

熔融 轉爐슬래그와 燒結 CaO 펠릿 사이의 界面反應

金永煥 · *高仁用

全北大學校 新素材工學部 金屬工學科, 新素材開發研究中心

Interface Reaction of Molten Converter Slag and Sintered CaO Pellet

Young-Hwan Kim and *In-Yong Ko

Department of Metallurgical Engineering, Research Center of Advanced Materials Development, Chonbuk University

요 약

용융 전로슬래그를 보통 포틀랜드 시멘트로 전환하여 활용하기 위한 목적으로, 용융 슬래그와 소결 CaO 펠릿을 상호 반응시켜, 슬래그의 염기도 및 반응온도에 따른 CaO의 슬래그 중으로의 용해속도 및 반응생성층을 조사하였다. 전로슬래그에 사전에 계산된 양의 시약급 SiO₂를 첨가하여 MgO 도가니에 넣고 1350~1500°C로 30분간 가열·용해하여 균질화 한 후, 같은 온도로 가열해 둔 소결 CaO 펠릿을 투입하여 10~30분간 반응시켰다. 반응 후 급냉한 시편을 도가니의 직경방향으로 절단해서 펠릿 단면의 CaO 직경 변화를 측정하여 CaO의 용해속도를 조사하고, 계면 생성층을 SEM/EDX로 관찰하였다. 전로슬래그의 염기도를 1로 조절할 경우, CaO의 용해속도(반응계면의 이동속도)는 1350°C에서 9.8 μm/min 였고, 온도상승에 따라 1500°C에서 18.0 μm/min으로 증가하였다. 염기도를 2로 조절할 경우는 각각 7.6 μm/min, 15.0 μm/min으로 조금 감소하였다. CaO의 용해속도는 Arrhenius의 온도의존성을 만족하며, CaO 용해반응의 겉보기 활성화에너지 값은 36 kcal/mole이었다. 슬래그의 염기도가 1인 경우, 1500°C에서 10~30분간 반응시켰을 때 생성된 C₂S의 두께는 64~118 μm, C₃S층의 두께는 28~90 μm 이었다. 한편, 슬래그의 염기도가 2인 경우, 1500°C에서 10~30분간 반응시켰을 때 형성된 C₃S층의 두께는 90~120 μm 이었다.

주제어: 전로슬래그, 소결 CaO 펠릿, 계면반응, 용해속도, C₂S/C₃S층

Abstract

As a basic study of the re-using molten converter slag as an ordinary portland cement by conversion process, molten slag and sintered CaO pellet was reacted each other. The dissolution rate of the sintered CaO pellet into the molten slag was measured and the changes of the reaction layer was also investigated. The converter slag reagent-grade SiO₂ added was melted and hold for 30 minutes in MgO crucible between 1350~1500°C. Then sintered CaO pellet heated at the same temperature was dipped into the molten slag and hold for 10~30 min. After the reaction, the crucible was cooled in air and the specimen was cut off to the horizontal direction of the crucible. The dissolution rate of CaO pellet was measured by the change of the radius of sintered CaO pellet and the interface layer was observed by SEM/EDX and XRD. The dissolution rate of sintered CaO pellet contacted with the slag of basicity 1 was 9.8 μm/min at 1350°C and increased to 18.0 μm/min at 1500°C. The rate was slightly decreased to 7.6 μm/min at 1350°C and 15.0 μm/min at 1500°C in the slag of basicity 2. The dissolution rate of CaO in converter slag was followed to the rule of Arrhenius' temperature dependency, and the apparent activation energy of the dissolution of CaO was 36 kcal/mole. In case of the slag basicity of 1, the thickness of C₂S layer was 64~118 μm and the thickness of C₃S was 28~90 μm for 10~30 minutes at 1500°C. And the thickness of the C₃S layer was 90~120 μm at the same conditions in the slag basicity of 2.

Key words: converter slag, sintered CaO pellet, interface reaction, dissolution rate, C₂S/C₃S layer

* 2003년 7월 18일 접수, 2004년 1월 26일 수리

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

1. 서 론

현재 국내에서의 제강슬래그 재활용은 응고한 슬래그를 파쇄하여 자력선별로 일부의 금속철을 회수한 후, 입도를 조정하여 도로공사용 골재로 활용하는 방법이 주류를 이루고 있다. 포항제철의 경우 자선을 위한 파쇄과정에서 발생하는 소량의 제강분슬래그는 소결원료로 재활용되고 있다.¹⁾ 그러나, 도로용 골재로의 활용은 운반비 부담으로 활용지역이 제한적이어서 제철소로부터 일정한 반경내에 도로건설이 없는 경우 슬래그의 처분이 어려워지는 문제점이 있다. 외국의 경우에는 제강슬래그를 가공하여 시멘트 첨가제, 시멘트 원료, 골재등으로 활용하는 특허와 연구들이 활발하게 보고되고 있다.²⁻⁵⁾

저자들은 기존 보고에서 환원개질한 전로슬래그 50%와 CaO, SiO₂등 기타원료 50%를 혼합하여 소성하면 우수한 특성의 전로슬래그 시멘트가 얻어짐을 확인한바 있다.⁶⁾

제강슬래그는 Fe, Mg, Mn의 농도를 낮추면 일반 포틀랜드 시멘트와 거의 동일한 조성을 갖게 되기 때문에 저품위 클링커라고 불리우기도 한다. 따라서 적절한 방법으로 이 성분들의 농도를 낮추고, 부족한 성분을 보완한다면 용융상의 제강슬래그를 직접 포틀랜드 시멘트로 전환하는 것이 가능할 것으로 생각된다.

본 연구는 용융 전로슬래그를 이용한 시멘트 제조에 관한 기초 연구로서 용융슬래그와 소결 CaO 펠렛 사이의 계면반응 과정에서 슬래그의 염기도 및 반응온도에 따른 CaO의 용해속도, 반응층의 형성과정을 조사하였다.

2. 실험방법

국내 I사의 석회석을 1000°C에서 2시간동안 하소하여 150 μm이하로 분쇄한 후, 소형 유압프레스를사용하여 12 kgf/mm²의 압력으로 원주형(D 10 mm×H 6 mm) 펠렛을 성형하였다. 성형한 CaO 펠렛을 Super kantal 전기로에 넣고 1600°C에서 1시간동안 소결하였다. 소결된 CaO 펠렛(D 7 mm×H 4 mm)은 아르키메데스 법에 의해 측정된 결과, 겉보기 밀도 3.02, 겉보기 기공율 10.2%이었다.

실험에 사용된 국내 K 제철소 전로슬래그의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 또한, 슬래그의 염기도에 따른 계면층을 관찰하기 위해, 슬래그 원시료에 시약급 SiO₂를 첨가하여 염기도(CaO/SiO₂)를 1과 2로 조절하였다.

우선, MgO 도가니(D 11 mm×H 50 mm)에 전로슬래그 1.5 g과 소정의 SiO₂를 첨가하여 1350~1500°C에서 30분간 용해하고, 같은 온도로 가열된 소결 CaO 펠렛을 투입하여, 용융슬래그와 소결 CaO 펠렛을 상호 반응시킨 후 급냉하였다.

냉각된 시편을 도가니의 직경 방향으로 절단한 후, 연마해서 반응후의 CaO 펠렛의 반경 감소를 측정하여 소결 CaO 펠렛의 용융슬래그로의 용해속도를 구하였다. 또한, 계면 생성층에 대해 SEM/EDX 분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. CaO의 용융슬래그로의 용해속도

염기도가 1과 2인 슬래그의 온도에 따른 CaO 펠렛의 반경 감소를 각각 Fig. 1, Fig. 2에 나타내었다. 반응시간에 따른 펠렛의 반경 감소는 거의 직선적으로 나타나며, 최소자승법으로 구한 직선의 기울기를 용해속도로 하였다.

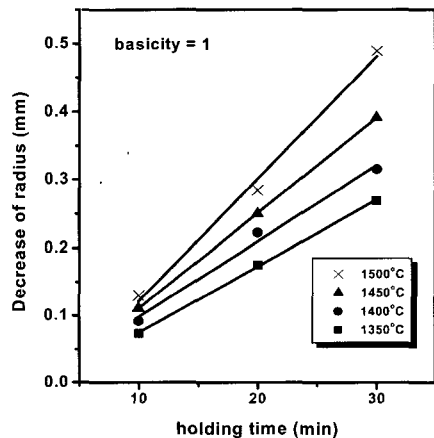


Fig. 1. Decrease of the radius of CaO pellet in the converter slag at various temperatures (basicity=1).

Table 1. Chemical composition of raw converter slag.

components	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T.Fe	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃
wt%	49.14	12.31	1.98	22	1.67	1.43	0.2	0.3	3.61

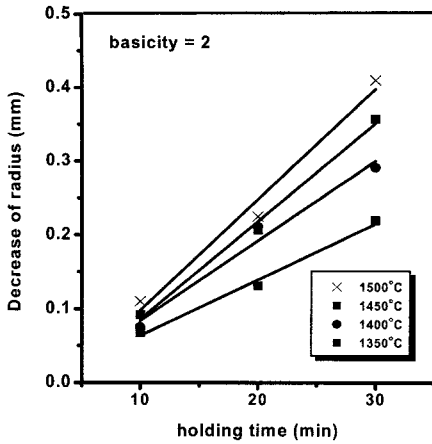


Fig. 2. Decrease of the radius of CaO pellet in the converter slag at various temperatures (basicity=2).

염기도가 1인 슬래그의 경우, 1350°C에서 CaO의 용해속도 (-dr/dt)는 9.8 μm/min이고, 물질유속 J는 2.97×10⁻³ g/cm²·min 이었다.

물질유속 $J = \rho(-dt/dr)g/cm^2 \cdot min$
 ρ는 CaO 펠릿의 겉보기 비중

1500°C에서는 CaO의 용해속도가 18.0 μm/min이었고, 물질유속 J는 5.44×10⁻³(g/cm²·min)로 증가하였다. 염기도가 2인 슬래그의 경우, 1350°C에서 CaO의 용해속도는 7.6 μm/min이고, 물질유속 J는 2.30×10⁻³g/cm²·min이었다.

1500°C에서 CaO의 용해속도는 15.0 μm/min이고, 물질유속 J는 4.53×10⁻³(g/cm²·min)으로 증가하였다.

3.2. CaO 용해속도의 온도 의존성

Fig. 1과 Fig. 2에 나타난 것처럼 CaO의 용해속도는 온도상승에 따라 증가한다. 이때 CaO의 용해속도는 (1) 식으로 표현되는 Arrhenius형의 온도의존성을 거의 만족하고 있다.

$$-dr/dt = \text{const} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

여기에서, E_a는 겉보기 활성화에너지, R은 기체상수, T는 절대온도이다.

ln(-dr/dt)와 1/T의 관계를 Fig. 3으로 나타낼 수 있으며, 이 직선의 기울기로부터 겉보기 활성화 에너지를 구할 수 있다. 최소자승법에 의해 계산한 결과, 겉보기 활성화 에너지 E_a는 슬래그 염기도가 1인 경우 36.4 kcal/mole, 염기도가 2인 경우 36.8 kcal/mole을 나타내었다.

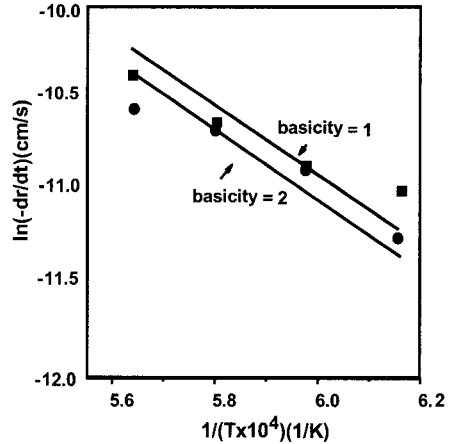


Fig. 3. Arrhenius plots of the dissolution rate of CaO pellet into slags.

그런데, 물질 이동에 관한 차원해석에 의하면 겉보기 활성화에너지는 (2)식처럼 나타낼 수 있다.

$$E_a = E_s + (a+b)E_\eta + aE_d \quad (2)$$

여기에서, E_s, E_η, E_d는 각각 겉보기 용해열, 점성유동 및 확산 활성화 에너지이다.⁷⁾ a, b는 정수이고, 小坂 및 蕨輪이 측정된 실험식에 의하면 a=2/3, b=-0.3 이다.⁸⁾ 또한, 본 실험은 정적조건에서 수행되었으므로 E_η 값은 무시할 수 있다. E_s는 CaO-SiO₂-FeO 3성분계 상태도로부터 25 kcal/mole인 것으로 알려져 있고,⁹⁾ 확산의 활성화 에너지값인 E_d를 1500°C에서 20 kcal/mole로 가정하면¹⁰⁾ (2)식으로부터 CaO 용해반응의 겉보기 활성화 에너지는 약 38 kcal/mole로 계산된다. 이 값은 위에서 구한 본 실험의 실험치와 거의 일치한다.

3.3. 계면반응층 관찰

3.3.1. C₂S층의 생성

슬래그의 염기도가 1 일때, 1450°C에서 20분 동안 반응한 후 시편 단면의 SEM/EDX분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1450°C시료의 경우 Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 슬래그쪽 계면으로부터 CaO계면 사이에 차례대로 point 1부분은 C₃S₂ (3CaO·2SiO₂), 그 다음 point 2부분은 C₂S (2CaO·SiO₂), point 3부분은 C₂F (2CaO·Fe₂O₃), CaO와 접촉하는 부분인 point 4부분은 C₃S (3CaO·SiO₂)상이 형성됨을 알 수 있고, 또한 Fig. 6(A)의 XRD 분석 결과에서도 C₂S와 C₃S상의 형성을 확인 할 수 있었다. 즉, 슬래그와 소결 CaO펠릿 사이에 차례대로 C₃S₂, C₂S, C₃S층이 생성됨을 알 수 있다. 또한, mapping사진

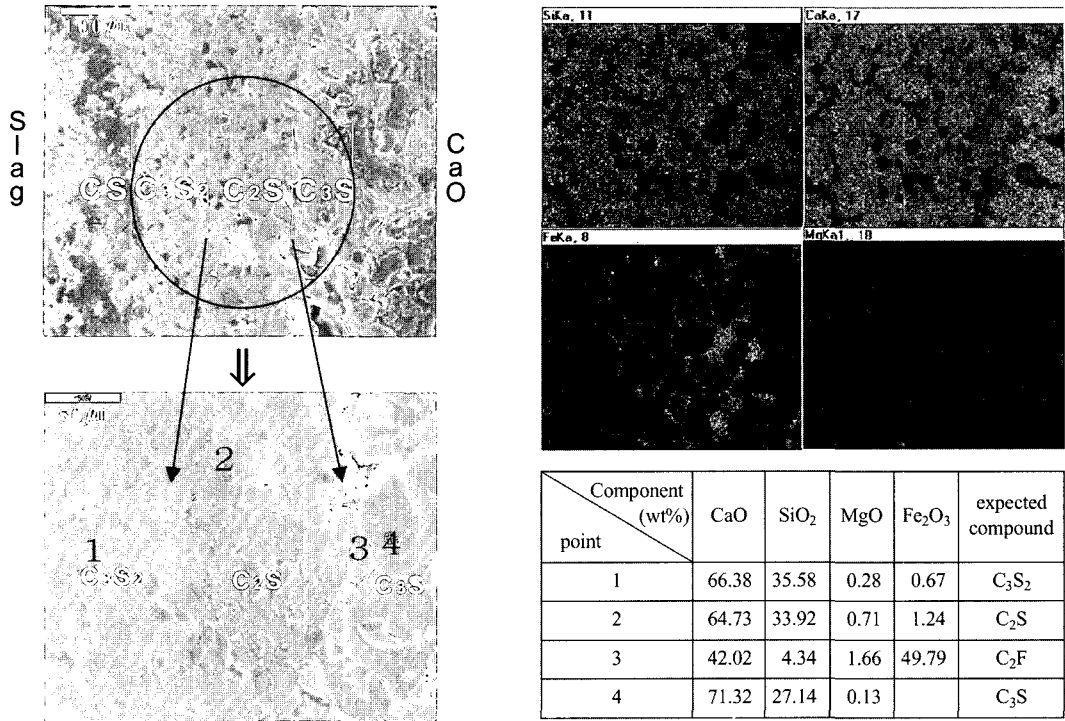


Fig. 4. SEM image and EDX analysis of interface of molten slag and CaO pellet after reaction at 1450°C for 20 min (basicity 1).

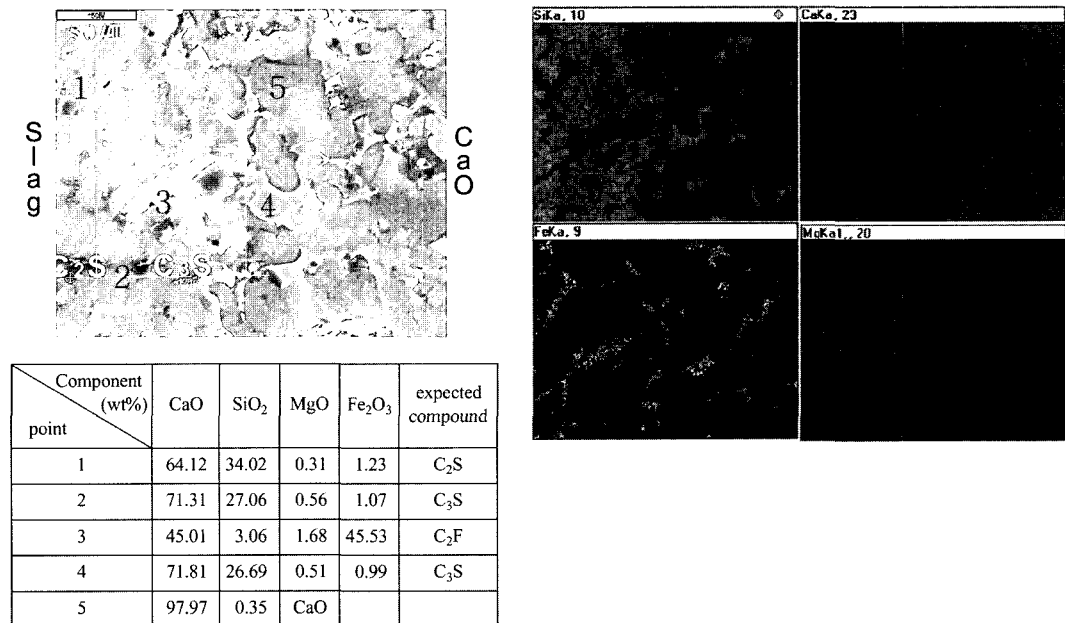


Fig. 5. SEM image and EDX analysis of interface of molten slag and CaO pellet after reaction at 1450°C for 20 min (basicity 2).

에서 볼 수 있듯이, Fe의 성분이 C₂S, C₃S결정의 주위에 존재하고 있음을 알 수 있으며, EDX분석 결과 이 부분

은 C₂F(2CaO · Fe₂O₃)의 조성이었다. 한편, Mg 성분은 SEM사진 상에서 어두운 색으로 보이는 부분으로, 슬래

그와 CaO사이의 반응층에 MgO 단독으로 석출하여 산재하고 있음을 mapping사진을 통해 알 수 있다.

3.2.2. C₃S층의 생성

슬래그의 염기도가 2일 때, 1450°C에서 20분간 반응 후, 시편 단면의 SEM/EDX분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. C₂S (point 1)상과 소결 CaO 펠릿(point 5) 사이에 C₃S (point 2)가 생성됨을 알 수 있었으며, 이것을 Fig. 6(B)의 XRD 분석 결과를 통해 확인하였다. C₃S입계 사

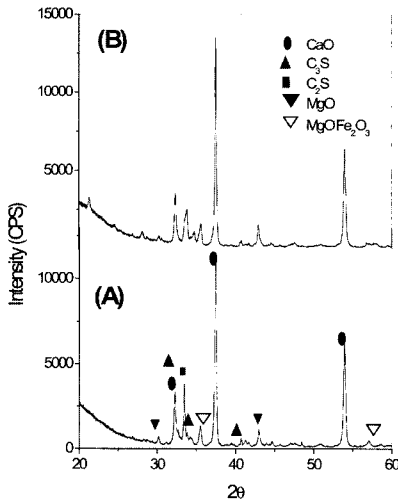


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for the interface layer of slag and sintered CaO pellet after reaction at 1450°C. (A) basicity 1 (B) basicity 2.

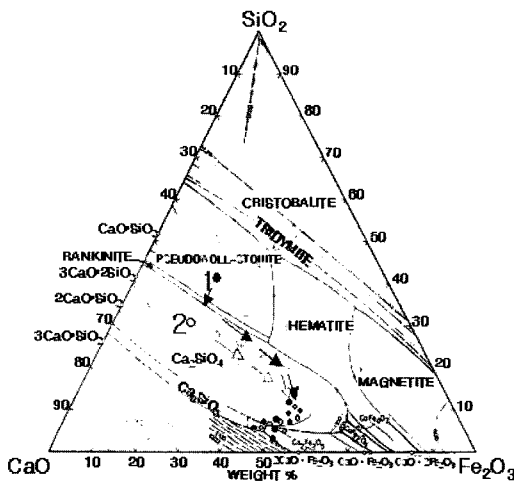


Fig. 7. CaO-SiO₂-Fe₂O₃ phase diagram⁹⁾ showing the composition change of the slags (indicated by the arrow, 1 and 2 means basicity of slag) for CaO dissolution.

이에 존재하는 밝게 보이는 부분은 C₂F상이다. 또한 C₃S상이 CaO 펠릿쪽으로 침투해 있는 영역(point 4)이 보이며, C₃S의 첨단(尖端)부분에는 C₂F조성의 상이 존재하였다. 따라서, 저융점상인 C₂F와 C₂S사이에 C₃S가 생성됨을 알 수 있다.

슬래그중 Fe농도가 낮으면 슬래그와 CaO사이의 계면에서 연속적이고 두터운 C₂S상의 피막층이 형성되고, 이 경우 CaO의 용해속도는 현저하게 낮아진다. 그러나, Fe농도가 높으면, C₂S층이 생성되면서 슬래그중의 Fe농도가 높아져 저융점의 CaO-Fe₂O₃상이 계면에서 형성되어 C₂S층이 불연속적이 되며, 이 사이를 통해 용체는 CaO 결정과 화합물 사이를 이동하게 된다.¹¹⁾ 이때 슬래그중 Fe의 농도는 Fig. 7의 CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 3성분계 상태도에서 보는바와 같이 C₂S상의 등온선을 따라 오른쪽 방향으로 이동하여 Fe농도가 높아지게 되면서 C₂F상을 생성하게 된다.¹²⁾ 이 C₂F상은 다량의 CaO를 용해하고 이들이 C₂S와 접촉하게 되면 C₃S상이 정출하는 것으로 C₃S의 생성반응을 설명할 수 있다.

3.4. 계면반응층의 두께

슬래그의 염기도가 1인 경우, C₂S와 C₃S의 층의 두께를 측정된 결과를 Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다. 슬래그의 염기도가 2인 경우, C₃S층의 두께를 측정된 결과를 Fig. 10에 나타내었다. C₂S층과 C₃S층 모두 반응시간과 온도의 증가에 따라 성장함을 알 수 있다.

슬래그의 염기도가 1인 경우, 1500°C에서 생성된 C₂S층의 두께는 반응시간이 10분일 때 64 μm이었고, 반응시

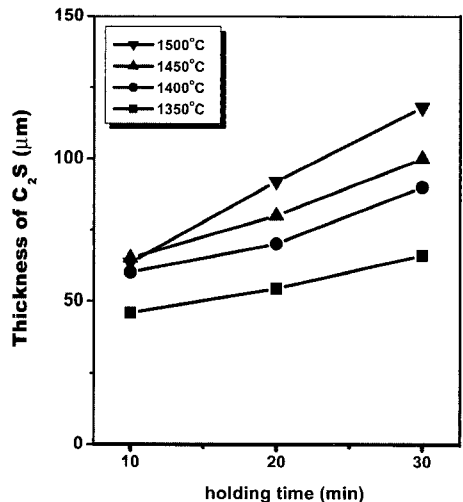


Fig. 8. Thickness of C₂S layer as a function of time (basicity 1).

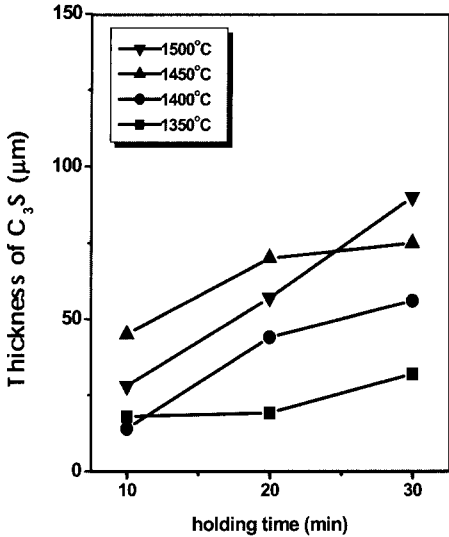


Fig. 9. Thickness of C₃S layer as a function of time (basicity 1).

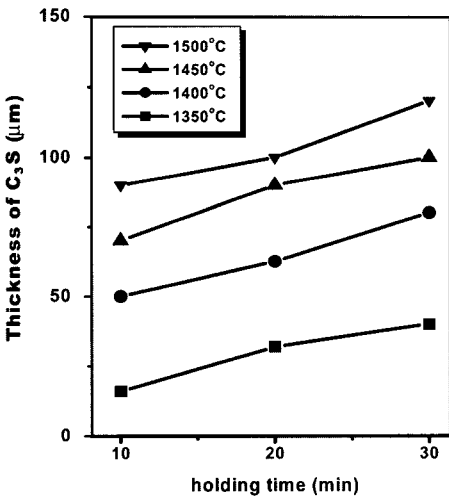


Fig. 10. Thickness of C₃S layer as a function of time (basicity 2).

간이 30분일 때 118 μm로 증가하였다. 또한, 1500°C에서, C₃S층의 두께는 반응시간이 10분일 때 28 μm이었고, 반응시간이 30분일 때 90 μm로 증가하였다.

슬래그의 염기도가 2인 경우, 1500°C에서 생성된 C₃S층의 두께는 반응시간 10분일 때 90 μm이었고, 반응시간이 30분일 때 120 μm로 증가하였다.

4. 결 론

용융 전로슬래그에 소결한 CaO 펠렛을 침적하여 반

응시킨 후, 계면 반응을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaO의 용해속도 (-dr/dt)는 반응온도가 1350°C에서 1500°C로 증가함에 따라, 염기도 1의 경우 9.8 μm/min에서 18.0 μm/min으로, 염기도 2의 경우 7.6 μm/min에서 15.0 μm/min으로 증가하였다.

2. CaO의 용해속도는 Arrhenius의 온도의존성을 만족하며, CaO 용해반응의 겔보기 활성화 에너지 값은 36 kcal/mole이었다.

3. 슬래그의 염기도가 1인 경우 용융 슬래그와 소결 CaO의 계면사이에 C₃S₂, C₂S, C₃S, C₂F 상이 형성되었으며, CaO의 용해는 슬래그 중의 FeO가 소결 CaO 펠렛과 반응하여 저융점의 C₂F상이 형성되어 CaO의 용해 및 확산의 통로 역할을 하기 때문으로 생각된다. 슬래그의 염기도가 2의 경우 C₃S상과 C₂F상이 생성되었다.

4. 슬래그의 염기도가 1인 경우, 1500°C에서 10~30분간 반응시켰을 때 생성된 C₂S층의 두께는 64~118 μm, C₃S층의 두께는 28~90 μm 이었다. 한편, 슬래그의 염기도가 2인 경우, 1500°C에서 10~30분간 반응시켰을 때 형성된 C₃S층의 두께는 90~120 μm이었다.

참고문헌

1. 김명환, 1999: "광재 및 분진 리사이클링", 리사이클링백서, (사)한국자원리사이클링학회, 문지사, 서울, 326-330.
2. Watson, R.C., 2002: *Method for manufacturing cement using a raw material mix including finely ground steel slag*, US Patent 6,491,751.
3. Mantel, Dirk Gustaaf, 2001: *Method of reducing the iron content of steel slag*, US Patent 6,277,171.
4. Edlinger, Alfred, 1999: *Method of manufacturing pig iron or steel and cement clinker from slags*, US Patent 5,944,870.
5. Akin Altun, I. and Ismail Yilmaz, 2002: Study on steel furnace slags with high MgO as additive in portland cement, *Cement and Concrete Research*, **32**, 1247-1249.
6. 박선규, 김영환, 고인용, 2002: 改質轉爐슬래그를 활용한 슬래그 시멘트 클링커 燒成에 관한 研究, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **11**(6), 24-30.
7. 鐵鋼슬래그의 性質と利用, 1983: 燒成 dolo-mite의 熔融 FeO-CaO-SiO₂ 系슬래그への 溶解速度, *日本鐵鋼協會*, 133-143.
8. 小坂岑雄, 藁輪普, 1964: 鐵と鋼, **52**, 56.
9. Muan, A. and Osborn, E.F. 1971: 鐵製鐵鋼における 酸化物の相平衡, 112.
10. 永田和雄, 後蘇和弘, 1976: 鐵と鋼, **62**, 1777.

11. Noguchi, F., Ueda, Y. and yanagase, T., 1976: The mechanism of CaO dissolution into slag melts, 대한광산학회지, 13, 206-209.

12. 野口文男, 植田安昭, 1977: CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系および, CaO-SiO₂-MgO 系融體への CaO の溶解機構, 日本金屬學會誌, 41(9), 883-889.

高 仁 用

- 1981년 연세대학교 금속공학과 박사
- 현재 전북대학교 금속공학과 교수
- 본 학회지 제9권1호 참조



金 永 煥

- 1997년 전북대학교 금속공학과 석사
- 2004년 전북대학교 금속공학과 박사

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外的 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.