

Cement Rotary Kiln용 SiC질 Castable의 특성 및 적용

김소진·한진권·배준일·허정* 오기동

〈(주) 원진기술연구소〉

〈부산대 무기재료공학과〉

1. 서 론

최근 시멘트 공업분야에서의 제조설비는 Rotary kiln의 대형화에 따른 고능률, 고성능화가 이루어졌으며 이에 따른 조업조건이 가혹화되어짐에 따라 더욱더 고품위의 내화물이 요구되어지고 있다.

특히 Rotary kiln 부속설비중 Preheater, Burner, Hood, Cooler부에는 그 시공의 간편성 등에 의해 부정형 시공이 일반화되고 있어 이의 수명향상에 대한 다방면의 개선노력이 진행되고 있다.

본 보고에서는 Cement rotary kiln의 부속설비인 Preheater, Burner, Hood, Cooler부의 손상요인을 조사하였고 Coating 부착방지와 내 Alkali 침윤이 우수한 SiC 함유 고강도 Castable의 특성에 대해 검토하였다.

2. 손상요인

Cement rotary kiln에서 부정형 내화물이 시공

Table 1. Main factor of refractories damage.

Position	Main factor of refractories damage
Preheater	1. Abrasion by raw material 2. Erosion by alkali salt 3. Thermal and mechanical damage by scraping off Coating
Burner	1. Abrasion by clinker and dust
Hood	2. Temperature change
Cooler	3. Erosion by alkali salt

되어지는 부위의 손상요인을 조사하였다. Fig. 1은 Cement rotary kiln의 개략도로서 부정형 내화물이 시공되어지는 부위는 Preheater, Burner, Hood, Cooler부 등으로 주요 손상요인을 Table 1.에 나타내었다. Preheater부는 원료의 이동으로 인한 마모와 Alkali salt에 의한 구조적 Spalling, Coating 제거시의 열적, 기계적 Spalling에 의해 손상을 받고 Burner, Hood, Cooler부는 클링커와 Dust에 의한 마모와 온도변화에 의한 열적 Spalling, Alkali salt와의 반응에 의한 구조적 Spalling 등이 주요 손상요인으로 작용하고 있다고 보아진다.

3. Coating 생성과정 및 내화물과의 반응

Preheater부의 조업 방해요인이자 손상요인으로 작용하는 Coating의 생성 및 성장과정과 내화물과

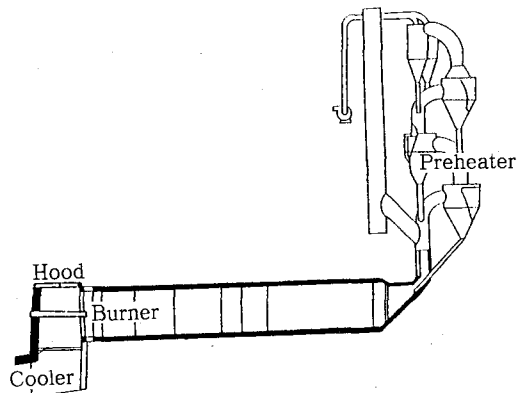


Fig. 1 Cement rotary kiln

의 반응시의 생성광물을 Fig. 2에 나타내었다. 연질 Coating의 생성과정은 원료 Dust와 연료에 함유되어 있는 Alkali, Sulphur, SO_x, Cl gas 등이 800~1,000°C의 온도구간에서 Alkali sulphate, Alkali chloride 등의 점성을 가진 저융점 화합물을 생성하여 그 표면에 원료 Dust가 부착되는 과정이 반복되어 연질 Coating이 성장하게 되며, 경질 Coating은 주로 CaSO₄에 의해 1,000~1,200°C의 온도구간에서 접화면 방향으로 견고한 Coating을 생성하여 성장하며 그 성장속도는 연질 Coating보다 빠른것으로 알려져 있으며, Coating 성분중 K₂O와 CaO성분은 내화물과의 반응시 Leucite, Anorthite 등의 저융점 광물을 생성하여 체적변화를 수반함으로써 내화물의 조직에 균열, 박리현상을 유발시키는 것으로 알려져 있다.

4. 실험방법

4-1 공시 Castable

실험에 사용된 Castable의 제작과정과 실험항목

	연질 Coating	경질 Coating
Coating 생성과정	원료 Dust, 연료 Alkali, Sulphur, SO _x , Cl Gas	1,000~1,200°C CaSO ₄ 접화면 방향으로 견고한 Coating 생성
	800~1,000°C	
	Alkali, Sulphate, Chloride K ₂ SO ₄ ·2CaSO ₄ CaSO ₄ KCl	
	점성을 띤 저융점 화합물	
	원료 Dust 부착	
	반복 Coating 성장	
내화물과의 반응시 생성광물	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ →K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ (Mullite) (Leucite)	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ →CaAl ₂ O ₄ ·2SiO ₂ (Anorthite)

Fig. 2 Coating 생성과정 및 내화물과의 반응시 생성광물

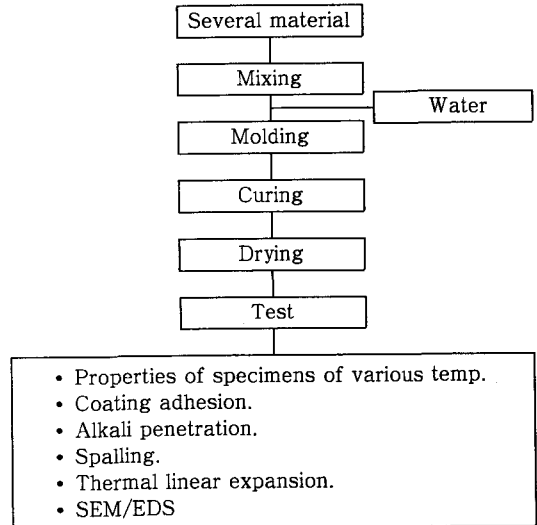


Fig. 3 Experimental flow sheet.

에 대해서 Fig. 3에 나타내었으며 비교실험에 사용한 Castable의 물성 및 화학성분은 Table 2.에 나타냈는데 현재 Preheater에 사용중인 기존품 CA-

Table 2. Properties of specimens.

Properties	Temp. (°C)	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
Bulk density (g/cm ³)	110	1.90	2.25	2.30	2.35
	800	19.2	16.4	10.3	9.5
Apparent porosity (%)	800	23.5	20.3	11.7	10.3
	1,000	25.2	21.5	12.9	10.9
	1,200	26.0	22.1	13.0	11.5
	1,200	26.0	22.1	13.0	11.5
Linear change (%)	110	-0.01	0	0	0
	800	-0.11	-0.09	-0.04	-0.03
	1,000	-0.17	-0.15	-0.12	-0.09
	1,200	-0.24	-0.21	-0.12	-0.06
Cold crushing strength (kg/cm ²)	110	350	560	850	860
	800	290	420	1,100	1,280
	1,000	200	360	1,210	1,350
	1,200	130	290	1,250	1,310
Chemical composition (%)	SiO ₂	46	30	41.1	33.2
	Al ₂ O ₃	42	58	34.4	28.8
	SiC	-	-	19.5	34.1
Water required for casting (%)		13.7	12.1	6.9	6.2

1, CA-2와 Preheater용으로 개발한 SiC를 함유한 개선품 CA-3, CA-4를 비교 실험하였다. SiC를 함유한 개선품 CA-3, CA-4는 각각 SiC를 20%, 35% 함유하고 있으며 기존품에 비해 치밀질이므로 기공율이 낮고 알루미나 시멘트의 첨가량을 줄여 넓은 온도영역에서 고강도를 나타내는 특성을 지니고 있다.

4-2 Coating 부착성 실험

4-2-1 시 료

Coating 부착성 실험에 사용한 시료의 화학성분은 Table 3.에 나타나었으며, Preheater 상단부에서 채취한 연질 Coating과 하단부에서 채취한 경질 Coating을 시료로서 사용하였다. 경질 Coating은 연질 Coating에 비해 SO₃의 함량이 높았다.

4-2-2 공시 Castable과의 부착성 실험

Table 3.에 나타난 화학성분의 Coating을 50 mesh 이하로 분쇄하여 연질 Coating은 12g, 경질 Coating은 15g 채취하여 30kg/cm²로 가압하여 직경 30mm, 높이 10mm의 Pellet를 성형하였다.

Table 2.에 나타난 공시 Castable의 유입품을 1 변을 40mm의 입방체로 잘라내어 유입면 위에 Pellet를 Set하여 전기로에서 5°C/분의 승온속도로 소성온도까지 승온 후 3시간 유지하여 로냉했다. 실험온도는 900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C로 하였다. 부착실험 결과는 Pellet 제거 후 접촉면의 상태를 육안관찰하였고, 시편을 절단하여 EDS로 침윤성분을 조사하였다.

4-3 Alkali 반응성 실험

공시체로는 70mm의 입방체에 직경 30mm, 깊이 40mm의 Hole을 유입성형으로 제작하여 K₂CO₃

Table 3. Chemical composition of the coating for adhesive test.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Coating	연질	14.26	3.98	0.97	57.68	3.88
	경질	11.06	3.20	0.77	59.27	2.72
		SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Total
Coating	연질	4.02	0.13	1.53	13.44	99.89
	경질	10.31	0.09	2.87	9.59	99.88

와 Na₂CO₃를 중량비로 7 : 3의 비율로 조제한 침식 시료를 공시체에 25g씩 투입하여 전기로에서 5°C/분의 승온속도로 소성온도까지 승온 후 3시간 유지하여 로냉하였다.

실험온도는 900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C로 하였다. 실험 후 외관을 육안관찰하였으며 공시체를 절단하여 침윤율을 계산하였고, EDS로 Alkali 침윤을 조사하였다.

4-4 열간선팅창 실험

열간선팅창을 측정기로 상온에서 800°C까지는 6°C/분으로 승온하였고, 800°C 이상에서는 4°C/분으로 승온하여 1,000°C까지 측정하였다.

4-5 내 Spalling성 실험

내 Spalling성 실험방법으로 전기로를 사용하여 공시체를 160×70×70mm로 하여 1,000°C에 20분 유지, 5분 수냉, 10분 공냉하는 것을 1회로 하여 8 회 실시하면서 Crack의 발생상태를 비교하였다.

5. 실험결과

5-1 Coating 부착성

로냉각 후 공시체와 Pellet 상태와 Pellet 제거 후의 상태를 Fig.4에 나타내었다. Coating의 부착성 실험 후 육안관찰의 결과는 Table 4.이다. 연질, 경질 Coating pellet로 900°C, 1,000°C에서 부

Table 4. Observation result after the coating adhesion test.

Temp. (°C)		CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
900	연질 Coating	A	A	A	A
	경질 Coating	A	A	A	A
1,000	연질 Coating	A	A	A	A
	경질 Coating	A	A	A	A
1,100	연질 Coating	B, D, G	B, D, G	A	A
	경질 Coating	C, E, H	C, E, H	B, D, G	B, D, G
1,200	연질 Coating	C, E, H	C, E, H	A	A
	경질 Coating	C, F, I	C, F, I	C, E, H	C, E, H

※ A : No reaction B : A little reaction C : Reaction
 D : No adhesion E : A little adhesion F : Adhesion
 G : No infiltration H : A little infiltration I : Infiltration

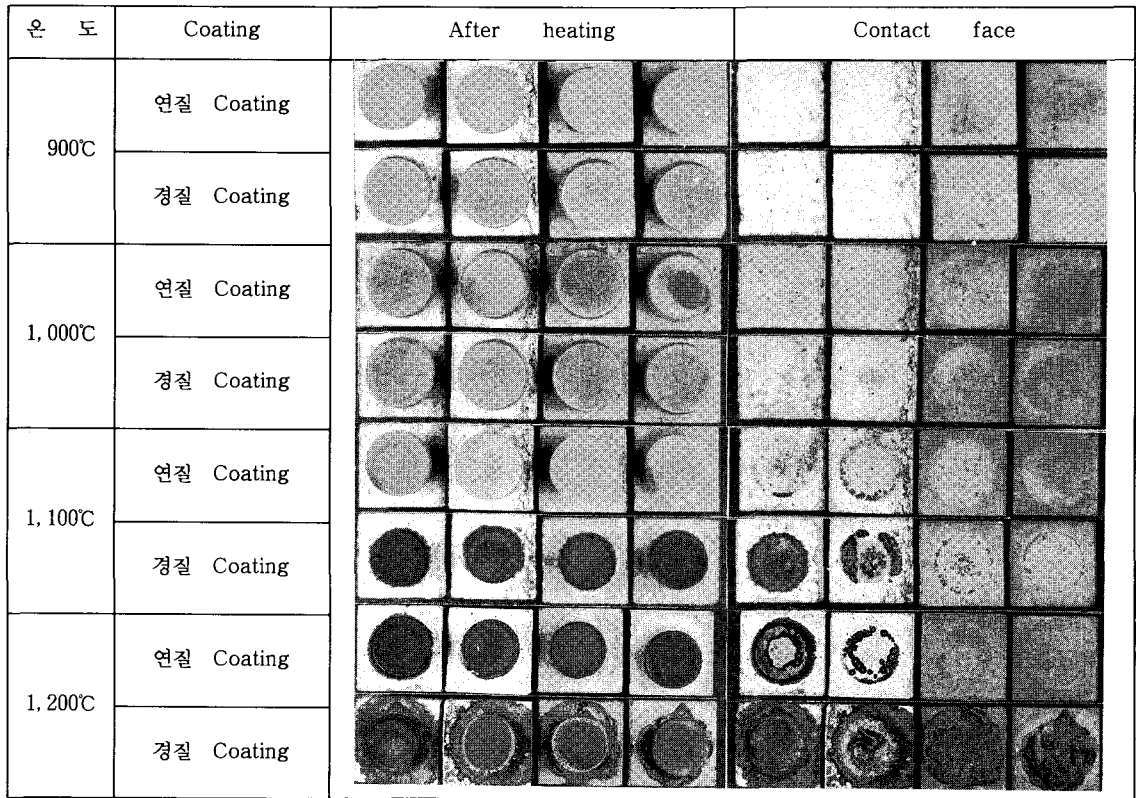


Fig. 4 Appearance of the coating adhesion test.

착성 실험결과는 기존품 및 개선품에서 반응의 흔적 및 부착은 발생하지 않았고, 연질 Coating pellet로 1,100°C에서 부착성 실험결과는 기존품에서 반응에 의한 흔적이 흐리게 보였으나 부착은 되지 않았고, 개선품에서는 반응흔적이 발생치 않았다.

경질 Coating pellet로 1,100°C에서 부착성 실험결과는 기존품에서 반응에 의한 흔적 및 부착이 약하게 되었고, 공기체의 표면부에서 침윤을 확인할 수 있었으며 개선품에서는 경미한 반응이 일어났으나 부착은 되지 않았고 침윤도 확인할 수 없었다.

연질 Coating pellet로 하여 1,200°C에서 실험한 경우 기존품에서는 반응에 의한 흔적 및 부착이 약하게 되었으며 표면부에서는 침윤을 확인할 수 있었고 개선품에서는 반응이 일어나지 않았으며 경질 Coating pellet로 1,200°C에서 실험한 경우 기존품에서 반응에 의한 강한 부착 및 Coating 성분이 조직내부까지 침윤되어 저융점 광물생성에 의한 체적

팽창을 확인할 수 있었으며 개선품은 반응에 의한 부착이 발생되었으나 Pellet의 제거가 용이하였으며 Coating 성분이 조직내로 침윤되지 못하여 발포현상이 일어났다.

경질 Coating pellet로 1,200°C에서 부착성 실험후의 Hot face를 SEM, EDS로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

기존품에서는 Coating 성분의 침윤으로 인해 조직내부에 S, K가 다량으로 분포하였으며 개선품에서는 S, K의 분포가 기존품에 비해 적었다.

경질 Coating이 연질 Coating보다 반응성 및 부착성이 강한 것으로 나타났으며 기존품에 비해 개선품에서 Coating과의 반응성 및 부착성이 낮은 이유로서는 저기공율의 치밀질 구조에 의해 Coating 성분인 S, K 등의 침윤을 억제하였으며 SiC 첨가에 의한 Hot face에서 유리질 산화피막이 형성되었기 때문이라고 사료된다.

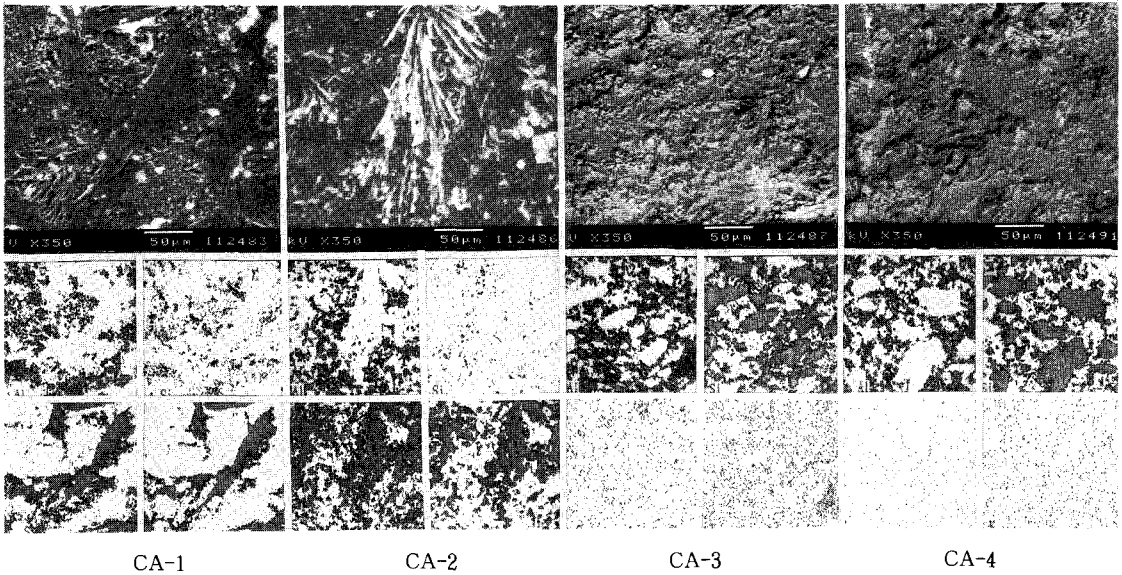


Fig. 5 SEM photograph & EDS image for the hot face of specimens after hard coating adhesion test

5-2 Alkali 반응성

Alkali에 대한 반응성 실험결과의 절단면을 Fig. 6에 나타내었다. 기존품에서는 Alkali가 침윤되어 주요 구성광물인 Corundum 및 Mullite와 반응에 의해 저융점 광물생성으로 부피팽창이 일어났고 소성온도가 높아짐에 따라 Crack 발생이 많았고, Crack의 폭도 넓어졌다.

개선품에서는 Crack이 발생되지 않았고, alkali가 침윤되지 못하여 Over flowing이 일어났다.

절단면 조사를 통해 기존품에서는 넓고 뚜렷한 침윤층을 확인할 수 있었고 개선품에서는 Alkali와 접촉면에서 경미한 침윤이 발생되었다. 침윤율은

Table 5. 에서 나타냈으며 공시체의 절단면의 면적에 대해 침윤된 면적을 나타낸 것이다.

Fig. 7은 1, 200°C에서 Alkali 반응성 실험후 Hot face를 EDS로 분석한 결과로 기존품에서는 K, Na가 다량으로 침윤되었고 개선품에서는 K, Na의 침윤이 적었다.

위의 결과에서 치밀한 조직과 유리질 산화피막의 생성은 Alkali의 기공을 통한 침윤이 억제되어 구조적 Spalling을 유발하지 않은 것으로 보아진다.

Table 5. Penetration area after alkali test.

	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
Penetration area (%)	20.2	18.9	4.1	2.8

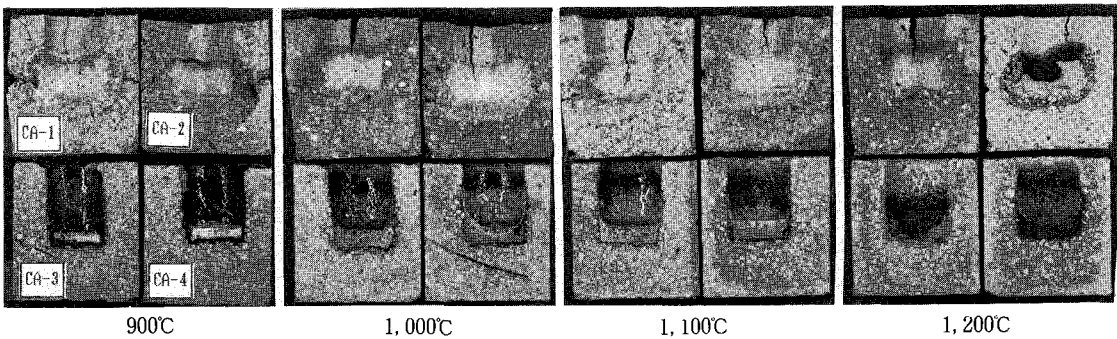


Fig. 6 Cutting face of specimens after alkali test.

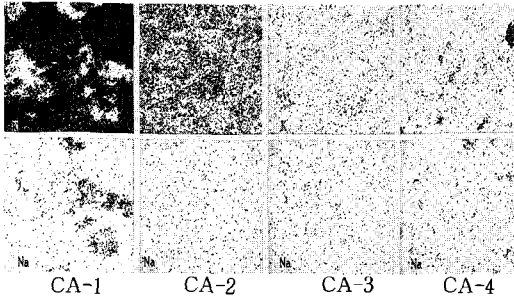


Fig.7 EDS image for the hot face for specimens after alkali test. (at 1,200°C)

5-3 열간선팅창(Fig. 8)

SiC 35% 함유 Castable인 CA-4의 1,000°C에서 열간선팅창율은 0.38%로 가장 작게 측정되었다.

5-4 내 Spalling성

기존품과 개선품의 내 Spalling성 비교결과를 Fig. 9에 나타내었으며 기존품은 8회 실시 후 Crack이 심하게 발생하였고 박리현상도 일어났으며 개선품 중 SiC 35% 함유 Castable에서 내 Spalling성이 가장 양호하였다.

SiC 함유 Castable이 내 Spalling성이 우수한 이유는 SiC의 특성인 높은 열전도율과 낮은 열간선팅창율에 때문이라고 보아진다.

	WATER COOLING	
	3 Cycle	8 Cycle
CA-1		
CA-2		
CA-3		
CA-4		

Fig. 9 The result of spalling test for specimen.

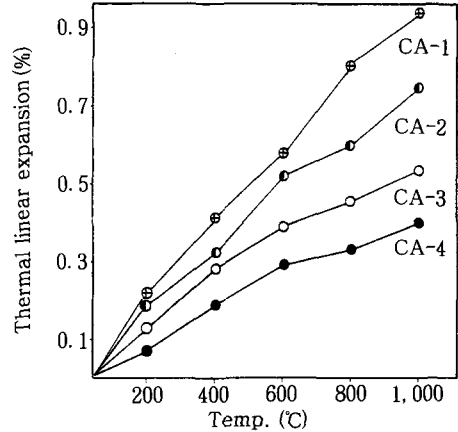


Fig. 8 Thermal linear expansion curves.

6. 결 론

Cement rotary kiln의 부속설비인 Preheater, Burner, Cooler, Hood부에 사용되는 내화물의 주요 손상요인은

- 가. Coating 제거시의 기계적 Spalling
- 나. Alkali와 반응에 의한 구조적 Spalling
- 다. 원료 및 Dust에 의한 마모
- 라. 열적 Spalling 등으로 나누어질 수 있으며, SiC가 함유된 고강도 Castable을 적용하여 다음과 같은 특성이 확인되었다.

- 1) $SiC(s) + 3/2O_2 \rightarrow SiO_2(s) + CO(g)$
 사용중 산화분위기에서 표면에 $SiO_2(s)$ 의 유리질의 산화피막이 형성되어 Coating의 부착이 어렵고 Coating 부착시 제거가 용이하다.
- 2) 낮은 기공율과 유리질 산화피막에 의해 Alkali의 기공을 통한 침윤이 억제되어 구조적 Spalling의 발생이 적다.
- 3) 넓은 온도영역에서 높은 강도특성으로 내마모성이 우수하다.
- 4) SiC의 특성인 높은 열전도율과 낮은 열간선팅창율에 의해 내 Spalling성에 우수하다.

따라서 기존의 Castable과는 달리 SiC Castable은 SiC 함유에 따른 여러가지 향상된 특성을 보유함에 따라 Preheater, Burner, Cooler, Hooder 등에 적용되어 로 수명의 향상을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.