

수열반응에 의한 인공점토의 합성연구(I) 강화도산 백운모질 풍화 화강암의 수열처리

이웅상 · 이상훈

한양대학교 무기재료공학과

(1994년 11월 8일 접수)

A Study on the Hydrothermal Synthesis of Clay Mineral(I) Hydrothermal Treatment of the Weathered Two-Mica Granite in Kang Wha district of Korea

Eung-Sang Lee and Sang-Hoon Lee

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Hanyang University

(Received November 8, 1994)

요 약

경기도 강화도지역을 중심으로 전국에 비교적 광범위하게 분포되어 있고 현재 그 일부가 타일용 소지원료 및 저급 식기용 소지원료로써만 사용되고 있을 정도로 중요한 미이용 자원의 하나인 백운모질 풍화 화강암은, 그 주 구성광물이 석영, 장석, 운모 및 풍화 점토광물로 이루어져 있다. 한편, 이들중 대부분을 차지하는 저급 원료들은 내화도가 상당히 낮고 함유 불순성분인 철분등의 제거가 곤란하여 거의 미이용 상태로 폐기되고 있으며, 고품위 원료의 고갈현상이 심각해 지면서, 그에 대한 정제 및 유효 이용기술 개발의 필요성이 강하게 대두되고 있다. 여기서 낮은 내화도값은 아직 점토광물로 변질되지 않고 모암상태 그대로 잔존하고 있는 장석광에 기인한다고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 저품위 우백질 풍화 화강암중의 미립물중에 포함되어 있는 점토광물을 회수하여 고급 도자기용 원료로 유효 이용하는 것을 목적으로, 미립물중의 유용광물의 함유 성상을 분석하고, 그 중의 장석광 및 운모류들을 대상으로, 비교적 낮은 처리온도 및 압력에서 수열 정제처리를 수행하여 원료중의 점토광물 함유율을 높여주는 한편, 각 처리조건별 점토광물로의 변질특성과 철분등의 불순물 제거특성에 대하여도 검토하였는 바, 비교적 약산성 용액의 저온 저압 조건하의 수열처리에 의해, 함유 장석 및 운모류가 분해되고 점토광물로 변질되는 한편, 함유 불순 성분인 철분 또한 효과적으로 제거되어 양질의 고품위 원료로서의 새로운 용도개척이 가능한 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

The weathered two-mica granite is widely distributed in Korea and called a kind of ground rock for kaolin. The major mineral compositions are consist of this quartz, feldspar, mica and clay mineral. At present, only a small portion of this granite is used as the material for the low-grade tile industry due to the low S.K. value and the high contents of impurities such as Fe_2O_3 and FeO. The low S.K. value is caused by feldspars not weathered to clay minerals. The refinement of this thus has been required for the recent shortage of the resources of high-grade one. This paper concerns an optimum hydrothermal treatment condition to refine the low-grade weathered two-mica granite of which impurities are feldspar mineral and Fe_2O_3 , FeO components in using for the main material of ceramic industry. And then, from this result, we tried to find out the basic formation mechanism of clay mineral from feldspar etc and develop the effectual utilization method of this.

Key words: Hydrothermal synthesis, Clay mineral

1. 서 론

우리나라 전 국토의 약 25%를 걸쳐 광범위하게 분포하고 있는 화강암은, 그 산출상태에 따라 양질의 석재자원으로 개발·가공되어 그 부가가치를 높이고 있는 한편, 질리등이 복잡하게 발달되어 석재로서의 이용가치가 떨어지는 자원은 건축 및 도로포장용 골재로 채광·분쇄되어 산업현장에 공급되고 있다. 또한 이종의 일부 화강암 중에는 천연에서 풍화작용 등을 받아 석골재로서의 효용도를 상실한 채, 현재 그 일부가 타일용 소지원료 및 저급 식기용 소지원료로서만 사용되고 있을 정도로 중요한 미이용 자원의 하나로 남아 있기도 한다.

이러한 풍화 화강암의 주 구성광물은 석영, 장석, 운모 및 모암인 화강암의 장석과 운모류들로부터 풍화·생성되었으리라 사료되는 점토광물로 이루어져 있음을 쉽게 알 수 있는데, 각 구성광물의 함유특성 및 산출상태는 각각의 풍화조건에 따라 서로 다른 독특한 면을 지니고 있는 것도 중지의 사실이다.

이에 따라, 일본의 오히라(大平)장석 광산에서는 단계 분리가 손쉬운 풍화 화강암으로부터 양질의 규장암(사바토)을 분리·정제해내, 도자기 및 유리용 고급원료로 고가에 각 관련업체에 공급하는 한편, 국내에도 이와 유사한 산출특성을 보이고 있는 광산에 기술이전 등을 통해 그 적용도를 넓혀 보려는 시도를 하였으나, 상기한 구성광물의 함유 및 산출특성상의 차이 등으로 인해 아직은 많은 문제점만을 제기하고 있는 실정인 바, 국내에서도 그에 관련된 기초 및 응용연구의 확대를 통해, 자원 유효이용 기술개발 분야의 국제 경쟁력 제고를 위한 연구 투자의 필요성이 강하게 대두되고 있다.

한편, 이러한 풍화 화강암 중에는 그 미립물중에 점토광물, 석영, 장석, 운모등의 유용광물이 포함되어 있는 반면에, 철분·티탄분등의 불용성분 제거가 곤란하고, 내화도 또한 대단히 낮아 아직도 미이용 상태 그대로 폐기되고 있는 저품위 원료가 상당히 많이 있다. 여기서, 이러한 불순물들을 효과적으로 제거하고 잔류 장석광을 점토광물로 변질시켜 줌으로써 내화도를 높여주는 방법으로서, 수열반응에 의한 방법이 오래전부터 행하여지고 있으나^{5,24)}, 일반적으로 처리온도 및 압력이 높아 공업적으로 그 방법을 응용하기에는 한계가 있었다.

이에 본 연구에서는, 경기도 강화도지역에 비교적 광범위하게 분포되어 있고 현재 그 일부가 타일용 소지원료 및 저급 식기용 소지원료로써만 사용되고 있을 정도로 중요한 미이용 자원의 하나인 백운모질 풍화 화강암중의 미립물중에 포함되어 있는 점토광물을 회수하여 고급

도자기용 원료로 유효 이용하는 것을 목적으로, 미립물중의 유용광물의 함유 성상을 분석하고, 그 중의 장석광 및 운모류들을 대상으로, 비교적 낮은 처리온도 및 압력에서 수열 정제처리를 수행하여 원료중의 점토광물 함유율을 높여주는 한편, 각 처리조건별 점토광물로의 변질특성과 철분등의 불순물 제거특성에 대하여서도 검토하였다.

그 결과, 공업화가 가능하리라 판단되는 200°C (약 15 기압), 염산농도 0.5 wt%의 약산성 용액하의 수열처리 조건으로, 특기할 만한 점토광물 변질 가능성이 확인되었으며, 처리조건에 따라, 생성된 인공점토 변질원료의 도색화 및 백색화 발현현상을 인위적으로 조절하는 것이 가능하였는 바, 본 연구결과를 토대로 국내 Halloysite질 백색 고령토와 도색 고령토의 생성기구 규명을 위한 다음 연구의 주요 기초 자료로 활용함 또한 충분히 가능하리라 하는 기대감과 함께, 본 고에서는 먼저 그 변질·정제 실험결과를 제 1보로서 보고한다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용된 시료는, 경기도 강화도에 넓게 분포되어 있는 광산으로부터 백운모질 풍화 화강암 B급(타일 소지용)과, D급(미이용)을 각각 표준 sample로 채취 사용하였다.

실제 실험에 있어서는, 각 시료를 적당히 해교·분산시킨 뒤 74 μm 이하로 습식 체분리 한 시료(HT시료)와 실험실용 Pot mill에서 8시간 미분쇄한 후 74 μm 이하로 통과시킨 시료(BT시료)를 사용하였는 바, 그때의 각 시료별 74 μm 이하 함유비율은 HT-B : 49.1 wt%, HT-D : 40.6 wt%, BT-B : 98.7 wt%, BT-D : 96.5 wt%이었다.

이상과 같이 준비한 각 시료에 대한 화학분석, XRD 분석 및 일도분포 분석결과를 다음 Table 1, Fig. 1, 2에 나타낸다.

XRD 분석 및 화학분석결과에 의하면, 각 시료별 주 구성 장석광은 B급 시료가 K-Feldspar계, D급 시료가 Na-Feldspar계임을 알 수 있었다. 한편, 두 시료들 모두에는 역시 모암인 화강암중의 장석 및 운모류로부터 이미 풍화되어 생성되었으리라 사료되는 상당량의 Kaolin 광물이 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 열팽창곡선 및 Seger cone 용치온도 측정에 의한 각 시료의 내화도는, HT-B가 26-, HT-D가 15-, BT-B가 20+, BT-D가 15+로써 기열감량치와 함께 B급 시료가 비교적 높은 값을 보여주고 있는데, 이는 Fig. 1의 XRD 분석

Table 1. Chemical Compositions of Experimental Samples (wt%)

Cbe. composition	HT-B	HT-D	BT-B	BT-D
SiO ₂	55.70	60.90	70.20	70.80
Al ₂ O ₃	31.20	24.30	17.90	16.40
Fe ₂ O ₃	1.08	1.78	0.53	1.31
TiO ₂	0.12	0.22	0.08	0.13
CaO	0.10	0.37	0.08	0.31
MgO	0.10	0.30	0.14	0.18
Na ₂ O	0.31	2.75	0.37	1.75
K ₂ O	4.74	3.69	5.02	5.46
Ig.loss	6.38	5.40	4.57	2.57
Total	99.73	99.71	98.89	98.91
S.K	26-	15-	20+	15+

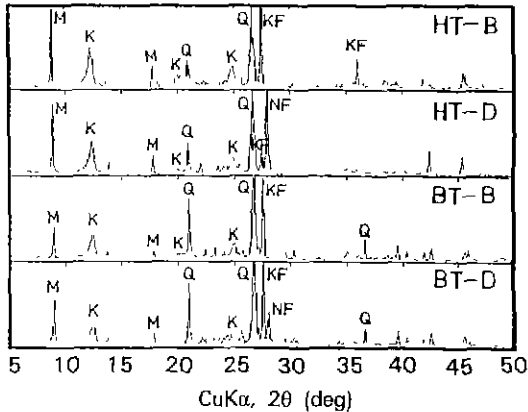


Fig. 1. XRD patterns of experimental samples (M: Mica, K: Kaolin minerals, Q: Quartz, KF: K-Feldspar, NF: Na-Feldspar).

결과로부터도 알 수 있듯이, Kaolin 광물 함유량의 차이에 그 주된 원인이 있으리라 사료된다.

한편, 미분쇄 공정을 거친 BT 시료들은 HT 시료들에 비해 석영 함유량이 상대적으로 증가하고 있으며, 입도 분포 분석결과에 의하면, 이러한 석영입자의 난마모성이 미치는 영향으로, 상기한 분쇄 조건으로는 HT 시료와 그다지 큰 차이를 발견할 수 없었다.

2.2. 실험방법

수열처리는 70 ml Stainless steel 밀폐용기(내부 2중 용기는 Teflon제)를 사용하여, 본 백운모질 풍화 화강암의 공업화가 가능한 200°C 이하의 저온·저압에 있어서의

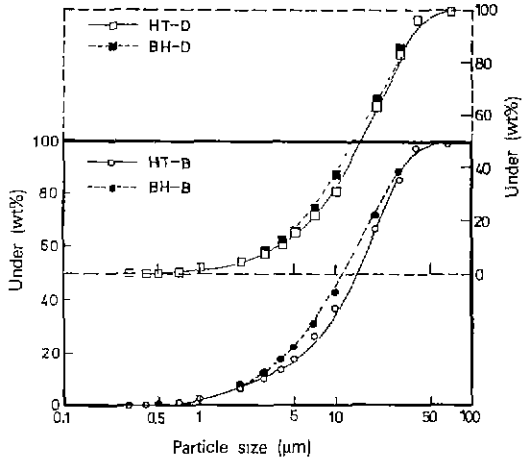


Fig. 2. Particle size distribution curves of experimental samples.

Table 2. Treatment Conditions for Preliminary Experiment

Factors	Ranges
HCl content of solution (wt%)	0, 0.2, 0.5, 1, 2
Ratio of solution/sample (ml/g)	1, 2, 4, 10
Temperature (°C)	100, 150, 180, 200
Pressure of vapor (atm)	1, 5, 10, 15
Time (days)	3, 5, 10, 20

최적 수열반응 기본 조건을 결정하기 위한 예비실험과, 이러한 최적 반응조건중 주요 개별 요소의 과부족 현상에 따른 영향을 알아 봄으로써, 천연중에서의 독특한 점토 광물 생성 mechanism을 예측해 보기 위한 본 실험으로 나누어 시행하였다.

예비실험은 HT-D급 시료를 대상으로, 처리온도·처리 시간·염산용액 농도·용액 첨가량 등의 각각의 반응조건을 다음 Table 2에 표시한 바와 같이 변화시켜 주며 수행하였고, 본 실험은, 모든 시료를 대상으로 예비실험결과에 준하여, 다음 Table 3과 같이 처리온도와 처리시간을 200°C·5일간으로 고정하고 염산용액 사용의 경우 그 농도는 0.5 wt%로 조정된 상태에서 슬러리 농도 및 AlCl₃ 첨가량 변화에 따른 영향을 살펴 보았다.

이때, 처리시간은 반응온도로 미리 올려 준 항온조에 시료를 집어 넣었을 때로부터 꺼낼 때까지의 시간으로 하였고, 압력은 처리온도에 따라 밀폐용기 내부에 발생되는 수증기압(100°C 에서 약 1기압, 150°C 에서 약 5기압, 180°C 에서 약 10기압, 200°C 에서 약 15기압)으로 하였다.

Table 3. Treatment Conditions for Main Experiment

Sample Name	Experimental Conditions				
	HCl (wt%)	sol./sam. (ml/g)	AlCl ₃ /sam. (mg/g)	Temp. (°C)	Time (days)
1	0.5	10	100	200	5
2	0.5	4	100	200	5
3	0.5	2	100	200	5
4	0.5	1	100	200	5
5	0	10	100	200	5
6	0.5	10	50	200	5
7	0.5	10	20	200	5
8	0.5	10	0	200	5

Sample Name	Volume of sol. (ml)	Mixture Amounts		
		HCl (ml)	Sample (g)	AlCl ₃ ·6H ₂ O(g)
1	52	50	5	0.91
2	52	47.3	11.82	2.15
3	52	43.3	21.68	3.95
4	52	37.15	37.15	6.76
5	52	H ₂ O : 50	5	0.91
6	52	50	5	0.45
7	52	50	5	0.18
8	52	50	5	0

한편, 반응중의 Al이온 부족상태를 감안하여 AlCl₃·6H₂O를 적당량 서로 변화시켜 주며 첨가하였고, 슬러리 농도 또한 공업화가 가능한 범주내에서 서로 변화시켜 줌으로써 각각의 처리조건변화에 따른 수열반응 결과 및 그 영향을 비교·분석하였다.

처리 후 반응 용기내의 상등액 pH가 5 이상 중성용액에 가까워질 때까지 glass filter를 사용하여 반복 여과 및 수체를 행하고, 50°C 항온진조기에서 1일간 건조시켜 X-선 분말회절분석·열천평·열팽창·분말 백색도·입도분석·화학분석 등의 측정을 통해 Data 처리하는 한편, 전자현미경 관찰을 통해 생성결정의 형태를 조사하였다. 여기서, 열천평 및 열팽창은 일제 신포리모사(眞空理工社)제 TGD-5000형과 TM-1500형을 사용하였다. 열천평의 측정조건은, 시료량 : 약 200 mg·승온속도 : 20°C/min.로 하였고, 열팽창곡선의 측정에 의한 내화도 값은 기무라 구니오(木村邦夫)등에 의한 방법^{2,3)}으로 추정하고, 그 값

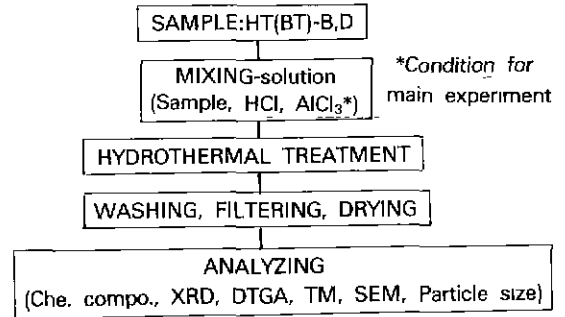


Fig. 3. Experimental procedure.

을 Seger cone 용치온도 측정값과 비교 검토하였다.

예비실험시 수열처리에 의한 광물변질 동정 및 그에 따른 분석·고찰을 위해 사용한 X-선 회절장치는 Philips사제 APD-15형이었고, 각 시료중의 주 구성광물인 석영·장석·운모·Kaolin 광물의 반응 전후의 변화를 검토하기 위하여, Step scan 법에 의한 적분강도를 측정하였다⁴⁾. 측정조건은, 전압 : 30 kV·전류 : 20 mA·Step 폭 : 0.02°·측정시간 : 10초로 하였다. 측정각도는, 석영 : 26.2~27.3°·장석 : 27.3~28.3°·운모 : 8.3~9.5°·Kaolin광물 : 12.0~13.3°로 하였다.

이상의 실험조건들 및 실험방법을 다음 Table 2, 3 및 Fig. 3에 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 예비실험

3.1.1. 염산 농도 및 그 용액 첨가량(solution/sample)의 영향

처리온도를 180°C (10기압)로 하고, 유지시간을 5일간으로 한 일정 조건하에서, 염산 용액농도 및 그 용액 첨가량의 변화에 따른 영향을 알아 보기 위하여, 염산 농도를 0, 0.2, 0.5, 1, 2 wt%로 변화시켜 주고, 각 농도에 대한 용액 첨가량별 처리 결과를 비교·분석하였다. 이 경우, AlCl₃·6H₂O 시약은 첨가하지 않았고, 용액 첨가량의 변화는 Teflon제 반응 용기의 내부용적(55 ml)을 감안, 전체 슬러리 제조량을 52 ml로 고정시킨 다음, 시료 첨가량에 따른 슬러리 농도로서 조정하였다.

이 때, HT-D 시료의 각 처리조건별 장석·운모·점토 광물의 X-선 회절법에 의한 적분강도값 변화를 다음 Fig. 4에 나타낸다. 이 도표에 의하면, 염산 용액농도가 0.5 wt% 이하인 경우에는, 용액 첨가량을 증가시켜 줄 수록, 즉 슬러리 농도를 높게 해 줄 수록, 장석의 적분강도값이

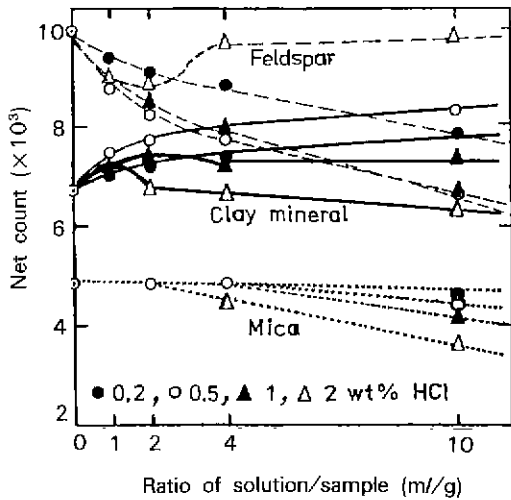
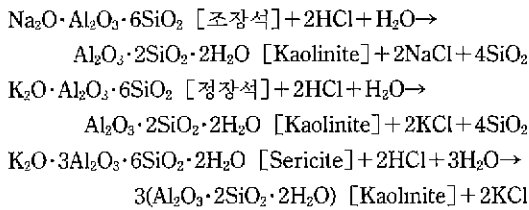


Fig. 4. Effect of chloride acid concentration and solution/sample ratio on net count of each minerals in the HT-D samples obtained by the hydrothermal treatment (180°C and 5 days).

작아지고 있고, 반대로 점토광물의 적분강도값은 증가하고 있어, 이러한 사실로부터, 장석의 분해와 점토광물의 생성반응이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 한편, 운모는 약간 감소하고 있으나 그 양은 장석에 비해 상대적으로 매우 적었다. 이 반응 조건은, 반응중의 각 성분간의 과부족 현상등이 충분히 예상되는 바, 이상적인 평형상태는 아닐 것이라고 사료되나, 처리 전 시료에 비해 장석과 운모가 감소하고 점토광물의 함량이 증가하고 있는 것으로부터, 다음 식과 같은 반응식을 예상할 수 있다.



이러한 반응식으로부터, 수열반응에 의해 생성되고 있는 점토광물의 기본 성분은, 장석과 운모류가 용해되어 (Si, Al)O₄ tetrahedra가 완전히 끊어진 후, 그들로부터의 Na⁺와 K⁺ 이온의 용출과 가수에 의해, 재결정되고 있다고 고찰할 수 있다.

또한 동일한 용액 첨가량에서는, 0.5 wt% 염산농도로 처리한 것이 0.2 wt%의 것보다 높은 장석 분해도와 점토광물 생성도를 보여주고 있는 반면에, 그 염산용액

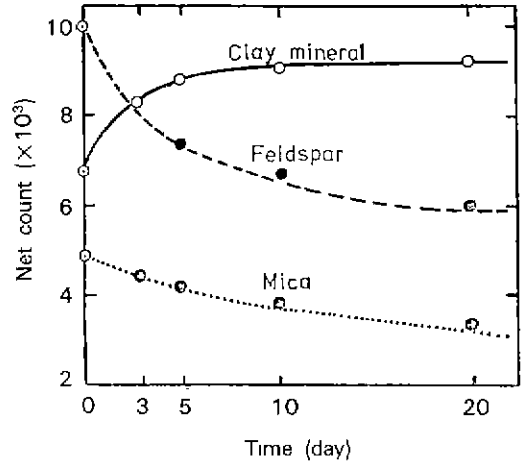


Fig. 5. Effect of time on net count of each minerals in the HT-D samples obtained by the hydrothermal treatment (0.5 wt% HCl-solution, 10 ml/g and 180°C).

농도가 1 wt% 이상이고, 반대로 용액 첨가량이 1 ml/g 이상으로 슬러리 농도가 묽어지면, 오히려 점토광물의 분해도 일어날 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 이러한 실험결과로부터, 본 백운모질 풍화 화강암의 함유 장석광 및 운모류를 대상으로 이들을 인위적으로 점토광물로 변질시켜 고급 도자기용 원료로 사용하기 위해서는, 1 wt% 이하의 염산용액을 사용할 필요가 있다고 사료된다.

이상의 실험결과를 종합해 보면, 본 시료에 대한 수열처리조건중 최적 염산용액 농도와 그 용액 첨가량은 0.5~1 wt%와 10 ml/g 이상으로 나타났으나, 공업화시의 환경공해 및 생산성등을 고려할 때 각각 0.5 wt%, 10 ml/g 조건을 그 최적 처리조건으로 결정할 수 있었다. 따라서, 이후의 실험은 본 최적 처리조건을 기본으로 하여 기타 다른 처리조건별 영향을 분석·검토하고 그 개별 최적 처리조건을 결정하였다.

3.1.2. 처리시간의 영향

일정 조건하에서의 처리시간 변화에 따른 수열반응 결과에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 처리온도를 180°C (10기압), 염산용액 농도와 용액 첨가량은 각각 0.5 wt%와 10 ml/g으로 고정시키고, 처리시간을 3, 5, 10, 20일간으로 변화시켜 주며 그 반응결과를 비교·분석하였다.

이 때, 본 시료의 각 처리조건별 장석·운모·점토광물의 X-선 회절법에 의한 적분강도값 변화를 다음 Fig. 5에 나타낸다. 이 도표에 의하면, 처리시간이 10일간일 경우까지는 장석의 분해와 점토광물의 생성에 따른 적분강

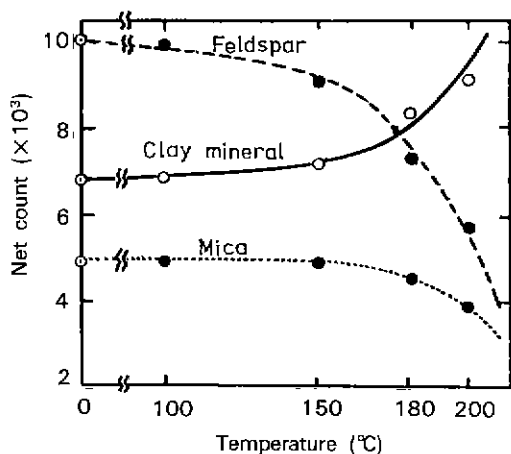


Fig. 6. Effect of temperature on net count of each minerals in the HT-D samples obtained by the hydrothermal treatment (0.5 wt% HCl-solution, 10 ml/g and 5 days).

도값의 변화가 급격히 이루어지고 있는 것을 알 수 있으나, 이 이상의 처리시간 조건하에서는 그 변화도가 점점 적어지고 있다. 한편, 운모류의 분해는 장석에 비해 급격한 적분강도값의 변화는 보이고 있지 않으나 처리시간이 길어질 수록 꾸준히 감소하고 있는 데. 이는 세리사이트등의 운모류가 결정 구조적인 측면이나 구성 화학성분상으로 장석보다는 분해되기 어려운 특성을 지니고 있으며, 이러한 사실은 앞절의 염산농도 및 그 용액첨가량 변화에 따른 영향 분석결과에서도 나타난 바와 같이, 효과적인 운모류의 분해를 위해서는 2 wt% 이상의 비교적 높은 산성 용액조건과 함께 20일 이상의 처리시간이 필요하리라 사료된다.

이상의 실험결과, 본 시료에 대한 수열처리조건중 최적 염산용액 농도 및 그 용액 첨가량인 0.5 wt%와 10 ml/g의 조건과 180°C 하에서의 수열반응을 효과적으로 수행하기 위해서는, 10일간 이상의 처리시간이 필요하리라 고찰된다. 그러나, 공업화사의 생산성을 고려할 때는 가능한 짧은 시간을 선정할 필요가 있으므로, 기타 반응속도를 증진시킬 수 있는 처리온도 보완 등의 요소개발이 필요하리라 보인다.

3.1.3. 처리온도의 영향

일정 조건하에서의 처리온도 변화에 따른 수열반응 결과에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 처리시간을 5일간, 염산용액 농도와 용액 첨가량은 각각 0.5 wt%와 10 ml/g으로 고정시키고, 처리온도를 100, 150, 180, 200°C로 변화시켜 주며 그 반응결과를 비교·분석하였다.

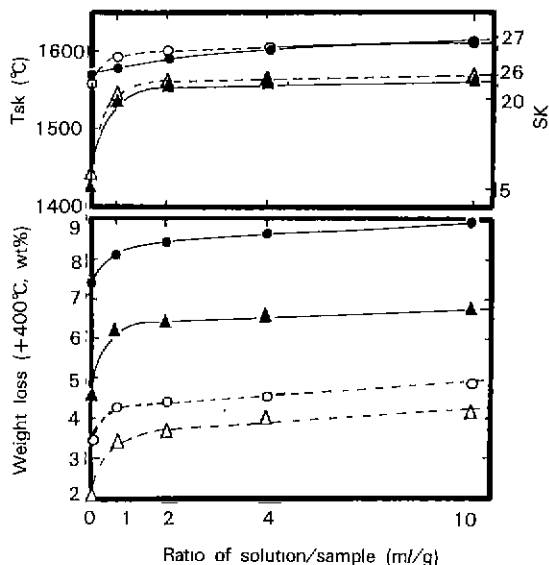


Fig. 7. Effect of slurry concentration on predicted refractoriness and weight loss (400~1,000°C) of samples obtained by hydrothermal treatment (Tsk: Norminal temperature equivalent to its refractoriness) (●: HT-B, ○: BT-B, ▲: HT-D, △: BT-D).

여기서 처리온도를 200°C 이하로 설정한 것은, 앞절의 검토결과와 본 실험에 사용한 실험장치(Teflon제 내부 반응용기)의 사용온도 제한성에 그 원인이 있으며, 상기한 최적 반응조건하에서 장석과 운모류의 분해 및 점토광물의 생성반응이 시작되는 최소 반응온도를 살펴 보기 위함이었다.

이 때, 본 시료의 각 처리조건별 장석·운모·점토광물의 X-선 회절법에 의한 적분강도값 변화를 다음 Fig. 6에 나타낸다.

이 도표에 의하면, 장석의 분해는 처리온도 100°C 부근부터 서서히 시작되어 150°C에 이르르면 급격하게 진행되기 시작하며, 운모류의 분해와 점토광물의 생성반응은 150°C 이전까지는 거의 일어나지 않는 것처럼 보이다가 150°C부터 각 반응의 시작을 의미하는 급격한 적분강도값의 변화를 보이고 있다. 이러한 결과로부터, 상기 수열반응 처리조건들에 의한 본 백운모질 풍화 화강암 시료중의 장석 및 운모류의 분해와 이로 인한 점토광물의 생성반응은 150°C 이상부터 평형을 이루고 있음을 알 수 있었고, 본 연구의 근본목적이 200°C (15기압) 이하의 저온·저압에서의 최적 처리조건 개발에 있는 바, 처리 온도의 최적조건을 200°C로 결정하고,

이에 따른 문제점은 앞절에서 예상했던 기본 반응식중에서 반응중에 충분히 나타나리라 예상되는 Al 이온 부족상태를 감안하여 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 적당량 첨가함으로써 해결하고자 하였다.

3.2. 본 실험

HT-D급 시료를 대상으로 수행한 상기 예비실험의 결과, 장석이 다량 함유되어 있어 내화도가 낮고 철분 등의 불순물 함량 또한 비교적 높은 본 백운모질 풍화 화강암 시료의 최적 수열반응 기본 조건은, 효과적인 점토광물로의 변질과 불순물 제거 및 산업화 시의 경제성 등을 충분히 감안할 때, 염산 농도 : 0.5 wt%, 처리온도 : 200°C (15기압), 처리시간 : 5일간, HCl 용액/시료 비 : 10 ml/g임을 알 수 있었다. 그러나, 이러한 기본 반응은 그 반응중 주요 개별 요소들의 과부족 현상에 따른 영향등이 충분히 예견되고 있는 바, 기타 반응 속도를 증진시킬 수 있는 새로운 요소개발 및 보완이 필요하리라 보인다. 따라서 본 실험에서는, 준비된 모든 시료를 대상으로, 상기 예비실험 결과의 기본 반응조건을 기본으로 하여, 먼저 처리온도와 처리시간을 200°C · 5일간으로 고정하고 염산농도를 0.5 wt%로 조정된 상태에서 슬러리 농도변화에 따르는 반응 진행경과를 살펴 봄으로써 천연에서의 독특한 점토광물 생성과정을 예측해 보고자 하는 한편, 반응중의 Al 이온 부족상태를 감안하여 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 적당량 서로 변화시켜 주며 첨가하여 그에 따른 영향도 분석·검토하고 화학성분상의 stoichiometric condition을 제공함으로써 처리온도 및 처리시간의 미흡으로 인한 상기 기본 조건하의 반응 지연현상을 해결하고 그 반응속도를 촉진시키고자 하였다.

이상의 실험결과 및 고찰전해는 다음과 같다.

3.2.1. 슬러리 농도변화에 따른 영향

처리온도를 200°C (15기압)로 하고, 유지시간을 5일간으로 한 일정 조건하에서, 염산 용액농도 0.5 wt% 하의 슬러리 농도변화에 따른 영향을 알아 보기 위하여, 용액/시료 조정비를 10, 4, 2, 1 ml/g으로 변화시켜 주고, 각 농도에 대한 반응 결과를 비교·분석하였다. 이 경우, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 시약은 시료 1g 당 100mg 썩 적당량 첨가함으로써 Al 이온 부족현상으로 인한 영향을 미리 제거하고자 하였다.

이 때, 각 시료의 슬러리 농도변화에 따른 처리 전후의 열중량 측정(승온속도 : 20°C/min.)으로 얻은 400~1,000°C 간의 가열감량치(wt%)와 열팽창 곡선 측정에 의한 내화도 추정치(SK)변화를 다음 Fig. 7에 나타낸다.

이 도표에 의하면, 내화도는, D급 시료의 경우 HT-D

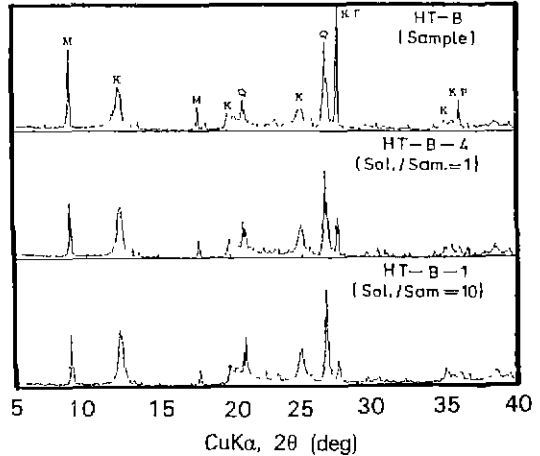


Fig. 8. Effect of slurry concentration on XRD patterns of HT-B sample and its products by hydrothermal treatment (M: Mica, K: Kaolin minerals, Q: Quartz, KF: K-Feldspar).

및 BT-D시료 모두 HCl 용액/시료 조정비 1 ml/g 이상부터 SK 20 이상의 값을 갖게 되었으며, 그중 HT-D 시료는 10 ml/g의 조건에서 그리고 BT-D 시료의 경우는 2 ml/g 조건부터 전형적인 특급 도석이 갖는 SK 26 이상의 높은 내화도값을 갖는 것을 추정할 수 있었다. 한편, B급 시료는 동일한 처리 조건하에서 D급 시료보다는 높은 내화도값을 나타내고 있으나, 이는 처리전 시료의 원래 내화도값이 D급 시료에 비해 비교적 높았던 점(HT-B : 26-, BT-B : 20+)도 있었고, 또한 처리 전후의 내화도값 변화가 상대적으로 그다지 크지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 본인들은 각 시료의 주 구성 장석광이, B급 시료의 경우 K-Feldspar계 장석이 우세하고 D급은 Na-Feldspar계 장석이 우세하게 분포하고 있었던 점에 착안하여 각 구성 장석광물별 구조 및 조성차이가 장석으로부터 점토광물로의 변질반응에 있어서 주요한 환경적 요소로서 작용할 수 있음을 예측할 수 있었고, 이는 다음의 가열 감량치 변화와 XRD 분석 결과 및 화학분석결과에 대한 종합검토에 의해 확인할 수 있었다.

400~1,000°C 간의 가열감량치(wt%)는 점토광물에 의한 가열 감량치와 거의 비례한다. 따라서, 이러한 가열 감량치 증가는 수열반응에 의한 점토광물 함유량 증가로 바로 연관시켜 분석할 수 있는 데, 이에 대한 검토 결과는 상기 내화도 추정치 변화에 대한 고찰 결과와 거의 동일한 경향을 보여주고 있음을 알 수 있었다.

HT-B, HT-D 두 시료의 상기 처리조건에 따른 반응

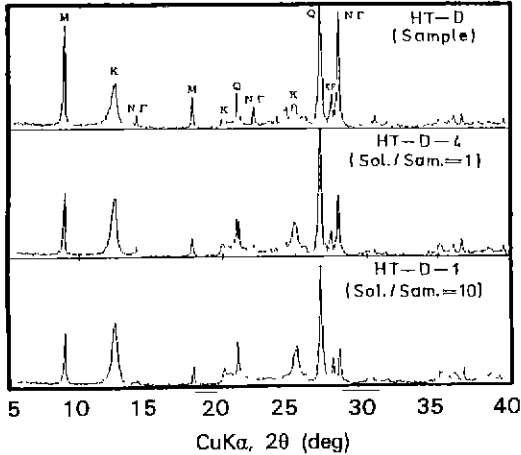


Fig. 9. Effect of slurry concentration on XRD patterns of HT-D sample and its products by hydrothermal treatment (M: Mica, K: Kaolin minerals, Q: Quartz, KF: K-Feldspar, NF: Na-Feldspar).

전후의 X-선 분말 회절도를 다음 Fig. 8, 9에 나타낸다.

이 XRD 분석결과에 의하면, 양 시료 공히 함유 장석 및 운모류가 분해되고 카올린광물이 생성되고 있는 것을 쉽게 알 수 있는데, 이러한 결과가 앞서 분석·검토한 내화도 증진 및 가열 감량치 증가의 직접적인 원인이 되고 있다고 사료된다. 한편, 두 시료의 주 구성 장석광물의 분해 및 점토광물로의 변질에 대한 반응성을 비교 분석해 보면, 슬러리 농도가 묽으면 묽어질수록 그 분해도는 증가하고 있으나, Na-계와 K-계 장석광이 서로 분리되고 혼재되어 산출되고 있는 D급 시료의 경우, 우세하게 함유되어 있는 Na-Feldspar는 쉽게 분해되어 점토광물로 변질되고 있는 반면에 K-Feldspar는 거의 분해되지 못하는 것을 알 수 있었다. 이러한 사실은, 본 시료의 산출 상태가 풍화된 분상으로 얻어지고 있기 때문에 현미경 관찰등의 고찰을 통해 명확하게 밝힐 수는 없었으나, 동일한 광상에서 채취한 B급 시료의 구성 광물 특성성을 감안할 때 이는 Na쪽이 상대적으로 우세한 소다 정장석계열이라 사료되며, 이중 결정구조학적으로 삼사 정계(triclinic structure)인 소다장석의 경우가 단사정계(monoclinic structure)라 예상되는 정장석보다는 동일한 결정구조를 갖는 Kaolinite계의 점토광물로 쉽게 먼저 변질되기 때문이라고 추찰할 수 있다.

이상의 분석·고찰결과를 재검토하기 위하여, 각 처리 시료별로 슬러리 농도변화에 따른 수열반응 전후의 결과물들에 대한 화학분석을 행하고 K₂O 및 Na₂O 성분 변화를 다음 Fig. 10에 도시한다. 이는 예비실험 결과에

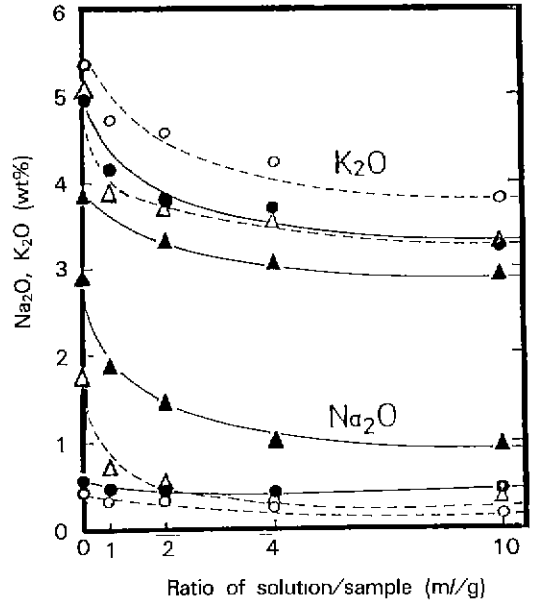


Fig. 10. Effect of slurry concentration on content of Na₂O and K₂O in each samples obtained by hydrothermal treatment (●: HT-B, ○: BT-B, ▲: HT-D, △: BT-D).

대한 고찰시 예측한 기본 반응식을 통해서도 밝힌 바와 같이, 시료중의 장석등이 분해되어 점토광물로 변질되는 과정에서는, 그 변질반응에 상응하는 반응평형 만큼의 K₂O 및 Na₂O 성분이 KCl과 NaCl 염으로 변환되고, 이들은 다시 모든 처리후의 반복 여과 및 수세공정중에 충분히 제거될 수 있다는 관점에서, 이들 값의 변화는 바로 반응 진행결과를 예측할 수 있는 척도라 할 수 있다.

따라서 이 화학분석 결과를 비교 검토해 보면, 앞서 밝힌 바와 거의 동일한 경향을 보여 주고 있는 것을 알 수 있는데, 그 대표적인 일례로서, HT-D 시료의 경우 K₂O 성분의 변화가 Na₂O 성분 변화에 비해 상대적으로 작고, B급 시료는 K₂O 성분이 주된 감소원이 되고 있으며 D급 시료의 경우는 Na₂O 성분이 주로 제거되고 있음을 알 수 있다.

3.2.2. 염화 알루미늄 시약 첨가에 따른 영향

장석의 분해와 점토광물의 생성이 일어나는 반응중의 Al 이온 부족상태를 감안하여 AlCl₃·6H₂O를 적당량 서로 변화시켜 주며 첨가함으로써, 화학성분상의 stoichiometric condition을 제공하여, 처리온도 및 처리시간의 미흡으로 인한 상기 기본 조건하의 반응 지연현상을 해결하고 그 반응속도를 촉진시키고자 하였을 때의 반응식은 다음과 같이 예상할 수 있다.

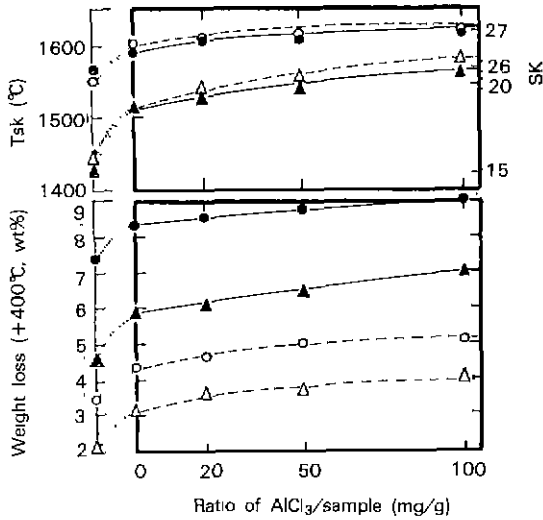
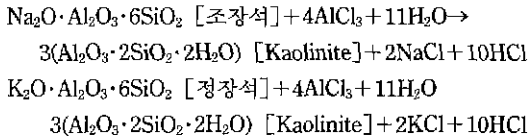


Fig. 11. Effect of AlCl₃/sample ratio on predicted refractoriness and weight loss (400~1,000°C) of samples obtained by hydrothermal treatment (Tsk: Normal temperature equivalent to its refractoriness) (●: HT-B, ○: BT-B, ▲: HT-D, △: BT-D).



이러한 반응식으로부터, 앞서 밝힌 반응중의 부족한 Al₂O₃ 성분의 보충효과 뿐만 아니라 반응 후 부산물인 HCl이 재차 반응에 관여하는 병용효과에 의하여, 본 수열반응을 상당히 촉진시킬 수 있음을 쉽게 알 수 있다. 여기서, AlCl₃/시료 첨가 비율의 이론적인 정량값은, 시료에 포함되어 있는 Na₂O와 K₂O 성분이 모두 장석광에 함유되어 있는 성분이라는 가정하에, 상기 반응식으로부터 산출할 수 있다. 따라서, 상기 반응식에 의하면, Na₂O와 K₂O 성분의 8.6배의 AlCl₃(g)양이 그 이론치가 된다. 그러나, 실제 실험에서는 AlCl₃·6H₂O(염화알루미늄의 6수열)를 사용하였으므로 그 시약첨가 정량은 알카리 성분의 15.6배(HT-B 시료: 0.79 g/g, HT-D 시료: 1 g/g, BT-B 시료: 0.84 g/g, BT-D 시료: 1.13 g/g)의 AlCl₃·6H₂O)가 됨을 알 수 있으나, 공업화시의 처리비용 부담 및 시약첨가 이외의 부수적인 병용효과등의 기대를 감안할 때, 본 시약 첨가량은 적으면 적을수록 유리하다 할 수 있겠다. 이러한 관점에서, 본 실험에서는 먼저 0.5 wt%의 염산용액을 조성하고, 각 시료에 공히 0.1 g/g (0.18 g/g의 AlCl₃·6H₂O) 첨가조건을 기준으로 그 양을

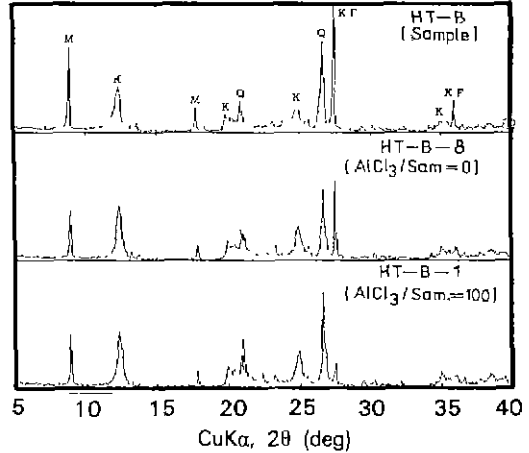


Fig. 12. Effect of AlCl₃/sample ratio on XRD patterns of HT-B sample and its products by hydrothermal treatment (M: Mica, K: Kaolin minerals, Q: Quartz, KF: K-Feldspar).

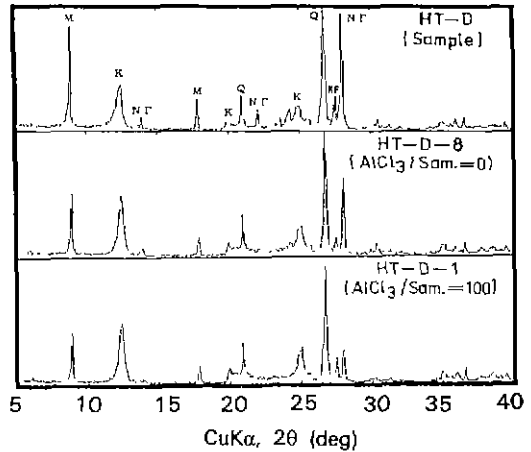


Fig. 13. Effect of AlCl₃/sample ratio on XRD patterns of HT-D sample and its products by hydrothermal treatment (M: Mica, K: Kaolin minerals, Q: Quartz, KF: K-Feldspar, NF: Na-Feldspar).

변화시켜 주며 실험한 뒤 그 결과들을 비교·분석하였다. 게다가, 처리시간 처리온도 및 압력과 슬러리 농도는 앞서 밝힌 최적조건을 그대로 적용하였다.

이 때, 각 시료의 AlCl₃/시료 첨가 비율변화에 따른 처리 전후의 열중량 측정(승온속도: 20°C/min.)으로 얻은 400~1,000°C 간의 가열감량치(wt%)와 열팽창 곡선 측정에 의한 내화도 추정치(SK) 변화를 다음 Fig. 11에 나타낸다.

한편, HT-B, HT-D 두 시료의 상기 처리조건에 따른

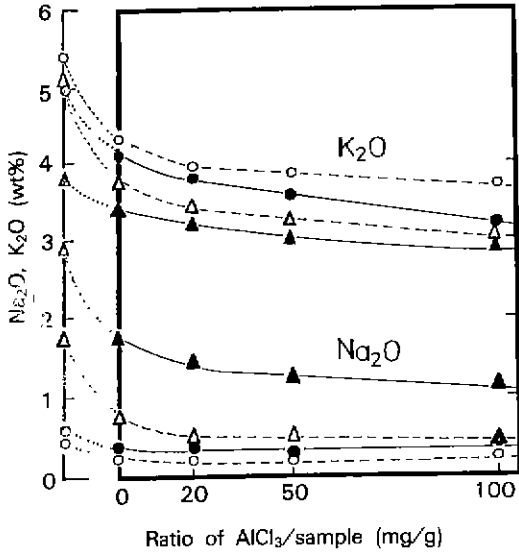


Fig. 14. Effect of $AlCl_3$ /sample ratio on content of Na_2O and K_2O in each samples obtained by hydrothermal treatment (●: HT-B, ○: BT-B, ▲: HT-D, △: BT-D).

반응 전후의 X-선 분말 회절도를 다음 Fig. 12, 13에 나타내고, 앞 결과 마찬가지로, 각 처리 시료별 $AlCl_3$ /시료 첨가 비율변화에 따른 수열반응 전후의 결과물들에 대한 화학분석을 행하고 그 K_2O 및 Na_2O 성분변화를 다음 Fig. 14에 도시한다.

이 도표들에 의하면, 모든 특성치 변화는 앞절의 슬러리 농도변화에 따른 영향과 거의 유사한 경향성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 그러나, X-선 분말 회절도 비교를 보면, 앞서 살펴 본 슬러리 농도변화에 따른 영향과는 달리, 다른 모든 처리조건을 최적 조건으로 설정하여도 연화알루미늄을 첨가하지 않은 경우에는 장석 등이 분해되어 점토광물로 변질되는 본 수열반응이 상당히 지연되고 장애를 받고 있다는 것을 쉽게 예측할 수 있어, 본 반응의 화학성분상의 정량조건이 차지하는 비중이 대단히 크다고 사료된다. 한편, 이러한 반응속도의 지연과 함께, 이렇듯 연화 알루미늄을 첨가하지 않은 조건하에서는 재연성 강하게, 항상 반응 결과물의 색이 핑크 즉 도색화 현상을 보이는 것이 인지되었다. 이 현상은 반응 후 용기내의 용액만의 상태 발현이 아니고 건조 후의 변질 점토광물을 중심으로도 강하게 나타나고 있는 바, 이는 장석과 운모류가 용해되어 (Si, Al) O_4 tetrahedra가 완전히 끊어진 후, 그들로부터의 Na^+ 와 K^+ 이온 및 Al^+ 이온 등의 용출과 기수에 의해 점토광물로

Table 4. Experimental Results of Each Samples and its Products by Hydrothermal Treatment

	properties	HT-B	HT-D	BT-B	BT-D
Sample	weight loss (400~1,000°C)	7.41	4.54	3.44	2.08
	predicted refractoriness	26-	15-	20+	15+
	whiteness of pellet	72.3	48.5	74.0	65.3
product	weight loss (400~1,000°C)	9.00	6.95	4.88	4.17
	predicted refractoriness	27+	26-	27	26-
	whiteness of pellet	84.3	75.0	88.4	91.3

Experimental conditions; 0.5 wt%-HCl solution/sample ratio: 10 ml/g, $AlCl_3$ /sample ratio: 100 mg/g, 200°C (15 atm), 5 days)

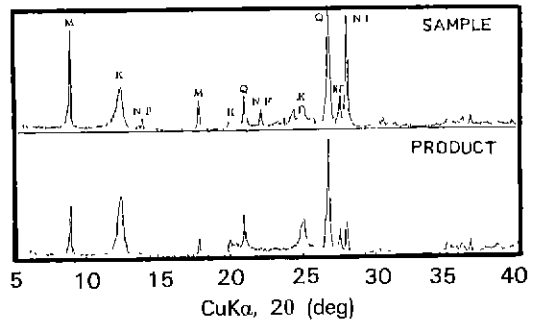


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of HT-D sample and its product by hydrothermal treatment (M: Mica, K: Kaolin minerals, Q: Quartz, KF: K-Feldspar, NF: Na-Feldspar).

재결정화되는 과정중에, 부족한 Al^+ 이온의 공극 격자 내에 이온반경이 비슷한 Fe^{3+} 이온(Al^+ 이온 반경: 0.50 Å, Fe^{3+} 이온 반경: 0.64 Å)이 치환되어 들어가기 때문 이라고 추찰되어 짐으로서, 향후 국내 하등, 산청, 합천 지역의 백색 고령토와 도색 고령토의 생성기구 규명에 주요 지침을 제공해 줄 수 있으리라 사료된다. 또한, 본인등의 “국내 저급 할로이사이트질 고령토의 HGMS

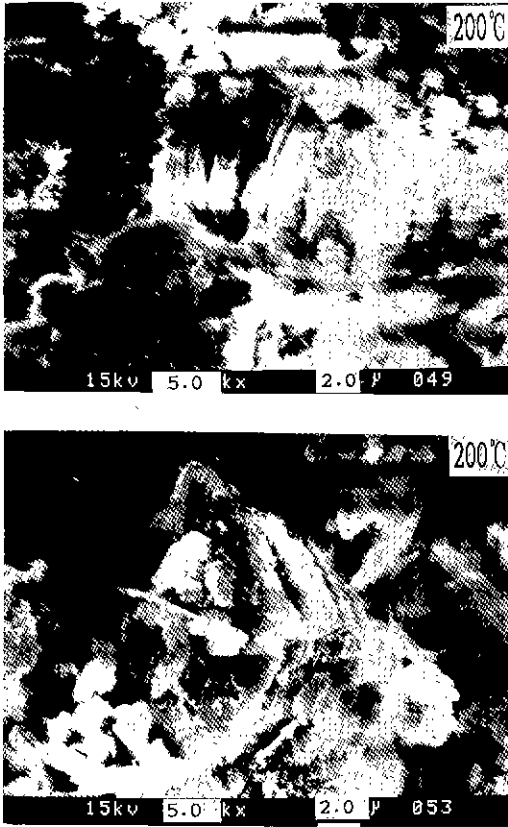


Fig. 16. SEM photographs of HT-B and HT-D's products by hydrothermal treatment (A: HT-B, B: HT-D) (Experimental conditions; 0.5 wt%-HCl solution/sample ratio: 10 ml/g, AlCl₃/sample ratio: 100 mg/g, 200°C (15 atm), 5 days)

(고구배 자기 분리)에 의한 정제연구"에서도 밝힌 바와 같이 천연산 도색 고령토의 경우, 1 μm 이하의 미립자에서만 도색을 띠고 있는 점 등에서, 이러한 점토광물의 도색화 현상은 변질 점토광물의 미립화 경향과 함께 격자내의 철분 잔류효과를 야기시킴으로써, 주요 물리적 특성인 가소성 및 내화도는 증진시키고 있으나, 불순 성분인 철분제거가 대단히 어려운 상태로 되어있는 주된 원인이 되고 있다. 이에 따라, 상기 고찰 결과를 최종적으로 확인하기 위하여, 수열처리에 의한 변질 도색 점토광물과 백색 점토광물 및 천연에서 채취한 도색 고령토와 백색 고령토를 대상으로 함유 철 성분을 FeO 및 Fe₂O₃로 분리 분석하여 비교·분석한 결과, 역시 전체 철분함량 및 Fe₂O₃ 성분 구성비율에 있어서 공히 도색 광물의 경우가 약간씩 높게 나타남을 알 수 있었다.

이상의 실험결과와 고찰결과를 종합해 보면, 본 우백질

풍화 화강암 시료중에 포함되어 있는 장석과 운모류를 분해시키고 점토광물로 변질시켜 그 함량을 높여 주는 한편 불순 성분인 철분을 효과적으로 제거하여 고품위 원료로 유효 이용하기 위한 수열처리시에는 염화알루미늄 시료를 적당량 첨가하는 것이 본 반응을 상당히 촉진시킬 수 있었으며, 공업화 시의 경제성등을 감안한 전반적인 최적 처리조건은, 처리온도: 200°C (15기압), 처리시간: 5일간, 염산용액 농도: 0.5 wt%, 용액/시료 비: 10 ml/g, AlCl₃/시료 비: 100 mg/g 임을 알 수 있었는데, 이러한 최적 처리조건에 의해 반응시킨 각 시료의 주요 물리적 특성값을 다음 Table 4에, 그리고 대표적인 처리결과물의 일례로서 HT-D 시료의 처리 전후의 XRD 분석결과를 다음 Fig. 15에, 또한, HT-B 및 HT-D 시료에 대한 처리 후 결과산물의 SEM 사진을 Fig. 16에 나타낸다.

4. 결 론

1. 강화도산 우백질 풍화 화강암(일명 강화백토)은, 비교적 약산성 용액의 저온 저압 조건하의 수열처리에 의해, 함유 장석 및 운모류가 분해되고 점토광물로 변질되는 한편, 함유 불순 성분인 철분또한 효과적으로 제거되어 양질의 고품위 원료로서의 새로운 용도개척이 가능한 것으로 밝혀졌다.

2. 공업화시의 경제성 산출이 가능하리라 사료되는 범주내에서의 본 시료에 대한 최적 수열처리조건은, 처리온도: 200°C (15기압), 처리시간: 5일간, 염산용액 농도: 0.5 wt%, 용액/시료 비: 10 ml/g, AlCl₃/시료 비: 100 mg/g 임을 알 수 있었다.

3. 상기 최적 수열처리조건중, 염화알루미늄 시약을 첨가하지 않은 반응에서는 반응 결과물의 색이 도색화로 되는 경향이 인지되었는 바, 이는 장석과 운모류가 용해되어 (Si, Al)O₄ tetrahedra가 완전히 끊어진 후, 그들로부터의 Na⁺와 K⁺ 이온 및 Al³⁺ 이온 등의 용출과 가수에 의해 점토광물로 재결정화 되는 과정에서, 부족한 Al³⁺ 이온의 공극 격자내에 이온반경이 비슷한 Fe³⁺ 이온이 치환되어 들어가는 등의 기본 생성기구를 추찰할 수 있었고, 이 결과는 향후 국내 하동, 산청, 함천 지역의 백색 고령토와 도색 고령토의 전반적인 생성기구 규명 연구에 주요 지침을 제공해 줄 수 있으리라 사료된다.

REFERENCES

1. Kumio Kimura and Hiroshi Tateyama, "Refinement

- of the Low-Grade Amakusa Pottery Stone by Hydrothermal Treatment," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **97**, 429-437 (1989).
2. Kunio Kimura, Hiroshi Tateyama and Osamu Ishibashi, "Relation between Predicted Refractoriness by Thermal Expansion Curves of Amakusa Pottery Stone and its Mineral Compositions," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **95**, 1083-1085 (1987).
 3. K. Kimura, H. Tateyama, O. Ishibashi and Kazuhiko Jinnai, "Determination of Refractoriness of Amakusa Pottery Stone by Thermal Expansion Curves," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **94**, 689-693 (1986).
 4. H. Tateyama, Nobuyuki Sutoh and Norihiro Murakawa, "Quantitative Analysis of Stacking Faults in the Structure of SiC by X-ray Powder Profile Refinement Method," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **96**, 985-994 (1988).
 5. H. Tateyama, "Quantitative Analysis of Preferentially Oriented Crystals by X-ray Powder Profile Refinement Method," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **95**, 823-829 (1987).
 6. Zenbee Nakagawa, Seiichi Hatahira, Kazuyori Urabe and Hisao Yamada, "Studies of the Crystallization Process in the System Feldspar-NaOH-H₂O at Low Temperatures," *J. Miner. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **68**, 58-69 (1973).
 7. DeVore, "The Surface Chemistry of Feldspars as an Influence on their Decomposition Products," *Proc. Nat. Conf. Clays and Clay Minerals.* **6**, 26-41 (1958).
 8. Edgar, A.D., "A note on the Lattice Parameters of Nepheline Hydrate I," *Am. Mineral.* **49**, 1139-1141 (1964).
 9. Gogishvili, V.G. Khundadze, A.G. and Amirkanova, N.G., "Hydrothermal Synthesis of Minerals from Silicic Volcanic Glasses," *Geochim. International.* **5**, 393 (1968).
 10. Guth, J.L., "Properties of Foreign Anions in Sodium Aluminosilicates with a Three Dimensional Structure," *Rev. Chim. Minerale.* **2**, 127-144 (1965).
 11. Taylor, A.M. and Roy, R., "Zeolite Studies IV: Na-P Zeolite and the Ion-exchanged Derivatives of Tetragonal Na-P," *Am. Mineral.* **49**, 656-682 (1964).
 12. J.J. Hemley and W.R. Jones, "Chemical Aspects of Hydrothermal Alteration with Emphasis on Hydrogen Metasomatism," *Economic Geology*, **59**, 538-569 (1964).
 13. Gruner, J.W., "Formation and Stability of Muscovite in Acid Solution at Elevated Temperatures," *Am. Mineral.* **24**, 624-628 (1939).
 14. F.H. Norton, "Hydrothermal Formation of Clay Minerals in the Laboratory, Part I," *Am. Mineral.* **24**, 1-17 (1939).
 15. F.H. Norton, "Hydrothermal Formation of Clay Minerals in the Laboratory, Part II," *Am. Mineral.* **26**, 1-17 (1941).
 16. George W. Morey and Robert O. Fournier, "The Decomposition of Microcline, Albite and Nepheline in Hot Water," *Am. Mineral.* **46**, 688-699 (1961).
 17. George W. Morey and William T. Chen, "The Action of Hot Water on some Feldspars," *Am. Mineral.* **46**, 996-1000 (1961).
 18. George W. Morey and J.M. Hesselgesser, "The Solubility of Quartz and Some Other Substances in Superheated Steam at High Pressures," *Transactions of the ASME*, October, 865-875 (1951).
 19. J. Julian Hemley, "Some Mineralogical Equilibria in the System K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O," *Am. J. of Science*, **257**, 241-270 (1959).
 20. Paul C. Hess, "Phase Equilibria of Some Minerals in the K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System at 25°C and 1 atm," *Am. J. of Science*, **264**, 289-309 (1966).
 21. Harold C. Helgeson, "Evaluation of Irreversible Reactions in Geochemical Processes Involving Minerals and Aqueous Solution-I. Thermodynamic Relations," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**, 853-877 (1968).
 22. Harold C. Helgeson, "Evaluation of Irreversible Reactions in Geochemical Processes Involving Minerals and Aqueous Solution-II. Applications," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 455-481 (1969).
 23. R.M. Garrels, "Some Free Energy Values from Geologic Relations," *Am. Mineral.* **42**, 780-791 (1957).
 24. F.H. Norton, "Accelerated Weathering of Feldspars," *Am. Mineral.* **22**, 1-14 (1937).
 25. W.D. Keller, "Kaolin-A Most Diverse Rock in Genesis, Texture, Physical Properties and Uses," *Geological Soc. of Am. Bul.* **93**, 27-36 (1982).