

# 시멘트 R/K 전이대용 Spinel 벽돌의 침식 특성

김동한\* · 엄창중 · 양재익

<(주)포스텍 기술연구소>

## 1. 서 론

시멘트 R/K용 내장 내화물은 적용 부위에 따라 용손 특성에 알맞은 재질이 적용되고 있다. 특히, 시멘트 R/K 전이대 부위는 불규칙한 flame의 끝부분이 내장 내화물에 영향을 주어 높은 온도변화에 의한 열적 stress가 발생하는 부위로서 열적 spalling 저항성이 우수한 Spinel 벽돌이 적용되고 있다. 최근에는 원료 및 부연료로서 폐기물 사용량이 증가하고 장기간의 사용에 의한 설비 전체의 강성 저하 등에 의해 종래와는 다른 여러 가지의 부하가 작용하여 내장 내화물의 수명이 저하되고 있는 경향이다. 이한 폐기물 사용 증가에 의해 전이대용 spinel 벽돌의 사용 수명도 저하되고 있는 실정이다. 그러나, 지금까지 국내 시멘트 R/K 전이대에 적용된 당사의 Spinel 벽돌은 전이대 구간 내에서도 침식 특성에 따라 사용 수명의 차이를 나타내고 있지만 타사품 대비 10~24개월 정도의 비교적 안정된 수명을 보여주고 있고 국내 시멘트 R/K에 확대 적용되고 있는 추세이다. 타사품 대비 우수한 적용 수명을 나타내고 있는 당사 spinel 벽돌의 사용후 벽돌 분석을 통해 최근의 수명 저하 발생의 주요인을 규명하고 보다 안정적인 사용 수명을 나타낼 수 있는 시멘트 R/K 전이대용 spinel 벽돌을 개선, 개발에 기여하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 전이대용 내화물의 손상 형태

시멘트 R/K용 내화물로는 가격 및 품질면에서 우수한 Mg-Cr질이 주로 사용되어 왔으나 환경오염에 대한 인식 증가로 전이대 구간을 중심으로 chrome-free 재질이 확대 적용되고 있다. 대표적인 chrome-free 재질로는 spinel질 벽돌이 주목받고 있다. 이것은 전이대용 내장 내화물에 요구되는 온도변화에 대한 열적 spalling 저항성, 알칼리 화합물 및 황화물 침투 저항성, 로내 분위기 변화에 대한 저항성, 시멘트 coating의 탈·부착에 따른 내spalling성 등이 Mg-Cr질 보다 우수하기 때문이다. <표 1>에 시멘트 R/K 전이대의 특성과 그 내장 내화물의 손상형태를 나타내었다

### 2.2 Spinel 벽돌 평균 적용 실적

<표 2>에는 국내 시멘트 R/K 전이대에 적용되었던 Spinel 벽돌의 평균 실적을 나타내었다.

### 2.3 사용후 벽돌 분석

'01년 3월7일부터 '02년2월18일까지 S사 시멘트 R/K 전이대 구간(25~41m)에 적용된 당사 Spinel 벽돌의 사용후 벽돌 분석을 통하여 그 침식 특성을 규명하였다

#### 2.3.1. 외관 특성 및 부위별 특성 분석 내역

각 sample은 시멘트 R/K의32m 부근에서 채취된 것으로 동일 적용 부위 내에서도 가동표면의 형상이 상이하고 잔존상으로도 차이를 나타내고 있다. 140mm 잔존을 나타내는 벽돌의 표면

<표 1> 시멘트 R/K 전이대 구간의 특성 및 내화물 손상 형태

구분	Kiln 특성	내화물 손상 형태
Upper Transition Zone (Kiln inlet)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 시멘트 원료의 전이반응</li> <li>• C4AF, C3A의 부분 용융</li> <li>• C2S 생성 및 C3S의 부분 용융</li> <li>• 원료 Flame 변화에 매우 민감 (시멘트 coating의 탈부착)</li> <li>• 열적 stress 변화가 심함</li> <li>• 고농도 알칼리 화합물 순환 및 Ash ring형성</li> <li>• 알칼리 화합물 및 황화물 침적 및 응축Tire의 기계적 stress영역</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 시멘트 coating의 탈부착에 의한 가동면 열충격 증가 및 고온노출에 의한 열화</li> <li>• 원료 및 클링커 액상과의 부분적 반응 ; <math>2MgO \cdot SiO_2</math>, <math>CaO-MgO-SiO_2</math> 생성에 의한 내화물 팽창</li> <li>• 휘발물에 의한 침식 S, Cl, K, Na, Pb등의 침적 및 구조적 spalling 발생</li> <li>• Tire에 의한 기계적 stress에 의한 탈락</li> <li>• 클링커에 의한 마모 증대</li> </ul>
Lower Transition Zone (kiln outlet)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cooler실 2차 공기에 의한 열충격 및 온도변화 심화</li> <li>• 시멘트 coating의 탈부착</li> <li>• 알칼리 화합물 침적</li> <li>• Stopper에 의한 kiln shell 피로누적</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 열적 spalling</li> <li>• 클링커에 의한 마모</li> <li>• 알칼리 화합물 침적</li> <li>• Tire의 기계적 stress로 인한기계적 spalling</li> <li>• Stopper에 의한 내화물 손상 및 shell 응력가중</li> </ul>

은 해체시 시멘트 coating층이 떨어져 나감으로써 형성된 것으로 사료된다. 100mm 잔존을 나타내는 벽돌은 흑회색의 표면을 가지고 있는데 이러한 흑회색층은 일반적으로 벽돌내부에 침적된 PbS상으로 알려져 있다. 140mm 잔존을 가진 사용후 벽돌 내부에도 가동표면에서 20~50mm 내부 영역에 동일한 침적물이 형성되어 있다.

잔존이 서로 다른 각 sample을 <그림 1>에 나타낸 바와 같이 가동면, 중간면, 배면으로 구분하여 각 부위별 일반물성(KS L 3114 규격 기준), 화학성분(XRF, Philips XRF TW2404), X선 회절분석(XRD, RIGAKU D/MAX IIIB), 미세구조(SEM-EDS, Hitachi S-3000N) 등을 분석하였다.

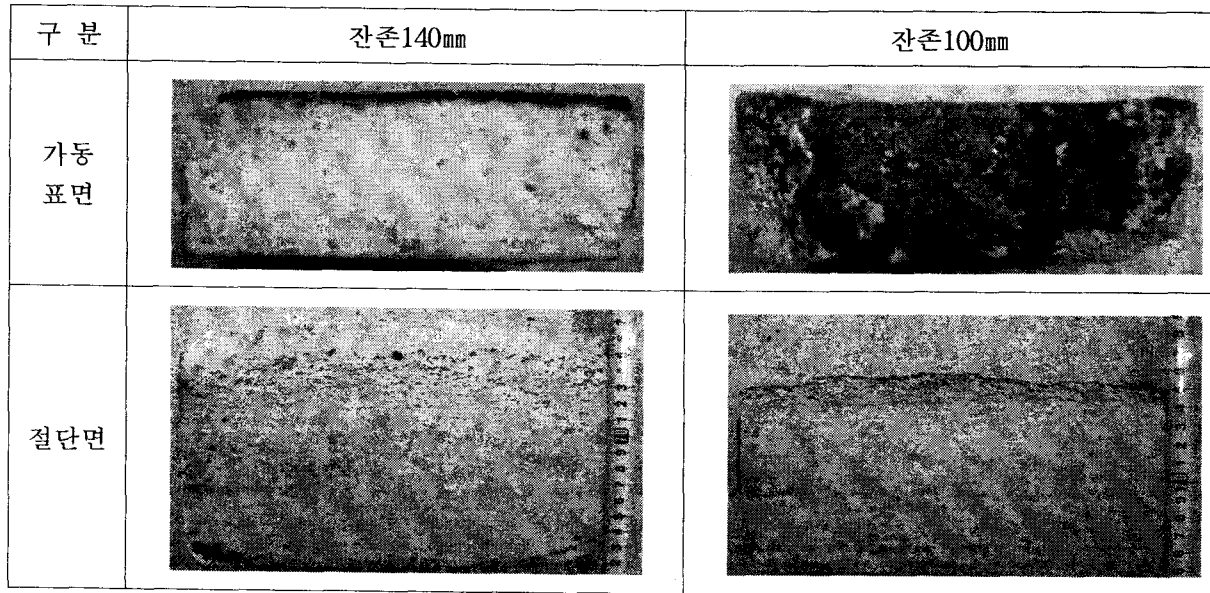
<표 2> Spinel 벽돌의 국내 시멘트 업체 적용 실적

업체	재질	Kiln Type	평균 적용 실적(개월)
S사	SP-8M	NSP	15
		SP	13
	타사품 A	NSP	6
H사	SP-8M	NSP	15
	타사품 B	NSP	5
A사	SP-8M	NSP	22
	타사품 C	NSP	8
S'사	SP-8M	NSP	17

2. 3. 2. 각 부위별 특성 분석 결과

<표 3>에 잔존이 서로다른 사용후 벽돌에 대한 각 부위별 특성분석 결과와 사용전 벽돌 특성을 비교, 종합하여 나타내었다.

사용후 벽돌은 사용전 벽돌보다 전체적으로 치밀화(부피비중 증가, 기공율 저하) 벽돌 조직을 가지고 있다. 즉, 광물상 분석 결과에서 확인된 바와 같이 Spinel 벽돌 조직 내에는 가동면에서 배면까지 PbS, KCl 등의 알칼리 화합물 및 황화물이 침투하여 벽돌 조직 내부에 형성되어 있기 때문이다. 특히, 벽돌 내에 형성된 화합물의 화학적인 성분은 로내의 분위기 및 그 벽돌 내부의 온도 분포와 밀접한 관계를 나타낸다. 140mm 잔존 벽돌의 경우 가동표면에서 20~50mm

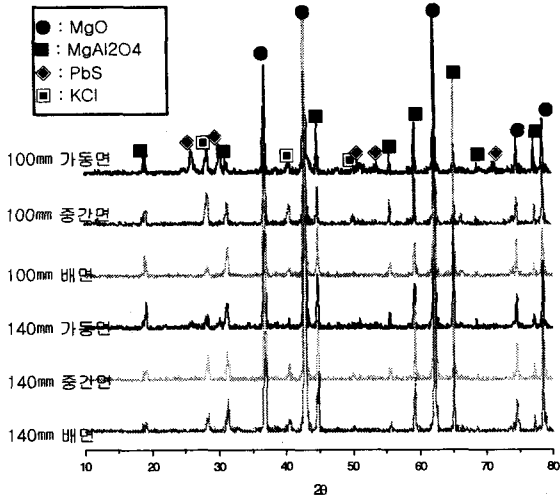


<그림 1> 사용후 벽돌의 표면 및 단면 사진

<표 3> 사용후 벽돌의 각 부위별 특성표

구분		140mm 잔존			100mm 잔존			사용전
가동표면으로 부터거리		가동면 (0~40)	중간면 (40~90)	배면 (90~140)	가동면 (0~20)	중간면 (20~60)	배면 (60~100)	
부피비중 (g/cm <sup>3</sup> )		3.05	3.14	3.17	3.22	3.20	3.13	2.98
기공율(%)		13.4	6.9	6.4	7.3	4.7	8.3	15
화 학 성 분	SiO <sub>2</sub>	0.31	0.32	0.35	0.47	0.66	0.36	0.20
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.83	17.21	17.59	16.49	17.47	17.39	19.82
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.24	0.20	0.25	0.26	0.24	0.52
	CaO	<b>0.50</b>	<b>0.67</b>	<b>1.35</b>	<b>0.16</b>	<b>0.68</b>	<b>0.73</b>	<b>1.36</b>
	MgO	78.28	79.08	77.58	75.93	76.86	79.04	78.05
	K <sub>2</sub> O	<b>0.56</b>	<b>1.9</b>	<b>2.17</b>	<b>2.21</b>	<b>3.49</b>	<b>1.88</b>	
	PbO	<b>0.77</b>	<b>50.07</b>	-	<b>2.77</b>	<b>0.09</b>	-	
	CdO	-	-	-	<b>1.02</b>	-	-	
	Cl	0.14	0.14	0.31	0.35	0.26	0.17	
SO <sub>3</sub>	0.29	0.20	0.34	0.26	0.16	0.13		
광 물 상	MgO	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
	PbS	++	-	-	+++	-	-	-
	KCl	+	++	++	++	+++	++	-

\* X-ray Intensity : Strong ++++ > +++ > ++ > + Weak



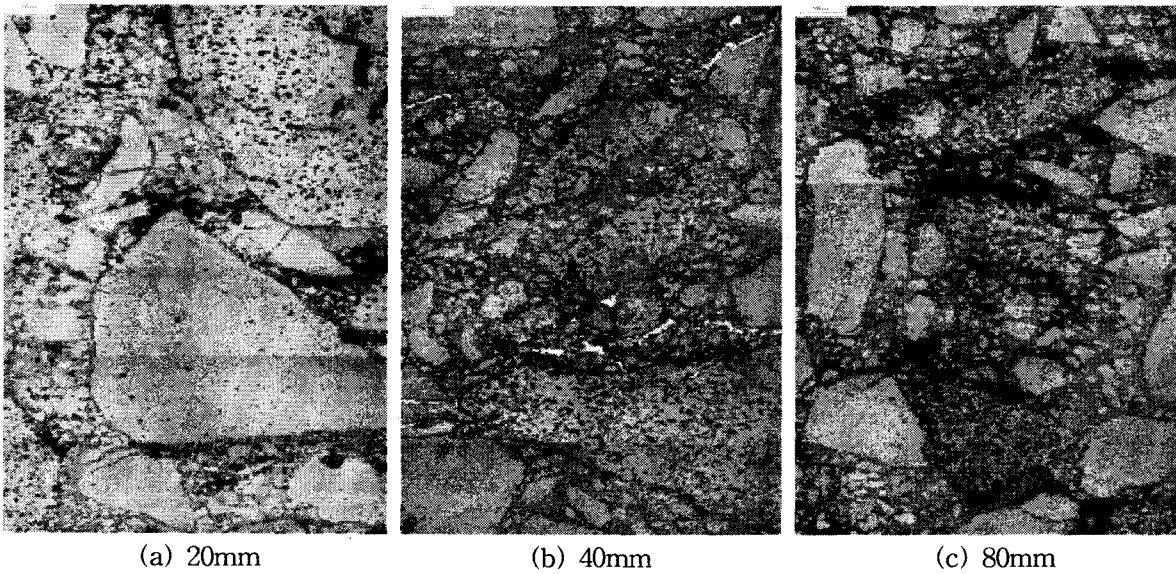
<그림 2> 각 부위별 형성된 광물상

정도 영역에서만 주로 PbS 상이 형성되어 있다. PbS(lead sulfide)상은 m.p:1114℃, b.p:1281℃이므로 벽돌의 가동면 영역의 온도가 1280℃이상으로 추정할 수 있다. 즉, 100mm 잔존 벽돌의 가동표면에 PbS상이 드러난 것은 벽돌 내부에 형성된 PbS층을 따라서 열적 spalling 혹은 기계적 stress에 의한 spalling이 발생되었기 때문이다. 그러나, KCl (potassium chloride)상은 m.p: 776℃, b.p:1500℃으로 사용후 벽돌의 전영역에서

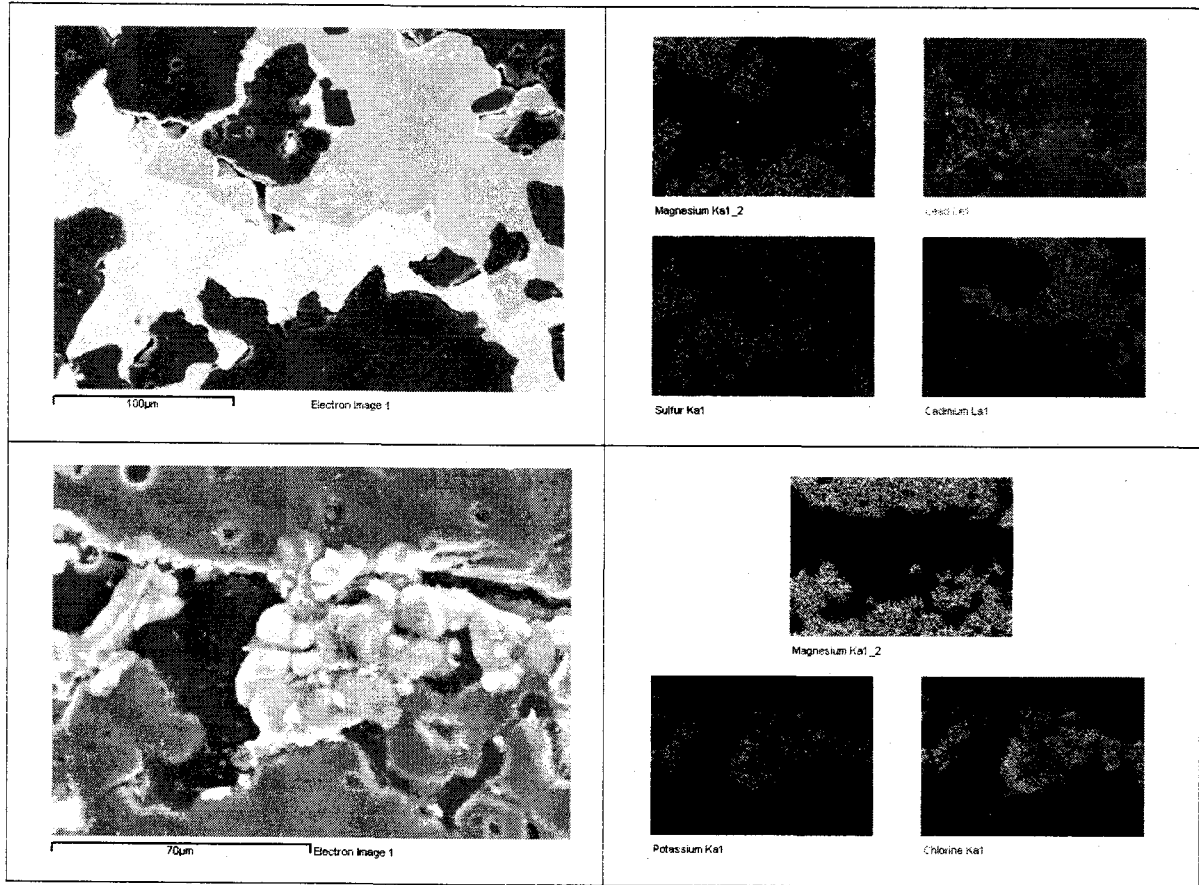
나타나고 있지만 그 생성량은 중간면에 가장 많이 형성되어진 것으로 사료된다. 이러한 알칼리 화합물 및 황화물이 벽돌 조직 내부에 다량 침적됨으로써 벽돌의 spalling 발생을 유도하고 결국 잔존 저하에 의한 사용 수명저하로 이르게 된다

외관상 서로 다른 특징을 나타내는 각 부위에 대한 반사현미경 관찰 결과를 <그림 3>에 나타내었다. 미세구조 사진 내에서 검은색을 나타내고 있는 부분은 시편의 연마 과정에서 벽돌 내부에 침적되어져 있는 알칼리 화합물이 물과 반응하여 제거된 부위로 광물상 분석 결과로 미루어 볼 때 KCl상이 침적된 부분으로 판단된다. 그 정도 면에서 가동면 보다는 중간면이 증가하는 경향을 확인할 수 있는데 이것은 일반물성 및 화학성분 함량 변화와 동일한 경향이다. <그림 4>에 보여진 바와 같이 SEM-EDS를 이용한 미세구조의 분석 결과 벽돌의 내부에 형성된 Pb, S, K, Cl 상의 침적을 더욱 명확히 확인할 수 있다

100mm 잔존 벽돌의 가동표면에 대한 SEM 분석 결과 PbS, KCl상의 과도한 침적을 확인할 수 있다. 따라서, 동일 적용 부위에서 나타나는 잔존 특성의 차이는 PbS상과 KCl상의 벽돌 내부



<그림 3> 140mm 잔존 벽돌의 부위별 반사현미경 사진 (×100)

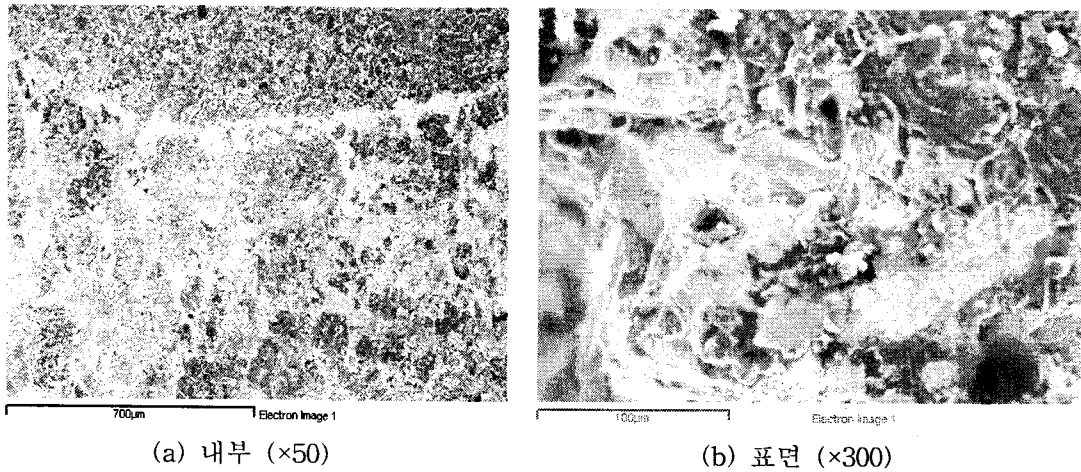


<그림 4> 벽돌 내에 침적된 광물상의 SEM-EDS 분석 사진

침적층을 따라서 열적·기계적 spalling이 발생되었기 때문이다

2. 3. 3. 침식 특성 고찰

시멘트 R/K 전이대는 소성대에 비해 시멘트



(a) 내부 (×50)

(b) 표면 (×300)

<그림 5> 100mm 잔존 벽돌의 가동면 (파단면)

coating의 형성이 어렵고 조업 중에 탈착을 반복하는 것으로 추정되고 있다. 따라서, 로내 분위기나 열적stress에 의한 영향을 받기 쉽다. 특히, 최근에서 시멘트 원단위, 원단가 절감을 위해 페타이어, 페비닐, 페유 등의 산업폐기물 사용량이 증가되고 있는 추세이고 그에 따른 S(sulfur)나 알칼리 성분에 의한 로내 내장 내화물의 침식이 가속화되는 것으로 알려져 있다. 일본내에서도 시멘트 R/K 전이대용 내장 내화물에 대한 연구내용의 대부분이 이러한 산업폐기물 사용량 증대에 따른 침식 양상과 그에 따른 대응 재질의 개발 및 적용에 대한 것이다.

S사 전이대에 12개월 적용된 사용후 벽들도 동일한 경향에서 해석될 수 있다. 동일 적용 부위에서 나타난 잔존 및 외관 특성상의 차이는 벽돌 내부에 형성되는 알칼리 화합물 및 황화물의 침적량 증대로 가동면 조직의 열적·기계적 spalling이 발생되었기 때문이다. 또한, 벽돌 내에 형성된 화합물의 화학성분상이 거의 PbS와 KCl상만 존재하는 것으로 미루어 보아 시멘트 R/K내의 분위기가 높은 SOx분압과 환원분위기인 것으로 추정된다.

전이대에 적용되는 다른 Spinel 벽돌의 경우 벽돌 내부에 PbS와 KCl상 이외에  $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ 상의 형성에 의한 벽돌 조직의 특성 저하가 보고되고 있다. 이것은 Spinel 벽돌 내에 함유된 CaO성분이 외래성분인  $SO_3$ 와 반응하여 융점이 낮은  $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ (m.p.867°C)를 생성하는 것으로 이러한 액상성분이 shell층으로 이동하면서 벽돌의 결합조직을 분해하는 것으로

알려져 있다. 특히,  $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ 상은 로내 산화·환원분위기 모두 확인되는 화합물상이지만 고순도의 원료를 사용하여 제조된 당사 Spinel 사용후 벽돌 내부에는 확인되지 않는다.

## 1. 결 론

시멘트용 내장 내화물의 chrome-free화는 열적 spalling 저항성, 알칼리 화합물 및 황화물 침투 저항성, 로내 분위기 변화에 대한 저항성, 시멘트 coating의 탈부착에 따른 내spalling성 등이 우수한 Spinel재질의 전이대 적용으로부터 활성화되고 있다. 그러나, 최근 들어 시멘트 원단위, 원단가 절감을 위한 산업폐기물 사용량이 증가함에 따라 전이대용 spinel 벽돌의 침식이 가속화되어 수명이 저하되고 있는 실정이다. 이러한 수명저하의 주요인은 벽돌 내부에 알칼리 화합물 및 황화물의 침적량 증대로 가동면 조직의 열적·기계적 spalling이 발생되기 때문이다. 당사 spinel벽돌이 타사품 대비 우수한 사용 수명을 나타내는 것은 고순도 clinker 사용을 통한 flux 함유량 최소화와 치밀한 미세구조에 의한 저기공화 및 높은 고온강도 특성에 기인한 것이다. 이러한 사용후 벽돌 분석 결과를 바탕으로 앞으로 당사 spinel 벽돌 조직의 결합강도 및 응력완화성 강화 혹은 시멘트 coating성 향상을 통해 알칼리화합물 및 황화물 침투 저항성을 향상시킨 개발품을 개발하여 시멘트 R/K 전이대용 spinel벽돌의 사용 수명 향상에 기여하고자 한다.