

광재 조합물 소성에 관한 연구

박기형, 송한식, 전성순, 김종희
한국 과학원 재료공학과
(1978년 9월 15일 접수)

The Firing of Slag Containing Batch

K. H. Park, H. S. Song, S. S. Chun, C. H. Kim
Dept. of materials science, KAIS
(Received 15 September 1978)

ABSTRACT

The effects of slag particle size, Na_2SO_4 addition and sulphide in slag to the foam formation was investigated. This investigation showed that the slag particle size and the amount of Na_2O had produced effects on the size of the foam, foam distribution and firing temperatures. In addition to that the amount of sulphide loss during the firing was controlling factor for the foam formation. The smaller slag particles and higher firing temperatures increased the loss of sulphide in the slag. The addition of Na_2SO_4 in the slag batch was likely to inhibit the foam formation. The larger slag particles resulted in the larger foam size and tended to be increasing the batch firing temperature. The main constituents of slag formed glass consisted of wallastonite and glassy phase. It is believed that the controlling the slag particle size and the amount of Na_2SO_4 in the slag batch will probably be main factors in foam formation.

I. 서론

고로 슬래크의 단순한 이용으로는 시멘트의 원료로 사용되어 건축재로서 많이 사용되어 왔다. 근래에 와서는 슬래크를 또는 슬래크거품 유리와 같은 공업재료로서 이용하는데 많은 관심을 가져오게 되었다. 슬래크의 조성은 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계로 이루어 졌으며 미량으로 금속황화물(FeS , MnS , CaS , Na_2S)이 포함되어 있다. 이러한 조성을 갖는 슬래크는 높은 결정화 경향, 잠재 수경화력, 그리고 높은 반응성 등의 여러 성질을 가지고 있다. 특별히 금속황화물의 분해로 말미암아 생기는 SO_2 가스는 슬래크거품 유리를 만드는 기포형성제로서 이용되어 왔으며 이러한 SO_2 가스 방출이 기포형성에 미치는 영향은 슬래크거품 유리를 만드는 원료배치 조성분인 슬래크의 입자의 크기, 그리고 황화물의 양, 또는 종류, 그리고 소성온도 및 가열속도 등에 민감하다는 여러 연구자들의 보고도 있거니와 C. J. B. Fin

Cham, F. D. Richardson⁽¹⁾ 등의 보고에 의하면 슬래크중의 유황의 용해는 산화분위기 일때는 황산염 형태로 용해되며 환원분위기 일때는 황화합물의 형태로 용해된다고 하였고 특히 고로의 작업조건이 코우크스에 의하여 환원성 분위기가 유지됨으로 슬래크중에는 황산염보다도 황화물이 훨씬 많이 용해되어 있음을 말하고 있다. 이러한 고로 슬래크내의 황화물은 산소공급이 충분할 때에는 SO_2 가스를 방출한다. 본 연구에서는 슬래크거품 유리에서 기공율의 증가 또는 균일분포를 위한 새로운 첨가물의 탐색 나아가서 슬래크내의 황화물의 분해로 인한 SO_2 가스의 손실을 측정하여 슬래크의 입자의 크기, 그리고 소성온도와 기포형성간의 관계를 조사하였다.

II. 실험 방법

1. 원료와 배치의 조성

포함중합 제철에서 나오는 고로 슬래크와 김철 규석

(SiO₂ 99.5%)과 용재로서 시약급 Na₂CO₃와 Na₂SO₄를 사용하였다. Table 1은 국립지질연구소와 국립표준연구소에서 얻은 포함중합제질의 고로 슬랙과 김천 규석의 화학분석의 결과를 나타낸 것이다. 기초실험에서 얻은 결과를 보면 기포는 슬랙배치가 유리화되면서 만들어지게 되므로 먼저 배치를 소성온도에서 유리화 될 수 있는 조성으로 만들기 위해 김천 규석을 첨가하여 슬랙배치의 실리카 함량이 55-59%가 되도록 하였다. Na₂CO₃의 첨가는 Na₂O의 성분으로 4-8%가 되도록 첨가하였다. 이렇게 해서 얻은 슬랙배치의 조성의 화학성분비는 Table 2와 같다.

2. 분쇄와 입도분리 그리고 혼합

고로 슬랙과 규석을 각각 로울러 밀에서 조분쇄한 다음 미분쇄기에서 미분쇄하였고 이들을 체로 분리하였다. 분쇄된 슬랙은 흡수성이 있어⁽²⁾ 잘 뭉쳐지므로 체로 분리할 때 특별한 주의가 필요하다. 슬랙과 소다회는 흡수성이 있으므로 건조혼합시 입자간의 응집이 생겨 균일혼합이 어려우므로 배치 화학식에 맞도록 각 원료를 정량한 다음 혼합물을 아세톤과 같이 알루미나 보울 밀에 넣고 40 rpm의 회전속도로 약 2시간 습식

밀링을 하여 균일한 혼합물을 만들었다. 이렇게 해서 얻은 혼합물은 분쇄기에서 꺼내어 아세톤은 증발시켜 건조한 다음 밀폐된 용기에 보관하였다.

Table 1. Chemical Composition of POSCO Slag and Kim Chun Quartz

Raw materials Chemical components	POSCO slag (w/o)			Kim Chun(1) quartz (w/O)
	(1)	(2)	Average value	
SiO ₂	32.8	34.12	33.46	99.5
TiO ₂	0.47	0.23	0.45	—
Al ₂ O ₃	16.9	16.41	16.6	0.08
Fe ₂ O ₃	0.75	0.79	0.77	—
CaO	39.5	39.8	39.7	0.02
MgO	7.20	7.26	7.22	—
MnO	0.72	0.13	0.42	—
Total S	0.77	0.66	0.71	—
Total	99.11	99.40	99.23	99.6

- (1) 국립 지질조사 연구소의 분석 결과
- (2) 국립 표준 시험소의 분석 결과

Table 2. Chemical Composition of Batch

Component	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	Total S	Total
w/o	55.22	0.19	9.02	0.43	21.96	3.85	0.23	8	0.39	99.25

3. 소 성

소성을 드가니는 부국요업사에 의뢰하여 지름 3cm 높이 4cm 두께 0.5cm 인 원통형 모양으로 만들었다. 이 드가니에 균일하게 혼합된 배치를 약 반경도 채운 다음 200°C에서 10분간 예열한 다음 800°C로 유지된 전기로에 넣고 4°C/min. 의 가열속도로 승온하였다. 이때 시료가 충전된 도가니 전체의 온도가 균일하게 유지 되도록 안지름 9cm 두께 1cm 높이 12cm의 점토 질도가니에 시료도가니를 넣어서 가열하였다. 기포가 형성되는 온도에서 20분간 가열한 다음 도가니를 로에서 꺼낸 다음 공냉시켰다.

4. 현미경 조직 검사

기포의 크기와 분포 그리고 미세조직을 관찰하기 위하여 시편의 중심부는 다이아몬드 절단기로 절단하여 단면을 육안으로 관찰할 수 있게 만들었고 미세조직을 관찰하기 위해 일부의 시편을 베이클라이트에 고정시

킨 다음 연마하였고 2%HF 용액에서 10초 그리고 1:1 비의 염산용액에서 30초 동안 부식시키고 물에 씻은 다음 건조시켰다. 그리고 Research II Metallograph (Bausch & Lomb 사 제품)을 사용하여 미세조직을 관찰하였다.

5. 슬랙에서 방출되는 SO₂기체 정량

슬랙을 공기중에서 가열할 때에 발생하는 SO₂기체 정량은 W.E. Brownell⁽³⁾이 행한 SO₂정량분석 방법을 사용하였다. Fig.1은 SO₂기체정량에서 사용한 장치와 그림이다. Kanthal A-1의 발열체를 사용하여 전기로의 온도균일 영역은 5cm로 하였다. 석영관을 연소관으로 사용하였으며 시료를 담은 용기는 고순도 알루미나 보우트를 사용하였다. 시료를 로내에 넣기전 적정용 용기는 약 100ml의 묽은 염산 30ml conc HCl/1l)과 42g KI/1l)를 포함하는 2ml의 녹말용액 및 엷은 청색을 나타나게 한 단량의 KIO₃ 용액(0.428 g/1l)으로 채웠다. 슬랙시료를 로내에 넣자마자 건조공기를

1, 100ml/min. 의 속도로 연소관을 통과시켰으며 이 동기는 시료에 적 방출되는 SO₂ 기체를 적정 용기속으로 보내는 역할을 한다.

기체의 방출에 의해 적정 용액의 청색이 없어지면 뷰렛으로부터 KIO₃ 용액을 연속적으로 첨가하여 적정

하였으며 이때의 시간과 KIO₃의 소비량을 기록하였다. 슬랙에서 나오는 SO₂ 기체의 정량은 각각 1, 005°C 와 1, 110°C 에서 행하였으며 시료의 양은 슬랙 단독의 경우는 약 1g 배치의 경우는 약 1.3g 을 취하였다.

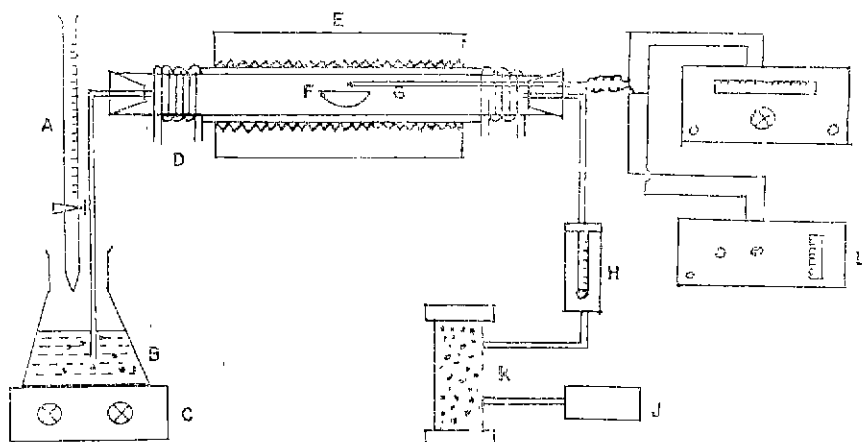


Fig. 1 Apparatus for continuous titration of SO₂

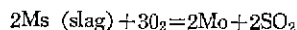
- | | | |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| A: KIO ₃ solution. | E: Quartz tube furnace. | I: Temp. controller. |
| B: HCl+KI+H ₂ O+starch. | F: Sample boat. | J: Air compressor. |
| C: Heater. | G: Pt-13Rh thermocouple. | K: CaSO ₄ drierite. |
| D: Cooling jacket. | H: Flow meter. | L: Temp indicator. |

III. 결과 및 고찰

1. 슬랙내의 유황 손실

슬랙 단독의 경우와 대치 혼합물로 나누어서 SO₂ 기체정량을 1, 005°C 와 1, 110°C 에서 행한 분석결과를 슬랙중의 유황의 시간에 따른 손실량으로 환산하여 Fig. 2 에 나타내었다. 슬랙내의 황화물이 소성온도에서 분해하여 SO₂ 로 변하는 것을 조사하기 위해 두 종류의 입도 범위 즉 62μ~74μ (-200~+230 mesh)와 88μ~105μ (-170~+200 mesh)를 가진 슬랙을 사용하였다. 편의상 입도의 전자를 p-1. 후자를 p-2로 정하였다. Fig. 2 를 관찰해 보면 초기에는 급격한 유황의 손실이 보이다가 시간이 경과함에 따라 그 손실속도가 완만해지고 120분 후에는 거의 손실이 일경해짐을 알 수 있다. 온도가 높은 경우는 낮은 경우보다 손실속도도 크고 동시에 양도 많은 것을 볼 수 있고 또한 같은 조건하에서 입자크기가 작은 것이 (p-1) 큰 것 (p-2) 보다 유

황의 손실량이 많았고 높은 온도(1, 110°C)에서는 입자의 크기차로 인한 유황의 손실량의 차도 낮은 온도(1, 050°C) 때 보다 더 많은 것을 관찰할 수 있다. 이와같은 관찰은 W. H. Mahring 와 그의 동료들이⁽⁴⁾ 보고한 바와 같이 슬랙의 유황분 손실은 산화분위기에서 슬랙 입자가 작을수록 더 빨리 진행되며 특히 높은 온도에서는 그 손실의 속도가 크다는 결과와 일치한다. 한편 슬랙 단독의 경우가 다른 물질과 혼합되어 이루어진 배치의 경우보다 유황의 손실이 더 빠르게 진행되었고 초기에는 두 경우 모두 비슷한 정도로 유황의 손실을 보이고 있으나 시간이 경과함에 따라 배치의 경우에는 유황의 손실이 거의 증가하지 않고 반면에 슬랙 단독의 경우에는 상당량의 손실을 보이고 있다. 이와같은 현상은 A. K. Biswas 와 G. R. Bashforth⁽⁵⁾가 보고한 바와같이 슬랙중의 황화물(FeS, MnS, CaS, Na₂S) 이 공기중의 산소와 아래식과 같이 반응하여 SO₂ 기체를 방출하게 되므로 배치로 된 시료는 슬랙 단독의 경



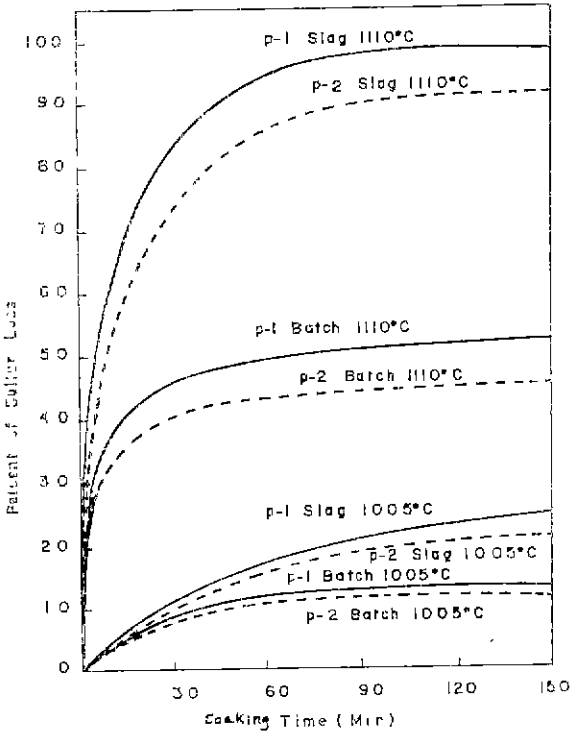


Fig. 2 Loss of sulfur content in slag and batch vs soaking time at various temperature.

우보다 일정한 시간이 경과한 후에 유황의 손실이 거의 없게되는 것은 배치중에 있는 Na_2CO_3 가 분해하여 CO_2 를 방출하고⁽⁶⁾ 동시에 유리질을 형성하여 슬래크의 입자를 둘러싸게 됨으로 산소와의 접촉이 억제되고 따라서 위와 같은 반응으로 인한 산화가 어렵고 결과적으로 유황의 손실이 작아지게 된다고 볼 수 있다. 1, 110°C에서 슬래크 단독의 유황의 손실을 보면 입자가 작은 슬래크 (p-1)에서는 10분 후에는 슬래크중에 있는 전체 유황의 거의 50% 이상이 손실되어 있으며 120분 후에는 유황의 손실은 98%로 거의 슬래크내의 모든 유황이 손실되고 있음을 알 수 있다. 입자가 큰 경우에는 (p-2) 거의 같은 모양으로 유황의 손실이 이루어지고 있으나 120분 후에는 92%의 손실을 보여주고 있으므로 입자가 큰 경우에는 유황의 손실이 상당히 느린것을 보여주고 있다.

2. 기포양상과 그의 관찰

박현수⁽⁷⁾가 얻은 자료를 근거로 해서 기포형성온도 (1, 150°C-1, 200°C)에서 여래가지 입도를 가진 슬래크

배치를 가지고 다포성 물질을 만들고 기포형성 과정에서 슬래크의 입자의 크기와 기포형성 온도 그리고 첨가물이 기포양상에 미치는 영향에 대한 결과를 보면 첫째로 슬래크의 입자가 작을 수록 거품에 크기나 양은 작은 것을 알 수 있다. Fig. 3은 4가지 종류의 슬래크 입자에 Na_2CO_3 8%와 규석 37%를 첨가하여 만든 배치로서 1, 200°C에서 기포가 나타난 시편의 사진을 나타낸 것이다. 여기서 보는 바와같이 슬래크의 입자가 큰 시편일 수록 큰 기포를 많이 만들고 있음을 볼 수 있다. 이것은 역시 유황의 손실량은 조사한 결과에서도 나타난 바와같이 입자가 작은 경우 기포형성온도 이전에 많은 양의 황화물이 분해하여 손실되므로 기포형성 온도에서 기포를 만들 수 있는 황화물의 감소를 초래하는데 기인된다고 생각할 수 있다. 소성온도와 시편의 단면에서 볼 수 있는 기포의 크기와 분포를 나타낸 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 관찰할 수 있는 것은 소성온도가 기포발생온도보다 낮을 경우에는 온도의 증가에 따라 소결현상으로 말미암아 수축하였다가 (Fig. 4a) 온도가 기포발생영역으로 가까워짐에 따라 기포를 만들고 동시에 전체 체적도 늘어서 다시 용기 전체에 충전되는 것을 알 수 있고 여기서 낮은 온도에서는 작은 기포들이 존재하고 온도상승과 더불어 이들 기포들이 합쳐서 큰 기포를 만들고 있음을 알 수 있다. 또한 point counting 방법으로 기공율을 구한 결과 온도변화에 무관하게 60%내외의 기공율을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 위에서 언급한 수축 현상과 이에 뒤따르는 기포생성 양상을 Fig. 5에서 자세히 관찰할 수가 있다. 이는 처음에 가열로 인하여 수축되었던 것이 도가니 상부의 온도가 기포발생온도에 가까워짐에 따라 기포가 형성되고 동시에 팽창되는 것을 보여주고 있다. Fig. 6는 슬래크배치의 슬래크의 입자의 크기 범위가 $105\mu \sim 125\mu$ 이고 Na_2O 의 양이 각각 4%와 8%인 것을 가지고 1, 200°C에서 20분간 소성한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 보면 Na_2O 의 양이 4%인 것은 이 소성 온도에서 전혀 거품을 형성하지 않았으며 반면 Na_2O 의 양이 8%인 시편에는 기포가 많이 형성된 사실을 볼 수 있고 이것을 박현수⁽⁷⁾가 행한 실험결과와 비교해 볼 때 슬래크의 입자가 크면은 Na_2O 의 양이 같아해도 기포형성온도는 높아질 것을 알 수 있다. 이와같은 현상은 Na_2O 로 말미암아 유리질이 형성되더라도 슬래크의 입자가 크므로 슬래크 입자의 용해가 느리고 따라서 기포를 생성할 수 있는 충분한 유리질의 형성이 지연되므로 Na_2O 의 양이 많아져 주어진 소성온도에서 유리질이 많이 만들어지거나 아니면 소성온도를 높여주면

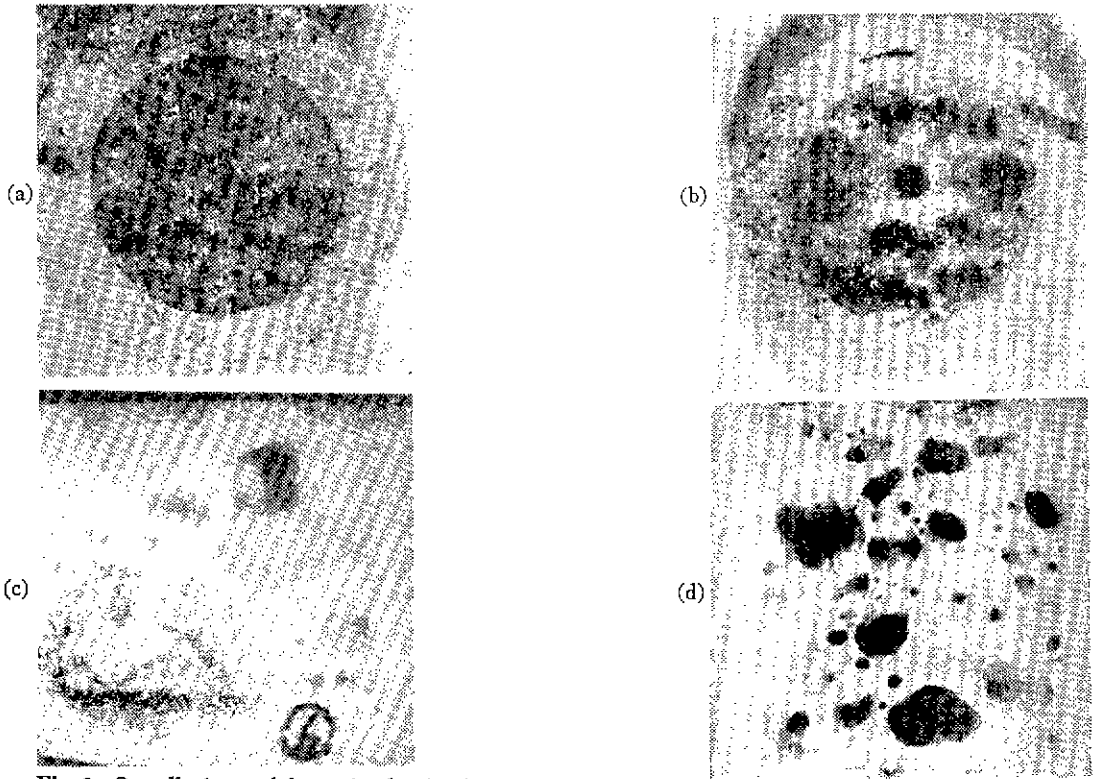
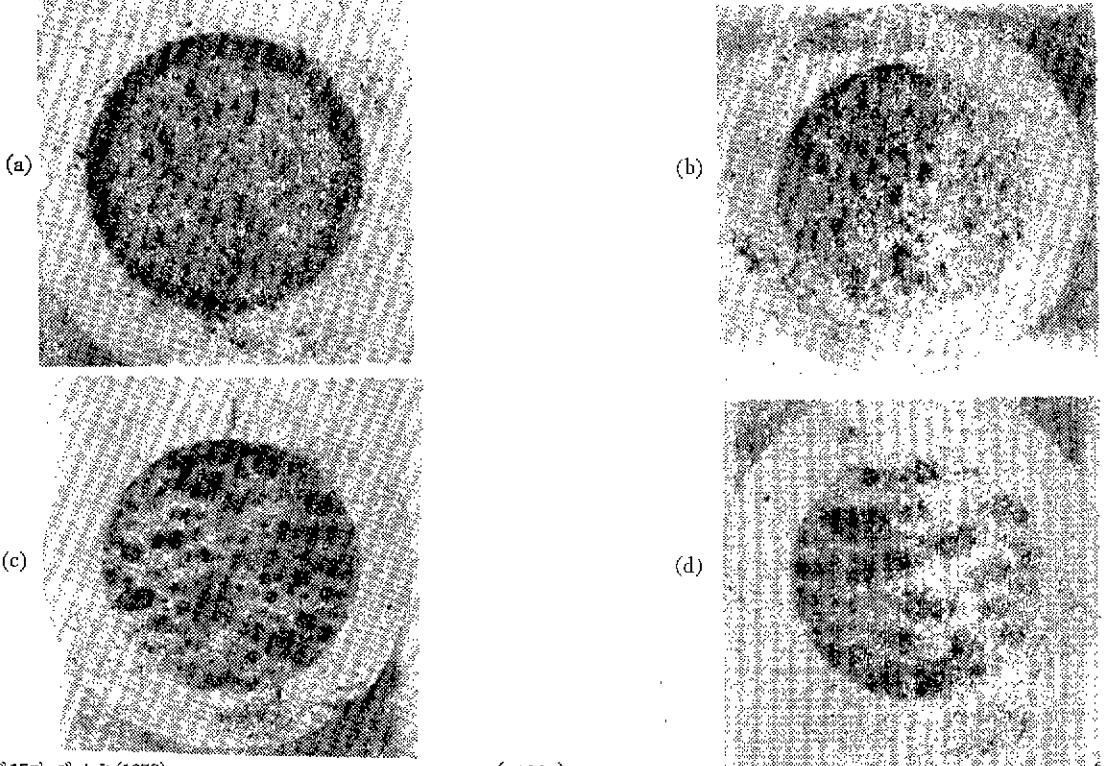


Fig. 3 Overall view of foams in slag batch made with different particle size (fired at 1,200°C).
(a) -200+230 mesh (b) -170+200 mesh (c) -140+170 mesh (d) +120 mesh



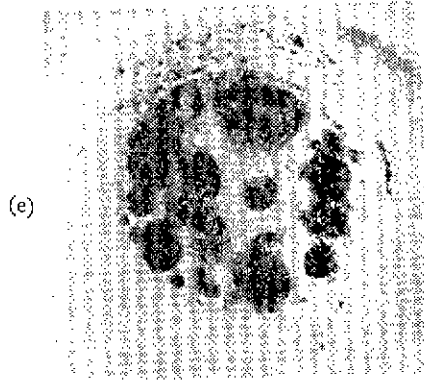


Fig. 4 Overall view of forms in slag batch fired at various temperature (particle size range -170-+200 mesh)

(a) 1,155°C (b) 1,165°C (c) 1,175°C (d) 1,185°C (e) 1,200°C

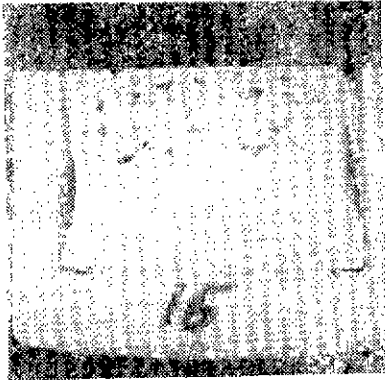


Fig. 5 Cross section view of fired slag batch showing shrinkage before foam formation (bottom of crucible has 10 -20°C lower than upper part of the crucible).

르 슬랙의 용해반응을 촉진시켜 기포를 만들기엔 충분한 색상을 만들어 주어야 될 줄로 생각된다.

3. Na_2SO_4 의 영향

알카리 원으로서 Na_2SO_4 를 첨가했을 경우의 기포양상을 관찰해본 결과가 Fig.7에 나타나 있다. 입도가 $63\mu(230\text{mesh})$ 이하의 슬랙에 8% Na_2O 를 Na_2CO_3 로서 충당시킨 시편과 8% Na_2O 중 2% Na_2O 를 Na_2SO_4 로서 충당시킨 시편을 비교해 보면 전자의 경우는 거품의 크기가 불균일한게 분포되어 있으나 후자의 경우는 상당히 균일한 미세기포로서 구성되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 미세기포의 발생은 Na_2SO_4 가 분해할 적에 생기는 O_2 로 말미암아 슬랙내에 있는 유황의 산화가 촉진되리라 생각되며 따라서 기포형성에 기여되는 유화물의 양의 감소로 인하여 기포가 미세화 됐다

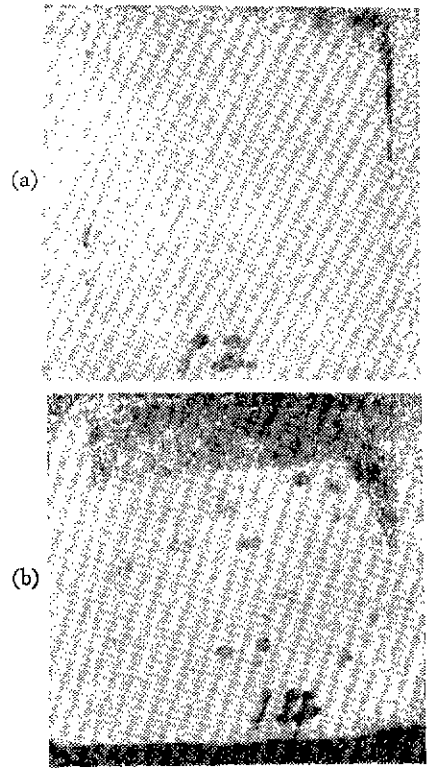


Fig. 6 Cross section view of fired slag batch with different amount of Na_2O .

(a) 4% Na_2O (b) 8% Na_2O

고 판단할 수 있다.

4. 미세조직 관찰

입자가 비교적 작은 입도범위의 슬랙을 가지고 1,165

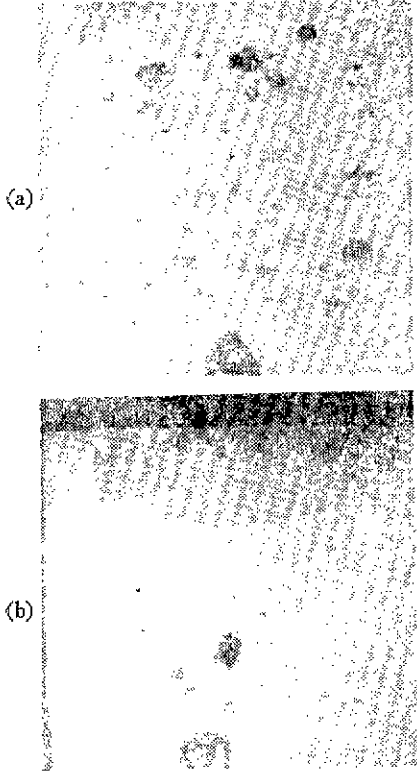


Fig. 7 Cross section view of fired slag batch with Na_2SO_4 addition.

- (a) 8% Na_2O from Na_2CO_3
- (b) 6% Na_2O from Na_2CO_3 and 2% Na_2O from Na_2SO_4

$^{\circ}\text{C}$ 와 $1,185^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 소성한 시편들의 미세조직을 관찰한 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. X-선 회절 분석에 의하면 슬랙 원료중의 주광물상은 melilite임을 알 수 있었고 소결한 후의 주광물은 wallastonite였다.

결 론

1. 유황의 손실량은 슬랙의 입자가 작은 경우가 큰 경우보다 많았으며 저온 보다는 고온에서 더 많은 유황의 손실을 보여주었고 또한 배치의 경우보다 슬랙만의 시료에서 유황손실이 큼을 나타내었다.
2. 슬랙배치를 가열하면 먼저 소결현상으로 수축했다가 다시 기포형성온도에서 기포를 만드는 동시에 체적이 늘어남을 볼 수 있다. 또한 본 실험에서 행한 슬랙 입자 크기의 범위에서는 입자가 큰 슬랙에서 큰 기포들을 많이 형성하고 있었으며 조성이

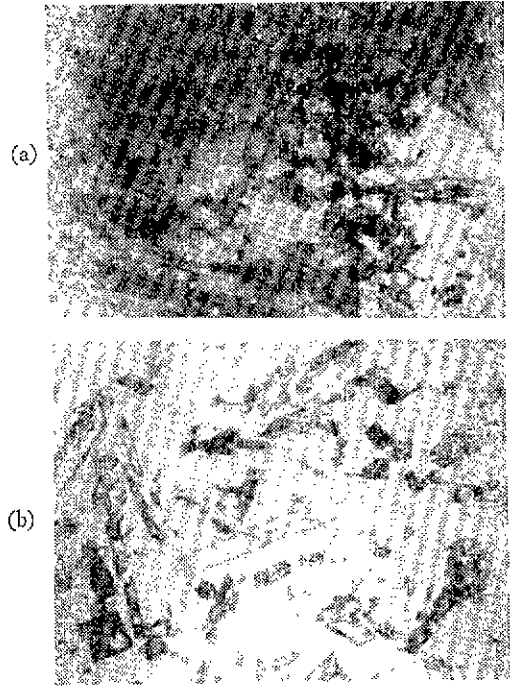


Fig. 8 Microstructure of fired slag batch at different temperature(platelets are wallastonite) $\times 500$
(a) $1,165^{\circ}\text{C}$ (b) $1,185^{\circ}\text{C}$

- 같은 경우에는 입자가 큰 슬랙으로 된 배치가 기포형성온도도 높아짐을 나타내었다.
3. Na_2SO_4 의 첨가는 기포형성을 저해하는 현상을 보 더주었으며 따라서 적당량의 첨가와 더불어 다른 조건을 조절함으로 균일한 기포의 분포를 가져오 리라고 생각된다.
 4. 본 실험에서 취급한 조성에서는 소성으로 인하여 기포를 만든 후에는 대부분이 wallastonite의 결정 상을 나타내었다.

REFERENCES

1. F.D. Richardson and J. H. E. Jeffes, "The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making VI Sulphide", *J. of the Iron and Steel Institute*, No. 6, (1952)
2. G. V. Reienko, L. A. Ihunina, "Investigation of Glass Formation in a Slag-Containing Batch", *Glass and Ceramics*, vol. 28, No. 5-6, (1971)
3. W.E. Brownell, "Reactions between Alkaline Earth Sulfates and Cristobalite", *J. Am. Ceram. Soc.*,

- vol. 46, No. 3, (1963)
4. W. H. Mahring, D. D. Billings, A. R. Conroy, W. C. Bauer, "Reduced Sulfur Compound" *The Glass Technology*, p374-380, July (1967)
 5. A. K. Biswas, G. R. Bashforth, "The physical Chemistry of Metallurgical Process", London. Chapman & Hall, (1962)
 6. C. V. Thomson, F. W. Wilburn, "The Application of Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis to the Study of Reactions between Glass-Making Materials" *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 1, No. 2, p52-69, (1960)
 7. H. S. Park, "Investigation of Foam Formation in Slag-Contained Batch", Master Thesis, Dept. of Materials Science, Korea Advanced Institute of Science, (1976)