

한국산 게르마늄 광석으로부터 산화게르마늄의 침출에 관한 연구

이 덕 수

경원대학교 자연과학대학 화학과

Study on the leaching of germanium dioxide from domestic Germanite ore

Duk-Soo Lee

Kyungwon University, Department of Chemistry

Sujung-gu Bokjung-dong San-65, Songnam, Kyunggi-do 461-701, Korea

This study is concerned with leaching Germaniumdioxide in high purity from domestic Germanite ore produced Poong Won Mine. In order to carry out this study, chemical analysis, X-ray diffractometry, ICP analysis and spectrophotometry were performed. The results obtained were as follows: The structure of crystalline of ore were Germanite and Germanium Aluminium balate. The content percentage of Germanium in ore was about 0.36%. The degree of purity of Germaniumdioxide in leaching from ore was about 99.6%.

1. 서 론

게르마늄(Germanium=원자번호:32)은 1886년 처음으로 Winkler^{1,2}에 의해서 천연광물로부터 분리된 것으로 발견된 이후 1940년 후반까지도 널리 알려진 광물이 아니었다. 그러나 원소의 주기율 IV 족 A의 4주기에 속하는 원소로서 이의 원자량은 72.59인 5가지의 안정한 동위원소를 가지고 있는 물질이다.

게르마늄은 지표에 널리 분포되어 있으나, 그 함량은 극히 적어 다른 물질에 비하여 희귀성을 가지고 있다. 이에 반하여 게르마늄의 이용은 그 화학적인 구조가 반도체로서의 성질을 가지고 있기 때문에³ 정류 및 검류기에 널리 이용되며, 트랜지스터용 및 변조용 등 약전기 계통에도 쓰인다. 특히 적외선 투과용 기구와 합금 및 코팅 또는 렌즈의 가공 증착 이외의 저항체로서의 흥미있는 물질로 이용된다.

예로써 최근⁴ 1986년 세계 최초로 Ge-132를 아사이박사가 유기 물질인 아크릴 유도체로써 연구하던 중, 안정성 있는 유기게르마늄인 Ge-132를 합성하게 되었고, 이를 생물학적 활성이 뛰어난 보조식품첨가제로서 개발한 이후, 현재는 중국을 비

롯하여 선진국 등에서 항암 면역증강 및 기타 생물활성의 응용분야에 이용되고 있는 실정이다. 이와 같이 용도가 다양한 게르마늄은 지각에는⁵ 약 $2 \times 10^{-4}\%$ 로 분포되어 있으며, 그 양을 따지면 극히 희귀하다 하겠다.

게르마늄 원광석의 화학적 구조 및 매장광물에 의하여 다량으로 얻어지는 세계적인 산지를 보면 다음 Table 1과 같다.

Table 1에서 보면, 전 세계적으로 다량의 게르마늄 광이 있는 곳은 남아프리카⁶⁻⁹, 콩고, 볼리비아 등 3국 정도에 지나지 않는다. 이외 중국 및 기타 등지에서 생산되나 그 양은 그리 많지 않다. 최근 산화 게르마늄(GeO_2)의 순도가 99.99% 정도이면 그 가격이 상당히 고가로서 유통되고 있는 실정이며, 희귀한 반면에 이용성이 다양하므로 구입하기조차 힘든 상황이다.

따라서 본 연구는 경상북도 경주시 산내면 대현리 산 587 “풍원광산”에서 발견된 게르마늄 광석(Germanite)은 Ge로서 “약 0.37%” 함유된 결과치를 얻었으며, 그 매장량은 “폭 135 × 높이 30m × 길이 1,000m로써 약 4,050,000톤” 정도 매장된 것으로 밝혀졌다.

따라서 과연 경제성이 있는지의 여부를 알아보

Table 1. Germanium minerals.

Minerals	Formular	Contents of Ge, %	Location
Germanium	$Cu_3(Ge,Fe)S_4$	6~10	South West Africa (Tsumeb)
Renierite	$Cu_3(Ge,Fe)S_4$	5.5~7.7	Congo (Kipushi)
Argyrodite	Ag_8GeS_6	3.6~7	Saxony, Bolivia
Canfieldite	$Ag_3(Sn,Ge)S_6$	1.8이상	Bolivia
Ultrabasite	$Pb_{28}Ag_{22}Sb_4Ge_3S_{31}$	2.2	Saxony (Freiberg)
Fleischerite	$Pb_3Ge(OH)_4(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	6.7	Tusumeb
Itoite	$Pb_3GeO_2(OH)_2(SO_4)_2$	7.3	"
Stottite	$FeGe(OH)_6$	29	"

기 위하여 가장 최적의 조건을 갖는 방법으로 산화게르마늄의(GeO_2)을 침출정제해 내는 데 이 연구의 목적을 두었다.

2. 실험

2.1. 시료

본 실험의 시료는 경상북도 경주시 산내면 대현리 풍원광산(모량지적 116호)에서 발견된 게르마늄 광석으로서 그 색은 회적색(Grey-red-color)을 가진 광석이다. 이 광석은 좌우로 명반석과 자바사이트가 산재하는 중간 지점에서 발견된 것이다.

2.2. 시료분석

본 게르마늄의 시료를 분석하기 위하여 다음과 같은 기기 및 방법으로 분석하였다.

2.2.1. XRD(X-Ray, Diffraction Detect) 분석

XRD의 분석조건은 다음과 같다.

- X-Ray tube
target : Cu
Voltage : 30KV
Current : 30mA
- Slit
divergence Slit : 1 (deg)

scatter Slit : 1 (deg)

receiving Slit : 0.10 (min)

· Scanning

drive axis : T-2T

Scan range : 0.20~0.70

Scan Speed : 2,000 (deg/min)

2.2.2. ICP 분석

ICP(Inductively Coupled Plasma)는 Thermo-Jarrell Ash, ENVIRO II ICP Spectrometer Polyscan 61E Type의 미국제로서 표준물질로는 특급 게르마늄을 0.2N KOH에 용해된 것을 사용하였다. Plasma의 가스는 Argon을 사용하였으며, 분석 방법은 Poly mode는 CONO Factor : 1을 택하여 분석하였다.

2.2.3 Spectrophotometer 분석

본 시료 광석으로부터 침출된 산화 게르마늄(GeO_2)의 순도측정은 MILTON Roy. Co. 의 Spectronic 20을 사용하였으며, 이를 이용한 분석 방법은¹¹ REN-ZAC의 검량선법을 이용하여 표준 물질과 비교 분석하였다.

2.3. 게르마늄 광석으로부터 GeO_2 의 침출방법

게르마늄 광석으로부터 GeO_2 를 침출하는 방법으로는¹²⁻¹⁴ 산처리법을 선택하여 처리하였다. 실험 방법을 요약하면 다음 Fig. 1과 같다.

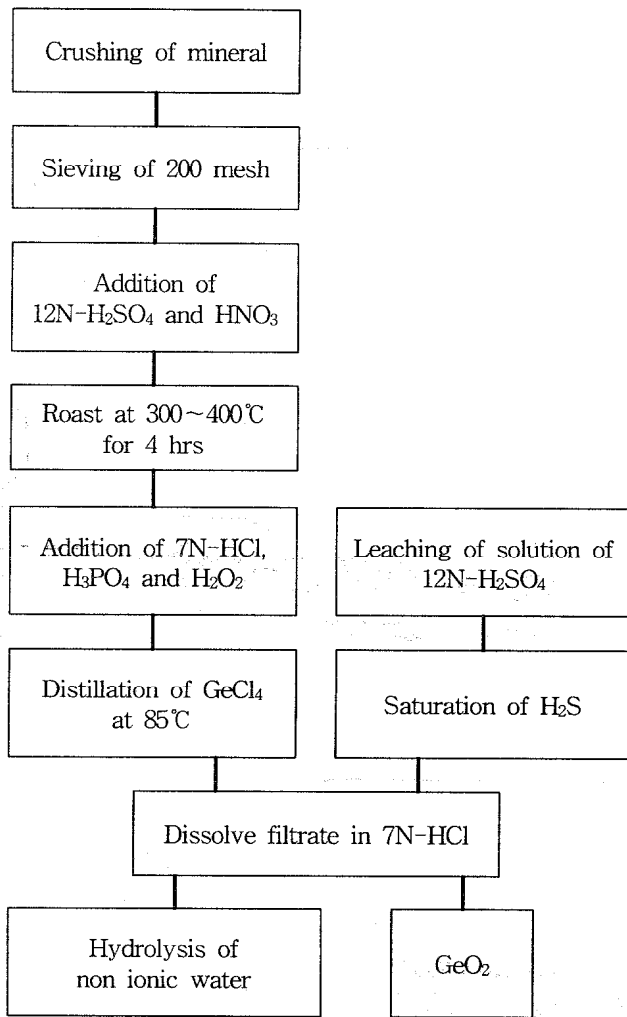


Fig. 1. The flow sheet of leaching process.

3. 결과 및 고찰

3.1. 게르마늄 광석의 XRD 분석

다음 Fig. 2는 경상북도 경주시 산내면 대현리 풍원광산에서 채취한 광석의 XRD분석 결과이다.

Fig. 2를 보면 가장 강한 피크를 나타낸 A로 표시된 것은 2T(deg)가 26.654, 20.905, 50.151 피크로써, X-Ray diffraction Index card에 의하여 확인한 결과 이 광석중의 물질의 분자 결정구조는 대략 $Cu_3(Ge, Fe)S_4$ 인 것으로 추측된다. 따라서 이 광물은 Germanite와 유사한 구조로써 게르마늄이 존재하는 것으로 판단된다. 또한 B로 표시된 피크는 2T(deg)가 20.905, 26.967, 50.151에서 나타났는데, X-Ray diffraction Index card에 의하여 확인된 광물중의 분자 결정구조는 대략 $Ba_{10}Al_3Ge_2$ 인 구조로써, Germanium Aluminium Barate인 것으로 확인되었다. 따라서 본 광석 중에는 이 두 가지의 결정구조로된 게르마늄의 형태로 소량 존재하고 있는 것으로 판단된다.

3.2. 게르마늄광석의 ICP 분석

지금까지 세계적으로 발견된 게르마늄 광석들의¹⁴⁻¹⁸ 조성과 풍원광산에서 발견된 광석의 조성은 다음 Table 2와 같다.

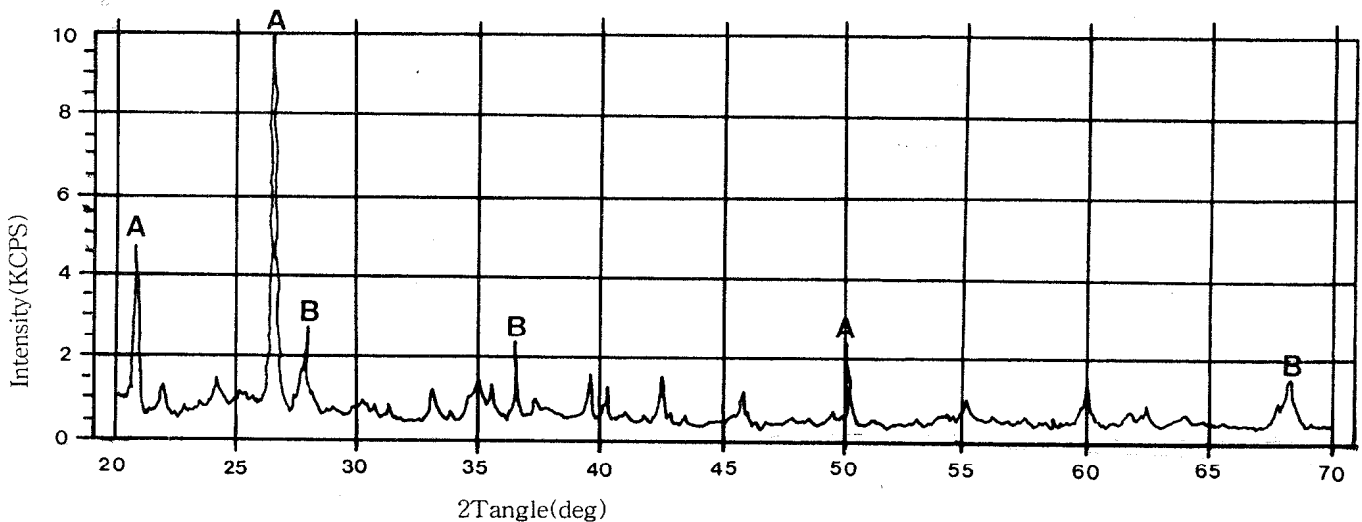
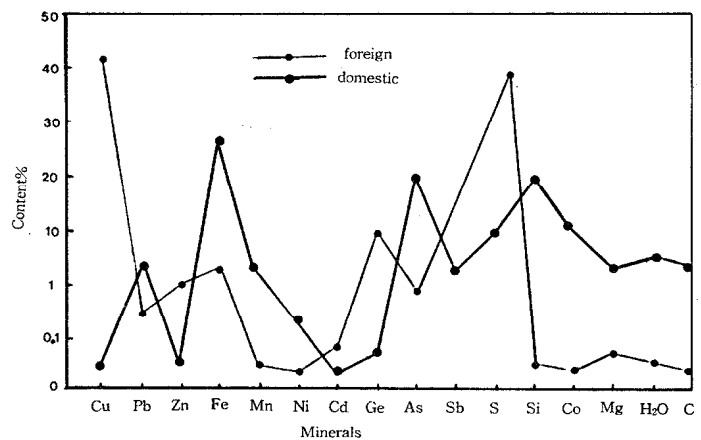


Fig. 2. The results of the analysis of XRD of Ge mineral.

Table 2. The composition of Ge minerals.

Composition	Germanite	Renierite	Canfieldite	Ultrabasate	풍원광산 광석
Ag	0.05	-	74.10	22.16	-
Cu	43.59	41.10	-	0.47	0.044
Pb	0.66	-	-	54.16	4.72
Zn	2.58	3.70	-	-	0.42
Fe	4.56	13.73	0.21	0.25	25.8
Mn	0.02	-	-	-	0.36
Ni	0.001	-	-	-	0.56
Co	0.013	-	-	-	-
Cd	0.071	-	-	-	0.018
Ge	8.70	6.80	1.82	2.20	0.36
Ga	0.76	-	-	-	-
Sn	-	0.16	6.94	-	-
As	4.13	1.00	-	-	15.4
Sb	-	-	-	4.60	4
Mo	1.28	-	-	-	-
S	30.65	31.68	16.22	16.15	17.6
SiO ₂	0.226	31.68	16.22	16.15	17.2
TiO ₂	0.004	-	-	-	-
WO ₃	0.184	-	-	-	-
CaO	0.12	-	-	-	6.61
MgO	0.055	-	-	-	6.60
H ₂ O	-	-	-	11.56	7.4
C	0.136	-	-	-	0.6

Table 2와 Fig. 3을 보면 본 풍원광산의 게르마늄광석은 외국 고품질의 게르마늄 광석에 비해 Pb, Fe, Mn, Ni, As, Ca 및 Mg의 수분함량 및 유기물 등이 훨씬 많은 양을 차지하고 있는 반면 Cu, Zn, Cd, S 및 Si 등의 함량이 낮고 특히 게르마늄의 함량이 적은 광석으로 추정된다. 그리고 Ag, Ga, W 및 Mo가 함유되어 있지 않은 광석으로 확인되었다. 본 풍원광산의 광석의 특징은 외국 광석보다 철분(Fe) 및 비소(As)가 그 함량이 대단히 큰 것으로 나타났다. 따라서 게르마늄(GeO₂)을 침출하는 경우, 비소(As)도 함께 침출될 경우가 있기 때문에 정제 과정에서 비소의 제거가 가장 문제시 될 것으로 생각된다.

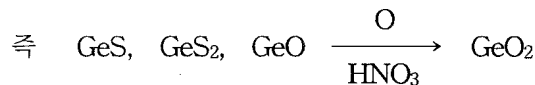
**Fig. 3.** Relationship between domestic and foreign minerals.

3.3. 게르마늄 광석으로부터 산화게르마늄 (GeO₂)의 침출

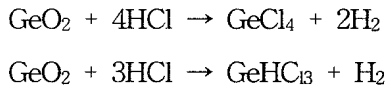
2.3에서와 같이 먼저 110°C의 전기 오븐에서 약 2시간 정도 건조한 다음 분쇄하여 볼밀(Ball mill) 등에 넣어 약 200mesh정도의 분말로하고, 여기에¹² 12N-H₂SO₄ 및 HNO₃을 가하고 10 분 교반한 후, 전기로에서 350~400°C로 고정된 온도로 8시간 소성하여 그 색이 백색 및 녹색이 되었을 때, 상온에서 냉각분말로한 다음, 7N-HCl을 같은 양을 가하고¹⁹, H₃PO₄ 및 H₂O₂를 가하여 금속구리를 충전한 칼럼이 연결된 둥근 플라스크에서 약 120°C정도로 5시간 동안 반복 환류시켜 비소(As)를 제거한다.

다음 구리칼럼을 닫고 제 2의 구리칼럼을 통하여 84°C에서 2차 증류한 다음 응축된 용액을 농축하여 비이온성 증류수로 가수분해한 다음, 생성된 산화게르마늄(GeO₂)을 건조 생성물로 한다.

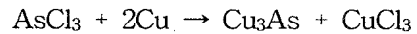
이 과정의 화학반응 관계는 다음과 같다. 350~400°C에서 소성하는 경우, HNO₃를 첨가하는 과정에서 황화물로 존재하는 게르마늄은 모두 GeO₂로 전환된다.



HCl을 가하여 염화게르마늄으로 전환하기 위해 반복 가열시킨 결과 다음과 같은 반응으로 진행된다.



금속구리를 이용하여 비소(As)를 제거하는 과정에서는 GeCl₄의 비점 84°C를 이용하거나, H₂O₂를 가하여 휘발성 비소화합물인 AsCl₅로 하여 비휘발성 비소 화합물로 전환시킨다. 비소 제거 과정에서 금속구리와 반응은 다음과 같다.



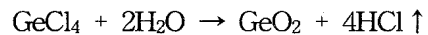
즉 제 1비소화동으로 제거된다.

As의 제거를 위한 환류 조작에 걸리는 시간은 다음 Fig. 4와 같이 약 5시간 동안에 96%정도 As가 제거된 것으로 나타났다. As제거 속도는 처음 2시간에서 3시간까지는 상당히 빠른 속도로 진행되다가 3시간 이후부터는 제거 속도가 거의 평형에 도달된 것으로 생각된다.

따라서 나머지 4%정도의 비소는 2차 증류 조작에서 GeCl₄의 비등점 84°C를 유지시키면서 제거한 결과 거의 99%정도 제거된 것으로 나타났다.

2차 증류 조작에서도 GeCl₄의 용액에 28%-H₂O₂ 및 7N-HCl을 가하고, 농축증류 조작을 반복한 다음 비이온성 증류수를 가하여 농축결정으로 석출된 GeO₂를 얻었다.

이 결과의 반응식은 다음과 같다.



이 과정에서 건조된 GeO₂를²⁰ spectrophotometer를 이용하여 검량선법으로 분석한 결과, 약 99%정도의 순도를 가진 GeO₂를 얻을 수 있었다.

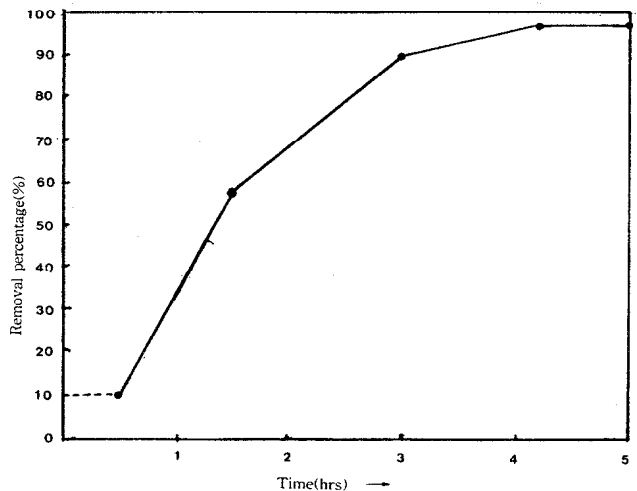


Fig. 4. Relationship between removal of Arsenic and reflux time.

4. 결 론

풍원광산의 게르마늄 광석(Germanite)에 대한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 광석 중의 Germanium이 이루고 있는 분자의 결정구조식은 게르만석(Germanite) 및 Germanium Aluminium Balate인 것으로 확인되었다.
2. 광석 중의 Germanium(Ge)의 함량은 약 0.36% 정도 (즉 원석 1 ton에 3.6 kg 정도 얻을 수 있음) 포함된 것으로 확인 되었다.
3. GeO_2 (산화게르마늄)의 침출과정에서 As(비소)의 제거 시간은 약 5시간 정도 환류해야 96% 정도 제거되었다.
4. 침출된 GeO_2 의 순도는 약99% 정도인 것으로 확인되었다.
5. 본 시료 광석의 평균 GeO_2 의 함량으로는 약 0.6% 정도인 것으로 나타났다.
6. 관련 공장을 설립하여 정제시설을 자동화로 하여 침출한다면 경제성이 높은 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Kirk-Othmer, 1979, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 11, p 791, John Wiley & Sons, New York. U.S.A.
2. K. B. Dobrotion, *Vestiuk Mgu*. 1956, 10, 55.
3. 화학대사전편집위원회, *화학대사전*, 1963, 3, 412, 共立출판(주) 일본.
4. 정해관, 1995, *게르마늄으로 암과 성인병을 정복한다*, pp 101-109, 빛샘출판사, 한국.
5. A. P. Vinogradov, *Geokhimiya*, 1955, 1, 6.
6. K. A. Karamyan, *DANArmssR*, 1958, 27, 235.
7. A. I. Karamyan, *Zapisk Vsesoyuznogo Mineral'nogo Obshchestya*, 1963, 92, 594.
8. G. O. Pidzhyan, *DANArmssR*, 1960, 30, 163.
9. E. A. Khachaturyan, and A. A. Kodzhoyan, *Izvesiya AN ArmyanskoissR, Geologicheskiei Geograficheskie Nauki*, 1960, 13, 115.
10. Z. Renzac, and L. Ruzickova, *Collen. Ezech. Chem. Commun.*, 1960, 25, 2242.
11. Gmelin, 1958, Handbuch system No. 45, suppl. vol. pp 460-463, Verlag Chemie. Weinheim, 1958.
12. L. M. Dennis, *Zeit. Anolog. Allgem. Chem.*, 1928, 174; *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 2033.
13. F. W. Kriesel, *Chemi Kerzeitung*, 1924, 48, 961.
14. S. L. Pefield, *Am. J. Sec.*, 1894, 47, 451.
15. V. Rosicky, and J. J. Sterba · Bohm, *Z. KIRSTALLOGR, Miner.*, 1915, 55, 450.
16. C. Frondel, and H. Strunz., *Neues Jb. Miner, Geol. Palaont Mh*, 1960, 6, 132.
17. H. Strunz, H. G. Sohnge, and B. H. Geier, *Neues Jb. Miner, Geol Palaont, Mh.*, 1958, 4, 85.
18. J. C. Bailer, H. J. Emeleus, 1976, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. 5, pp 2-11, Pergamon Press.
19. V. A. Nazarenko, 1974, *Analytical Chemistry of the Elements*, pp 115-135, John Wiley & Sons, New York.
20. V. A. Nazarenko, 1974, *Analytical Chemistry of the Elements*, p 136. John Wiley & Sons, New York.