

크링카와 石炭灰分과의 反應

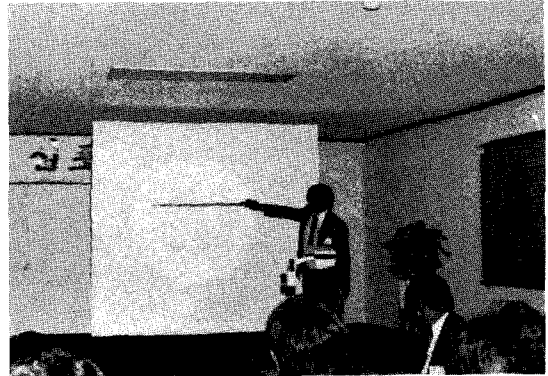
安 學 模

〈東洋세멘트 三陟工場〉

1. 序 論

시멘트 生産時에 燒成工程에서 燃料費가 차지하는 比重은 大端히 크기 때문에 石油波動 以後에 Clinker 燒成에 使用하는 燃料는 B. C Oil에서 Coal로 거의 代替되었다.

Coal 을 燃料로 使用하므로써 따르게 되는 Coal ash는 Clinker 成分中의 一部를 形成하게 된다. 이미 形成된 Clinker의 成分과 Coal ash와의 反應을 顯微鏡 觀察과 原料에 Ash를 添加하여 燒成한 後 f-CaO를 試驗하여 Coal ash의 影響을 觀察하고자 한다.



2. Coal 燃燒時의 長點과 短點

(1) 長 點

- ① Flame의 emissivity와 luminosity가 良好
- ② Coal flame에서의 熱傳達(輻射熱)의 增大
- ③ Gas와 Oil에 比하여 熱料消費量이 減少
- ④ 水素에 依한 熱量損失 減少(B. C Oil 11.3%, Coal 4.67%)

(2) 短 點

- ① 貯藏, 乾燥, 粉碎設備, Dust 같은 取扱上의 問題點이 增大
- ② 生産物內 Ash 등의 不純物 混入
- ③ 키른에 ring을 形成하여 運轉上의 어려움 增大
- ④ Gas와 Oil 燃燒에 比해 施設投資費 增大

3. Coal ash의 性質

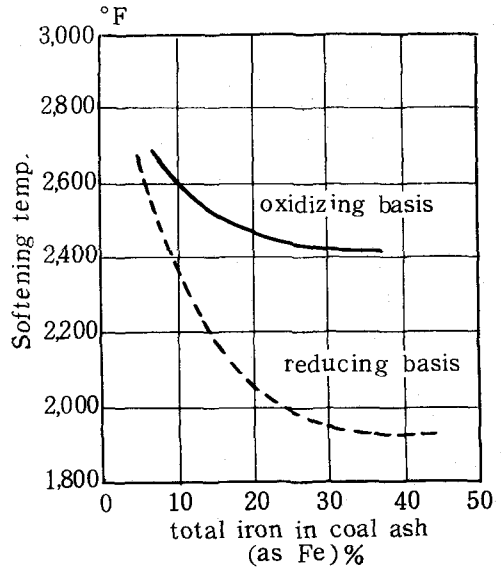
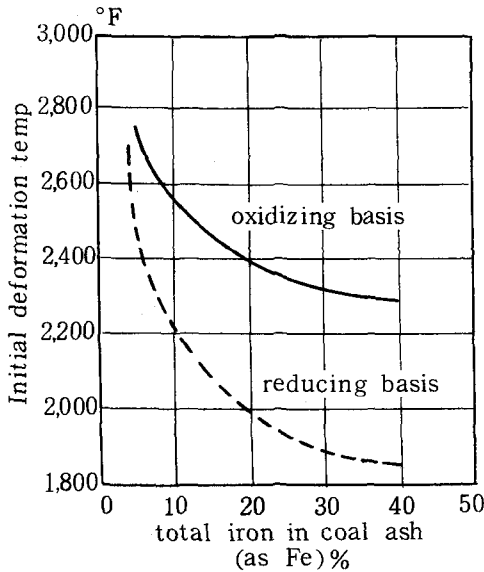
燃料로 使用하는 Coal 中의 Ash는 普通 1,050~1,250°C의 熔融範圍內에 있게 된다.

그러므로 Coal flame 內의 Ash 는 完全히 熔融된 狀態로 存在할 것이다. 키른을 따라서 Gas와 함께 나가게 되는 Ash 는 冷却이 되면서 漸次的으로 固相化 될 것이다.

1,057°C ~ 1,138°C 사이에서 Ash가 softening 溫度를 갖는 Coal 은 키른 內에서 Ash ring 을 形成하기 때문에 나쁘며 分析値에 依하면 Ash ring 은 약 10~20%의 Coal ash 를 含有한다.

또한 熔融된 Ash 는 Clinker의 表面에 對하여 wetting action 을 가지고 있게 되며 이로 因하여 Clinker 中の 氣孔이나 crack 이 있으면 이를 通하여 쉽게 Clinker 內部로 侵透하여 들어갈 수 있다.

Coal ash 中の 鐵分에 依하여 ash fusion 溫度는 그림에서와 같이 還元 霧圍氣에서 는 낮아진다.



4. Clinker 內에 Coal ash 의 混入

Coal ash 는 原料가 키른을 通過하는 동안 原料와 混合되어 Clinker 의 完全한 成分으로 된다. 여러가지의 成分으로 된 原料는 어느 程度 均一한 混合物로서 키른으로 들어오나 이 原料가 加熱, calcination, sintering 되는 동안에 燃料에서 온 Ash 의 一部와 反應하게 된다.

이렇게 됨으로써 不均一한 成分의 Clinker 를 만들게 된다. 熔融된 Ash 는 Clinker 鑛物의 表面에 對하여 wetting action 을 가지고 있으므로 Ash 의 小量은 外部에 남게 되고 나머지는 氣孔이나 crack 으로 侵透하여 들어가서 Clinker 鑛物과 反應을 하게

된다. 反應 速度는 原料의 組成과 燒成 溫度에 따라서 다르게 된다.

大部分의 키른에서 Ash의 약 절반은 calcining zone 이나 burning zone에서 原料에 吸收된다.

키른의 이 部分에서는 大部分의 原料가 nodule 形態로 存在하며 Ash는 nodule의 表面에서 內部로 侵透하여 들어가서 Clinker 鑛物과 反應을 始作한다. 一般적으로 Coal ash는 必要로 하는 Clinker의 化學成分과 키른으로 들어가는 原料의 組成과는 大端히 틀리는 값을 가지고 있다. 均一한 成分의 原料는 키른 內에서 Clinker 鑛物을 均一한 成分으로 形成하지만 Ash의 組成과 키른 內에서 原料에 吸收되는 方法에 따라서 生成된 Clinker의 內部와 外部가 均一한 成分을 갖지 못하게 된다.

Clinker가 均一한 成分으로 되지 못하는 것은 다음과 같이 생각할 수 있다.

- (1) Clinker 鑛物은 混合原料의 原來의 成分에서 形成되고
- (2) Ash와 Clinker 鑛物 사이의 反應에서 새로운 Clinker가 만들어지기 때문이다.

5. Coal ash에 의한 Clinker의 係數值 變化

(1) 原料 및 Coal ash成分

| 區 分 \ 成 分 | | Ig-loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | 備 考 |
|-----------|---|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----|
| 原 料 | | 35.65 | 13.49 | 3.68 | 2.16 | 41.57 | 1.87 | |
| 有 煙 炭 | A | | 46.51 | 17.48 | 13.20 | 11.55 | 2.04 | |
| Ash | B | | 52.40 | 34.40 | 4.80 | 4.00 | 0.93 | |

(2) Coal

| 區 分 \ 工 業 分 析 | | 發 熱 量(kcal/kg) | | Total moisture | Coal ash | | on dry base 高位 | 備 考 |
|---------------|---|----------------|-------|----------------|----------|----------------|----------------|-----|
| | | 高 位 | 低 位 | | Ash % | Clinker 中 Ash% | | |
| 有 煙 炭 | A | 6,787 | 6,553 | 3.26 | 11.75 | 1.38 | 7,016 | |
| | B | 6,504 | 6,318 | 2.69 | 19.00 | 2.30 | 6,684 | |

(3) 係數值 變化

| 區 分 \ 係 數 | | L.S.F | H.M | S.M | I.M | 備 考 |
|-----------|---|-------|------|------|------|-----|
| Ash 0% | | 95.36 | 2.15 | 2.31 | 1.70 | |
| 有 煙 炭 | A | 92.00 | 2.08 | 2.27 | 1.68 | |
| | B | 88.97 | 2.01 | 2.22 | 1.88 | |

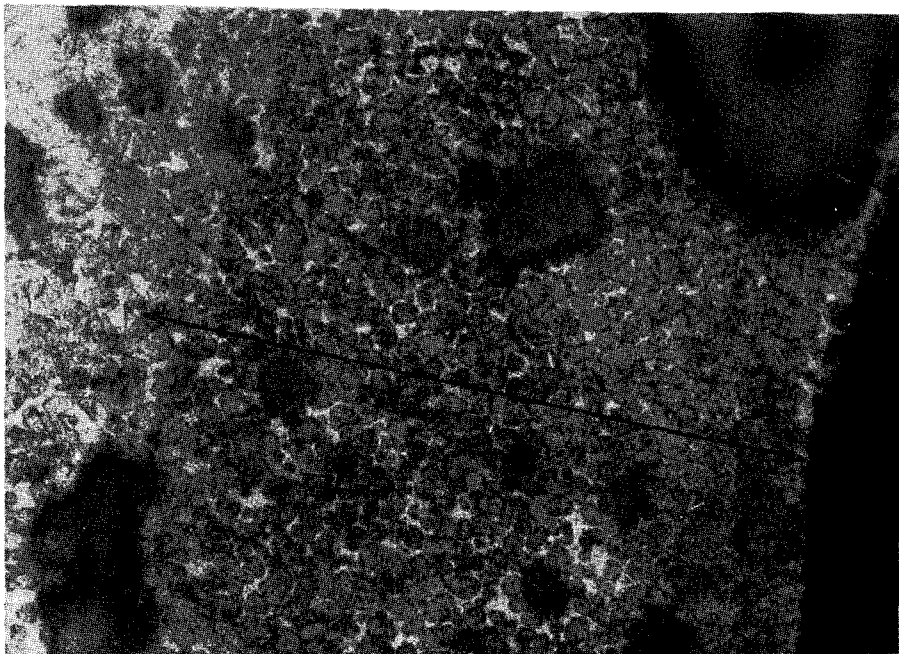
6. 試驗方法

調合原料를 1,000°C의 電氣炉에서 1時間 동안 假燒시킨 후 直徑 12 mm, 높이 20 mm의 Briguet 을 만든 뒤 直徑 3 mm, 깊이 2 mm의 구멍을 만들고 여기에 Coal ash 를 넣고 1,500°C의 電氣炉에서 30分間 燒成하였고 이것과 併行하여 키른에서 燒成한 Clinker 에 直徑 3 mm, 깊이 2 mm의 구멍을 만든 後 Coal ash를 넣고서 1,500°C의 電氣炉에서 燒成時間을 10分과 30分으로 하여 加熱하였다.

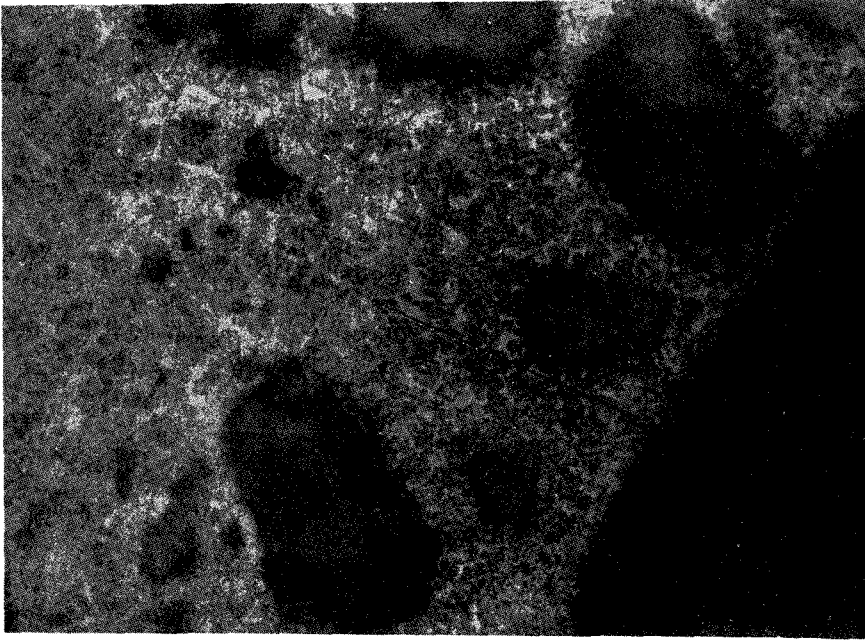
또한 假燒시킨 原料에 Coal ash를 一定 比率로 混合한 後 1,500°C의 電氣炉에서 30分間 燒成하여 이 때의 f-CaO를 試驗하여 Coal ash에 따른 原料 調整時의 燒結 狀態를 알아본다.

7. 試驗結果

(1) Coal ash에 依하여 生成된 C_2S 層

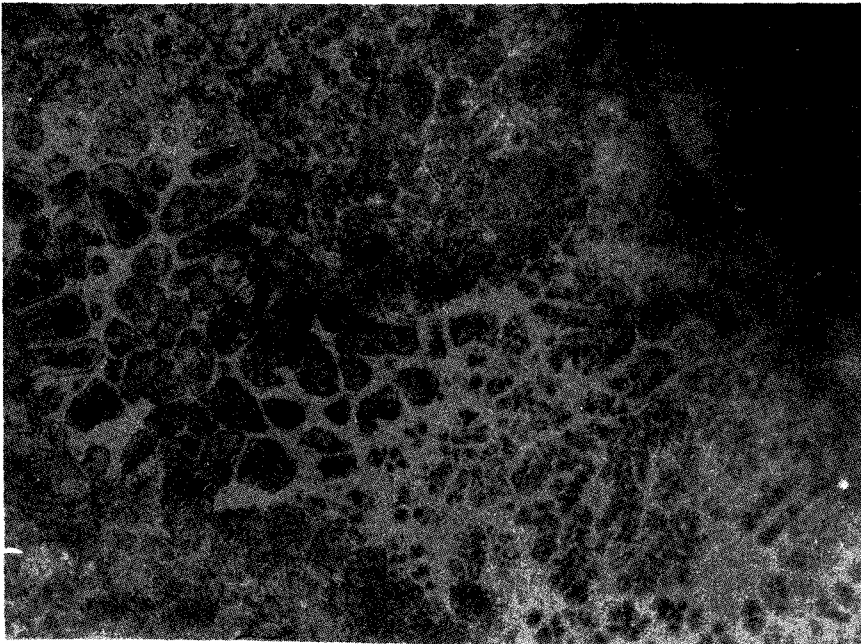


30分 加熱 C_2S 層 두께 85mm 倍率 100×

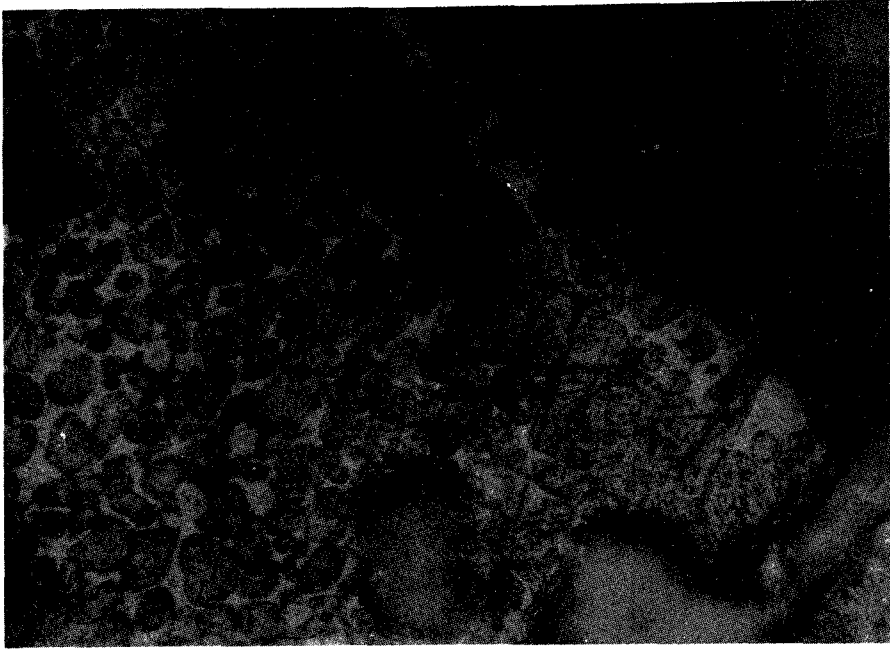


10分 加熱 C₂S層 두께 40mm 倍率 100×

(2) Coal ash에 의한 液相 및 大形の C₂S 形成

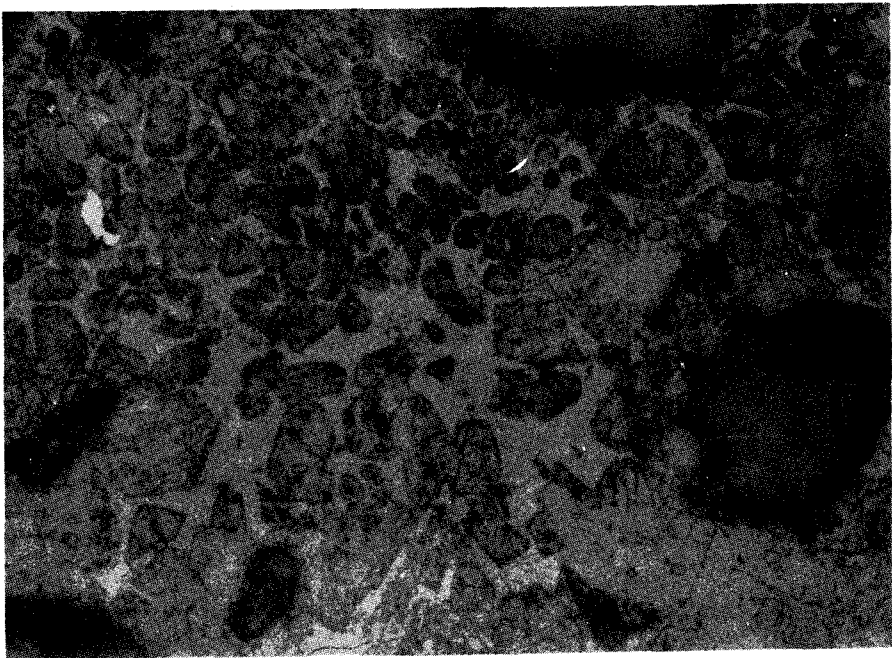


Coal ash가 Clinker의 内部로 浸透倍率 200×



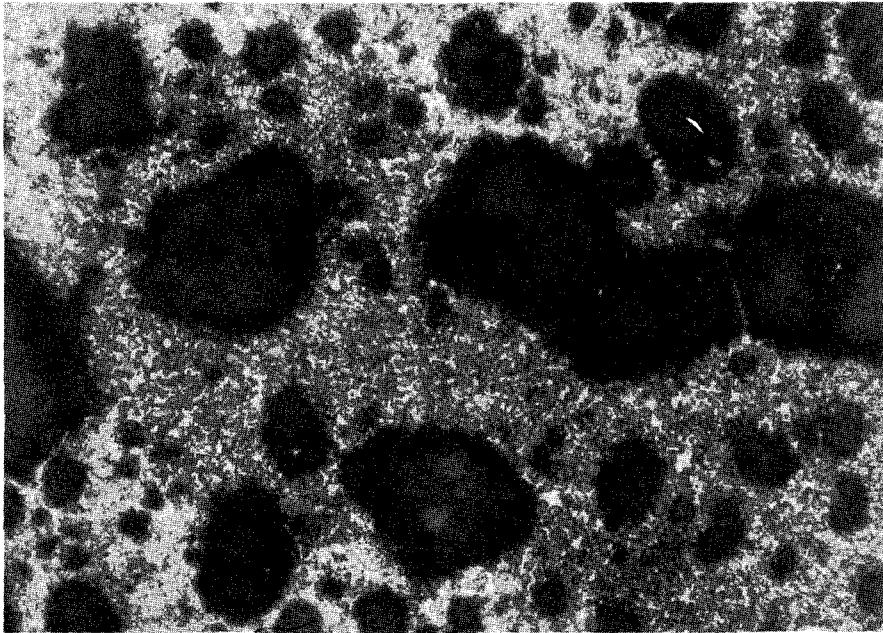
Clinker 成分과 Coal ash와의 反應이 長時間 持續됨으로써 大形の C_2S 粒子가 形成

(3) Coal ash 에 依하여 $C_3S \rightarrow C_2S$ 로 轉換

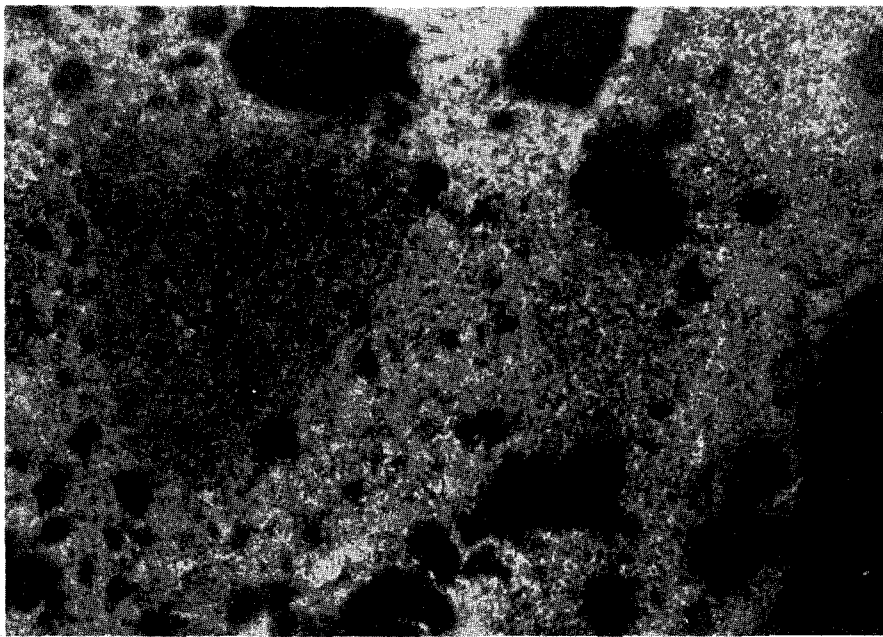


倍率 200 ×

(4) Coal ash가 氣孔을 통하여 Clinker 内部로 들어가 C₂S를 形成



倍率 50 ×



倍率 50 ×

(5) Ash와 Clinker 사이의 反應性

Clinker가 Coal ash를 吸收하는 性質과 範圍에 影響을 주는 2個의 因子가 있다.

- ① Clinker 表面 위로 熔融된 Ash가 擴散되는 것과
- ② Ash層이 Clinker와 接觸에 依한 直接的인 反應이다.

熔融된 Ash는 Clinker 表面에 對하여 wetting action을 매우 增大시킨다. 그러므로 Ash가 Clinker 外部表面에서 Clinker 內의 crack이나 氣孔을 通하여 매우 빠르게 들어갈 수 있다. 그래서 Clinker의 氣孔이 增加할수록 Ash와 Clinker 사이의 反應面積은 增加하고 單位面積當의 Ash의 量을 減少시킨다.

接觸面을 통한 直接的인 反應은 Ash層이 Clinker 鑛物쪽으로 移動이 되면서 C_3S 가 C_2S 로 變하게 된다. 더욱 發展되면 C_2S 層은 CaO의 移動으로 因하여 다시 C_3S 로 變하게 된다. 이렇게 됨으로써 f-CaO의 量은 어느 程度 減少하게 된다.

burning zone의 溫度가 높을수록 Ash와 Clinker가 反應하는 것이 빨라질 것이며 L.S.F나 S.M이 높으면 키른에 ring 形成을 防害하고 silica가 높으면 burning zone의 溫度를 上昇시키게 되나 Clinker에 氣空을 增加시켜 Ash와 Clinker 사이의 反應速度를 增加시킨다.

(6) Coal ash를 考慮한 原料調整

f-CaO 試驗結果

| 區 分 | Ash 混合 | 純粹한 原料 (%) | Ash 混合 | | 備 考 |
|-----------|--------|------------|--------|-------|-----|
| | | | 0.8 % | 1.6 % | |
| f-CaO % | | 2.34 | 1.71 | 0.91 | |
| 原料에 對한 比率 | | 100 | 73 | 39 | |

Coal을 燒成用 燃料로 使用할 때 Coal ash로 因하여 生成된 Clinker의 成分은 많은 變化가 있게 된다. 그러므로 Coal ash의 影響을 考慮하여 原料를 調整할 必要가 있다.

위에서 본 바와같이 (5-(3)係數值 變化) 有煙炭 A에서 L.S.F ; 3.36 (HM;0.07), S.M ; 0.04, I.M ; 0.02 낮추고, 有煙炭 B에서 L.S.F ; 6.39 (HM ; 0.14), S.M ; 0.09, 낮추고 I.M은 0.18 增加시킨다.

그러므로 Clinker에서 要求되는 各 化學成分을 맞추기 위해서는 원료에서 CaO와 SiO_2 를 매우 높여 주어야 한다. 그로 因하여 生成된 Clinker에서는 多量의 f-CaO가 發生한다.

8. 結 論

Coal 을 燒成用 燃料로 使用할 때에는 Ash 의 量이 比較的 적은 Coal 을 使用하는 것이 바람직하며 Ash 의 含量이 많은 Coal 을 使用하면 原料調整에 어려움이 있고 또한 生成한 Clinker 에는 多量의 f-CaO 를 含有할 可能性이 있다. Clinker 와 Coal ash 사이에서 反應을 빨리 進行시키기 위해서는 氣空이 많은 Clinker 를 만들 必要가 있으나 이에 따른 熱量의 增加에 對하여는 더욱 研究가 必要할 것으로 思料된다.

參 考 文 獻

1. Courtsey Babcock-Wilcox, "Steam" 1963.
2. Rock products July 1974. "Are lime burning costs rising?"
3. 第4次 Cement 化學 Symposium, Washington 1960. "Reactions of coal ash with portland cement clinker during the burning process"
4. The chemistry of cement, vol. 1, "Taylor"
5. The chemistry of cement and concrete, third, "F.M. LEA"