

改質轉爐슬래그를 活用한 슬래그 시멘트 클링커 燒成에 관한 研究

朴宣圭* · 金永煥 · *高仁用

*서울 플랜트 엔지니어링(주), 全北大學校 新素材工學部 金屬工學科

A Study on the Making of Slag Cement Clinker from Reduced and Modified Converter Slag

*Sun-Ku Park, Young-Whan Kim and *In-Yong Ko

**Seoul plant engineering & construction Co., LTD*

Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

요 약

전로슬래그를 환원개질한 후 -200/+325 mesh 입도로 분쇄하고, 시약급 CaO, SiO₂, Fe₂O₃ 등을 첨가하여 보통 포틀란트 시멘트를 형성할 수 있도록 조성을 조절한 펠렛을 제작하였다. 이 펠렛을 사용하여 1250°C~1450°C 온도에서 각각 15분~45분간 소성실험을 하였다. 슬래그시멘트 클링커 제조에 적합한 최적의 소성조건은 1450°C에서 20분간 이상 소성하는 조건이었고, 이렇게 제조한 슬래그시멘트를 사용한 모르타르의 압축강도는 보통 포틀란트 시멘트 모르타르보다 우수한 장기 강도를 나타내었다.

주제어 : 전로슬래그, 환원개질, 슬래그시멘트, 압축강도

ABSTRACT

Reduced and modified converter slag was ball milled and sieved to -200/+325 mesh. CaO, SiO₂, Fe₂O₃ was added to slag powder and mixed to make it similar to the composition of normal portland cement. The pellet made of this powder was heated from 1250°C to 1450°C for 15 min~45 min. Most feasible condition for making slag cement clinker is the heating more than 20 min at 1450°C. The compressive strength of the mortar made of this slag cement clinker was better than that of normal portland cement in long time curing.

Key words : converter slag, reduction modification, slag cement, compressive strength.

1. 서 론

제강생산 톤당 100~200 kg의 비율로서 생산되는 제강슬래그는 소성 lime과 calcium silicates로 구성되어, 시멘트생산 클링커 공정에 첨가제로서 이용할 수 있다. 시멘트 클링커 제조시의 시멘트 톤당 약 1톤의 CO₂가 공기중에 방출된다. 시멘트 클링커 공정에서 제강슬래그를 원료로 슬래그시멘트의 대량생산이 가능하게 된다면, 클링커 생산 공정에서 발생하는 CO₂ 방출을 대폭적으로 줄일 수 있고, 보통 시멘트 소성시 혼합 원료를

소성 하는데 소모되는 에너지를 절약할 수 있어 환경적인 측면과 경제적인 측면에서 크게 유리하다.

본 연구에서는 전로슬래그를 주원료로 하여 보통 포틀란트 시멘트를 제조하기 위한 소성실험을 하였고, 개질된 전로슬래그의 시멘트 제조시 최적의 소성조건과 소성된 시멘트의 기본 물성 및 수화반응, 슬래그시멘트 모르타르의 압축강도를 측정하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 시료로 사용한 슬래그는 국내 K제철소의 전로슬래그로서 그 화학조성은 Table 1 과 같다.

* 2002년 10월 18일 접수, 2002년 11월 15일 수리

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

Table 1. Composition of raw converter slag

Components	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	Ig.loss
wt%	38.3	15.7	3.2	19.1	10.6	5.5	3.2	3.0	0.72	0.06	0.7

Table 2. Composition of Modified Converter Slag

Components	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	Ig.loss
wt%	40.9	31.5	10.1	1.1	10.7	3.2	0.9	0.8	0.2	1.4

CaO/SiO₂=2.4, T.Fe 22 wt%, MgO 5.5 wt%, Al₂O₃ 3 wt%가 포함되어 있다.

2.1. 개질슬래그 제조

전로슬래그에 시약급 SiO₂ 10 wt%와 cokes 3 wt%를 혼합한 후 흑연도가니에 담고, 고주파유도로를 사용하여 약 1600°C에서 30분간 환원 용해한 후 노내에서 서냉하였다. 환원 개질한 전로슬래그의 화학조성은 Table 2 와 같다. 개질환원 용해를 통해 슬래그중 Fe 함량은 1.13%로 감소되었다.

이와 같이 환원개질한 전로 슬래그는 분쇄하여 -200/+325 mesh의 입도로 제조하여 클링커 소성 실험에 사용하였다.

2-2. 시료혼합 및 소성

환원 개질된 전로슬래그에 시약급 CaO, SiO₂, Fe₂O₃를 첨가후 ball mill을 사용하여 균일하게 혼합 후 소형 프레스를 사용하여 100 kgf/cm²의 압력으로 15 mm × 15 mm의 펠렛을 성형하였다. 펠렛의 혼합 성분비는 Table 3 과 같다.

가열온도와 유지시간에 따른 시멘트 클링커 소성거동을 알아보기위해 성형된 펠렛은 고온 칸탈로에 장입하여 1250°C~1450°C까지 50°C 간격의 온도에서 15분~40분까지 5분 간격으로 각각 유지하여 소성 후 공냉하였다.

2.3. 물리·화학적 특성 분석

슬래그의 화학 분석은 습식화학분석 및 XRF

(SHIMADZU Co.) 분석을 하였고, free CaO의 정량분석은 “KS L 5120”에 의해 행하였다. 시료의 상 및 조직분석은 XRD(Rigaku Co.)와 SEM/EDX(JEOL Co.)를 사용하였다. 시멘트 모르타르 압축강도는 “KS L 5105” 규정에 의거 직경 30 mm, 높이 50 mm 크기의 모르타르 시료를 제작하여 1일~28일간 수중 양생하여 UTM(INSTRON Model 4483)으로 측정하였다.

열분석은 TGA/DTA를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1450°C까지 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 혼합시료의 열분석 특성

Fig. 1 은 환원개질 슬래그에 시약급 첨가제로 조성을 조절한 혼합시료의 소성거동을 알아보기 위해 행한 열분석(TG/DTA) 곡선이다. 150°C 부근에서 자유수분 증발에 의한 흡열 peak가 관찰되며 400°C 부근에서는 혼합시료 중에 소량 존재할 것으로 예상되는 Ca(OH)₂의 열분해반응에 의한 흡열 peak와 수분증발에 의한 중량 감소가 관찰된다. 600°C부터 700°C 구간의 비교적 큰 중량감소는 현재로는 원인 불명으로 조사중에 있다. 또한, 혼합시료는 1000°C 근처에서부터 클링커 생성에 의

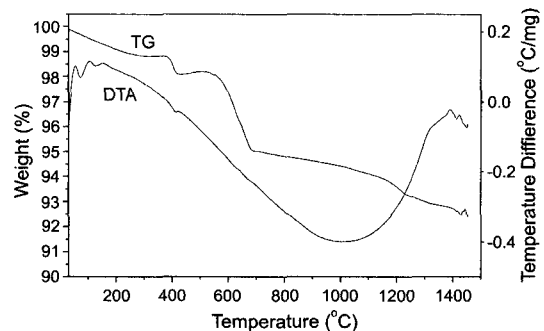


Fig. 1. TG/DTA curves of mixture (10°C/min).

Table 3. Mixing ratio of materials

Components	Modified convert slag	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
wt%	50	41.6	4.7	1.7

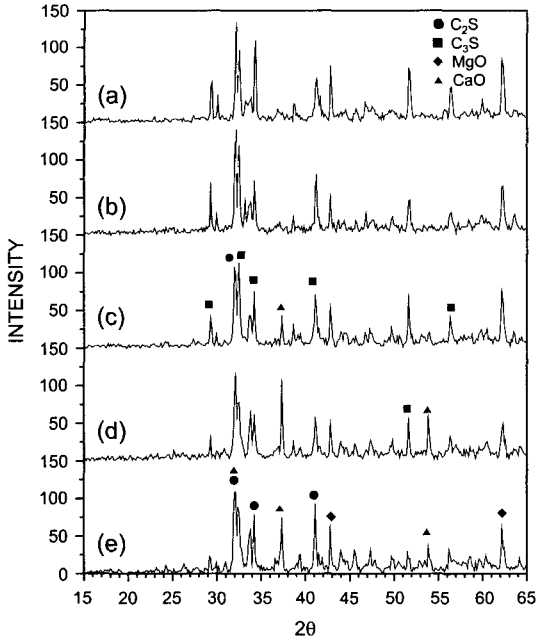


Fig. 2. XRD patterns of modified converter slag cement heated for 20 minutes. (a) 1450°C (b) 1400°C (c) 1350°C (d) 1300°C (e) 1250°C.

한 흡열반응이 관찰된다. 문헌에 의하면 PC Clinker 1 Kg의 생성 엔탈피는 1757 kJ로 알려져 있다.¹⁾ 1400°C 근처에서 나타나는 피크는 액상형성과 클링커 형성에 의한 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로부터 클링커의 소성반응은 1000°C부터 서서히 시작되어 1400°C에서 활발하게 진행됨을 알 수 있다.

3.2. 펠렛의 소성특성

Fig. 2 은 각각의 온도에서 20분 동안 소성 한 펠렛의 XRD 분석 결과이다. 1250°C에서 소성된 개질전로 슬래그 펠렛에서는 C₂S, MgO, CaO peak 등이 존재하였으며, 1350°C의 온도에서는 C₂S, C₃S, MgO, CaO peak가 관찰되었다. CaO peak의 존재는 반응온도가 낮아 반응하지 않고 남아있는 free CaO가 있음을 알 수 있다. 1400°C와 1450°C에서는 free CaO peak가 사라지고 C₃S, C₂S, MgO상의 peak가 보인다.

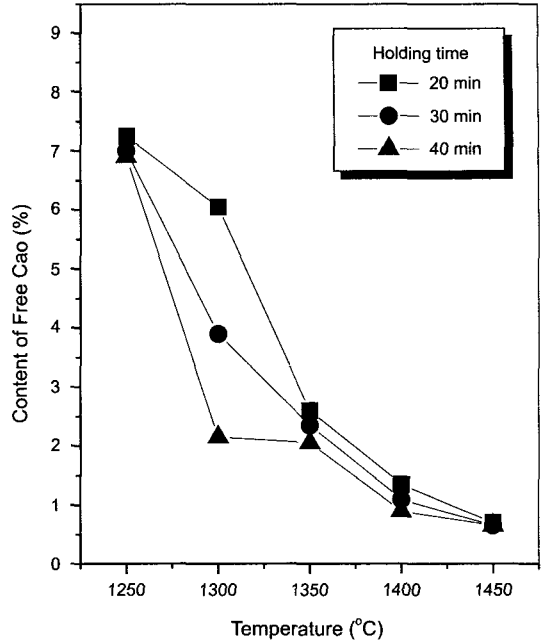


Fig. 3. Free CaO contents of modified converter slag cement clinker with temperature.

Free CaO는 대기중의 수분과 반응을 일으켜 팽창한다. 통상 보통 포틀랜드 시멘트중 1%이상 존재하면 팽창 균열을 일으키는 원인이 된다. Fig. 2 의 XRD 분석의 결과는 Fig. 3 의 free CaO의 정량분석 결과를 통해 보다 정량적으로 설명될 수 있다. Fig. 3 에서 볼 수 있듯이 1250°C, 1300°C에서는 7~7.5% 존재하는 free CaO가 1350°C에서는 2~3%로 1450°C에서는 1 wt%이하로 감소하고 있음을 보인다.

이와 같은 결과로부터 개질 전로슬래그로부터 슬래그 시멘트 클링커를 생성하기 위한 적절한 조건은 소성온도 1400°C에서 소성시간 30분 이상 또는 1450°C에서 20분 이상 소성하는 조건임을 알 수 있었다.

3.3. 소성 펠렛의 조성

1450°C에서 20분간 소성된 개질 전로 슬래그 시멘트 클링커의 화학조성을 Table 4 에 나타내었다. 소성에 의

Table 4. Composition of modified converter slag cement heated at 1450 for 20 minutes

Components	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Ig.loss	Free CaO
wt%	60.68	20.38	5.19	2.51	8.51	1.27	0.56	0.48	0.23	-	0.19	0.7

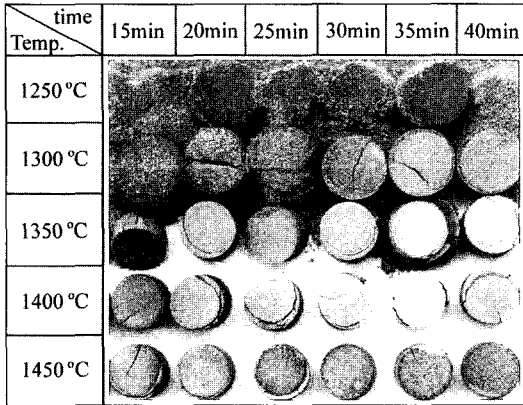


Fig. 4. Photographs of Slag Cement pellet samples clinkered with various temperature.

해 제조된 개질 전로 슬래그 시멘트는 일반 포틀랜드 시멘트에 비해 CaO 함량이 약간 낮고, MgO 함량이 상당히 높지만 기타 성분의 조성은 거의 유사하였다. 또한, free CaO 함량은 0.7 wt% 정도로 시멘트의 규격조건을 만족하고 있다.

각각의 온도·시간에 따라 소성된 시료를 대기중에서 7일간 방치한 후의 펠렛사진을 Fig. 4에 나타내었다. 1250°C와 1300°C의 온도에서 소성된 시료는 거의 형태를 알아볼 수 없을 정도로 부피가 팽창되어 붕괴되었다. 1350°C에서 소성된 시료도 약간의 부피팽창이 관찰되었다. 이것은 혼합 시료가 완전히 소성되지 않고 혼합 고용체를 형성하지 않아 소성 시료중에 free-CaO가

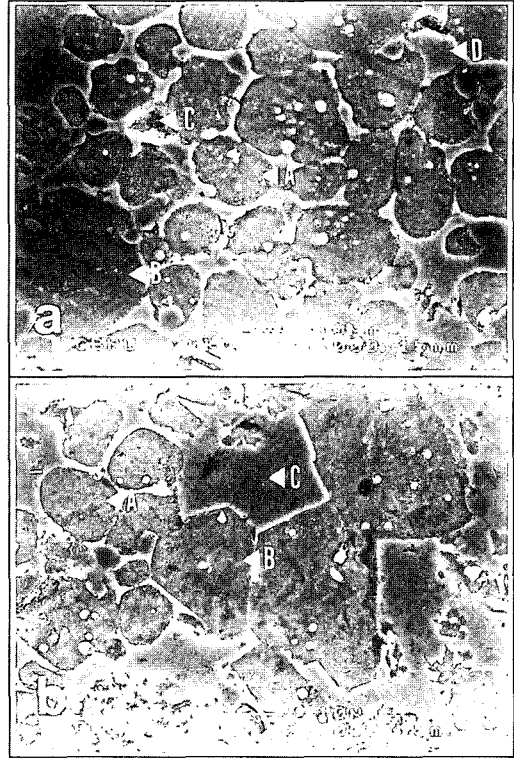


Fig. 5. SEM micrographs of calcined sample at 1450°C.

존재하고 이것이 대기중의 수분과 반응하여 부피팽창을 일으키기 때문이다. 그러나, 1400°C, 1450°C의 소성온도에서는 상변화에 의한 약간의 균열만 나타났을 뿐

Table 5. EDX analysis of calcined sample at 1450°C (a)

Component Point	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Potential compound
A	65.36	26.92	2.02	3.05	0.74	C ₂ S
B	74.18	20.99	0.62	1.78	2.09	C ₃ S
C	79.81	3.07	10.77	1.62	-	
D	51.07	5.84	14.14	11.58	3.69	C ₄ AF

Table 6. EDX analysis of calcined sample at 1450°C (b)

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Potential compound
A	63.71	30.52	1.51	2.56	0.22	C ₂ S
B	72.26	24.27	0.73	0.79	1.35	C ₃ S
C	50.60	6.42	13.69	20.17	2.97	C ₄ AF

렛의 변화는 크게 나타나지 않았다.

3.4. 개질슬래그 시멘트 클링커의 미세조직

개질슬래그 시멘트 클링커의 SEM 사진은 Fig. 5 와 같다. 또한 EDX 분석결과는 Table 5, Table 6 에 나타 내었다. Fig. 5 의 (a), (b)의 point A는 둥근 형상이고 C₂S와 유사한 조성을 나타내었고 point B는 육각형 모양으로서 C₃S와 유사한 조성을 나타내었다. 또한 중간을 매우고 있는 (a)의 point D와 (b)의 point C는 C₄AF와 유사한 조성을 나타내었다. 이들은 보통포틀란트 시멘트 클링커를 구성하는 상과 유사함을 알 수 있다.

3.5. 개질슬래그 시멘트 클링커의 물리·화학적성질

3.5.1. 비표면적

1450°C에서 20분간 소성하여 제조한 개질 전로 슬래그 시멘트 클링커의 비표면적은 1.12 m²/g이었다. 또한 실험에 사용된 국내 D사의 일반 포틀랜드 시멘트의 경우 1.44 m²/g로 측정되었다. 이 결과는 전로 슬래그 시

멘트가 일반 포틀랜드 시멘트보다 25% 이상 치밀한 조직을 갖고 있음을 보여주고 있다.

3.5.2. 개질슬래그시멘트의 수화반응

일반적으로 수화에 의해 Ca(OH)₂, Calcium aluminate 수화물, C-S-H, ettringite, calcium monosulfaluminte 수화물 등이 생성되며 이러한 수화생성물들은 체적팽창에 의해 페이스트내에 존재하는 기공을 감소시키며 강도를 증가시킨다.^{2,3)}

제조된 개질 전로 슬래그 시멘트의 수화기간에 따른 수화 생성물의 X선 회절분석 결과를 Fig. 6 에 나타내었다. 재령 1일부터 Ca(OH)₂ 수화물이 관찰되는데 이것은 보통포틀란트와 유사하다. 또한, 재령 28일에서 C-S-H의 peak가 관찰되는데 이것은 보통포틀란트 시멘트는 양생 초기에 C-S-H상이 나타나는 것과는 크게 차이가 있다. 이러한 이유로 개질 슬래그 시멘트 모르타르 압축강도의 후기 강도가 보통포틀란트 시멘트 모르타르의 압축강도 보다 높게 나타난다고 생각된다.

수화반응한 개질 전로슬래그 시멘트의 SEM 사진은 Fig. 7 과 같다. 개질 전로슬래그 시멘트의 경우 박판 모양의 Tobermorite(5CaO · 6SiO₂ · 5H₂O)상과 그물망 형태의 C-S-H(I)상이 1일과 3일 수화에서 관찰되었다. 수

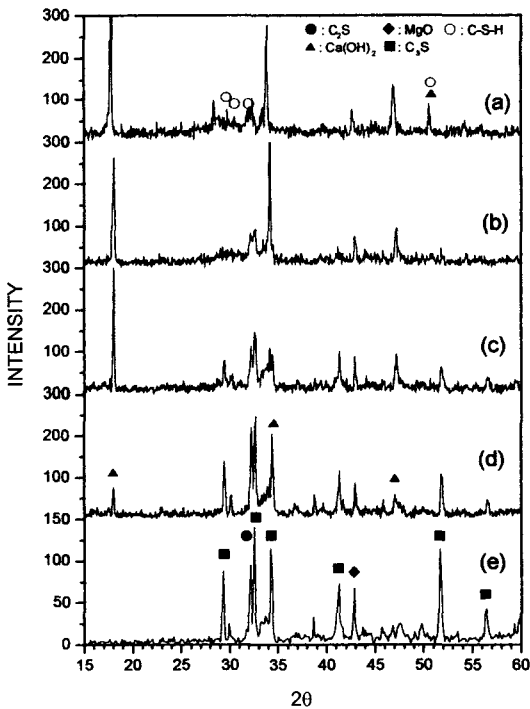


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of hydrated slag cement clinker on curing days. (a) 28days (b) 7days (c) 3days (d) 1day (e) unhydrated sample

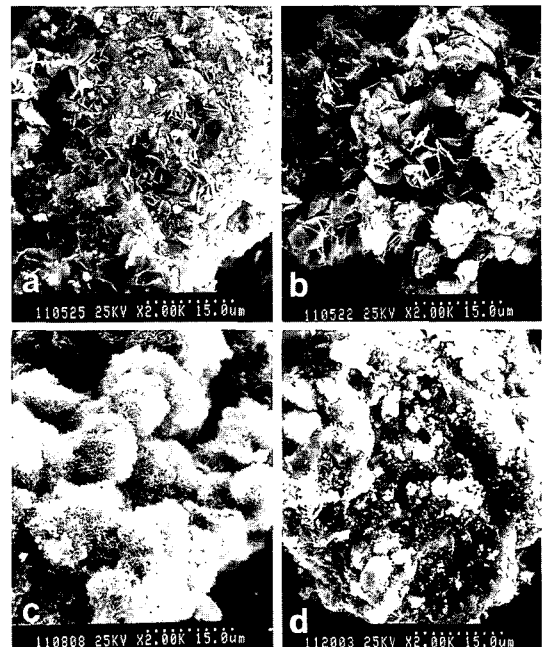


Fig. 7. SEM micrographs of reformed converter slag cement on curing days. (a) 1day (b) 3days (c) 7days (d) 28days

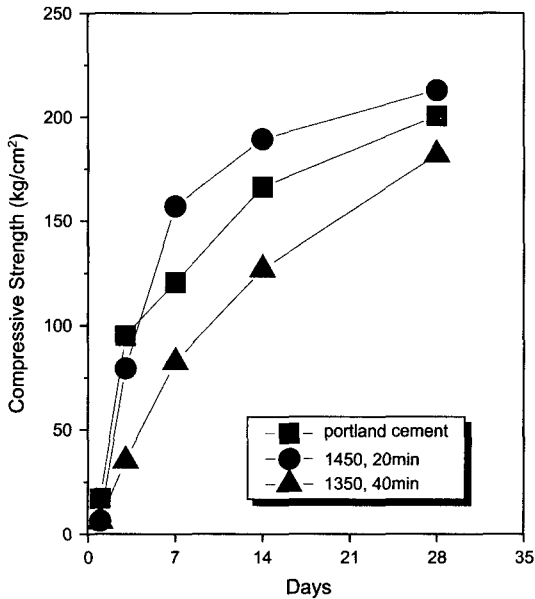


Fig. 8. Compressive strength of two different cement mortars with curing day.

화 7일부터는 Tobermorite상은 관찰되지 않고 C-S-H상이 관찰되었다.⁴⁾ 이것은 보통 포틀랜드 시멘트의 경우 1일부터 C-S-H상이 관찰되는 것과 차이가 있다.

3.5.3. 모르타르 압축강도

일반 포틀랜드 시멘트와 개질 전로 슬래그 시멘트의 모르타르 압축강도 시험을 실시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 1450°C에서 20분간 소성시킨 전로슬래그 시멘트의 초기 1일, 3일 압축강도는 일반 포틀랜드 시멘트 모르타르 압축강도보다 낮았다. 그러나, 재령 7일 이후 14일, 28일 까지의 강도는 각각 157 kgf/cm², 189 kgf/cm², 220 kgf/cm²으로 일반포틀랜드 시멘트 모르타르의 압축강도보다 우수함을 보인다. S. Kubodera등에 의하면 슬래그 시멘트는 보통 시멘트보다 장기강도가 높게 나타나는데 이는 장기강도에 기여하는 C₂S, C₃S가 슬래그 시멘트가 높기 때문이라고 설명하고 있다.⁵⁾ 한편, 1350°C에서 40분간 소성시킨 전로슬래그 시멘트의 모르타르 압축강도는 보통포틀랜드 시멘트 모르타르의 압축강도보다 전 기간 재령강도가 상당히 낮았다. 이것은 충분하게 클링커 반응이 이루어지지 않아 잔존하는 free CaO도 높고, 강도를 높일 수 있는 C₂S, C₃S 농도가 낮아 수화반응이 충분하지 않기 때문으로 생각된다.

시멘트 모르타르의 압축강도는 클링커 시료의 수화반

응에 의한 미세한 수화물의 형성과 관련이 있다. 그래서, 위 결과는 슬래그 시멘트클링커와 포틀랜드 시멘트 클링커의 수화반응을 통해 비교 설명 될 수 있다. 수화 생성물의 종류별로 압축강도/비중의 크기는 C-S-H(I) > TSH(C₆S₂H₃) > Tobermorite > C₂S 수화물 순으로 Tobermorite가 C-S-H(I)에 비해 역학특성이 저조한 것으로 보고하고 있다.⁶⁾ 이런 이유로 개질 전로 슬래그 시멘트의 1일과 3일 압축강도가 일반 포틀랜드 시멘트보다 낮은 값을 나타낸 것으로 사료된다. 또한 일반 포틀랜드 시멘트는 수화 초기에 생성하는 ettringite상이 전로슬래그 시멘트 보다 많기 때문으로도 사료된다.

따라서, XRD 분석과 SEM 사진 분석을 통해서 보통 포틀랜드 시멘트보다 개질슬래그 시멘트 클링커는 α'-C₂S의 수화활성에 의해 생성되는 치밀한 C-S-H 수화물이 재령 7일 이후에 많이 생성되어, 모르타르의 후기 압축강도의 향상에 영향을 주는 것으로 사료된다.

4. 결 론

전로 슬래그를 개질하여 개질 슬래그를 제조하고 이것을 CaO 및 SiO₂, Fe₂O₃와 혼합한 후 고온에서 소성하여 개질 전로 슬래그 시멘트를 제조하고, 제조된 개질 전로 슬래그 시멘트의 기본적인 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 슬래그 시멘트 클링커 소성시 -200/+325 mesh의 입도를 갖는 혼합시료의 경우 1400°C 온도에서 40분이상, 1450°C 온도에 20분이상 유지할 때 free CaO의 잔류농도가 1% 미만이었다. 즉 이 조건들이 개질 전로슬래그 시멘트 제조에 적합한 소성 온도 및 시간임을 알 수 있었다.
2. 제조된 개질 전로 슬래그 시멘트는 일반 포틀랜드 시멘트를 구성하고있는 C₃S, C₂S, C₄AF, MgO 상으로 이루어져 있음을 알 수 있었다.
3. 개질 전로 슬래그 시멘트의 모르타르의 1일, 3일 압축강도값은 일반시멘트보다 낮았지만 7일 이후 14일, 28일의 장기 압축강도값은 일반 포틀랜드 시멘트보다 우수함을 보였다.
4. 개질 전로 슬래그 시멘트의 1일, 3일 수화 반응에서는 tobermorite가 관찰되어, 일반 포틀랜드 시멘트의 경우와 차이가 있었지만, 7일부터는 일반 포틀랜드 시멘트보다 풍부한 C-S-H 수화물이 관찰되었고 이것이 압축강도 향상에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. H. F. W. Taylor : "Cement Chemistry", 2nd ed. Thomas Telford, p 59 (1997).
2. C. David Lawrence : "The Constitution and Specification of Portland Cements", LEA's Chemistry of Cement and Concrete, Arnold, Fourth Edition, 133.
3. Ivan Odler : "Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement", The Chemistry of Cement and Concrete, 2nd ed. Edward Arnold, London, pp248-289 (1997).
4. Y. Fukay, T. Nawa and K. Suzuki : "A Study on the Super Workable, High Strength Concrete with Belite Rich Cement", Proc. Con. Inst., 15(1), 143-148 (1993).
5. S. Kubodera, T. Koyama, R. Ando, R. Kondo : "An Appo-

rach to the full utilization of LD Slag", Transactions ISIJ, vol. 19, pp419-427 (1979).

6. H. F. W. Taylor : "Review of Autoclaved Calcium Silicates", Symp. on School of Pharmacy, University of London, May 18-21, 195-205 (1965).

 朴 宣 圭

- 1998년 전북대학교 금속공학과 졸업 (학사)
 - 2000년 전북대 대학원 금속공학과(석사)
 - 2000년 서울플랜트 엔지니어링(주) 근무
-

 金 永 煥

- 1995년 전북대학교 금속공학과 졸업 (학사)
 - 1997년 전북대 대학원 금속공학과(석사)
 - 1999년 전북대 대학원 금속공학과 박사과정수료
-

 高 仁 用

- 1981년 연세대학교 금속공학과(박사)
 - 1986년 동경대 금속공학과 방문교수
 - 1998년 UBC(canada) 금속재료공학과 연구 교수
 - 1981~ 현재 전북대학교 금속공학과 교수
 - 본 학회지 제9권 1호 참조
-