

내화물용 원료광물의 제조공정 및 품질기준

김 정 윤 · 조 성 백

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

내화물용 재료로서의 판정 기준은 국가별로 조금씩 다른 규격으로 정해져 있다. 우리나라에서는 한국산업규격(KS)에 다양한 내화물에 대한 규격이 총 29건 정해져 있다(표 1). 일반적으로 내화물은 원료의 종류, 화학적 성질, 내화도, 용도, 가열처리 정도, 형상 및 상품명 등에 따라 여

러 가지 종류로 구분된다. 또한 그 용도 및 생산 형태에 따라 천연원료, 합성원료, 바인더, 그리고 첨가물 등으로 분류되는데, 본 기술 정보에서는 천연광물 원료로써 사용량이 많은 납석과 보오크사이트, 저어콘, 마그네사이트 등의 제조공정과 용도, 품질 기준 등에 대해 요약하였다.

표 1. 한국산업규격 중 내화물 관련 산업규격 분류(기술표준원)

분 류	규격번호	규 격 명
용 어	KSL0011	내화물 용어
일반특성	KSL3113	내화물의 내화원료의 내화도 시험 방법
	KSL3123	염기성 내화물의 수화도 시험 방법
소성용 가마	KSL0007	도자기, 내화물 등의 소성용 단독가마의 열수지 계산법
	KSL0008	도자기, 내화물 등의 소성용 단독가마의 열수지 계산법
원료별		
(고)알루미나	KSL5205	내화물용 알루미나 시멘트
	KSL5206	내화물용 알루미나 시멘트의 화학 분석 방법
	KSL5207	내화물용 알루미나 시멘트의 물리 시험 방법
	KSL5502	고알루미나질 및 점토질 플라스틱 내화물의 함수율 시험 방법
	KSL5504	고알루미나질 및 플라스틱 내화물의 강도 시험 방법
	KSL5505	고알루미나질 및 점토질 플라스틱 내화물의 선변화율 시험 방법
	KSL3511	고알루미나질 및 점토질 캐스터블 내화물
	KSL3513	고알루미나질 및 점토질 플라스틱 내화물
	KSL3515	고알루미나질 및 점토질 플라스틱 내화물의 열간선팅창률 시험 방법
크 롬	KSL5208	내화물용 크롬광석의 화학 분석 방법
저어콘	KSL3137	지르콘 내화물의 화학 분석 방법
	KSL3132	지르콘 내화물
물라이트	KSL3300	물라이트 내화물

표 1. (계속)

분 류	규격번호	규 격 명
혼합물	KSL3414	알루미나-지르코니아-실리카질 내화물의 화학분석방법
	KSL3415	알루미나-마그네시아질 내화물의 화학분석 방법
탄 소	KSL3416	탄소 및 탄화규소 함유 내화물의 화학분석 방법
제품형태별		
캐스터블	KSL3503	캐스터블 내화물의 강도 시험 방법
	KSL3504	캐스터블 내화물의 입도 시험 방법
경량캐스터블	KSL3516	경량 캐스터블 내화물의 입도 시험 방법
	KSL3518	경량 캐스터블 내화물의 선변화율 시험 방법
	KSL3519	경량 캐스터블 내화물의 부피 비중 시험 방법
	KSL3521	경량 캐스터블 내화물
내화벽돌	KSL3315	내화 벽돌 및 플라스틱 내화물의 스플링 시험 방법
조괴용	KSL3131	조괴용 내화물

내화물의 분류

부정형 내화물, 그리고 단일재료 및 화이버 등으로 분류된다(표 2).

내화물은 그 형태에 따라 크게 정형 내화물,

표 2. 내화물의 분류

정형 내화물		부정형 내화물	
산 성	규석질, 용융 실리카질, 점토질, 지르콘 및 지르코니아질	캐스터블	시멘트 결합, 인산 결합, 규산염 결합, 수지계 결합, ρ -알루미나 결합, 실리케이트 결합
중 성	고알루미나질, 탄소질, 탄화규소질, 크롬질	플라스틱 및 래밍	
염기성	마그네시아질, 마그네시아·크롬질, 마그네시아·스피넬질, 돌로마이트질, 포스테라이트질	취부재	
카본함유	마그네시아·카본질, 돌로마이트·카본질, 알루미나·카본질(용융용), 알루미나·탄화규소·카본질, 알루미나·카본계(주조용)	용사재	
전 주	알루미나·실리카질, 알루미나질, 알루미나·지르코니아·실리카(AZS)질, 지르코니아질, 크롬 함유품	내화물탈	열경성, 기경성, 수경성
특수용도	질화규소, 탄화규소, 붕화지르코늄, 육방정 질화붕소, 질화규소·질화붕소 복합계		
단일재료: 내화단열벽돌		화이버: 세라믹 화이버	

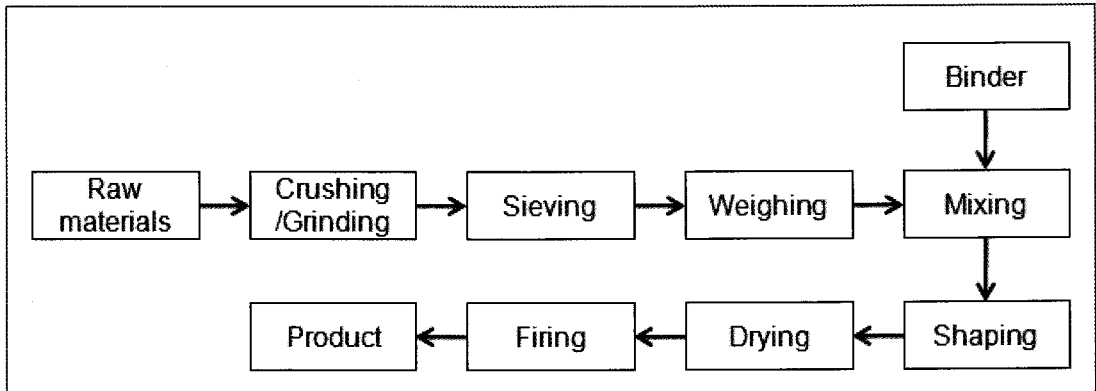


그림 1. 일반적인 내화물 원료 제조 공정.

내화물의 제조

내화물을 생산하는 공정은 원료의 종류에 따라 차이는 있으나 크게 파쇄 및 분쇄, 혼련 및 혼합, 성형, 소성 공정을 포함하고 있으며, 최종적으로 용도에 따라 적절한 가공 단계를 거치기도 한다. 일반적인 내화물 원료의 제조 공정은 그림 1과 같다.

파쇄 및 분쇄

파쇄 및 분쇄 공정에는 일반적으로 광물의 파분쇄에 널리 쓰이는 다양한 장비들이 이용된다. 대부분의 장비들은 압축력, 전단력, 충격력, 마

찰력 등을 분쇄 메커니즘으로 이용하고 있으며, 원료광물의 특성 및 원하는 산물의 입도 특성에 따라 적절한 장비가 선택되어 사용된다. 표 3은 일반적인 파분쇄기를 분쇄 산물의 입도 등급에 따라 분류한 표이다.

혼합 및 혼련

혼합은 2종류 이상의 분체형 혼합물을 균질화하는 것이며, 혼련은 정형 내화물 성형의 전처리 공정으로, 수 종류의 배합 원료를 혼합하면서 혼합물과 함께 결합제인 미분 또는 첨가제를 섞어 균일한 코팅층을 형성하는 것이다. 정형 내화물의 경우 차후 성형 과정에서 혼련도가 높

표 3. 파분쇄기의 종류 (김의훈 등, 2002)

Classification	Typical machines	Grain size		Crushing or grinding ratio
		Feed	Product	
Crusher	Jaw crusher Gyratory crusher	hundreds mm ~ 50 mm	100 mm ~ 20 mm	3 ~ 5
Intermediate grinding mil	Edge runner Roll crusher Impact crusher	50 mm ~ 10 mm	10 mm ~ hundreds mm	10 ~ 20
Fine grinding mill	Ball mill Rod mill	3 mm ~ 50 μ m	1 mm ~ 10 μ m	5 ~ 30
Ultra-fine grinding mill	Vibrating mill Jet mill	hundreds μ m ~ score μ m	score μ m ~ sub- μ m	3 ~ 20

표 4. 혼합, 혼련기의 분류 (김의훈 등, 2002)

Mixing Kneading mechanism	Fixed Vessel		Driven Vessel	
	Unshaped refractories	Shaped refractories	Unshaped refractories	Shaped refractories
Muller wheels		SWP SIMPSON	KONER	MKP WET PAN KONER
Mixing blade	OMNI PADDLE NAUTA	PRESSURE and HIGH SPEED HENSCHEL SPEED	EIRICH VORTEX KONER V-TYPE CONCRETE	EIRICH

을수록 성형물의 겉보기 밀도가 향상되며 이와 함께 압축 강도도 증가한다. 또한 최근에는 부정형 내화물용 혼련기에 대해 분말, 패칭, 유입, 취부 등 그 응용범위가 확대되고 있고, 급속, 균일, 고효율의 혼합이 요구되는 추세이므로 중요성이 높아지고 있다. 표 4는 혼합, 혼련기의 분류이며, 그림 2는 각 혼련기의 개략적인 작동 형태를 나타낸 그림이다. 장비들은 크게 용기가 움직이는 용기 운전 형식과 용기는 고정되고 용기 안에서 혼합 부품(blade 등)이 움직이는 용기 고정 형식으로 구분할 수 있다.

성형

성형은 일반적으로 혼합, 혼련된 입자상의 원료를 원하는 형태로 가공하는 단계를 말하는데, 주로 정형 내화물의 제조 공정에서 사용되며 크게 다음과 같이 구별한다.

- (a) 충격압 성형기 : friction screw press, hydroscrew press
- (b) 정압 성형기 : 유압 프레스(hydraulic press), toggle press
- (c) 진동 성형기

소성

내화물의 소성은 피소성물에 알맞게 열처리를 함으로써 부분적으로 용융을 일으켜 결합부를 형성하거나, 피소성물 중에 열적으로 안정한 결정을 석출시켜 제품으로서의 최종 특성을 부여하는 공정이다. 과거에는 각로, 환로 등의 도염식 단독로가 대부분이었으나 1950년대 이후 터널 형태의 로가 급증하여 현재는 생산량의 80% 이상이 터널로에서 소성되고 있다.

터널로는 피소성품이 예열대, 소성대, 냉각대를 순차적으로 통과하며 적절한 열처리를 받게 된다. 예열대에서는 소성대에서 발생한 연소가스를 이용하여 예비가열을 통해 부착수, 결정수의 제거, 유기물질의 분해 등을 한다. 소성대에서는 예열 후의 제품을 일정한 온도로 가열처리하고 냉각대에서는 소성된 제품을 상온까지 냉각시키고 결정의 석출, 성장 등 열처리를 종료시킬 목적으로 이루어진다.

단독로는 열처리 공정을 좀 더 세밀하게 조절할 수 있고, 터널로에서 처리 곤란한 초대형 제품을 열처리할 수 있는 장점이 있으나, 연속공정이 어렵기 때문에 특수한 경우에 장점을 살려 이용되고 있는 추세이다.

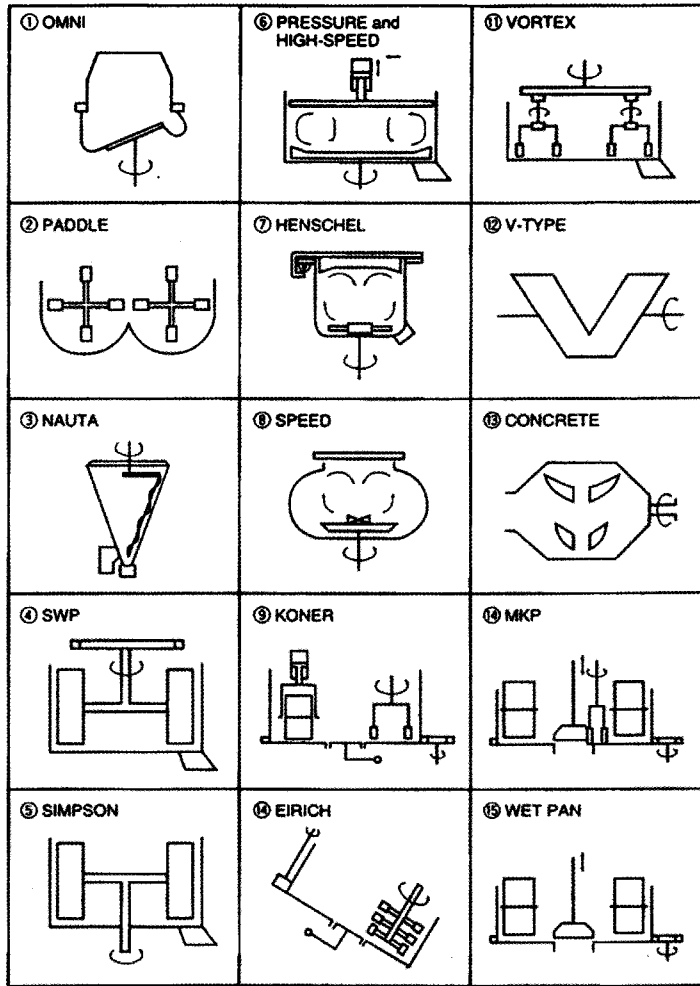


그림 2. 혼합, 혼련기의 개념도 (김의훈 등, 2002).

가공

정형 내화물 중에 요로의 축로용으로 사용되는 소성 내화물, 전주 내화물, 불소성 내화물은 제조공정에서 사용 목적에 따라 형상, 치수, 평활도를 갖도록 기계적 가공을 하게 된다. 근래에는 내화물의 경도, 내열성, 내마모성, 내식성 등이 크게 개선되어 일반적인 연삭재로는 가공이 어렵기 때문에 최근 대부분의 내화물 가공에는 다이아몬드 공구가 주로 이용된다.

주요 내화물용 원료광물의 제조 공정 및 품질 기준

납석

제조 공정

납석은 채광과 선광 작업이 동일 지역에서 이루어지는 경우가 대부분이다. 채광된 납석은 인근 선광장으로 운반되어 jaw crusher, roll

crusher, cone crusher, roll mill 등을 이용하여 파분쇄되어 45~150 μ m 정도의 산물로 생산되게 된다. 철 성분을 제거하기 위해 최종 단계에 자력 선별 공정을 거치기도 하며, 최근 고품위 광석의 고갈로 인해 부유선광법이나 산침출법 등을 이용하여 고품질 납석을 생산하기도 한다. 내화물용 납석 원료는 분쇄된 납석 원료를 혼합, 성형, 건조, 소성 공정을 거쳐 생산되는데 일반적인 점토질 내화물 원료와 달리 샴모트(chamotte)화 공정을 거치지 않아도 되어 많이 이용되고 있다.

용도 및 품질 기준

내화물용으로 이용되는 납석은 주로 벽돌이나 연판 등 저급 내화재로써 이용된다. 표 5는 내화물용으로 이용되는 납석의 제품별, 종류별 품질 요건을 제시한 도표이다.

보오크사이트(고알루미나질)

제조 공정

보오크사이트 등을 주 원료로 생산되는 고알루미나질 내화물은 중성 내화물로써 제조된 내

화물 중 Al₂O₃가 45% 이상인 경우에 해당된다. 고알루미나질 내화물 중 벽돌은 점토질 벽돌 다음으로 많으며, 사용 범위는 철강을 비롯한 유리, 시멘트, 석회, 소각로 등 거의 모든 용도에 사용된다. 고알루미나 벽돌은 α -알루미나 및 물라이트를 중심으로 구성되어 있고, 벽돌로서의 특징은 이 두 성분의 광물상에 영향을 받는다. 제조 공정은 일반적인 내화물 제조 공정과 유사하다. 그러나 제품 사용 시 슬래그 침윤에 기인된 구조적 스폴링을 일으키기 쉬운 결점이 있어서 SiC, C 등의 다른 성분을 조합시켜 슬래그의 침투를 억제하고 있다.

용도 및 품질 기준

보오크사이트는 원광 생산량의 85%가 베이어(Bayer) 공정 및 홀 헤로울트(Hall-Heroult) 공정을 거쳐 알루미늄 금속 생산에 이용되고, 10% 정도는 비야금용 시장에서 여러 가지 형태의 알루미늄으로 사용되며, 내화재용으로는 생산량의 5% 정도만 이용되고 있다. 내화재용으로는 주로 유리제조 및 제강용 로 제작에 활용된다. 내화물용으로 이용되는 보오크사이트의 품질 요건을 표 6에 제시하였다.

표 5. 내화물용 납석의 품질 요건 (자원총람, 2005)

제품별							
구 분	화학 성분(%)				물리적 성질		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	내화도	감량(%)	
산성 내화물/벽돌	59.8	32.1	0.3	0.15	33	6.66	
중성 내화물/벽돌	64.4	24.6	1.17		34	9.78	
종류별							
구 분	화학 성분(%)				성상		용 도
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	lg. loss	내화도	비중	
구상 dias	5.8~7.5	75~78	0.03~0.13	14	38	3.4	도가니용
괴상 dias	6.0~8.4	73~74	0.11~0.38	13	38	3.4	
백납(특급)	44~56	38~42	0.03~0.27	6	34	3.0	
납석(특급)	36.28	51.09	1.17	7	34		내화물 및 clay 대응
납석(2급)	67	25	0.6	3	31		

표 6. 내화재용 보오크사이트의 품질 요건 (자원총람, 2005)

성분	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	alkalis	비중
함량, %	>84.5	<7.5	<2.5	<4.0	0.02~0.6	>3.1

저어콘

제조 공정

내화물로서의 저어콘은 주로 벽돌 형태로 사용된다. 저어콘질 벽돌의 주 원료는 저어콘사(zircon sand)로 입자 크기 100~300 μ m의 모래상 광물이다. 벽돌의 제조에는 저어콘 샌드를 분쇄한 저어콘 미분을 병용하게 된다. 특히 μ m 크기의 분쇄물도 원료로서 사용되는데, 이 경우 성형시 균열이 발생하기 쉽기 때문에 저어콘 조각을 원료로 이용한다. 이때 사용되는 저어콘 조각은 저어콘사, 저어콘 미분 등을 배합, 혼련, 성형, 건조, 소성한 것을 분쇄하여 조골재(5mm 이하)로 만든 것이다. 저어콘 원료 자체는 가소성이 없기

때문에 점결체로서 내화점토 및 점성이 큰 유기 바인더가 혼련 시 사용되며 소성 온도는 결합체의 유무에 따라 1,400~1,550 $^{\circ}$ C 범위이다.

용도 및 품질 기준

저어콘은 약 95%가 저어콘사, 저어콘 화합물의 형태로 소비되고 나머지 5%는 저어콘 금속, 저어콘 합금의 형태로 소비된다. 내화물용 저어콘은 안정화 지르코니아에 비해 값이 싸고 변태가 존재하지 않아 용적 변화가 없으며, 열팽창 계수가 작아서 열충격저항도 크다. 저어콘 내화물의 가장 큰 용도는 저어콘 벽돌로 용융 금속과 유리에 대한 젖음성이 작고 내스폴링성 및 내식성이 우수하여 유리로, 철강 주조용 텀프

표 7. 저어콘 및 저어콘 함유 내화물의 품질 특성 (김의훈 등, 2002)

Material type	Zircon	Zircon	Zircon-alumina	Dense-zircon	Zircon
Application	Nozzle for continuous casting	Glass melting furnace	Glass melting furnace	Continuous glass fiber making furnace	Nozzle for continuous casting
Refractoriness, SK	40<	40<	35<	37<	40<
Bulk density, g/cm ³	3.75	3.75	3.20	4.30	4.90
Apparent porosity, %	18.0	17.0	19.0	1.0	13.0
Cold crushing strength, MPa	83.4	98.1	78.4	392.3	88.2
Refractoriness under load T ₂ , $^{\circ}$ C	1,650<	1,700<	1,680	-	1,700<
Thermal expansion at 1,000 $^{\circ}$ C, %	0.40	0.40	0.55	-	0.80
Chemical composition, wt%					
ZrO ₂	65.0	65.5	19.5	65.5	94.5
SiO ₂	34.0	33.5	10.0	33.5	0.4
Al ₂ O ₃	0.5	0.5	69.0	-	0.1

노즐 및 래들의 내장에 사용되고 있다. 또한 내화페인트, 주물로 벽 등에도 이용된다(김환 외, 1987). 표 7은 저어콘과 저어콘을 함유한 내화물의 품질 특성을 보여준다.

마그네사이트

제조 공정

마그네사이트 원광을 700~1,000℃에서 하소하면 경소(caustic-calcined) 마그네사이트가 되고, 약 1,450℃ 이상에서 배소시키면 중소(dead-burned) 마그네사이트, 즉 마그네시아 클링커가 된다. 경소 마그네사이트는 농업용 등 다양한 용도로 사용되며, 중소 마그네사이트는 주로 내화물로 이용된다.

내화물로 이용되는 마그네시아는 주로 중소 마그네사이트인 마그네시아 클링커를 원료로 제조되며, 클링커는 주로 마그네시아광인 마그네사이트를 소성하거나, 해수로부터 얻어진 Mg(OH)₂를 로터리 킬른에서 소성하여 얻는다. 마그네시아는 특정 내화물에 요구되는 물성을 맞추기 위해 크롬광, 탄소, 백운석 등과 혼합하여 사용되기도 한다. 또 마그네사이트광과 해수 마그네시아를 전기로에서 용융하여 냉각하면 치밀하게 결정화된 전기용해 마그네시아(전용마그네시아 클링커)를 얻을 수 있다.

용도 및 품질 기준

내화용 마그네사이트 원료인 마그네시아 클링커는 전체 마그네사이트 소비량 중 천연 마그네

시아로부터 생산되는 마그네시아의 87%, 해수 마그네시아의 84% 정도를 차지하고 있다. 마그네시아 클링커는 염기성 벽돌이나 과립상의 형태로서 거의 전량 내화재로 사용된다. 마그네시아 클링커로부터 제조된 마그네시아 벽돌은 대표적인 염기성 내화물로 용광로, 래들, 2차 정련로 및 시멘트 킬른, glass tank checker 등에 사용되며, 염기성 과립상 내화물은 주로 정련 분야에서 평로와 래들의 일체식 내화물의 형태로, 그리고 gunning과 fettling에 사용되는 과립상의 정비용 재료로서 사용된다. 파쇄된 용융 마그네시아는 공업용 전기로 및 가정용구용 calrod 전열기구에서 전기 절연체로 사용되며, 아크로 소재로도 이용된다.

마그네시아의 내화재로서의 품질 요건은 표 8과 같다.

내화물용 원료광물의 처리에 따른 부가가치 향상

내화물로 이용되는 천연 광물들은 그 처리 정도에 따라 같은 내화물용 원료라도 부가가치가 크게 변한다. 표 9는 본 기술정보에서 다룬 4가지 내화물용 원료광물의 처리 정도에 따른 용도 및 부가가치 향상 정도를 나타낸 표이다. 최근에는 고품위 천연 광물 부존량이 감소하면서 저품위 광물을 활용하고자 하는 노력이 많아지고 있고 이와 함께 원료의 부가가치를 향상시키기 위한 연구도 지속적으로 수행되고 있다.

표 8. 중소 마그네시아 및 마그네시아 내화재의 품질 요건 (자원총람, 2005)

구 분	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	기 타
중소 마그네시아	90~95	3.5	4~6	1~2	1~2	LOI 0.5
내화재	1급	96~99		0.2<		lime:silica 3:1~4:1
	2급	95		1<		lime:silica 2:1

표 9. 처리 정도에 따른 천연 광물의 용도 및 가격 (단위 : US\$/tonFOB) (자원총람, 2005)

납석					
수선, 분쇄/사분	수선, 마광/분급 혼합물			수선, 미립마광 /분급 혼합물	수선, 초미립마광 /분급 혼합물
백시멘트 Al ₂ O ₃ 9~12%	도자기용 Al ₂ O ₃ 15%	고품위 내화물, 유리섬유 Al ₂ O ₃ 18~21%		충전재 Al ₂ O ₃ 20~21%	충전재
12~34	27~34	59~65		110~150	230
보오크사이트					
분쇄/사분	열처리(하소)	화공품	열처리(하소)	용융	전기분해
건조 현장가격	하소보오크사이트 (내화, 연마, 화학용)	알루미늄 화합물	하소 알루미늄	용융알루미나	알루미늄금속
15~35	60~150	150~500	375~400	400~1,000	1,500
저어콘					
자력, 중력, 정전기 선광	특수 미립마광/분급		초고순도 화학처리	ZrCl ₄ 환원	
Standard/Premium 저어콘	저어콘사 (요업용 유약)		산화저어콘 (전자, 절연, 안정제)	저어콘 금속분, sponge, sheet, bar 등	
180~220	350		6,000~18,000	165,000~330,000	
마그네사이트					
분쇄/사분, 중력, 자력, 부선	열처리(하소)	열처리	화공품	용융/전기분해 (아크전기로)	용융/전기분해 (고온야금/전해)
마그네사이트 원광	가성 하소 마그네 시아(농업용)	수직/회전킬른 중소 마그네시아 (천연, 인조)	마그네시아 화합물 (염화, 탄산, 수산화, 황화물)	용융마그네시아	금속마그네슘
50~70	100~180	100~450	300~1,800	1,000~1,200	4,500

결론

내화물용 원료 광물로 주로 이용되는 납석, 보오크사이트, 저어콘, 마그네사이트 등은 대부분 원료광물을 파분쇄, 분급한 후 혼합 및 혼련, 성형, 소성 공정을 거쳐 내화물용 원료로 제조된다. 내화물은 철강, 비철금속, 요업, 소각시설 등에서 매우 중요한 역할을 하고 있고, 산업이 발전하면서 요구되는 특성도 점점 높아지고 있다. 따라서 최근에는 단독 성분보다는 다양한 성분들을 혼합하여 사용함으로써 내열성, 내열충격, 압축 강도, 내마모성 등을 크게 향상시킨 혼합 내화물 원료가 많이 이용되고 있다.

참고문헌

- 국가표준종합정보센터 홈페이지. 기술표준원 (www.standard.go.kr).
- 김의훈, 박홍채, 오기동, 이윤복, 최태현 (2002) 내화물공학개론, 다성출판사.
- 김환, 박금길, 백용혁, 오기동, 이종근, 이홍림, 주만옥, 최상욱 (1987) 내화재료공학. 대한내화물공업협동조합, 오성문화사.
- 자원총람 (2005) 한국지질자원연구원. 568 p.
- 한국자원정보서비스(KOMIS) 홈페이지. 대한 광업진흥공사 (www.kores.net).