

시멘트 工業用 耐火煉瓦의 試驗과 選擇

Dr. Bartha, Refratechnik

李 裕 仁 譯

<雙龍洋灰生產管理部次長>

◆.....<Abstract>煉瓦製造業者가 提示하는 팜프렛上的 data는 연와를 選擇하는데 크게 도움이.....◆
 ◆.....되지 못한다. 연와를 選擇하려면 m.p diagram을 이용하여 재질을 평가하는 것이 바람직.....◆
 ◆.....하며 연와의 재질 시험을 위해서 소형 모형 kiln을 사용 시험하면 유익한 資料를 많이 얻을.....◆
 ◆.....수 있다.◆

1. 序 言

시멘트 수요의 增加와 製造費의 增加는 시멘트 製造業者들로 하여금 시멘트 生産 能率을 再考토록 強要하고 있다. 이러한 問題는 高度의 效率을 갖춘 보다 經濟的인 大單位 製造 施設로만 해결할 수 있으며 시멘트 品質을 改善시키려는 努力은 보다 改善된 工程과 製造技術로서 實現시킬수 있다. 더우기 지난 10年 동안 나타난 重要한 現狀은 技術 정비 개선에 귀착되고 있었다.

過去 몇년 동안만 해도 kiln의 直徑이 3.0~4.4 m였으나 近來는 直徑 6.0 m kiln이 建設되고 있는 形편이다. 이렇게 大型 klin이 製造되고 있는 重要한 理由는 焰가로 많은 量을 生産해 내자는 것인데 大單位 kiln의 효율은 大容量 때문에 全體工程 內部的 數많은 特殊要因에 의하여 좌우된다. 즉 工程中에 特殊部分에서 결함이 나타나면 全體 生産이 중단되고 달기 때문에 우연한 사고로 인한 運休는 적극 방지되어야 한다.

kiln 築爐用 내화연와는 kiln 稼動에 중요한 역할을 하므로 kiln의 여러부분에 使用되는 耐火物 특히 燒成帶에 使用되는 연와의 試驗과 選擇에는 耐火物 製造業者나 cement 製造業者 모두가 가장 신경을 쓰고 있다. 바로 이것은 耐火煉瓦 選擇을 위한 적절한 標準이 設定되어야 한다는 뜻

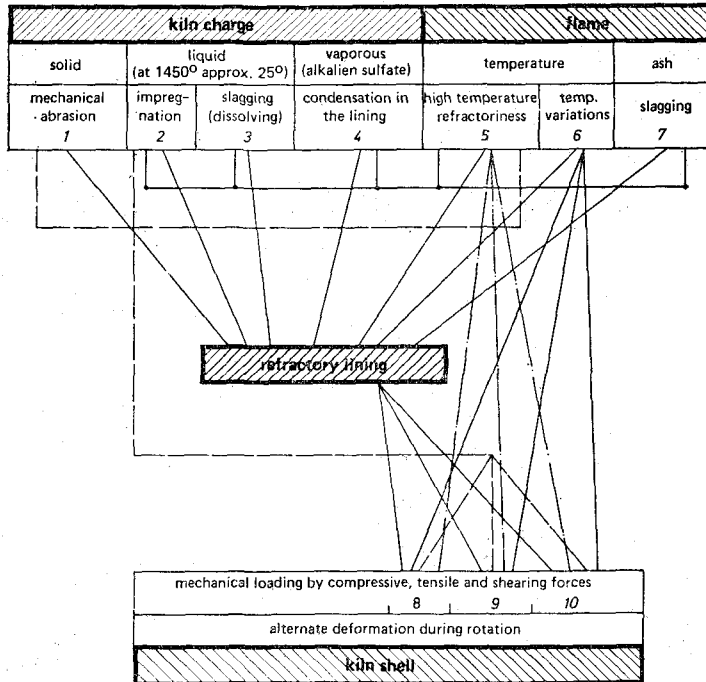
이며 또한 正確한 試驗方法이 적용되어야 한다는 뜻이다.

2. 大 容量 耐火煉瓦에 影響을 주는 諸條件

이러한 표준을 利用하려면 使用 조건에 일치하는 적절한 연와를 개발하거나 選擇하여야 한다. <그림-1>은 cement kiln 연와에 影響을 주는 요인끼리 線으로 연결 表示하였다. 기계적인 마모는 높은 溫度일수록 촉진되며 삼투 現象, 응축 現象 및 포화 現象 등은 溫度分布에 따라 다르다. 삼투 現象과 포화 現象 때문에 耐火煉瓦의 가공률과 열팽창계수가 變하며 삼투현상이 일어나지 않는 층과 別途로 삼투현상이 일어난 층은 기계적 응력과 溫度變化에 影響을 받는다. 스포팅은 加熱時와 冷却時에 일어난다고 믿고 있으며 연와 표면에 부착된 코팅의 두께에 따라 上記와 같은 spalling 現狀은 차이가 있다.

코팅이 부분적으로 떨어진 장소에는 연와층이 spalling 되어 떨어져 나온 층이 생기며 過熱된 층로면은 不均一한 溫度分布 때문에 과의 應력을 받게 된다.

本文에서 概略한 마모와 應력 조건을 考慮하여 연와의 選擇標準과 試驗方法을 設定해야 한다.



Service conditions affecting the kiln lining and interaction of the individual influencing factors
 <그림-1> Service conditions affecting the refractory lining in the rotary cement kiln

3. 試驗方法과 選擇標準

문헌을 보면 연와를 選擇하는데 있어서 경험적으로 事前使用해 보는 것이 科學的인 基礎過程을 거치는 것보다 더욱 앞서고 있음을 알 수 있다.

耐火煉瓦의 개발과 연관시켜 연와를 選擇하는데 있어서는 一般的으로 物理化學的 原則下에 이루어지고 있다. 용해점 도면의 2.3.4 또는 多性分으로 된 조직에 대한 知識과 理解力을 갖는 것은 耐火煉瓦의 적절한 使用計劃을 決定하는 基本 與件이 된다.

耐火煉瓦의 性質을 決定하고 特定지어 주는 試驗方法은 이미 널리 알려져 있다. 특히 近來에는 高溫에서의 기계적 性質을 決定지어 주는 데 중점을 두고 있으며 열간 파괴강도, 열간 휨강도, 열간 인장강도 및 열간 비틀림강도의 試驗方法은 신빙성이 있다.

日常 品質管理를 目的으로 한 내화연와의 비파괴 試驗方法의 개발 研究는 이미 얼마간 進前을 보았으나 아직도 개발중에 있으므로 一般化되지는 않았다.

연와의 品質 data를 檢討하기 위하여 연와 製造社의 팜플렛을 펴보면 使用指針 data 그리고 使用中 kiln 內에서 發生할지도 모를 諸條件에 대해 해야 할 事項과 연와의 움직임에 대해서는 記錄이 없다.

예를 들면 용융점(SK) 표시는 아무 뜻도 없는 表示다. cement kiln 내화연와의 使用上의 제한점은 연와의 용융 溫度에 있는 것이 아니라 연와/충진된 clinker/키른 상태의 공용 溫度에 있는 것이다.

荷重耐火度는 연와의 選擇標準으로 定할 價値가 있다.

耐火煉瓦라고 하는 것은 1,000°C 以上에서 使用되는 것이기 때문에 冷間 파괴 강도는 耐火煉瓦 강도의 特性이라고 할 수 없다. 다시 말해서 냉간파괴강도와 열간파괴강도 사이에는 아무런 關係가 없기 때문이다. 最高 파괴강도를 가진 내화연와를 생각해 볼 것 같으면 열간파괴강도는 단지 보통 程度에 지나지 않는다.

그밖에 data로 bulk density, 열전도도, 열팽창 같은 것은 kiln 內 축로울의 무게 결정, 연와를 통해 전달되는 열 및 연와의 팽창부분을 조절하

기 위해서 必要하며 重要하다. spalling 저항성 (열충격 저항) 역시 중요하다. 축로된 내화연와는 kiln이稼動되다 運休되어 冷却될 때마다 내화연와에 變化가 생긴다는 것을 명심하기 바란다.

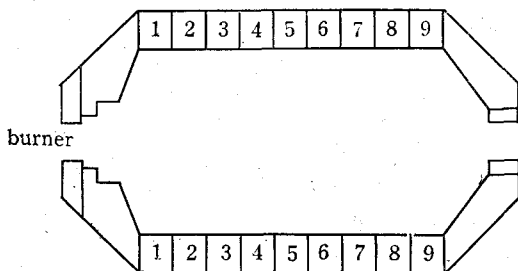
結果적으로 spalling 저항성은 이와 反對로 영향을 주는 것임을 뜻한다. 다시 말해서 製造業者가 提示한 카다로그나 팜플렛에 表示된 物理的 data는 연와 自體만의 性質을 表示한 것이라고 말하면 되겠다. 同 data는 性能試驗 結果值가 아니라 特性 試驗值이다.

耐火物度量에서 性能試驗을 실시하는데 노력이 부족해서도 아니며 실험실에서 실제 kiln의 運轉條件과 同一하게 하지 못해서도 아니다. 이점에 대해서 언급하면 실험실 내에서의 實驗은 恒常 정상 상태에서 소량의 내화물로서 단시간 실시하는 것이 통례이다.

現場 kiln에서는 耐火物이 많은 要因에 의해서 영향을 받는 變動的인 상태에 직면하기 때문에 평가하기가 어렵다. 實驗室 試驗結果는 實際現況과는 어느 정도 一致할 뿐이고 따라서 이러한 試驗은 理想的이며 간단하고 實存하는 환경 조건에 가장 적합한 方法으로 實施하게 된다. 上記 시험은 數 많은 運轉條件에 의한 相關關係가 나타나지 않을 위험도 있기 때문에 實驗室 試驗은 어느 한쪽도 만족시킬 結果는 되지 못하기 때문에 한 두가지 시험은 서로 서로 補完되어야 한다.

키른用 내화연와의 선택과 시험의 경우 제반 상황이 맹렬히 일어나는 燒成帶에 대해서는 特別히 考慮되어야 한다.

J.G Yount Jr.氏와 W.H Power 氏는 모형 回轉爐로 만든 형태의 高 Al 연와와 염기성 연와에 대해서 研究를 하였는데 同試驗을 위해서 <그림-2>



Construction features of a rotary kiln for laboratory use

<그림-2> Diagram of a laboratory kiln

림-2>와 같은 여러가지 종류의 연와를 축로한 직경 1.42m, 길이 2.84 m의 시험용 kiln을 利用하였다. 연와의 두께는 150 m/m, kiln 回轉速度는 0.25r.p.m이다.

各回の 試驗에서 原料를 740 kg씩 2回 충전하고 燒成溫度를 加熱하였으며 試驗期間은 238~264時間이었다. 試驗期間중에 연와 各 ring에 코팅이 形成되는 것이 觀察되었으며 kiln 冷却時에는 연와의 物理·化學的 變化도 試驗하였다. 上記兩人은 자기들의 내구성 시험 결과와 實際現場 試驗結果가 잘 一致한다는 것을 發見할 수 있었다고 한다. 그러나 kiln 동체의 타원형 변형, 비틀림 및 만곡 등의 영향으로 대형 kiln에서 發生되는 압축력, 인장력 및 전단력의 現狀이 조그마한 實驗工場의 結果值와 비할 수는 없다.

前述試驗方法은 鐵鋼産業에서와 같이 高溫金屬混合機內部煉瓦의 耐久性을 試驗하는데 이미 상당 기간 동안 利用이 되어 왔다.

각기 다른 位置의 燒成帶煉瓦와 크링카와의 關係, 특히 코팅 형성과 反應安定度에 관한 試驗을 하기 위해서 試驗用 kiln으로 1400~1450°C로 크링카를 소성하였으며 냉각시 크링카가 연와에 접착하는 現狀이 있어 연와에 어떠한 反應이 일어났는지 찾아보기 위하여 현미경 시험을 실시하였다. 장기간 응용되어온 이 시험 方法으로 연와의 反應, 安定度와 反應 저항성에 관한 정보를 얻을 수 있었으나 이러한 方法으로 얻은 coating 形成에 관한 結果를 實際現場에까지 適用할 수 있는지는 매우 의문시된다. 코팅 형성은 내화연와가 실제 기능을 발휘해야 하는 kiln 가동 온도가 아닌 평온에서도 형성된다는 것을 관찰할 수 있었다. kiln 稼動溫度에서 coating이 形成되는 차이를 시험하는 더 좋은 方法으로는 1960年代 初期 소개된 바 있었으며 또한 크링카와 연와간의 연구를 위해서는 1969年 A. Majdic 氏가 계속 사용한 바 있는 (1) 試驗方法으로도 시험이 可能하다.

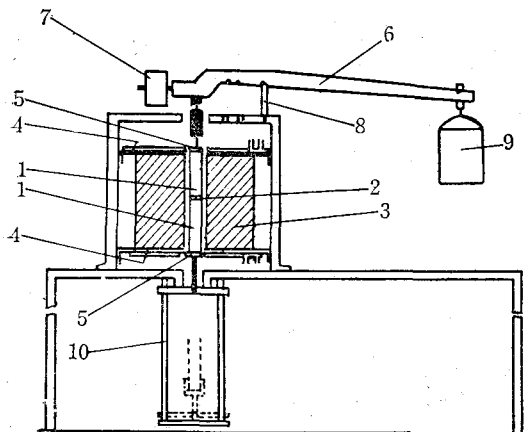
연와를 15m/m×25m/m×25 m/m 크기로 2個 잘라 시험용 시편을 만든다. 시편 연와 한쪽 끝 표면을 수직으로 세워 놓는다. 시편 연와의 다른 편은 종이에 풀칠을 하여 고정시킨다. 고온 크링카나 원료를 포장하여 同시편 연와 위에 놓는다.

2 번째 시편 연와는 톱크링카 또는 원료층 上部에 놓고 고정시킨 다음 下部 시편 연와와 종이 끈으로 고정시키며 톱크링카를 爐內에서 소성하는 동안 上部 시편 연와의 自重으로 下部로 누르도록 한다.

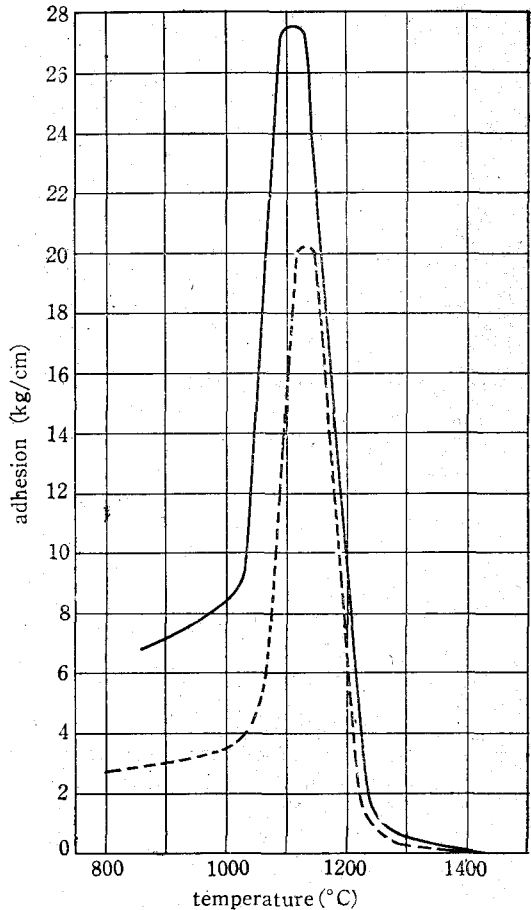
同 시편을 同時に <그림3>의 튜브식 전기로 속에 집어 넣고 145°C로 소성한다.

시편을 전기로 속에 집어 넣은후 1時間內에 上記溫度에 도달하도록 한다. 同溫度에서 5時間 持續되도록 한 다음 키른을 시험 온도 1425°C와 800°C 범위로 냉각시켜 인장강도 시험을 하도록 한다. 이 試驗을 할때에는 시험기 레버에 적절한 무게를 추가할 수 있도록 하였으며 이 레버에는 연와에서 크링카가 부서질 때까지 一定時間 간격으로 금속포환을 채운다. 同시험기구로 이러한 試驗方法을 써서 여러 종류의 크링카가 마그네사이트, 마그네사이트 크롬 및 포스테라이트(forsterite) 연와에 붙는 접착 강도를 측정할 수 있었다.

- 1 specimen
- 2 clinker layer
- 3 kiln
- 4 water cooling
- 5 mountings
- 6 balance beam
- 7 counterweight
- 8 adjustable fulcrum(1:2, 1:5, 1:10)
- 9 receptacle for shot
- 10 slide rails



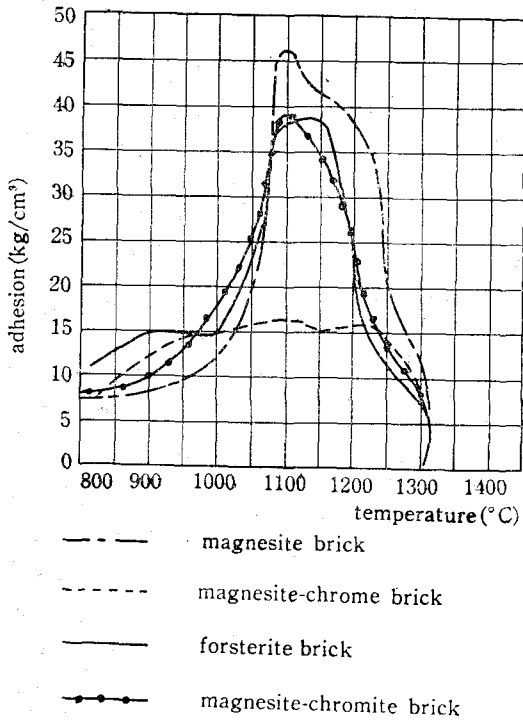
<그림-3> Diagram of an apparatus for determining the adhesion of cement clinker to refractory bricks



<그림-4> Adhesion of clinker with different alkali content to magnesite brick

<그림-4>는 알칼리 함량이 자기 다른 크링카와 마그네사이트, 煉瓦間의 理想的인 접착 강도 곡선을 그린 것이다. 도표에 나타난 것과 같이 1425°C에서의 접착 강도는 거의 없으며 온도가 낮아질수록 증가한다. 처음에는 서서히 증가하다가 1280°C 근방 1300°C 以下에서는 액상의 최종잔량이 크링카로 固化되기 때문에 급격히 증가되므로 접착 강도는 따라서 상당히 증가된다. 1100°C 以下에서 접착강도가 저하되는 현상이 발견되었는데 이것은 크링카와 마그네사이트 연와間的 열팽창 계수가 다르기 때문인 것 같다. 反面 용력은 같다.

<그림-4>에서도 역시 알칼리 함량이 증가할 때(하부곡선) 크링카의 접착 강도가 감소된다는 것을 보여 준다.

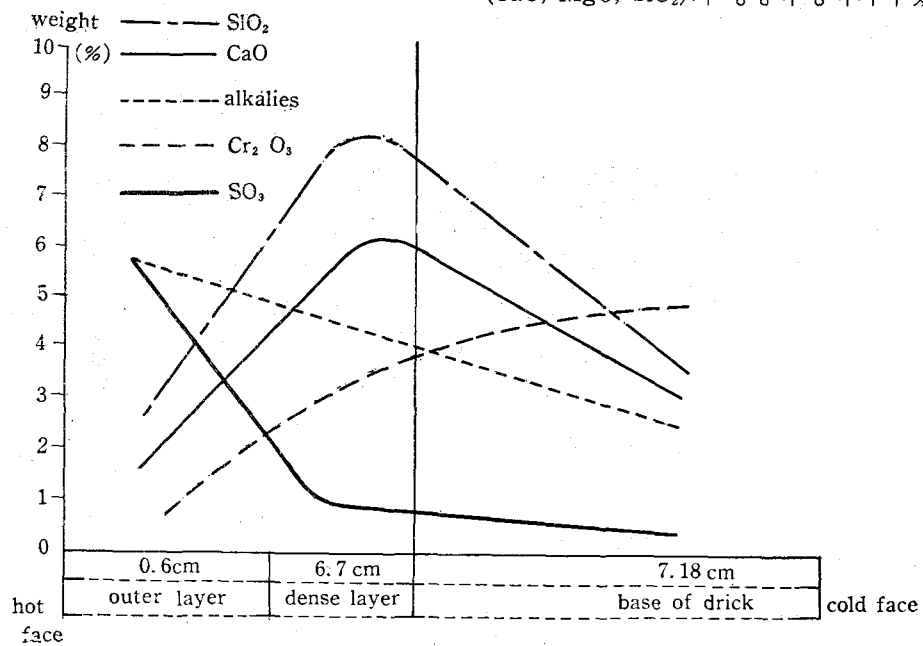


<그림-5> Adhesion of clinker to different magnesite, magnesite-chrome and forsterite bricks

<그림-5>는 크링카가 여러 종류의 마그네사이트, 마그네사이트 크롬 및 포스테라이트 (forsterite) 연와에 붙은 접착강도를 나타낸 것이다. 前述한 研究結果로 크링카의 접착강도와 코팅 형성 상태를 1次 研究할 수 있을 뿐 아니라 연와와 코팅간의 化學變化가 일어나는 것을 줄일 수 있을 것이다. 더우기 同연구 方法으로 연와와 coating間에 發生되는 결합이 coating 자체 때문인지 연와 때문인지도 구분할 수 있다. 연와가 spalling 되면 크링카 coating의 접착력이 연와 자체의 인장 강도보다 크다고 추정할 수 있다. A. Majdic도 크링카의 化學反應 때문에 일어나는 spalling에 대한 研究를 上記試驗 方法을 利用하였다.

매번 새 clinker를 投入하여 同一한 시편으로 인장 강도 시험을 되풀이하여 연와가 붕괴될 때까지 시험한 결과 접착 강도가 감소된다는 것을 發見하였다. 시험중 位置別로 연와에 광물학적 變化가 일어났다는 광물학적 시험 보고서가 발표된 바 있다.

새연와의 비교해서 연와가 붕괴한 위치에는 calcium magnesium silicates, 특히 monticellite (CaO, MgO, SiO₂)가 상당히 농축되어 있다는 것

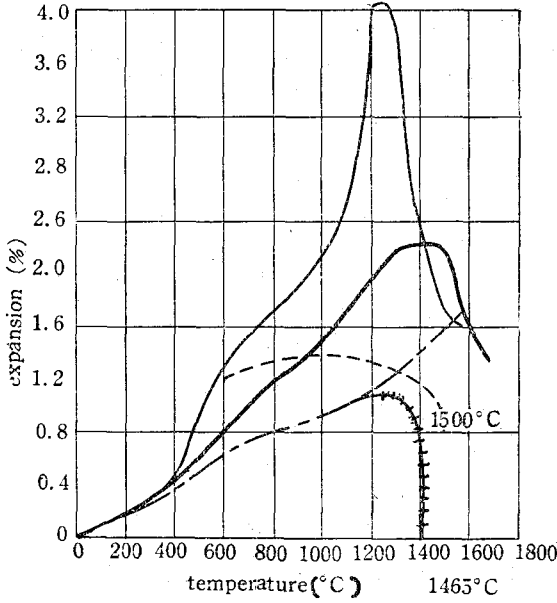


<그림-6> Change in the chemical composition of a used magnesite brick in the direction of the temperature gradient

이 발견되었는데 이런 결과는 우리가 마그네사이트 페연와로 數年間 시험해 본 연구결과와一致되었다. 이러한 연와를 溫度分布別로 몇개군으로 分類하여 化學的, 광물학적 그리고 기계적인 시험을 실시하였다. <그림-6>은 연와 온도分布方向의 化學成分變化를 表示한 것이다. 뜨거운 면은 CrO₂, CaO 및 SiO₂ 殘分이 적은 反面 뜨거운 면으로부터 4~7 cm 지점은 上記 산화물이 상당히 많이 농축되어 있고 차거운 면으로 갈수록 다소 감소된다.

동시에 광물학적 시험으로 연와의 뜨거운 면은 고용체로서 산화철을 함유한 재결정 periclase가 주로 存在한다는 것이 밝혀졌다. 中間地點에서는 periclase가 좀 많았으며 monticellite 함량이 상당히 증가되어 있는 것이 발견되었다. 이러한 광물학적 變化로 보아 뜨거운 면과 중간층間的 境界층의 연와 성질이 變化된다는 것이다.

이와 같은 理由 때문에 연와의 2층간 또는 位置間的 境界층의 연와가 붕괴되는 것이 때때로



temperature(°C) 1465°C
 magnesite-chrome brick
 ————— 0.00 kg/cm² hot face, used
 - - - - - 2.00 kg/cm² hot face, used
 ————— 0.00 kg/cm² cold face, used
 - - - - - 0.00 kg/cm² unused
 + + + + + 2.00 kg/cm² unused
 <그림-7> Thermal expansion of used and unused magnesite bricks

發見되었다.

以上 原因에 의한 연와의 붕괴는 특히 kiln 運休 期間中 더욱 파괴적인 영향을 준다고 발표되었다.

kiln이 냉각될 때 또는 코팅이 떨어질 때 高溫部 연와의 再結晶層은 잔여 연와에서 脫락된다. Mg-Cr 연와를 층별로 팽창을 측정하였는데 低溫部와 比較하여 高溫部の 열 팽창이 큰 차이가 있다는 것이 發見되었다.

近年에는 이러한 資料에 基礎를 두고 kiln稼動中 연와 조직의 變化를 除去하거나 경감시켜주는 方向으로 燒成帶 연와를 개발하고 있다. 굵은 골재를 이용한 연와나 高溫 소성으로 反應安定度를 높인 特級 마그네사이트를 選擇 사용하여 연와 재질을 개선할 수 있다는 것이 증명되었다.

새로이 개발된 이러한 연와는 CaO/SiO₂의 조절, spinel 結合相의 조절, 그리고 2CaO·SiO₂를 조절하여 製造한 것이다. cement clinker와 不安定한 forsterite와 monticellite를 2CaO·SiO₂로 치환시켜 준 결과 기존 마그네사이트 연와에서 발생하는 열팽창의 길이와 급속한 연와의 마모 원인은 제거시킬 수 있다는 것이 증명되었다. 다른 方向에서의 연와 개발은 本來 철강산업에서 직면하는 제조조건을 극복토록 한 소위 다이렉트 본드 마그네사이트 연와를 사용하여 추진하였다. 前記 연와는 periclase 광물 성분간의 적절 결합의 比를 높여서 최대의 고온 파괴 강도를 발휘토록 한 연와다.

종래 마그네사이트 연와에서 발생하는 연와의 열팽창 차이를 다이렉트본드 연와를 시험 이용한 결과 同원인을 제거할 수 있다는 것이 증명되었으며 化學變化에 의한 spalling은 주로 아주 얇은 층에만 국한되었다. 反面 아주 높은 高溫 파괴 강도를 갖는 연와는 회전로에는 그리 좋지 않다는 것이 증명되었다.

그 이유는 고온의 cement kiln 內에서 바람직한 연와의 유연성이 어느 정도 증가되어 연와를 움직이게 하기 때문이다.

kiln 동체의 길이 方向의 變型은 勿論 타원형 변형 또는 뒤틀림 현상이 생기기 때문에 축로면에서는 상당한 인장응력, 전단응력 및 압축 강도를 부여토록 하여야 한다. 上記 응력에 의한 연와 손

상이 없도록 하려면 연와 파괴 요인에 견디어 낼 수 있도록 연와를 製造해야 하는데 이러한 問題는 연와에 적당한 유연성과 탄력성을 부여하면 가능한 것이다. 이러한 필요 조건이 다이렉트 본드 연와만으로 完全히 해소될 수는 없다. 다이렉트 본드 연와의 고온 파괴 강도와 연와의 동요 저항성 때문에 다이렉트 본드는 응력에 예민하며 kiln 가열도중 spalling 당한다.

이런 연와의 접촉면간에 철판을 끼웠는데 가동중 접촉면을 팽창시키기 때문에 실제 더 많은 問題들이 생기게 된다.

과잉 팽창을 해결하고자 膨脹帶를 너무 많이 끼웠기 때문에 어떤 때는 연와가 깨지는 경우가 생긴다. 그 이유는 연와가 충분히 팽창하기 이전에 card board 가 타버려 팽창대가 막히기 때문이다.

이러한 例는 고온에서의 연와의 기계적 성질과 연와에 영향을 주는 要素인에 대해서 시험하는 것이 중요하다는 것을 뜻한다.

고온 파괴강도, 고온 휨강도, 비틀림강도 및 적정 부하 상태에서 온도 순환에 대한 저항시험

은 연와 선택에 매우 유익하다.

高溫 파괴 강도와 장기간 축로된 마그네사이트 연와에서 나타난 要素인과의 關係를 관찰한 바 있다.

비록 이와 같은 연구가 完全히 끝난 것은 아니지만 <그림-8> 과 같은 대표적인 마그네사이트 연와의 고온 파괴 강도 곡선을 얻었다.

<그림-8> 삽입은 이러한 대표적인 곡선중 많은 개개의 측정치로부터 연와에 미치는 要素인을 유도할 수 있었던 범위(경제점이 아직 명확히 밝혀지지 않았다. 그림의 사선친 부분)를 찾아낼 수 있었다. 내화연와에 미치는 要素인과 온도와의 關係는 近年 Hoasch AG 단체의 연구로 밝혀졌다. 키른내에서 화학적으로나 광물학적으로 유사한 내화연와의 측정 차이를 나타낼 수 있는 상관계수가 기계적—열적 또는 기계적—열적—화학적 복합시험 方法으로 결정될 수 있다면 내화연와 개발에 바람직하다. 앞으로도 이러한 方向으로 내화연와 개발을 계속할 것이며 報告도 이러한 方向으로 제출하고자 한다.

4. 要 約

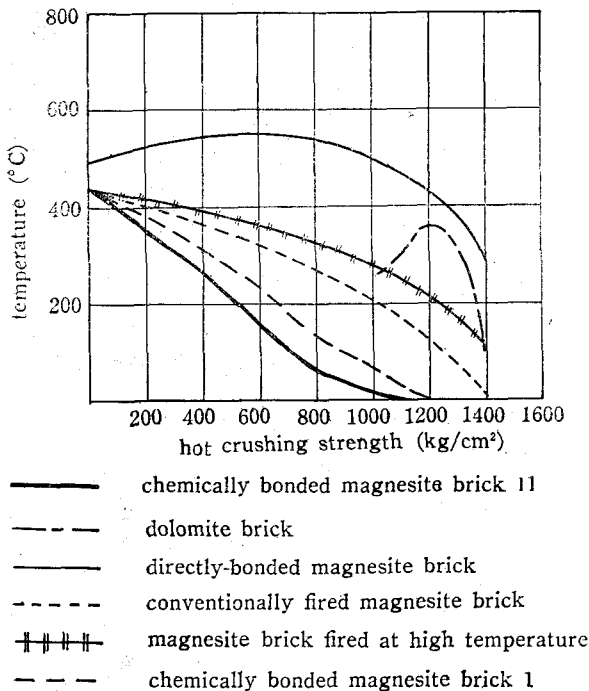
① 연와제조업자가 제시하는 化學的 物理學的 data는 축로 부분의 연와 무게 決定, 열전도 및 팽창 등의 조정에 관한 基本的인 data만 提示되어 있다. 그밖의 data로 내화도 및 냉간파괴강도 data를 표기한 것은 연와 수용가들에게는 실제 무의미한 data이다.

spalling 저항성은 실제 化學的인 영향에 의해서 유동적이기 때문에 同시험은 잘하지 않는다.

② 物理化學的인 선택표준으로서 m.p diagram을 사용하는 것이 연와재질을 쉽게 평가할 수 있는 方法이다.

③ kiln 과 비슷한 운전상태로 조그마한 모형 kiln을 이용하여 시험하면 상태는 잘 나타나지는 못하지만 좋은 자료를 얻을 수 있다.

④ 신품 마그네사이트 연와와 사용 마그네사이트 연와에 관한 열적—기계적, 열적—기계적—화학적인 複合연구를 해 보면 시멘트 키른 연와에 관한 좋은 자료를 얻을 수 있다(1970年 독일 耐火物 심포지움 主題).



<그림-8> Hot crushing strength of magnesite bricks for the sintering zones of rotary cement kilns