

Preheater용 coating방지 castable에 대하여

박정목·선우식·송구*

〈朝鮮耐火化學工業(株) 技術研究所〉

1. 序 言

Preheater chamber, duct, 假燒爐, 下段 cyclone의 천정 및 側壁部, 원료 shute에 cement 원료가 coating이 되면 耐火物이 손상을 입게 되며 조업에 지장을 초래하게 된다. Preheater用 耐火物은 耐磨耗性, 耐alkali性, 耐spalling性, 作業性 특히 耐coating性이 요구되는데 본 실험에서는 coating 附着機構와 耐火物과 원료와의 反應性을 고찰하고 기존 사용품에 비해 coating 부착성이 적으며 要求特性을 향상시킨 결과를 도출하였다.

Fig. 1은 rotay kiln의 preheater 부위를 나타낸 것인데 빗금친 부분이 주로 coating이 부착되는 부분이다.

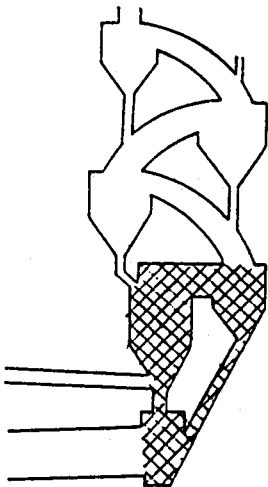


Fig. 1. Coating adhesion zone.

2. Coating 附着機構

Preheater에 원료가 부착이 될 때 일반적으로 軟質coating과 硬質coating으로 구분되는데 cyclone 천정 및 側壁部, 원료shute, orifice 에는 軟質coating이 형성되며 inlet chamber와 duct, 假燒爐 등의 온도가 높은 부위에는 硬質coating이 부착되는데 사용하는 원료와 연료의 사용조건 및 조업조건에 따라 달라진다.¹⁾

2-1 軟質 coating

① 생성온도는 800℃~1,000℃이다.

② Alkali 특히 K₂O가 주요인으로서 耐火物과의 生成鑛物은 K₂O·Al₂O₃·4SiO₂의 低融點鑛物이다.

③ 附着機構는 원료의 dust와 alkali가 耐火物에 부착되면 K₂SO₄·2CaSO₄의 低融點化合物을 생성하는데 融點이 낮으므로 爐材에 침투하여 점성을 유지하므로 원료의 dust와 alkali 성분이 반복적으로 接着, coating이 成長하여 軟質coating이 된다.

2-2 硬質 coating

① 생성온도는 1,000℃~1,200℃이다.

② CaSO₄가 주요인으로서 耐火物과의 生成鑛物은 2CaO·Al₂O₃·SiO₂이다.

③ 附着機構는 온도가 높기 때문에 alkali가 氣相反應으로 인하여 coating 成長이 빠르며 원료와 분위기 중의 SO₃가 반응하여 CaSO₄를 生成하는데 온도의 影響으로 燒結하여 견고한 co-

ting이 형성된다.

3. Preheater 用 耐火物의 要求特性

① 원료의 dust가 부착되지 않아야 한다. — cement 성분인 CaO와 耐火物과의 반응에 의한 coating 부착이 없어야 하며 반응이 되더라도 늦게 되어야 한다.

② coating 부착시 제거가 용이해야 한다. — coating이 부착될 경우 耐火物이 손상되지 않도록 쉽게 제거할 수 있어야 한다.

③ 耐磨耗性を 유지하여야 한다. — 원료 하강 및 coating 제거 작업시 耐火物이 탈락 또는 마모되지 않도록 耐磨耗性を 유지하여야 한다.

④ 耐spalling性を 유지하여야 한다. — 조업 전후와 coating 제거 작업시 고압의 물을 분사할 경우 열적인 변화에 의한 crack 발생, 탈락현상이 발생되지 않도록 耐spalling性を 유지하여야 한다.

⑤ 耐alkali性を 유지하여야 한다. — 원료와 연료 중에 함유된 alkali 성분과 耐火物이 반응하여 crack 발생과 低融點化合物의 생성이 없도록 耐alkali性を 유지하여야 한다.

⑥ 作業성이 양호해야 한다. — Preheater 시공시 耐火物이 충분한 성능을 발휘할 수 있도록 作業성이 양호해야 한다.

4. 實驗方法

4-1 공시 castable

비교실험에 사용한 castable의 성분과 물성은 Table 1.에 나타냈는데 현재 preheater에 사용 중인 기존 사용품 A, B와 preheater 용으로 개발한 개선품을 비교하였다. 개선품의 특성은 기존 사용품과 달리 SiC가 첨가된 제품으로서 시공시의 첨가수분량이 기존품의 절반이며 강도면에서도 넓은 영역에서 고강도를 나타내고 기공률도 작은 치밀질 고강도 castable이다.

4-2 공시 coating 시료

Table 1. Properties of the Castable.

		Conventional		Improved
		A	B	
화학성분 (%)	Al ₂ O ₃	36	55	28
	SiO ₂	53	39	32
	SiC			33
첨가수분(%)		14.5	13	7.2
선변화율 (%)	110℃	-0.03	0	0
	1,000℃	-0.15	-0.15	-0.12
	1,300℃	-0.27	-0.24	-0.12
압축강도 (kg/cm ²)	110℃	196	251	878
	1,000℃	122	139	1,097
	1,300℃	170	194	1,118
기공율 (%)	110℃	19.71	18.53	9.65
	1,000℃	27.0	24.99	14.01
	1,300℃	26.68	24.50	13.0

Table 2. Chemical composition of the coating material.

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	R ₂ O
원료	43.6	14.8	1.8	3.2	0.7
coating 품	60.7	17.9	5.8	5.4	2.9

Coating 實驗에 사용한 시료 성분은 Table 2.와 같으며 현장의 원료와 preheater에 부착된 coating을 sampling하여 coating 부착 test 시료로서 사용하였다. coating 품은 원료에 비하여 CaO와 alkali가 많은 것이 특징이다.

4-3 作業性 實驗

Preheater는 시공시 장소가 협소하고 vibrator를 사용할 수 없기 때문에 양호한 재질을 선정하기 위한 시공성 판단방법으로 flow table을 사용하여 free flow와 tap flow값을 측정 비교하였다.

4-4 Spalling 실험

열충격에 의한 spalling 실험방법으로서 panel 爐를 사용, 공냉과 수냉을 실시하면서 crack 발생상태를 비교하였다.

— 공시체 size : 230 × 90 × 65 mm

— 조 건 : 상온 ↔ 1,200℃ 반복(5회 공냉, 3회 수냉)

4-5 마모실험

마모성 판단방법으로 Fig.2와 같이 강도와 내마모성에 상관관계가 있으므로²⁾ 열간강도를 측정하고 sand를 사용, 고압으로 분사하여 냉간, 열간 상태에서 마모 test를 실시하여 비교하였다.

1) 열간강도와 마모성

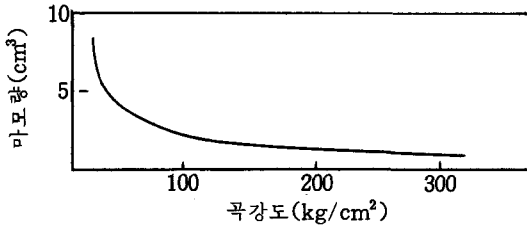
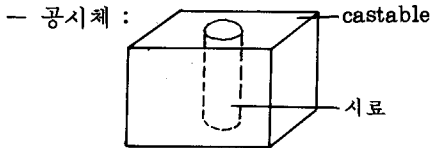


Fig. 2. Relation of hot M. O. R and abrasion.

2) Sand 분사실험

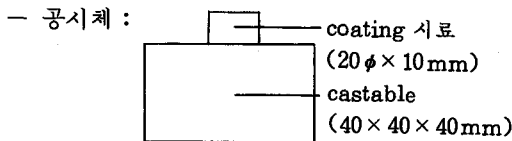
- 공시체 : 230 × 114 × 45 mm
- 압 력 : 3.5 kg/cm²
- 온 도 : 상온, 900℃
- 판 단 : 마모부위체적 및 마모지수 산정

4-6 Alkali 실험



- 시 료 : K₂SO₄ : Na₂SO₄ = 7 : 3
- 온 도 : 1,000, 1,100, 1,200℃ × 5hrs
- 판 단 : 실험 후 crack 관찰, EDX에 의한 alkali 침윤확인, XRD에 의한 생성물 관찰

4-7 Coating 부착 test



— 온 도 : 900℃, 1,000℃, 1,100℃, 1,200℃ × 5hrs

— 판 단 : 실험 후 castable과 coating시료와의 접착면 관찰, XRD에 의한 생성광물 관찰

5. 實驗結果

5-1 作業性

Flow table에 의한 시공성 비교실험 결과 Table 3.과 같이 改善品이 既存品 A, B에 비하여 높은 flow 값을 나타내며 특히 free flow의 값이 크기 때문에 시공시 vibrator를 사용하지 않아도 既存品보다 충전이 양호하게 시공될 수 있다.

Table 3. Result of the flow table test.

		직 후	10 분	30 분
Con.	A	112 (207)	110 (180)	101 (154)
	B	125 (226)	119 (220)	105 (194)
Impr.		155 (226)	155 (224)	135 (199)

5-2 Spalling

既存品과 改善品의 spalling 性 비교 결과는 Fig. 3처럼 既存品은 1회 공냉시부터 crack이 발생하였으나 改善品은 crack 발생이 없었으며 가혹한 수냉을 실시할 경우 既存品은 crack 발생과 확장이 심하였으나 改善品은 hair crack만

		Co.-A	Co.-B	Impr.
공냉	1회			
	5회			
수냉	8회			

Fig. 3. Result of the spalling test.

발생하여 既存品보다 耐spalling 性が 양호하였다. 改善品이 既存品보다 耐spalling 性が 양호한 이유는 SiC를 사용하였기 때문이다.

5-3 磨 耗

5-3-1 熱間強度 實驗

Table 4. Result of the Hot M. O. R.

	Conventional		Improved
	A	B	
900℃ × 1 hr	48	50	230 <
1,000℃ × 1 hr	40	46	230 <
1,100℃ × 1 hr	31	35	199
1,200℃ × 1 hr	29	32	165

5-3-2 磨耗實驗

— 열간강도 시험결과 Table 4.와 같이 既存品 A, B에 비하여 改善品이 높은 강도를 나타내었다.

— 既存品과 改善品の 냉간과 열간에서 마모 실험한 결과 改善品이 높은 耐磨耗性을 나타내었다.

— Photo 1 에서와 같이 既存品은 골재 주위

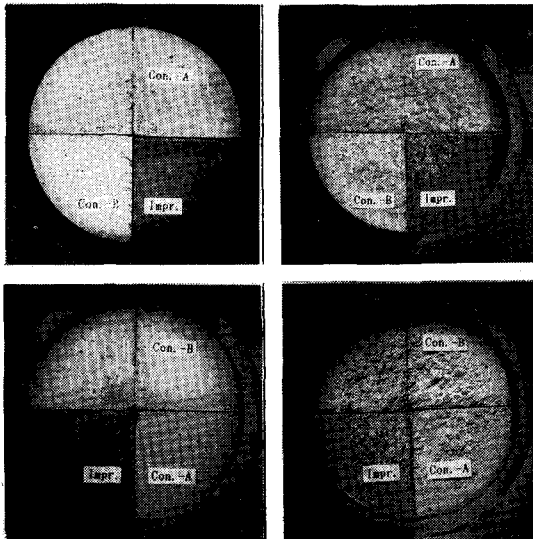


Photo. 1. The sample of abrasion test (above: below: 900°C left: before test, right: after test).

의 matrix 부의 마모가 심하게 된 것을 알 수 있으며 改善品은 골재부와 matrix 부가 동일한 pattern 으로 마모됨을 알 수 있다.

— 실제 강도와 마모실험을 실시한 결과 Fig 2와 같이 강도가 클수록 耐磨耗性이 커진다는 이론과도 일치하였다.

— 改善品이 既存品에 비하여 耐磨耗性이 우수한 이유는 低水分·緻密化에 의한 특성으로 여겨진다.

5-4 Alkali

5-4-1 溫度別 test

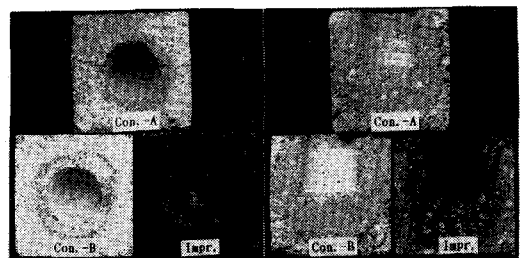
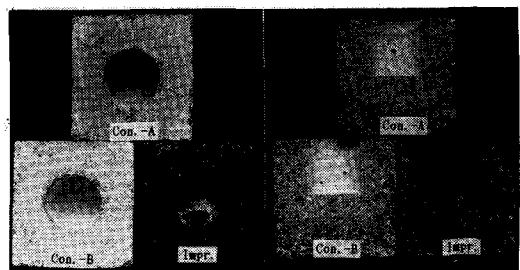
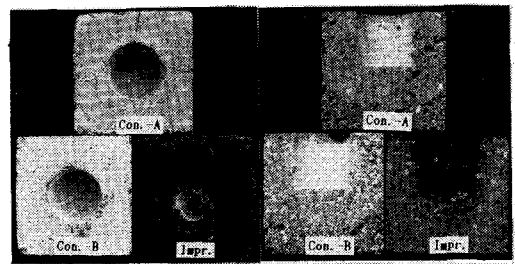


Photo. 2. Appearance and cutting face of samples after alkali test.

5-4-2 電子顯微鏡 觀察

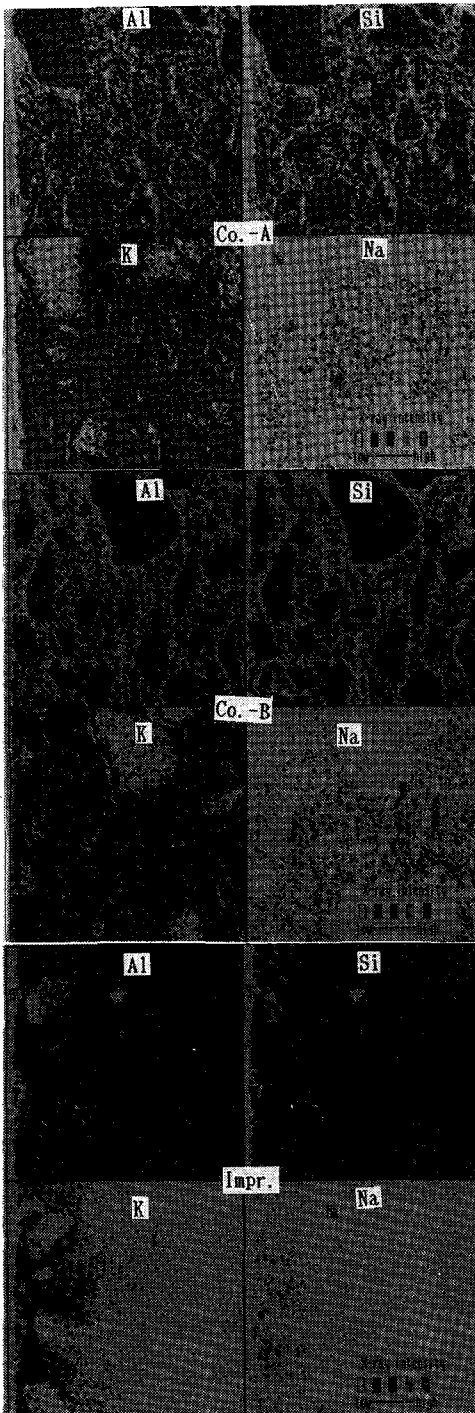


Photo. 3. EDS image for the hot face of sample after alkali test.

5-4-3 生成鑛物 觀察

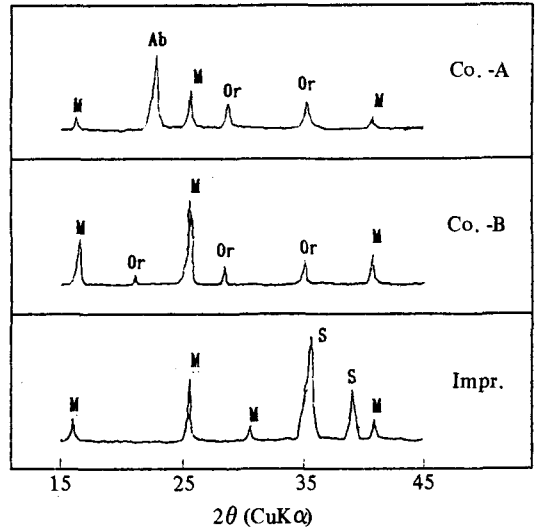


Fig. 4. X-Ray diffraction analysis of hot face after alkali test.

5-4-4 氣孔径 分布

— Alkali에 대한 侵食性 비교실험 결과 Photo.2에 나타난 바와 같이 既存品은 1,000℃부터 crack이 발생되었으며 소성온도가 높아짐에 따라 crack 발생이 많고 크기도 커졌으나 改善品은 crack이 발생되지 않고 양호하였다.

— Cutting면을 관찰한 결과 既存品은 침윤에 의한 이질층 형성이 뚜렷하였으며 改善品은 침윤이 되지 못하고 상부로 over flowing 된 것을 알 수 있었다.

— Alkali 침윤을 관찰하기 위하여 hot face 면에 대한 EDX 관찰 결과 Photo.3에 나타난

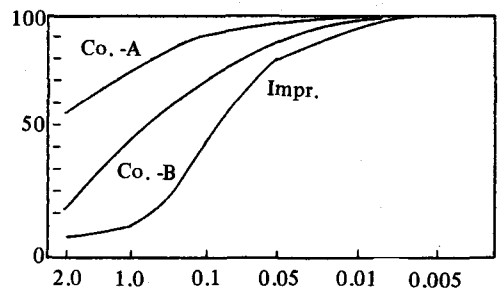


Fig. 5. Pore distribution of samples.

온도 (°C)	구분	소 성 후			제 거 후		
		Co. - A	Co. - B	Impr.	Co. - A	Co. - B	Impr.
900	原料						
	코팅						
1,000	原料						
	코팅						
1,100	原料						
	코팅						
1,200	原料						
	코팅						

Photo. 4. Appearance of the coating adhesion test.

Table 5. Result of the abrasion test.

		Conventional		Improved
		A	B	
마모량 (m ³)	상온(3분)	6.3	5.4	1.3
	900°C(10분)	45.3	34.9	9.1
마모 지수	상온	100	84.4	20.3
	900°C	100	77.0	20.1

바와 같이 既存品은 내부까지 K, Na가 분포된 것을 알 수 있으며 改善品은 표면에만 존재하는 것으로 보아 改善品이 alkali에 대한 내침윤성이 양호함을 알 수 있다.

— Alkali와의 반응에 의한 生成鑛物을 관찰한 결과 Fig.4와 같이 既存品은 Albite나 Orthoclase의 低融點 化合物이 생성되었음을 알 수 있으나³⁻⁶⁾ 改善品에서 다른 鑛物의 生成은 확인할 수 없었다.

— SiC가 첨가된 改善品の alkali에 대한 抵抗性이 우수한 이유로서는 SiC 첨가에서의 표면 glass질 형성과 Fig.5에서와 같이 既存品에 비해 기공경이 작고 Table1에서와 같이 氣孔率이 작아 치밀하기 때문으로 여겨진다.

5-5 Coating 부착 test

5-5-1 溫度別 test

— Coating 부착실험 후 切斷面 觀察

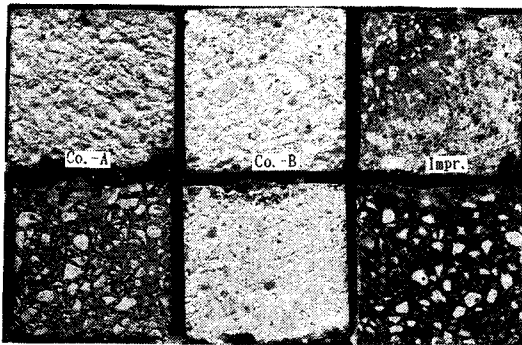


Photo. 5. Appearance of cutting face after coating adhesion test
(above: 1,300°C, below: 1,400°C)

— Coating 실험 후 生成鑛物 觀察

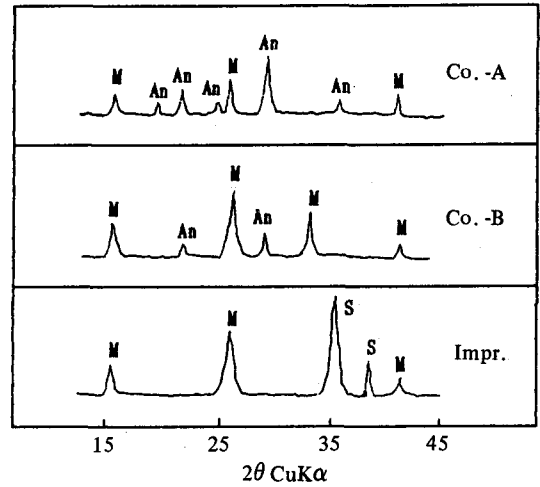


Fig. 6. X-Ray diffraction analysis of samples after coating adhesion test (at 1300°C).

— Cement 원료를 사용하여 coating 부착실험한 결과 既存品은 Photo. 4에서 나타난 바와 같이 900°C, 1,000°C, 1,100°C에서 반응에 의한 부착은 없었으나 1,200°C에서는 castable 표면에 coating이 形成되었으며 改善品은 1,200°C까지 coating이 없었다.

— Alkali가 함유된 현장 附着品을 사용하여 실험한 결과 既存品은 Photo. 4에서 나타난 바와 같이 1,100°C부터 castable에 부착되었으며 1,200°C에서는 견고한 coating이 형성되었으나 改善品에서는 coating 부착없이 양호하였다.

— 生成鑛物을 확인하기 위하여 1,300°C, 1,400°C로 가열한 후 cutting면을 관찰한 결과 Photo. 5에 나타난 바와 같이 既存品은 시료와의 接着面에서 변질층이 형성되었으나 改善品에서는 形成되지 않았다.

— Fig.6은 변질층의 X-Ray 분석결과로서 既存品에서는 低融點 鑛物인 Anorthite의 생성이 확인되었는데 이것은 시료 중의 CaO와 castable 중의 Al₂O₃·SiO₂가 반응하여 생성된 것으로 여겨지며 改善品에서는 다른 鑛物은 생성되지 않았다.

— 既存品에 비해 改善品에서 coating 부착이 적은 이유로서는 치밀질 type에 의한 alkali의

침입방지, 改善品에 함유된 SiC 산화시 gas 발생으로 인하여 coating 시료와 castable과의 반응이 늦기 때문에 여겨진다.^{7,8)}

6. 結言, 考察

		Conventional		Improved
		A	B	
作 業 性		G	G	V. G
耐 spalling 性		B	B	V. G
耐 磨 耗 性	熱間強度	B	B	V. G
	耐 磨 耗 性	B	B	V. G
耐 alkali 性		B	B	G
耐 coating 性	900 °C	V. G	V. G	V. G
	1,000 °C	B	G	G
	1,100 °C	B	G	G
	1,200 °C	B	B	G

* B: Bad, G: Good, V. G: Very Good

— Preheater에 사용되는 기존 castable A, B와 SiC가 함유한 改善品을 사용하여 preheater용 castable로서 기본 특성별로 실험한 결과 改善品이 우수하였는데 그 이유는 高強度·緻密化

에 의한 耐 磨 耗 性과 耐 alkali 性의 향상, 粒度配合에 의한 作 業 性 향상, SiC 사용에 의한 耐 alkali 性, 耐 spalling 性 및 耐 coating 性의 향상으로 사료된다.

<참 고 문 헌>

1. Cement 用 耐火物, Preheater 部 原料 附着防止 用 耐火物 1-12, 1990.
2. 不定形 耐火物, 不定形耐火物の 손모機構, 200, 1978.
3. 耐火物, 耐火物の 기상침식에 대하여 34, 1970 (volume 22).
4. British ceramic society, alkali attack on blast furnace refractories 92-97, 1978.
5. 耐火物과 그의 應用, 기체에 의한 침식, 153.
6. Journal of the American ceramic society. reaction between K_2O and Al_2O_3 Refractories 187-195 (volume 40).
7. Cement 用 耐火物, Preheater 部 耐火物 耐 coating 性 SiC 質 不定形 耐火物, 116-124, 1989.
8. Cement 用 耐火物, Preheater coating 附着防止 SiC Castable 125-132, 1989.