《報 文》

國內鑛物을 利用한 石綿合成에 關한 硏究 (I)

(基礎硏究 篇)

李 熙 哲* 張 仁 鎬* 李 俊 雄*

Studies on the Synthesis of Asbestos from Domestic Ore

W. C. Lee* I. Y. Chang* J. W. Lee*

Inha Institute of Technology

Abstract

The aim of this study is synthesis of Amphibole Hornblende Asbestos from domestic ore (talc) and chemicals. To obtain a long fiber of asbestos, mole ratio of components, melting temperature of reaction mixture, rate of cooling of the melt and quenching temperature were varied and optimized. The resulting mixture was analyzed by X-Ray diffraction before and after treating with various decomposing solutions in an autoclave.

From the experiment, the following results were obtained;

1. Amphibole Hornblende Asbestos can be synthesized from domestic ore.
2. Optimum mole ratio is $1.25\,Na_2O \cdot 0.5\,CaO \cdot 0.2\,MgO \cdot MgF_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot 8\,SiO_2$.
3. Optimum melting temperature is 1250°C, optimum cooling rate is 2.5°/min, and optimum quenching temperature is 800°C.
4. Best decomposing solution is 2N-NaOH.

1. 緖 論

自然에 存在하는 石綿을 鑛物學的으로 分類하면 Serpentine Asbestos, Amphibole Asbestos의 두 種類가 있다. 그 중 Serpentine Asbestos는 全體 産出量의 95% 以上을 占하고 있으나, 物理的 特性으로 볼 때는 Amphibole Asbestos가 더 우수한 것으로 알려져 있다. 즉 Amphibole Asbestos는 지름이 대략 0.2μ이며, monoclinic 結晶型에 섬유 길이가 1 cm 內外이고 연유성이 우수하여 방적이 용이하며 熱과 酸 및 alkali에 對한 저항이 우수하다. 이 Amphibole중 Sodium Amphibole인 Hornblende의 一般的 組成은 $Ca \cdot Na_2 \cdot Mg_3 \cdot Al_2 \cdot Si_8 \cdot O_{22}H_2$이다. 鑛物生成學的인 見地에서 볼 때, 火成岩에 屬하는 Hornblende石綿은, 그 母岩을 이루는 組成 成分이 高溫 高壓 下에서 熔融된 후 徐徐히 冷却하여 固形物을 形成하며, 그 固形物에 균열이 생기면서 그 層 사이에서 壓力에 垂直이 되는 方向으로 섬유가 生長된 것으로 알려져 있다. 本 實驗에서는 첫째, Canada産 Amphibole Hornblende($Na_2 \cdot Ca \cdot Al_2 Mg_3 \cdot Si_8O_{22} \cdot H_2$)인 天然石綿과 같은 組成의 化學試藥(WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.)을 配合해서 高溫處理를 함으로서 石綿섬유를 合成할 수 있는가의 可能性을 實驗에 依해 決定한다. 또한 天然石綿에는 水酸基가 含有되어 있으므로, 合成原料 中에는 그와 비슷한 結晶 機能를 가지는 弗素를 넣어 주어 原料의 最適 組成比를 求하고 合成時의 最適溫度條件을 알아낸 후, 合成된 含弗素結晶을 母岩으로부터 分離해 내는 水熱處理時의 液의 條件을 알아내는 것을 그 目的으로 했다.

2. 實驗方法

80 mesh 以下로 분쇄하여 잘 배합한 試料를 電氣爐에서 각각 여러 가지 다른 溫度에서 용융시켜 이것을 一定한 速度로 서냉하여 最長 結晶生長이 이루어졌을 때 急冷시켜 유리질과 石綿結晶으로 이루어진 含弗素母岩을 얻은 다음, autoclave로 加壓 下에 水熱處理

*仁荷工科大 學化工科
**首都工大 化工科

하여 분해시키며, 加水分解하여 석면섬유를 분리해 낸다.

이 때 使用된 전기로는 max. temp. 1400°C 인 Silicomite furnace 로서, 정밀한 transformer 와 thermocouple 로 溫度조절을 行하였다. 또한 水熱處理時 使用한 autoclave는 YANAGIMOTO 振蕩式인 1 l 용량에 max. pressure 가 300 atm 인 것을 사용했다.

2.1. 原 料

1) **化學藥品** : 石綿을 구성하는 組成을 化學藥品을 使用하여 實驗하였으며, 이 때 使用된 藥品의 種類 및 순도는 Table과 같다.

Table 1. Composition of Chemicals

Chemicals		Na_2CO_3	$CaCO_3$	MgO	MgF_2	Fe_2O_3	SiO_2
Purity(%)		98.39	99.89	98.71	59.32	99.43	97.11
Impurities	SiO_2			0.092	2.37		
	R_2O_3			0.053	8.29		2.76
	CaO				1.89		
	MgO				27.45		

(WAKŌ PURE CHEMICALS)

2) **滑石** : 天然石綿과 組成이 類似한 鑛物을 조사한 결과 감람석, 휘석, 활석 등이 있으나, 감람석, 휘석 등은 北韓에서 産出되며 활석은 忠北 忠州 지방에서 産出되므로, 이를 主成分으로 하여 理論量에서 모자라는 量은 Table의 藥品을 計算 첨가하여 주었다.

使用한 활석의 分析値는 Table과 같다. 滑石의 定量分析은 濕式方法에 依하였는데, 이는 試料를 분쇄하여 pt 도가니에서 $KNaCO_3$를 첨가하여 용융시킨 후 HCl로 처리하고 SiO_2를 정량했다. 다음 Fe_2O_3와 Al_2O_3는 NH_4OH로 처리한 후 colorimeter에 依해서 정량했다. 다음 CaO와 MgO는 EDTA로 정량했다.

Table 2. Composition of Talc

Components	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
Composition %	62.5	31.2	1.2	0.6	4.5

2.2. 배 합 비

原料를 배합함에 있어 天然石綿(Amphibole Hornblende)의 組成 理論値대로 反應시키면 異種鑛物이 生成됨을 實驗에 依해서 알았다. 이는 含弗素結晶을 合成하기 위해서 첨가되는 MgF_2가 高溫에서 SiO_2와 反應해서 SiF_4로 一部 날아가 버리기 때문이며, 그렇기 때문에 이들 量을 過量 첨가해야 함을 알 수 있다.

本 實驗에서는 使用된 각각의 試料의 量을 變化시켜 여러 가지 組成을 만들어 용융시켜 보았으며, 그 代表的인 例를 Table에 表示하였다.

Table 3. Mole ratio of Mixture

Component / Sample	Na_2O	CaO	MgO	MgF_2	Fe_2O_3	SiO_2
A	1.5	1.2	2	1.5	1.0	8
B	1.25	0.5	2	1.0	1.0	8
C	1.0	0.25	2	0.5	1.0	8
D	1.0	0.25	2	1.0	1.0	8

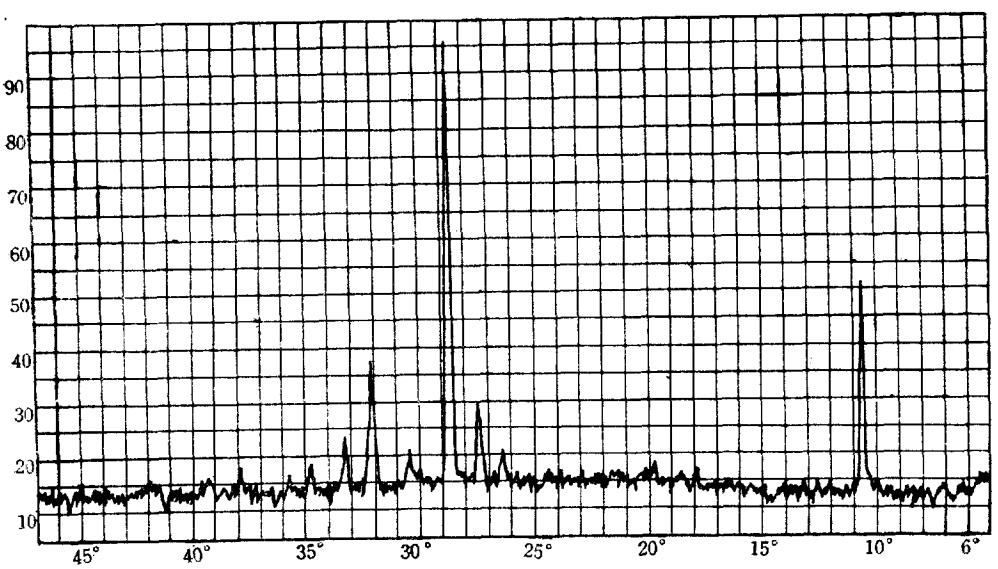

Fig. 1. X-Ray Diffraction Before Decomposing

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 組 成

Table의 여러 組成을 爐에서 용융시켜 서냉한 후 고형물을 만들어 이의 단면을 관찰한 結果는 Table과 같다.

Table 4. Observation of Resulting Solid

Sample	Observation
A	유리질 형성, 그 속에 결정 석출
B	평균 5 mm 이상 결정 석출
C	異種鑛物 생성
D	約 2 mm 정도의 결정이 석출되나 B의 約 20%

이 結果 試料 B가 가장 우수한 結晶을 生成하는 組成임을 알 수 있다. 이렇게 해서 얻은 石綿結晶을 X-ray 分析을 한 結果 Fig. 1과 같은 그라프를 얻었다.

이 X-ray分析 도표를 考察해 보면 11°, 28°, 32°에서 main peak를 이룸을 알 수 있으며 이는 鑛物 X-ray 分析 standard와 비교할 때 Amphibole 類 Hornblende 임을 알 수 있다.

3.2. 合成 최적條件

石綿合成과 結晶生長에 가장 큰 영향을 미치는 因子는 溫度이다. 卽 試料의 용융온도, 급냉온도, 그리고 용융온도에서 급냉온도까지의 서냉속도 등이다.

3.2.1. 용융온도

以上 세 가지 溫度條件을 求하기 爲해서, 우선 서냉속도와 급냉속도를 一定하게 固定시키고 용융온도를 變化시켰을 때, 結晶의 길이를 測定하여 Fig. 2에 나타냈다.

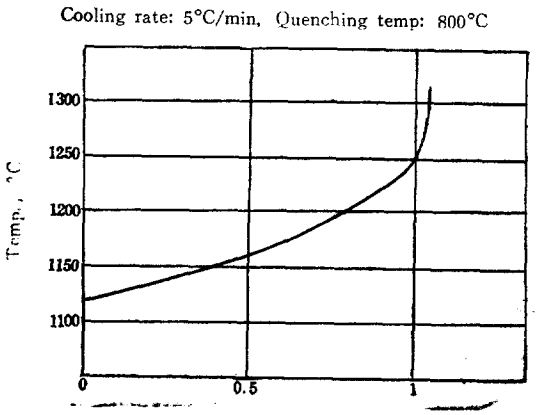

Fig. 2. Fusion Temp. vs. Crystal Length

이 그림은 서냉속도를 5°C/min., 급냉온도를 800°C로 固定하여 용융온도를 變化시켰을 때 結晶의 길이를 考察해 보면, 1120°C 정도에서 결정석출이 始作되어 溫度가 上昇함에 따라 증가하나 1250°C에서부터는 결정길이에 큰 變化가 없음을 알 수 있다. 또한 Cooling rate와 quenching temperature를 달리하여 같은 實驗을 한 結果도, 역시 1250°C 以上에서는 結晶길이에 별로 큰 變化가 없음을 알았다.

따라서 최적 용융온도는 1250°C임을 알 수 있다.

3.2.2. 급냉온도

試料를 1250°C에서 용융시킨 후 서냉속도를 一定하게 유지하며 급냉온도를 變化시켜서 生成된 石綿길이를 Fig. 3에 나타냈다.

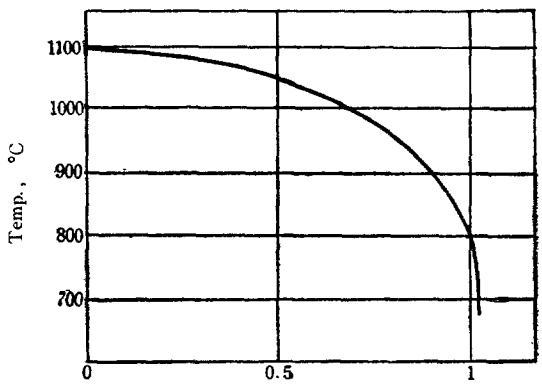

Fig. 3. Quenching Temp. vs. Length

Fig. 3을 考察하면, 1250°C에서 용융된 것을 5°C/min.로 서냉시키며 급냉온도를 變化시켰을 때 1100°C부터 結晶이 生長하기 시작하여, 급냉온도가 낮아질수록 결정이 길어지나, 800°C 以下에서는 큰 變化가 없음을 알 수 있다. 따라서 최적 급냉온도는 800°C이다.

3.2.3. 서냉속도

용융온도를 1250°C, 급냉온도를 800°C로 固定하고 1250°C에서 800°C까지의 서냉속도를 變化시켜 보았다. 이 때 결정 생장 길이와 서냉속도와의 관계를 Fig. 4에 나타냈다.

Fig. 4에서는 서냉속도가 6°C/min. 일 때 石綿길이가 약 2 mm 程度이며, 속도가 느려짐에 따라 결정의 길이는 증가하나 2.5°C/min. 以下에서는 별로 큰 變化가 없음을 알 수 있다. 따라서 2.5°C/min.가 최적 서냉속도이다.

Fusion temp. : 1250°C, Quenching temp. : 800°C

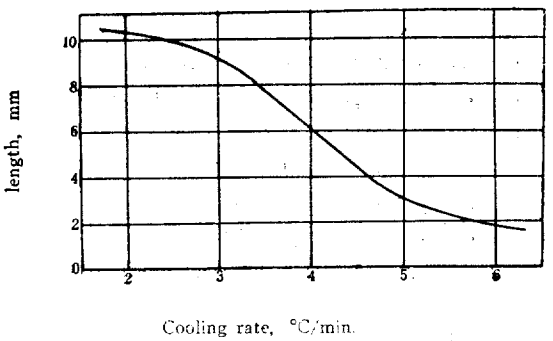

Fig. 4. Cooling Rate vs. Length

2. 3.

Table의 B組成을 1250°C에서 용융하여 2.5°C/min.로 서냉하여 800°C에서 급냉시켜 얻은 것은 석면과 유리질로서 構成되어 있다. 유리질을 분해하고 가수분해를 하기 爲해서 autoclave에 넣어 220°C, 100 atm 下에서 처리하였다.

처리액을 여러 가지로 變化시켰을 때의 結果는 Table 5와 같다.

Table 5. Separation of Fiber Effected on the Treating Solutions.

처 리 액	분리상태	觀 察
H_2O	불량	유리질이 분리되지 않았음.
½-NHCl	〃	유리질이 약간 분리
1-N HCl	양호	유리질이 없어지고 섬유분리가 잘 되었음.
2-N HCl	〃	유리질이 분해는 잘 되나 섬유가 일부 파손
½-N NaOH	불량	유리질이 분해되지 않았음.
2-N NaOH	양호	유리질이 잘 분해되고 섬유도 거의 상하지 않았음.
4-N NaOH	〃	잘 분리되었으나 섬유의 일부가 파손되었음.

表—5를 고찰하면 2N-NaOH를 처리액으로 했을 때 가장 잘 分離가 됨을 알 수 있다.

Photo 1은 1-N HCl을 사용했을 때 분리된 石綿을 촬영한 것이고, Fig. 5는 이것을 X-ray 분석한 그래프이다.

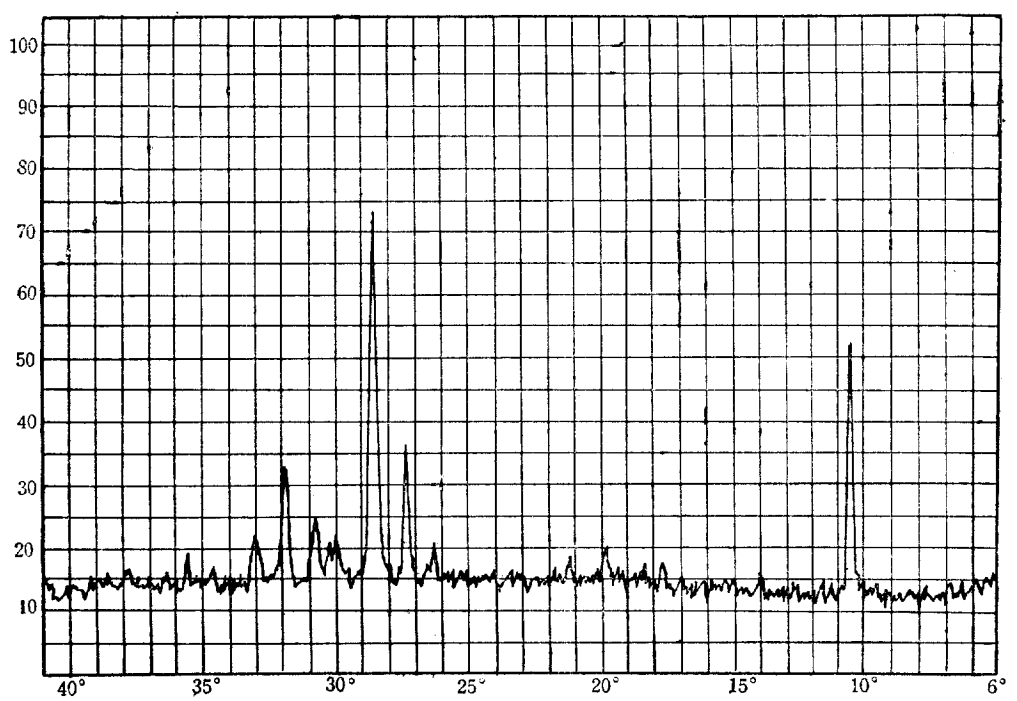

Fig. 5. X-Ray Diffraction after Decomposing with 1-N HCl Solution

Photo 1. Photograph of Produsced Asbestos Treated with 1-N HCl.

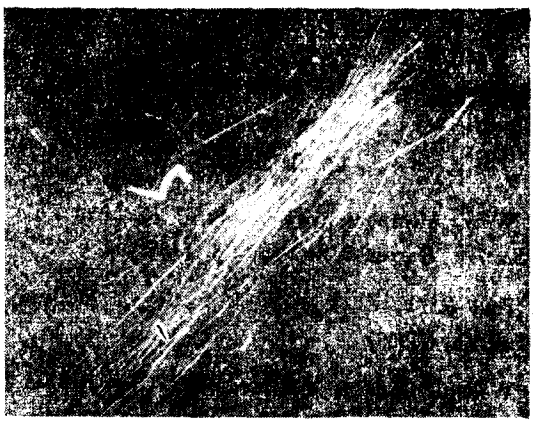

Photo 2. Photograph of Produced Asbestos Treated with 2-N NaOH

Photo. 2는 2-N NaOH를 처리액으로 사용했을 때 분리된 석면을 촬영한 것이며, Fig. 6은 이것을 X-ray 분석한 그래프이다.

Fig. 1, 5, 6을 비교하여 보면 회전각도가 11°, 28°, 32°에서 같은 peak를 나타내며, 이는 X-ray 광물분석 standard에 依해서 모두 Amphibole類 Hornblende임을 알 수 있다.

4. 結　論

以上 실험을 通해서 다음과 같은 結論을 얻었다.

(가) 化學藥品 및 國產滑石을 原料로 하여 Amphibole 類 Hornblende 石綿이 合成되었다.

(나) 合成時 최적 組成은 1.25 Na_2O·0.5 CaO·2 MgO·MgF_2·Fe_2O_3·8 SiO_2이다.

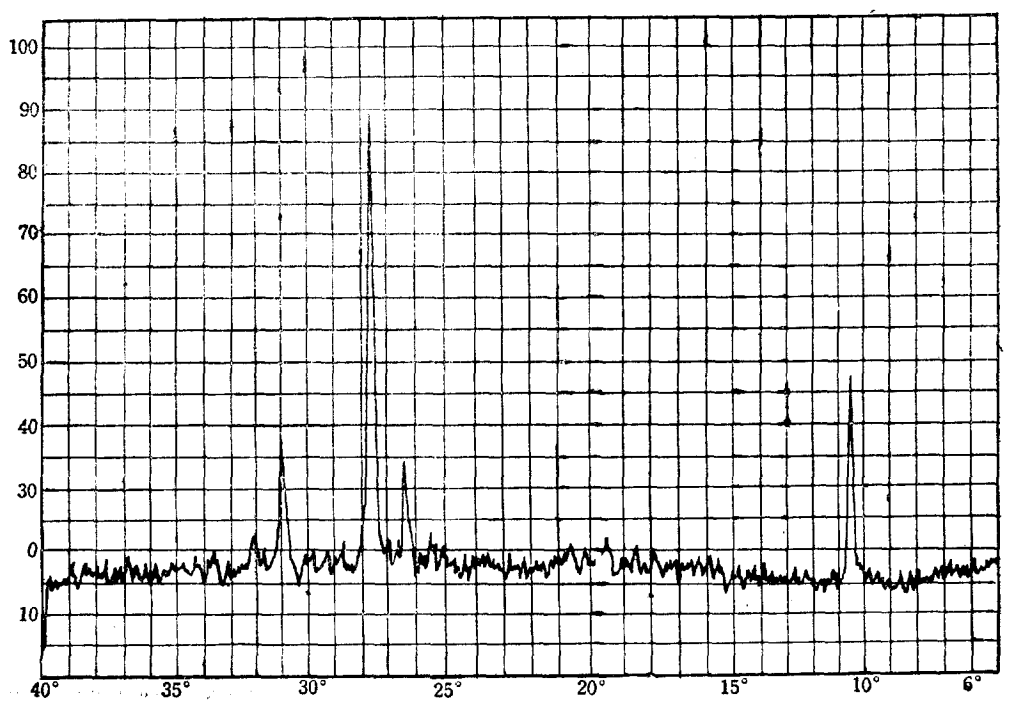

Fig. 6. X-Ray Diffraction after Decomposing with 2-N NaOH Solution

(다) 최적 溫度條件은 용융온도 1250°C, 서냉속도 2.5°C/min. 급냉온도 800°C 이다.
(라) 수열처리시 최적 처리액은 2N-NaOH 이다.

참 고 문 헌

1. W. W. Moorhous, ; *The Study of Rocks in Thin Section*, Harper & Brothers Co. (1959)
2. Paul F. Kerr, ; *Optical Mineralogy*, McGraw Hill Co. (1959)
3. Walter T. Huang, ; *Petrology*, Mc Graw Hill Co. (1962)
4. Sai To, ; *Japan Ind. Chem.* 55, 415 (1952)
5. Sai To, ; *Japan Ind Chem.* 56, 585 (1953)
6. D. S. Reynold, ; W. I. Hill, *Ind. Eng. Chem. Anal Ed.* 11, 21 (1939)
7. W. E. S. Turner, ; *J. Soc. Glass Tech.* 3, 228; 6, 101; 8, 173
8. A. W. Groves, ; *Silicate Analysis*, Second Ed. (1951)
9. D. M. Roy, R. Roy, ; *Am. Mineral*, 39, 957 (1954)