Cement rotary kiln용 Spinel ($MgAl_2O_4$) 질 벽돌에 대하여

윤병로·한진권·권상오*·서진기　오 기 동
〈(주)원진 기술연구소〉　〈부산대학교 공과대학〉

1. 서　론

최근 Cement rotary kiln의 대형화와 소성연료의 일부가 중유에서 미분탄으로 전환됨에 따라 alkali염, 황 등에 의해 내장내화물에 대한 사용조건이 가혹해짐으로써 소성대 및 전이대등에 사용되는 내장연와의 품질개선이 요구되며 한편 사용 후 폐기한 Mg-Cr질 연와의 6가크롬에 의한 공해발생과 연와의 폐기문제 등으로 인하여 Spinel질이나 Dolomite질 연와로 대체되고 있는 추세이다.

특히 Magnesia Spinel질 연와는 염기성 물질에 대한 높은 내식성과 우수한 열충격 저항성으로 인해 Cement rotary kiln의 coating 탈착대 및 냉각대, 소성대 등에서의 사용비율이 증가하고 있다.

그러나 고온에서의 열간강도가 낮고 coating 부착성이 작다는 단점도 가지고 있다. 당사에서는 외국과의 기술교류 및 제조실험을 통해 이러한 단점을 보완한 Magnesia Spinel질 연와의 특성을 보고하고자 한다.

본 실험에서 얻어진 Magnesia Spinel질 시료와 종래의 Mg-Cr질 및 알루미나질 연와 등의 각 시편에 대해 성분분석, SEM에 의한 미세구조 관찰, 열적·기계적 시험을 통하여 alkali염에 대한 내식성, 열충격저항성, 내마모성, coating부착성, 열간강도 등을 비교, 검토하였다.

Table 1.에 Cement rotary kiln내의 각 부위별 내화물의 사용조건을 나타내었다.

2. 실험 방법

2-1　시제품 제조

Clinker를 투입하여 예비혼련을 한 후 첨가제와 유기결합제를 투입하여 2차 혼련을 실시하였으며 이를 molding한 후 100℃에서 24시간 건조, 1,750℃에서 소성하여 시제품을 제조하였고 그 Flow diagram을 Fig. 1에 나타내었다.

2-2　공시 연와

본 실험에 사용된 연와의 종류로서 시편 A는 Standard MgO-Spinel질이고 이 시편에 열간특성을 향상시키기 위해 시편 C와 D에는 Zirconia·Zircon, 시편 E는 Cr_2O_3을 첨가하였으며 시편 B는 Direct bond Mg-Cr질, 시편 F는 Hi-

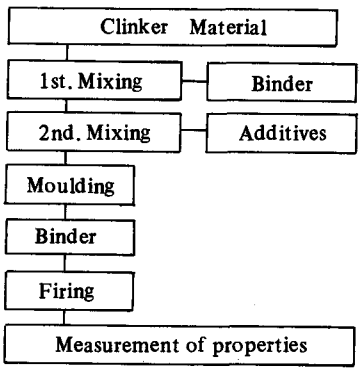


Fig. 1. Flow diagram of experimental procedule.

Table 1. The service condition of cement rotary kiln.

Position		Temperature	Chemical change of raw material	Main factor of refractories damage
Rotary Kiln	Calcining Zone 10 D <	950~1250°C	. Decarbonization	. Erosion by alkali salt . Mechanical stress at tyre or gear zone
	Transition Zone 4~10 D	1200~1500°C	. Generation of calcium aluminate and calcium ferrite . Volatalization of alkalies	. Temperature and atmosphere change due to unstable coating . Shock and abrasion by ring mass of coating . Erosion by alkali salt . Mechanical stress at tyre zone
	Center of Burning Zone 1~4 D	1450~1750°C	. Generation of alite and belite . Generation of 15~25% liquid phase	. Erosion by clinker . Erosion by alkali salt . Temperature and atmosphere change due to unstable coating . Mechanical stress at tyre zone
	Cooling Zone 0~1 D	1300~1500°C	. Coagulation of clinker	. Temperature change due to unstable coating and secondary air disturbance . Abrasion by clinker . Mechanical stress due to shell deformation and movement of shape

Al_2O_3질로 구분하여 비교시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 물리적·기계적 성질

시편 A에 비하여 첨가제를 가한 시편 C·D·E가 겉보기기공율이 낮아지면서 조직이 치밀화되는 경향을 나타내며 특히 Zircon 산화물을 첨가한 Spinel질 시편 C가 조직 치밀화가 뚜렷하였고 압축강도 및 곡강도에 있어서도 연와의 조직 치밀화에 의해 강도가 향상되었다(Table 2. 참조)

3-2 화학분석

각 시편에 대한 XRF에 의한 화학성분을 Table 2.에 나타내었다.

3-3 X-선 회절분석

분말 X-선 회절 방법으로 CuK_α선에 Ni-filter을 사용하여 1℃/min의 속도로 측정한 각 시편의 X-선회절도를 Fig. 2에 나타내었다.

3-4 내마모 시험

시편의 크기는 50 ϕmm에 높이 40mm로 하였으며 진동 mill에서 10분간 vibrating한 후 무게 감량에 의한 마모율, 마모상태를 비교하였다(Fig. 3 참조). Standard MaO-Spinel 질 시편 A에 비하여 Zircon 산화물을 첨가한 시편 C와 D가 조직의 치밀화에 의해 내마모성이 향상되었고 또한 시편 F도 alumina 특성에 의해 높은 내마모성을 나타내었다. 내마모시험 후의 각 시편의 외관 사진을 Fig. 4에 나타내었으며 시편 A, B, E의 경우는 마모에 견디지 못하고

Table 2. Properties of specimens.

	A	B	C	D	E	F
Apparent porosity(%)	17.0	16.85	16.10	16.24	16.55	15.62
Bulk density	2.95	3.04	3.05	3.00	2.97	3.06
Cold crushing strength (kg/cm^2)	584	462	655	626	588	869
Modulus of rupture (kg/cm^2)	54	43	74	70	58	144
Al_2O_3	21.96	8.22	18.78	19.14	19.22	95.66
SiO_2	0.26	1.56	0.37	0.42	0.47	3.55
Fe_2O_3	–	3.87	–	–	–	–
CaO	0.07	0.99	0.51	0.56	0.55	0.07
MgO	77.26	75.90	78.50	78.41	77.71	0.52
Alkalies	–	–	–	–	–	0.14
Cr_2O_3	–	9.32	–	–	1.95	–
ZrO_2	–	–	1.55	0.91	–	–
Spinel	+++++		+++++	+++++	+++++	
Periclase	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	
Zirconia			++	++		
Corundum						+++++
Mullite						+++
Magnesio chromite		+++++				

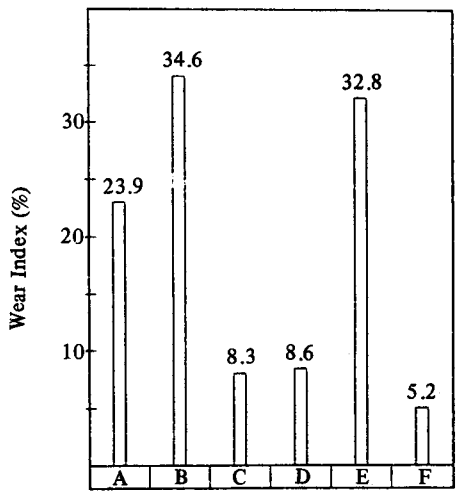


Fig. 3. Results of abrasion test for specimens at vibrating mill.

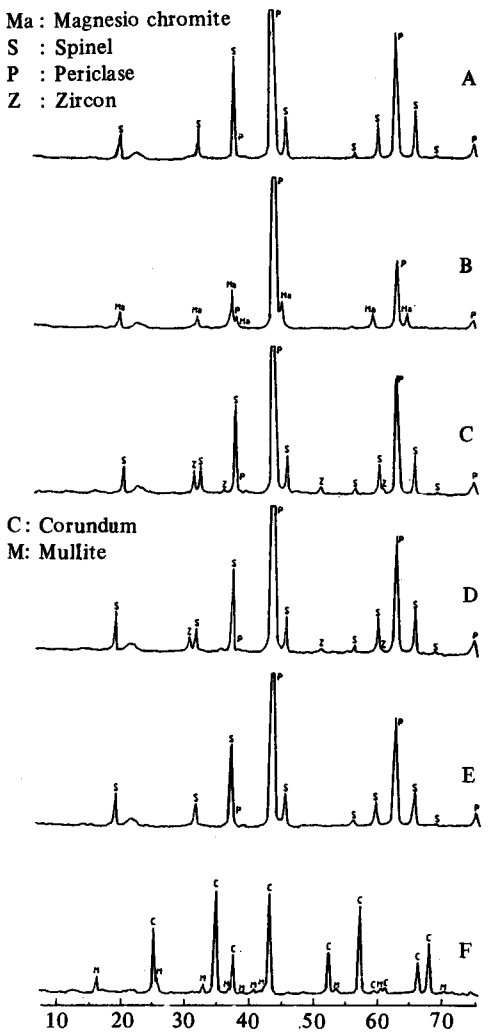


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of specimens

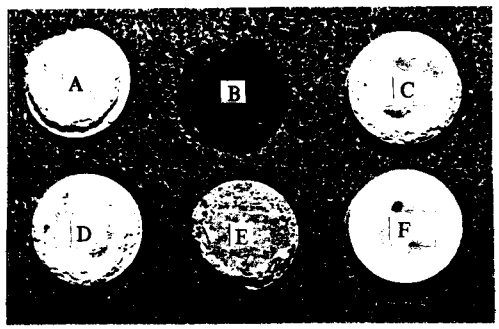


Fig. 4. Photograph of specimens abrasion tested

Table 3. Change of properties of specimens after thermal shock test.

Classification	A		B		C		D		E		F	
Properties *	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a
Apparent porosity (%)	17.0	18.7	16.85	20.13	16.10	17.42	16.24	17.92	16.55	18.44	15.62	16.80
Increase of apparent porosity (%)	10.0		19.5		8.2		10.3		11.4		7.6	
Cold crushing strength (Kg/cm^2)	584	370	462	181	655	456	626	384	588	391	868	676
Decrease of cold crushing strength (%)	36.6		60.9		30.4		38.7		33.5		22.2	
Linear change after heat cycle (%)	+ 1.63		+ 3.29		+ 1.35		+ 1.71		+ 1.89		+ 0.84	

* b: Values before repeated heat cycle a : Values after repeated heat cycle

탈락되는 현상을 볼 수 있다.

3-5 온도변화 반복시험

시편의 크기를 115×70×30mm로 절취한 후 전기로에서 1,100℃×20분간 유지, 3분 수냉, 5분 공냉을 1cycle로 하여 15회 반복 실시한 후 시편의 물성변화를 비교, 검토하였다(Table 3. 참조). Mg-Cr질 시편 B의 경우는 겉보기 기공율의 증가율이 크고 압축강도의 감소율이 크기 때문에 연와조직의 열화가 크다는 것을 알 수 있으며 반면에 Zircon산화물을 첨가한 Spinel질 시편 C는 연와조직의 열화가 가장 작은 것으로 나타났는데 이는 matrix 주위에 Zirconia의 micro grog가 생성되어 열응력을 흡수함으로써 연와조직의 열화가 작은 것으로 생각된다.

온도변화 반복시험 후의 각 시편의 외관 사진을 Fig. 5에 나타내었는데 이 사진에서도 알 수 있듯이 시편 C, D, F의 crack 정도가 양호한 반면에 시편 B, E는 crack이 심하게 발생하여 부분탈락 현상을 볼 수 있다.

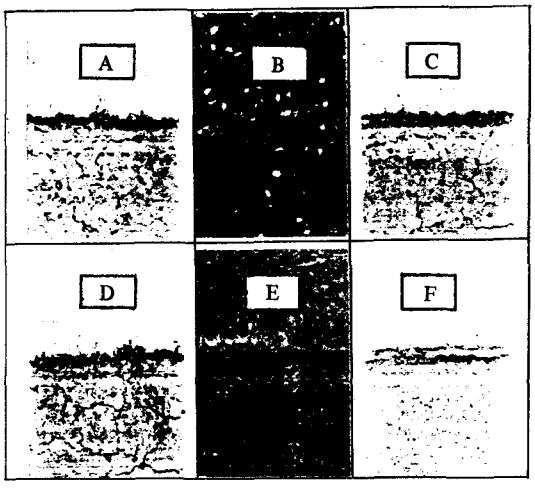


Fig. 5. Photograph of specimens thermal shock tested.

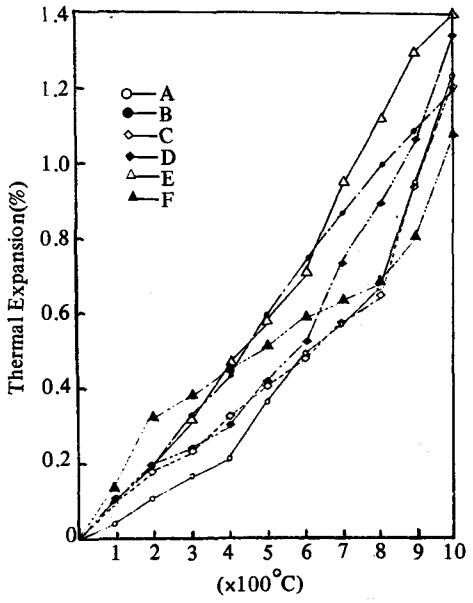
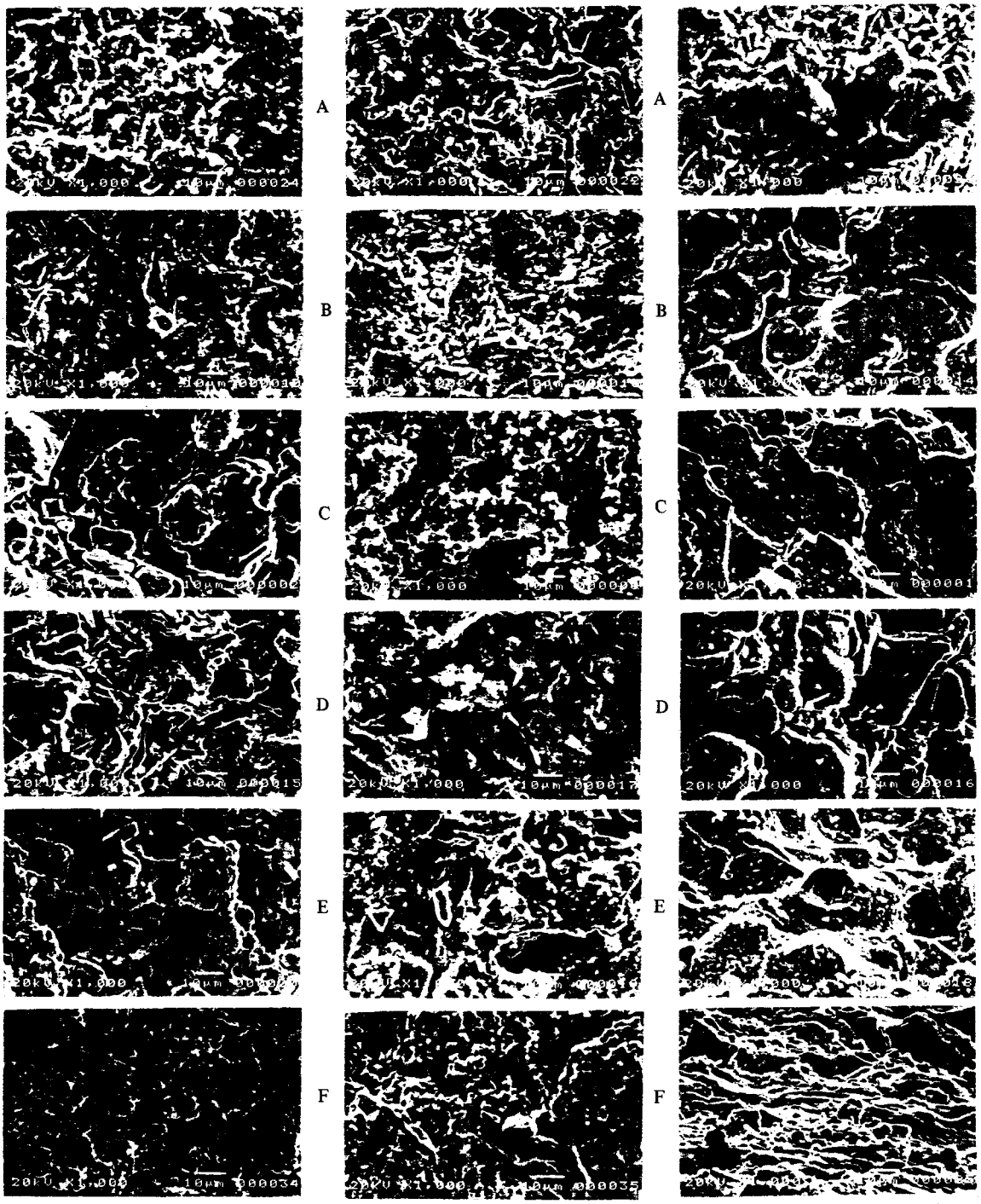


Fig. 6. Thermal expansion curve of specimens.



(After sintering) (After crucible corrosion test) (After rotary corrosion test)

Fig. 7. SEM Photograph of specimens.

3-6 열간선팽창율

시험 조건은 상온에서 800℃까지는 6℃/min의 속도로 승온시켰고 800℃ 이상은 4℃/min의 승온속도로 하여 측정하였다(Fig. 6 참조).

열팽창율의 결과는 온도변화 반복시험의 선변화율과 비슷하게 시편 C가 1.19%, 시편 F가 1.12%로 가장 작게 측정되었다.

3-7 미세구조 관찰

소성 후의 각 시편의 matrix부를 전자현미경으로 비교·관찰하였다(Fig. 7 left 참조).

Standard MgO-Spinel질 시편 A보다 Zircon 산화물을 첨가한 시편 C, D에 있어서 Direct bond의 발달이 현저하고 조직의 치밀화를 볼 수 있다. 따라서 Zircon 산화물을 첨가제로 사용할 경우 결합제로서 적용 가능하리라고 판단된다.

3-8 Alkali염에 대한 도가니 침식시험

Hole의 크기는 ϕ30mm, 깊이 30mm로 하여 Table 4와 같은 침식제를 시편에 15g씩 투입하여 전기로에서 1,100℃×8시간 가열, 유지하여 비교하였다(Table 5. 참조). 시편의 중앙부분을 절단하고 침식제의 침투깊이와 면적을 측정한 결과 Zircon 산화물을 첨가한 Spinel질 시편 C와 D가 연와의 조직열화가 작고 내Alkali성이 가장 우수하였으며 Fig. 8의 외관사진에서도 알 수 있듯이 시편 B와 F는 crack과 조직열화를 볼 수 있다.

Fig. 7 middle은 Alkali염에 대한 침식시험을 한 파단면 matrix부의 전자현미경 관찰 사진이며 여기에서도 알 수 있듯이 Alkali염이 조직내로 침투하여 분해를 촉진함으로써 matrix 부의 조직열화를 크게 하며 특히 시편 B와 F의 침식작용을 증가시키고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 9의 EDS에 의한 관찰에서도 시편 B, E, F가 혼합 Alkali염으로 작용시킨 Na, K, Ca, S 성분들이 다량으로 검출되고 있음을 알 수 있으며 이 성분들이 조직내에 존재하면서 내침식성을 저하시키는 것으로 생각된다.

Table 4. Chemical composition of flux used for crrosion test.

Composition	K_2SO_4	Na_2CO_3	Portland cment
(%)	50	50	5

Table 5. Result of crucible corrosion test for specimens.

	A	B	C	D	E	F
Wear index	34	35	30	27	33	36

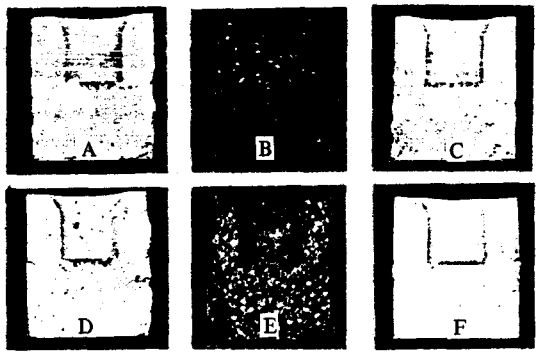


Fig. 8. Photograph of specimens crucible corrosion tested.

3-9 회전침식 시험

실제의 Cement rotary kiln에 가까운 비교시험을 하기 위하여 Portland cement에 대한 회전침식 시험을 통하여 비교·검토하였다(Fig.10 참조).

시편의 크기는 115×115×35mm로 하여 3시간 예열한 후 1,750~1,800℃에서 6시간 가열하였으며 Portland cement를 1kg 투입하여 6rpm으로 시험을 행하였다(Table 6. 참조).

침식제로 사용된 Portland cement의 화학조성을 Table 7.에 나타내었다. 침식율 측정결과, 시편 C, D, E가 내식성이 우수한 반면에 시편 A, B, F는 내식성이 떨어지는 결과를 나타내고 있는데 외관관찰에서도 flux의 침투에 의해 조직열화가 일어나서 시편 B, F에서 crack이 발생하고 특히 시편 B의 경우는 flux와의 충진층이 matrix부를 심하게 용손시켜 골재의 노출이 현저하였으며 변질층의 깊이도 가장 컸었다.

Fig. 7 right는 시험 후 파단면의 전자현미경

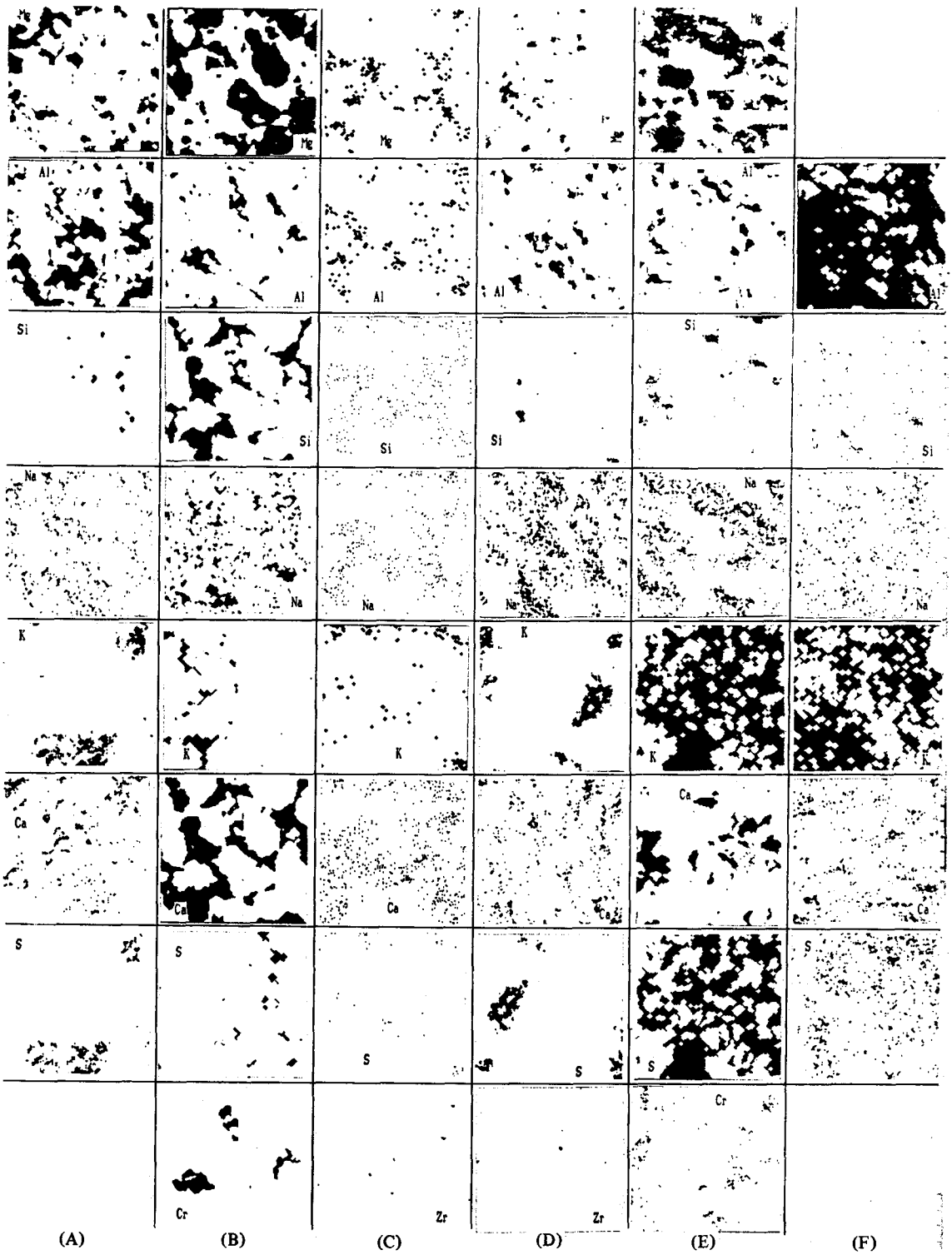


Fig. 9. EDS Photograph of specimens after crucible corrosion test.

관찰 사진으로써 시편 C, D가 조직열화가 작고 내식성이 우수한 것은 침가성분에 조직치밀화와 침식제의 조성 중에 CaO와 FeO가 조직내로 침투하면서 CaO는 Alumina와, FeO는 Spinel과 반응함으로써 CaO와 FeO성분이 감소하여 침투가 진행됨에 따라 침식제 중의 SiO_2량이 상대적으로 증가하여 점성을 증가시킴으로써 이 이상의 침투가 억제되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 11은 파단면의 EDS 성분분석 사진이며, 침식율이 큰 시편 A, B, F의 경우는 내식성을 저하시키는 Ca, Fe, K 성분이 많이 검출되는 것을 볼 수 있다.

Table 6. Result of rotary corrosion test for specimens.

	A	B	C	D	E	F
Wear index	27.11	21.83	17.09	14.35	15.37	23.29

Table 7. Chemical composition of portland cement.

Chemical composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
(%)	14.5	4.0	1.8	43.9

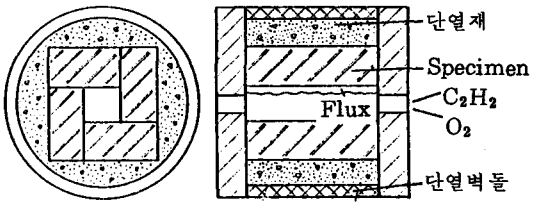


Fig. 10. Schematic diagram of rotary corrosion test.

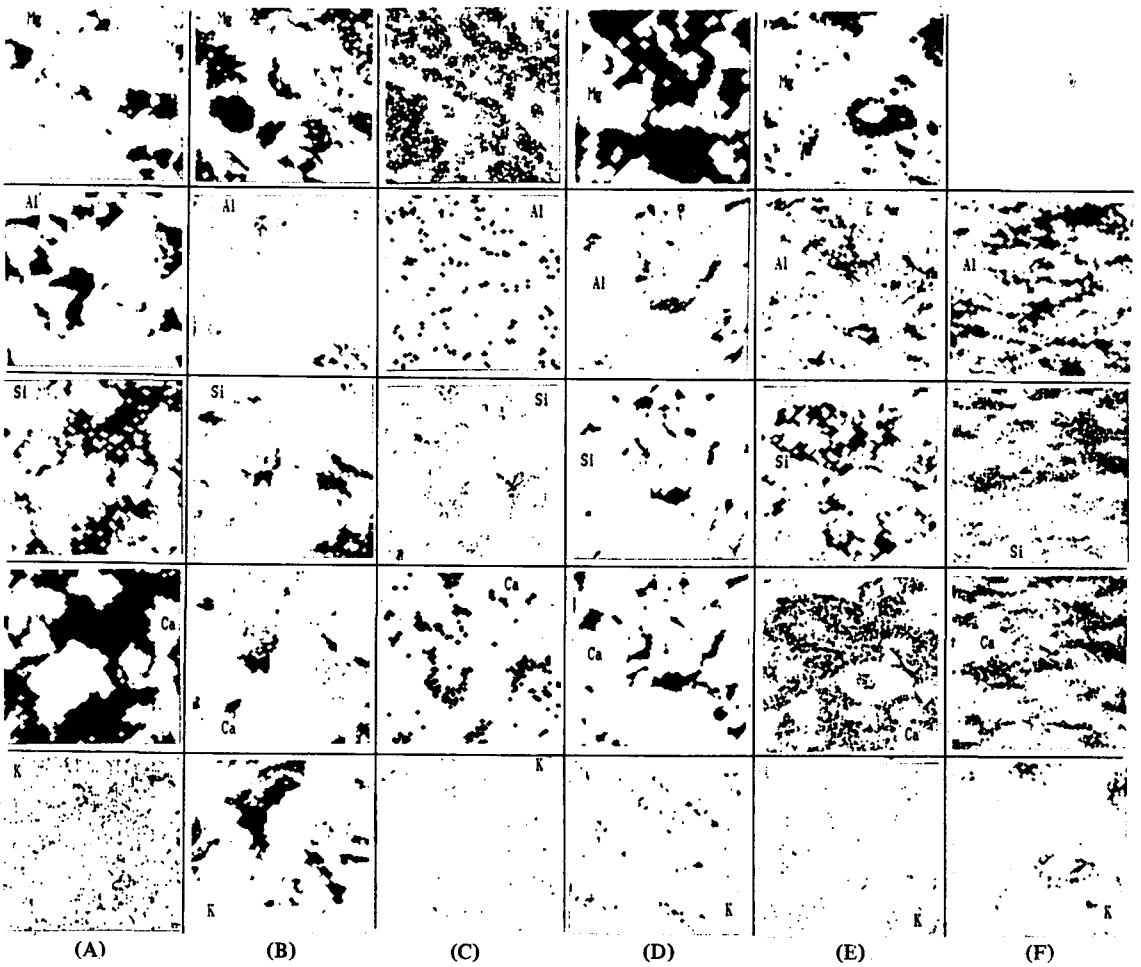


Fig. 11. EDS Photograph of specimens after rotary corrosion test.

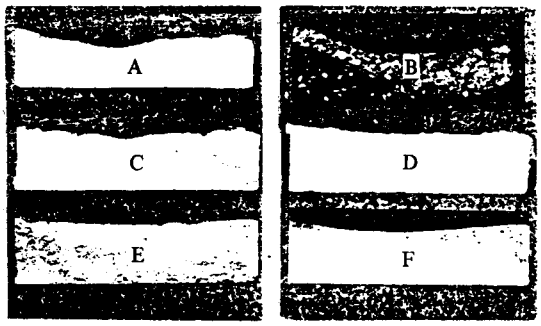


Fig. 12. Photograph of specimens rotary corrosion tested.

3-10 열간 Bending 시험

이 시험은 열간에서 하중을 얼마나 견디는가를 비교·측정할 수 있는 시험으로써 지지대로 사용된 재질은 99% Al_2O_3연와, 지지대간의 거리는 80mm, 시편의 크기는 110×10×5mm로 하여 전기로에서 1,500℃×6시간 가열·유지한 후 bending gauge로 측정·비교하였다(Fig. 13, 14, 참조).

측정결과 시편 C가 내하중성에 가장 우수하였으며 시편 B는 열간하중을 견디지 못하고 탈락되는 현상을 나타내었다.

	A	B	C	D	E	F
Bending index (m/m)	4.5	4.7	3.0	4.0	4.3	3.5

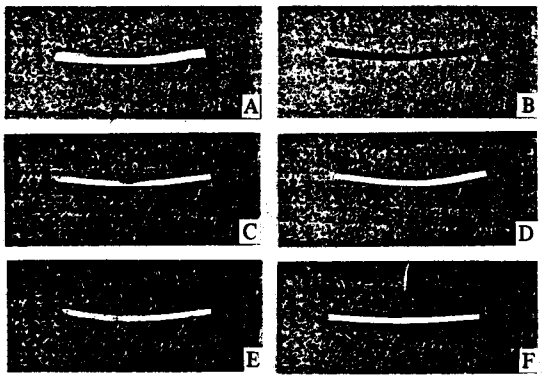


Fig. 13. Photograph of specimens thermal bending tested.

3-11 Coating 부착성 시험

50×50×35mm로 cutting된 시편의 소성면 50×35mm에 Portland cement원료의 slurry를 표면에 바르고 2개를 붙인 다음 전기로에 setting하여 1,500℃×6시간 가열하여 접착면을 곡강도로 측정한 후 coating 부착성을 비교하였다. Zircon산화물을 첨가한 Spinel질 시편 C, D에서 coating 부착성의 향상을 나타내었다.

	A	B	C	D	E	F
Coating index	100	100	115	118	104	107

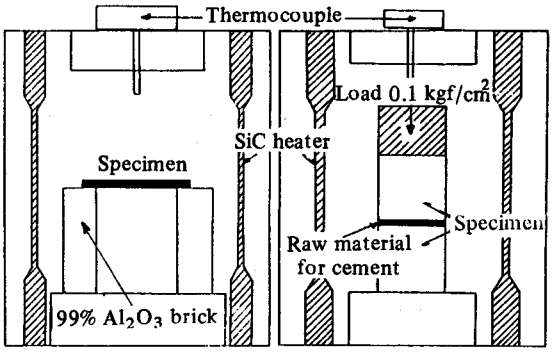


Fig. 14. Schematic diagram

4. 결 론

주로 열간특성의 향상을 목적으로 Magnesia spinel질 연와에 첨가제를 가하여 그 효과를 조사, 다음과 같은 결론을 얻었다.

① Zircon질 산화물의 첨가에 따라 연와의 조직이 치밀화되어 종래의 Mg-Cr질 연와에 비해 열간강도 및 열충격저항성이 향상되었다.

② Alkali염에 대한 내식성이 증진되었다.

③ Portland cement에 대한 coating 부착성이 향상되었다.

④ 크롬철광을 사용하지 않았기 때문에 6가 크롬에 의한 공해문제가 해결되었다.

이상의 결과 Magnesia spinel질 연와는 첨가제에 의해 고성능화가 예측된다. 따라서 종래 냉각대 및 coating 탈착대 zone에서의 사용은 물론 소성대의 사용이 기대된다.