

시멘트의 燒成

林 應 極

<서울大學校 教授>

Burning processes on cement manufacture

Eung Keuk, Lim (Seoul National University)

ABSTRACT

A historical review of burning processes on cement manufacture has been made regarding specially to heat efficiency. In addition to these processes, two examples of stoichiometric calculation dealing with combustion such as air fuel ratio and excess air have been given.

I. 概 說

시멘트를 처음 만들 때는 熱效率이 좋지 못한 shaft kiln을 사용했지만 機械工業이 발달함에 따라 소규모에서 대규모가 되고 熱效率을 좋게 하는 방법을 여러가지로 고안해 내게 되었다. 즉 처음에는 乾式法을 사용했지만 이것이 원료의 배합·분쇄 등의 不均一性을 초래했기 때문에 차차 濕式으로 전환해 갔다가 습식의 short kiln으로서는 熱效率이 역시 좋지 못하기 때문에 이 rotary kiln이 점점 길어져서 200m의 길이까지 되었다. 한편 이러한 濕式の long kiln만 가지고도 熱效率의 만전을 기할 수 없으므로 열 소비량이 거의 그의 절반밖에 들지 않는 Lepol kiln이 이미 1928년부터 등장하기 시작하였으나 그다지 인기가 없어 1953년까지만 하여도 日本에 2~3개 공장, 미국에 4~5개 공장에 不過하였다. 이 Lepol grate에는 成球를 투입해야 하므로 成球機가 附設되어 있어 可塑性이 좋은 粘土를 써서 成球가 잘 되어 grate 위에서 熱衝擊이나 서로의 마모에 의하여 부서지는 일이 없어야 하는데 rotary type의 成球機로서는 成球가 잘 안되고 또 Lepol grate의 수리 등 때문에 잘 쓰이지 않았다. 그러나 근자에 와서는 disk type pelletizer가 등장함에 이르러 그의 使用率도 높아졌지만 역시 可塑性이 좋은 粘土는 구하기가 곤란하고 雨期나 겨울의 채굴이 힘들어지므로 Lepol kiln보다 좀 더 열 효율이 좋고 粘土의 구해를 받지 않는 suspension preheater(S.P.)가 1949년 西獨 Klöckner Humbolt 회사에서 제작하여 쓰이기 시작하였다. 그리

나 1950年代만 하여도 그다지 인기가 없다가 1960年 後半期에 이르러 대유행을 이루기 시작하여 세계 각국에서는 이 방법으로 개조 내지 신설하기에 이르렀다. 특히 이러한 豫熱機가 붙은 rotary kiln에 관하여는 서독에서 많은 연구가 되어 Polysius社에서 처음으로 Lepol kiln을 개발했고 S.P.는 Humboldt社에서 처음으로 개발했으며 Polysius社는 좀 늦게서야 S.P.식의 Dopol kiln을 만들기 시작하였다. 우리나라에서도 Lepol kiln을 쓰다가 요사이는 Dopol kiln을 쓰게 되었다.

제조 방식별로 熱效率을 비교해 보면 과거에 wet long kiln이 1,600~1,700kcal/kg clinker, dry short kiln이 1,300kcal/kg cl., Lepol kiln이 1,070kcal/kg cl.였던 것이 1961年 6月號 Pit & Quarry에 의하면 chain kiln이 1,390~1,530kcal/kg cl., straight kiln이 1,370kcal/kg cl., Lepol kiln이 980~1,060kcal/kg cl., S.P.식이 1,000~1,220kcal/kg cl.로 줄었고 70年代에 들어서서는 Lepol kiln과 S.P.식이 각각 730~800kcal/kg cl.로 줄어 든 사실로 보아 熱效率에 대한 관심사가 매스 프로덕션과 더불어 예나 지금이나 시멘트 코스트의 固持를 이룩하게 한 큰 원인이 될 것이다.

특히 요사이에는 예열기에서의 脫炭酸이 생산과 밀접한 관계가 있음에 着眼하여 Lepol grate나 S.P.에서 30~45%의 脫炭酸이 可能하던 것을 S.F.식을 發明하기에 이르러 80~90%까지 脫炭酸하게 되어 생산량도 종래의 2~3배로 증산할 수 있다는 확신을 얻게 되었으므로 이 方法이 공장화하여 종전보다도 2~3배 增産이 되는 날도 멀지 않은 것으로 본다.

또한 Lepol grate의 종래의 single gas pass system을 double gas pass system으로 改造함으로써 量과 熱效率을 향상시켰고 또 double gas pass system을 더 손질하여 20~30%의 增産을 보게 된 것 등 증산과 열효율의 향상에 대하여는 아직 손이 미치지 못한 곳도 많으리라 믿는 바이다.

燒成方式도 process 장치가 改良됨에 따라 달라지고 있다. 美國같이 天然 개스가 풍부한 나라에서는 이것을 값 싸게 쓸 수 있고 日本에서는 有煙炭을 쓰고 韓國에서는 無煙炭과 有煙炭을 섞어 쓰다가 石油工業이 發達됨에 따라 1971년부터는 모든 시멘트 工場이 모두 방커C油 燒成으로 轉換하게 되었고 日本서도 重油燒成으로 轉換하는 경향이 많아지게 되었다. 濕式 long kiln을 쓸 때에는 長炎이 必須條件이었지만 Lepol grate나 suspension preheater를 써서 原料調合物을 煨燒하게 됨에 따라 가마의 길이도 짧아지고 따라서 火炎의 길이도 짧아지는 반면 폭도 넓어지게 되었다. 이러한 操作은 프랑스의 Pillard burner를 사용하여 이 목적을 달성할 수 있었던 것이다.

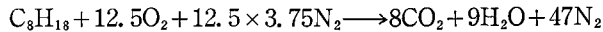
클린커의 냉각은 시멘트 성질에 미치는 영향이 크고 cooler에서 排出되는 高溫 개스를 2次空氣로 씬으로써 燒成率을 높이고 있는 것이다. 일반적으로 long kiln에는 Unax cooler가 많이 쓰였고 short kiln에는 rotary under cooler를 써서 自然通風에 의한 클린커 냉각 개스를 2次空氣로 이용해 왔지만 이것만으로는 急冷을 期할 수 없었으므로 Fuller社에서 개발한 air quenching

cooler (A.Q.C.)가 등장하게 되었다. 클린커가 A.Q.C.에 떨어지는 온도가 약 1,200°C로 된다. 클린커중의 화합물은 675°C에서 形態轉移가 생겨 붕괴하고 dusting 現象을 일으켜 水硬性을 잃어버린다. 따라서 A.Q.C.에서 식히는 클린커는 轉移溫度(600°C)이하까지는 될 수 있는 한 急冷이 되어야 한다. 또한 急冷으로 인하여 클린커의 구조화합물은 유리질로서 고정되는 부분이 많아지고 시멘트의 성질을 향상시켜 준다. 클린커 중의 유리질의 量은 冷却速度에 따라 差異는 있지만 일반적으로 10%정도로 되어 있다. A.Q.C.에서 急冷된 顯熱은 약 800°C정도로서 클린커 소성에 필요한 空氣量의 약 80~90%를 2次空氣로서 공급해 주고 있다. 이러한 이점으로 최근에는 모든 신설 시멘트 공장에서 A.Q.C.를 쓰게 되었고 세계 각국에서도 이것의 개량에 전력을 다하고 있으나 처음 개발한 Fuller사의 것이 가장 많이 인정을 받고 있다.

다음은 시멘트 燒成에 필요한 空氣對燃料比와 過剩空氣量 計算의 예를 들겠다.

II. 液體燃料의 燃燒

液體 연료를 化學式으로 표현할 수 있다면 化學反應에 대한 한 燃燒式은 연료를 연소하는데 요하는 산소의 量, 생성된 연소 생성물의 量, 소요되는 산소와 동반하는 공기로부터의 질소의 양을 나타낼 것이다. 탄화수소인 octane과 공기와의 燃燒式은 다음과 같다.



이론 공기량(theoretical air)을 化學反應에 알맞게 요구되는 空氣量으로 정의한다. 보통은 공기량은 실제로 화학 반응을 일으키는 데 필요한 量보다 많다. 이론 공기량 이상의 공기량을 과잉공기(excess air)라 한다. 이론량의 공기와 연료의 혼합물을 화학적으로 바른 또는 化學量論的(stoichiometric)인 혼합물이라 한다. 위 式에서 1mole의 octane, 12.5mole의 산소 및 47mole의 질소의 혼합물은 화학적으로 바른 혼합물이다.

어떤 혼합물에 있어서도 공기의 연료에 대한 比는 부피, 물 또는 무게의 단위의 比로 표시된다. 이것을 식으로 표현하면

$$\frac{A}{F} = \frac{12.5 \text{ moles } O_2 + 47 \text{ moles } N_2}{1 \text{ mole } C_8H_{18}} = 59.5 \frac{\text{ moles air}}{1 \text{ mole fuel}} = 59.5 \frac{\text{ ft}^3 \text{ air}}{\text{ ft}^3 \text{ fuel vapor}}$$

만일 연료가 氣相으로 존재한다면 부피 관계만을 다루게 된다는 것을 조심해 두는 것이 좋다. 이것은 1mole의 액체 연료가 표준 상태에서 359ft³(22.4l) 이하를 차지하기 때문이다.

무게 단위로 공기와 연료의 比는

$$\frac{A}{F} = \frac{59.5 \text{ moles air} \times 29.0 \text{ lb/mole air}}{1 \text{ mole fuel} (8 \times 12 + 18 \times 1) \text{ lb/mole fuel}} = 15.1 \frac{\text{ lb air}}{\text{ lb fuel}}$$

최근 보편적으로 쓰이는 액체 연료 즉 개솔린, 등유, 경유, 중유 등은 옥탄과 같은 단순한 조성으로 되어 있지 않다. 따라서 이들의 연료유는 많은 다른 탄화수소로 組成되어 있다. 각각 다른 분자식, 분자량과 물리적 燃燒의 특성을 가지고 있다. 이들의 계산을 위해서는 액체의 탄화수소 연료는 水素分子의 수와 탄소 원자의 수 사이의 한 간단한 식으로 나타낼 수 있다.

액체 연료의 조성은 여러가지 방법으로 나타낼 수 있지만 두 가지의 보편적인 방법은 (1) 무게로 수소와 탄소에 대한 비 (2) 연료중의 水素의 무게 %와 탄소의 무게 %로 표시하는 방법이 있다. 정제 석유 연료는 본질적으로 완전히 수소와 탄소의 화합물로 組成되어 있다. 따라서 상술한 어느 한 방법이 액체 연료에 대하여 어느 것이 유용하다는 것을 정확하게 알려 줄 것이다. 수소의 탄소에 대한 무게 비는 각 원소를 그 원자량으로 나눈으로써 수소 원자 대 탄소 원자의 비로 고칠 수 있다. 예를 들어 액체 연료가 8.72lb의 수소와 48lb의 탄소가 되어 있다고 하면

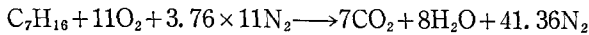
$$\frac{8.72\text{lbH}_2/1}{48\text{lbC}/12} = \frac{8.72\text{lb H}_2}{48\text{lbC}} \times 12 = \frac{8.72\text{atomH}}{4\text{atomC}}$$

가 된다.

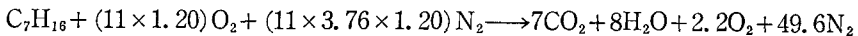
연료에 대한 대표적인 화학식을 쓸 수 있다. 그러한 식은 분자중의 탄소 원자의 平均數가 결정되지 않으면 액체 연료의 평균 분자량을 구하는데 쓰일 수 없다. 그러나 그것은 공기—연료—연소 관계를 예언하는 데는 유용하다.

<예 1.> 무게로 16%의 수소와 84%의 탄소가 되어 있는 액체 연료가 20%의 과잉 공기와 燃燒하였을 때 燃燒生成物과 무게에 의한 공기 대 연료의 비를 구하라.

(답) 이 문제를 풀기 위해서는 우선 연료에 대한 실험식을 만드는 것이 유리하다. 이 경우에는 무게 비로 H/C는 16lbH/84lbC이다. 이들을 자기 원자량으로 나누면 H/C의 원자 비를 알 수 있다. 이와 같이 해서 $\frac{16/1}{84/12} = \frac{16\text{atoms H}}{7\text{atoms C}}$ 는 화학식 C_7H_{16} 로 나타낼 수 있다. 이에 대한 이론적 燃燒式은 다음과 같다.



過剩空氣率이라는 것은 過剩空氣量과 理論空氣量의 비에 100을 곱한 값이다. 위의 식은 理論空氣量에 대한 것이고 이 문제에서는 20%의 過剩空氣를 사용했으므로 식의 좌항의 O_2 와 N_2 에 1.2를 곱해야 한다. 또 N_2 는 반응중 불변이다. 그러나 O_2 는 化學反應에 필요한 量 以上으로 공급되었기 때문에 理論酸素量의 20%가 燃燒生成物중에 나타난다. 20%의 過剩空氣를 가진 연소식은 다음과 같다.



$$\frac{A}{F} \text{ (by wt.)} = \frac{(13.2 + 49.6) 29.0\text{lb air/mole}}{1(7 \times 12 + 16 \times 1)\text{lb fuel/mole}} = 18.2\text{lb air/lb fuel}$$

<예 2.> 순탄화수소만으로 組成된 천연 가스를 가마에 뿜 때 煙道 가스를 Orsat 분석한 결과 9.5% CO_2 , 2.0% O_2 , 1.8% CO가 나왔다.

- 연료중의 순수소 대 탄소의 mole 비는 얼마인가?
- 過剩空氣는 몇 % 쓰여있는가?

(답) Orsat 煙道 가스 分析으로부터 量을 계산하는 데 있어서 가장 편리한 기준은 乾燥煙道 가스를 100mole로 하면 된다.

	orsat% 2 moles	moles C	moles O ₂
CO ₂	9.5	9.5	9.5
CO	1.8	1.8	0.9
O ₂	2.0	—	2.0
N ₂	86.7(balance)		
total	100.0	11.3	12.4

연료 속에는 不活性 개스가 들어 있지 않으므로 煙道 개스중의 모든 N₂는 공기로부터 나온 것이다. 이에 따른 酸素는

$$86.7 \times \frac{20.9}{79.1} = 22.9 \text{ moles}$$

乾燥된 煙道 개스중에 나타나는 모든 유리 및 결합된 O₂는 12.4moles이므로 없어진 O₂는 22.9-12.4=10.5moles이 된다. 이 O₂는 연료 속의 순 H₂를 태우는 데 소비된다. 그리고 순 H₂나 또는 水蒸氣의 mole수는 10.5×2=21.0

a. 순수소 대 탄소의 mole 比는

$$\frac{21.0}{11.3} = 1.86$$

b. 완전 연소 후에 남은 유리 산소가 과잉 산소이므로 CO를 태우는 데는

$$\frac{1.86}{2} = 0.9 \text{ mole을 요하고}$$

과잉 산소는 2.0-0.9=1.1moles이다.

그러므로 과잉 공기율은

$$100 \times \left(\frac{1.1}{22.9-1.1} \right) = 5.05 \text{ moles}$$

이다.