

有煙炭 Size別 特性

鄭 顯 一
〈亞細亞시멘트(株) 堤川工場〉

1. 서 언

국내 시멘트공업은 1973년과 1980년 두차례 원유공급의 불안정과 원유가격 상승 등 Oil shock를 겪은 이래 주연료로 석유에서 유연탄을 사용하게 되었고, 이 유연탄은 전량 외국으로부터 수입에 의존하고 있다.

유연탄은 산지 및 탄종에 따라 성상이 다르기 때문에 Kiln내에서 연소성과 연료와의 반응성에 많은 영향을 줄 것으로 생각이 된다.

또한 원탄은 그대로 사용하는 것이 아니라 용도에 따라 Size별로 분리할 필요가 있어 분리된 상태로 공장에 반입이 되어 사용하게 되기 때문에 각 Size별 특성을 파악하여 그 결과를 토대로 Kiln의 운전 및 제품의 품질관리에 만전을 기하여야 할 것이다.

따라서 Sample로서 Size별 구분은 원탄과 분탄을 5m/m체로 잔분과 통과분을 분리하여 3EA의 Sample을 각각 비교하였다.

분석적으로는 유연탄의 성상을 파악하기 위해 공업분석 및 Ash의 산화물분석, 열분석(TG, D-TA), 용융개시온도를 측정하였고, 분현을 토대로 고찰해 보았다

2. 시료제조 및 시험방법

시료는 Tatung 탄으로서 원탄을 체로 5m/m over 분(이하 size 탄)과 5m/m under 분(이하 분탄)으로 분리하였고 그 구성비율은 약 50%대 50%로 되어있다.

석탄의 품질 및 용도를 결정하기 위해서는 여러 종류의 시험분석이 필요하나 보통 공업적으로 행하고 있는 것은 공업분석법(Proximate Analysis)과 원소분석법(Ultimate Analysis)의 두가지 분석법이 있고 이외에 비교적 전문적인 입장에서 석탄의 본질 및 성인의 연구에 사용하는 시성분석(Rational Analysis)이 있는데 본 실험에 있어서는 다음과 같은 실험을 하였다.

원탄, Size 탄, 분탄에 대해 KSE3705 석탄류의 공업분석방법에 준하여 공업분석을 하였으며 알카리, SO₃ 함량 및 열분석을 하였다.

공업분석을 하고 남은 Ash를 모아서 각각 3g씩 tablet를 만들고, 질소가스를 넣어 환원분위기가 되게끔 유도된 로내에 넣어 tablet가 무너지기 시작하는 온도를 용융개시온도로 보고 그 온도를 측정하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3-1) 공업분석

원탄, Size 탄, 분탄에 대해 공업분석을 한 결과 <표-1>과 같으며 <표-1>에서 알 수 있듯이 원탄과 Size 탄에 비해 분탄의 경우 V.M 및 발열량이 낮고 Ash 함량이 높은 것으로 나타났다. 유연탄에 있어서 V.M 및 발열량이 낮고 Ash 함량 및 SO₃ 함량이 높은 경우 시멘트공업에 있어서 미치는 영향에 관해 고찰해 보면 다음과 같다.

가) V.M 및 발열량이 낮은 경우

V.M이 많은 유연탄을 연소할 때는 다량의 Gas가 발생하므로 연소도 쉽고 연소시간이 짧

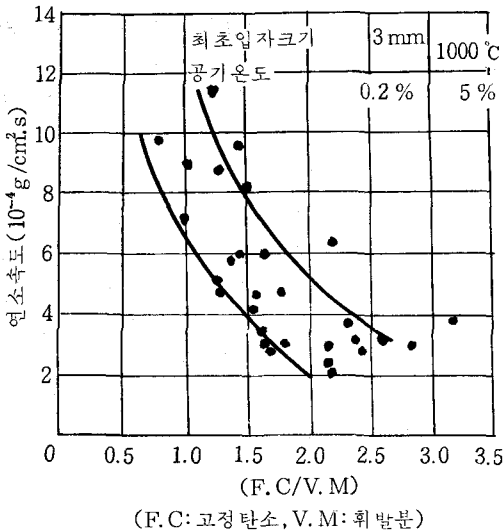
유연탄 Size 별 공업분석 결과 (%)

<표-1>

	H ₂ O	V. M	Ash	F. C	F. C/V. M	Cal/g	SO ₃
원 탄	4.12	29.21	6.21	60.46	2.07	7,058	2.07
Size 탄	3.28	30.14	5.74	60.84	2.02	7,136	1.40
분 탄	2.99	28.00	8.80	60.21	2.15	6,906	2.91

은 것이 일반적이다.

따라서 연료비가 높으면 <그림-1>에서 보는 바와 같이 연소속도가 느리고, 식 (1)에서 알 수 있듯이 발열량이 낮으면 이론연소온도가 낮아지게 된다.



<그림-1> 석탄의 연소속도와 연료비(F.C/V.M)의 관계¹⁾

(식(1))

$$\text{연소온도}(T_{th}) = \frac{Hx}{G \cdot Cp \cdot m}$$

여기서,

Hx: 연료의 순발열량(kcal/kg)

G: 연료의 연소가스량(Nm³/kg)

Cp.m: 0°C ~ t°C 사이의 연소속도에서 연소가스의 평균비열(Kcal/Nm³°C)

식 (1)을 알기 쉽게 가상조건하에서 석탄의 열량과 이론연소온도와의 관계를 <표-2>와 같이 계산하였다.¹⁾

발열량 및 이론연소온도

<표-2>

· 석탄발열량				
(Kcal/kg)	7,000	6,000	5,000	4,000
(KJ/Kg)	29,260	25,080	20,900	16,720
이론연소온도 T _{th} (°C) (m=1.3)				
	2,120	2,020	1,940	1,840

그러므로, 연료비가 높고 발열량이 낮아 연소속도가 느리고 <표-2>와 같이 Kiln 내의 온도가 낮아 실제공정에서는 Kiln 내에서 Coal 투입비가 증가되어 long flame 및 Inlet 부위의 온도상승으로 Coating trouble 과 Coal 투입비 증가로 인해 클링커 품질변동의 원인이 될 수 있다.

또한 V. M이 낮으면 석탄의 탄화기간이 짧으며 Coal의 분쇄성도 불량한 것으로 나타난다.²⁾

Schneider³⁾는 Coal 중의 Ash 함량이 20% 이하일 때 공정안정을 위한 적정분쇄도는

$$90 \mu r (\%) = (0.5 - 0.7) \times V.M \text{ 함량} (\%)$$

라고 보고하였다.

즉, Kiln 에서 안정된 화염을 얻기 위해서는 휘발분 함량이 감소함에 따라 Coal 은 fine 하게 분쇄하여야 함을 알 수 있다.

나) Ash 함량이 많은 경우

석탄이 완전연소 후에 남아 있는 무기물을 Ash 라고 하며 Ash 는 냉각이 되면서 점차적으로 고상이 된다.

Ash 가 많으면 석탄내 유기물질이 상대적으로 감소되어 발열량이 낮아지므로 Ash %가 낮은 Coal 이 유리하다.

시멘트공업에 있어서 Ash 함량이 많으면 다음과 같은 문제점이 예상된다.

- ① Ash 는 Kiln 내에서 황산염의 상태로 퇴적 Ash ring 을 형성하여 통풍장애의 요인이 된다.
- ② Ash 분 중의 황, 알칼리가 원료 중의 알칼

리와 작용하여 Preheater Coating trouble을 유발한다.

③ 내화연외(Mg-Cr, 알루미늄나연외)에 알칼리 침투현상으로 수명을 단축시킨다.

④ Clinker에 Ash 성분의 기여율이 높아 고품위 석회석 요구와 조합원료의 변동요인이 된다.

⑤ Ash의 함량이 많으면 Clinker 품질과 용융된 Ash의 반응관계에서 F-CaO가 증가된다.

3-2) 유연탄 Size 별 Ash 산화물 함량분석

가) Ash의 용융온도

공업분석을 하고 남은 Ash의 산화물을 분석한 결과는 <표-3>과 같다.

<표-3>에서 경향성은 원탄과 Size 탄에 비해 분탄의 경우 SiO₂ 함량이 적고 Fe₂O₃ 함량이 많으며 알칼리함량이 높게 나타났다.

Ash의 화학조성과 용융온도에 관한 실험식은 식 (2), (4)와 같으며 식 (2)에서 온도가 낮으려면 Ash 중의 SiO₂+Al₂O₃ 함량이 적고 Fe₂O₃+CaO+MgO 함량이 많아야 한다.

(식(2))

$$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO} \cong 3 \dots\dots\dots 1200^\circ C$$

$$\cong 6 \dots\dots\dots 1300^\circ C$$

$$\cong 9 \dots\dots\dots 1400^\circ C$$

Ash의 화학조성에서 SiO₂, Al₂O₃ 함량이 많고 CaO가 적을 경우 가열시 Mullite가 생성되는데 이 Mullite는 용융온도가 높기 때문에 액상생성이 어렵다. [Mullite ; 3(SiO₂, Al₂O₃)]

화학조성상 Ash의 Wetting 특성은 CaO 함량이 많고 Fe₂O₃ 함량이 적은 Coal Ash가 양호

하다.

분탄의 경우, 원탄과 Size 탄에 비해 <표-4>와 식 (2)에서 알 수 있듯이 Ash의 용융온도는 낮은 것으로 예측이 되며 실제 측정된 용융개시 온도는 측정방법이 다르기 때문에 식 (2)의 경우보다 높은 온도로 나타났지만 경향성은 원탄과 Size 탄에 비해 낮은 온도에서 용융이 시작되었다.

Kiln 내에서 Ash의 용융온도가 낮아 Clinker 광물형성에는 유리할 것으로 생각이 되나 Fe₂O₃ 함량증가에 따른 Wetting 특성이 양호하지 않아 바람직하지 않다.

나) 유연탄에 있어서 황과 알칼리의 문제⁴⁾

<표-1>, <표-2>에서 나타난 바와 같이 분탄의 경우 원탄과 Size 탄에 비해 SO₃ 함량과 알칼리 함량이 많은 것으로 나타났다.

유연탄에 있어서 황과 알칼리의 함량이 많으면 시멘트공업에서 다음과 같은 문제로 인해 좋지 않은 영향으로 나타난다.

칼륨(K), 나트륨 등의 알칼리성분은 Coal 광물상에 알루미늄, 실리케이트, 착염성분으로 존재한다.

Clinker 내의 알칼리 대부분은 유황과 결합되어 있으며 미분탄이 연소하는 동안 원료에서 공급되어진 알칼리와 함께 소성대에서 휘발한다.

원료나 연료의 유황화합물은 Kiln 내에서 SO₂나 SO₃의 형태로 산화된다.

SO₃는 처음 알칼리금속의 황산염(K₂SO₄, Na₂

유연탄 Size 별 Ash의 용융개시온도(°C)

<표-4>

원 탄	Size 탄	분 탄
1,450 °C	1,470 °C	1,420 °C

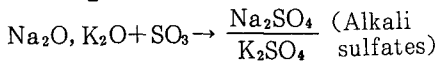
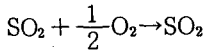
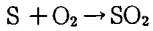
<표-3>

유연탄 Size 별 Ash의 산화물함량

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO}$
원 탄	57.45	23.53	13.92	4.58	1.64	0.44	1.62	4.02
Size 탄	58.30	18.30	17.50	3.65	1.45	0.30	1.43	3.46
분 탄	51.35	20.71	19.89	5.65	4.80	0.57	2.46	2.64

SO₄)을 생성시키고 후에 칼슘염(CaSO₄)이 되는 데 높은 온도에서 알칼리금속의 황산염은 휘발되나 칼슘염은 부분적으로 분해된다.

유황의 반 이상은 Clinker에 남으며 나머지는 Gas나 분진과 함께 배출된다. Clinker 내의 전 황산염 양과 전 알칼리의 양의 비율이 1.0 이상이 되면 평형이 깨어져 Coating trouble을 일으킨다.



이때 Alkali + SO₃ → Alkali sulfates 반응이 평형을 이루면 Alkali Compound의 대부분이 Clinker에 잔존하여 Kiln외로 배출 Coating 형성을 감소시키거나 Alkali에 비해 Sulfur가 과잉 존재시 600℃에서 Gypsum의 형태로 생성되고 1000℃에서 2CaO·SO₃(m.p: 800℃) 및 CaO, SO₃, SO₂(m.p: 800℃)를 생성하여 Gypsum의 존재에 따라 Melting point를 현저하게 감소시킨다. 이렇게 Melting point가 낮아진 Alkali sulfates(CaSO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄)는 점성을 띄게 된다. Calcinator 벽측의 원료의 농도가 일정치 않을 경우 국부적인 과열로 기류의 전환이 있는 곳과 과열된 벽면에 부착되어 Coating을 형성한다.

따라서 Kiln내에서 전 황산염과 전 알칼리의 양이 평형상태를 이루지 않을 경우 Coating trouble을 감소시키기 위해서는 다음과 같은 조치가 필요하다.

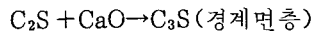
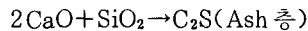
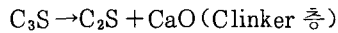
① 원료, 연료의 알칼리, 황, 염소의 유입을 최대한 억제하고 황성분과 알칼리성분의 균일성이 중요하다.

② Calcinator에서 원료의 균일한 분산과 온도의 분포가 균일하도록 하여 Calcinator에서의 국부적인 과열현상을 방지하여 액상반응을 억제하고 Coating trouble을 감소시켜 Calcinator 내부 온도 상승으로 인한 알칼리의 재휘발을 막아야 한다.

다) Ash와 Clinker 물질과의 반응 mechanism⁹⁾

용융된 Ash는 Clinker 물질의 표면에 대하여 Wetting action을 증대하기 때문에 Ash의 소량은 외부에 남게되고 나머지는 기공이나 Crack으로 침투하여 들어가서 접촉면을 통한 직접적인 반응은 Ash층이 Clinker 물질쪽으로 이동이 되면서 C₃S가 C₂S로 변하게 된다.

더욱 진행되면 C₂S층은 CaO의 이동으로 인하여 다시 C₃S가 형성된다.

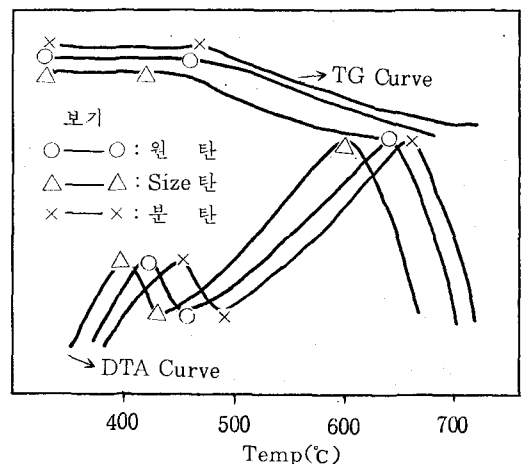


이러한 용융 Ash와 Clinker 층의 직접접촉반응은 시간과 소성온도에 따라 다르며, 대부분 Kiln내에서 Ash의 약 절반은 Calcination zone이나 Burning zone에서 원료에 흡수된다.

Burning zone의 온도가 높을수록 Ash와 Clinker가 반응하는 것이 빨라질 것이며 L.S.F나 S.M이 높으면 Kiln에 ring 형성을 방해하고 Silica가 높으면 Burning zone의 온도를 상승시키게 되고 Clinker에 기공을 증가시켜 Ash와 Clinker 사이의 반응속도를 증가시킨다.

3-3) 유연탄 Size별 열분석

유연탄 Size별 연소상태를 파악하기 위해 열분석을 한 결과 그래프는 <그림-2>와 같으며 참고



<그림-2> 유연탄 Size별 열분석 그래프

로 TGA와 DTA 분석에서 알 수 있는 사항을 기술하면 다음과 같다.⁶⁾

• TGA(Thermo gravimetric analysis): 물질을 일정한 속도로 가열하여 가열 중 물질의 중량변화를 측정하는 것으로서 중량온도 곡선은 시료의 중간생성물, 잔존물질 등의 열적 안정성 및 조성에 관한 정보를 얻을 수 있다.

• DTA(Differential thermal analysis): 물질을 가열하여 물질에서 일어나는 energy 변화를 측정하는 것으로서 물질의 전이, 탈수, 용해, 분해, 중합 등의 상태변화와 반응을 알 수 있다.

〈그림-2〉의 열분석 그래프를 요약하면 〈표-5〉와 같다.

〈표-5〉

	중량 변화 온도	400℃부근 발열Peak 온도	흡열 Peak 온도	600℃부근 발열Peak 온도
원 탄	450℃	420℃	450℃	630℃
Size 탄	420℃	400℃	430℃	600℃
분 탄	470℃	450℃	490℃	660℃

〈표-5〉에서 알 수 있듯이 분탄의 경우 원탄과 Size 탄에 비해 중량변화 개시온도 및 발열Peak 온도가 높아 연소속도가 느린 것을 나타내고 있다. Coal의 열분석 결과 중량변화와 Peak의 원인은 다음과 같이 생각되어진다.

- ① 400℃부근 발열Peak: 메탄, 에탄 및 파라핀족, 올레핀족, 탄화수소 방출
- ② 흡열Peak: 고급지방 즉 탄화수소에 함유한 화합수분의 방출
- ③ 600℃부근 발열Peak: 수소의 방출

4. 결 론

1) 유연탄의 공업분석 결과 분탄의 경우 원탄과 Size 탄에 비해 V.M 및 발열량이 낮으며 Ash 함량이 높은 것으로 나타났는데 연료비가 높아 연소속도가 느리고 발열량이 낮아 연소온도가 낮아지게 되어 Coal 투입비가 증가됨과 동시에 Ash 함량이 많아 원료 및 클링커 품질변동의 요인이 될 수 있다.

또한 실제공정에서 Kiln내 Coal 투입비 증가

와 연소속도 지연으로 Long flame, Inlet 온도상승으로 인한 Coating trouble 등 공정과 품질에 좋지 않은 영향을 줄 것으로 생각된다.

2) 분탄의 경우 원탄과 Size 탄에 비해 알칼리 함량 및 SO₃ 함량이 많아 공정에 있어서 Coating trouble 발생의 요인이 될 수 있다.

3) Ash의 산화물함량 분석결과

분탄의 경우 원탄과 Size 탄에 비해 SiO₂함량이 낮고 Fe₂O₃ 함량이 높아 Kiln내에서 Ash의 용융온도가 낮아 Clinker 광물 형성에는 좋을 것으로 생각이 되나 Fe₂O₃ 함량에 따른 용융된 Ash의 Wetting 특성 불량과 또한 Ash 함량이 높아 Clinker에서 free-CaO 함량증가가 예상된다.

4) 유연탄 Size 별 연소상태를 파악하기 위해 열분석한 결과 분탄의 경우 중량변화온도와 발열Peak 온도가 높아 연소속도가 느린 것으로 나타났다.

5) Size 별로 분리된 분탄을 사용하면 석탄분쇄기에서 어느 입도까지 분쇄는 양호할 것으로 예상이 되나 V·M이 낮아 미세한 입도로의 분쇄성 불량과 공정안정을 위해 더 fine하게 분쇄를 하여야 한다.

6) 실제 당사에서 86년도에 분탄을 사용한 예를 보더라도 Inlet 원료 over 및 Inlet Coating 탈락 등 trouble로 인해 Kiln의 생산성이 하락된 결과를 나타냈다.

따라서 분탄을 사용시 공정과 품질안정을 위해 만전을 기해야 할 것이다.

〈參 考 文 獻〉

1. 해외시멘트기술(1985. 제 7 집), pp.1~10. 한국양회공업협회.
2. 石井忠雄, 横山慎一, “石炭の加熱處理過程 における鑛物質の舉動”, 燃料協會誌(1980), pp.250~260.
3. Schneide, L. “Air swept ball mills and roller mills as viable alternative for grinding” Cen. Manufacturing Technology Sep. 10-13 (1979)
4. 技術論叢(1984, 제 6 권); 亞細亞시멘트工業(株).
5. 제 10 회 시멘트 Symposium誌(1982), pp.84~92.
6. 시멘트誌(1976, 제 65 집); pp.25~31; 한국양회공업협회.