

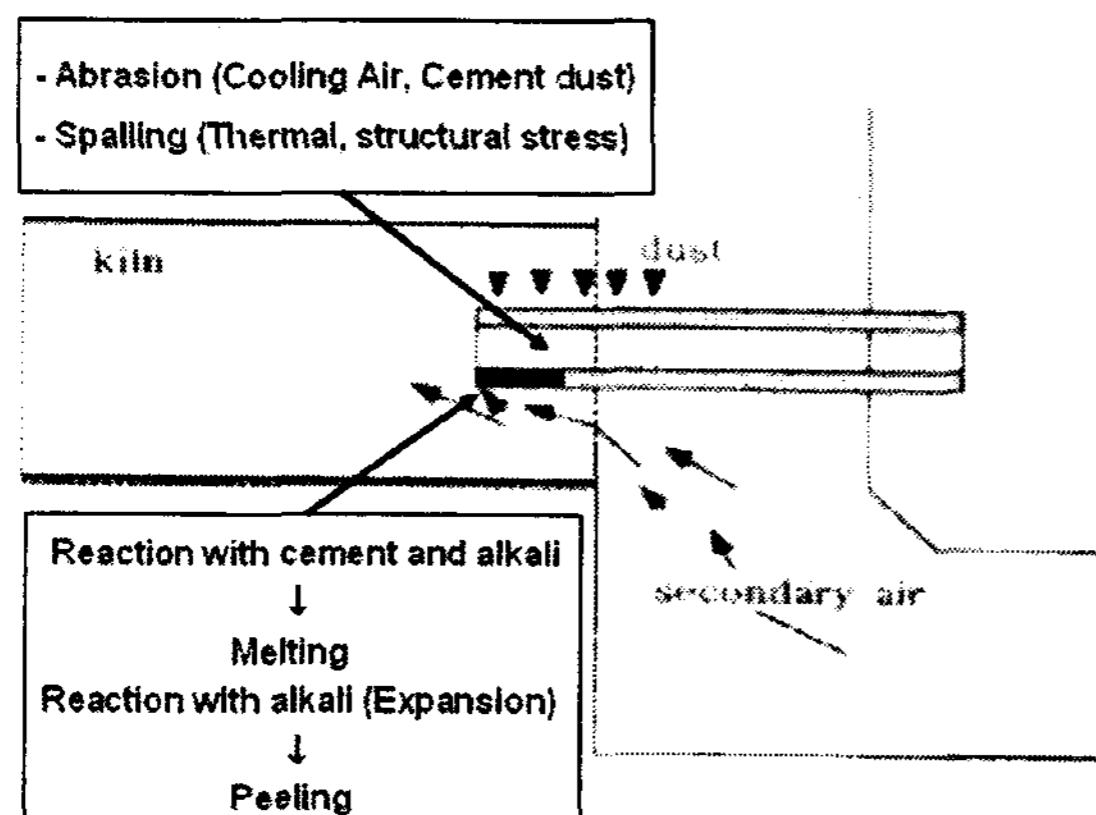
시멘트 R/K Burner 및 Segment용 Castable 개발

이제하* · 오승진 · 엄창중
<POSREC R&D Center>

1. 서 론

현재 시멘트 Rotary Kiln용 Castable은 설비와 특성별로 다양한 제품의 Castable이 적용 중이다. 재질별로는 크게 Hi-Alumina질과 Al₂O₃-SiC질, Al₂O₃-SiO₂-SiC질 등으로 나눌 수 있는데 그 중에서도 R/K Burner를 비롯한 Kiln Out Let 부위에는 국부적인 박리손상이나 균열, 탈락을 방지하기 위해서 치밀질, 고강도의 Hi-Alumina질 Castable과 내알리성 및 열간 강도가 우수한 Al₂O₃-SiC질 Castable이 증가하고 있는 추세이다.

최근 시멘트산업은 원가절감을 위해 폐자재 및 산업폐기물의 사용증가로 인해 R/K 조업조건이 가혹화되고 있는 추세이며 그에 따른 사용내화물의 수명 연장을 재질 개선활동이 지속적으로 요구되고 있다.



<그림.1> R/K Burner용 Castable의 손상
mechanism

따라서 금번에 당사에서 이러한 손상요인의 저감을 위해 내알카리 반응성과 내Spalling성이 우수하고 시공성이 우수한 재질을 개발하고 실로적용을 실시하였으며 그에 따른 최종 결과를 보고하고자 한다. R/K Burner의 구체적인 손상요인을 고찰해 보면 다음과 같다.

주로 Burner 선단 및 하단부 손상의 주 요인은 다음과 같다.

- 1) Burner 선단부 본체의 복사열과 하단부의 Cooler에서 들어오는 냉각공기와 2차 공기로 열적 stress에 의한 spalling 손상이 발생함
- 2) 알카리 성분과 cement의 반응 및 침투로 표면 저융점반응물 생성과 crack 발생 및 저융점화합물의 팽창 생성반응에 기인한 조직 파괴로 인한 박리, 탈락등이 발생함
- 3) 고온의 증기와 cement dust 등에 의한 마모 손상이 발생함

이런 손상요인의 저감을 위해 미세구조 형성 및 온도별 적정 강도 balance를 유지하여 내알카리 반응성과 내Spalling성이 향상되고 시공성이 우수한 재질을 개발하는 것이 필요하다.

2. 실 험

본 실험에서는 Burner 부위재질로 사용되고 있는 Hi-Alumina질, Al₂O₃-SiC질, Al₂O₃-SiO₂-SiC질 3종과 개발품의 품질특성 비교 평가를 실시하였다.

평가 방법 및 항목

- 시공성 (유동성, 경화성)
- 내알카리 반응성 (도가니 침식법)
- 내Spalling 시험(탄성계수, 공냉 Spalling시험)
- 내마모성(HMOR)

2-1. 시공성 평가

사용하는 원, 부원료의 첨가량에 따라 소요수분량, 유동성, 경화성등의 시공특성과 slurry 특성이 영향을 받게되는데 그 첨가량에 따른 변화를 관찰하였다.

(1) SiC 첨가에 따른 유동특성 평가

SiC 첨가량변화에 따른 유동성 변화를 <그림 2>에 나타내었다

동일 수분량(6.5%)에서 흔련이 가능한 6d% 까지의 SiC 첨가량을 1a%에서 6d% 순으로 증가함에 따라 유동성이 저하하는 경향을 나타내었는데 2b%까지는 소폭 감소하나 2c% 이후 첨가량 증가에 따른 유동성 저하 영향도가 커지는 결과를 나타내었다. 이것은 SiC 자체 비중이 낮고 기공율이 높아 수분을 많이 흡수하게 되어 동일 flow 를 나타내기 위해 더 많은 수분이 필요하게 되기 때문인 것으로 보인다. 또한 SiC의 입자 형태도 각상으로 Alumina 원료나 구형의 binder에 비해 유동성을 저해하는 결과를 나타내었다.

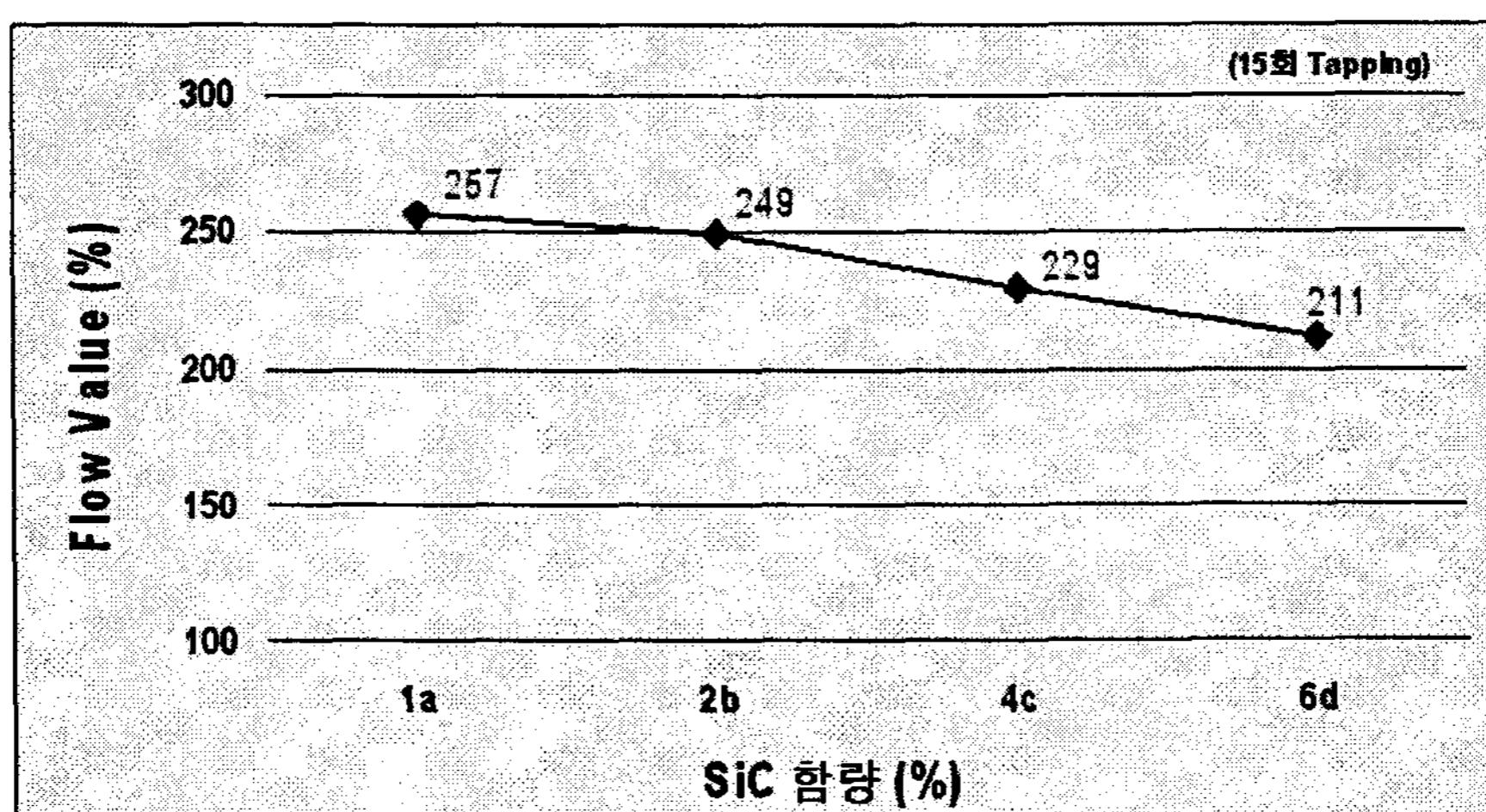
(2) 경화지연제와 경화시간, 온도와의 관계

주 요구인자 물성을 만족시키기 위해 결정된 Al Cement와 초미분 binder 들의 첨가량과 25°C 하에서의 경화지연제 첨가량 변화에 따른 경화시간의 변화 추이와 온도함수에 따른 경화시간의 상호관계를 <그림 3, 4>에 나타내었다.

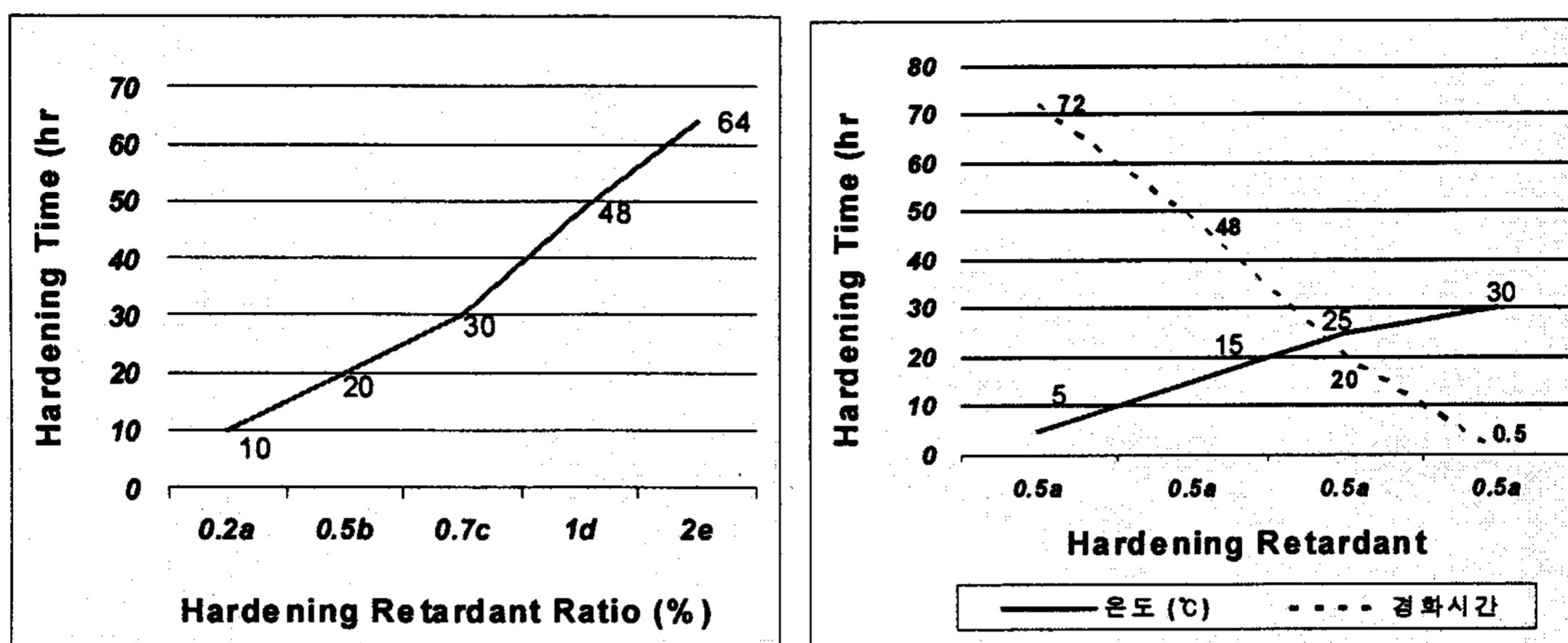
여기서 경화시간은 응집이후 발열과정을 거쳐 강도 발현이 끝나기 까지의 완전경화시간을 말한다. 시험결과 동일 온도에서 경화지연제 첨가량의 증가에 따라 지수적으로 경화시간이 증가되는 것을 알 수 있었다. 또한 그림 4와 같이 동일한 경화지연제 첨가량에서 온도함수를 변화시킬 때 첨가량 기준이 되는 0.5a%, 15~25°C에서는 48시간 안에 완전경화가 이루어지나 15°C 이하에서는 경화가 지연되고, 30°C 이상에서는 경화시간이 급격히 빨라져 온도에 따른 경화지연제의 적정량 감소 및 증량이 필요함을 확인할 수 있었다.

(3) 재질별 시공특성 평가

Castable 시공시 유동성은 매우 중요한 요소인데 유동성이 저하된 재질일 경우 소요수분량이 증가하여 시공체의 물성을 저하시킨다. 또한 충진성을 향상시키기 위해 과도한 vibrating을 하게되어 시공체 내부의 충분리에 의한 이질화 등이 발생하여 시공체의 수명저하에 중요한 원인이 될 수 있다.



<그림 2> SiC 첨가량에 따른 Slurry 유동성 변화



<그림 3> 경화지연제 함량에 따른 경화시간 변화

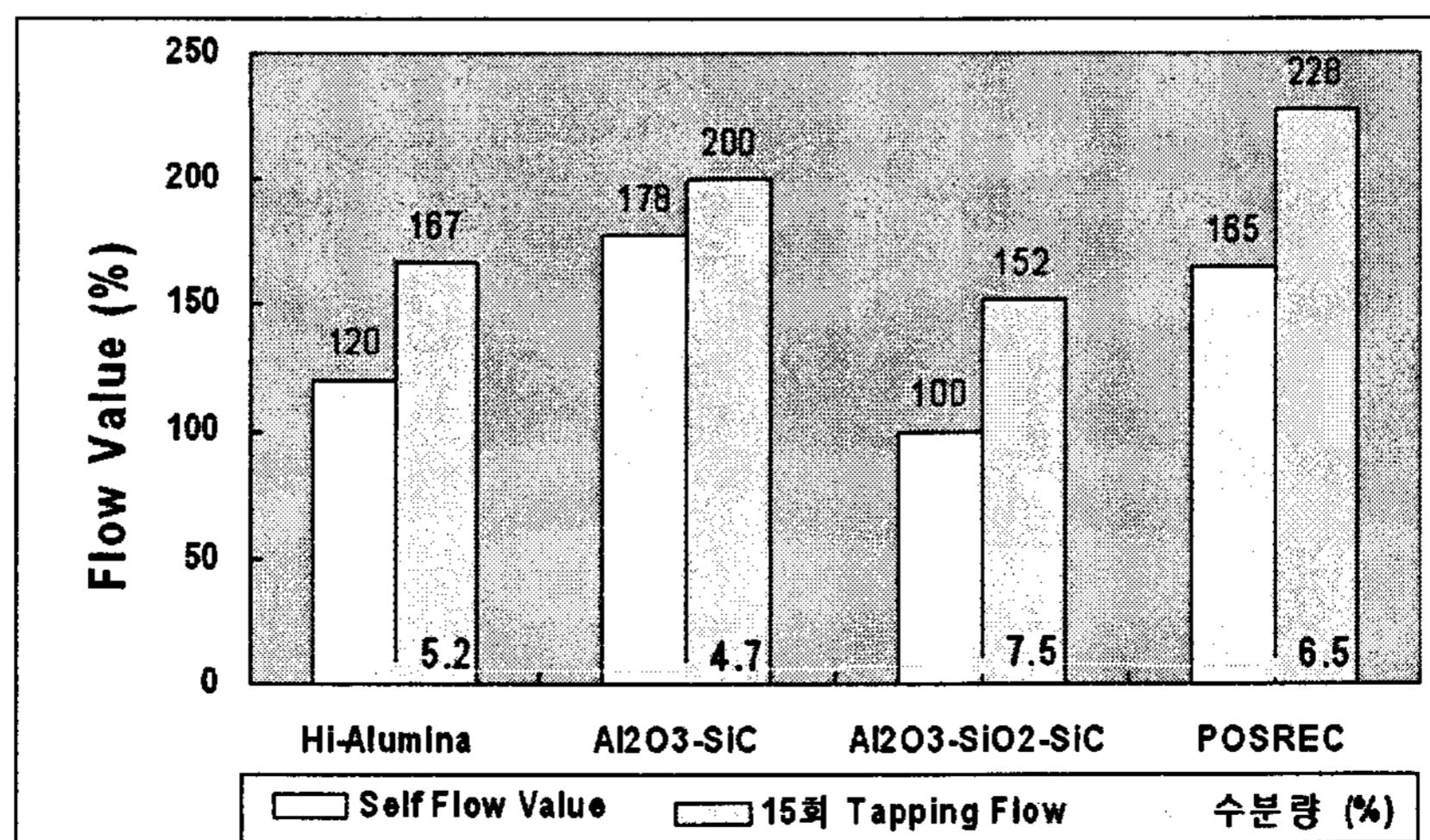
<그림 4> 온도에 따른 경화시간 변화

<그림 5>는 개발품과 비교현재 사용되고 있는 Hi-Alumina질, Al₂O₃-SiC질, Al₂O₃-SiO₂-SiC 질 각각의 소요수분량과 유동특성을 <그림 5>에 나타내었다. Al₂O₃-SiC질은 개발품 대비 수첨량에 비해 높은 유동성을 나타내는데 이는 SiC 첨가량에 의한 것이며 Self flow type을 제외한 기존 burner용 castable 대비 개발품이 동일수분량 적용시 self flow와 15회 tapping flow가 우수한 결과를 나타내어 양호한 시공특성을 나타내는데 이는 적정 분산제 선정과 미분중에 다입도 분포 구성의 효과로 판단된다.

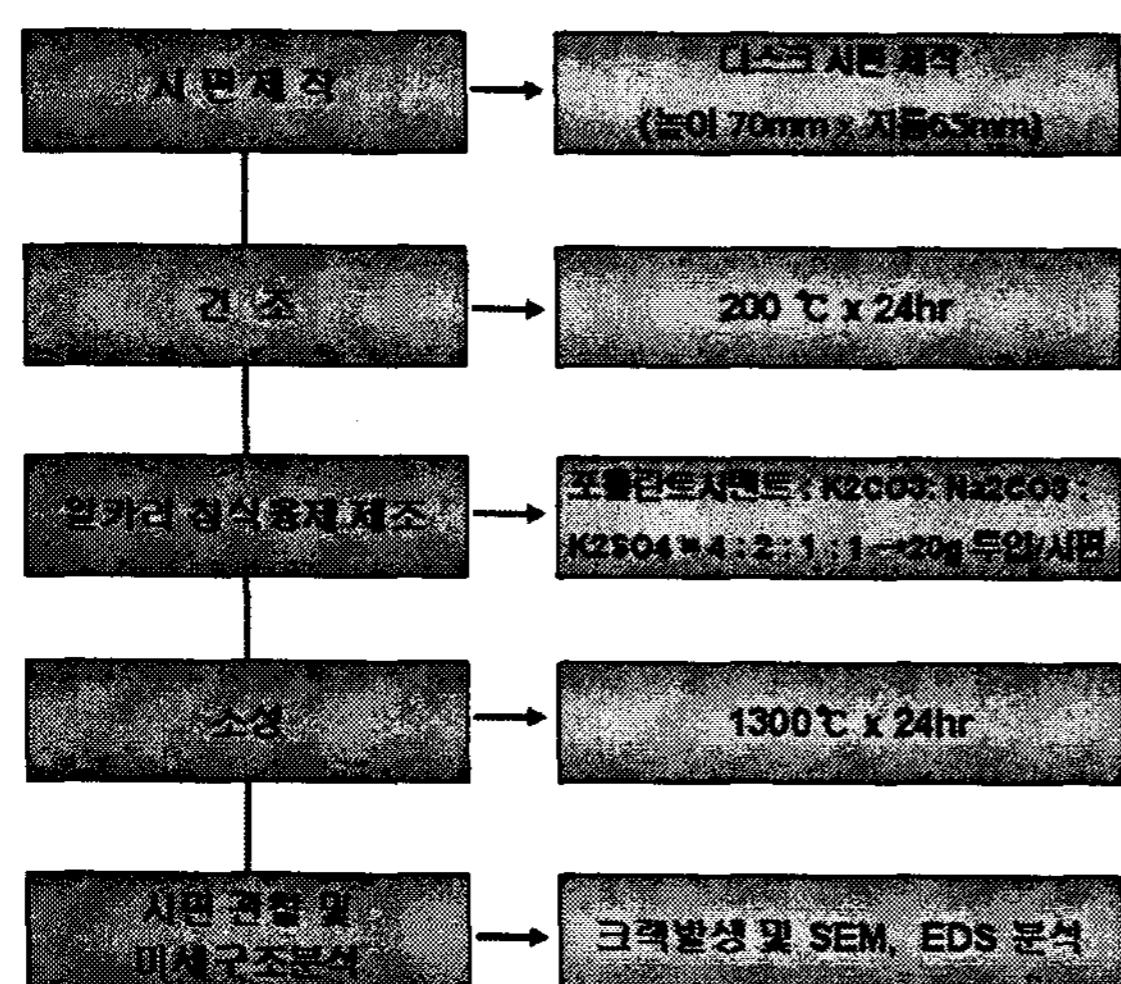
2-2. 내 알카리 반응성 평가

가. 시험방법

가동중 알카리 침투에 의한 castable의 손상정도를 평가하기 위해 시멘트, 도가니시험법을 사용하여 시험을 진행 하였다. <그림 6>에 나타낸 바와 같이 도가니형Mold에 castable을 casting 제조후 같은재질의 덮개로 접합한 후 가열시험을 진행하고 시편 외관 및 단면을 SEM 및 EDS 분석을 실시하였다.



<그림 5> 재질별 시공특성 비교



<그림 6> 알카리 반응실험 공정도

나. 시험결과

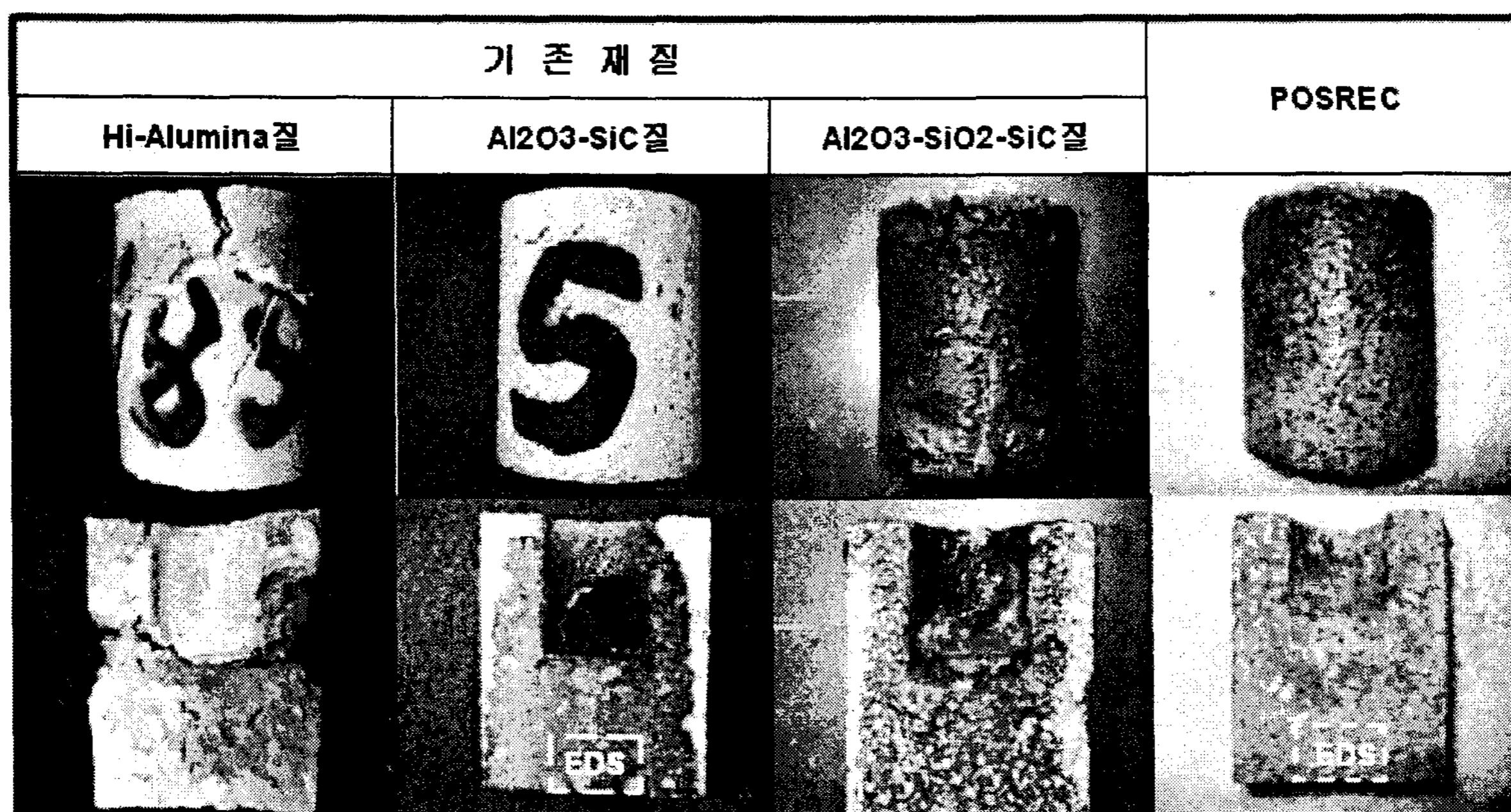
내 알카리 침식시험 결과 Hi-Alumina질이 알카리 침투에 가장 취약하여 그림에서와 같이 Crack 발생 및 시편이 파괴되었다. 이것은 시편 내 알카리 성분의 침투로 인한 저용점 물질 생성 및 팽창에 의한 것으로 판단된다. Al2O3-SiO₂-SiC 재질은 Hi-Alumina대비 Crack 발생

등은 양호하나 알카리 성분이 내부로 침투되었으며 시편과 알카리 용제 접촉면에 반응이 심하게 나타났다. 현재 많이 사용되고 있는 Al₂O₃-SiC 와 개발품은 Crack이나 알카리 반응면에서 모두 양호한 결과를 나타내었다. 개발품의 경우 알카리 침투가 육안으로 관찰되지 않았으나 Al₂O₃-SiC 재질은 시편 하단까지 알카리 침투에 의한 색상 변화가 확연히 관찰되었다.

이러한 색상변화에 따른 알카리 성분 침투 여부를 판단하기 위해 시편 하단부를 EDS 분석을 실시하였다. <표 1>에 나타낸 EDS 분석 결과 개발품은 주 알카리 성분인 K와 S가 전혀 검출되지 않은 반면 기존 재질은 K와 S가 검출되어 알카리 성분 침투에 의한 색상변질로 판단할 수 있었다.

<표 1> 알카리 반응시험 시편 단면 EDS 분석 결과

검출성분	Al ₂ O ₃ -SiC	POSREC
K	1.86	-
S	0.35	-
Na	0.56	0.34



<그림 7> 알카리 반응시험후 시편 사진

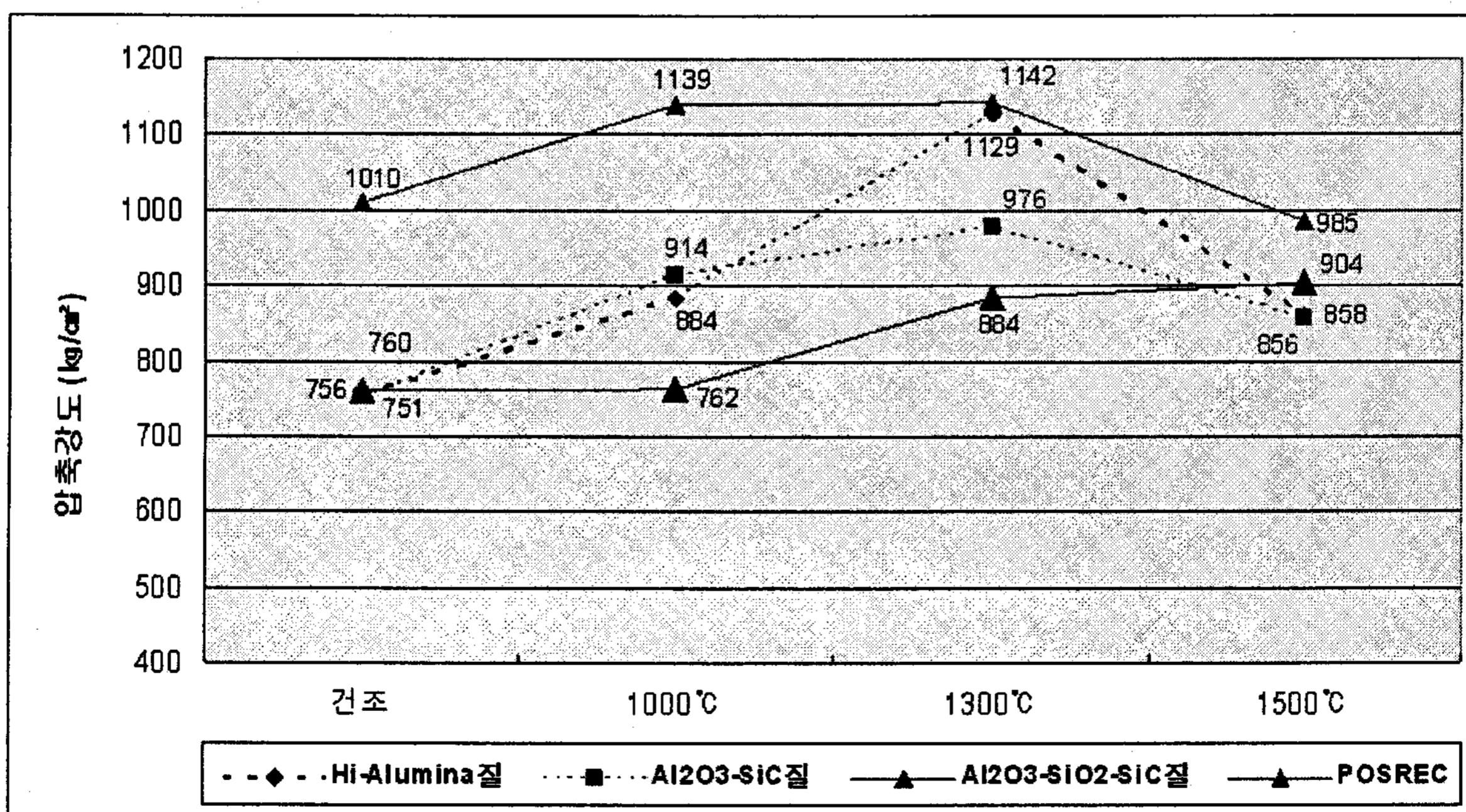
<표 2> 물성 평가표

시험명 배합	기존 품			POSREC
	Hi-Alumina질	Al ₂ O ₃ -SiC질	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC질	
선변화율 (%)	건조	-0.06	-0.03	- 0.01
	1000°C	-0.23	0.00	0.10
	1300°C	-0.36	0.03	0.40
	1400°C	-0.94	0.30	0.71
부피비중	건조°C	3.17	3.12	2.54
	1000°C	3.13	3.09	2.50
	1300°C	3.12	3.10	2.51
	1400°C	3.16	3.10	2.46
기공율 (%)	건조°C	13.7	13.1	15.0
	1000°C	17.5	15.1	17.8
	1300°C	17.1	12.6	16.3
	1400°C	15.8	13.0	16.0

따라서 시험조건상에서 시편 외관상으로는 큰 차이점을 보이지 않으나 실로 적용시 더 가혹한 조건에서 장시간 지속 사용시 개발품과 기존재 질의 내일카리 저항성 차이가 나타날 것으로 판단된다.

2-3. 물성 평가

기존재질중 Hi-Alumina질은 고비중과 낮은 기공율 값을 나타냈지만 선변화율 값이 상대적으로 높았으며 Al₂O₃-SiO₂-SiC질은 기존 적용



<그림 8> 재질에 따른 온도별 강도특성

재질인 Al₂O₃-SiC질과는 달리 저비중과 높은 기공율 값을 나타내었다.

개발품은 유사 재질인 Al₂O₃-SiC재질과 비교 시 낮은 선변화율 값을 나타냈으며 비중이 낮고 소성온도가 상승할수록 높은 기공율을 나타내었다.

<그림 8>은 온도별 압축강도를 나타내는데 개발품이 전 온도 영역에서 높은 값을 나타냈으며 온도 따른 강도값 변화가 크지 않아 온도 구간별 강도 balance를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 비교 재질 3종의 경우 강도 값이 개발품에 비해 낮은 수치를 나타냈다. Hi-Alumina는 1300°C에서 개발품과 대등한 강도 값을 나타냈으나 구간별 강도 balance는 떨어졌으며, Al₂O₃-SiC는 온도 구간별 강도 balance가 개발 품과 유사한 분포를 나타냈으나 강도 값은 개발 품 대비 떨어지는 값을 나타냈다. 이 결과로 볼 때 개발품은 조업시 온도 구간별 강도 balance를 유지함으로써 강도편차 발생에 의한 탈락, 박리현상이 감소될 것으로 판단된다.

2-4. 내Spalling성 평가

냉각대와의 근접조업에 따른 열적, 구조적 Spalling에 의한 crack과 탈락 발생은 알카리 손상과 함께 Castable의 가장 큰 수명 저하원인이 되고 있다. 이러한 내 Spalling성은 평가하기 위해 고온 초음파 탄성을과 공냉 spalling 시험을 실시하였다.

내Spalling 시험결과 Al₂O₃-SiC재질에서만 Crack이 발생되었으며 Hi-Alumina와 Al₂O₃-SiO₂-SiC재질은 개발품과 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 탄성계수 값으로 볼 때 개발품이 열충격 저항성이 가장 우수한 것으로 판단되었다. 이것은 stress 완화 미세구조 형성을 위하여 첨가된 부원료의 영향으로 미세기공이 증가 및 분산에 의한 것으로 생각된다.

2-5. 내마모성 평가

조업중 냉각대의 공기와 각종 Dust에 의한 내마모성 평가를 위해 열간 곡강도 수치를 측정하였다

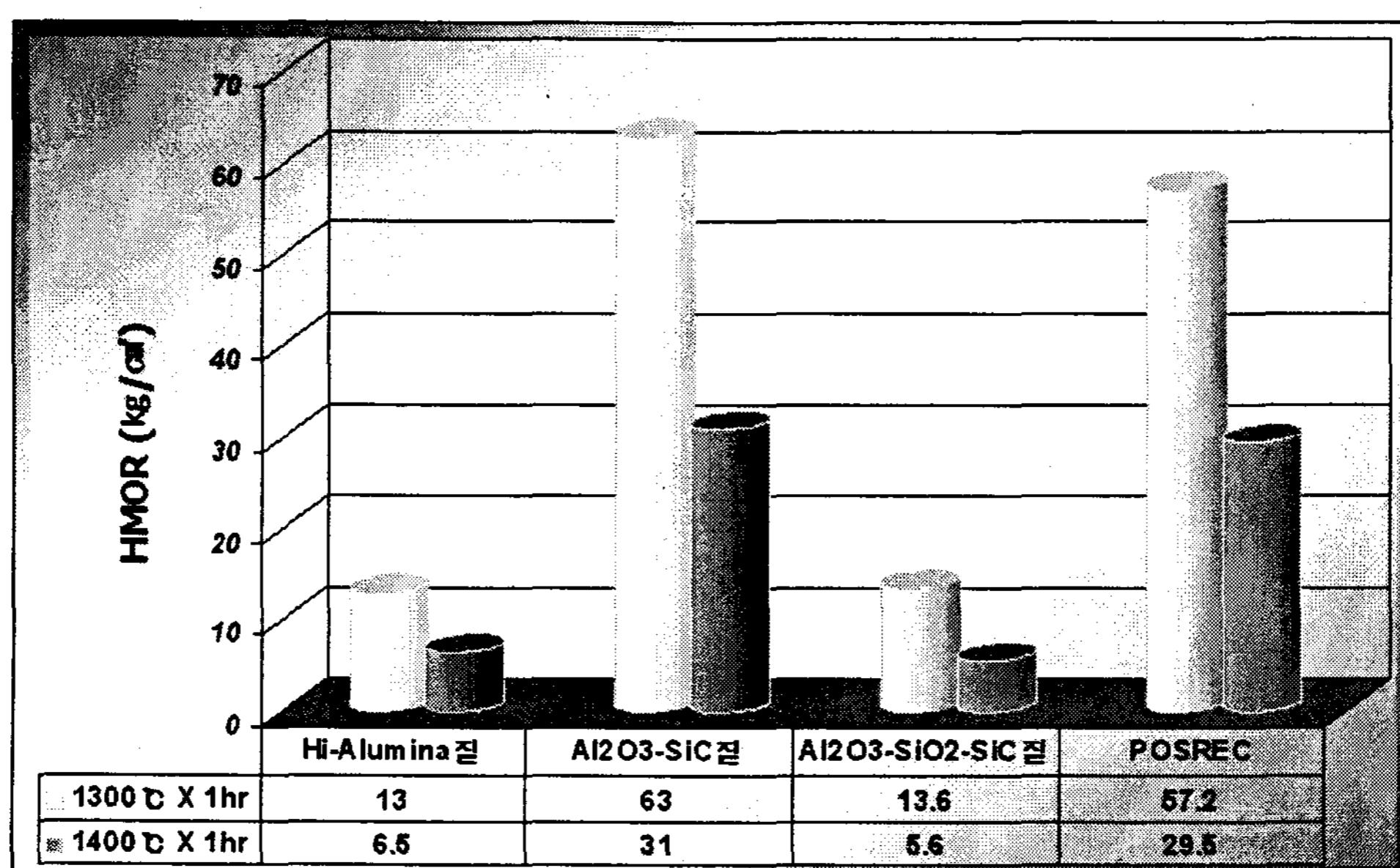
Hi-Alumina질과 Al₂O₃-SiO₂-SiC질은 매우 낮은 열간강도를 나타내었다. 개발품은 Al₂O₃-SiC 재질 임에도 불구하고 높은 열간 곡강도가 값을 나타내 조업중 가동면의 내마모성에 대해 우수한 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 기존 Al₂O₃-SiC질과 개발품은 유사한 수치를 나타내 어 큰 차이를 보이지 않았다.

3. 실로 적용Test 결과

<그림 11>은 개발품의 실로 사용 후 외관 상태이다. A사 실로적용결과 7개월 사용 후 기존품은 crack이 발생하였으나 개발품은 crack 및 마모가 거의 없으며 Castable 내부 분석결과 알

구분	기 준 재 질			POSREC
	Hi-Alumina질	Al ₂ O ₃ -SiC질	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC질	
탄성계수 (Gpa) 1200°Cx1hr	130	127	31	28.8
Spalling 시험후				

<그림 9> 내Spalling Test 및 탄성계수 측정 결과



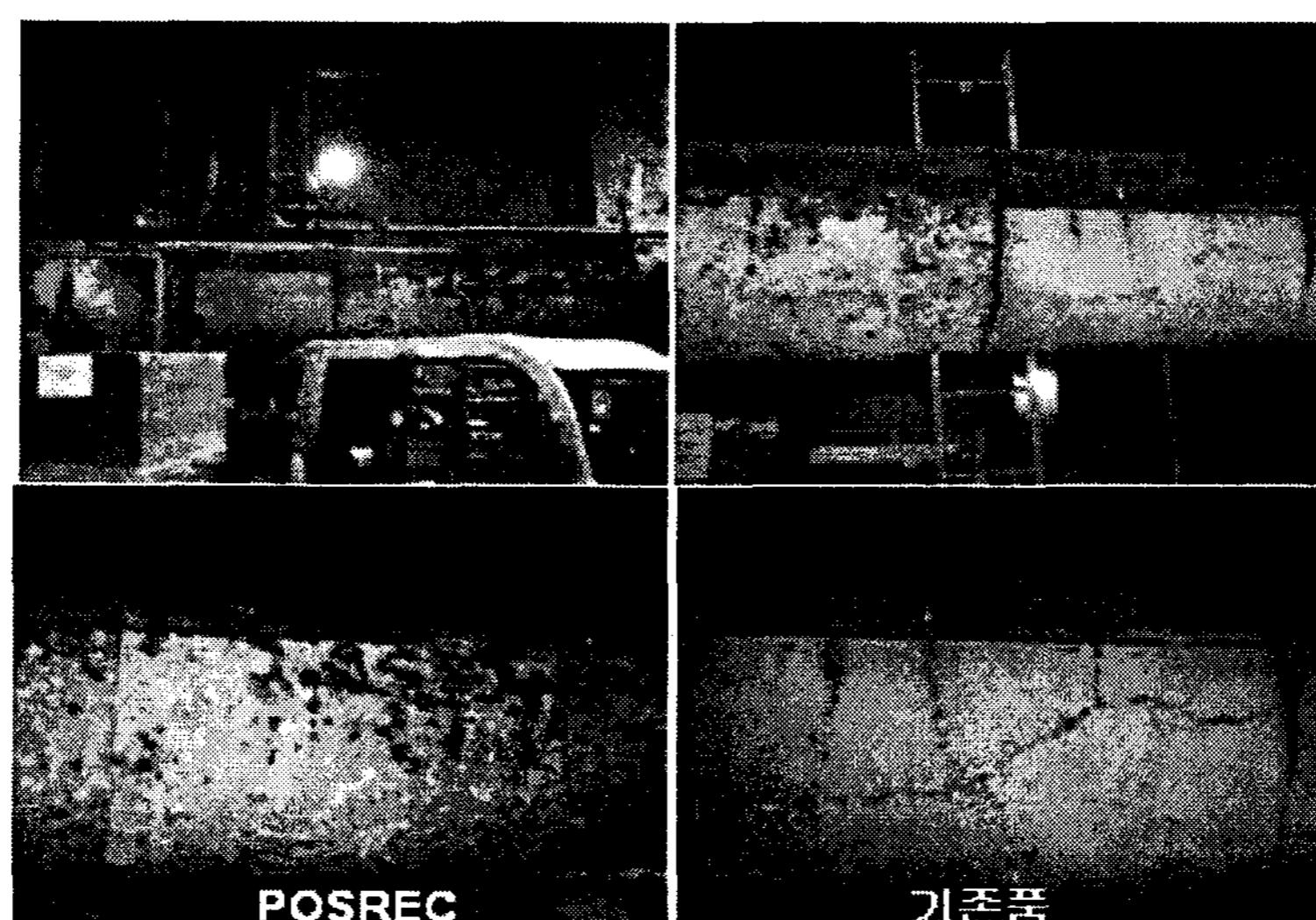
<그림 10> 재질별 열간곡강도 특성

카리성분의 침투 방지도 효과적인 것으로 나타났다.

또한 B사 적용결과 기존 재질대비 사용수명이 약 1.5~2배 정도 증가한 결과를 나타내었다. 하지만 업체별 조업 조건에 따른 내화물의 손상원인은 다르기 때문에 열충격 저항성 향상 및 crack 억제 등의 재질개선 등은 지속되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

시멘트 Rotary kiln burner용으로 개발된 castable의 주 요인별품질 특성분석결과는 다음과 같다.



<그림 11> 개발품 A사 실로 사용 후 결과

1. 기존 유사재질 대비 적은 수분량에서 유동성이 양호하여 시공성이 우수하므로 작업성 향상 및 균질된 시공체를 얻을 수 있다.
2. 적절 소결층 형성 및 미세구조 제어로, 열적, 구조적 내Spalling성이 강화되어 시공체의 Crack 발생 억제 및 부분적 탈락 억제가 가능하다.
3. 알카리성분의 침투를 방지하고 알카리반응에 의한 저융점 화합물 생성을 억제하여 crack 발생 및 균열, 침식손상의 억제가 가능하다
4. 각 온도구간별 강도가 우수하고 사용중 내마모성이 양호하여 조업중 손상범위의 확대가 미세하게 진행되고 가동면 박리, 탈락의 방지가 가능하다.

< 참 고 문 헌 >

- 1 Yasush Ono, "Self Flow Castable for Rotary Cement Kilns". Taikbutsu Overseas, Vol.17, No3, pp. 45~50, 1997
2. Dipl-ing Kai Beimida, "Installation Technology and Material Specific, Refractory System Solution in Cement Kiln", Internationales Feuerest-Kolloquium, pp.155~165, 2005,
3. 황규홍, "뮬라이트 결합 알루미나 캐스터블의 제조와 특성", 한국세라믹학회지, Vol. 36, No. 12, pp. 1296~1302, 1999
- 4 홍윤철, "시멘트 공장 설비 부위별 사용내화물 특성", 시멘트 심포지엄, pp.164~173, 2006