

고로 슬래그 시멘트 성능 개선을 위한 시멘트 첨가제

Daive Padovani* · Brendan Corcoran, 심 언 기
<Mapei SpA, Italy> <세일교역>

1. 서 론

근래 유럽에서는 고로슬래그(GBS: Granulated Blast-furnace Slag) 시멘트의 다양한 시장성에 부응하기 위하여 제품성능의 개선을 위한 노력들이 줄기차게 이루어지고 있어 이에 대한 유럽의 한 연구 실적 자료를 소개하고자 한다.

이 자료는 중부 유럽의 폴란드, 체코, 슬로바키아 및 이탈리아 등 서로 다른 4 개의 제철소로부터 공급된 고로 슬래그를 사용하여 각각의 개선 실적을 비교한 것이다.

이들 4 가지 GBS는 화학분석에 의하여 물성을 확인하고 그들의 분쇄성향과 수화경향을 여러 가지 분석 기법으로 조사했다.

높은 C₃A와 C₃S를 함유하는 표준 클링커를 사용하여 만든 CEM III/A 시멘트로 이들 GBS의 물성 경향을 조사하기 위해 분쇄조제의 투입 여부로 구분하고 시험실 분쇄설비에 여러 샘플들을 가지고 연속적으로 수행했다.

잘 알려진 분쇄조제의 특성 이외에도 이 시험에서 얻어진 자료를 통하여 그 첨가제가 수화에 대하여 뚜렷한 효과가 있어서 기계적 강도가 개선 된다는 사실이 극명하게 확인 됐다. 즉, 슬래그 자체가 갖는 특성상 수화현상은 서서히 진행되지만 첨가제로인하여 1-2 일 강도에서도 우수한 증강효과가 관찰되었다.

2. 첨가제 개발 배경

시멘트 생산에 GBS의 응용은 이 물질의 물리적 화학적 특성으로 인하여 20세기 초부터 시작되었다. 독일의 경우, 1909년 독일 표준국은 이 GBS를 시멘트 생산에 사용하도록 허용했다.

2001년 기준 유럽에서는 3종 포틀랜드 시멘트의 총량은 전체 시멘트 총량의 6.5%를 차지하며 2종 포틀랜드 슬래그 시멘트인 CEM II/A-S 와 II/B-S까지 합치면 10.7%에 달한다.


포틀랜드 시멘트에 비하여 슬래그 시멘트의 전통적인 이점은 화학침식에 대한 저항력이 훨씬 강하며, 낮은 수화열, 그리고 경제성이다. 또한 클링커 소요량을 줄여서 시멘트를 생산하므로 유럽에서는 이산화탄소의 방출규제로 인한 관련 세금의 절약을 기대할 수 있는 것도 큰 관심사이다.

이런 배경으로 GBS의 장점을 살리면서 한편으로는 단점을 극복할 수 있는 여러 시멘트 첨가제들이 슬래그 분쇄를 돕고 초기강도를 증진시키는 용도를 만족시키도록 개발되었다.

3. 슬래그의 특성

이 데이터를 얻기 위해 우리는 중부 유럽에서 슬래그 시멘트 생산에 가장 널리 쓰이는 4가지의 슬래그 시료, 즉 폴란드 슬래그, P 467, 체코 슬래그, C 345, 이탈리아 슬래그, I 598 그리고

Tab. 1 기초분석 (Elementary analysis)

			Cement Additives Division			MAPEI GRINDABILITY TEST			088/2004	
Sample identification			Chemical analysis							
ID number	Plant	kg (glass)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn ₂ O ₃	(CaO+MgO)/SiO ₂	SiO ₂ +CaO+MgO
P 467	P	2.817	37.67	5.89	1.61	43.79	5.61	1.12	1.31	87.1
C 543	C	2.878	39.75	9.95	2.56	39.07	10.43	0.40	1.25	89.3
S 603	S	2.879	38.68	7.35	0.79	41.27	8.15	0.98	1.28	88.1
I 598	I	2.837	35.28	10.63	0.92	46.73	6.49	1.10	1.34	82.5

슬로바키아, S 603를 가지고 시험했다. 실험실 분쇄설비에서 시멘트를 만들기 위해서 물성의 변화가 서서히 진행되는 슬래그 물질과 잘 어울리는 클링커, 즉 본질적으로 수용상태에서 높은 초기강도와 칼슘 수산화물이 훨씬 독립적인 높은 C₃A 와 C₃S를 함유하는 클링커를 채택하였다.

3.1 화학분석, 염기도 지수, Glass 성분함량

슬래그의 수화작용에 대한 가이드라인은 국가 표준으로 정해진다. 예를 들면, 유럽표준은 시멘트 표준으로 정해진다. 예를 들면, 유럽표준은 시멘트

트 공장들에서 사용하기 위한 슬래그의 특성을 아래와 같이 정의한다.

- 염기도 지수 (Basicity Index):
일반적인 계수는 (CaO+MgO) /SiO₂로 표현되고, 그 값은 1보다 커야 하고, 최대 활성 GBS지수는 1,2보다 크다.

- 3가지 주요 성분(CaO+MgO+SiO₂)의 합은 총 질량의 2/3 보다 커야 한다.
Tab. 1은 4가지 GBS의 원소분석 내용을 보여주고, Tab. 2는 염기도의 지수 및 주요 구성요소의 합을 보여준다.

Tab. 2 염기도 지수 (Basicity Index)

GBS Identification Number	(CaO+MgO)/ SiO ₂	SiO+CaO+MgO
P 467	1,31	87,07
C 543	1,25	89,25
S 603	1,28	88,08
I 598	1,34	82,50

Tab. 3 유리 함량 (Glass content)

	P 467	C 543	S 603	I 598
Glass content(%)	97.9	84.1	92.3	100
Crystalline content(%)	2.1 ***	15.9 **	7.7 *	-

주(註) :

* 미네랄 형태 : merwinite

고려해야 할 다른 관점의 하나가 glass phase의 함량이다. (Tab. 3 참조)

수화물성의 현상을 더 확실하게 하기 위하여는 슬래그가 급격히 냉각되는 것이 기본이다.

이처럼 물질의 구조가 크리스탈 같지 않고 낮은 에너지 잠재력으로 좀더 안정적이 아닌, 높은 에너지 잠재력을 갖는 유리처럼 되어야 한다.

** 미네랄 형태 : melilite + merwinite

*** 미네랄 형태: merwinite + C₃S

Method: XRD + Rietveld

이 경우, 슬래그 I 598은 유일하게 100%의 glass 함량을 갖고 가장 높은 염기도 지수로 가장 수화가 활발함을 보여 서로 다른 GBS들과 대조 된다.

따라서 효율이 낮은 방법으로 냉각된 슬래그 C 543은 그의 수화 물성을 최대로 발휘할 수 없다.

4. GBS의 분쇄 성향

위에 언급한 4 가지의 GBS의 분쇄성향 또한 조사했다. 이것은 시멘트 제품의 분말 도와 관련한 단위 소요에너지가 바로 이 슬래그의 분쇄성향에 달려 있으므로 시멘트 공정에서의 또 다른 중요한 요소이다.

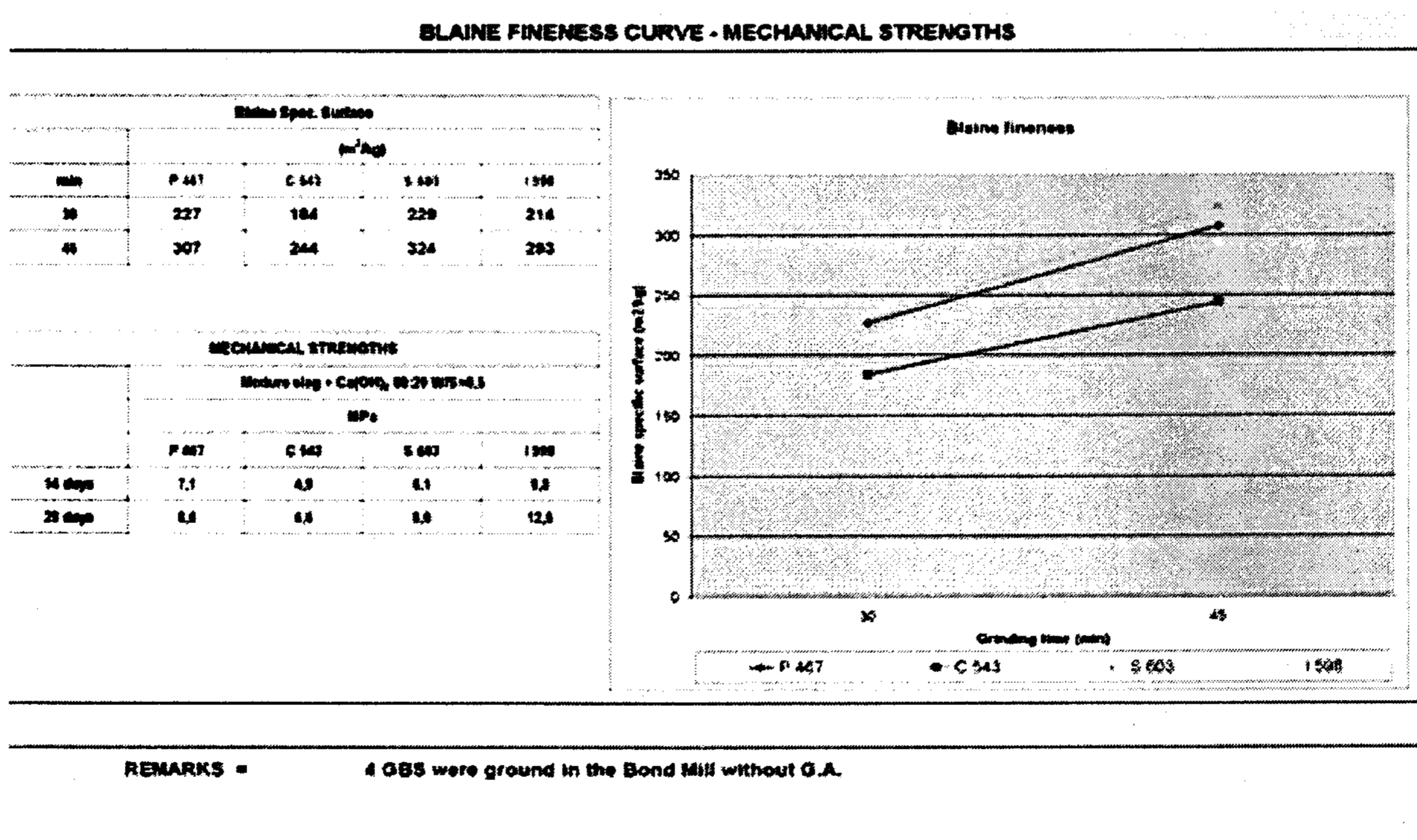
GBS를 24시간 동안 80°C에 건조시켜 본드형 실험실 분쇄기에서 45분간 분쇄했다. 그리고 시험은 신뢰성 높은 평균 자료를 얻기 위하여 반복되었다.

이 4가지의 슬래그는 Tab. 4에서 보는 바와 같이 특정한 Blaine에서 분쇄성향이 달랐다.

슬래그 S 603는 가장 연약했고 특히 슬래그 C 543는 가장 단단했다.

각기 슬래그는 그의 반응을 확인하기 위해 클링커 없이 활성제로써 칼슘 수산화물에 의해 수화되었다.

Tab. 4 Blaine과 강도(Blaine development and Strengths)



얻어진 강도의 수치를 비교하여 분말도와 상관 없이 우리가 이들 GBS를 높은 강도를 갖는 I 598과 P 467, 그리고 낮은 강도를 갖는 S 467과 C 543의 2 그룹으로 나눌 수 있음을 보여준다.

이러한 구분은 우리가 슬래그와 시멘트를 혼합하여 슬래그시멘트제품 시험에서도 반복할 것이다.

더 강한 강도를 갖는 두 가지의 GBS는 높은 염기도 지수와 glass함량에 의하여 결정된다는 사실이 강조된다.

아래 Tab. 4의 좌측에 4가지 GBS의 기계적 강도를 참조.

5. 시멘트 첨가물과의 상호작용

최근 슬래그 시멘트 제조에 채용되고 있는 분쇄 첨가제는 3 종류로 분류한다.

- 1) 순수 분쇄조제: G.A.(e.g. MA.G.A. / C 098)
- 2) 분쇄조제 + 화학적 압축강도 증강제: G.A. + (e.g. MA.G.A. / C 150)
- 3) 클링커 절약형 성능개선제(e.g. MA.P.E./S 500)

아래 Tab. 5는 위에 설명한 3종류의 그 특성을 요약하여 보여준다.

Tab. 5 분쇄효과와 강도
(Grinding effect and Strengths)

	G.A	G.A +	P.E
Production Increase	+++	+++	+++
Strengths Increase	+	++	+++

6. 슬래그 시멘트

위 4가지 슬래그는 각기 50% 의 슬래그, 45% 의 클링커, 5 %의 석고를 배합하여 실험실 분쇄설비에서 첨가물을 첨가 여부로 구분하여 같은 분쇄시간과 같은 시스템에서 같은 조건으로 3중시멘트(CEM III/A 32.5 R) 생산을 재현했다.

이 때 사용한 클링커의 광물구성비는 Tab. 6 과 같다.

Tab. 6 클링커의 주요 광물 구성비
(Main mineralogical clinker composition) %

C ₃ A	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF
11,90	67,12	8,14	8,00

다음 표 Tab. 7은 각 슬래그로부터 첨가제 없이 동일한 표준 클링커를 가지고 얻어진 강도와 분말도를 보인다.

클링커 없는 경우에서와 같이 2일 강도를 비교하면 15MPa을 넘은 그룹 (I 598 과 P 467) 그리고 10MPa을 약간 상회하는 그룹(S 603 과 C 543)으로 나눌 수 있다.

Tab. 7 CEM III/A 32,5 R의 평균 강도
(CEM III/A 32,5 R average strengths)

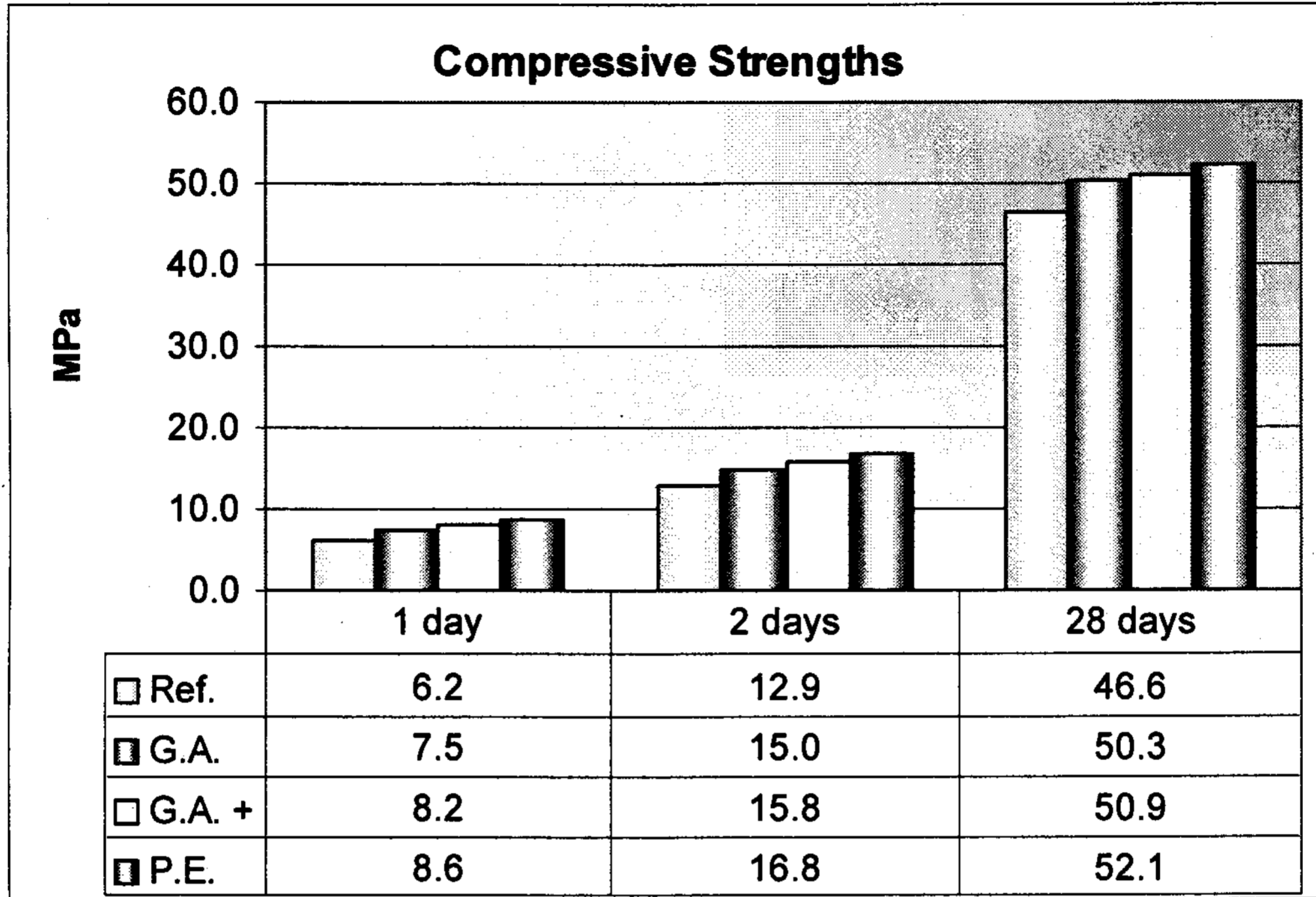
	S 603	I 598	P 467	C 543	Average
1day	5.2	7.5	6.5	5.5	6.2
2days	10.4	15.7	15.3	10.2	12.9
28days	46.7	50.4	48.8	40.4	46.6

클링커가 존재하는 실험에서도 좀 더 나은 GBS의 성능으로 최상의 시멘트가 생산 되지만 클링커 없이 시험한 결과와 동일한 순위가 다시 한번 얻어졌다.

다음 그래프는 시멘트 첨가제를 사용한 것과 사용하지 않은 것에 의해 얻어진 평균 압축강도의 결과를 보여준다.

7. 시멘트 첨가제

만일 첨가제 없이 얻어진 표준 자료에 비하여 3가지 첨가제로 얻어진 평균 강도 증강을 고려 하면, 우리는 높은 분말도와 상이한 입도 분포 덕분에 얻어진 증강과 첨가물의 화학적 효과 때문에 생긴 증가를 구분할 수 있다.

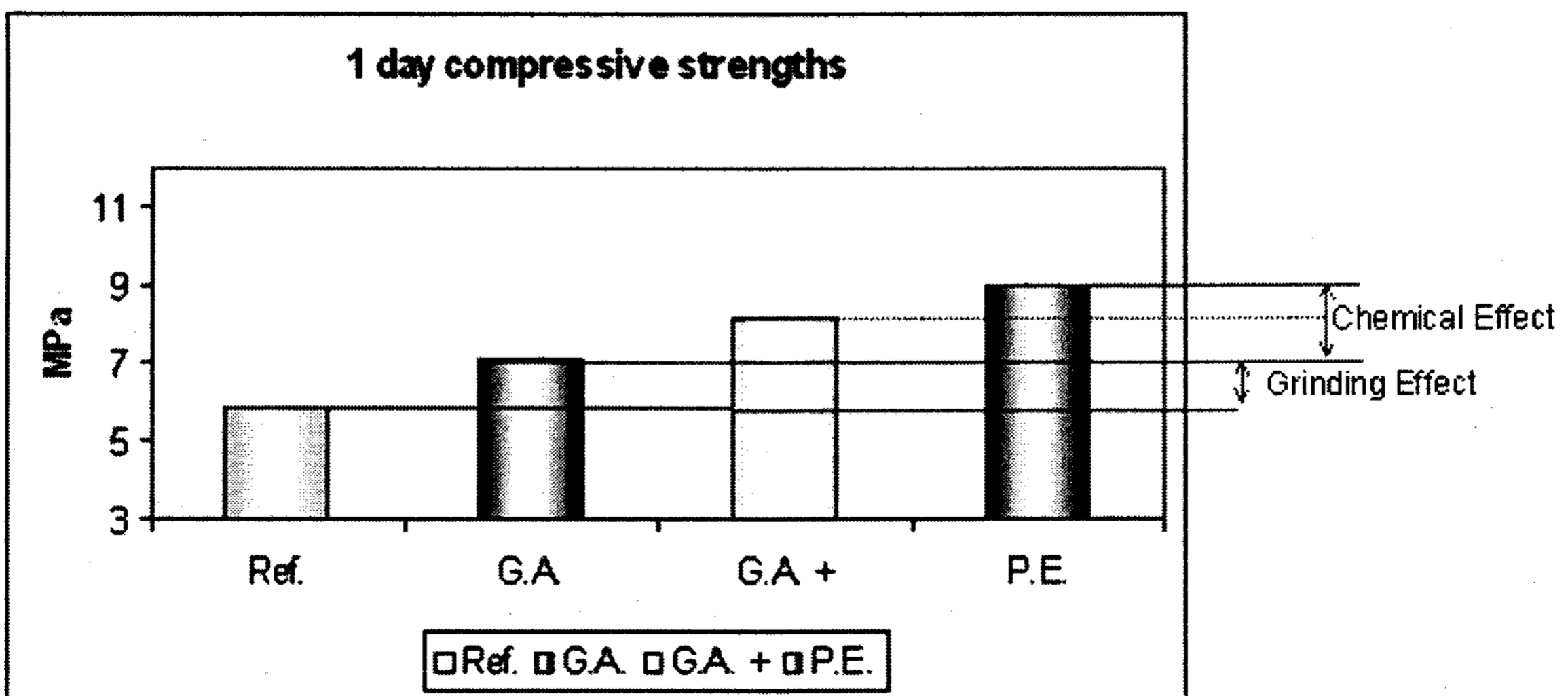


3개의 첨가물에는 분쇄 효력이 대체로 같다는 것을 고려하면, 특히 P.E. 그리고 G.A.+의 화학적 효과와 관련된 강도가 증가 되는 것은 총 강도 증가와 "분쇄효과"의 차이에 의해 나타난다.

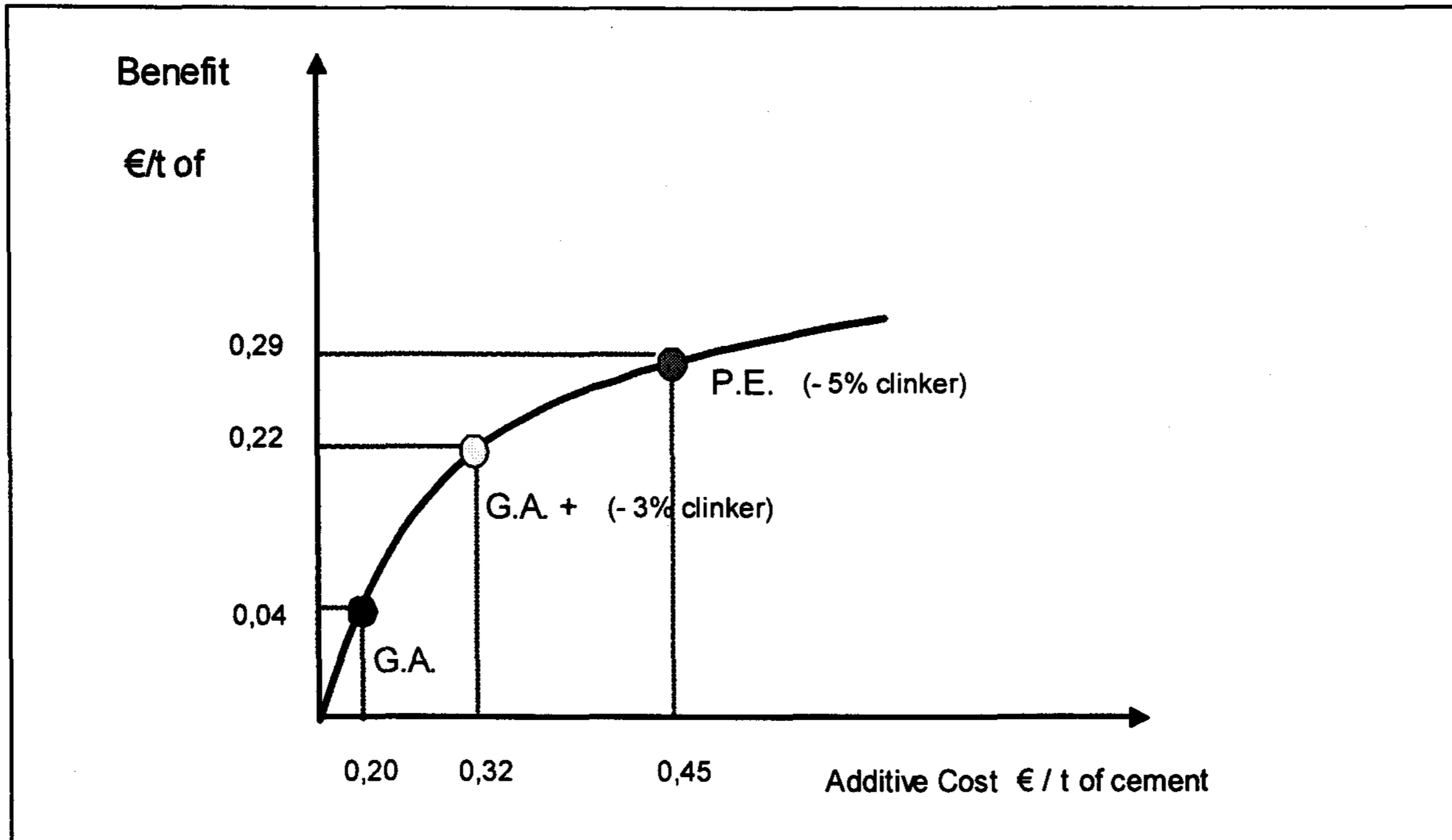
동등한 힘에 시멘트에 있는 광재의 힘 또는 백분율을 증가시키는 위하여 "화학적 효과"는 이용되는 그러나, 일반적으로 "가는 효력"은 선반의 매시 생산(t/h)을 증가하기 위하여 이용된다.

일반적으로 분쇄효과는 시간당 생산량 증가에 이용되지만, 화학적 효과는 흔히 강도의 증강이나 또는 대등한 강도에서 시멘트에 포함되는 슬래그의 비율로 나타낸다.

8. 시멘트 첨가제의 이점 (Benefits from Cement Additives)



Benefits from Cement Additives



- 주(註) a) 첨가제비용: 0,20 /t, 0,32 /t, 0,45 /t
 b) 첨가량: 0,03%, 0,04%, 0,20%
 c) 에너지비용: 0,06 /kWh, 단위전력소모량40 kWh/t
 d) 에너지 절감: 0,24 /t
 e) 클링커와 슬래그 비용의 차이: 10/t

보통 슬래그 시멘트 생산량 증가는 다음 기능에 의거 대략 5-20% 를 기대할 수 있다.

- * 분쇄물의 분말도
- * 분쇄설비의 형태 및 분급기 회로
- * 피 분쇄물의 본질

이제 슬래그시멘트 생산현장에서의 생산량 증가를 위하여 정해진 분말도와 품질조건하에서 시멘트 첨가제를 사용하여 10%의 생산 증가를 고려해본다면, 여기 예와 같이 서로 다른 시멘트 첨가제로부터 아래와 같은 이득을 얻을 수 있다.

9. 마치면서

지금까지의 GBS 특성실험을 통하여 얻은 결과

자료를 중심으로 아래와 같이 요약할 수 있다.

GBS의 기계적 강도는 두 그룹으로 나눌 수 있다. 높은 강도를 갖는 두 GBS는 역시 높은 열기도 지수를 갖는다.

1.2 에 대하여 1.3, 그리고 첫 번째 48시간 이내에 더 큰 열을 나타냈다. 그리고 더 많은 glass 함량을 가진다.

분쇄 성능에 관하여도 하나는 분명히 다른 하나, C543보다 더 단단하고, 비록 다른 두 중간 급 GBS에 가까웠지만 S603은 더 쉽게 분쇄되었다.

조사된 GBS의 분쇄 성질과 나타난 기계적 강도 사이에서는 직접적인 상호 관련이 없었다.

시멘트 첨가물들은 분쇄는 물론 중장기 강도 외에도 특히 초기강도를 높여주는 역할을 하므로 전형적인 슬래그시멘트의 문제가 해결되어 슬래그시멘트 생산을 위해서는 매우 이상적이다.

시중에 나오는 GBS는 각기 그 생산지에 따라서 그들의 성능 조건들이 서로 다르기 때문에 슬래그의 유용도를 평가하기 위하여는 실질적 테스트가 필요하다.

비록 슬래그의 화학적 물리학적 특성이 복잡한 분석 기술들을 요구하더라도 그렇게 하므로 인하여 슬래그의 수화반응에 대한 매우 유용한 정보를 얻을 수 있기 때문이다.

슬래그시멘트에 사용하기 위한 적절한 시멘트 첨가제들은 3종으로 분류할 수 있다.

GA : 분쇄 생산 성능을 높이기 위한 것
 GA+ : 시멘트 품질 향상을 위한 것
 PE : 클링커 소요량을 절약하기 위한 것

< 참고 문헌 >

1. www.cembureau.be
2. J.Alexandre, J.L. Sebileau: Le laitier de haut fourneau
3. A.Bravo, T.Cerulli, M.G.Giarnetti: Grinding aids: a study on their mechanism of action - 11th International Cement Chemistry Conference, 2003.
4. L.Sottili, D.Padovani, A.Bravo: An aid to grinding - International Cement Review, issue september 2002
5. L.Sottili, D.Padovani: Grinding aids, cement quality improver - Cemtech 2001
6. G.Frigione: Idee attuali sulle loppe basiche di altoforno - Industria Italiana del Cemento, 1962
7. N.Fratini, R.Marotta, G.Schippa: Sulla idraulicità delle loppe di altoforno italiane - Industria Italiana del Cemento, 1962
8. N.Fratini, R.Marotta, G.Schippa: Valutazione della idraulicità delle loppe granulate di altoforno - Industria Italiana del Cemento, 1964
9. P.Z.Wang, V.Rudert, R.Trettin: Influence of the MgO content on the hydraulic reactivity of granulated blastfurnace slag - Zement Kalk Gips International, issue 11/2003
10. A.Ehrenberg: Investigations into the grinding resistance of granulated blast-furnace slag - Zement Kalk Gips International, issue 03/2003
11. L. Sottili, D. Padovani: Einfluss von Mahlhilfsmitteln in der Zementindustrie, ZKG International, (a) Teil 1, vol. 53 (10), 2000, pp. 568-575; (b) Teil 2, vol. 54 (3), 2001, pp. 146-151