

# 고로슬래그의 야적기간별 품질변화

이용복 · 김기웅\* · 김영도 · 안재원

〈한국고로시멘트제조(주)〉

## 1. 서론

고로슬래그 시멘트 제조시 사용되는 슬래그는 철강 산업이 발달됨에 따라 부생되는 고로슬래그의 양도 날로 증가하여 현재 국내에서 연간 약 400만톤이 선철과 같이 부산물로 생산되고 있다.

고로슬래그는 그 성분이 주로 규산석회 및 알민산 석회로 포틀랜드 시멘트 제조원료인 클링커와 비슷한 성분으로써, 물과 접촉하면 경화하는 잠재수경성이 있어 이것을 시멘트를 제조하는 원료로 사용하고 있다.

우리나라에서는 1978년 당사가 국내에서 최초로 고로수쇄슬래그를 이용한 고로슬래그 시멘트(KSL 5210)를 생산하여 균일한 품질의 제품을 안정되게 공급하고 있으며 현재는 고려, 쌍용, 덕산등 고로슬래그 시멘트 생산공장이 증가하는 추세에 있다. 고로 수쇄 슬래그는 제철공장에서부터 운반하여 슬래그 야적장에 보관 사용하게 되는데 장기간 야적함으로써 슬래그 자체의 수분과 빗물등의 영향으로 탄산화에 의하여 품위가 저하되므로 본 실험을 통하여 야적기간에 따른 고로 수쇄슬래그의 품질변화를 검토하였다.

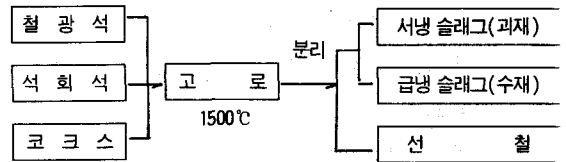
## 2. 고로 슬래그

### 2-1. 생성과정

고로 슬래그는 고로(용광로)에서 선철을 만들때 생성하는 부산물이다. 고로에는 철광석, 코크스, 석회석 등의 원료를 상부에 집어넣고 하부에는 코크스에서 발생한 고온의 환원성가스(CO)을 불어넣어 약 1500℃ 정도에서 철광석을 환원용융시켜 선철과 용융 슬래그를 분리하고 있다.

### 2-2. 고로슬래그의 특성

〈그림-1〉 슬래그의 생성과정



#### 1) 화학성분

슬래그의 중요한 화학 성분은 철광석의 脈石, 코크스의 회분, 석회석 등으로 부터오는  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ 의 4성분으로 약 96%를 차지하고 있고, 그 외에 소량의  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $TiO_2$ , 유황분 및 알칼리( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ) 등을 함유하고 있다.

#### 2) 슬래그의 냉각방법과 성질

고로에서 생성되어진 슬래그는 1500℃ 이상의 고온 용융상태에서 냉각방법의 차이에 따라서 그 성질이 달라진다. 천천히 냉각된 슬래그는 “서냉 슬래그”라고 불리우는 괴상이고 결정질로서 화학적으로 안정된 구조이다.

따라서 서냉슬래그는 수경성은 거의 없다. 서냉슬래그의 주요광물은  $2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 와  $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  고용체이다.

용융슬래그를 다량의 물로 급냉(수백℃/sec)하면, 급격한 점성상승에 따라 결정으로의 원자배열이 행해지지 않고 그대로 굳어버리는 비 결정질이 된다. 이것을 수쇄슬래그라고 하며 모래정도의 작은 입상이 된다.

### 2-3. 잠재수경성

수쇄슬래그는 물과 접촉시키면 서서히 수경성을 나타내는데, 알칼리 촉진제로서 소량의 소석회나 유산염이 존재하면 현저한 수경성을 나타낸다. 이와같은 성질을 “잠재수경성”이라 한다.

수쇄슬래그는 일단 반응이 시작되면 수쇄슬래그 자신이 용출하는 성분이 되어 높은 pH를 지속하고 슬래그 중에 함유되어 있는 CaO와 SiO<sub>2</sub>가 용출해 액상으로 포틀랜드 시멘트의 수화와 같은 수화가 일어나 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계의 수화물을 생성하기 때문에 경화현상이 일어난다.

고로시멘트는 수쇄슬래그의 이와같은 성질을 이용한 것이다.

$$\text{염기도} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

(K.S 규격기준 1.4 이상)

\* 국내 포항제철, 광양제철에서 부생되는 수쇄슬래그의 품위 및 화학성분은 다음과 같다.

(화학성분)

(당사 시험결과치(%))

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig-loss	S	염기도
34.36	15.49	0.31	42.17	6.10	0.21	0.05	0.54	1.8

### 3. 시험방법

#### 3-1. 시료채취

고로슬래그 약 100톤을 별도로 야적장을 설정하여 방치기간(Fresh(7일 이내), 1개월, 3개월, 6개월, 1년) 별로 시료를 랜덤 Sampling 하였다.

#### 3-2. 시험조건

- 1) 시험용 슬래그와(105℃), 정제석고(45℃)를 Dry oven에서 건조.
- 2) 시험용 슬래그를 시험용 밀에서 비표면적 3800 cm<sup>2</sup>/g으로 단독분쇄.
- 3) 클링커와 석고를 시험용 밀에서 비표면적 3800 cm<sup>2</sup>/g으로 단독분쇄.
- 4) 분쇄된 슬래그 분말과 클링커 및 석고분말을 슬래그 함량 30% 40%, 50%로 혼합하여 시험용 시멘트를 조제하였다.

#### 3-3. 시험항목

- KS L 5120에 의한 화학성분과 CO<sub>2</sub> 측정.
- KS L 5103에 의한 응결시간 시험(초결, 종결).
- KS L 5105에 의한 압축강도시험(3일, 7일 28

일)

- KS L 5106에 의한 분말도 시험.
- 시험용 밀로 분쇄성 시험(슬래그 단독분쇄).

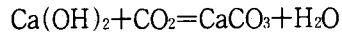
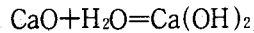
### 4. 시험결과

#### 4-1. 화학성분

\* 검토

화학성분상으로 야적기간별로 구분하여 슬래그의 품질이 변할 수 있는 요인을 분석하면,

1. CO<sub>2</sub>를 측정한 결과 Fresh 슬래그가 가장 낮은 반면 야적기간이 길어질수록 높은 경향을 보인다(탄산화 진행정도)



2. 강열감량으로 볼때도 역시 장기간에 저장된 슬래그일수록 높게 나타나는데 이는 장기간 저장된 슬래그일수록 수화가 많이 일어나 탄산화 및 강열감량이 증가되어 품위가 손상되는 것을 알 수 있다.

#### 4-2. 배합시험

슬래그 30%일 때 <표-2>

슬래그 40%일 때 <표-3>

슬래그 50%일 때 <표-4>

물리성능으로 볼때 슬래그 함량별 품질저하율은

슬래그 30%일 때 <표-5>

슬래그 40%일 때 <표-6>

슬래그 50%일 때 <표-7>

\* 검토

야적슬래그는 Fresh 슬래그에 비해 품질이 많이 떨어지는데, 이는 야적된 슬래그 자체의 수분과 빗물의 영향으로 예비수화가 일어나며 탄산화에 의해서 오래 저장된 슬래그일수록 품질이 크게 저하 하였기 때문이며,

물성을 슬래그 함량별로 비교하면

- 1) 초기강도(3일, 7일)에서 야적기간이 1개월-3

〈표-1〉

구분	항목	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig-loss	불용해 잔분	CO <sub>2</sub>
	Fresh 슬래그	34.43	15.04	0.62	42.08	6.18	0.10	0.07	0.11	0.21
야 적 슬래그	1개월	34.08	15.73	0.66	42.03	6.10	0.11	0.14	0.12	0.50
	3개월	33.89	16.18	0.77	41.98	5.36	0.10	0.31	0.11	0.56
	6개월	33.64	16.40	0.75	41.76	5.23	0.09	1.09	0.11	0.63
	1년	32.92	16.6	0.76	41.58	5.08	0.07	1.60	0.12	0.89

슬래그 30%일 때

〈표-2〉

구분	항목	배합비 (%)			분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	응결(시간:분)		압축강도(kg/cm <sup>2</sup> )		
		슬래그	클링커	석고		초결	종결	3일	7일	28일
	Fresh 슬래그	30	65	5	3800	3:30	7:25	175	258	386
야 적 슬래그	1개월	30	65	5	3800	3:35	7:30	173	255	380
	3개월	30	65	5	3800	3:45	7:45	169	251	371
	6개월	30	65	5	3800	3:55	8:00	155	241	305
	1년	30	65	5	3800	4:10	8:15	149	233	295

슬래그 40%일 때

〈표-3〉

구분	항목	배합비 (%)			분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	응결(시간:분)		압축강도(kg/cm <sup>2</sup> )		
		슬래그	클링커	석고		초결	종결	3일	7일	28일
	Fresh 슬래그	40	55	5	3800	3:55	7:50	150	233	399
야 적 슬래그	1개월	40	55	5	3800	4:00	7:55	148	230	393
	3개월	40	55	5	3800	4:10	8:05	145	227	382
	6개월	40	55	5	3800	4:20	8:25	132	206	312
	1년	40	55	5	3800	4:30	8:30	127	198	301

슬래그 50%일 때

〈표-4〉

구분	항목	배합비 (%)			분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	응결(시간:분)		압축강도(kg/cm <sup>2</sup> )		
		슬래그	클링커	석고		초결	종결	3일	7일	28일
	Fresh 슬래그	50	45	5	3800	4:30	8:20	125	203	346
야 적 슬래그	1개월	50	45	5	3800	4:35	8:25	121	199	339
	3개월	50	45	5	3800	4:45	8:40	118	192	328
	6개월	50	45	5	3800	4:55	8:55	108	179	265
	1년	50	45	5	3800	5:05	9:10	102	177	259

개월은 1.2-5.6%로 강도저하율이 비교적 적으나, 6개월-1년은 11.5-18.4%로 물성이 크게 저하하였다.

간이 1개월-3개월은 1.6-7.3%로 강도저하율이 적으나 6개월-1년은 21-25%로 강도저하율이 높게 나타났다.

2) 후기강도에서도 초기강도와 마찬가지로 야적기

슬래그 30%일 때

〈표-5〉

항 목		압축강도 변화율(%)			비 고
		3일	7일	28일	
Fresh 슬래그		100	100	100	
야 적 슬래그	1개월	98.8	98.9	98.4	1.2-1.6% 저하
	3개월	96.5	97.2	96.0	3.5-4.0% 저하
	6개월	88.5	88.9	79.0	11.5-21% 저하
	1년	85.1	86.3	76.4	14.9-23.6% 저하

슬래그 40%일 때

〈표-6〉

항 목		압축강도 변화율(%)			비 고
		3일	7일	28일	
Fresh 슬래그		100	100	100	
야 적 슬래그	1개월	98.6	98.7	98.5	1.4-1.5% 저하
	3개월	96.0	97.0	95.8	4.0-4.2% 저하
	6개월	88.0	88.4	78.2	12-21.8% 저하
	1년	84.6	84.9	75.4	15.4-24.6% 저하

슬래그 50%일 때

〈표-7〉

항 목		압축강도 변화율(%)			비 고
		3일	7일	28일	
Fresh 슬래그		100	100	100	
야 적 슬래그	1개월	96.8	98.0	96.2	3.2-3.8% 저하
	3개월	94.4	94.5	92.7	5.6-7.3% 저하
	6개월	86.4	88.1	76.6	13.6-23.4% 저하
	1년	81.6	83.1	75.0	18.4-25% 저하

- 이와같이 6개월이상된 슬래그는 초기 및 후기에  
서 강도저하율이 큰 것으로 보아, 슬래그의 특  
성인 잠재수경성에 의한 장기강도발현은 아주  
미미한 것으로 나타났다.
- 응결시간(초결, 종결)에서는 야적기간이 1개월  
-3개월은 5-20분, 6개월-1년은 25-50분  
정도로 Fresh 슬래그에 비해 응결시간이 많이  
지연되었다.

4-3. 분쇄성시험

\* 검토

Fresh 슬래그와 야적슬래그를 동일한 시험조건(시

료 4kg을 분말도 3800cm<sup>2</sup>/g)에서 분쇄성시험을 한  
결과 Fresh 슬래그를 기준으로 할 때 분쇄성 상승율  
은

야적 1개월은 6%

야적 3개월은 12%

야적 6개월은 20%

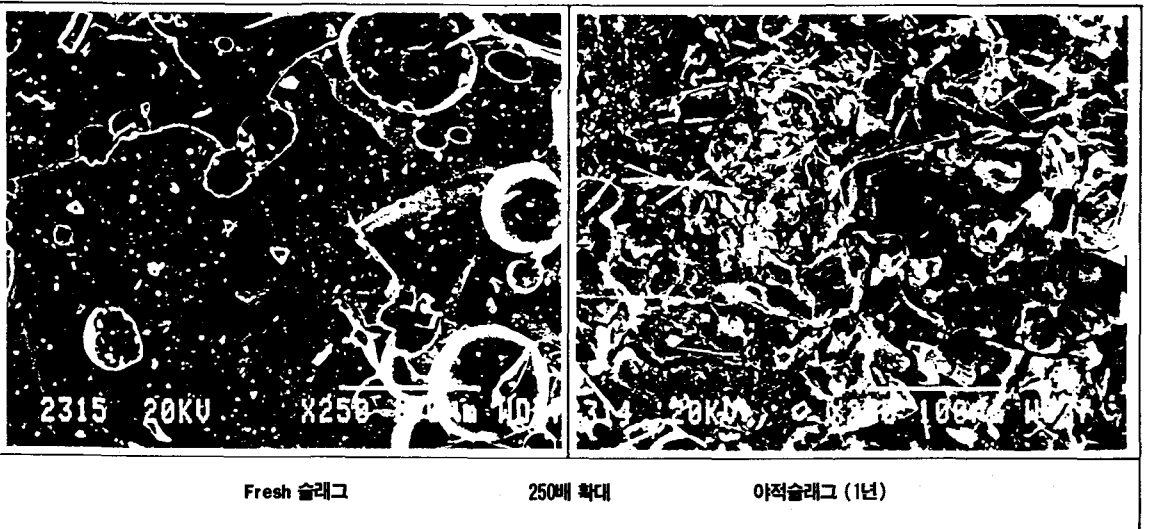
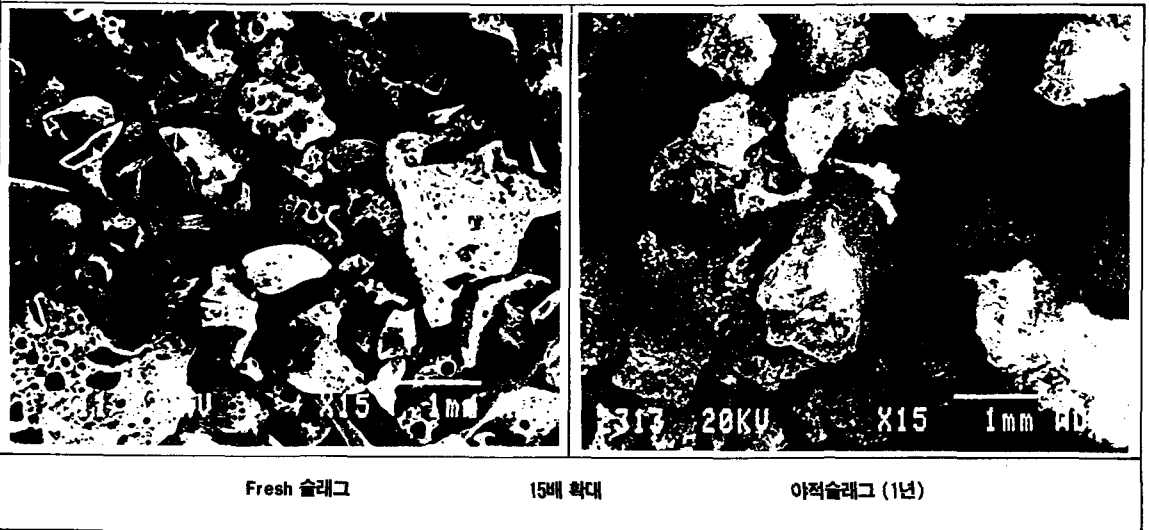
야적 1년은 30%로

장기간 야적된 슬래그일수록 분쇄성이 좋은데, 이  
는 급냉처리된 슬래그는 열충격을 받은 비결정질로써  
슬래그를 장기간 방치하면 자연파쇄가 일어나 슬래그  
입자가 세립으로 되고 지속적인 Cracking 이 생겨  
분말화가 촉진되므로 분쇄가 잘 되는 것으로 나타났다

### 4-3. 분석성시험

구분	Fresh 슬래그		야 적 슬 래 그								비 고
	분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	90 $\mu$ m 잔사(%)	1 개 월		3 개 월		6 개 월		1 년		
			분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	90 $\mu$ m 잔사(%)	분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	90 $\mu$ m 잔사(%)	분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	90 $\mu$ m 잔사(%)	분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	90 $\mu$ m 잔사(%)	
2시간	2050	23.2	2100	21.2	2230	20.8	2430	19.9	2700	17.9	분쇄조건 : 슬래그4kg 씩 시험용 밀에서 분쇄
3시간	2640	19.2	2720	18.3	2890	17.2	3050	16.2	3300	10.8	
4시간	3120	12.2	3210	11.0	3430	10.6	3600	10.8	3840	7.3	
4 : 30	3380	11.1	3420	10.9	3620	9.9	3810	8.0			
5시간	3690	10.3	3780	8.2	3860	7.5					
5 : 40	3790	8.7									
최종분쇄시간	5시간 40분		5시간 20분		5시간		4시간 30분		4시간		

### SEM Photographs



#### 4-4. Fresh 슬래그와 야적 슬래그의 혼합사용에 따른 품질변화

기준 배합비 S : C : G = 40 : 55 : 5 일때

구 분	항 목	배 합 비 (%)				응 결		압 축 강 도			슬 래 그 혼합비율 (Fresh : 야적)
		슬 래 그		클링커	석고	초결	종결	3일	7일	28일	
		Fresh	야적								
	Fresh	40		55	5	3 : 55	7 : 50	150	233	399	Fresh 100%
야 적	1개월	20	20	55	5	3 : 55	7 : 50	149	232	398	1 : 1
	3개월	32	8	55	5	3 : 56	7 : 52	149	232	397	4 : 1
	6개월	36	4	55	5	3 : 56	7 : 53	149	231	396	9 : 1
	1년	38	2	55	5	3 : 56	7 : 52	149	231	395	19 : 1

#### \*검토

야적슬래그를 사용시는 기준품질을 유지 할 수 있고 원가상승(클링커 배합비 상승)이 되지 않으며 분쇄성이 좋은 방법으로써 Fresh 슬래그와 야적슬래그를 최저 5%~50%까지 혼합 사용하여야 할 것으로 사료된다.

#### 5. 결론

고로슬래그 시멘트에 사용되는 고로슬래그는 야적장에서 오랜기간 방치하였을 경우 슬래그 자체수분 및 빗물이나 공기중의 CO<sub>2</sub> 가스에 의해 예비수화 및 탄산화가 이루어져 품질이 저하되었으며, 이로 인해

- (1) 압축강도에서도 야적기간이 1-3개월된 슬래그는 초기강도에서 1-6%, 후기강도에서 2-7%로 강도 저하율이 비교적 적으나, 야적기간이 6개월-1년된 슬래그는 초기강도에서 11-18%, 후기강도에서 21-25%로 강도저하가 매우 컸다.

이와같이 야적기간이 6개월 이상된 슬래그의 후기

강도 저하율이 초기강도 저하율보다 더 큰 것으로 보아 슬래그의 특성인 잠재 수경성에 의한 장기강도 발현은 아주 미미한 것으로 나타났다.

- (2) 응결시간에서는 Fresh 슬래그에 비해 야적 슬래그가 야적기간별에 따라 초결 및 종결에서 5-50분 정도 지연되는 경향을 보이며,
- (3) 분쇄성에서는 야적슬래그가 6-30%까지 분쇄성이 향상된 결과를 얻었다.

이와같이 슬래그를 야적하여 사용할시는 물성(압축강도 저하, 응결시간 지연)이 크게 저하되므로 고로슬래그시멘트의 균일한 품질을 얻기 위해서는

- 입고시 곧 건조하여 사용하거나,
- 상옥시설이 설치된 곳에 저장하여 빗물에 의한 예비수화를 막아야 하며,
- 부득이 야적슬래그를 사용할때에는 야적기간에 따라서 5-50% 정도 Fresh 슬래그와 혼합 사용하면 기준품질 수준을 유지할 수 있고 분쇄성도 향상될 것으로 사료된다.