

Burner用 耐Alkali性 Castable

朴政穆 · 崔泳變 · 宋 九*

〈朝鮮耐火(株) 技術研究所〉

1. 序 言

Cement工場 Rotary kiln burner用 Castable의 損傷要因은 Dust에 의한 磨耗, 操業時의 熱的 Spalling, 특히 燃料가 有燃炭으로 轉換되어 Alkali가 耐火物로 侵入됨에 따라 反應에 의한 組織의 變化로 因하여 Burner에 使用되는 Castable이 脫落되는 現象이 發生되는데 주로 시설 Kiln burner에서 현저하게 나타난다.

本 報告에서는 Burner用 Castable의 主損傷要因인 Alkali 侵入에 의한 侵蝕을 막기 위해 各種 原料 및 耐火物과 Alkali와의 反應性을 調査하고 Castable의 組織을 緻密化시켜 Alkali 侵入을 抑制시키며 使用中 表面에 Glass質 形成을 위하여 SiC를 添加한 效果와 Cement工場 Burner에 實際 使用實驗한 結果를 檢討하였다.

2. Burner用 Castable의 Alkali 侵蝕 Pattern

Burner用 Castable의 Alkali에 의한 侵蝕은 <그림-1>과 같이 Alkali의 侵入, Alkali와의 反應에 의한 crack發生, 2차공기에 의한 crack發生 部位의 脫落 反復 現象으로 이루어진다.

3. 原料 및 耐火物과 Alkali와의 反應

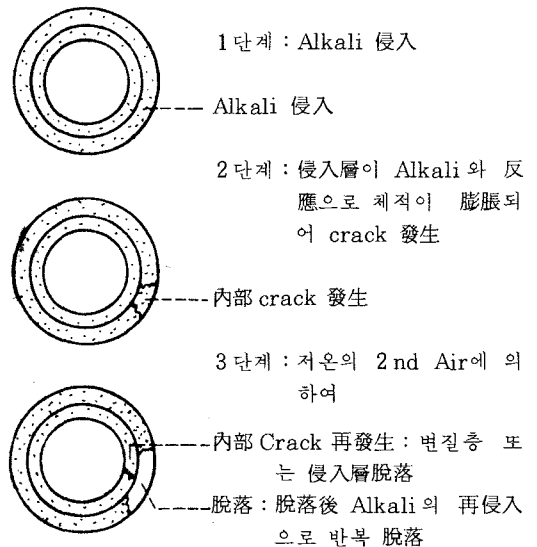
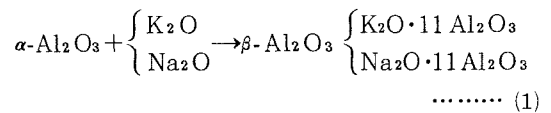
耐火物은 주로 Alumina, Mullite, Cement등의 原料로 構成이 되는데 이러한 原料와 原料를

使用하여 製造한 耐火物의 Alkali와의 反應性을 調査하였다.

3-1 原料와 Alkali와의 反應

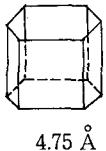
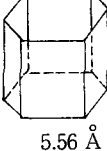
내화물에 使用되는 Alumina는 α -Al₂O₃인데 Alkali와 反應時 식(1)과 <表-1>에 나타난 바와 같이 結晶變化와 比重變化에 따라 體積膨脹이 된다.^{1) 2) 3)}

3-1-1 Alumina (α -Al₂O₃, Corundum)



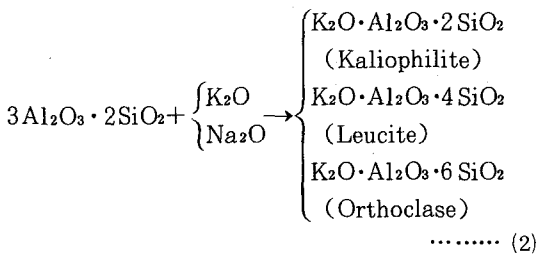
<그림-1> Cross section of Burner

<表-1> Crystal and properties of the α - Al_2O_3 after Alkali test

	α - Al_2O_3	β - Al_2O_3
結 晶	 6.49 Å 4.75 Å	 22.55 Å 5.56 Å
比 重	4.00	3.31
體積膨脹率 (%)		+ 17.2

3-1-2 Mullite ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$)

Mullite는 주로 Chamotte質 耐火物에 사용되는데 Alkali와 反應時 식 (2)와 <表-2>에서와 같이 Kaliophilite, Leucite, Orthoclase가 生成되며 이에 따라 融點이 低下되며 比重의 減少, 體積膨脹이 온다. 4) 5) 6) 7)



a) Alumina cement 와의 反應

Castable의 結合材로 使用하는 Cement는 <表-3>에서와 같이 $CaO \cdot Al_2O_3$ 의 分해와 α - Al_2O_3 가 β - Al_2O_3 화 됨을 알 수 있는데 8) Cement도 Alkali와 反應時 分해에 따른 強度低下와 結晶變化에 따라 體積膨脹이 온다.

<表-2> Properties of the mullite after alkali test of the mullite

Properties	Kind			
	Muli.	Kali.	Leuc.	Orth.
比 重	3.03	2.59	2.47	2.75
融 點(°C)	1810	1540	1686	1533
體積膨脹率(%)		+16.9	+22.6	+10.2

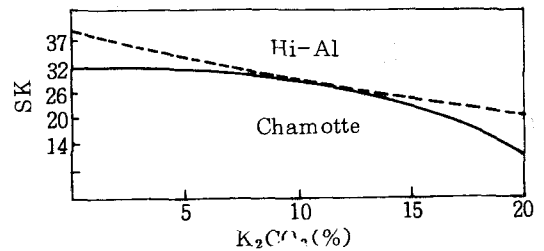
<表-3> X-Ray Diffraction of the cement before and after alkali test

	反 應 前 Cement	反 應 後 Cement + K_2CO_3
$CaO \cdot Al_2O_3$	Very strong	Medium
α - Al_2O_3	Very strong	Strong
β - Al_2O_3		Medium

3-2 耐火物과 Alkali 와의 反應

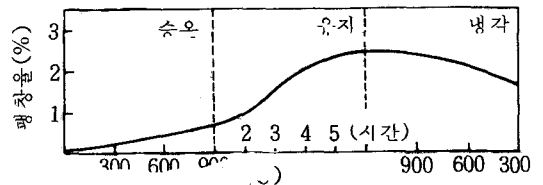
3-2-1 煉瓦와 Alkali 와의 反應

a) 耐火度



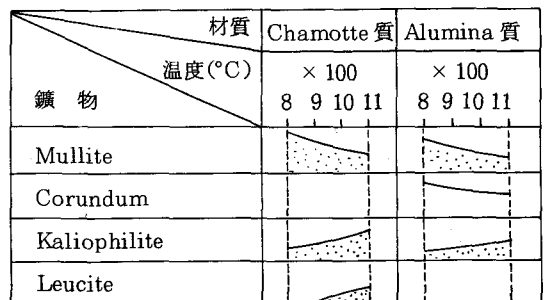
<그림-2> Refractoriness change of the bricks

b) 膨脹度



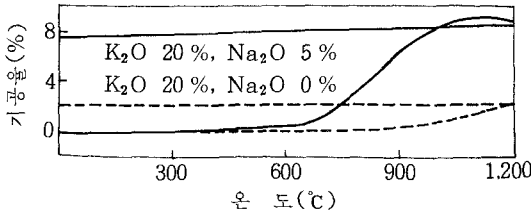
<그림-3> Thermal expansion curve of the Hi-Al brick

c) 鑛物變化



<그림-4> X-Ray Diffraction patterns of three bricks after heating

d) K₂O/Na₂O 비에 따른 膨脹性



<그림-5> Thermal expansion curves of the chamotte brick for alkali content

3-2-2 Castable과 Alkali와의 反應

a) Hi-Al質 Castable과의 反應

<表-4> X-Ray diffraction of the castable before and after alkali test

	反應前	反應後
α -Al ₂ O ₃	Very strong	Strong
β -Al ₂ O ₃	Very weak	Strong
K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂		Very weak

• <그림-2>에서 Alkali로써 K₂CO₃를 添加하여 耐火度を 試驗한 결과 Alkali 使用量이 增加할수록 耐火도가 低下되었는데 이것은 <그림-4>에서 나타난 바와 같이 低融點 化合物 Kaliophilite와 Leucite의 生成 때문이며,

• <그림-3>에서 Alumina質 煉瓦는 900°C에서 2시간 유지시부터 급격한 膨脹을 나타내었는데 <表-1>과 <表-2>, <그림-4>에서 알 수 있듯이 低融點 化合物의 生成에 따라 膨脹됨을 알 수 있고,

• <그림-4>의 X-Ray 分析結果 Chamotte質 煉瓦는 溫度 상승됨에 따라 Mullite의 減少와 Kaliophilite, Leucite의 生成을 확인할 수 있으며 Alumina質 煉瓦는 Corundum과 Mullite의 減少에 따라 Kaliophilite가 生成됨을 알 수 있다.

• <그림-5>에서 K₂O와 Na₂O 비에 따라 溫度를 變化시키면서 膨脹性을 관찰한 결과 K₂O 단독으로 使用時 보다 K₂O, Na₂O 혼합 使用時 反應이 低溫(750°C)부터 큰 膨脹性을 나타냄

을 알 수 있다.

• <表-4>의 Castable의 Alkali 實驗前後 X-Ray에 의한 鑛物 分析結果 β -Al₂O₃가 多量 生成되며 Leucite의 生成이 확인되었다.

4. 實 驗

4-1 Castable 緻密化

耐火物은 Alkali가 侵入되어 反應時 結晶變化와 低融點 化合物이 生成되므로 crack 發生에 의하여 損傷이 되는데 Alkali의 侵入을 억제하기 위하여 組織을 緻密化 시키는 實驗을 實施하였다.

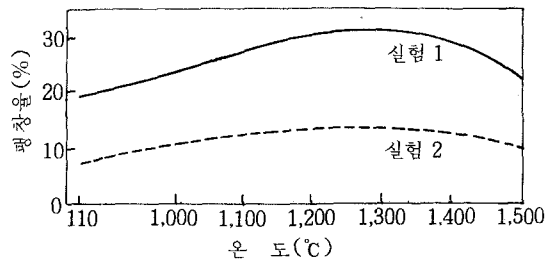
4-1-1 使用 原料

<表-5> Properties of the raw materials

	主成分	平均粒徑(μm)
實驗 1	Al ₂ O ₃	4
實驗 2	Al ₂ O ₃	0.3

4-1-2 實驗 結果

a) 氣孔率



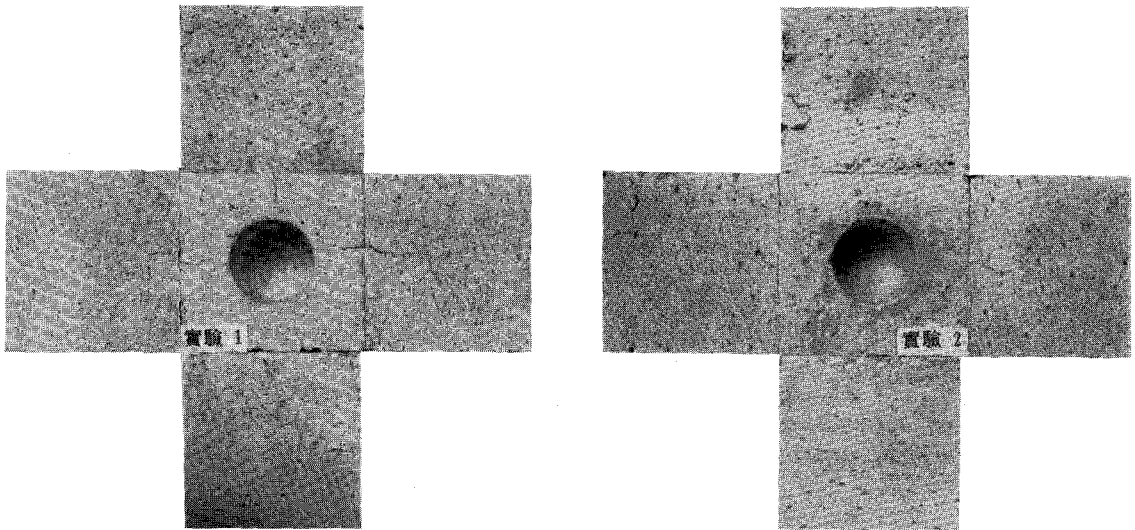
<그림-6> Apparent porosity of the castable

b) 氣孔徑

<表-6> Pore size of the castable

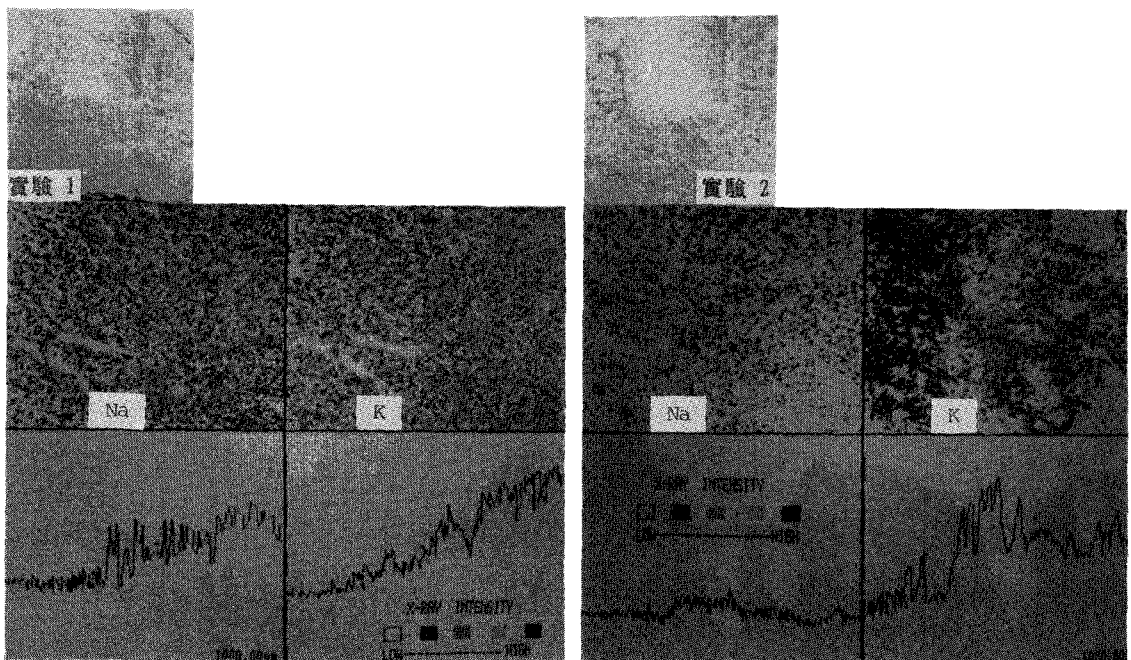
	溫 度	實驗 1	實驗 2
平均氣孔徑(μm)	110°C	0.47	0.12
	1000°C	0.65	0.52

c) Alkali 侵蝕 test



〈寫真-1〉 Observation of the samples after Alkali test

d) 侵蝕層 切斷面 SEM 觀察



〈寫真-2〉 E. D. S Image of hot face after Alkali test

e) 侵蝕層 切斷面 X-Ray 觀察

〈表-7〉 X-Ray Diffraction of the hot face before and after Alkali test

		實驗 1	實驗 2
α -Al ₂ O ₃	反應前	Very strong	Very strong
	反應後	Weak	Strong
β -Al ₂ O ₃	反應前	Very weak	Very weak
	反應後	Strong	Weak

Castable 組織을 緻密化시키기 위해 〈表-5〉와 같은 原料를 使用한 結果,

- 0.3 μm 超微粉 原料 使用時 緻密化됨에 따라 氣孔率이 減少하였으며 〈그림-6〉 기공경도 작았다(〈表-6〉).

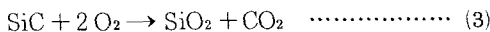
- 〈寫眞-1〉에서 알 수 있듯이 氣孔率이 적은 緻密化 組織일수록 Alkali 侵蝕에 의한 crack 發生은 적게 나타났다.

- 侵蝕面을 切斷하여 Hot face 面의 침윤상태를 확인하기 위해 EDS에 의한 원소 分析結果 氣孔率이 적은 緻密한 組織일수록 Alkali의 침윤은 적게 나타났다(〈寫眞-2〉).

- Hot face 面의 生成鑛物을 X-Ray에 의하여 調査한 結果 〈表-7〉과 같이 氣孔率이 적은 緻密한 組織일수록 β -Al₂O₃의 生成量은 적게 나타남을 알 수 있었다.

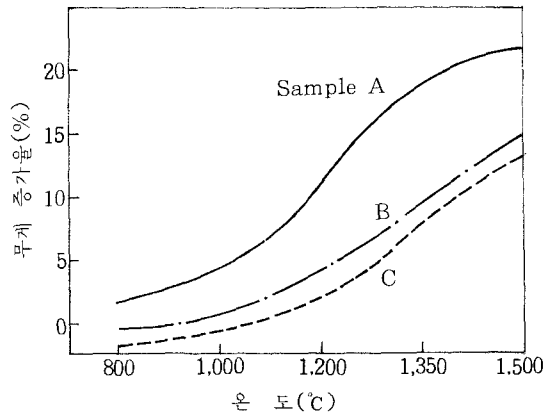
4-2 表面 Glass 質 形成

Alkali의 耐火物 侵入을 방지하기 위하여 表面層이 緻密한 Glass 質이 되도록 SiC를 添加한다.



4-2-1 燒成 溫度에 따른 SiC의 酸化

- SiC는 식 (3)과 같이 酸化하면서 무게가 增加하는데 〈그림-7〉과 같이 種類에 따라 酸化 계시溫度 및 酸化率이 다르다.



〈그림-7〉 Weight % of the SiC materials by the heating

- Sample B와 C는 800°C에서 減少되었는데 有機物의 분해 때문이며 1000°C부터 酸化가 進行되었다.

- Sample A는 800°C에서 酸化가 進行되었으며 1000°C 이상부터 급속하게 進行되어 양호하였다.

- 〈그림-8〉에 나타난 바와 같이 SiC를 添加한 製品은 1200°C부터 현저한 氣孔率의 低下現象이 나타났는데 이것은 SiC 酸化에 의한 表面 glass 層의 形成으로 생각되며,

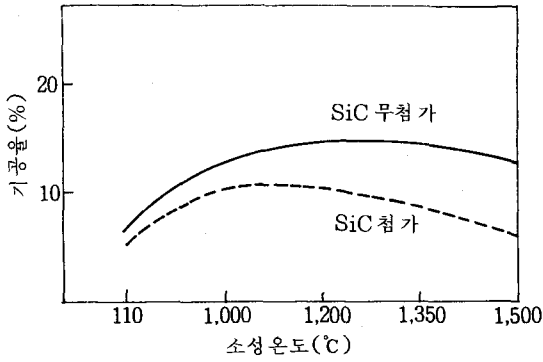
- 〈寫眞-3〉에서 알 수 있듯이 1200°C부터 SiC를 添加한 製品 表面의 粒子燒成現象이 뚜렷하게 나타남을 알 수 있는데 이것은 〈그림-9〉에서 나타난 바와 같이 SiO₂ 양의 增加로 확인할 수 있으며,

- Cup test 法에 의한 Alkali 侵蝕實驗 結果 〈寫眞-4〉에서와 같이 SiC를 添加한 製品은 反應에 의한 crack 發生이 없었으며 Alkali가 內部로 침윤되지 못하여 上部로 넘쳐 흐른 것을 알 수 있다.

- 〈寫眞-5〉에서와 같이 SiC 添加한 製品은 內部까지 Alkali의 侵入이 없이 Hot face 面에 만 Alkali가 存在하는 것으로 보아 Alkali에 대한 내 反應性, 내 侵入性이 優秀한 것으로 나타났다.

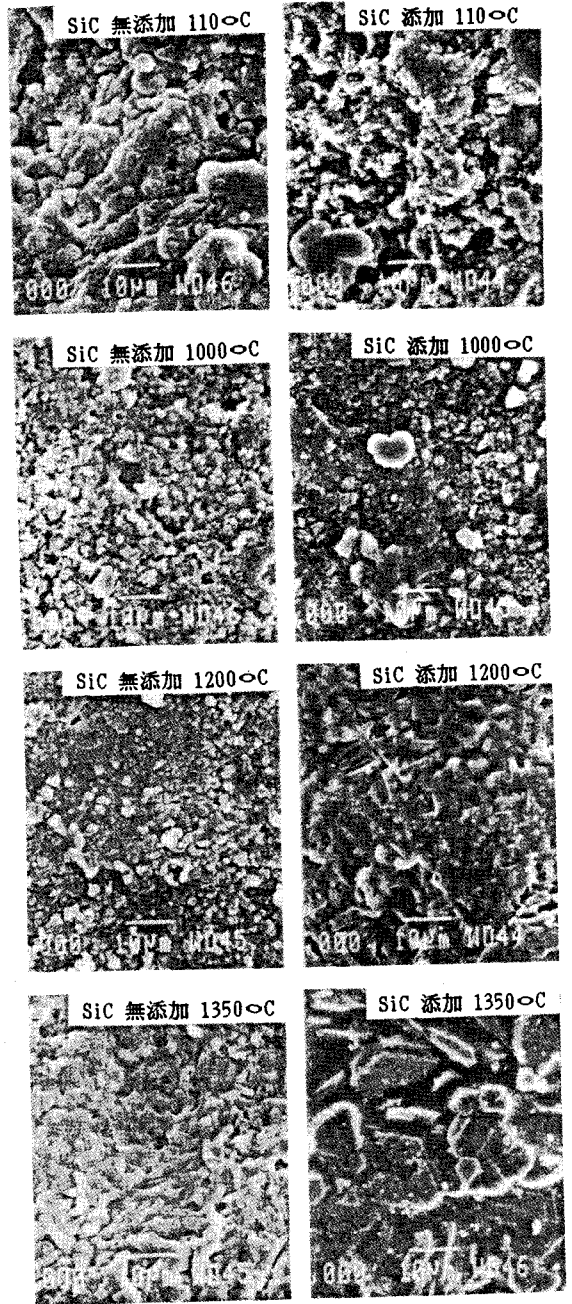
4-2-2 Castable 의 SiC添加 效果

a) 氣孔率



<그림-8> Apparent porosity of the castable for SiC

b) SiC添加品과 無添加品의 表面 電子 현미경 觀察

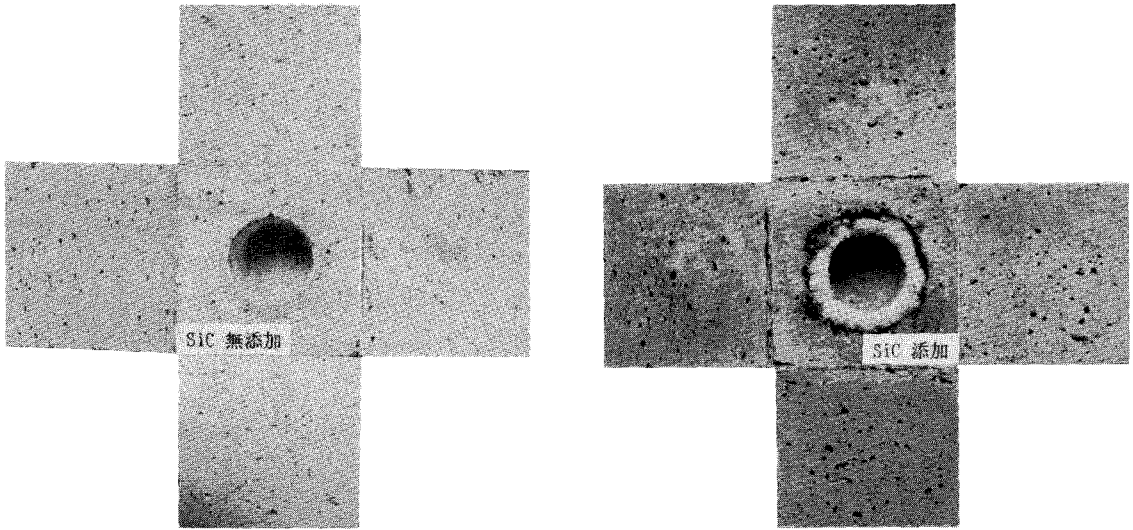


	SiC 무첨가	SiC 첨가
110 °C	Al, Si, Au peaks	Al, Si, Au peaks
1,000 °C	Al, Si, Au peaks	Al, Si, Au peaks
1,200 °C	Al, Si, Au peaks	Al, Si, Au peaks

<그림-9> Element composition analysis of the castable.

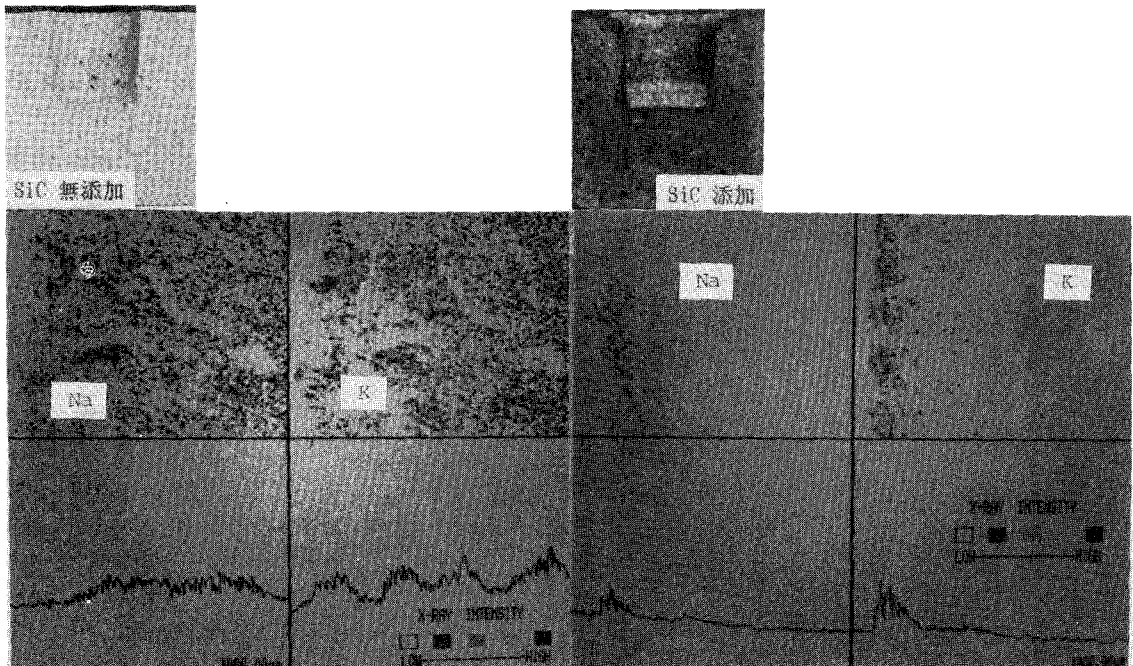
<寫眞-3> SEM Photographs of hot face after Sintering

c) Alkali 侵蝕 test



〈寫真-4〉 Observation of the samples after Alkali test

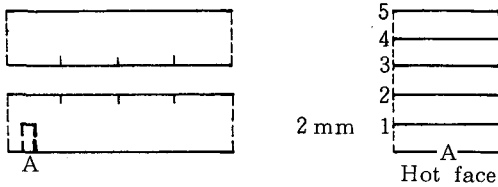
d) 侵蝕層 切斷面 SEM 觀察



〈寫真-5〉 EDS Image of hot face after Alkali test

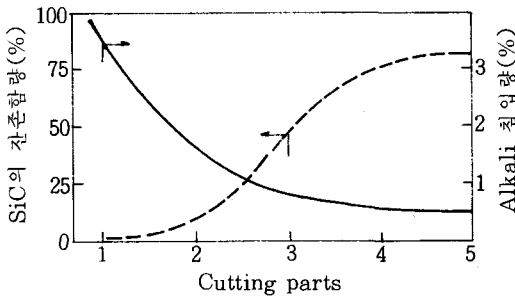
5. 實使用 實驗

5-1 使用部位



〈그림-10〉 Installation part of the Castable

5-2 5個月 使用後 分析



〈그림-11〉 Chemical compositions of the castable for the burner tip.

5-3 使用後 結果

〈그림-10〉과 같이 Burner 선단부에 SiC를添加한 Castable을 施工하여 5個月 使用한 後의 分析結果,

a) Castable의 脫落 現象이 發生되지 않았으며

b) 〈그림-11〉에 Castable 各 部位別로 侵入된 Alkali 量과 部位別로 SiC의 殘量을 添加된 量에 대하여 나타냈는데 Alkali는 Hot face로부터 4 mm까지 侵入되어 内部까지 Alkali 侵入은 없었고, SiC는 Hot face에서 酸化가 進行

되어 SiO₂化가 되므로 内部까지 Alkali가 侵入하지 못하였으며 内部는 酸化되지 않고 良好한 結果를 나타내었다.

6. 結 言

1) 耐火物에 使用되는 原料는 Alumina, Mullite, Cement 인데 Alkali와 反應時 β-Al₂O₃와 Kaliophilite, Leucite, Orthoclase 등의 低融點 化合物이 形成된다.

2) β-Al₂O₃ 및 低融點 化合物이 生成될 때 부피 膨脹으로 crack이 發生된다.

3) Alkali 反應에 의한 生成物을 防止시키기 爲해 組織을 緻密化 시킬수록 Alkali 侵入은 적게 나타났다.

4) 高温에서 酸化성이 강한 SiC를 使用할 境遇 酸化에 의한 Glass質 形成으로 Alkali 侵入은 적어 내 Alkali 侵蝕성이 매우 강하였다.

5) SiC를 添加한 Castable을 實際 Cement 工場의 Burner에 5個月間 使用後 點檢結果 crack 發生없이 良好하였으며 Alkali 侵入은 적게 나타났다.

〈參 考 文 獻〉

- 1) 耐火物, Castable 耐火物의 Alkali와의 反應과 使用例, 32~35, 1982 (No. 9)
- 2) 耐火物과 그의 응용, Alumina 原料, 45.
- 3) Pribrico, 不安形 耐火物, 225
- 4) 耐火物, 耐火物의 氣相 侵蝕에 대하여, 34, 1970. (Volume 22)
- 5) British Ceramic Society. Alkali attack on Blast Furnace Refractories. 92-97, 1978.
- 6) 耐火物과 그의 응용, 기체에 의한 侵蝕, 153.
- 7) Journal of the American Ceramic Society. Reaction between K₂O and Al₂O₃-SiO₂ Refractories as Related to Blast Furnace Linings. 187-195, Volume 40.
- 8) 耐火物, Alumina Cement 결합계 Castable 耐火物의 耐 Alkali 性에 대한 考察, 21~24, 1981. (No. 3)