

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 MgO Cl'를 적용한 시멘트 Kiln용 염기성 벽돌의 고온 특성

김동한\* · 엄창중 · 이승제 · 김상재

<포스텍 기술연구소>

## 요 약

시멘트 kiln용 염기성 벽돌의 시멘트 coating 부착성과 고온 강도 특성 향상을 위하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 magnesia clinker을 적용하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 magnesia clinker가 사용된 Magnesia-Chromite질 벽돌은 통기율이 크게 저하되었고 상온 및 고온 격임강도가 증가되었다. 특히, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 magnesia clinker를 적용하여 약 1%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 가지는 Magnesia-Spinel질 벽돌은 고온에서 높은 격임 강도, 열충격 저항성, 향상된 시멘트 coating 부착성을 나타내었다.

## 1. 개 요

시멘트 kiln의 전이대와 소성대에는 Magnesia-Chromite질(이하, MC벽돌로 칭함.) 혹은 Magnesia-Spinel질(이하, MS벽돌로 칭함.)의 염기성 벽돌이 널리 사용되고 있다. 시멘트 Kiln용 염기성 벽돌은 주로 열적, 기계적 응력에 의한 spalling 발생과 여러 가지 알칼리 염의 침투, 벽돌과의 반응 혹은 침적에 의한 구조적 spalling 발생 등으로 손상된다. 최근에는 시멘트 kiln의 노후화로 shell ovality가 증가되고 부원료 및 연료로서 산업폐기물의 사용량이 증가되었다. 그로 인해 기계적, 화학적 응력이 심화되어 내장 벽돌의 수명이 저하되고 있다. 또한, 시멘트용 벽돌의 chrome-free화를 위해 소성대용 MS벽돌의 개발 및 적용이 진행되고 있다.

우수한 스프링 저항성과 용적 안정성을 가진 MS벽돌이 소성대에 적용되기 위해서는 시멘트 원료에 대한 내마모성과 안정적인 시멘트 coating 부착성이 요구된다. 이러한 특성을 향상시키기 위하여 CaO·ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분을 첨가하거나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분을 함유한 전용 MgO Cl' 혹은 FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel (Hercynite) Cl'를 적용한 MS벽돌이 소성대에서 우수한 내용성을 나타내었다고 보고되었다.<sup>1)-3)</sup> 그러나, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 높은 MS 벽돌은 시멘트 kiln내 산화·환원 분위기 변화에 대한 저항성이 열위하다. 이것은 산화·환원 분위기 변화시 MS벽돌 내에 magnesioferrite (MgFe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)상이 magnesia wustite (Mg,Fe(II))O 상으로 전이되면서 발생하는 부피 변화로 벽돌 조직이 열화되기 때문이다.<sup>4)</sup> 따라서, MS벽돌을 소성대에 적용하기 위해서는 시멘트 coating성을 향상시키면서 분위기 변화의 영향에 대응할 수 있는 최소한의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가가 요구된다. 경제적으로도 다른 첨가제에 비해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 유용하다.

본 연구에서는 시멘트 kiln용 염기성 벽돌의 고온 강도 특성 및 시멘트 coating 부착성 향상을 위하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 MgO Cl' (이하, FBM으로 칭함.)를 적용하였다. 고순도 해수 MgO Cl'의 일부를 FBM으로 대체하여 제조된 각 시험 벽돌에 대하여 품질 특성을 평가하였다. 또한, 각 시험품의 고온 특성(고온에서 격임 강도 변화, 열충격 저항성, 알칼리 저항성, 시멘트 coating 부착성)을 조사하였다.

<표 1> 사용원료의 품질 특성

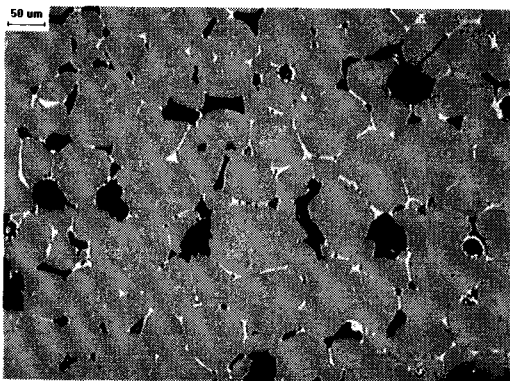
Type	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 함유 MgO Cl'(FBM)	고순도 해수 MgO Cl'	Cr광	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spinel
Chemical composition [wt%]				
MgO	91.1	99.0	19.0	49.6
CaO	2.7	0.5	1.6	0.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.6	0.1	15.0	0.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.1	26.1	0.4
SiO <sub>2</sub>	1.3	0.3	5.2	48.6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	33.1	-
Physical properties				
Bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]	3.17	3.35	3.92	3.21
Apparent porosity [%]	7.5	1.1	1.9	7.8
Average crystal size [ $\mu$ m]	70	40	-	20

## 2. 실험방법

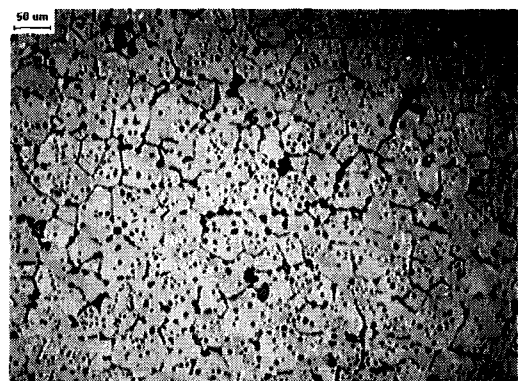
<표 1>에는 본 연구에 사용된 원료의 품질 특성을 나타내었다. FBM은 고순도 해수 MgO Cl'에 비해 낮은 MgO 함량과 부피비중, 높은 flux함량(CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>)과 기공율을 나타내었다. 이러한 flux성분은 염기성 벽돌의 소결성을 향상시킨다. <그림 1>에는 MgO Cl'의 미세구조를 나타내었다. 고순도 해수 MgO Cl'에 비해 FBM의 평균 결정 크기가 크고 round 형의 결정 형상을 나타내었다. 입계에는 기공과

함께 flux성분 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO 성분이 주로 분포하고 있다.

고순도 해수 MgO Cl'가 사용되는 고온 소성 direct-bond MC벽돌 및 MS 벽돌과이것의 일부를 FBM으로 대체하여 제조된 FBM 적용품의 원료 구성과 품질 특성을 <표 2>에 나타내었다. FBM이 적용된 시험품이 화학성분상 flux함량이 증가되었고 상온에서의 강도 특성도 증가되었다. 특히, FBM을 적용한 MC벽돌의 통기율이 현저히 저하되었다.



(a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 MgO(FBM)



(b) 고순도 해수 MgO

<그림 1> Magnesia Clinker의 현미경 사진

&lt;표 2&gt; 시험 벽돌의 품질 특성

Type	Magnesia-Chromite		Magnesia-Spinel	
	①	②	③	④
Raw materials				
Synthetic MgO Cl'	○	○	○	○
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bearing MgO Cl'(FBM)		○		○
Chromite	○	○		
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spinel			○	○
Chemical composition [wt%]				
MgO	78.0	72.7	80.7	79.2
CaO	0.8	2.1	0.9	1.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	6.9	0.3	1.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	7.8	17.7	18.0
SiO <sub>2</sub>	0.6	1.1	0.4	0.6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.1	9.3		
Physical properties				
Bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]	3.04	3.05	2.98	3.01
Apparent porosity [%]	15.5	14.8	15.6	15.3
CCS [MPa]	50	84	68	70
MOR [Mpa]	2.9	3.2	4.8	5.9
Permeability [m <sup>3</sup> /Pa·s]	32	12	8	10

각 시험품에 대한 고온에서의 꺾임강도 변화와 열충격 저항 계수, 산화·환원분위기에서 열처리 후 강도를 조사하여 고온 강도 특성을 평가하였다. 우선 각 벽돌의 1100, 1200, 1300, 1400℃에서 꺾임강도를 측정하였다. 각 온도에서의 측정된 꺾임강도의 평균값과 동적 탄성을 측정값을 이용하여 열충격 저항 계수로서 S/E (Strength/Elastic modulus) 값을 계산하였다. FBM의 적용으로 벽돌내 증가된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 고온 강도에 미치는 영향을 조사하였다. 전기로 산화분위기에서 열처리(상온⇔1400℃, 3회) 후 측정된 1200℃ 꺾임강도와 코크스에 시편을 넣고 동일한 조건에서 열처리 후 측정된 1200℃ 꺾임강도를 비교하였다. 알칼리 저항성 시험은 도가니 침식법을 사용하였다. 각 시험품을 도가니 형태(60×60×60mm, 30Φ×30h)

로 가공한 후 혼합된 알칼리염 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[30] + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[15] + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [55], [wt%])을 가운데 구멍에 넣고 1200℃에서 3시간 열처리하였다. 이것을 3회 반복한 후 각 시편에 발생하는 균열 정도를 비교하였다. 시멘트 coating 부착성 시험은 회전 drum식 방법을 사용하였다. <표 3>의 화학성분 함량을 가지는 시멘트 원료를 이용하여 회전 drum식 부착시험(1550℃×20hr, 5rpm)을 실시한 후 시멘트 coating의 부착 정도 및 미세구조 관찰하였다

&lt;표 3&gt; 시멘트 coating의 화학성분 (wt.%)

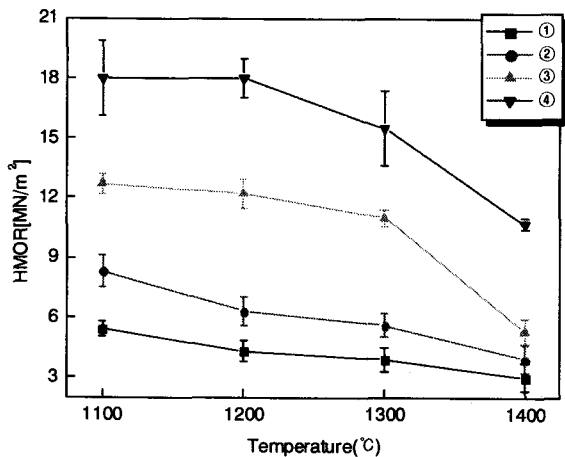
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
66	20	3	5	3	3

### 3. 결과 및 고찰

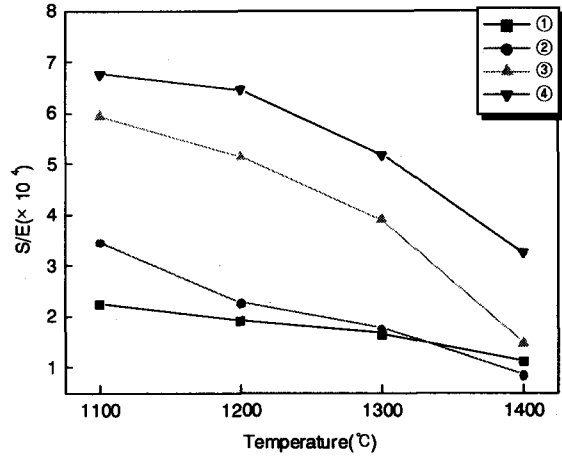
#### 3.1 고온 강도 특성

<그림 2>에 각 시험품의 온도별 꺾임강도를 나타내었다. 전체적으로 1100℃에서 온도가 상승함에 따라 강도가 저하되었다. 또한, FBM이 적용된 시험품이(②,④) 고온에서 증가된 강도를 나타내었다. 특히, MC벽돌에 비해 MS벽돌이 FBM의 적용으로 고온 강도가 크게 증가되었다. FBM이 적용되지 않은 MS벽돌은 1400℃에서 강도가 급격히 저하되었으나(③) FBM이 적용된 MS벽돌은 1400℃에서도 높은 강도 특성을 나타내었다.

<그림 3>에는 고온에서의 온도별 열충격 저항성 계수(S/E)를 나타내었다. 고온 꺾임강도와 같이 전체적으로 1100℃에서 온도가 상승함에 따라 S/E값이 저하되었다. 온도의 상승에 따른 S/E값의 저하율은 MC벽돌에 비해 MS벽돌이 높다. FBM을 적용한 MC벽돌은 FBM을 적용하지 않은 것보다 온도 상승에 따른 S/E값의 저하율이 크고 1400℃에서는 보다 작은 값을 나타내었다.(②) MS벽돌에서는 FBM을 적용한 것이 고온 강도와 같이 높은 S/E값을 나타내었다. 고온에서의 높은 강도와 열충격 저항계수를 가지고 있어 FBM을 적용한 MS벽돌이 고온에서 외부로부터 가해지는 기계적 응력에 대한 저항성이 가장 우수할 것으로 생각된다.

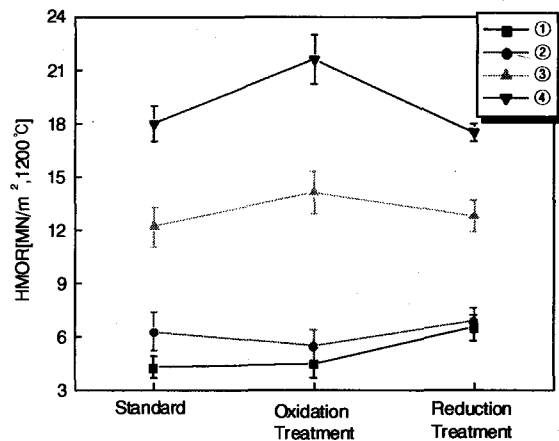


<그림 2> 온도별 꺾임강도 변화



<그림 3> 온도별 열충격 저항 계수 변화

<그림 4>에는 산화·환원 분위기에서 열처리 후 변화된 1200℃ 꺾임강도를 나타내었다. MC벽돌은 산화·환원 분위기의 처리 후에도 강도 변화가 적고 FBM이 적용된 벽돌도 대등하다.(①,②) 그러나, MS벽돌은 산화분위기에서 열처리된 경우 강도가 증가되었고 FBM이 적용됨에 따라 더욱 증가되었다. 환원분위기에서 열처리된 경우에는 1200℃ 고유 강도와 대등하였고 FBM이 적용된 MS벽돌도 1200℃ 고유 강도와 대등하였다. 산화분위기에서 MS벽돌의 강도 증가는 MgO Cl'와 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel Cl'간의 소결 반응에 의한 결합에 의한 것이고 FBM의 적용시 더욱 증가되는 것은 증가된 flux성분에 의해 입자간 소결성이 향상되었기 때문으로 생각된다.



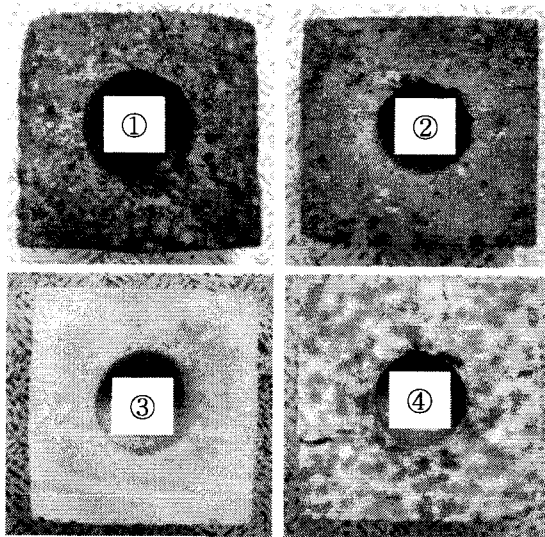
<그림 4> 분위기 열처리 후 강도 변화

### 3.2 알칼리 저항성

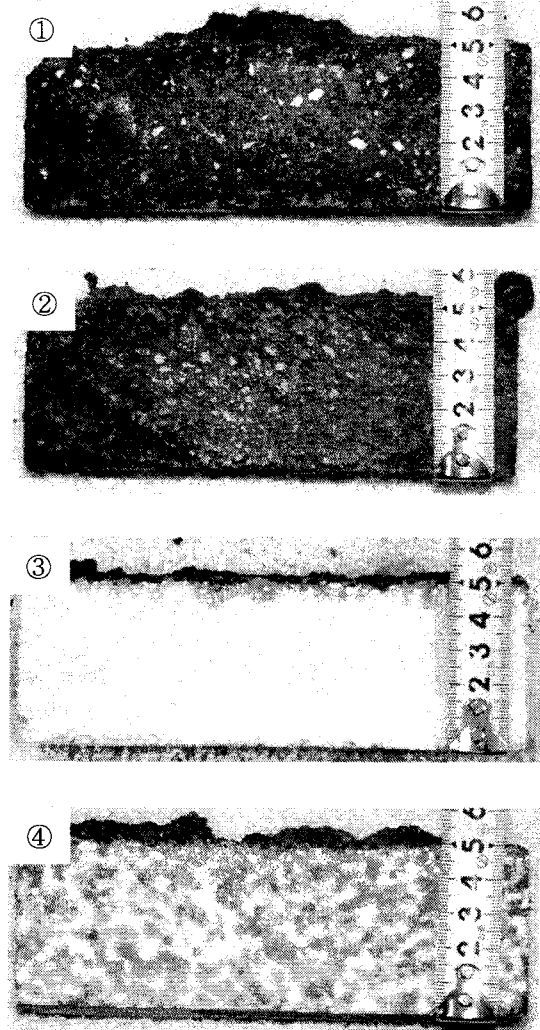
<그림 5>에 알칼리 저항성 시험후 외관 사진을 나타내었다. 일반적으로 저융점의 알칼리염 화합물이 벽돌에 침투하여 벽돌과의 반응 혹은 열변화에 따른 부피 팽창으로 인해 벽돌에 균열이 생성된다. 특히, 침투된 알칼리 화합물은 벽돌내 CaO 성분과의 반응하여 CaSO<sub>4</sub> 혹은 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2CaSO<sub>4</sub> 등의 저융점 화합물의 생성함으로써 균열을 발생시킨다.<sup>6)</sup> 즉, FBM에는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 함께 CaO 성분이 다량으로 존재하기 때문에 FBM의 적용은 벽돌내 CaO 함량을 증가시켜 알칼리 저항성을 저하시키게 된다. MS벽돌은 FBM의 적용으로 균열의 정도가 심화되었으나 (④) FBM이 적용된 MC벽돌에서는 균열의 정도가 대등하였다.(②) 이것은 FBM을 적용한 MC벽돌의 통기율이 크게 감소되었기 때문으로 생각된다

### 3.3 시멘트 coating 부착성

시멘트 coating은 1400℃ 부근의 온도에서 연화되는 ferrite 상이 벽돌내에 침투한 후 고융점 시멘트 광물(C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S)이 부착되어 형성된다. 침투된 ferrite상은 벽돌과 반응하여 고융점화합물으로써 부착성이 강화되고 안정화된다. 이러한

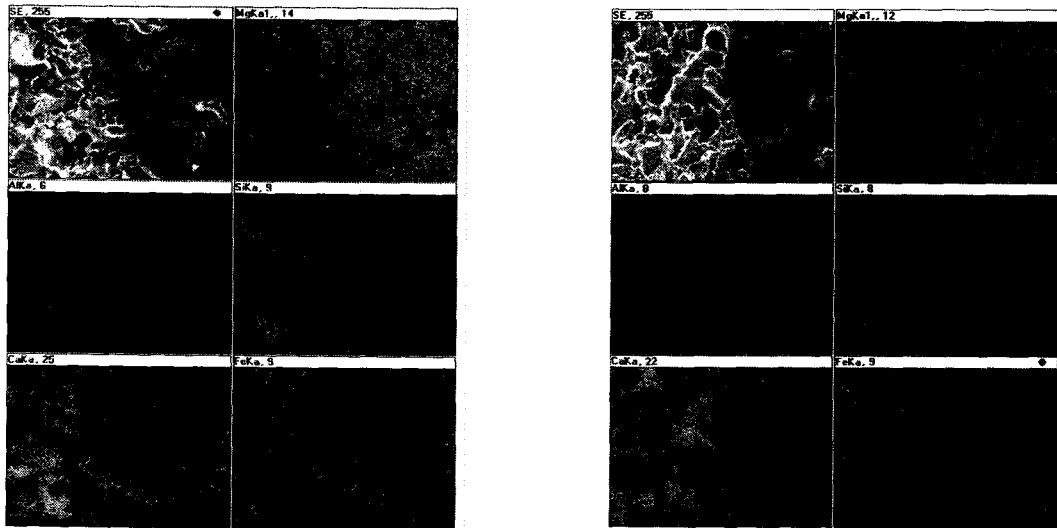


<그림 5> 알칼리 시험후 crack 형성 사진



<그림 6> 시멘트 coating 시험후 단면 사진

ferrite 상은 SiO<sub>2</sub>성분이 작을수록 CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 함량이 높을수록 융점이 증가된다.<sup>7)</sup> 그리고, 벽돌내 flux함량이 높을수록 우수한 시멘트 coating 부착성을 나타내나 시멘트 coating층이 탈락 후 발생할 수 있는 시멘트 광물에 대한 내마모성은 반대로 flux 함량이 낮을수록 우수하다.<sup>8)</sup> <그림 6>에 시멘트 coating 부착성 시험 후 각 시편을 cutting한 단면을 나타내었다. FBM을 적용한 MS벽돌이 가동면에 부착되어 있는 시멘트 coating의 부착 두께가 증가되었다.(3~5mm ⇒ 5~10mm) MC벽돌은 FBM 적용과 무관하게 대등한 부착성을 나타내었다.



(a) FBM에 부착된 시멘트 coating

(b) 해수 Cl'에 부착된 시멘트 coating

<그림 7> MgO Cl'에 부착된 시멘트 coating의 SEM 사진 및 원소 분포도

MS벽돌과 부착된 시멘트 coating 계면의 미세구조를 관찰하였다. <그림 7>은 서로 다른 종류의 MgO Clinker에 부착된 시멘트 coating의 미세구조를 관찰한 사진이다. 부착된 계면에는 Ca, Al, Fe 원소가 함께 분포하고 있는 영역이 존재한다. 고순도 해수 MgO Cl'에 부착된 시멘트 coating 보다 FBM에 부착된 시멘트 coating에서 이러한 영역이 넓게 분포하고 있다. 즉, FBM의 MgO 성분이 입계로 용해되어 periclase 결정 크기가 감소되고 입계의 두께가 증가되었다. 따라서, 용해된 MgO와 입계에 존재하는 CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Ferrite상의 용점을 증가시키는 역할을 하기때문에 FBM이 적용된 MS벽돌의 시멘트 coating 부착성을 향상시키고 ferrite상의 침투를 억제하는 것으로 생각된다. 또한, 침투된 ferrite상은 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel과의 반응으로 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 같은 저융점 화합물의 생성한다. 즉, 이러한 침투 저항성의 향상은 부착된 시멘트 coating의 탈락후 시멘트 광물에 대한 내마모성에 효과적으로 생각된다. 앞으로는 MS벽돌에서 FBM의 함량과 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel Clinker의 함량 변화에 따른 시멘트 coating 성, 내마모성에 대한 검토가 요구된다.

#### 4. 결 론

시멘트 kiln용 MC벽돌과 MS벽돌에 FBM을 적용한 결과는 다음과 같다.

1. FBM을 적용한 MC벽돌은 통기율이 저하되고 상온 및 고온 강도가 증가되었다.
2. FBM을 적용하여 약 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유한 MS 벽돌은 높은 고온 강도와 열충격 저항 계수 및 환원분위기에서도 저하되지 않는 고온 강도를 나타내었고 시멘트 coating 부착성이 향상되었다.

FBM 적용은 시멘트 kiln용 염기성 벽돌의 고온 강도와 시멘트 coating 부착성 향상에 효과적이다. 특히, FBM이 적용된 MS벽돌은 소성대용 Chrome-free벽돌로서 적용 가능하다.

#### < Reference >

1. Y. Kajita, F. Ozeki and T. Honda: Journal of the Technical Association of Refractories, 20[4] 266-270 (2000).

2. Y. Mizuno, K. Tokunaga, Y. Tsuchiya, H. Kozuka and T. Honda: Taikabutsu, 53[7] 430-431 (2001)
3. B. Gerald, M. Thomas and H. Harald: Proceedings of UNITECR'99, 201-203 (1999)
4. K. Hans-Jurgen, W. Guido: Proceedings of UNITECR'99, 204-207 (1999)
5. N. Yoshizawa, M. Yamasaki, M. Fujimori: Taikabutsu, 52[11] 605-606 (2000)
6. K. Yoshiharu, O. Fumihito, K. Hisao, H. Toru and O. Shigetoshi: Proceedings of UNITECR'99, 208-211 (1999)
7. Y. Yasuda, K. Itoh, M. Takemoto and J. Kadono: Shinagawa Technical Report, 34 43-62 (1991)
8. T. Suruga, E. Hatae, J. Yohitomi, K. Asano and T. Yamato: JTAR, 22[2] 126-131 (2002)