분만이 효과적으로 제거되었으며, 일라이트의 구조파괴와 같은 다

른 영향요소가 존재하지 않음을 의미한다. 주성분 원소의 분석결과는 Table 7과 같다. 본 연구에서 가장 중요한 총 철의 함량은 탈철 처리 전에는 3.02 wt.%의 함유량을 보였으나 본 연구에서 수행한 탈철 처리 후에는 1.62~1.68 wt.%로 감소하였다. 이는 원 총 철의 함량에 비해 약 45%의 Fe₂O₃가 제거되었음을 의미한다. 분석된 결과를 근거로 처리된 시료의 구조 내 철 이온은 대략 0.17~0.18 wt %로 추정되어 팔면체 알루미늄의 약 4%를 치환하는 것으로 여겨진다.

3.3. 유기산의 산화철 제거효율 평가

각 탈철 반응에서의 최적조건을 대상으로 처리 전 시료의 철 함량인 3.02wt.%에서 제거된 산화철의 함량을 백분율화 하여 IEY (Iron Extraction Yield)를 계산하였다(Table 8). 앞선 분석결과 용출 가능한 산화철의 함량은 약 1.5wt.%로서, IEY로 50%에 해당한다. 각 탈철 반응에서의 IEY값은 47-54%의 분포로 유사하

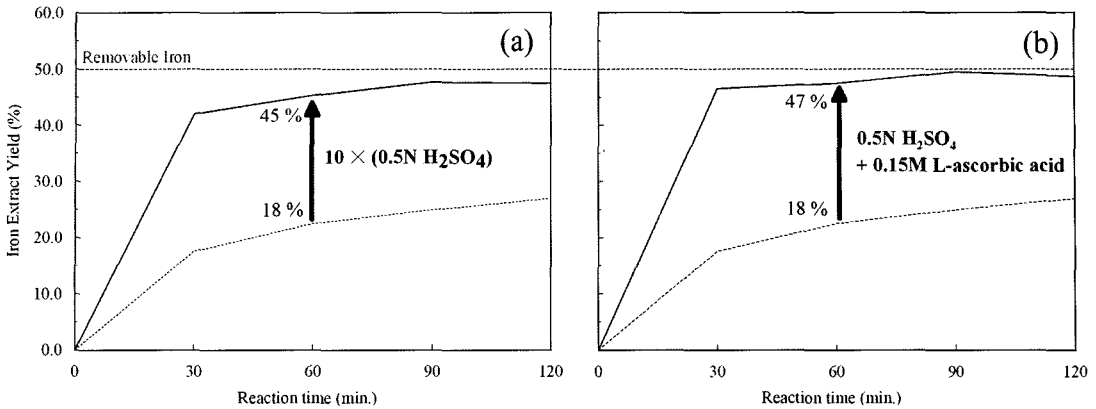


Fig. 8. Plots of iron extract yield versus reaction time showing effect of L-ascorbic acid. (a) treated with 0.5N H₂SO₄ and (b) 0.5N H₂SO₄ + 0.15M L-ascorbic acid.

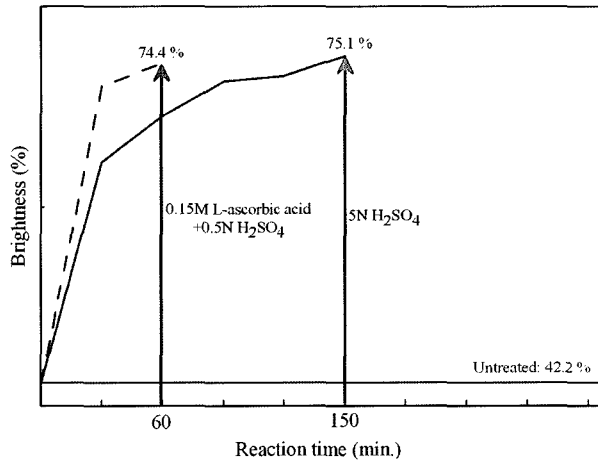


Fig. 9. Plots of brightness versus reaction time showing effect of L-ascorbic acid on brightness improvement.

게 계산되었는데, 일라이트 입자 표면에 침착된 산화철은 대부분 제거되었음을 유추할 수 있다. 그러나 각 조건에서 사용한 무기산의 농도와 반응시간은 큰 차이를 보이는데, 특히 무기산의 농도는 조건에 따라 최대 10배 차이를 확인할 수 있다. 5 N 염산과 황산을 각각 단독으로 사용한 경우, 용출반응이 종료되는 반응시간은 각각 90분과 150분으로 차이가 있다. 무기산에 유기산(L-아스코르브산, 옥살산)을 첨가한 혼합산 용액과 반응한 경우에는 무기산의 농도를 크게 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 이러한 유기산의 효과는 반응시간을 120분 이내로 제한하여 비교하였을 시 명확히 대비됨을 알 수 있다. Fig. 8과 9를 통하여 0.5 N과 5 N의 황산을 각각 단독으로 사용한 경우와 0.15 M L-아스코르브산을 첨가한 혼합산을 사용한 경우의 철 제거도 및 백색도 변화를 비교하였다. 0.5 N의 황

산을 단독으로 사용한 경우의 IEY는 60분 반응 시 18%이며 120분 반응 시 최대 27%로 관찰된다. 같은 조건에서 농도가 10배인, 5 N의 황산을 사용하는 경우의 실험결과는 60분 반응 시 45%에서 120분 반응 시 47%로 크게 향상됨을 확인할 수 있다. 이와 유사한 IEY 값의 분포는 황산의 농도를 0.5N로 유지한 상태에서 0.15M의 L-아스코르브산을 첨가하여 혼합산으로 반응한 경우에도 얻을 수 있었다. L-아스코르브산을 첨가한 경우의 IEY값은 46-49% 분석되어, 황산의 농도를 10배로 한 실험과 동등하거나 이보다 높은 수준의 산화철 제거효율을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 L-아스코르브산을 첨가한 혼합산으로 탈철작업을 수행하는 경우 무기산을 단독으로 사용하게 되는 기존의 방법에 비하여 매우 효율적임을 증명한다.

각 탈철 반응에서 산화철 제거도 및 백색도, 두 가지

Table 9. Comparison of the optimized reaction condition and results with previous studies.

	Treatment	Material	Initial Fe ₂ O ₃ (wt.%)	IEY (%)	Brightness (%)
Ambikadevi <i>et al.</i> (2000)	0.15 M OA in 1 N H ₂ SO ₄ at 100°C for 90 min	kaolinite	0.93	66.33	72.89
Veglio <i>et al.</i> (1998)	OA 3 kg/t + H ₂ SO ₄ 2 kg/t at 90°C for 5 h	quartz	0.0259	45	-
Mandal <i>et al.</i> (2004)	0.1M OA for 6h at 80°C	kaolinite	1.87	50	-
Cameselle <i>et al.</i> (1997)	7.1 kg/t OA in pH=1.13 at 80°C, 6 h	kaolinite	2.3	56.5	-
This study	0.15 M AA in 0.5 N H ₂ SO ₄ at room temp for 60 min.	illite	3.02	47	74.4

Note: Fe₂O₃: total iron, AA: L-ascorbic acid, and OA: Oxalic acid.

요소를 고려하여 최적조건으로 선정된 조건 중에서, 가장 효율성이 높은 결과(0.15 M L-아스코르브산+0.5 N 황산 조건)를 기존의 다른 연구 결과(Veglio *et al.*, 1998; Cameselle, 1997; Ambikadevi and Lalithambida, 2000; Mandal and Banerjee., 2004)와 비교하였다(Table 9). 기존의 연구가 대부분 산화철의 함량이 낮은 카올리나이트를 대상으로 처리한 결과이므로 직접 비교는 어려우나, 반응 온도와 반응 시간면에서는 더 효율적이었고, 백색도에 있어서는 구조 내 높은 철 함량으로 상대적으로 낮은 향상도를 나타내었다.

4. 결 론

영동지역에서 산출되는 일라이트의 구조식은 K_{1.47}Na_{0.19}(Al_{3.71}Fe_{0.18}Mg_{0.07}Ti_{0.05})(Si_{6.37}Al_{1.63})O₂₀(OH)₄이며, 2M₁ 다형이다. 광체의 일라이트 함유량은 94wt.% 이상으로 상대적으로 매우 높은 산출을 보이나, 열수 변질작용의 산물로 생성된 광석 내의 황철석이 풍화작용에 의해 산화철의 형태로 일라이트 표면을 침착하여 백색도는 42.2%로 매우 낮은 편이다.

산화철 성분을 제거하기 위하여 무기산(황산, 염산), 유기산(L-아스코르브산, 옥살산), 혼합산(황산 또는 염산+L-아스코르브산 또는 옥살산)을 사용하여 다양한 반응시간 동안 실험하였다. 실험결과 0.5 N 황산에 0.15 M L-아스코르브산을 첨가한 혼합산과의 탈철반응을 수행한 경우, 60분 반응 시 1.5wt%의 모든 산화철 성분을 제거하여 가장 높은 효율을 나타내었다.

산화철 제거후의 일라이트는 백색도가 42%에서 75%로, 색도가 10YR 8/4에서 5Y 8/1로 향상되어 CBD 처리와 같은 수준으로 증가하였으며, 일라이트 입자를 교결하고 있던 산화철이 제거되어 입도가 소폭 감소되었으나 광물학적/ 물리·화학적 특성은 변화가 관찰되지 않았다. 또한 L-아스코르브산을 황산에 첨가한 혼합산을 사용함으로써, 황산을 단독으로 사용하는 것보다 반응농도와 반응시간을 크게 단축시키면서 산화철 성분만을 효과적으로 제거하였음을 확인하였다.

사 사

이 연구는 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(과제번호: KRF-2005-041-C00465)이며, 이 논문을 심사해주시고 유익한 조언을 해주신 익명의 심사자들에게 감사의 말씀을 드린다.

참고문헌

Ambikadevi, V.R. and Lalithambida, M. (2000) Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Applied Clay Science*, 16, 133-145.

Cameselle, C., Nunez M.J. and Lema, J.M. (1997) Leaching of kaolin iron oxides with organic acids. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70, 349-354.

Conley, R.F. and Lloyd, M.K. (1970) Improvement of iron leaching in clays: optimizing processing parameters in sodium dithionite reduction. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, 9, 595-601.

Grim, R.E., Bray, R.H. and Bradley, W.F. (1937) The mica in argillaceous sediments. *American Mineralogist*, 22, 813-829.

Mandal, S.K. and Banerjee, P.C. (2004) Iron leaching from china clay with oxalic acid: effect of different physico-chemical parameters. *Int. J. Miner. Process.*, 74, 263-270.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Muller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z. and Wones, D.R. (1998) Nomenclature of the Micas. *The Canadian Mineralogist*, 36, 41-48.

Środoń, J. and Eberl, D.D. (1984) Illite, in *Micas, Reviews in Mineralogy*, 13, S.W. Bailey, ed., Mineral. Soc. Amer., Washington, D.C., 495-544.

Veglio, F., Passariello, B., Toro, L. and Marabini, A.M. (1996) Development of a bleaching process for a kaolin of industrial interest by oxalic, ascorbic and sulfuric acids: preliminary study using statistical methods of experimental design. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1680-1687.

Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P. and Marabini, A.M. (1998) Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids. *Int. J. Miner. Process.*, 54, 183-200.