

로울러 밀에 의해 분쇄된 시멘트의 성질

김 성 수
 <아세아시멘트(주) 제천공장>

1. 서 론

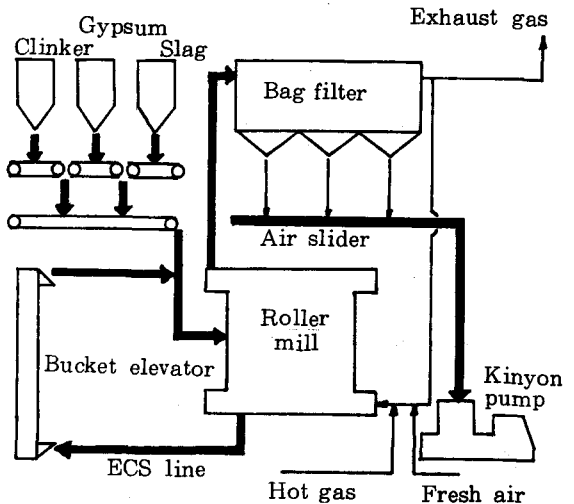
Roller mill 은 지금까지의 Tube mill과는 분쇄방식을 달리함으로써 단순한 설비, 낮은 전력원단위, 원료의 짧은 밀 체류시간에 의한 용이한 공정제어 등의 장점을 지니고 있다.^{1),2),3)}

Roller mill 은 그동안 시멘트 품질과 공정상의 문제로 인하여 시멘트 분쇄공정에는 부적합한 것으로 인식되어 왔으나 1970년대말부터 시멘트 분쇄공정에도 Roller mill의 도입이 검토되기 시작하여 현재는 세계적으로 많은 가동 실적을 보유하고 있다.

아세아시멘트 제천공장에서는 1990년 5월 국내 최초로 1종 포틀랜드 시멘트의 분쇄공정에 Roller mill(KOBE: OK 36-4)을 설치 가동하고 있는 바 분쇄방식의 차이에 따른 분쇄 시멘트의 제반 품질 특성을 기존의 Tube mill 분쇄 시멘트와 비교 검토하였다.

참고로 Roller mill의 Flow diagram은 <그림-1>과 같다.

2. 시험시료 및 시험방법



<그림-1> Flow diagram

1) 시험시료

시험시료는 Roller mill(이하 RM으로 표기) 및 Tube mill(이하 TM으로 표기)에서 각각 분쇄한 시멘트를 사용하였으며 이에 대한 화학성분 및 분말도는 <표-1>, <표-2>와 같다.

시멘트 화학성분

<표-1>

	강열감량	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
RM 분쇄 시멘트	1.47	21.46	6.32	3.22	61.03	2.68	2.59	1.19	0.05
TM 분쇄 시멘트	1.17	21.46	6.34	3.26	61.34	2.67	2.52	1.19	0.04

시멘트 분말도

<표-2>

	Blaine (cm ² /g)	44 μmR (%)	88 μmR (%)
RM분쇄 시멘트	3,261	7.8	0.5
TM분쇄 시멘트	3,378	9.2	0.6

2) 시험방법

- 입도분포 시험 : 입도분포 측정기(CILAS ALCATEL 715)를 사용하였다.
- 입자형태 관찰시험 : AIR JET SIEVE 장치에서 44 μm 잔분과 37 μm 통과분으로 분리하였고 각각에 대해 편광현미경(LEITZ ORTHOPLANPOL)으로 관찰하였다.
- 시멘트 중 석고 존재 형태 : 살리실산과 메탄올의 혼합용액에 30분간 처리한 시료를 사용하였으며 이것을 분말 X선 회절 분석기(SIEMENS D 500)로 분석하였다.
- 물리성능 시험 : KSL 5103; 5105에 준하여 응결 및 압축강도 시험을 하였다.

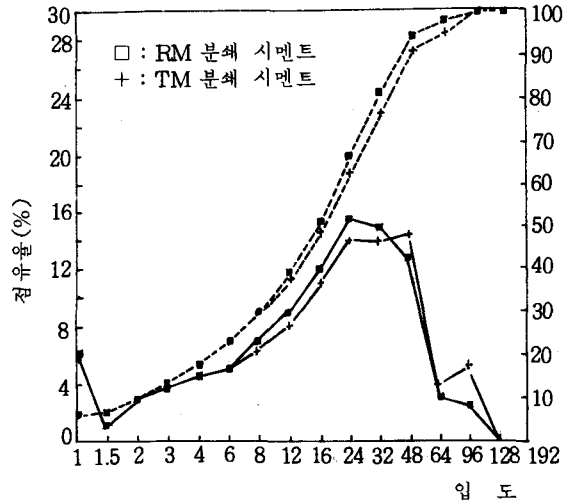
3. 시험결과 및 고찰

1) 시멘트 특성

<화학성분>

화학성분은 RM 및 TM분쇄 시멘트의 경우 거의 유사하였으며 RM분쇄 시멘트의 경우 강열감량이 높게 나타났는데 이는 시멘트 중 석고의 존재 형태, 석고 탈수 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 추정된다.

<입도분포>



<그림-2> 입도분포 곡선

입도분포 시험결과를 <표-3> 및 <그림-2>에 나타내었다.

RM분쇄 시멘트의 경우 미립자 부분(0~3 μm)의 함량이 적어 TM분쇄 시멘트보다 Blaine 값이 낮아진다는 보고⁴⁾가 있으나 당공장 RM분쇄 시멘트는 TM분쇄 시멘트와 미립자 함량 차이는 없고 3~32 μm 입자 범위의 함량은 RM분쇄 시멘트가 많았으며 32 μm 이상 범위에서는 상대적으로 적게 나타나 결과적으로는 입도분포 폭이 좁게 나타났다.

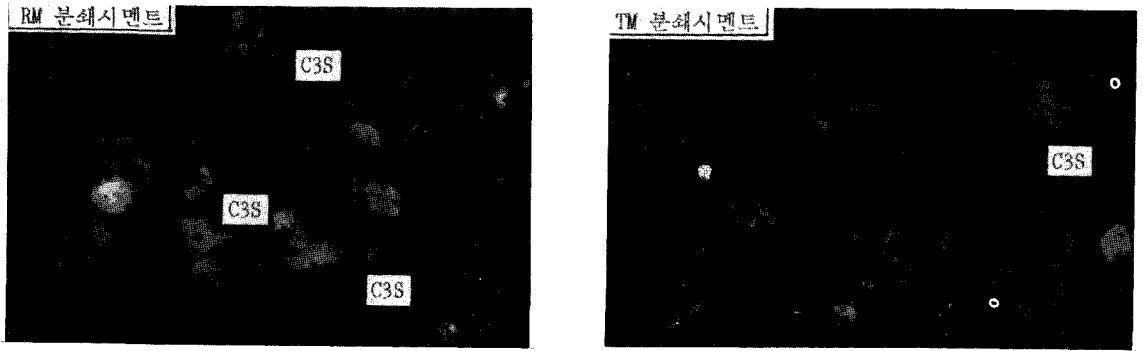
이러한 결과는 10~15 μm 이상의 입자함량이 많으면서도 32 μm 이상의 조립부분이 낮다는 문헌 보고내용과도^{1,2)} 잘 일치하고 있으나, 실제 당공장의 RM분쇄 시멘트의 경우 Dam ring 높이조정, 전압력조정, Seperator rpm 조정 등 운전조건의 변화에 따라서도 입도분포는 조정할 수 있었다.⁵⁾

입도분포표(입도별 점유율)

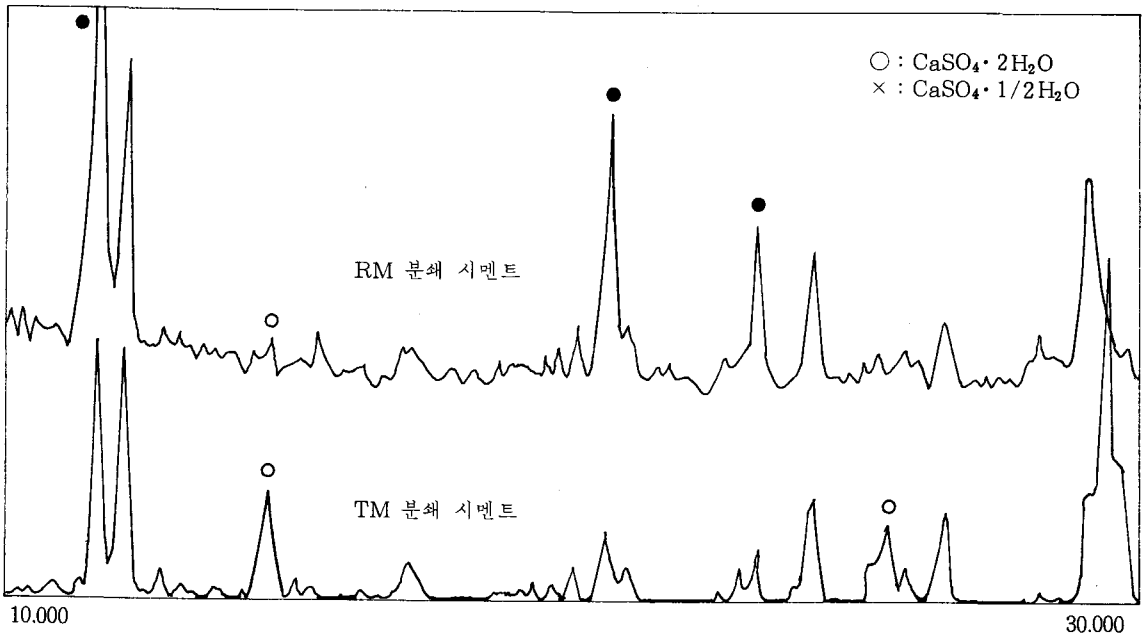
<표-3>

(단위 : %)

μm	1	2	3	4	6	8	12	16	24	32	48	64	96	128	192
RM분쇄 시멘트	6.0	3.9	3.6	4.5	5.1	6.8	8.9	12.0	15.6	15.0	12.8	3.3	2.5	0.0	0.0
	13.5			67.9						18.6					
TM분쇄 시멘트	5.6	3.9	3.8	4.5	5.1	6.4	8.2	11.1	14.0	13.9	14.4	3.9	5.2	0.0	0.0
	13.3			63.2						23.5					



<그림-3> 현미경 관찰 사진



<그림-4> RM/TM 분쇄 시멘트의 XRD 분석 결과

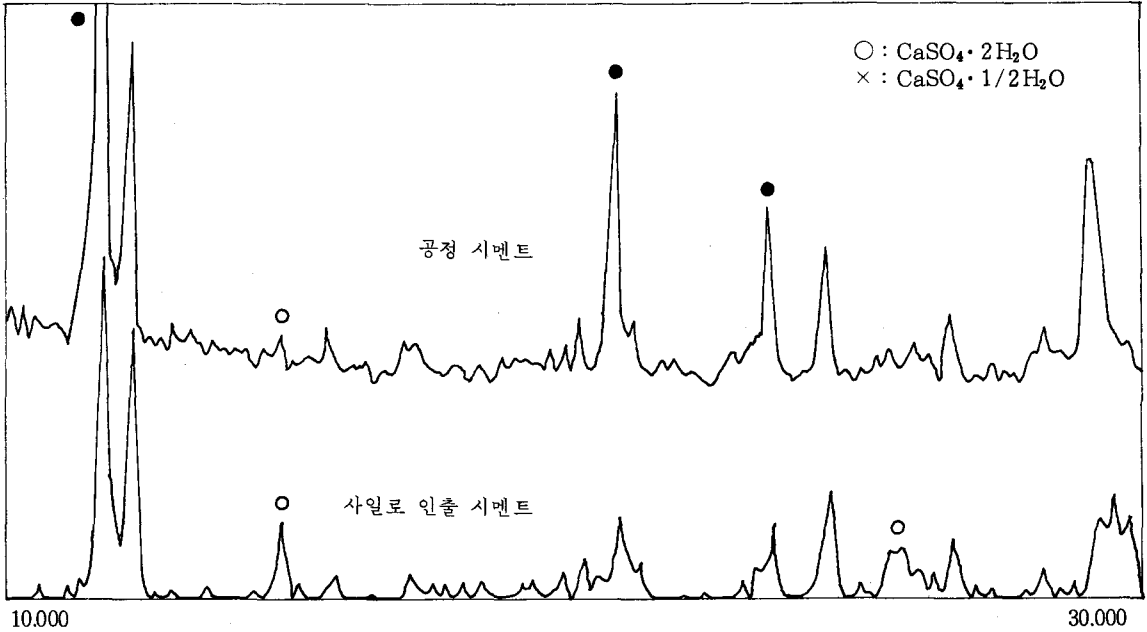
<입자형태>

분말 시멘트에 대한 현미경 관찰 결과를 <그림-3>에 나타내었다.

44 μm 잔분에 대한 현미경 관찰 결과는 RM 및 TM 분쇄 시멘트 공히 입자 형태의 뚜렷한 차이는 없었으나 37 μm 통과분에서는 RM 분쇄 시멘트의 경우 파쇄된 角型의 C₃S 결정이 다량으로 관찰됨으로써 TM 분쇄 시멘트와 특징적으로 구별되었다.

<석고의 존재형태>

RM, TM 분쇄 시멘트에 대한 분말 X선 회절 분석 결과를 <그림-4>에 나타내었다. 석고의 존재 형태는 RM 분쇄 시멘트의 경우 주로 이수석고(CaSO₄·2H₂O)로, TM 분쇄 시멘트의 경우 주로 반수석고(CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O)로 존재하고 있는데 이는 분쇄공정의 특성상 분쇄온도(TM > RM), 원료 체류시간(TM > RM) 등에 기인하는 것으로서 시멘트 화학성분 분석 결과 <표-1> 중 RM 분쇄 시멘트의 강열감량이 높게 나타난 것과 잘 일치하고 있다.



〈그림-5〉 RM 분쇄 시멘트(공정/인출)의 XRD 분석 결과

응결 및 압축강도

〈표-4〉

	표준주도 (%)	W/C(%)	Flow(mm)	응 결(분)		압 축 강 도(kg/cm ²)			
				초 결	중 결	1 일	3 일	7 일	28 일
RM 분쇄 시멘트	26.7	48.5	67	225	345	92	217	301	398
TM 분쇄 시멘트	26.5	48.5	72	235	360	105	226	309	392

RM분쇄 공정시멘트와 사일로 인출 시멘트의 분말 X선 회절분석 결과를 〈그림-5〉에 나타내었다.

공정시멘트 중의 이수석고는 저장 사일로 내에서 시멘트 온도(60℃ 이상)에 의해 탈수하여 반수석고로 변환되는 것을 알 수 있다. 이러한 석고 탈수과정에서 생성된 결정수분은 시멘트와 부분수화를 일으키는 요인이 되며 RM 분쇄 시멘트의 경우 TM 분쇄 시멘트보다 사일로 내부에서의 코팅(Lumps, Caking)유발 가능성이 높을 것으로 생각된다.

2) 시멘트 수화특성

RM, TM 분쇄 시멘트에 대한 표준주도, 응결,

압축강도 시험 결과를 〈표-4〉에 나타내었다.

〈응결시간〉

응결시간은 시멘트 중 석고의 존재 형태나 첨가 석고량과 밀접한 관계가 있다.⁶⁾ 일반적으로 반수석고는 이수석고에 비해 용해도가 높기 때문에 수화반응시 C₃A와 쉽게 충분히 반응하여 에트링자이트(C₃A·3CaSO₄·32H₂O)를 생성하고 이것이 정상적인 응결지연 작용을 하지만 이수석고는 용해도가 낮기 때문에 에트링자이트의 생성이 불충분하게 되고 모노설페이트(C₃A·CaSO₄·12H₂O)가 생성됨으로써 조기응결 현상을 나타내기도 한다.

본 실험 결과에서도 이수석고 함량이 큰 RM

분쇄 시멘트의 경우 응결시간이 TM 분쇄 시멘트보다 짧게 나타났으며 동일한 응결시간의 관리를 위해서는 석고 투입비를 증가시켜야 할 것으로 생각된다.

<압축강도>

RM 분쇄 시멘트와 TM 분쇄 시멘트의 강도 특성을 비교함에 있어서 시멘트 입도분포와 석고의 존재 형태는 매우 중요하다.

시멘트 클링커 광물의 입도에서 $3\sim 5\mu\text{m}$ 이하의 미립자는 초기강도 발현에, $3\sim 30\mu\text{m}$ 입자는 주로 후기강도에 기여하고^{1),7)} 시멘트 중의 석고 형태는 이수석고로 존재할 때 반수석고보다도 시멘트 압축강도가 높으며 특히 후기강도 발현에 기여하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

본 실험결과에서는 RM 분쇄 시멘트의 경우 초기강도(1, 3일)가 낮은 반면 후기강도(28일)가 높게 나타났다.

여기서 후기강도가 높은 것은 RM 분쇄 시멘트의 입도분포 특성, 즉 입도분포 폭이 좁고 $3\sim 32\mu\text{m}$ 입자 함량이 많은 것과 시멘트 중 이수석고의 강도발현 특성과 유관한 것으로 추정되며 반면 초기강도가 낮은 것은 Blaine, 시멘트 중 이수석고의 수화 특성 등에 따른 초기 수화단계에서의 낮은 반응성에 기인하는 것으로 보여진다.

4. 결 론

이상의 고찰에서 TM 분쇄 시멘트와 비교한 RM 분쇄 시멘트의 품질 특성을 요약하면 다음과 같다.

1) 입도분포 측정결과 미분영역($3\mu\text{m}$ 이하)에서는 차이가 없었으며 $3\sim 32\mu\text{m}$ 의 입자 함량이 많아 결과적으로 입도분포 폭이 좁게 나타났다.

2) $37\mu\text{m}$ 통과분에 대한 현미경 관찰 결과 파쇄된 角형의 C_3S 결정이 다량 존재하였다. 따라서 기존의 TM 분쇄시 보다 분쇄조제의 효과가 더 클 것으로 생각된다.

3) 분말 X선 회절 분석 결과 RM 분쇄 시멘트 중의 석고는 주로 이수석고 형태로 존재하였다. 그러므로 석고탈수는 분쇄공정에서 이루어지지 않고 저장 사일로 내에서 시멘트 온도, 저장기간에 따라 진행되어 시멘트 자체가 부분적으로 초기 수화과정에 있게 되므로 사일로 내부 코팅, 강도저하 등을 초래할 수 있다.

4) 시멘트 수화특성에서는 RM 분쇄 시멘트의 응결시간이 다소 빠르게 나타났으며 압축강도에서는 초기보다 후기강도에서 양호한 강도발현을 나타내었다.

<참 고 문 헌>

1. F. Feige, M. Verch, A. Krahner, "Energy-saving manufacture of standard cements in roller mills with external material circulation", ZKG No. 11, pp. 628-632 (1983).
2. P. Tiggesbaumker, O. Knobloch, "Finish grinding in the roller mill", ZKG No. 4, pp. 166-170 (1979).
3. M. Hirayama, H. Obana, "Operational results of roller mill on grinding normal and white cement", World cement Jan.-Feb., pp. 22-24 (1986).
4. H. F. Wessel, "Quality characteristics of cement ground in a roller mill", ZKG No. 8, pp. 425-431 (1982).
5. 片岡信裕, 前野滿夫, 古閑忠之, "ローラミルにより粉砕したセメントの性質", セメント技術年報 38, pp. 90~93 (1984).
6. 竹本國博, 伊藥岩夫, 平山喜久治, "粉砕溫度がセメントの被粉砕性ならびに品質におよぼす影響", セメント技術年報 12, pp. 107~114 (1958).
7. 内田清彦, 福林幸雄, 山下純成, "クリンカーの粒度構成と特殊セメント", セメント・コンクリート No. 505, pp. 42~48 (1989).
8. 大原工刀, 岩淵俊次, 岳上廣光, 竹内昭治, "せつこうの形態と分量がセメントの諸性質とコンクリートの強度におよぼす影響", セメント技術年報 31, pp. 86~89 (1977).