

## 시멘트 粉碎에 飽和 알코올이 미치는 影響(Ⅱ)

金 晄 圭 · 李 仁 雨

성균관대학교 공과대학 화학공학과  
(접수 1977. 12. 20)

## Effect of Saturated Alcohol on Cement Crushing(Ⅱ)

Byeung Kyu Kim and In U Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
Sung Kyun Kwan University, Seoul 110, Korea  
(Received December 20, 1977)

### 要 約

前實驗에서 시멘트 clinker 單一系를 有機物 粉碎助劑를 添加하여 粉碎時 飽和 알코올 種類가 가장 粉碎效果가 좋았음을 認知하고, 이번 實驗은 工場에서 採擇하고 있는 方法과 같이 石膏를 添加한 混合系에 沸點이 100°C 以下の 全般的인 飽和 알코올 種類를 添加하였을 때의 粉碎效果와 石膏 添加로 인한 影響을 觀察하였다. 또 有機物 添加로부터 派生되는 시멘트 物性の 變化를 測定하여 이와같이 만든 시멘트 構造物로서의 實際 使用可能 與否를 檢討하였다.

### Abstract

In order to decrease the cost of crushing of cement clinker, several saturated alcohols such as ethanol, methanol, iso-propanol and n-propanol were tried respectively as crushing aids. The concentration of the crushing aid was in the range of 0.05 to 0.5 percent by weight. The cement clinker was crushed in a ball mill maintained at 100°C to keep the crushing aid in gaseous phase. In this experiment, gypsum was added to the cement clinker by 2.5 weight percent as in commercial cement production. The results showed that the addition of gypsum increased the crushing rate by 2.4 percent and that the addition of crushing aids decreased the crushing power consumption by 20.8 to 23.3 percent in the order of n-propanol, iso-propanol, ethanol and methanol. However, the tensile strength and the compression strength of the cement product were both decreased by approximately 2 to 3 percent in the reverse order of alcohols decreasing crushing power consumption.

考慮치 않았다.

## 1. 緒 論

시멘트 工業에서는 動力費가 全工程費의 約 50%를 차지하고 있으며, 그 中 11%가 粉碎費<sup>1)</sup>로 消耗되는 實情이다. 따라서, 이 粉碎費를 節減하기 위하여 東西 여러 學者들이<sup>2,3,4,5,6,7)</sup> 많은 研究를 하였다. 筆者는 시멘트 clinker 單一系에 對하여 有機物 粉碎助劑를 氣相接觸시키므로 粉碎效果가 增加하는 事實을 發表한 바 있다<sup>8)</sup>.

이번에는, 시멘트 clinker에 石膏를 添加시킨 混合系를 基準試料로 하고, 前 實驗에서 가장 優秀한 粉碎助劑로 判明된 飽和알코올을 粉碎助劑로 使用하였다. 特히, 알코올의 氣相接觸 時에 石膏의 物性이 變하지 않게 하기 위하여, 飽和알코올은 b. p. 100°C 以下の 것을 使用하였다. 實驗은 工場 製造工程과 類似한 條件에서 行하였으며, 粉碎效果와 物性變化를 測定하여 其의 通性을 把握하고, 또, 시멘트는 構造物로 使用됨이 其의 本質인 使命인 바, 實驗에서 얻은 시멘트의 實際 使用可能 與否를 아울러 檢討하였다.

## 2. 實驗 方法

### 2-1. 試料調劑

시멘트 clinker는 前實驗<sup>9)</sup>과 同一하였으며, 早強을 防止하기 爲한 石膏 添加量은 工場에서 採擇하고 있는 2~3% (wt)<sup>9)</sup>의 平均인 2.5%로 하여 基準 混合系를 調劑하였다.

### 2-2. 粉碎助劑

前實驗<sup>8)</sup>에서 言及한 바의 理由로 b. p. 100°C 以下の 飽和 알코올인 methanol (b. p. 64.7°C)과 ethanol (b. p. 78.4°C) (獨逸의 Merck 製), normal-propanol (b. p. 97.8°C) (美國 Cica 製) 및 iso-propanol (b. p. 82.6°C) (日本 和井製)를 基準試料의 0.1~0.5% (wt) 範圍로 添加하였다. 이 것은 極少量인 故로 이 實驗에서는 有害關係는

### 2-3. 實驗 裝置

實驗 裝置는 前實驗<sup>8)</sup>과 同一하지만, 特히 分析(篩粉分雄 測定) 裝置는 細粉의 飛散으로 因한 損失을 防止하기 爲하여 체의 크기 (20cm)와 같은 圓筒形의 P. V. C. 厚紙로 전대 (bag)를 만들고 윗부분은 잡아매게하여 그 損失을 1.2% 程度로 減少시켰다.

### 2-4. 實驗條件

實驗條件等은 前實驗<sup>8)</sup>과 同一하게 하여 比較하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3-1. 粉碎助劑를 添加치 않은 境遇

元來 混合粉碎는 그 機構 觀察이 複雜하여 多 角度로 研究한 여지가 許多하다. 또, 그 混合型式도 여러가지<sup>10)</sup>가 있으나 現場이나 實驗室에서 시멘트 粉碎用으로는 ball mill이 많이 使用되고 있는 實情이다.

現 工場 工程에 따라 시멘트 clinker의 2.5% (wt) 石膏가 投入되는 混合系를 必然的으로 對流 混合으로 看做하고, 우선 이 混合系 基準試料의 粉碎能力 特性值  $W_2$ 를 常溫(27°C)의 實驗에서 얻은 Fig. 1에서 求하였는데, 그 값은 7.88로서 clinker 單獨 粉碎의 10.49<sup>8)</sup>에 比하여 78% 程度 粉碎가 容易함을 示唆하고 있다. 따라서 前例에 따라 325mesh (44 $\mu$ )를 粉碎 限界點으로 하여 100°C에서 時間에 따른 粉碎率을 Fig. 2에 表示하였다. 이 結果로부터 clinker 單一系 (73%)보다 clinker+2.5% wt 石膏系는 4G/G가 75.4%로 約 2.4% 增加함을 認知하였다.

100°C에서 石膏의 投入量에 따른 粉碎 影響을 Fig. 3에 表示하였는데, 石膏 2%乃至 3% 範圍內에서는 거의 差가 없음을 알 수 있다. 以上과 같은 結果로, cement clinker에 早強 防止를 爲하여 必須的으로 添加되는 石膏는 그 濃도가 限定되어 있는 故로 비록 粉碎 效果를 增加시킨다고 할지라도 研究의 깊은 意義는 없다고

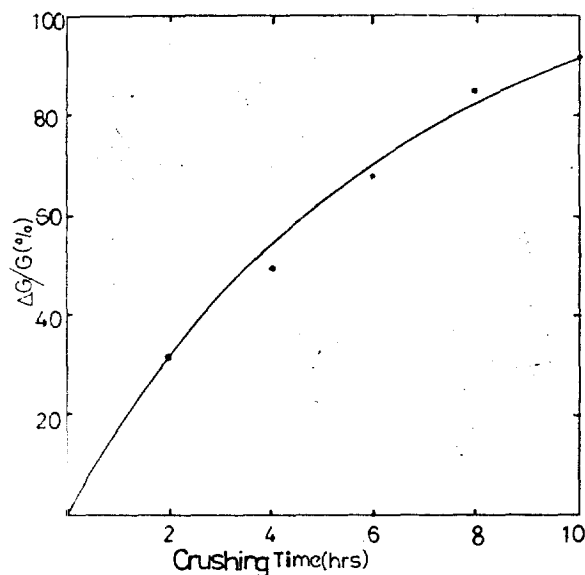


Fig. 1. Crushing rate on 170 mesh (at 27°C)

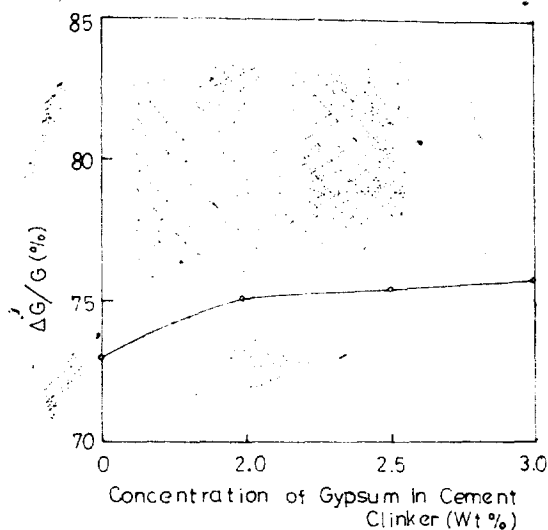


Fig. 3. Concentration Effect of Gypsum on 325 mesh (at 100°C)

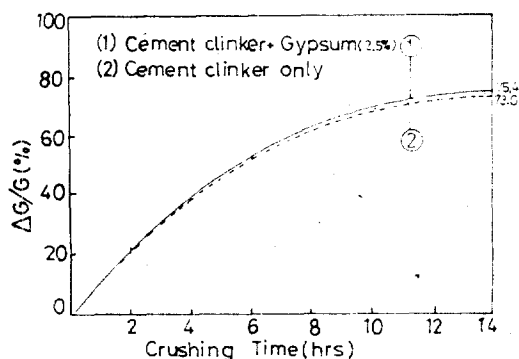


Fig. 2. Crushing rate on 325 mesh (at 100°C)

할 수 있다. 그러나 이와같은 混合 粉碎中 對流 混合 過程에서 派生되는 現象은 더욱 研究해볼 여지가 있다고 본다. 石膏의 添加로 因하여 粉碎率이 좋아지는 理由는 石膏가 시멘트 clinker 보다 硬度가 낮아 부스러지기가 容易하므로, 먼저 微粒子가 되어 ball mill 回轉에 따라 分散되며 混合되는 故로, 시멘트 clinker 粒子끼리의 凝集을 多少間 防止하기 때문이라고 推測된다.

### 3-2. 粉碎助劑를 添加한 境遇

시멘트 clinker에 石膏 및 粉碎助劑를 添加하는 境遇에는 粉碎助劑를 氣相接觸시키기 爲하여 100°C로 유지하였다. 石膏를 添加하고 n-propa-

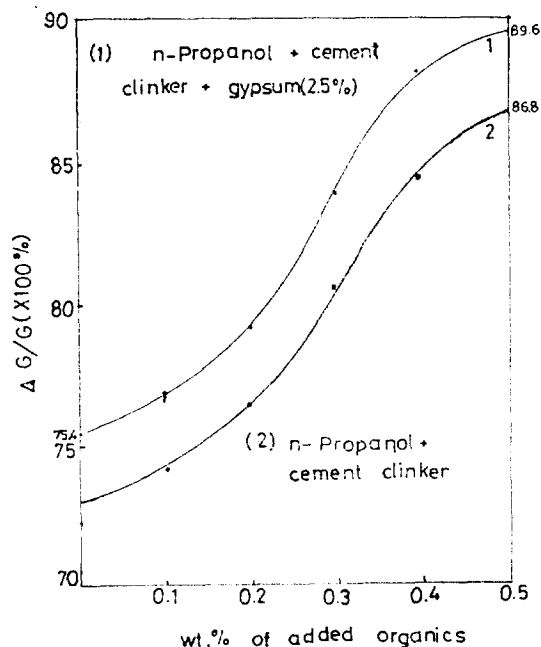


Fig. 4. Crushing rate by various crushing aids.

nol을 粉碎助劑로 使用하여 既定된 條件下에서 시멘트 clinker를 粉碎하였을 때, 이들 添加物이 粉碎에 미치는 影響을 Fig. 4에 表示하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 石膏를 添加할 境遇에 粉碎率은 2.8%의 增加를 보이고 있다. 이것은

石膏만을添加하여粉碎할 때의粉碎率增加2.4%에比하여 若干 크지만 別로 顯著한 差異가 없음을 알 수 있다. 事實上 이 實驗만으로는 石膏添加로 因한 粉碎率增加를 一律적으로 그 通性을 言及하기는 매우 어렵다. 그러나 이 實驗結果만으로 判斷할 때 石膏添加는 粉碎率을 累進적으로 增加시켜 주고 있음을 示唆하고 있다. 이 事實로부터 粉碎助劑와 石膏가 相互間에 別作用없이 各其 粉碎作用에 寄與하고 있음을 推測 할 수 있다.

시멘트 混合 基準 試料를 一定한 溫度 100°, 下에서 粉碎時間 14時間 連續 粉碎時, 各 粉碎助劑 濃度에 따른 粉碎率 增加를 Fig. 5에 表示하였다. 이 그림에서, 大體적으로 粉碎助劑의 濃度增加에 따라 粉碎率이 增加하고 있음을 알 수 있다. 또, 粉碎助劑 中 沸點이 높은 n-propanol이 가장 좋고, 沸點이 낮은 methanol이 이 中에서는 下位이지만 粉碎助劑를 添加치 않은 境遇에 比해 越等 粉碎率이 優秀함을 알 수 있다.

여기서 粉碎助劑間의 粉碎率을 比較하면 normal-propanol (89.6%) > iso-propanol (89.1%) >

ethanol (88.7%) > methanol (87.6%)의 順序이다. 이 傾向은 試料 微粒子 表面에 作用하는 Van der waals 引力과 靜電氣의 引力의 影響이라고 밝혀졌다<sup>11,12)</sup>. 卽, 吸着된 粉碎助劑가 이들 引力에 依하여 clinker 粒子에 吸收되어 粒子끼리의 凝集化 現象을 防止하므로써 二次 微粒子 形成을 막아 粉碎物의 自由運動을 助長한다는<sup>13,14)</sup> 事實이 여러 實驗을 通해 밝혀져 있다. 여기서는 粉碎助劑가 氣相으로 接觸하므로 그 分布가 液相助劑보다 比較的 좋다고 본다. 또 粉碎助劑의 添加量이 增加할수록 어느 限界內에서 上記한 作用 範圍가 커짐으로 粉碎率이 增加된다고 본다. 따라서 alkyl基의 길이가 길며 더욱 沸點이 높은 粉碎助劑는 沸點이 낮은 粉碎助劑에 比하여, 같은 條件下에 있어 ball mill 속에서 똑같이 氣相接觸을 하지만, 一定한 溫度 100°C의 mill 內에서 凝縮되는 確率에 比해 大다 크기 때문에 그 粉碎率이 더 좋다고 볼 수 있다.

粉碎時間에 따른 粒子徑  $D_p$ 의 減少를 Fig. 6에 表示하였는데, 大體적으로 6時間內에서는 여러가지 添加 物質의 實驗境遇에 모두 別差異없이  $D_p$ 가 顯著하게 減少하는 傾向으로서, 前의 實驗<sup>8)</sup> 卽 시멘트 clinker 單一系의 粒子徑 減少 傾向과 恰似한 現象을 보여주고 있다. 이 事實로부터 이 時間內에서는 시멘트 clinker 粉碎에 添

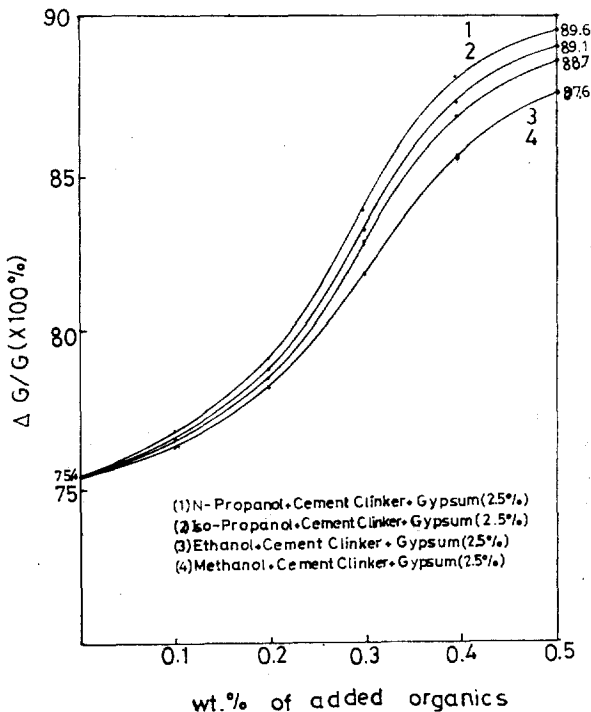


Fig. 5. Crushing rate by various crushing aids

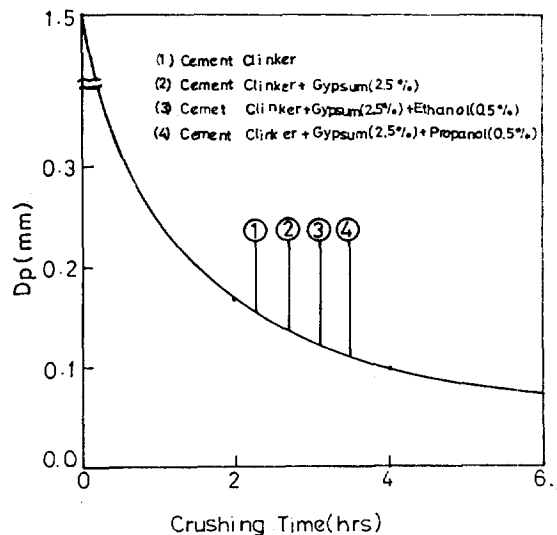


Fig. 6. Particle size on 325 mesh (0~6hrs)

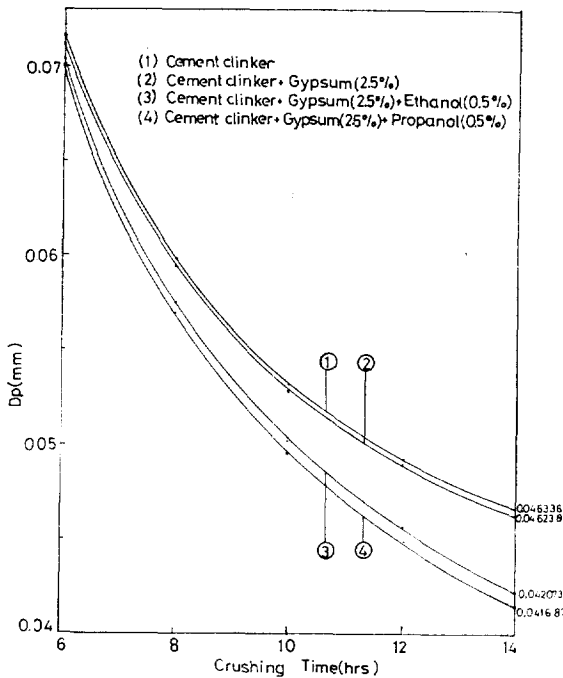


Fig. 7. Particle Size on 325 mesh (6~14hrs)

加되는 物質의 影響이 거의 없음을 推測할 수 있다. 換言하면 0.046mm 內외의 粗粒子 範圍內에서는 添加物質의 影響이 없다. 그러나 粉碎時間이 6時間 以上 經過하여 14時間內의 範圍에서는, Fig. 7에서 表示한 바와 같이, clinker는 漸次的으로 微粒子 即 0.042mm 以下가 되며, 이 範圍內에서 비로서 粒子徑의 減少率이 大體적으로 緩慢하지만 添加되는 物質 種類에 따라 特有하게 나타남을 알 수 있다. 即 粉碎率이 좋은 物質이 더욱 粒子徑의 減少를 나타내는데, 같은 粉碎 時間內에 石膏單의 添加 境遇, ethanol (0.5% wt), n-propanol(0.5% wt)의 順序로 微粉化됨을 보여주고 있다. 이 事實은 시멘트 clinker가 微粒子가 되었을 때 비로서 添加한 物質의 影響을 받는 것으로 推測된다. 더욱 粒子徑이 0.04mm 前後의 微粒子 範圍內에서는 前實驗<sup>8)</sup>과 같이 大體적으로 粉碎時間과  $\log \frac{1}{D_p}$ 가 比例함을 알 수 있었다.

有機物의 시멘트 clinker에 대한 吸着 現象은 앞으로 더욱 詳細히 研究할 必要가 있지만, Fig. 8은 前記 實驗中에서 가장 粉碎率이 優秀한 n-

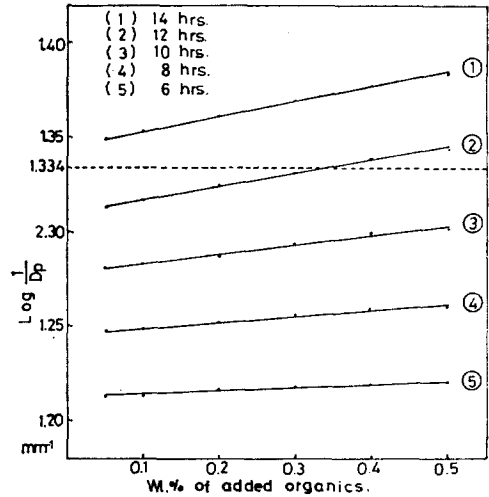


Fig. 8. Particle Size Change for Crushing Time by n-propanol

propanol을 粉碎助劑로 하였을 때 粉碎時間에 따른 粉碎效果를  $D_p$ 의 變化로 나타낸 것이다. 이 그림에서, 前記 實驗과 같이, 一定한 粉碎時間下에서는 添加되는 粉碎助劑의 濃度에 따라 그 粉碎率이 增加하나, 粉碎時間 6時間인 境遇에는 若干 變化가 있음을 보이고 있다. 이것은 이 範圍內에서는 粉碎助劑 作用이 活潑하게 미치지 못하고 있기 때문일 것이다. 그러나 粉碎時間 8時間 以上이 되면 粉碎率이 顯著하게 增加함을 보여주고 있어, 이 論文에서는 8時間 以上에서의 粉碎現象만을 論하기로 하였다.

各 粉碎助劑의 添加時 添加量에 따른 粒子徑의 變化를 Fig. 9~Fig. 12에 表示하였다. 各 그림에서 點線으로 表示한 값  $D_p = 0.046336$ mm 即 1.334는 前報<sup>8)</sup>와 같이 粉碎助劑 添加없이 시멘트 clinker 單一系 試料를 14時間 連續粉碎하였을 때의  $\log \frac{1}{D_p}$  값으로 粉碎의 限界 基準線이 된다. Fig. 9는 n-propanol에 對해 表示한 것으로서 粉碎助劑 量이 增加함에 따라 大體로 一定한 比率로 粉碎效果가 增加함을 나타내며, 添加量이 0.3 wt% 以上인 境遇부터는 粉碎率이 急激히 좋아져 粒子徑의 減少 傾向이 큼을 보여주고 있다. 또한 粉碎 所要時間 即 所要動力이 8時間부터 14時間 사이에서는 前實驗<sup>8)</sup>과 같이  $\log \frac{1}{D_p}$ 에 比例됨을 알 수 있다. Fig. 10

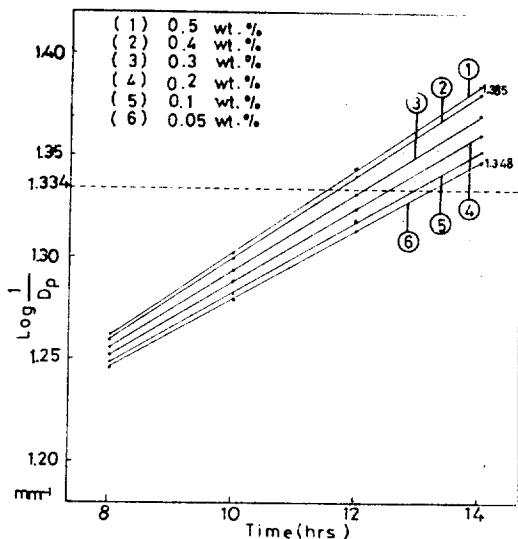


Fig. 9. Particle Size by n-propanol

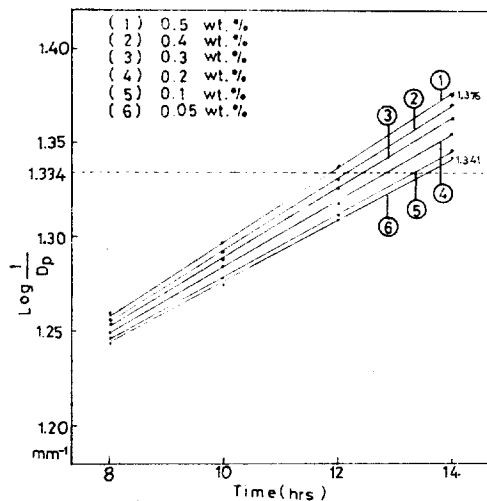


Fig. 11. Particle Size by Ethanol

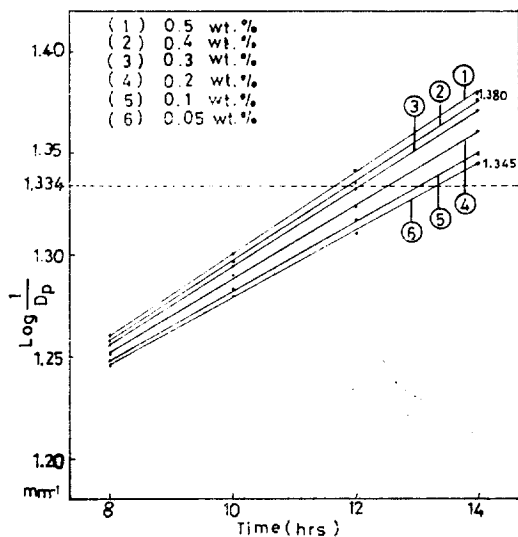


Fig. 10. Particle Size by iso-propanol

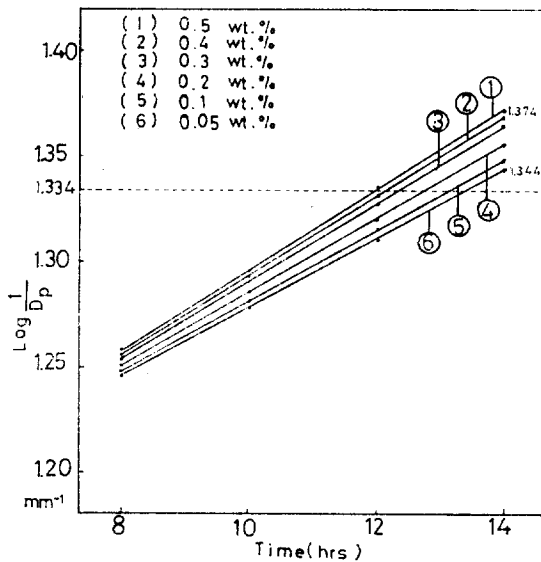


Fig. 12. Particle Size by Methanol

은 iso-propanol에 關해, Fig. 11은 ethanol에 關해 그리고 Fig. 12는 methanol에 關해 이들을 粉碎助劑로 使用한 경우의 結果를 表示한 것으로서 n-propanol 때와 마찬가지로 傾向을 보여 주고 있다.

한편 여기서 節減되는 動力考察에 있어서는 粉碎率과 粒子徑으로 直接 表示함이 原則이나, 本 研究實驗에서는 數의 處理가 一律性이 없었음으로, n-propanol이 가장 더 微細化되며, 다음 iso-propanol, ethanol, methanol의 順序로 節

減된다고 말할 수 있다. 여기서는  $D_p$  減少 傾向에 따라 먼저 定性的인 傾向을 測定하고, 같은 條件에서 定量的으로 粉碎率을 求해서, 動力과 對照하여 算出하는 方法, 卽,  $(P=0.13^{kw}) \times (\text{節減된 時間數}) \times (\text{換算係數})^8$  方法을 擇하였다.

이 方法에 依해 計算한 結果, methanol 0.4~0.5 wt%에서 約 20.80 % 內外, ethanol 0.4~0.5 wt%에서 約 21.3 % 內外, iso-propanol 0.4~0.5 wt%에서 約 22.12 % 內外 그리고 0.3 wt%에서 約 15.6%, n-propanol 0.4~0.5 wt%에서 約

23.3%內外 그리고 0.3 wt%에서 約 17.1 % 程度動力이 節減되었다.

以上과 같은 實驗結果를 經營 收支上으로 觀察할 때, 現在 粉碎費의 10 %만 節減되면 이 새로운 方法을 導入할 수 있다고 보아 이 實驗結果로서 平均 現在의 粉碎費의 20 %程度를 節約할 수 있다고 하지만, 附帶施設과 藥品값을 考慮하면 앞으로 더 研究하여 實用 與否의 診斷은 더욱 綜合的으로 檢討할 必要가 있다고 본다.

### 3-3. 物性 變化

粉碎助劑를 添加하여 粉碎한 後 試料에 吸着되어 있는 粉碎助劑를 完全히 脫着 除去할 수 있다면 物性 測定은 必要치 않겠지만 實際로 이 作業이 매우 困難하므로 粉碎助劑 添加時의 시멘트 物性을 調査하였다. 本來 시멘트는 構造物 原資材로서의 役割이 가장 重要하므로 壓縮強度 및 引張強度의 變化 狀況測定은 不可避한 問題이다. 이들 強度測定에 있어서 시멘트 養生期間<sup>15)</sup>은 3日, 7日 및 28日 經過後 各各의 物性變化를 測定하여야 原則이나 本實驗에서는 3日 強度만을 測定하여 Fig. 13과 Fig. 14에 表示하였다. 여기서 始發點으로 나타난 壓縮強度 2.657 kg/cm<sup>2</sup>과 引張強度 87.93kg/cm<sup>2</sup>은 粉碎助劑를 添加치 않은 시멘트 試料의 壓縮強度 및 引張強

度の 基準值이다.

Fig. 13은 시멘트에서 가장 重要한 因子인 壓縮強度를 나타낸 것으로서 粉碎助劑 添加量이 增加함에 따라 強度가 떨어짐을 보여주며, 粉碎效果가 가장 큰 n-propanol 0.3~0.5 wt% 添加量에서 約 6.2 %程度 壓縮強度가 떨어짐을 보여주고 있고, 가장 작은 methanol 0.4~0.5 wt% 添加量에서 約 4.8 %程度 떨어짐을 보여주어, 全般的으로 飽和 알코올 添加時에는 約 5~6 % 떨어짐을 나타낸다. 引張強度에 對해서는 Fig. 14에 나타내었는데 壓縮強度와 마찬가지로 0.4~0.5 wt% n-propanol에서 約 5.4 %程度 떨어져, 全般的으로 4~5 %程度 떨어짐을 보여 준다. 또한 시멘트 clinker 만에 飽和 알코올 添加時의 壓縮強度, 引張強度<sup>8)</sup>와 比較하여 볼 때, 壓縮強度는 約 1~2 %程度 그리고 引張強度는 2~3 %程度 떨어짐을 볼 수 있다.

以上の 實驗結果를 綜合的으로 檢討할 때, 시멘트 clinker 單一系<sup>8)</sup>에 粉碎助劑 添加時에는 그 濃度에 따라 多少 低下는 하였지만 methanol과 ethanol의 뚜렷한 差異點은 없었으며, 石膏를 添加시킨 系에서는 若干의 差異點을 보이고 있다. 이것은 石膏가 介入함으로써 物性의 變化를 銳敏하게 變化시켜줌을 示唆하고 있고, 더욱 粉碎率이 좋은, 卽, alkyl基의 長이가 긴 飽和 알코

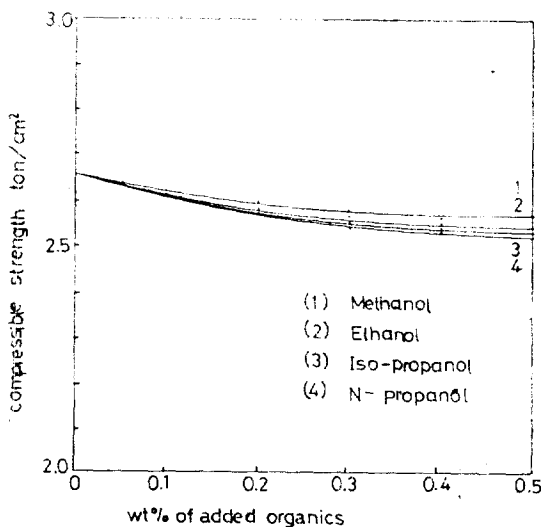


Fig. 13. Relationship between Compressible Strength and Crushing Aid Content.

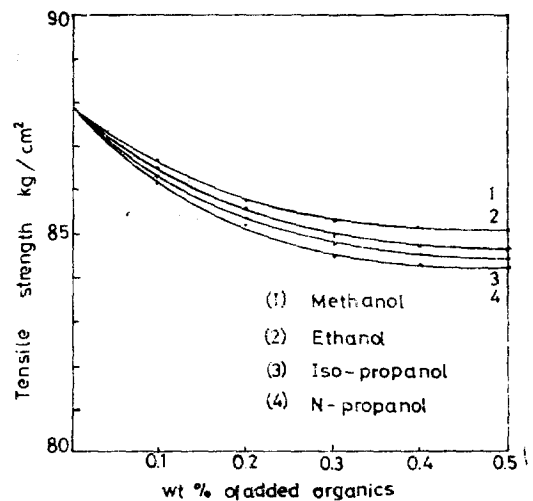


Fig. 14. Relationship between Tensile Strength and Crushing Aid Content.

올이  $n\text{-propanol} > \text{iso-propanol} > \text{ethanol} > \text{methanol}$ 의 順序로 影響을 미치는 것을 알 수 있다. 그 理由는 前述한 바와 같이 alkyl 基가 긴 알코올이 吸着能이 큰 故로 시멘트粒子 사이에 끼여 시멘트粉子끼리의 凝集을 저지시키는 것으로 推測된다. 以上の 物性變化現象으로 볼 때, 粉碎助劑를 添加하여 만든 시멘트는 壓縮強度가 4~5 % 程度 떨어지기는 하나 시멘트 構造物 原資材로서 使用되는 分野에 따라 큰 支障을 招來하지는 않을 것이라 思料된다.

#### 4. 結 論

以上の 研究實驗 結果 다음과 같은 事項을 알 수 있었다.

1. 石膏를 添加한 시멘트 試料는 粉碎效果 面에서 大體적으로 clinker 單一系에 粉碎助劑 添加時와 비슷한 傾向을 보이고 있으나, 石膏를 添加한 시멘트試料 粉碎時가 約 2.4 % 程度 粉碎率이 좋다.

2. 粉碎助劑로는 alkyl 基가 길고 沸點이 높은  $n\text{-propanol}$ 이 가장 좋고  $\text{iso-propanol} > \text{ethanol} > \text{methanol}$  順이 된다.

3. 大體적으로 粉碎助劑 添加量이 0.4~0.5 wt % 일 때, 約 20.80~23.3 % 程度의 動力 節減을 가져온다.

4. 粉碎率의 增加는 主로 粉碎助劑를 添加함으로서 생기는데, 石膏 添加로서 若干 더 增加한다.

5. 粉碎助劑를 使用하면 粉碎率의 增加와는 反對로  $n\text{-propanol} > \text{iso-propanol} > \text{ethanol} > \text{methanol}$  順位로 物性を 低下시키며, 粉碎助劑 使用時 引張強度는 4~5 % 程度 그리고 壓縮強度 5~6 % 程度 떨어져, clinker 單一 粉碎時에 비해 全般的으로 2~3 % 程度 떨어짐을 알 수 있다.

#### 使用記號

$D_p$  Mean-surface diameter

$G$  Basic mass of sampling in Ball mill

$\Delta G$  Crushing-mass on 325 mesh

$\Delta G/G$  Under flow ratios

$P$  Saving power

$wt$  Weight percentage

$\omega_i$  Work index

#### 參考文獻

1. Locher and Seebach, *Ind. Eng. Chem.*, **11**, No. 2, (1972), 1907.
2. Kennedy and Mardulier, *Rock Prods.*, **44**, (1941), 78.
3. Kennedy, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, (1936), 936.
4. Dawley, *Pit and Quarry*, **36**, (July, 1943) 57.
5. Perry, "Chem. Engs' Handbook", 4th Ed., 8-9 8-22 13-2 McGrawhill Book Co., New York.
6. Ziegler, "Schriftenreihe der Zementindustrie." No. 19, verein Deutscher Zementwerke, Dusseldorf, Germany, 1956.
7. 구용회, Cement Symposium P50-5 (April, 1973), 대한요업학회.
8. 김병규, 한국화학공학 vol. **13**, No. 6, (December, 1975), 339-348.
9. Shreve "Chemical Process Industry" (2nd edition), 203.
10. Inoyakoichi "Hand Book of crushing" (Japan), (1965), 538.
11. Krupp, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **1**, (1967), 111-239.
12. Rumpf, *Chem. Eng. Tech.*, **30**, (1967), 144-58.
13. Schneider, *Zem. Kalk Gips*, **22**, (1969), 193-201.
14. Fischer, *Zem. Kalk Gips*, **20**, (1967), 138-9.
15. 한국공업규격 K.S.L. 5104, 5105, 5100.