

植物性 廢脂肪酸을 利用한 시멘트 粉碎助劑와 粉碎特性

(Grinding Aids for Portland Cement Clinker by Waste Vegetable Fatty Acids And Grinding Characteristics)

李 起 俊 · 洪 性 善

〈韓一시멘트工業(株) 大田研究所長〉

〈忠北大學校教授 · 工博〉

요 약

- ◇..... 분쇄에 드는 비용을 줄이면서 제품의 성능을 올리기 위한 목적으로 몇 가지 분쇄조제에 대하여 실험을 실시하였다. Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, Triethanolamine 등과 같은 통상적인 분쇄조제는 환경 오염을 유발한다. 그러므로 이러한 유해성 첨가제의 사용을 줄일 수 있는 새로운 분쇄조제의 개발이 요청되고 있다. 본 연구에서는 유지공장에서 부산물로 생산되는 몇 가지 물질을 사용하여 제조한 분쇄조제로 실험을 실시하였다. 그 결과는 다음과 같다.
- ◇..... ① 각 분쇄조제는 입도분포, 비표면적 증가, 경제성을 고려하여 희석한 상태로 0.03% 사용하는 것이 효율적이다.
- ◇..... ② 분쇄조제 DEG, S-3 및 S-4를 첨가한 경우 Blaine 값 3,100cm²/g에 도달하는 시간은 30분이 소요되므로 분쇄조제의 첨가는 효과가 있다.
- ◇..... ③ 분쇄조제 S-3, S-4가 입도분포상 양호하고 분쇄효율은 S-3이 우수하다.
- ◇..... ④ S-3>S-4>DEG순으로 시멘트 모르타르의 압축강도를 향상시킨다.

Abstract

For the purpose of increasing the quality of products and reducing the grinding cost of cement clinker, some aids were studied. Some of common grinding aids, such as Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, Triethanolamine and so on, lead to the environmental pollutions. As the above reason, it is necessary to develop a new grinding aid to reduce the usage of such toxic aids. A study was conducted with the grinding aids made by adding some materials produced as by-products from the fats and oils factory. The results are as follows :

- ① It is good for using each of grinding aids in the state of dilution, and 0.03% of the usage has a good efficiency economically.
- ② All of the DEG, S-3 and S-4 have the Blaine value of 3,100cm²/g after 30minutes.
- ③ S-3 and S-4 had the best particle distribution, and S-3 had superior grinding efficiency.
- ④ S-3, S-4 and DEG in order had a good effects on the compressive strength of the cement mortar.

1. 서 론

분쇄는 시멘트 제조공정에서 크링카 소성과 함께

가장 중요한 조작이다. 원료분쇄, 시멘트분쇄 등의 분쇄조작에 다량의 전력을 필요로 하는 관계로 현재와 같이 에너지 가격이 상승할 때 소성효율과 함께 분쇄효율의 향상은 매우 중요한 과제가 되고 있다.

분쇄는 물체의 비표면적을 증대시킴으로써 반응 속도를 높이고 다성분으로된 광석을 미세화하여 필요한 성분의 분리를 쉽게 하고 다성분의 혼합도를 높이기 위하여 사용되고 있다.

분쇄기의 종류, 분쇄방식의 선택은 매우 중요하다. 선택에 따라서는 분쇄효율과 분쇄능을 향상시킴으로써 분쇄경비를 절감시킬 수 있기 때문이다.

여기서 분쇄효율이라 함은 이론적 분쇄 값(이론적 표면에너지 증가)으로 공업적 분쇄 값(실질적 표면에너지 증가)을 나눈 값과 같고 분쇄능이라 함은 피분쇄물 즉 시료의 분쇄 용이성을 의미한다. 분쇄기의 에너지에 관한 경제성은 시료의 분쇄능과 분쇄기의 분쇄효율을 포함한 것과 같다.

분쇄에 영향을 미치는 인자에는 크링카의 성상, 첨가 석고의 성상, 분쇄온도, 분쇄매체, 분쇄방식, 분쇄조제의 종류 및 첨가량 등이 있고 이에 따라 분쇄의 효율 및 분쇄능은 달라진다.

분쇄조제란 분쇄매체 및 피분쇄물 이외의 제삼 물질을 소량 첨가함으로써 분쇄효율을 향상시키기 위하여 첨가되는 물질로 가격이 저렴하여야 하고 이를 사용함으로써 분쇄비가 절감되는 물질이어야 하

며 분쇄된 물질의 품질에 해가 없어야 함은 물론 품질을 개선하는 특징을 갖는 물질이어야 한다.

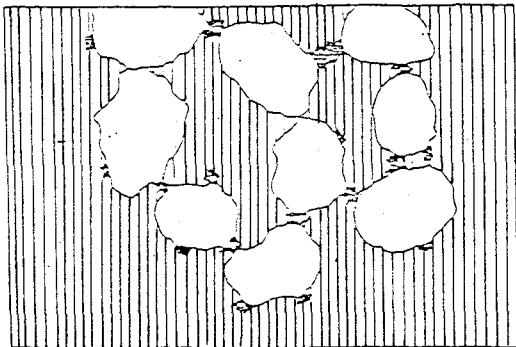
분쇄조제는 주로 마지막 단계의 시멘트 미분쇄 조작에서 투입되며 위의 조건을 만족시키는 가장 대표적인 것은 현재 액체분쇄조제 중에서 Diethylene Glycol(이하 DEG라 함)이 잘 알려져 있다.

이외에도 현재 실용성 있는 분쇄조제로 알려져 있는 것은 Ethylene Glycol(EG), Triethanolamine(TEA) 등이 있다.¹⁾

실용성 있는 분쇄조제라 함은 조제효과, 경제성 및 시멘트 품질에 나쁜 영향을 미치지 않는 등의 관점에서 평가될 수 있는 분쇄조제를 말한다.

그러나 DEG는 계면활성제의 일종으로서 환경오염을 시킬 뿐만 아니라 가격이 비싸다. Norimoto²⁾는 Monohydric Alcohol에 TEA를 혼합시킴으로써 분쇄효과를 향상시킬 뿐만 아니라 시멘트의 경화가 촉진된다는 연구결과를 발표한 바 있다.

이보다 앞서 Iwabuchi³⁾는 석고와 DEG 등을 분쇄조제로 함께 사용함으로써 분쇄효율이 매우 향상됨($3,100\text{cm}^2/\text{g} \rightarrow 3,700\text{cm}^2/\text{g}$)은 물론 콘크리트의 여러가지 물성을 개선한다고 보고하고 있다. 그런데 최근에는 보다 값싸고 분쇄효율도 좋을 뿐만 아니라 환경오염을 줄일 수 있는 새로운 분쇄조제에

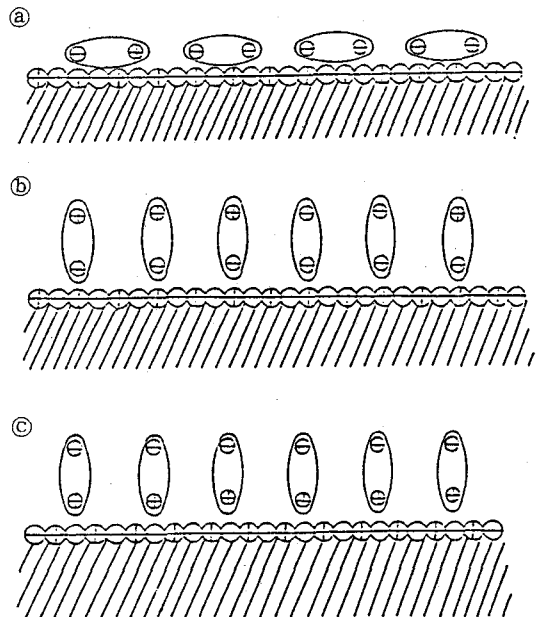


〈그림-1〉 The Structure of Agglomeration.

Useful Grinding Aids⁴⁾

〈表-1〉

Grinding Aids	Molecular Structure	Solubility	m. p. (°C)	b. p. (°C)
DEG	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$	Easy	-105	245
EG	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	∞	15.6	198
PG	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	Easy	-60	185/8mmHg
TEA	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	∞	20	277/150mmHg



〈그림-2〉 Dipole Bonding Model.

Composition of Grinding Aids

〈表-2〉 (單位 : wt. %)

Raw Material	DEG	S-1	S-2	S-3	S-4
Diethylene Glycol	100	-	27	-	-
Stearic Acid	-	41	-	49	39
Ethylene Glycol	-	17	-	-	-
TO-30	-	41	72	49	39
TEA	-	-	-	2	10
NaAlO ₂	-	-	-	-	15
etc.	-	1	1	-	7

Chemical Composition of Starting Materials

〈表-3〉 (單位 : wt. %)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	F-CaO
Clinker	22.20	5.82	3.10	64.35	2.40	0.60	0.14	0.98
Gypsum	3.33	1.15	0.25	31.80	-	42.60	20.32	-

대한 많은 연구자들의 보고가 있다.

Onoda Cement 공업(주)⁴⁾에 의하면 석고와 DEG에 시멘트 혼화제로 사용하는 리그린제품을 혼용함으로써 DEG 양을 줄일 수 있으며 콘크리트 초기강도를 발현시킬 수 있는 특징을 갖게 된다고 보고하고 있다.

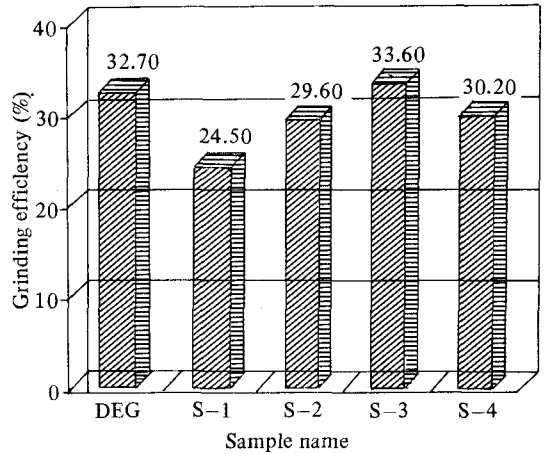
또한 Lange Bruee A. 등은 Ethylene Glycol 이나 DEG 등에 Tall Oil 등과 같은 폐기물을 적절히 혼용함으로써 분쇄효과를 한층 높인다고 보고하고 있다.^{5, 6)}

다른 연구자는 Naphthalene 유도체의 분쇄조제도 그 효과가 있음을 보고한 바 있다.⁷⁾

본 연구에서는 분쇄효율을 향상시키는 물론 환경오염을 최대한 줄이고 원가를 절감시키기 위해 현재 가장 많이 사용하는 DEG나 TEA 등의 사용량을 줄이기 위하여 유지공장에서 부산물로 생산되는 몇 가지 물질을 사용한 분쇄조제를 만들어 이들이 시멘트 품질에 미치는 영향과 분쇄효율에 관하여 규명하였다.

2. 이론적 고찰

일반적으로 조분쇄에 비하여 미분쇄에서는 분쇄효율이 현저히 저하하는데 이것은 괴분쇄물의 미분말이 agglomeration이 일어나며 분쇄기 라이너나



〈그림-3〉 Grinding efficiency by the Grinding Aids (0.03%).

분쇄매체에 coating이 형성되어 분쇄기에서 충격력이 약해지기 때문이다.²⁾

특히 미분쇄기에서는 고온에 의한 반수석고 또는 무수석고가 생성되기 때문에 이와 같은 현상은 더욱 뚜렷하다. 이에 대하여 Iwabuchi³⁾는 Alite형 반수석고, β형 가용성 무수석고가 결정립이 파괴될 때 특정면에서 열리며 벽개면에 분포하는 pauling 결합력 극성의 편기가 일어나기 때문이라고 보고한 바 있다.

〈그림-1〉은 Alite가 많은 크링카에서 agglomeration의 구조를 나타낸 것이다. 이 그림은 Mardulier⁸⁾의 model인데 석고는 분쇄하면 크링카보다 쉽게 미분으로 되지만 석고 미립자는 단일개소에서 크링카 분말과 결합되어 있는 경우도 많다.

크링카 또는 석고의 결정을 파괴하면 화학결합이 절단되지만 그 절단개소는 유기화학에서의 유리기와 같이 반응성이 활발하므로 reaction site라 부른다.

Alite 등은 절단면의 상단의 reaction site에 양이온과 음이온이 집중적으로 생성되기 때문에 agglomeration이 생성된다.

분쇄조제를 가하면 입자 파쇄표면의 reaction site와 유극성 액체 분쇄조제 분자와의 쌍극자 결합을 하게 되며 그 결합의 형태는 다음 세 가지로 제시되고 있다.

〈그림-2〉는 입자 파쇄표면의 reaction site와 액체 분쇄조제 분자 사이의 쌍극자 결합을 나타낸 그

림이다.

㉑의 경우에는 표면 전체의 reaction site의 결합력은 작게 되어 agglomeration을 억제한다. ㉒ 또는 ㉓의 경우에는 분쇄조제로 덮인 입자는 양 또는 음의 전하를 갖고 서로 반발하여 agglomeration을 일으키지 않게 된다. agglomeration을 억제시키는 mechanism은 ㉑, ㉒, ㉓ 어느 것으로도 가능하나 소수기가 외측에 있어 조제의 수소원자가 입자 파쇄표면의 O²⁻와 수소결합되어 있는 ㉑가 agglomeration을 억제하는데 가장 효과적이라고 설명된다.

유기액체 화합물 중에서 분쇄조제로 사용될 수 있는 것은 유극성 화합물들이며 분자구조에 의해 분류하면 다음과 같다.⁹⁾ ① -OH를 갖는 것 ② -COOH를 갖는 것 ③ -COONa를 갖는 것 ④ >C=O를 갖는 것이다. 실용성이 있는 분쇄조제의 종류 및 그 물성은 <表-1>과 같다.

액체 분쇄조제를 분쇄기에 투입하는 방법은 ① 분쇄기에 투입직전 크링카에 첨가하거나 ② 분쇄기의

제1실 혹은 ③ 제2실 및 제3실에 분무하는 방법 등이 있다. DEG와 같이 크링카와 반응하지 않는 분쇄조제를 사용하는 경우에는 ①, ②의 방법이 좋다.

분쇄효율이 최대로 되는 분쇄조제의 첨가량은 분쇄조제가 시멘트 입자에 흡착되어 단분자층을 이룰 때이다.⁵⁾

$$C = \frac{M \cdot S_{av}}{N_A \cdot S} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

C : 분쇄조제의 시멘트에 대한 중량 백분율

M : 분쇄조제의 gr분자량

S : 분자 단면적(cm²)

N_A : Avogadro's Number

S_{av} : 질소 흡착법에 의한 비표면적(cm²/g)

분자 단면적이라 함은 시멘트 입자 표면에 honeycomb상에 조제분자가 조밀 충전한 경우 한분자의 단면적이다. 조제밀도를 ρ로 하면 분자 단면적은 대략 다음 식으로 계산된다.

Specific Surface Area by the Grinding Aids & Times
<表-4> (單位: Blaine, cm²/g)

Sample	Time (Min) Add (%)	20	25	30	35	40	Grinding Efficiency (%)
Plain	-	2,068	2,350	2,736	2,960	3,070	-
DEG	0.01	2,310	2,740	3,130	3,450	3,680	28.40
S-1	0.01	2,168	2,630	2,960	3,190	3,500	20.10
S-2	0.01	2,312	2,636	2,890	3,270	3,500	20.80
S-3	0.01	2,350	2,770	3,100	3,400	3,680	27.50
S-4	0.01	2,430	2,770	3,070	3,380	3,580	26.30

Specific Surface Area by the Grinding Aids & Times
<表-5> (單位: Blaine, cm²/g)

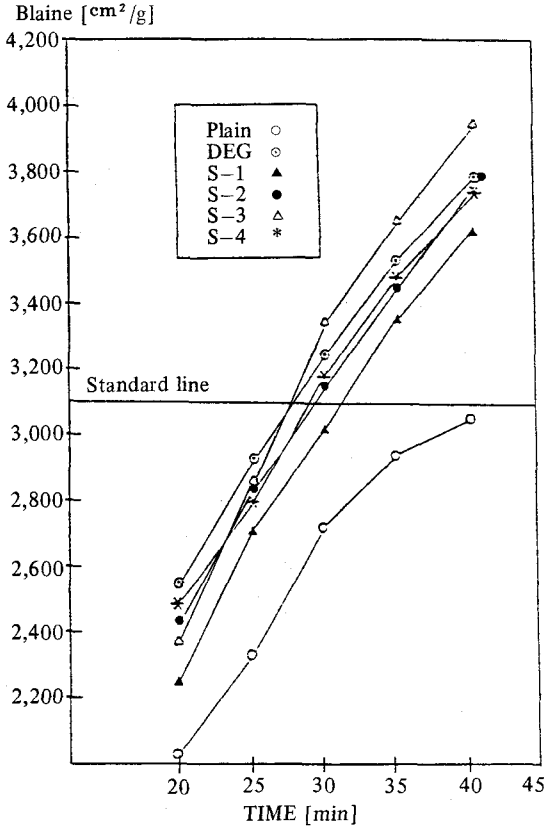
Sample	Time (Min) Add (%)	20	25	30	35	40	Grinding Efficiency (%)
Plain	-	2,068	2,350	2,736	2,960	3,070	-
DEG	0.03	2,570	2,920	3,240	3,560	3,800	32.70
S-1	0.03	2,230	2,700	3,010	3,380	3,630	24.50
S-2	0.03	2,425	2,830	3,160	3,480	3,800	29.60
S-3	0.03	2,390	2,860	3,350	3,680	3,980	33.60
S-4	0.03	2,498	2,800	3,190	3,480	3,752	30.20

Specific Surface Area by the Grinding Aids & Times
<表-6> (單位: Blaine, cm²/g)

Sample	Time (Min) Add (%)	20	25	30	35	40	Grinding Efficiency (%)
Plain	-	2,068	2,350	2,736	2,960	3,070	-
DEG	0.05	2,550	2,920	3,210	3,520	3,770	31.70
S-1	0.05	2,190	2,690	2,970	3,330	3,610	23.10
S-2	0.05	2,410	2,790	3,120	3,450	3,780	28.20
S-3	0.05	2,380	2,860	3,300	3,650	3,890	32.90
S-4	0.05	2,490	2,770	3,090	3,390	3,640	27.10

Specific Surface Area by the Grinding Aids & Times
<表-7> (單位: Blaine, cm²/g)

Sample	Time (Min) Add (%)	20	25	30	35	40	Grinding Efficiency (%)
Plain	-	2,068	2,350	2,736	2,960	3,070	-
DEG	0.07	2,460	2,830	3,160	3,450	3,730	29.60
S-1	0.07	2,153	2,533	2,863	3,215	3,532	19.30
S-2	0.07	2,230	2,700	3,040	3,380	3,730	25.30
S-3	0.07	2,350	2,770	3,160	3,430	3,800	29.30
S-4	0.07	2,310	2,600	2,960	3,240	3,450	21.40



〈그림-4〉 Grinding Times (min) VS Blaine (cm²/g) (Admixture 0.03%).

$$S = 1.4 \times 10^{-16} \left[\frac{M}{\rho} \right]^{2/3} \text{ (cm}^2\text{)} \dots\dots\dots (2)$$

따라서 분쇄조제 첨가량 C는 다음 식으로 계산된다.

$$C = 1.19 \times 10^{-6} \times S_{av} \times M^{1/3} \times \rho^{2/3} \dots\dots\dots (3)$$

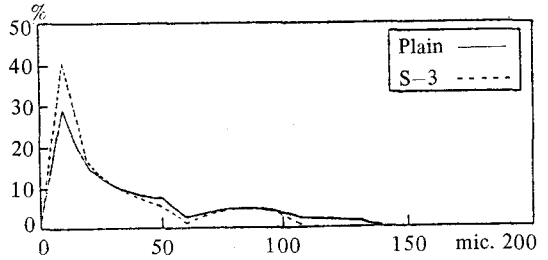
미분쇄기에 액체 분쇄조제를 사용하면 개회로 분쇄기, 폐회로 분쇄기중 어떤 경우라도 분쇄량의 증가현상은 뚜렷하지만 폐회로의 경우에 분쇄량의 증가가 더 크다. 이것은 시멘트 입자의 agglomeration의 감소에 의해 입도 분리기의 분급능력이 향상되기 때문이라고 Iwabuchi 등¹⁰⁾은 설명하고 있다.

3. 실험재료 및 방법

1) 분쇄조제의 합성과 종류

본 실험에 사용된 분쇄조제는 〈表-2〉와 같다. 그

Rec No.	: 159	: 162
Sample	: Plain	: S-3 (1:10)0.03%
Dp (25%)	: 7.5μm	: 4.6μm
Dp (50%)	: 23.6μm	: 14.7μm
Dp (75%)	: 58.4μm	: 37.6μm
Specific	: 8,438(cm ² /cm ³)	: 12,304(cm ² /cm ³)
Surface Area		



〈그림-5〉 Particle Size Distribution of Plain and S-3 (0.03%).

중에서 DEG는 원액을 그대로 사용하였다. S-1은 Stearic Acid 41%(wt. %), TO-30 41%와 Ethylene Glycol 17%를 혼합하며 이것을 삼구플라스크에 넣고 0.1%의 NaOH를 촉매로 하여 질소가스를 채운 상태에서 150℃에서 3시간 반응시켜 만든다.

여기서 TO-30은 Tall Oil로서 펄프공장의 폐액으로부터 얻은 것이다. 조성은 Abietic Acid 50%, Oleic Acid 30%, Linoleic Acid 등 기타가 20%인 상품으로 S산업에서 생산되는 제품을 사용하였다. S-2, S-3 및 S-4도 동일한 방법으로 합성하여 분쇄조제 시료로 사용하였다.

2) 분쇄실험 방법

- ① 실험에 쓰인 분쇄기는 size 500φ×1,000^hmm, 회전수 45rpm의 pilot ball mill을 사용하였다.
- ② 분쇄물은 4mm 이하 size의 크링카에 5%의 건조된 석고를 혼합하였다.
- ③ 분쇄조제 투입방법
 - 분쇄조제 : 각 시료별로 10배의 물로 희석한 후 사용한다.

- 투입비 : 크링카량의 0.01%, 0.03%, 0.05% 및 0.07% 사용.
- ④ 분쇄시간 및 측정횟수
 - 분쇄시간 : 40분
 - Blaine 측정횟수 : 매 실험당 5회 (20, 25, 30, 35, 40분)
- ⑤ Blaine 3, 100cm²/g 기준하여 분쇄조제, 투입 전 대비하여 분쇄시간 단축효과를 다음과 같이 계산한다.

분쇄효율(Grinding Efficiency) 계산

$$GE = \frac{ST - St}{ST} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

여기서

ST = 무첨가 분쇄시 Standard Line (3, 100 cm²/g) 에 도달하는 분쇄시간 (min).

St = 조제첨가시 Standard Line (3, 100cm²/g) 에 도달하는 분쇄시간 (min).

4. 결과 및 고찰

1) 액체 분쇄조제의 사용효과

액체 분쇄조제의 사용량을 결정하기 위하여 식 (3)을 사용하였다. 분쇄조제를 Diethylene Glycol 을 사용하고 Blaine 분말도를 3, 200cm²/g 정도로 분쇄할 때 최적 첨가량은 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned}
 C &= 1.19 \times 10^{-6} \times S_{av} \times M^{1/3} \times \rho^{2/3} \\
 &= 1.19 \times 10^{-6} \times 10^4 \times 106^{1/3} \times 1.12^{2/3} \\
 &\approx 0.06 (\%)
 \end{aligned}$$

Particle Size of Cements Added Grinding Aids
<表-8>

Sample	Plain	DEG	S-3	S-4
Mean Particle size (μm)	23.6	19.2	14.7	15.0
Specific Surface Area (cm ² /cm ³)	8,438	9,823	12,304	10,859

Mortar Mixture

<表-9> (單位 : g)

Cement	Sand	Water	Water/Cement (%)
760	1,862	368.6	48.5

※ KS L 5105. 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법에 따름.

여기서 S_{av}는 질소흡착법에 의한 비표면적을 채용하는 것으로 하고 그 값은 3,200×3≈10,000cm²/g 을 준용한다. 질소흡착법의 S_{av} 값은 Blaine법의 약 3배가 된다.¹⁰⁾

계산된 값 0.06%는 보통 시멘트 단위 용적중량을 최대로 하는 DEG의 첨가량과 일치한다. 그러나 최적 첨가량은 분쇄효율을 최대로 하는 것이 목적이므로 실제 첨가량은 경제성, 기타 조건을 고려하여 그 1/3 값이 좋다고 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 계산된 값 0.06%의 1/3인 0.02%를 실제로 사용되는 최적 첨가량으로 하였다.

이와 아울러 분쇄조제 시료 S-1, S-2, S-3 및 S-4의 경우에는 M의 평균 값은 DEG 값보다 큰 값을 가지나 반면 ρ 값은 DEG 값보다 약간 낮은 값을 나타내므로 C 값을 DEG의 것과 같은 것으로 간주하여 사용량은 DEG와 같은 조건으로 각각 0.01%, 0.03%, 0.05% 및 0.07%씩 첨가하여 실험을 행하였다. 한편 분쇄조제 효과를 확인하기 위하여 사용된 시멘트용 재료는 <表-3>과 같은 성분으로 구성되어 있다.

이상과 같은 조건에서 폐회로 분쇄기에 크링카, 분쇄조제 및 석고를 투입하고 분쇄한 후 비표면적과 분쇄효율을 측정된 결과는 <表-4, 5, 6, 7>과 같다. <그림-3>은 0.03% 첨가했을 때의 분쇄효율을 나타낸 것이다.

<表-4>는 분쇄조제 0.01%를 각각 첨가하여 20분에서 40분까지의 분쇄된 시료의 Blaine 값을 조사한 것이다.

여기에서 Blaine 값 3, 100cm²/g을 넘어가는 시간은 무첨가의 경우 40분 동안 분쇄하여도 그 값이 도달하지 못하는데 반하여 DEG는 30분이 채 못되어 그 값이 달성되며 S-3도 유사한 결과임을 볼 수 있다. 한편 S-1과 S-2 및 S-4는 35분 정도 분쇄한

Chemical Analysis of Cements

<表-10> (單位 : wt. %)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	F-CaO
Plain	21.41	5.62	2.98	62.98	2.40	2.36	0.99	0.98
DEG 0.03%	21.43	5.67	3.02	62.91	2.43	2.31	0.98	0.96
S-3 0.03%	21.34	5.64	2.94	62.96	2.53	2.32	1.02	1.01
S-4 0.03%	21.36	5.61	2.98	62.87	2.41	2.30	1.04	1.02

※ KS L 5120. 포틀랜드 시멘트의 화학분석 방법에 따름.

Physical Properties of Cement Mortars Added Grinding Aids

〈表-11〉

Types of grinding aids	added (%)	fineness		setting time			flow (%)	compressive strength(kg/cm ²)			28 days strength ratio (%)
		Blaine(cm ² /g)	88 μ ^o (%)	ini. (min)	final(hr)	W/C (%)		3 days	7 days	28 days	
Plain	-	3,100	0.9	210	5:40	48.5	54.4	173	229	287	100
DEG	0.01	3,100	0.7	230	5:50	48.5	51.4	162	227	296	103
	0.03	3,100	0.4	235	6:10	48.5	49.9	168	224	297	103
	0.05	3,090	0.5	230	6:30	48.5	51.6	163	218	296	103
S-1	0.01	3,100	1.10	240	6:20	48.5	57.0	150	210	286	100
	0.03	3,090	0.90	250	6:35	48.5	63.0	150	205	283	99
	0.05	3,110	0.70	265	6:50	48.5	66.0	145	195	276	96
S-2	0.01	3,090	1.00	230	6:15	48.5	58.0	155	213	287	100
	0.03	3,100	0.80	245	6:30	48.5	61.0	160	216	296	103
	0.05	3,100	0.60	250	6:40	48.5	63.0	155	217	292	102
S-3	0.01	3,100	0.3	220	6:10	48.5	59.5	160	212	304	106
	0.03	3,100	0.5	240	6:20	48.5	61.0	161	215	297	103
	0.05	3,090	0.6	245	6:30	48.5	65.6	156	218	304	105
S-4	0.01	3,100	0.7	220	6:00	48.5	56.1	161	222	293	102
	0.03	3,090	0.7	230	6:10	48.5	60.8	160	222	302	105
	0.05	3,100	0.6	240	6:20	48.5	58.7	157	210	307	107

후의 값과 유사하다. 분쇄효율의 순위는 DEG>S-3>S-4>S-2>S-1이다.

그러나 이 값은 첨가조제를 0.03%, 0.05%, 0.07%씩 넣고 분쇄효율과 비표면적을 비교한 〈表-5, 6, 7〉에서 보여주는 바와 같이 0.01% 첨가량에서는 분쇄조제를 첨가한 효과가 극히 미미하나 0.03%, 0.05%, 0.07% 첨가에서는 첨가효과가 뚜렷하며 그중 0.03% 첨가한 것이 가장 큰 효과를 나타내므로 0.03%가 최적의 첨가량이라고 판단된다.

또한 0.03% 첨가시 각각의 첨가제와 시간에 따른 Blaine 값의 변화를 조사해 보면 〈그림-4〉에 나타난 바와 같이 S-3, S-4, DEG 첨가제에 의한 Blaine 값이 비슷하나 현재 널리 쓰이고 있는 DEG 보다 S-3가 더 높은 Blaine 값을 나타내므로 S-3은 우수한 분쇄조제임이 확인되었다.

분쇄조제의 첨가량을 0.03%씩 넣어 분쇄한 후 SK Laser Micron Sizer 7,000S를 사용하여 측정 한 시료들의 입도분포를 〈表-8〉에 나타내었다.

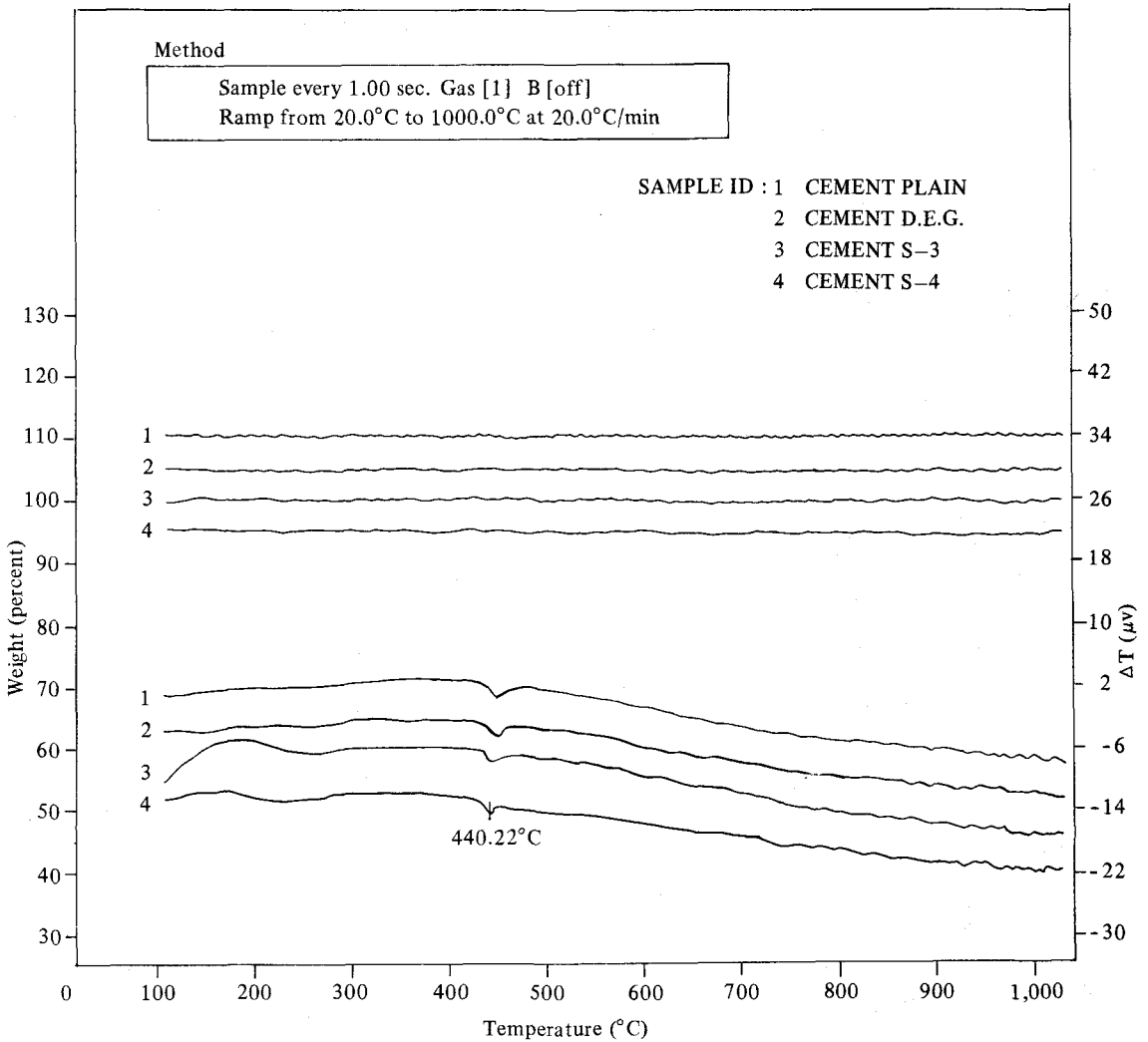
〈그림-5〉는 분쇄조제 무첨가 및 분쇄조제 S-3을 0.03% 넣고 분쇄한 시멘트들의 입자분포를 나타낸

것이다.

〈그림-5〉에서 볼 수 있듯이 분쇄조제를 첨가하지 않은 경우와 비교하면 분쇄조제를 첨가한 경우 입도 분포 및 비표면적 등에서 차이를 가지므로 분쇄조제는 우수한 효과가 있다고 할 수 있으며 S-3은 우수한 성능을 나타냈다.

분쇄조제의 사용량은 분쇄될 시멘트량에 비하여 대단히 적은 양이지만 분쇄조제 잔존물이 시멘트 입자표면에 남아 수화반응을 촉진하므로 시멘트 품질에 어떤 영향을 미치는가를 조사하였다.

시멘트의 수화생성물은 Ca(OH)₂, C-S-H, Etringite, Monosulphate가 된다. 분쇄한 시료를 밀봉하여 90일간 보관한 후 수화반응을 TG-DTA (STA-1,640B)로 조사한 바 〈그림-6〉에서 보여주는 바와 같이 다같이 440~450°C 부근에서 Ca(OH)₂ 반응에 의한 흡열 peak가 있으나 분쇄조제를 넣은 경우와 넣지 않은 경우를 비교할 때 분쇄조제 첨가에 의한 영향은 무시할 수 있을 정도로 미세하였다. 또한 〈表-10〉의 화학분석 결과도 그 영향이 거의 없음을 확인할 수 있다.



〈그림-6〉 DTA and TGA of Cements Added Grinding Aids.

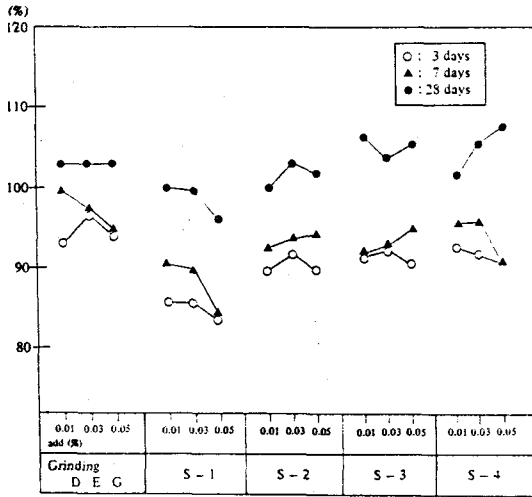
분쇄조제의 첨가량이 증가하면 풍화지연 효과는 직선적으로 향상하고 어느 정도에서 일정한 값을 갖게 된다.

이 첨가량은 입자 파쇄표면에 조제의 단분자층을 형성시키는데 필요한 양과 일치한다. 이는 분쇄조제가 갖고 있는 -OH, -COOH, -COONa 및 >C=O radical이 시멘트 입자 파쇄표면의 O^{2-} 와 수소결합하고 입자의 외측에는 소수기의 ether 결합이나 $-CH_2-$ 가 위치해 있기 때문으로 설명되고 있다.¹⁾

2) 분쇄조제를 첨가한 시멘트 모르타르의 물리적 특성

분쇄조제를 첨가하여 미분쇄한 시멘트의 모르타르 성분을 〈表-9〉와 같이 만들어 물리적 특성을 조사하였다.

〈表-10〉은 화학분석표이고 〈表-11〉은 물리시험 결과로 이 표에서 보여주는 바와 같이 응결시간에 대한 실험결과는 분쇄조제를 첨가하지 않은 경우 초결 및 종결에서 분쇄조제를 첨가한 시편에 비하여



〈그림-7〉 The relative compressive strength of cement mortars with various grinding aids (compressive strength of plain mortar is 100%).

빠른 응결을 나타내며 종결은 DEG, S-3, S-4의 순으로 늦어지는 결과를 보여주고 있다.

이것은 조제를 첨가한 시편이 약 30분의 응결 지연효과를 갖는 단점이 있으나 실제 사용상에는 별 문제가 없다고 사료된다.

한편 Flow 값을 보면 S-3이 매우 좋은 결과를 나타내고 있다. Flow 값이 크다는 것은 같은 물/시멘트에서 작업성이 높다는 것을 의미하며 나아가서는 모르타르의 압축강도 값을 이 표의 값보다 더 향상시킬 수 있다는 결론을 얻을 수 있는 것이다. 따라서 S-3이 우수한 분쇄조제임을 알 수 있다.

〈표-7〉은 상대적 압축강도를 나타낸 것으로 S-4의 0.05% 첨가시 높은 압축강도를 나타내나 분쇄효율, 비표면적 등을 감안하면 S-3이 DEG, S-4보다 우수한 분쇄조제라고 사료된다.

5. 결 론

시멘트 크링카의 분쇄에 소요되는 에너지 감소와 제품의 품질향상을 위하여 몇 가지 분쇄조제를 제조·선정하여 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 각 분쇄조제는 입도분포, 비표면적 증가, 경제성을 고려하여 최적한 상태로 0.03% 사용하

는 것이 효율적이다.

- ② 분쇄조제를 사용하지 않고 분쇄하면 Blaine 값 3,100cm²/g에 도달하는 시간은 40분이 소요되나 분쇄조제 S-1, 2, 3, 4 및 DEG를 첨가한 경우는 30분이 소요되므로 분쇄조제의 첨가는 효과가 있다.
- ③ 분쇄조제 S-3, S-4가 입도분포상 양호하고 분쇄효율은 S-3이 우수하다.
- ④ S-3>S-4>DEG순으로 시멘트 모르타르의 압축강도를 향상시킨다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) 産業圖書(株); "Cement 技術總論", pp. 447~452 (1984).
- 2) Norimoto I; "Grinding Aids for Cement Clinker" Sekko to Sekkai, No. 138, pp. 191~197.
- 3) IWABUCHI T; OKAUE H; SANAMI T; "Effect of Grinding Aid of Cement to the Technical Properties of Concrete", Cement 技術年報 vol. 23(51), pp. 289~294 (1969).
- 4) Japan Patent; 74980D; "Grinding Aid for Cement Clinker and Gypsum Mixture-Comprises lignin sulfonate and Diethylene Glycol" (1981).
- 5) U.S. Pat No. 4, 375, 987 (1983); "Additive Combination for Hydraulic Cement Compositions."
- 6) U.S. Pat No. 4, 204, 877 (1980); "Cement Grinding Aid and Set Retarder."
- 7) Belgium Pat No. 902, 596 (1985); "Cement with Improved Properties."
- 8) Mardulier E. J.; "Make Grinding Aids Work for You", Rock Products, vol. 70, No. 5, pp. 110~114 (1967).
- 9) 岩淵俊次; "Effects of Grinding Aid to the Technical Properties of Cement", Cement 技術年報, vol. 21, pp. 191~197 (1967).
- 10) IWABNCHI T; SHIMOBAYASHI S; SUZUKI M; "Effect of Diethylene Glycol as a Grinding Aid or an Admixture on the Various Properties of Cement", Cement 技術年報, vol. 23, pp. 163~169 (1969)