Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 11, No. 1, 1974
Printed in Republic of Korea

高 알루미나質 耐火物 原料로서 漣川産 紅柱石의 利用에 關한 硏究 (I)

——紅柱石의 産出狀態 및 一般的特性——

安 永 弼·崔 龍

漢陽大學校 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 (I)

——On the Occurrence and General Characteristics——

Young-Pil Ahn and Long Choi

Department of Ceramic Engineering, Han-Yang University

ABSTRACT

The andalusite that can be found in mica shist near YunChun deposits were studied by means of an optical microscope, X-ray diffraction, thermal analysis of DTA and TGA, chemical analysis and refractoriness test to find out an appropriate method of concentration and purification for the utilization as a raw material of high alumina refractories, with the results:

1. The andalusite ore has chiefly contained andalusite, muscovite and biotitei in addition to small amounts of chlorite, kyanite, disapore, quartz, alumandite and pyrite, which vary from sample to sample.

2. Most of andalusite have occurred as light-red colored columns which are estimated to be an average of 4 by 0.5m/m in length.

3. Samples of andalusite which were dressed by cobbing and hand picking in the deposits have contained an average of 42% andalusite.

1. 緖 論

高 알루미나質 珪酸鹽鑛物인 紅柱石은 藍晶石, 珪線石과 함께 同質三相體이고 그 화학식은 Al_2SiO_5 또는 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$로 표시하며 Al_2O_3:62.9%, SiO_2:37.1%의 重量組成에 해당한 高 알루미나質 耐火原料이다. 紅柱石은 1380°C에서 Al_2O_3—SiO_2系의 高溫 安定相인 Mullite와 Siliceous glass를 生成하므로[1~3] Twells[4]가 California 産 紅柱石을 利用하여 Mullite質 Spark plug[5]을 제조한 이래 내화도가 높고 기계적 强度 및 熱衝擊 抵抗性이 큰 내화원료로 많이 이용되고 있다.

紅柱石은 急速히 발전하고 있는 우리나라의 鐵鋼工業 및 窯業등 高溫 熱處理 공업에서 중요한 高級 내화물 원료이나 이 鑛物은 稀貴鑛物에 屬하여 그 경제적 鑛床으로는 美國 西部, 남아연방 등이 알려져 있고 우리나라의 鑛床은 忠北 淸州 및 忠南 珍山 一帶의 것이 採鑛되고 있으나 産出量이 적고, 京畿道 漣川地區는 漣川郡 朔寧面 辰谷里, 雷音里로부터 동쪽으로 멀리 中面 赤巨里, 中沙里를 거쳐 新西面 馬巨里, 大光里까지 延長 32km에 이르는 地域에 相當한 埋藏量이 報告되었다. 不幸히도 軍事分界線이 이 지역을 가로질러 현재 民統線 부근인 大光里 만이 開發 可能지역이나 政府의 政策的인 支援과 軍當局의 적극적인 協助가 可能하다면 臨津江 동쪽에 位置한 中沙里, 赤巨里, 馬巨里

지역까지 開發 可能하지 않을까 思料된다.

本 硏究에 使用한 大光里 紅柱石은[6] 熱的 變成鑛床인 雲母片岩 中에 紅柱石-다이아스포아脈, 紅柱石-石英脈, 紅柱石-藍晶石脈, 紅柱石-白雲母脈. 紅柱石-黑雲母脈 등에서 造岩鑛物로 産出된다. 따라서 紅柱石原鑛은 白雲母, 黑雲母, 綠泥石 등의 雲母類와 藍晶石, 石英, 다이아스포아 등이 隨伴鑛物로 産出되는데 特히 雲母類가 問題視된다. 따라서 選鑛 및 精製法의 指針이 되는 原鑛의 産出狀態와 一般的特性을 鑛物顯微鏡觀察, 示差熱分析, 加熱重量變化, X—線 回折分析, 耐火度試驗, 化學分析으로 調査하였다.

2. 實驗方法 및 結果

2.1. 試 料

試料는 京畿道 漣川郡 大光里 일대의 河川과 露頭에서 採取한 紅柱石 原鑛를 약 5~30cm 정도의 크기로 手割하고 手選한 것으로 하였다.

2.2. 産出狀態

紅柱石 原鑛에 隨伴된 鑛物들의 定性分析과 單體分離에 適合한 粉碎粒度를 設定하고자 偏光顯微鏡으로 觀察하였다. 原鑛은 淡紅色을 띤 柱長 平均, 약 4~0.5 mm 정도인 柱狀 紅柱石이 銀白色의 板狀 白雲母와 黑褐色의 黑雲母류와 함께 混在된 것이 대부분이고 試料에 따라, 少量의 綠泥石, 다이아스포아, 藍晶石, 石英, 柘榴石 및 微鑛이 点在하여 있다.

2.2. X—線 回折分析

試料作成은 原鑛을 강철제 Mortar에서 9Mesh 체를 全通하도록 粉碎한 다음 Ball Mill에서 10分間 Wet Milling 한 후 −9+10Mesh의 粒圍을 取하여 肉眼으로 보아 各 수반광물 別로 手選하고 다시 현미경 하에서 選別하였다. 이 試料를 Agate Mortar에서 170 Mesh 標準체를 全通하도록 微碎한 후 다음과 같은 조건으로 X—線 回折分析을 하였다.

管球條件 : 30kv, 15mA, CuKα (Ni-Filter)
測定角(2θ) : 0°~60°
誤差範圍 : ±0.05°

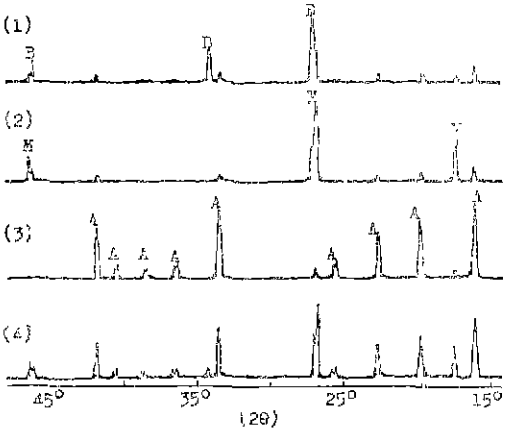
Fig. 1은 이 結果와 紅柱石 原鑛의 X—線 回折分析結果를 比較한 것이다.

2.4. 示差熱分析 및 加熱重量變化

X—線 回折分析에 使用한 試料를 回收하여 110°C에서 恒量이 될때까지 건조시켜 다음과 같은 조건으로 시험하였다.

標準試料 : α-Al_2O_3
雰圍氣 : 酸化性
chart speed : 42mm/hr.

Fig. 2는 示差熱分析 (DTA) 結果이고 Fig. 3은 加熱重量變化 (TGA) 結果이다.



A : Andalusite B : Biotite M : Muscovite
(1) Biotite (2) Muscovite
(3) Handpicked Andalusite (3) Raw Andalusite

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of andalusites and their impurities.

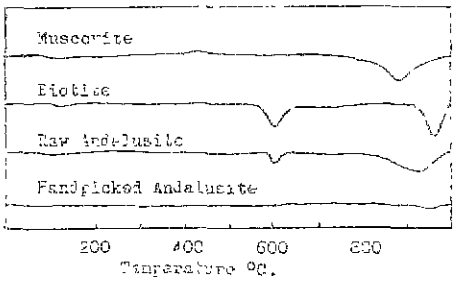


Fig. 2 DTA of andalusites and their impurities run at a heating rate of 10°C. per minute.

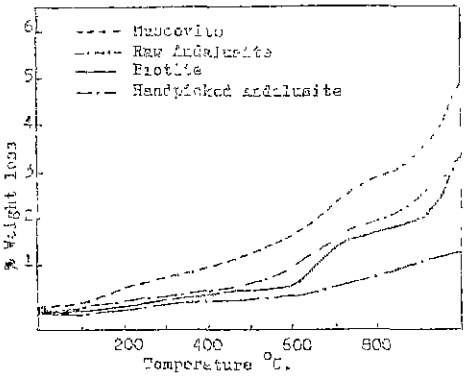


Fig. 3 *Weight loss curves of andalusites and their impurities.*

Table 1 Chemical composition of andalusites and impurity minerals in raw andalusite

	SiO_2 %	TiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	K_2O %	Na_2O %	Ig. loss %	S. K
Raw andalusite	36 26	0. 59	53. 51	2. 20	1. 02	1. 85	3. 59	0. 83		35
Hand picked and andalusite	35. 13	0. 15	59. 76	0. 87	0. 61	0. 37	1. 60	0. 47	1. 01	37
Muscovite	44. 64	1. 16	33. 28	4. 29	0. 86	1. 85	6. 45	1. 46	5. 98	
Biotite	35. 84	—	30. 23	18. 42	1. 03	2. 78	3. 05	1. 72	3. 44	

2. 5. 化學分析 및 내화도

X—線 回折分析에 使用한 試料와 紅柱石 原鑛을 各各 KSL-3120의 方法에 準하여 分析하고 알칼리 分析은 Flame photometer를 使用하여 炎光分析法으로 하였다 耐火度 試驗은 原鑛과 手選精鑛에 대하여 KSL-3113의 方法으로 시험하였다. 結果는 Table 1과 같다.

2. 6. 鑛物分析

現場에서 産出되는 紅柱石 原鑛의 品種은 採鑛場所 및 手選程度에 따라 品位順으로 河川에서 採取한 것(A)과 現場 精選鑛(B)과 粗選鑛(C)으로 分類하고 平均品位의 原鑛을 設定하기 위하여 A, B. C, 를 産出量의 比에 따라 混合하여 D로 했다.

鑛物分析은 A. B. C, D, 를 各各 10kg씩 취하여 Jaw Crusher와 磁製 Mortar을 使用하여 16Mesh 체를 全通하도록 분쇄한 다음 Ball Mill에서 10分間 Wet Milling한 후 Tyler 표준체로 −16+24, −24+32, −32+60, −60+80, −80+115, −115+170, −170+250, −250+325, −325 Mesh로 細分하였다. 이것을 細分한 各 粒團別로 水飛와 磁選을 5回 反復하여 精鑛, 水飛尾鑛, 磁選尾鑛으로 區分하고 精鑛은 紅柱石, 水飛尾鑛은 白雲母, 磁選尾鑛은 黑雲母 및 기타 광물로 一段 假定하였다. 粒團別로 區分한 試料를 四分法으로 取하여 鑛物顯微鏡으로 再調査하였다. 이 結果를 처음

Table 2. Mineral composition of raw andalusite.

Sample	Andalusite (%)	Muscovite (%)	Biotite & Others (%)
A	55. 3	37. 4	7. 3
B	39. 6	51. 5	8. 9
C	30. 9	59. 6	9. 5
D (Mixed)	41. 9	49. 5	8. 6

*Determined by microscopic count and measurement

Table 3. Physical properties of impurity minerals in raw andalusite.

	Specific Gravity	Moh's Hardness	Particle Shape	Magnetic
Andalusite	3. 1-3. 2	7. 5	Columnar	Non
Kyanite	3. 6	6. 5	Columnar	Non
Diaspore	3. 4	6. 5-7. 0	Granular	Non
Quartz	2. 65	7. 0	Granular	Non
Muscovite	2. 8-3 0	2. 5-3. 0	Thin sheet	Non
Biotite	2. 8-3. 4	2. 5-3. 0	Platy	Weak
Chlorite	2. 8-3. 2	2. 0-3. 0	Platy	Weak
Almandite	4. 1-4. 3	7. 0-7. 5	Granular	Strong
Pyrite	4. 9-5. 1	6. 0-6 5	Granular	*Strong

*After roast magnetizing

假定値에 補正하여 Table 2의 結果를 얻었다. 鑛物顯微鏡調査方法은 觀測된 紅柱石. 白雲母, 黑雲母 및 기타광물의 count로서 行하고 藍晶石, 다이아스포아, 石英은 紅柱石에, 絲泥石과 柘榴石은 黑雲母 및 기타 광물에 包含시켰다.

2. 7. 物理的 特性調査

偏光顯微鏡, X—線 回折分析, 示差熱分析, 加熱重量變化를 고찰하여 확인된 原鑛의 수반광물에 대하여 選鑛方法의 指針이 되는 眞比重, 硬度, 粉碎粒狀, 磁性을 文獻에서 조사하고 Table 3에 圖表化 하였다. 粉碎粒狀은 肉眼觀察과 鑛物顯微鏡으로 직접 조사한 결과이다.

3. 考察 및 結論

原鑛 中의 紅柱石은 柱長平均 약 4~0. 5mm이므로 單

體分離를 기하기 위해서는 2mm(9Mesh)이하로 粉碎해야 하고, 化學分析 結果는 典型的인 紅柱石, 白雲母, 黑雲母의 分析値를 보여주고 있다. 原鑛의 내화도는 手選精鑛에 比하여 2 1/2cone 정도의 감소를 보이고 있는데 이 原因은 알칼리 함유량이 높은 雲母類 때문인 것으로 생각된다. 鑛物分析 結果는 雲母類의 分離除去가 選鑛의 關鍵이라는 것을 提示하고 있다. 鑛物間의 眞比重을 比較하여 보면 比重差가 적으므로 比重選鑛은 効率的인 것이 못되고 耐火原料라는 点에서 볼때 無害鑛物인 藍晶石, 다이아스포아 및 石英과 有害鑛物인 白雲母, 黑雲母와 綠泥石 間에는 硬度差가 크므로 단계적인 粉碎를 하면 粒度에 따른 鑛物의 分布가 偏在될 것이다. 粉碎粒狀을 보면 白雲母는 他鑛物과는 달리 薄片狀으로 分離되므로 水飛에 의하여 分離될 가능성이 있다. 弱磁性 鑛物인 黑雲母와 綠泥石은 磁力選鑛으로 分離除去할 수 있으므로 段階粉碎, 水飛, 磁選을 併用하면 紅柱石原鑛에서 耐火原料로서 無害한 鑛物과 有害한 鑛物을 경제적으로 分離할 수 있을 것으로 思料된다.

(註) 本 硏究는1973年度 東亞日報社의 自然科學 學術硏究 奬勵金의 補助를 받아 이루어진 것이므로 이에 깊은 謝意를 표합니다.

引 用 文 獻

1. Bowen, N. L. and Greig, J. W. "The system Al_2O_3-SiO_2", *J. Am. Ceram. Soc.* 7(4)238-254 (1924)
2. Peck, Albert B. "Changes in the constitution and microstructure of significance in industrial practice", *J. Am. Ceram. Soc.*, 8(7)407-429 (1925)
3. Greig, J. W. "Formation of mullite from kyanite, andalusite and sillimanite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 8(8)465-484 (1925)
4. Twells, R. J. "Progress report of the use of andaluste as a refractory", *J. Am. Ceram. Soc.*. 8(8)485-492 (1925)
5. 近藤忠三 "朝鮮に於ける 新興資源 藍晶石, 紅柱石及珪線石に 就いで" 朝鮮鑛業會誌 22(10)22-31 (1941)
6. 朝鮮統督府 地質調査所 "朝鮮鑛物誌" P. 237-247 三省堂 (1943) 日本