

## 國產 空晶石含有 頁岩의 窯業的 開發에 關한 研究

鄭永奇·吳在賢·李喜洙

延世大學校·理工大學  
(1975年 7月 25日 接受)

### Studies on the Utilization of Domestic Shale contained Chialstolite for Ceramics

Young-Gee Cheong Jae-Hyun Oh and Hee-Soo Lee  
College of Science and Engineering, Yonsei University  
(Received July 25, 1975)

#### ABSTRACT

The usefulness of the domestic shale contained chialstolite as additives were investigated. Crude mixed minerals were separated into shale and chialstolite. Refractory body added single component or multiple components as additives was obtained when firing at 1250°C for each body. Compressive strength, refractories, apparent sp. gr., water absorption, corrosion test by slag, hot linear expansion were measured and X-ray diffraction analysis was observed.

As the result of study, refractory body contained separated minerals as additives showed slightly increasing in refractoriness, lowering in sintering effect, the excellent effect for corrosion resistance by acidic slag. With more containing separated minerals, hot linear expansion for the body can be decreased.

#### 1. 序 論

近年 우리나라 窯業製品의 國內外的 需要 急增에 따라 基本的인 問題點은 原料의 均質化와 品位向上 및 그의 開發策이다. 이點은 매우 時急한 窯業界의 當面 課題이며 昨今 政府가 國內 窯業地下資源에 對한 需給 狀況을 再調査하고있는 理由도 여기에 있다.

특히 資源 所要量이 莫大하고 重化學工業의 中樞資 材가 되는 耐火物界에 있어서는 더욱 深刻하다. 元來 우리나라에서는 資源種類的 制限과 量의 貧困으로 因 하여 主로 酸性, 普通耐火物단을 生産하고 있는 實情 이다.

따라서 本研究에서는 原料開發에 主眼을 두어, 前

記 國內 陸路點을 打破하여 보다 耐火性·種類的 多樣 化와 그의 品位 向上을 目的으로 한다.

最近 江原道 명주군 江陵炭座 炭層下部에 發達되어 있는 頁岩層에는 相當量의 空晶石(紅柱石의 變質體)의 斑岩狀으로 散在되어 있음이 밝혀졌다.<sup>1)</sup> 이 混合鑛의 價値性만 認定된다면, 그의 豊富한 埋藏量으로 봐서 우리나라 耐火物 品質向上 및 品質開發에 革新的 契機가 마련될 것으로 믿는다.

本 研究過程은 現在國內 H工場에서 詞製使用하고 있는 耐火物 素地土를 母體로하여, 여기에 前述한 地域에서 產出되는 混合鑛을 分離해서 얻은 空晶石과 頁岩의 두 性分鑛을 單味 및 複合의으로 調製한 添加物을 混加, 燒成하여 供試體를 얻었다.

各試片에 對한 強度, 耐火性, 燒結性, 侵蝕性, 및 材質構成等 物質을 比較檢討하기 爲해서 壓縮強度, 耐火度, 吸水率, 겔보기比重, 熱間線膨脹率 및 X線廻折分析을 觀察, 또는 測定하였다.

2. 實 驗

2.1) 出發物質

a) batch 浮選試料

江原道 명주군 강동면 所在 江陵産混合鑛으로 現地 에는 곱보 shale 이라고 부르고 있다. 이混合鑛의 成分鑛은 다음과 같다.

a-1) 頁岩

前記한 江陵炭座産으로 山元에서 比較的 純粹하다고 認定되는 것 탄을 採取하여 一次 破碎하여 手選 및 自然浮遊度를 利用하여 더욱 精選하였다. 이 物質을 다

시금 100~150mesh 通過 微粉으로 粉碎한 다음 純水 로 充分히 洗淨하여 乾燥保管하였다. 이것은 灰黑色粉 末이며 이의 化學組成은 Table 1 (a)와 같으며 X-線 廻折分析圖는 Fig. 1 (a)에 表示하였다.

a-2) 空晶石

前記 江陵産 頁岩과 同一地域의 것으로 頁岩과 同一 方法으로 調製하였다. 白色粉末이며 化學組成은 Table 1 (b). 와 같으며, X-線 廻折分析圖는 Fig. 1 (b)에 表示하였다.

(b) 母體 素地土

慶南 河東産 pink kaolin 과 그 chamotte, 慶南 慶州, 倉院, 全南 麗水, 京畿道 富平等 各地에서 産出되는 各種 蠟石을 原料로하여 耐火物 素地土를 調製하였다. 이 의 化學組成은 Table 1 (c)와 같으며 X-線廻折分析圖 는 Table 2 (c)에 表示하였다.

Table 1. Chemical composition of the starting materials

| Species | Materials        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | SK  |
|---------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----|
| a       | Shale            | 48.8%            | 32.9%                          | 0.52%                          | 0.50% | 33  |
| b       | Chiaistolite     | 40.1             | 57.5                           | 0.46                           | 0.34  | +36 |
| c       | Parent body mass | 72.4             | 20.0                           | 1.42                           | 0.79  | 29  |

Table 2. Recipe and composition of samples

| No. of Sample  | Recipe           |           | Composition of additives |       | Chemical Composition of Samples |                                |                                |        |
|----------------|------------------|-----------|--------------------------|-------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|
|                | Parent body mass | Additives | Chiaistolite             | Shale | SiO <sub>2</sub>                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO    |
| P              | 1                | 0 %       | 0                        | 0     | 72.4 %                          | 20.0 %                         | 1.42 %                         | 0.72 % |
| A <sub>1</sub> | "                | 10        | 1                        | 0     | 69.17                           | 23.75                          | 1.32                           | 0.75   |
| A <sub>3</sub> | "                | 30        | "                        | "     | 62.72                           | 31.25                          | 1.13                           | 0.66   |
| A <sub>5</sub> | "                | 50        | "                        | "     | 56.25                           | 38.75                          | 0.94                           | 0.57   |
| B <sub>1</sub> | "                | 10        | 3/4                      | 1/4   | 69.39                           | 23.14                          | 1.33                           | 0.75   |
| B <sub>3</sub> | "                | 30        | "                        | "     | 63.36                           | 29.41                          | 1.14                           | 0.67   |
| B <sub>5</sub> | "                | 50        | "                        | "     | 57.34                           | 35.68                          | 0.95                           | 0.59   |
| C <sub>1</sub> | "                | 10        | 2/4                      | 2/4   | 69.61                           | 22.52                          | 1.33                           | 0.75   |
| C <sub>3</sub> | "                | 30        | "                        | "     | 64.02                           | 27.56                          | 1.14                           | 0.68   |
| C <sub>5</sub> | "                | 50        | "                        | "     | 58.43                           | 32.60                          | 0.96                           | 0.61   |
| D <sub>1</sub> | "                | 10        | 1/4                      | 3/4   | 69.82                           | 21.91                          | 1.33                           | 0.76   |
| D <sub>3</sub> | "                | 30        | "                        | "     | 64.67                           | 25.72                          | 1.15                           | 0.69   |
| D <sub>5</sub> | "                | 50        | "                        | "     | 59.51                           | 29.53                          | 0.96                           | 0.63   |
| E <sub>1</sub> | "                | 10        | 0                        | 1     | 70.04                           | 21.29                          | 1.33                           | 0.76   |
| E <sub>3</sub> | "                | 30        | "                        | "     | 65.32                           | 23.87                          | 1.15                           | 0.70   |
| E <sub>5</sub> | "                | 50        | "                        | "     | 60.60                           | 23.45                          | 0.97                           | 0.65   |

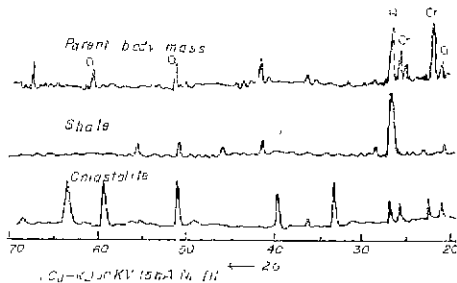


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of starting materials.

2.2) 試料調製

前記 江陵産 混合窯으로 부터 于先 成分鑛 空晶石과 頁岩을 分離<sup>2)</sup> 하였다. 이 두 成分鑛物을 所定 比率로 組合하여 5群으로 調製하여 이들 5群 組合物을 母體 耐火物素地土에 各各 10%, 30% 및 50%씩 添加하여 最終試料를 얻었다.

이들 各 試料의 調合비 및 그 組成은 Table 2와 같다.

2.3) 試片作成

試片作成 過程은 Fig. 2와 같다.

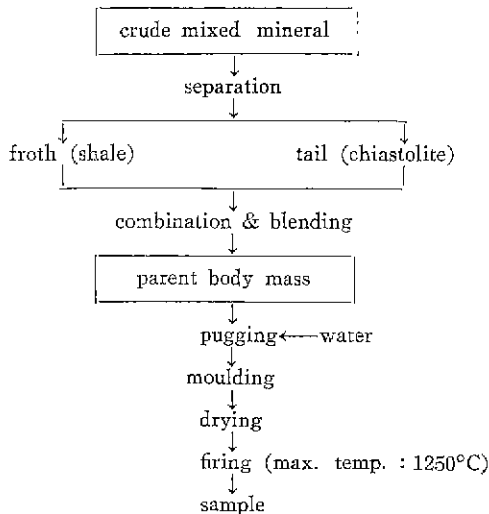


Fig. 2. Flow sheet for fabrication of the samples.

各 試料를 均一히 100~200mesh 標準篩 通過 微粉으로 하고 여기에 물 11.5%을 添加混和시킨 다음, 260 kg/cm<sup>2</sup> 로서 加壓成形하였다. 이에 形體로서 熱間線膨脹測定用은 3×3×1.3cm의 角柱體形으로, 壓縮強度, 및 吸水率 測定用은 2.47cmφ×1.5cm 와 1.3cmφ×1.5

cm의 두種 圓柱體形으로 各各 成形하였다. 또한 腐蝕 試驗用은 DIN 規格 (No. 1069)에 依據하여 slag 受體를 凹形 圓柱體로 成形하였다. 이들 合 成形體를 100~105 °C로 調節한 乾燥器에서 恒量이 될 때까지 乾燥시켰다. 다음 國內 H工場에서 母體 素地土에 適用시키고 있는 實際 生産條件下에서 燒成處理하였다. 이때의 燒成溫度는 1250°C였으며 本研究는 모든 條件을 現行 生産業體에서의 活用度를 勘案하여 母體 製造條件을 實際 生産條件에 準하였다.

2.4) 物性調査

耐火物로서의 實用的 物性인 強度, 耐火性, 燒結性, 侵蝕性 및 광물 構成에 對하여 調査하고자 試驗項目으로서는 壓縮強度, 耐火度, 겉보기比重, 吸水率, 熱間線膨脹率, slag 侵蝕性, 및 X-線 廻折分析을 各 試片에 對하여 全의 또는 選擇의으로 施行하였다. 이中, 韓國工業規格試驗法에 依한 것은 壓縮強度,<sup>2)</sup> 耐火度<sup>4)</sup> 겉보기比重,<sup>5)</sup> 吸水率<sup>5)</sup> 이었으며 slag 侵蝕性試驗은 DIN 試驗法에 의거 했으며 使用한 slag는 操業溫度 1400~1500°C 程度의 Cupola에서 얻은 酸性 急冷 slag이며, 그 組成은 SiO<sub>2</sub> 51.90%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.93, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.82%, MnO 0.54%, CaO 26.01%. 이다. 熱間線膨脹率<sup>6)</sup>은 日本 EKO 直讀式 HD-71 型의 thermal expansion tester에 依했으며 昇溫速度는 4°C/min 였다. X線 廻折分析은 日本島津製裝置 (Cu-Kα, 13KV, 15mA, Ni fitter)에 依했다.

3. 結果 및 考察

Table 3은 耐火度 測定結果를 表示한 것이다.

Table 3. Refractoriness of sample

| No. of Sample  | SK  | No. of Sample  | SK  | No. of Sample  | SK |
|----------------|-----|----------------|-----|----------------|----|
| P              | 29  |                |     |                |    |
| A <sub>1</sub> | -31 | B <sub>1</sub> | 31  | C <sub>1</sub> | 31 |
| A <sub>3</sub> | 31  | B <sub>3</sub> | 31  | C <sub>3</sub> | 31 |
| A <sub>5</sub> | 32  | B <sub>5</sub> | +31 | C <sub>5</sub> | 31 |
| No. of Sample  | SK  | No. of Sample  | SK  |                |    |
| D <sub>1</sub> | 31  | E <sub>1</sub> | -31 |                |    |
| D <sub>3</sub> | 31  | E <sub>3</sub> | -31 |                |    |
| D <sub>5</sub> | 31  | E <sub>5</sub> | 31  |                |    |

全般的으로 母體素地와 類似하게 普通耐火物 範疇를 逸치 못하고 있으며 1~2種을 除外하고는 내화점토질 벽돌 3種 (KSL 3201)에 속한다. 다만 添加材無舍의 母

體素地는 4종이므로 添加材含有時는 한段階 높아지고는 있다. 다만 空晶石 單獨 添加物系列인 A系에서는 添加量 增加에 따라 若干 上昇勢를 보이나 頁岩만이 添加된 E系에서는 添加量에 따른 影響이 거의 없다. 또한 複合의 添加物로된 B, C, D系에서도 添加量에 따른 變動이 殆無하다.

Fig. 3.은 吸水率 測定結果를 圖示한 것이다. 大體로 各系列에서 10% 添加량을 除外하고서는 母體素地의 값보다 크다. 空晶石 含有率보다 많은 A系, B系에서 添加率 30% 以下 程度의 것은 添加量에 따른 變化가 거의 없으나 50%로 되던 두系 모두 急増大하여

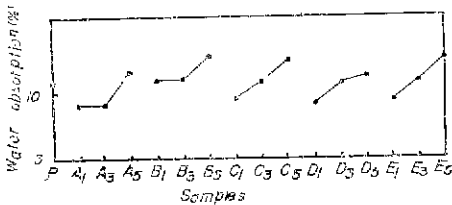


Fig. 3 Water absorption

其他 系. 즉 頁岩含量이 空晶石 含有率과 同等 또는 보다 많은 添加劑 使用時는 添加率 增加에 따라 比例的으로 增大추세를 보이고있다. 이러한 傾向은 Fig. 4에 圖示된 겉보기比重 結果와도 符合되는 傾向을 보이고있다. 이와같은 現象招來는 燒結度와 關聯하여 推想할 수 있으며 空晶石이진 頁岩이진 間에 添加率이 크면 燒結度가 감소되거 때문이라고 思料된다.

Fig. 4는 겉보기比重 測定結果를 圖示한 것이다. 모든 試料의 값은 母體素地의 값보다 커서 내화결토질벽들 1, 2, 3종 규정에 副應하며 또한 添加材含有率 增加에 따른 各系의 變化는 吸水率 結果와 符合된다.

Fig. 5는 常溫壓縮強度 測定結果를 圖示한 것이다. 이때의 壓縮強度의 變化는 主로 添加材 構成材質의 種類 및 그와 關聯性있는 燒結度에 左右될 것인바 本結果가 大體의으로 吸水率이 大小와 變化傾向이 反對이고 한편 겉보기比重의 大小順과도 反對인 點으로 미루어 보아 燒結度에 따른 影響이 더욱 支配的이라고 生覺

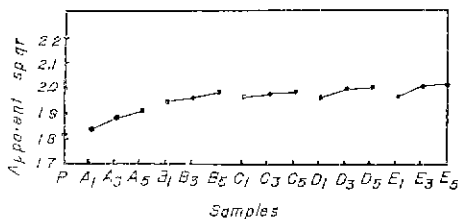


Fig. 4. Apparent specific gravity

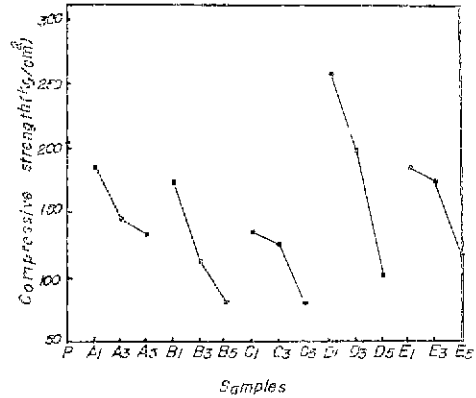


Fig. 5. Compressive strength

된다.

Slag 浸蝕 試驗結果는 全試片에 걸쳐 母體素地의와 類似하게 거의 浸蝕이 일어나지 않았으므로 相互比較를 爲하여 定量的인 浸蝕度를 算出할 程度가 되지 못해서 이를 略하였다. 다만 이 實驗으로서 本 混合鑛 成分單獨乃至複合物은 酸性 slag에 對하여 安定함으로 Cupolar 內張用材로서 適格視된다.

Fig. 6은 熱間線膨脹率 測定結果를 圖示한 것이다. 全試料 모두 母體素地의 것 보다 작은 값을 가지고 있어 그程度는 大體의으로 空晶石含有率 低下順이며 無空晶石의 頁岩만을 添加한 것이 가장 작다. 用途上으로 不連續式가마의 爐材를 爲始해서 熱處理用一般爐材로서 有利하다. 한편 曲線의 傾斜가 大體의으로 類似하여 約 600°C 以上の 溫度에서는 弱해지고 있다. 이 結果로서 添加物로 空晶石이 減少하고 反對로 頁岩含有率

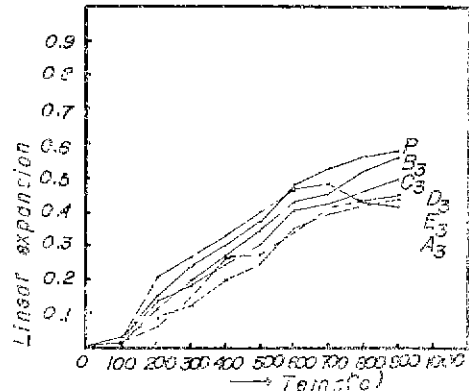


Fig. 6. Temporary linear expansion

이 增加 할수록 熱間線膨脹率이 적어지고있는 것으로 보아 空晶石 添加率이 많을 수록 燒結이 不充分하게 된다고 推理 할수 있을 것이다.

Fig. 7은 選擇的인 X線廻折分析의 結果圖이다. 이

patterns에서 보는 바와 같이 各 系列 別로 存在하는 主 成分物은 quartz와 cristobalite이며, 條件 變化에 따라 그들의 intensity의 差異를 招來하고 있다.

4. 結 論

1) 本 混合鐵을 添加함으로써 若干의 耐火度上昇勢를 보이며, 그效果는 單獨 添加材로서, 空晶石이 頁岩 때 보다 크다.

2) 成分鐵의 單獨的 또는 複合的 添加 如何를 莫論하고 添加率이 크면 燒結度가 떨어진다.

3) 酸性 slag에 對한 侵蝕度에는 影響을 미치지 않는다.

4) 本 混合鐵을 添加함으로써 熱間線膨脹率을 低下시킬수 있으며 그 效果는 頁岩 含量이 클수록 보다 크다.

References:

- 1) 金玉準, 金奎漢 “含炭層內的 chialstolite-shale의 開發利用에 關한 研究”, 鐵山地質, Vol. 8, No. 3 (1975)
- 2) 郭彰燮·沈元錫·李喜洙·吳在賢, “含炭層內的 Chialstolite bearing shale의 開發利用에 關한研究”, 鐵山學會誌, Vol. 12, p73~78 (1975)
- 3) KSL3115 “Testing Method for Compressive Strength of Fire Brick” (1973)
- 4) KSL311 “Testing Method for Refractoriness of Fire Brick” (1973)
- 5) KSL 3114 “Testing Method for Porosity, Water Absorption and Specific Gravity of Fire Brick” (1973)
- 6) KSL3116 “Testing Method for Hot Linear Expansion of Fire Bruck” (1973)

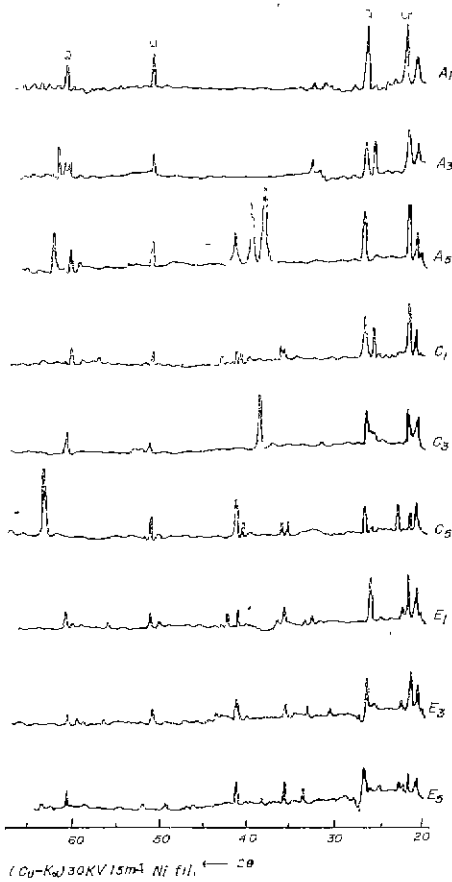


Fig. 7. X-ray diffraction pattern for selectively samples