

Cement Rotary Kiln용 Magnesia-Spinel Brick의 사용

박 훈 근 · 엄 창 중 · 이 강 용*
 <포철로재(주) 기술연구소>

1. 서 론

현재 시멘트 R/K에는 마그네시아-돌로마이트 질, 마그네시아-크롬질(이하 Mg-Cr), 마그네시아-스피넬질(이하 Spinel) 등의 brick이 광범위하게 사용되고 있다.

Mg-Cr brick는 초고온 소성품, 고온 소성품, 보통 소성품 등이 있으며 이들 각각의 특성에 맞추어 Kiln 각 부위에 사용되고 있다.

Spinel brick은 우수한 결합특성으로 인해 내 spalling성 및 저flux 함량으로 내식성이 우수하지만 시멘트 coating성 및 열전도도면에서 Mg-Cr brick에 비해 다소 열위하다.

그러므로 Spinel brick은 시멘트 R/K의 coating 탈착부위인 냉각대에 사용되고 있으나, 국내에서는 Spinel brick의 사용실적이 전무한 상태이다.

따라서 금번 당사에서 개발한 Spinel brick을 국내 최초로 적용한 결과, 실적이 우수하여 보고 코져 한다.

본 연구에서는 당사 Spinel brick를 H사 #2 Kiln 및 S사 #5 Kiln에 적용한 후 구간별로 Mg-Cr, Spinel brick를 sampling하여 침식 및 시멘트 coating Mechanism를 비교 분석하였다.

2. Spinel brick의 적용 구간

Spinel brick의 적용구간을 Table. 1에 나타내었다. H사 및 S사 공히 1년을 사용했으며 H사의 경우 22m~41m 까지, S사의 경우 22m~28m, 36m~45m 까지 적용하였다.

3. 외관 및 단면관찰

Fig. 1, 2는 각각 Mg-Cr 및 Spinel brick의 각

구간별 외관 및 단면사진을 나타냈다.

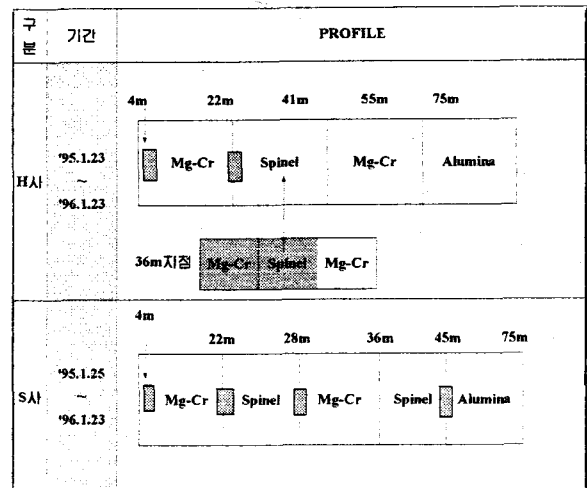
Fig. 1의 Mg-Cr 와 Spinel brick을 비교하면 잔존이 비슷한 상태를 나타내며, H사가 S사 보다 잔존이 우수하다. 이는 각 사의 조업조건의 차이에 의한 것이며 단면을 관찰해 보면 (Fig. 2) Mg-Cr brick의 경우 가동면이 거칠고 porous한 반면에 Spinel brick의 경우 S사의 28m지점에서 사용한 brick이 수직균열이 발생했으나 나머지는 큰 변화가 없었다.

Table. 2, 3은 각각 H사 및 S사의 잔존을 나타냈다.

4. 분석방법

본 실험에서는 H사에서 구간별로 채취한 5EA brick(Mg-Cr : 3EA, Spinel : 2EA)과 S사에서 채취한 7EA brick(Mg-Cr : 4EA, Spinel : 3EA)을 대상으로 분석을 하였으며 가동면으로부터 약 30mm간격으로 cutting하여 화학성분 및 물성, XRD 및 알카리성분 분포현황을 파악하기 위해

Table 1. Spinel brick 적용구간



([Sampling Position])

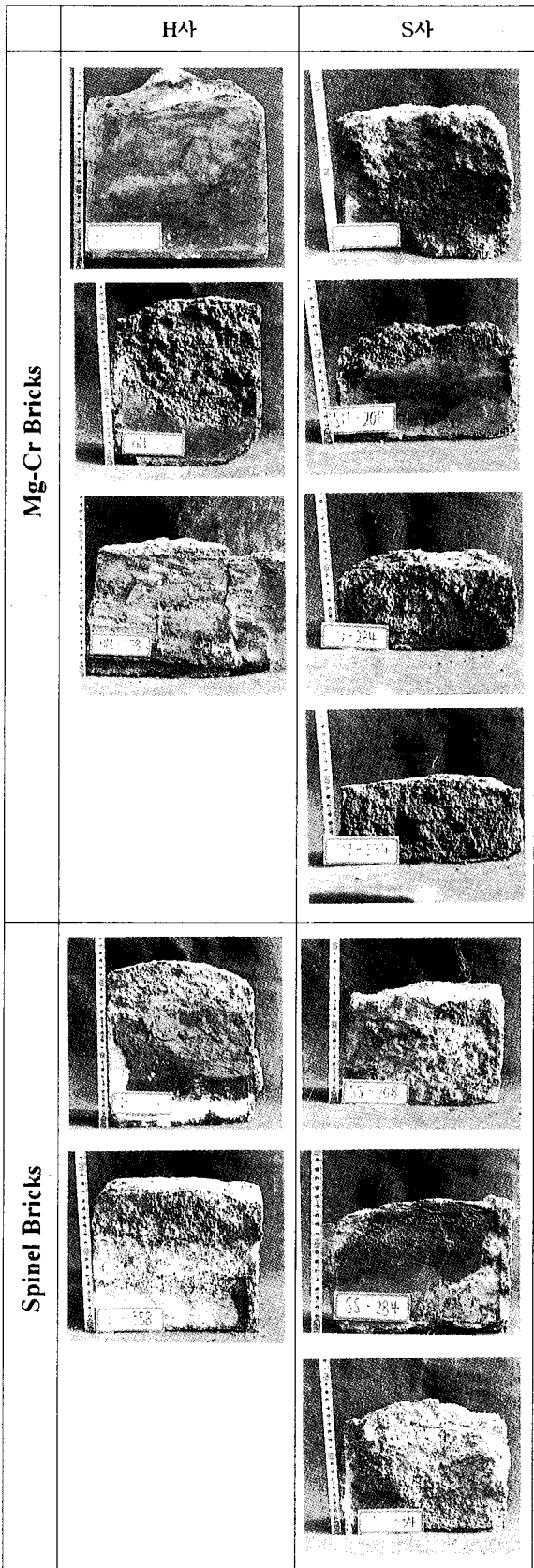


Fig 1. H사 및 S사의 사용후 Brick 외관사진

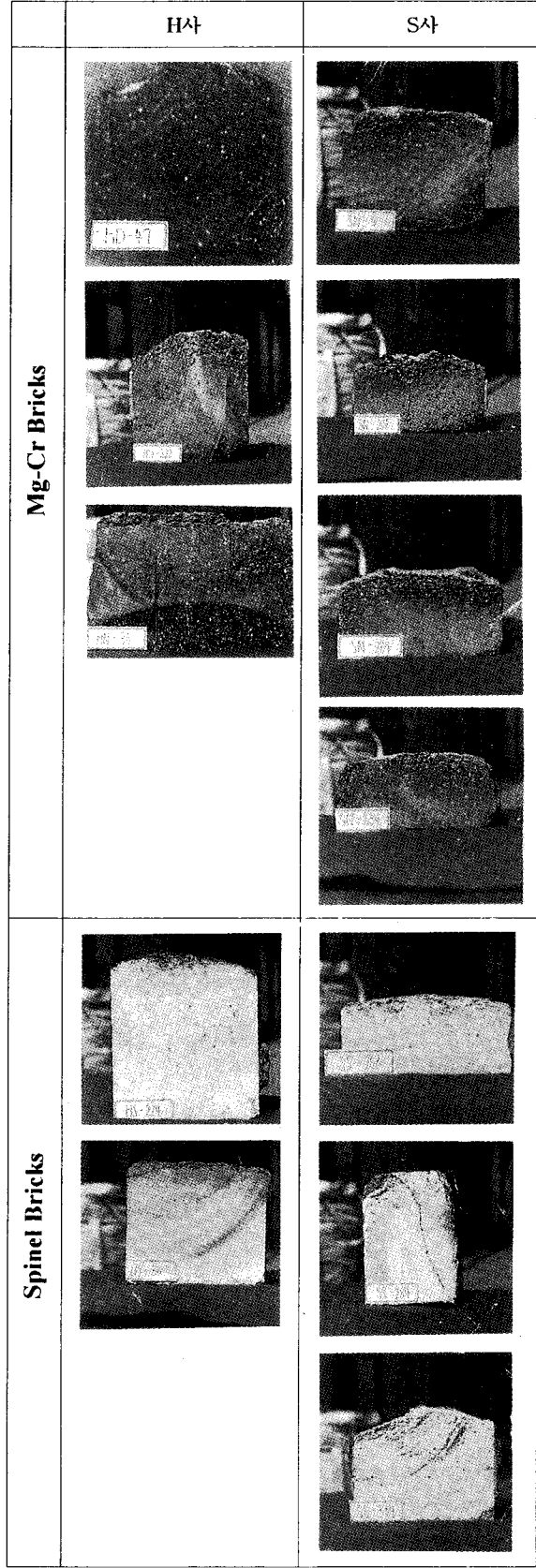


Fig 2. H사 및 S사의 사용후 단면사진

Table 2. H사의 잔존

구간 및 품명	4M	22M		36M	
	Mg-Cr	Mg-Cr	Spinel	Mg-Cr	Spinel
잔존치수	220mm	190mm	200mm	170mm	170mm

SEM 및 EPMA 분석을 실시하였다.

5. 분석결과 및 고찰

5.1 물성변화

Fig. 3, 4는 각각 H사와 S사의 구간별 및 부위별 물성변화를 나타내었다.

H사 물성변화를 보면, 소성대 영역인 4m지점의 Mg-Cr brick은 시멘트 coating으로 인해 가동면이 중간면보다 비중이 높고, 기공률이 낮게 나타났다. 전이대 구간인 22m와 36m지점을 비교하면 22m지점은 Mg-Cr 및 Spinel brick이 물성변화가 거의 없으나 36m지점은 부피비중만 다소 변화가 있을뿐 기공률의 변화는 없었다.

이는 22m지점은 시멘트 coating에 의해 나타난 현상으로 판단되며 36m지점은 Mg-Cr 및 Spinel brick이 coating층을 형성하지 않고 알카

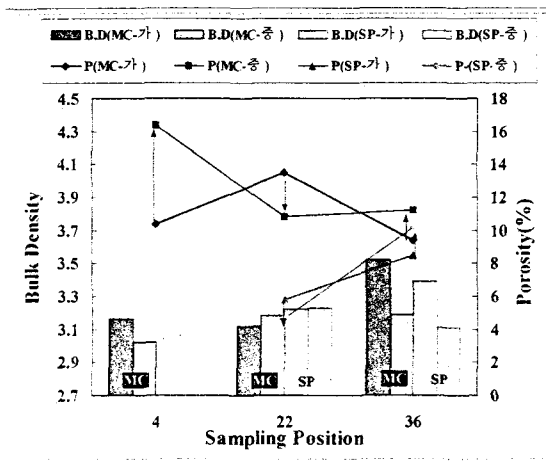


Fig 3. Variation of Physical property (H사)

(MC : Mg-Cr, SP : Spinel, 가 : 가동면, 중 : 중간면)

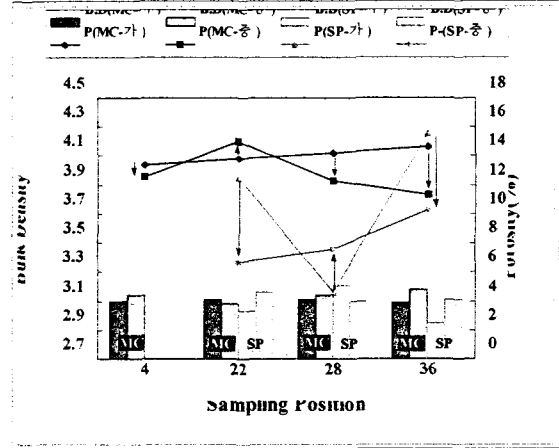


Fig 4. Variation of Physical property (S사)

(MC : Mg-Cr, SP : Spinel, 가 : 가동면, 중 : 중간면)

리성분의 과다침투로 인해 가동부위가 비중이 높게 나타난 것으로 판단되며 이는 XRD분석을 통해 확인된다.

특히 Spinel brick의 경우 36m지점의 기공률이 22m지점에서의 기공률보다 높게 나타났다. 이는 36m지점에서 시멘트 coating 미형성으로 알카리성분이 다량 침투하여 활발한 반응을 일으킴으로써 조직이 열화됨에 따른 현상인 것으로 판단된다.

S사 물성변화를 보면 Mg-Cr brick의 경우 소성대부터 전이대 구간까지 물성변화가 거의 없으나 Spinel brick의 경우 물성변화 특히 기공률 변화가 크다. 이는 S사가 H사보다 조업조건이 가혹한 것으로 판단되며 따라서 잔존도 취약한 것으로 판단된다.

또한 28m지점의 Spinel brick 가동부의 기공률이 급격히 떨어지는 것은 시멘트 coating에 의한 것보다 알카리성분이 가동부에 집중적으로 침적된 것으로 판단되며 이는 XRD분석을 통해 확인할 수 있다.

5.2 화학성분 및 광물상 변화

Table. 4, 5은 각각 Mg-Cr 및 Spinel brick의

Table 3. S사의 잔존

구간 및 품명	4M	22M		28M		36M	
	Mg-Cr	Mg-Cr	Spinel	Mg-Cr	Spinel	Mg-Cr	Spinel
잔존치수	150mm	110mm	140mm	80mm	120mm	90mm	130mm

Table 4. The result of used Mg-Cr bricks

	H사						S사								사용전 Mg-Cr
	4m		22m		36m		4m		22m		28m		36m		
	가동	중간	가동	중간	가동	중간	가동	중간	가동	중간	가동	중간	가동	중간	
화학성분															
MgO	71.20	76.84	74.73	75.56	71.81	76.58	72.42	75.09	67.83	77.94	74.07	75.47	73.06	75.39	80.50
Cr ₂ O ₃	6.18	7.50	7.27	7.90	5.79	6.95	6.58	7.48	6.43	7.10	7.20	7.56	7.13	7.23	7.60
ΣFlux	12.70	11.66	13.87	13.88	12.73	11.91	13.81	13.75	18.42	14.14	13.43	13.83	13.02	13.76	11.59
Total	91.07	98.95	98.37	98.40	91.65	96.76	96.66	98.52	93.68	99.80	98.01	97.60	96.42	97.69	99.69
XRD															
Periclase	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Cr-Spinel	++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
C2S	+						+			+					
KCl			+	+	+	+			+	+	+				
PbS					++	+									

화학성분 및 광물상변화를 나타낸 것이다.

Table. 4의 Mg-Cr brick의 화학성분 및 광물상 변화를 보면 H사와 S사 공히 MgO, Cr₂O₃ 성분이 가동부가 중간면보다 적게 나타났으며 ΣFlux 함량은 S사가 H사보다 다소 많은 경향을 나타냈다. 이는 앞에 나타난 결과와 마찬가지로 조업의 차이때문인 것으로 판단되며 광물상 변화를 보면 전 구간에 걸쳐 periclase 및 Cr-Spinel이 형성됨을 알 수 있다.

또한 알카리 성분은 H사의 경우 전이대 구간인 36m까지 침투되었으나 S사의 경우 28m까지만 침투되었다. 특히 H사의 36m에는 PbS가 중간면까지 침투됨을 확인할 수 있는데 이는

Fig. 3에 나타난 물성변화와 같은 결과를 나타내었다.

Table. 5의 Spinel brick의 화학성분 및 광물상 변화를 보면 Table. 4와 마찬가지로 ΣFlux 함량이 S사가 H사보다 많은 결과를 나타냈으며 광물상을 보면 알카리 화합물인 KCl, K₂SO₄가 H사 및 S사 모두 전구간에 침투 및 침적됨을 알 수 있다. 또한 Table. 4와 마찬가지로 H사의 36m지점에서 PbS가 검출됨을 확인할 수 있었다.

5.3 시멘트 coating mechanism 규명

5.3.1 SEM분석 및 MAP분석

Table 5. The result of used Spinel bricks

	H사				S사						사용전 Spinel	
	22m		36m		22m		28m		36m			
	가동	중간	가동	중간	가동	중간	가동	중간	가동	중간		
화학성분												
MgO	76.28	77.27	66.93	79.49	76.68	78.62	69.70	73.01	77.00	77.66	80.74	
Al ₂ O ₃	13.63	15.44	12.74	14.18	12.64	15.14	14.30	16.54	14.72	16.21	17.34	
ΣFlux	1.85	1.77	1.92	2.42	2.09	3.39	3.32	2.31	2.05	3.25	1.81	
Total	92.85	95.14	90.55	97.81	95.58	97.94	89.68	95.74	95.41	97.66	99.89	
XRD												
Periclase	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	
Spinel	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	
KCl	++	++++	+++	++	+	+++	++	+	+	++		
K ₂ SO ₄	++	++	++	+	+	++	++	+	+	++		
PbS			++	+								

※ ΣFlux : SiO₂ + Fe₂O₃ + CaO

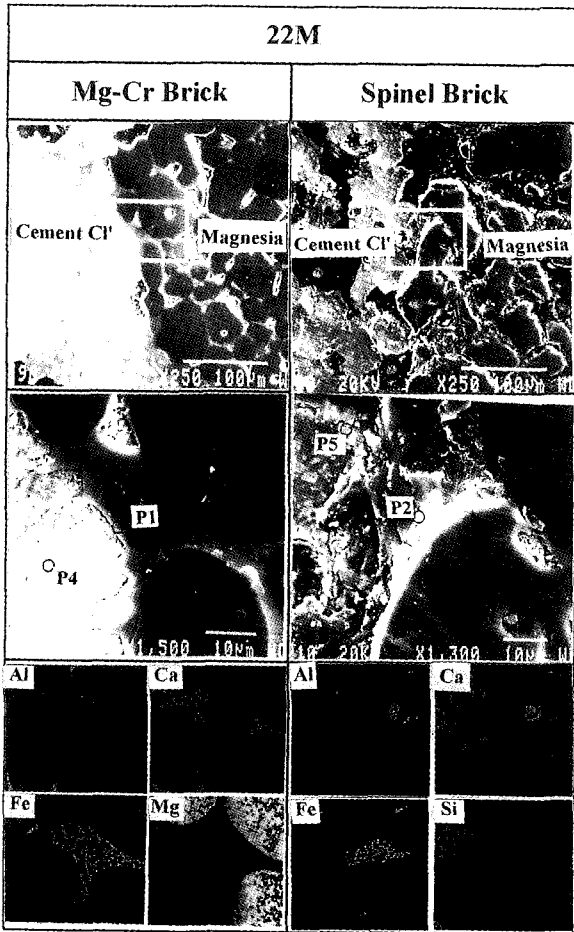


Fig 5. MgO Cl'와 시멘트와의 계면부근의 SEM 및 EPMA 사진 (22M)

본 연구에서는 Mg-Cr brick과 Spinel brick의 전이대에서의 coating mechanism 규명하기 위해 H사의 22m와 36m지점의 brick을 모델로 분석하였다.

Fig. 5는 H사 22m지점에서의 Mg-Cr 및 Spinel brick의 MgO와 시멘트 clinker와의 계면 단계를 보여주고 있다. 윗 상단의 사진을 보면 Mg-Cr brick은 clinker가 두껍게 coating된 상태를 보여고 있으며 Spinel brick의 경우 국부적으로 coating된 상태를 보여주고 있다.

가운데 사진은 윗 상단의 사각형 부분을 확대한 사진으로 Mg-Cr brick의 경우 P1, P4, Spinel brick의 경우 P2, P5를 각각 EPMA분석을 하였으며 그 성분함량은 Table. 6에 나타내었다, 하단 부분 사진은 가운데 부분을 MAP분석한 것으로 Mg-Cr brick의 경우 Mg, Al, Ca, Fe등이 분포됨을 확인할 수 있으며 Spinel brick의 경우 Al,

Ca, Fe, Si등이 분포됨을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 36m지점의 Mg-Cr 와 Spinel brick의 clinker coating 상태를 비교한 사진이다.

Mg-Cr brick의 경우 시멘트 clinker가 국부적으로 coating되어 있지만 Spinel brick의 경우 전혀 coating되지 않았으며 이를 확대해 본 결과 Mg-Cr brick의 경우 MgO clinker에 얇은 막을 형성하였으며 Spinel brick의 경우 coating이 전혀 이루어지지 않았다.

따라서 Mg-Cr brick의 경우 P3, P6부분을 EPMA분석을 실시하였으며 그 결과는 Table. 6에 나타냈으며 MAP분석을 실시한 결과 Al, Ca, Fe, Si 성분이 분포됨을 확인할 수 있었다.

그러나 Spinel brick은 coating형성이 이루어지지 않았으므로 EPMA 및 MAP분석은 실시하지 않았다.

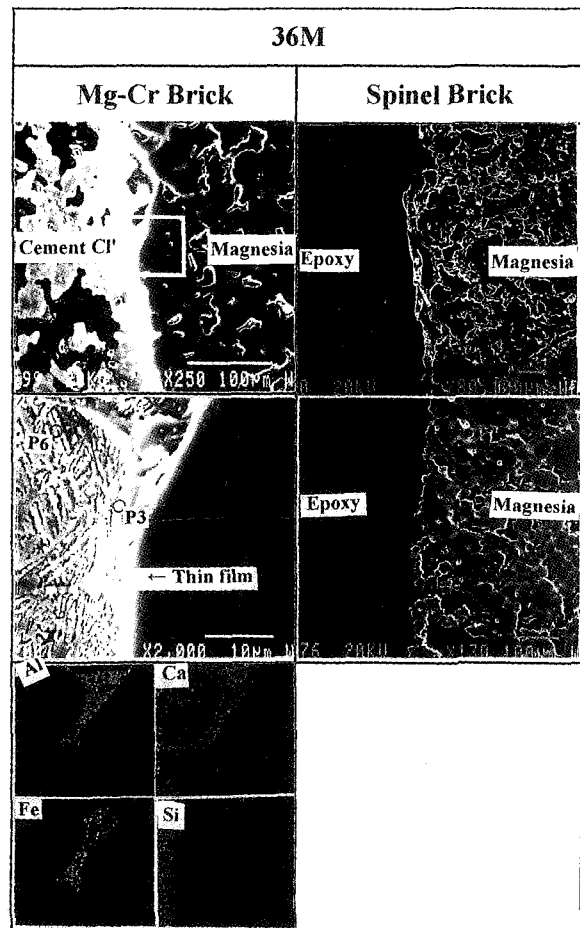


Fig 6. MgO Cl'와 시멘트와의 계면부근의 SEM 및 EPMA 사진 (36M)

Table 6. Chemical analysis of the bricks by EPMA

Phase	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃				2CaO · SiO ₂				3CaO · SiO ₂
	* S	22m		36m	* S	22m		36m	* S
		Mg-Cr	Spinel	Mg-Cr		Mg-Cr	Spinel	Mg-Cr	
Point	-	P1	P2	P3	-	P4	P5	P6	-
Chem. Comp.(%)									
Al ₂ O ₃	24.7	21.4	4.9	26.9	2.2	1.9	2.1	0.2	1.3
SiO ₂	3.9	3.1	0.6	3.7	32.0	31.8	29.4	30.2	24.3
K ₂ O	0.4	-	-	-	0.4	-	-	-	0.1
CaO	45.0	47.6	70.2	48.2	63.1	62.8	66.2	64.7	72.4
Cr ₂ O ₃	-	5.1	2.4	-	2.2	2.5	1.1	3.4	-
Fe ₂ O ₃	21.4	20.8	21.9	21.1	1.1	0.8	1.2	1.5	0.6
MgO	4.2	2.0	-	-	0.8	0.2	-	-	1.2
Na ₂ O	0.5	-	-	-	0.3	-	-	-	-

5.3.2 EPMA 분석결과

Fig. 5, 6의 P1~P6을 EPMA 분석한 결과를 Table. 6에 나타내었다.

*S는 Yamaguchi에 의해서 정리된 성분함유량으로서 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃, 2CaO · SiO₂, 3CaO · SiO₂ 조성을 갖추기 위한 필요 함유량을 나타낸 것이다

우선 *S의 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ 과 비교하면 22m, 36m의 Mg-Cr brick이 같은 결과를 나타냄으로써 시멘트 clinker coating 형성물질인 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ 가 생성되어 coating이 형성됨을 알 수 있으며 Spinel brick의 경우 *S와 다른 경향을 나타내어 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ 성분이 생성되지 않음을 확인하였다.

또한 2CaO · SiO₂의 *S와 비교하면 22m지점의 Mg-Cr, Spinel brick 그리고 36m지점의 Mg-Cr brick이 같은 경향의 성분을 나타냄에 따라 2CaO · SiO₂가 생성되어 coating이 형성됨을 확인 할 수 있었다.

따라서 Mg-Cr brick의 경우 36m 지점까지 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃, 2CaO · SiO₂, 등을 생성하여 coating이 형성됨을 알 수 있고, Spinel brick의 경우 22m지점에서 2CaO · SiO₂ 등이 생성되어 coating이 형성되지만 36m지점에서는 전혀 coating이 형성되지 않았다.

6. 결 론

이상 당사에서 개발한 Spinel brick을 H사 및 S사에 적용한 결과 다음과 같은 결과를 내릴 수

있었다.

첫째 1년 사용후의 잔존은 최소 90mm로서 수명은 1년 이상 확보가 가능하며

둘째 Spinel brick은 조직의 열적 spalling성이 우수하며 조직의 내알카리성 우수, 시멘트 성분과 내화학적 반응성이 우수하지만 시멘트 coating성은 다소 열위한 결과를 얻었다.

셋째 Mg-Cr 및 Spinel brick의 시멘트 clinker coating mechanism을 비교하면 소성대 경계부근인 22m지점에서는 Mg-Cr brick의 경우 C4AF, C3S를 형성하였으며, Spinel brick의 경우 C2S를 형성하였다. 또한 전이대인 36m지점에서는 Mg-Cr brick의 경우 C4AF, C3S를 형성하였으나, Spinel brick은 전혀 형성되지 않았다.

<참 고 문 헌>

1. 山口明浪 : セメント用 耐火物研究報告集, p. 41 (1987)
2. 加治信彦 : セメント用 耐火物研究報告集, p. 57 (1991)
3. SHINAGAWA TECHICAL REPORT, No. 34 (1991)
4. 彬補孝三 : 耐火物(TAIKABUTSU), 34(6) 324 ~335 (1982)
5. KAWASAKI ROZAI TECHICAL REPORT, No. 17 (1986)
6. 松鶴幹雄 : セメント用 耐火物研究報告集, p. 73 (1987)