

# 시멘트 로터리 킬른 냉각대용 마그네시아·스피넬 벽돌의 개선

엄세영\* · 이상원 · 이강용

<포스코캠텍 기술연구소>

## 1. 서 론

시멘트 로터리 킬른은 대량의 각종 폐기물이나 부산물을 유용하게 활용하는 순환형 사회의 구축에 중요한 역할을 담당하고 있다. 최근, 로터리 킬른에서 처리되는 각종 폐기물의 사용량 증대 및 다양화로 인한 조업 조건의 변화에 수반해 내화 벽돌의 손모 형태도 변화되고 있다. 소성대의 내화 벽돌 표면에 형성되는 코팅의 두께나 범위는 축소되고, 코팅층 전후의 내화물은 온도 변동에 의한 조직 열화나 마모에 의한 손상이 증대되어 대책이 요구되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 시멘트 로터리 킬른 냉각대로 사용된 내화 벽돌의 손모 상황을 고려하여, 사용조건에 적합한 마그네시아·스피넬 벽돌의 품질을 개선한 결과에 대하여 보고하고자 한다.

## 2. 냉각대용 내화 벽돌의 손모 사례

그림 1은 NSP 킬른의 냉각대에서 약 6개월간 사용된 마그네시아·스피넬 벽돌(A)의 사용후로내 상황이며, 샘플링한 사용후 벽돌의 구간별 화학성분 및 물성 분석 결과를 표 1에 나타내었다. 로내 상황에서는 코팅의 부착이 종래보다는 적고, 코팅의 탈/부착이 반복된 상황으로, 온도 변동의 영향을 많이 받고 있는 것으로 보여지며, 벽돌 표면의 열화된 부분도 클린커에 의해 발생된 마모 손상으로 생각된다. 또한, 목지부의 요철 현상과 박리 손모로 볼 때, 기계적 응력의 반복에 의한 손모도 나타나고 있다. 샘플링한 사용후

벽돌의 구간별 화학성분 분석 결과에서는 알칼리등 외래 성분의 침투층이 얇은 것으로 볼 때, 냉각대의 내화 벽돌 손상 원인은 온도 변동에 의한 조직 열화나 마모에 의한 손모가 증대되는 경향을 나타내고 있다.

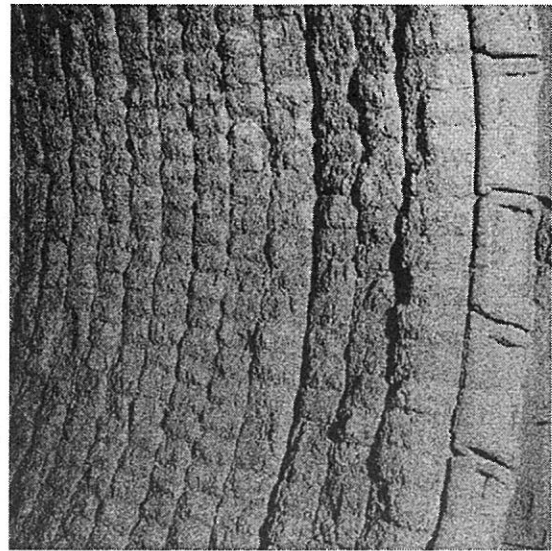


그림. 1 Appearance of used magnesia-spinel bricks(A) for cooling zone

## 3. 품질 개선 시험

품질 개선 시험은 시멘트 냉각대 재질의 요구 특성인 내마모성 및 내열충격성을 향상시키기 위해서, 해수 마그네시아 클린커와 합성 소결 스피넬 클린커의 원료 구성인 기존의 마그네시아·스피넬 벽돌(A)에 전용 스피넬 클린커를 적용하여 원료 구성에 따른 특성을 비교 평가하였다.

표. 1 Analysis results of used magnesia-spinel bricks(A) for cooling zone

Classification	Distance from hot face (mm)		
	0~50	50~110	110~170
<b>Physical Properties</b>			
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	3.02	2.99	2.98
Apparent porosity (%)	13.2	14.9	15.2
<b>Infiltrated minerals</b>			
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	-	-
<b>Chemical Composition (wt.%)</b>			
MgO	76.97	78.45	78.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.24	18.27	18.84
SiO <sub>2</sub>	0.25	0.24	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	0.74	0.74
CaO	1.07	0.89	0.86
K <sub>2</sub> O	1.32	0.32	0.12
Na <sub>2</sub> O	0.19	0.10	0.05
SO <sub>3</sub>	1.93	0.62	0.14
Cl	0.09	0.03	0.02

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

### 3.1 시험품 제조

시험품의 원료는 98%급의 해수 마그네시아 클린커와, 합성 소결 스피넬 클린커, 전용 스피넬 클린커를 사용하였다. 시험품은 이들 원료에 바인더를 첨가하여 혼련한후, Vacuum friction press를 이용하여 125Mpa의 압력으로 성형, 150℃에서 24시간 동안 건조하고, 고온의 터널 킬른에서 소성과정을 거쳐 제조되었다. 표 2에 원료 종류에 따른 시험품의 특성을 나타내었다.

\* SS MgO: 해수 소결 MgO, S Spinel: 합성 소결 Spinel, E Spinel: 전용 Spinel

### 3.2 시험 방법

통기율(Permiability)은 진공상태에서 시편에 공기를 흘려주어 단위 시간당 통과한 공기량을 측정하여 평가하였다. 열간 선팽창율은 네취사의 Dilatometry DIL-402C를 이용하여 1,500℃까지 측정하였다. 곡강도(M.O.R)는 스펠 길이 100mm, 시편크기 40mm x 40mm x 150mm를 이용하여 상온 및 1,400℃에서 3점 굽힘방법으로 측정하였다. 열충격 저항성은 공랭식으로 1,400℃에서 30분 유지한 샘플을 대기중에서 외부 공기에 의해 15분 냉각을 실시하는 것을 1회로 하여 30회 반복후, 외관상태 및 압축강도 저하율로 평가하였다.

표. 2 Composition and properties of the test bricks

Classification	A(Conventional)	B	C
<b>Raw materials</b>			
SS MgO	O	O	O
S Spinel	O	O	O
E Spinel		O	O
<b>Chemical composition(wt.%)</b>			
MgO	78.16	76.64	73.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.72	21.43	23.20
<b>Physical properties</b>			
Bulk density	3.00	3.01	3.03
Porosity	14.7	14.2	15.1
C.C.S (kg/cm <sup>2</sup> )	520	600	450
M.O,R (kg/cm <sup>2</sup> )-R.T	70	73	49
M.O,R (kg/cm <sup>2</sup> )-1,400℃	31	42	23
Permeability(cm <sup>3</sup> /S)	3700	3350	4260

\* SS MgO: 해수 소결 MgO, S Spinel: 합성 소결 Spinel, E Spinel: 전용 Spinel

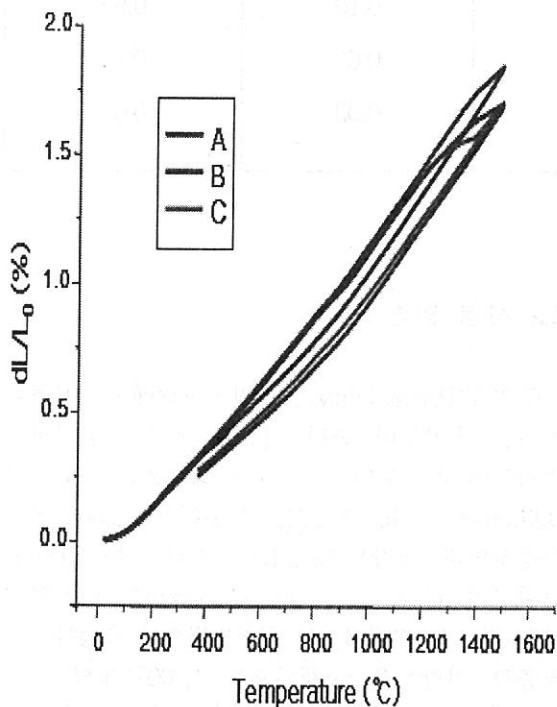


그림. 2 Behavior of thermal expansion of test bricks

알카리 침식은 컵테스트로 60mm x 60mm x 60mm 사이즈의 시편 중앙에 홀을 뚫어 알카리 Agent(포틀란트시멘트:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=4:2:1:1)를 투입후, 1400℃에서 3시간 유지하는 것을 1회로 하여 3회 반복후, 외관 상태를 비교 평가하였다. 시멘트 코팅성 평가는 시멘트와 알카리를 혼합한 성형체를 각 샘플 위에 올려 놓은 상태로 전기로를 이용하여 1,400℃에서 5시간 유지후, 시멘트와 알카리를 혼합한 성형체와 샘플의 부착상태를 비교 평가하였다.

### 3.3 시험 결과 및 고찰

#### 3.3.1 열간 선펡창율

그림. 2는 시험품의 열간 선펡창율을 나타낸 결과로, 1,200℃이상의 온도 영역에서 시험품 A 대비 B, C 시험품의 열간선펡창율이 다소 낮게 나타나는데, 이것은 소결 스피넬 원료 대비 열간 팽창이 낮은 전용 스피넬 원료 적용 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량의 증가에 따른 영향으로 판단된다.

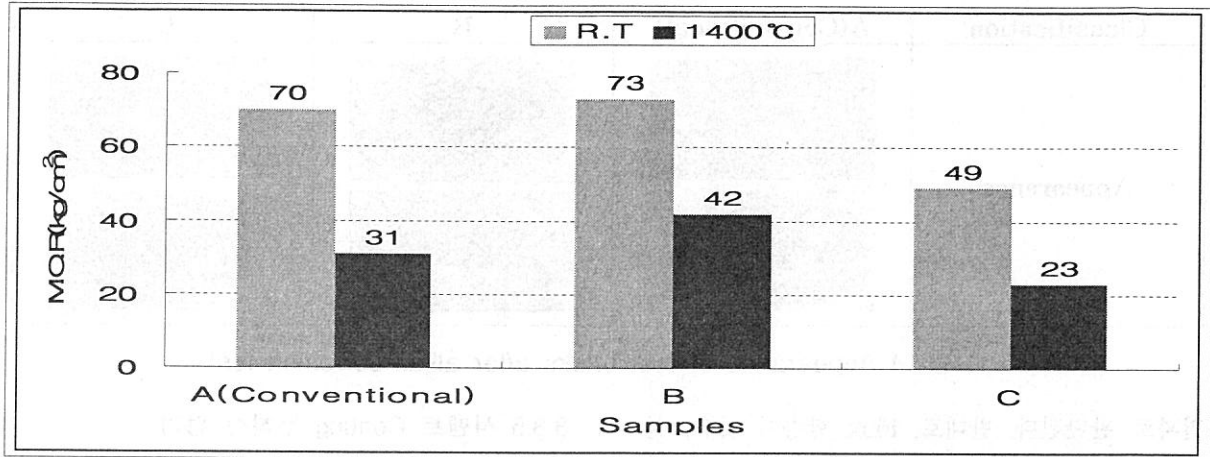


그림. 3 Modulus of rupture of test bricks at R.T and 1400°C

### 3.3.2 곡강도

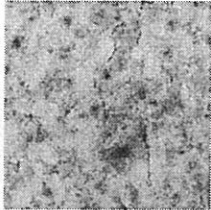
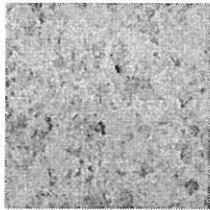
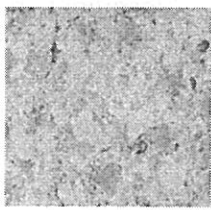
그림. 3은 시험품의 상온 및 열간 곡강도를 나타낸 결과로, 상온 대비 열간에서의 곡강도가 저하되는데, 이것은 내화재료의 주성분 이외의 SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 flux로 작용하는 성분 함량에 의한 영향이 가장 크게 작용하며, 내화 골재와 미립이 결합된 매트릭스의 결합 정도에 따라서도 영향을 받는데, flux 함량이 낮고<sup>1)</sup>, 매트릭스의 결합 정도가 우수할수록 증가되는 경향을 나타낸다. 따라서, flux 성분 함량이 낮고, 매트릭스의 결합력 증가에 따른 통기율이 낮은 B 시험품의

열간 곡강도가 가장 높게 나타났으며, flux 함량이 조금 높고, 통기율이 높은 C 시험품의 열간 곡강도가 가장 낮게 나타났다.

### 3.3.3 열충격 저항성

표. 3은 공냉식 스프링 시험을 30회 실시한 시험품의 외관상태 및 강도 변화를 나타낸 결과로, 소결 스피넬 클린커를 적용하고, MgO 함량이 높은 A 시험품의 강도 저하율이 가장 높게 나타나는데, 이것은 A 시험품의 Flux 함량이 가장 많고, 열간에서 팽창율이 크기 때문에 나타난

표. 3 Appearance and ratio of C.C.S reduction of test bricks after thermal shock test

Classification		A(Conventional)	B	C
Appearance				
C.C.S (kg/cm <sup>2</sup> )	Before	520	600	450
	After	338	456	338
	Ratio of reduction (%)	35	24	25

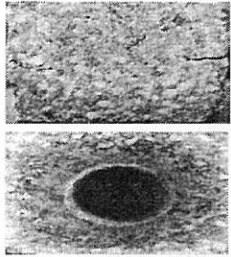
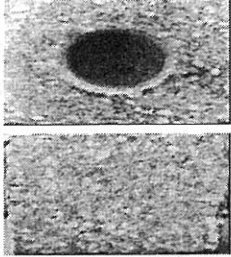
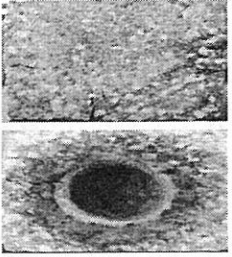
Classification	A(Conventional)	B	C
Appearance			

그림. 4 Appearance of test bricks after alkali corrosion test

결과로 판단된다. 반대로, Flux 함량이 낮고, 열간에서 팽창율이 낮은 B 시험품과 열간에서 팽창율이 낮고, 통기율이 높은 C 시험품의 강도 저하율이 상대적으로 낮게 나타났다.


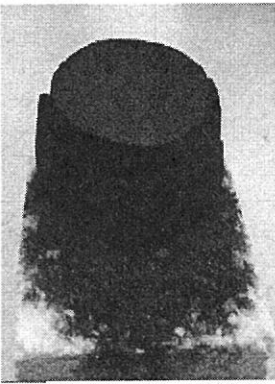

3.3.4 내알카리 시험

알카리염에 의한 내화물 손상은 벽돌내 CaO 성분과의 반응으로 CaSO<sub>4</sub> 또는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2CaSO<sub>4</sub> 등의 저융점 화합물 생성 및 열변화에 따른 부피 팽창으로 Crack을 발생시킨다.<sup>2)</sup> 그림. 4는 내알카리 시험을 3회 반복한 후의 외관 상태로, 열간 팽창이 적고, 통기율이 낮은 B 시험품의 내알카리 침투 저항성은 우수한 반면, 상대적으로 열간 팽창이 큰 A 시험품 및 통기율이 높은 C 시험품은 알카리염 화합물이 쉽게 벽돌 내부에 침투하여 부피 팽창에 의한 Crack 발생으로 내알카리 침투 저항성이 저하되는 것으로 나타났다.

3.3.5 시멘트 Coating 부착성 평가

시멘트용 R/K의 냉각대 구간에서는 생산성 향상 및 로체에 가해지는 응력 부하등을 감소시키기 위해서 내화물과 시멘트 Coating 부착이 발생하지 않아야 한다. 시멘트의 Coating은 내화물중의 SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분 등이 시멘트의 주요 성분인 CaO와의 반응에 의해서 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF 등의 화합물 생성으로 인하여 부착성이 강화된다. 벽돌내 flux 함량이 높을수록 시멘트 Coating 부착성은 우수하지만, 시멘트 광물에 대한 내마모성은 저하되는 경향을 나타낸다. 그림. 5는 시멘트 원료와 알카리를 혼합 원료를 이용하여 시험품과의 coating 부착성을 평가한 결과로, 시험품 모두 Coating 부착이 발생하지 않는 것으로 나타났다. 이것은 시험품의 Total flux 함량이 낮기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

그림. 5 Appearance of test bricks after cement coating adhesive test

Classification	A(Conventional)	B	C
Appearance			

#### 4. 결 론

현행 마그네시아·스피넬 벽돌(A)에 사용되는 스피넬 원료를 변경 적용할 때, 제품 특성에 미치는 영향은 다음과 같다.

- 1)  $Al_2O_3$  함량 증대는 열간 선팽창을 감소로 인하여 열충격 저항성 향상에 효과적인 것으로 나타남.
- 2) 소결 스피넬 원료에 적정량의 전유 스피넬 원료를 혼합할 경우, 통기율 감소에 따른 열간 곡강도 및 내알카리성 향상에 효과적인 것으로 나타남.

향후, 냉각대용 내화물의 요구특성인 내마모성 및 열충격 저항성에서 우수한 특성을 나타낸 B시험품을 실로에 적용하는 시험을 추진하고자 한다.

#### < 참 고 문 헌 >

1. T. Suruga, E.Hatae, J. Yohitomi, Asano and T. Yamato: JTAR, 22[2] 126 131(2002)
2. K. Yoshiharu, O. Fumihito, K. Hisao, H. Toru and O. Shigetoshi: Proceedings of UNITECR'99, 208 211(1999)