

Burner부 염기성 캐스타블의 Slaking 방지에 관한 연구

고영홍 · 허삼덕 · 배준일* · 이호준 오 기 동

〈(주)원진 기술연구소〉

〈부산대 무기재료과〉

1. 서 론

Cement rotary kiln의 burner 부위 (hood, cooler) 에 사용되는 내화물은 alkali 침식에 따른 구조적 spalling과 cement clinker 및 dust에 의한 마모 등이 주요 손상 요인으로 작용하고 있다.

이제까지는 고순도 alumina 원료를 사용한 low cement type의 치밀질 castable을 사용해 왔으나 cement rotary kiln의 보수 주기와 균형을 이루는 정도의 사용 수명을 내지 못하다가 최근에는 alkali 침투 억제제를 위해 Al₂O₃-SiC질의 제품이 개발되어 burner의 수명이 개선됨으로써 cement rotary kiln의 보수 주기 조절이 훨씬 용이해 졌다. 이는 조업 온도 중에서 SiC에 의해 생성된 silica 유리질 산화 피막의 형성으로 alkali 침투를 억제시키는 방법을 채택한 결과이다.

한편 이와는 달리 일본 및 구미 각국에서는 alkali와의 반응성이 전혀 없는 염기성 castable을 burner 부에 적용하여 수명 향상은 물론 내화물 원단위 절감에 큰 기여를 하고 있다. 당사도 이에 대한 개발 결과를 제 18회 시멘트 심포지엄에 발표한바 있으나, 실제 적용 시험 결과 염기성 제품의 수화 현상을 효과적으로 방지하지 못하여 기존 제품에 비해 현저한 수명 향상 효과를 얻을 수 없었다.

따라서 당사에서는 burner부의 수명 향상과 원단위 절감을 목적으로 수화성을 현저히 개선시킨 염기성 castable을 개발하게 되었다.

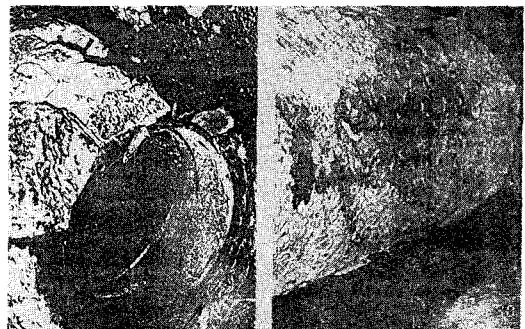
본 연구에서는 burner부 내화물이 갖추어야 할

alkali에 대한 저항성 및 염기성 castable의 수화 반응 억제에 대한 실험 결과를 보고하고자 한다.

2. Burner용 Castable의 재질별 특성 비교

현재까지 cement rotary kiln의 burner용으로 개

주요 특성	주요 특성
· SiC 사용으로 조업온도에서 SiO ₂ 피막 형성으로 alkali 침투 억제 (SiC + 2O ₂ → SiO ₂ + CO)	· 염기성 원료의 사용으로 alkali와의 반응성이 없음. · 저가 원료인 MgO-Cr ₂ O ₃ 질 사용으로 원단위 절감
개 선 점	개 선 점
· 장시간 조업시 초기분 Al ₂ O ₃ 와 alkali 반응 → crack 발생	· 첨가수분에 의한 slaking 발생 → 강도 저하 MgO + H ₂ O → Mg(OH) ₂
· 고순도 및 Al ₂ O ₃ 및 SiC 사용으로 원단위 상승	· 강도 저하에 따른 dust 및 clinker에 의한 마모



Al₂O₃-SiC

MgO-Cr₂O₃

Fig. 1. Status of MgO-Cr₂O₃ and Al₂O₃-SiC castable in burner after 4 months.

발된 castable에 대해 약 4개월간 사용한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

이 결과에서 알 수 있듯이 Al₂O₃-SiC질 castable은 장시간 사용에 따른 alkali와의 반응 생성물에 의해 crack이 발생되는데 반하여, 염기성인 MgO-Cr₂O₃질 castable은 그 재질의 특성상 alkali와의 반응성은 없으나 첨가수분에 의한 magnesia의 수화반응에 의한 강도 저하로 표피부의 박리손상이 발견되어 이의 개선이 요구되고 있다.

3. Micro Silica Powder의 Magnesia Slaking 방지

염기성 castable의 slaking 방지를 위해 magnesia-silica계 수화물에 대한 각종 시험 결과를 고찰하였다.

3-1. 공시 시료의 제작

해수 마그네시아 크링커에 micro silica powder를 증가시켜 가면서 Table 1과 같이 M-1, M-2, M-3, M-4의 공시 시료를 제작하였다. 이때 사용된 해수 마그네시아 크링커와 micro silica powder의 특성은 Table 2에 나타내었다.

3-2. 시험방법

3-2-1. 수화시험 (Slaking test)

Table 1에 표시된 4종류의 시료를 각각 10g씩 정확히 비이커에 평량한 후, 50ml의 증류수를 첨가한 후 오토클레이브에서 온도 150℃, 증기압 1.4Kgf/cm²

Table 1. Batch composition of each samples.

Sample	M-1	M-2	M-3	M-4
Sea water magnesia clinker	100	80	70	50
Micro silica powder	-	20	30	50

Table 2. Properties of sea water magnesia clinker and micro silica powder.

Raw material	Properties	Particle size(μm)	Chemical composition (%)								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	L.O.I
Sea water magnesia clinker		150~75	1.96	-	0.59	0.97	96.38	0.01	0.06	0.03	-
Micro silica powder		0.1	98.05	0.02	-	0.03	0.35	0.18	0.04	0.03	1.30

Size : 114×114×65mm Sample 10g+
Temp. 150℃ Pure water 50mg
Air pressure 1.4Kgf/cm² Time: 2, 4, 6 (Hrs)

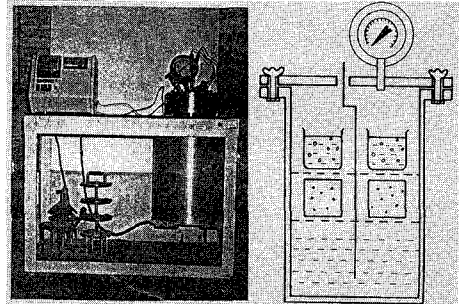


Fig. 2. Appearance of the apparatus for slaking test.

의 조건에서 각 2, 4, 6시간 처리한 후 중량 변화를 측정하여 수화반응 정도를 측정하였다. Fig. 2는 수화시험장치 및 시험방법을 모식도로 나타낸 것이다.

3-2-2. X-선 회절분석

공시시료 M-1, M-3의 수화시험 전후의 시료에 대해 반응 생성물을 확인하기 위해 X-선 회절 방법으로 CuK_α선에 Ni-filter를 사용하여 1℃/min의 속도로 시험한 X-선 회절 결과를 알아 보았다.

3-2-3. 시차 열분석 시험

공시시료 M-1, M-3의 수화시험 후의 시료에 대한 시차 열분석 시험을 실시하여 일반적으로 알려진 Brucite 및 마그네슘 함유 규산염인 Serpentine의 흡열, 발열 peak와 상호 비교하여 반응 생성물에 대한 검사를 실시하였다.

3-2-4. 미구조 관찰

공시시료 M-1, M-3의 수화 시험후 시료에 대한 미구조 관찰을 위해 SEM에 의한 조직 관찰을 실시

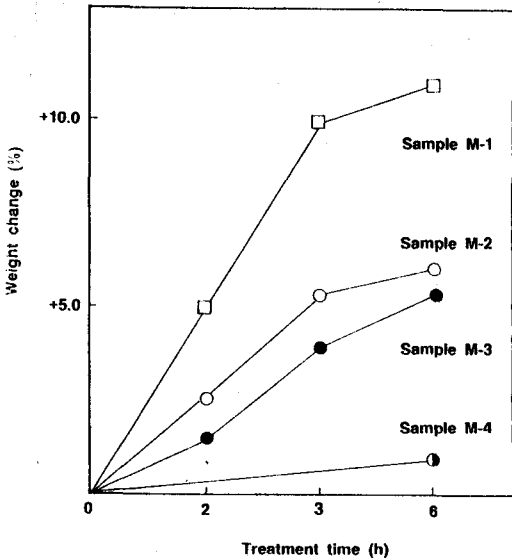


Fig. 3. Relation between treatment time of slaking test and weight change of each samples.

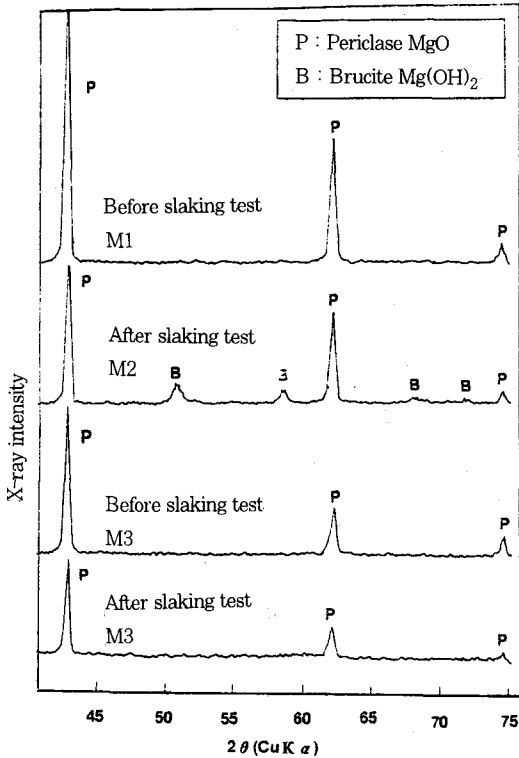


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of samples (M-1, M-3) after slaking test.

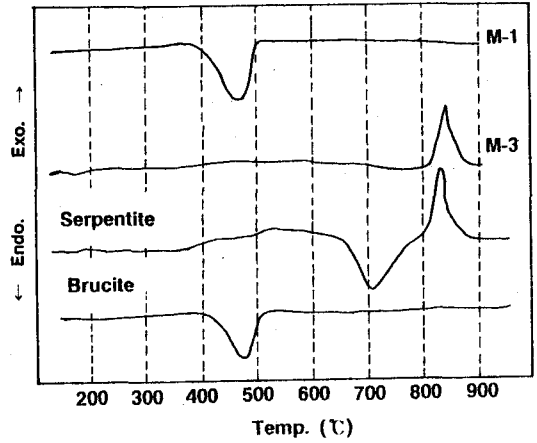


Fig. 5. DTA curves for each samples (M-1, M-3) after slaking test.

하였다.

3-3. 시험결과

3-3-1. 수화물 생성량

공시시료 M-1, M-2, M-3, M-4에 대해 수화시험을 2, 4, 6시간 단위로 실시하여 중량 증가율을 Fig. 3에 나타내었다.

각 공시시료의 수화시험 결과 유지시간이 길어짐에 따라 수화물 생성에 의한 중량 증가율이 커지고, 특히 micro silica powder의 첨가량이 증가될수록 현저히 중량 증가율이 감소되는 것으로 보아 수화물 생성을 억제하는 요인으로 작용한다는 것을 알 수 있다.

3-3-2. 수화시험에 의한 반응 생성물

마그네시아-실리카계 공시시료의 반응 생성물을 알아보기 위해 공시시료 M-1, M-3의 수화시험 전후의 X-선 회절 시험 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

X-선 회절 시험 결과 해수 마그네시아 크링카만으로 제조된 M-1의 경우 brucite의 수화 생성물이 확인된 반면, 마그네시아-실리카계인 M-3의 경우 brucite의 수화 생성물이 확인되지 않았으며, 또한 M-3의 수화 억제 인자를 알아보기 위해 실시한 시차 열분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

상기 결과에서 알 수 있듯이 공시시료 M-1은 마그

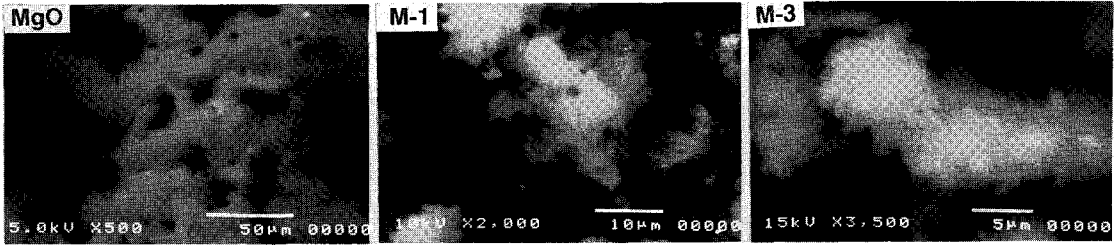


Fig. 6. Scanning electron micrograph of samples (M-1, M-3) after slaking test and sea water magnesia clinker.

네시아의 수화에 의해 생성된 brucite의 흡열 peak를 400℃ 부근에서 관찰할 수 있었고, M-3의 경우는 마그네슘 함유 규산염인 serpentite의 forsterite 생성에 의한 발열 peak가 800℃ 부근에서 관찰되었다. 따라서 마그네시아에 micro silica powder를 첨가하면 마그네슘 함유 규산염의 피막 형성에 의해 수화가 억제된다는 것을 알 수 있다.

3-3-3. 미구조 관찰

공시시료 M-1, M-3에 대해 수화 시험후의 미구조 관찰을 행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

해수 마그네시아의 수화 반응전 시료는 periclase 결정이 명확히 보이는데 반하여 M-1의 경우 수화에 의해 조직의 붕괴 및 brucite 결정이 관찰되고, M-3의 경우 micro silica powder와 magnesia 사이에 마

그네슘 함유 규산염의 결정이 확인되었다.

3-4. Micro Silica Powder의 수화 방지 기구

Magnesia silica의 경우 물과 반응하여 Brucite를 생성하고, 이 생성물의 팽창에 의해 조직이 붕괴되는 수화현상이 생기는데 반하여, micro silica powder는 앞의 시험결과에서와 같이 마그네슘 함유 규산염인 Serpentine을 생성하여 수화를 억제한다. Fig. 7에는 이와 같은 수화 반응 기구에 대한 모식도이다.

4. 수화방지 염기성 Castable의 특성

이상과 같은 마그네시아 수화방지를 위한 micro silica powder 첨가 효과에 대한 실험 결과를 바탕으로 수화 특성이 향상된 개발품에 대한 기존의 burner 부에 사용되었던 2종의 castable과 각종 물성 시험을 실시한 결과는 다음과 같다.

Table 3과 Fig. 8에는 시험에 사용될 기존의 염기성 castable A, B와 개선품의 구성 성분 및 이를 공시시료로 하여 시험 시편 제조방법을 나타내었다.

4-1. 물리적 특성

앞에서 언급한 기존품 2종과 개선품에 대한 일반적인 물성은 Table 4에 나타난 바와 같다.

4-2. Alkali 침식 저항성

burner부 castable의 주요 손상 요인인 alkali 침식에 대한 저항성을 알아보기 위해 다음과 같은 시험

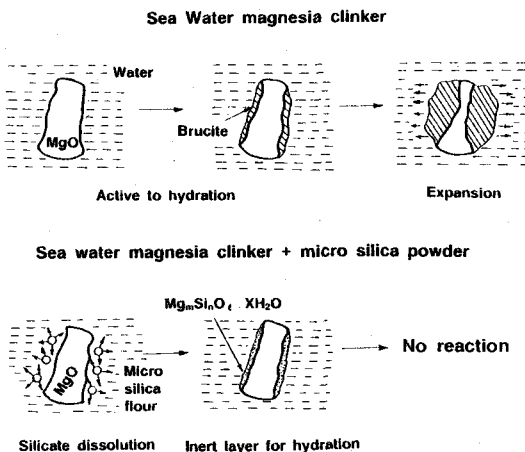


Fig. 7. Schematic expression of the slaking mechanism of magnesia clinker.

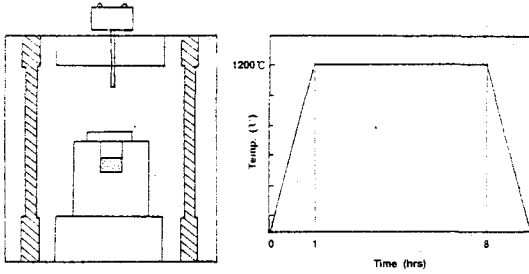


Fig. 8 Corrosion test furnace and heating cycle(hrs).

Table 3. Grain size of the castable

Raw material	Grain size	Conventional		Improved
		A	B	
Sea water matnesia clinker MgO : 95%	Coarse	◎	◎	◎
	Medium	◎	○	◎
	Fine powder	◎	○	○
Cr ₂ O ₃ Ore.	Coarse	×	◎	○
	Medium	×	○	○
Micro silica (SiO ₂ :98.8%)	0.2μm	×	×	◎
Dispersion agent + others		○	○	○

◎ : much ○ : little × : not addition

Table 4. Properties of the Castable.

Brand		Con.-A	Con.-B	Improved
Properties	Chemical			
	MgO	86	78	78
	composition (%)			
	Cr ₂ O ₃	-	8	4
	SiO ₂	4	4	8
Required for water (%)		5.0	6.0	5.0
Permanent Linear Change(%)	110℃	-0.03	-0.03	-0.04
	1000℃	-0.13	-0.08	-0.08
	1300℃	-0.34	+0.03	+0.15
Cold crushing strength (kg/cm ²)	110℃	650	450	650
	1000℃	700	450	700
	1300℃	700	500	700
Apparent porosity (%)	110℃	16.1	14.0	12.0
	1000℃	17.5	16.6	12.8
	1300℃	17.5	17.5	14.2

을 실시하였다.

Table 5에 표시된 flux를 각각의 공시 castable 시료로 제작한 도가니에 20g씩 첨가한 후 1200℃에서 8시간 유지하여 그 전단면을 조사하였다.

염기성 castable은 궁극적으로 alkali와의 반응성이 거의 없기 때문에 반응 생성물에 의한 crack 발생은 보이지 않았다. 기존품의 경우 표면에만 미세한 crack이 발생되었으나 alkali와의 반응 생성물에 의한 요인보다는 표면미분층의 수축에 따른 crack으로 판단된다 (Fig. 9).

Table 5. Chemical composition of flux used for alkali corrosion

Flux	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Portland Cement
%	25	25	50

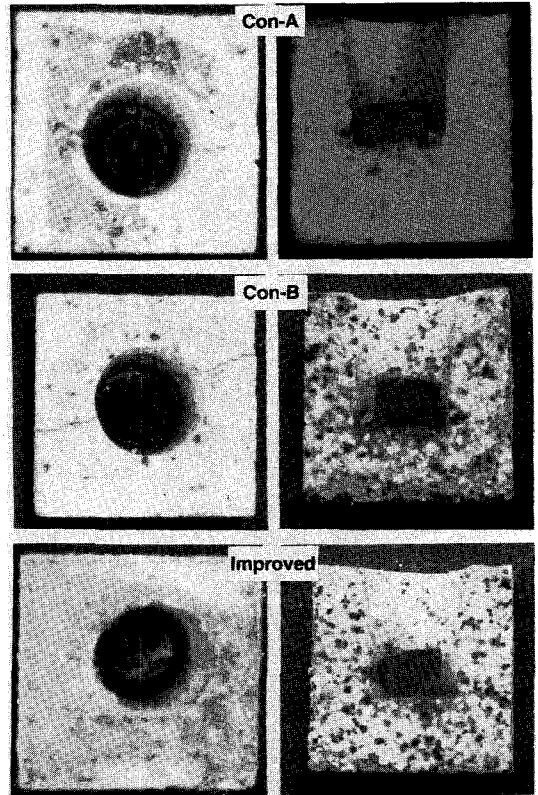


Fig. 9. Result of alkali corrosion test for specimens.

Size : 114×114×65mm Test method : at 1200℃		Con - A	Con - B	Improved
Air quenching	2 Cycles			
	8 Cycles			
Water quenching	13 Cycles			

Fig. 10. The result of spalling test for specimens.

4-3. Spalling Test

기준품 A, B와 개선품에 대해 1200℃에서 공냉 및 수냉에 의한 spalling test 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

4-4. Slaking Test

앞장에서 언급한 오토클레이브를 이용하여 slaking test를 실시한 결과 개선품이 현저한 slaking 저항성을 나타내는 것으로 보아 micro silica powder의 첨가효과가 입증되었으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

5. 결 과

① magnesia clinker는 수화 반응에 의해 Brucite를 생성하며, 팽창에 의해 조직이 붕괴됨으로써 염기성 castable의 강도를 저하시키는 요인으로 작용한다.

② micro silica powder를 첨가했을 경우 마그네시아 표면에서 마그네슘 함유 규산염인 Serpentine ($Mg_6Si_4O_{11}(OH)_6 \cdot H_2O$)을 형성하여 slaking을 방

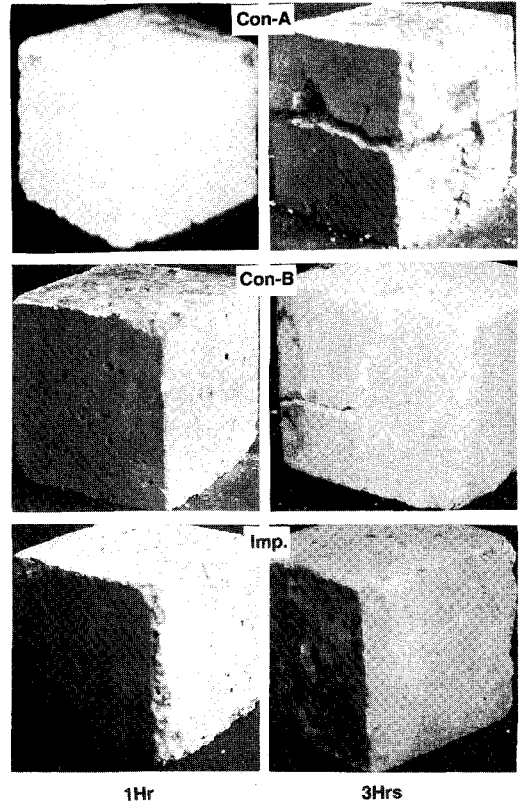


Fig. 11. Schematic of specimens after slaking test

지하는 것으로 밝혀졌다.

③ 이와 같은 시험 결과로 내 slaking이 개선된 개선품을 기존의 염기성 castable과 비교 시험한 결과는 다음과 같다.

- Alkali 침식 시험 결과 기준품과 개선품 모두 반응성을 보이지 않아 alkali에 대한 내식성이 기준품과 개선품 모두 양호한 것으로 나타났다.

- 기준품은 개선품에 비해 높은 강도를 가지고 있어 dust 및 clinker에 대한 내마모 특성이 우수한 것으로 판단된다.

- Slaking test 결과 개선품은 Brucite 생성에 따른 팽창으로 인한 crack 및 조직 붕괴 현상을 보이지 않아 우수한 내소화성을 나타내었다.

이상과 같이 micro silica powder를 이용하여 내소화성이 개선된 $MgO-Cr_2O_3$ 질 castable을 cement rotary kiln의 burner부에 적용하였을 경우 수명 증대와 원단위 절감에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.