

Rotary Kiln用 耐火物 의 알카리에 대한 損傷原因과 對策

金殷泰 · 朴春柱* · 金仁奎

〈朝鮮耐火 技術研究所〉

1. 序 言

最近 수년간에 걸쳐 cement rotary kiln 의 大型化 및 設備의 近代化에 따라 new suspension preheater (N.S.P)의 出現과 使用燃料의 變化는 淸목할 만하다.

이에 따라 kiln 內張耐火物에 대한 操業條件은 여러가지로 苛酷化되었으며 kiln 內部の 化學的 成分에 따라 損傷形態가 다양하다고 본다. cement 製造 cost 중 耐火物 cost 比重은 1~2% 정도이지만 耐火物事故가 發生하면 장기간에 걸쳐 全工程이 stop 되기 때문에 間接적인 損失은 매우 크다고 말할 수 있다. 따라서 耐火物損傷에 가장 큰 原因을 分析하고 對策을 세우는 것이 제일 중요하며 그 중에 代表的인 것은 alkali 反應에 의한 손상으로서, 煉瓦稼動面에 浸入하여 coal 燒成에 의한 濕度霧圍氣 變化에 따른 剝離에 의한 마모가 일어나는 反應 mechanism을 檢討하고 alkali attack에 強한 耐alkali 性 煉瓦를 高알루미나 材質로서 改善하고자 한다.

2. alkali 化合物에 의한 煉瓦損傷 mechanism

2-1 cement 使用原料 alkali 含有量

cement 製造에 사용되는 一般的인 原料를 alkali 分析한 結果를 〈표-1〉에서 보면 점토의 경우가 3.65로 많은 量의 K_2O 를 含有하고 있으며,

使用原料 alkali 含有量

〈표-1〉

	석회석	점 토	철 광석
K_2O	0.47 %	3.48 %	1.83 %
Na_2O	0.05 %	0.17 %	0.11 %
계	0.52 %	3.65 %	1.94 %

또한 燃料로 使用하고 있는 coal 의 分析結果 무시 못할 alkali 量을 含有하고 있으며 평균 1.1%의 K₂O, Na₂O를 남기고 있다는 것을 <표-2>에서 알 수 있다.

coal 分析結果

<표-2>

産 地	ash	F·C	ash 分析								
			Ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
카나다산	14.34	63.59	0.1	48.4	35.5	4.9	6.1	1.9	1.9	0.52	0.64
남아프리카산	13.69	57.08	0.2	43.8	35.8	5.1	7.9	1.3	4.3	0.34	0.34
평 균	14.0	60.33	0.1	46.1	35.7	5.0	7.0	1.6	3.1	0.43	0.49

또한 cement clinker 分析結果를 보면 평균 0.91% alkali가 검출된다.

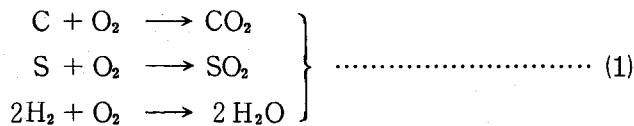
clinker 分析結果

<표-3>

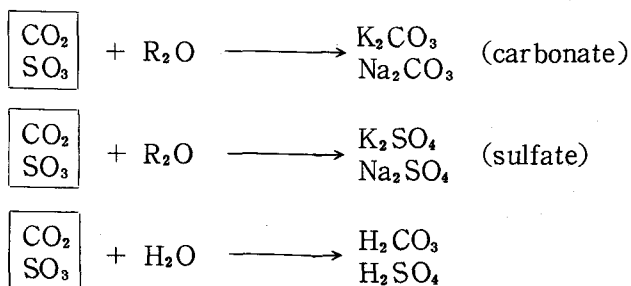
No.	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	비 고
1	0.3	1.0	0.15	1 종
2	0.4	0.66	0.1	5 종
3	0.3	0.71	0.14	
4	0.3	0.73	0.11	
평 균	0.3	0.78	0.13	

2-2 燃燒反應

rotary kiln 內의 연소gas는 증발 혼합되어 연와와 반응하며 kiln 內部에서 응축되지 않은 것은 계속 순환하여 다음 式과 같은 反應을 일으킨다.

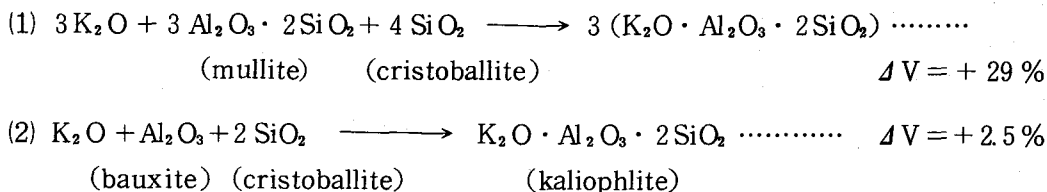


(1)式에서 生成된 酸性酸化物과 強알카리와 反應하여 carbonate, sulfate, chloride 등의 alkali 化合物이 生成하며 또한 (1)式의 酸性酸化物이 물과 反應하여 H₂CO₃, H₂SO₄ 등이 生成한다.

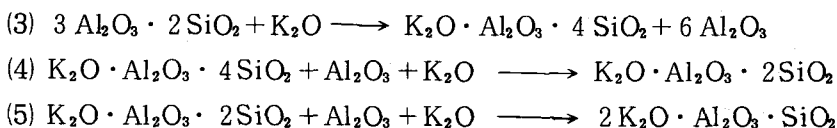


2-3 alkali 酸化物과 煉瓦反應

alumina-silicate 耐火物과 alkali 가 反應하게 되면 feldspathic mineral 과 glass 상이 生成되는데 feldspathic 鑛物은 高温으로 될수록 volume 이 팽창하여 spalling 및 剝離가 發生된다. 또 glass 狀은 alkali 단독으로는 700°C 부터 液狀이 生成되며 CaO 와 混合時는 525°C 부터 液狀의 存在가 가능하다는 것이며 다음 식으로 反應기구를 소개할 수 있다고 본다.



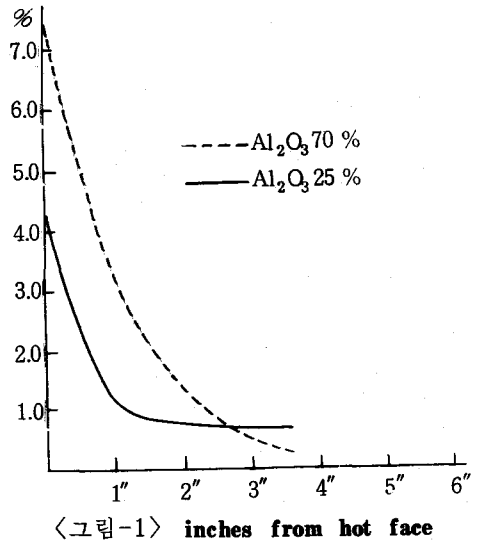
상기의 두 식에서 mullite 와 反應하여 29%의 체적팽창을 가지며 bauxite 系와 反應하면 2.5%의 체적팽창을 일으킨다는 것을 알 수 있다. mullite 와 K₂O는 高温에서 的 反應을 (3), (4), (5)式으로 表示할 수 있으며 溫度가 오르면 농축되어 연와성분과 反應하여 leusite, kaliophilite, nephelite 등 反應광물이 확인되어 反應에 의한 耐火物의 浸蝕部位는 K₂O·Al₂O₃·SiO₂ - K₂O·Al₂O₃의 固溶體가 되며 팽창계수가 다르기 때문에 耐火物의 溶積變化에 의한 조직이 파괴되고 peeling 현상이 發生된다. corundum 系의 경우는 K₂O와 反應하여 (K·Na)Al₂O₃ 화합물을 生成한다.



2-4 耐火物 材質에 따른 alkali attack level

cement rotary kiln에서 6個月 使用했던 耐火物 材質(Al₂O₃含量)에 따른 alkali attack 量을 조사한 것으로 Al₂O₃ 70%의 高알루미나材質은 hot face로부터 3" 이

상의 깊이까지 많은 量의 alkali가 浸透되었음을 알 수 있고 이에 比하여 高珪酸質(Al_2O_3 25%)은 적게 浸透되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 表面으로부터 氣孔사이 matrix部를 glass化되어 alkali 침투가 억제되는 것으로 사료된다. 따라서 mullite系 高알루미나質 煉瓦는 침투에 의한 체적변화를 일으키며 操業時에 熱의 stress에 의한 압축응력이 더욱 가중되어 slapping 현상으로 稼動面으로부터 층층이 剝離됨을 발견할 수 있다.



3. 使用後 煉瓦組織 損傷原因 分析

3-1 chamotte 質 瓦損傷

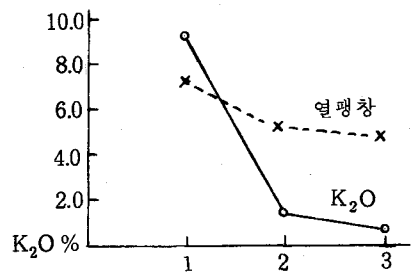
습식 rotary kiln에서 5,000 시간 사용했던 연와의 成分分析과 一般物性を 조사한 결과를 <표-4>에 나타냈으며, 稼動面으로부터 3等分하여 7%, 10~20%, 20~30% 간격으로 절단한 조직을 試驗한 것으로 가동면으로부터 깊을수록 열팽창은 낮아지며 alkali 浸透量과 비례하고 있다.

각 층의 化學成分

<표-4>

층	Ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	total
1	0.52	38.59	43.61	1.96	3.88	tr	9.38	1.77	99.78
2	0.35	43.42	49.06	1.53	2.38	tr	1.63	1.48	99.85
3	0.02	45.85	50.10	1.64	0.86	0.35	0.45	0.34	99.61

이 結果로서 稼動面に 浸透된 alkali는 체적변화를 일으키며 열팽창계수를 높여주는 원인이 되고 있으며 층간 열팽창과 K₂O 含量 비례는 <그림-2>에 나타내었다.



<그림-2> 층간 열팽창률과 K₂O 含量관계

3-2 高알루미나質 煉瓦 alkali 浸透

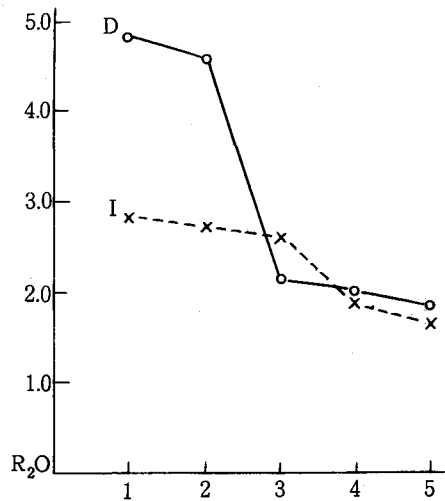
kiln의 inlet, outlet 部位에 高알루미나質을 使用하고 있는데 여기 使用되고 있는 2 品種의 煉瓦를 S社 N.S.P. kiln에서 6 個月~1 年 사용후 alkali 分析을 5 단계로 구분하여 검토한 결과치를 <표-5>에 나타냈다.

高알루미나質 煉瓦 R₂O 分析結果

<표-5>

outlet (DAM) SK 39			inlet SK 38				
sample	Na ₂ O	K ₂ O	계	sample	Na ₂ O	K ₂ O	계
D - 1	0.26	4.60	4.86	I - 1	0.78	2.09	2.87
2	0.64	3.94	4.58	2	0.75	1.98	2.73
3	0.56	1.57	2.13	3	0.84	1.89	2.63
4	0.50	1.49	1.99	4	0.85	1.08	1.93
5	0.48	1.37	1.85	5	0.54	1.20	1.74
사용기간	6 개 월			사용기간	1 년		

표에서 나타낸 결과치를 도표화시켜 <그림-3>에 나타냈는데 alkali 침투량은 dam zone 연와가 매우 높다는 것이 증명되며 chamotte 材質煉瓦보다 더 깊게 많은 量의 alkali가 침투되었다는 것을 밝힐 수 있으며 이는 高알루미나材質과 物性的인 면에서도 검토될 수 있다.



<그림-3> 층간 R₂O의 浸透量

4. 實驗方法

4-1 原料試驗

品質改善 研究를 위한 기초시험으로 粘土, 天然原料, 合成原料 등 12 종류의 원료를 골라 0.297 %로 粉碎한 다음 약간의 粘土를 혼합하여 50 %×60 %φ의 원통 중심부에 25 φ×20 H의 구멍이 있는 도가니를 形成하여 1,300 °C로 소성한 후 도가니법에 의한 alkali 反應 test를 行하였다.

그 조건은 <표-6>에 의해 2 가지 方法으로 試驗을 行한 후 사진촬영하였다.

alkali 反應 試驗條件

<표-6>

項目 \ 方法	test 1.	test 2.
침 식 제	K ₂ CO ₃	K ₂ SO ₄ 52 % Na ₂ SO ₄ 18 % KCl 20 % NaCl 10 %
투 입 량	15 gr	15 gr
소 성 온 도	1,300 °C × 3 Hrs	1,400 °C × 2 Hrs

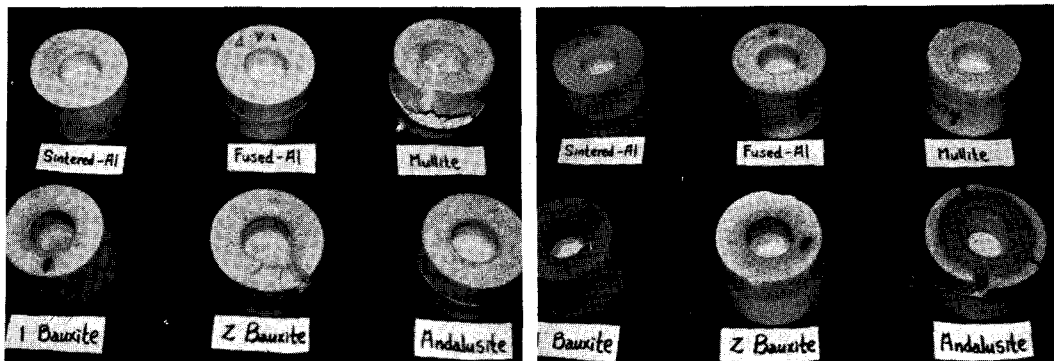
일반적으로 4group으로 分類하였을 때 mullite andalusite系 原料가 가장 심한 반응을 나타냈으며 chamotte와 粘土類에서는 K-chamotte와 水飛粘土가 양호한 반응상태로 表面이 깨끗하였다. 국내점토는 유리silica成分이 多量 存在하며 염분 및 alkali含量이 높은 관계로 매우 나쁜 상태를 나타내 주고 있었다.

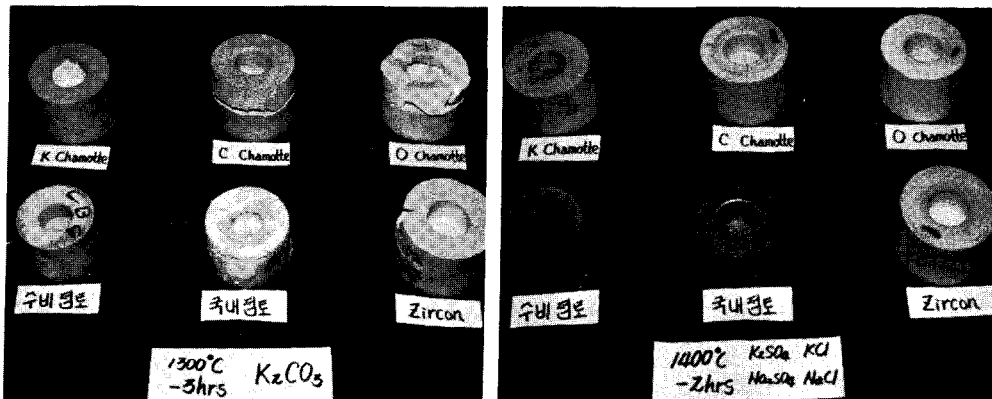
<표-7>에는 group別 反應 상태를 나타내었다.

反應 狀 態 度

<표-7>

group \ 양호도	◎	△	× (不良)
1	sintered-Al	Fused-Al	mullite
2	1 bauxite	2 bauxite	andalusite
3	K-chamotte	C-chamotte	O-chamotte
4	水飛粘土		國內粘土





<그림-4> 原料別 alkali test 結果

4-2 試製品 製造 및 實驗

原料試驗을 기초로 하여 配合를 設計하였으며 그 비교는 기존품(H₂재질) 품질과 비교시험 하였다. 또 新配合에 alkali反應 및 그 밖의 特性을 갖추기 위하여 첨가제로서 silica 粉을 소량 첨가하여 그 效果를 조사하였으며 試製品은 230×114×65 mm, straight 並形으로 300 ton friction press 에서 8회 加壓한 후 1,380°C에서 2시간 유지 燒成하였으며 K·S 規格에 따라 일반물성을 시험한 후의 結果를 <표-8>에 나타내었다.

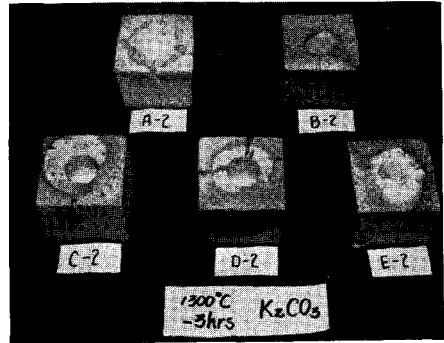
配合別 物性

<표-8>

항목	배합	A	B	C	D	E
	첨가제 (%)	기존제품	개선품	+ 3	+ 5	+ 7
기 공 률 (%)		18.38	16.98	15.90	16.85	16.03
흡 수 율 (%)		7.44	6.87	6.39	6.85	6.45
부 피 비 중		2.47	2.47	2.50	2.46	2.49
압축강도 (kg/cm ²)		621	712	820	712	725
SiO ₂ (%)		27.4	28.4	28.9	29.3	29.66
Al ₂ O ₃ (%)		69.3	69.2	69.0	68.6	68.2
Fe ₂ O ₃ (%)		1.4	1.3	1.3	1.31	1.34

또 ULTRA SONI SCOPE 고온탄성률 측정기에 의하여 탄성계수를 상온과 1,000°C에서 30分 급냉시킨 후 5회시험을 반복했으며 熱間 曲強度시험은 6.4°C/min 승온에 의하여 1,400°C에서 1시간 유지후 산화분위기에서 結果를 얻었다.

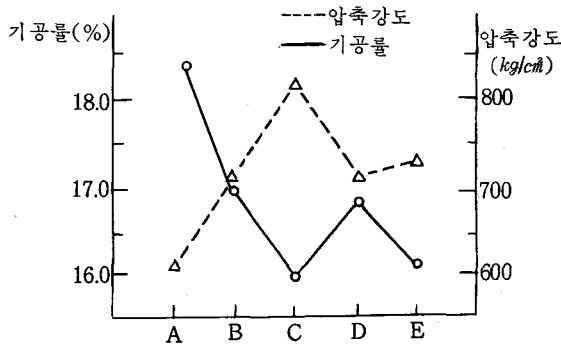
荷重軟化試驗은 시편을 $50\phi \times 50\ell$ 로製作하여 분당 5°C 씩 승온하여 $5\ell/\text{min}$ N_2 분위기하에서 T_2 값을 얻었으며, 熱間線膨脹率試驗은 $10\phi \times 50\%$ 시편에 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 $1,000^\circ\text{C}$ 와 $1,500^\circ\text{C}$ 高温에서結果値를 얻었다. alkali test는 전술한方法으로 시편을製作하여 K_2CO_3 침식제를이용한 방법을 선택했으며 spalling test는 판넬식 방법에 의하여 $1,200^\circ\text{C}$ 로 유지하여 20分加熱에 2分水冷하여 12회 반복한상태를 그림으로表示하였다.



〈그림-6〉 alkali 反應 test

5. 結果 및 考察

5-1 氣孔率과 強度



〈그림-5〉 氣孔率과 強度

도표에 나타난 것처럼 기존품보다는 개선품이 양호하나 첨가제 3% 첨가한 배합이 物性, 強度面에서 우수함을 보여주고 있다. 그 이상의 첨가제는 強度·氣孔率에 큰 영향을 주지 못하고 있다.

5-2 도가니법에 의한 alkali 反應 test

도가니법에 의한 test結果가 〈그림-6〉에 나타나 있지만 개선품 상태는 기존품보다 매우 우수한 상태를 나타내주고 있으며 첨가제 변화에 따른 反應상태는 개선품보다 우월하지만 3% 이상품과 기존품과는 큰 差異를 나타내지 않고 있는 상태이다. 이는 表面 및 matrix部를 glass化로 coating하여 alkali와 反應을 줄일 수 있는 效果를 나타냈으며 과량에 의한 7%첨가는 약간 변화를 일으키고 있는 것으로 사료된다.

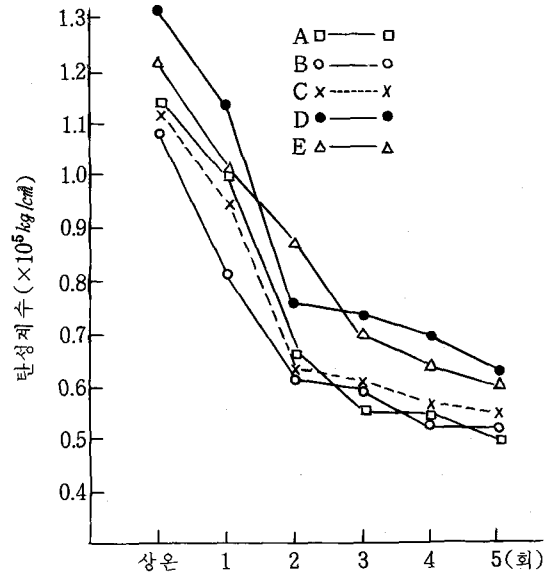
5-3 spalling 試驗에 의한 彈性率 變化

彈性率 測定係數를 검토해 보면 일반적으로 1·2 회시 많은 변화를 가져 오며, B 配合이 우수한 것으로 나타났으며 alkali 反應에 가장 양호했던 C는 改善品보다는 떨어지는 좋지 않은 상태이다. 이는 첨가제를 사용하여 matrix 를 보강했던 까닭으로 組織의 치밀화에 상관관계가 있는 것 같다고 판단된다. 5%, 7% 첨가의 D, E 彈性率은 매우 불량한 상태를 나타내 보이고 있다.

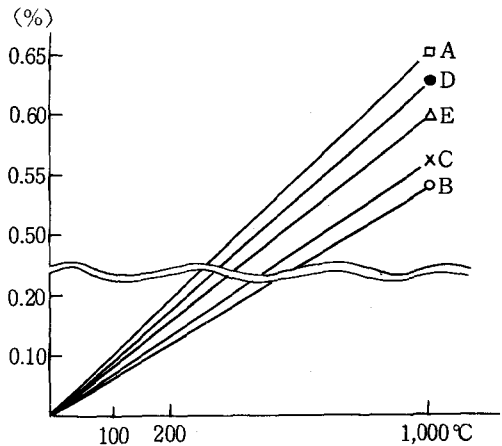
5-4 열팽창 수축률

高알루미나材質에서 열팽창율은 큰 差異를 나타내지 않는다는 것은 일반적인 견해이다. 본 시험에서는 개선품의 열팽창율은 기존품보다 낮은 상태이며 이는 熱的 stress에 강한 原料를 사용했기 때문으로 판단되며, 첨가제 변화에 따른 배합은 기존품보다는 양호한 상태이며 彈性係數와 상관관계를 가질 수 있는 것으로 사료되며 配合 E는 첨가제 多量 使用에 따른 porous 한 組織에 관계된다고 판단된다.

온도 \ 배합	A	B	C	D	E
1,000 °C	0.64	0.54	0.58	0.62	0.60
1,500 °C	1.09	0.87	0.89	0.97	1.06



<그림-7>



<그림-8> 열팽창률 (1,000 °C)

5-5 荷重軟化點과 熱間曲強度

荷重軟化點과 熱間曲強度는 비례한다고 볼 수 있다. 본 시험에서는 荷重軟化溫度는

配合別 差異를 보여주고 있으나 熱間曲強度는 큰 차이를 나타내고 있지 않다는 것이 특징이다.

熱間曲強度와 荷重軟化點

〈표-9〉

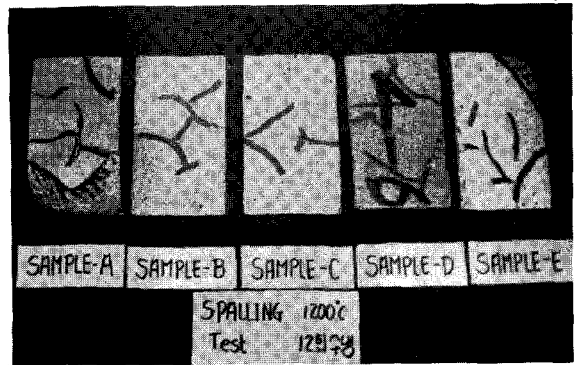
項目 \ 配合	A	B	C	D	E
熱間曲強度	20	19	20	20	19
荷重軟化點(T ₂ °C)	1,501	1,503	1,517	1,493	1,467

荷重軟化點은 개선품이 기존품보다 우월하며 첨가제 3% 품이 제일 우수한 품질치를 나타내고 있다. 이는 物性試驗에서도 볼 수 있었듯이 C配合이 組織面에서 우수한 면을 보여주고 있었던 것으로 증명할 수 있다.

5-6 pannel 式 spalling test

열팽창계수와 조직의 치밀화에 관계를 갖는 耐spalling 性은 〈그림-9〉와 같은 양상으로 나타내고 있다.

개선품 및 C sample 이 양호한 결과를 나타내고 있지만 열팽창 및 조직의 치밀화와는 약간 상반된 인자에 의하여 D, E는 剝離현상을 나타내고 있으며 이는 시험방법면에서 가장 가혹한 조건인 水冷方法을 택했기 때문이라 할 수 있다.



〈그림-9〉 spalling test 결과

6. 結 言

rotary kiln inlet 用 耐火物 品質改善 試驗結果를 요약하면

- 1) alkali attack에 반응치 않는 原料로써 改善시킨 개선품질이 기존품질에 比하여 제반물성 및 특수시험에서 양호한 결과를 얻었다.
- 2) cement 實製造 操業時에 煉瓦 matrix 部位 및 表面에 glass 化로 알카리 浸透를 저지시킬 수 있는 高珪酸質 powder를 사용함으로써 더욱 큰 효과를 볼수 있다.
- 3) 첨가제 첨가량에 따라 시험치의 差異를 나타내지만 3% 첨가시 組織改善에 있어 가장 좋은 결과를 얻었다고 할 수 있다.