

高爐슬래그의 시멘트原料 利用

宋 宗 澤
〈檀國大學校教授·工博〉

1. 緒 論

鐵鋼슬래그의 資源化 필요성은 資源保存, 에너지節約의 觀點에서 시멘트業界에서는 이미 몇 년전부터 새롭게 認識되어 왔다.

高爐슬래그와 轉爐슬래그는 어느 쪽도 산화칼슘의 含有量이 높아서 상당한 反應性을 갖고 있으므로 化學的 性質을 이용하는 것이 가장 바람직하다. 미네랄을, 규산칼슘비료, 시탈 등 高度의 用途에 사용되는 것이 바람직하지만 양적으로는 많이 기대할 수 없다. 다행히도 우리나라(POSCO)에서는 고로슬래그는 製鐵所設立 後 짧은 기간에 高爐시멘트用, 포틀랜드 시멘트用的 水碎슬래그 및 肥料用 徐冷슬래그로 비교적 많은 양이 사용되어 왔다. 한편 나머지의 高爐슬래그 및 轉爐슬래그는 거의 埋立用으로 쓰이고 있는 狀況이다.

따라서 今後 高爐슬래그에 관해서는 水碎化的 양을 점차로 증가시킴과 동시에 보다 넓은 分野에서 全量有效利用으로의 檢討가 필요할 것이다.

轉爐슬래그에 관해서도 水碎化 또는 發泡시켜 微粉碎하기 쉽게 하여 鐵分을 조금이라도 많이 除去하면 시멘트原料로서의 이용이 容易하게 된다.

本稿에서는 이미 資源化가 進行되고 있는 高爐슬래그에 관해서 그 處理技術, 利用分野, 시

멘트로의 利用에 관해서 記述한 다음, 슬래그系 시멘트중 슬래그의 水和에 관해서 考察했다.

가까운 장래에 高爐슬래그뿐만 아니라 轉爐슬래그도 시멘트原料로서 有效하게 利用되어 동시에 시멘트의 資源保存, 에너지節約에도 일익이 될 것을 기대하고 싶다.

2. 高爐슬래그의 概要

高爐슬래그는 高爐(熔鑛爐)에서 銑鐵을 생산할 때에 副産되는 것으로 우리나라(POSCO) 경우 작년에 銑鐵生産量은 約 900 만톤이고 고로슬래그가 약 300 만톤 생성되었다.

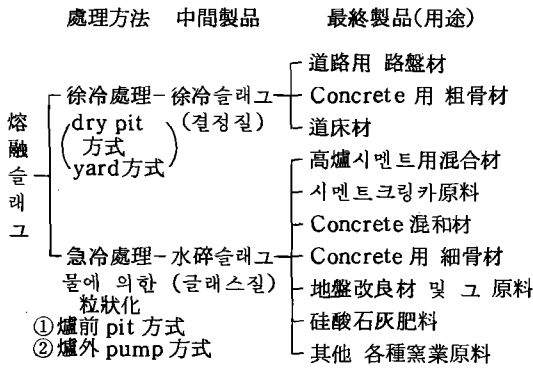
고로슬래그의 化學성분을 <表-1>에 나타낸다.

고로슬래그는 1,500℃의 高温熔融狀態에서 선철과 함께 高爐內에서 생성되지만 그 주요한 역할은 鐵鑛石이 코크스로 還元되어 선철로 될 때의 不純物의 除去 특히 硫黃分除去에 있다. 이때문에 溫度-粘性-脫黃能의 適性化가 중요한 管理項目으로 되며, 化學성분의 관리에 엄밀함이 요구되어 컴퓨터가 이용되고 있다.

POSCO 高爐슬래그의 化學組成例(%)

<表-1>

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	MnO	TiO ₂	FeO
34.4	39.8	14.7	6.3	1.0	0.6	1.8	0.4



〈그림-1〉 高爐슬래그의 處理方法과 그 用途

3. 高爐슬래그의 處理方法과 그 用途

1,500℃의 고온용융상태에서 생성되는 고로슬래그를徐冷하면 結晶化되어 岩石狀으로 된다. 이 결정은 멜릴라이트(melilite)를 주체로 하는 안정한 硅酸鹽礦物이며 내부에 溶存하고 있는 가스의 발생 때문에 氣泡가 포함되는 경우가 많다.

또한 熔融슬래그를 물 등으로 急冷(數 100℃/秒)하면 용융상태의 구조가 凍結되어 결정화되지 않고 글래스질로 된다. 이 글래스는 결정에 비해 화학적으로 불안정하며 알칼리성 물질의 刺戟에 의해 시멘트와 같이 硬化하는 성질 즉 潛在水硬性(Latent hydraulic property)을 가지는 특징이 있기 때문에 오래전부터 시멘트 공업에 이용되고 있다.

고로슬래그의 處理方法의 概要와 그 주요한 用途를 〈그림-1〉에 나타낸다.

4. 시멘트에의 利用

1) 利用의 實態

슬래그의 화학조성 혹은 반응성을 가장 유효하게 다량으로 이용하는 데에는 시멘트가 가장 적당하다.

시멘트에는 여러가지 종류가 있으며 건설용에 대량 사용되고 있는 대표적인 것은 포틀랜드시

멘트로 되어 있다. 이狀況은 한국 이외에 미국, 日本, 영국도 비슷하지만 中共, 체코 등에서는 高爐시멘트가 가장 많이 利用되고 있으며 소련, 독일 등도 20~30%가 고로시멘트이다. 프랑스에서는 포틀랜드 시멘트에 15% 슬래그를 混入하는 것을 허락하고 있으며 에너지문제의 해결을 위해 35%까지 높이는 검토가 있었다. 이탈리아에서는 웨라이트 시멘트크링카에 天然의 포졸란이나 슬래그를 배합한 것이 가장 많다. 日本도 프랑스나 체코 등에 영향받아 포틀랜드 시멘트에 슬래그 또는 포졸란을 5% 이내 混入하는 것을 허락하고 있다. 또한 KS(1983. 5. 21)도 일본의 경우와 거의 같게 슬래그, 포졸란, 플라이 애쉬를 5% 이내의 混入을 認定하고 있다.

포틀랜드 시멘트에 5%의 고로수쇄슬래그의 첨가가 허락되면 약 100만톤의 사용량이 기대된다. 더 나아가서 슬래그와 磷酸副産石膏를 주 성분으로 하는 超에너지節約型 시멘트인 高黃酸鹽슬래그 시멘트가 앞으로 生産되면 대량 사용되는 工場製品이나 海洋開發 등에 일익을 담당할 가능성을 가지게 될 것이다.

2) 石灰石과 燒成熱量의 節減

高爐슬래그는 여러가지 방법으로 시멘트에 이용된다. 하나는 그 組成이 Ca, Al, Si의 산화물로 이루어지므로 포틀랜드 시멘트의 석회석의 일부와 점토분을 치환하는 方法으로, 效果로서 石灰石 配合量を 줄이고, 그 熱分解에 필요로 하는 熱량을 절약할 수 있으며 爐의 용량을 反比例적으로 올릴 수 있는 것이다. 문제는 Al₂O₃/SiO₂비가 크고 다량 配合할 수 없으므로 SiO₂原料를 병용하지 않으면 안되는 점이다. 오히려 Al₂O₃의 높은 점을 이용하여 超速硬 혹은 膨脹性의 시멘트나 混和劑를 제조하는 것도 가능할 것이다.¹⁾

고로슬래그를 原料로 했을 때의 열량계산에 필요한 수치를 나타내면 CaS 115.3, CaO·TiO₂ 396.9, 2CaO·MgO·2SiO₂ 926.97, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 946.86, CaO·Al₂O₃·2SiO₂ 1012.45, CaO·SiO₂ 389.75 Kcal/mole 인바 失透熱을 대략 80 Kcal/kg(슬래그)로 계산하면 생성

열은 약 3,287 Kcal / kg (슬래그)로 된다.²⁾

3) 高爐시멘트

水碎슬래그의 潛在水硬性의 이용으로 石灰를 배합하여 오래전부터 몰탈용의 시멘트나 不燒成벽돌이 만들어지고 있었지만 硬化는 느리고 強度가 약한 결점이 있다. 석회 대신에 포틀랜드 시멘트크링카와 石膏를 배합하면 포틀랜드 시멘트가 먼저 水和해서 수산화칼슘을 생성하여 이것이 슬래그의 水和를 일으킨다. 우리나라 고로시멘트의 슬래그 배합량은 25~65%로 되어 있다. 슬래그량은 많을수록 초기강도가 내려가지만 유동성은 좋아지므로 콘크리트에서는 물-시멘트比를 내릴 수 있다.

고로시멘트는 硬化後 細孔은 가늘고 透水性이 있으나 通氣性은 감소하며 바닷물이나 황산염에



대한 저항성이 커 凍結融解抵抗性도 향상하는 長點이 있다.³⁾ 특히 유럽에서는 우리나라 고로시멘트보다도 슬래그의 비중이 높은 시멘트가 耐熱性, 耐久性, 經濟性面에서 댐이나 기초 등의 메스 콘크리트에 상용되고 있다.

일반적으로 入手하기 쉬운 포틀랜드 시멘트에 임의량의 슬래그를 콘크리트 배합시 첨가하는 데에 편리한 슬래그의 微粉末이 영국에서 시작하여 日本에서도 市販되고 있다. 또한 어느 일정한 수요가 있는 댐 사이트나 콘크리트 제품 공장에서 슬래그를 습식 분쇄해서 이용하는 Trief 法도 있다.

4) 高黃酸鹽슬래그 시멘트

장래 발전이 기대되는 이 슬래그 시멘트는 고 황산염슬래그 시멘트로서 無水石膏 15%, 석회나 포틀랜드 시멘트 등의 알칼리 刺戟劑 5% 이하(대부분은 1% 이하), 기타 수쇄슬래그로 이루어진다. 이것은 2次大戰前부터 現在에도 벨기에에서 만들어지고 있으며 耐海水性이 강하므로 그리스語의 바다의 들(Sealithor)로 이름 붙여지고 있다. 영국에도 黃酸鹽土壤의 地帶가 있어서 Frodingham 시멘트로 불리는 것이 사용되고 있다. 또한 日本에서는 不燒成시멘트로서 研究된 적이 있다. 현재 우리나라에서도 A시멘트 회사가 파이롯트生産에 들어갔다고 한다.

高黃酸鹽슬래그 시멘트는 고로슬래그와 濕式 磷酸製造時에서 얻어지는 石膏 등을 原料로 할 수 있으므로 이것 이상의 에너지節約型 시멘트는 생각할 수 없으며 한국은 특히 지금부터 海洋開發도 해 나가야 하므로 큰 발전이 기대된다. 석고를 오히려 半水鹽으로 해서 소량 지연제도 넣어 初期強度를 석고로 부담시킨 후 슬래그로부터의 ettringite로 耐水性과 큰 強度를 얻는 방법도 활용되기 시작했다. 문제점으로는 表面 硬度가 낮다는 결함이 있지만 이것은 앞으로 改良되어 나갈 것으로 생각된다.

5. 슬래그系 시멘트中에 있어서 슬래그의 水和

슬래그 + 20wt % Ca(OH)₂의 低氣孔率 paste의 水和⁶⁾

<表-2>

水和日數	0.25	1	3	7	28	90	180
結合水 %	1.13	2.12	3.12	4.01	5.62	7.17	8.80
結合슬래그 %	3.13	5.19	6.70	11.09	16.05	20.14	20.55
結合 CaO %	1.81	3.11	3.28	3.33	3.54	3.82	5.24
水和度 %	4.94	8.30	9.98	14.42	19.59	23.96	25.79
Ca(OH) ₂ 反應比	0.11	0.20	0.21	0.21	0.22	0.24	0.33
슬래그 反應比	0.04	0.06	0.08	0.13	0.19	0.24	0.25
반응한 層의 두께 μm	0.04	0.07	0.08	0.15	0.22	0.26	0.28
CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	2.51	2.56	2.30	1.83	1.63	1.55	1.71

석고와 석회는 가장 典型的인 刺戟劑이다. 石灰는 슬래그로부터 Al₂O₃ 및 SiO₂를 溶出시킴으로써 水和反應을 進行시킨다. 한편 석고는 그와 같은 效果는 갖고 있지 않으며 ettringite를 生成하기 위한 重要的 反應物이다. 그래서 석고는 알칼리성 刺戟劑와 함께 사용된다.

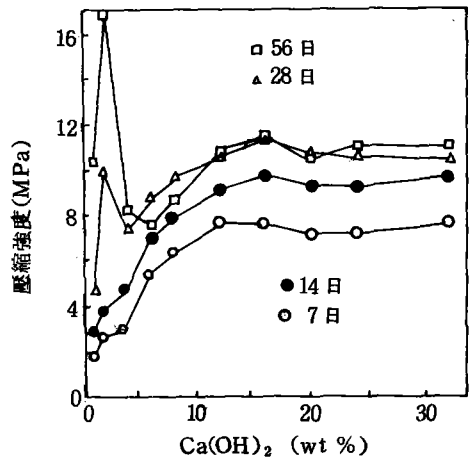
따라서 석회와 석고+석회는 가장 典型的인 刺戟系이며 가장 重要的 슬래그系 시멘트 즉 高爐시멘트 및 高黃酸鹽슬래그 시멘트에 이용되고 있다.

1) 高爐시멘트

高爐시멘트에서는 포틀랜드 시멘트가 水和해서 生成한 Ca(OH)₂가 刺戟劑로 된다. 따라서 水和의 速度와 機構를 밝히기 위해서 기초연구를 하는 경우에는 實驗系를 단순화하기 위해 포틀랜드 시멘트 대신에 Ca(OH)₂를 사용한다.

<表-2>는 Abo-El-Enein 등⁶⁾에 의한 刺戟劑로서 Ca(OH)₂ 20%를 사용했을 때의 測定結果이다. 슬래그의 水和反應은 C/(S+A) mole比가 2.5~2.6의 높은 石灰生成物이 水和의 初期에 生成한다. 그 후 C/(S+A) mole比는 1.6까지 低下한다.

<表-2>에 의하면 슬래그는 처음의 7일까지는 비교적 빠르게 水和하지만 그후 반응은 매우 늦어진다. 슬래그粒子 表面으로부터의 반응 두께는 반응후기에서 0.3μm 정도인 것을 알 수 있다. 이것은 Kondo 등⁶⁾의 결과와 잘 일치하고 있다. 그들은 슬래그粒子表面에 치밀한 被膜



<그림-2> 슬래그의 水和強度發現에 미치는 Ca(OH)₂ 첨가량의 영향⁶⁾

이 일정한 두께까지 생기면 그 후는 反應速度가 늦어진다고 보고 있다.

슬래그는 水和가 늦어지므로 高爐시멘트의 強度發現은 포틀랜드 시멘트보다 작다. 그러나 포틀랜드 시멘트 또는 Ca(OH)₂에 의해서 活性化된 슬래그의 水和는 상당히 빠르다고 하는 報告도 있다.^{6,7)}

Coale 등⁶⁾은 少量의 Ca(OH)₂의 存在下에서 슬래그의 水和速度가 특히 後期에 커진다고 보고하고 있다. <그림-2>는 그 測定結果이다. Nagataki 등⁷⁾은 슬래그를 骨材로 한 콘크리트의 微細構造를 관찰하여 骨材粒子의 주위에 두꺼운 反應層을 알아냈다. 이 두가지 結果는 매우 다른 실험조건하에서 얻어졌다. 즉 前者는 슬래그에 대한 刺戟劑의 添加量이 매우 적을 때

에 일어나며 後者は 슬래그表面에 대한 刺戟劑의 양이 매우 많을 때에 일어나고 있다. 다시 한번 研究를 진행하여 이들 現象을 밝히는 것이 바람직하다.

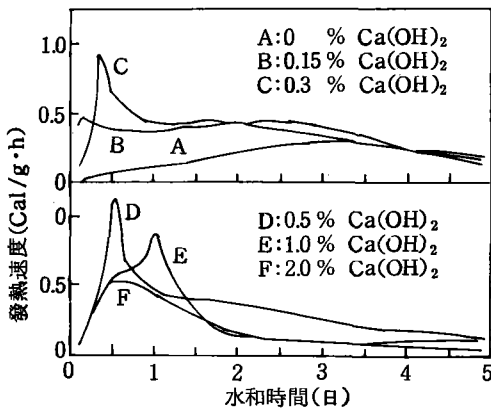
2) 高黃酸鹽슬래그 시멘트

高黃酸鹽슬래그 시멘트에서는 석고와 함께 石灰 또는 포틀랜드 시멘트가 刺戟劑로서 少量 使用된다. Van Haute⁸⁾는 알칼리 자극제로서 알루미나 시멘트+Ca(OH)₂+K₂SO₄의 組合을 提示하고 있다. 內田 등⁹⁾은 haayne type clinker를 사용해서 좋은 結果를 얻고 있다.

〈그림-3〉은 여러가지 石灰量으로 행한 calorimeter의 측정결과를 나타낸다.¹⁰⁾ 水和過程은 石灰量에 의해서 크게 영향받는 것을 알 수 있다. Ca(OH)₂ 0.3% 이하의 發熱曲線에서는 우선 9시간 이내의 빠른 水和反應에 상당하는 예민하지만 작은 발열피크가 나타나고 3日 이후에는 Ca(OH)₂ 0%의 곡선에 접근한다.

한편 Ca(OH)₂ 1.0% 이상에서는 폭넓은 피크가 나타나고 3日 이후에는 Ca(OH)₂ 0%의 경우보다 낮게 된다. 主水和피크가 나타나는 時期는 石灰첨가량이 增加함에 따라서 늦어지게 되는 경향이 있다.

이상의 結果로 石灰의 첨가에 의해 初期水和 速度가 促進되는 것을 알 수 있다. 석회량이 적



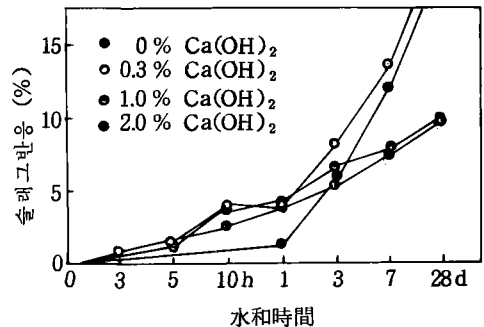
〈그림-3〉 슬래그+10wt% CaSO₄에 대해서, Ca(OH)₂ 첨가량을 바꾸어 水和했을 때의 發熱速度變化¹⁰⁾

은 경우에는 長期에 걸쳐서 反應은 促進된다. 石灰量이 많은 경우 초기에 촉진된 수화반응이 후기에는 오히려 지연된다. 얻어진 結果로부터 고풍산염슬래그 시멘트를 活性化하는 最適石灰量은 매우 적은 것을 알 수 있다(약 0.3%). 同一한 結果가 田代 등¹¹⁾에 의해서도 報告되었다.

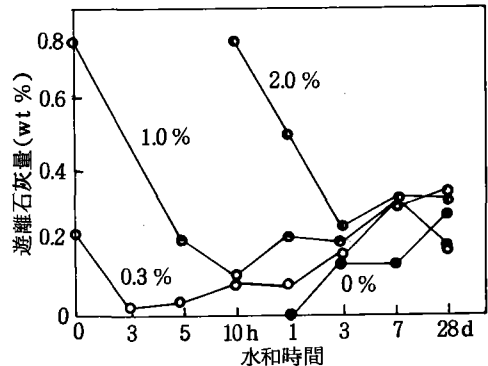
〈그림-4〉는 反應슬래그의 時間變化이다.

Calorimeter에 의한 측정결과와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

〈그림-5〉는 遊離石灰의 測定結果이다. 水和 初期에 있어서 Ca(OH)₂의 消費는 Ca(OH)₂ 0.3% 첨가의 경우 매우 빨라 최초의 3시간내에서 거의 없어지는 것을 알 수 있다. 이후 유리 Ca(OH)₂ 양은 서서히 증가한다. 遊離石灰 曲線의 傾向은 석회를 첨가한 시료 전부에 대해서도 同一하다. 그 위에 Ca(OH)₂ 0%의 試料에 있어서도 1日 이후에는 유리석회가 측정되



〈그림-4〉 슬래그+10wt% CaSO₄에 대해서, Ca(OH)₂ 첨가량을 바꾸어 수화했을 때의 슬래그반응률의 시간변화¹⁰⁾



〈그림-5〉 슬래그+10wt% CaSO₄에 대해서, Ca(OH)₂ 첨가량을 바꾸어 수화했을 때의 遊離石灰量의 시간변화¹⁰⁾

어 그 후 약간 증가하는 경향이 있다. 이것은 Bentur 등¹²⁾이 報告하고 있는 것과 같이 石灰가 다른 水和生成相에서도 抽出되는 것을 나타내고 있다.

이 結果로부터 다음과 같은 水和反應機構가 推測된다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하지 않는 경우 C-S-H가 生成해서 그것에 의해 슬래그로부터 Al_2O_3 가 溶出한다고 생각된다. CaSO_4 는 溶出した Al_2O_3 와 寸寸히 反應하여 ettringite를 生成한다.^{13,14)} $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하면 初期反應은 〈그림-3〉에 보여진 것과 같이 매우 빠르게 된다. 즉 高알칼리條件下에서 Al_2O_3 는 급속히 溶解하여 CaSO_4 와 격렬히 反應해서 ettringite를 生成한다. 시간이 경과하면 反應生成物은 未水和 슬래그粒子的 表面을 덮어 그 結果 슬래그의 水和反應을 억제한다.

이 考察은 田代 등¹¹⁾, Yang¹⁵⁾, Midgley 등¹⁶⁾의 結果와 일치한다. 그들은 이 系에서의 水和生成物은 C-S-H와 ettringite이라고 記述하고 있다.

6. 結 論

高爐슬래그의 시멘트原料로서의 有效利用에 대하여 記述하였다. 최근 슬래그에 대하여 環境 및 에너지面에서의 큰 기대가 걸려 檢討를 필요로 하는 많은 문제를 낳고 있다.

本稿에서는 高爐水碎슬래그의 潛在水硬性에 着眼해서 슬래그系 시멘트중 슬래그의 水和에 관해서도 言及했다. 鐵鋼슬래그가 시멘트關係의 原料로서 넓게 이용되어 시멘트의 資源保存, 에너지節約에도 도움이 될 것을 기대한다.

〔參 考 文 獻〕

- 1) 近藤連一: 超速硬・高強度および高温・高壓用セメント, 窯業協會高温部會ゼミ, 於東京, 予稿 49-68 (1978. 8. 30~31)
- 2) 「鐵鋼業におけるスラグの發生とその利用について」第 43 回西山記念技術講座, p. 185, 昭和 52 年 2 月〔日本鐵鋼協會〕
- 3) 平井和喜: 建築學會 53 年度秋季大會, 梗概集, p. 25-26, p. 143-144, 於北海道工大(1978. 9. 30)

- 4) S. A. Abo-El-Enein, M. Daimon, S. Ohsawa and R. Kondo, "Hydration of low porosity slag-lime pastes", *Cement and Concrete Res.*, **4**, 299-312 (1974)
- 5) R. Kondo and S. Ohsawa, "Studies on a method to determine the amount of granulated blast furnace slag and the rate of hydration of slag in cement", 255-262, Vol. IV, Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968
- 6) R. D. Coale, C. W. Wolhuter, P. R. Jochens and D. D. Howat, "Cementitious properties of metallurgical slags", *Cement and Concrete Res.*, **3**, 81-92 (1973)
- 7) S. Nagataki and M. Tanaka, "Effect of interface reaction between blast-furnace slag and cement paste on the physical properties of concrete", 7th International Symposium on the Chemistry of Cement, Paris, 1980
- 8) A. A. Van Haute, "Anhydrate cement", 286-295, Vol. IV, Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968
- 9) 内田郁夫, 能見清三郎, 峯岸敬一, "高硫酸鹽スラグセメントの水和に對するアーウィン系クリンカーの刺激效果", *セメント技術年報*, **33**, 67-69 (1979)
- 10) R. Kondo, M. Daimon, C. T. Song and S. Jinawath, "Effect of Lime on the Hydration of Supersulphated Slag Cement", *Ceramic Bulletin*, 848 (1980)
- 11) 田代忠一, 宇留島秀敏, "高爐水碎スラガーセッコウ-消石灰系セメント硬化體の強度および組成", *石膏と石灰*, No. 147, 8-12 (1977)
- 12) A. Bentur and R. L. Berger, "The Chemical composition of C-S-H gel formed in the hydration of calcium silicate pastes", *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 117-120 (1979)
- 13) H. G. Smolczyk, "Hydration products of cements with high cements of blast-furnace slag", *Zement-Kalk Gips*, **18**, 238-246 (1965)
- 14) H. E. Schwiete and U. Ludwig, "Crystal structure and properties of cement hydration products (hydrated calcium aluminosilicates and ferrites)", 37-78, Vol. II, Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968
- 15) J. C. Yang, "Chemistry of slag-rich cements", 296-309, Vol. IV, Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968
- 16) H. G. Midgley and K. Pettifer, "The Microstructure of hydrated supersulphated cement", *Cement and Concrete Res.*, **2**, 101-104 (1971) ♣