

시멘트 킬른 코팅의 형성거동 해석

(Analysis of Coating Formation Behavior in Cement Process)

이용남* · 이종필 · 이근성

〈동양중앙연구소, 동양시멘트(주)〉

1. 서 론

시멘트 제조공정에서 에너지절감 및 생산성증대를 위해서는 연속적이고 안정된 조업의 유지가 무엇보다도 중요하다. 그러나 주·부원료의 품질변동과 저품질 원료사용의 급증으로 인해 킬른내에 재순환되는 휘발물질 및 dust의 순환량이 증가하고 있다. 이로인해 코팅 및 ring의 탈부착 빈도가 증가하여 킬른내의 기-고체 흐름 불균일, 불안정한 공정조업, 연화 수명단축 및 탈락 등으로 연속적이고 안정된 공정조업을 장시간 유지하지 못하기 때문에 열원단위 증가 및 생산성 감소가¹⁾ 시멘트 제조공정에서 발생하는 문제점 중의 하나이다. 특히 시멘트 제조공정에서 preheater의 rising duct와 1단 cyclone에서의 적분, 킬른입구 및 킬른 전이영역(transition zone)에서의 코팅 및 ring의 형성으로 인해 cyclone에서의 적분제거를 위한 공정의 휴지시간(down time)의 증가, 열 및 물질수지의 불안정에 따른 생산성 저하 및 클링커 품질저하 등에 대한 가능성과 문제점이 야기되고 있다.

따라서 본 연구에서는 시멘트 제조공정에서 빈번히 발생하고 있는 적분 및 코팅의 형성원인을 규명하기 위하여 원료 및 조업조건변화에 따른 코팅형성을 해석함으로써 공정조업 방해의 문제점 해소 및 휘발물질 거동해석을 위한 기초자료를 도출하는데 목적을 두었다.

2. 실 험

본 연구에서의 코팅해석은 당사 삼척공장 6호 킬

른(내경 : 5.6m, 길이(L₀) : 87m)을 대상으로 하였으며 코팅시료는 킬른 출구로부터 0.34L₀ 지점까지는 2m 간격으로, 0.38L₀ 이후 킬른입구까지는 4m 간격으로 채취하였다. 특히 킬른의 정상운전 중에 형성된 코팅을 채취하기 위하여 킬른내에서 형성된 코팅 중 표면으로 부터 두께의 2/3 지점에서 채취하였다. 코팅시료는 화학분석, 알카리분석 및 f-CaO 분석을 행하였으며 광물의 결정특성을 조사하기 위하여 X-선 회절분석(TDX 8030, Jeol)을 행하였다. 또한 형성된 광물의 미세구조를 관찰하기 위하여 반사현미경(Orthoplan, Leitz)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 화학분석

Table 1은 킬른에서 일정간격 별로 채취한 코팅의 화학분석 결과를 보여주고 있다. 킬른 출구로부터 0.28L₀ 지점까지의 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 함량은 이론적인 클링커 주성분의 함량과 비슷한 것을 알 수 있다. 그러나 킬른 출구로부터 0.28L₀ 지점 이후의 CaO 및 SiO₂ 함량은 감소하는 반면 LOI(Loss of Ignition) 및 f-CaO 값은 급격하게 증가하였다. 따라서 원료의 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 액상용융에 의한 클링커 코팅은 0.28L₀ 지점까지 형성되는 것으로 사료된다.

킬른 출구로부터 0.32L₀~0.40L₀ 지점에서 CaO 및 SiO₂ 성분의 함량은 감소하고 있으나 액상을 형성하는 주성분인 Al₂O₃와 Fe₂O₃ 성분의 함량은 크게 변화하지 않고 있다. 특히 이 지점에서 SO₃

Table 1. Chemical compositions (wt. %) of No. 6 kiln coatings with length from kiln discharge.

L/L ₀	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	f-CaO
0.02	0.40	21.62	5.30	3.00	64.5	3.54	0.27	1.19	0.04	0.45
0.05	0.43	21.61	5.35	3.10	63.9	3.61	0.37	1.52	0.04	1.69
0.07	0.49	22.28	4.59	2.59	65.1	3.32	0.29	1.19	0.03	1.12
0.09	0.36	22.91	3.77	2.11	66.41	3.10	0.29	0.95	0.03	0.42
0.11	0.58	21.19	5.25	2.96	64.5	3.46	0.48	1.48	0.03	1.34
0.14	0.47	21.70	5.16	3.03	64.3	3.32	0.45	1.38	0.03	0.42
0.16	0.50	21.64	5.33	3.15	64.0	3.46	0.45	1.39	0.03	0.27
0.18	0.49	21.46	5.62	3.17	63.3	3.61	0.52	1.78	0.0	0.54
0.21	0.68	21.45	5.34	3.79	55.26	10.63	0.64	2.04	0.0	3.50
0.23	0.59	21.31	5.35	3.09	63.3	3.57	0.61	1.85	0.03	0.90
0.25	0.77	21.77	4.52	2.70	64.3	3.61	0.62	1.66	0.0	0.54
0.28	0.65	21.64	4.86	2.87	64.3	3.53	0.55	1.52	0.0	0.57
0.32	2.72	19.92	5.56	3.35	60.09	3.39	1.03	3.68	0.0	7.43
0.34	2.29	20.32	5.36	3.17	61.29	3.53	1.37	2.58	0.0	7.18
0.38	1.58	20.17	5.39	3.19	61.19	3.46	2.14	2.90	0.0	6.22
0.40	8.04	18.87	5.07	2.91	58.18	3.46	0.97	2.38	0.0	5.86
0.45	2.82	14.97	4.56	2.90	59.32	3.90	0.48	0.80	0.0	23.39
0.49	2.18	15.00	4.70	3.02	68.92	4.05	0.69	0.80	0.0	23.17
0.54	2.55	18.76	5.20	3.04	62.0	3.61	1.74	2.76	0.0	17.37
0.57	3.01	19.11	5.28	3.03	60.99	3.46	2.12	2.86	0.0	12.56
0.63	1.62	18.72	5.14	3.04	61.59	3.24	2.60	3.88	0.0	15.27
0.68	4.06	13.64	4.40	2.91	69.92	3.90	0.42	0.50	0.0	26.78
0.72	4.74	15.44	4.86	2.92	63.8	3.53	2.22	2.42	0.0	21.63
0.77	5.63	14.07	4.84	2.81	66.21	3.68	1.38	1.30	0.0	26.05
0.82	1.82	18.58	5.32	2.87	64.3	3.68	1.00	2.34	0.0	25.25
0.86	1.91	18.37	5.17	2.84	64.6	3.68	0.92	2.42	0.0	27.05
0.91	2.74	19.81	5.37	2.83	62.3	3.61	0.84	2.40	0.0	24.60
0.95	2.16	21.95	6.70	2.34	60.59	3.31	0.52	1.84	0.0	23.00
1	2.33	14.45	4.65	2.81	56.18	3.09	10.22	6.0	0.0	14.14

및 K₂O 성분함량이 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. SO₃ 및 K₂O 성분이 클링커의 고용성 및 수용성 광화제로서 클링커 광물중에 선택적으로 작용하여 우선적으로 belite 결정성장 및 aluminoferrite 액상생성을 증가시키고 이는 액상의 점도를 낮춤으로서 액상을 통한 CaO의 확산속도 증가로 인해 alite 생성이 촉진된 전이영역(transition zone)이라고 사료된다.

킬른의 L₀ 지점에서 코팅의 SO₃ 및 K₂O의 농도

가 10.22% 및 6.0%로서 높게 나타나고 있으며, 또한 0.54L₀~0.63L₀ 지점의 코팅의 경우에서도 SO₃ 및 K₂O의 함량이 이전 지점의 함량보다 다소 높게 나타나는 것은 (Na, K)₂Ca₂(SO₄)₃ 복합염이 존재하기 때문으로³⁾ 사료된다.

Fig. 1에는 축방향의 길이에 따른 코팅의 f-CaO와 LSF의 변화를 보여주고 있다. f-CaO 값의 변화로부터 0.32L₀까지는 킬른의 소성영역, 0.32L₀ 이후 0.40L₀까지는 킬른의 전이영역인 것을 파악할

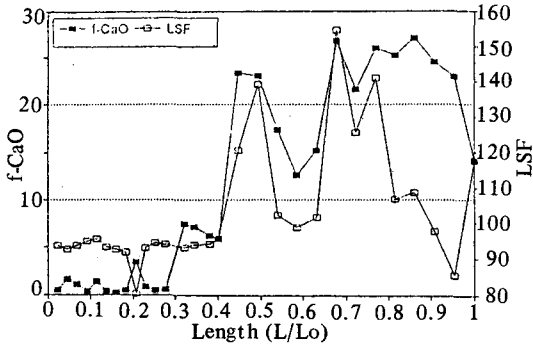


Fig. 1. Variations of f-CaO and LSF value with length from kiln discharge.

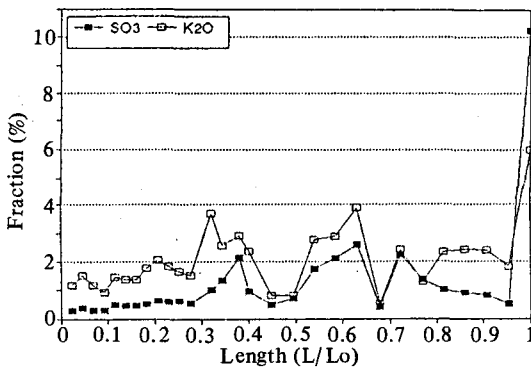


Fig. 2. Variations of SO₃ and K₂O with length from kiln discharge.

수 있으며, 0.40L₀ 이후 f-CaO 및 LSF의 값이 상당히 증가하고 변화폭이 큰 것을 알 수 있다. Fig. 2는 킬른 축방향에 따른 SO₃ 및 K₂O 변화를 보여주고 있다. 킬른 내 형성된 코팅 중 SO₃ 및 K₂O 성분은 주로 알카리 sulfate 복합염을 이루고 있는 것을 알 수 있으며 특히 킬른의 전이영역은 SO₃와 K₂O의 휘발 및 응축으로 인한 복잡한 순환거동이 발생하는 지점으로 사료된다.

3-2 X-선 회절분석

킬른 내에 형성된 코팅의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이미 화학분석 결과에서 볼 수 있는 것처럼 킬른 내의 코팅은 소성(sintering), 전이(transition) 및 하소(calcination) 영역에 따라 서로 다른 광물특성을 갖고 있다. 특히 킬른의 소성영역인 킬른출구로부터 0.28L₀ 지점까지 형성

된 코팅에 대한 X-선 회절분석 결과로부터 주결정상은 alite, belite와 액상인 aluminate와 ferrite로 나타나는 것을 알 수 있다.

일반적으로 소성영역은 승온영역과 1차 냉각영역으로 구분되어 클링커결정의 안정도 및 액상의 결정화도는 승온 및 냉각상태에 따라 클링커결정이 다르게 나타난다. 그러나 본 연구에서는 각 클링커결정의 주 회절선이 서로 겹쳐 중복되어 나타남으로써 클링커 각 결정의 안정도 및 액상의 결정화도를 분리하여 해석할 수 없었다.

그리고 킬른출구로부터 0.49L₀ 지점까지는 alite 회절선이 보이고 있으며, 0.68L₀ 지점에서 미약한 alite 회절선이 나타나고 있다. 따라서 킬른의 소성영역은 전이영역과 어느 정도 겹쳐 길게 분포되어 있음을 알 수 있다.

킬른의 0.82L₀에서 0.54L₀ 지점까지의 코팅에서 belite와 f-CaO의 특성 회절선이 존재하며 d-값이 3.040 Å인 CaCO_{3syn} 및 3.831 Å인 Ca₅(SiO₄)₂CO₃ [2C₂S · CaCO₃, spurrite] 결정의 특성 회절선이 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 alite는 0.68L₀ 지점의 코팅에서 보이고 있으며 이후

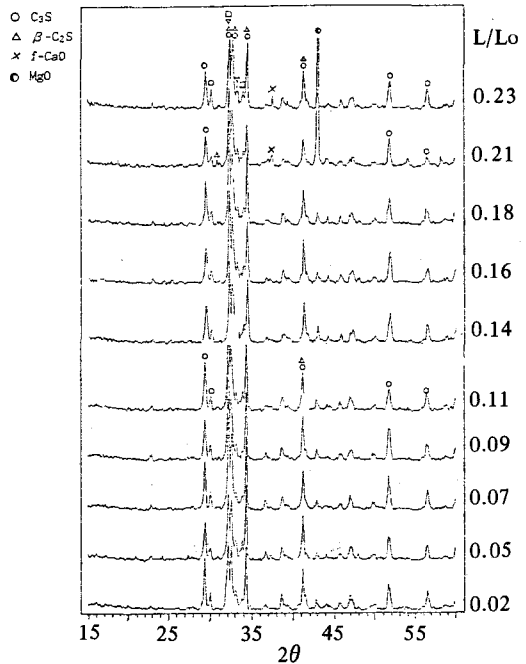


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of kiln coating.

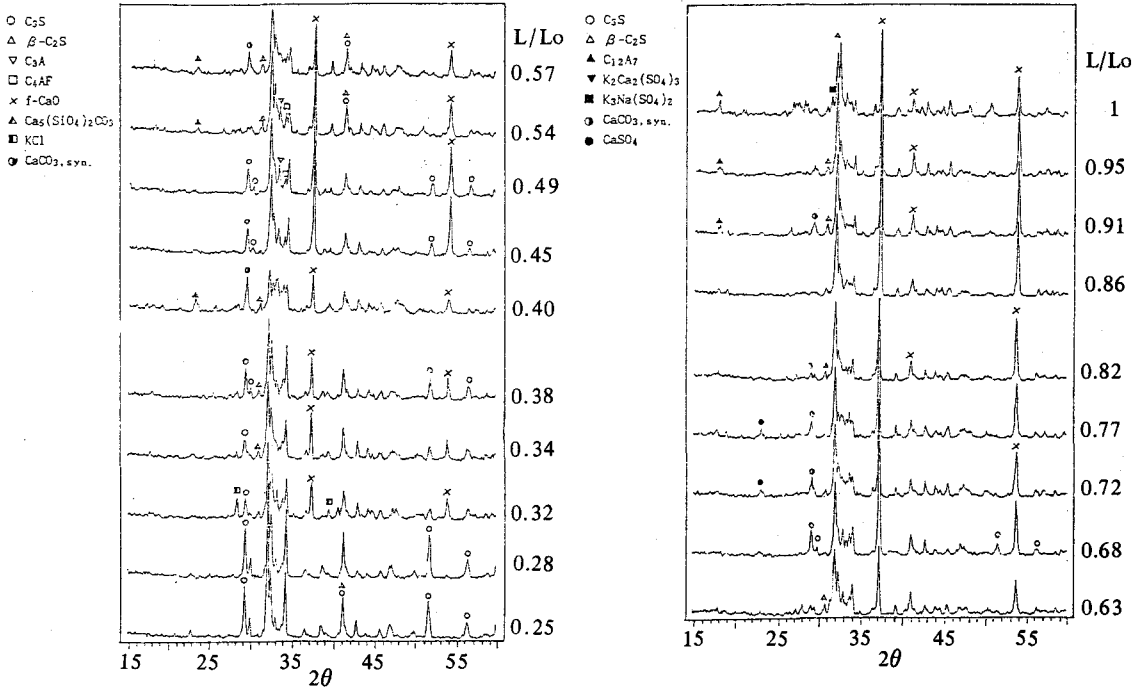


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of kiln coating (continued).

0.49L₀ 지점의 코팅에서 부터 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 0.82L₀~0.54L₀ 지점에서 CaO와 SiO₂의 고-고상 반응에 의한 belite 결정이 생성되어 성장하는 것을 알 수 있다. 또한 합성 CaCO_{3syn} 및 Ca₅(SiO₄)₂CO₃ 광물이 존재하는 것은 킬른 분위기 중의 CO₂가 원료와 반응하여 재결정화된 CaCO_{3syn}이 형성되고 클링커와 반응하여 Ca₅(SiO₄)₂CO₃ 광물이 형성되기 때문으로 사료된다. 특히 belite와 CaCO₃의 공용물인 spurrite는 코팅에서 형성되는 물질 중 상당히 안정된 상으로서 코팅의 부착강도를 높이고 킬른 내의 meal ring을 형성하는 주광물로서 킬른 내의 물질흐름을 방해하는 주원인이기 때문에¹⁾ 연속적인 코팅 채취작업 및 분석을 통해 무엇보다 정확한 형성원인 규명이 필요하다고 사료된다.

킬른의 0.49L₀~0.32L₀ 지점의 코팅에서는 alite 결정 및 f-CaO의 특성 회절선이 함께 나타나고 있지만 0.28L₀ 지점에서는 f-CaO의 특성 회절선을 관찰할 수 없다. 따라서 0.49L₀~0.32L₀ 지점은 고-액상 지배반응이 활발히 일어나는 영역으로서

안정된 aluminoferrite 용융상이 생성되고 f-CaO가 생성된 용융상으로 확산되어 belite와 반응이 진행되어 alite 결정이 성장하는 전이영역이라고 판단된다. 그러나 0.40L₀ 지점에서도 0.82L₀~0.54L₀ 지점에서 생성된 합성 CaCO_{3syn}과 Ca₅(SiO₄)₂CO₃ 광물의 특성 회절선이 나타나고 있는 것을 알 수 있다.

따라서 킬른의 0.82L₀에서 0.32L₀ 지점에 걸친 넓은 지역에서 CaO와 SiO₂의 고-고상 반응에 의한 belite 결정의 생성(0.82L₀~0.54L₀) 및 alite 결정이 성장하는 (~0.32L₀) 소성전이영역이 형성되는 것으로 사료된다. 그러나 킬른 출구로부터 0.28L₀ 지점까지 클링커 결정이 안정되게 성장하는 소성영역으로 사료되지만 소성 전이영역이 0.32L₀~0.82L₀ 지점에 걸쳐 매우 넓은 영역에 걸쳐 형성되고 있는 것은 6호 킬른의 소성 전이영역에서의 작업온도가 다른 킬른의 소성 전이영역에서보다 높기 때문으로 사료되며 이 지역에서 클링커 생성반응과 휘발된 순환물질이 CO₂ 분위기 하에서 클링커에 고용되거나 반응하여 킬른 내에 응축되고 다시 순환되

는 일련의 반응이 함께 일어나고 있다고 사료된다.

킬른의 0.32L₀ 지점에서 KCl 광물의 특성 회절 선과 0.34~0.44L₀ 지역에서 CaSO₄ 광물의 특성 회절선이 나타나고 있다. 킬른의 0.32L₀ 지점에서 KCl 광물의 특성 회절선이 보이는 것은 일반적으로 원료로부터 유입된 chloride는 1200°C 이상의 온도에서 대부분 휘발되어 클링커에 존재하지 않지만 석탄으로부터 유입된 chloride가 킬른 정지시 코팅에 고용되었기 때문으로 사료된다.

킬른의 L₀ 지점에서 알카리 sulfate 복합염인 K₃Na(SO₄)₂와 K₂Ca₂(SO₄)₃ 광물의 주회절선이 나타나고 있다. 그러나 L₀ 지점을 제외한 킬른 전지역에 걸쳐 K₃Na(SO₄)₂와 K₂Ca₂(SO₄)₃ 광물의 형성을 관찰할 수 없었으며 L₀ 지점 코팅에서도 CaSO₄ 및 CaCO_{3syn} 광물의 생성을 확인할 수 없었다. 따라서 킬른의 L₀ 지점에서 형성된 K₃Na(SO₄)₂와 K₂Ca₂(SO₄)₃ 광물은 이미 화학분석결과에서 알 수 있는 것처럼 원료로부터 유입되어 휘발된 알카리 및 SO₂ 성분이 재순환 과정에서 알카리 sulfate 복합염을 형성하여 킬른 내벽에 응축된 결과라고 사료된다.

또한 0.37L₀ 지점에서 d-값이 2.405 Å인 f-CaO의 회절선이 상당히 약하게 나타나고 CaCO_{3syn}의 회절선이 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 킬른분위기 중의 CO₂ 농도가 높아 코팅 중의 f-CaO와 반응하여 CaCO_{3syn}으로 재합성되었기 때문으로 사료된다. 그러나 이 지점에서 f-CaO의

감소 및 CaCO_{3syn}의 회절선이 나타나는 것은 석탄 연소시 미반응된 미연소 carbon의 2차 연소에 의해 발생된 CO₂에 의한 것으로 사료된다.

3-3 반사현미경 관찰

킬른 코팅의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 4 (Figs. 4-1~4-7)에 나타내었다. 0.32L₀ 지점에서 채취한 코팅의 반사현미경 관찰 결과(Fig. 4-1) alite 결정은 반지형에서 자형의 형태로 변화하는 결정형태를 가지고 있으며 내부 균열(crack) 및 결정 내에서 분해현상이 심한 20~40μm 크기의 결정이다. 또한 10~15μm의 작고 둥근 α 및 β 전이에 의한 다합성 twin 구조의 belite 결정도 부분적으로 볼 수 있다. 액상 중의 aluminat은 각주 형태(prismatic form)의 알칼리 aluminat 형태로 존재하고 있으며 액상 중에 과포화 상태로 용해된 SiO₂ 성분이 매우 늦은 냉각과정 중에 액상 중에 용해되어 있는 CaO와 O가 반응시 형성된 점과 같은(dot-like) 형태의 2차 belite가 액상 중에서 나타나고 있다. 특히 alite 결정에서 볼 수 있는 내부 crack 및 결정 내의 분해현상은 높은 함량의 SO₃ 및 K₂O 성분이 클링커 형성의 역광화제로 작용하여 결정의 분해를 촉진시키기 때문으로 사료된다. 또한 0.23L₀의 코팅에서는(Fig. 4-2) alite 결정이 30~50μm로 성장한 것을 제외하고 0.32L₀ 지점의 코팅과 유사한 결정형태로서 점과 같은(dot-like) 형태의 2차 belite의 형성도 볼 수 있다.

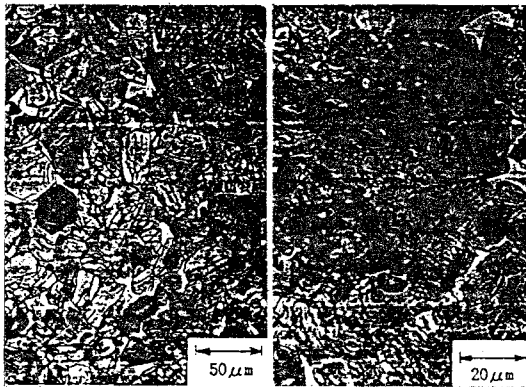


Fig. 4-1. Reflected light microscopic photographs of kiln coating (0.32 L₀).

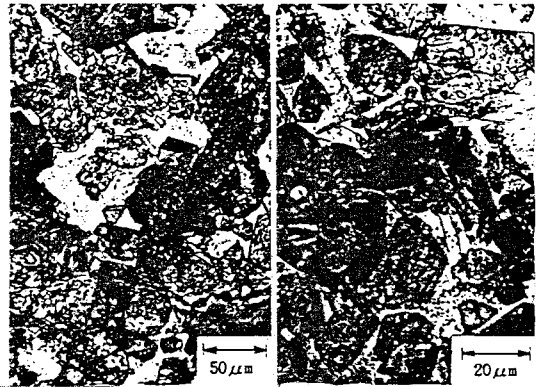


Fig. 4-2. Reflected light microscopic photographs of kiln coating (0.23 L₀).

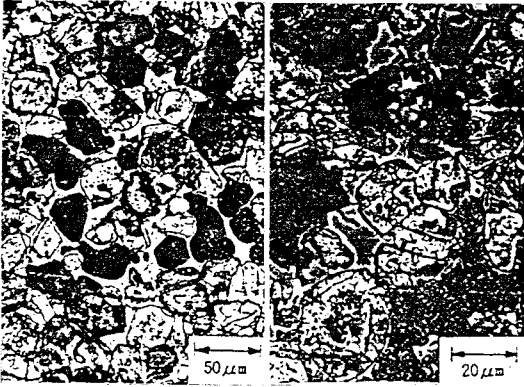


Fig. 4-3. Reflected light microscopic photographs of kiln coating (0.21 L_0).

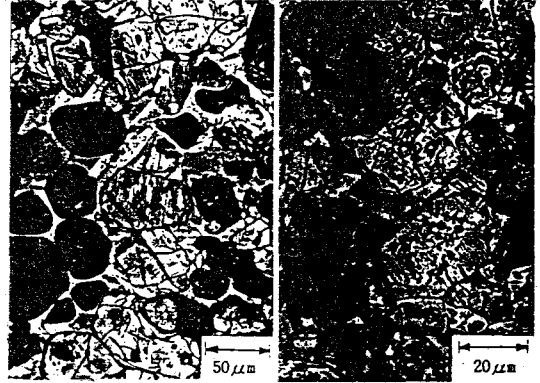


Fig. 4-4. Reflected light microscopic photographs of kiln coating (0.16 L_0).

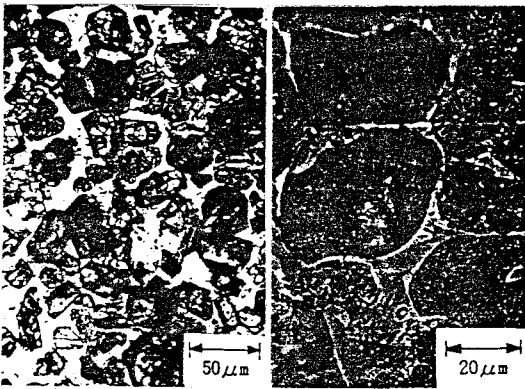


Fig. 4-5. Reflected light microscopic photographs of kiln coating (0.14 L_0).

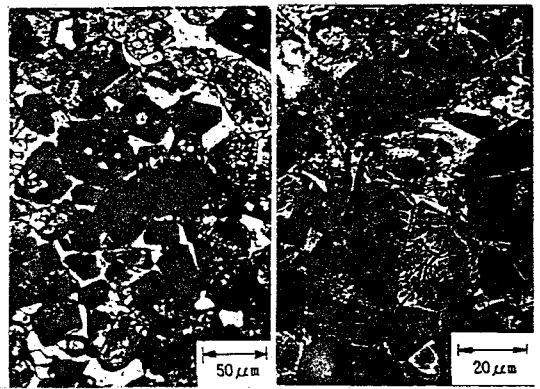


Fig. 4-6. Reflected light microscopic photographs of kiln coating (0.09 L_0).



Fig. 4-7. Reflected light microscopic photographs of kiln coating (0.05 L_0).

0.21 L_0 지점에서 형성된 코팅에서 (Fig. 4-3)

alite는 자형에 가까운 결정 형태로서 30~50 μm 의 크기를 갖고 있으며 또한 결정 주위에 매우 작은 방울과 같은(drop-like) 형태의 belite로 분해되어 있다.

특히 α 및 α' 전이에 의한 cross lamellar 구조를 갖는 20~40 μm 크기의 belite 결정은 불규칙한 형태로 나타나고 있으며 aluminat은 알카리 aluminat 관상 구조를 나타내고 있다. 0.16 L_0 지점에서 형성된 코팅도 (Fig. 4-4) 0.21 L_0 지점의 코팅과 비슷한 결정을 보이고 있으나 α 및 α' 전이에 의한 cross lamellar 구조를 이루고 있는 belite 결정은 육각(hexagonal) 형태와 둥근형(round-type)의 형태를 갖고 30~60 μm 크기로 성장하였으며 알칼리 aluminat 관상구조의 액상은 0.21 L_0

지점의 코팅에 비해 더욱 안정된 결정상으로 나타나고 있다.

0.14L₀ 지점에 형성된 코팅은(Fig. 4-5) 30~60 μm 크기의 육각 자형에 가까운 alite 결정은 0.16L₀ 지점에서 형성된 alite 결정과 비슷한 것을 알 수 있다. 그러나, α 및 α' 전이에 의한 cross lamellar 구조를 갖는 20~40 μm 크기의 belite 결정은 0.16L₀에 형성된 둥근 belite 결정상과는 달리 불규칙한 형태(irregular form)를 나타내고 있다. 또한 0.09L₀ 지점의 코팅(Fig. 4-6)에서는 40~60 μm 크기의 육각 자형의 형태를 갖는 alite 결정이 서로 겹쳐(interlocking) 크게 성장한 것을 볼 수 있으며 불규칙한 형태의 belite 결정은 15~30 μm 크기로 작고 반사현미경 관찰에서 찾아보기가 어려웠으며 각 결정 주위의 액상의 양도 다른 지역의 코팅에 비해 매우 적게 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 킬른의 0.14L₀~0.09L₀ 지점에서는 alite 결정이 성장하고 안정화되는 반응영역으로 사료된다.

0.05L₀ 지점에서 형성된 코팅은(Fig. 4-7) 20~45 μm 크기의 육각 자형에 가까운 형태인 alite 결정이 0.09L₀ 지점의 코팅에 비해 작으며 결정 주위에 매우 작은 방울형태(drop-like)의 belite로 분해되어 있고, 또한 20~40 μm 크기의 α, α' 및 α', β 전이에 의한 cross lamellar 구조와 다합성 twin 구조가 함께 공존하는 belite 구조를 볼 수 있다. 그리고 액상의 양도 0.09L₀ 지점의 코팅에 비해 크게 증가한 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

1) 킬른의 출구로부터 0.28L₀ 지역까지 aluminoferrite 용융상에 의한 클링커 코팅이 형성되며 0.09L₀~0.14L₀ 지역은 alite 결정이 성장하고 안정화되는 반응지역이다.

2) 킬른의 0.32L₀~0.49L₀ 지역은 안정된 aluminoferrite 용융상이 생성되고 f-CaO가 생성된 용융상을 통해 belite와 고-액상 지배반응이 진행되어 alite 결정이 성장하는 소성 전이지역이며, 0.40L₀ 지점은 킬른의 석탄연소로부터 생성된 CO₂와 코팅 중 f-CaO가 반응하여 CaCO_{3syn} 광물을 형

성하고 CO₂가 클링커 광물의 alite 및 belite와 반응하여 Ca₅(SiO₄)₂CO₃의 2차 spurrite가 형성되는 지역이다.

3) 킬른의 0.54L₀~0.82L₀ 지역은 CaO와 SiO₂의 고-고상 반응에 의한 belite 결정이 생성되어 성장하는 고-고상 지배반응 지역이며, 킬른 분위기 중의 CO₂가 원료와 반응하여 재결정화된 CaCO_{3syn}이 형성되고 클링커 중 belite와 반응하여 spurrite인 Ca₅(SiO₄)₂CO₃ 광물이 형성되는 meal ring 지역이다.

4) 킬른의 L₀ 지점은 원료로부터 유입되어 휘발된 알칼리 및 SO₂ 성분의 재순환 과정에서 K₂Na(SO₄)₂와 K₂Ca₂(SO₄)₃ 광물이 킬른 내벽에 응축된 알칼리 코팅지역이다.

5) 킬른의 소성 전이영역에서의 조업온도가 상대적으로 높기 때문에 0.32L₀~0.82L₀ 지점에 걸쳐 넓게 형성되어 있다.

6) 코팅내의 결정상 중 belite는 둥근 형태로 안정되게 형성되어 있으며, raggedy belite 결정상이 나타나지 않고 있다.

7) 킬른 코팅은 주로 알칼리 sulfate 복합염의 형태로 존재하기 때문에 코팅의 SO₃ 및 K₂O 성분은 거의 비슷한 변화를 보이고 있다.

<참 고 문 헌>

- 1) Imlach, J. A. : "Phenomena Observed in Rings, Coating and Refractory Damage," *4th Workshop on Application of Microscopy in the Cement Industry*, Holderband Management and Consulting Ltd. (1987).
- 2) Vogel, E. and Schachtschabel, W. : "Results of Investigations Relating to Increased Coating Formation in the kiln Feed end Region," *Zem.-Kalk-Gips*, 2, 97~99(1984).
- 3) Morio, A. : "Formation of Double Salt in Cement Burning," *Proc. of the Fifth Intern. Symp. on the Chem. of Cement*, 1, 136~156(1968).
- 4) 眞田義彰, 官澤清 : "セメントの性質におよぼす MgOの影響について," *セメント 技術年報*, XII, 34~40(1958).