

시멘트 Kiln Outlet부 응력저항성 Castable 적용

Thermo-, Mechanical resistant Castable for the Outlet area
in Cement Rotary Kiln

강해성* · 정준철

전병각 · 이승용

<조선내화 기술연구소>

<성신양회>

Abstract

As the material for Out-let(exit area), which is applied at the rotary kiln of cement factory, the castable of high density, with the chemical composition of above 90% of Alumina and the CCS (Cold Crushing Strength) of above 1000kg/cm², has been applied. For the demand background of such a premium grade of refractories, the application area not only plays essential part in operating, but also can cause perilous damage in case of trouble. However, in spite of the application of such highest quality of product, the life time can not last more than 6~10 months, so that it has been required a adequate product, which can be used stably over 1 year long.

In this report, there is the introduction of newly developed castable material apt for the above-mentioned cement manufacturing process. For the sake of satisfying this kind of highly demanded condition, there was combined consideration from the standpoint of thermal, chemical, strength view. So that, there was an investigation into structural strengthening through newly designed material.

1. Introduction

최근, 국내외적인 경제상황을 볼 때 시멘트 공장에서도 생산원가 절감, 효과적인 내화물 사용

관리, 수명향상 등에 대한 활동들이 그 어느 때보다 관심을 갖게 환경에 이르게 되었다.

Cement rotary kiln outlet부위의 내화물은 고온의 소결된Clinker가 cooler로 배출되는 부위로 내마모성과 cooler에서의 냉각공기와 접촉되어 열충격 저항성이 요구되며 Alkali 증기분위기에 서 조직열화가 심한 부위로 알려져 있다.

이 부위의 Kiln shell은 변형이 심하고 용접등의 흔적으로 정형벽돌의 축로가 어렵기 때문에 부정형 내화물이 시공되고 있으며 재질적으로 열충격에 의한 spalling이 심하여 염기성 재질이 아닌 산중성계의 내화물이 사용되어 지고 있다. 구체적으로kiln outlet부 castable의 손상원인을 고찰해보면 다음과 같다.

Brick Outlet castable

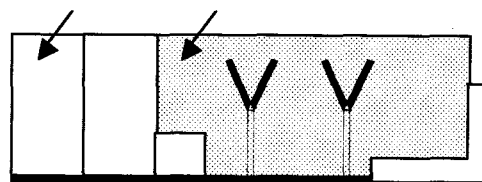


Fig. 1 Rotary kiln outlet부의 모식도

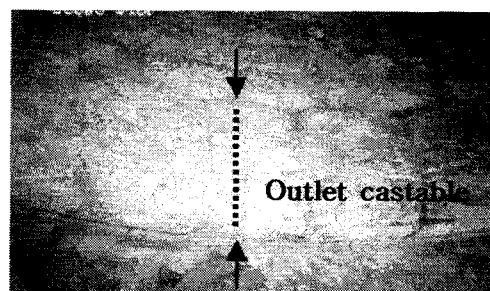


Fig. 2 Out-let castable의 손상상태

- 1) Cement Clinker에 의한 castable과 내열 Segment의 조기마모 손상과 2)열적,기계적 응력에 의한 crack 발생 3) Alkali성분의 침투로 이질층이 형성되고 또한 시멘트 코팅의 부착, 탈락시 내화물의 동반탈락 4) Cooler에서 들어오는 찬공기와외의 경계부로서 열적인 spalling 등을 꼽을 수 있다. 따라서 내화물의 수명을 향상시키기 위한 개선 방향은 열적, 구조적, 기계적 응력저항성을 향상시키는 방향으로 진행하는 것이 필요하다

2. Experiment Procedures

2.1 Al₂O₃ 50~90% Castable

본 실험에서는 기존의 적용 재질인 Corundum질 low cement castable, CONV1(LCC)과 Mullite가 주광물상인 골재를 사용한 ultra-low cement castable (ULCC) 신개발 재질2종, 그리고 Al₂O₃ 50%급, CONV2(LCC) 총4종의 특성을 비교 평가하였다.

비교시험에 사용한 신재질은 비교적 고온에서 용적안정성이 양호한 Al₂O₃ 47~70%급 주골재로 구성되어 있는 ULCC이다. 첨가수분을 감소시켜 치밀화를 유도하기 위하여 초미분의 microsilica를 다량 사용한 것이 특징이며 이때 나타나는 유동성이 떨어지거나 경화시간이 지연되는 문제는 특별 조합된 additives와 2~3 μ m의 입경을 가진 활성 alumina를 첨가하여 해결하였다.

●. 특성 평가항목

- Abrasion Resistance TEST
 - Hot Modulus of Rupture(HMOR)
 - Thermal shock resistance parameters
R, R''' Calculation
 - Cement clinker와 Coating Reactivity 고찰.
- 1) Abrasion Resistance & Hot Modulus of Rupture

Table. 1 Physical properties

	CONV 1	HRS- A	HRS- B	CONV 2
Chemical Comp.(%)				
Al ₂ O ₃	90	49	70	50
SiO ₂	5	47	26	46
CaO	2.1	0.4	0.5	1.5
Bulk Density (g/cm ³)				
1000℃	3.00	2.50	2.77	2.26
1350℃	2.96	2.51	2.75	2.29
P.L.C (%)				
1000℃	-0.20	-0.06	-0.12	-0.19
1350℃	-0.25	-0.12	-0.09	+0.06
M.O.R (kg/cm ²)				
1000℃	210	192	236	97
1350℃	306	200	248	196
C.C.S (kg/cm ²)				
1000℃	1100	955	1080	588
1350℃	1150	810	1310	1161
Water added.(wt.%)	4.0	4.8	5.2	6.5

●. 실험조건

- 시편 1200℃-3hr
- 기준 ASTM C704
- 마모재료: SiC Grit 0.7~0.3mm

Table 2는 마모실험과 열간곡강도를 측정한 결과이다. ULCC재질은 Corundum재질대비 내마모성이 다소 떨어지는 수치를 나타내지만 1400℃ HMOR은 기존의 재질보다 월등히 높게 나

Table. 2 Abrasion Resistance & HMOR results

	CONV 1	HRS- A	HRS- B	CONV 2
마모율(cm ³ /hr)	12.52	18.04	11.60	53.46
마모지수	1	1.39	0.90	4.27
HMOR(kg/cm ²)				
1200℃-1hr	220	223	230	97
1400℃-1hr	32	117	135	38

타남이 특징이다. 이는 ULCC의 저CaO함유에 따른 열간 glass phase의 생성량이 적기때문으로 생각된다.

2) Thermal shock resistance

열충격 저항성을 평가하는 방법으로 Kingery parameter(R)와 Hasselman parameter(R''')를 이용하였다. 초기 crack 발생에 대한 저항치를 온도(℃)로 표시하는 "R" 값과, Crack이 성장하는 저항성을 나타내는 지수인 R''' 값을 계산하여 이론적인 열충격 저항성을 평가하는 판단지표로 활용하였다.

$$R = \frac{\sigma_F (1-\nu)}{E \alpha} \quad R''' = \frac{\gamma E}{(1-\nu) \sigma_F^2}$$

σ_F ; Fracture stress (Modulus of rupture)
E ; Elastic modulus
 ν ; Fracture energy
 α ; Thermal expansion coefficient
 ν ; Poisson's ratio

Table. 3 R, R''' 계산

	CONV 1	HRS-A	HRS-B	CONV 2
R(℃)				
1000℃	15.77	50.14	55.65	24.01
1200℃	16.52	46.33	52.23	31.22
R'''(cm)				
1000℃	6.81	3.45	4.53	7.06
1200℃	5.52	3.64	4.92	4.01

이러한 이론적 계산값이 실험적 오차로 인하여 다소의 부정확한 측면도 없지 않으나, 전반적인 열충격 경향을 나타내는 값으로 판단해도 무리가 없을 것 같다

3) Cement Coating 반응성

● 실험방법

- 회전침식 1450~1500- 10hr
- 시멘트 코팅성분과 내화물의 반응성 고찰
- 시편에 그림과 같이 홈을 파서 시멘트 코팅시료를 삽입후 실험.

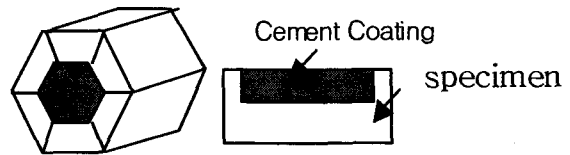


Fig. 3 Cement Coating 반응성 실험모식도

- 시멘트 코팅성분

화학조성 SiO₂ 21.49, Al₂O₃ 6.09 CaO 60.83
MgO 3.64 Fe₂O₃ 2.38 SO₃ 2.94 K₂O 1.96
광물조성 C₂S C₃A, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO계

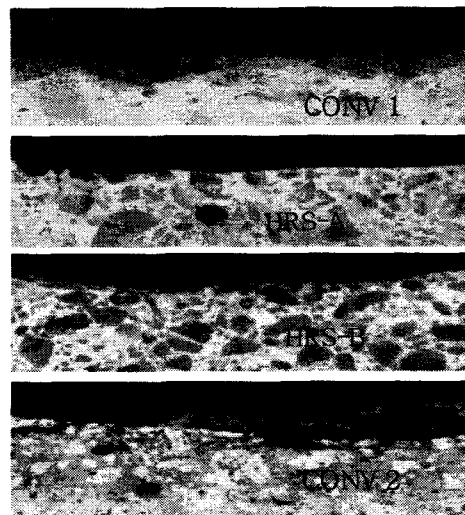


Fig. 4 Cement Coating 침식반응후 시편단면

Table. 4 침식시험후 가동면부의 광물조성

	주광물상
CONV 1	α -Al ₂ O ₃ , Gelnite
HRS-A	Cristobalite
HRS-B	Mullite, -Al ₂ O ₃
CONV 2	Mullite, -Al ₂ O ₃ , Cristobalite

4) Results and Discussion

내열충격성을 개선하기 위한 목적으로 기존의 Corundum질 castable과 Al_2O_3 50~70% ULCC 재질을 비교시험한 결과, ULCC재질은 열간에서 기계적 팽창응력에 대한 저항성을 나타내는 H.M.O.R 값과 열충격 저항성의 판단기준인 R , R'' 의 값을 비교분석한 결과 기존재질대비 열충격 응력 저항성이 유리할 것으로 판단되었다. 또한 Cement Clinker와의 화학적 반응성 및 침투성이 현저히 낮아 변질층 형성에 따른 structural crack발생이 적을 것으로 판단되었다. 그러나 기계적 마모 특성면에서는 신재질이 기존의 Corundum 재질 대비 다소 열위하였고 이 부분에 대한 개선과 또한 물리적인 성질중의 Permanent linear change(PLC)가 사용온도의 영역에서 팽창성을 갖도록 재질적인 보완도 좀더 필요할 것으로 생각된다.

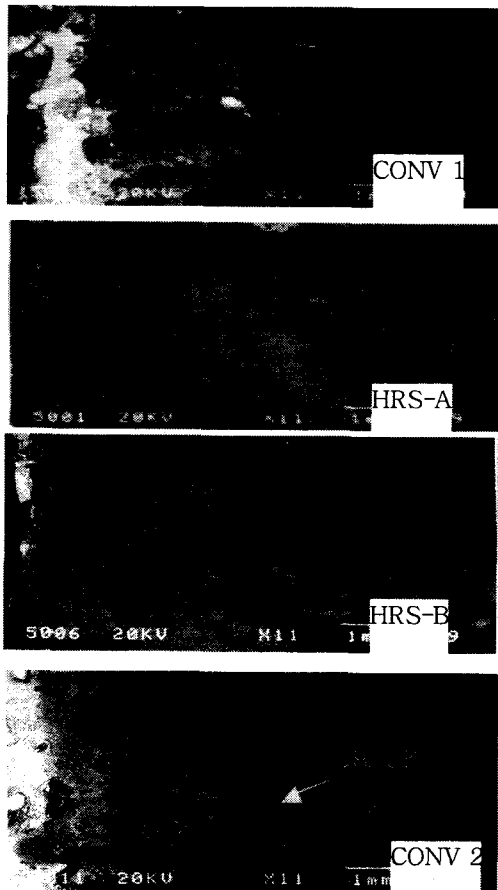


Fig. 5 가동면부의 alkali 침투 image

2.2 Andalusite-SiC계 castable

$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 계 ULCC 재질에 있어서 보완할 부분으로 내마모성 개선, 잔존 팽창성 발현의 2가지 문제를 해결하는 방안으로 ADS-SiC계 castable을 검토하였다.

배합시험에서는 andalusite와 SiC, microsilica, alumina cement(Al_2O_3 70%)의 4가지 조성을 주 원료로 이용하여 시험 실시하였다. Matrix부 조성은 열충격 저항성이 유리하도록 glass phase의 생성을 억제하는 ULCC 형태의 배합구성으로 설계 하였다.

시험배합은 물성면에서 재료의 입도구성과 CaO조성에 따른 잔존 팽창특성이 다소의 차이를 보였으나 의도한 대로 적정한 팽창특성이 발현되었고 알칼리 시험결과 Crack 발생이나 침윤에 의한 Alkali 광물의 생성을 확인할 수 없었다.

Table. 5 시험 배합의 구성

	RTA -1	RTA -2	RTA -3	RTA -4	RTA -5	RTA -6
Main material	Andalusite/SiC/Microsilica					
Roseki(2.8-1mm)						
SiC ultrafine						
%CaO at,Al-cement	0.6	0.8	1.2	0.3	0.3	1.0
Additives(%)	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Water added (wt%)	4.5	4.5	5.0	5	5.1	5.0
PLC (%) at,1350℃	1.13	0.90	0.69	0.95	1.59	0.75
1500℃	2.25	1.75	1.15	2.39	2.59	1.21
CCS (kg/℃) at,1350℃	1213	847	944	808	550	861
1500℃	696	543	644	461	356	688

시험배합은 물성면에서 재료의 입도구성과 CaO 조성에 따른 잔존 팽창특성이 다소의 차이를 보였으나 의도한 대로 적정한 팽창특성이 발

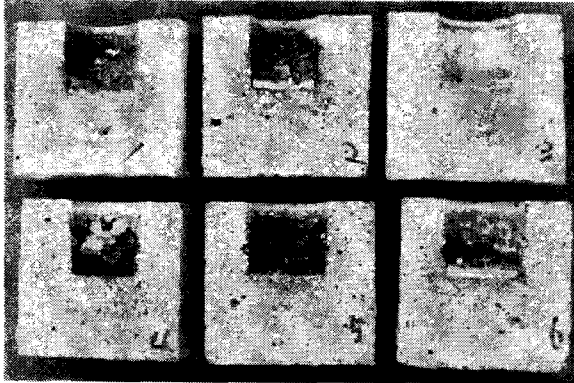


Fig. 6 Crucible alkali test. At, 1200℃-5hrs, portland cement/K₂SO₄ = 6/4

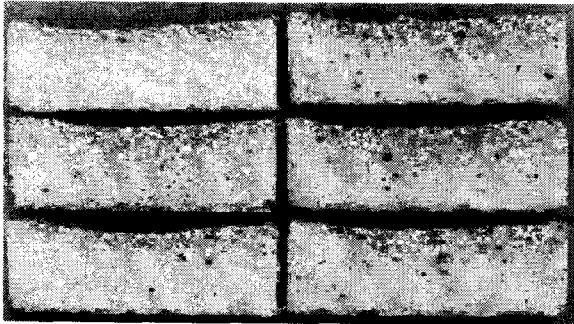


Fig. 7 Rotary corrosion test. At, 1500℃-10hrs, portland cement/K₂SO₄ = 6/4

현되었고 알카리 시험결과 Crack 발생이나 침윤에 의한 Alkali 광물의 생성을 확인할 수 없었다.

재질선정의 기준은 온도별 강도특성 및 VOLUME 안정성을 감안하여, 재료중의 CaO 함량이 1% 정도되는 배합으로 개발품을 선정하였다.

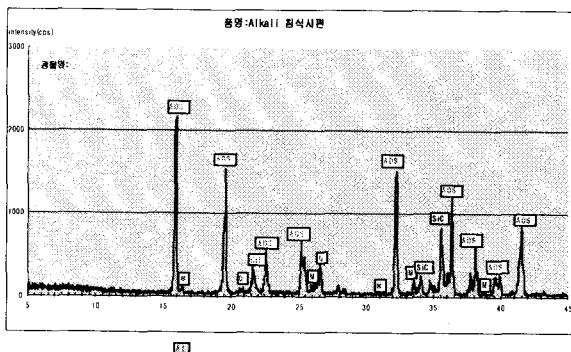


Fig. 8 Alkali 침식시편의 XRD



Fig. 9 Alkali 침식후 조직사진. SiC 골재 주변 matrix 부에 ADS 미립들이 보이며, 이러한 Matrix 조직이 응력 흡수능을 향상시키는 것으로 보임.

3. 실로적용 TEST

실로에 test한 재질은 Al₂O₃ 70%급 ULCC인 HRS-B과 Andalusite-SiC 질 HRS-AS 2종을 TEST 하였다. 시험품의 현장 적용후 육안점검 결과 기존대비 crack 발생이 현저히 줄어들었음을 확인하였고, 개발재질 간의 사용성을 평가할 때 잔존면에서는 HRS-AS재질이 다소 많은 상태로 나타나 고수명 재질로써의 가능성을 확인하였다.

Table. 6 Physical properties of developed product

	HRS-B	HRS-AS
Chemical Comp.(%)		
Al ₂ O ₃	70	50
SiO ₂	26	20
CaO	0.5	0.9
SiC		26
PLC(%) 110℃	-0.03	-0.03
1350℃	-0.09	+0.75
1500℃	+0.20	+1.21
B.D(g/cm ³) 110℃	2.77	2.63
1350℃	2.75	2.56
1500℃	2.69	2.47
CCS(kg/cm ²) 110℃	950	643
1350℃	1310	861
1500℃	1085	880

Table. 7 실로 test 현황

	Product Name (Date)	Life (month)
D- Kiln	HRS-B (01.9)	6 (부분시공)
SS Kiln	HRS-B (02.1~02.11)	10
	HRS-AS (03.1~)	사용중
SH- Kiln	HRS-AS (02.5~03.2)	9 (부분시공)
D6- Kiln	HRS-AS (03.3~)	사용중
LH- Kiln	HRS-AS (03.2~)	사용중

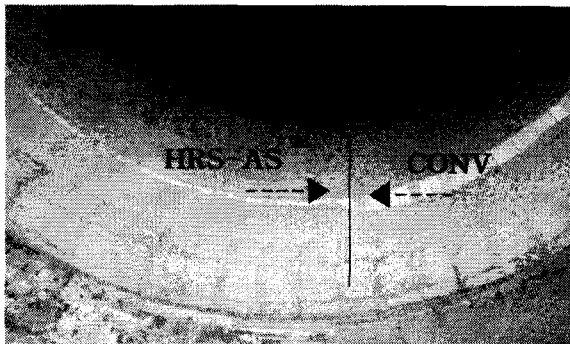


Fig. 10 SH-Kiln 5개월 사용후 상태
Kiln 안쪽 벽돌을 새로 축로한
상태로 잔존확인 뚜렷하게 구별됨.

Fig.10은 Andalusite-SiC재질인 HRS-AS를 SH-kiln에 적용, 5개월 사용(2002. 5월말~10월) 후 기존재질과 비교 점검한 사진이다. 잔존은 약 80~100mm 많이 나타났고 기존품의 주 손상형태는 spalling에 의한 탈락으로 보이며, 개발품의 경우 약간의 마모 외에는 별다른 손상이 없었고 수축성 crack이 현저히 적은 것으로 나타났음. 2003. 2월까지 총 9개월을 사용했다.

4. 결 론

지금까지 Kiln outlet부위의 castable은 고강도 저기공 치밀특성, 고온 용적안정성, 내마모성이

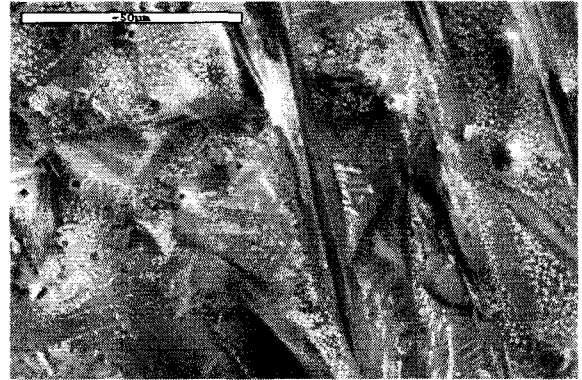


Fig. 11 1450℃-3hr 가열처리 후 andalusite의 표면부 1000배 확대 Silica-rich의 glass상이 표면으로 용출되어 mullite 결정사이를 매우고 있음.

우수한 corundum질을 주로 적용하여 왔다. 그러나 outlet부 castable의 시공 profile및 손상형태로 볼 때, 열적, 기계적 응력저항성이 제일 중요한 요구특성으로 생각되었다. 이러한 관점에서 수명향상을 위한 재질의 설계방향은 응력저항성이 우수한 ultra low cement castable(ULCC) system으로 개발을 진행하였고, Al₂O₃ 70%급 재질과, Andalusite SiC질 ULCC 2종을 선정하여 실로적용 하였다. 시험재질 2종은 기존의 corundum재질에 비해 내crack성이 우수하였고, 향후 재질적 보완 및 시공구조의 개선을 통하여 outlet부 수명을 획기적으로 개선 가능함을 확인하였다. 특히 Andalusite-SiC 재질은 각원료 조성간의 특성 조화로 우수한 결과를 나타내었다.

● Andalusite-SiC 재질의 사용결과 고찰

천연상태의 Andalusite는 결정 사이사이에 quartz상이 불순물로 존재하는 치밀한 상태로 존재하나 가열처리후에는 mullite phase와 Silica-rich의 glass phase로 전이된다 다음의 Fig 12와 같이 Andalusite는 고온에서 얇은 판구조의 mullite 조직으로 전이되어 미세한 침상의 mullite network를 형성하며, Mullite 생성후 남은 silica-rich의 glass phase가 입계사이에 채워져 있는 구조로 변화된다. 이러한 Andalusite의 구조적 특성과 Silicon Carbide의 복합효과로 인

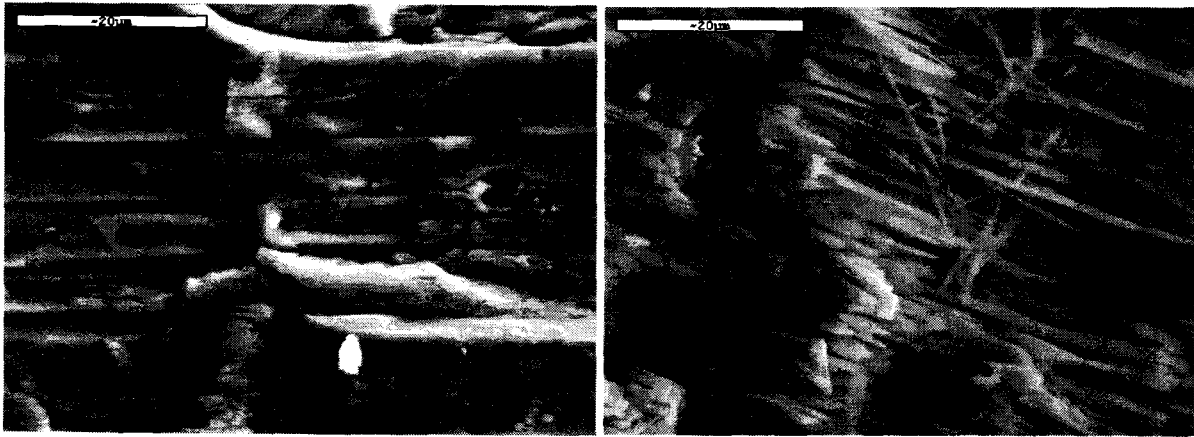


Fig. 12 예칭후 ADS 표면부 2000배 확대 평행한 판(plate)구조의 mullite 집합체로 보이며, 미세한 침상의 mullite 결정이 얹혀있는 조직

하여 열충격 저항성이 우수한 이유로 생각된다.

Silicon Carbide첨가 효과로써 시멘트 클링커와의 미세마모에 탁월한 내마모성과 Alkali에 대한 Non-wetting성으로 alkali 광물생성이 어려워 조직열화가 발생되지 않는 장점을 꼽을 수 있다. SiC는 저팽창성, 내Spalling성은 좋으나 열전도율이 높아 kiln shell을 변형시킬 가능성이 높으나 matrix부의 팽창성 ADS와 복합됨으로써 Castable의 열전도성을 낮출 뿐 아니라, 고온 팽창율이 큰 kiln의 염기성 벽돌에서 발생하는 기계적 응력을 mullite로 전이되면서 흡수, 완충하는 효과가 있는 것으로 보인다. 또한 andalusite용출되는 silica-rich의 고점성 glass phase가 SiC 표면을 적시어 alkali 분위기에서의 내산화성을 향상시키는 효과도 있는 것으로 보인다.

이상과 같이 Andalusite-SiC의 복합, 상승효과로 out-let부의 수명향상을 가져오지 않았나 생각된다.

< Reference >

- 1 Lionel Rebouillat, Michel Riguard "Andalusite based High Alumina Castable" J.Am.Ceram. Soc,85[2] 373-78(2002)
- 2 J-P. Ildefonce, V.Gabis, Michel Riguard "Mullitization of Andalusite in Bricks and Castables" pp.899-908 in UNITECR'97 Proceedings, Vol.2(New Orleans)
- 3 H.J.S.Krieg, "Recent Deveopments with Andalusite as a Refractory Material in Steel-making" Interceram,[4]11-15(1988)