

# 시멘트 킬른 內에서의 黃(S) 循環 ; 黃化合物의 蒸氣壓과 固相 安定性

崔 康 淳\* F. P. Glasser  
〈亞細亞시멘트(株) 堤川工場〉 〈Univ. Aberdeen〉

## 1. 序 論

클링커링 溫度에서 클링커의 酸化合物 成分 大部分이 揮發하지 않지만 一部는 쉽게 揮發, 凝縮 反應을 일으킨다. 알카리( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), 黃(S), 弗素(F), 鹽素(Cl) 등은 상당한 蒸氣壓을 갖고 있으며, 一部分 氣相으로 移動되기도 하지만  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  등은 本質적으로 非揮發性이다. 킬른 內에서 氣相 흐름 方向은 固相 흐름의 反對이며, 킬른 內의 溫度 勾配와 함께 이 흐름은 蒸氣相 移動, 揮發成分의 內部循環을 助長한다. 成分 大部分의 蒸氣壓은 킬른 霧圍氣中の 水蒸氣 存在에 의해 增加된다.

로터리 킬른 內에서 매우 主要한 揮發物質中 하나는 黃이다. 黃은 킬른에 두가지 經路 - 原料와 燃料 - 로 導入된다. 킬른 內에서 黃의 舉動은 複雜하다. 酸化成分, 還元成分이 모두 生成할 수 있어서 固相, 液相, 蒸氣相 中에 여러 가지 平衡狀態가 存在한다. <Table 1>에 이러한 平衡狀態中 몇가지를 圖式的으로 나타내었다. 一般的으로 시멘트 킬른 霧圍氣에는 過剩酸素가 含有되기 때문에 특히 高溫에서 黃은 過酸化된 形態로 存在하는 傾向이 있다. 蒸氣相 中에서  $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 가 平衡狀態에 이르는 것은 매우 어렵다. 이는 溫度가 上昇함에 따라  $\text{SO}_2$ 가 더욱 安定한 相으로 되기 때문이다. 킬른 內에서의 原料移動中, 氣·液·固相에 包含된 過酸化成分 사이의 平衡은 매우 重要하다. 이에 대하

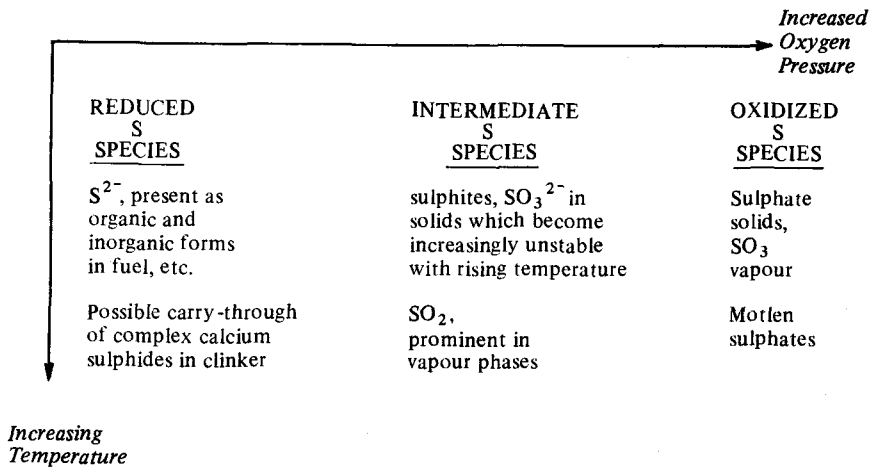
여 本文에 주로 다루어질 것이다.

시멘트 킬른에서와 같은 酸化 霧圍氣 中에서, 低溫·過剩酸素인 경우에는 氣相 平衡狀態가  $\text{SO}_3$ 를 助長하지만, 高溫에서의 氣相 S 形態는  $\text{SO}_2$ 이다. 그러므로 低溫· $\text{CaO}$  存在下에서,  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrite)를 生成하는 固相-氣相 反應에 의해 氣相中  $\text{SO}_3$ 가 部分的으로 除去된다. 이에 대해서는 黃循環舉動과 함께 現場 採取 試料分析, 試驗室의 實驗 等を 통하여 推論할 수 있다. 킬른 煉瓦에 附着된 코팅 分析으로, 알카리 存在에 따라 黃의 蒸發·凝縮反應이 促進됨을 알 수 있다. 알카리 黃化合物 -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 은 상당히 높은 蒸氣壓을 갖고 熔融狀態에서 蒸發한다. 그럼에도 불구하고 킬른 煉瓦表面을 分析하면 黃化合物을 含有한 相의 存在를 알 수 있으며, 이로서 킬른 內에서 黃循環이 매우 複雜한 것으로 생각된다.<sup>1)</sup>

시멘트 製造에 있어서 黃의 重要한 役割은 잘 알려져 있다. 黃 없이도 클링커를 生産할 수 있지만, 原料中 黃 含有는 거의 一般的이다. 이를 含有하는 것이 이로울 수도, 해로울 수도 있다. 黃化合物은 低溫 液相 生成에 寄與함으로써 調合原料의 燒成性を 改善한다. 여기서 黃化合物은 液相 粘度를 낮추고, 킬른의 低溫帶에서 固相과 液相의 反應을 增進한다.<sup>2)</sup> 그러나 黃化合物은 킬른 內에서 링 生成을 惹起하여 工程 障礙를 일으키거나, 클링커 粒子에 凝縮하여 시멘트 貯藏 및 凝結時間 調節에 問題를 일으키기도 한다.<sup>3)</sup>

킬른 內에서 黃의 舉動은 다른 原料 흐름에

Table 1. Sulphur Species in Cement Clinkering



대해 어느 程度 獨立的이다. 反面에 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 등은 本質的으로 非揮發性이지만, 黃(S)은 여러가지 메카니즘으로 移動되며 이러한 메카니즘의 進行은 킬른 시스템 內의 溫度上昇에 따라 助長된다. 이러한 理由로 循環系內 各地點에서의 黃 濃度는 一定하지 않다. 特定 部位에서는 상당히 濃度가 높기도 하며 다른 部位에서는 無視할 程度이기도 하다. 그러므로 클링커 含有 成分量으로는 黃이 微量成分이지만 黃이 없는 原料와 比較할 때 高濃度 部位에서는 主要 클링커 反應의 順序와 速度가 變更되기에 充分한 量이 된다.

黃化物 시스템에 關한 先行 研究의 延長으로, 클링커 反應과 關聯한 固相, 그리고 固·液相關係를 檢討하였다.<sup>4)~12)</sup> 또한 이 分野에 關한 理論을 더욱 擴張하기 위하여, 킬른에 存在하는 主要 黃化物의 蒸氣壓 測定과 固相의 共存性 檢討 등을 행하였다.

2. 實 驗

出發物質은 特級 試藥을 煨燒하여 準備하였다.

CaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>S) 特級 試藥 CaCO<sub>3</sub>와 純度 99.9% 粉末 石英을 1,500 °C에서 燒成하여 調製, 칼슘알루미네이트(CA)는 CaCO<sub>3</sub>와 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 1,350 °C에서 燒成하여 調製하였다. 試料 調製 [칼슘 란바이나이트(CaL), 칼슘 알루미늄 실페이트(C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄), 칼슘 실리코 실페이트(C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>S̄)]는 燒成時 揮發 損失을 防止하기 위하여 白金봉지에 試藥을 넣고 느슨하게 봉한 後, CaSO<sub>4</sub>로 채워진 白金도가니에 파묻어 燒成하였다. 試料 調製條件을 <Table 2>에 나타내었다.

生成相의 純度는 X線 回折分析器를 利用·確認하였다. 簡易 X線回折 定量分析에서 使用된 面間隔으로 C<sub>2</sub>KS̄의 경우 3.32, 3.27, 3.23Å, C<sub>4</sub>

Table 2. Conditions for Synthesis

Target Phase	Reactants	Temp. °C	Time hr.
CaL	CS + K <sup>̄</sup> S̄	900	18
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	CA + C <sup>̄</sup> S̄	1300	110
C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> S̄	C <sub>2</sub> S + C <sup>̄</sup> S̄	1075	246

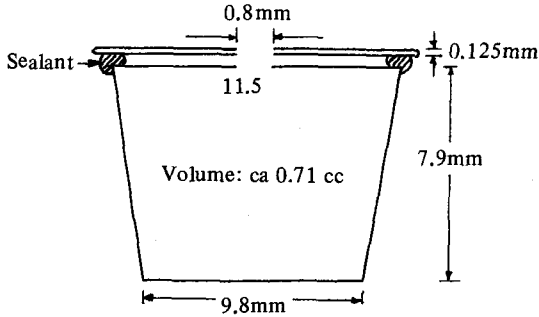


Fig. 1. Diagram of the Knudsen Cell. The cell is constructed of stiff platinum and in use is suspended in a thermobalance.

$A_3\bar{S}$ 의 경우 3.76, 2.65, 2.17Å,  $C_5S_2\bar{S}$ 의 경우 3.35, 3.19, 2.83Å, 그리고  $C\bar{S}$ 의 경우 3.49Å 등이다.

蒸氣壓의測定은 무게減少를記錄할 수 있는熱天秤(TG)을利用하여靜的 方法으로行하였다. TG의精度는  $10^{-5}g$ 이다. 蒸氣壓測定할試料를白金으로製作된도가니-Knudsen cell에넣었다. 도가니外觀을 <Fig. 1>에 나타내었다. 뚜껑은無機接着劑를使用하여本體와密封하였다. 接着劑의充分한熟成을 위하여질소 30 cc/分の가스흐름狀態에서  $10^{\circ}C/分$ 의速度로도가니를昇溫시켰다. 密封은完全하게하였으며測定後에는酸處理에 의해도가니와뚜껑을 쉽게分離하고, 깨끗이洗滌하였다.

蒸氣壓은標準 Knudsen式에代入計算하였다.

$$P = \frac{1}{A} \cdot \frac{dw}{dt} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

여기서 P는蒸氣壓, A는오리피스의斷面積, 그리고  $dw/dt$ 는單位時間當 무게變化, R은氣體常數, T는絶對溫度, M은式量等이다. 이식의誘導는參考文獻<sup>13)</sup>에주어져 있으나 곧바로適用하지는않았다. 무게減少는TGA (Stanton Redcroft製)로測定하였지만도가니와오리피스가 갖는檢量係數는  $CaSO_4$ 를檢量試料로하

여 구하였으며, M은噴出成分의平均分子量으로,  $CaSO_4$ 의蒸氣壓은參考文獻을根據하였다.<sup>14)</sup>

### 3. 結 果

앞에서舉論한黃化物의蒸氣壓數值를 <Fig. 2>에 나타내었다. 檢量物質로使用된 다른物質蒸氣壓測定의標準이기도하므로 그測定데이터를수차례確認하였다. 여러가지 다른오리피스를利用하여正確하게測定할 수 있는蒸氣壓範圍는  $10^{-3.5} \sim 10^{-1}$  atm程度이었다.

이測定方法에서, 蒸氣壓  $10^{-3.5}$  atm以下는揮發이느리기 때문에計量의正確度を考慮하여 이를測定下限으로하였다. 上限은實際로두가지制限에 의해정하여졌다. 그 하나는  $1,400^{\circ}C$  爐이고, 다른 하나는約  $10^{-1}$  atm以上에서蒸氣壓上昇에 따른急激한揮發量增加이다. 後者は凝縮物의全組成과蒸氣壓이時間에 따라繼續적으로變하기 때문에分解熔融分解인 경우 특히重要하다. 實驗溫度·蒸氣壓範圍內에서正確한測定은測定物質이實驗過程中一定한組成을 갖는 물질이어야만可能하다. 다행히以上の實驗上 여러制限은測定할 클링커링條件範圍內에 있었다. 單獨物質은本來蒸氣壓( $\log P_{total}$ ) vs  $1/T$  Kelvins)關係式이直線으로表示된다. 實驗溫度範圍에서  $C\bar{S}$ ,  $C_5S_2\bar{S}$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ 는固相, 그리고  $C_2K\bar{S}_3$  (CaL)는  $CaSO_4$  (固相)를含有한 두相混合物  $CaSO_4 - K_2SO_4$  (熔融物)의分解熔融相으로存在한다. 後者の舉動에 대해서는 더 자세한說明이必要하다. 溫度가上昇함에 따라, 熔融物의組成은  $CaSO_4$ 를꾸준히增大시키는方向으로變化되면서 더 많은  $CaSO_4$ 를熔解할 수 있게 된다. 그러므로壓力미터는說定溫度的熔解物組成으로부터 얻어진다.

蒸氣壓直線의 기울기는黃化物種類에 따라 크게 다르다.  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ 와 CaL은比較的緩慢하고 서로 같은 기울기를 갖는 반면에  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_5S_2\bar{S}$ 와  $CaSO_4$ 는 기울기가 매우 가파르다. 그리고揮發度の相對順序는溫度를函

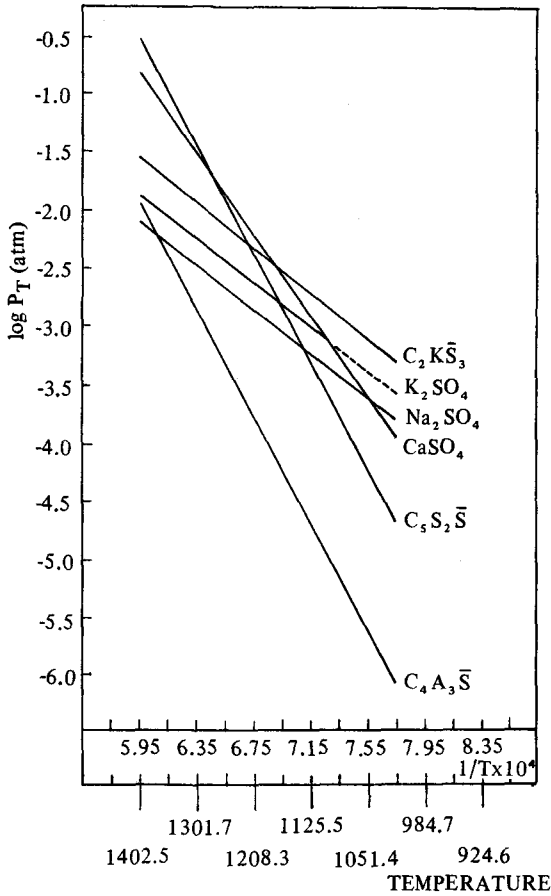


Fig. 2. Log plot of the total pressure, in atmospheres, of the decomposition produces of various sulphates occurring in the cement kiln.

Abbreviations:  $C_5S_2\bar{S} = 2Ca_2SiO_4 \cdot CsSO_4$   
 $C_4A_3\bar{S} = 3CaAl_2O_4 \cdot CaSO_4$   
 $C_2K\bar{S}_3 = 2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$

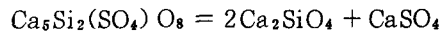
數로 變化한다.

$Na_2SO_4$ 와  $K_2SO_4$ 의 蒸氣壓 數値는 文獻<sup>15), 16)</sup>에 報告된 것보다 상당히 큰 값이었다.  $Na_2SO_4$ 의 경우, 本 實驗에서 구하여진 直線과 거의 平衡한 Cubiccioti와 Keneshea의 데이터<sup>15)</sup>와 比較할 수 있었다.  $K_2SO_4$ 에 대한 데이터는 高溫 側에서 調查文獻 데이터와 매우 類似하지만 두 데이터가 各各 다른 기울기를 갖고 있어서 低

溫 側에서 크게 벌어진다. 黃化物에 대해 報告된 蒸氣壓의 絶對值 差異, 本 實驗에서 구한 값과 先行 研究者가 구한 값과의 差異는 重要한 것으로 생각되지 않는다. 이러한 理由는, 特히 우리가 考慮해야 할 것은 黃化物 相互間의 比較이며, 本 實驗에서 구한 데이터가  $CaSO_4$ 와 各 黃化物을 考慮할 때 正確하게 羅列되었음을 確信하기 때문이다.

$C_2K\bar{S}_3$ 의 蒸氣壓은  $K_2SO_4$ 의 蒸氣壓보다 상당히 크지만 두 蒸氣壓 直線의 기울기는 비슷하다.  $CaSO_4$ ,  $C_5S_2\bar{S}$ 와  $C_4A_3\bar{S}$ 의 데이터는 이러한 相들이 알카리 黃化物의 기울기에 비하여 매우 急激한 熱的 기울기를 갖고 있음을 나타내고 있다. 蒸氣壓의 溫度에 따른 기울기의 커다란 差異 때문에 여러가지 黃化物의 揮發度를 溫度의 規定없이 比較하는 것은 不可能하다. 1,000 °C에서의 蒸氣壓은  $C_4A_3\bar{S} < C_5S_2\bar{S} < CaSO_4 < Na_2SO_4 < K_2SO_4 < C_2K\bar{S}_3$  順으로 增加한다. 그러므로 溫度 上昇에 따라 蒸氣壓의 增加率이 다르기 때문에 蒸氣壓 直線은 서로 交叉하게 된다. 實驗에서의 最高溫度, 1,400 °C에서의 蒸氣壓은  $Na_2SO_4 < C_4A_3\bar{S} \approx K_2SO_4 < C_2K\bar{S}_3 < CaSO_4 < C_5S_2\bar{S}$  順으로 增加한다.  $C_5S_2\bar{S}$ 의 경우, 1,000 °C에서 낮은 蒸氣壓을 나타내었으나, 1,400 °C에서는 가장 높은 蒸氣壓을 나타내고 있다.

$C_5S_2\bar{S}$ 에 관한 蒸氣壓 데이터는  $C_5S_2\bar{S}$ 가  $1,250 \pm 20$  °C에서  $2Ca_2SiO_4$ 와  $CaSO_4$ 로 分解하기 때문에 不安定 해지는 것으로 解釋할 수 있다. 固相平衡은 아래와 같은 式으로 한다.



平衡狀態에서, 各 集合體는 同一한 氣相 霧團 氣 즉  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ 中에서 平衡을 이룬다. 相間의 平衡狀態 基準은,  $\Delta G = 0$ 가 關係式:  $\Delta G = RT \ln K_p$ 으로 주어진다. 여기서  $K_p = K_c(RT)$  그리고  $K_c$ 와  $K_p$ 는 各各 濃度와 壓力의 平衡定數를 意味한다. 兩側 反應은 1,250 °C에서 同一 壓力, 濃度를 갖기 때문에 이 段階에서 自由에너지 總量 變化는 없다. 이러한 理論은 密閉된 시스템에 適用되며, 實際 1,250 °C 以上에서  $C_5S_2\bar{S}$ 가 豫見된 平衡集合體로 서서히 分解하는 것을 觀察할 수 있다. 이 경우 分解는 상당히 느

리지만 1,250°C 以上 溫度에서 蒸氣壓을 測定 할 수는 있다. 그렇지만  $C_4A_3\bar{S}$ 와 같은 分解 促進劑가 存在하면 分解가 急速度로 일어난다.  $C_4A_3\bar{S}$ 와  $C_5S_2\bar{S}$ 의 加壓成型 試料를 1,275°C로 加熱하면, 數分內에  $C_4A_3\bar{S}$ 는 變化하지 않은 狀態에서  $C_5S_2\bar{S}$ 는  $CaSO_4$ 와  $Ca_2SiO_4$ 로 分解한다.

溫度 變化에 따른 蒸發과 分解의 順序는 熔解 反應과 蒸氣壓에 의해 定하여진다. 그러므로 1,100 ~ 1,150°C 以下の 낮은 溫度에서의 揮發(蒸發) 反應은 알카리 黃化物에 左右되고,  $C_2K\bar{S}_3$ 의 蒸氣壓이 全蒸氣壓에 寄與한다. 그렇지만 蒸氣壓이 낮기 때문에 蒸發은 빠르지 않다. 1,100 ~ 1,200°C 範圍에서 여러 反應이 同時에 일어난다. 이 段階에서도 알카리의 蒸發 誘導機構는 重要하지만,  $CaSO_4$ 의 分解를 包含한 蒸發 또

한 重要하게 된다. 앞에서 보았듯이,  $C_5S_2\bar{S}$ 는 1,250°C 以上에서 不安定하게 되고 이로 인한 分解는  $CaSO_4$ 도 生成하는 二 段階 過程으로 일어난다. 蒸氣壓의 絶對量도 增加하기 때문에 蒸發速度가 增加한다. 1,250°C 以上の 溫度 範圍에, 아직 存在한다면,  $CaSO_4$ 의 分解는 急激하게 增加하고,  $SO_4$ 와  $O_2$  損失을 더욱더 抑制할 것이다.

#### 4. 考 察

시멘트 킬른에 “S” 循環 데이터를 適用하는 데는 蒸氣壓 以外에 여러가지 影響因子를 考慮하여야 한다. 이를 위하여는 全體工程을 모델화하는 것이 바람직하다. “S” 循環을 解釋하

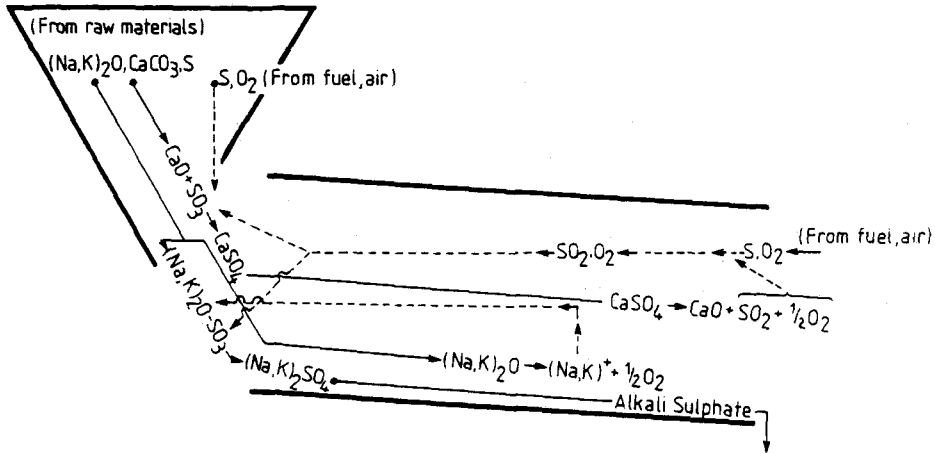


Fig. 3. Simplified model and flow diagram of a preheater and rotary kiln, showing sulphur balances. The flow of condensed matter is shown by solid lines and that of vapour by broken lines: arrows indicate the flow direction, and the principal reactions are shown.

기 위해 아주 簡單化한 모델을 <Fig. 3>에 나타내었다. 全體 클링커링 工程을 프리히터와 로터리 킬른 두 部分으로 나누었다. 凝縮物(固相, 液相)의 흐름은 直線, 氣相의 흐름은 點線으로 表示하였다. 프리히터에서의 溫度 上昇은 常溫으로부터 大部分의  $\text{CaCO}_3$ 가 分解되는  $1,000^\circ\text{C}$  內外까지, 이어서 燒結帶에 이르는 킬른內 最高溫度까지 繼續되고, 以後에는 排出支點으로 接近하면서 溫度는 急激히 下落한다. 킬른內 反應을 나타내는 그림이 다소 簡單化되었지만 實驗 데이터를 適用하기에는 充分하다. 제일 먼저 “S”의 揮發를 생각하기로 하자.

原料가 킬른에 滯留하는 時間은 1時間 以內的 짧은 時間이지만 固相 黃化物的 蒸氣壓은 클링커링 過程에서 “S”가 揮發할 수 있을 程度로 상당히 높다. “S” 揮發은 물론 클링커링 初期段階의 큰 原料 表面積에 의해 더욱 助長된다. 實際 킬른에서, 蒸氣壓이  $10^{-2} \sim 10^{-3.5}$  atm 以上될 때, 揮發量 增大가 急激하여진다.

시멘트 킬른內 霧圍氣는 相當量의  $\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$  壓을 갖는다. 前者는 燃料·原料, 後者는 酸化 霧圍氣에 基因하여 킬른 內에서 維持된다. 그러므로 킬른 霧圍氣는 分解를 抑制하는 傾向이 있다. 文獻에 따르면  $\log P \approx -3.0$  以上인 경우 分解反應이 考慮할 程度로 進行한다 할 수 있다. 霧圍氣中  $\text{O}_2$ 와  $\text{SO}_2$  各各 1% 內外를 含有하고  $\log P$ 가  $-2.0 \sim -3.0$ 인 水準에서, 固相·液相 黃化물이 自體 分解하는 臨界溫度는  $\text{CaSO}_4$ 와  $\text{C}_2\text{S}_2\bar{\text{S}}$ 의 경우 約  $1,250^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{K}\bar{\text{S}}$ 는  $1,280^\circ\text{C}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 는  $1,350^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 는  $1,390^\circ\text{C}$  以上되어야 한다.  $\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$  壓力이 高溫帶(燒結帶)에서 維持되고, 原料溫度가 漸進적으로 上昇하면  $\text{C}_2\text{K}\bar{\text{S}}$ 와  $\text{CaSO}_4$ 는 分解한다. 이 溫度範圍에서  $\text{C}_2\text{K}\bar{\text{S}}$  成分은 部分的으로 熔融하여  $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 의 適正比率로 組成을 이룬다. 그러나 熔融物의 蒸氣壓을  $\text{CaSO}_4$ 와  $\text{K}_2\text{SO}_4$  各各의 蒸氣壓과 比較하면 混合物 中에서  $\text{CaSO}_4$ (固相)이나  $\text{K}_2\text{SO}_4$ (液相)의 安定性은 確實히 低下할 것이 分明하다.

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 는 溫度 上昇에 따라 急速히 增加하는 蒸氣壓을 갖으며, 最高 클링커 燒成溫度에 이르

면 갑자기 不安定하게 된다. 그러므로  $1,450^\circ\text{C}$  以上の 最高溫度에서,  $\text{CaSO}_4$ 와 같이, 分解될 것이다. 凝縮 黃化物(固相·液相)이 蒸發 分解되지 않고 클링커링 過程中 維持되려면 蒸發(揮發)에 保護되어야 할 것이다. 固相·液相 黃化물이 安定한 클링커 실리케이트, 알루미네이트 등으로 이루어진, 比較的 浸透하기 어려운 매트릭스 中에서 燒結됨으로써 構造적으로 揮發에 保護될 수 있다.

蒸發(揮發)의 逆反應은 凝縮이다. 클링커로부터 K, Na,  $\text{SO}_2$  그리고  $\text{O}_2$  등이 蒸發로 部分的으로 除去되면, 이러한 成分을 移動시키는 가스 흐름은 프리히터에 이르러 冷却된다. (이 지점에서 클링커 原料는 漸次 加熱되지만, 킬른 가스는 冷却된다) 特定 部位에서는 蒸氣의 溫度가 結露點 以下로 되어 蒸氣로부터 곧바로 凝縮이 일어난다. 蒸氣相으로 Ca 成分은 移送되지 않지만, 蒸氣 흐름은 凝縮成分으로 Na, K,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  등을 含有한다. 물론  $\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$ 는 클링커 原料와 直接 反應함으로써 凝縮할 수 있다. 이러한 形態의 反應은 熱交換을 極大化한 서스펜션 프리히터(SP)의 構造上 더욱 助長된다. 또한 이러한 反應은 低溫帶에 있어서  $\text{CaSO}_4$ 의 蒸氣壓이 다른 黃化물의 蒸氣壓보다 相當히 낮기 때문에 促進된다. 그럼에도 불구하고,  $\text{CaO}$ 와의 反應에 의한  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ 의 減少는 不充分하고, 가스 흐름의 溫度가 下落함에 따라 알카리 黃化물은 凝縮하기 始作할 것이라는 事實을 알아야 한다. 高溫帶에서, 알카리 黃化물의 凝縮物은 熔融하고, 이 熔融物(液相)의 主要 클링커 相에 대한 낮은 表面張力 때문에 클링커 粒子를 充分히(強하게) 적실 것이다. 液相은 또한  $\text{CaSO}_4$ 와 쉽게 反應하여 langbeinite를 生成한다. 그렇지만 低溫帶로 凝縮反應이 옮겨지면, 알카리 黃化물은 더 이상 液相으로 存在할 수 없기 때문에  $\text{CaSO}_4$ 와의 反應 可能性은 減少된다. 그 代身에 凝縮物은  $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$ 의 固溶體나 固體粒子로 原料 表面을 被覆한다.

以上の 킬른 內에서 일어나는 蒸發, 凝縮反應에 대한 簡單한 解釋은 主要 相의 熱的 舉動과 蒸氣壓 데이터로부터 推論되었다. 이러한 解釋

은 클링커 프리히터 킬른에서 採取한 다스트, 코팅에 대한 試驗으로 立證된다. 예를 들면 다스트, 코팅은 물론 클링커에 대한 試驗으로 物理적으로 含有된 黃化物 存在을 알 수 있다. 前者는 表面에 Ca와 S로 이루어진 化合物이 存在하는 反面에 後者는 대개 알카리 또는 Ca-알카리 黃化物을 内部에 많이 含有한다. 蒸氣壓 데이터는 原料中 알카리 : 黃 比率 및 그 有效性이 循環량을 左右한다는 見解를 證明한다. 그렇지만 蒸氣中 黃 成分에 대한 알카리의 比率은 全工程을 通하여 一定하지 않다. 低溫帶에서  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ 의 蒸發은 2:1 比率로 알카리 黃 比에 寄與하지만 高溫帶에서는  $CaSO_4$ 와  $C_5S_2\bar{S}$  등이 分解하여  $SO_2$ 와 酸素 濃도에 寄與하기 때문에 蒸氣中 알카리는 稀釋된다. 冷却過程中 비슷한 變化가 일어난다.

特定 溫度 範圍에서 몇가지 成分의 比較的인 蒸氣壓 差異, 킬른內 急速한 가스 흐름, 黃 化物의 構造的 埋沒現象, 學論된 여러가지 反應 등이 昇溫過程中에 거의 同時에 일어난다. 이리 함에도 불구하고, 蒸氣 흐름中에 存在하는  $K_2SO_4$ 와  $Na_2SO_4$ 는 가스 흐름(冷却) 過程中 特定地點에 凝縮하는 것이 確實하다. 킬른內 正常狀態의 存在는 이러한 凝縮帶의 重要性을 增加시킬 것이다.

### 5. 熱力學的 研究에 대한 展望

本 實驗에서의 黃 循環에 대한 解釋은 - 蒸氣壓에 根據하여 - 두가지 主要 制限을 必要로 한다. 그 한가지 考慮는 工程中에 存在하는 다른 成分 - 水分 - 의 役割이다. 水分은 킬른 霧圍氣의 重要成分이다. 이것은 특히  $C_5S_2\bar{S}$  生成을 容易하게 하는데 影響을 미친다. 이미 킬른 內에서의 黃 循環,  $C_3S$ 와  $C_5S_2\bar{S}$ 에 미치는 水分의 影響에 關한 多數의 研究가 있었다.<sup>17), 18)</sup>

다른 한가지는 速度論이다. 우리는 킬른 內의 迅速한 原料 移動中에 固相·液相·氣相 反應과 關聯한 平衡狀態가 維持되는 程度를 잘 알지 못하고 있다. 實際 킬른 運轉經驗으로 相間의 物質 移動을 有效하게 把握할 수 있는 分野이다.

### 〈公 知〉

本 研究를 위한 亞細亞 시멘트工業(株)의 財政支援과 激勵에 感謝드립니다.

### 〈參 考 文 獻〉

1. A. E. Moore, *Cem. Tech.* 7, 134-7 (1976).
2. W. Gutt and M. A. Smith, *Cem. Tech.* 2, 143-57 (1971).
3. J. E. Mander and J. P. Skalny, *Ceram. Bull.* 56 (11), 987-990 (1977).
4. W. Gutt and W. A. Smith, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 67 (10) 487-509 (1968).
5. Y. B. Pliego-Cuervo and E. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 7, 477-82 (1977).
6. Y. B. Pliego-Cuervo and E. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 8, 455-60 (1978).
7. Y. B. Pliego-Cuervo and F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 8, 519-24 (1978).
8. Y. B. Pliego-Cuervo and F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 9, 51-6 (1979).
9. Y. B. Pliego-Cuervo and F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 9, 573-81 (1979).
10. F. Hanic and J. Havlica, *Brit., Ceram. Trans. J.* 85, 52-7 (1986).
11. I. Kapralik and F. Hanic, *Brit., Ceram. Trans. J.* 85, 107-10 (1986).
12. I. Kapralik and F. Hanic, *Brit., Ceram. Trans. J.* 85, 131-6 (1986).
13. J. Margrave, "The Characterization of High Temperature Vapors", chapter 5 in *The Knudsen Effusion Method*, John Wiley and Sons, New York (1967).
14. K. H. Lau and D. I. Hildenbrand, *Thermal Decomposition of Some Metal Sulfates*, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, Preprint 21 No. 3, pp. 48-54 (1976).
15. D. Cubicciotti and F. J. Keneshea, *High. Temp. Sci.* 4, 32-40 (1972).
16. W. D. Halstead, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1966-73 (1970).
17. K. Mohan and F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 7, 379-84 (1977).
18. Y. B. Pliego-Cuervo and F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 8, 455-60 (1978). ♣