

SiO₂를 添加하여 還元改質한 轉爐슬래크의 骨材特性

高仁用 · T. R. Meadowcroft*

全北大學校 新素材工學部

Characteristics of Converter Slag Aggregates Reformed by SiO₂ added Reduction

In-Yong Ko, T. R. Meadowcroft*

School of Advanced Materials, ChonBuk University, Chonju, Chonbuk, Korea. 561-756

Dept. of Metals and Materials Engineering, University of British Columbia,

Vancouver, B.C., Canada, v6t-1z4

요 약

건축용 고품질 골재, 시멘트산업 그리고 제철용 플럭스 등, 보다 더 가치 있는 분야로의 전로슬래크의 재활용을 극대화하기 위해서는 사용목적에 맞게 전로슬래크의 조성비 특성을 조절하는 것이 대단히 중요하다. 본 연구에서는 슬래크의 환원·개질을 목적으로 전로슬래크에 SiO₂의 첨가량을 바꾸고 일정한 탄소량을 섞어 1650°C에서 환원·용해하였다. 환원이 종료된 후, 개질된 슬래크는 노내에서 상온까지 서냉하였다. 얻어진 슬래크에 대하여 SEM-EDX, XRD, Chemical Analysis에 의해 상조직, 상분포, 조성분포등을 조사하였다. 또한 자연골재와의 물성비교를 위하여 압축강도와 밀도도 측정하였다. XRD분석에 의하면, 전로슬래크 중량에 대하여 10%의 SiO₂를 첨가하여 환원개질한 전로슬래크는 bredigite + merwinite의 혼합상으로 존재하며, 20% 및 30% SiO₂를 첨가한 경우엔 모두 akermanite로 존재하고 있다. 그러나 SEM-EDX분석 결과는 개질슬래크의 상분포가 슬래크조성에 따라 아주 민감하게, 그리고 복잡하게 변화함을 보여주고 있다. 또한 개질슬래크의 성질은 이러한 상분포에 의해 많은 영향을 받는다. 카드뮴의 약 1/3과 바나듐의 약 1/5은 환원후에도 개질슬래크중에 남으며, 그밖의 많은 중금속원소들은 환원개질에 의해 90%~95% 이상이 급속철 중에 흡수되거나 휘발하여 제거된다. 25%의 SiO₂를 혼합하여 환원한 후 서냉에 의해 얻은 개질전로슬래크의 압축강도와 밀도는 자연화강암에 거의 근접한 값을 보이고 있어, 고품질의 건축용 골재로도 사용 가능하며, 이는 Thyssen 제철소에서 개발하여 건축용으로 공급하고 있는 SiO₂를 첨가한 산화개질 슬래크골재 보다도 우수한 것이다.

주제어 · 전로슬래크, 골재, 재활용, 개질, 환원

ABSTRACT

In order to maximize the recycling of converter slag to the more valuable fields, such as high quality aggregates for construction, cement industry and flux for iron making, It will be very important to control the compositions and properties of converter slag to suit the purpose of utilization. In this study, converter slag (STELCO, CANADA) was mixed with 5%~30% SiO₂ and 7% carbon, and then reduced at 1650°C. After the reduction was completed, the reformed slags were cooled to room temperature in the furnace. All of the slags were then characterized using SEM-EDX, XRD and chemical analysis. Also the compressive strengths and densities of the reformed slags were measured to compare with natural aggregates. XRD analysis shows that the phases of reformed slags are changed from bredigite + merwinite mixed phases of 10% SiO₂ added reduction to akermanite phases of 20% and 30% SiO₂ added reduction. But the SEM-EDX analysis revealed that the phase distribution of the reformed slags was changed very sensitively and complicatedly depends on the change of slag compositions. And also the properties of reformed slags are changed very much depend on the phase distribution. About one third of Cadmium and one fifth of Vanadium

* 1999년 12월 15일 접수, 2000년 2월 3일 수리

* E-mail: plasma@moak.chonbuk.ac.kr

are remained in reduction reformed converter slag. Another heavy metal elements such as cobalt, zinc, lead are removed up to more than 90%~95% of original slag. The compressive strength and density of 25% SiO₂ added and reformed slag is very near to natural granite. This is superior more than 10% to Thyssen's SiO₂ added and oxidized converter slag aggregates.

Key words : Converter slag, reduction, slag aggregates, recycling, reforming

1. 서 론

전로슬래크는 제철소 내에서의 플럭스로의 재활용, 도로공사용 골재, 시멘트 원료 등으로 재활용되고 있다. 그러나 제철소내 재활용이나 시멘트원료로의 재활용은 각각 본 공정의 조업조건에 의해 대량 사용에 제한을 받고 있어 사용량을 크게 확대하는데는 어려움이 많다.

이에 따라 전로슬래크의 완전 재활용을 목표로 한 많은 연구들이 이루어져 왔다. 일본에서는 많은 제철소들이 전로슬래크를 증기에이징 처리에 의해 수화반응을 촉진시켜 도로공사용 골재로 대량 판매하는 방법을 채택하고 있으나, 복미와 유럽에서는 처리비용의 과다를 이유로 이를 선호하지 않는다. 또한 항만공사의 뒤편재로 활용하는 방법을 개발하여 사용량을 늘리려는 연구도 활발하다.¹⁾

그밖에 전로슬래크의 산화개질에 의한 고품질의 건축용 골재생산,²⁾ 슬래크 재생료와 탈인용 전기로를 갖춘 슬래크 완전 재활용을 위한 신 개념의 공정제안,³⁾ 전로슬래크를 산화시켜 물 속에서 급냉 함으로써 슬래크 수화특성을 부여하여 시멘트 첨가제로 활용하는 방법⁴⁾등의 보고들이 있다.

전로슬래크를 환원함으로써 망간, 인등을 금속철에 흡수시켜 슬래크와 분리하면, 얻어지는 슬래크는 제철용 Flux, 시멘트원료 등으로 전량을 재활용할 수 있다. 이외같은 점에 착안하여 환원에 의한 전로슬래크의 완전재활용,⁵⁾ 용융전로슬래크의 환원거동,⁶⁾ 전로슬래크 개질에 의한 시멘트의 제조⁷⁾ 등에 대한 보고들이 발표되었다.

본 연구에서는 기존에 발표된 전로슬래크의 환원거동에 대한 연구⁶⁾를 기초로, 실리카를 첨가하여 환원개질한 전로슬래크를 서냉하여 얻은, 환원개질 서냉슬래크의 조성에 따른 상분포, 구조, 불순물 증급속들의 거동 그리고 압축강도, 밀도등을 조사하여 고품질 건축용 골재로서의 사용가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

시료는 STELCO(Hamilton, Canada)사로부터 제공받

은 괴상의 전로슬래크를 -3 mm로 파쇄하여 사용하였다. 시료준비 과정 중에 자석과 수선에 의해 상당량의 금속철을 분리 제거하였다.

환원실험은 흑연서셉터를 장착한 15 kw출력의 Inductotherm사의 고주파 유도로를 사용하였다. 로내에 Ar가스를 공급함으로써 흑연 서셉터의 수명도 연장하고, 고도의 환원분위기도 유지할 수 있도록 하였다. 1650°C의 실험온도까지 승온에는 40분에 도달하였으며, 냉각속도는 1600°C~1200°C 구간에서 평균 9°C/min., 1200°C~800°C 구간에서는 평균 5°C/min, 800°C 이하에서는 3°C/min.를 나타내었다.

준비된 전로시료 100g~150g을 평량하고 이에 대하여 5%부터 30%까지의 SiO₂를 첨가하고 전로 슬래크 무게의 7%의 흑연분말을 환원제로 첨가하여, 균일하게 혼합한 것을 graphite-clay 도가니에 넣어 유도로에서 환원하였다. 환원온도는 1650°C로 고정하였고, 이 온도에서 15분 유지후, 로냉하여 얻은 슬래크와 금속을 분리하여, 슬래크에 대하여 XRD, SEM-EDX, 화학분석, 압축강도, 밀도등을 측정하였다. 또한 얻어진 금속철에 대하여는 Total Fe, Mn, C, P, S를 화학분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전로슬래크의 조성과 구성 상

STELCO사로부터 제공 받은 전로슬래크의 화학분석을 Table 1에 나타내었다. STELCO사의 분석결과와 Chemex사(분석서비스 전문회사)의 분석결과는 큰 차이를 보이지 않았으나, 다만 MgO의 분석값이 Chemex의 8.44%와 STELCO의 12.6%로 상당히 큰 차이를 보이고 있다. 본 연구에서는 Chemex의 분석값을 사용하였다.

전로슬래크의 SEM사진과 EDX분석결과를 Photo 1에 나타내었다. 사진상에서 A로 표시된 부분이 Ca, Mg, Si, Mn등을 다량 고용하고 있는 wüstite solid solution 이고 B로 표시된 상이 소량의 FeO를 포함하고 있는 2CaO·SiO₂(Iarnite)이며 Fig.1에 나타낸 전로슬래크의 XRD에서는 Iarnite와 wüstite의 주 피크들이 관찰된다. 본 전로슬래크는 Iarnite와 wüstite고용체로 구성되어 있다.

Table 1. Composition of STELCO converter slag

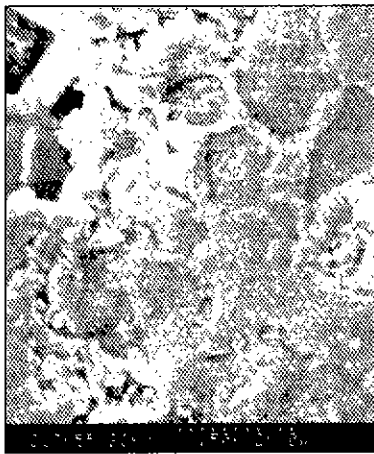
(wt%)

| | | | | | | | | | |
|--------|-------|------------------|------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------|------|----------|
| | CaO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | MnO | Fe ₂ O ₃ | FeO | Fe | Basicity |
| Chemex | 35.26 | 10.51 | 8.44 | 0.92 | 6.7 | 32.94 | 24.8 | 23.3 | 3.82 |
| Stelco | 33.5 | 10.1 | 12.6 | 0.7 | 7.6 | ** | 21 | 24.4 | 4.27 |

| | | | | | | | | |
|--------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------|-----|------|-------------------|------------------|
| | Cr ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | S | C | V | Na ₂ O | K ₂ O |
| Chemex | 0.37 | 0.45 | 0.51 | 0.12 | 1.2 | 0.12 | 0.05 | 0.03 |
| Stelco | 0.51 | p:0.21 | 0.73 | 0.16 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.1 |

| | | | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | Cd ppm | Cr ppm | Co ppm | Cu ppm | Pb ppm | Mo ppm | Ni ppm | P ppm |
| Chemex Analysis | 0.38 | 2400 | 1.8 | 17 | 39.5 | 72 | 52.2 | 1750 |
| | V ppm | Zn ppm | K% | Na% | Ti% | | | |
| | 1110 | 38 | <0.01 | <0.01 | 0.33 | | | |

*Basicity=(CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃)



| | CaO | MgO | SiO ₂ | FeO | MnO | Cr ₂ O ₃ | Mineralogy |
|---|------|------|------------------|------|------|--------------------------------|------------|
| A | 22.7 | 11.9 | 14.7 | 36.7 | 14.0 | *** | Wustite |
| B | 81.9 | *** | 35.2 | 2.9 | *** | *** | Larnite |

Photo 1. Converter slag.

고 볼 수 있다.

3.2. 환원개질한 슬래크의 조성

Table 2 에 SiO₂를 첨가하여 환원개질한 전로슬래크의 화학분석 결과를 나타내었다. SiO₂의 첨가량이 낮은 경우 얻어진 슬래크중의 CaO, MgO의 농도는 Table 3 에 제시한 계산된 예상값 보다 낮고, SiO₂, Al₂O₃의 농도는 예상값 보다 높은 결과를 보여주고 있다. 이에 따라 분석결과로부터 슬래크중의 Fe는 98%가 환원되고 Mn은 67%가 환원되며, 다른 성분들은 변화가 없는 것으로 가

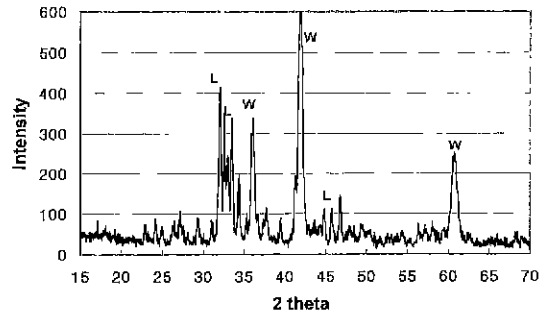


Fig. 1. X-ray diffraction diagram of the converter slag.

정하여 최종적으로 얻어지는 슬래크의 조성을 계산한 결과를 Table 3 에 나타내었다. Table 2 와 Table 3 의 결과로부터, (CaO+MgO)농도의 계산에 의한 예상값과 실제 실험에서 얻어진 결과를 비교하여 Fig. 2 에, (SiO₂+Al₂O₃)의 계산값과 실험값의 차이를 Fig. 3 에, 그리고 이에 따른 염기도의 차이를 Fig. 4 에 각각 나타내었다. 이로부터(CaO+MgO)의 농도는 SiO₂를 15% 첨가한 때부터 계산된 예상값과 실제 실험값이 일치하게 되며 이보다 SiO₂첨가량이 작을 때에는 SiO₂첨가량이 적을수록 계산된 값과 실제 값의 차이가 크게 됨을 알 수 있다.

또한 (SiO₂+Al₂O₃)의 농도는 전 실험범위에서 얻은 분석값이 예상값보다 높게 나오고 있으나, SiO₂ 첨가량이 많이될수록 그 차이는 줄어들고 있다. 그러나 개질 슬래크중의 Al₂O₃의 농도는 전체적으로 슬래크의 염기도에 무관하게 계산된 값 보다 2.5배~3배 정도의 거의 일정

Table 2. Composition change of modified (silica added and reduced) converter slag on silica addition

| | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Basicity |
|-----------|-------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|
| Head slag | 33.79 | 8.16 | 10.94 | 0.84 | 35.25 | 3.56 |
| 5% silica | 47.79 | 11.09 | 31.78 | 2.72 | 2.26 | 1.71 |
| 10% | 45.56 | 11.34 | 31.1 | 2.67 | 3.16 | 1.68 |
| 15% | 44.48 | 10.97 | 37.52 | 3.08 | 0.35 | 1.37 |
| 20% | 41.98 | 10.16 | 38.87 | 2.96 | 2.56 | 1.25 |
| 25% | 39.02 | 9.21 | 41.35 | 2.76 | 0.64 | 1.09 |
| 30% | 36.26 | 8.83 | 45.1 | 2.53 | 0.51 | 0.95 |
| | MnO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | | |
| Head slag | 6.83 | 0.53 | 0.72 | 0.45 | | |
| 5% silica | 2.31 | 0.41 | 0.88 | 0.33 | | |
| 10% | 3.34 | 0.23 | 0.91 | 0.12 | | |
| 15% | 2.11 | <0.03 | 0.85 | 0.03 | | |
| 20% | 2.57 | 0.1 | 0.84 | 0.11 | | |
| 25% | 3.45 | 0.05 | 0.76 | 0.08 | | |
| 30% | 4.49 | <0.03 | 0.74 | 0.08 | | |

한 값을 나타내고 있다. 이는 본 실험에서 사용한 graphite-clay계 도가니로부터 SiO₂와 Al₂O₃가 용해되어 슬래크중에 흡수되는데, 이때 슬래크의 염기도에 따라 염기도가 높을수록 많은 양의 SiO₂가 용해하며, 도가니 성분 중 녹을 수 있는 Al₂O₃의 양은 한정되어 있어서 염기도의 영향에 관계없이 일정한 값을 갖는 것으로 생각된다. 예비실험에서 알루미늄나 도가니를 사용한 용해시, 도가니 자체가 녹아 비릴 만큼 전로슬래크에 대한 알루미늄의 용해도는 대단히 큰 것을 확인한 바 있다. 따라서 도가니

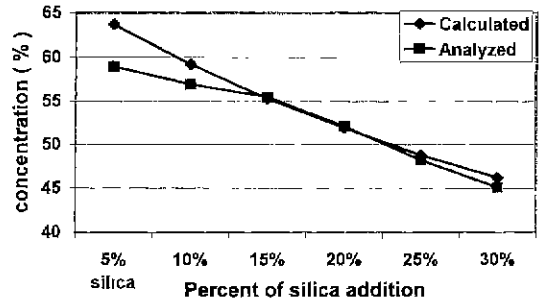


Fig. 2. Comparison of calculated and analyzed (CaO+MgO) concentration on silica addition.

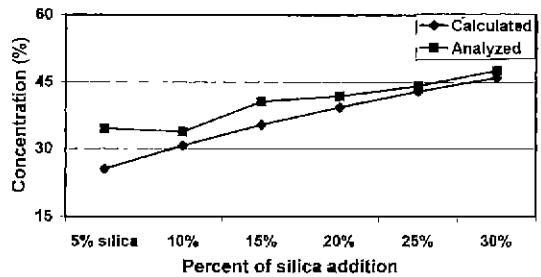


Fig. 3. Comparison of calculated and analyzed (SiO₂+Al₂O₃) concentration on silica addition

성분중 알루미늄의 양이 충분히 많았다면 개질슬래크중의 알루미늄의 농도는 더 높아졌을 것으로 생각된다.

한편 Fig. 5에 나타난 개질슬래크중의(Fe₂O₃+MnO)의 농도는 SiO₂ 첨가량에 관계없이 5% 내외로 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 그러나 Table 2의 결과를 보면, Fe₂O₃의 농도는 편차는 있지만 0.5%까지 낮아지고 있으나 MnO의 농도는 염기도가 낮아짐에 따라 조금씩 높아지고 있음을 알 수 있다. 슬래크의 염기도와 Mn의

Table 3. Calculated chemical compositions of slags tested

| new slag | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MO | Basicity |
|-----------|-------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|----------|
| Head | 33.79 | 8.16 | 10.94 | 0.84 | 35.25 | 6.83 | 4.2 | 3.56 |
| 0% silica | 55.5 | 13.4 | 18 | 1.4 | 1.15 | 3.7 | 4.2 | 3.55 |
| 5% silica | 51.4 | 12.41 | 24.25 | 1.28 | 0.76 | 3.5 | 6.39 | 2.50 |
| 10% | 47.77 | 11.54 | 29.61 | 1.19 | 0.71 | 3.25 | 5.94 | 1.93 |
| 15% | 44.62 | 10.78 | 34.25 | 1.11 | 0.66 | 3.04 | 5.55 | 1.57 |
| 20% | 41.86 | 10.11 | 38.33 | 1.04 | 0.62 | 2.85 | 5.20 | 1.32 |
| 25% | 39.41 | 9.52 | 41.92 | 0.98 | 0.58 | 2.68 | 4.90 | 1.14 |
| 30% | 37.24 | 8.99 | 45.12 | 0.93 | 0.55 | 2.53 | 4.63 | 1.00 |

Mo=K₂O, Na₂O, TiO₂, etc.

Assumption 98% Fe, 67% Mn Reduction

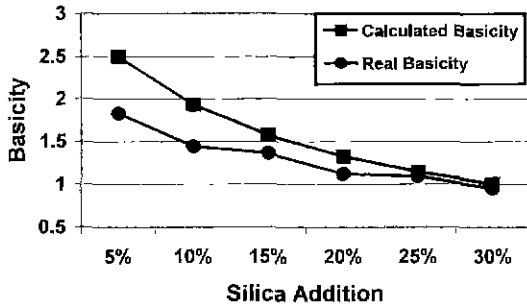


Fig. 4. Change of basicity of modified slag on silica addition.

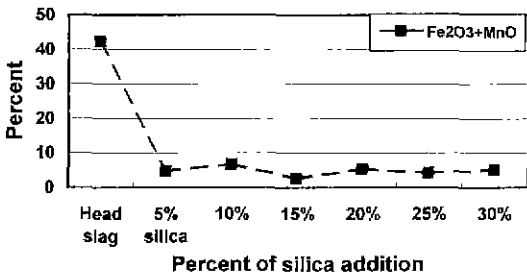


Fig. 5. Residual concentration of (Fe₂O₃+MnO) in reformed slag on silica addition.

분배비에 대한 Tabata 등의 보고⁸⁾에 따르면 슬래크의 염기도가 낮을수록 Mn의 분배비는 높아지며 염기도가 3 이상에서는 거의 일정하게 된다고 하였다. 이는 슬래크의 염기도가 높아짐에 따라 MnO의 활량계수가 작아지기 때문이라고 설명하고 있다. 본 실험의 결과는 Tabata의 보고와 같은 경향을 보이고 있어 같은 이유로 설명할 수 있을 것이다.

또한 Table 2 와 Table 3 의 결과로부터 환원개질슬래크의 계산에 의한 예상조성과 실제 실험조성을 (CaO+MgO), (SiO₂+Al₂O₃) 그리고 (Fe₂O₃+MnO)의 조성으로 바꾸어 CaO-SiO₂-FeO 삼원계 상태도상에 함께 Fig. 6 에 표시하였다. 실제로 개질슬래크중에는 분석표상에는 표시되지 않은 Na₂O, H₂O, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃ 등이 5% 내외가 포함되어 있으나 이들은 무시하고 (CaO+MgO+SiO₂+Al₂O₃+MnO+Fe₂O₃)를 100으로 하여 계산된 조성을 의 삼원계 상태도상에 표시하였다. 이로부터 개질슬래크의 조성은 도가니 성분중의 SiO₂의 용해에 따라 SiO₂의 혼합량이 작을수록 계산값으로부터 SiO₂쪽으로 더 많이 이동해 있는 것을 볼 수 있고, FeO의 조성도 염기도가 낮아짐에 따라 MnO의 환원이 작아지는 것을 반영하여 FeO쪽으로 이동하고 있다. 또한 5% SiO₂~20%SiO₂를

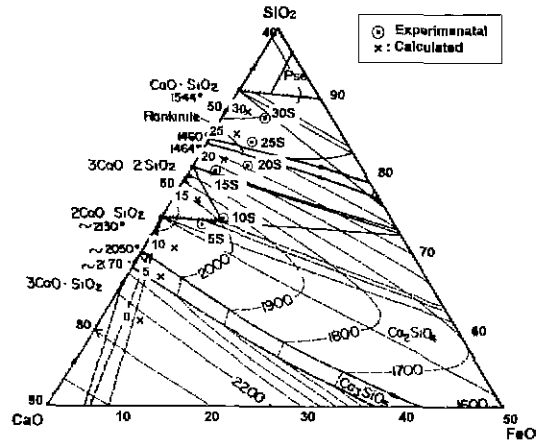


Fig. 6. The phase diagram of the pseudo CaO-SiO₂-FeO system. Calculated and measured chemical compositions of reformed slags are superimposed on this diagram.

첨가한 환원개질 슬래크들은 Rankinite 영역에 존재하며 25%, 30% SiO₂를 첨가한 환원개질슬래크는 Pseudowallastonite 영역에 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 이들 슬래크들의 실제 melting point는 MgO, Al₂O₃, MnO 기타 성분들의 존재로 인하여 삼원계 상태도상의 용해온도보다도 실제로는 많이 낮은 온도일 것으로 예상되며, 존재상들도 많은 다른 성분들의 존재와 용해속도 등에 따라 상태도상의 상분포와는 달라질 것이다. 실제로 본 연구결과는 다음절에서 설명하는 것처럼 상태도와는 아주 다르게 나타남을 보여주고 있다.

3.3. SiO₂ 첨가에 따른 환원개질슬래크의 XRD

10%, 20%, 30% SiO₂를 첨가하여 개질한 슬래크의 XRD 분석과 비교를 위해 Head 슬래크의 XRD 결과를 Fig. 7 에 함께 나타내었다. larnite와 wüstite로 이루어진 전로슬래크중에서 wüstite로부터 철이 환원되는 과정에서 발생하는 MgO, MnO, SiO₂등이 larnite와 반응하여 새로운 상을 형성하는 것이 전로슬래크의 환원개질 과정이라고 할 수 있다. 이때 반응조건이 충분하지 않다면 용점이 높은 모슬래크중의 larnite는 미반응상으로 개질슬래크중에 남을 수 있다.

이에 따라 10% SiO₂를 첨가한 개질슬래크는 bredigite+merwinite의 혼합상을 갖고 있으며(bredigite는 larnite와 같은 2CaO·SiO₂이며 결정구조가 조금 다름), 20%, 30% SiO₂를 첨가한 개질슬래크는 모두 akermanite상을 갖고 있는 것으로 나타나고 있다.

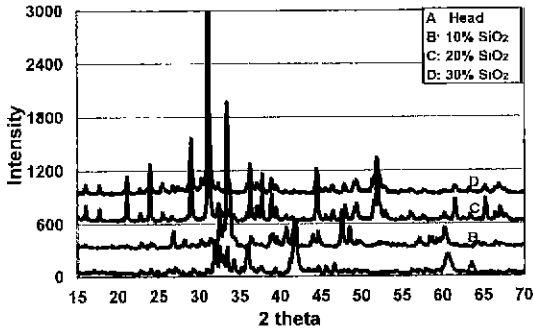
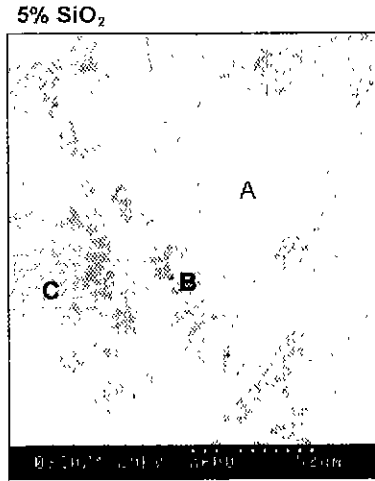


Fig. 7. X-ray diffraction diagram of Head slag, 10%~30% SiO₂ added, reduced and slow cooled slag

3.4. SiO₂ 첨가에 따른 환원개질슬래크의 SEM-EDX

Photo 2 에 5%의 SiO₂를 첨가하여 환원한 후 서냉한 개질슬래크의 SEM사진과 EDX결과를 나타내었다. 사진중의 A는 환원된 철립으로 5% 정도의 Mn과 0.9% Cr을 함유하고 있다 환원철의 화학분석에 의하면 이들은 모두 5%내외의 carbon을 함유하고 있으며 약간의 인(Phosphorous)도 포함하고 있다. 검게 보이는 B는 MgO-MnO의 고용체이고 matrix는 larnite로 구성되어 있다. MgO-MnO 고용체는 모상중에 MgO-MnO-CaO-FeO로 존재하는 wüstite고용체중의 철이 환원되는 과정에서 생성되는 것으로 보인다. 본 시료의 경우, 철의 환원이 진행되면서 형성되는 슬래크의 용점이 상당히 높은 반면 실험온도는 1650°C 였기 때문에, 슬래크의 충분한 용융이 이루어지지 않았거나, 슬래크의 점도가 너무 높아서 환원된 철립과 슬래크의 충분한 분리가 이루어지지 않은 것으로 생각된다.

Photo 3 은 10% SiO₂를 첨가하여 얻은 개질슬래크의 SEM과 EDX결과이다. 본 시료의 경우 SEM사진은 5% SiO₂ 첨가시료의 경우보다 더욱 복잡한 양상을 보여주고 있다. Photo 3 의 A에서 matrix는 저용점의 CaO · SiO₂에 MgO, MnO, Al₂O₃가 고용된 상태로 존재하며 위치에 따라 MgO와 Al₂O₃의 조성이 변화하고 있다(M1, M2). matrix중에는 FeO는 존재하지 않는 것으로 분석되었다. 여기에 matrix보다 밝은색으로 보이는 환원이 거의 이루어진 C₂S상, 환원이 진행중인 것으로 보이는 FeO의 농도가 12%인 중간상들이 구분할 수 없는 상태로 함께 분산상으로 존재하고 있고(G1, G2), 또한 white ball로 보이는 입자들 중에는 Fe 100%로 분석되는 입자²⁾와 FeO+MnO 농도가 75%를 상회하는 입자¹⁾ 등이 분산되어 있다 그러나 이들도 역시 구분하기가 어렵다. 또한 커다란 철립의 주위에는 Photo 3 의



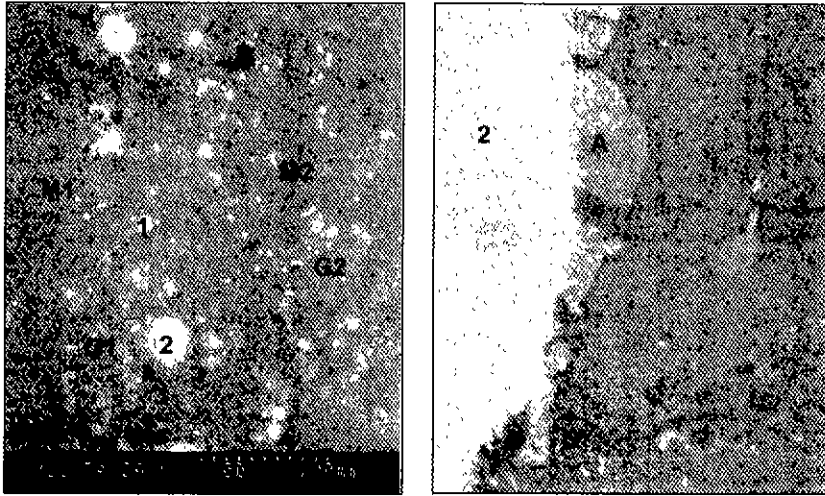
| | | | |
|---|-------------|---------------------------------------|---|
| A | WHITE METAL | Fe: 93.9% | high carbon (-5%) high manganese Iron |
| | | Mn: 5.2%, Cr: 0.9% | |
| B | DARK SPOT | MgO: 71.2% | Solid Solution |
| | | MnO: 25.1% | |
| | | CaO: 2.2% FeO: 1.1% | |
| C | MATRIX | CaO: 67.1% | Larnite |
| | | SiO ₂ : 31.4% | |
| | | P ₂ O ₅ : 0.8% | |
| | | MnO: 0.4% | |
| | | Al ₂ O ₃ : 0.3% | |

Photo 2. SEM photo and EDX analysis of 5% silica added, reduced and slow cooled converter slag.

B에서, A와 같이 MgO-FeO-MnO 로 이루어진 입자들이 존재하고 있다 이들은 Wüstite 고용체의 환원이 진행되면서 환원된 금속 Fe와 Mn은 철립에 흡수되고 환원되지않는 MgO, CaO등은 matrix쪽으로 흡수되는 과정에 있는 슬래크환원과정의 중간산물인 것으로 생각된다.

Photo 4 는 15% SiO₂를 첨가한 개질슬래크의 SEM-EDX 결과를 보여주고 있다. matrix는 akermanite의 조성을 갖고 있으며 여기에는 7%의 Al₂O₃가 함께 존재한다. 한편 오른쪽의 확대사진에서는 막대모양의 matrix보다 밝은색의 porous상들이 보이는데 이들은 MgO를 포함하는 bridgite상인 것으로 확인되었다. 본 시료에서는 미분리상태의 철립은 관찰되지 않았다. 즉 본 시료 조성부터는 실험온도에서 환원철과 슬래크의 완전한 분리가 이루어지는 것으로 보인다.

Photo 5 는 20% SiO₂를 첨가한 시료의 SEM-EDX 결과를 보여주고 있다. 오른쪽의 1000X 확대사진에서 matrix에는 미세한 기공이 전체적으로 균일하게 분포함

10% SiO₂

| OXIDE | Photo A | | | | Photo B | | |
|--------------------------------|------------|------|------|------|---|--------------------------------|------|
| | Matrix | | Gray | | white gray | Fe | 100% |
| | M1 | M2 | G1 | G2 | Medium gray attached to Iron (solid solution) | MgO | 40.6 |
| CaO | 43.3 | 43.5 | 60.3 | 40.1 | | FeO | 33 |
| SiO ₂ | 41.6 | 41.3 | 32.4 | 25.8 | | MnO | 20.1 |
| MgO | 9.4 | 6.5 | 2.1 | 13.7 | | Al ₂ O ₃ | 2.6 |
| MnO | 2.5 | 2.7 | 3.3 | 8.3 | | SiO ₂ | 1.9 |
| Al ₂ O ₃ | 3.2 | 6.0 | *** | *** | | CaO | 0.6 |
| FeO | *** | *** | 1.9 | 12.1 | | | |
| Metallic | White Ball | | | | | | |
| | 1 | 2 | | | | | |
| Fe | 54.4 | 100 | | | | | |
| Mn | 20.8 | | | | | | |
| Si | 15.9 | | | | | | |
| Cr | 4.8 | | | | | | |
| Mo | 4.1 | | | | | | |

Photo 3. SEM photo and EDX analysis of 10% silica added, reduced and slow cooled converter slag.

을 보여주고 있다. 왼쪽의 500X 사진에서 기공이 많은 부분은 larnite의 조성을 갖고 있으며 matrix는 merwinite의 조성을 갖고 있는 것으로 분석되었다.

Photo 6은 25% SiO₂를 첨가한 개질슬래크의 SEM-EDX결과이다. 왼쪽의 1000X 사진상에서 matrix는 akermanite상이며, 미세한 검은점들이 보이는데 이는 MgO가 matrix보다 2배 많고 MnO도 matrix보다 3배 정도 높은 akermanite상이다. 오른쪽의 50X 사진에서 밝은 색으로 균일하게 분산되어 있는 상은 sulfur와 TiO₂를 함유한 pseudowallastonite 조성이다. 이와 같은 구조는 미세한 균열이 조금 존재하기는 하지만 기공이 거의 없는 상태로 높은 압축강도 값을 갖고 있다.

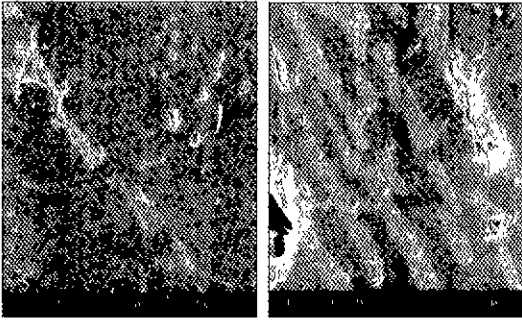
Photo 7은 30% SiO₂를 첨가한 개질슬래크의 SEM-

EDX 결과이다. akermanite의 matrix중에 gas의 trap으로 생성된 비교적 큰 hole들이 많이 존재하고, 기공이 많고 막대모양인 merwinite 입자들이 분산되어 있는 조직을 보여주고 있다.

3.5. 개질슬래크의 압축강도와 밀도

Fig. 8과 Fig. 9에 SiO₂를 첨가하여 환원개질후 서냉한 전로슬래크의 압축강도와 밀도를 나타내었다. 비교를 위하여 granite와 Thyssen제철소의 SiO₂를 첨가하여 산화개질한 슬래크의 압축강도를 함께 표시하였다. akermanite와 pseudo-wollastonite상들이 균일하게 분산되어 있는, 25% SiO₂ 첨가 개질슬래크가 가장 높은 압축강도와 낮은 밀도를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 Thyssen

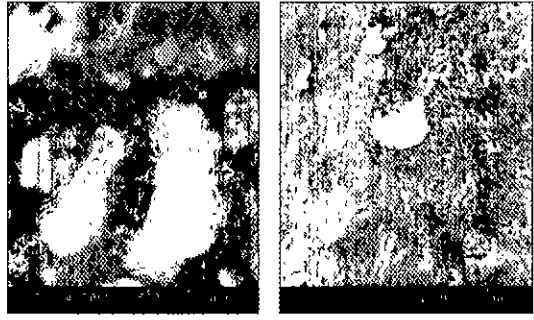
15% SiO₂



| A | | B | |
|--------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| Matrix | | Porous Streak | |
| CaO | 41.40% | CaO | 55.90% |
| MgO | 9.70% | MgO | 9.40% |
| SiO ₂ | 40.90% | SiO ₂ | 34.70% |
| Al ₂ O ₃ | 7.00% | Al ₂ O ₃ | *** |
| MnO | 1.10% | MnO | *** |
| Akermanite | | Bredigite | |

Photo 4. SEM photo and EDX analysis of 15% silica added, reduced and slow cooled converter slag.

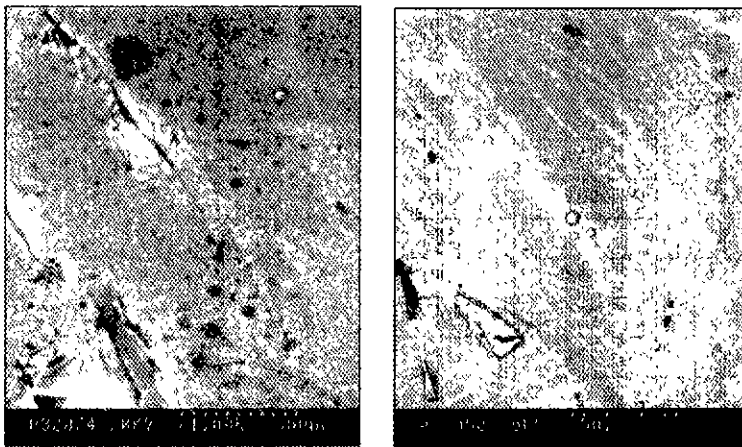
20% SiO₂



| | Photo A | Photo B | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---|-----------|--------|--------|-----|------|------|-----|-----|------|------------------|------|------|--------------------------------|-----|----|-----|-----|-----|-------------------------------|-----|----|--|---------|-----------|---|--|------|----|------|----|-----|----|-----|
| | <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Porous</th> <th>Matrix</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CaO</td> <td>59.2</td> <td>52.1</td> </tr> <tr> <td>MgO</td> <td>2.0</td> <td>10.7</td> </tr> <tr> <td>SiO₂</td> <td>30.1</td> <td>35.3</td> </tr> <tr> <td>Al₂O₃</td> <td>1.7</td> <td>**</td> </tr> <tr> <td>MnO</td> <td>2.0</td> <td>1.9</td> </tr> <tr> <td>P₂O₅</td> <td>0.9</td> <td>**</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Larnite</td> <td>Merwinite</td> </tr> </tbody> </table> | | Porous | Matrix | CaO | 59.2 | 52.1 | MgO | 2.0 | 10.7 | SiO ₂ | 30.1 | 35.3 | Al ₂ O ₃ | 1.7 | ** | MnO | 2.0 | 1.9 | P ₂ O ₅ | 0.9 | ** | | Larnite | Merwinite | <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Iron</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Fe</td> <td>95.6</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>3.4</td> </tr> <tr> <td>Cr</td> <td>1.0</td> </tr> </tbody> </table> | | Iron | Fe | 95.6 | Mn | 3.4 | Cr | 1.0 |
| | Porous | Matrix | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | 59.2 | 52.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MgO | 2.0 | 10.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 30.1 | 35.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 1.7 | ** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MnO | 2.0 | 1.9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | 0.9 | ** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Larnite | Merwinite | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Iron | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 95.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 3.4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | 1.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Photo 5. SEM photo and EDX analysis of 20% silica added, reduced and slow cooled converter slag.

25% SiO₂

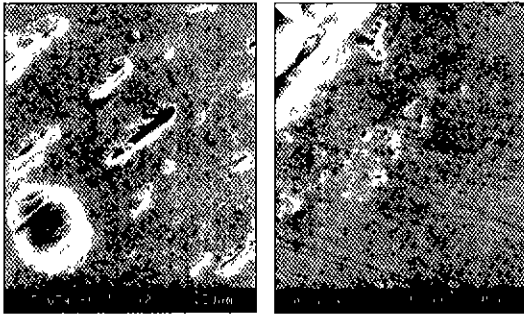


| | Black Dot | Matrix | |
|--------------------------------|------------|------------|--------|
| | | 1 | 2 |
| CaO | 43.80% | 42.00% | 44.80% |
| SiO ₂ | 40.10% | 41.40% | 41.20% |
| Al ₂ O ₃ | 1.90% | 3.30% | 2.00% |
| MnO | 2.10% | 5.90% | 3.90% |
| MgO | 14.50% | 7.40% | 8.30% |
| KCl | 4.00% | *** | *** |
| | Akermanite | Akermanite | |

| | Light Streak | |
|--------------------------------|--------------------|--------|
| | 1 | 2 |
| CaO | 44.20% | 44.50% |
| SiO ₂ | 38.90% | 38.50% |
| Al ₂ O ₃ | 6.20% | 6.00% |
| MnO | 5.80% | 5.30% |
| TiO ₂ | 3.80% | 3.50% |
| Sulfide | 1.00% | 2.30% |
| | Pseudowollastonite | |

Photo 6. SEM photo a EDX analysis of 25% silica added, reduced and slow cooled converter slag.

30% SiO₂



| Streak | | Matrix | |
|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| CaO | 51.9 | CaO | 41.3 |
| SiO ₂ | 35.3 | SiO ₂ | 43.5 |
| MgO | 7.8 | MgO | 7.7 |
| MnO | 4.1 | MnO | 5.8 |
| Al ₂ O ₃ | 0.9 | Al ₂ O ₃ | 1.7 |
| Merwinite | | Akermanite | |

Photo 7. SEM photo and EDX analysis of 30% silica added, reduced and slow cooled converter slag.

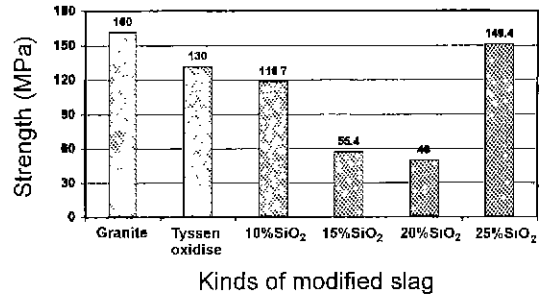


Fig. 8. Compressive strength of modified steel slag.

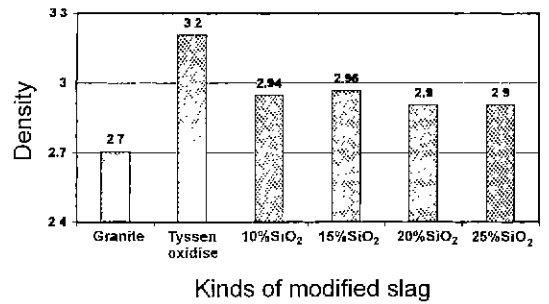


Fig. 9. Density of modified steel slag.

Table 4. Compositions of minor metallic elements of modified converter slag on silica addition

| | Cd ppm | Cr ppm | Co ppm | Cu ppm | Pb ppm | Mo ppm | Ni ppm |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| new slag | 0.38 | 2400 | 1.8 | 17 | 39.5 | 72 | 52.2 |
| 0 SSC | 5 | 5200 | 8.2 | 99 | 5 | 86.1 | 116 |
| 5 SSC | 0.14 | 437 | 1 | 13 | 53 | 6.6 | 22.8 |
| 10 SSC | 0.12 | 903 | 0.8 | <1 | 4.5 | 8.2 | 13.6 |
| 15 SSC | 0.12 | 238 | 0.4 | 8 | 6.5 | 1 | 6.2 |
| 20 SSC | 0.14 | 650 | 0.6 | <1 | 2.5 | 7.8 | 8.4 |
| 25 SSC | 0.14 | 293 | <0.2 | <1 | 3.5 | 0.4 | 3.2 |
| 30 SSC | 0.12 | 424 | <0.2 | <1 | 2.5 | 0.6 | 2.6 |
| | P ppm | V ppm | Zn ppm | K % | Na % | Ti % | |
| new slag | 1750 | 1110 | 38 | <0.01 | <0.01 | 0.33 | |
| 0 SSC | 1530 | 1160 | 10 | 0.02 | 0.04 | 0.41 | |
| 5 SSC | 560 | 157 | 20 | 0.04 | 0.09 | 0.62 | |
| 10 SSC | 1170 | 544 | 10 | 0.04 | 0.1 | 0.59 | |
| 15 SSC | 100 | 138 | 14 | 0.03 | 0.05 | 0.51 | |
| 20 SSC | 400 | 390 | 2 | 0.04 | 0.04 | 0.38 | |
| 25 SSC | 120 | 191 | 2 | <0.01 | <0.01 | 0.35 | |
| 30 SSC | 80 | 231 | <2 | 0.09 | 0.09 | 0.35 | |

제철소에서 용융전로슬래크에 SiO₂ 첨가하면서 산소를 불어 산화개질한 슬래크 보다 15%정도 높은 압축강도와 10% 낮은 밀도를 갖고있고, 자연화강암과 비교하여도 거의 근접한 강도와 밀도를 갖고 있어서, 골재로서 우수한 물성을 갖고 있음을 알 수 있다.

3.6. 환원개질 슬래크 중의 중금속이온의 조성

Table 4 에 개질슬래크중의 10개의 중금속원소들의 SiO₂ 첨가량에 따른 농도변화를 표시하였다. 카드뮴의 경우 모든 슬래크에서 잔류농도는 원시료 슬래크의 1/3 수준을 나타내었고, 바나듐은 분석값의 진폭이 크기는 하지만 대체적으로 원시료슬래크의 20% 내외의 농도를 갖는다. 이들 두 원소를 제외한 나머지 원소들은 처음 농도의 1/10~1/20 이하로 낮은 농도를 보이고 있어, 전로슬래크 중의 대부분의 중금속원소들은, 환원개질에 의해 환원되어 금속철 중에 흡수되거나 휘발 제거됨을 알 수 있었다. 이와같이 환원개질한 전로슬래크는 중금속 침출시험에서 모두 환경기준치를 충분히 만족하고 있음은 앞의 보고에서 이미 확인된 바 있다.⁹⁾

3.7. 전로슬래크 환원개질의 티당성 검토 및 장래의 연구

Tokuda는 제강공정의 폐기물 제로화를 목표로 한 steelmaking slags recycling process의 제안³⁾에서, 용선예비처리에서 전로슬래크를 이용하여 탈인하는 공정에서 생성된 탈인슬래크를, 고탄소용철로 용융환원하여 고인철을 회수하는 재생로를 사용함으로써 인의 농도를 낮춘 슬래크를 얻고, 이 슬래크는 제철공정내에 되돌려 활용함으로써 폐기슬래크 제로화를 달성할 수 있으며, 이 공정은 충분히 실용화 될 수 있는 것으로 평가하였다

한편 민동준의 제강슬래크의 용융환원공정에 관한 전산모델개발¹⁰⁾에서, 적절한 용융환원로에서 용융상태의 전로슬래크를 석탄과 고철과 산소를 사용하여 용융환원함으로써, 인이 제거된 슬래크와 고철을 미리 용해한 용선을 효과적으로 얻을 수 있음을 제시하였다. 그러나 이 제안에서는 인이 제거된 슬래크를 부가가치가 높은 분야에 활용방법을 제시하지는 않고 있다.

따라서 전로슬래크의 용융환원공정에서 발생하는 슬래크의 고부가가치화를 달성할 수 있다면 전로슬래크의 용융환원은 충분한 경제성을 가질 수 있을 것이다. 환원개질 전로슬래크의 고부가활용은 슬래크의 냉각과정 제어에 의한 고강도 건축용 골재의 생산, 성분 조정후 수재(水滓)를 만들어 미분화하여 시멘트 첨가제, 레미콘 첨가

제등의 용도를 개발하는 방법등을 고려할 수 있을 것이다. 이와같은 용도개발은 기존의 복토재, 노반재, 항만공사용 뒷채움제등으로 활용하는 것보다 높은 부가가치를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 이로써 제철공정의 폐기물 제로화를 달성할 수 있고, 얻어지는 용철과 슬래크는 모두 활용할 수 있으며, 21세기의 환경경영에 부응할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서 검토하지는 못하였으나, 앞으로 전로슬래크의 환원개질에 있어, 알루미늄의 첨가, 고로슬래크의 첨가, 수제화에 의한 수화특성 부여등의 연구가 이어진다면, 전로 개질슬래크의 고부가화에 큰 진전이 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

전로슬래크에 SiO₂를 첨가하여 환원후 서냉하여 얻은 개질전로슬래크에 대하여, SiO₂ 첨가량에 따른 상분포, 조성변화, 중금속이온의 분포, 그리고 압축강도 및 밀도변화를 조사하고 측정하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD 분석에 의하면 SiO₂첨가량의 증가에 따라 개질 슬래크의 상은 10% SiO₂ 첨가시의 bridgite+merwinite 혼합상으로부터 20%이상 SiO₂ 첨가시의 akermanite상으로 단순하게 존재하는 것으로 나타나지만, 실제로 SEM분석에 의하면 개질슬래크의 상분포는, 조성변화에 따라 아주 민감하고 다양하게 변화하는 것을 알 수 있으며, 이에 따른 물성 변화도 크게 달라지는 것을 알 수 있었다.
2. 전로슬래크중의 Cd는 환원개질에 의해 처음 농도의 30%정도가 개질슬래크중에 잔류하며, V는 20% 내외가 슬래크중에 남는다. 이들 이외의 대부분의 중금속원소들은 처음 슬래크중 농도의 1/10~1/20 이하로 감소하므로써 이들은 대부분이 환원되어 금속중에 흡수되거나 휘발제거됨을 알 수 있었다
3. 개질슬래크의 압축강도와 밀도를 측정한 결과, 25%의 SiO₂를 첨가하여 환원·서냉한 개질슬래크의 물성은 천연 화강암의 압축강도와 밀도에 근접한 값을 갖는 우수한 천연골재 특성을 갖고 있음을 알았다. 이러한 물성은 모래를 첨가하여 산화개질해서 얻은 전로슬래크 골재보다도 10% 이상 우수한 것이다.

사 사

본 연구는 1998년도 전북대학교 해외연구비 지원에

의해, 1년간 British Columbia 대학 금속·재료공학과에서 이루어진 연구의 일부입니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. “製鋼슬래그의 발생량低減と資源化”, 鐵鋼슬래그의基礎と應用研究會 報告書, 日本鐵鋼協會, 日本, 1997, pp 1-8.
2. P. Drissen, M. Kuhn and H. Schrey, “Liquid slag treatment guarantees high product quality of steel slags”, Seminar on economic aspects of clean technologies. Energies and Waste Management in the Steel Industry, Linz, Austria, 22-24. April. 1998. Economic commission for Europe, United Nations.
3. H.J. Li, H. Suto and M. Tokuda, “A proposal of recycling of the slag used for predephosphorization process” ISIJ International. vol. 35, No 9, 1995, 1079-1088.
4. T. R. Meadowcroft, D. Ionescu, P. Barr and J. N. Murphy, “Physical chemistry of some slag and glass systems useful in recycling” Materials Transactions. JIM, vol. 37, no 3, 1996, 532-539.
5. S. Kubodera, T. Koyama, A. Ando and R. Kondo ‘An approach to the Full Utilization of LD Slag’ Transactions ISIJ, vol. 19, 1979, 419-427.
6. 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔 “熔融轉爐슬래그의還元舉動について” 日本鐵鋼協會 春季發表會 講演要旨集 '78-S 178. 1978 (149)
7. 久保寺正二, 小山達夫, 安藤 達, 近藤連一 “轉爐슬래그改質によるセメントの製造” 日本鐵鋼協會 春季發表會 講演要旨集, '78-S 179. 1978 (150)
8. Y. Tabata, O. Terada, T. Hasegawa, Y. Kikuchi, Y. Kawai and Y. Muraki “Manganese Partition Equilibrium in Less Slag Blowing at BOF linked to High Speed Dephosphorization of Hot Metal” ISIJ, vol 76, No. 11, 1990, 1916-1923.
9. 김명환, 김종학, 고인용 “폐주물사를 첨가한 전로슬래그의 개질특성에 관한 연구” 한국자원리사이클링학회지, vol. 8, No 1, 1999, 44-51.
10. 민등준 “전로슬래그의 용융환원공정에 관한 전산모델 개발” 연구보고서, 1996.



高仁用

- 연세대학교 금속공학과 학사 석사, 박사
- 일본 동경대학 금속공학과 방문교수
- Dept. of Metals and Materials Engineering, University of British Columbia, B.C. Canada, Visiting Professor
- 현재 전북대학교 교수



T. R. Meadowcroft

- Graduated of the University of British Columbia
- Ph.D at the University of London in 1962
- Assistant Professor at MIT for 3 years
- Adjunct Professor at the University of Toronto
- Retired as Executive Vice-President of Stelco Inc. in 1992
- 현재 Professor and Head of Department of Metals and Materials Engineering, University of British Columbia, B.C. Canada