

# SP 킨에서의 燒成進行狀態

崔 滿, 吳 熙 鉀, 宋 瀚 植

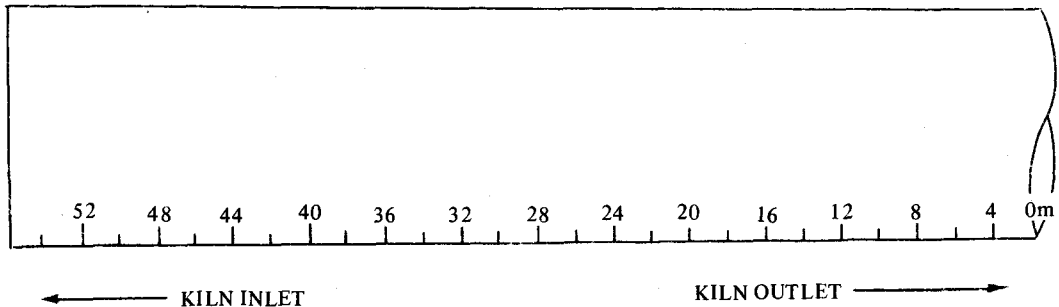
<雙龍洋灰工業株式會社>

## 1. 緒 論

實驗室에서 크링카를 製造할 때의 反應機構와 實際工場에서 크링카를 製造할 때의 反應機構 차이를 규명하기 위해서 SP 킨이 cooler moving shaft의 絶斷으로 因한 갑작스런 運休時, 킨 回轉이 적은 狀態(kiln shut down 후 약 2回轉)에서 自然冷却 되어 試料의 위치가 正常 運轉狀態와 별 差가 없는바 이때 試料를 採取하여 SP kiln에서의 燒成進行狀態를 檢討하였다.

## 2. 試料採取

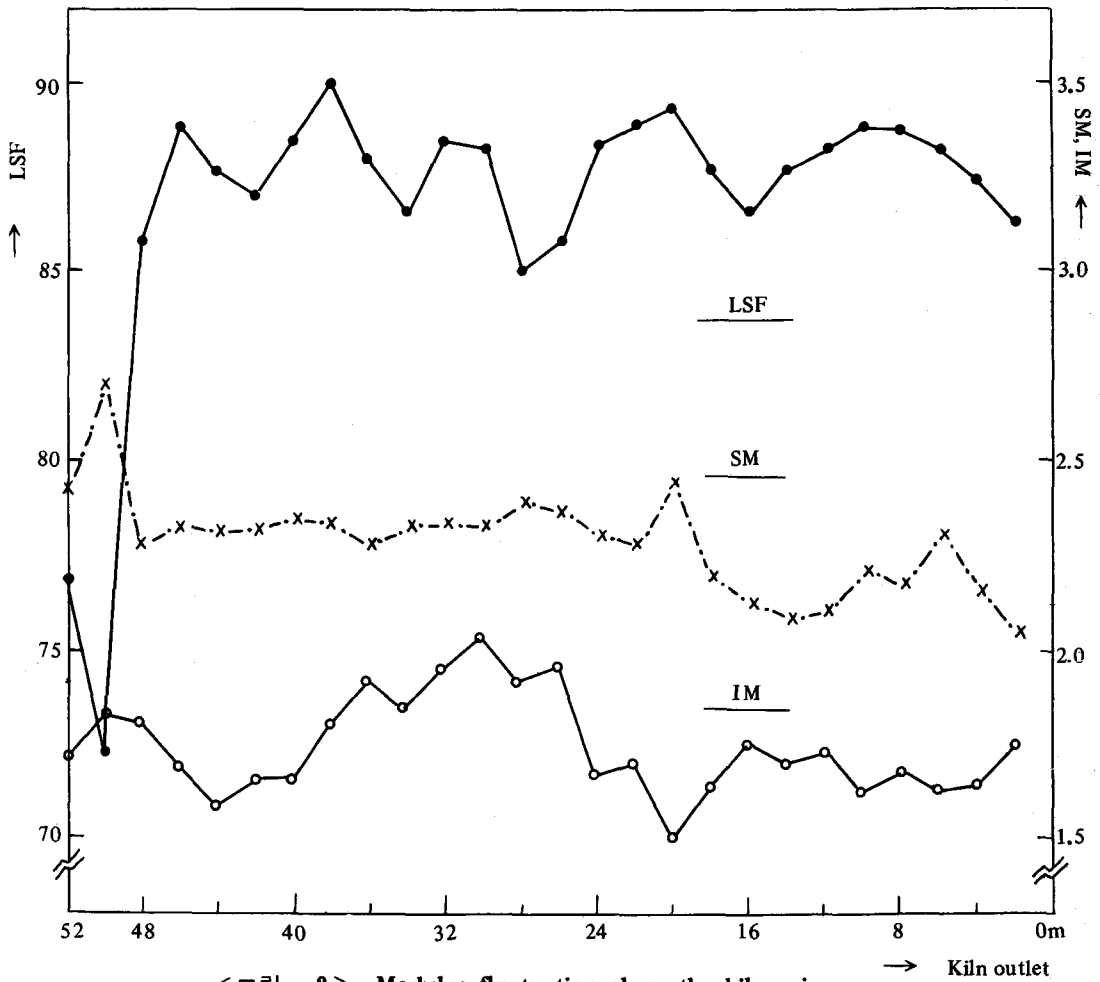
本 實驗에서 대상으로 삼은 킨은 SP 킨으로서는 韓國에 처음으로 導入된 寧越工場 1號킨( $\phi : 3.45 m$ ,  $l : 54 m$ )으로 試料 採取는 冷却時 킨 IDF에 의한 dust의 飛散을 考慮하여 表面을 약 10cm 除去후 内部에서 1kg씩 2m 간격으로 採取하였다. <그림-1>은 sampling 위치를 圖示한 것이다.



<그림-1> Sampling point of Young-weol No. 1 kiln

## 3. Modulus 分析

<표-1>은 kiln內 각 zone에서의 化學分析值를 収録한 것이며, <그림-2>는 modulus를 圖示한 것이다.



<그림-2> Modulus fluctuation along the kiln axis

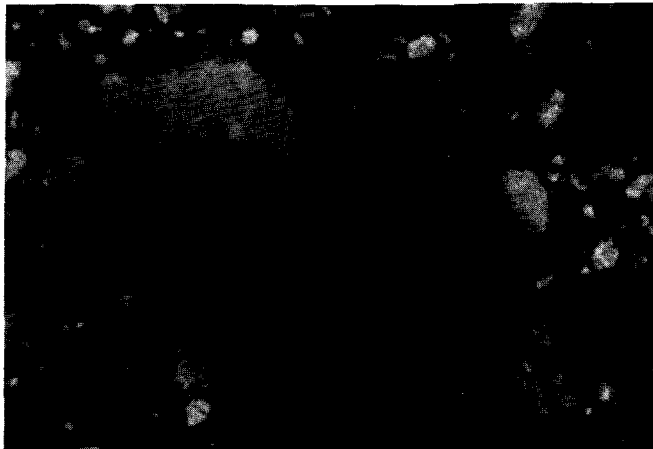
<표-1> Chemical composition of the material along the kiln axis.

comp. sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig. loss	SO <sub>3</sub>	Sum	Free CaO	Insol. Re-sidue
2 m	21.2	6.6	3.8	59.8	3.1	0.14	1.86	0.6	2.3	99.3	1.0	0.10
4 m	20.5	5.9	3.6	58.1	3.2	0.30	2.89	0.9	3.7	99.1	0.2	0.14
6 m	21.9	5.9	3.6	62.0	2.9	0.14	2.11	0.5	1.1	100.2	0.1	0.001
8 m	21.5	6.2	3.7	61.8	3.0	0.11	1.60	0.4	1.4	99.7	0.5	0.07
10 m	21.4	6.0	3.7	61.4	3.1	0.14	1.86	0.5	1.5	99.6	0.5	0.02
12 m	21.2	6.4	3.7	60.9	2.9	0.12	1.67	0.4	2.1	99.4	0.6	0.16
14 m	20.8	6.3	3.7	59.5	3.0	0.14	2.18	0.4	2.9	98.9	0.6	0.06
16 m	21.0	6.3	3.6	59.1	3.1	0.19	2.20	0.5	3.1	99.2	0.4	0.07
18 m	20.9	5.9	3.6	59.2	2.7	0.13	3.17	0.6	3.7	99.9	0.7	0.01

### 3 시멘트 심포지움

20 m	20.8	5.9	3.4	59.2	2.6	0.13	2.57	0.6	4.2	99.2	0.9	0.01
22 m	20.3	5.6	3.3	57.5	2.8	0.14	2.78	1.2	5.4	99.0	3.5	0.07
24 m	20.2	5.5	3.3	57.4	2.8	0.14	2.85	1.2	5.8	99.2	2.6	0.12
26 m	20.4	5.7	2.9	56.1	3.1	0.19	3.19	1.6	6.1	99.3	5.6	0.13
28 m	20.3	5.6	2.9	55.3	2.9	0.14	2.89	2.6	6.5	99.1	8.0	0.74
30 m	19.8	5.7	2.8	55.6	2.6	0.18	2.92	2.8	7.1	99.5	7.6	1.03
32 m	19.4	5.5	2.8	54.6	2.5	0.14	2.96	4.8	6.7	99.4	7.5	1.50
34 m	19.3	5.4	2.9	53.7	2.6	0.12	2.57	6.0	6.5	99.1	6.8	2.75
36 m	18.7	5.4	2.8	53.0	2.4	0.10	2.36	7.6	6.5	98.9	5.8	3.41
38 m	18.5	5.1	2.8	53.5	2.5	0.12	2.32	9.4	6.4	99.6	4.9	3.47
40 m	18.1	4.8	2.9	51.4	2.5	0.12	2.43	10.4	6.2	98.9	3.3	4.28
42 m	17.9	4.8	2.9	50.1	2.4	0.11	2.18	13.5	5.2	99.1	1.5	5.09
44 m	17.4	4.6	2.9	49.0	2.5	0.13	2.78	15.4	4.6	99.3	1.2	6.53
46 m	16.4	4.4	2.6	46.8	2.4	0.12	2.80	13.7	9.8	99.1	1.5	6.35
48 m	16.7	4.7	2.6	46.2	2.3	0.12	3.27	10.6	12.3	98.8	2.2	6.05
50 m	18.4	4.4	2.4	42.1	2.0	0.13	4.65	6.5	18.5	99.1	1.7	4.91
52 m	16.5	4.3	2.5	40.5	2.0	0.13	5.11	8.2	20.0	99.2	1.5	5.85

LSF 變化를 보면 키른 zone 0~48 m에서 LSF가  $87 \pm 2.7\%$ 로서 키른運轉時 化學組成이 매우 均一한 狀態였다는 것을 알 수 있었다. 그러나 키른 Inlet (50 m 지점)에서 LSF가 72.3% 정도로 매우 떨어지는 現象을 볼 수 있는데 이는 偏光顯微鏡 觀察에 의해 키른運轉 및 冷却時 LSF가 낮은  $C_2S$  dust (LSF  $C_2S=64.9$ )가 키른 Inlet로 날아와 mixing이 不均一한 狀態에서  $C_2S$ 가 沈積된 表面을 sampling한 結果인 것을 確認하였다. <그림-3>은 偏光顯微鏡 觀察結果를 収録한 것이다.



50m zone from kiln outlet

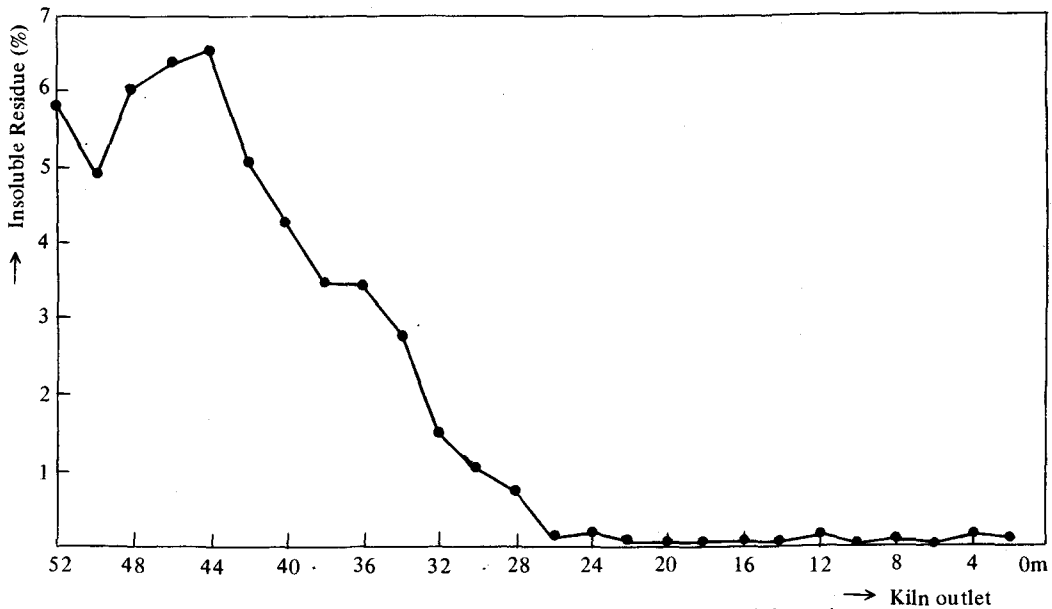
<그림-3> Observation of kiln inlet samples by polarizing microscope that shows the  $C_2S$  crystal (X 400)

또한 키른 inlet (50 m)에서 SM이 2.71로 높은 原因도 C<sub>2</sub>S dust의 飛散沈積現象으로 생각한다.

IM 變化를 보면 38~26 m zone에서 다른 zone에 비해 높은데 이러한 現象은 寧越工場 1號키른이 다른 SP 키른에 비해 long flame 狀態로서 이 zone에서 flux 成分(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 coating에 附着되어 키른內 burning material 中에는 相對的으로 그 量이 적어져서 IM이 上昇한 것으로 생각된다.

#### 4. Insoluble Residue 變化

<그림-4>는 burning material의 insoluble residue 變化를 收錄한 것이다.

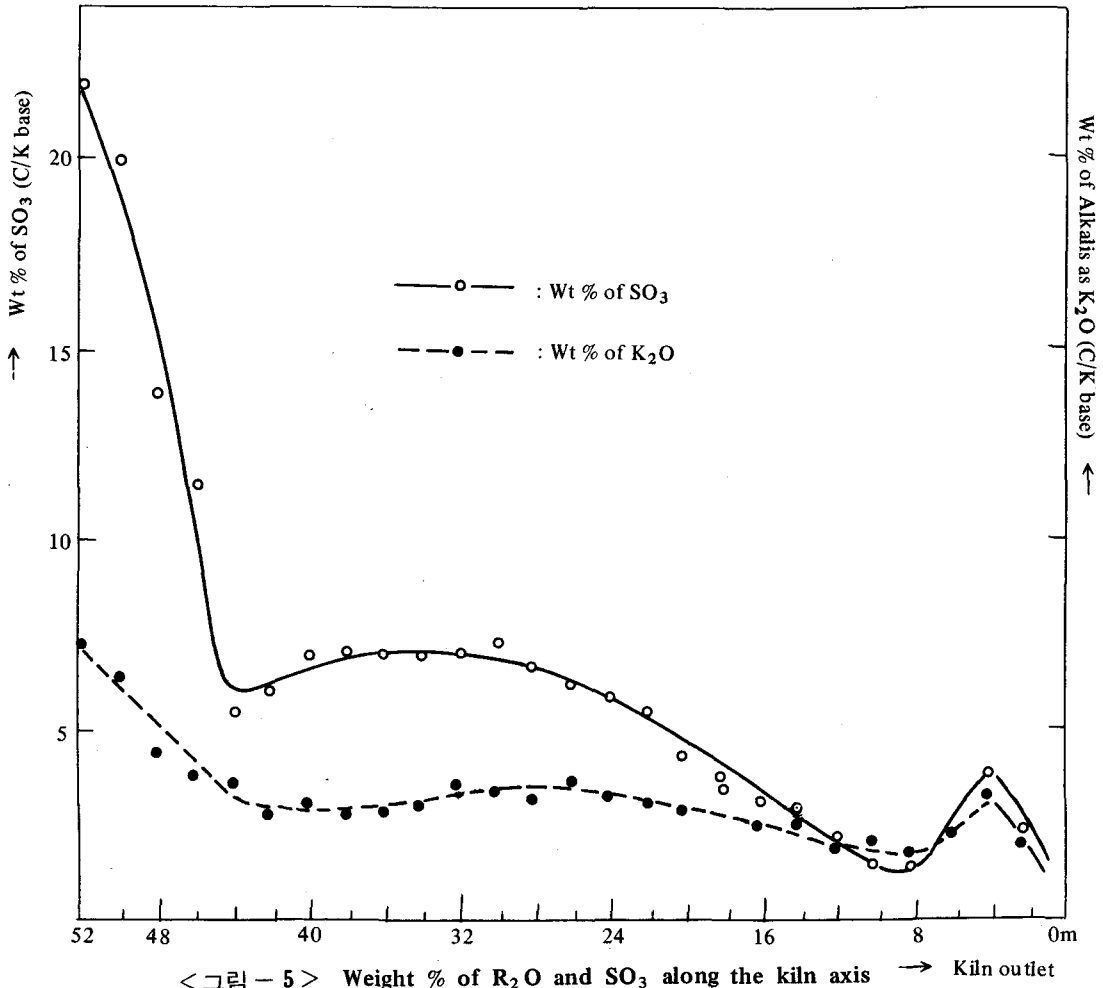


<그림-4> Insoluble residue change along the kiln axis

Insoluble residue는 試料 1g을 conc. HCl 10 ml, 1% NaOH 150 ml로 30分間 숙성후 남은 殘分으로 시멘트 raw mix 中 주로 Quartz가 殘分으로 남는다. Insoluble residue가 26 m 지점에서 消滅되는 것으로 보아 이 지점에서  $2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$ 의 Belite 生成反應이 거의 끝나리라 생각된다.

#### 5. 循環物質의 挙動

<그림-5>는 循環物質인 SO<sub>3</sub> 및 R<sub>2</sub>O를 zone별로 分析한 結果를 圖示한 것이다. <그림-5>에 의하면 R<sub>2</sub>O 및 SO<sub>3</sub>의 凝縮지점이 44 m 지점부터 키른 inlet 쪽인 것을 알 수 있다.



<그림-5> Weight % of R<sub>2</sub>O and SO<sub>3</sub> along the kiln axis → Kiln outlet

寧越工場 1號키른의 경우 SO<sub>3</sub>의 source는 B. C. oil로서 流入量은 8.3 kg/t·cli, R<sub>2</sub>O의 source는 原料로서 流入量은 13.3 kg/t·cli로서 mole 비로 R<sub>2</sub>O가 SO<sub>3</sub>보다 많은 狀態인데도( $M_{R_2O} = 0.141 \text{ mole/kg} \cdot \text{cli}$ ,  $M_{SO_3} = 0.104 \text{ mole/kg} \cdot \text{cli}$ ) 키른 全般을 통해서 SO<sub>3</sub>가 R<sub>2</sub>O에 비해 훨씬 많이 沈積되는 現象을 보여준다.

이러한 現象은 (1). 키른 內에서 循環하는 物質의 量的인 關係를 나타내는 式 (a), (b)에서 2차 揮發度  $\epsilon_2$ 는 R<sub>2</sub>O 및 SO<sub>3</sub>가 0.9정도로 同一하며, SO<sub>3</sub>의 1차 揮發度는 raw mix의 R<sub>2</sub>O 存在狀態 및 kiln內 霧圍氣에 따라 다르지만 0.5以下이기 때문에 키른內에서 k(循環하는 循環物質의 量)의 값이 SO<sub>3</sub>가 R<sub>2</sub>O보다 크다.

(2) 원료에서 오는 R<sub>2</sub>O中 一部는 R<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 狀態로 크링카 內에 存在하여 排出되며, 상당량의 R<sub>2</sub>O는 SO<sub>3</sub>와 反應하지 않은 狀態로 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF 등의 크링카 鑛物에 고용되어 排出되는데 起因한다.

$$K = 1 + \frac{\epsilon_1}{\frac{1}{1-V} - \epsilon_2} \dots\dots\dots(a)$$

$$R = 1 - \epsilon_1 + (K - 1)(1 - \epsilon_2) \dots\dots\dots(b)$$

K ; cycle factor

$\epsilon_1$  ; 1 차 揮發度

$\epsilon_2$  ; 2 차 揮發度

R ; 크링카로 排出되는 循環物質

V ; By-pass volume(寧越工場 1號 키른의 경우는 0)

또한, 키른 outlet 의 2 m, 4 m 지점에서 R<sub>2</sub>O 및 SO<sub>3</sub> 量이 높아진 것은 冷却時 高 용됐던 R<sub>2</sub>O 및 SO<sub>3</sub> 가 再揮發되어 凝縮된 結果이다.

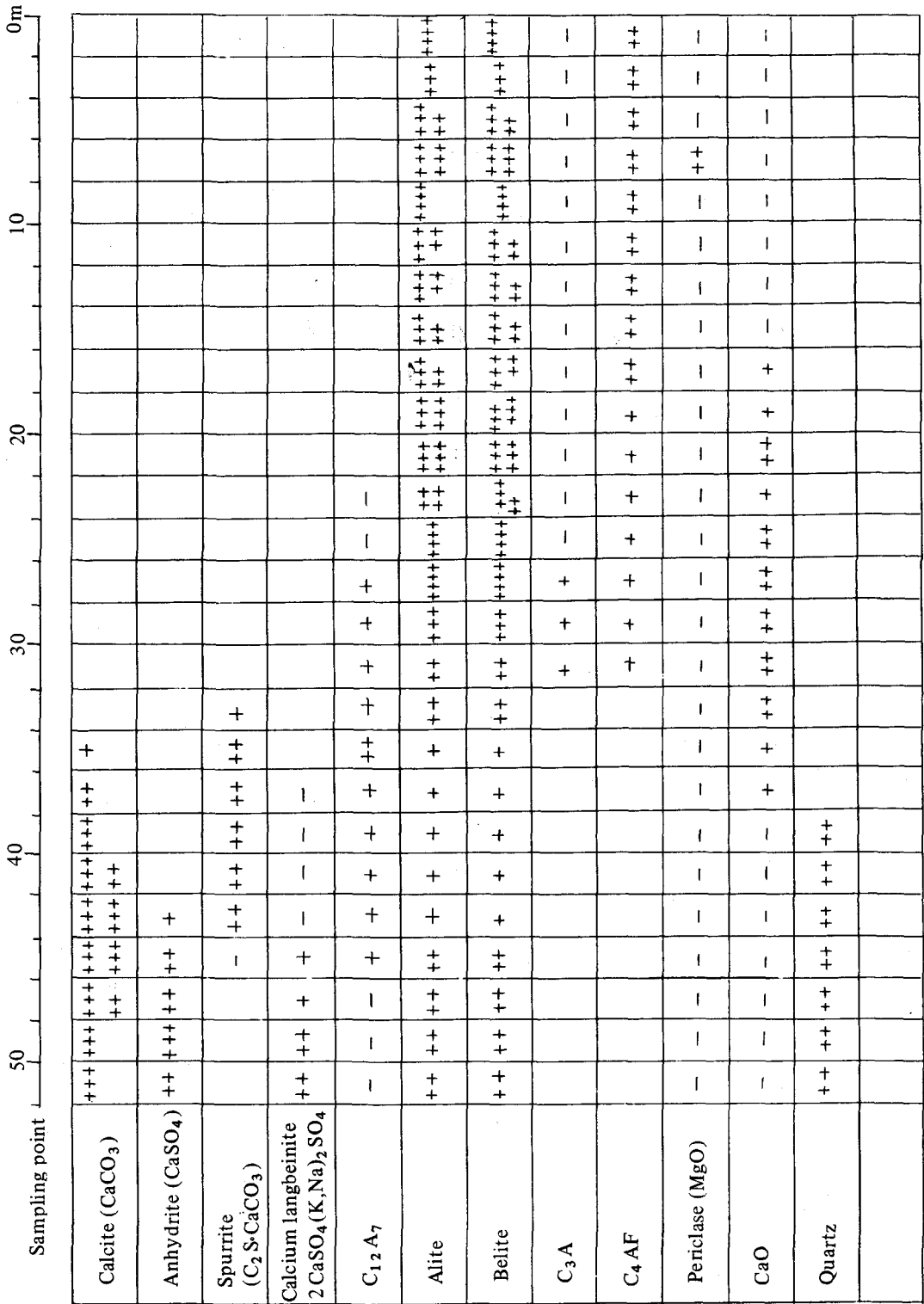
### 6. 키른内 鑛物变化

<그림-5> 및 <그림-6>은 각 zone 別로 存在하는 鑛物相 및 存在量을 나타낸 것이며, 이들 鑛物相 및 量을 推定하기 위해 Ig. loss 의 成分 및 source 의 규명이 우선 되어야 하므로 CO<sub>2</sub> gas analyzer 에 의한 分析結果, CO<sub>2</sub> 含量과 Ig. loss 의 含量이 비슷함을 알았다. 따라서 Ig. loss 가 모두 CO<sub>2</sub> 에 의한 것으로 보아 Ig. loss 및 free-CaO로부터 CaO의 結合狀態를 나타내었다. <표-2>는 52~34 m 사이의 Ig. loss 및 CO<sub>2</sub> 含量을 比較한 것이다.

<표-2> Comparison of Ig. loss and CO<sub>2</sub> quantity

Item \ zone	52	50	48	46	44	42	40	38	36	34
Ig. loss	8.2	6.5	10.6	13.7	15.4	13.5	10.4	9.4	7.6	6.0
CO <sub>2</sub> quan.	7.9	5.2	8.5	14.3	15.3	11.8	11.4	7.3	5.6	5.4
Ig. loss-CO <sub>2</sub>	0.3	1.3	2.1	-0.6	0.1	1.7	-1.0	2.1	2.0	0.6

理論적으로 CaO와 CO<sub>2</sub> 가 結合된 狀態인 CaCO<sub>3</sub>(calcite)가 가장 많이 存在할 수 있는 52~44 m 지점에서 total CaO 中の 20~40% 程度로 적게 存在하는 理由는 <그림-5>의 SO<sub>3</sub> 分布에서 SO<sub>3</sub> 가 52~44 m 지점에서 集中 沈積되어 CaSO<sub>4</sub> 및 2CaSO<sub>4</sub> · (K, Na)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 를 生成하며, 키른 outlet 에서 날아온 C<sub>2</sub>S 등의 크링카 鑛物의 沈積에 의해 CaCO<sub>3</sub> 分率이 적어졌기 때문인 것으로 생각한다. 46~32 m 지점에서도 free-CaO가 낮은 이유는 preheater 및 키른 inlet 부위에서 free-CaO가 生成되는 瞬間 SO<sub>3</sub> 와 反應하여 CaSO<sub>4</sub> 를 生成하고 이들이 46 m 지점에 到達하면 再分解하여 C<sub>2</sub>S 및 CO<sub>2</sub>



< 그림 - 6 > Mineral development condition of Young-Weol #1 Kiln

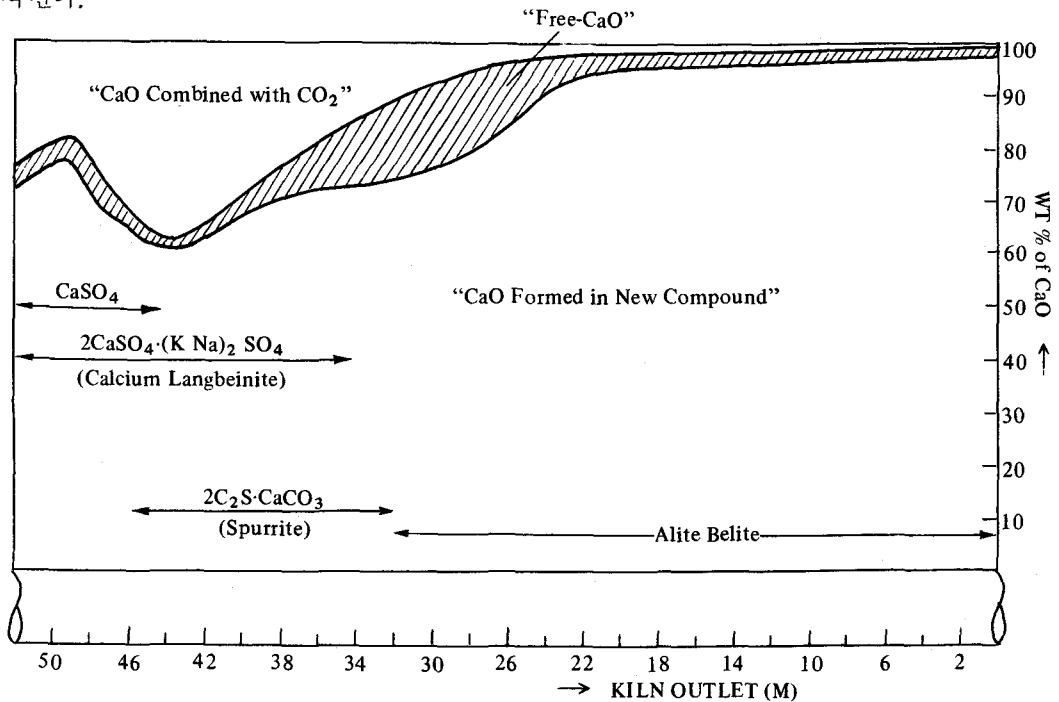
gas 와 反應,  $2C_2S \cdot CaCO_3$  (spurrite)를 生成했기 때문이다. 參考로 spurrite의 生成過程은 다음과 같다.

크링카 生成過程中的 中間生成物인 spurrite는 calcite보다 安定하며, (a)  $CaCO_3$ 와  $SiO_2$ 와의 直接的인 反應 (b) free- $CaO$ ,  $C_2S$ , gas 狀態의  $CO_2$ 와의 反應등의 mechanism에 의해서 生成되는데 (b)의 mechanism이 反應速度가 빠르며, 液相 存在下에서는 反應速度가 더욱 加速된다. 또한  $CaSO_4$ 가 存在할 때 sulphate 自身이 mineralizer의 役割은 못하지만  $CaSO_4$  分解에 의한 free- $CaO$ 가 spurrite의 生成을 促進한다고 알려져 있다. 46~32 m 지점에는 크링카 dust 飛散에 의해  $C_2S$ 가 存在하며 또한  $CaCO_3$  및  $CaSO_4$  分解에 의해 free- $CaO$ 가 存在하고 키른내 霧圍氣가  $CO_2$  霧圍氣이므로 安定된 化合物인 spurrite가 生成되었다고 생각되며, kiln 狀態가 不安定하여 coating이 生成된다면 spurrite 鑛物相을 發見할 수 있으리라 생각한다.

크링카 主鑛物相인  $C_3S$ ,  $C_2S$ 는 spurrite 分解에 의한 free- $CaO$ 와  $SiO_2$  성분과의 反應에 의하여 34 m 이후에서 生成된다.

이외 minor 鑛物의 變化는 다음과 같다.

(i) 燒成되기 어려운 quartz는 X-ray 分析에 의하면 38 m 지점까지 反應하지 않고 남아 있으나 Insoluble residue 分析에 의하면 26 m 지점까지 存在하는 것으로 생각된다.



<그림 - 7> CaO combined condition along the kiln axis



(ii) Dolomite 形態로서 流入된 MgO는 이미 preheater에서 分解가 시작되어 窑內에서는 MgO는 結晶相인 periclase의 形態로서 窑內 outlet까지 存在한다.

(iii) 中間生成物인  $C_{12}A_7$ 은 窑內 inlet 部位에서 이미 生成되며 窑內 24 m 지점에 서야 消滅된다.

(iii)  $C_3A$ ,  $C_4AF$ 는 窑內 32 m 지점에서 生成된다.

### 7. 結 論

이상의 檢討結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 窑內 inlet에서의 LSF의 急速한 減少와 SM의 增加는 LSF가 낮은  $C_2S$  dust의 沈積이다.

(2) 循環物質中  $SO_3$ 가  $R_2O$ 보다 量이 많은 理由는  $SO_3$ 의 1차 揮發度( $\epsilon_1 = 1$ )가  $R_2O$ 의 1차 揮發度( $\epsilon_1 < 0.5$ )보다 크기 때문이다.

(3) 實驗室的인 clinkering 機構와 SP 窑內에서의 clinkering 機構의 차이는 <표-3>과 같다. 즉 實際 SP 窑에서의 clinkering 反應에서는 循環物質의 沈積에 의해 free-CaO가  $SO_3$  및  $R_2O$ 와의 化合, 分解反應 및 spurrite의 生成·分解段階를 거치므로 free-CaO가  $SiO_2$ 와 反應하여  $C_2S$ 가 生成되는 反應이 늦어져 그만큼 窑內이 짧아진 效果를 내고 있다.

<표-3> The difference of clinkering mechanism between laboratory and SP plant

Laboratory	SP plant
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2</math></li> <li>• <math>CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4</math></li> <li>• <math>2CaO + K_2O + 3SO_3 \rightarrow 2CaSO_4 \cdot K_2SO_4</math></li> <li>• <math>CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3</math></li> <li>• <math>2C_2S + CaO + CO_2 \rightarrow 2C_2S \cdot CaCO_3</math></li> <li>• <math>2C_2S \cdot CaCO_3 + 2CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \rightarrow 2C_2S + CaO + CO_2 + 3SO_3 + K_2O</math></li> </ul>
$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$	• $2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$
• $CaO + C_2S \rightarrow C_3S$	• $CaO + C_2S \rightarrow C_3S$

## 参 考 文 献

- 1) Paul Weber, Heat transfer in rotary kilns, Zement-Kalk-Gips (English special edition)
- 2) Morio Amafuji & Akira Tsumagari, Formation of double salt in cement burning, proceeding 5th Inter. Symposium on the chem. of Cement Tokyo, 1968, vol. 1, pp 136-56.
- 3) F.P. Glasser. The formation and thermal stability of spurrite,  $CA_5(SiO_4) \cdot CaCO_3$ , CCR Vol. 3, 1973 pp 23-28.
- 4) Alice E. Moore. The sequence of compound formation in portland cement rotary kilns, Part II, Cem., Technology, 1976, pp 85-91.
- 5) R. Frankenberger & J. Matejka, Alkali-Schwefel-Kreislauf in einem Drehofen mit Zweistufigen Zyklonvorwarmer, Zement-Kalk-Gips, 1978, No. 1 pp 30-32.
- 6) B. Osbaeck, Der Einfluss von Alkalien auf die Festigkeitseigenschaften von Portlandzement Zement-Kalk-Gips, 32 (1979), pp 72-77.