

화순산 경질점토의 정제에 관한 연구

박금철·장영재

한양대학교 대학원 무기재료공학과

(1990년 8월 20일 접수)

Study on Refinement of Hwasun Flint Clay

Keum Churl Park and Young Jai Chang

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

(Received August 20, 1999)

요 약

화순산 경질점토를 분쇄분급하고, 이를 고구배자력선광과 황산처리 하여 정제한 결과는 다음과 같다

1. 진식분쇄분급으로 median 경 4.8-1.7 μ m의 kaolinite가 농축된 미 분체가 87.4%의 수율로 얻어졌다.
2. 화순산 경질점토의 함철광물은 주로 chloritoid와 함철 muscovite임이 확인되었다.
3. 진식분쇄 분급물의 고구배자력선광결과 철분감소율은 4-58%, 탈철율은 5-62%였다.
4. 진식분쇄분급물의 황산처리결과 철분감소율은 16-82%, 무게감소율은 6-29%였다.

ABSTRACT

This study deals with the refinement of Hwasun flint clay by grinding, classifying, magnetic separation and acid treatment in sequence. Results are as follows ;

1. Fine kaolinite particles of median size in the range of 4.8 and 1.7 μ m was collected, with the yield of 87.4% by dry grinding and classifying process.
2. It is proven that the iron bearing ore of Hwasun flint clay is mainly consisted of chloritoid and iron rich muscovite.
3. As the results of the high gradient magnetic separation, the bleaching and iron removal degree of the dry grinding and classifying sample was 4-58% and 5-62% respectively.
4. As the results of the acid treatment, bleaching and weight loss degree of the dry grinding and classifying sample was reduced to 16-82% and 6-29% respectively.

1. 서 론

점토를 요업용원료로 사용할 경우는 최종적으로 그 화학성분이 중요시되지만, 혼합·성형 등의 요업공정에서는

층전제, 혼합제 등에 사용될 때와 같이 미세한 점토입자의 표면성상의 특성이 중요시 된다¹⁻⁶⁾. 그러나 천연산 점토원료는 협잡광물이 많으며 특히 함철광물은 분체나 소성제품의 백색도를 저하시키는 주 원인이 되므로 점토를

분쇄, 분급한 다음 용해, 자력선광, 부유선광 등의 탈철 처리⁷⁻¹⁰⁾에 의한 정제를 행하고 있다.

본 연구는 kaolinite 를 주광물로 하고 andalusite, α -quartz 등 각종 광물이 협잡된 전남 화순산 경질점토¹¹⁾의 요업원료, 각종 충전제 등으로의 이용율을 높이기 위하여 분쇄분급, 자력선광 및 황산처리방법에 의하여 정제된 효과를 검토한 것이다.

2. 실험방법

2.1. 시 료

시료인 경질점토 원광은 전남 화순지역의 천운산 층내에 널리 부존된 것 중 소량의 함철 광물이 함유된 황갈색 광석¹¹⁾으로 시료원광의 화학조성과 색상 및 조정된 입도는 Table 1과 같고, XRD 결과는 Fig.1과 같으며 kaolinite 가 주광물이고, α -quartz, sericite, muscovite, pyrophyllite, andalusite 등이 부수 광물로 되어있다

2.2. 분쇄 및 분급

분쇄 및 분급 실험은, hammer mill로 0.8mm 체를 통과하도록 분쇄한 시료원광을 Fig.2와 같은 공정으로 수행

하였다. 분쇄기는 2단의 runner 에 의해 충격분쇄와 충격 마쇄가 이루어지는 고속회전충격밀¹²⁾이며, 미세화된 입자는 압축공기에 의해 사이크론 1에 운반되고, 입자가 크거나 비중이 큰 광물은 압축공기에 운반되지 않고 mill 끝부분의 조립배출구로 부터 밖으로 배출된다.

분급기는 자유와류형 원심력식 미분풍력 분급기인 mikroplex¹³⁾를 사용하였다.

2.3. 자력선광

시료 경질점토의 함철광물의 제거를 위하여 이를 분산제 0.1% sodium hexa meta phosphate 에 충분히 분산시킨 후 ERIEZ magnetics 사 제의 고구배 자선기를 사용하여 자력 선광을 하였으며, 이때 사용한 matrix 는 fine wool, 자장강도는 120v, 15.5A, 18000 가우스로, 광액농도는 10%로 하였다.

2.4. 황산처리

시료원광과 그 분쇄분급물의 황산처리는 시료광 5g 당 농황산(sp.g 1.8), 농황산/증류수=1vol/vol, 농황산/증류수=1/2vol/vol 3종류의 황산용액을 200ml 씩 가하고 실온에서 magnetic stirrer 로 교반하면서 24시간 반응시킨 다음 세척수 pH 가 6.8이 될 때까지 반복세척하였다.

2.5. 물성측정

각 시료의 광물상 규명은 Rigaku Co. 제의 X-선회절 장치를 사용하였고, 화학 조성은 Rigaku Co 제 XRF 를 사용하였으며 고구배자력 선광 후의 철화합물 규명은 영국 link systems 사의 EPMA 를 병용하였다. 또한 시료의 입도분포 측정은 Micro Meritics 제 입도분석장치를 사용하였다.

Table 1. Chemical Composition, Particle Size and Color of Sample Hwasun Flint Clay.

Chemical Composition (wt%)									particle Size (mm)	color
lg.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂			
10.67	48.77	35.78	1.74	0.06	0.04	1.35	1.47	-8	yellow-ish brown	

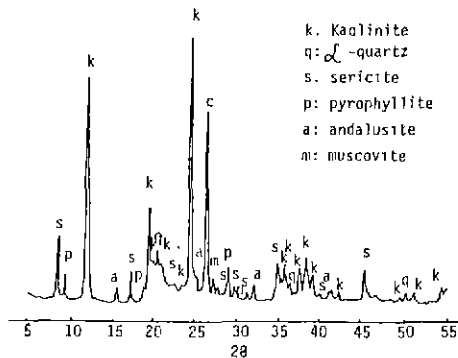


Fig.1. X-Ray diffraction patterns of Hwasun flint clay.

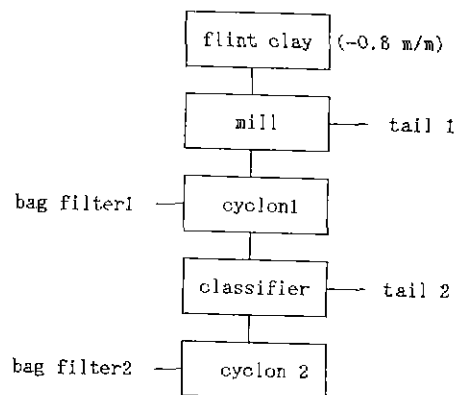


Fig 2. Flow Sheet of grinding and classifying process of Hwasun flint clay.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분쇄 및 분급

cyclon 2에서 분급된 미립의 입도가 35 μ m 이하가 되게 송풍기와 풍력분급기의 guide vane 을 조정하여 미분쇄기와 풍력 분급기로 1시간 동안 분쇄분급 조업한 결과 얻어진 분급물의 양적관계는 Table 2와 같으며 분급물의 입도 분포는 Fig.3과 같고 화학조성과 X-선 회절도는 Table 3, Fig.4,5와 같다.

미분쇄기와 분급기의 조립배출구에서 배출되는 조립의 양(Table 2)은 건분급물의 12.6%이고 그 입도(Fig 3)는 각각 median 경(dmed)으로 31 μ m, 23 μ m인데 XRD 결과(Fig.4)와 화학조성(Table 3)으로 보아 미분쇄기 배출조립은 andalusite 함량이 많고, 분급기 배출조립은 α -quartz 함량이 많다 그 까닭은 이 두 광물은 다같이 work index 가 커서 분쇄가 어려워 조립부에 남게되고,

또 andalusite 가 미분쇄기에서, α -quartz 가 분급기에서의 조립으로 배출된 것은 전자가 후자보다 work index 와 비중이 큰것이 주 원인이다.

그러나 cyclon 2와 bag filter 1과 2에서의 포집물의 양(Table 2)은 각각 건 분급물의 73.9, 7.6, 5.9wt%이며 dmed 값(Fig.3)은 4.8 μ m, 1.8 μ m, 1.7 μ m 이고 그 XRD 결과(Fig.5)와 화학조성(Table 3)을 보면 bag filter 포집물은 kaolinite 가 농축되어있고 cyclon 2에서의 포집물은 kaolinite 보다 work index 와 비중이 큰 α -quartz 함량이 많이 나타나고 있다.

Table 2. Fractions of Samples Obtained by Grinding and Classifying Process

	Mill Tail	Classifier Tail	Cyclon 2	Bag Filter		계
				1	2	
Fraction (wt%)	6.8	5.8	73.9	7.6	5.9	100

Table 3 Chemical Analysis of Hwasun Flint Clay Obtained by Grinding and Classifying Process

	flint clay	bag filter1	bag filter 2	cyclon 2	mill tail	classifier tail
Ig. Loss	10.67	12.73	12.47	10.98	7.79	7.93
SiO ₂	48.77	46.00	45.39	48.49	45.24	52.64
Al ₂ O ₃	35.78	37.21	36.95	35.82	43.56	33.91
Fe ₂ O ₃	1.74	1.75	2.65	1.77	1.17	2.40
CaO	0.06	0.07	0.07	0.05	0.06	0.07
MgO	0.04	0.04	0.07	0.03	0.13	0.08
Na ₂ O		0.10				
K ₂ O	1.35	0.86	1.11	1.30	0.32	0.56
TiO ₂	1.47	1.16	1.22	1.49	1.59	2.23
P ₂ O ₅	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.06

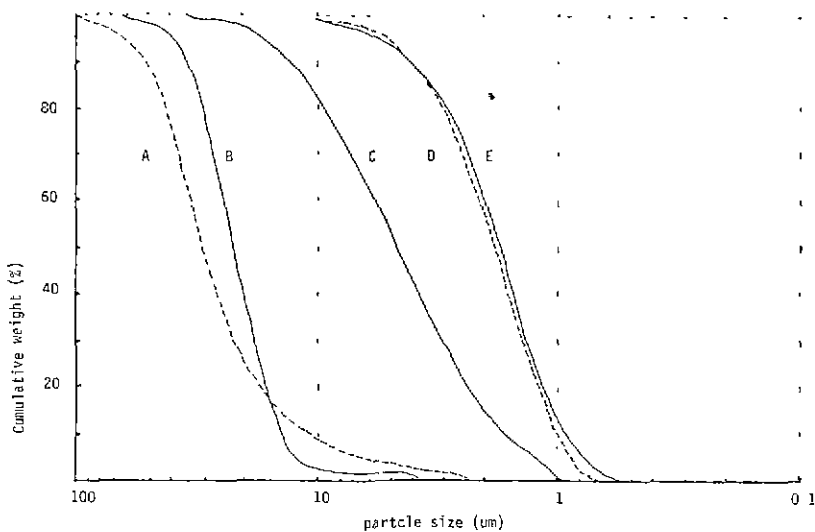


Fig.3. Particle size distributions of Hwasun flint clay obtained by grinding and classifier. (A) mill tail, (B) classifier tail, (C) cyclon 2, (D) bag filter 1, (E) Bag filter 2.

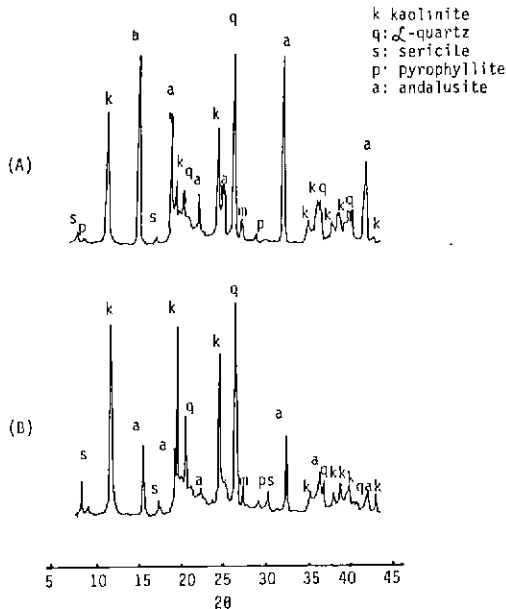


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of tail samples obtained by grinding and classifier. (A) mill tail, (B) classifier tail.

그리고 철분은 분급기에서 배출된 조립과 bag filter 2에서의 포집물에 농축되는 경향을 보이고 있으며, 이는 함철광물이 미분쇄기 내에서 공기에 휘말려 cyclon 1을 거쳐 분급기에 공급되었던 60 μ m 이하(Fig.3)의 분체가 분급기 배출조립(dmed=23 μ m)과 bag filter 2의 포집물(dmed=1.7 μ m) 중에 농집되고 있기 때문이다.

그리고 Fe203함량은 분쇄기 배출조립이 가장 낮고 분급기 배출조립과 2차 bag filter 시료가 비교적 높게 나타난 반면 cyclon 2 시료의 1차 집진기시료는 원광과 비슷하다.

3.2. 자력선광

각 분급물별 고구배 자력 광결과 자선기에 잡힌 자성물의 양은 Table 4와 같고 화학조성의 변화는 Table 5, 광물상 조성변화는 각각 Fig.6,7과 같다.

3.2.1. 시료광증의 자성화합물

Table 4. Results of High Gradient Magnetic Separation

	Mill tail	classifier tail	Cyclon 2	Bag Filter	
				1	2
magnetic mat (wt%)	10	8.4	2	0.4	0.85

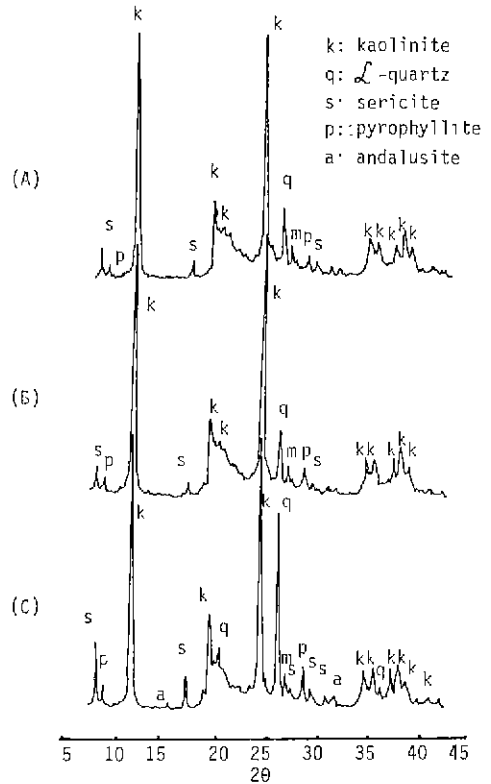


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of samples obtained by classifier. (A) bag filter 2, (B) bag filter 1, (C) cyclon 2.

고구배 자력선광기에 자성화합물로 잡힌 양(Table 4)이 많고 그중의 철분함량(Table.5)도 많은 분급기 배출물의 XRD 결과(Fig.6)를 보면 맨 위의 자성화합물에서는 원광에는 나타나지 않던 새로운 결정상이 d값 2.97, 1.58, 4.47, 2.31, 2.64Å 등에서 나타나고 있으며 이는 (Fe)₂Al₄Si₂O₁₀(OH)₄의 조성을 갖는 Hydrus iron aluminum silicate 인 chloritoid 라는 철화합물로서 경도가 6.5이고 비교적 분쇄되기 쉬운 광물¹⁴⁾이며, 이것은 SEM 사진((a)부분)과 EPMA 결과(Fig.8)로도 확인할 수 있다. 또한 d값 4.00, 3.32, 2.57Å 등에서 함철 muscovite의 peak도 나타나고 있으므로 황순산 경질점토층의 함철광물은 chloritoid와 함철 muscovite가 주된 것으로 나타나 있으나 고구배 자선에 잡힌 분급기 배출조립의 SEM 사진(Fig.8)에서는 chloritoid 이외에 andalusite와 kaolinite도 보이고 있으므로 자성물 중에는 함철광물 이외의 광물도 동반되는 것을 알 수 있다.

Table 5. Chemical Compositions of Samples by Magnetic Separation

		Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	bleaching (%)	removal of Fe ₂ O ₃ (%)
Mill Tail	Tail	7.79	45.24	43.56	1.17	0.06	0.13	—	0.32	39.32	25.29
	Mag	8.27	43.18	41.63	4.31	0.08	0.22	0.10	0.32		
	NonMag	7.52	45.71	43.93	0.71	0.06	0.12	—	0.30		
Classifier Tail	Tail	7.93	52.64	33.91	2.40	0.07	0.08	—	0.56	58.33	61.71
	Mag	7.31	35.72	36.21	17.63	0.11	0.47	0.04	0.23		
	NonMag	8.11	54.24	33.75	1.00	0.07	0.04	—	0.61		
Cyclon 2	Cyclon 2	10.98	48.49	35.82	1.77	0.05	0.03	—	1.30	22.03	23.31
	Mag	8.91	33.51	35.21	20.63	0.14	0.18	0.02	0.43		
	NonMag	11.08	48.82	35.71	1.38	0.10	0.14	0.01	1.37		
Bag filter	1 st	12.73	46.00	37.21	1.75	0.07	0.04	0.10	0.86	4.00	4.50
	Mag	10.77	34.32	33.85	19.70	0.36	0.26	0.03	0.44		
	NonMag	12.86	45.99	37.80	1.68	0.10	0.14	—	0.88		
filter	2 nd	12.47	45.39	36.95	2.65	0.07	0.07	—	1.11	9.43	6.77
	Mag	10.02	33.27	34.41	21.11	0.13	0.14	0.27	0.51		
	NonMag	12.67	45.51	36.62	2.40	0.11	0.15	0.01	1.15		

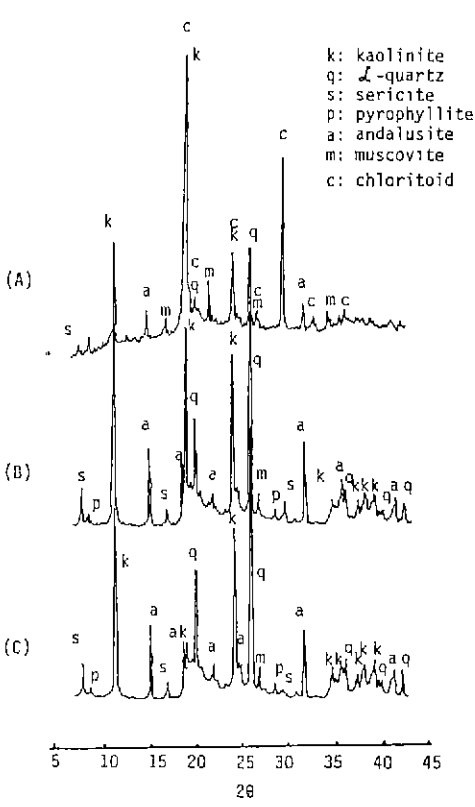


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of classifier tail after magnetic separation. (A) magnetic fraction, (B) classifier tail, (C) non magnetic fraction.

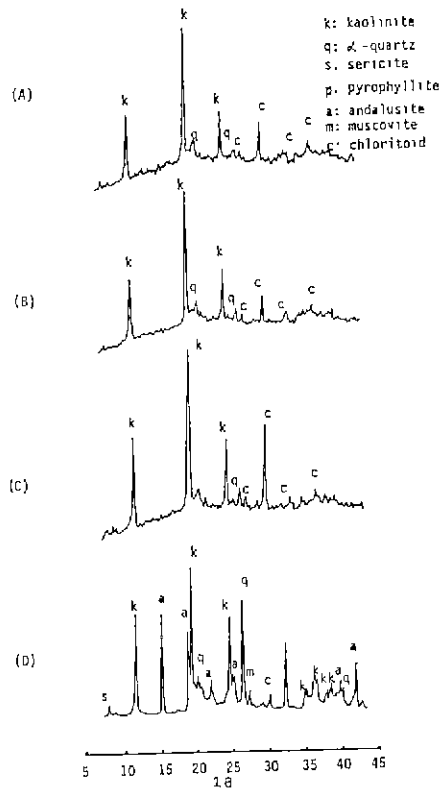
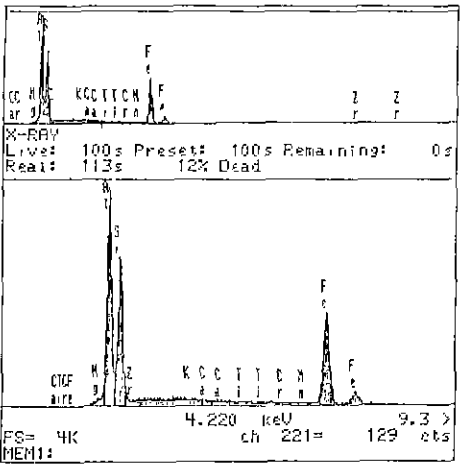
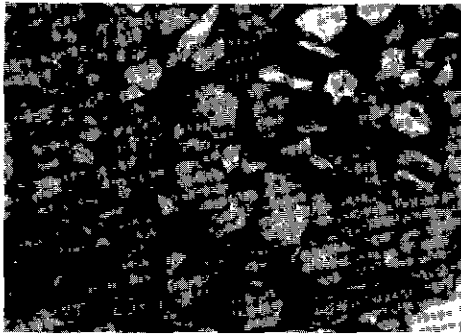


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of magnetic fraction samples. (A) bag filter 2, (B) bag filter 1, (C) cyclon 2, (D) mill tail



Last elmt by STOICH.,NORMALISED

CLMT	ZAF	XELMT	ATOM.%	OXIDE	FORMULA
MgK	1.675	.200	.235	Mg101	.415
AlK	1.704	21.817	10.446	Al203	41.225
SiK	1.721	12.993	10.477	Si102	27.643
KK	1.832	.000	.000	K201	.000
CaK	1.979	.000	.000	Ca101	.000
TK	1.884	.052	.025	Ti102	.096
MnK	1.851	.000	.000	Mn101	.000
FeK	1.867	21.452	8.762	Fe203	30.670
OK	0.000	43.525	62.054		.000
TOTAL		99.999	100.000		99.999

Fig.8. EPMA of classifier tail magnetic fraction.

3.2.2. 자력선광의 효과

시료광을 전식분쇄분급 후 분급물별로 고구배 자력선광한 결과 그 화학조성, 탈철율 및 철분감소율은 Table 5, Fig.9와 같으며 여기서 탈철율(%)은 자선기에 투입된 시료의 무게가 Fkg, 그중 Fe₂O₃의 무게분율이 X_F이고 자선기에 잡힌 자성물의 무게가 Dkg, 그중 Fe₂O₃의 무게분율이 X_D이면 식 100X_D/FX_F로 Table 4,5로 부터 산출하였다. 이 결과를 보면 탈철율은 분급기 배출조립이 61.71%로 가장 크고, 미분쇄기 배출조립 25.29%, cyclon 2, 31%, bag filter 2, 6.77%, bag filter1, 4.50%의 순으로 작아지고 있으며, 탈철율의 영향이 큰 인자는 자선기에 투

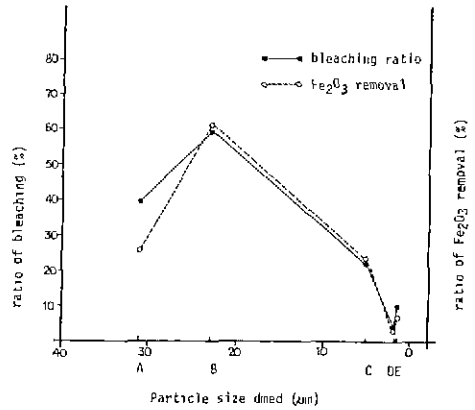


Fig.9. Ratio of blaching & iron removal % according to magnetic separation of Hwasun flint clay samples (A) mill tail, (B) classifier, (C) cyclon 2, (D) bag filter 1, (E) bag filter 2.

입된 시료의 철분함량보다는 그 입도라고 할 수 있다. 자선기 투입시료의 입도(dmed)와 탈철율 관계는 Fig.9와 같이 dmed23um 근방에 탈철율의 극대치가 있으며, dmed 1.7-1.8um 정도의 미립자는 탈철율이 매우 작은데 그 까닭은 입자가 미세하면 그 표면적이 커서 자성물과 비자성물의 응집력이 커져 상대자성이 감소되는 것으로 해석된다. 자력선광기에 잡힌 자성물질의 XRD 결과

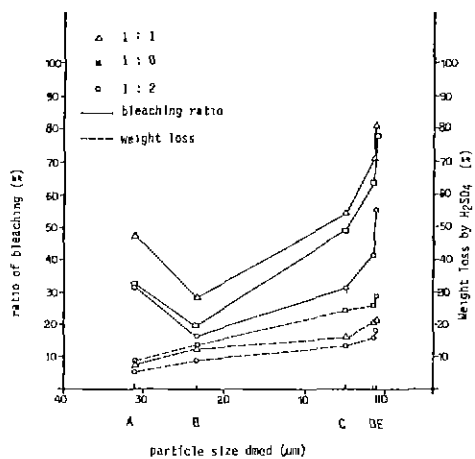


Fig.10. Bleaching ratio and weight loss according to acid treatment of Hwasun flint clay sample. (A) mill tail (B) classifier tail, (C) cyclon 2, (D) bag filter 1, (E) bag filter 2.

Table 6. Chemical Compositons and Ratio of Bleaching & Iron Removal of Samples by Acid Treatment.

		Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Bleaching(%)	wt. loss by acid (%)
Raw Flint day	1 0	10.92	49.11	35.79	1.36	0.05	0.05		1.15	21.84	8
	1 1	10.79	49.41	35.96	1.03	0.05	0.04		1.14	40.80	6
	1 2	10.78	49.30	35.71	1.32	0.05	0.06		1.21	24.14	12
Mill Tail	1 0	7.36	44.85	44.89	0.79	0.05	0.12		0.26	32.48	8
	1 : 1	7.32	45.66	44.28	0.61	0.06	0.12		0.26	47.86	8
	1 : 2	7.34	45.71	44.09	0.80	0.06	0.12		0.26	31.62	6
Classifier Tail	1 : 0	7.86	53.53	33.69	1.93	0.05	0.09		0.52	19.58	14
	1 : 1	7.61	54.88	32.73	1.71	0.06	0.07		0.55	28.75	14
	1 2	7.63	54.67	32.63	2.01	0.06	0.08		0.53	16.26	8
Cyclon 2	1 : 0	11.01	50.53	34.45	0.91	0.04	0.02		1.37	48.58	24.24
	1 : 1	10.31	52.61	33.07	0.81	0.04	0.03	0.07	1.37	54.24	16.04
	1 2	10.53	52.03	33.11	1.23	0.06	0.04		1.34	30.51	13.4
1 Bag Filter	1 : 0	13.11	49.58	34.31	0.55	0.06	0.04	0.23	0.85	68.57	25.6
	1 : 1	12.13	51.52	33.41	0.50	0.06	0.02	0.19	0.85	71.14	21.0
	1 : 2	12.53	50.61	33.57	1.03	0.06	0.04	0.03	0.85	41.14	16.2
2 Bag Filter	1 : 0	14.23	49.97	33.03	0.57	0.06	0.02		0.85	78.49	288.8
	1 : 1	13.30	51.22	32.61	0.49	0.06	0.02		0.87	81.51	20.8
	1 : 2	12.22	48.64	35.53	1.20	0.06	0.02	0.12	0.85	54.71	18.6

(Fig. 6, 7)를 보면 주된 자성물질은 chloritoid 인 것을 확인할 수 있다.

자선기 투입물의 Fe₂O₃ 함량이 X_F, 자선기에서 배출되는 비자성물의 Fe₂O₃ 함이 X_P 일 때 식 100(X_F-X_P)/X_F로 나타낸 철분감소율(%)도 탈철율과 같은 경향을 나타내고 있다.

3.3. 황산 처리

시료원광의 분쇄분급한 것을 황산처리한 결과는 Table 6과 같으며, 분급물의 입도(Fig. 3)와 철분감소율 및 무게감소율 관계는 Fig 10과 같다. 시료의 황산처리에 따른 철분감소율은 황산(1 : 1) > 황산(1 : 0) > 황산(1 : 2) 순으로 높았고, 분급기 배출조림의 입경(dmed) 23μm 를 변곡점으로 하여 그 보다 입경이 크거나 작아짐에 따라 증가하고 있다. 또한 황산처리 전후의 무게 감소율은 시료의 입경이 작아짐에 따라 증가하고 있다.

철분감소율이 dmed 23μm 에서 가장 작게 나타난 것은 시료중 함철광물량이 많고 또 입도가 커서 황산에 의한 용출이 어렵기 때문이며 시료입경이 작을수록 철분감소율이나 무게감소율이 증가하는 것은 비표면적이 커서 산 용출량이 많아지기 때문이다. 무게감소율이 dmed

23μm 에서 최소값이 되지 않은 것은 산처리 후의 무게감소가 철화합물 이외의 광물도 용출시킨 까닭이다.

4. 결 론

화순산 경질점토를 분쇄분급하고, 이를 고구배자력선광과 황산처리하여 정제한 결과는 다음과 같다.

- 1) 건식분쇄 분급으로 median 경 4.8-1.7μm 의 kaolinite 가 농축된 미분체가 87.4%의 수율로 얻어졌다.
- 2) 화순산 경질점토의 함철광물은 주로 chloritoid 와 함철 muscovite 임이 확인되었다.
- 3) 건식분쇄 분급물의 고구배자력선광결과 철분감소율은 4-58%, 탈철율은 5-62%였다.
- 4) 건식분쇄분급물의 황산처리결과 철분감소율은 16-82%, 무게감소율은 6-29%였다.

REFERENCES

1. 素木洋一, "粘土 其의 不思議한 性質と用途," C-ceramics, 14, 835 (1979).

2. 末野梯六, 岩生周一, 粘土와 그의 利用, 祖倉書店 (1958).
3. 小林久平, 酸性白土, 丸善, (1940).
4. R.E. Grim, Applied Clay Mineralogy, McGraw Hill (1962).
5. H Van Olphen, An Introduction to Clay Colloid Chemistry 2nd Ed John Wiley (1977).
6. 林剛 "粘土의 表面性狀의 改質에 關한 研究," 東京工業大學無機材料工學科 窯業實習工場, (1980).
7. N. Otsuka, Y. Shiraki "脫鐵精製技術의 概要," Ceramics 14, 313 (1979).
8. 富田堅二, "非金屬礦物の 選鑛法," 窯業協會, (1967).
9. 富田堅二, 選鑛便覽, 共立出版株式會社, (1970).
10. 日本粘土學會, 粘土 Hand Book, 技報堂 (1967).
11. 장영재, 박금철 "화순산 경질점토에 미치는 분쇄조제의 효과에 관한 연구," 요업학회지, 27(5), (1990).
12. Ceramic 공학 Hand Book, p.587 日本 Ceramic協會 (1987).
13. G. Jimbo, "Recent Trends of Air Classification Technology and Some Related Problems," p.94-103, Korea-Japan Powder Technology Seminar (1987).
14. A. Mottana, "Guide to Rocks and Minerals," p. 173. Simon & Schuster, (1983).