

# 시멘트 燒成가마用 耐火物의 今後的 問題點

田賀井秀夫

〈日本 東京工大 名譽教授〉

(本稿는 지난 5月 10日 雙龍洋灰 寧越工場에서 開催된 同 博士 招請 講演會 內容을 收錄한 것임)

最近 시멘트 燒成가마는 눈부신 발전을 하였으며 生産性 및 에너지效率 面에서도 飛躍的인 發展을 하고 있으나 앞으로 石炭專燒가마의 高負荷運轉에 있어서의 시멘트의 合理的 生産을 고려해 볼 때 가장 重要한 것은 使用되는 耐火物의 適切한 選擇에 달려 있다. 시멘트工業에 있어서 耐火物에 대한 앞으로의 要求條件은 多種多樣하여 이에 對應하는 努力이 必要하다.



NSP 키른 各部의 耐火物을 검토해 보기로 하자.

## 1. 프리히타

보통 4~5 단의 사이클론을 直列로 配置한 形式으로서 위로부터 原料를 投入하고 最下段으로부터 키른 排가스를 導入하여 巨視的으로보면 向流에 依한 熱交換을 通하여 주로 原料의 豫熱과 一部の 脫炭酸이 下段에서 일어난다. 따라서 氣의 溫度는 출구에서 300~400°C, 입구에서는 1,100~1,200°C 程度이다. 그러므로 使用耐火物은 거의 粘土質 샤모트벽돌이며 溫度에 따라 SK 30~33 番이 主體를 이루고 있으나 一部 高溫 사이론 部分에서는 耐摩耗性이 要求되어 SK 34~35 番이 使用된다. 이 高溫部에서는 akali-sulphate를 中心으로 한 低融點物質이 生成되며 결국 프리히타의 코팅트러블의 原因이 된다. 이와같은 코팅트러블은 사이클론內部, 즉 導管에 두껍게 附着되어 결국은 通風阻害 및 集塵效率의 低下 등을 불러 일으키는 原因이 되는 것으로 이러한 현상을 방지하기 위해서는 앞에 말한 低融點物質이 附着하기 힘든 벽돌을 採用할 必要가 있다. 現在로서는 SiC벽돌, 熔融알루미나質벽돌, 不定形耐火物로서는 SiC를 30~40% 含有하는 캐스터블 등이 使用되고 있으나 알카리反應, 스폴링 혹은 表面酸化에 依한

열화, 박리 등이 일어나 長期耐火는 아직 없는 실정이다.

## 2. 칼시네이터(脫炭酸爐)

脫炭酸反應을 目的으로 하는 部分으로서 프리히타導管에 삽입되어 있는 것, 併設되어 있는 다스트콜렉타로서 프리히타導管에 組立되어 있는 煨燒爐로서 霧圍氣의 溫度는 850~900°C 程度이며, 耐火物로서는 耐火度가 比較的 낮아도 좋다. 그러므로 대체로 SK32~35 番程度의 粘土質샤모트燒成 벽돌을 使用하고 있다. 그러나 오늘날에는 煨燒爐에 脫硝機能을 부여하기 위하여, 一部를 還元霧圍氣로 使用하는 方式이 採用됨에 따라서, 未燃燒炭素 혹은 CO가스의 影響을 받아, 化學的인 스폴링을 일으켜 脫落하는 샤모트벽돌이 발생하였다. 이것에 대한 對策으로서 그 원인이 되는 벽돌중의  $Fe_2O_3$ 를 최소한으로 줄이고 또한 氣孔率도 낮은 高아루미나질 벽돌의 使用이 必要하게 되었다.

煨燒爐에서는 2次空氣로서 큰cooler로 부터 도입한 高溫(650°C~850°C)의 空氣를 使用하기 위하여 그것을 導入하는 熱風管의 라이닝으로서 斷熱效果도 重視하여, 耐火 벽돌과 斷熱벽돌의 二重構造의 벽돌이 主流를 이루고 있으나, 最近에 와서 더우기 斷熱性이 좋으며 또한 耐摩耗性이 뛰어난 버블알루미나(熔融알루미나의 中空粒子)를 使用한 벽돌이 개발되어 있으나 價格的인 面에서 아직도 미흡한 점이 있다.

## 3. 키 른 本 體

프리히타는 850°C~950°C 이나, 燒成爐는 1,450°C가 理論燒成溫度로서, 實際키른의 內 部溫度는 1,600~1,700°C 程度의 霧圍氣溫度를 가진다.

키른의 內部狀態에 의하여, 前半의 昇溫과 脫炭酸이 일어나는 低溫帶과, 後半의 크링커反應이 일어나는 高溫帶로 大別된다.

### 3-1 前 半

前半에서는 原料가 加熱되어 脫炭酸反應이 完結되며, 一部크링커鑛物의 初期生成物이 合成된다. 여기에 使用되는 耐火物은 耐火度보다는 알카리나  $SO_3$ 에 對한 化學的 安定성과 斷熱效果가 要求된다. 從來에는 SK34~35 番의 샤모트벽돌이나 高알루미나질 벽돌을 使用하였으나 NSP 키른이 되면서 最近에는 마그네사이트-크롬質鹽基性 벽돌의 뒷면에 高알루미나質斷熱 벽돌을 붙인 二層 벽돌을 使用하는 경우가 많아지고 있다. 또한 알카리 등에 依한 劣化를 防止하는 意味에서  $MgO-MgO \cdot Al_2O_3$  등의 Re-bond 벽돌도 最近 使用되어 耐火時間을 길게 하고 있다.

### 3 시멘트 심포지움

키른의 直徑이 5m이하의 키른에서는 이 부분에서 生成되기 쉬운 sulphate ring 이라 불리는  $R_2SO_4$  등의 低融性 物質을 多量含有하는 推積物이 生成되어 키른의 安定作業이 阻害되는 경우가 있다. 이와같은 sulphate ring 의 附着防止로서는 앞에 말한  $MgO-Al_2O_3$  系 스피넬벽돌이 아주 有效하다.

#### 3-2 後 半

後半, 즉 키른의 高溫帶는 3개의 部分으로 나누어 低溫帶로부터

a) Transit - zone

b) Sintering - zone

c) Cooling - zone

으로 나눈다.

이 세부분에서는 각각 耐火物의 選擇條件이 각기 다르다.

##### a) transit - zone

原料는 거의 脫炭酸이 完了되며 크링카중에는 低融點시멘트鑛物이 生成이 시작되므로 液相反應이 一部 일어나는 곳이다.

벽돌에 있어서는 마크로하게는 알카리아닥트,  $SO_3$  化學反應이 일어나며 마크로하게는 이와같은 液相生成物에 依한 벽돌面에의 原料의 附着과 벽돌의 脫落이 문제가 되는 場所이다. 따라서 耐火벽돌은 이와같은 霧圍氣에서 化學的으로 安定하며 또한 熔融을 시작한 原料의 附着이 적은 것을 採用하지 않으면 안되는 部分이다.

現在 이와같은 條件에 가까운 것으로서는 스피넬 벽돌이 좋다. 그러나 骨材인 마그네시아 스피넬은 電融品이 아니라 燒成스피넬이라도 무방하다. 스피넬 이외에는 소위 말하는 세라믹본드를 가지는 다이렉트 본드인 마그네시아-크롬제의 鹽基性벽돌이 一般的으로 사용되고 있다.

여기서 다이렉트본드 벽돌을 使用하는 意味는 코팅의 脫着이 많은 이 부분에서 벽돌의 熱間曲強度가 耐火時間과 密接한 關係를 가지고 있음이 알려져 있으므로 一般的으로  $1,250^{\circ}C$ 에서는  $90 \sim 110 \text{ kg/cm}^2$  以上の 것이 바람직하며 이때  $MgO$  의 含有量보다  $Cr_2O_3$  의 含有量이 重要하다.

##### b) sintering - zone

燒成帶라 불리는 이 部分에서는 시멘트의 크링커化 反應이 完結되는 가장 高溫으로되는 部分이므로 따라서 耐火物로 가장 耐火度가 높은 것이 必要로 되는 곳으로서 불꽃의 焦點附近溫度는  $1,700^{\circ}C$  이상으로 된다. 最近에는 耐火度는 물론, 벽돌에 安定

된 強固한 크링코팅을 붙여서 벽돌을 보호하는 方法을 採用하여 이것에 依하여 耐火物의 耐用壽命이 크게 늘어난다는 사실을 인식하고 그에 따라 使用되는 耐火벽돌이 점점 變貌되고 있다. 이것은 다이렉트본드인 超高温燒成의 鹽基性벽돌로부터 보통의 크레이본드인 마그네시아-크롬계의 燒成品을 使用하는 편이 좋으며 MgO 의 含有量도 70%程度의 것으로 족하다. 이것은 다이렉트본드 高温燒成品보다도 普通燒成品쪽이 크링카 코팅이 부착하기 쉬우며 또한 施工面에 있어서도 이러한 코팅을 가능한한 빨리 그리고 強固하게 부착시키기 위하여 여러가지 方法이 취해지고 있다. 그러한 方法의 하나로서 벽돌 적재시의 目地鐵板을 一部 벽돌施工面보다 表面으로 나오도록 하여 熔融鐵板에 의하여 코팅을 助長시켜 火入後 初期段階에 코팅-벽돌-目地를 一體化시켜 이것에 依하여 sintering zone 의 벽돌면을 신속하게 保護하는 方法이 採用되고 있다.

最近石炭專燒가 一般化되고 또한 一部에서는 코크스類도 燃料에 混合使用되는 경우가 있어서 燒成帶에 未燃燒炭素가 벽돌면에 附着하는 경우도 고려하여 벽돌 중의  $Fe_2O_3$  의 含有量을 極小化시켜 그것에 依하여 스펀링을 防止하는 쪽으로 변화되고 있다.

따라서 마그네시아-크롬계의 鹽基性벽돌의  $Fe_2O_3$  含有量을 5~7%로부터 3~4%로 하여 많은 實積을 쌓고 있다.

그 이외에도 6價크롬公害防止라는 면에서 돌로마이트 벽돌, MgO-MgO- $Al_2O_3$ 계 스피넬벽돌이 相當히 좋은 實積을 나타내고 있으며 特히 電融스피넬을 骨材로 한 Re-bond 벽돌이 좋은 結果를 보여 주나 價格이 높다는 점이 지금으로서는 문제의 하나이다.

#### c) cooling zone

이 部分은 sintering zone 의 末端으로부터 火入의 出口까지, 2次空氣의 影響 등에 依하여 溫度變化도 크며 벽돌면의 코팅부착도 적으며, 스펀링이라던가, 크링카의 摩耗 등에 의하여, 火入 内部에서는 耐火物의 損耗가 가장 크며, 壽命이 짧은 部分이다. 종래에도  $Al_2O_3$  95% 以上の 高알루미나질벽돌이 使用되고 있었으나 오늘날에는 스펀링성을 고려하여 粗粒子配合의 마그네시아-크롬계의 다이렉트본드 벽돌이 常用되고 있다.

#### 4. 火入 food와 cooler

最近의 NSP 火入에 있어서는 二次空氣의 溫度가  $800^{\circ}C$  以上으로 되기 때문에 종래의 SK 33~36 番의 샤모트 벽돌 대신으로 MgO 60%정도의 鹽基性 벽돌이 使用되고는 있으나 膨脹이 크며, 施工面에 있어서 문제가 많다. 一部에서는 스피넬 벽돌이 使用되고

있으며 cooler 쪽벽 등 크링카와 直接 接觸하는 部分은 SiC벽돌이나 알루미늄質 電鑄 벽돌이 使用되고 있다.

## 5. 今後의 問題點

### a) 耐火斷熱벽돌

에너지 問題의 合理性을 생각하면 시멘트 키른의 放散熱의 削減이 重要하며, 熱風管 등의 保溫斷面에는 定形, 不定形 어느쪽으로든지 뛰어난 製品이 開發되어 시멘트 工場에서는 汗숨 돌린 듯한 감이 든다.

그러나 가장 放散熱이 큰 키른 本體의 斷熱은 安定하게 長期使用 가능한 벽돌이나 材料가 아직 開發되어 있지 못하다.

現在까지 耐火 벽돌의 뒷면에 여러 종류의 斷熱材를 化學的 혹은 熱的으로 부착시킨 二層構造의 것, 혹은 뒷면에 空間을 설치한 것 등이 開發되기도 했으나, 이들 모두 機械的이나, 構造的 스펀링에 의한 強度面에서 全面的인 使用까지는 아직 이르지 못하고 있다. 最近 試驗的으로 좋은 結果를 가져온 것으로서 스피넬벽돌의 뒷면에 同質의 熔融物에 依한 氣泡를 混入시킨 것이 있다. 그러나 價格的으로는 아직 만족치 못하고 있다.

### b) non-Cr 벽돌로서 돌로마이트 벽돌을 재평가

現在 代表的 non-Cr 벽돌은 스피넬 벽돌로서, 耐알카리, 耐스폴링性은 종래의 高 알루미늄質이나 clay-bond 鹽基性 벽돌에 比하여 우수하기는 하지만, 코팅부착성 이나 耐火度라는 면에서 버너불꽃이 닿는 焦點附近의 高温域에 一部 rebond type 의 spinel 벽돌이 소량利用되고 있을 뿐, 여전히 主力은 마그네시아-크롬 鹽基性벽돌 이다. 한편 유럽이나 미국에서는 돌로마이트벽돌이 多量 使用되고 있으며 그 物性 역시 우수하다. 그러나 日本에 있어서는 스테킹의 問題가 있어 거의 使用되고 있지 않다.

돌로마이트 벽돌은 燒成키른에 使用되었을 경우 시멘트 크링카와의 反應性이 좋으며, 表面에 강력한 코팅을 形成하여 벽돌을 保護하며, 그耐用時間을 연장시킨다는 사실은 確認되었다. 不消化性 돌로마이트 벽돌이 開發되면 燒成帶用耐火物로서 그 使用은 飛躍的으로 增加될 것이다.

### c) 不定形 耐火物

시멘트 工業에 있어서는 프리히타, cooler, 바나를 中心으로 各 部分에 多量의 不形耐火物이 使用되고 있으며 耐火物의 消費量은 시멘트 1 ton에 대하여 0.6 ~ 1.2 kg이

必要하며 그중 10%가 不定形耐火物이다. 種類別로는 프리히타, 칼사이너系統에 霧圍氣의 溫度가 800~1,100°C 정도의 領域에는 그 溫度에서 強度의 低下가 적은 인산系의 것이 一般적으로 使用되고 있다. 그보다도 낮은 溫度域에서는 原料의 附着이 적은 微粒子系의 것이 主流을 이루고 있다. cooler 熱風管의 벤트部에는 耐摩耗性의 粗粒子 캐스터블 혹은 프라스틱 내화물이 主流을 이루고 있다.

NSP는 키른의 能力이 비약적으로 上昇되고 키른 燒成帶의 熱負荷가  $6.5 \sim 7.3 \times 10^6$  kcal/m<sup>2</sup>h 정도가 되면 바나保護用耐火物은 대단히 荷酷한 條件에 놓이게 되며 長時間 耐用을 위해서는 여러가지 問題點이 생긴다.

現在는 粒子가 갖는 캐스터블, 혹은 스피넬 骨材의 캐스터블 등의 不定形이 主流을 이루고 있으나 이것은 시멘트燒成가마에 있어서의 weak point 의 하나이다.

## 6. 其 他

石炭專燒로 되어 石炭의 燃燒效率의 向上이 시멘트 生産의 熱量消費削減에 가장 有效하다는 點에서 燃燒技術改善이 여러가지로 研究되고 있다. 그중 하나로서 바나의 微粉炭吐出速度를 上昇시키는 것이 시도되고 있으나, 이때 바나가 石炭에 의하여 摩耗되어 그것이 加速度的으로 進行되어 바나의 耐用時間이 크게 減少되므로 現在 커다란 問題로 대두되고 있다.

바나의 材質向上이 기도되고 있으나 耐熱性을 가지는 耐摩耗性材料는 金屬으로서는 條件不足이며 세라믹스가 使用되기에 이르렀다. 現在 ZrO 鑄造品에 依한 바나의 노즐이 一部 採用되고 있다. 그 이외에도 세라믹스를 利用한 耐摩耗材가 앞으로 더욱 檢討되어야 할 것이며 싸이크론의 內筒, 웬브레이드의 라이닝, 空氣輸送管의 라이닝 등 耐摩耗, 耐熱이 兩立되는 材料의 研究開發이 必要하다.

(明知大學 窯業工學科 工學博士 李脚喜 譯)