석회석 혼합 Coal의 연소 및 시멘트 클링커에 미치는 영향

이 형 우* · 김 정 환
<한일시멘트 대전연구소>

1. 서 론

클링커 소성과정에서 coal 연소시 잔존하게 되는 coal ash는 필연적으로 클링커에 혼합된다. NSP형 rotary kiln인 경우, coal ash는 preheater의 calciner를 거쳐 하소과정의 raw meal에 일부 혼합되고, 나머지는 클링커 표면에 흡착하게 된다. 그러나 이와같은 과정은 몇가지 문제점을 내포하고 있다.

첫째, coal ash의 화학조성이 시멘트 클링커의 부원료인 점토성분과 유사하여 raw meal에 비해 SiO_2나 Al_2O_3 함량이 매우 높아, raw meal에 혼합될 경우, 이미 맞추어진 LSF값을 감소시키게 된다. 따라서 현재 각 공장에서는 적절한 클링커 조성을 맞추기 위해, 혼합되는 coal ash의 양을 감안하여 raw meal을 높은 LSF로 조정하여 preheater에 투입하고 있다. 이경우, 석회석의 혼합량이 증가하여 이에 필요한 하소열이 증가하고, 클링커 소성도가 떨어져서 열원단위가 증가하게 된다.

둘째, coal ash는 melting range가 1050-1300℃ 정도 이므로 화염중에서 완전용융되어 kiln out- let부근에서 혼합되는 coal ash는 raw meal이 대부분 nodule상태로 존재하는 calcining zone과 sintering zone에서 일단 소성된 중간형태의 클링커 표면에 흡착하게 된다. 이러한 흡착은 클링커 내부와 표면 또는 표면 부위에 따라 불균일한 조성의 차이를 나타내 클링커 광물형성이 균일하지 못하게 된다.

셋째, calciner에서 raw meal 표면이나, kiln내에서 클링커 표면에 흡착된 ash층은 CaO 함량이 낮은 일정 기간동안 클링커에 비해 melting point가 낮다. 따라서 raw meal이나 클링커 표면의 점성이 증가하여 calciner나 kiln벽에 coating을 유발시킬 수가 있게 된다.

따라서, 본 연구에서는 이와같은 문제점들을 보완해보고자 coal ash의 조성을 변화시키는 방법으로 CaO 함량을 높이기 위해 coal에 석회석을 혼합하여, 석회석 혼합 coal의 발열량 측정 및 시멘트 클링커에 미치는 영향등을 검토해 보았다.

2. 실험방법

2.1. 원료분석

실험에 사용한 3가지 서로 다른 종류의 coal과 석회석의 완전분석 및 coal의 공업분석을 실시하였고, 각 원료의 분쇄 후 입도분석을 실시하였다.

2.2. 클링커 관찰

Coal ash의 클링커 소성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 raw meal에 임의의 coal ash를 첨가하여 1450℃에서 30분간 소성한 클링커와 공장 소성 클링커의 비교를 위해 SEM을 관찰하였다.

2.3. 석회석 혼합 coal의 발열량 측정 및 소성

우선, coal에 석회석을 저, 중, 고품위로 구분하여 5-30%까지 각각 치환첨가하여 시료를 제조한 후 oxygen bomb calorimeter를 이용하여 석회석 혼합 coal의 발열량을 측정하였다. 또한 이들의 연소시 생성되는 반응생성물을 확인하기 위해 1100-1300℃까지 소성하여 XRD를 이용, 정성분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료분석

각 사용원료의 화학분석치 및 coal의 공업분석치

표 1 (wt.%)

시 료 명		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig.-loss	Sum.
석 회 석	저품위	16.49	1.00	1.02	41.78	2.32	-	35.47	98.08
	중품위	9.36	0.59	1.02	47.81	0.91	-	38.83	98.52
	고품위	0.13	0.02	0.17	54.68	0.60	-	42.88	98.48
coal ash	중국산	65.30	15.80	12.08	2.80	0.60	0.91	0.80	98.29
	남아공산	48.24	33.72	3.84	8.13	0.81	0.36	1.16	96.26
	인도네시아산	47.90	28.70	14.00	1.20	2.40	2.30	-	96.50

(wt.%)

시 료 명		수 분	휘발분	회 분	고정탄소분
coal	중국산	1.85	25.50	13.61	59.04
	남아공산	0.82	27.37	12.47	59.34
	인도네시아산	18.84	42.17	1.94	37.05

실험에 사용한 각종원료의 화학분석치와 coal의 공업분석치를 표 1에 나타내었다.

석회석은 CaO 함량을 기준으로 저, 중, 고품위 3등급으로 구분하였으며, 저품위는 당사에서 폐석처리되는 것이며, 중품위는 석회석치장에 산재한 원료 투입용이 되겠다.

각 원료는 그림 1에 나타낸 것 처럼 동일한 입도로 분쇄가 이루어진 것을 확인하였다.

사용한 3가지 coal은 SiO_2, Al_2O_3 함량이 CaO 보다 높아 점토성분과 비슷하며, 이 중 중국, 남아프리카공화국산 coal은 각 시멘트 공장에서 현재 수입 사용하는 유연탄이며, 인도네시아산 coal은 현재 화력발전소에 납품되는 것으로 휘발성분이 약 42%로 매우 높은 반면, ash 함량이 약 2% 정도 밖에 되지 않았다. 각 coal을 온도별로 연소시킨 결과는 유사하였으며, 이 중 중국산 coal의 온도별 연소 결과를 그림 2에 나타내었다. coal ash의 주광물은 SiO_2 Quartz 형태로 존재하고 있었으며, 연소온도를 1200℃ 이상으로 할 경우 Quartz가 용융하여 결정 peak는 감소하는 반면 점차 broad한 peak 형태를 보이기 시작하였으며, 1300℃ 이상 에서는 완전용융을 나타내었다. 이는 coal ash의 melting point가 1100℃ 이상에서 존재하여 coal 연소시 coal ash는 1300℃ 정도되는 화염속에서 완전용융 상태를 유지한다는 것을 알 수 있다.

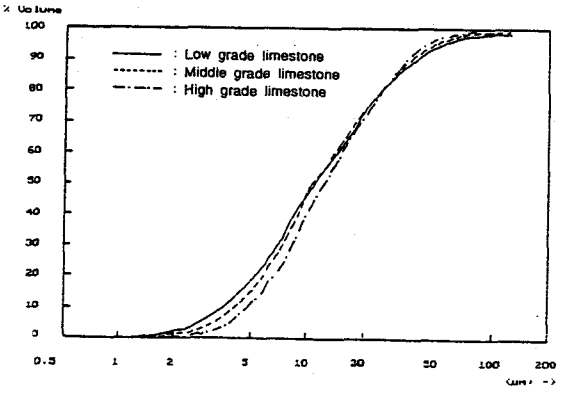

그림 1 각 석회석의 입도분포

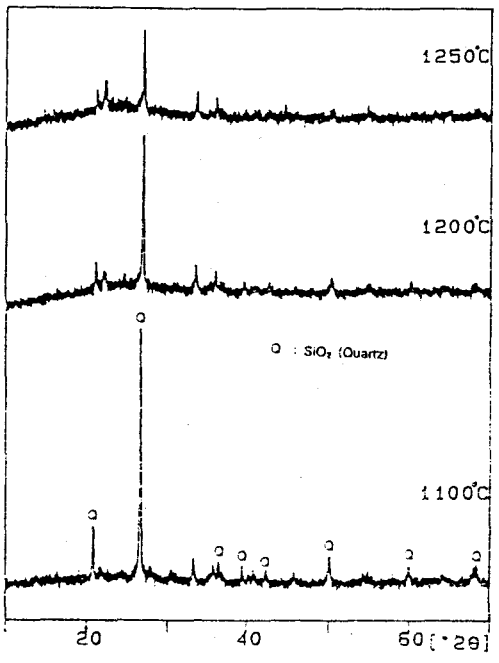

그림 2 중국산 coal의 소성온도별 XRD pattern

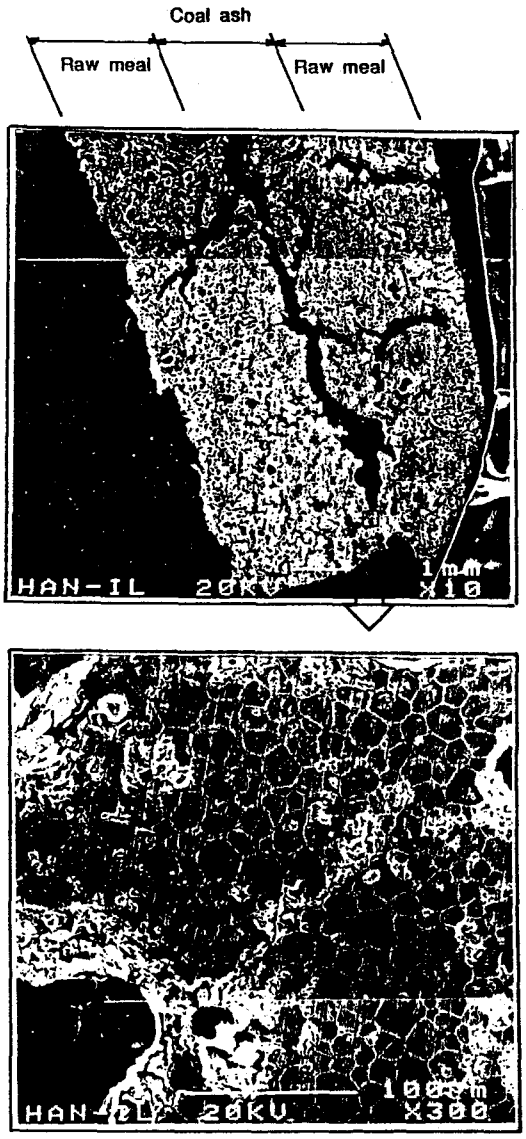

그림 3 coal ash를 흡착시킨 클링커의 SEM 사진

3.2. 클링커 관찰

그림 3에 임의로 raw meal 사이에 coal ash를 흡착시킨 후 소성한 클링커의 SEM 사진을 나타내었다. raw meal과 coal ash부분의 색깔차이에서도 알 수 있듯이 raw meal 사이의 coal ash 흡착부위는 SiO_2, Al_2O_3 함량이 높고 CaO 함량이 낮은 이유로 인해 CaO가 부족하여 얇은 흡착막이 용융하여 주위의 LSF가 감소하게 되어 belite가 넓게 다량 형성되고 있는것을 볼 수 있다. [1]이와같은 현상은 공장 클링커에서도 관찰 가능하였다. 그림 4에서 보듯이 클링커 좌측 표면 안쪽으로 짙은 색깔의 belite 영역을 관찰할 수 있다. 소성시 용융된 coal ash가 이미 형성된 클링커의 표면에 흡착된 후 계속적인 raw meal의 흡착이 이어졌고, D, B, E를 따라 belite rich 영역으로 나타난 것으로 생각된다.

이처럼 coal의 연소시 silica질의 coal ash는 ash drop 형태로 클링커에 흡착, 표면에 쌓이게 되고, 용융된 ash는 강한 wetting 특성으로 인해 클링커의 pore나 crack 속으로 빠르게 침투하여 반응면적을 크게 함으로 클링커 또는 raw meal중의 CaO와 반응, belite 영역을 형성하게 되는 것이다. 기타 ash drop에 의한 belite point나 belite vein등 다양한 형태로도 클링커내에 존재할 수 있다. 따라서 coal ash와의 균일한 혼합을 예상하여 이미 높은 LSF로 조정된 raw meal을 소성할 경우, 클링커 내부에는 alite나 free CaO가 존재하고, 표면에는 belite가 주를 이루는 불균질한 클링커를 제조할 가능성이 크다.[2] 뿐만아니라, 클링커 porosity가 크지 않거나, 용융된 ash drop이 pore 속으로 침투하는 경향이 적다면, 용융 ash는 raw meal 이나 클링커 표면에 그대로 잔존하여, calciner나 kiln에 coating을 형성시킬 수 있을 것으로 생각된다.

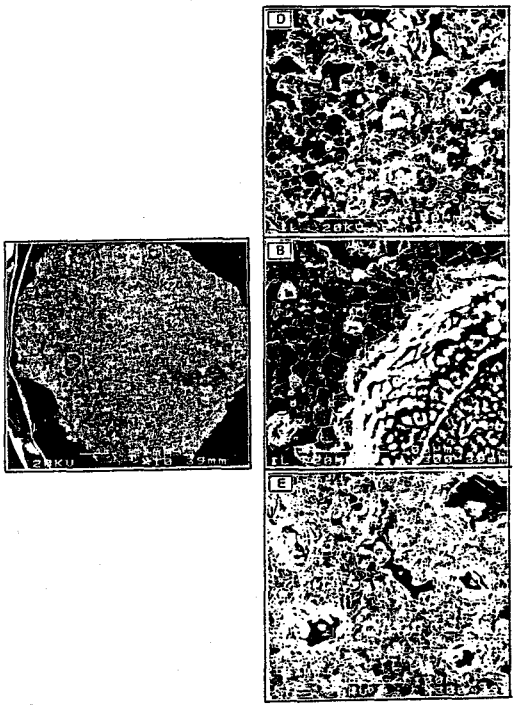

그림 4. coal ash가 흡착된 공장 클링커의 SEM 사진

석회석 혼합 coal의 시료 배합비

표 2 (wt..%)

시 료 명		coal	석 회 석		
			저품위 (L)	중품위 (M)	고품위 (H)
중국산	CL (CM, CH)- 0	100	0		
	CL (CM, CH)- 5	95	5		
	CL (CM, CH)-10	90	10		
	CL (CM, CH)-15	85	15		
	CL (CM, CH)-20	80	20		
	CL (CM, CH)-25	75	25		
	CL (CM, CH)-30	70	30		
남아프리카 공화국산	SL (SM, SH)- 0	100	0		
	SL (SM, SH)- 5	95	5		
	SL (SM, SH)-10	90	10		
	SL (SM, SH)-15	85	15		
	SL (SM, SH)-20	80	20		
	SL (SM, SH)-25	75	25		
	SL (SM, SH)-30	70	30		
인도네시아산	IL (IM, IH)- 0	100	0		
	IL (IM, IH)- 5	95	5		
	IL (IM, IH)-10	90	10		
	IL (IM, IH)-15	85	15		
	IL (IM, IH)-20	80	20		
	IL (IM, IH)-25	75	25		
	IL (IM, IH)-30	70	30		

3.3. 석회석혼합 coal의 발열량 측정 및 ash의 소성

앞에서 언급한 결과로 부터 coal ash로 인해 야기 되는 하소열 증가, 불균질한 클링커 제조, kiln coating등의 문제점의 근본원인이 coal 연소시, 10% 이상 잔존하는 coal ash와 그의 조성이 점토 성분과 유사하다는 특수성 때문이라는 것을 알 수 있다. 따라서 coal ash의 조성변화를 모색하여, coal ash의 조성을 raw meal의 조성에 근접하도록 하기 위해 coal에 석회석을 혼합하여 CaO 함량을 증가시켜 발열량을 측정하였다. 표2에 각종 coal에 석회석을 혼합한 시료 배합비를 나타내었다.

중국, 남아프리카공화국, 인도네시아산 coal 세 종류에 각각 저, 중, 고품위 석회석을 5-30%까지 치환 첨가하였다.

그림 5는 각각 중국, 남아프리카공화국산 coal에 석회석을 혼합한 시료의 발열량 측정 결과이다. coal의 열량은 단위무게의 coal이 방출하는 열이다. 따라서 순수한 coal 1g에 석회석을 혼합한 혼합계의 열량으로 환산을 해주어야 하며 그 값을 나타낸 것이다.

그림에서 보듯이 석회석 품위 및 혼합량의 증가에 따라 두종류 coal의 열량 변화는 매우 유사한 경향을 나타내었다. 석회석의 품위와 관계없이 석회석 혼합량이 증가할 수록 발열량은 감소하고 있으며, 그 감소폭은 중→고→저품위 순으로 증가하고 있다. 중품위 석회석을 혼합한 경우, 20%까지 혼합할 때 발열량은 약 50cal/g 정도 감소하였으며, 이값은 측정시 오차 허용치 정도 밖에 되지 않는 작은 값으로 석회석 혼합량을 약 20% 이하로 할 경우 발열량 감소는 크게 일어나지 않는것을 알 수 있다.

이처럼 석회석의 혼합에도 불구하고 발열량이 크게 감소하지 않는 이유를 확인하기 위해 coal의 발열과정을 살펴보았다. 실제 coal의 발열량은 크게 둘로 구분이 된다.

하나는 탄소나 기타 유기물 등과 같은 연소물질에 의해 발생하고, 다른 하나는 ash의 반응으로 인해 발생한다.

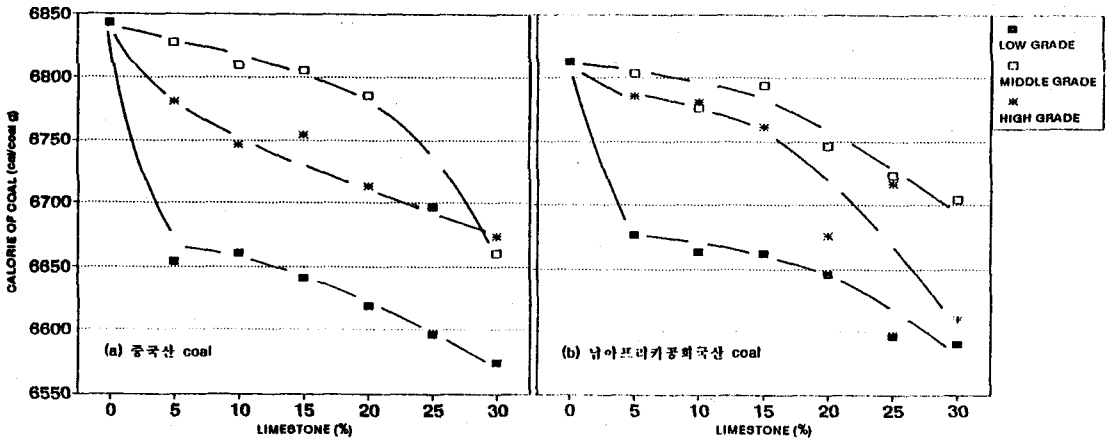

그림 5. 석회석 혼합량 증가에 따른 중국과 남아프리카공화국 coal의 발열량 변화

따라서 coal의 연소물질의 열량이 일정하다면, coal의 발열량 변화는 ash의 화학반응에 의해 달라진다. ash의 반응은 ash의 조성, 연소온도, 반응분위기, 반응시간등과 관계가 있다. 이러한 ash 반응은 반응시간이 매우 짧고 빠른 열전달과 비가역적으로 일어나기 때문에 기타 인자가 일정하다고 가정할 때 ash의 조성에 따라 달라진다.[3] 따라서, 본 실험에서 처럼 coal에 적당량의 석회석이 혼합되었을 때, coal ash의 조성 및 화학적 성질이 변하여 ash 반응이 달라진다.

석회석 혼합 coal의 연소과정에서 발열에 미치는 인자를 살펴보면, 우선적으로 coal에 혼합된 석회석은 탈탄산시 흡열반응을 초래하고, 석회석 혼합량에 비례하여 흡수열이 증가하여 석회석 혼합 coal의 발열량은 감소하게 될 것이다. 그러나, coal의 연소에 의해 발생하는 약 1300℃의 고온 화염속에서 석회석 입자가 분산되어 존재할 경우 가열속도는 매우 빠르게 되고 석회석 탈탄산속도는 증가되어 분해에 소비되는 열량은 감소한다.

그림 6에 고품위 석회석을 하소온도 900, 1100, 1350℃로하여 60초의 동일한 시간으로 box로 내에서 하소하였을 경우의 석회석 탈탄산 정도를 나타내었다. 열분석시 탈탄산 흡열 peak의 중앙온도인 900℃에서는 거의 탈탄산이 이루어지지

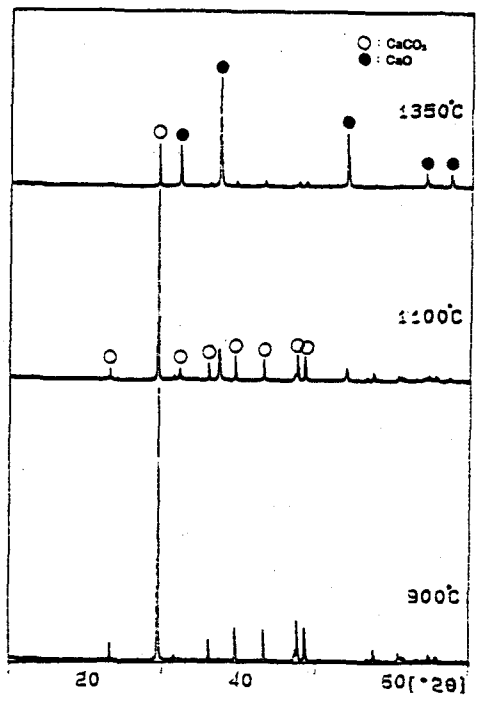

그림 6. 하소온도에 따른 석회석의 탈탄산 정도

승온속도 증가에 따른 석회석 탈탄산 peak 면적의 변화

표 3

승온속도 (℃/min.)	5	20	40
탈탄산 peak 면적 (μV sec/mg)	674.34	565.06	531.70

않고 있으나, 1350℃에서는 상당의 탈탄산 진행을 볼 수 있다.

즉 열분석에서와 같이 상온에서부터 서서히 승온시켜 충분한 열량 공급이 이루어지지 않을 경우에는 900℃에서도 석회석 탈탄산이 이루어지지 않으나, 하소온도가 1350℃의 높은 온도일 경우에는 동일 시간에 충분한 열량 공급으로 분해속도가 매우 빨라지면서 탈탄산이 쉽게 이루어지는 것을 확인할 수 있다. 표 3은 동일시료의 열분석 결과를 나타낸 것으로 로내의 승온 속도를 분당 5, 20, 40℃로 변화 시킬 경우, 석회석 하소열 즉, 탈탄산 peak 면적이 점차 감소하는 것을 볼 수 있다.

결국, coal의 연소에 의해 coal과 혼합된 석회석은 고온 화염속에서의 충분한 열량 공급으로 분해속도가 빨라지고, 매우 빠른 승온속도로 인해 하소열이 적게 소비되는 것을 알 수 있다. 또한, 석회석이 coal의 화염속에서 매우 빠르게 승온될 경우 탈탄산과 동시에 비표면적이 크고 결정결함이 많은 CaO가 형성되어 coal ash의 다른 성분과 직접적으로 반응하게 된다. 이러한 반응은 완전한 석회석의 탈탄산이 이루어지지 않은 상태에서도 가능하고, 탈탄산에 소비되는 열은 그만큼 감소하리라 생각된다.[4,5]

그림 7은 중국산 coal에 중품위 석회석을 30%까지 치환 첨가한 시료를 coal ash가 상당량 용융되는 온도인 1200℃에서 coal이 충분히 연소되도록 30분간 소성한 후 반응생성물을 XRD 분석한 결과이다.

석회석을 10% 이하로 혼합할 경우, Silica를 주성분으로 하는 coal ash에 첨가되는 소량의 CaO가 network modifier 역할을 하여 용융온도를 저하시켜 석회석을 첨가하지 않은 coal ash 보다도 쉽게 완전용융이 일어났다. 그러나 석회석을 20% 혼합할 경우는 Gehlenite(C_2AS), belite(C_2S), Wollastonite(CS)등의 화합물이 형성되었고, 석회석을 30%까지 혼합할 경우는 CaO의 증가로 belite가 다량 형성되었다. 이처럼 coal ash의 조

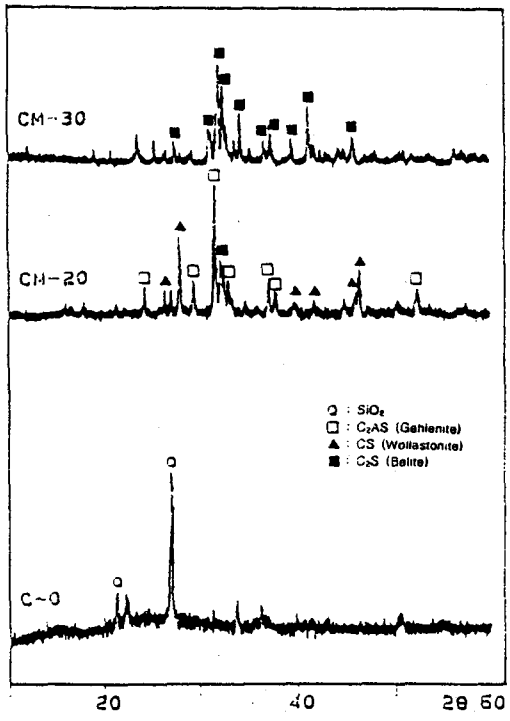

그림 7. 중국산 coal + 중품위 석회석 혼합시료의 소성후 반응생성물에 대한 XRD Pattern

성 변화로 많은 반응생성물이 생성되고, 이들의 화합물 생성과정이 모두 발열반응을 나타내어 석회석 탈탄산으로 인해 소비되는 흡수열의 일부를 보상해 주리라 생각된다. 따라서 그림 5의 발열량 변화에서 중품위 석회석을 혼합할 경우, 석회석을 15-20% 이상 첨가하였을 때, 발열량의 감소폭이 크게 증가하는 것은 석회석의 혼합량이 높아 coal ash와 CaO의 반응과정에서의 반응열보다도 석회석 탈탄산시의 흡수열로 더 많은 열이 소모되기 때문인 것으로 생각된다.

고품위 석회석의 경우는 중품위 석회석 보다도 $CaCO_3$ 함량이 더 높기 때문에 소량 혼합하여도 중품위 석회석 보다는 탈탄산에 많은 열이 소모되기 때문에 발열량이 떨어지게 된다. 저품위 석회석을 혼합한 경우는 5%만 첨가하여도 발열량은 약 200-300cal/g 정도로 급격히 감소하는 데 이는 coal ash와 반응할 CaO 함량이 매우 적기 때문에 많은 반응생성물을 형성시키지 못하고 발열량에 영향을 주지 못하기 때문으로 생각된다. 그래서 CaO가 충분히 공급되는 5% 이상부터는 반응생성물이 형성되는 조성을 이루어 발열량에 영향을 미치기 때문에 $CaCO_3$가 증가되어 탈탄산시 흡수열이 증가되어도 완만한 발열량 감소를 나타낸다고 볼 수 있다,

이상의 석회석 혼합 coal의 연소과정 이론은 인도네시아산 coal에서 정확히 일치하고 있다. 인도네시아산 coal의 ash 성분은 앞의 두종류와 유사하지만, ash 함량은 2% 정도로 소량 함유하고 있다. 따라서 소량의 석회석을 혼합하여도 반응생성물을 생성시키기에 충분한 ash 조성을 이룰 수 있게 된다. 그림 8에서 보듯이 석회석을 5%까지 첨가한 경우, 발열량 변화가 저→중→고품위 석회석 순으로 석회석을 혼합하지 않은 경우보다도 높게 나타나고 있다

즉, 석회석을 5%만 첨가하여도 고품위 석회석일수록 소량의 ash와 반응할 CaO가 적당량 공급되어 ash의 반응생성물을 많이 생성시킨다는 것을 나타내며 이때의 발열량이 석회석 탈탄산시의 흡수열을 초과한다는 것을 의미한다. 그림 9에 중품위 석회석을 혼합한 coal의 반응생성물을 나타내었다.

역시 5% 혼합까지는 잔존하는 CaO 없이 모두 반응생성물을 형성시키나, 5% 이상부터는 CaO가 잔존하여 $CaCO_3$가 과잉 혼합되었음을 알 수 있고 이들을 탈탄산 시키기 위해 열이 흡수되어 5%이상 부터는 저→중→고품위 석회석 순으로 열량이 감소하고 있는 것을 설명할 수 있다.

여기서 석회석 함량이 coal ash와 반응하기 위해 적당량 혼합되어 화염의 고온속에서 화합물 형성이 이루어질 조성을 가진다면 coal 연소시 반응생성물이 방출하는 생성열이 석회석 탈탄산시의

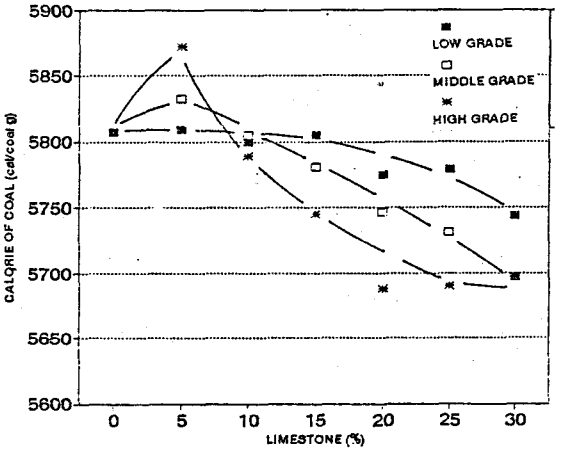

그림 8. 석회석 혼합량에 따른 인도네시아산 coal의 발열량

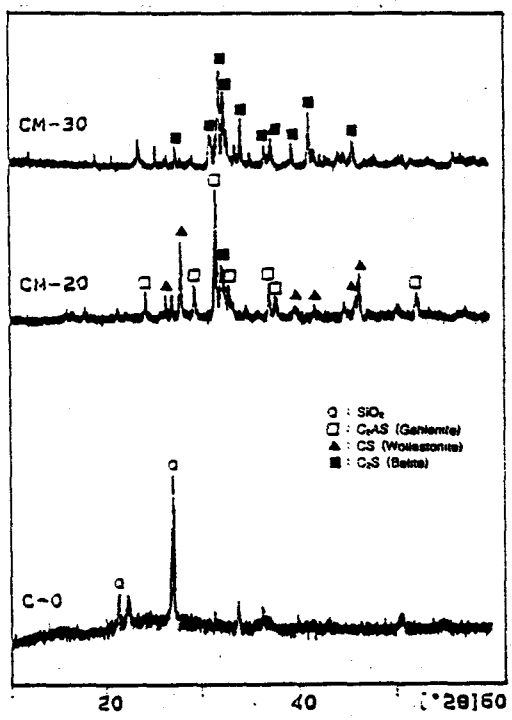

그림 9. 인도네시아산 coal+중품위 석회석 혼합시료의 반응생성물에 대한 XRD Pattern

흡수열을 초과할 수 있다는 것을 알 수 있다.

또한 앞의 각 석회석혼합 coal ash의 반응생성물에 대한 XRD Pattern에서도 볼 수 있듯이 약 1200℃에서 상당량 용융하는 coal ash와 달리 coal의 종류에 따라 석회석을 약 5-20% 정도 첨가하였을 경우에는 CaO 함량의 증가로 반응생성물이 형성, 용융이 일어나지 않고 있어 ash의 용융에 의한 coating 문제나, 클링커 흡착으로 인한 불균질 클링커 제조등의 문제점등이 다소 해소될 수 있으리라 생각된다.

4. 결 론

석회석 혼합 coal의 연소과정에서,

1) coal에 혼합된 석회석이 고온 화염속에 분산될 경우, 빠른 승온속도와 충분한 열량 공급으로 분해속도가 빨라지고 탈탄산시 흡수열이 적어지며, coal ash와 CaO와의 반응으로 CS, C_2AS나 C_2S등의 많은 반응생성물이 발열과정을 거쳐 쉽게 생성되어, coal의 종류, 석회석의 품위및 혼합량 에 따라 발열량의 증감을 나타내었다.

2) 이때 적정량의 석회석 혼합시, coal ash의 조성변화로 인해 약 1200℃에서 ash의 용융은 관찰되지 않아, kiln coating 감소나 클링커 광물이 균일하게 형성된 양질의 클링커 제조가 가능하리라 판단된다.

3) 부가 효과로 coal에 혼합되는 석회석의 양만큼 생산량 증가와 LSF의 감소로 클링커 생산 소비열이 감소할 것으로 생각된다.

〈 참 고 문 헌 〉

1. Long,G.R.,"Clinker Quality Characterization by Reflected Light Techniques", Proceedings of the 4th ICCM, International Cement Micro scopy, 128-140 (1982b)
2. F.Hawthorne, F.Richey, E.Demoulian, "Infuluence of the Fuel and Burning Process on Microscopic Structures and Characteristics of the Clinker", Proceedings of the 3th ICCM, International Cement Microscopy, 121-126 (1981)
3. Wang Yuping, Huang Wenxi, Jiang Youxing, Ye Qiaoming, "The Effect of the Combustion of Coal Mixed Limestone on the Burning Process of Clinker", 9th ICCC, II, 125-131 (1992)
4. 日本石灰協會, "石灰ハンドブック", 23-26(1992)
5. V.Kasselouri, G.Dimopoulos, G.Parissakis, "Effects of Acetic and Tartaric Acid upon the Thermal Decomposition of $CaCO_3$" CCR, 25, 3, 477-484 (1995)