

새로운 粉砕工程(方式)이 시멘트 品質에 미치는 영향

金 白 松(譯)

〈亞細亞시멘트 堤川工場 品質管理課〉

최근의 새로운 분쇄방식은 요구되는 품질을 그대로 유지하면서 生産能力을 증가시키고 에너지 소비를 줄이는 것을 목적으로 하고 있다. 이러한 觀點에서 에너지 소비량을 줄이기 위한 두 가지 새로운 방법이 고안되었다. ① 보다 적은 에너지로 원하는 粉末度에 이르는 새로운 粉砕 原理를 이용한 「高壓 Grinding Rolls」, ② 製品 중의 粗粒子量을 적게 하여 더욱 強度를 增進케 하는 「高效率 Separators」.

이러한 시도가 粉末度와 시멘트 특성에 미치는 영향을 논하면 아래와 같다.

1. 粉末度와 強度

〈그림-1〉의 RRSB(Rosin Rammler Sperling Bennet)* 線圖에서 가장 중요한 변화는 粒度分布(PSD)의 n 값 증가이다. n 값의 증가는 粒度分布의 兩端이 좁아졌다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 ① 分級機 효율이 높아져 粗粒子量이 적어지고

*) — RRSB式 —

$$Q(d) = 1 - \exp[-(d/d')^n]$$

여기서 Q(d) : d보다 작은 입자들의 分率.

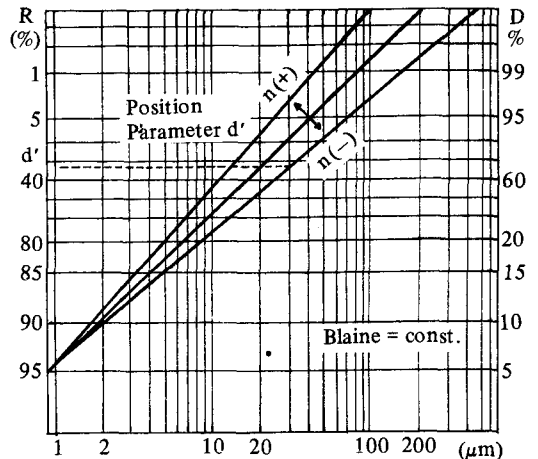
d' : 위치상수 (Position Parameter · d'보다 작은 입도가 전체의 63.2%가 되는 粒子크기)

d : 기울기 (Inclination Parameter · 準直線의 기울기)

② 循環量이 줄어들어 微粒子量이 적어져서 반복 粉砕와 過粉砕가 방지되었음에 기인한다.

시멘트 중의 微粒子(8 μ m 이하)는 初期水和(2일 까지)에 많은 영향을 미치는 반면 큰 粒子(24 μ m 이하)는 2일 이후의 強度發現을 지배한다. n 값이 커질수록 즉 粒度分布 幅이 좁아지면 微粒子보다 水和時間이 길고 큰 粒子의 量이 감소하기 때문에 28일 강도가 증가한다. 새로운 粉砕방식에 의해서는 比表面積(Blaine) 변화없이 n 값의 증가로 d' (position parameter)이 감소할 수 있음이 立證되었다(〈그림-2〉).

이상을 종합하면 粉砕工程으로 평균 粒子徑을 더 작게 하면서도 比表面積을 더 낮게 조정할 수



〈그림-1〉 RRSB Diagramm

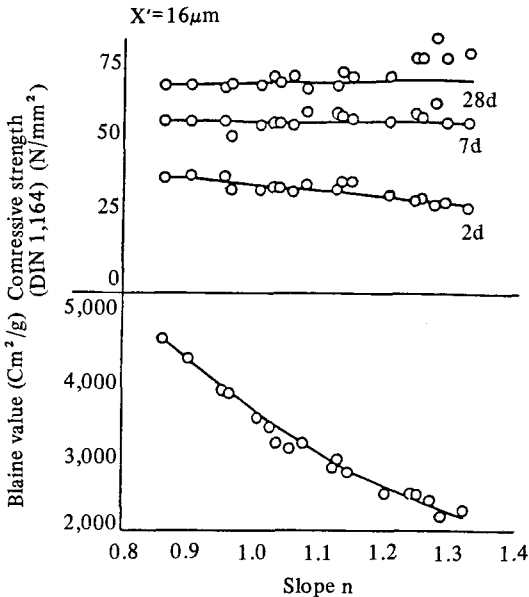
있다는 것을 의미한다.

그러나 새로운 粉碎方式에 의한 시멘트는 初期強度發見이 좋지 못하다. 위에서 언급한 바와 같이 初期의 反應에 작용하는 아주 미세한 粒子들이 줄어들기 때문이다. 입도분포가 좁아졌을 때 발생하는 아주 중요한 문제는 단순한 幾何學的 형태가 物質充填에 미치는 영향이다. 개개의 입자 사이에는 큰 氣孔이 존재한다. 따라서 시멘트 슬러리가 硬化하기 위해서는 水和物이 더욱 많이 생성되어야 하고 氣孔들을 채우기 위해서 더 많은 시간을 필요로 한다.

이러한 문제는 석회석, 고로 슬래그, 포졸란 혹은 플라이 애쉬 같은 充填劑를 첨가함으로써 해결할 수 있다. 이러한 充填劑들은 수화에는 아무런 영향을 주지 않지만 (석회석은 不活性이다) 크링카 입자 사이의 공간을 채워줄 수는 있다. 그러므로 특정한 시멘트의 입도분포를 선택하는 것이 중요하다. 석회석과 시멘트를 같이 분쇄할 때 석회석은 넓은 입도분포를 가지므로 시멘트의 입도분포를 보완해 줄 수 있다(특히 미세한 쪽으로).

2. 작업성 (Workability)

콘크리트의 작업성에 대해서 논의하자면 먼저 콘



〈그림-2〉 Position parameter (constant)

크리트 打設 時의 硬化 및 流動 특성에 대해 이해하여야 한다. 실험실이나 현장에서 Fresh 콘크리트에 대한 시험방법으로서 슬럼프(Slump loss) 측정이 종종 사용된다. 표준주도를 위해 시멘트에 요구되는 水量 또는 응결시간이 작업성에 대한 기준이 된다.

이미 앞에서도 언급했듯이 최근의 에너지 節約型 粉碎工程에서 생산된 시멘트는 입도분포 폭이 좁아 결과적으로 시멘트 페이스트에 요구되는 水量이 더 많아졌다. 기본적으로 水量이 증가되는 이유로는 다음 세 가지가 있을 수 있다.

① 입도분포(PSD) 폭이 좁아진 경우.

② Sulphate carrier (溶解度, 粉末度 또는 粒度分布)가 불충분한 경우.

③ C₃A의 반응성이 증가한 경우.

먼저 Sulphate carrier의 역할을 살펴보면 시멘트 생산 공정에서 고효율 분급기, Roller Mill 또는 高壓 Grinding roll 등을 사용하여 분쇄 에너지를 低減할 수록 분쇄공정 중의 시멘트 온도가 낮아지게 된다. 이것은 또한 어떤 경우에 있어 凝結調節劑로 첨가되는 二水石膏가 半水石膏로 충분히 轉移되지 못하는 결과를 초래하게 된다.

대부분의 경우 에너지 절약 공정에서 低溫 분쇄된 시멘트 偽凝結 현상을 일으킨다. 이는 시멘트 중에 정상 凝結調節을 위한 可溶性石膏 (Soluble calcium sulphate)의 양이 불충분하기 때문이다.

이 점에 관해서는 Gebauer²⁾에 의해 발표된 예를 들어 설명해 보고자 한다.

알칼리와 C₃A 함량이 많은 반응성이 좋은 크링카가 高效率의 분급기를 갖춘 분쇄공정에서 분쇄되었을 때 이 시멘트는 강도 發見性이 좋고 開回路 분쇄공정에 비해 에너지가 절약된다. 그러나 이 시멘트는 所要水量이 늘어나고 여름에는 콘크리트에 심각한 Slump loss가 발생한다.

이러한 문제는 시멘트에 可溶性 Sulphate의 양이 불충분하기 때문이다. 밀 내의 온도를 높이면 水量과 Slump loss의 문제가 개선되고 콘크리트의 작업성에 대한 더 이상의 문제점은 생기지 않는다.

파괴기(Desagglomerator)와 분급기(Separator)는 연결되어 있지만 볼 밀은 연결되어 있지 않은 高壓 Grinding roll system을 사용하여 분쇄해 본 결과 石膏(Sulphate carrier)를 分離粉碎하는

경우와 마찬가지로 石膏의 粉末度가 크링카와 함께 혼합 분쇄했을 때와 같은 粉末度에 이르지 못하는 현상을 나타냈다.

물과 混合되었을 때 C_3A 와 반응할 Soluble sulphate가 충분히 존재하여야 하기 때문에 Sulphate carrier는 最適의 化學組成을 가져야만 하고 또한 입도가 충분히 미세하여야 하며 粒度分布도 적절해야 한다. 石膏는 응결조절제로서의 기능 이외에 氣孔을 감소시켜 水量을 적게해 주는 充填劑로도 작용한다. 이것은 석고가 크링카보다 분쇄되기 쉽기 때문에 미세한 입도에 더 많이 분포한다는 사실에 기인한다.

C_3A · 황화물을 얼마나 잘 형성하는가 하는 문제는 C_3A 반응성과 밀접한 관계가 있다(〈그림-3〉). 시멘트 중의 Soluble sulphate 量은 水和初期에 溶解한 C_3A 의 量에 따라 조절되어야만 한다. C_3A 變換(反應)에 대한 입도분포(PSD)의 영향에 관해서는 Sprung 등이 처음으로 定量化하였다. 그들의 조사에 따르면 C_3A 反應性은 다음에 의하여 증가한다.

① 기율기 n 이 일정하고 비표면적이 증가하면서 위치상수(Position parameter) d' 가 감소할 때.

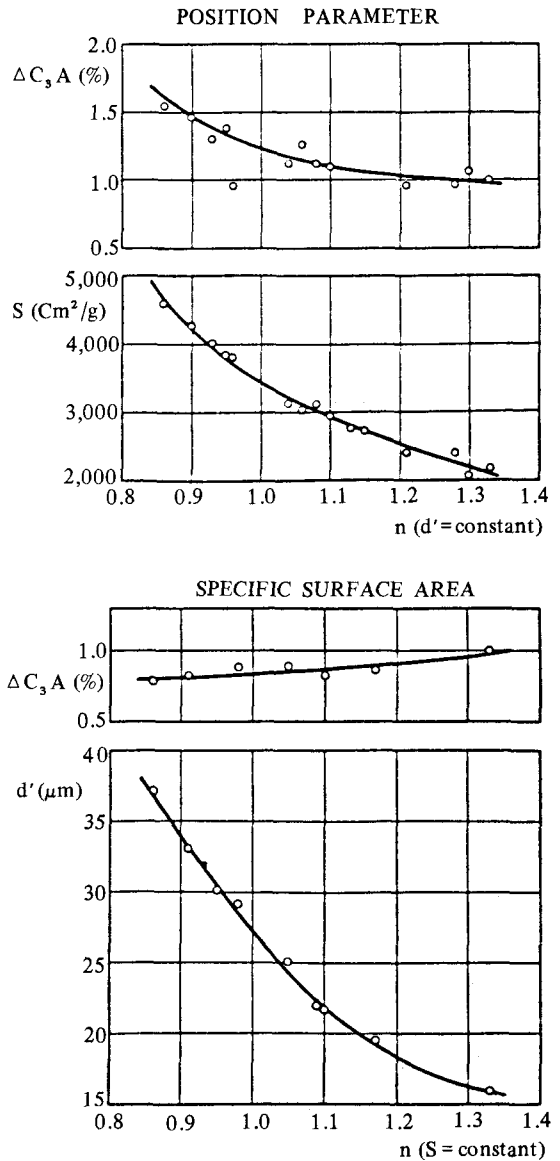
② 비표면적이 증가하고 기율기 n 이 감소하고 위치상수 d' 가 일정할 때.

③ 비표면적이 일정하고 기율기 n 이 증가하고 위치상수 d' 가 감소할 때.

①, ② 항은 C_3A 반응성이 주로 시멘트 비표면적과 관련되어 있다는 것을 분명하게 나타내고 있으며 이러한 사실은 중요한 것이다. 비표면적이 일정할 때는 입도분포(PSD)가 좁아짐에 따라 C_3A 반응성의 증가는 아주 적다. 反應段階를 결정하는 反應速度가 입자의 液相界面을 통한 反應分子들의 확산에 의한 것이라면 그 때의 界面積은 C_3A 反應速度의 相關係數임에 틀림없다. 그러나 그들은 이러한 현상을 이론적인 모델화된 개념으로 정립하지는 못했다.

최근 다른 연구팀들에 의해서 발표된 조사 결과에 의하면 高壓 Grinding roll system에서 분쇄된 시멘트는 볼 밀에서 분쇄된 시멘트보다 C_3A 變換率이 높아 水量이 증가한다고 보고 하였다(〈그림-4〉).

어느 시멘트 연구개발 센터의 실험 내용을 정리



〈그림-3〉 C_3A -reactivity in relation to PSD-parameters''

하면 다음과 같다.

① 高壓 Grinding roll이나 볼 밀에서 크링카만을 단독 분쇄했을 때 C_3A 變換率이 높게 나타난다. (약 15~20%).

② 시멘트는 분쇄 공정과 무관하게 거의 10% 이하의 C_3A 變換率을 나타낸다.

③ C_3A 變換率은 高壓 Grinding roll system

에서 분쇄된 후의 저장시간이나 저장온도와는 아무런 관계가 없다.

이상의 사실들로부터 다음과 같이 결론지을 수 있다.

시멘트 입자의 변화와 분쇄공정과 특별히 관련지을 수 있는 C_3A 반응성의 차이는 없다. 水量이나 작업성의 차이는 Sulphate carrier 또는 입도분포와 같은 물리적인 영향 때문이다.

마지막으로 시멘트 입도분포가 水量에 미치는 영향에 관해 언급하기로 한다. 일반적으로 첨가된 물의 80~90%는 粒子 사이의 빈 공간을 채우기 위해 또는 입자들 서로를 流動시키는데 사용된다.

큰 입자들 사이의 空隙들을 작은 입자들이 理想的으로 채우고 있을 때 필요로 하는 水量은 최소가 된다. 입도분포가 Fuller & Thomson의 식을 만족시킬 때가 바로 그와 같은 경우이다.

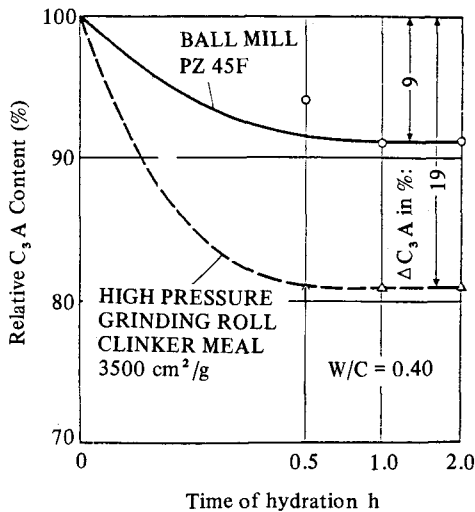
$$Q(d) = SQR(d/D)$$

여기서 $Q(d)$: 지름이 d 보다 작은 입자들의 分率.

d : 입자 지름.

D : 가장 큰 입자의 지름.

실제 시멘트 분쇄공정에서는 이러한 입도분포를 얻을 수 없다. 대부분의 경우 실제 시멘트 분쇄공정에서 얻을 수 있는 입도분포와 가장 유사한 것이 RRSB 式으로 나타낸 것이다.



〈그림-4〉 C_3A conversion³¹⁾

입도분포가 좁은 시멘트는 입도분포가 넓은 시멘트보다 많은 空隙를 갖는다. 混練水는 시멘트 입자들을 이동시키기 전에 빈 空隙를 먼저 채우기 때문에 입도분포가 좁은 시멘트는 화학반응을 고려하지 않더라도 所要水量이 증가하게 된다.

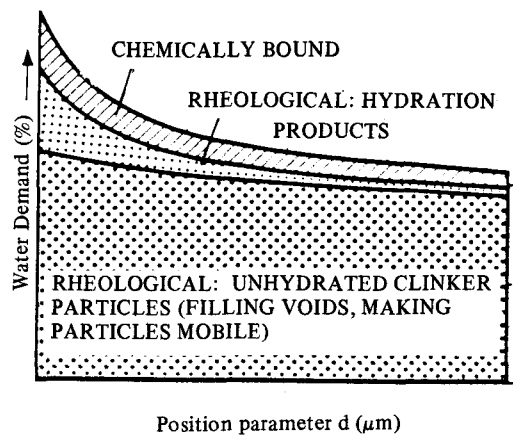
水量과 입도분포, 최적의 水量과 입도분포의 RRSB 變數간의 定量的인 相互關係에 대해서 Sprung 등이 최초로 발표한 바 이들의 결론을 정리하면 다음과 같다. 〈그림-6〉과 같이 필요 水量은

- ① 기울기 n 의 증가, 동일한 비표면적, 위치변수 d' 의 감소.
- ② 기울기 n 의 증가, 비표면적의 감소, 위치변수 一定.
- ③ 기울기 n 이 一定, 비표면적의 증가, 위치변수 d' 의 감소

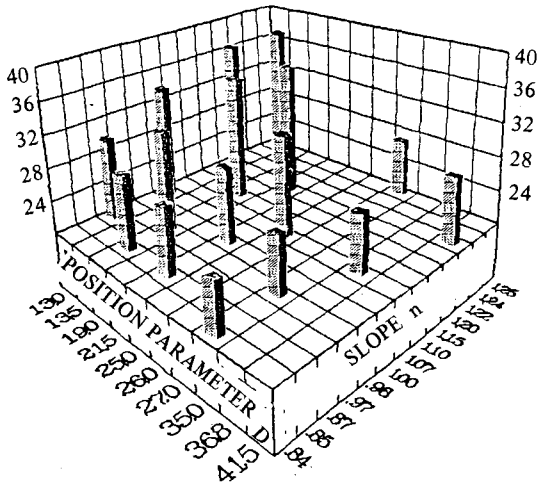
와 같은 세가지 경우에 증가된다.

시멘트가 여러가지 분쇄공정 즉 볼 밀, 高壓 Grinding, 立型 Roller Mill 등에서 각각 분쇄된다 하더라도 물량과 RRSB 變數 사이의 相關關係는 거의 나타나지 않는다(〈그림-7〉). 그 이유는 형성된 입도분포를 항상 두 값(물량과 RRSB 변수)으로 정확하게 나타낼 수 없기 때문인 것으로 생각된다. 사실 모든 입도분포들은 RRSB 線圖의 직선으로부터 다소 벗어나기 때문이다.

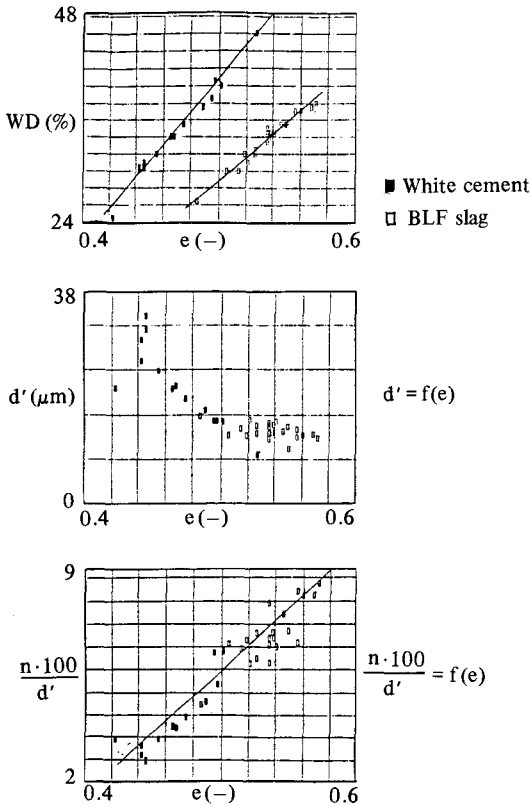
한편 고로 슬래그와 백색 시멘트에 대한 분쇄시



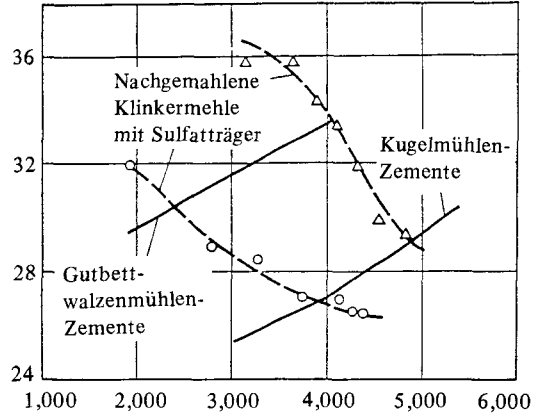
〈그림-5〉 Water demand of cements. (Schematic diagramm).



〈그림-6〉 Water demand, F(n, d)



〈그림-7〉 Relation between water demand, porosity, PSD-parameters. [WD= f(e)]



〈그림-8〉 Influence of grinding systems

험에서 氣孔率과 水量 사이에는 밀접한 상관관계를 나타내지만 RRSB 변수와 기공률 간에는 상관관계를 보이지 않는다. 간단한 容重試驗法 (Cell weight method) 으로 측정된 기공률이 입자들 사이의 空隙量에 대한 훌륭한 척도가 된다.

水量과 작업성이라는 관점에서 이상을 정리하여 보면 高壓 Grinding roll system만으로는 불 밀에서와 같은 특성을 갖는 시멘트로 분쇄할 수 없다고 할 수 있다(〈그림-8〉).

특히 Sulphate carrier와 粒度分布에 관해서 주의하여야 한다.

아직까지는 고압 Grinding roll 閉回路 시스템과 함께 통상의 불 밀을 같이 사용하여 시멘트 분쇄를 하여야 한다. 그러나 에너지 절약이라는 커다란 장점을 가지고 있기 때문에 閉回路 高壓 Grinding roll system으로만 시멘트를 분쇄하는 것이 가능하도록 집중적인 검토가 이루어져야 할 것이다.

〈參 考 文 獻〉

- 1) Sprung, Kuhlmann, Ellerbrock : ZKG (38) 9, 528(1985).
- 2) Gebauer : Eng. Found. Conf. on Advances in Cement Manufacture and Use, Potosi, USA (1988).
- 3) Rosemann, Hochdahl, Ellerbrock, Richartz : ZKG (42) 4, 165(1989). ▲