

국내 시멘트 Kiln용 Chromefree 벽돌의 품질현황 및 사용실적에 대하여

엄창중* · 장보국 · 김상재

<포스텍 기술연구소>

1. 서 론

국내의 시멘트 Rotary kiln에 적용되고 있는 정형내화물로서는 Magnesia chrome벽돌, Spinel계 Chromefree벽돌, Alumina질 벽돌로 크게 구분할 수 있다. 그 중에 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 재질은 Magnesia chrome벽돌로서 가격적인면과 사용품질면에서 우수한 성능을 나타내고 있지만 사용후의 처리문제에서 발생되고 있는 여러 가지 환경적인면과 인체에 유해한 Cr⁶⁺ 발생등으로 인해 점차 Chromefree내화물로 대체되지않으면 않되는 실정이다. 국내의 시멘트 Kiln에서도 Chromefree내화물의 사용비율이 점차 증가되어 전체 가동 Kiln 40기중 80% 정도인 32기의 kiln에서 Chromefree내화물을 적용중에 있으며 Kiln동체의 비교적 온도가 낮은 전이대 및 냉각대에 사용되고 있다.

본 실험에서는 국내에서 적용되고 있는 각종 Chromefree내화물의 품질특성을 비교 평가하였으며 Chromefree내화물의 침식 Pattern과 Chromefree내화물의 사용현황 및 실적에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 Chromefree벽돌은 Spinel계 Chromefree벽돌로서 수입품 4종과 국내품 1종을 비교 평가하였으며 품질평가 항목으로서는 일반 물성, 화학성분 분석, 조직관찰 및 EPMA분석을 통한 사용원료의 특성분석과 알카리성분에 대한 저항성, 열적변화에 대한 저항성, 열간의 강도특

성등을 비교하였으며 사용 후 Chromefree내화물의 침식기구를 규명하기위하여 Spinel계 Chromefree벽돌의 사용 후 Sample을 채취하여 부위별 물성 및 성분변화분석(EDS), XRD 분석을 실시하였다. 또한 국내의 Chromefree내화물인 Spinel벽돌의 사용현황 및 Kiln별 사용수명에 대하여 조사하였다.

3. Chromefree 벽돌의 특성 평가

국내에 적용되고 있는 Chromefree벽돌은 <표 1>의 성분분석 결과와 같이 MgO-Al₂O₃ 계 Spinel 벽돌이다. 시멘트 Kiln용 Spinel벽돌의 기본 특성은 사용원료의 특성에 의해 우수한 Spalling 저항성과 알카리에 대한 저항성, 또한 시멘트 Clinker와의 화학적 반응성이 적다는 특성을 가지고 있으며 이러한 Spinel벽돌의 특성은 사용되고 있는 MgO Clinker와 Spinel Clinker의 종류, 순도, 함량 등과 Spinel벽돌의 제조 방법에 의해 차이가 나타난다.

특히 Spinel Clinker는 MgO와 Al₂O₃ 함량이 30:70wt%비를 갖는 이론 Spinel과 50:50 wt%비를 갖는 MgO-rich Spinel이 주로 사용되고 동일한 Spinel Clinker를 사용할 경우 벽돌의 Al₂O₃ 성분이 높을수록 다량의 Spinel Clinker를 사용한 것으로 추정할 수 있다.

또한 Spinel벽돌의 기본 특성인 MgO+Al₂O₃ 성분함량이 높을수록 시멘트 Clinker 성분중 Na, K, Cl, SO₃, 중금속 등과 반응할 수 있는 Flux성분(CaO, SiO₂, Fe₂O₃ 등)이 적기 때문에 우수한 내용성을 나타낸다.

<표 1> Chromefree 벽돌의 제반 품질 특성표

| 구분 | | A | B | C | D | E |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 화학 성분 (wt%) | MgO | 85.96 | 88.41 | 90.02 | 83.55 | 80.05 |
| | Al ₂ O ₃ | 11.65 | 9.50 | 6.53 | 12.59 | 17.82 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.77 | 0.77 | 0.77 | 1.77 | 0.52 |
| | CaO | 0.90 | 0.90 | 1.35 | 1.35 | 1.06 |
| | SiO ₂ | 0.40 | 0.13 | 0.96 | 0.66 | 0.20 |
| | T-flux | 2.07 | 1.80 | 3.08 | 3.78 | 1.78 |
| | 일반 물성 | 부피비중 | 3.02 | 2.97 | 3.00 | 2.93 |
| 기공율(%) | | 17.3 | 18.7 | 18.0 | 17.2 | 15.7 |
| 압축강도 (kg/cm ²) | | 681~775 | 448~462 | 473~499 | 451~489 | 557~634 |
| 열간곡강도 (1400℃, kg/cm ²) | | 38 | 35 | 29 | 18 | 55 |

<표 1>은 국내에 사용되고 있는 Spinel계 Chromefree벽돌의 제반 품질특성이다.

화학성분 구성을 보면 MgO/Al₂O₃ 비에서는 13.8~4.5로서 C>B>A>D>E순으로서 E가 가장 Spinel Clinker의 사용량이 많은 것을 알 수 있으며 D의 경우 Fe₂O₃성분이 타 시험품 대비 많으며 Total Flux함량에서는 D>C>A>B>E 순으로 E 시험품이 가장 순도가 높은 원료를 사용한 것을 알 수 있다.

물성면에서는 A~D품 공히 기공율이 높은 경향을 나타내는 반면 E 시험품의 경우 부피비중이 높고 기공율이낮은 치밀한 조직을 나타내며 상온강도에서는 A, E품이 대등한 경향이나 B, C, D품은 열위한 강도특성을 나타냄.

열간의 강도특성은 E>A≈B>C>D 순으로 Flux함량이 많을수록 열간강도 특성이 저하하는 것을 알 수 있다. 이것은 Flux함량이 많을수록 Spinel 결합이 아닌 저융점화합물에 의한 결합에

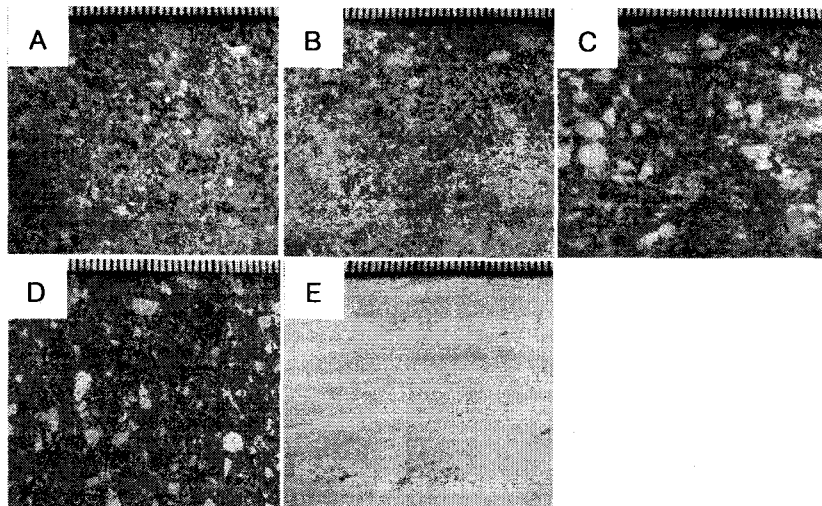


Fig. 1 각 Spinel 벽돌의 Cutting 단면

기인하여 강도저하가 나타난 것으로 판단된다.

Fig.1은 각 Spinel벽돌의 단면상태를 나타낸 것으로서 A~D 시험품은 단면이 치밀하지 못하며 요철현상과 국부적으로 형성된 불균일한 기공 및 미세 Crack을 볼 수 있으며 C시험품은 입자의 편재현상이 나타나며 D시험품은 Fe_2O_3 함량이 높은 성분분석결과와 같이 황색류의 단면색상을 나타낸 반면 E 시험품의 경우 흰색의 단면으로서 조직이 치밀하고 골재의 결합력이 우수하게 나타냄. 이것은 <표 1>의 낮은 기공율과 높은 열간강도 특성결과와 일치한다

Fig.2는 각 Spinel벽돌의 반사현미경 조직사진이다.

미세구조 분석을 통한 각 Spinel질 벽돌의 사용원료를 확인해 본 결과 A시험품은 소결 MgO와 이룬 Spinel Clinker, B시험품은 소결 MgO와 이룬 전용 Spinel Clinker, C시험품은 소결 MgO와 MgO-rich 소결 Spinel Clinker, D시험품은 소결 및 전용 MgO 와 MgO-rich 소결 Spinel Clinker를 사용한 것을 알 수 있다.

또한 각 시험품 공히 사용 골재의 최대크기는 약 3mm정도이며 대부분 조직이 치밀하지 못하고 Matrix부위의 입자간 결합이 잘 형성되어 있지 못하며 특히 전용 Material을 다량 사용한 B, D 시험품은 골재의 결합력이 열위한 조직상태를 나타낸다.

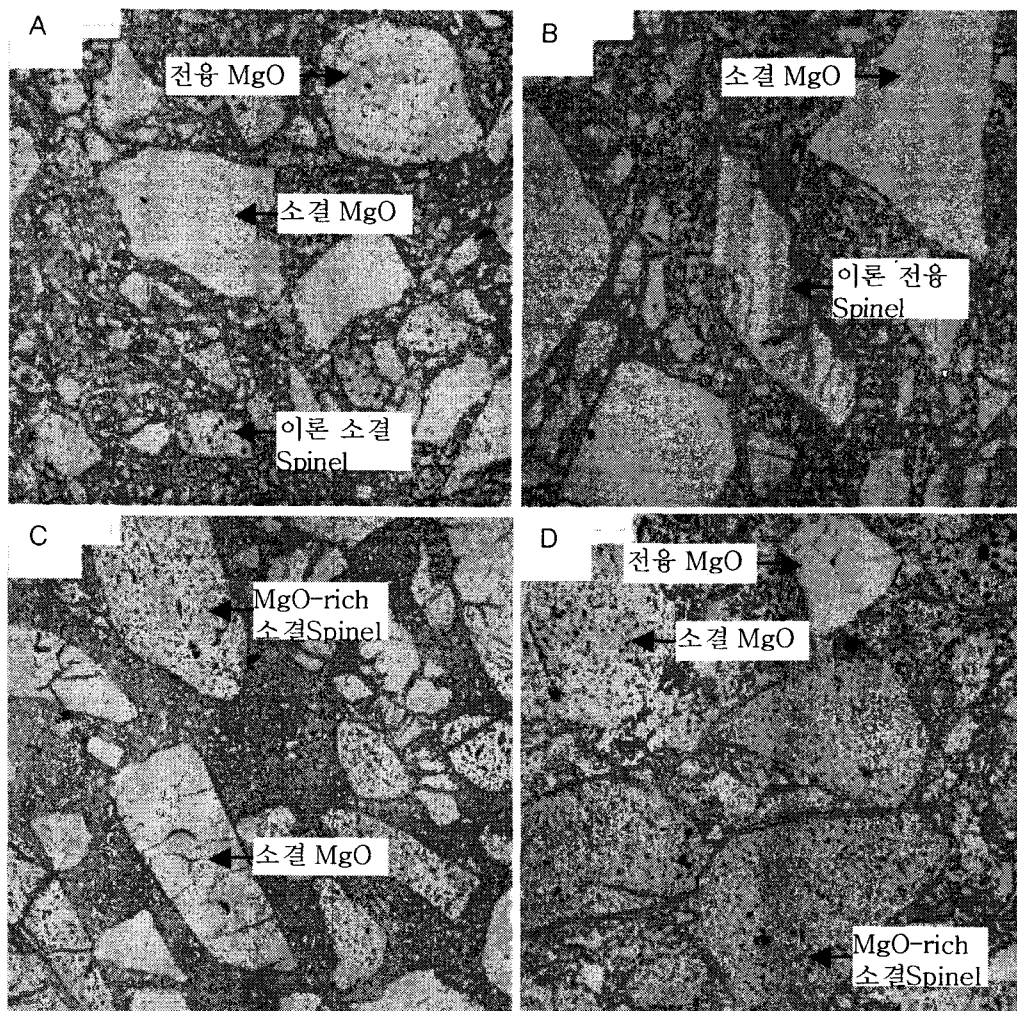


Fig. 2 각 Spinel 벽돌의 반사현미경 사진

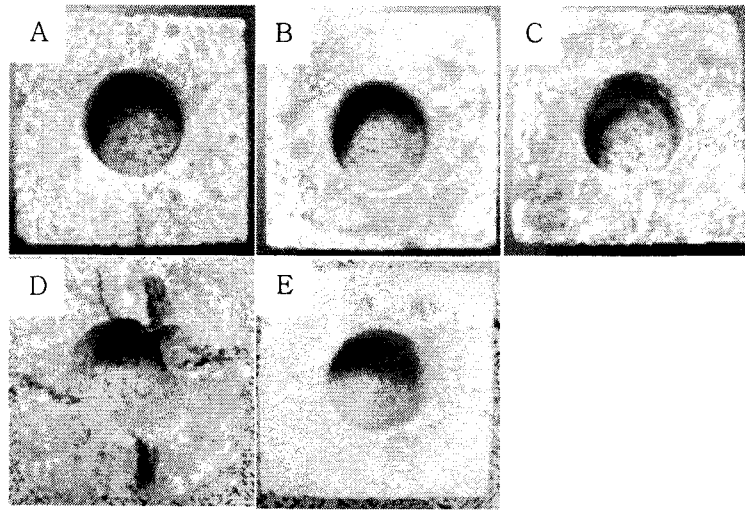


Fig. 3 알카리 Test 후의 각 Spinel질 시험품의 상태

Fig.3은 알카리 및 S, Cl 에 대한 저항성 시험 후 각 시험품의 외관상태를 나타낸 것이다. 시험 조건은 시편을 60×60×60mm하여 중앙에 150Hole을 만든 후 $\text{Na}_2\text{CO}_3(3\text{g})+\text{K}_2\text{CO}_3(3\text{g})+\text{K}_2\text{SO}_4(6\text{g})+\text{KCl}(3\text{g})$ 을 주입하여 전기로에서 1400℃×3hrs Keeping하는 것을 2Cycle 반복한다.

시험 후 각 시험품의 외관은 Fig.3과 같이 A, B, C 시험품은 알카리 및 S, Cl 이온과 반응하여 벽돌내부로 침투됨으로써 hole주변의 색상이 변질된 것을 알 수 있으며 D시험품의 경우 고온에서의 반응에 의해 체적팽창이 일어남으로써 균열이 나타난 반면 E 시험품의 경우 비교적 양호한 상태로서 시험품 중 가장 알카리 및 S, Cl 에 대한 저항성이 우수하다. 이러한 알카리, S, Cl에 대한 시험경향은 <표 1>의 화학성분구성에서 Total Flux함량과 일치하는 경향으로써 Flux 함량이 적을수록 알카리 및 S, Cl 에 대한 저항성은 우수하게 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig.4는 열적Spalling 시험 후 각시험품의 외관상태이며 표 2는 30cycle을 반복한 후 각 시편의 압축강도를 측정한 결과이다. Spalling시험 조건은 시료를 60×60×60mm하여 전기로에서 1400℃×2hrs ⇌900℃×10min cycle을 반복한다.

Spalling시험 후 내Spalling성의 경향은 MgO/Al₂O₃비가 낮고 Total Flux함량이 적을수록 우수하게 나타난다. Flux함량이 타 시험품대비 많은 C, D의 경우 현저히 내Spalling성이 열위하게 나타나며 Flux함량이 적고 MgO/Al₂O₃비가 낮은 E 시험품이 가장 우수한 내Spalling성을 나타낸다.

상기의 시험결과를 종합하면 국내의 시멘트 kiln에 적용되고 있는 Chromefree벽돌은 Spinel계 Chromefree벽돌로서 국내산을 제외한 모든 품종이 품질면에서 열위한 특성을 나타내며 이러한 품질저하 요인은 Spinel벽돌의 중요 Point인 1) MgO/Al₂O₃비의 적정화, 2)고순도 원료적

<표 2> Spalling 시험 전후의 강도 비교표

| 구 분 | 항 목 | A | B | C | D | E |
|-----|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Spalling 시험후 압축강도(kg/cm ²) | 316 | 230 | 192 | 184 | 336 |
| | Spalling 시험 전후 압축강도 저하율(%) | 56 | 49 | 60 | 60 | 43 |

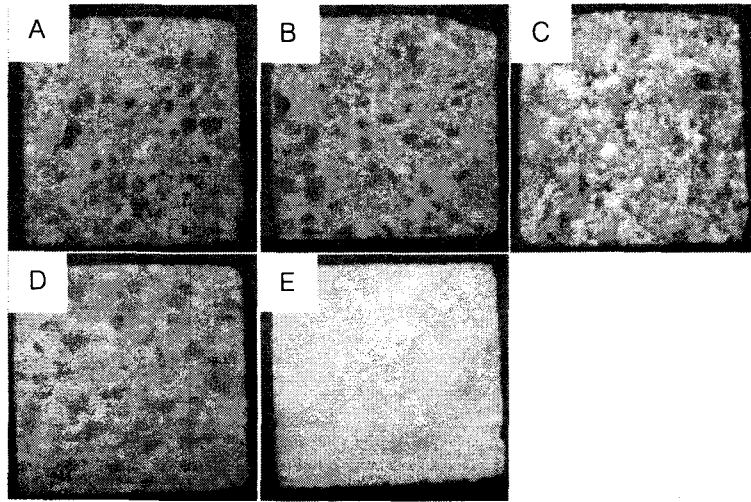


Fig. 4 Spalling Test 후의 각 시험품의 외관상태

용(Flux함량의 최소화), 3)고온소성에 의한 Spinel 결합, 4)구성입도의 적정화(치밀화) 등의 요구조건에 적합하지 않음으로써 여러 가지 품질특성이 저하하는 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

4. Chromefree 벽돌의 실로 적용 결과

4-1. 사용후 Chromefree 벽돌의 침식 기구 분석

4-1-1. 실로 시험 현황

대상품은 E 시험품으로서 kiln은 NSP type이며 clench축조로 하여 6.5개월 사용 후 전이대 구간인 55M부위의 Sample을 채취하여 부위별 물성 및 성분변화, 생성 광물상의 분석, EDS분석에 의한 침투성분 조사 등을 통해 침식기구를 고찰하였다.

4-1-2. 분석 결과

Fig.5는 E 시험품의 6.5개월 사용 후 외관 및 단면상태이다. 잔존길이는 220mm로서 매우 양호한 사용결과를 나타내며 배면으로부터 40~50mm

부위에 수평균열의 발생과 벽돌과 벽돌간의 융착현상이 나타나며 단면관찰결과 크게 색상구분이 3등분되어 가동면(220~200mm)은 사용전 벽돌 색상과 동일하게 나타난 반면 중간면(220~60mm)은 청색의 반점들이 넓게 분포하고배면(60mm<)은 갈색의 색상을 나타내며 전체적으로 균열발생이 적고 조직이 치밀한 매우 양호한 단면상태를 나타낸다.

<표 3>은 사용 후 E 시험품의 부위별 물성변화이며 <표 4>는 부위별 성분변화를 측정된 결과이다. 가동면은 조직이 이완된 형태를 나타내며 시멘트 성분 중 SiO₂성분이 다소 침투된 경향이나 중간면의 경우 다량의 Ig-loss가 검출됨으로써 이러한 휘발성 물질들의 침투로 가동

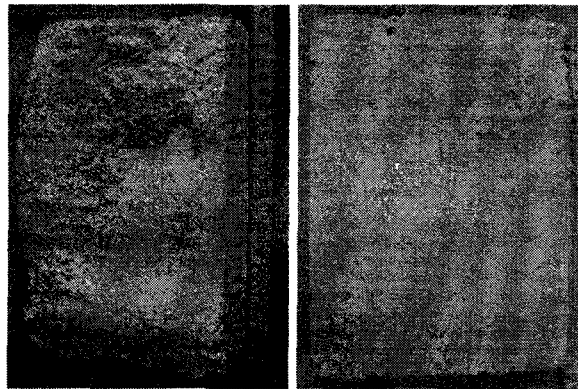


Fig. 5 사용 후 E시험품의 외관 및 단면

<표 3> 부위별 E시험품의 물성분석표

| 구분 | 가동면 | 중간면 | | | 배면 | 사용전 |
|--------|---------|---------|--------|-------|------|------|
| | | 200~150 | 150~80 | 80~60 | | |
| 범위(mm) | 220~200 | 200~150 | 150~80 | 80~60 | 60~0 | |
| 부피비중 | 2.96 | 3.15 | 3.07 | 3.02 | 2.94 | 3.05 |
| 기공율 | 13.8 | 9.8 | 10.2 | 11.1 | 15.4 | 15.4 |

<표 4> 부위별 성분분석표

| 구분 | Ig.loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Total |
|-----|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|
| 사용전 | 0.06 | 0.20 | 19.30 | 0.51 | 0.90 | 78.90 | 99.80 |
| 가동면 | 0.20 | 0.60 | 18.78 | 1.04 | 0.46 | 78.79 | 99.87 |
| 중간면 | 4.54 | 0.13 | 15.63 | 1.04 | 0.46 | 75.60 | 97.40 |
| 배면 | 0.27 | 0.29 | 19.28 | 1.02 | 0.45 | 78.49 | 99.80 |

면과 배면대비 조직이 치밀한 경향을 나타낸다. 일반적으로 이러한 물성차이가 발생할 때 벽돌의 열간의 결합력이 저하 할 경우 구조적인 Spalling이 발생하여 현저히 사용수명이 저하하기도 한다.

Fig.6은 부위별 XRD 광물상을 분석한 결과이며 Fig.7은 중간면 부위의 EDS 성분분석 결과이다. 부위별 광물상은 전 영역에 걸쳐 KCl이 침투되어 있으나 특히 중간면에 다량 존재하며 중간면과 배면의 경우 중금속 황화합물인 PbS가 검출된 것으로 보아 이러한 알카리 및 중금속, S, Cl 성분들의 침투로 인해 <표 3>의 물성변화와 같이 중간면에서의 조직이 치밀하게 나타난 것으로 판단되며 이러한 저융점 알카리 및 중금속 황화합물은 Fig.7과 같이 KCl은 입내 및 입계 전반에 걸쳐 침투된 반면 중금속 황화합물은 Spinel벽돌의 입계로 침투됨으로써 Spinel벽돌의 결합력을 더욱더 저하시키는 요인으로 작용될 것으로 생각할 수 있다.

Fig.8은 Spinel벽돌의 Clench축조 후의 벽돌과 벽돌간의 용착현상이 나타남에 따라 벽돌간의 용착부위를 분석한 결과로서 가동면에서 배면까지 일정한 폭으로 Band를 형성하여 침투되어 있는 양상이다. 성분분석 결과 Fig.8과 같이 KCl 성분이 주체를 이루며 침투부위 주변의 Spinel벽돌의 조직 이완현상은 나타나지 않았다. 이러한

벽돌과 벽돌간의 용착현상은 Spinel벽돌의 열간 결합력이 충분할 경우 Clench 축조시 벽돌의 일체형 결여에 따른 탈락방지효과는 오히려 효과적일 것으로 생각된다.

상기의 시험결과로부터 E시험품의 Kiln 적용 후 침식 pattern을 종합해 보면 시멘트 Clinker와의 화학적반응에 의한 침식은 거의 나타나지 않았으며 시멘트 Clinker 성분 중 Na, K 등과 같은 알카리 화합물과 Pb 등과 같은 중금속 황화합물 등의 침투로 벽돌의 중간부위가 치밀화되고 이러한 치밀층과 원질층과의 구조적인 Spalling이 발생됨으로써 균열이 발생되고 탈락

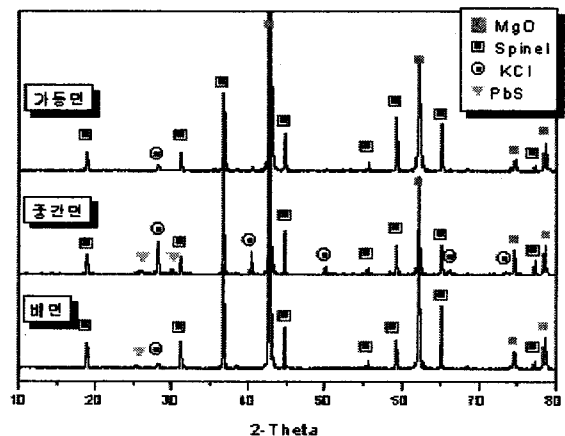


Fig. 6 각 부위별 XRD 분석 Pattern

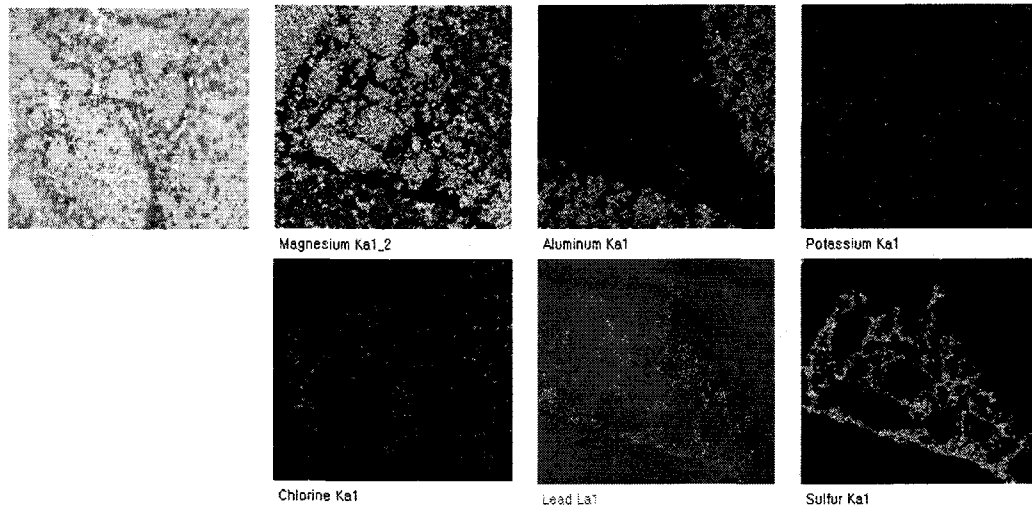


Fig. 7 사용 후 E 시험품의 중간면 조직 및 성분분석

되는 침식 Pattern으로서 향 후 점차 recycle원료의 사용 증가 등 가혹화되는 Kiln의 조업조건을 감안 할 경우 Spinel벽돌의 품질 개선은 계속되어야 할 것으로 생각된다.

Fig.9, 10은 E시험품의 국내 kiln의 사용물량 및 사용 수명이다. 국내 시멘트 kiln용 Chromefree벽돌의 사용현황을 살펴보면 전체 kiln 51기중 가동중인 kiln 40기를 기준시 Chromefree

벽돌을 적용중인 kiln은 32기로서 약 80%에 해당되며 주로 전이대 및 냉각대에 사용중이다. 국내품인 E시험품의 사용현황은 27기 kiln으로서 68%의 점유율을 나타내며 Fig.9와 같이 1999년을 기점으로 매년 증가되고 있다. 또한 E시험품의 사용수명을 소형 kiln(5.0m ϕ >)과 대형 kiln(5.0m ϕ <)으로 구분하여 살펴보면 소형kiln의 경우 평균 570일, 대형 kiln의 경우 약 300일정도의 사용수명을 나타낸다.

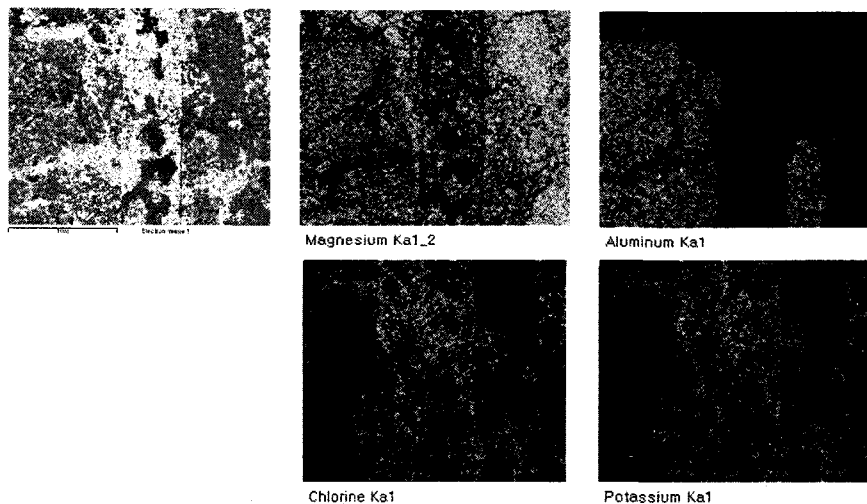


Fig. 8 사용 후 E 시험품의 용착부위 조직 및 성분분석

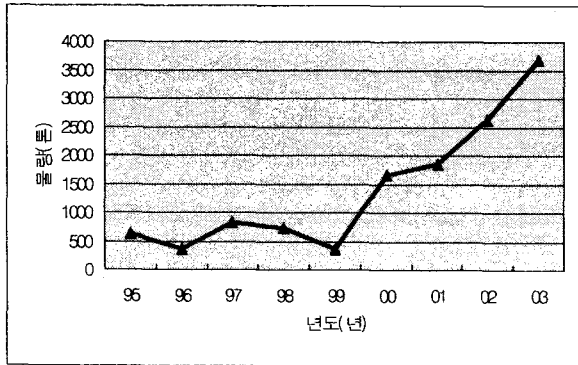


Fig. 9 Chromefree 벽돌(E 시험품)의 국내 사용물량

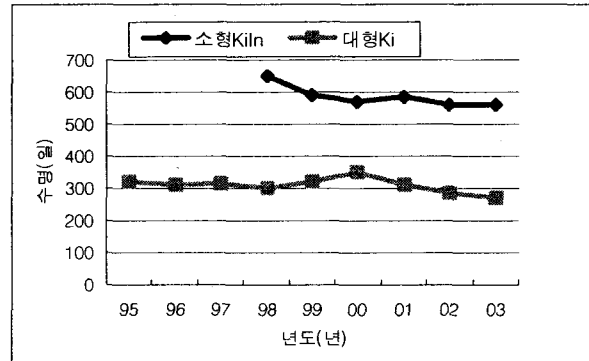


Fig. 10 Chromefree 벽돌(E 시험품)의 Kiln 사용 수명

5. 결 론

국내에 사용되고 있는 시멘트 kiln용 Chromefree 벽돌의 품질특성을 분석해 본 결과와 사용 후 Chromefree 벽돌의 침식 Pattern을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 국내의 시멘트 kiln용 Chromefree 벽돌은 $MgO-Al_2O_3$ 계 Spinel질로서 크게 이론 Spinel을 사용한 것과 MgO-rich Spinel을 사용한 것으로 구분된다.
2. Spinel 벽돌의 품질 수준은 E 시험품을 제외하고는 조적이 치밀하지 못하며 저급원료 적용에 따른 Flux함량의 증가로 내용성이 저하하는 경향이다.
3. 시멘트 kiln용 Chromefree 벽돌의 침식 pattern은 알카리화합물, S, Cl, 중금속 등의 침투에 의한 Spinel 결합력 소실 및 구조적 Spalling 발생에 의한 침식이 진행된다.

따라서 점차 국내의 시멘트 kiln의 All Chromefree화 및 recycle원료 사용 증가에 따른 내화물

사용 수명을 증가시키기 위하여 Spinel 벽돌의 품질 개선이 계속 이어져야 하며 시멘트 kiln의 소성대 또한 빠른 시간내에 Chromefree화가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

< 참고 문헌 >

1. K. Tokunaga, Y. Kajita, T. Honda : Environment and Refractory, 41~50 (2002)
2. H. Hara, H. Moriyasu, T. Koyake : 시멘트용 내화물연구회 보고집, 65~74 (2003)
3. B. Gerald, M. Thomas : Proceeding of UNITECR, 201~203 (1999)
4. C. Sung Min, S. Tae Ong : The Proceedings of 30th Cement Symposium, 146~152 (2003)
5. S. Ukawa, M. Arai, T. Azuma : The Proceedings of 19th Cement Symposium, 89~100 (2003)