

# 산업폐기물 소각에 따른 R/K용 내화물 손상원인 및 수명향상 방안

김규창 · 홍윤철\*

<조선내화>

## 1. 서 언

시멘트 R/K용 내장 내화물은 적용부위에 따라 용손특성에 알맞은 재질이 적용되고 있다.

R/K 내장 내화물은 고열부하, 온도변화 열충격, 열적,기계적, 구조적 Stress 등 매우 복잡한 갖고 있어 각 부위별 조업특성에 적절한 내화물을 사용하여야 로의 가동율 향상 및 수명향상 기대가 가능하다.

현재 R/K 가소대 부위에 Chamotte질 벽들을 적용중에 있으나, 최근 산업폐기물(폐 Tire, 합성수지, 폐 Plastics등) 소각량 증가에 따른 Kiln 내부 온도상승, Alkali 의 종류 및 농도변화 발생 등 내화물에 미치는 영향이 가혹화 되고 있어 내장벽돌 사용수명이 기존 대비 현격히 저하되고 있는 실정이다.

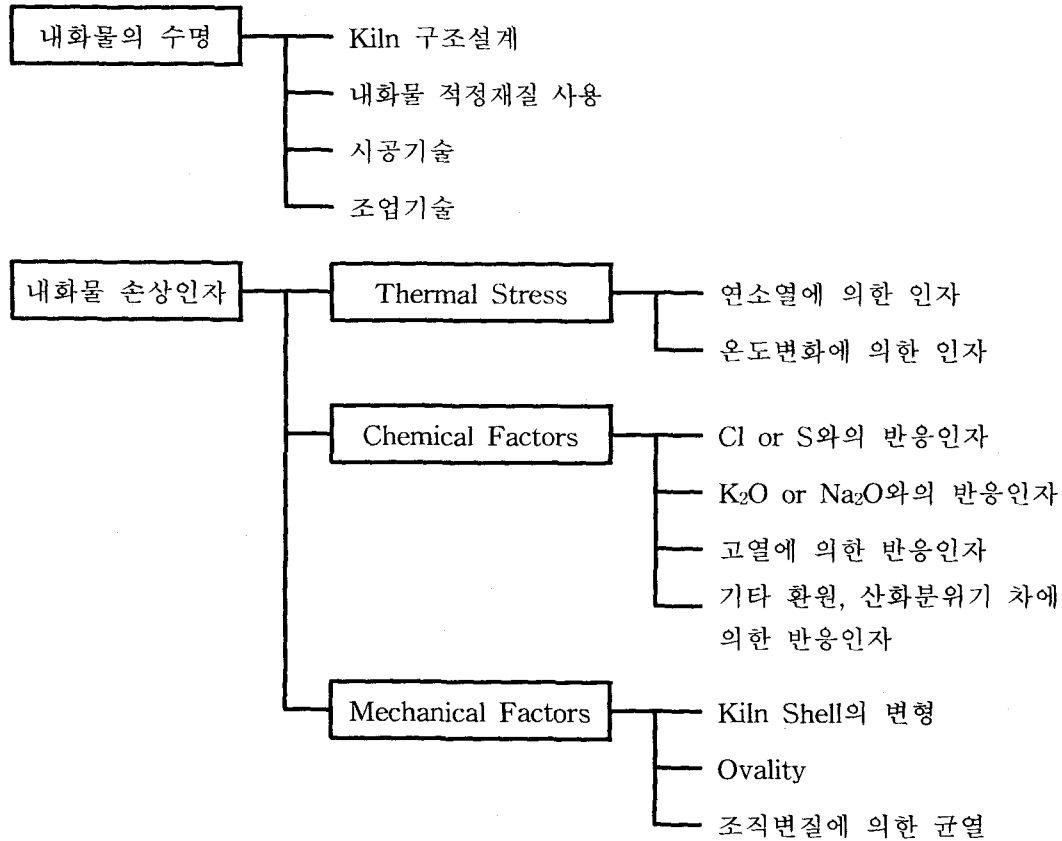
R/K 가소대부위 사용수명 및 생산성 향상, 온도상승에 따른 내장벽돌 손상 가속화 방지를 위해 가소대부위용으로 Chmotte질 대비 내Alkali 성을 향상시킨 Alumina질 벽돌 개발, 신규재질 개발로 시멘트 Clinker 품질향상 및 Non-Coating 성 향상을 위해 SiC-Alumina질 Lifter Brick 개발, Non-Coating성 향상으로 생산성 향상을 위해 ADS-SiC Brick을 개발, 현재 적용중으로 가소대용 벽돌 수명향상, 생산성 향상 및 시멘트 Clinker 품질향상에 크게 기여하고 있다.

## 2. Rotary Kiln용 내화물 사용조건과 주요 사용내화물

☞ R/K용 내화물 사용조건 및 주요 사용내화물을 살펴보면 다음과 같다.

사용위치	온도(℃)	내화물의 주요 손상요인	주요 사용내화물
Calcining Zone	950~1250	☆ Alkali염에 의한 침식 ☆ Tire, 가스 Gate부 기계적 응력	★ SK32~38 벽돌
Transition Zone	1200~1500	☆ Coating 탈착에 따른 온도와 분위기 변화 ☆ Ring 덩어리의 충격, 마모 ☆ Alkali염에 의한 침식 ☆ Tire부 기계적 응력	★ MgO-Cr질 벽돌 ★ Spinel질 벽돌 ★ Hi-Al질 벽돌
Burning Zone	1450~1750	☆ Clinker에 의한 침식 ☆ Coating 탈착에 의한 온도와 분위기 변화 ☆ Alkali염에 의한 침식	★ MgO-Cr질 벽돌
Cooling Zone	1300~1500	☆ Clinker와 Dust에 의한 마모 ☆ 온도변화 ☆ Alkali염에 의한 침식	★ MgO-Cr질 벽돌 ★ Spinel질 벽돌 ★ Hi-Al질 벽돌

### 3. R/K용 내화물 수명에 미치는 인자



### 4. R/K 가소대 구간의 손상형태

■ 가소대에 있어서 벽돌의 주요 손상요인은 Alkali 침식에 의한 박리손상이다

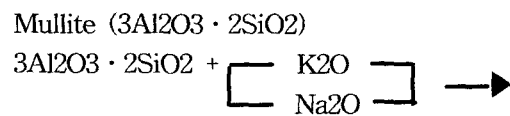
■ 원인이 되는 Alkali염은 소성대 중심부와 같이 염화물이 증가됨에 따라 Alkali 순환에 의한 가소대의 Alkali 염 농도는 증가하는 경향이 있다.

■ 염화물과 유산염은 저융점의 공용물을 형성하기 때문에 벽돌 내부깊이 침투하여 침식작용이 크게 된다.

■ 근년 연료비 저감의 대책으로 폐 Tire를 투입한다든지, 미연탄소를 함유한 원료를 사용한다든지 하여 이러한 보조연료의 연소역

에서는 국부적으로 온도가 상승하고 환원분위기로 되기 때문에 벽돌 손모가 증가하게 된다.

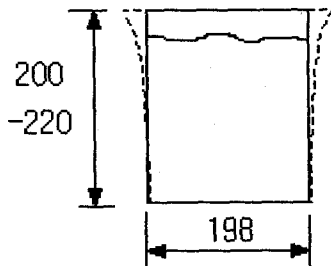
■ Alumina원 과 Alkali와의 반응



- $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (Kaliophilite)
- $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$  (Leucite)
- $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (Orthoclase)
- $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (Nepheline)
- $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (Albite)

	Mullite	Kaliophilite	Leucite	Orthoclase	Nepheline	Albite
비중	3.03	2.61	2.47	2.60	2.62	2.60
융점(°C)	1,810	1,758	1,686	1,150	1,526	1,100
체적팽창율(%)	-	+16.1	+22.7	+16.5	+15.6	+16.5

- 가소대에 사용되는 고알루미나질 및 점토질 벽돌은 상기의 Alkali 광물의 생성에 따라 용적팽창과 때로는 원벽돌의 2배에 달하는 변질조직의 열팽창차에 의해 박리 손상된다.
- 이 박리두께는 벽돌의 재질과 사용온도에 따라 다르며 일반적으로 Alumina 함유량이 높을수록 박리가 두꺼운 경향이 있다.
- 최근 폐기물 소각량 증가에 따른 고온 Alkali 분위기 형성으로 박리층 두께가 점진적으로 두꺼워지는 추세이다.
- 가소대용 벽돌 손상 모식도를 살펴보면 아래 그림과 같다.



- ✓ 20~30m/m Crack 내재
- ✓ Hot Face 팽창 변형

## 5. 시멘트공장별 산업폐기물 소각량 및 종류

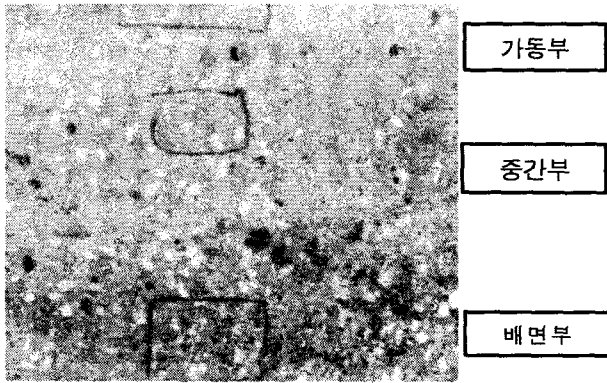
- 각 시멘트공장별 산업폐기물 소각량 및 종류를 보면 아래 표와 같다
- 최근 연료비 절감을 목적으로 산업폐기물 소각량 증가 추세이다.
- 각 시멘트공장별 공통적인 손상요인이 산업폐기물 소각량 증가에 따른 고온 Alkali 조업으로 구조적 Spalling 발생에 따른 박락발생이 주요 손상요인 및 사용수명 저하요인으로 나타나고 있다.

## 6. 가소대용 벽돌 사용후 Sample 분석

S사 시멘트공장에서 Chmotte질 벽돌 사용후 Sample을 입수, 분석을 통하여 손상원인에 대해 재규명하였다.

### 6.1 외관특성 및 부위별 특성 분석내역

공장명	Kiln No	폐기물 소각량	폐기물 종류	비고
H사	1	열원의 12~13% 정도 (2~2.5톤/Hr)	폐Tire(Chip Tire), 폐Plastic, 폐슬러지	-
	2			
A사	1	1Ton/Hr	폐Tire(Chip Tire), 합성고무	-
	3,4	5Ton/Hr	폐Tire(Chip Tire), 합성고무, 폐Plastic	-
L사	1,2,3	3Ton/Hr	폐Tire(Chip Tire)	Tire 소각량 증가 예정
S사	4,5	3Ton/Hr	폐Tire(통Tire)	폐정제오일 추가 소각예정
	6,7	3.7Ton/Hr	폐Tire(Chip Tire)	폐정제오일 추가 소각예정



<그림 1> 사용후 벽돌의 절단면 사진

< 그림 1 >에 나타난 바와 같이 가동부, 배면부로 구분하여 분석을 진행하였다.

분석항목으로서는 각 부위별로

- ▶ 일반물성 (부피비중, 기공율, 압축강도)
- ▶ 광물조성 (XRF)
- ▶ 광물상 (XRD)
- ▶ 미세조직 (SEM-EDS) 등을 분석하였다.

### 6.2 각 부위별 특성 분석결과

■ 사용후 벽돌의 각 부위별 특성표를 살펴보면 아래 표와 같다.

		가동부	중간부	배면부
일반물성	부피비중	2.35	2.34	2.30
	기공율(%)	11.5	12.1	12.5
	압축강도 (Kg/Cm2)	894	887	760
화학적 성분 (%)	SiO2	41.06	42.24	43.06
	Al2O3	32.00	34.12	32.98
	Fe2O3	0.84	0.95	0.91
	CaO	8.98	7.45	8.02
	MgO	0.31	0.23	0.40
	Na2O	0.18	0.24	0.33
	K2O	14.12	13.00	12.51
	SO3	1.92	1.15	1.28
광물상	Mullite	+++	+++++	+++++
	Leucite	+++++	+++++	++++
	Cristobalite	+	+	+
	KCl	++	-	-

■ 전체적으로 사용전 벽돌 대비 조직치밀화(기공율 저하, 압축강도 증가) 확인됨

■ 가동부에서 배면부에 이르기까지 Alkali 성분 및 Sulfur 성분 다량 침투 확인됨

■ 광물상 분석결과 Leucite 상이 다량 생성된 것으로 보아 가동부 체적팽창 동반에 따른 박락발생이 주요 손상요인으로 나타나고 있음을 재확인할 수 있다.

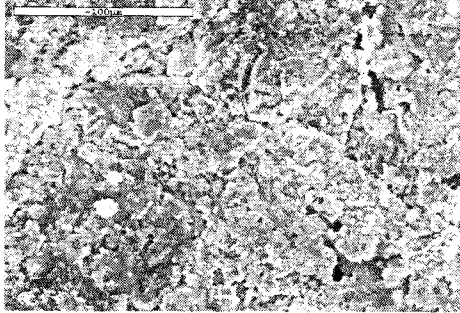
■ Alkali 및 Sulfur 침투에 따른 영향에 대해 SEM-EDS 분석결과 <그림 2>에 나타냈다.

■ 분석결과를 보면 S, K, Cl 성분의 침적을 더욱 명확히 확인할 수 있다.

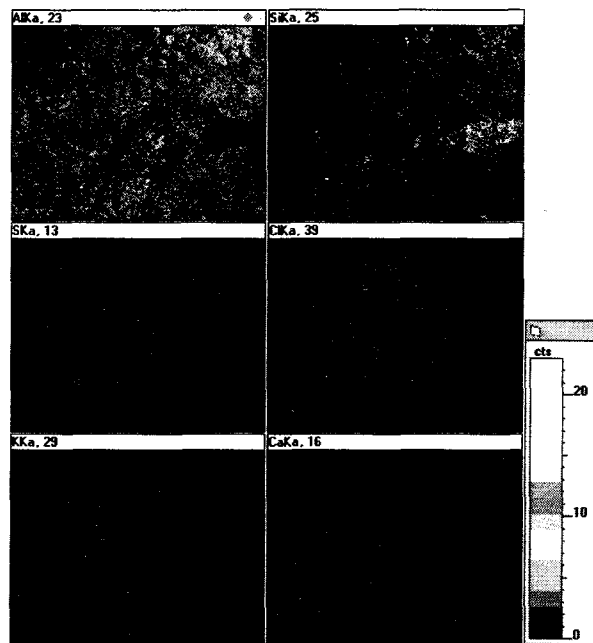
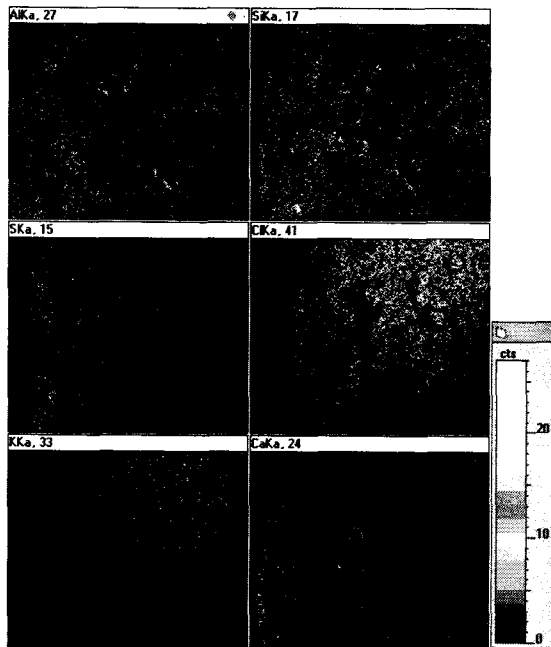
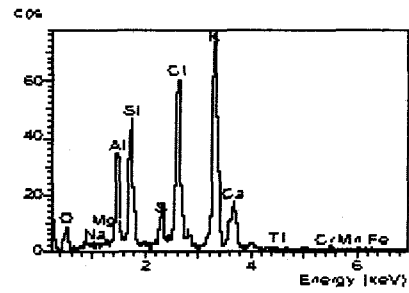
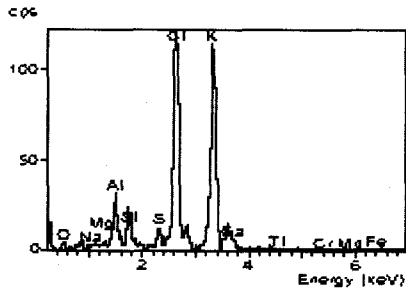
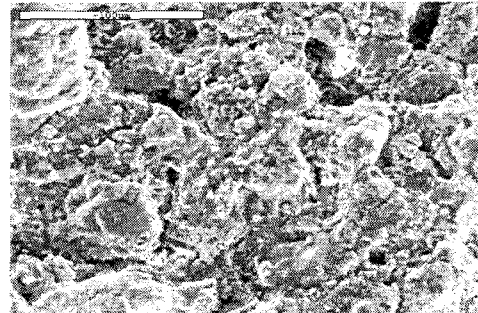
### 6.3 침식특성 고찰

최근 시멘트 원단위, 원단가 절감을 위해 산업 폐기물 소각량 증가 추세에 따라 고온 Alkali 분위기에 따른 가동부 체적팽창 동반 및 Sulfur 성분 침투에 따른로내 내장 내화물 침식 가속화가 주요 손상요인으로 나타나고 있다.

< 가동부 (침윤층) >



< 가동부 (내부) >



<그림 2> Alkali 및 Sulfur 침투에 따른 영향에 대한 SEM-EDS 분석결과

## 7. 개발시험 결과

상기 사용후 Sample 분석시험 결과를 토대로 하여 개발시험을 진행하였다.

### 7.1 R/K 가소대용 내 Alkali성 벽돌 (기존 Chmotte질 벽돌 개선)

가. 개발방향

주요 손상요인	개발방향	비 고
<ul style="list-style-type: none"> <li>▷ 국부적인 편마모 발생</li> <li>▷ 사용중 Spalling 발생에 따른 박락발생</li> <li>▷ Alkali 침투에 따른 체적팽창 동반으로 박락발생</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 내Spalling성 및 내Alkali성향상</li> <li>□ 치밀질 원재료 사용</li> <li>□ 입도 조정</li> <li>□ Matrix부 고순도 원재료 사용</li> <li>▶ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 Up</li> <li>▶ 열간강도 향상</li> </ul>	

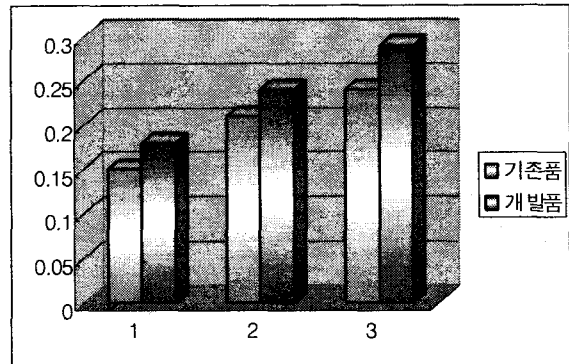
나. 개발품 특성 비교

2) 반복가열 잔존선변화율 시험결과

1) 일반특성

- ▶ 시험조건 : 1350℃ \* 2Hrs \* 3회 반복
- ▶ 시험결과

		기존품 (CH-1)	개발품 (CH-AS)
일반 물성	부피비중	2.29	2.38
	기공율 (%)	17.1	16.2
	압축강도 (Kg/Cm <sup>2</sup> )	754	697
화학 성분 (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.77	56.13
	SiO <sub>2</sub>	51.66	40.38
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.02	0.85



3) Spalling Test

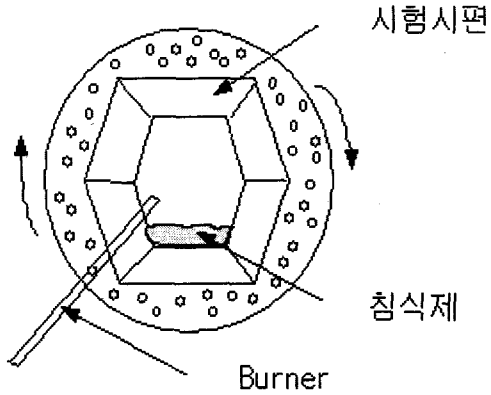
- (1) 시험기기 : 전기로식 Spalling로 이용
- (2) 시험조건 : 1250℃ \* 30분 \* 10회 반복  
- 공냉실시

(3) 시험결과

	기존품 (CH-1)	개발품 (CH-AS)
최초크랙 발생시기	공냉 3회	공냉 5회
최종상태	중크랙 다수 미세크랙 다수	중크랙 소수 미세크랙 다수
시험후 외관상태		



4) 내침식성 Test

(1) 시험방법



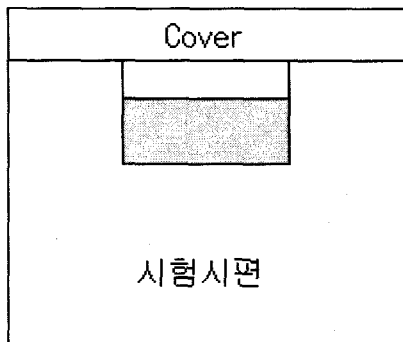
- 회전침식시험기 이용
- 침식제  
P.C : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 6 : 3 : 1
- 시험조건 : 1400 ~ 1500℃ × 4회  
⇒ 최대한 저온에서 시험 실시

(2) 시험결과

	기존품 (CH-1)	개발품 (CH-AS)
침식율 (%)	28.75	12.35
침식지수	100	43
시편 절단면 사진		

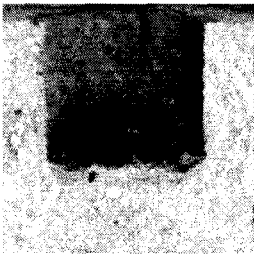
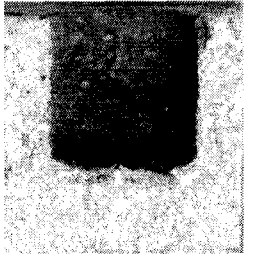
5) 내침윤성 Test

(1) 시험방법



- ◎ 판넬식 전기로 이용 시험진행
- ◎ 침식제  
P.C : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 6 : 3 : 1  
⇒ Cement Clinker 일부 첨가
- ◎ 시험조건 : 1350℃ × 5Hrs × 2회

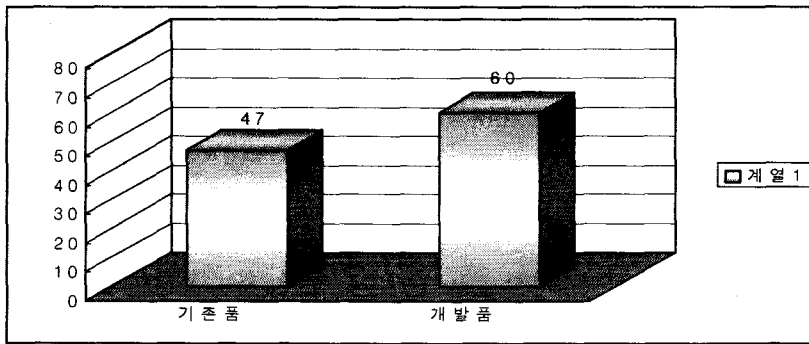
(2) 시험결과

	기존품 (CH-1)	개발품 (CH-AS)
시편 사진		
	▶ 내부 Crack 발생	▶ 극미세 Crack 발생

6) 열간곡강도 Test

(1) 시험조건 : 1400℃

(2) 시험결과



7) 시험결과 고찰

기존품 대비 개발품의 경우

- ▶ 내Spalling성 및 내Alkali성에 있어서 우수한 특성 발현
- ▶ Alkali에 대한 내침윤성 및 열간강도 향상

특성 발현으로 현재 H사 및 SS사 시멘트공장에서 적용 진행중 중간점검결과 양호한 특성 발현중

7.2 신규 재질개발

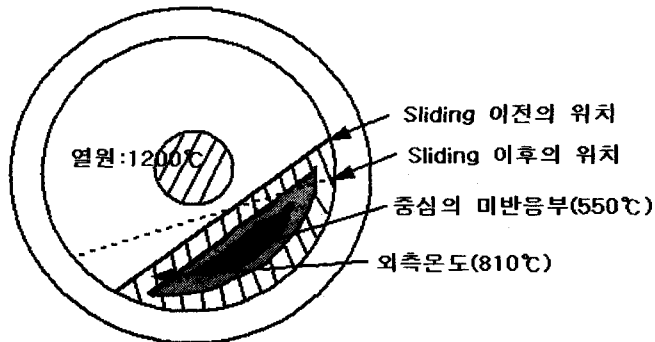
7.2.1 SiC-Alumina질 Lifter Brick 개발

1) 개발품 부위별 재질특성 및 개발 Point

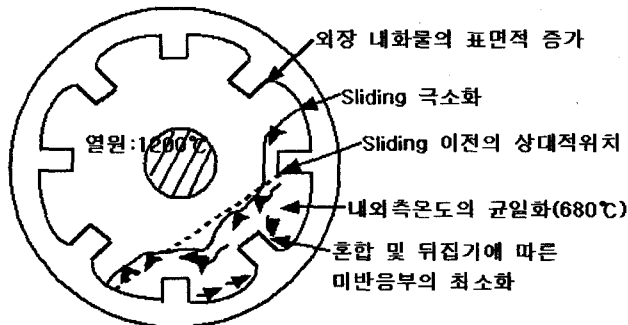
부 위	재질특성	개발 Point
SiC질 (돌출부)	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 고강도, 내마모성 우수</li> <li>■ 열전도율, 열간강도 우수</li> <li>■ Anti-Coating성 우수</li> <li>■ 내Alkali성 우수</li> <li>■ 열간선판창을 적음</li> <li>■ 내Spalling성 우수</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 재질 경계부 강도유지</li> <li>▶ 열간선 및 잔존선판창 수축을 유사화</li> <li>▶ 내마모성 유지</li> </ul>
Alumina질 (Base부)	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 내Alkali성 우수</li> <li>■ 내Spalling성 우수</li> <li>■ 열전도율, 열간선판창을 적음</li> </ul>	



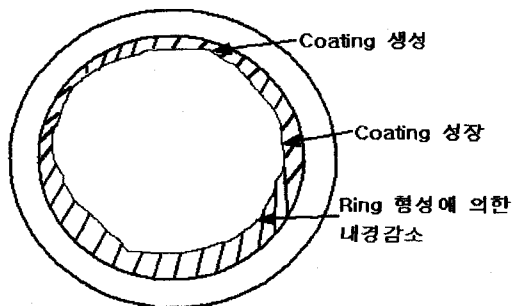
2) Lifter Brick 적용시 제반효과



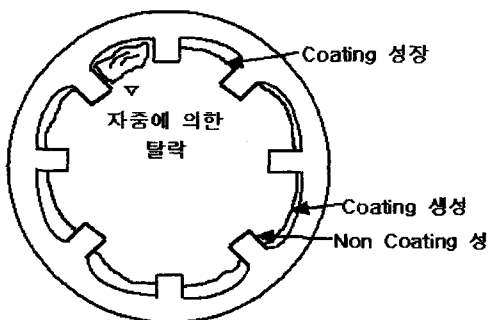
< Lifter Brick 설치 이전의 상대적인 조건 >



< Lifter Brick 설치 이후의 상대적인 조건 >

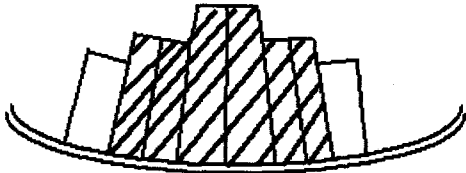
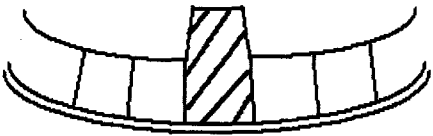


< Lifter Brick 설치 이전의 Coating 성장에 의한 Ring 형성 >



< Lifter Brick 설치 이후의 Ring 형성 방지기구 >

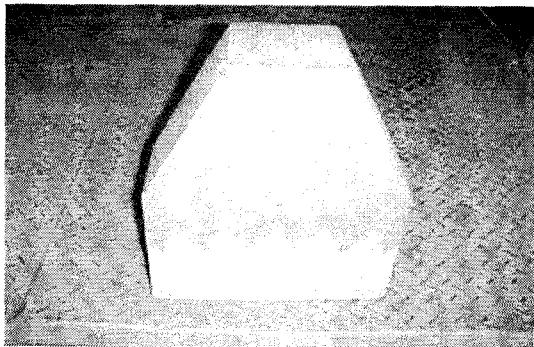
3) Lifter Brick Profile

Arch 형	부채꼴형
	
Lifter Brick 수명 Up	교반효율 양호 (현재 적용중인 Profile)

4) 품질특성

품 명		CKL - 75SA		
재 질		SiC질	Alumina질	경계부
화학생분 (%)	SiC	74.5	-	38.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.0	50.2	27.2
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	1.2	1.3
부피비중		2.73	2.46	2.61
기공율 (%)		9.73	11.6	10.25
압축강도 (Kg/Cm <sup>2</sup> )		871	667	848
열간곡강도 (Kg/Cm <sup>2</sup> ) at 1250°C		-	-	39
내침식성		양호	양호	-
Non Coating성		양호	양호	-
내Spalling성		-	-	양호

5) Lifter Brick 형상, 축조후 사진 및 사용중 상태



< Lifter Brick 형상 >