

粉砕助劑의 作用機構

金 泰 千 · 徐 能 一

<雙龍洋灰 中央研究所>

1. 緒 論

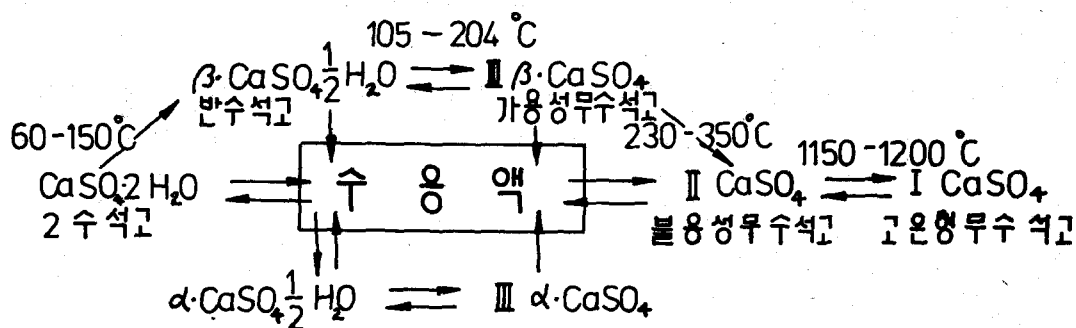
크링카 및 석고를 微粉砕할 때 結晶粒子가 파괴되면 劈開面上의 이온이 片寄되어 活性表面이 생기는데 이는 凝集(agglomeration)의 原因이 되고 微粉砕된 미립자의 재결합이 이루어져 粉砕를 방해한다. 粉砕助劑는 이러한 活性表面에 흡착되어 凝集物(agglomerate)의 生成을 防止 내지 遲延시켜 粉砕를 계속 進전시키며 分離機 내에서 分散性を 좋게 한다.

튜브밀과 볼밀은 粉砕效率이 아주 낮는데 anselm¹⁾에 의하면 3室 compartment mill에 있어서 純粉砕에 必要한 에너지는 總동력의 0.64%에 불과하다고 하고 85%에 달하는 에너지가 熱로 損失되어 버린다고 한다. 밀내의 粉砕效率이 지극히 나쁜 것은 agglomeration 때문이라 볼 수 있다. 粉砕助劑의 적절한 선정과 使用이 에너지를 節約할 수 있다고 본다. 外國의 粉砕助劑 使用 실적 보고^{2) 3)}에 의하면 7~35%의 증산과 약간의 強度上昇을 보고하고 있다. 本稿에서는 시멘트 粉砕에서 agglomeration의 生成原因과 機構, 粉砕助劑의 作用機構, 粉砕助劑에 의한 시멘트의 品質, 輸送性 및 包裝性의 改良, 粉砕助劑의 使用方法 및 우리나라의 실정에 맞고 經濟的인 粉砕助劑의 選擇等, 技術 검토 및 몇가지 確認實驗을 中心으로 粉砕助劑 使用時의 最適의 要素를 記述하고자 한다.

2. 크링카-석고系의 被粉砕性

2-1 석고 形態에 따른 影響

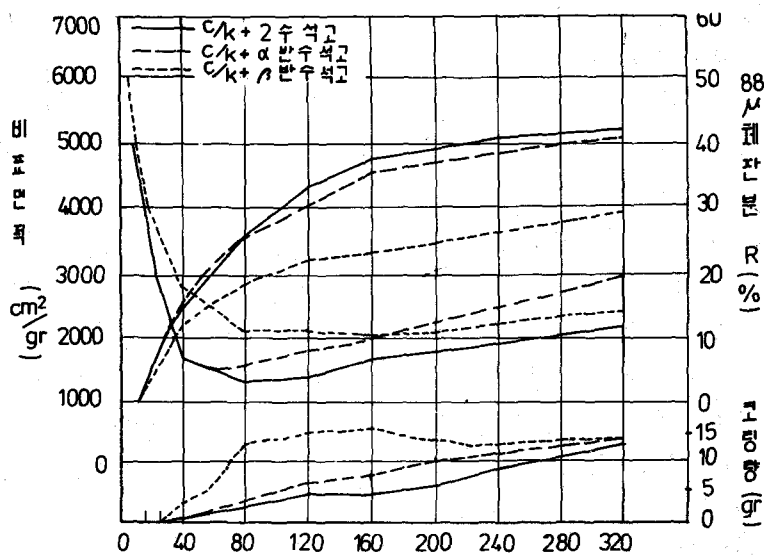
석고는 7種의 形態가 있는 것으로 알려져 왔는데 이중 시멘트 粉砕에 관계되는 것은 二水석고, β 半禮석과와 β 可溶性 無水석고가 있다고 한다.⁴⁾ 시멘트밀에서 크링카와 混合粉砕되는 二水석고는 밀內的 磨擦熱에 의해 結晶水를 잃고 <그림-1>과 같이 β 半水석고 혹은 β 可溶性 無水석고의 混合物로 變化한다. 덧붙여서 말하면 α 半水석고와 α 可溶性 無水석고는 각각 β 半水석고, β 可溶性 無水석고와 똑같은 結晶構造를 갖고 있지만 構造 缺陷이 작기 때문이라고 한다.⁵⁾



<그림-1> 석고 형태의 변화

<그림-1>과 같이 밀內에서의 석고 형태의 변화와 이에 따른 응집 현상을 확인하기 위하여 batch type 불밀을 사용하여 SO₃ 함량이 1.5% 되도록 석고를配合한 크링카의 분쇄 실험을 행하였다. 실험 방법은 粉碎時間에 따라 粉碎된 試料를 採取하여 브레인 比表面積, 88μ 체잔사, 粉碎媒體의 코팅량을 測定했다. 체가름은 通常의 方法과 다르게 粉末의 凝集物을 손으로 가볍게 문지르거나 으깨지 않았다. 코팅량은 粉碎에 대해 百分率로 나타내었고 二水석고, α半水석고, β半水석고를 配合한 크링카의 粉碎實驗結果는 <그림-2>와 같다. 이 實驗은 從來의 實驗結果^{*)}와 符合되는 것을 確認하였고 그 結果는 다음과 같다.

(1) 比表面積을 比較할 경우 二水석고와 α半水석고는 크링카의 粉碎助劑 역할을 하고 β半水석고는 클링커의 粉碎防害 역할을 한다.



<그림-2> 石膏系의 被粉碎性 분쇄 시간 (분)

3 시멘트 실포지움

(2) 88μ 체잔사의 最小値는 β 半水석고系, 크링카단독, α 半水석고系, 二水石膏系 順으로 작아지고 있다.

(3) 코팅량은 β 半水石膏系를 粉碎할 경우가 많아진다. 二水석고系, α 半水石膏系 그리고 크링카 단독인 경우와 비교하여 코팅량의 差를 알 수 있었다. β 半水석고系에 코팅이 附着되기 始作할 때의 比表面積은 작지만 일단 附着이 되기 始作하면 코팅량은 急激히 증가한다. 그리고 크링카 단독으로 粉碎할 경우 코팅된 것은 아주 딱딱하게 굳 으면서 附着되는 현상을 보여준다.

2-2 크링카의 化學成分의 影響

C_3S 가 많고 C_2S 가 적은 크링카와 반대로 C_3S 가 적고 C_2S 가 많은 크링카에서 二水석고와 β 半水석고를 SO_3 함량이 1.5% 되게 配合한 다음 粉碎할 때 比表面積과 88μ 체잔사를 측정하고 그 結果 88μ 체잔사의 極小値는 C_3S 가 많은 크링카를 粉碎할 경우가 크고 조금 더 粉碎할 경우에 체잔사의 增加速度가 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 크링카 중의 C_3S 가 agglomeration의 原因中的의 하나임을 증명하는 것이라고 한다.⁵⁾

2-3 粉碎助劑의 種類 및 效果

粉碎助劑는 大別하여 液體粉碎助劑와 固體粉碎助劑로 나눌 수 있다. 粉碎助劑가 例外的으로 二水석고系의 粉碎에서는 작은 效果를 보이지만 β 半水석고系의 微粉碎에서는 큰 效果를 나타낸다. 換言하면 粉碎助劑를 添加하지 않았을 경우에 agglomeration이 일어나는 系에 대하여만 效果를 나타낸다.

2-3-1 液體粉碎助劑

시멘트 분쇄조제 역할을 하는 有極性 有機化合物이 있다. 그리고 有極性 有機化合物은 밀내의 霧圍氣가 되는 物質 즉 조제의 蒸氣를 치환하는 경우 以外에는 粉碎助劑 역할을 할 수 없다고 한다.⁵⁾

(a) 물에 溶解되는 有極性 有機化合物

알콜類, 글리콜類, 글리세린, 글리콜과 알콜의 에테르類, 웨놀, 크레졸類, 에타놀 아민類, 비누類가 粉碎助劑로 쓰인다. 現場밀인 경우에는 밀內部的 溫度 때문에 沸點이 비교적 높고 제품에 影響을 미치지 않고 냄새가 없고 強度 및 기타 性質에 無害한 글리콜類와 에테르類, 에타놀 아민類가 使用된다고 한다.⁵⁾

(b) 물에 溶解되지 않는 有極性 有機化合物은 스테아린酸, 올레인酸 등이 있는데 이런 것이 粉碎助劑로 使用될 경우에는 強度의 低下를 가져온다고 한다.⁵⁾

2-3-2 固體粉碎助劑

固體粉碎助劑는 微粉碎된 카본블랙, 滑石, 綠泥石 등을 들 수 있는데 이런 物質을 시

멘트에 대해 1% 程度 添加할 경우에 粉砕가 促進된다. 시멘트의 強度에 대해서 이런 物質은 不活性 稀釋劑의 作用을 하므로 좋지 않고 카본블랙은 몰탈과 콘크리트의 色을 얼룩지게 하고 AE劑를 吸着한다.

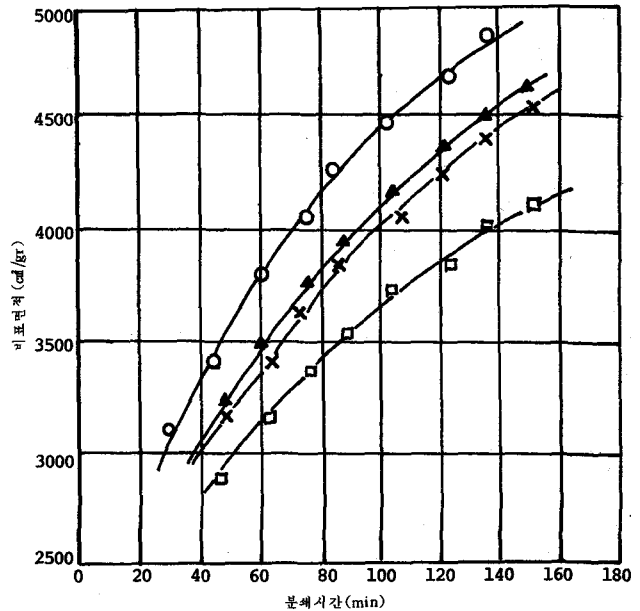
2-2-3 代表的인 液體粉砕助劑의 效果

Schneider⁹⁾에 의하면 1968年 서독에서는 전시멘트의 約 10%가 液體粉砕助劑를 添加하여 증산되었다고 보고하고 1961年 경에는 工業研究所에 의하여 工場實驗에서 에틸렌 글리콜을 사용했었다. 現在는 P.G (Propylene glycol)이 많이 쓰인다. 소련에서는 T. E. A를 많이 사용하고 미국에선 아민아세테이트가 主成分인 HEA-2가 많이 쓰이고 일본에서는 D. E. G가 主로 쓰인다고 한다. 이렇게 각기 다른 것은 성능뿐이 아니라 경제성의 면에서 자국 실정에 맞고 供給이 용이한 것으로 選擇한 것이라 짐작된다. 우리나라에서도 공정 부산물로서 가장 이용 가능성이 높은 것이 D. E. G. 와 Lignin sulfonate, Phthalic acid sludge 등이 있다. D. E. G. 는 1980年代부터 호남석유에서 E. G의 부산물로서 年間 8000 ton 씩 나올 계획인데 그중 약 4000 ton 은 천연가스 탈수제, 가소제, 용매, 자동차 브레이크유, 부동액, 포리에스터 제조용 등에 쓰이고 나머지 4000 ton 은 용도를 찾고 있는 중이다.⁹⁾

<표-1> 볼밀에서 各種시멘트의 粉砕時間이 D. E. G. 使用으로 인한 短縮率 (岩淵俊次)

시멘트종류	比 表 面 積 (cm ² /g)	분쇄 시간의 단축율(%)	
		二 水 석고系	半 水 석고系
포틀랜드시멘트	3200	10~20	50
A種高爐시멘트	4000	10	45
B種高爐시멘트	4000	10	25

- ; 프로필렌 글리콜
- △ ; 에틸렌 글리콜
- × ; 아민 아세테이트
- ; 분쇄조제 무첨가



<그림-3> 試驗用 밀에서 시멘트粉砕에 따른 粉砕時間과 比表面積과의 關係(Schneider)

〈表-1〉은 D. E. G. 를 粉碎助劑로 使用했을 때 포틀랜드 시멘트와 高爐시멘트의 粉碎時間의 短縮率을 表示한 것이다.⁵⁾

3. 活性表面 - agglomeration 의 原因

시멘트의 粉碎에 있어서 agglomeration 의 原因이 되는 것은 β -半水석고, β -可溶性 無水석고와 alite 의 特定한 벽개면에 의한 pauling 의 結合力의 極性的 片寄가 생기게 되는데 이 벽개면을 活性表面이라 부른다.

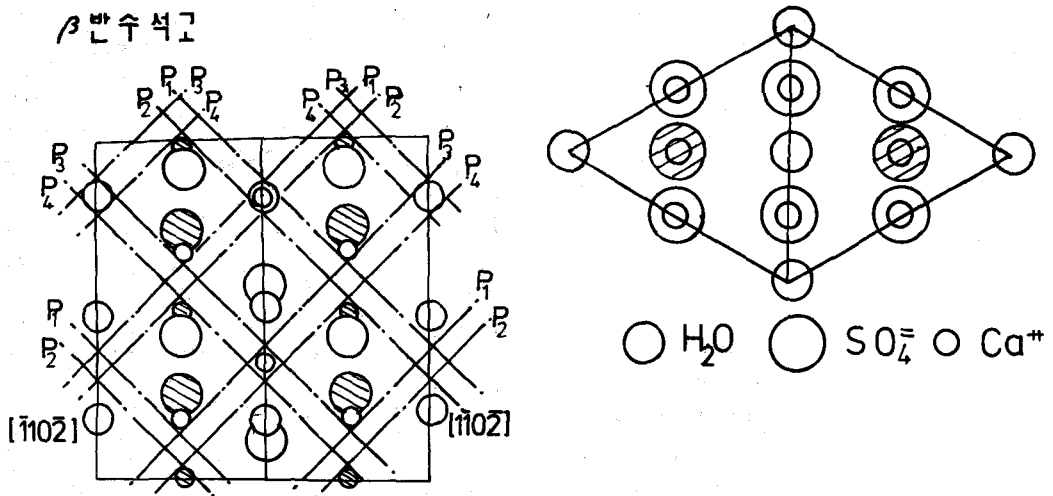
3-1 석고의 活性表面의 有無와 實證法

3-1-1 半水석고

半水석고는 α 型, β 型 모두 六方晶系에 속하고 같은 結晶構造를 갖는데도 불구하고 α 型은 agglomeration 의 原因이 안 되지만 β 型은 agglomeration 의 原因이 된다.

半水석고의 結晶의 投影圖와 活性表面을 〈그림-4〉⁶⁾에 나타내었다.

半水석고의 劈開面을 명확히 나타낼 수는 없다. 이온結晶의 劈開面인 場合에서 이온 根基를 破壞하지 않고 劈開面은 이어주는 原子뿐만 아니라 이온間의 距離가 最大인 處에 存在한다. 이런 性質을 利用하여 半水석고의 劈開面은 (0001), {1100}, {1102}라고 推定할 수 있다.



〈그림-4〉 半水석고의 結晶構造와 이온의 極性的 片寄에 의해 生成되는 劈開面

(a) α 半水석고의 劈開面이 (0001) , $\{1\bar{1}00\}$ 일 경우.

$\text{Ca}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$ 그리고 $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ 의 대칭 중심은 예외적으로 이것의 면위에서 새롭게 생성했고 반대쪽의 벽개면 위에 分布되어 있는 陽이온, 陰이온과 물 분자와 같은 個數이다. 그러므로 이 벽개면은 靜電氣的으로 中性이고 agglomeration의 原因이 되지 않는다.

(b) β 半水석고의 結晶의 벽개면은 $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$, $\{\bar{1}10\bar{2}\}$ 으로 <그림-4>에 표시되어 있다.

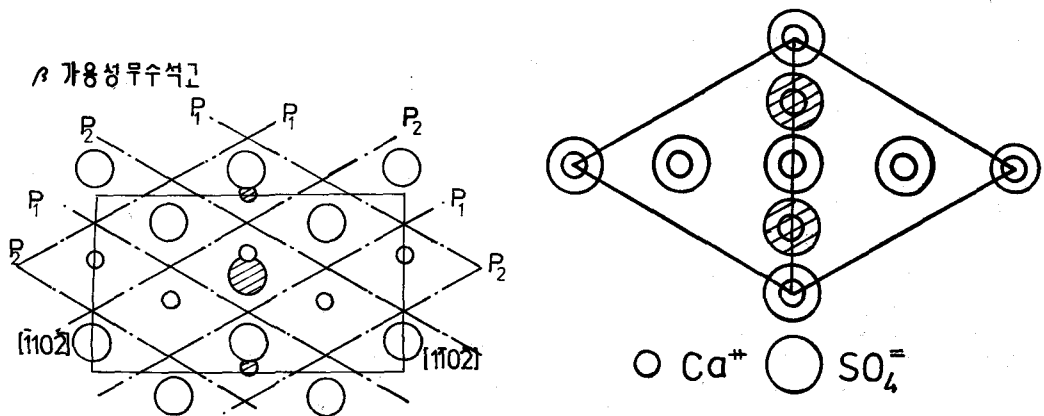
이 면에서 벽개될 때 單位胞가 2個의 部分으로 나누어질 경우 上下로 나누어져 分布된 이온과 分子의 個數는 <表-2>에 나타내었다. 그러므로 2個의 벽개면에 分布된 이온의 極性에 片寄가 생기므로 靜電氣引력을 끄는 活性表面이 생기고 이것은 agglomeration의 原因이 된다.

<표-2> β 半水 석고의 벽개면과 벽개후의 이온, 分子의 分布

벽개면	상 부			하 부		
	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	H_2O	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	H_2O
P_1	2	2	2/6	10	10	34/6
P_2	4	2	2	8	10	4
P_3	7	8	23/6	5	4	13/6
P_4	9	8	4	3	4	2

3-1-2 可溶性無水석고

可溶性無水石膏는 α 型, β 型和 같은 六方晶系의 結晶構造를 갖고 單位胞의 投影圖와 活性表面을 <그림-5>에 나타내었다. 活性表面은 $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$ 와 $\{\bar{1}10\bar{2}\}$ 에서 各各 2面씩 劈開後의 陽이온과 陰이온을 <表-3>에 나타내었다.



<그림-5> 可溶性 無水석고의 結晶構造와 이온의 極性의 片寄에 의해 생기는 劈開面

〈表-3〉 可溶性無水석고의 劈開面과 劈開後의 이온의 分布

벽개면	상 부		하 부	
	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
P ₁	23/6	25/6	13/6	11/6
P ₂	26/6	16/6	16/6	20/6

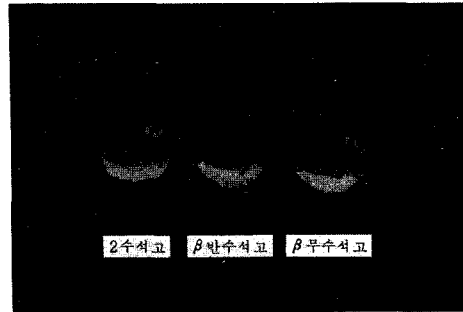
3-1-4 石膏의 活性表面의 實證法

各種석고를 微粉碎하여 순수 benzene 에 녹인 methyl red 溶液으로 呈色反應을 보면 β半水和 β可溶性無水석고가 指示藥에 의해 酸性色(紫紅色)을 띄우고 二水석고는 朱黃色을 띄우는 것을 볼 수 있다. 〈그림-6〉

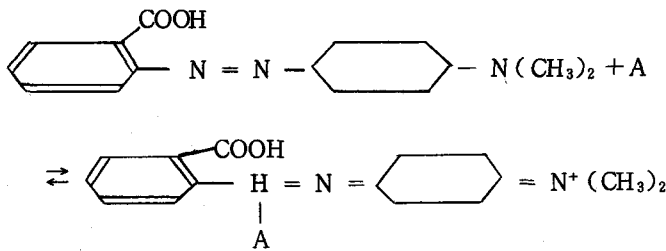
석고가 結晶粒 内部에서 破壞될 경우에 Ca²⁺ 와 SO₄²⁻ 사이의 이온結合이 끊어진다. 두 이온간의 거리는 약 3 Å 이다. 한편 methyl red 의 分子直徑은 6~8 Å 으로 推定된다. 석고의 不活性表面은 methyl red 에 대해서 靜電氣引력과 斥力이 미치지 않는다. 그 반면에 석고의 活性表面에는 Ca²⁺ 와 SO₄²⁻ 가 片寄되어 分布되는데 Ca²⁺ 가 많이 分布된 site 는 methyl red 를 吸引하여 電子對를 共有하는 무기산으로 된다. 다시 말하면 Ca²⁺ 가 과잉 분포된 site 가 固體酸이다. 固體酸 A와 methyl red 는 다음 식과 같이 反應하여 紫紅色을 띄게 된다.⁵⁾

3-1-3 二重석고

二水石膏는 單斜晶系에서 (010)와 완전한 劈開面이 일어나고 (100), (111)에서는 不完全한 劈開面이 일어난다. 이 劈開面은 活性表面이 없으므로 agglomeration 이 일어나지 않는다.



〈그림-6〉 석고활성표면 呈色反應



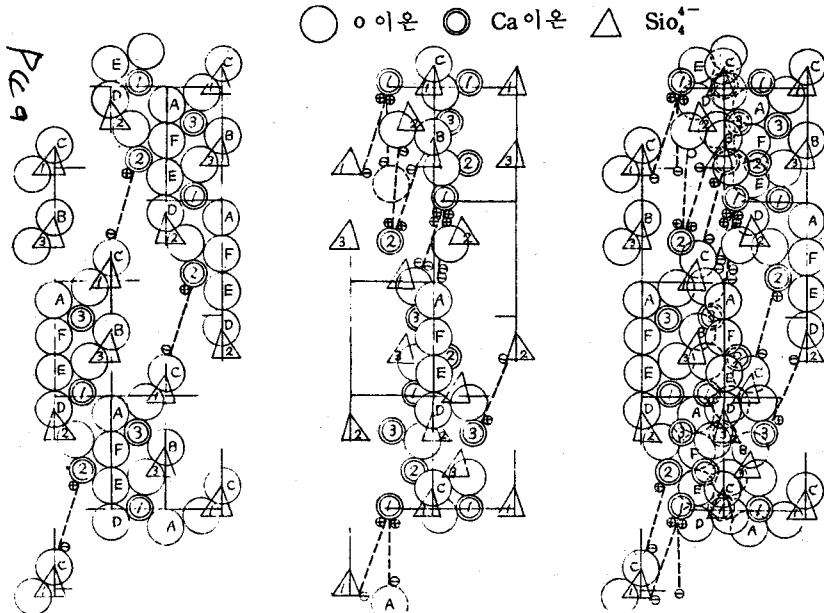
3-2 크링카鐵物의 活性表面

C₃S가 많은 크링카가 C₂S가 적은 크링카보다 agglomeration 이 일어나기 쉽다고 한다. 또한 固體酸指示藥과의 吸着量을 測定함으로써 活性表面의 많고 적음을 區別하기 쉽다.⁵⁾

3-2-1 Alite

C_3S 를 主成分으로하고 소량의 Al_2O_3 와 MgO 를 고용한 六方晶系이다. 이 結晶의 結晶粒內 破壞되는 劈開面은 $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$ 이고 이 面에서 劈開가 일어났고 이때 alite의 顯微鏡 觀察에 의한 外形은 六角形으로 보이지 않았다고 한다.⁷⁾

$(1\bar{1}0\bar{2})$ 面에서 劈開가 되었는데 이를 <그림-6>에 나타내었고, 近似的으로는 單位胞 부근 上則의 劈開面에 10/6, 下側의 劈開面에 -10/6의 pauling 結合력이 遊離되어 agglomeration의 原因이 된다고 한다.⁷⁾



<그림-7> (a) $(11\bar{2}0)$ 面위의 이온, (b) $(11\bar{2}0)$ 面바깥이온, (c) 單位胞의 숲이온

<그림-7> C_3S 의 結晶이 $(1\bar{1}0\bar{2})$ 面에서 劈開되었을 경우, 劈開面에 의한 pauling 結合력의 極性的 分布狀態

3-2-2 Belite

$\beta-C_2S$ 를 主成分으로 하는 belite는 單斜晶系이다. 이 結晶은 (100) , (010) , (001) , (110) , $(\bar{1}10)$, (101) , $(\bar{1}01)$, (011) , $(0\bar{1}1)$ 에서 劈開되지만 活性表面이 없으므로 agglomeration이 일어나지 않는다고 한다.⁷⁾

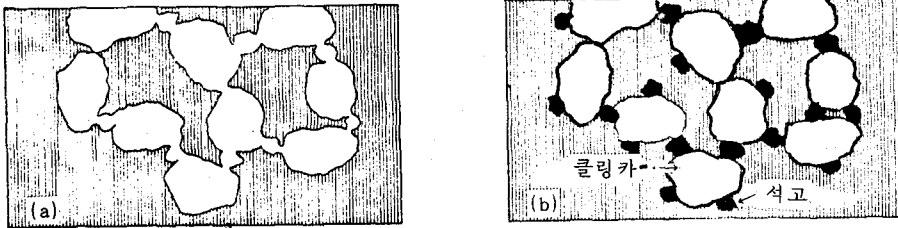
4. 시멘트 凝集物

4-1 Agglomerate의 強固性和 稠密性

batch type 인 볼밀에서 粉碎한 경우에 있어서 체잔사가 極小値가 되는 粉碎時間 以後에 체에 남는 것은 大部分 凝集物이다. 시멘트 凝集物은 粉碎時間이 經過함에 따라 서 점차로 굳어져서 乾式 혹은 溫式 체가름으로는 거의 崩壞되지 않으므로 체가름을 완전히 하기는 不可能하다. 凝集物의 크기가 1 mm 程度되고 agglomerate 사이에서 blaine 方法으로 比表面積을 測定할 경우 空氣가 透過할 수 있는 空間을 갖지 않은 程度로 稠密히 凝集된 것도 함유하고 있다.

4-2 시멘트 Agglomerate의 構造

〈그림-8〉(a)는 mardulier 에 의한 시멘트 agglomerate의 構造이다. 이 構造는 석고의 微粒子가 agglomerate 中에 片寄되어 있어서 air jet sieve 나 체가름으로써 분리할 수 없다는 性質을 說明하기에 문제점이 있어서 시멘트 agglomerate의 構造(a)를 修正하여 (b)와 같이 妥當性있게 岩淵俊次가 새롭게 提案했다.⁷⁾



〈그림-8〉 시멘트 Agglomerate의 構造

- (a) Mardulier에 의한 模型
- (b) 岩淵俊次에 의한 模型

〈그림-9〉는 batch type 볼 밀에서 시멘트나 석고를 助劑없이 미분쇄할 때 볼코팅을 벗겨 agglomerate을 顯微鏡으로 관찰한 것이다.

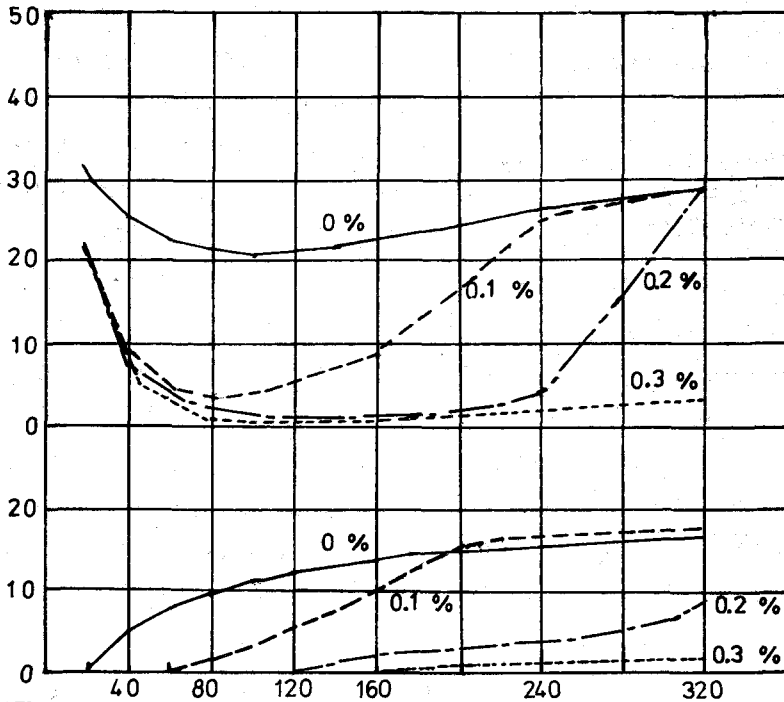
〈그림-9〉 시멘트 Agglomerate, Open Nicol (×400)



포도알 같이 큰 것은 C_3S 나 C_2S 이고 좁쌀같은 잔극 물질은 $CaSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 등으로 짐작된다. 그리고 C_3A 나 C_4AF 는 편광현미경에서는 판별되지 않는다.

4-3 Agglomerate 와 Coating

〈그림-10〉에서 볼 수 있듯이 88 μ 체잔사曲線과 코팅량을 나타내는 曲線이 거의 비례관계임을 알 수 있고 agglomeration의 原因과 코팅의 原因이 같은 것임을 알 수 있다. 이 實驗은 從來의 說⁵⁾을 支持하는 것을 알 수 있다.



〈그림-10〉 클링커-半水 석고系의 粉砕時間에 따른 88 μ 잔사와 粉砕媒體의 코팅량과의 관계

4-4 코팅과 粉砕媒體, 라이너 摩耗

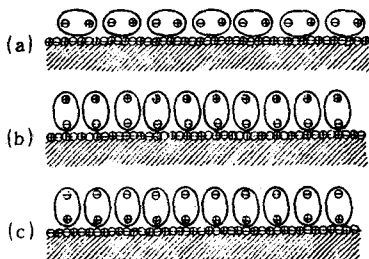
粉砕助劑를 添加하면 코팅의 附着을 遲延시켜 주지만 粉砕媒體와 라이너의 摩耗量이 커진다. 그러나 微粉砕段階에서 코팅을 附着시킴에도 불구하고 摩耗가 크므로 역시 粉砕助劑를 使用하여 코팅을 없애는 것이 바람직하다고 생각된다.

5. 粉砕助劑의 作用機構

粉砕助劑는 주로 agglomeration 을 遲延시켜 粉砕를 促進하는 것으로 液體粉砕助劑와 固體粉砕助劑의 作用機構가 다르다.

5-1 液體粉碎助劑 作用機構

有極性有機化合物인 液體粉碎助劑가 微粉碎된 粒子表面에 化學吸着되는 樣式의 3가지 모델이 <그림-11>에 표시되어 있다.⁷⁾

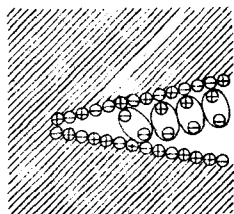


<그림-11> 粒子破碎表面의 反應 site와 粉碎助劑分子와 그사이의 雙極子結合의 모델

粒子破碎表面을 합하는 反應 site 間的 距離에 비례하여 커지므로 雙極子結合으로 전체 反應 site 의 結合력을 飽和시키는 일은 不可能하고 表面에너지를 감소시킬 뿐이다. 이렇게 agglomeration 을 遲延시킬 뿐이지 完全히 防止시키는 것은 不可能하다.⁷⁾

5-1-2 Microcrack 의 再結合 防止機構

液體粉碎助劑의 分子形態는 <그림-10>에서 볼 수 있다.⁷⁾ 粒子表面에 있는 microcrack 의 反應 site 와 雙極子結合도 crack 의 再結合을 防止하는 役割을 할지도 모르지만 이 機構로 說明할 수 있는 效果는 아주 적다. 하물며 microcrack 을 많게 하는 것은 粉碎를 促進하는 것이라고 생각되지 않는다. microcrack 을 防止하는 粉碎助劑 역할은 <그림-10>⁷⁾에서 볼 수 있다.



<그림-12> 液體粉碎助劑의 分子가 Micro crack의 再結合을 防止하는 機構

5-1-1 Agglomeration 의 遲延 機構

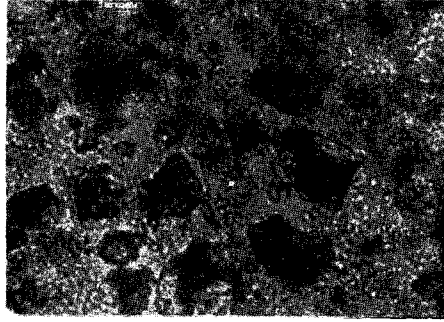
D. E. G., 에타놀아민類, 靑靑類, 크레졸類, 安息香酸等을 粉碎助劑로 使用할 경우, 시멘트 風化를 방지하여 주는데, 이 理由는 親水基의 水素原子가 雙極子의 正端에 있고 시멘트의 粒子破壞表面의 酸素이온과 水素結合했을 때 負端의 疎水基가 添加劑 被膜의 시멘트粒子에 대하여 外側에 있는 물을 배척하기 때문이다. 그러므로 液體粉碎助劑가 吸着되는 樣式은 (c)가 옳다. 粉碎助劑의 分子는

위와 같은 粉碎助劑에 의한 agglomeration 의 遲延과 microcrack 의 再結合을 방지하는 현상을 확인하기 위하여 SO₃ 함량이 1.5% 되도록 석고를 配合한 크렁카에 助劑를 넣고 브레인 3800 cm²/g 일 때의 微細構造는 <그림-13>과 같다.

<그림-12>처럼 크렁카와 석고의 형태가 凝集되어서 늘어진 형태가 아니라 각각 떨어져서 독립된 형태로 分散된 狀態임을 확인할 수 있다.

6. 粉碎助劑의 添加量

6-1 單分子層을 이루기
爲한 粉碎助劑量을
計算



시멘트를 比表面積 sav
cm²/g 까지 분쇄할 때 분
쇄조제의 시멘트 重量에
대한 wt %는

〈그림-13〉 粉碎助劑를 使用하여 Agglomeration이 起인된 狀態

$$C = \frac{\text{조제 무게}}{\text{시멘트 무게}} \times 100 = \frac{100 M \text{ sav}}{N_A S} \dots\dots\dots ①$$

와 같이 된다.

- 여기서 M : 분쇄조제의 gr 分子量
- S : 分子 斷面積
- N_A : avogadro 數

分子斷面積이란 시멘트 粒子表面에 助劑分子가 密充填되었을 경우 助劑 1 分子의 斷面積을 말한다.

助劑密度를 ρ라 하면 助劑分子가 單순입방, 體心입방, 面心입방의 배열을 하고 있다고 보고 이들의 平均을 取하여

$$S = \frac{\ell^2 \cdot N_A^{1/3}}{N_A} = 1.4 \times 10^{-16} \left[\frac{M}{\rho} \right]^{2/3} \dots\dots\dots ②$$

②를 ①에 代入하면 ③이 된다.

$$C = 1.19 \times 10^{-16} \cdot M^{1/3} \cdot \rho^{2/3} \cdot \text{sav} \dots\dots\dots ③$$

예를 들어서 粉碎助劑로 D. E. G. 를 使用한다면 M = 106, ρ = 1.12, sav = 3200 × 3 ≃ 10,000 cm²/gr 그러므로 C ≃ 0.06 %가 되어 單分子層을 이루기 爲한 粉碎助劑의 量이 된다.

7. PSI 및 流動性 시험

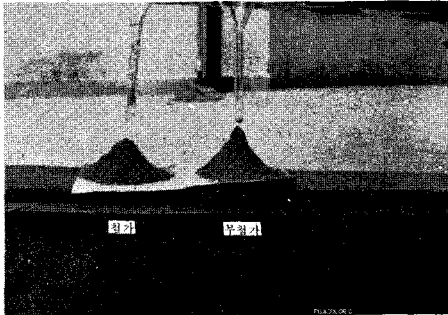
Pack set Index 시험을 한 결과는 〈表-4〉와 같이 助劑를 使用한 편이 PSI 가 훨씬 적었으며,

보통 PSI가 0 ~ 15 : 만족

25 이상은 문제점이 있다고 생각된다.

유동성 시험은 시료 50 gr 을 取하여 깔대기에 조금씩 부어 야적되는 모양을 나타낸 것이 <그림-14>와 같이 되어 첨각(尖角)이 助劑 使用의 경우가 70°에서 105°로 증가되어 더 緩慢함을 알 수 있다.

PSI 측정은 Dewey & Almy . method 로 시험하였다. 이 시험에서 보면 助劑를 使用한 편이 Pack set 현상이나 sile set 현상이 적어 輸送이 容易하고 conveying trouble 을 防止할 수 있게 된다.



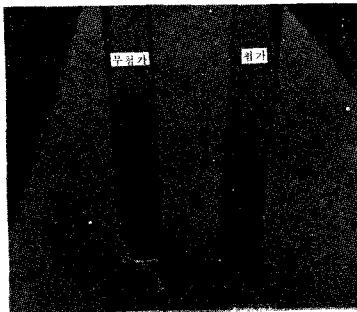
<그림-14> 유동성 시험

<표-4> PSI 변화

조 제	구 분	P.S.I	%
무 첨 가		14	100
DEG		2.5	17.9
DEG:TEA		3	21.4
EG		3	21.4
TEA		10	71.4

8. 單位溶積重量增加

140 분간 batch type 불밀에서 미분쇄한 시멘트 50 g 을 달아 mess cylinder에 넣고 유리봉으로 100 회 가볍게 쳤더니 <그림-14> 및 <표-5>와 같은 결과가 나왔다. 이것은 조제를 사용할 경우 동일란 용량의 지대나 사이로에 시멘트 5~11%를 더 넣을 수 있으므로 실중량 미달의 문제를 해결할 수 있고 사이로의 재고량을 늘릴 수 있다.



<그림-15> 단위 중량 용적 변화(助劑 D. E. G.)

<표-5> 단위 용적 중량 변화

구분 조제별	단위중 량용적 (50g)	단위용적 중 량 (gr/50ml)	벌 크 density	단위용 적중량 비(%)
무첨가	44.7ml	55.9	1.12	100.0
DEG	40.2ml	62.2	1.24	111.3
TEA	42.5ml	58.8	1.18	105.3
EG	41.8ml	59.8	1.20	107.0

9. 응결 시간, 압축 강도, 안정도 시험

〈표-6〉은 batch type 실험용 불밀을 140분 회전후 blaine 값이 5100~5700cm²/g 微粉砕된 시멘트로 시험한 값이다.

대체로 초결과 종결이 늦어지는 경향을 나타낸다. 이중 TEA는 blaine 5136 으로 서 응결 시험 결과 급결 현상이 나타났다.

압축 강도는 KS규격보다 대체로 훨씬 높게 나왔는데 이것은 blaine 이 높기 때문이 라고 생각된다.

〈표-6〉 물리 시험표

구분 Sample	응 결 시 험			압 축 강 도				안 정 도 autoclave
	W/C	초 결	종 결	W/C	3 ds	7 ds	28 ds	
無 添 加	23.0	65	4.55	48.5	230	300	390	0.09
尿 素	"	255	9.10	"	222	280	390	0.07
"	"	165	7.25	"	239	308	384	0.09
D. E. G	"	140	5.00	"	222	329	400	—
"	"	100	5.05	"	222	306	368	0.06
T. E. A	"	급결	급결	"	214	265	350	—
"	"	"	"	"	214	291	392	—
P. G	"	125	4.30	"	241	296	350	0.11
"	"	75	3.15	"	238	303	376	0.10
KS 규격	"	60 분이상	10 시간이내	"	110 이상	175 이상	245 이상	0.8%이하

10. 結 論

1) 比表面積을 比較할 경우 二水석고와 α 半水석고는 크링카의 粉砕助劑 역할을 하 고 β 반수석고와 β 무수석고는 agglomeration 의 原因으로 코팅량 증가의 主原因임을 확인하였다.

2) 석고를 미분쇄할 때 生成되는 agglomeration 의 原因이 되는 活性表面을 가지는 석고는 β 반수석고, β 무수석고 인것을 methyl red 로 확인하였다.

3) 시멘트 미분쇄시 生成되는 凝集物을 편광 현미경으로 確認하였고 mardulier 모 델 따름을 알았다.

4) batch type 실험 밑에서 粉碎助劑 效果는 Ball coating 을 防止시켜주는 좋은 效果를 나타냈다.

5) 包裝性 및 輸送性 改善面은 單位溶積重量이 5 ~ 11 %가 증가하며 PSI는 調整 2회까지 14회에서 2 ~ 3회로 크게 줄었으며 유동성 시험에서는 尖角이 70°에서 105°로 커졌다.

6) 粉碎助劑가 添加된 시멘트는 대체로 초결과 종결이 늦어지는 현상을 보이며 압축 강도는 증가하는 추세이고 안정도는 별로 큰 변화는 없다.

參 考 文 獻

- 1) Anselm, W; Zerkleinerungstechnik und Staub, Deutscher Ingenieur Verlag, GmbH, Düsseldorf. 1949.
- 2) А.Н. ПРАУБЯН, ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ПОРТЛАНЦЕМ ЕННОГО КЛИНКЕРА ЖИРНЫМИ СЛМРТАМИ, УДК 666.94.013.
- 3) 중화학공업 공정부산물물의 재활용 방안에 관한 조사연구. 한국 화학연구소. 전국 경제인 연합회, 1977, 11, p 118~119
- 4) F. J. Mardulier, "The mechanism of Grinding Aids", Proceeding of A. S. T. M., Vol 61, 1961.
- 5) 粉碎助劑의 理論と實際
岩淵俊次; 日本 セメント(株)
- 6) セメント의 粉碎助劑(II)
岩淵俊次; 粉體工學研究會誌. 8. 1. (1971)
- 7) セメント의 粉碎助劑(III)
岩淵俊次; 粉體工學研究會誌. 8. 2. (1971)
- 8) H. Schneider Zement - Kalk - Gips, 21. 63 (1968)
- 9) HEA-2 Test Data, grace
Cement Mill Performance of HEA-2, grace