

시멘트 工業에서의 耐火物 리뷰

梁 在 均 共譯
李 仁 榮

<雙龍洋灰東海工場生産課>

ABSTRACT

- ◆.....耐火物이 미치는 영향은 耐火物 자체의 원단위 상승이나 이로 인한 원가 상.....◆
- ◆.....승에 대한 것뿐만 아니라 키른의 가동률과 커다란 관계가 있다. 특히 대형 키.....◆
- ◆.....른에서는 耐火物 보수에 의한 키른 운휴가 전체 운휴의 70%선을 차지하고 있.....◆
- ◆.....다. 이러한 점을 감안하여 Bonn의 Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie.....◆
- ◆.....의 G. Routschka와 A. Majdic에 의하여 Z-K-G (Nr 10/74) pp.469~485에.....◆
- ◆.....발표된 "Feuerfeste Baustoffe für die Zementindustrie im Spiegel der Lite.....◆
- ◆.....ratur"를 번역하여 耐火物에 대한 이해를 돕고자 한다.....◆

I. 서 언

本 리포트는 1960년대 이후의 시멘트 工業의 耐火物에 관한 전반적인 개요를 기술하고 있다. 옛 문헌으로는 K. Konopicky 뿐만 아니라 F. Harders와 S. Kienow의 저서에도 내화 제품에 관하여 종합보고 되어 있다. 키른의 설비에 관한 투자와 시멘트 제조의 이론 및 실제에 관해서는 H. Kühl, F. Keil 및 K.E. Peray와 J.J. Waddell의 저서에 서술되어 있다.

II. 시멘트의 제조

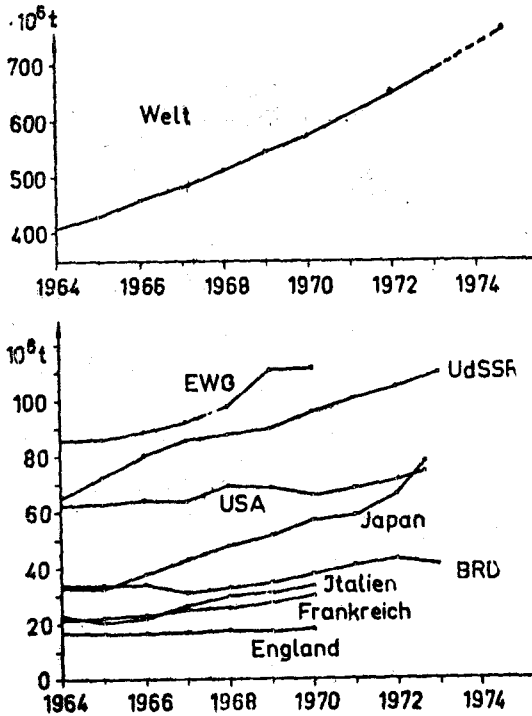
세계의 시멘트 생산은 1973년을 정점으로 하여 1,050개의 시멘트 제조 공장에서 6億 9千萬 톤을 생산하였으며 前年에 비하여 매년의 성장률은 6.1%에 달했다. 세계 총생산량에 대한 西유럽의 생산량은 1973년에 30.4%이며 서독의 생산량은 5.9%였다(<그림-1 參照>).

일반적인 시멘트의 중요 성분은 미분된 포틀

랜드 시멘트 크링카이며 <表-1>에서 보는 바와 같이 여러 가지 시멘트 종류에 따라 他成分과 혼합되어 있다. silica질의 시멘트와는 대조적으로 반토질 시멘트는 calcium aluminate로 구성되어 있다. 이러한 시멘트는 내화물의 binding material로 사용된다.

포틀랜드 시멘트 크링카는 석회석 혹은 chalk와 점토 또는 석회질 이회암과 때에 따라서는 모래 혹은 철광석을 추가하여 미분한 원료를 1,300~1,600°C로 소성하여 얻으며 이때의 평균 온도는 1,400~1,450°C이다. 한편 반토질 시멘트는 bauxite 혹은 반토와 석회석을 1,200~1,600°C로 소성 혹은 용융시켜 만든다. 한편 高爐 process에서 부산되는 slag를 별도로 처리하여 철 함량이 다소 높은 반토질 시멘트를 만들기도 한다. 시멘트 크링카의 化學的 및 鑛物學的 조성은 <表-2>에 주어져 있다. 시멘트 크링카의 현미경 분석은 VDZ 및 Zednicek에 의해 시작되었다.

시멘트 크링카의 소성은 거의 로타리 키른에서 이루어지며 때때로 샤프트 키른도 사용하고



<그림-1> 각국의 시멘트 생산 추세

있다. grate 형 샤프트 키른의 소성 방법은 점점 사라져 가고 있다. 단지 선회층에 의한 샤프트 키른에서의 소성 공정이 아직도 연구중에 있다.

시멘트 로타리 키른은 3~4° 기울기를 갖고 내화물이 내장된 시린더로 7m 까지의 直徑 및 1.3~2.0 rpm 으로 돌고 있다. long rotary kiln 에 있어서는 直徑의 32~35 배의 길이를 갖고 있으

며 200 m 이상의 길이도 있다. short rotary kiln 은 直徑의 14~17 배의 길이로 되어 있고 예열기가 취부되어 운전되며 예열기에서는 키른 폐개스로부터 原料가 熱을 받게 된다. semi-wet 및 semi-dry process 에서는 grate 형 예열기가 취부되어 있다.

Dry process 에 있어서는 cyclone preheater 혹은 chamber preheater 를 사용하는데 cyclone 이나 chamber 의 각 stage 는 3~9 m 의 diameter, 8~17 m 의 height 로 되어 있고 예열실의 총 높이는 50~70 m 로서 차례차례로 배열되어 있다. 原料는 top cyclone stage 로부터 다음의 cyclone stage 로 내려 가면서 상승하는 키른 폐개스의 온도로부터 가열되고 분해되어 로타리 키른의 inlet 에 약 800°C 의 온도로 들어 간다.

소성물은 kiln inlet 에 들어 가서 약 40~60 분 (short kiln) 및 3~5 시간 (long-kiln) 동안 소성 온도까지 가열된 후 약 10~20 분 동안 소성대에 머물게 되고 kiln outlet 로부터 grate cooler 혹은 planetary cooler 에 들어가 냉각되는데 planetary cooler 는 키른 주위에 10~11 개의 부착된 길이 27 m, 直徑 2.6 m 의 冷却 시린더로 되어 있다. 근래에 와서는 box type cooler 와 전에 사용했던 rotary cooler 도 사용되고 있다.

서독에서 1973年 시멘트 키른에는 70%가 oil 을 사용하고 28%는 천연 개스를 사용했으며 2%가 石炭을 사용했다.

여러 가지 kiln type 에 관한 dimension 과

<表-1> 西獨에서의 시멘트 종류

명 칭	제 조 및 조 성	1972년도 제조비율 (%)
portland cement	포틀랜드 시멘트 크링카에 석고를 첨가 미분쇄하여 제조하고 white portland cement 는 착색 물질(예 : 철분) 없이 크링카를 제조한다.	78.4
iron portland cement	slag 35% 함유 (rapid cooling 에 의한 glass 질의 高爐 slag)	8.9
高爐 시멘트	slag 36~85% 함유	12.3
火山土 시멘트	火山土 20~40% 함유(미분 응회암)	0.4
火山土 高爐 시멘트	火山土 25%, 高爐 slag 50% 함유	
유질혈암 시멘트	소성 유질 혈암 20~30% 함유	
반토질 시멘트	미분 크링카와 석회석 및 bauxite 로 제조	

<表-2>

시멘트 크링카의 화학적 및 광물학적 조성

구분	성분	포틀랜드 시멘트 크링카	반토질 시멘트 (소성 혹은 용융)		
화 학 조 성	CaO	58~67	36~39	29~42	12~27
	SiO ₂	17~26	4~9	4~9	0.1~4
	Al ₂ O ₃	4~11	35~45	46~65	65~81
	TiO ₂	0.3~0.8	1.5~2	0.7~2	0~0.5
	Fe ₂ O ₃ (FeO)	1~6	10~17	0.5~3.5	0.1~1.5
	Mn ₂ O ₃	0~1	0.5~1	0~0.3	0
	MgO	0.5~4	0.1~0.3	0.5~2	0.3~0.9
	Na ₂ O+K ₂ O	0.5~1.5		0.2	0.3~0.5
	SO ₃	<1		0.2~0.7	0~0.5
광 물 조 성	C ₃ S(alite)	40~80	주성분 CA 외에 C ₂ S, C ₁₂ A ₇ , C ₄ AF, C ₅ A ₃ 함유		
	C ₂ S(belite)	0~30			
	C ₃ A	7~15			
	C ₄ AF	4~15			
	f-CaO	0~3			
	f-MgO	0.5~3			
내 화 도 (°C)		약 1,350	약 1,300	약 1,400	1,670~1,770

<表-3>

여러 가지 kiln type

process	kiln type	preheater type	raw meal	dimension		열 소 모 량 (kcal/kg-cl)	생 산 량 (t/d)	specific capacity (t/m ³ ·d)
				diameter (m)	length (m)			
wet	long wet rotary kiln	chain, screen, chamber	slurry 30~40% H ₂ O	3~7.6	80~230	1,200~1,400	300~3,800	0.4~0.8
semi-wet semi-dry	short rotary kiln	grate	pellet (6~20mm) 11~20% H ₂ O	2.5~6	30~100	750~900	300~3,300	1.5~2.5
	shaft kiln		pellet 및 미분탄 혹은 cokes	2~3	8~10 (height)	750~1,000	300 이하	약 3
dry	long dry rotary kiln	chain, U-plough, screen, chamber	dry pallet 0.5~14% H ₂ O	3~7	70~230	850~950	300~3,000	0.6~1.0
	preheater rotary kiln	cyclone	dry	3~6	40~110	720~900	300~5,400 (6,000까지 계획중임)	1.4~2.2
	preheater 및 precalcinator rotary kiln	chamber	0.5~1% H ₂ O	(6)	(100)	약 780	8,500 까지 계획중임	약 3.7

capacity는 <表-3>과 같다.

<表-4>에는 서독과 日本의 시멘트 제조에 있어서 여러 가지 kiln type의 변천 추세가 나와 있다.

시멘트 제조 process의 추세를 보면 에너지가 절감되는 dry process를 선택하는 추세이며 따라서 waste gas heat exchanger(cyclone, chamber type)가 널리 사용되게 되었다. 현대화와 합리화에 따라 시멘트 제조 기술이 개발되어 kiln

의 대형화와 capacity의 현저한 증가를 보게 되었다. 따라서 크링카의 생산 능력은 6,000 t/d로부터 10,000 t/d로 증가되었으며 日本에서만도 2,000~2,200 t/d로부터 4,000 t/d로 증가되었다. 대형 濕式 키른 소성대의 直徑이 7m로서 capacity는 3,800 t/d이며 SP 키른 소성대의 直徑으로는 5.6~5.8m와 동일하다.

precalcinator가 취부된 키른은 日本에서 로타리 키른의 부하를 경감시켜 생산 능력을 증대하

<表-4>

西獨과 日本의 kiln type 변천 추세

	西 獨				日 本	
	1959	1963	1970	1972	1972	1973
long wet kiln	17	14	8	6	48	42
dry kiln	9	12	4	4	58*	57*
grate type preheater kiln	41	20	34	30	52	51
SP kiln	7	8	49	57	37	61
shaft kiln	26	45	5	3	31**	31**
grate type shaft kiln		1	0	0		
키른 수	316	309	168	165	226	242
시멘트 생산량 (%)	22,642,000	28,290,300	37,332,600	42,308,000		
시멘트 생산량 (t/kiln·year)	7,165	9,155	22,221	25,641		

註: * boiler 취부
** 差에 의함.

는 관점으로부터 개발되었다. 보통의 SP 키른에서는 키른에 들어가는 소성물의 분해율은 40~45%이나 precalcinator 에서는 80~90%까지 증가되었다. 이에 따라 키른 size 의 증가 없이도 생산량을 2~2.5배까지 증대시킬 수 있었다.

cyclone preheater 와 키른 사이에 취부되어 있는 precalcinator 에서의 연료 사용량은 60%에 달하며 키른에서는 단지 40%밖에 사용하지 않는다. 일본에서는 이러한 type 으로 7,200 t/d 까지 설치중에 있다.

10,000 t/d 선의 키른도 가능한 영역으로 계획중에 있다.

shaft kiln 은 直徑 2~3m, 높이 8~10m 의 cylinder 내부에 내화물로 내장하여 수직으로 설치되어 있다. 위로부터 원료와 微粉石炭 혹은 cokes 로 만들어진 pellet 가 투입된다. 소성물은 위로부터 비교적 짧은 소성대를 지나게 되고 아래로부터 올라오는 연소용 공기로부터 냉각되어 키른 밑에서 수송된다. 300 t/d 이하의 shaft kiln 은 별다른 의의가 없다.

III. 시멘트 공업에서의 내화물의 사용 시간 및 원단위

일반적으로 볼 때 키른 내화물의 사용 시간은

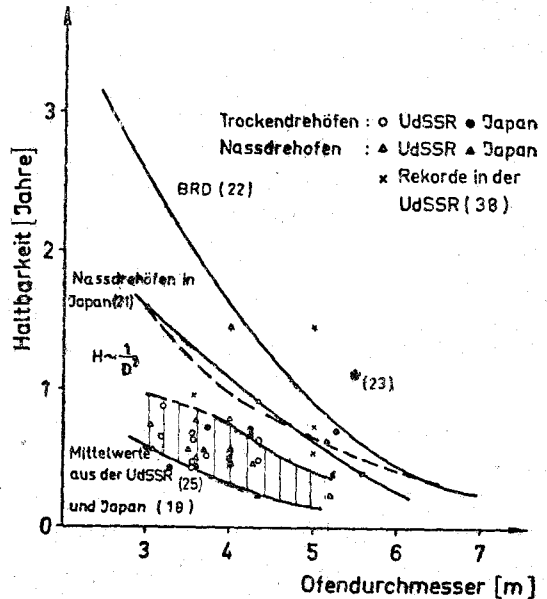
<그림-2>, <그림-3>에서 보는 바와 같이 sinter zone 의 直徑에 달려 있다. 내화물의 사용 시간과 키른 直徑간의 관계를 수식화하면

$$S = K \cdot \frac{1}{D^2}$$

여기에서 S: 내화물 사용 시간

D: 키른 直徑

K: 키른 운전 조건에 따른 상수



<그림-2> 키른 直徑에 따른 burning zone 내화물의 사용 시간

<表-5>

kiln type 및 直徑에 따른 내화물 원단위

	키 른 直 徑 (m)				
	2.8~3.2	3.6~4.0	4.0~5.0	5.5	5.5~6.0
shaft kiln	0.1~0.3				
grate preheater kiln	0.7~1.2	0.3~0.5			
wet kiln	0.8~1.2	0.5			
SP kiln		0.25~0.35	0.35~0.5	0.7	0.8~1.0
蘇聯 평균치	1.6				

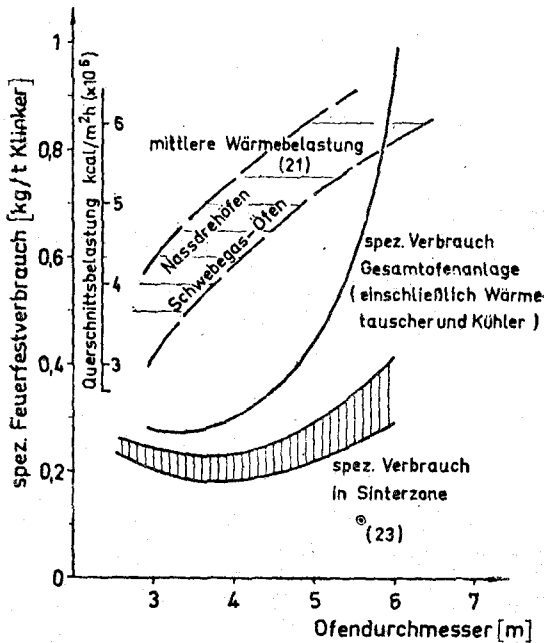
이다. 키른의 여러 zone에서의 내화물 사용 시간은 각각 상이하게 된다(<表-8> 참조). 내화물의 사용 시간에 미치는 키른 直徑의 영향은 <그림-3>에서 보는 바와 같이 키른 열부하의 상승, 구조적인 축로의 脆弱 및 키른의 회전 속도 상승 등을 초래하여 내화물의 수명을 짧게 한다.

여러 가지 kiln type 와 dimension 에 따른 내화물 원단위 kg/t-cl를 <表-5> 및 <그림-3>에 표시했다. SP 키른에서 키른 直徑에 따라 원단위는 급격히 상승한다. 또 한편으로는 키른 直徑이 5~6m임에도 불구하고 sinter zone의 내화물 원단위가 0.1 kg/t-cl를 약간 상회하고 있

는 키른도 있다.

키른에서의 내화물 사용 시간 증대 및 원단위 감소를 위한 가능성은 precalcinator process에서 엿보이며 <表-6>에서 보는 바와 같이 SP 키른과 비교하면 동일 생산 능력에도 precalcinator 편외의 키른 直徑이 작기 때문이다.

키른 운전의 영속성은 내화물의 성질에 달려 있을 뿐만 아니라 기계 장비와 운전에서 오는 요인에 크게 달려 있으며 내화물의 마모 속도도 중대한 영향을 미치고 있다. 蘇聯에서의 경험에 의하면 키른 운휴의 33%가 내화물의 마모로 인한 것이었고 키른 운휴의 45%가 기계적 고장 및 운전상의 문제로 분석되고 있다(<表-7> 참조).



<그림-3> 키른 直徑에 따른 내화물 원단위 및 단면 열부하

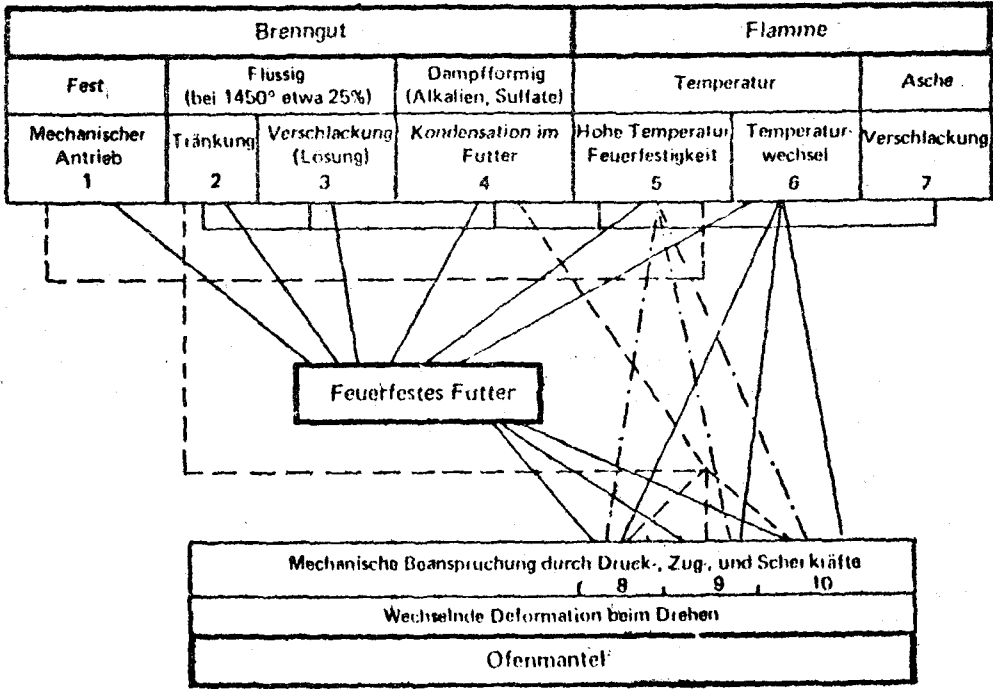
<表-6> precalcinator 에 의한 내화물 사용 시간 증가의 추정

	생산 능력 (t/d)	키른 直徑 (m)	내화물 사용 시간 (추정)
SP kiln	2,000	4.6	1
precalcinator kiln	2,000	3.7	>1.56
SP kiln	4,000	5.8	1
precalcinator kiln	4,000	4.6	>2.68

註: 추정을 위해 <그림-2>에 있는 日本 濕式 키른의 내화물 사용 시간을 근거로 했음.

<表-7> 蘇聯에서의 키른 운휴 분석(1969년도)

	백분율 (%)	평균 키른 운전 일수	비 고
내화물의 축로 불량	4.8	79	
PM	16.3	201	
기계적 요인	12.9	119	
기술, 운전 측면 요인	31.4	98	
내화물의 마모	33.1	245	
기 타	1.5	449	



<그림-4> 내화물의 특성 요인 도표

IV. 킨에서의 내화물 탈락 요인

<그림-4>에는 킨에서의 내화물의 여러 가지 요인을 개괄적으로 나타내고 있으며 상호 관련 상황도 선으로 표시되어 있다. 요인의 특성과 크기는 기술적인 정도에 따라 구별되어지며 내화물의 마모 속도의 분석을 위한 zone 구분 및 어떤 경우에도 적용 가능한 표준이 필요하게 된다. 킨에서의 zone 구분은 <表-8>에 주어졌다. 킨의 dimension과 zone의 길이는 장치의 material 및 heat balance로부터 얻게 된다.

1. 熱的 요인

로타리 킨에서의 온도 폭선은 <그림-5>에 나타나 있다. 최고 화염 온도는 1,700~1,800 (2,000)°C이다. 주로 복사에 의하여 전달되는 열에 의해 내화물의 표면 온도는 1,500(1,900)°C까지 달한다. 정확한 내화물 표면의 온도는 킨의 회전, 내화물의 열전도율 및 코팅에 의한

insulation 효과 등에 의하여 현저하게 변화한다. 킨에 따라 표면 온도는 250~400°C까지 달한다.

회전에 따른 연와 내벽 온도의 주기적인 변화는 약 200°C까지 된다. 격심한 온도 변화는 불안정한 코팅의 탈락을 초래한다. 킨의 정상 운전 조건하에서 내화물의 온도 변화는 단지 내화물의 표면에 16~20mm 정도로 얇은 층에 영향을 미친다(<그림-6>). 정지중에 내화물의 손상은 급격한 냉각에서부터 발생하게 된다.

2. 기계적 요인

킨에서 미끄러지거나 구르는 소성물이나 dry zone에 설치된 chain은 내화물의 마모를 초래한다. 킨내 연소 가스의 속도는 7~15m/sec로 미세한 dust를 비산하게 하여 내화물의 침식을 초래한다. 이러한 강한 부식 작용은 cyclone preheater에서 나타난다.

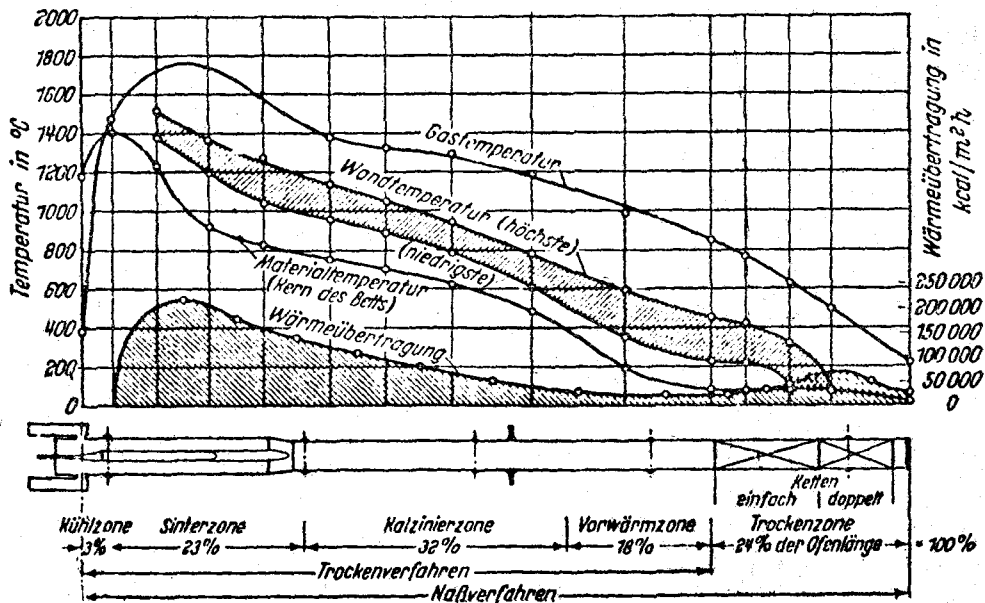
kiln shell은 완전한 강체가 아니다. 회전중에는 type 나 킨의 구조로부터 보면 tyre를 중심

으로 하여 내화물에 다소 강한 압축, 인장 및 비틀림이 일어난다. 비교적 탄성이 없는 내화물은 부분적으로 발생하는 압축력으로 인해 내화물의

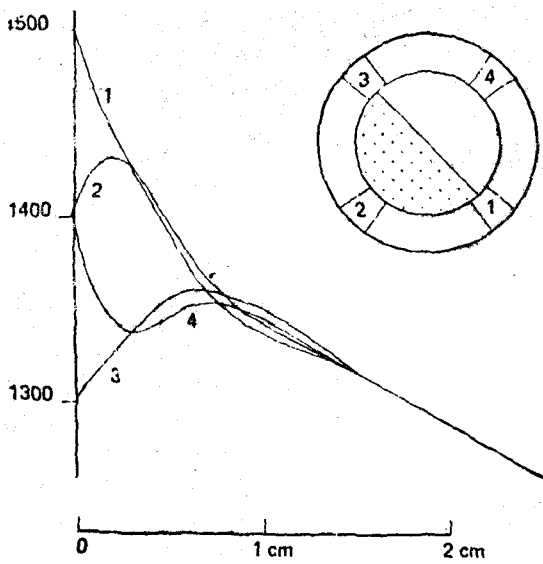
파손이나 탈락을 초래하게 된다. 또한 보호용 stable coating의 형성을 방해하기도 한다. 특별히 소성대에 있어서는 비교적 높은 온도로 인하

<表-8> zone 길이 및 반응의 특징

zone 구분	소성물 반응상태	온도 (°C)	내화물 주요특성	zone 길이 (D:diameter)		사용 연수	
예열기	grate type cyclone type	건조 예열 및 분쇄	800 이하	마모 알카리 침투	wet kiln short dry kiln		
키 른	inlet	탈수 및 유기물 연소	800 이하	마모		0.5 D	0.4~1
	drying preheating zone			마모	14~25 D (길이의 1/4)	6 D	2~12
	calcining zone	분쇄	800~1,200	마모 알카리 침투	7~12 D (길이의 1/4)	2 D	0.6~3
	transition zone	C ₃ A, C ₄ AF 생성 알카리 증발	1,200~1,400	thermal spalling mechanical " 마모		4~6 D	
	sintering zone	15~25% 액상중 크링카 생성	1,300~1,650 (flame 1,800)	slag 化 온도 변화 알카리 침투	4.5~6 D (길이의 15%)	4 D	<그림-2> 참조
	cooling zone	크링카 냉각		마모	1~2 D	0.5 D	1~2
	nose ring		1,400 이하	마모			0.4~1
kiln hood			온도 변화 마모			6 이하	
冷却機	grate planetary	크링카 수송	1,300 이하 (냉각공기 200~700)	마모 온도 변화 알카리 침투			



<그림-5> 로타리 키른의 온도 변화



<그림-6> 운전중 로타리 키른 내화물의 온도 변화
 여 점차적으로 shell의 강성을 잃게 되어 타원형으로 되고 키른 운전 시간이 증가함에 따라 내화 연와 손상의 기계적 요인을 증가시킨다.

kiln shell의 변형 측정은 Rosenblad와 Erni에 의한 ovality의 계산 방법에 의해 계산된다.

소성대에 있어서 내화물 수명과 관련하여 kiln ovality의 주요 영향은 소성대에 있어서의 동력학적인 요인이 주요 요인이라는 가정을 뒷받침해 주고 있다. 예를 들면 직경 3.5m 키른에서 소성대의 내화연와 원단위는 kiln shell의 ovality를 10~15mm에서 5mm 이하로 감소함으로써 약 2/3나 줄어 들었다. kiln shell의 강성이 동일할 경우 내화물의 사용량은 D^2 에 비례한다 (<그림-2> 참조). 새로운 plant에서는 shell의 ovality를 kiln diameter를 기준으로 하여 max 0.2%로 제한하고 있으며 현재는 0.3%까지 허용되고 있다.

키른의 heating-up 및 cooling 또는 주기적인 온도 변동에 의하여 내화물에 thermal spalling을 일으켜 내화물의 crack을 초래한다. 이러한 spalling은 crack의 크기와 형태에 따라 여러가지 요인에 의해 영향을 받으며 예를 들어 압축력, 내화 연와 치수, 팽창률, 연성, 열전도율, heating-up 및 cooling시 온도 변동의 저항 및 속도 등을 들 수 있다.

화학적 침식은 내화물의 체적 증가로 인해 새로운 광물이 형성되어 발생하는 것으로 내화물의 조직이脆弱해지고 갈라지게 된다. 내화물의 체적 증가로 인해 새로운 광물이 형성되어 발생하는 것으로 내화물의 조직이 취약해지고 갈라지게 된다. 화학적 변동이나 침식은 대개 내화물의 온도 변동이 커질 때에 발생하게 된다.

3. 화학적 침식

소성물의 침식에 의해서나 코팅의 침식으로나 혹은 내화물의 용융 등으로 내화물의 조직이 변경되어 화학적, 광물학적 성질을 변경시킨다.

연소 개스는 소성중 소성물로부터 증발되거나 연료로부터 생성된 alkali, sulfate, chloride, fluoride 등을 포함한 dust를 함유하게 된다. 이러한 화합물은 냉각에 따라 다시 소성물에 침전되고 폐개스와 함께 배출되지는 않으며 kiln system 내에서 순환하게 된다. alkali sulfate 및 alkali chloride의 용융으로 인해 내화물 조직 깊이 침투하고 조직을 파괴하게 된다.

4. coating 및 ring 형성

내화물의 수명은 특히 소성대에 있어서는 높은 온도와 그 온도 변화에 따른 영향으로부터 내화물을 보호해 주는 코팅의 형성에 크게 좌우된다. 이러한 소성대의 코팅 부착은 연와와의 5mm 두께의 얇은 용융 상태의 반응 물질로 연결되며, 크링카와 내화물의 상호 작용을 통하여 1,280°C에서 용융 부착된다. 코팅의 안정화 내지 형성은 내화물 재료의 도움 없이도 우연히 일어날 수 있다. SP 키른 및 Lepol kiln에서는 25~35%, wet kiln에서는 10%의 내화물이 이러한 코팅으로 보호된다. 소성대의 정상적인 코팅 두께는 약 0.2m이다. 0.5m 이상으로 성장된 코팅은 키른 운전에 커다란 장애가 된다. 80% 정도의 키른에서 때때로 운전이 지장을 초래하는 coating ring이 생성할 뿐 아니라 calcining zone에 주로 고형물의 부착에 의한 미소성 ring인 meal ring, transition zone의 medium ring, 소성대 앞부분에서의 sinter ring 및 소성대 끝부분에 생성하는 clinker ring 등이 있다. 때에

따라서 1 m 크기의 snow ball이 생성되기도 한다. 특히 예열기에서도 알카리 화합물의 부족으로 운전이 지장을 주는 코팅이 생성된다

코팅의 생성과 그 생성 원인 및 운전중의 조치(예를 들면 cooling 및 shell의 보온) 등에 대해서 여러 가지 참고 문헌이 있다. <그림-7>은 크링카 조성에 따른 코팅 형성 경향에 관한 참고도이다. 운전이 지장을 주는 coating ring은 운전중 이를 제거하거나 주기적인 ring의 탈락으로 온도 변동을 주기 때문에 내화물을 위해서는 좋지 않다.

V. 시멘트 키른의 내화물 특성 및 시험

시멘트 산업은 내화물에 총생산비의 4~6%를 사용하고 있다. 내화물의 비용 및 인건비는 시멘트 제조비의 2%까지 달한다. Künnecke와 Wieland에 의하면 내화물의 원가는 시멘트 공장의 총원가에 비해 1% 내외에 달한다고 보고되었다.

서독에서 사용하는 여러 가지 내화물의 사용 비율(중량비)은 basic brick 약 70%(이중의 약

55%는 dolomite임), alumina brick 약 8%, chamotte brick 약 10%, SiC brick 약 1%, lightweight brick 약 7%, 不定形 약 4%로 되어 있다.

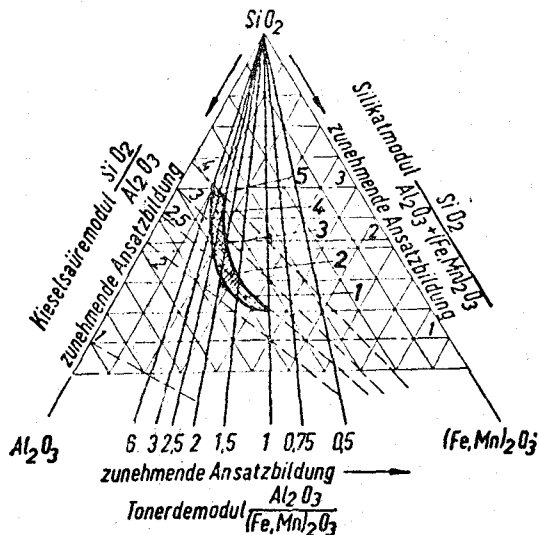
가장 많이 사용하는 basic brick은 온도 변동에 대하여 충분히 견딜 수 있도록 특별한 입자를 첨가하거나 혹은 첨가 없이 20% Cr₂O₃를 함유한 basic brick이 사용되고 있다. 시멘트 키른의 성능을 계속 증가시키기 위해서는 고온 소성한 magnesite-chrome brick을 사용하는 경향이 있으며 이는 periclase와 chrome의 spinel crystal의 silicate bond 내지 direct bond에 비하여 높은 내화도를 나타낸다. 보다 순수하고 고품위의 원료(용융 magnesia, magnesite 및 chrome ore의 예비 소성)를 사용함으로써 실제로 더욱 개선된 품질이 기대된다. 앞으로는 magnesite-chrome brick에는 chrome ore의 배합을 낮추어 C₂S-bond의 magnesite brick을 사용하게 될 것이다. 코팅 형성을 더욱 개선하기 위해서는 magnesite brick에 여러 가지 첨가물을 예를 들면 quartz, silicate, 철분 등을 첨가하거나 새로이 인산이나 인산염 bond 등을 만들기로 하며 반대로 coating-inactive basic brick을 개발하기도 했다. magnesite spinell brick(미분 chrome ore가 첨가된 magnesite brick)의 열전달률을 감소시키기 위하여 USSR에서는 내화물의 porosity를 26%까지 높였다.

새로운 binding media(phosphate)의 개발은 chemical bond magnesite brick 및 magnesite-chrome brick에의 사용 가능성을 열어 주었다.

가격면에서 유리한 sintering dolomite brick은 이의 水和性 때문에 tar를 첨가하여 magnesite계 brick이 결정적인 이익이 없는 한 사용된다.

forsterite brick은 알카리 침식에 대한 저항성이 양호하다. 소성하지 않은 corundum spinell brick, aluminium titanoxide brick 및 spinell brick은 nickel 제련시 slag로부터 제조되어 높은 마모성과 함께 1,000°C까지 사용되며 포틀랜드 시멘트 크링카와 25%의 magnesite로서 제조된 연와도 특별한 type이다.

alumina brick 분야에서는 그 의의가 점점 증가되고 있으며 최적의 결합 bond와 때때로 열



[코팅 형성] Field 1 : very strong, Field 2 : strong
Field 3 : medium, Field 4 : weak
Field 5 : very weak

<그림-7> SiO₂-Al₂O₃-(Fe, Mn)₂O₃ system에서의 크링카 성분 및 coating 형성

<表-9>

시멘트공업을 위한

ISO 추천 R 1109, Sep. 1969에 의한 항목	산성 chamotte brick 10% ≤ Al ₂ O ₃ <30% SiO ₂ <85%	chamotte brick 30% < Al ₂ O ₃ <45%	alumina brick Al ₂ O ₃ ≥ 56%			magnesite brick		
						Fe 소량	Fe 다량	특수 brick
Al ₂ O ₃ (%)	18-30	30-45	약 50	60-72	약 80	<1	<2	8 이하
SiO ₂						0.8-3.5	<2.5	<2.5
Fe ₂ O ₃	1.5-2.5	0.5-2.5		1-2		0.6-2.5	3.5-10	12 이하
Cr ₂ O ₃						<1	<1	8.5 이하
CaO				0.2		0.8-3	<4	<3
MgO	<1	<1		0.2		92-96	>80	77-92
Na ₂ O+K ₂ O	<3	0.5-3		0.5-1.5				
bulk density (g/cm ³)	1.9-2.2	1.8-2.45	2.2-2.4	2.3-2.8	2.7-3.0	2.8-3.1	2.7-3.0	2.7-3.0
apparent porosity (%)	10-26	8-30	17-20	15-25	16-22			
total porosity (%)		10-30	19-22		20-25	16-22	18-24	16-25
cold crushing strength (kg/cm ²)						>400	>400	200-800
1000°C까지의 열팽창률 (%)	0.65	0.6	0.6-0.7	0.5-0.6	0.65-0.7		1.2-1.5	
1000°C에서의 열전도율 (kcal/m ² Ch)		0.8-1.2	1.2-1.5	1.5-2.2		2.5-3.5		1.8-2.6

적, 기계적 spalling 에 견디는 결합을 갖는 소성 제품화해 가고 있다. alumina brick 의 특성은 전적으로 사용되는 원료에 달려 있다. 시멘트 공업에서는 80% Al₂O₃ 이상 함유한 alumina brick 은 실용적이 되지 못한다. 지금까지 사용되어 온 sillimanite 와 소성 alumina 로부터 제조된 고급 제품이 나오게 되었다. 인산 bond 의 첨가로 제조된 70% Al₂O₃ brick 이 알려져 있다.

chamotte brick 에서는 Al₂O₃ 약 45%, 총기공률 8~12% 및 알카리 함량 0.5% 이하의 소성 brick 의 개발과 더불어 거의 개발될 만큼 발전 되었다. 시멘트 공업에서는 낮은 Al₂O₃ 함량을 요구하는 추세와 함께 기공률이 낮고 마모에 견디는 chamotte brick 에 중점을 두게 되었다. 인산염을 첨투시키거나 또는 적당한 외피용 물질을 사용하여 chamotte brick 의 알카리에 대한 안정성을 개선시켰다.

특별히 내마모를 요하는 위치에는 SiC brick 이 사용될 수도 있으나 산화 및 일부는 알카리 침식에 취약함이 틀림 없다.

시멘트 공업을 위한 내화 연와의 특성에 대한 요점은 <表-9>에 종합되어 있다.

단열을 위해서는 로타리 키른의 inlet zone 에 여러 가지의 단열 내화 연와 제품이 사용된다. 특기할 만한 것은 미세한 다공질이며 glass 질로 결합된 10~23% Al₂O₃ (소성품 혹은 chemical bond)와 약 50% 기공률을 갖는 내알카리성의 light weight brick 과 약 1,600°C 까지 사용 가능한 속이 빈 corundum 으로부터 만들어진 light weight brick 이 있다. 기공률이 낮은 chamotte 또는 alumina 와 단열 물질 (light weight material) 을 밀착시켜 만든 2 layer brick (zig-zag brick) 이 특별히 개발되었다. 통상 1,260°C 까지 사용할 수 있는 ceramic fiber 및 그로부터 만든 mat 와 plate 및 1,000°C 까지 사용할 수 있는 calciumsilicate plate 는 그 사용이 증가되고 있다. 단열 기술의 발달은 축로 비용을 절감하기 위해 커다란 plate 와 block 형의 제품으로 개발시켰다. <表-10>은 단열 정형 제품의 특징을 表示했다.

부정형 저기공률 및 단열 내화 내열 제품 (BRD 에서는 내화물의 35%) 제조의 현저한 증가와 축로 기술의 개선에도 불구하고 이러한 내화 제품류 (plastics, castable, spray material, coated

내 화 연 와 특 성

magnesite chrome brick 55% ≤ MgO <80%	chrome magnesite brick 25% ≤ MgO <55%	forsterite brick	dolomite brick	basic 특수 brick	corundum spinell brick	SiC brick	
						60% SiC	90% SiC
4-11	<22	1-10	0.8-1.1	3.2-4.3	75		
1-3.5	<6	35-40	0.7-1	7.1-9.0			
5-12	7-15	5-12	약 1	6.5-8.0			
6-20	15-35	15-10		6.4-8.2			
1-3	<2.5	0.2-1.5	약 60	13.8-18.3	0-5		
55-80	25-55	45-60	약 37	53-63	10-15		
2.9-3.05	2.8-3.2	2.6-2.8	2.75	2.8-2.9	2.7-3.0	약 2.4	약 2.7
				18-22	14-16		
16-23	17-24	16-23	16-22	20-24			15-22
200-500	150-500	>250	400-600		300-500		>500
1.1-1.3	1-1.1	약 1	1-1.3	1.4	약 1		0.5-0.6
2-3	1.5-2.5	1.6-2	약 2.3	2.9	1.3-1.6	약 5	약 9

<表-10>

定形 단열 제품의 특성

	미세다공성의 산성 light weight brick	chamotte 질 light weight brick	alumina 질 light weight brick		ceramic fiber로부터 만든 felt 및 plate	diatomite brick	calcium silicate plate
			60~70% Al ₂ O ₃	90% Al ₂ O ₃			
사용온도 (°C)	1, 200	1, 200~1, 400	1, 500~1, 600	1, 650~1, 800	1, 250	900~1, 100	800~1, 000
bulk density (g/cm ³)	1.25~1.3	0.5~1.35	0.5~1.2	1.3~1.6	0.5~2.2	0.45~0.9	0.2~0.3
1, 000°C까지의 열 전도율(kcal/m ² Ch)	약 0.45	0.35~0.55	0.35~0.75	0.6~0.9	0.25~0.15	0.15~0.25	600°C까지 0.12
cold crushing strength (kg/cm ²)	70~150	20~150	20~100	55~100		7~70	10~13

material)의 사용은 지금까지 시멘트 공업에서는 미미한 상태에 머물러 있으며 이들의 사용은 온도가 낮은 zone이나 정지된 爐에 대부분 국한되어 사용되고 있다. 부정형 내화 내열 제품에 대한 인식을 위해서는 특히 시장성이 있는 제품에 관해 더 많은 이해가 필요하다. <表-11>에는 이러한 제품의 특성에 대한 표시 방법이 나와 있다.

시멘트 공업에서 사용되는 부정형 내화물의 선택시에 주어질 특성에 관해서는 <表-12>에 주어져 있다. 부정형 내화 제품의 개발은 빠른 속도로 나아가고 있다. 대부분의 다른 결합재를 넣

게 되면 다른 한편에서 시작되는 ceramic bond가 그 강도를 잃어 평형에 도달하게 됨을 인식하고 있는 추세이다. 경영 합리화와 인건비 절감의 모색으로 plastics과 castable로부터 내화물의 축로를 시도하게 되었다. 새로운 축로 및 보수시에 spray 방법을 사용함으로써 비용 절감이 가능하게 된다.

부정형 내화물의 축로 및 그 특성은 소성된 brick의 축로와 견줄 만하지는 못하다. 건조 및 소성은 열팽창뿐만 아니라 수축 팽창에 의하여 결정된다. 온도 강하는 벽의 특성을 현저하게 저하시키고 이에 따라 열적, 기계적 응력을 주게

된다. 부정형 내화물의 수명은 결정적으로 구조(벽강도, anchor의 선택, 설치)와 축로 방법에 달려 있다.

여러 요인의 다양성으로 인해 내화물의 특성은 수명에 영향을 미치는 요인과 서로 상응해야만 한다. 그 외에 특히 고려해야 할 것은 부분적으로 운전 조건을 통하여 내화물 특성의 현저한 변경이 주어진다는 점이다. 규정된 검사 공정을 통하여 결정된 내화물의 특성의 거의가 하나의 제품 그룹의 분류와 구분을 위한 것이며 변동 관리를 위하여 불가피한 것이다. 유럽 내화물 제조자의 연합회(PRE)에서는 통일된 분류와 검사 공정을 위한 규정을 제정하였다. 지금까지 채택된 규정의 집대성은 국제 규정 및 규격과 함께 1972년에 만들어졌다.

원료와 제조 공정의 차이로 인하여 내화 제품 특성의 편차는 불가피하다. 이것은 sampling 방법과 시험 방법의 오차를 포함한 통계적 처리를 통한 시험 결과의 편차를 고려한 것이다. 관리용 시험을 위해 경제적인 이론과 통계적인 평가로부터 2~3가지의 특성 있는 품질 부호 및 변동의 평가를 위한 품질 부호가 필요하게 되었다.

시멘트 키른에의 축로를 위한 내화물의 중요한 특성은 높은 내화도, 온도 변화의 안정성, 내slag성, 치수의 정확성, 부피의 안정성, 특수한

zone의 내마모성, 코팅 유지 및 열전도율이다.

근래 처음으로 키른 구조와 축로 구조에 크게 영향을 미치는 열적·기계적 내화물, 축로의 복합 요인 즉 crack 발생, peeling 요인을 파악하게 되었다. 지금까지의 알려진 바에 의하면 열적·기계적 응력으로 인해 내화물 재질의 하소성과 상응하여 양호한 운전 조건을 유지하기 위해 높은 내화도가 필요하게 되었다.

내화물의 코팅 안정상의 평가와 로타리 키른에 부착하는 코팅의 부착 mechanism에 관해 연구에 몰두하게 되었다. 시험 방법으로는 crucible에 의한 용융 연구, 시멘트 plate의 부착 등이 사용되었으며 압축 비틀림 및 bending 응력 아래 시멘트 용융부의 부착 강도의 측정을 했다. 보충적으로 현미경적인 실험과 화학적 실험을 실시했는데 시멘트 크링카와 내화물을 접촉 접투 용융시켜 실험을 실시했다.

크링카 코팅의 부착성은 주로 brick과 접촉생성하는 용융 phase를 측정하는 것으로 크링카, 내화물, 크링카 광물 조성 및 알카리 함량에 따른 반응의 종류뿐만 아니라 용융 phase의 량과 viscosity를 측정했다(<그림-6> 참조). 온도에 따른 부착 강도는 1,050~1,250°C 사이에서 통상적으로 최대에 다다르고 있다.

alumina-silicate 제품에서는 SiO_2/Al_2O_3 비에

<表-11> 不定形 내화물에 대한 자리수에 의한 표시 방법(Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 916, Oct. 1973)

자 리 수	특징 또는 특성	비	고
1 자 리	제품의 특징	예를 들면 monolithic, coloring material 등	
2 자 리	공급 조건	예를 들면 dry, wet 등	
3 자 리	bond의 종류	예를 들면 ceramic, hydraulic bond 등	
4 자 리	작업 방법	예를 들면 spray, ramming 등	
5 자 리	주요 원료 조성	예를 들면 corundum, chamotte 등	
7 자 리	혼합물의 주요 화학 조성	예를 들면 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 등	
9 자 리	필요량	t/m ³ 으로 표시하여 comma 전은 9자리수, comma 후는 10자리수	
11 자 리	사용 온도	시험에 의한 최고 사용 온도 data. 잠정적인 경우에는 00으로 표시	

註: Stahl-Eisen-Werkstoffblatt에서는 부정형 내화물에 대하여 포괄적이고 객관적으로 자리수에 의한 표시 방법을 제시하였음.

예로서 0 0 1 3 01 60 23 00에서

0=fire concrete

0=dry(물 첨가 가능)

1=hydraulic bond

3=작업 방법은 castable 시공

01=주된 원료는 mullite

60=60~65% Al_2O_3

23=필요량 2.3 t/m³

00=사용 온도에 대하여 측정되어야 함.

<表-12>

시멘트 공업에서 사용하는 不定形 내화물의 특성

내 화 물	화학 성분 (%)				사용 온도 (°C)	cold crushing strength kg/cm ²		필요량 (t/m ³)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O+K ₂ O		110°C	1,000°C	
fire concrete								
170	0.5	95.0	3.7	SP	1,700	600	500	2.75
150	33.0 (ZrO ₂ 포함)	57.0	7.0 (MgO 포함)	1.5	1,500	800	600	2.90
120	5.0	54.0 (Fe ₂ O ₃ 포함)	39.0	0.5	1,200	900	500	2.55
135	56.8	35.0	3.8	3.0	1,350	300	250	1.90
120	49.5	25.0	18.0	2.5	1,200	300	120	1.85
fire light weight concrete								
135/1.3	40.5	41.0 (Fe ₂ O ₃ 포함)	13.0	2.2	1,350	100	75	1.30
120/0.9	39.0	35.0	20.0 (MgO 포함)	1.5	1,200	30	20	0.90
110/0.5	26.0	33.0	35.0 (MgO 포함)	2.0	1,100	15	10	0.50
plastic ramming mixture								
135	62.0	32.0	0.5	2.5	1,350	80	250	2.20
165	19.5	77.0	0.3	0.8	1,650	50	250	2.75
unplastic ramming mixture								
170	3.7	90.5	0.3	0.3	1,700	250	700	3.15
fire mortar								
135	75.2	18.7	0.2	3.6	1,350			
150	50.8	43.0	0.2	3.0	1,500			
165	MgO 80.0				1,650			
155	40.0	25.0			1,550			

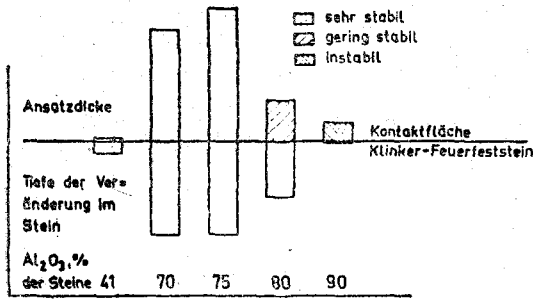
<表-13>

PZ 275 시멘트와 basic brick의 부착 강도 test(열간 bending strength, N/mm²)

실험 온도 (°C)	coating 형성시			coating 탈락시		신 개발 품
	magnesite brick (Fe 다량 alumina 첨가)	magnesite brick (Fe 소량 alumina 첨가)	magnesite chrome brick	magnesite chrome brick (high C/S 비)	melt magnesite brick (Fe 다량)	magnesite chrome brick (인산 bond)
900	16.4	3.0	1.8	0.8	2.2	0.4
1,050	12.4	3.9	4.9	1.1	0.4	0.8
1,100	5.7	4.2	2.2	2.5	0.4	2.9
1,150	5.4	4.4	1.2	2.2	n.b	2.2
1,200	1.0	4.7	0.0	0.4	0.0	0.0
1,250	0.3	0.7	0.0	0.1	0.1	0.1

따라 코팅 형성이 규정된다. 즉 chamotte brick 은 코팅과의 강한 반응을 통해 미소한 코팅을 보여 주며 Al₂O₃ 90% 이상에 있어서도 크링카에

서는 코팅에 대한 친화력이 있다. C₂S와 C₂F를 높게 함유하는 brick은 유리하다. 높은 온도에 서 소성된 magnesite-chrome brick은 높은 내부



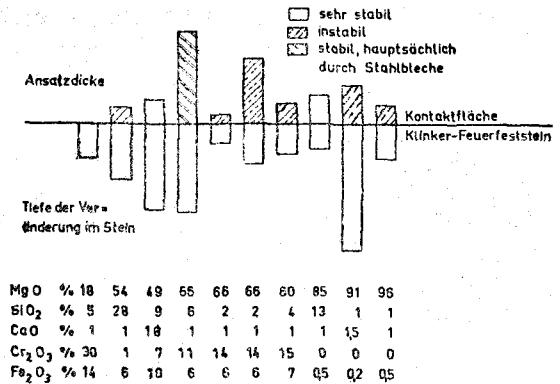
<그림-8> alumina silicate brick의 코팅 부각과 brick의 침식 두께

식성의 장점이 있으며 dolomite brick은 magnesite-chrome brick과 마찬가지로 더욱 코팅 친화력을 나타낸다. chrome 함량이 마찬가지로 높은 brick(용융 phase가 더 높음)과 forsterite brick은 화학적으로 강하게 침식되며 spalling을 당한다. 白시멘트 크링카(용융 phase가 없음)는 일반적으로 불안정한 코팅 형성을 보이고 있다. 90% Al₂O₃ brick, magnesium-spinell bond의 magnesite와 소성 dolomite brick은 유리함을 보여 준다. brick의 위치 조정을 위한 얇은 절판은 코팅 형성을 개선시킨다.

<그림-8>과 <그림-9>에서는 1,450°C에서의 alumina-silicate brick 및 basic brick에 있어서 brick의 화학 성분의 변동에 따른 코팅 상태와 두께가 나타나 있다. <表-13>은 최근에 처음으로 발표된 여러 가지 종류의 새로 개발된 basic brick의 온도에 따른 포틀랜드 시멘트 크링카와의 부착 강도를 나타내고 있다. 이러한 표는 코팅 형성 및 온도에 상당하는 brick type을 보여 주고 있으며 또 한편으로는 내화물과 크링카의 접촉 zone의 온도와 이에 따른 코팅 형성에의 영향을 보여 주고 있다. cooling으로서 CS₂의 전이로 인해 코팅이 탈락될 수 있다(제IX절 참조).

VI. 내화물의 재질, 형태 및 축로 방법의 선택

내화물 축로의 선택은 수명, 경제성, 축로, 보수 시간, 안전에 의해 결정될 뿐만 아니라 때때



<그림-9> basic brick의 코팅 부각과 brick의 침식 두께

로 시멘트 크링카의 품질에 미치는 영향(예를 들면 白시멘트)을 고려하여 결정된다. 큰 plant에서는 내화물의 원가는 운휴실의 생산 손실에 비하면 아무것도 아니다. 선택된 내화 재료의 특성은 그때그때의 운전 조건에 따라 동일한 爐에 적합한 것이라야 한다. 선택의 표준은 운전 조건의 충분한 분석, 거기에 알맞은 조사 및 기사용된 brick에 대한 검토 연구로 연역 결정된다. 주의해야 할 것은 운전 기술 측면이나 축로 측면의 영향으로부터 동일한 brick group에서 품질의 차이를 내게 되어 내화 제품의 수명이 결정된다.

로타리 키른의 축로를 위한 유리한 brick 형태에 대한 의문은 수년 전부터 토론되어 왔다. large diameter kiln과 우수한 건조 기술의 발달과 더불어 $\frac{\pi}{3}$ division으로 된 보다 큰 size의 brick의 VDZ WE6의 규격 형태에 대한 대체품으로 등장했다. 그 동안에 basic, alumina 및 chamotte brick에 대한 규격 형태에 대한 두가지 type이 결정되었다. 홈(grove)에 의한 내화 연와의 기호 표시는 혼합시에도 좌우 이동을 착실하게 구분하기 위해 연구중에 있다. brick의 뒷면의 anchoring을 하기 위해 key-way가 있는 정형 brick이 발달되었으며 large kiln의 소성대에 그 사용이 증가되고 있다.

로타리 키른의 축로에 있어서는 키른의 임의 cross section을 고려하거나 하지 않거나에 따라 축로 방법이 분류되어 있다. large kiln에 있어서는 실제로 resin 공법과 jack 공법이 사용되어 왔다. brick의 건조시 정확한 치수뿐만 아니라

이보다 더욱 팽창률에 대한 것도 관찰해야 한다. basic brick 중 주로 dolomite brick 은 엷은 금속판과 함께 건조되는데 축로의 소성은 먼저 1,000°C 이상에서 금속판의 용융으로부터 시작된다. mortar 에 있어서는 상온에서 경화하는 내화 mortar 과 water glass mortar 이 사용된다.

부정형 내화물의 사용은 주로 USSR 에서 castable 이나 spray 방법으로 초기 축로시 사용했으며 독일에서도 요즈음 사용되는데 castable 로부터 block 과 plate type 으로 하여 경제적인 방법으로 응용되고 있다.

점점 시행하지 않게 된 two layer 축로에 있어서는 brick 의 원주 방향이나 축방향의 톱니 형태로 고정하고 있다. 단열 효과에 대한 의문은 예전과 마찬가지로 남아 있으며 가능한 한의 연료 절감에도 불구하고 운전 조건에 따라 (coating) 장단점에 대한 판정은 아직도 신중히 고려되고 있다. 코팅 부착의 개선을 위해 바둑판 꼴의 축로와 홈이 있는 brick 의 사용이 제안되었다.

ceramic bond 와 chemical bond 혹은 hydraulic bond 의 basic brick 을 교대로 혼합 축로할 경우에는 축로에 있어서의 응력이 개선된다.

보다 신속하고 안전한 폐연와의 탈락을 위하여 차로 왕래할 수 있는 장비가 사용되고 있다.

Ⅶ. 시멘트 킬른 각 zone 의 축로에 관한 개요

1. cyclone preheater, grate preheater duct

cyclone preheater 의 축로는 주로 chamotte brick 으로 되어 있으며 단열 block 과 mat 가 뒷면에 축로되어 있다. 천정 duct 및 sliding chute 등에는 정밀도가 요구되기 때문에 주로 건조 성형한 chamotte brick 이 우선적으로 사용된다. 응축된 알카리 용융물(alkali-sweep)의 강한 침식으로 산성 chamotte brick 으로 사용되고 있으며 또한 grazing light-weight-brick, 인산염 chamotte brick 또는 60% 이상의 Al_2O_3 를 함유한 brick 및 chrome 을 함유한 castable 과 spray material 등이 이러한 경우에 사용된다. brick 과

plastics 또는 castable 로 혼합 축로하는 방법이 점점 인식되어 부정형 내화물은 전체 축로의 약 10%에 달하고 있다. 입구, hole 및 조정부에는 꽤 오랜 기간 동안 castable 로 축로되어 왔다. cone 부 및 inlet chamber 에는 spray material 이 점점 더 많이 사용되고 있으며 이는 주기적인 코팅 부착으로 이의 제거시 내화물의 필연적인 손상이 초래될 경우에 해당된다. inlet chute 에서의 기초 축로는 alumina brick 이 사용되기는 한다. 축로의 넓이가 큰 경우에는 ceramic fiber 로서 틈 사이를 채워 줘야 한다.

grate preheater 는 주로 chamotte 나 산성 chamotte brick 으로 단열층과 함께 축로된다. 그 이외의 내화물도 사용되고 있으며 주로 hydraulic bond 의 내화물에 의한 spray 보수 방법이 고안되었다. 초기 축로에서는 castable 과 chemical bond plastics 이 사용 가능하다.

gas duct 도 brick 으로 축로되거나 요즈음은 castable 및 단열 spray 시멘트도 사용된다.

2. 로타리 킬른

<그림-10>은 로타리 킬른의 축로에 대하여 개략적으로 보여 주고 있다.

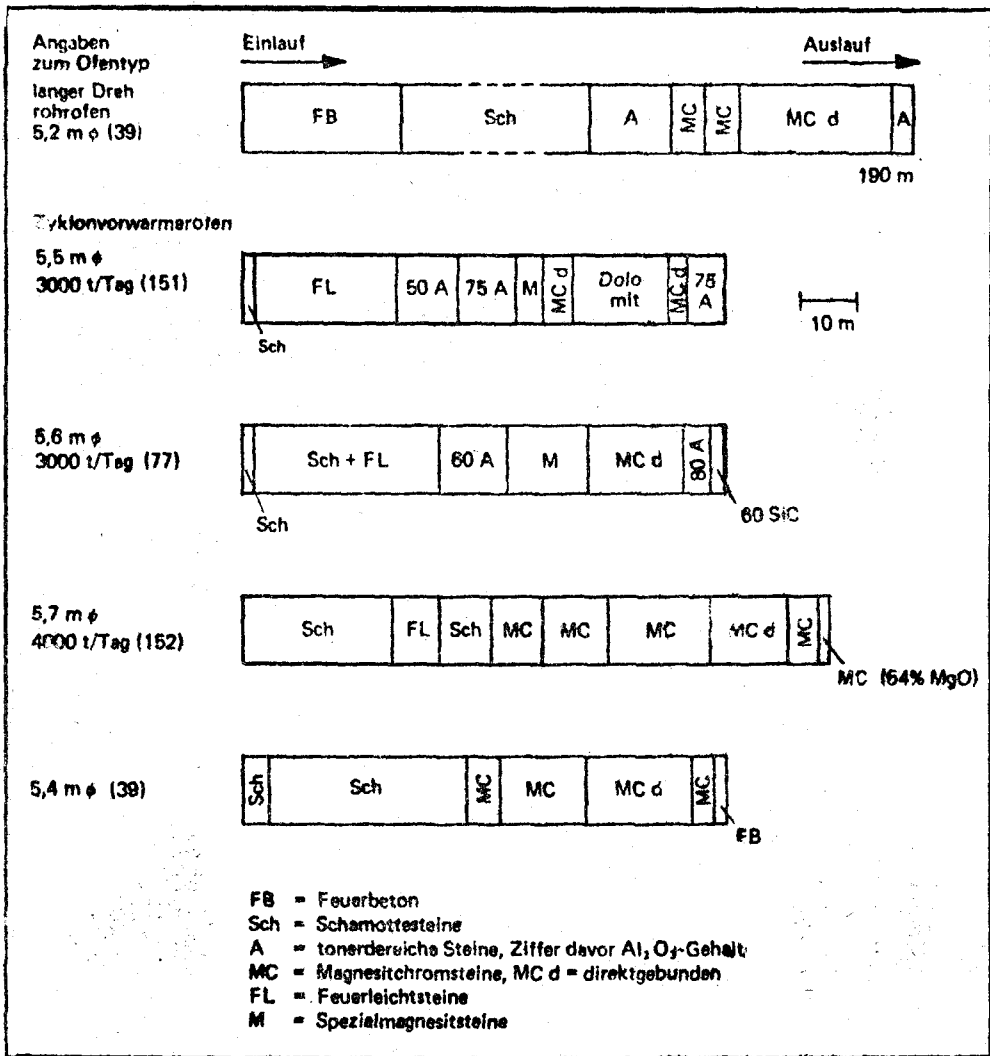
2-1. inlet zone (dry and preheating zone)

내마모성의 chamotte 또는 산성 chamotte brick, light weight brick, 내마모성 내화 castable 이 사용되고 있다. 특히 inlet ring 과 long kiln 에서의 chain zone 에는 내마모성이 요구되고 있다. lift brick 및 bridge type brick 과 같은 ceramic 제품은 양호한 온도 변화에 대한 저항성이 있는 복잡하게 건조 성형한 chamotte type brick 또는 ramming 한 chamotte type brick 으로 되어 있다.

2-2. calcining zone

화학적·열적으로 짧게 구분된 calcining zone 에서는 여러 가지 품질의 chamotte brick, 소성 혹은 chemical bond 의 light weight brick 및 높은 내마모성과 높은 온도에서 사용되는 50~60% Al_2O_3 를 함유한 alumina brick 도 사용된다.

light weight brick 의 수명은 chamotte brick



<그림-10> 시멘트 로타리 키른의 축로

에 비해 2.5 : 5 내지 3 : 5 정도이다.

2-3. transition zone

여기에는 열기성 corundum 과 bauxite 로 된 50~80% Al₂O₃ 의 alumine brick 이 사용되며 dolomite 와 magnesite brick 도 사용되는데 때때로 chamotte plate 를 뒷면에 축로하기도 한다. 특별한 목적으로 anti-coating basic brick 과 spinell brick 이 고안되었다.

2-4. burning zone

burning zone 의 축로는 magnesite brick,

magnesite chrome brick, chrome magnesite brick 과 같은 소성된 basic brick 이 주로 사용되고 있다. 때때로 chemical bond 의 얇은 철판으로 둘러싼 magnesite chrome brick 이 사용된다. 강한 알칼리 침식(alkali chromate 용융물의 형성)으로 chrome 이 없는 magnesite brick 이 소개되었다. 蘇聯에서는 burning zone 에다 음과 같이 축로한다.

- 58.5%의 chrome magnesite brick
- ≥ 15% Cr₂O₃
- > 42% MgO
- 24~25% apparent porosity

- 34.0%의 magnesite chrome brick
8~13% Cr₂O₃
760% MgO
- 7.5%의 periclase spinell brick
10~17% Cr₂O₃
17~20% apparent porosity
- 고온 소성 magnesite chrome brick

2-5. cooling zone, outlet zone

내마모성 및 온도 변동에 저항성이 높은 chamotte brick 과 65~80% Al₂O₃ 의 alumina brick 및 magnesite chrome brick 이 사용된다. nose ring 은 60% SiC brick 이나 castable 및 plastics 이 사용된다. 높은 온도와 알카리 침식에 대한 고려가 되어야 하며 spray material 로 열간 보수가 시도되기도 한다.

2-6. kiln hood, burner, 연소실

kiln hood 에는 chamotte 및 alumina brick (65~80% Al₂O₃) 으로 된 이형 brick 이 널리 사용되며 단열을 뒷면에 축로한다. 점검 hole, 측정 hole 등에는 castable 의 사용이 보편화되어 있다. hood door 에도 castable 이 시공된다. 단열은 light weight castable 로도 가능하다. plastics 및 최근에는 spray material 로 시공하는 kiln hood 의 결합 없는 축로 방법이 알려져 있다. 500°C 이상의 온도에서는 그물형 및 bolt 등의 anchor 에 ceramic anchor brick 을 사용한다.

burner 는 주로 alumina plastics 및 castable 로 시공하며 때때로 부분적으로 유리하게 분할

구분하여 시공한다.

연소실은 chamotte 또는 alumina brick 으로 되어 있다. 결과로서 불 때 plastics 이나 spray 에 의한 축로도 좋은 효과를 내고 있다.

2-7. clinker cooler

크링카의 낙하부는 chamotte brick 및 84% Al₂O₃ 까지의 alumina brick 이 축로된다. 설계가 잘된 grate cooler 는 chamotte brick 으로만 사용된다.

planetary cooler 에서의 축로는 내 spalling 성 내마모성의 chamotte 나 sillimanite, mullite brick 이 <그림-11> 과 같이 사용된다. SiC brick 에 의한 lift brick 은 알카리 침식에 약하다. 여러 가지의 chemical bond 의 plastics 과 alumina castable 로 내화물이 축로된다. 이밖에도 bend 부 및 kiln outlet cone 부에도 내화물이 있다.

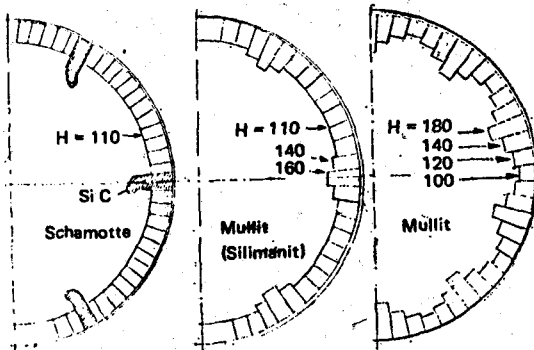
3. cement shaft kiln

shaft kiln 의 preheating zone 에는 chamotte brick 과 alumina brick 이, burning zone 에는 alumina brick 과 basic brick (dolomite, magnesite chrome brick) 이, cooling zone 에는 산성내지 보통의 chamotte brick 이 각각 축로된다. burning zone 의 plastics 과 spray material 은 alumina castable 로 처리하고 있다.

VIII. drying, heating, shut-down

초기 축로시에는 1~3일 동안 heating 하며 preheater 는 약 10일간 건조해야만 한다. 건조가 끝난 후에는 반드시 약 50°C/h 로 가능한 한 균일하게 열을 가해야 한다. castable 의 건조는 약 150 mm 내지 450 mm 두께의 경우 Fleischmann 에 의해 주어졌다. 150°C 까지 충분히 운 후 냉각되었을 경우에는 60°C/h 내지 30°C/h 로 neating 한다.

무엇보다도 소성 dolomite brick 은 heating 시에는 tar 의 증발, 정지시에는 hydration 에 대한 준비 조치가 되어 있어야 한다.



<그림-11> planetary cooler 의 축로
(입구직경 1,800 mm)

IX. 시멘트 키톤에서의 운전과 내화물 재질

preheater의 내화물은 calcium sulfate와 calcium chloride의 용융물의 강한 침투가 일어난다. 특히 로타리 키톤의 transition zone에 부착된 코팅은 5~30%의 K_2O , 1% 이하의 Na_2O , 3~38%의 SO_3 와 5~24%의 Cl_2 로 되어 있다. 산성 chamotte brick은 알카리와 반응을 통하여 glass질의 보호막이 생성된다. chamotte와 alumina brick에서는 알카리의 강렬한 침투로 feldspar와 β -corundum의 강한 부피 팽창으로 alkali-sweep가 발생, 축로의 cracking과 peeling이 일어난다. sulfate 또한 alumina silicate 류 제품을 침식한다.

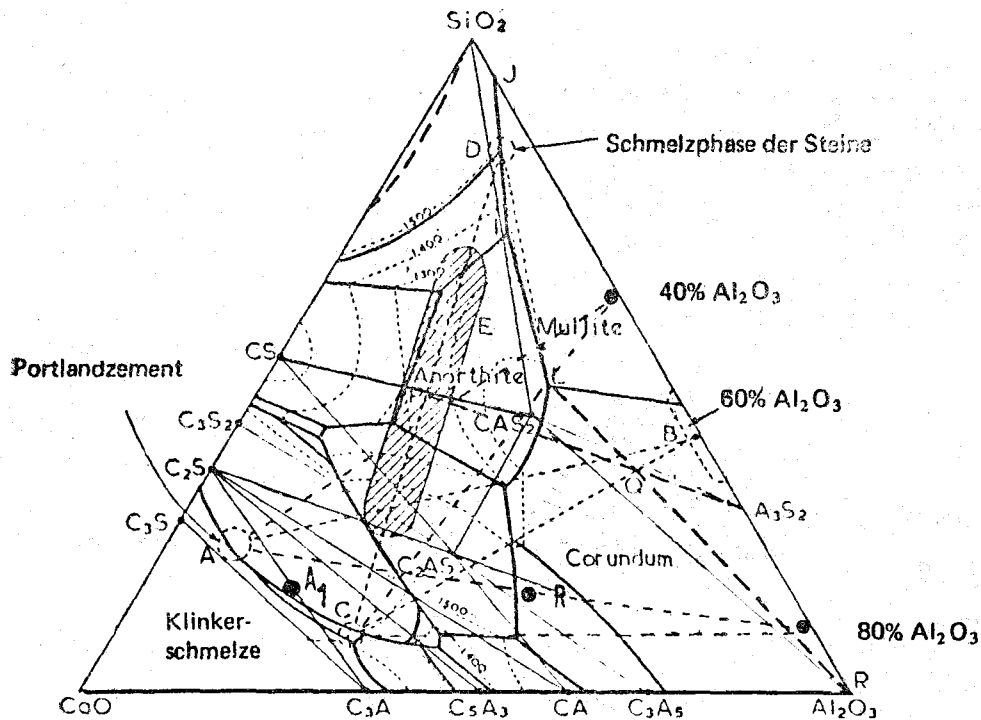
alumina silicate 류 brick이 포틀랜드 시멘트 크링카와 접촉할 경우의 화학적 침식은 Al_2O_3 - CaO - SiO_2 diagram에 잘 나타나 있다(<그림-

12> 參照). 1,300°C 이상의 온도에서는 비교적 넓은 용융 phase의 영역이 형성되고 gehlenite, anorthite, corundum, C_2S , calcium aluminate 및 calcium aluminoferrite 등이 나타난다. 반응대의 용융 온도는 약 1,400°C에 놓여 있다. 용융 phase가 더 높으면 보다 안정된 코팅의 형성을 억제하여 운전중에 주기적으로 탈락하고 또 다시 부착하게 된다.

로타리 키톤에서의 시멘트 크링카에 의한 침식은 알카리 침식과 겹쳐 일어난다. calcining zone에서의 코팅은 알카리와 sulfate를 다량으로 함유하고 있다. 알카리는 CaO 함량이 높은 용융물로서 연외에 깊이 확산되고, 가볍고 넓은 cracking을 일으키며 또한 alkali-sweep도 일어난다.

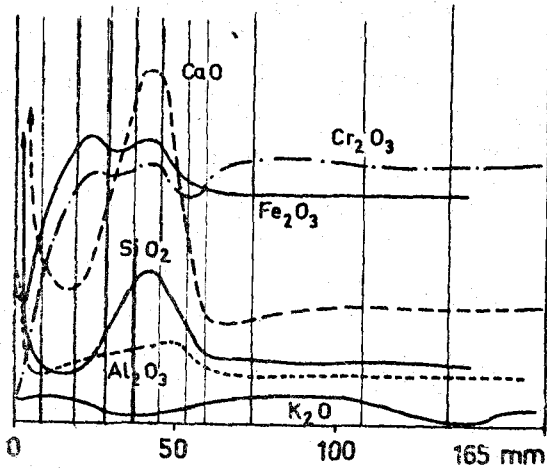
키톤의 회전으로 일어나는 주기적인 온도 변화는 alumina silicate brick에서의 원형의 mullite 결정체를 만들어 준다.

burning zone에 사용하는 basic brick은 주로



R=80% Al_2O_3 brick의 반응 온도
A1=brick의 코팅

<그림-12> CaO - Al_2O_3 - SiO_2 system에서의 alumina silicate brick의 반응

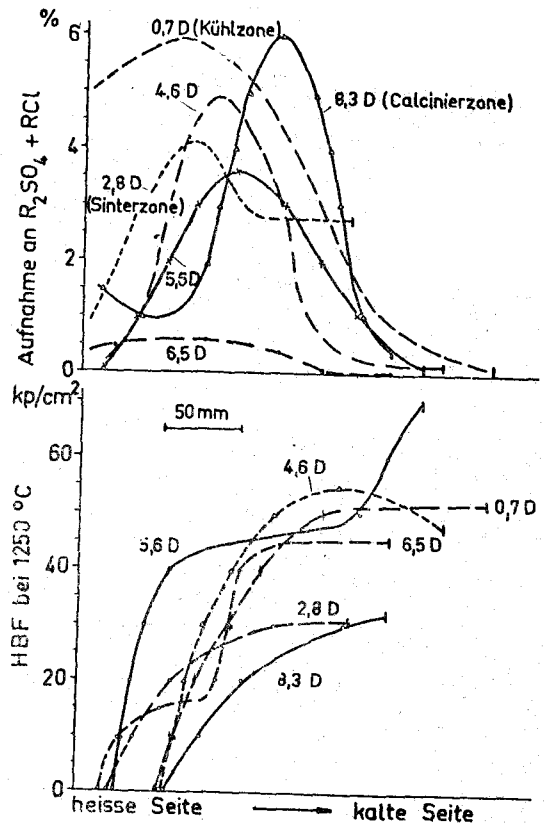


<그림-13> 키른 내에서 60일 운전 후의 magnesite chrome brick의 화학적 침식

brick의 화학적·광물학적인 강한 변화에 의한 cracking으로 손상을 가져 온다.

이러한 손상 속도는 운전 시간이 경과하면 적어진다. magnesite brick과 시멘트 크링카의 접촉면에는 주로 C_2S 로 구성된 반응대가 형성된다. 이로써 periclase 결정으로부터 철분이 분리되어 농축에 의한 결정이 응축되어 취약하게 된다. 그밖에도 크링카 용융물의 강한 침식이 연와 표면의 binding phase를 파괴하게 되어 다공질의 표면이 생성된다. 연와에 들어 있는 silicate와 ferrite 용융물이 온도가 낮은 방향으로 옮겨가고 크링카에 의한 Brownmillerite 용융물이 생성함에 따라(<그림-13>) zone으로 결합이 생긴다. 이러한 용융물로 인하여 chrome-spinell이 부식되며 아래의 성분이 주어졌다. 50% CaO, 6% SiO_2 , 17% Al_2O_3 및 27% Fe_2O_3 였다. 1,450°C에서는 약 6%의 MgO가 분리되었다.

키른으로부터 나오는 알카리 sulfate와 알카리 chloride 용융물은 연와 내부로 깊이 침투한다. 이러한 용융물은 부분적으로 단열층이 있는 연와 뒷면까지 이동하여 shell을 부식시키기도 한다. 용융과 응축은 연와의 틈과 구멍에 부착한 물질로 인하여 연와의 조직을 약하게 한다. 알카리 화합물의 흡수는 basic brick의 열팽창의 현저한 증가를 초래한다. <그림-14>에는 large 시멘트 키른으로부터 소성 magnesite chrome brick의 두께에 따른 변화를 규명한 것으로 알

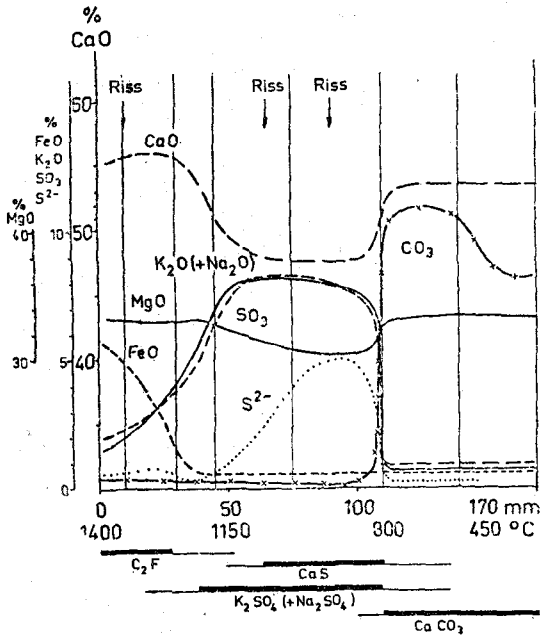


Steinbezeichnung	Ofenzone	Magnesitchromsteintyp	Einbauzeit Monate
0.7 D	Anfang Kühlzone	direkt gebunden	5
2.8 D	Sinterzone	direkt gebunden	10.5
4.6 D	Ober-gangszone	direkt gebunden	5
5.6 D		ultra hoch gebrannt, direkt gebunden	5
6.5 D		direkt gebunden	5
8.3 D	Ende kalzinierzone	halb direkt gebunden	10.5

<그림-14> 대형 키른에서의 여러 장소로부터 사용된 magnesite chrome brick의 1,250°C에서 열팽창률 및 휘발성 물질의 흡수

카리 화합물의 흡수와 로타리 키른의 여러 zone에서 내화물의 열간 bending strength의 경향을 나타내고 있다.

환원 분위기 아래서는 K-Fe-sulfide가 brick의 저온부의 구멍과 틈 사이에 침전한다. 산화



<그림-15> grate preheater kiln에서 10개월 사용 후의 dolomite brick의 화학적 침식

분위기 아래서는 예를 들면 킨의 운휴시에는 sulfur가 침적되거나 그와 동시에 $MgSO_4$ 의 생성으로 brick의 팽창을 일으킨다.

dolomite brick에 있어서는 이동하는 용융물에 의한 변화는 적다(<그림-15>). 반응대는 때

때로 CaO와 결합하기도 하지만 주로 C_3S 의 결정으로 구성되어 있고 때때로 brick에 침투하는 calcium ferrite 용융물로 되어 있다. Periclase와 CaO의 재결정이 관찰되었다. 킨내 개스의 영향으로 dolomite brick에서는 brick의 중앙부와 저온부에서 CaS와 $CaCO_3$ 가 많은 알칼리 sulfate 용융물이 생성되며 심한 spalling이 연속적으로 일어난다.

약 $850^\circ C$ 이하의 온도로 냉각하는 것은 코팅이 slag화하는 위험성이 있으며 basic brick에서는 C_2S 의 전이로 인하여 강한 팽창이 유발되는 반응대가 있게 된다.

hydration으로 심한 dolomite와 magnesite brick의 가능한 한 손상은($300^\circ C$ 이하) 보고되어 있다.

X. 結 論

본 리포트는 1960년대 이후로 연구 발표된 시멘트 공업을 위한 내화물에 관한 문헌의 전반적 개요를 보여 주고 있다.

시멘트 생산과 소성 방법의 발달에 대해 간단히 서술한 후에 수명, 내화 연와 소모량, 기술 서비스 문제, 사용된 연와의 특성, 킨에서의 축로 및 내화물의 마모에 대해 언급되었다.