螢光 X-ray 와 cement 原料調整

權 泰 淵
<双龍洋灰 東海工場>

Raw mix proportioning by fluorescent X-ray analyser in cement manufacturing

Tae Yun, Kwan (Ssangyong Cement Industrial Co.)

ABSTRACT

In cement industry in which three or more raw materials are used, the proportioning of raw materials is an essential step. When the materials are proportioned, each should be as nearly homogeneous chemically and physically as conditions permit. Most of the cement industry in Korea take gravimetric and volumetric methods as chemical analysis to proportion raw materials. A Fluorescent X-ray Analyser made by Rigakudenki Co., Ltd., Japan, Kg-3 Type (10 preset elements) has been used for proportioning of raw materials in our plant since 1970, for the first time in Korea. The analyser have contributed considerably to reducing the fluctuation of qualities and stabilizing the burning process.

In this report I intend to introduce the principle and the structure of the F. X-ray Analyser, the method of proportioning and the effects.

1. 序 言

現代企業의 經營合理化에 「品質管理」가 차지하는 비중이 막중하다는 것은 너무나도 잘 아는 사실이다.

즉 품질 관리가 값이 싸고(원가 절감) 품질이 좋은 제품(品質向上)을 생산하기 위한 모든 수단이라고 생각한다면 이것이 바로 경영 합리화의 방안이기도 하겠다.

原價節減을 위한 가장 큰 수단이 가동률을 높이고 單位生産量을 증가시키는 것 즉 增産이고,

品質向上이 品質特性의 절대치를 증감시키는 것과 변동 계수를 줄이는 것이라고 설명이 된다면 cement 工業에서는 효과적인 原料 조정이 여기에 해당된다 하겠다.

즉 균일한 調合原料를 kiln에 계속 공급하여 주면 공정의 안정으로 가동률이 높아짐과 동시 單位生産量도 증가되고 品質의 변동폭도 줄어서 품질이 향상될 것이다.

이같은 목적을 달성코자 선진국의 cement 공업에서는 원료 조정을 재래식인 T. C. control에서 형광 X-ray 에 의한 modulus control 방식으로 대부분 전환하였으며 双龍洋灰東海工場에서도 1971년부터 원료 조정을 형광 X-ray 에 의해 실시하고 있다.

2. 형광 X-ray 분석 원리 및 장치

2—1 원 리

X-ray 튜브로부터 발생된 강력한 1次 X-ray를 試料에 조사(照射)하면 함유 원소는 여기(exite)되어 원소 특유의 特性 X線(형광 X-ray 또는 2차 X-ray)을 발생한다.

이 X-ray를 分光室로 보내어 波長을 分析함으로써 함유 원소의 존재(定性分析)를 알 수 있고 또 특성 X-ray의 강도로 함유량(정량 분석)을 구할 수 있다.

2—2 장 치

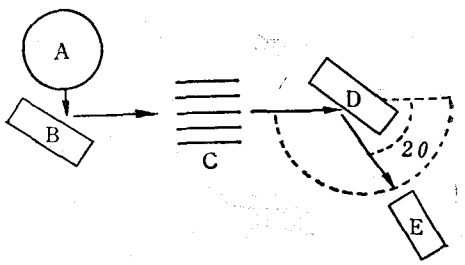
형광 X선 분석 장치에서 測定 가능한 元素는 原子 번호 12—92(Mg~U)까지이며 형광 X線의 波長에 따라 12 Mg~21 Sc의 범위를 분석하는 장파장 형광 X선 장치와 22 Ti~92 U 의 단파장 형광 X선 분석 장치로 크게 구분한다.

장파장 형광 X-ray 분석 장치는 공기에 의한 형광 X-ray 의 흡수를 방지하기 위하여 통로를 진공으로 하거나 베리움으로 치환할 필요가 있다.

장치의 구성은

a) X-ray tube 및 고압 발생 장치
b) 시료실
c) 分光用 單結晶
d) 測角系
e) 검출기
f) 기록계로 이루어지고

장치의 대표적인 광학계를 보면 다음과 같다.



A : X-ray tube B : sample
C : soller slit D : 單結晶(flat crystal)
E : 계수관

1) X-ray tube

일반적으로 사용되고 있는 X-ray tube는 Machlett

社 및 Philps社製가 많고 對음극에는 Au, Pt, W, Mo, Cr 등이 사용되고 있으며 용도에 따라 결정될 것이며 輕元素分析인 cement 工業에서는 Cr, W 對음극이 대부분 사용되고 있다.

2) 分光系

시료실로부터 발생되는 형광 X-ray는 分光用 單結晶에서 分光되며 이때 結晶과 檢出器는 倍角회전의 관계를 갖고 있다.

a) 또한 分光單結晶의 선택은 λ(형광 X선의 파장)=2d Sin θ<1의 조건을 만족할 것 (분해도를 높이기 위해서는 d가 적은 편이 좋다).

b) 반사 강도가 클 것(검출 능력, 측정 精度의 향상)

c) 공기중, 진공중에서 안전하고 취급이 용이할 것 등이고 主로 사용되고 있는 것은 LiF, ADP($NH_4H_2PO_4$), EDDT($C_6H_{14}N_2O_6$) 등이다.

3) 檢出器

X-ray 검출기에는 Giger counter, gas flow type proportional counter, scintilation Counter의 3종이 있고 計數 特性에 따라 형광 X-ray 分析에서는 다음과 같은 범위에 사용한다.

Giger counter는 energy 선별 능력 관계로 형광 X-ray 분석에는 거의 사용하지 않는다.

Gas flow type proportional counter(P. C.)는 12 Mg~30 Zn의 검출에 사용되고 計數의 효율은 窓의 종류 및 두께에 따라 결정되며 scitilation counter(S. C.)는 22 Ti~92 U의 검출에 사용된다.

2—3 분석 방법

1) 定性分析

시료로부터 발생된 형광 X線을 分光 結晶으로 分光시켜 파장을 분석함으로써 정성 분석을 하게 되는데 이때 해석은 檢出元素(特性X線)와 분광용 결정에 의한 반사각(Bregg 角)과의 관계를 종합한 spectrum表를 사용한다.

2) 定量分析

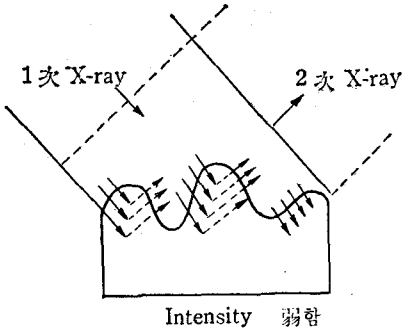
시료로부터 발생되는 형광 X선의 강도는 元素의 含有量에 의존되므로 정량 분석을 할 수 있다.

정량 분석은 모두 상대치 측정이며 測定精度에 영향을 미치는 인자를 크게 보아 시료 표면의 거칠음, X線의 통계 변동, 원소간의 X선적 상호 작용으로 들 수 있다.

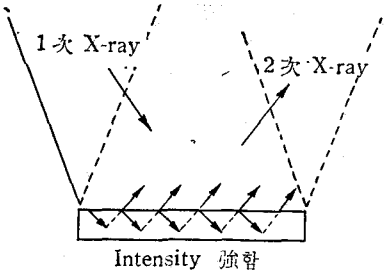
(1) 試料; X-ray 照射 표면은 이물이 없어야 하고 塊狀 및 板狀의 경우는 平滑해야 한다. 분말 시료의 경우는 試料面으로부터의 형광 X線의 발생률을 一定하게 하기 위하여 粒度를 작게(50μ이하) 할수록 좋고 조사면의 凹凸을 적게 하기 위하여 시료 성형기를 사용하여 고압(15~20 ton/cm^2)으로 시료를 고형으로 만들 필요가 있다.

a) 고체

i) 面이 거칠 때

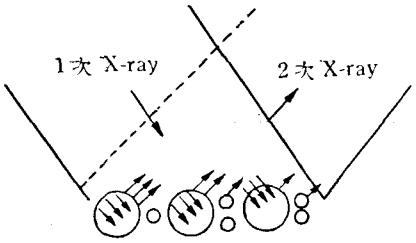


ii) 面이 硏磨되었을 때

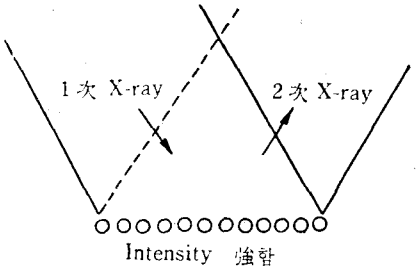


b) 粉體

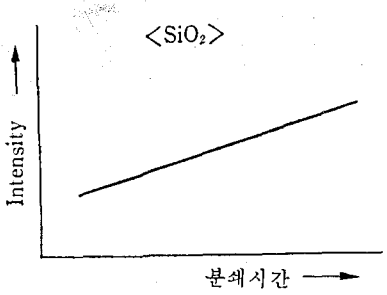
i) 粒度가 거칠 때

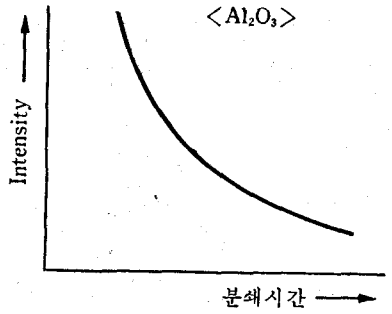


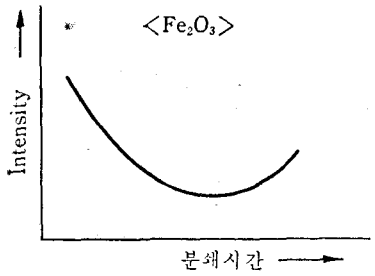
ii) 粒度가 고울 때

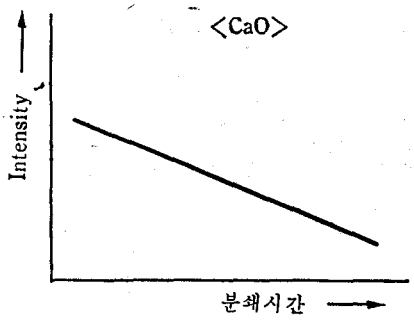


c) 입도에 따른 intensity 변화(분쇄시간)









Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO는 SiO_2의 표면적 증가로 intensity가 약해졌다.

(2) X-ray 계수치의 평가

a) X-ray 계수치는 본질적으로 통계적 변동을 갖는다. 同一 試料를 여러번 반복 측정했을 시의 計數値에 대한 오차는 定時計數法, 定數計數法으로 하여 $a=\sqrt{N}$로 표시된다.

b) back ground의 영향; X-ray 測定時는 항상 다음과 같은 요인으로 back ground를 生成하여 측정 정도를 나쁘게 하고 표준 편차(σ)의 값을 증가시킨다.

i) X線 通路의 공기 등에 의한 산란 X-ray

ii) 시료로부터의 散亂 X-ray 및 2차(형광) X-ray

이와 같은 back ground의 영향은 대음극의 선택 및 (Fe시료인 경우 Cu 음극 피한다) 波高分析器(PHA)의 使用으로 최소로 줄일 수가 있다.

(3) 흡수여기 효과(matrix effect)

측정되는 형광 X-ray 강도는 흡수와 여기의 영향을 받는다. 즉 여기된 형광 X-ray 中 어떤 波長의 X-ray는 그보다 긴 흡수 단파장을 가진 元素를 여기시켜 주고 또 시료내부에서 발생된 형광 X선은 시료 자체에 흡수되기도 한다.

따라서 被測定 元素 이외의 共存元素 含有量이 변하여도 被測定 X-ray의 강도는 변하여 σ는 커진다.

3. 정량 분석의 일반적 방법

1) 相對値測定으로서 일반적으로는 검량선법을 채택하고 기준 시료에 대한 ratio로서 정량한다.

즉 여러지가 元素의, 含量이(중량 분석치) 서로 다른 시료와 X線 강도와의 관계에서 회귀 방정식을 구하여 검량선을 작성하고 成分未知의 시료에서 얻은 X線 강도로서 함량을 구한다.

방정식

$$W=ax+b$$

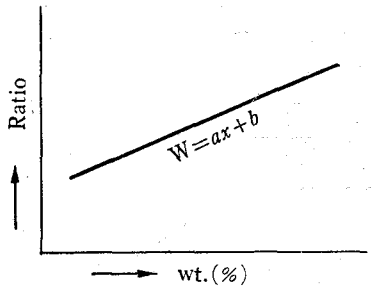
$$a=\frac{n(\sum x\cdot W)-(\sum W)\cdot(\sum x)}{n(\sum x^2)-(\sum x)^2}$$

$$b=\frac{(\sum x^2)(\sum W)-(\sum x)(\sum W\cdot x)}{n(\sum x^2)-(\sum x)^2}$$

x : X-ray intensity (C. P. S.)

W : $wt.$ %

여러가지 外的·內的 條件 變化에 따라 X-ray intensity는 변화되고 있으므로 실제 분석시에는 기준 시료에 대한 X-ray intensity ratio를 求하여 含量을 구한다.



검량선 例 (CaO)

4. 原料調整

4—1 測定 장치

1) Fluorescent X-ray spectrometer; 100V. 2KW. (Rigaku-Denki Co.)

2) 構成 및 特殊部分

i) High voltage generator (0-50KV)

ii) Spectrometer

iii) Counting & recording pannel

iv) X-ray tube; tungsten target

v) 分光結晶 : Fe-Kα→LiF, Si-Kα, Al-Kα→ADP or EDDT, Ca-Kα→EDDT

vi) 검출기

Fe-Kα→scintilation counter, Si-Kα, Al-Kα, Cao-Kα→gas flow proportional counter

(使用 gas; 90% Ar+10% CH_4)

4—2 試料의 分析方法

1) Raw meal을 50μ 이하로 분쇄하기 위하여 sample 30gr을 grinding mill (vibratory disc type)에서 7分間 분쇄하여 이때 분쇄효과 증대 및 器內部의 부착 방지를 위하여 D. E. G.로 추겨진 깨끗한 천으로 器벽을 닦는다.

2) 미분원료 정량을 mold에 넣어 고압으로 압착하여 4 cmϕ, 두께 5 mm 정도가 되도록 molding한다.

3) Molding된 sample은 sample chamber에 넣고 각성분별로 측정 조건을 설정하여 분석을 실시한다.

4—3 실 험

1) 측정 조건 설정을 다음과 같이 하여 정시 계수법으로 intensity를 比例的으로 구하여 회귀방정식으로 각 성분 함량을 구하고 modulus를 계산한다.

측정순위	θ	X-ray tube KV-MA	crystal	detector	counting time	HV	path
Ca	44.85	35-14	EDDT	F-P.C.	10 Sec	1900	Vac
Fe	57.49	50-14	LiF	S.C	〃	900	〃
Si	107.98	50-40	EDDT	F-P.C.	〃	1900	〃
Al	142.40	50-40	EDDT	F-P.C.	〃	1900	〃

2) 分析直

i) 분석치중 Fe, Ca는 성분%와 형광 X-ray 강도와의 관계는 고도의 직선성을 나타내며 이는 matrix effect의 영향이 매우 적음을 나타내는 것이다.

ii) Si, Al는 matrix effect가 크며 특히 Fe 함유량에 많은 영향을 받는다.

4—4 調整要領

1) 管理目標設定(L. S. F., S. M., I. M.)

2) Raw mill outlet에서 1시간 동안 연속 sampling하여 mixer에서 mixing

3) 試料調製

4) 분석 및 계산(총소요 시간 : 약 40분)

5) 매시간 分析으로 現場 feed back하여 1 batch(1600~1800 ton)가 될 때까지 平均値가 目標値가 되도록 한다.

6) 1 batch에 對해 blending 후의 분석치가 control range 內에 들었을 때 B.S. 에서 S.S.로 引出

4—5 Control range의 설정

1) Control range의 설정은 분석 과정에서 발생하는 오차 허용치로 정하였다.

2) 오차 발생의 요인은 크게 보아

i) 축분 오차

ii) 미분쇄 오차

iii) 성형 오차

iv) 측정 오차로 大別할 수 있으며 이들로 발생되는 오차의 합을 구하여 range로 설정한다.

3) 오차를 분해해서 nested design 法으로 실험을 실시하여 L.S.F.를 계산하여 分散分析을 하여 본 結果는 σ 값으로

축분 오차; 0.071

미분 오차; 0.110

분석 오차; 0.148 이므로 이들의 합 0.22($\sqrt{0.071^2+0.091^2+0.110^2+0.148^2} \fallingdotseq 0.22$)를 얻었고 실제 공정에서는 2σ(95% 신뢰도)관리로서 L.S.F.를 목표치 ±0.5로서 control한다.

* **참고** : 동일 sample(molded)을 25日간 反復 시험했을 때의 각 성분별 σ는 다음과 같다.

SiO_2	0.03	Al_2O_3	0.04	Fe_2O_3	0.01	CaO	0.08
L.S.F.	0.14	S.M.	0.01	I.M.	0.02		

4—6 効 果

형광 X-ray 를 raw mix control 에 적용함에 따른 효과로서는

1) 原料 및 製品의 均質化(σ로서 L.S.F.→0.60, S.M.→0.02, I.M.→0.02 만큼 변동폭 감소되었음)

2) 공정의 安定化

3) 生産性의 향상

4) 제품의 事前管理(對輸出) 가능

5. 問 題 點

5—1 分析에 관한 것

1) 표준 시료의 준비; 檢量線을 위한 標準 시료의 선택 분석은 X-ray 分析値에 正確性을 높이기 위해 신중을 기해야 함.

2) Matrix effect의 영향

原料의 産地, 結晶 구조에 의한 영향을 제거키 위하여 borax 에 의한 glass 化.

5—2 장치상의 문제점

1) 설치 장소

a) 外部 noise

b) 室內의 溫濕度

c) Dust 및 진동

2) Gas의 순도(P.C의 오염 요인)

3) Maintenance

4) Spareparts