

Rotary kiln 燒成帶 벽돌의 alkali 侵蝕

韓 基 成
<仁荷大學校 教授・工學博士>

1. 序 論

시멘트工業에서 소요되는 耐火벽돌의 量은 cement clinker 1 ton 당 약 1kg이 되며 그중 약 60~70%는 燒成帶用 벽돌이다.

燒成帶用 벽돌은 많은 變遷을 해왔고 그것은 kiln의 變遷, 특히 rotary kiln의 改良 및 燒成條件의 變化에 따른 것이라 하겠다.

- 즉 1) air quenching cooler의 出現
- 2) 燃料의 重油로의 全燒轉換
- 3) S. P. kiln의 出現
- 4) kiln의 大型化
- 5) planetary cooler의 設備

등 rotary kiln에 대한 技術的인 裝置의 改良으로 사용하는 耐火벽돌의 品質向上 및 材質變化에 많은 영향을 미치게 한 것이다.

특히 최근에 와서 kiln의 大型化가 두드러지게 되었으며 그것은 clinker 製造技術의 발달에 의한 것으로 燒成量의 增大에 따른 熱效率向上을 이루게 되었다. 그러나 kiln 정지시의 生産量減少問題가 더욱 심각화되었고 操業條件은 더욱 苛酷化되었으며 따라서 燒成溫度의 上昇과 아울러 cement clinker에 의한 耐火벽돌 侵蝕의 激甚化를 초래하게 된 것이다. 일반적으로 燒成帶 벽돌의 壽命이 rotary kiln의 連續運轉壽命을 좌우하게 됨으로써 우리는 이에 대한 면밀한 檢討가 필요하리 하겠다.

燒成帶 耐火벽돌은 粘土質 chamotte 벽돌과 high alumina 벽돌에서 燒成 또는 不燒成의 chrome-magnesia 및 magnesia-chrome 벽돌을 거쳐 高溫燒成의 direct bond magnesia-chrome 벽돌로 變遷되어 왔다.

燒成帶 벽돌의 損傷의 原因은 여러가지 면에서 다를 수 있으나 여기서는 耐火벽돌을 구성하는 각종 成分의 高溫에서의 反應關係와 특히 alkali에 의한 侵蝕損傷關係를 여러 사람들의 研究結果에서 정리하여 보았다.

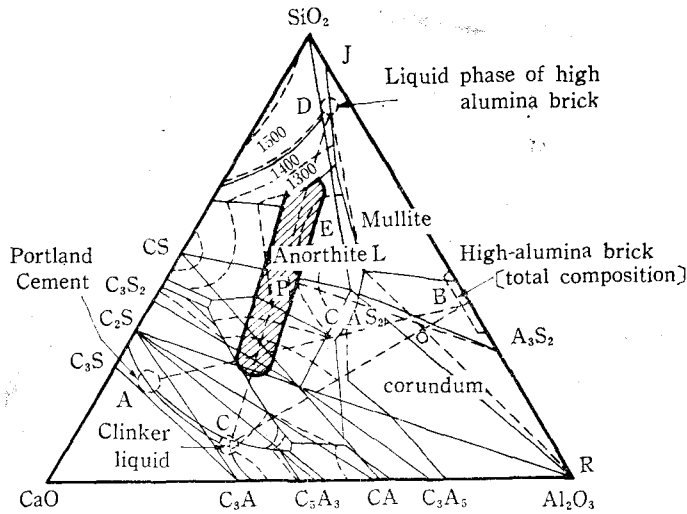
2. Clinker 와 耐火벽돌 사이의 舉動

cement clinker 의 특징은 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃ 의 主要成分과 각종 微量成分이 1400 ~1500°C 의 溫度에서 液相을 약 25% 정도 포함하는 半熔融狀態로 反應燒結하여 cement 化合物을 形成하는 것으로 이때 clinker 가 일부 벽돌 表面에 融着하여 일종의 耐火物的인 작용을 하는 coating 을 形成한다.

그러나 high alumina 벽돌과 鹽基性 벽돌과는 clinker 에 대한 舉動이 상당히 다르다.

1) High alumina 벽돌

<그림-1> 은 CaO—Al₂O₃—SiO₂ 의 三成分系圖이다.



<그림-1> System CaO—Al₂O₃—SiO₂ (Hugget)

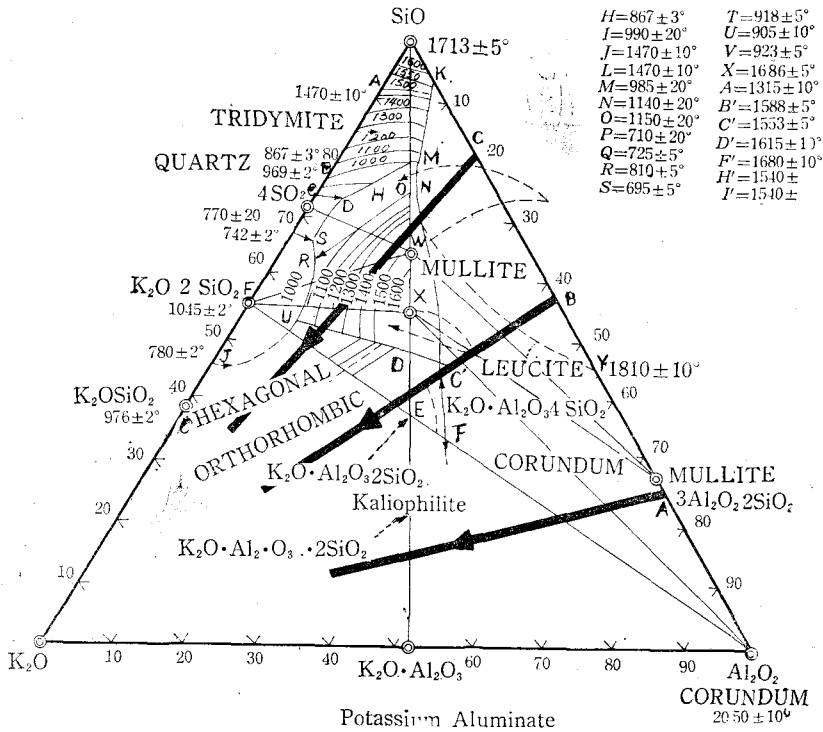
그림 중 A 부분은 clinker 成分, B 부분은 Al₂O₃ 가 60%, SiO₂ 및 약간의 CaO 를 포함하는 high alumina 벽돌의 成分을 근사적으로 나타내고 있다. 이때 clinker 중의 液相과 벽돌成分과의 관계를 다음과 같은 中間段階로서 생각할 수 있다. 즉

- ① 벽돌의 空隙에 clinker 液相이 侵入하고
- ② 擴散에 의하여 벽돌의 液相과의 混合이 이루어지며
- ③ 混合生成物과 벽돌의 固相과의 사이에도 反應이 일어나는 등이다.

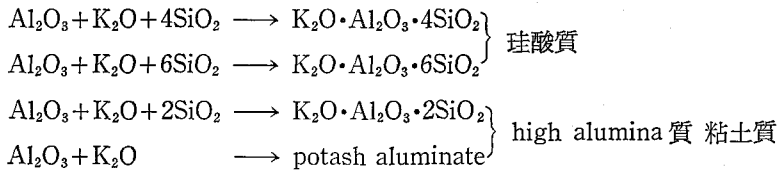
clinker 液相成分은 1500°C 等溫線上的 C 점이고 벽돌의 液相은 D 점에 해당된다. 이들 두 液相의 混合物은 CD 상에 있게 되고 1400°C 의 等溫線의 한가운데를 통과한다. 벽돌이 clinker 液相을 혼입한 때는 새로운 液相이 E 로 표시된 低融點 범위의 成分이 된다.

2) Magnesia 벽돌

보통 燒成製品인 magnesia 질 벽돌은 耐火度가 높은 骨材粒子(MgO, Cr₂O₃, Al₂O₃)를 silicate



<그림-2> System K₂O—Al₂O₃—SiO₂ (J.F. Schailer & N.L. Bowen)



이와같이 생성된 leucite와 kaliophilite가 粘土質 벽돌의 剝落現象의 원인이 된다는 것이며 치밀한 珪酸質벽돌이 alkali 侵蝕에 대한 損傷을 표면에 한정한다는 報告도 있다.⁵⁾

alkali의 侵蝕作用에 있어서 K₂O와 동시에 미량의 Na₂O의 共存作用이 重視되었고 Na₂O가 共存할 때 生成되는 鑛物은 kalsilite((K, Na) AlSiO₄)라고 생각되며 Na₂O를 固溶한 kaliophilite라고 본다.⁶⁾ 즉 K₂O는 Na₂O의 共存下에서 한층 活性化되고 K₂O單獨作用보다도 저온에서 膨大脆化作用이 심하게 일어난다. kalsilite는 kaliophilite보다도 生成溫度가 약 50~100°C 낮으며 Na₂O가 증가하면 高溫에서의 안정성이 부족되고 glass相을 生成하게 된다. Brisbane과 Segni⁷⁾는 각종 cement kiln用 耐火벽돌의 alkali 侵蝕에 대한 研究 結果를 보고하고 있다.

다음 <表-1>은 사용하지 않은 각종 耐火벽돌들의 化學分析 結果이다.

<表-2>는 사용 후의 珪石質벽돌과 high alumina 質 벽돌에 대하여 加熱面으로부터의 거리에 따른 alkali 量과 熱膨脹係數의 變化를 표시한다.

<表-1>

Chemical analyses of unused bricks

	A	B	C	D	E
SiO ₂	82.06	41.44	25.20	5.70	8.71
Al ₂ O ₃	14.21	51.97	67.29	8.06	14.35
TiO ₂	1.12	1.98	1.91	—	0.43
Fe ₂ O ₃	1.02	2.30	5.30	7.14	11.62
CaO	0.22	1.42	0.53	3.10	2.04
MgO	0.36	0.41	0.26	65.00	45.86
Cr ₂ O ₃	—	—	—	7.34	17.16
Na ₂ O	0.21	0.08	0.29	0.13	0.19
K ₂ O	0.92	0.56	0.42	0.02	0.03
loss on ignition	0.29	0.20	—	3.30	0.08
total	100.41	100.36	101.20	99.79	100.47
brick type	siliceous firebrick	high alumina (sillimanitic)	high alumina	magnesite* chrome clinkering	magnesite† chrome clinkering
zone of use	preheating calcining	calcining clinkering	clinkering	clinkering	clinkering

* chemically bonded

† prefired

<表-2>

Percentage of alkali and coefficient of linear expansion of attacked siliceous (A) and two high-alumina (B) bricks

	brick type								
	A	B				B			
distance in from brick surface (cm.)	0.1	0.75	2.5	5.25	7.5	0.5	1.5	3.0	4.0
potash:									
water-soluble	3.08	1.00	0.01	0.01	0.01	1.00	0.10	0.05	0.06
acid-soluble	16.88	6.95	1.73	1.44	1.46	5.39	1.20	0.53	0.25
soda:									
water-soluble	1.71	0.25	0.05	0.01	0.01	0.22	0.05	0.03	0.03
acid-soluble	3.36	0.25	0.28	0.28	0.26	0.20	0.11	0.03	0.01
total	25.03	8.45	2.07	1.74	1.74	6.81	1.46	0.46	0.35
coefficient of expansion × 10 ⁶	n. d	8.7	5.4	5.3	5.2	7.6	5.2	5.1	5.1

實驗에 있어서 water soluble 은 蒸溜水 중에서 1시간 끓인후 측정된 것이고 acid soluble 은 1:1 HCl 용액 중에서 15분간 끓여 측정된 결과이다.

<表-2>의 결과를 보면 表面에 가까운 쪽이 크고 内部로 감에 따라 적어지고 있다. 또한 K₂O 에서는 대부분이 acid soluble 임을 알 수 있다. 이 결과로 판단하건대 acid soluble 部分은

silicate glass 를 形成하고 있는 것이고 water soluble 部分은 K_2SO_4 가 主成分으로 되어 있는 것이다. 즉 表面에 glass 層을 形成함으로써 alkali 分의 浸透를 防止하고 高溫에선 熔損하게 되는 것이다.

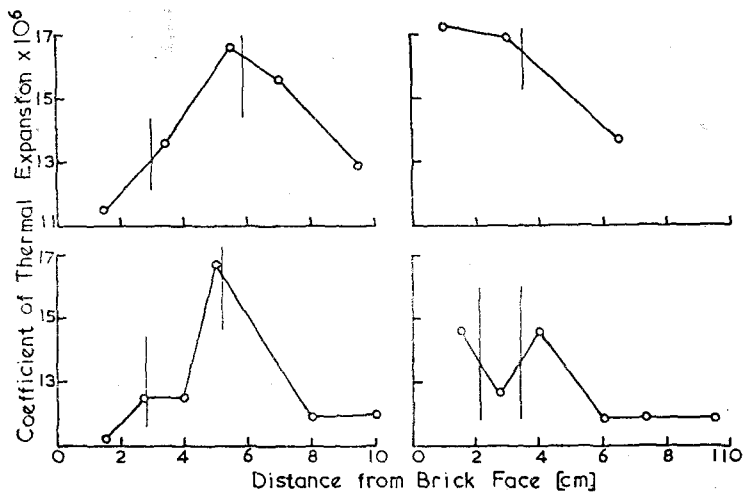
2) 鹽基性 벽돌

magnesia-chrome 벽돌에 대한 Brisbane 과 Segnit 의 實驗結果'를 <表-3>에 표시한다.

<表-3> Percentage of alkali and coefficient of linear expansion of two attacked magnesite-chrome bricks

	brick type							
	D					D		
distance in from brick surface (cm.) . .	1.5	3.5	5.5	7.0	9.5	1.0	3.0	6.5
potash :								
water-soluble . . .	1.88	4.48	5.61	5.61	1.76	6.6	5.7	2.9
acid-soluble. . .	0.05	0.09	0.12	0.11	0.03	0.6	0.3	0.1
soda :								
water-soluble . . .	0.27	0.72	0.78	0.82	0.32	0.5	0.6	0.4
acid-soluble. . .	0.07	0.09	0.11	0.11	0.07	0.2	tr.	tr.
total	2.27	5.38	6.62	6.65	2.18	7.9	6.6	3.4
coefficient of expansion $\times 10^6$	11.5	13.6	16.6	15.6	12.9	17.2	16.9	13.7

여기서는 high alumina 의 경우와는 반대로 water soluble 의 alkali 分이 많고 K_2O 가 가장 많은 곳은 加熱面에서 數 cm 되는 點에서이다. 또한 線膨脹係數도 내부쪽이 크며 alkali 量과 어떤 관계가 있음을 보여 주고 있다.



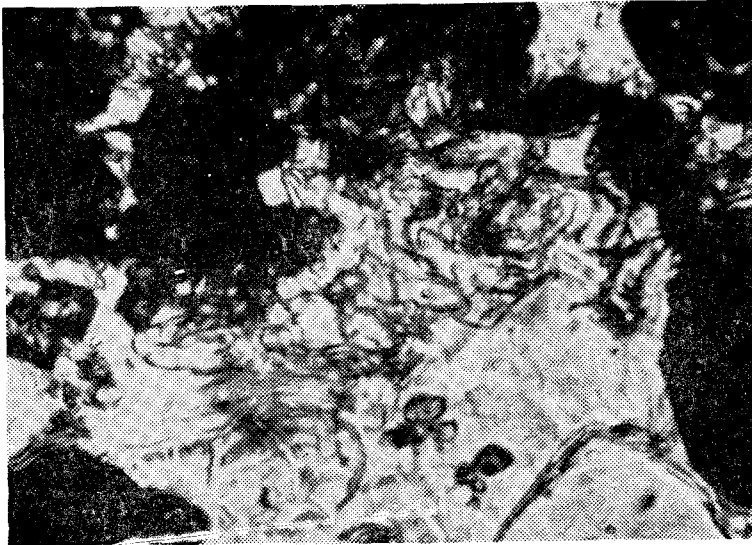
<그림-3> Thermal expansion of magnesite-chrome bricks.

위의 <그림-3>은 magnesia-chrome 벽돌의 큰 龜裂의 위치와 熱膨脹係數와의 관계를 표시한 것으로 그 係數가 급히 변화한 곳에 龜裂이 발생하고 있다. 垂直線으로 표시한 위치가 龜裂을 일으킨 곳이다. 이 龜裂을 일으킨 現象도 <表-3>에서의 alkali의 量이 많은 곳에 몰려 있음을 알 수 있다.

鹽基性벽돌에서의 alkali 침투의 깊이는 사용시간, 氣孔의 狀況에 따라 달라지며 多孔質의 것은 kiln shell側까지 침투하는 것도 있다.

이와같이 벽돌 내부까지 浸透해 들어간 alkali 분에 의하여 龜裂의 원인을 이루고 이것이 鹽基性 벽돌의 주요 損傷原因인 spalling 現象을 일으키는 것이라 생각된다.

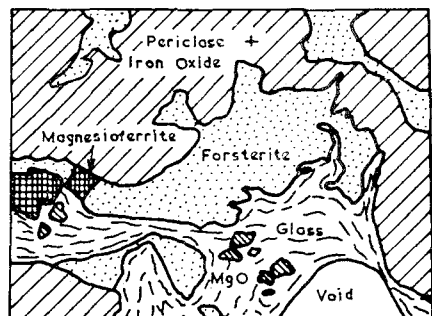
侵蝕 당한 벽돌의 斷面을 顯微鏡으로 관찰한 사진을 <그림-4>에 표시하였고 <그림-5>에 는 그 사진에 대한 模型과 설명을 표시하였다.



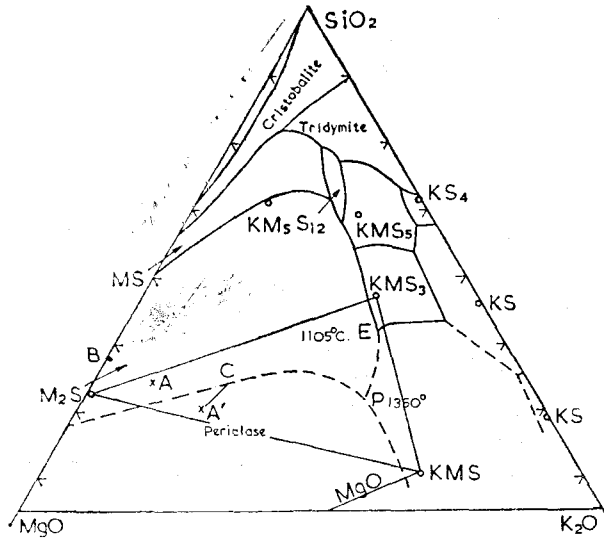
<그림-4> Potash-rich glass attacking forsterite. The small crystals of MgO are newly formed($\times 638$)

이 사진에서 검게 나타난 부분은 periclase 이고 그 밑으로 벽돌 중의 間隙質을 이루는 forsterite 에 alkali 가 作用하여 일부가 glass 相을 形成했음을 명백히 하고 있다. glass 相 중에는 유리된 MgO(periclase)가 존재하고 있고 한편엔 magnesioferrite($MgO \cdot Fe_2O_3$)의 結晶이 보인다.

K_2O 에 의한 侵蝕은 주로 벽돌의 forsterite 에 作用하여 소량의 低融點液相을 형성함으로써 이루어진



<그림-5> 그림-4의 스케취



<그림-6> System $K_2O-MgO-SiO_2$ (After Roedder, 1951.)

다. 이러한 現象은 $K_2O-MgO-SiO_2$ 系 相態圖(<그림-6>)에서 알 수 있다. 즉 間隙質의 組成(B點)에 10%의 K_2O 를 가하면 三角形 $M_2S-KMS-KM_3$ 안의 A點의 組成이 되고 그것은 共融點 E의 溫度인 $1105^\circ C$ 에서 融液을 包含하게 된 것이다.

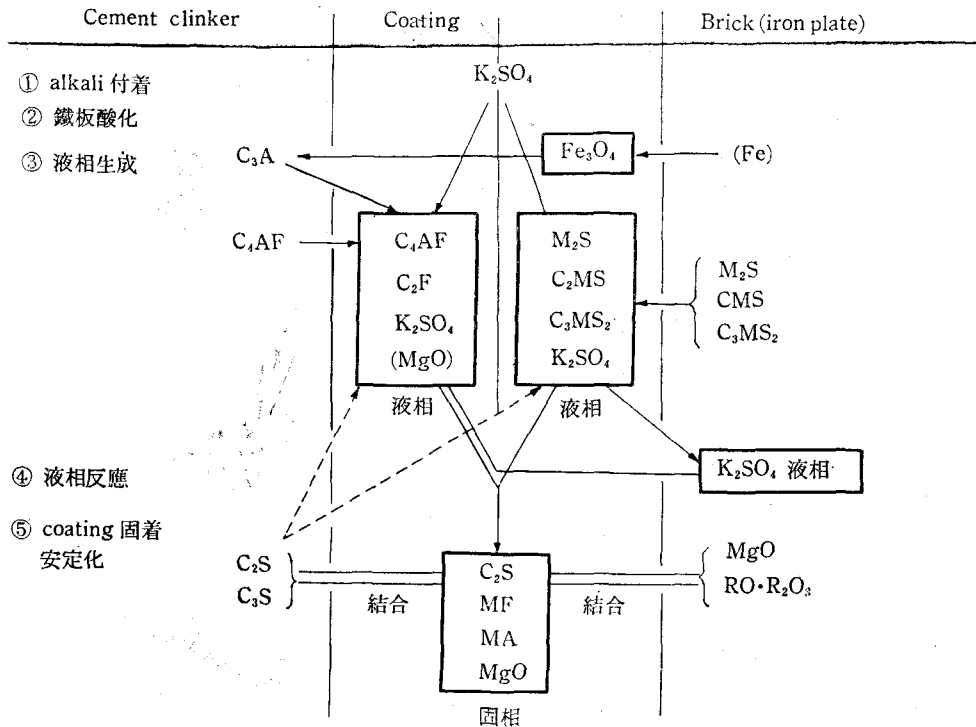
K_2O 의 量이 증가하여 部分的으로 作用할 때 混合物은 periclase의 初晶域(A')으로 들어가 融液안에서 periclase의 새로운 結晶을 형성하게 된다.

燒成帶의 中心部分 즉 焦點에서 耐火벽돌은 가장 높은 溫度의 作用을 받게 되므로 여기에서 alkali 黃酸鹽과 cement 鑛物에 의한 化學的侵蝕과 kiln 徑이 커짐에 따라 벽돌의 自重과 熱膨脹應力에 의한 壓縮疲勞까지 겹쳐지므로 構造的 spalling, 소위 peeling에 의한 損傷을 입게 된다.

이 부분의 벽돌의 壽命은 coating의 부착과 밀접한 關係가 있으므로 coating 形成에 관한 mechanism을 고찰해 보고자 한다.

安定한 coating이 부착함으로써 벽돌의 壽命을 크게 左右하게 되며 coating 形成 mechanism은 <그림-7>에 표시하는 反應을 생각할 수 있다.

- ① 첫째 原料나 燃料 등에서 오는 alkali sulphate가 벽돌面에 부착하고
- ② 다음에 鐵板의 酸化가 시작되고 이것이 cement clinker 중의 C_3A 와 反應하여 C_4AF 의 增大와 C_2F 가 生成하게 되고 거기에 alkali가 더해져 clinker 中の 液相 增大를 나타낸다.
- ③ 한편 벽돌 중의 silicate는 alkali의 浸入에 따라 溫度의 상승과 더불어 液相化한다.
- ④ 이 clinker 안과 벽돌 안의 液相은 反應후엔 높은 熔融點의 鑛物로 變化하고 固相化하며 alkali는 다시 벽돌의 안쪽으로 移動한다.



<그림-7> Coating 固着 mechanism 說明圖

⑤ 이 反應과 동시에 kiln 回轉에 의한 熱의 授受와 shell 에서의 熱의 放散으로 clinker 와 磚 돌이 固着結合되고 安定 coating 을 形成한다.

즉 coating 의 形成에는 液相의 生成과 固相化가 必要한 條件인 것이다.

사용한 磚들의 變質狀態를 檢討해 보면 일반적으로 coating 과 접촉되었던 쪽에 反應層, 다음에 浸透層 그 다음에 未變質層으로 구별할 수 있는 變質을 보여 주고 있다.

다음의 <表-4>에 표시한 化學分析結果는 coating 이 부착된 磚들의 접촉면으로부터 clinker (coating)와 磚들에의 거리를 달리하여 試料를 채취 試驗한 것이다. <表-1>에 未使用 磚들 (E)의 分析結果가 표시되어 있으며 對照해 보면 磚들에서 coating 쪽으로 移動한 成分은 MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃ 및 Fe₂O₃ 등이고 coating 에서 磚들쪽으로 移動한 成分은 CaO, SiO₂, alkali 등임을 알 수 있다.

物理的인 性狀의 變化상태를 보면 silicate bond brick 에 있어서는 浸透層과 未變質層의 境界 부분에 큰 龜裂이 발생하여 組織이 脆弱化되어 있었고 Direct bond brick 에 있어서는 浸透層과 未變質層의 境界부근에는 龜裂의 發生이나 組織의 脆弱化가 적었으나 오히려 反應層과 浸透層의 境界부근에 龜裂이 발생하는 傾向이 있었다.

〈表-4〉 Analyses of a Magnesite-chrome Brick Type E and Adhering Clinker

	Distance from clinker-brick interface (cm.)					
	Clinker		Brick			
	1.0	0.1	0.1	0.5	1.0	2.5
SiO ₂	19.88	14.77	5.47	6.05	9.39	11.00
Al ₂ O ₃	5.77	7.98	7.56	11.15	11.30	10.67
TiO ₂	0.20	0.20	0.20	0.20	0.40	0.40
Fe ₂ O ₃	5.00	4.97	9.06	10.33	9.96	9.84
CaO	56.96	50.68	18.51	5.54	3.77	5.78
MgO	8.07	16.98	46.98	45.42	45.60	44.61
Cr ₂ O ₃	2.24	1.97	1.86	9.30	14.60	15.64
Na ₂ O	0.75	0.78	1.35	1.39	0.83	0.43
K ₂ O	0.63	0.84	2.98	6.57	3.59	1.18
Loss on ignition	0.80	0.77	4.93	4.70	0.81	0.12
Total	100.30	99.94	98.90	100.65	100.25	99.67

4. 結 論

- ① silica 質 또는 high alumina 質 耐火物에 대한 alkali 의 作用은 비교적 低溫에서 蒸氣로서 作用하게 되며 耐火物의 骨材인 mullite 와 corundum 과 反應하여 結合組織을 崩壞시킴.
- ② 이들 벽돌의 alkali 에 의한 侵蝕作用은 벽돌의 表面에서 이루어지며 熱膨脹도 크게 增大시킴.
- ③ coating 形成은 燒結最高溫度 바로 직전에서 이루도록 하는 것이 重要하며 過熱하면 熔損을 초래함.
- ④ magnesia-chrome 벽돌에서는 高溫이라도 液相生成이 적고 熔損이 적음.
- ⑤ clinker 쪽에서 浸入한 alkali 는 間隙質인 forsterite 를 侵蝕하고 液相을 生成함.
- ⑥ 벽돌 깊숙히 浸入한 alkali 는 反應性이 비교적 적으나 熱膨脹을 增大시키고 spalling 을 발생시키는 경향이 있음.
- ⑦ 龜裂의 발생은 熱應力을 加重시키고 kiln 의 回轉에 따른 機械的인 應力을 초래시킴.
- ⑧ 鹽基性耐火物의 壽命을 길게 하기 위해서는 高純度의 magnesia 의 사용, SiO₂ 量의 最少化, 高溫燒成(1800°C 以上)으로 direct bond 製品化하여 熱 및 機械的인 應力을 줄이고 kiln 을 可能한 限 長期間 繼續運轉을 시키는 것이 捷徑일 것이다.

參 考 文 獻

- 1) S.M. Brisbane, E.R.Segnit, Australian Journ. Appl. Sci., [4-1] 158-164 (1953)
- 2) S.M. Brisbane, E.R. Segnit, Australian Journ. Appl. Sci., [4-2] 335-343 (1953)
- 3) 鹽谷陽一, 種村文數: 日本耐火物技術協會 “新しい窯爐とその耐火物”, 149-175 (1973)
- 4) 田賀井秀夫編 “續高溫材料工學” 日本化學工業社(1970)
- 5) S.E.McCune, T.R. Greaney, W.L. Allen, R.B. Snow, Journ. Amer. Ceram. Soc., [40] 187-195 (1957)
- 6) O.F. Tuttle, Amer. Journ. Sci., Bowen Vol. II, 553-567 (1952)
- 7) S.M. Brisbane, E.R. Segnit, Trans. Brit. Ceram. Soc., [56] 237-258 (1957)