

해설



내화재로서의 해안 모래

김 건 영

한국원자력연구소

인도의 해안 모래 (beach sand)는 규선석 (silimanite), 저어콘 (zircon) 같은 유용한 광물을 함유하여 내화재 부문에 있어서 중요한 잠재성을 갖고 있다. 인도는 7,600km이상의 매우 긴 해안선을 가지고 있고, 해사가 넓게 퇴적되어 있다. 해안선을 따라 존재하는 다양한 높이의 사구에는 티탄철석 (illmenite), 금홍석 (rutile), 저어콘 (zircon), 모나자이트 (monazite), 규선석 (silimanite), 석류석 (garnet) 등의 중광물 (heavy minerals)이 풍부하다.

백만년전도 훨씬 전에, 화성암 및 변성암이 풍화되면서 중광물이 분리되어 떨어져 나오게 되었으며, 특히 석영의 경우 파도에 의해 해안에 퇴적되었다. 중광물은 해안에 이르자마자, 다양한 자연적인 과정을 받기 쉽다. 해류, 파도, 바람, 폭풍우 등이 광물의 퇴적 및 농도의 분포를 결정한다. 해안 모래는 종종 희토류 (rare earth) 광물들을 포함한다. 이들을 분리하면 대개 티탄철석, 금홍석, 저어

콘, 규선석, 석류석, 석영 등의 혼합물이 된다.

인도에서 다양한 해안 모래 광물은 'Indian Rare Earths Ltd (IRE)'에서 취급한다. 다른 주요 생산국으로는 호주, 남아프리카, 미국, 캐나다, 노르웨이, 브라질, 말레이시아, 스리랑카가 있다.

해안모래를 분리시키는 작업 동안, 처음에는 이들이 농집되고, 건조된다. 고신장분리기 (high tension separator, HTS)는 모래를 전도성과 비전도성인 것으로 분리시킨다. 이들은 모두 다시 자성과 비자성으로 분리하기 위해 유도회전 자력분리기 (induced roll magnetic separator, IRMS)로 옮겨진다. 이후 각각의 분리물들은 습윤 및 건조분리 기술에 의해 선광된다. 여기에는 부유선광법과 정전기적인 과정도 포함된다.

이처럼 친환경적 중광물자원으로서 유용한 해안모래광물의 좀더 효과적인 활용방법에 대해 계속 연구가 진행중이며 이들의 일부를 여기에서 소개하고자 한다.

표 1. 인도산 해안 모래의 유형과 그 화학조성.

| 성분 (wt. %) | 규선석 모래 | | 저어콘 모래 | |
|--------------------------------|--------|------|---------|-------|
| | (O) | (Q) | Sand | Flour |
| Al ₂ O ₃ | 56.6 | 59.3 | 1.2 | 6.76 |
| SiO ₂ | 38.00 | 37.1 | 32.50 | 32.00 |
| TiO ₂ | 0.25 | 0.4 | 0.25 | 0.4 |
| Fe ₂ O ₂ | 0.4 | 0.5 | 0.1 | 0.13 |
| ZrO ₂ | - | 1.5 | 65.80** | 64** |
| CaO | 0.42 | 0.6 | - | 1.03 |
| MgO | 0.31 | tr. | - | - |
| Na ₂ O | 0.02 | 0.5* | 0.10 | - |
| LOI | 0.70 | 0.50 | 0.20 | 0.20 |

*K₂O포함, **H₂O포함

규선석(silimanite)

이 그룹의 광물은 규선석(silimanite), 홍주석(andalusite), 남정석(kyanite)으로 구성된다. 이들은 모두 화학식이 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 로서 63wt%의 Al_2O_3 를 함유하며, ZrO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO 를 소량 포함하기도 한다.

이들은 모두 몰라이트(mullite)를 생성하는 물질로서, 1,300~1,550℃의 온도에서, 몰라이트와 실리카로 분리된다.

이런 반응에서 만들어진 몰라이트는 결정구조에 있어서 매우 강한 결합력을 갖게 된다. 이들의 또다른 장점은 고온에서의 높은 강도, 낮은 열팽창, 그리고 물리·화학적 부식에 대한 강한 저항력이다. 결과적으로, 몰라이트는 모든 고알루미나 세라믹에 있어서 알루미늄 규산염 그룹 중 가장 이상적인 물질이다.

분리된 실리카는 불순물과 부분적으로 반응하여 유리질을 형성함으로써 제품의 품질을 떨어뜨린다. 이 경우 제품의 품질은 알루미늄이 첨가됨으로써 향상될 수 있는데, 열적 분해작용 동안 분리된 실리카가 알루미늄과 다시 반응하여 더 많은 몰라이트를 생성하게 된다.

IRE에 의하면 다음과 같은 두 가지 유형의 규선석 모래가 있다.

- OSCOM(O) : 산화제이철의 코팅에 기인한 노란색을 띠며, 석영과도 공존한다.
- QUILON(Q) : 약간의 zircon을 함유한다.

비록 석영과 저어콘이 물질특성을 떨어뜨리지 않더라도 O 유형의 철분이 코팅된 것은 묽은 산 처리로 제거하여 고온특성을 향상시킬 수 있다. 규선석 모래의 대표적인 화학조성을 표 1에 나타내었다. 또한 이들의 대표적인 X-선 회절상을 그림 1에 나타내었다.

현재의 기술은 내화용 고알루미나 집합체를 생산할 만큼 발달하였다. 저시멘트 캐스타블(low cement castable)에서 규선석 모래 사용의 효과가 연구되어 세 종류의 배치 조성이 정

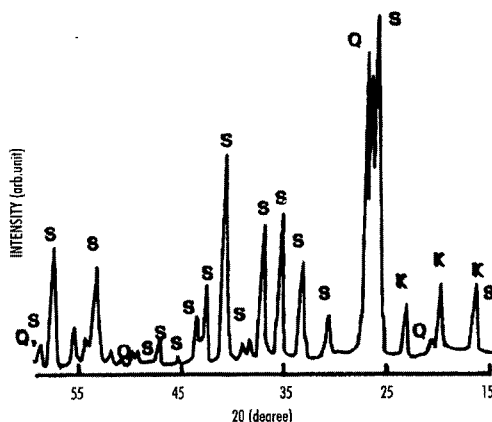


그림 1. 규선석 해안모래의 X-선 회절상 (S: 규선석, Q: 석영, K: 카올리나이트).

해졌다(표 2). 이들의 물리화학적 특성을 표 3에 정리하였다.

합성 몰라이트 집합체는 규선석 모래와 소성알루미나와의 소결 반응으로 만들어진다. 배치에서 Fe_2O_3 의 첨가는 액상의 형성에 기인한 밀도증가를 일으키며 이는 특히 높은 소결 온도에서 열역학적 특성을 떨어뜨린다. 이 몰라이트 집합체의 두드러진 특성을 표 4에 정리하였다. 또한 정확한 화학식을 갖는 집합체, Al_2O_3 가 풍부한 집합체, SiO_2 가 풍부한 집합체 등의 세 가지 유형의 미세구조들이 그림 2에 나타나 있다.

고알루미나 내화벽돌 또한 규선석 모래로부터 개발되었다. 이들의 전형적인 화학조성과 특성은 표 5에 나타나 있다.

고온의 절연벽돌 역시 규선석 해안모래로부터 만들어진다. 이들은 주로 열전도에 의한 용광로의 열손실 감소를 위해 이용된다. 열전도도는 내화벽돌 내부의 미세하게 생성된 공극에 의해 낮아진다. 그러나 이 공극들은 역학적 강도를 낮춘다. 이론적으로 전체 내화체내에 균질하게 분포하는 수많은 작고 닫힌 공극들을 생성시킴으로써 이 열전도도와 역학적 강도사이의 불균형을 조절할 수 있다.

규선석 해안 모래의 또다른 잠재적 활용 분야는 세라믹 섬유 분야다. 현재 기술은 절연재료 쓰이는 알루미늄 규산염 세라믹 섬유의 개발이

가능하다. 이는 전기 아크로에서 배치를 녹임으로써 만들어진다.

용광로를 떠난 용융체는 불어 흩뿌리거나 고속 회전 디스크위에 떨어뜨림으로서 섬유화된

다. 저비용, 매우 낮은 열전도도, 적절한 내화성으로 인해 이 물질의 사용이 늘어가고 있다.

최근에는 ZrO₂를 함유한 알루미노 규산염 섬유가 고온용 절연재로서 사용되기 시작했다.

표 2. 규선석 해안 모래를 이용한 저시멘트 캐스타블의 배치조성.

| Batch composition(% in total weight basis) | | | | |
|--|--------------|-------------|----|----|
| Ingredients | Fraction | composition | | |
| | | 1 | 2 | 3 |
| Sillimanite sand | As generated | 75 | 30 | 30 |
| Sillimanite sand | Fine | 15 | 15 | 15 |
| Non-plastic clay grog | Coarse | - | 45 | 30 |
| Fused alumina | Coarse | - | - | 15 |
| High alumina cement | - | 5 | 5 | 5 |
| Silica fume | - | 5 | - | 5 |

표 3. 저시멘트 규선석 모래 캐스타블의 물리-화학적 특성.

| Characteristics | Batch composition | | |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Al ₂ O ₃ content(%) | 60.00 | 50.00 | 60.00 |
| Physical properties | | | |
| Apparent porosity(%) [after 110°C/24 hours] | 11.22 | 13.20 | 12.54 |
| Bulk density(g/cc) [after 110°C/24 hours] | 2.66 | 2.43 | 2.53 |
| Cold crushing strength(kg/cm ²) [after 110°C/24 hours] | 500 | 550 | 560 |
| [after 900°C/2 hours] | 560 | 600 | 600 |
| Resistance to thermal spalling(cycle) [air quenching at 1,000°C] | +30 no crack | +30 no crack | +30 no crack |
| Abrasion resistance index(ASTM C-704) [samples dried at 110°C] | 58 | 44 | 41 |

표 4. 규선석 해안 모래로부터 몰라이트로 구성된 고알루미나 집합체의 주요 특성.

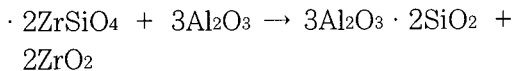
| Properties | SiO ₂ -rich | Stoichiometric | Al ₂ O ₃ -rich |
|---|------------------------|----------------|--------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ content(wt. %) | 57.6 | 71.8 | 80.0 |
| BD(g/cc) | 2.95-3.00 | 3.00-3.15 | 3.25-3.30 |
| AP(%) | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| HMOR(1,200°C) | 300-310 | 200-210 | 190-200 |
| Coefficient of TE(α) | 5.14×10(-6) | 5.68×10(-6) | 5.94×10(-6) |
| Major crystalline phases | Mullite | Mullite | Mullite, corundum |
| Service Temperature(°C) | 1,550°C | 1,650°C | 1,700°C |

저어콘(Zircon)

저어콘($ZrSiO_4$, 비중 4.6-4.7)은 산성 화성암에 널리 분포하며, 해안 모래 퇴적물에서 풍화와 자연적 공정에 의해 농집된다. 저어콘은 Al_2O_3 , TiO_2 , CaO 등의 소량의 불순물을 함유한다. 실제로 순수한 저어콘은 자력 및 정전기적 분리와 병행한 부유선광에 의해 해안 모래로부터 회수될 수 있다. 산세척, 소성, 건식 및 습식 분쇄 등의 연속적인 공정에 의해 내화재로 사용할 수 있는 다양한 등급으로 생산된다.

저어콘 모래의 X선 회절 양상은 불순물인 금홍석의 함유를 지시한다(그림 3). 전형적인 저어콘 모래와 분말의 화학조성은 표 1에 나타내어져 있다. 저어콘 분말에서 Al_2O_3 의 높은 농도는 라이닝이 Al_2O_3 로 이루어진 제트밀에 의한 오염에 기인한다.

1,700°C에 이르면 저어콘 모래가 산화지르코늄과 실리카로 분리된다(Banergee et al. 1995). 몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 형성시키기 위해서는 알루미늄을 첨가하여 1,400-1,600°C의 온도 범위에서 ZrO_2 와 함께 분리된 SiO_2 와 반응시킨다. 이때의 반응은 다음과 같다.



합성 몰라이트-산화지르코늄 집합체는 내부식성 내균열성, 열역학적 특성 등에서 매우 뛰어난 특성을 갖는다. 저어콘 모래와 알루미늄으로부터 만들어지는 합성 몰라이트-산화지르코늄 집합체의 특성을 표 6에 나타내었다.

이 집합체는 다시 성형하거나, 원래 덩어리 자체를 내화재로 사용한다. 유리 산업에 있어서 이들의 내화재로서의 잠재적 활용가치를 무시해서는 안된다. 몰라이트-산화지르코늄 집합체의 미세구조는 주상의 몰라이트 입자와 그 안에 원형의 산화지르코늄 입자가 배열하고 있음을 보여준다. XRD 연구에 의하면 주된 결정상은 몰라이트와 산화지르코늄이며, 모두 단사정계 및 사방정계이다.

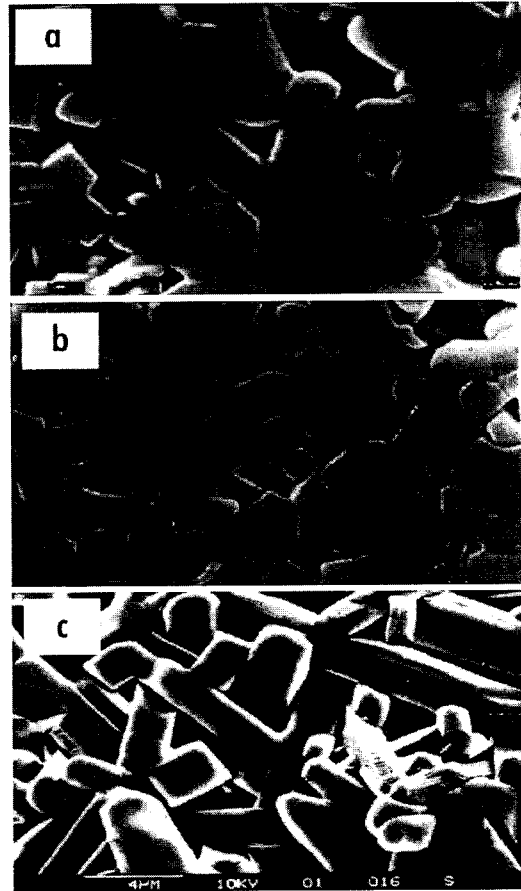


그림 2. 합성 몰라이트 집합체의 SEM사진; (a) Al_2O_3 풍부한 집합체, (b) SiO_2 풍부한 집합체, (c) 이론적 화학식에 맞는 집합체.

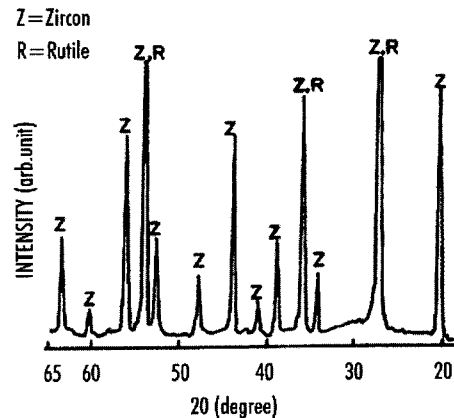


그림 3. 몰라이트-산화지르코늄 집합체의 X-선 회절상.

표 5. 규선석 해안 모래로부터 고알루미나 내화벽돌의 대표적인 화학조성 및 특성.

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| Batch composition | |
| Raw material | Weight(%) |
| Beach sand sillimanite (as received) | 75 |
| Beach sand (fine) | 15 |
| Plastic clay + bond + additive | 10 |
| Chemical composition | |
| Al ₂ O ₃ (%) | 60 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0.5 |
| Physical properties | |
| CCS(kg/cm ²) | 500-600 |
| RUL(ta)(oC) | 1,550 |
| HMOR(1,400℃)(kg/cm ²) | 70 |
| AP(%) | 18-20 |
| Thermal spalling(cycles) | +30 |

표 6. 합성 몰라이트-산화지르코늄 집합체의 화학조성.

| | |
|------------------------------------|-------------------|
| chemical composition(wt. %) | |
| Al ₂ O ₃ | 48-55 |
| SiO ₂ | 16-20 |
| ZrO ₂ +HfO ₂ | 25-36 |
| BD(g/cc) | 3.1-3.6 |
| AP(%) | 1-4 |
| Mineral phases | Mullite, zirconia |

저어콘 모래의 다른 용도는 고급 내화재의 주재료가 되는 산화지르코늄을 생산하는 원료이다. 기본적인 황산염 처리를 통해 저어콘 모래로부터 ZrO₂를 추출해낸다. 산화지르코늄 내화벽돌의 생산을 위해 부분적으로 안정화된 산화지르코늄이 사용되며 이들은 CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂ 등과 같은 안정제를 첨가하여 생성된다. 연속 주조 내화재는 산화지르코늄 가루를 이용하여 균질한 압력을 가하고, 요구되는 결합 유형에 알맞는 다양한 온도에서 소결시킴으로써 생산된다.

산화지르코늄 내화재의 미세구조는 정육면체 및 단사정계의 산화지르코늄상과 공존하는 정육면체상으로 구성되며 매우 미세한 공극도 존재한다. 저어콘과 안정화된 산화지르코늄 내화재의 특성을 표 7에 정리하였다.

표 7. 저어콘 및 안정화된 산화지르코늄 내화벽돌의 특성.

| | | |
|---|-----------|---------------------|
| Properties | Zircon | Stabilised zirconia |
| Chemical composition | | |
| ZrO ₂ (min) | 60.0 | 95.0 |
| SiO ₂ | 33.0 | - |
| BD(gcc) | 3.8-3.9 | 4.8-4.9 |
| AP(%) | 15 | 20 |
| MOR(N/mm ²) | 16 | 70 |
| Refractoriness(℃) | 2500-2600 | 2424 |
| Basic slag resistance(wear) | 1 | 20 |
| Thermal expansion coefficient(%) (0-1,500℃) | 4.7 | 6.0 |

맺음 말

인도는 거대한 해안 모래 광물 광상을 소유한 국가 중 하나이다. 이 자원은 이들의 탐사에 목적을 가진 과학자 및 기술자들의 주목을 받고 있다.

규선석과 저어콘 모래는 모두 경제적으로 정제될 수 있고, 고알루미나 내화벽돌, 저시멘트 캐스타블, 저어콘 내화재 등의 생산뿐만 아니라 합성 원료 물질을 만드는데 사용된다. 합성 몰라이트나 저어콘-몰라이트 집합체와 같은 합성 집합체의 더 나은 개발이 가능하며, 또한 이는 무한한 미래의 가능성을 갖고 있다.

칼슘염 및 마그네슘염 안정화 산화지르코늄은 연속 주조 내화벽돌의 제조에 다량 사용된다. 그러나 내화벽돌 분야와는 별개로 인도산 저어콘 모래로부터 생산된 산화지르코늄은 고급 산업용 세라믹 분야에 있어서 매우 많은 활용도를 갖고 있다.(자료원: Industrial minerals 4월호)