

Cement Clinker 粉碎助劑 選擇에 關한 研究

金 曷 圭

成均館大學校 工科大学 化學工學科

柳 民 樹

全南大學校 工科大学 化學工學科

(1983 년 4 월 13 일 접수)

A Study on Selecting Crushing Aid of Cement Clinker

Byeung-Kyu Kim

Department of Chemical Engineering,
Sung Kynn Kwan University, Seoul 110, Korea

Min-Su Ryu

Department of Chemical Engineering,
Chonnam National University, Gwang Ju 500-05, Korea

(Received; April 13, 1983)

要 約

Cement Clinker 의 粉碎助劑 選擇方法을 제시하기 爲하여, Cement Clinker 粉碎時 粉碎助劑로서 有機溶媒를 氣相으로 첨가시킬 때 粉碎能이 증가되는 原因을 現象論적으로 규명하고자 Cement Clinker 와 有機溶媒증기 間的 吸着現象을 B.E.T. 實驗方法으로 研究하였다.

그 結果는 다음과 같다.

(1) 有機溶媒를 粉碎助劑로 使用한 粉碎實驗에서의 粉碎助劑를 첨가한 경우와 안한 경우와는 粉碎能의 差가 나기 시작하는 粉碎時間 6時間 以後부터 自由表面에너지 減少量이 현저히 증가하기 시작하여 粉碎時間 8~14時間 범위에서는 급격히 증가하였다.

(2) Cement Clinker 에 對한 有機溶媒증기의 吸着은 Langmuir 吸着等溫式을 갖는 單分子層吸着形態이었다.

(3) 粉碎時 첨가한 有機溶媒증기에 依한 Cement Clinker 의 自由表面에너지 減少量은 n-Propanol > iso-Propanol > Ethanol > Methanol > Acetone > Benzene > Acetaldehyde > di-Ethylether 의 順으로 粉碎能의 順과도 같았다.

(4) 粉碎能의 증가 原因은 첨가된 有機溶媒증기가 Cement Clinker 表面에 흡착막을 形成하여 自

由表面에너지를 減少시킴으로써 粒子끼리의 二次微粒子 形成을 防止하는 데 있다.

(5) 自由表面에너지 減少量이 粉碎能 증가와 實驗結果 아래 式과 같은 비례관계가 있었으므로 自由表面에너지 감소량을 測定함으로써 粉碎助劑를 選擇할 수 있다.

$$PS = 0.574\pi + 4.1459$$

ABSTRACT

In order to select proper crushing aid of cement clinker, The adsorption phenomena on cement clinker particles by the vapor of organic solvent have been studied by by B.E.T. method.

Several kinds of organic solvent have been used as the adsorbent(i.e. Acetone, Benzene, Acetaldehyde, di-Ethylether, Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol)

The results are as follows;

- (1) When organic solvent aid was added in crushing, the crushing efficiency noticeably increased for the range of 6-8 hours of crushingtime, and the lowering of the free surface energy increased as the crushing efficiency increased, futhermore, for the range of 8-14 hours of crushing time, this value rapidly increased.
- (2) Adsorption phenomena of these kinds of organic solvent follows the unimolecutar adsorption pattern as the Langmuir theory.
- (3) The lowering of the free surface energy on the cement clinker particles by organic solvent increases in the order in n-Propanol>iso-Propanol>Ethanol>Methanol>Acetone>Benzene>Acetaldehyde>di-Ethylether, as in the increment of crushing efficiency.
- (4) The increment of crushing efficiency is attributed that the formation of adsorption film on the paiticles which causes the lowering of free surface energy prohibits the formation of secondary paiticles.
- (5) By measuring the lowering of free surface energy on cement clinker paiticles, crushing aid of Cement clinker can be selected, because the crushing efficiency increment is proportional to the decrease of free surface energy as follows;

$$PS = 0.5734\pi + 4.1459$$

1. 緒 論

시멘트 제조공업에 있어서 에너지 절감을 위하여 全 動力費 中 11%에 해당되는 粉碎費¹⁾를 절감코자, 시멘트 크랭크 粉碎時 粉碎助劑를 첨가하여 粉碎能을 증가시키는 研究가 國內外 여러 學者들에 의하여 계속하여 進行되어 왔다.^{2)~6)}

이들 研究中 金昌圭들은 粉碎助劑로서 有機溶

媒를 液相보다 氣相으로 첨가하는 것이 효과적이라 보고하였다.^{7)~9), 14)}

粉碎助劑로서 有機溶媒를 氣體相으로 첨가할 때 粉碎能이 증가하는 原因은 吸着에 기인할 것으로 예측된 바 있으나 現象論的으로는 究明되지 않았다.^{10)~11)}

固體의 微粉碎時 粉碎의 어려운 점은 粉體微粒子들의 응집화(agglomeration)에 의한 2次微粒子의 形成으로 Ball 表面에 皮膜을 形成하거나 또는 Mill 內壁에 Cake를 形成하여 낙하

충격과 압축력을 減少시키므로 粉碎物의 自由로운 運動에 依한 충돌을 阻害하여 粉碎能의 減少를 招來한다. 이러한 2次 微粒子 形成은 Van der Waals 引力과 靜電氣的 引力^{20), 21)} 등과 같은 自由表面에너지(Free Surface Energy)에 依하여 이루어진다.¹²⁾ 그러므로 粉碎時 有機溶媒 증기를 粉碎助劑로서 첨가하면 이 증기가 吸着되어, 흡착막을 形成함으로써 微粉體間에 作用하는 自由表面에너지가 감소하여 微粒子끼리의 응집화현상을 막고 粉碎物의 自由運動을 조장하여 粉碎能이 좋아질 것이다.

이러한 유기용매증기의 吸着에 依한 固體의 表面自由에너지 감소량(π)은 (1)식과 같은 Gibbs 흡착식¹²⁾으로부터 얻을 수 있다.

$$\pi = \frac{RT}{MS} \int_0^p \frac{x}{p} dp \quad (1)$$

이러한 理論을 배경으로 本 研究에서는 시멘트 클링커 粉碎時 粉碎助劑로서 有機溶媒 증기를 첨가할 때 粉碎能이 좋아지는 原因을 現象論의 으로 究明하고 粉碎助劑의 선택방법을 제시하고자 한다.

2. 實 驗

2-1. 試 料

本 實驗의 시멘트試料은 國內產(東洋) 시멘트 클링커로서 대략 粒子크기가 相當 직경 8~20 mm 정도의 것을 粉碎實驗^{7), 9), 11)}에서와 같이 粗碎機로 中間粉碎하여 다시 實驗室用 Ball Mill로서 微粉碎하여 粉碎實驗에서의 粉碎時間 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14時間에 해당하는 比表面積平均 粒子徑¹³⁾ D_p 값 0.2655, 0.1689, 0.1275, 0.0855, 0.0645, 0.0595, 0.0492, 0.0478, 0.0463 mm을 갖은 9 가지 試料을 擇하였다.

2-2. 粉碎助劑

粉碎實驗에서 粉碎溫度는 早強 Cement가 되어 成形前에 굳어지는 痼단을 방지하고 工業的 粉碎條件과 거의 一致하게 100°C로 하였다.^{7), 14)}

粉碎助劑로서 비점이 粉碎溫度 100°C보다 높은 有機溶媒를 첨가한다면 유기용매는 Cement Clinker 粒子表面에 액체 피막을 形成하고 이 피

막의 표면장력에 의하여 2次 微粒子를 形成함으로써 粉碎能이 저하될 것이다.

이러한 理由에서 粉碎助劑는 粉碎實驗에서 使用한 沸點이 100°C以下인 有機溶媒中 n-Propanol, iso-Propanol, Ethanol, Methanol, Acetone, di-Ethylether Benzene, Acetaldehyde 등을 擇하였다.

2-3. 實驗裝置 및 方法

지금까지의 시멘트 클링커에 對한 有機溶媒의 氣相 吸着實驗은 Gas-Chromatograph 法^{10), 11), 15), 18)}을 使用하였다. 그러나 이 方法은 定量的인 分析에는 편리하나 現象論의인 解析을 할 수 있는 Data를 얻기는 어렵다. 그러므로, 本 實驗에서는 Brunauer와 Emmet가 實驗하였던 裝置를 Fig. 1과 같이 변형시켜서 使用하여 吸着量의 決定 및 吸着等溫式을 一般의인 B.E.T. 方法으로 求하였다. Fig. 1에서 A는 有機溶媒容器, B는 試料容器, C는 수은容器, Vst는 System Volume을 決定하기 위한 용기, M은 manometer이며 C₁~C₉까지는 Cock이다.

B는 Cement clinker 粉碎實驗^{7), 14)}과 같은 조건으로 하기 위하여 100°C로 유지시켰다. 또한 吸着量은 氣體狀態方程式으로부터 求하였다.

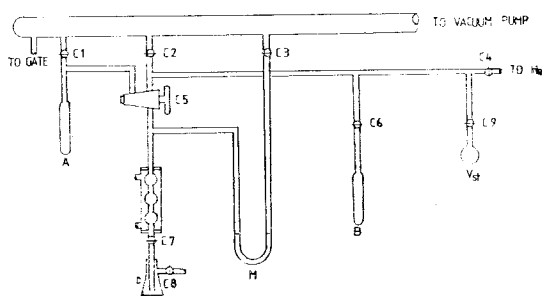


Fig. 1. Appartus for the Determination of Adsorption

높은 壓力에서의 有機溶媒증기의 吸着量 測定은 이들의 응축으로 곤란한 點이 많았다. 本 實驗에서는 증기를 流入시킨 후 Cock C₇을 응축이 일어나지 않도록 서서히 열어 수은을 注入함으로써 壓力을 높였다. 이 때 압축된 부피는 注入된 수은의 무게로써 계산하였다.

3. 結果 및 考察

Cement Clinker 粉碎條件인 100°C 에서 有機

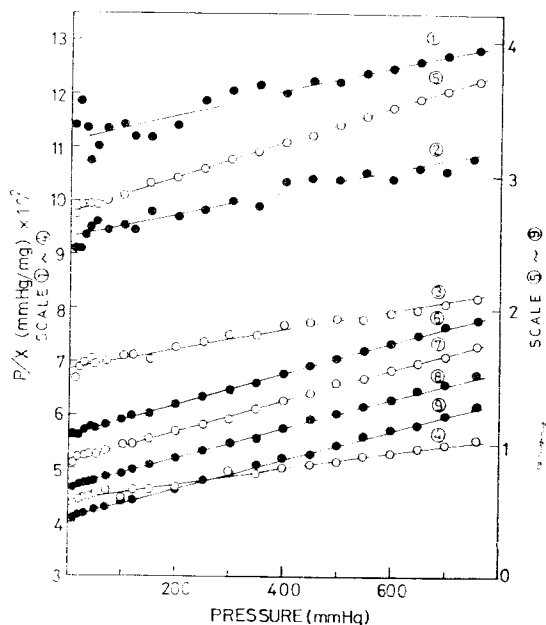


Fig. 2. Langmuir Plot for Acetone

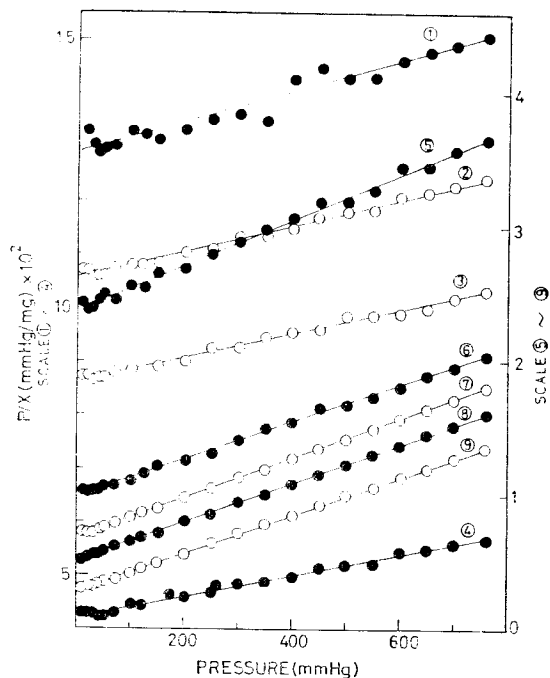


Fig. 3. Langmuir Plot for Benzene

溶媒에 의한 自由表面에너지 減少量(π)을 求하기 爲하여 前記의 方法으로 各 試料의 D_p 에 따른 吸着等溫曲線을 水하였다. 여기서 求한 吸着等溫曲線은 Langmuir 吸着等溫式¹²⁾인 (4)式에 잘 맞았다.

$$\frac{x}{P} = \frac{B \cdot x_m}{1 + BP} \quad (4)$$

Fig. 2 는 粉碎條件인 溫度 100°C 에서, 壓力 760 mmHg 까지의 試料 1 gr 에 對한 Acetone 의 各 D_p 값의 吸着量을 Langmuir plot 한 것이다. 여기서 各 曲線 ①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦, ⑧, ⑨는 各 各의 D_p 값 0.2655, 0.1680, 0.1275, 0.0885,

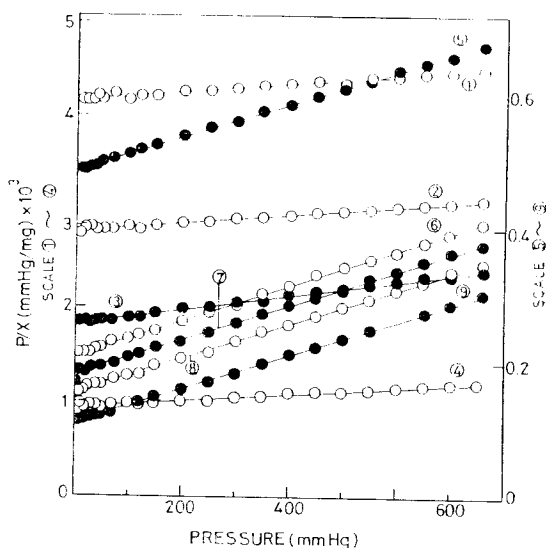


Fig. 4. Langmuir Plot for Acetaldehyde

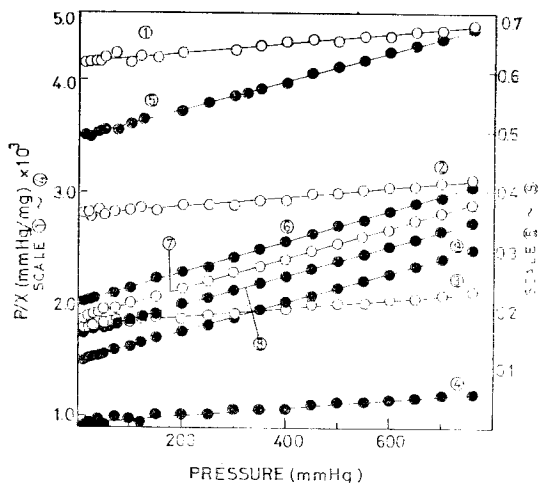


Fig. 5. Langmuir Plot for Diethylether

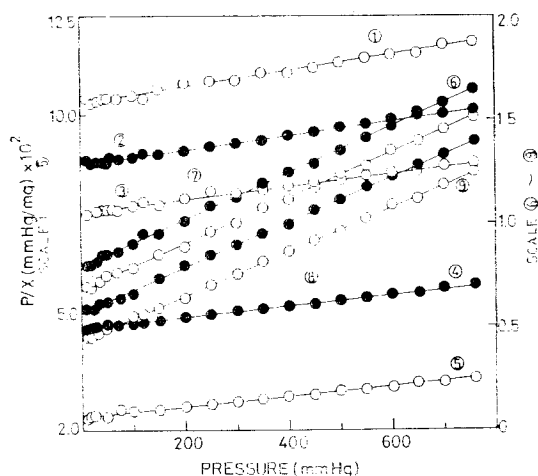


Fig. 6. Langmuir Plot for Methanol

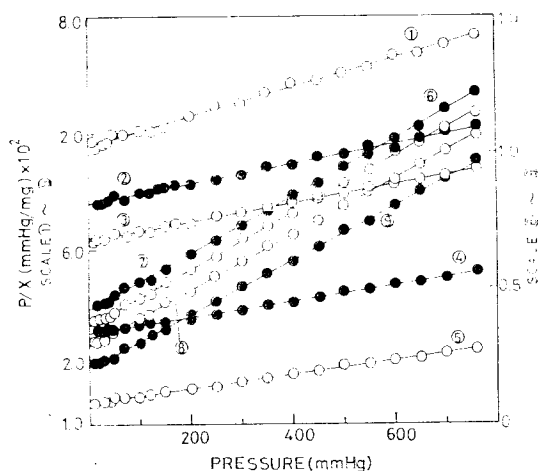


Fig. 7. Langmuir Plot for Ethanol

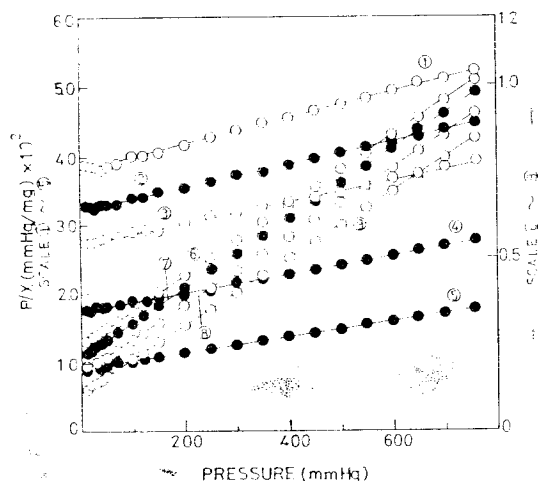


Fig. 8. Langmuir Plot for iso-Propanol

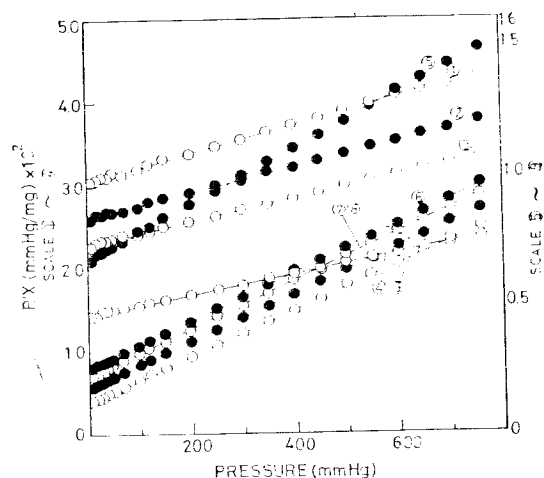


Fig. 9. Langmuir Plot for n-Propanol

0.0645, 0.0505, 0.0492, 0.0478, 0.0463 mm 에 對한 吸着等溫曲線을 나타내며 吸着等溫曲線 ⑤ ~ ⑨의 吸着量은 오른쪽 Scale 로 表示하였다.

Fig. 3 은 Benzene, Fig. 4 는 Acetaldehyde, Fig. 5 는 di-Ethyether, Fig. 6 은 Methanol, Fig. 7 은 Ethanol, Fig. 8 은 iso-Propanol, Fig. 9 는 n-Propanol 에 對한 同一한 條件下에서 吸着等溫曲線을 나타내고 있다. 여기서 보는 바와 같이 各各의 吸着等溫曲線을 Langmuir Plot 한 結果 直線으로 나타났으며 이것을 Least Square Curve fitting 하여 (4)式에서의 B 와 x_m 을 求하여 Table 1 에 表示하였다. 또한 여기서 x_m 은 試料가 완전히 有機溶媒증기에 依하여 單分子層으로 被覆되었을 때의 吸着量이므로, 各 試料에 對한 粉碎條件 760 mmHg 에서의 有機溶媒 吸着에 依한 被覆율(θ)을 (5)式으로부터 求할 수 있다.

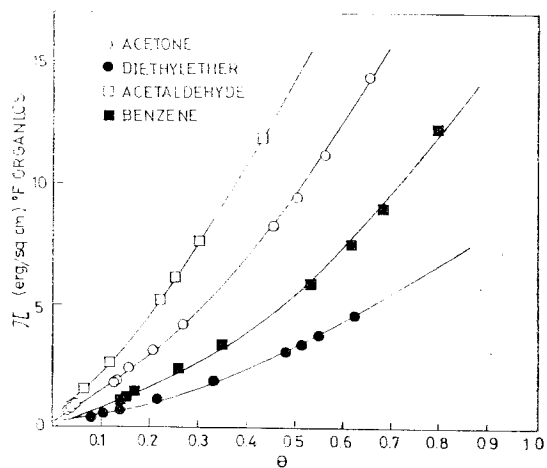
$$\theta = \frac{x}{x_m} \quad (5)$$

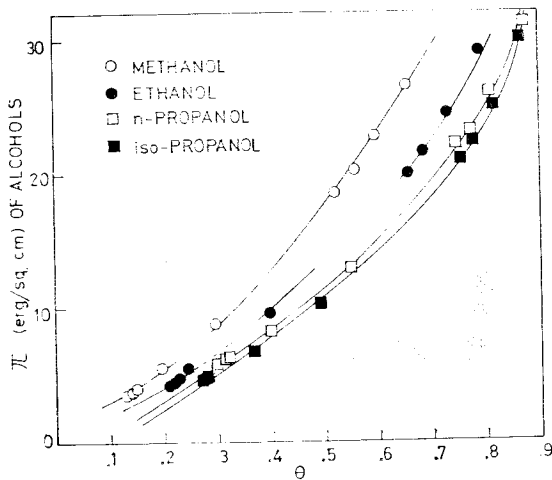
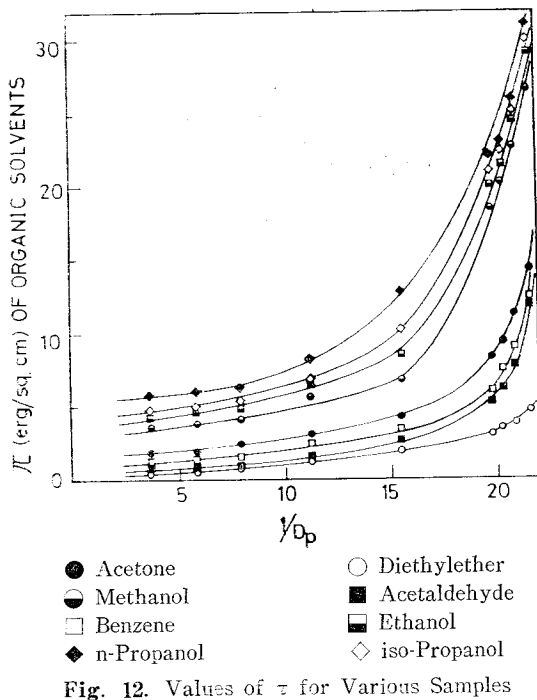
이렇게 求한 被覆율을 Table 1 에 表示하였다.

앞의 吸着等溫曲線으로부터 求한 自由表面에 너지 減少量이 試料에 有機溶媒가 흡착막을 形成하여 가면서 어떻게 變하는가를 알아보기 위하여, Fig. 10 과 Fig. 11 에서 被覆율에 對한 自由表面에너지 減少量을 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 被覆율이 증가하면 自由表面에너지 減少量도 증가함을 알 수 있다. 여기

Table 1. Constant of Langmuir equation

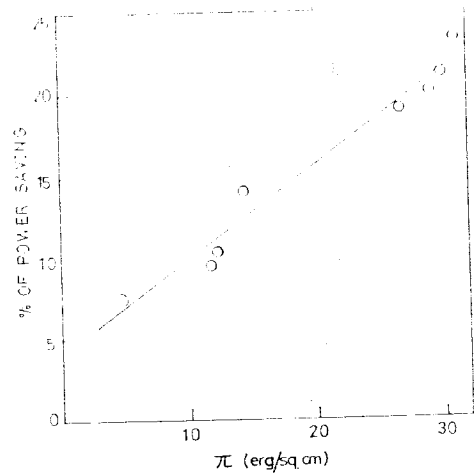
Organic Solvent	Sample No.	$B \times 10^4$	$xm(mg)$	θ
Acetone	1	1.879	4.721	.125
	2	2.023	5.254	.133
	3	2.548	5.710	.162
	4	3.436	6.574	.207
	5	4.853	7.588	.270
	6	11.00	8.630	.455
	7	13.32	8.756	.503
	8	17.05	8.883	.564
	9	24.96	9.061	.655
Benzene	1	2.101	3.658	.138
	2	2.328	4.071	.150
	3	2.616	4.425	.166
	4	4.636	5.094	.261
	5	7.132	5.880	.351
	6	14.90	6.687	.531
	7	21.31	6.785	.618
	8	28.63	6.883	.685
	9	50.88	7.021	.795
Acet-aldehyde	1	.4160	.170	.031
	2	.5121	.231	.037
	3	.6325	.308	.046
	4	1.028	.559	.072
	5	1.737	1.039	.117
	6	3.746	2.245	.222
	7	4.480	2.611	.254
	8	4.765	3.178	.304
	9	9.931	4.588	.433
Di-Ethy-lether	1	1.139	2.116	.080
	2	1.522	2.355	.104
	3	2.159	2.559	.141
	4	3.600	2.946	.215
	5	8.551	3.401	.332
	6	12.22	3.868	.481
	7	13.84	3.925	.513
	8	16.01	3.981	.549
	9	21.66	4.061	.622
n-Prop-anol	1	5.684	5.828	.302
	2	5.981	6.479	.313
	3	6.216	7.043	.322
	4	8.721	8.107	.399
	5	15.96	9.359	.548
	6	38.72	10.642	.746
	7	42.01	10.799	.773
iso-Pr-opanol	8	52.56	10.955	.811
	9	77.37	11.175	.872
	1	4.891	5.383	.271
	2	5.208	5.990	.280
	3	5.630	6.511	.300
	4	7.631	7.495	.367
	5	12.75	8.653	.492
	6	40.60	9.840	.755
	7	46.01	9.684	.778
	8	57.82	10.13	.815
	9	85.29	10.33	.866
Ethanol	1	3.345	5.168	.203
	2	3.634	5.751	.216
	3	3.833	6.252	.226
	4	5.421	7.196	.292
	5	8.732	8.308	.399
	6	25.19	9.447	.656
	7	28.71	9.587	.686
	8	35.67	9.725	.731
	9	49.47	9.920	.790
Meth-anol	1	1.991	4.856	.131
	2	2.113	5.405	.138
	3	2.264	5.875	.147
	4	3.222	6.742	.197
	5	5.497	7.807	.295
	6	14.22	8.877	.519
	7	16.28	9.008	.553
	8	19.22	9.138	.594
	9	24.79	9.321	.653

Fig. 10. Relation Between θ and π for Organics

Fig. 11. Relation Between θ and π for AlcoholsFig. 12. Values of π for Various Samples

서 Cement Clinker 粉碎時 有機溶媒증기를 첨가하면 Clinker 表面에 有機溶媒가 흡착막을 形成하여, 微粒子 表面에 作用하는 自由表面에너지를 흡수한다는 것을 알 수 있다.

유기용매증기 첨가시, 粉碎時間이 경과함에 따라 自由表面에너지 減少量의 變化를 알아보기 爲하여 Fig. 12 에서 $1/D_p$ 對 π 값으로 나타냈다. 이 그림에서 보면 $1/D_p$ 값이 증가함에 따라, 즉

Fig. 13. Relation Between π and Power Saving

분쇄시간이 경과함에 따라 自由表面에너지 減少량도 증가함을 알았다. 特히 D_p 값 0.65 以下에서는 π 값이 현저히 증가하기 시작하여 D_p 값 0.0505 以下에서는 π 값이 급격히 變하고 있다. 즉 앞서의 粉碎實驗⁷⁾에서 粉碎時間 8~14 時間에 해당되는 粒子의 D_p 값 0.0505~0.0463 에서 自由表面에너지 減少量이 급격히 증가하는데, 이 時間範圍는 粉碎助劑를 첨가할 경우와 안 할 경우와의 粉碎能의 差가 나기 시작하는 範圍에 해당한다. 또한 自由表面에너지 減少量의 순서는 n-Propanol > iso-Propanol > Ethanol > Methanol > Acetone > Benzene > Acetaldehyde > di-Ethylether 로서 이것은 Cement Clinker 粉碎時 各有機溶媒粉碎助劑의 粉碎能 증가순서와 같았다.

粉碎能^{7), 14)}과 自由表面에너지 減少量과의 關係를 Fig. 13 에 나타냈다. 여기서 自由表面에너지 減少量과 動力절감比와는 (6)식과 같은 比例關係를 갖음을 알 수 있었다.

$$PS = 0.5734\pi + 4.1459$$

이러한 結果로써, 有機溶媒증기가 粉碎助劑로서 使用될 때 粉碎能의 증가 原因은 有機溶媒증기가 固體인 Clinker 粒子表面에 흡착막을 形成함으로써 微粒子 表面에 作用하는 自由表面에너지^{12), 18), 19)}를 흡수하여 이 에너지를 減少시킴으로써 粒子끼리의 응집化現象을 防止하고 粉碎能의 自由運動을 助長하는 吸着現象에 있다고 볼 수 있다.

4. 結 論

Cement Clinker 粉砕時 粉砕助劑로서 有機溶媒 증기를 증가하는 경우 粉砕能이 증가하는 原因은 시멘트試料 微粒子 表面에 有機溶媒의 單分子層 흡착막을 形成하여 2次微粒子 形成의 原因이 되는 自由表面에너지를 흡수함으로써 2次微粒子 形成을 防止하는데 있다고 볼 수 있으며, 自由表面에너지 減少분이 粉砕能증가와 비례관계가 있으므로 自由表面에너지 減少量を 測定함으로써 粉砕助劑를 선택할 수 있다.

Nomenclature

B	Constant of Langmuir Eq.
D_p	Mean surface diameter, mm
M	Molecular weight
P	Pressure, mm Hg
PS	Percentage of power saving, %
R	Gas constant
S	Surface area of cement clinker, cm^2/g
T	Temperature, $^{\circ}\text{K}$
V_d	Dead volume, cm^3
V_s	System volume, cm^3
V_{st}	Standard volume, cm^3
x	Amount of organic solvent adsorbed, mg/g
x_m	Amount of adsorbent formed perfect unimolecular, mg/g
O	Fraction of unimolecular formed

References

1. Locher and Seebach, Ind, Eng. Chem., **11** 193. (1972).

2. Kennedy and Mardulier, Rock Prods., **78**, (1941).
3. 金昌圭, 金男紀, 성균관 대학교 논문집, **28** 43. (1980).
4. Dawley, Pit and Quarry, **57**(1943), 36.
5. 具溶會, "시멘트 심포지움," 대한 요업학회, 서울, p. 50. (1973).
6. Ziegler, "Schriftenreihe der Zement Industrie," Verein Deutscher Zementwerk, Germany, No. 19. (1956).
7. 金昌圭, 한국화학공학회지, **13**, 339. (1975).
8. 金昌圭, 성균관 대학교 논문집, **19**, 15. (1974).
9. 金昌圭, 金男紀, 성균관 대학교 과학기술 연구소보, **4**, 37. (1986).
10. 柳民樹, 석사학위논문, 성균관대학교, 서울, 1978.
11. 金昌圭, 梁斗錫, 金石柱, 성균관 대학교 논문집, **30**, 51. (1981).
12. S.J. Gregg, "The Surface Chemistry of Solids," 2nd ed., Chapman and Hall Ltd., London, p. 140. (1965).
13. 水渡荒川, "粉體比表面積測定裝置," 化學研究所, Japan.
14. 金昌圭, 李仁雨, 한국화학공학회지, **16**, 49. (1978).
15. F.M. Nelssen and F.T. Eggertsen, Anal. Chem., **30**, 1387. (1958).
16. 南宮寔, 河白顯, 裴孝廣, 高茂松, 한국화학공학회지, **4**, 211. (1966).
17. P.H. Emmett and S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **56**, 35. (1934).
18. Krupp, Advan. Colloid Interface sci., **1** 111. (1967).
19. Rumf, Chem. Eng. Tech., **30**, 144. (1967).
20. Fischer, Zem. Kalk Gips, **20**, 138. (1967).
21. Schneider, ibid., **22**, 193. (1969).
22. G. Jura and W.D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1356. (1973).