

高 알루미나質 耐火物 原料로서 漣川產 紅柱石의 利用에 관한 研究(Ⅱ)

—紅柱石의 選鑛 및 精製—

安永弼, 崔 權

漣陽大學校 窯業工學科

(1973年 12月 3日 接受)

A Study on the Utilization of Yun Chun Andalusite as a Raw Material of High Alumina Refractories (II)

—On the Concentration and Purification—

Young-Pil Ahn, and Long Choi

Department of Ceramic Engineering, Han-Yang University

ABSTRACT

1. Stage crushing by jaw crusher, steel mortar, and ball mill in turn has shown an inclination to increase the distribution of andalusite in coarse particles as well as to increase that of micas in fine particles.

2. Water elutriation was effective for the removal of muscovite and magnetic separation was effective for that of Mg-Fe micas such as biotite and chlorite.

The process of concentration and that of purification are diagramatized respectively as follows:

Concentration; Raw andalusite → Crushing → Screening → Water elutriation → Magnetic separation

Purification; Concentrated andalusite → Calcination → Ball milling → Screening → Water elutriation → Magnetic separation → Acid washing.

1. 緒 論

紅柱石은 變成岩 中の 雲母片岩類의 造岩鑛物이므로 多量의 雲母類가 隨伴鑛物로 介在된다. 이 雲母類와 脈石鑛物을 除去하기 위한 紅柱石의 選鑛에 對해서는 崔享燮과⁽¹⁾ 吳在賢의 漣州產 紅柱石, 藍晶石의 界面現像과 浮遊特性을 調查研究한 浮遊選鑛의 基礎的 研究報告가 있고 一般的으로 陽 ionic 捕收劑를⁽²⁾ 쓰는 浮選이 널리 利用되고 있으나 洞汰盤과 浮選을 併用한것, 圓錐形 重液選鑛機에서 ferrosilicon으로 重液選鑛한것, 比重選鑛, 磁力選鑛等 자기 紅柱石의 產出狀態와 用途에 따라 그 選鑛法을 달리하고 있다.

本 報에서는 雲母類를 分離除去하고 알카리 含有量을 1.0%이하로 調整하여 S.K. 37 이상의 高 알루미나

質 耐火原料에 適合한 品位를 갖도록 하기 위하여 第一報에서 提示한 바에 따라 粉碎試驗, 水飛試驗 및 磁力選鑛 試驗과 煨燒 後 再選鑛하고 酸處理한 精製試驗으로 나누어 實驗하였다.

2. 實驗方法 및 結果

2.1. 粉碎試驗

2.1.1. 原鑛의 篩分試驗

前報에서와 같이 紅柱石 原鑛을 品位順으로 河川에서 採取한 鑛을 A, 現場精選鑛을 B, 粗選鑛을 C로 分類하고 이들 平均品位의 原鑛을 D로 定하여 實驗室用 Jaw crusher로 粗碎하고 鋼鐵製 mortar로 中碎하여 4mesh 표준체를 全通시킨다음 豫備實驗을 通하여 確認한 水飛 및 磁力選鑛에 가장 適合한 粒圍區分인

Table 1 Particel size distribution of stage crushing for various grade of andalusite.

Screen size (Mesh)	Distribution (%)							
	Raw*				Milled**			
	A	B	C	D	A	B	C	D
+16	30.7	25.7	24.8	27.1	4.3	5.2	6.2	4.8
-16+32	33.5	29.7	27.2	31.1	15.7	9.6	7.8	10.8
-32+60	18.9	18.1	17.7	18.2	31.4	35.4	22.1	29.6
-60+150	9.1	12.2	15.0	12.1	24.5	21.3	34.7	27.8
-150+270	4.0	7.5	8.8	6.8	13.8	18.9	17.3	16.4
-270	2.4	4.3	6.0	4.2	8.7	8.3	10.5	9.1
Loss	0.4	0.5	0.5	0.5	1.6	1.3	1.4	1.5

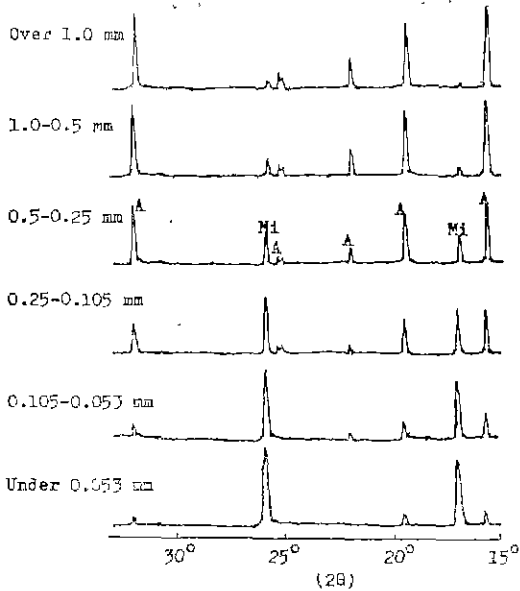
*Jaw and steel mortar crushed for raw andalusite.

**Ball milled for concentrated andalusite after calcination at 1000°C.

-9+16(2.0mm~1.0mm), -16+32(1.0mm~0.5mm), -32+60(0.5mm~0.25mm), -60+150 (0.25mm~0.105mm), -150+270(0.105mm~0.053mm), -270 mesh (0.053mm) 표준체트 篩分하였다. 그 結果는 Table 1 과 같다.

2.1.2 煨燒後 篩分試驗

選鐵試驗의 精鐵을 電氣爐에서 1000°C.로 煨燒한 後



A:Andalusite Mi: Mica

Fig. 1, X-ray diffraction patterns of different sizes of crushed raw andalusite.

ball mill에서 10分間 wet milling 한 後 2.1.1.과 同一한 粒團區分으로 篩分하였다. 結果는 Table 1 과 같다.

2.1.3. X-線 回折分析

篩分한 原鐵에 대하여 各 粒團別에 따른 隨伴礦物의

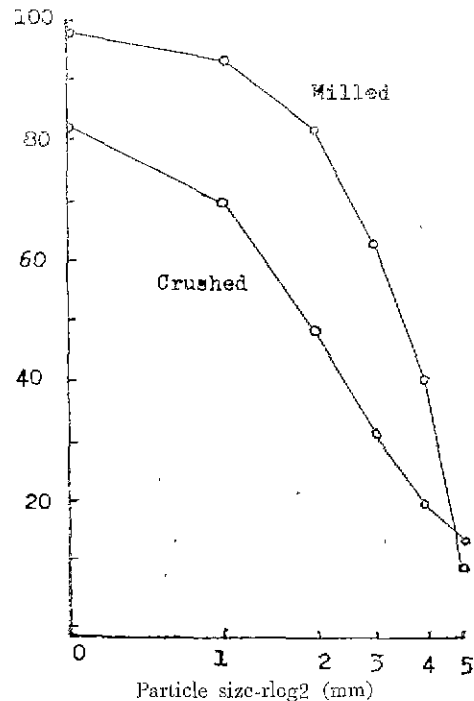


Fig. 2, Andalusite distribution of different particle sizes

分布狀態를 X-線 回折 peak의 相對強度를 比較하여 定量的으로 調査하기 위하여 다음과 같은 조건으로 X-線 回折分析을 하였으

管球條件 : 30Kv, 15mA. Cu K α (Ni-Filter)

測定角 (2 θ): 0°~60°

誤差範圍 : $\pm 0.05^\circ$

그 結果는 Fig. 1과 같다.

2.1.4. 鑛物顯微鏡 觀察

2.1.1의 方法으로 篩分한 紅柱石 原鑛과 2.1.2의 方法으로 篩分한 原鑛을 粒團別로 分布를 求하여 Fig. 2에 표시 하였다.

2.2. 選鑛試驗

2.2.1 水飛選鑛試驗

雲母類의 大部分을 占有하고 있는 白雲母는 他 雲母類와 달리 底面 劈開性이 잘 發達되어 粉碎하면 쉽게 劈開되어 薄片狀의 粒子가 되므로 물에 浮遊시켰을 때 球粒子에 比하여 沈降速度가 느리다. 이를 利用하여 水飛裝置는 Fig. 3과 같은 圓錐形 比重選鑛機를 使用하였다. 裝置의 構造는 圓錐尖端部에 設置된 螺旋形 回轉子를 回轉시켜 鑛粒을 浮遊시키고 浮遊된 鑛粒 中 比重이 적은것, 粒子의 크기가 작은것, 粒子의 形狀이 薄片狀인 것은 下部에서 위로 올라오는 上昇亂流를 타고 overflowing 되도록 設計되어 있다. 實驗은 Table 1의 原鑛粉碎物을 各 粒團別로 給鑛하고 粒子의 크기에 따라 回轉子의 速度와 排出水量을 變化시켜가면서 實驗하였다. 270mesh 이하의 粒團은 Table 1과 Fig. 2와

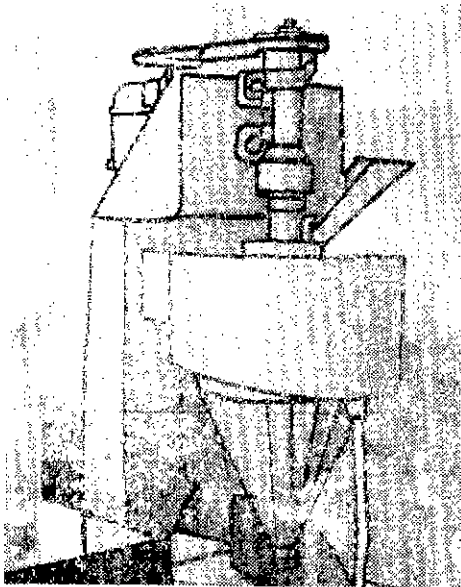


Fig. 3, Apparatus water elutriation.

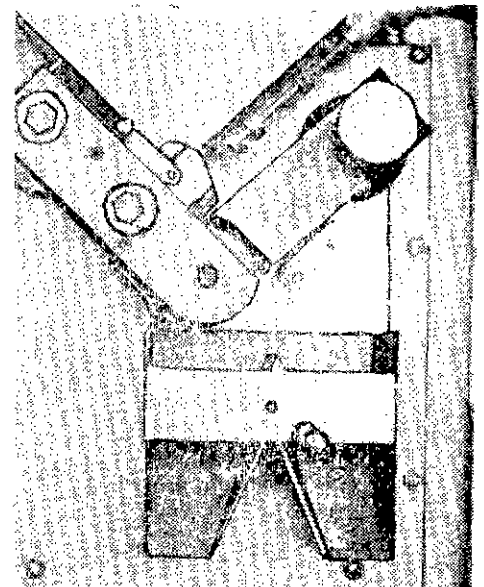


Fig. 4, Magnetic separator

Table. 2 Typical results of concentration test for raw andalusite.

Screen size (Mesh)	#Water elutriation			#Magnetic separation		
	Concentrate		Tailing	Concentrate		Tailing
	Wt. %	Grade Al ₂ O ₃ %	Wt. %	Wt. %	Grade Al ₂ O ₃ %	Wt. %
+16	90.8	55.8	9.2	98.7	57.7	4.3
-16+32	75.7	56.3	24.3	90.3	57.9	9.7
-32+60	56.2	56.7	43.8	86.3	58.3	13.7
-60+150	36.1	56.1	63.9	64.3	58.0	35.4
-150+270	22.5	56.0	77.5	39.6	57.8	60.4

·Feed to water elutriation is crushed andalusite.

‡Feed to magnetic separation is concentrate of water elutriation.

結果에 依하면 그 分布量도 적고 紅柱石의 含有率도 낮아 實收率에 거의 影響을 주지 않으므로 本 實驗에서 除外하였다. 結果는 Table 2와 같다.

2.2.2. 磁力選礦實驗

白雲母를 除外한 나머지 雲母類는 大部分 黑雲母와 綠泥石으로서 多그네슘-鐵 雲母族에 屬하여 弱磁性을 띠고 있으므로 Fig. 1와 같은 實驗室用 誘導 roll型強磁界磁選機로 磁力選礦하였다. 實驗은 Table 2의 水

飛精鑛을 各 粒區別로 給鑛하고 粒子의 크기에 따라 磁束密度, roll의 回轉速度, center edge의 位置를 變化시켜 가면서 實驗하였다. 結果는 Table 2와 같다.

2.3. 酸處理 試驗

前報 Table 1의 化學分析 結果를 보면 含有된 알칼리의 대부분이 scavenge 效果가 큰 K_2O 이고 Jakob⁽³⁾⁽⁴⁾은 紅柱石 格子間에 알칼리가 interstices로 存在한다고 報告하였다. 이를 除去하기 위하여 다음과 같이 實驗하였다.

2.3.1. 煏燒

前報 Fig 1 2의 示差熱分析 및 加熱重量變化 結果에 依하면 紅柱石에 隨伴된 雲母類는 800°C 근처에서 脫水

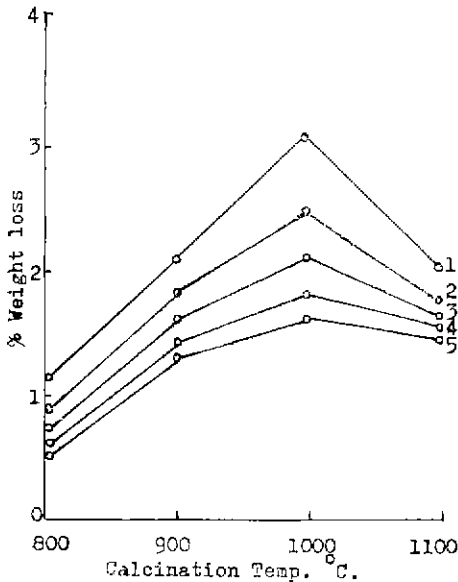


Fig. 5. Effect of calcination temp. on acid washing of different particle size of andalusite.

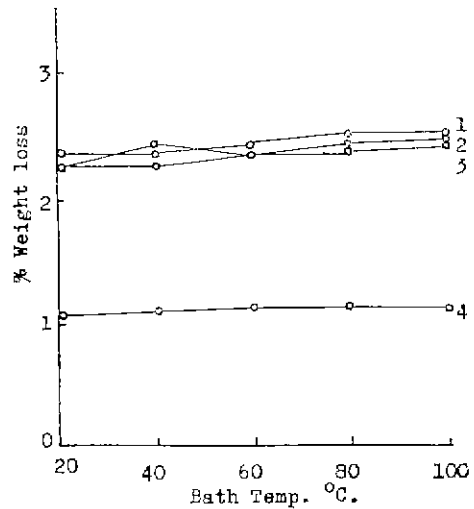


Fig. 6. Effect of HCl temp. and concentration on acid washing of andalusite (-32+60 mesh).

Table 3. Typical results of purification test for concentrated andalusite.

Screen size (Mesh)	*Water elutriation			‡Magnetic separation			Acid washing Al_2O_3 %
	Concentrate		Tailing	Concentrate		Tailing	
	Wt. %	Grade Al_2O_3 %	Wt. %	Wt. %	Grade Al_2O_3 %	Wt. %	
+16	100.0	60.3	—	100.0	60.3	—	60.4
-16+32	97.3	60.2	3.0	99.0	60.3	1.0	60.4
-32+60	85.5	59.3	14.5	95.8	59.5	4.2	61.1
-60+150	70.5	58.4	29.5	89.2	58.9	10.8	61.5
-150+270	49.8	58.1	50.2	78.1	58.8	21.9	61.6

*Feed to water elutriation is magnetic separation in Table 2-2.

‡Feed to magnetic separation is concentrate of water elutriation.

分解가 始作되어 110°C에서 끝나고 紅柱石은 950°C 근처에서 淡紅色을 잃고 白色으로 變한다. 따라서 粒度分離된 原鑛을 電氣爐에서 各 粒團量別로 800°C부터 100°C. 間隔으로 1100°C. 까지 煨燒하였다.

2. 3. 2. 溶出量 測定

煨燒한 試料를 各 粒團別로 取하여 蒸溜水로 씻고 110°C에서 恒量이 될때까지 乾燥하여 化學天秤에서 2g 정도의 一定量을 取하여 完全한 試料로 하였다. 이 試料를 石英 Beaker에 넣고 鹽酸의 溫度를 달리하여 加한 다음 各各 1時間씩 靜置한 後 濾過하여 濾過紙위에 남은 試料는 蒸溜水로 5回 洗滌한 다음 白金드가니에 옮겨 1000°C에서 煨燒하고 冷却 秤量하여 重量損失을 求하였다. 結果는 Fig. 5와 Fig. 6과 같다.

2. 4. 精製試驗

粉碎試驗, 選鑛試驗, 酸處理試驗, 結果를 綜合하여 選鑛한 紅柱石 精鑛을 電氣爐에서 1000°C로 煨燒한 다음 ball mill에서 10分間 wet milling 한 後 選鑛試驗과 同一한 方法으로 水飛 및 磁力選鑛하여 N/100HCl로 室溫에서 酸處理 하였다. 結果는 Table 3과 같다.

3. 考察 및 結論

粉碎粒자의 크기와 分布는 水飛 및 磁力選鑛의 精度를 左右하는 因子인데 紅柱石 原鑛과 煨燒한 紅柱石 精鑛의 篩分試驗 結果(Table 1)와 原鑛의 鑛物分析 結果(前報 Table 2)를 比較考察하면 紅柱石의 品位가 낮을수록 微粒으로 粉碎되는 傾向을 보이고 煨燒 後 milling 한 精鑛에 있어서는 對數分布에 近似한 粒度分布를 나타내고 있다.

原鑛의 粉碎物을 顯微鏡으로 觀察해 보면 大體的인 單體分離는 되어 있으나 大部分의 紅柱石 粒子 表面에 얇은 層狀으로 白雲母 및 黑雲母가 附着된 것을 觀察하였다. 煨燒 後 粉碎物에 있어서는 附着된 雲母類가 大部分 除去分離된 것을 볼 수 있었다. 이것은 煨燒에 의하여 鑛物間의 膨脹係數 差에 의한 熱的 歪力이 생겨 附着力이 減少되고 milling에 의하여 粒子間에 摩擦剪斷力과 衝擊力이 作用되어 分離된 것으로 생각된다.

鑛物間의 硬度 差가 말해 주듯이 粒度分離된 試料에는 肉眼判別이 可能할 정도로 粗粒團에는 紅柱石이 微粒團에는 雲母類가 偏在되어 있었다. 이 傾向을 定量的으로 調査한 結果인 Fig. 1과 Fig. 2를 보면 段階的인 粉碎를 하므로써 粒度別에 따른 紅柱石 分布率은 粗粒團으로 갈수록 增加하고 煨燒 後 milling 한 것에

서는 이 傾向이 더욱 顯著하였다. 이 結果는 段階的인 粉碎過程을 거치는 동안 紅柱石 및 有灰鑛物에 比較하여 硬度가 적고 劈開性이 커 粉碎가 잘 되는 雲母類가 選擇적으로 微粒化 한데 起因한 것 이라고 생각된다.

選鑛試驗 結果 (Table 2)에서 選鑛의 程度를 여러 化學成分中 Al₂O₃의 含有量을 基準으로 하여 보면 粒度의 크기에 따른 選鑛의 程度는 大同小異하나 -32+60 mesh의 粒團이 가장 높은 品位를 보여 주고 있다.

前報 Table 1의 原鑛分析 結果와 比較하면 紅柱石은 Al₂O₃ 53.5 %에서 58.0 %로 上升되었음을 알 수 있다.

各 粒團別로 煨燒溫度를 달리하여 室溫에서 N/50HCl로 處理한 試料의 重量損失 變化를 plot한 Fig. 5에 의하면 800~1000°C.까지는 煨燒溫度에 따라 溶出量이 계속 增加하였으나 1100°C. 에서는 도리어 減少되었다. 이것은 雲母類의 脫水分解 및 紅柱石의 晶變化時 格子의 微少한 變化가 進行되어 생긴 結果로 생각되며 1100°C에서는 脫水分解 後에 오는 glass相의 生成 및 再結晶化로 因하여 減少한 것 같다. 이 事實은 煨燒에 의하여 雲母類와 紅柱石에 舍侵된 알칼리 및 金屬酸化物이 多少나마 溶出될 수 있는 狀態로 變化한 것을 意味함으로 이에 대해서는 煨燒溫度에 따라 雲母類 및 紅柱石 格子와 그 interstices 間에 어떤 變化가 일어났는가를 X-線 回折分析⁽⁶⁾을 適하여 格子容積의 變化를 測定하면 究明할 수 있을 것으로 생각된다. 이에 대해서는 다음의 研究 課題로 남겨둔다. -32+60 mesh 粒團에 대하여 HCl의 濃度, 溶出溫度에 따른 溶出率의 變化를 plot한 Fig. 6에 의하면 20°C~100°C. 範圍에서 溶出品은 溫度에 거의 無關하고 濃度내이어서도 N/50이상에서는 거의 같은 정도를 보여 주고 있다. 이에 대해서도 雲母類 및 紅柱石에 舍侵된 알칼리 및 金屬酸化物의 變化 狀態가 밝혀지면 說明될 것으로 생각된다.

精製試驗 結果(Table 3)와 篩分試驗 結果(Table 1)에 의하면 +16 mesh의 粒團과 -16+32 mesh의 粒團은 그 分布率이 減少되었으나 +16 mesh의 粒團은 粒度分離 만으로도 紅柱石의 理論組成인 Al₂O₃ 62.9%에 가까운 60.3% 級의 精鑛을 얻을 수 있었고 -16+32 mesh 粒團에서는 水飛尾鑛 3.0%, 磁選尾鑛 1.0%를 보였으나 이 尾鑛도 大部分의 紅柱石에 약간의 雲母가 舍入된 것으로서 工業的인 見地에서는 32 mesh인 것은 水飛 및 磁力選鑛이 必要치 않다. 이것은 煨燒 後 milling에 의하여 單體分離가 덜된 粒子는 再 粉碎가 일어나고 紅柱石 粒子 表面에 附着된 雲母類는 32 mesh 이하의 微粒으로 分離되어 나타난 것이라고 생각된다. -32+60, -60+150, -150+270 mesh 粒團에서는 相

當量의 螢母類가 除去된 것을 보이고 酸處理의 效果도 뚜렷이 나타나 있다. 原礦의 水飛 및 水飛物의 磁選에서 選礦效果가 가장 좋은 -32+60mesh 粒圍에서 紅柱石의 品位는 Al_2O_3 含量이 水飛選礦에서 59.3%, 磁力選礦에서 59.5% 酸處理에서 61.1%로 계속 增加되었다.

(註) 本 研究은 1973年度 東亞日報社의 自然科學學術研究 獎勵金의 補助를 받아 이루어진 것이며 이에 깊은 謝意를 드립니다.

Reference

1. Choi, H. S and Oh, J. H. "Surface properties of aluminum minerals and their crystal structure," I. Surface properties and floatability of kyanite and andalusite, *Nippon Kogyo Kaishi* 82, 743-754 (1966) by *Chem. Abstr.* 108277c (1968) II. Effect of weight average charge on surface metal atoms on the isoelectric point of kyanite, and andalusite and sillimanite, *Nippon Kogyo Kaishi* 82, 755-762 (1966)
2. 富田盛二 "蒸業原料鐵物の選礦法" (21) Sillimanite 類 鑛協日 73 (5) 315-318 (1965)
3. Jakob, J. "Chemical investigation of aluminum silicates kyanite, andalusite and sillimanite," *Schweiz. mineralog. petrog. mitt* 17, 528(1937) by *Chem. Abstr.* 2057' (1937)
4. Jakob, J. "The chemical properties of andalusite," *Schweiz. Mineralog. petrog. Mitt* 20, 8-10(1940) by *Chem. Abstr.* 5418' (1941)
5. Murthy, M.K. and Hummel, F.A. "X-ray study of solid solution of TiO_2 , Fe_2O_3 , and Cr_2O_3 in mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)," *J. Am. Ceram. Soc.*, 43 (5) 267-273 (1960)
6. Skinner, K.G. and Kelly, H.J. "Concentration and determination of grade in tests on sillimanite in Idaho shist," *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 (7) 197-202 (1947)