

TIPA계 분쇄조제의 현장적용 사례

송효현* · 최응용 · 김남중 · 윤호현

<라파즈한라시멘트 R&D팀>

1. 서 론

Ball Mill 또는 Tube Mill에서 사용하는 분쇄조제는 분체를 분산시키거나 볼 코팅을 감소시킴으로서 분쇄효율을 향상시키는 재료이다. 특히 시멘트 분쇄 시 사용하는 첨가제는 최종 시멘트의 물성에 유해하지 않아야 하기 때문에 선정에 주의하여야 한다. 분쇄조제는 액체 상태나 고체상태로 Mill feed에 투입되거나 직접 밀 내에 투입될 수 있으나 액체의 투입이 소량의 정제를 투입하는 것 보다 투입량의 조절이 용이하다. 보통 분쇄조제는 클린커에 무게의 0.006% ~ 0.08%가 투입되어, 시멘트의 분말도에 따라 효과는 달라지지만, 시멘트 밀 생산량이 10~20% 까지 증가하는 것으로 알려져 있다.

분쇄조제의 대부분은 분체에 흡착성이 강한 물질로 표면에너지를 안정화시켜 입자들이 서로 붙거나 응집을 일으킬 수 있는 결합이 일어나지 않게 하는 것이다. 즉 분쇄조제의 기본적인 기능은 볼 코팅을 방지함으로써 밀 효율을 증가시켜 전력원단위를 감소시킴으로서 그 값어치를 하는 것이다. 분쇄조제는 분체의 응집 및 밀 내부의 코팅을 방지 외에 분체의 유동특성 및 그에 따른 피 분쇄물의 밀 잔류시간에도 큰 영향을 미치게 된다. 보통 입자간의 인력의 원인이 되는 표면에너지를 제거함으로써 분체의 유동성을 향상시키는 것이다. 또한 분체를 분산시켜 작은 입자들이 큰 입자와 함께 정분으로 순환하는 것을 방지함으로써 분급효율을 증가시키며, 순환되는 양이 줄어들면서 보다 많은 정분이 최종 제품에 포함되어 생산량이 증가하게 된다.

분쇄조제는 그 자체로는 강도에 큰 영향을 미치지 않는 것이 일반적이다. 보통 초기 강도는 감소하더라도 28일 강도는 정상적으로 발현된다.

시멘트분쇄공정에서 통상적으로 사용하는 분쇄조제로는 Amine acetate계, Ethylene glycol계, Propylene glycol계 등이 있다.

분쇄조제를 최적화하기 위해서는 시멘트 및 클린커의 특성 뿐 만 아니라 밀 설계나 운전 특성 등이 고려되어야 한다. 분쇄성능은 근본적으로 주요 밀회로 설계 및 운전변수에 따라 달라지면 이들은 분쇄조제의 사용에 따른 효과에도 많은 영향을 미친다.

현대에 와서 분체 공학 발달 및 품질에의 요구에 의해 밀 효율의 증가 등의 기존 개념의 효과 이외에 시멘트의 품질 특성, 즉 응결시간의 조절, 강도 발현의 최적화, 주도의 감소 등의 시멘트 제조업체의 특정요구조건에 적합한 정밀히 배합된 분쇄조제들이 사용되고 있다. 이와 같은 분쇄조제의 사용목적은 시멘트의 품질을 최적화하면서 제조원가를 낮추는데 도움을 주고 있다. 이 경우 시멘트의 품질에서 요구조건 뿐만 아니라 다양한 종류의 혼화제(재)를 사용하는 콘크리트에서의 요구조건도 만족해야 한다.

분쇄조제의 최적화에 따른 이점으로는 밀 효율 증가에 따른 과분쇄의 방지 및 시멘트 입도 분포가 좁아지고 시멘트의 수화특성이 개선됨에 따른 분말도 관리기준의 하향 조절에 의한 전력 원단위 저감이다. 또 다른 이점으로 CO₂ 배출 저감 등의 환경부하 저감의 중요한 요소인 비소성 재료의 증량, 또는 장기간 저장한 풍화 클린커의 사용 등에서 찾을 수 있다. 분쇄조제의

최적화를 통하여 성수기의 생산량 증가, 효율이 높은 밀 시스템의 선택적인 활용, 다양화 되는 소비자의 품질요구조건의 대응방법으로도 유효하다 할 수 있겠다.

이와 같은 관점에서 기존사용하고 있던 D.E.G (Diethylene glycol)와 TIPA(Tri-isoproanolamine) 계 분쇄조제인 Grace사의 CBA에 대한 Lab. Scale Test 및 공정적용 실험을 실시하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 분쇄조제로는 D.E.G와 TIPA 계로 CBA 1104(Grace Chemical)및 각각을 1:1로 혼합한 것을 사용하였다. 분쇄조제로서의 효과는 실험실용 Ball Mill에서 액상의 분쇄조제를 각각 0~0.02% 까지 단독 또는 혼합하여 시멘트를 제조하고 분말도 및 잔사를 측정하였다.

각 분쇄조제의 시멘트 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 클린커 및 화학석고를 이용하여 일정 분말도의 시멘트를 제조한 후 각각의 분쇄조제를 혼련 수에 혼합하여 물리시험을 실시하였다. 또한 혼합재의 종류 및 혼합비에 따른 효과파악을 위해 슬래그와 석회석의 혼합비를 변경하여 실험을 실시하였다. Table 1에 사용원료 화학성분 및 분쇄조제에 대한 특성을 나

타내었다.

공정실험의 경우 DEG와 CBA의 비율을 변경하여 각각의 조성에 대해 5시간씩 실시하였고 각 단계별 Sampling을 실시하였다.

적용실험은 당사 옥계공장 #1-2 시멘트 밀로 생산용량 100ton/hour의 Sturtevant type separator를 갖춘 Tube Mill에서 실시하였다.

분쇄조제의 투입은 유량 제어기가 부착된 별도의 투입 설비를 제작하여 밀 입구의 클린커 벨트에 정량 투입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분쇄조제로서의 효과

실험실용 볼밀에서 회전수를 고정하여 분쇄한 결과 DEG 0.02% 사용의 경우 Blaine이 약 30 cm²/g 상승하였고 CBA1104 경우 단독 사용 시 Blaine은 약 20cm²/g 낮아졌으나, DEG와 CBA를 혼용한 경우 100cm²/g 상승하였다.

45 μ m 및 90 μ m 잔사의 경우 DEG, CBA, DEG와 CBA를 혼용한 것 순으로 감소하고 하는 경향을 보이고 있다. 특히 DEG와 CBA의 혼용의 경우 DEG 단독 사용의 경우보다 잔사가 약 1.5% 낮아지고 있어 가장 효과적인 것으로 판단

Table1. Chemical composition of raw materials and properties of the grinding aids

- Raw Materials

Description & Origin		Chemical composition (%)									Mineral composition (%)				
		Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	f-CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clinker	#1 Kiln	0.03	21.87	5.37	3.30	64.18	3.36	0.33	0.34	1.09	1.01	51.9	23.3	7.9	10.0
Gypsum	Phosphoric	18.83	1.75	2.57	0.20	32.84	0.21	40.65	-	-					
BFS	POSCO	-	34.21	14.91	0.93	41.32	7.06	-	0.32	0.34					
Limestone	#1 Quarry	40.09	7.89	1.96	0.76	46.10	2.45	-	0.15	0.47					

- Grinding Aids

Description & Origin		PH	Sp. Gr(20°C)	Ingredient (%)	Remark
DEG	HD petrochemical	-	1.03	Diethylene glycol 99.96%	
CBA 1104	Grace chemical	11.8	1.12	Solid 49.4%	Triisopropanolamine

Table 2. Effects on the grinding efficiency with the type of grinding aids. (Lab. Test)

Description	Grinding Aids(wt%)		Fineness			Compressive Strength (kgf/cm ²)			
	DEG	CBA 1104	Blaine(cm ² /g)	R45 μ m(%)	R90 μ m(%)	1day	3days	7days	28days
Ref.	-	-	3570	12.6	1.4	92	239	336	433
DEG	0.02	-	3600	12.4	1.3	97	259	342	440
CBA 1104	-	0.02	3550	11.2	1.1	82	221	334	454
CBA 1104+DEG	0.01	0.01	3680	10.9	1.0	85	236	338	448

Table 3. Effects on the grinding efficiency and the separator efficiency with the type of grinding aids.

Grinding Aids		Separator input			Tailing			Fines					
DEG	CBA	n	d36.8	d50	n	d36.8	d50	n	d36.8	d50	-3 μ m	-32 μ m	3~32 μ m
0.04	-	0.90	37.6	25.1	0.98	46.5	32.4	0.97	21.2	14.6	15.1	77.1	62.0
0.03	0.01	0.92	42.8	28.8	0.96	54.7	37.9	0.97	20.3	14.0	15.9	78.3	62.4
0.02	0.02	0.92	40.4	27.2	0.96	52.4	36.1	0.99	19.7	13.6	16.0	79.2	63.2
0.01	0.03	0.92	47.0	31.6	0.96	58.3	40.3	1.02	22.1	15.4	12.9	76.0	63.1

되었다. 공정실험의 경우 CBA 사용량을 증가함에 따라 생산량을 약 5%정도 증가할 수 있었다.

정분의 Rosin Rammler 곡선의 slope n값의 약간 상승하였고 분급기의 조분 및 입분의 위치상수(36.8 % 통과 입자 Size) 증가하는 경향을 보여 입도분포가 개선되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 시멘트 품질의 변화

Table 4에 실험결과를 나타내었다. Series I에서 DEG 단독 0.02%를 첨가한 경우 분쇄조제를 첨가하지 않은 기준시료와 유사한 강도 특성을 보이고 있어 시멘트 물성에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. CBA를 0.02% 사용한 경우 및 DEG와 CBA를 각각 0.01%씩 혼합하여 투입한 경우 28일 압축강도가 약 30 kgf/cm² 씩 비슷한 수준으로 증가하였다.

석회석과 슬래그의 혼합재료를 4.5% 투입한 Series II, III에서는 분쇄조제를 투입하지 않은 경우와 DEG 단독 사용의 경우 Series I의 28일 압축강도에 비하여 약 30~40 kgf/cm² 감소하였다. 그러나 CBA 0.01%를 투입한 경우 혼합재를 투입하지 않은 표준시료와 동일한 28일 압축강도 수준을 유지하였고, 혼합재료를 투입한 경우에 비해서는 약 35~50 kgf/cm² 정도 증가함을 보였다. 이 경우 분쇄조제를 첨가하지 않거나 DEG를 단독으로 첨가한 경우와 달리 석회석 투입 비가 높은 Series III의 강도 증진효과가 상대적으로 큰 것을 알 수 있었다.

0.02% 투입한 경우 Series I의 기준시료에 비해서 혼합재료를 4.5% 사용하고도 28일 강도가 약 10 kgf/cm² 이상 증가하였다. 이 경우 혼합재료를 동일하게 사용한 분쇄조제를 투입하지 않은 경우나 DEG 단독으로 혼합한 경우와 비교할 경우 약 50~65 kgf/cm²의 강도 증진효과가 있음을 확인할 수 있었다.

Table 4. Effects on the cement performance with the type of grinding aids (Lab. Scale)

	Materials (%)						Strength (kgf/cm ²)				Difference (kgf/cm ²)
	Clinker	Gypsum	Slag	Limestone	DEG	CBA1104	1day	3days	7days	28days	
I	95.5	4.5	-	-	-	-	92	227	328	417	-
	95.5	4.5	-	-	0.02	-	90	233	326	418	1
	95.5	4.5	-	-	-	0.02	82	236	333	446	↑ 29
	95.5	4.5	-	-	0.01	0.01	90	235	345	448	↑ 31
II	91.0	4.5	2.5	2	-	-	110	242	301	372	-
	91.0	4.5	2.5	2	0.02	-	112	253	300	380	↑ 8
	91.0	4.5	2.5	2	-	0.02	108	260	328	410	↑ 38
	91.0	4.5	2.5	2	0.01	0.01	108	266	340	425	↑ 53
III	91.0	4.5	1.2	3.3	-	-	106	236	292	362	-
	91.0	4.5	1.2	3.3	0.02	-	109	260	298	370	↑ 8
	91.0	4.5	1.2	3.3	-	0.02	107	272	327	413	↑ 51
	91.0	4.5	1.2	3.3	0.01	0.01	112	272	340	427	↑ 65

Table 5. Effects on the cement and concrete performance with the type of grinding aids (Plant application test)

- Mortar Test

Production (t/h)	Materials (%)						Fineness		RR-slope	Strength (kgf/cm ²)				Difference (kgf/cm ²)
	Clinker	Gypsum	Slag	Lime stone	DEG	CBA 1104	Blaine	R45 μ m (%)		1day	3days	7days	28days	
108	93.6	4.5	1.3	0.6	0.04	-	3500	11.5	-	131	221	270	330	-
109	91	4.5	-	4.5	0.04	-	3560	11.3	0.97	124	218	263	328	-2
110	91	4.5	-	4.5	0.03	0.01	3530	12.3	0.97	131	233	291	358	↑ 30
110	91	4.5	-	4.5	0.02	0.02	3670	10.6	0.99	135	261	314	387	↑ 59
115	91	4.5	-	4.5	0.01	0.03	3460	12.9	1.02	124	242	314	392	↑ 64

- Concrete test

Production (t/h)	Materials (%)						Slumpe (cm)	Air content (%)	Strength (kgf/cm ²)			Difference (kgf/cm ²)
	Clinker	Gypsum	Slag	Lime stone	DEG	CBA 1104			3days	7days	28days	
109	91	4.5	-	4.5	0.04	-	19	3.5	146	199	243	-
110	91	4.5	-	4.5	0.03	0.01	16	4.6	152	220	267	↑ 24
110	91	4.5	-	4.5	0.02	0.02	17	4.5	158	231	293	↑ 50
115	91	4.5	-	4.5	0.01	0.03	18	4.5	145	220	273	↑ 30

이상의 실험에서 CBA 사용 시 기본적인 강도 증진효과를 확인할 수 있었으며, DEG와 혼

합 사용할 경우와 석회석 사용 시 그 효과가 커짐을 알 수 있었다.

3.3 공정적용실험

공정 실험의 경우 CBA의 투입비 증가에 따라 DEG를 단독 0.4% 사용한 경우에 비하여 28일 강도가 약 30~60 kgf/cm² 정도 증가함을 보였다 (Table 5).

CBA 사용량을 0.03% 사용한 경우 상대적으로 사용량에 비해 강도 증진효과가 적었으며 0.02% 사용이 당사 시멘트 조성에 대한 최적 포인트임을 확인 할 수 있었다. CBA 0.01%사용에 따른 강도 증진효과는 약 30kgf/cm² 으로 판단되었다.

콘크리트 실험의 경우 비슷한 경향으로 강도가 증진됨을 확인할 수 있었다. CBA 사용 시 공기량이 약 1% 증가함을 알 수 있었다.

3.4 강도특성의 개선 기구에 대한 고찰

클린커 광물 중 C4AF는 가장 반응성이 없는 물질로 강도 발현에 거의 기여를 하지 못하는 것으로 알려져 있다. 또한 대부분 간극 상으로 존재하며 분쇄된 C3S 또는 C2S의 입자를 둘러싸고 이 경우 이들 광물이 물과 접촉하는 것을 방해하고 더 이상의 수화반응이 진행되지 못하게 된다. 특히 시멘트 수화물과 같이 pH가 높은 경우 Fe의 용해도 매우 낮으며, 간극상 중의 Fe 성분도 클린커 입자의 주위에 비정질의 수화물 피막을 형성, 클린커 광물이 물과 접촉하는 것을 방해하게 된다.

TIPA계 분쇄조제의 경우 Fig.1에서 보여주는 것 같이 Fe와 선택적으로 반응하여 C4AF의 수화반응을 촉진하고 결과적으로 실리케이트상이 물과 접촉할 수 있게 됨으로 강도발현에 기여하게 되는 것으로 알려져 있다. 또한 촉매작용으로 C4AF 상과의 반응에 의해 소모되지 않고 회수되어 미 반응 C4AF 및 간극수가 있는 한 반응이 계속 진행되는 것으로 보고 되고 있다.

본 실험에서도 확인한 바와 같이 석회석을 사용한 경우, 28일 강도의 개선효과가 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 또한 분말도가 낮은 경우, 즉 입자 크기가 큰 경우 강도 증진효과가 큰 것으로 보고 되고 있다. 이는 혼련 후 분쇄조제와

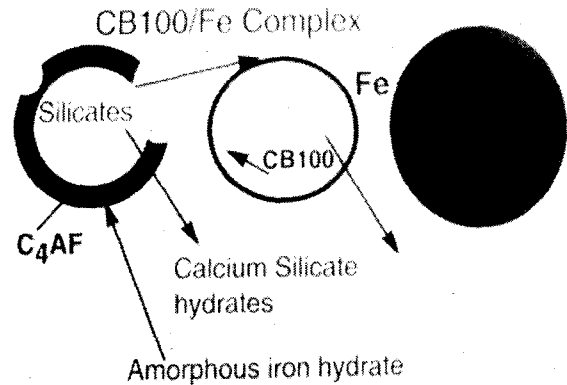


Fig.1 Mechanism of strength development by TIPA containing grinding agent.

작용할 수 있는 입자들이 다량 존재하기 때문으로 판단된다. 마찬가지로 석회석의 경우 클린커보다 분쇄성이 낮아 우선 분쇄되어 미분 쪽으로 존재하며 상대적으로 입자가 큰 클린커 광물이 다량 존재하게 되어 강도증진 효과가 크게 된다는 가설도 보고 되고 있다.

또 다른 가능성은 C4AF의 분해 촉진 및 C4AF-CaCO₃-Ca(OH)₂ 계 수화물의 형성에 관한 것이다. 석회석 미 분말의 경우 filler로서의 물리적 작용뿐 만 아니라 부분적으로 화학적 작용에 의해 클린커 광물의 수화반응을 촉진하는 것으로 알려져 있다.

즉 화학적으로 알루미늄이트 광물과 반응하여 C₃(A,F).CaCO₃.11H₂O (AFm)을 생성한다. 따라서 분쇄조제의 촉매작용에 의해 분해된 불안정한 CBA-Fe-복합이 CaCO₃와 반응하여 AFm을 생성될 수 있는 여건은 조성되는 것이다.

4. 결론

1. TIPA계 분쇄조제인 CBA 사용 시, 시멘트 약 20~60 kgf/cm²의 28일 강도 개선효과를 확인할 수 있었다.
2. DEG와의 혼합 사용 시 별도 분쇄조제 및 강도증진제로서의 효과가 증가됨을 확인할 수 있었다.

3. 시멘트 혼합재료로 석회석을 사용할 경우 강도 증진효과가 상대적으로 증가함을 확인하였다.
4. 분쇄조계 투입비 및 투입량의 조절로 품질의 최적화는 물론, 석회석 투입비의 증가로 인한 CO2 저감, 시장상황에 따른 생산설비의 최적화, 시멘트 분말도 하향조정에 따른 전력에너지의 저감 등에 대한 중요한 수단으로 활용할 수 있음을 확인하였다.

< 참고 문헌 >

1. D.F.Myers and E.M. Gartner, "New Cement additive technology the CBA series of cement additives", W R Grace & Co.
2. J.Wray and P. Sandberg, " Energy saving by lowering LSF application of CBA technology" International cement journal - issue 1, 1999.