

# 다양한 철강제조공정에서 부산되는 전기로 환원슬래그의 급경성 무기결합재료의 적용성 검토

## Evaluation for Applicability as the Inorganic Binder with Rapid Setting Property for Construction Material of LFS Produced from Various Manufacturing Process

(Received July 13, 2012 / Revised August 14, 2012 / Accepted August 14, 2012)

김진만, 최선미<sup>1)\*</sup>, 김지호  
공주대학교, 건축공학부

Jin-man Kim, Sun-mi Choi, Ji-ho Kim

Dept. of Architectural Eng. Kongju Natl. Univ. Cheonan City, 330-717, Korea

### Abstract

The Ladle Furnace Slag, about 20% of the electric arc furnace slag, has high content of free CaO and free MgO, which generates the expansion collapse by hydration reaction. Although many researchers have been endeavoring to recycle the EAF reducing slag in construction fields, there is not found the effective recycling method up to now. However, the LFS(Ladle Furnace Slag) contains mineral composition of the system of calcium aluminate with high-reactivity. Therefore, it is possible to developed the quick setting property and the high strength at the early age by the rapid cooling.

This study aimed to check the reactive minerals and predict the reactivity with water on the LFS discharged from different steel product plants. The test results show that many types of LFS has hydration reactivity and can use in construction field as a inorganic binder with the rapid setting property.

**키워드 :** 전기로 환원슬래그, 제강 슬래그, 급냉, 무기바인더

**Keywords :** Electric Arc Furnace Reduction Slag, Ladle Furnace slag, Steel Slag, Rapid Cooling, Inorganic Binder

## 1. 서 론

전로슬래그와 전기로슬래그를 포함하는 제강슬래그에서 15~20% 정도를 차지하는 제강환원슬래그는 수분을 접하여 분화되는 특성에 의해 건설산업용 골재로서의 사용이 불가능하다. 또한 분화에 따른 분진 발생 및 살수에 의한 침출수 발생 등으로 처리에 어려움을 겪고 있어, 철강업체의 골칫거리로 여겨지고 있다. 이에 일부 현장에서는 환원슬래그를 산화슬래그와 혼합배출하고 있으며, 이는 산화슬래그의 골재로서 품질을 저하시키는 원인이 된다. 그 외

의 환원슬래그 재활용도는 현재 매립용 재료로써 대부분 사용되고 있고<sup>1)</sup>, 이것은 재료적·환경적 측면에서 비효율적인 일이므로, 환원슬래그의 가치를 높이고 환경적 안정성을 확보한 용도개발이 필요하다.

본 연구팀은 환원슬래그의 고효율 용도 개발을 위한 연구를 꾸준히 진행하였으며, 환원슬래그를 급냉하여 응고시키면 시간이 경과하여도 분화하지 않는 것을 확인하였다. 고온의 용융상태에서 급냉된 환원슬래그는 일부 열에너지를 높은 반응 에너지 상태로 유지하는 것으로 나타났다. 또한 급냉된 환원슬래그를 미분화하여 물과 반응시킨 결과, 급결성을 띄며 초기 수 시간내에 강도발현이 가능함에 따라, 건설재료용 무기바인더로써의 적용 가능성을 확인하였다.

본 연구에서는 국내 다수의 전기로 공정 철강제품 및

\* Corresponding author

E-mail: smchoi@kongju.ac.kr

플랜트 별 부산되는 서냉 환원슬래그를 회수하여 각각의 화학적 특성을 분석하였다. 그 결과를 바탕으로 급결성 무기바인더로써 적정성을 평가하기 위하여 산화물 및 생성 광물을 예측하여 이를 환원슬래그 유효자원화를 위한 기초적 자료로써 제시하고자 한다.

## 2. 급냉된 환원슬래그의 특성<sup>2)</sup>

### 2.1 전기로 환원슬래그의 산화물 분석

급냉된 환원슬래그의 건설재료용 바인더로의 특성을 평가하기 위하여 급냉된 환원슬래그를 미분쇄하여 측정한 물성을 아래 Table 1에 나타내었다.

매립되는 서냉 환원슬래그 중 1곳의 산화물 조성을 분석한 결과 국내에서 상용화되는 초속경시멘트와 유사한 조성을 가지고 있는 것을 확인하였다.

환원슬래그를 용융상태에서 서냉하지 않고, 공기 급냉 후 미분화하여 수화 특성을 평가하기 위하여, OPC 및 초속경 시멘트(이하 RSC : Regulated Set Cement)를 비교군으로 설정하여 특성 평가 실험을 하였으며, Table 1에 물리 화학적 특성을 비교하여 나타내었다. 또한 종래에는 전기로의 산화기 이후 탈황 및 탈산을 위하여 염기성의 환원슬래그를 동일한 로에서 분위기의 변화로 작업하였으나, 노외 정련기술이 일반화됨에 따라 주로 LF(Ladle Furnace)를 이용하여 별도로 환원정련을 실시한다. 이에 따라 본 논문에서는 전기로 환원슬래그를 LFS(Ladle Furnace Slag)로 표기하였다.

### 2.2 서냉 및 급냉에 따른 생성광물 비교

현재까지 배출된 환원슬래그는 용융상태의 슬래그를 자연냉각방식으로 서냉하였으며, 높은 CaO 함량을 갖는 환원슬래그는 공기 중의 수분과 급격한 반응으로 약 1.93배의 부피팽창을 일으키며 자연냉각 1~2일 내에 미분화 된다.

또한 서냉 시 무기물의 대부분이 결정화되어 수경성이 낮고 반응성을 잃는다.

그림 1은 환원슬래그의 서냉 상태의 광물조성을 나타낸 것으로, 서냉된 환원슬래그는 그림에 나타난 것처럼 반응성이 매우 낮은  $C_{12}A_7$ 과 반응성이 없는  $\gamma-C_2S$ 로 전이된다.<sup>3)</sup>

대부분의 무기물질들은 안정한 형태로서 결정을 형성하고 있으나 특수한 조건에서 합성하거나 열을 가하여 녹인 후 결정배열이 갖추어지기 전에 급속히 냉각되면 각 구성원자들이 배열 위치를 찾지 못한 상태(액체상태)로 비정상적으로 배열한다. 이것은 마치 액체와 유사한 불규칙적인 무작위의 구조를 가지게 되며 이것을 비정질(유리질)이라고 한다.<sup>3)</sup>

$C_{12}A_7$ 은 매우 불안정한 화합물로서 용융상태 및 냉각속도에 따라 특성이 매우 민감하므로 급결성 바인더로의 적용을 위해서는 완전한 용융과 냉각속도를 보다 빠르게 하고 균일한 상태가 되도록 하는 제조방법이 요구된다.

본 연구에서 사용된 급냉 환원슬래그는 용융상태로부터 수백°C/sec의 속도로 공기 급냉되면서 용액 점도의 급상승으로 인하여 원자배열이 채 이루어지지 않은 채로 과냉각되기 때문에 냉각후의 조직은 비정질로 되며<sup>3)</sup>, 결정화 에너지에 해당하는 만큼의 에너지를 내재한 것이 된다.

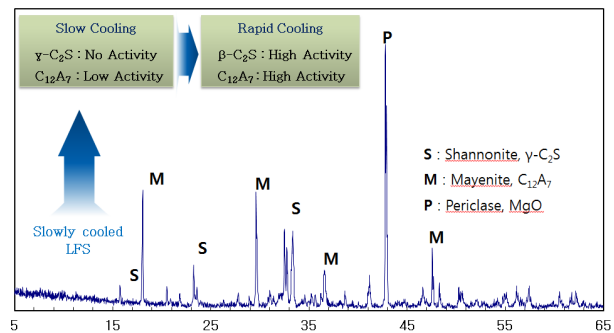


Fig. 1 Mineral composition according to the cooling process of LFS

급냉을 통하여 비정질화된 환원슬래그는 Fig. 1에 나타난 것처럼  $C_{12}A_7$ 은 높은 반응성을 유지하고,  $C_2S$  또한 반

Table 1. Physical and chemical properties of commercial cement and RC LFS used materials

Binder	Physical properties		Oxide content(Wt.%)					
	Density(g/mm <sup>3</sup> )	Fineness(cml/g)	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO
OPC	3.15	3,200	17~25	60~67	3~8	0.5~6	0.1~4	-
RSC	2.87	4,800	10~16	47~53	14~20	3.0	2.5	-
LFS	2.97	5,500	10.9	44.5	26.6	4.3	6.6	0.6

(Remark) OPC: Ordinary Portland Cement, RSC: Regulated Set Cement, LFS: Ladle Furnace Slag

응성을 갖는  $\beta$ -C<sub>2</sub>S상을 유지한다.

### 2.3 급냉된 환원슬래그 미분말의 수화특성

위에서 언급된 것처럼 급냉된 환원슬래그는 속경성 시멘트의 주 광물인 급결성의 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>를 다량 함유하며, 시멘트 수화물인 반응성 C<sub>2</sub>S를 함유하고 있다. 때문에 건설재료용 무기 바인더로서의 적용이 가능할 것이라는 예상하에 무기바인더로서의 수화반응성을 평가하기 위하여 응결시험 및 압축강도를 평가하였다.

#### 2.3.1 응결시험

다양한 칼슘 알루미늄이트계 광물은 종류에 따른 차이는 있으나 대부분 빠른 응결시간을 보이며, 이 중 순수한 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>은 수초에서 수십 초 내에 응결이 이루어진다고 보고되어 급결제 및 특수 시멘트용 원료로서 주로 이용되어지고 있다<sup>3)</sup>. Mayenite(C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> or C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub>)를 이용하여 급결제 및 급결성 혼화제로써 사용하는 연구는 1980년대 이후 주로 일본에서 연구되고 1990년대 이후 본격적으로 실용화되었으나, 현재까지 국내에서 일부 진행된 연구는 있으나 일반화되지는 못하였다. 이에 본 연구에서 진행된 급냉 환원슬래그 미분말을 초속경성 무기 바인더로써 활용하기 위하여, 초속경 시멘트와 응결시간 측정결과를 비교하였고, Fig. 2에 초속경 시멘트 및 급냉 환원슬래그 미분말의 응결시험 결과를 나타내었다.

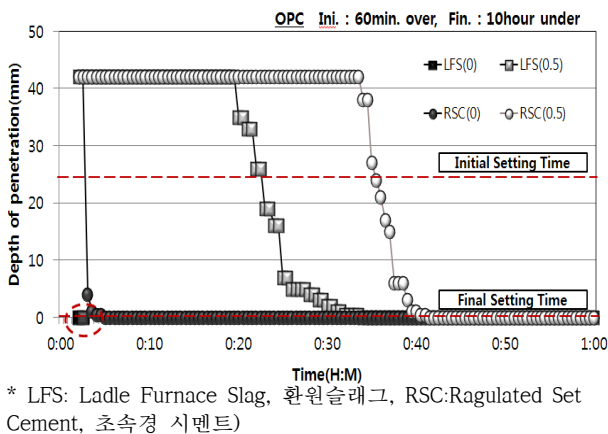


Fig. 2 Setting time of RC LFS and commercial cement

Fig. 2에 나타난 것과 같이, 환원슬래그 미분말은 물과 반응하여 수초 내지 수십 초 내에 급격히 반응하여 이후의 성형 작업이 불가능함에 따라, 초속경 시멘트용 지연제

로 사용되는 무수 구연산 지연제를 초속경 시멘트와 동일하게 바인더량 대비 0.5% 사용하여 측정하였다. 동일한 지연제량을 사용하였음에도, 초속경 시멘트보다도 빠른 응결시간을 보였으며, 또한 지연제의 사용량 조절로 작업을 위한 응결시간 조절이 가능한 것을 확인하였다.

#### 2.3.2 압축강도

응결시험을 통하여 급결특성을 확인하였더라도, 건설재료용 바인더로 사용하기 위해서는 단독사용의 경우 강도 발현성이 없거나 혹은 시멘트의 혼화제로 사용하더라도 주 결합체의 강도발현을 저해한다면 사용용도는 제한적일 수 밖에 없다. 그에 따라 급냉 환원슬래그의 강도발현 특성을 평가하고자 압축강도를 측정하였다. 측정된 강도 데이터를 Fig. 3에 나타내었다.

급냉 환원슬래그는 초기 빠른 반응성에 의해 작업성 확보를 위하여 지연제를 바인더 대비 0.5% 첨가하였더라도 30분 이내에 초결 및 종결이 발생한다. 그렇기 때문에 초기 1~3시간 이내에도 탈형이 가능하다. 급냉 환원슬래그의 초기 3시간 강도 측정 결과 초속경 시멘트보다는 낮은 강도를 보이지만, 초기 3시간에도 탈형이 가능한 5MPa 이상의 강도를 보이고 있어 상용 시멘트의 초기 탈형을 위한 강도 발현용 혼화제로의 적용도 가능할 것이라 사료된다.

장기재령인 28일 압축강도에서는 OPC의 70%의 수화확성도를 보여 자체 수경성 및 강도발현 특성을 갖는 것을 확인하였다. 그렇기 때문에 급결성 건설재료용 무기바인더로서 적용이 가능할 것이라 사료되며, 더욱 높은 강도 발현을 위해서는 단독으로 사용하기 보다는 혼화제 등의 사용을 통하여 OPC와 유사한 정도의 강도 발현도 가능할 것이라 사료된다.

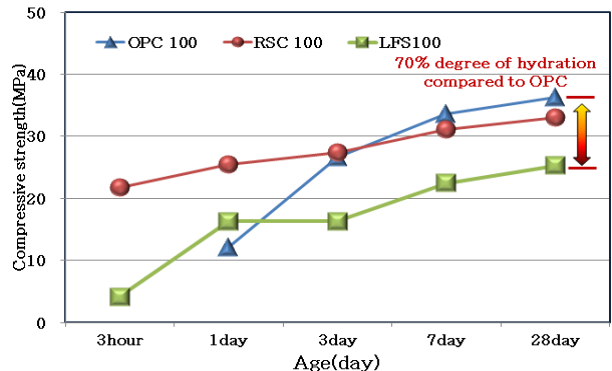


Fig.3 Compressive strength of RC LFS

## 2.4 다양한 공정에서 배출되는 서냉환원슬래그의 무기 바인더로서의 적용성 검토

이상의 결과대로, 급냉된 환원슬래그 미분말을 급결성 무기바인더로써 적용이 가능함이 확인됨에 따라, 현재 국내의 다양한 철강제품 제조공정에서 배출되는 서냉 환원슬래그의 특성을 평가하여, 급냉 시 동일한 특성으로 건설재료화가 가능할 것인지 확인할 필요가 있다.

그러나, 철강의 제조공정에는 원료 및 제조되는 제품에 따라 다양한 용제(Flux) 및 첨가제 등이 사용됨에 따라 배출되는 슬래그의 물성 또한 큰 차이를 보인다<sup>4~5)</sup>. 그에 따라 전기로 환원슬래그도 어떤 제품을 제조하는 공정에서 배출되는 부산물인가에 따라 화학적 특성이 다르기 때문에, 급냉을 하더라도 앞서 설명한 실험에서 사용된 급냉 환원슬래그와 동일한 물성을 기대할 수 없다. 그렇기 때문에 기존 매립되어지는 서냉 환원슬래그를 급냉을 통하여 건설재료용 무기바인더로 고부가가치화 하기 위해서는 화학적 분석을 통하여 급결성 바인더로 제조가 가능한지에 대한 선행연구가 필요하게 된다.

각 지점에서 배출되는 환원슬래그의 광물조성을 바탕으로, 공기급냉을 통하여 앞서 보여준 급냉 환원슬래그와 같은 급결특성 확보 가능성을 확인하여, 건설재료용 무기바인더로서의 가능성을 파악하고, 이를 저부가가치적으로 매립되어지는 환원슬래그의 고효율 재활용 용도 개발을 위한 기초자료로 사용하고자 한다.

## 3. 실험재료 및 방법

### 3.1 실험재료

대상으로 하는 서냉 환원슬래그는 국내의 철근제품 생산 플랜트 4곳, 형강제품 생산 플랜트 4곳, 특수강 1곳, 열연제품 1곳 총 10개 플랜트에서 배출되는 환원슬래그를 수집하여 연구하였다.

대상 슬래그의 표시는 아래 Table 2와 같은 아이디를 이용하여 표시하였다. 그러나 대상 형강제품 공정의 슬래그는 철근제품 생산 공정의 플랜트와 동일한 야적지를 사용하여 혼합하여 배출되어 단독채취가 불가능함에 따라 아래 Table 2와 같이 표시하였다. 각각의 슬래그를 대상으로 화학적 특성을 분석하고, 급냉을 통한 급결성 무기결합재로서의 적용 가능성을 확인하였다.

Table 2. The Slowly cooled LFS Used as test items according to the product and process

I.D	철근				철근+형강				특수강	열연
	A		B		C		D			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	1

### 3.2 실험방법

각 철강 생산 제품별 플랜트에서 채취한 서냉 환원슬래그를 바탕으로 형상을 비교하였고, 미분화하여 XRF를 통한 산화물 분석을 하였다. 분석된 산화물 값을 시멘트의 4대 광물량 예측을 위하여 사용되어지는 Bogue 식<sup>6~7)</sup>을 참고하여 생성광물을 예측하였고, XRD 결과를 통하여 광물 생성을 확인하였다.

그러나, 일반적인 무기물의 광물생성은 속도에 차이가 있을 뿐, 생성되는 광물에 순서는 순차적이지 않기 때문에, 정확한 데이터라 할 수 없으며, 단순 예측을 위한 비교용으로만 사용하였다. XRD 결과 또한 생성된 광물의 정성적인 비교는 가능하나, 정량적인 데이터를 얻을 수 없기 때문에 이 또한 비교 및 광물생성의 확인만을 위한 데이터로 사용되었다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 서냉환원슬래그의 입형분석

환원슬래그는 고칼슘함량의 높은 염기도 재료로, 공기 중의 H<sub>2</sub>O와 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성하면서 체적팽창을 일으켜 배출 수 일 내에 자연분화한다.

각 제품공정에 따라 발생하는 환원슬래그의 형상은 다소 차이를 보인다. Fig. 4, 5에 제품공정에서 채취한 서냉 환원슬래그 미분말의 입형을 나타내었다. 대부분의 서냉 환원슬래그는 미분화되어있지만, A1, A2와 같이 동일 제품생산 공정이라도 미분의 입도차이가 크다.

용융된 환원슬래그는 에이징 시 A1 및 C1과 같이 전체적으로 분포되어 있는 CaO의 반응에 의해 작은 입자의 미분으로 분화가 된다. 그러나 A1과 A2의 에이징 방법에 차이는 수쇄에 의한 것으로 대부분의 슬래그 야적지에서는 배출 즉시 슬래그 자체 열을 식히고 분진발생을 최소화하기 위해서 살수처리를 한다. 이렇게 살수 처리되는 환원슬래그 중 일부는 수쇄 급냉에 의해 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 및 β-C<sub>2</sub>S 등

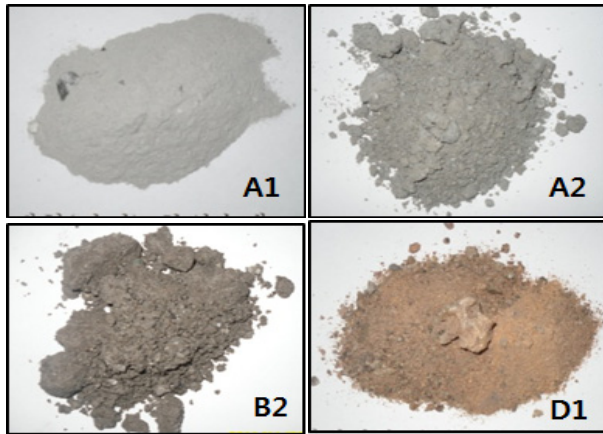


Fig. 4 Shape of SC LFS according to the each process

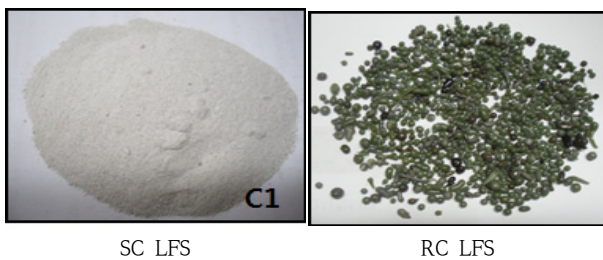


Fig. 5 Shape of LFS by the rapidly cooling and the slowly cooling

의 반응성이 있는 광물을 생성하고, 이것은 또한 살수되는 물과 반응하여 수화물을 생성하고 경화하여, A2 및 B2와 같은 덩어리 형태의 슬래그 입자가 생성되어진다.

이렇게 생성된 미분화는 분진 및 살수에 의한 침출수 등의 환경적 문제를 가지며, 또한 골재로서 사용하지 못하게 되는 가장 큰 원인이다. 그리고 살수된 환원슬래그는 이미 물과 반응을 함으로써 반응성을 잃어 수경성 미분말로의 사용 또한 불가능하다.

환원슬래그의 미분화를 위한 해결책으로, 본 연구에서는 용융상태의 슬래그에 공기급냉방식을 사용하였다. 이 방식은 용융상태의 고온의 슬래그를 고압의 공기에 의해 작은 입자로 공기중에 비산하면서 표면을 급속 냉각시키고, 내부에 잔류하는 높은 열을 이용하여 Self tempering 효과를 유도함으로써 표면과 내부의 조직을 다르게 제어

하여 고장력 특성을 얻게 되어, 이로써 견경한 골재로서의 형태를 유지할 수 있게 되었다<sup>8)</sup>. 특수강 공정에서 배출되는 용융 환원슬래그를 자연방치하여 미분화된 서냉 환원슬래그와, 용융상태에서 공기급냉방식에 의해 급냉된 환원슬래그 골재를 Fig. 5에 나타내었다.

#### 4.2 XRF를 통한 산화물 분석

제품 공정별 발생하는 서냉 환원슬래그의 화학적 특성을 평가하기 위한 첫 번째 측정항목으로, XRF를 통한 산화물 분석을 실시하였다. 채취된 10개 시료의 산화물 분석 데이터는 아래 Table 3에 나타낸 것과 같다.

전기로 제강 공정 중 환원공정에서는 탈황 및 탈산을 위하여 다량 투입되어지는 생석회에 의해 환원슬래그는 높은 CaO 함량을 가지고 있고, 또한 탈산에 의한 순수 Fe 회수에 따라 슬래그에 존재하는 Fe 산화물 값은 매우 낮다. 그러나, 다른 시료들이 50±5% 정도의 CaO 함량을 보이고, 5% 미만의 매우 낮은 Fe 산화물을 함유하고 있는 것과는 다르게, A4 시료는 26% 정도의 타 시료 대비 낮은 CaO 함량과 8.6%의 높은 Fe 산화물을 함유하고 있는 것으로 나타났다.

현재 철강업체에서는 환원슬래그의 특별한 재활용도가 없어 처리가 곤란하여, 일부 업체에서는 환원슬래그를 산화슬래그와 혼합하여 배출하고 있다. A4 시료 또한 산화슬래그와 혼합된 것이라 판단되므로, 본 연구의 대상에서 제외하였고, 나머지 시료의 산화물 분석을 그래프로 Fig. 6에 비교하여 나타내었다.

환원슬래그 특성상 각 다른 제품의 공정에서 채취되었더라도 50% 내외의 높은 CaO 함량을 보이며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MgO의 함량은 큰 차이를 보이지 않지만, 생산 제품에 따라서 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에서 큰 차이를 보인다.

Table 3. Oxide analysis of SC LFS used for this study

I.D	Reinforcing bar				Reinforcing bar+section steel				Special steel	Hot rolling
	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	D1
SiO <sub>2</sub>	25.5	20.5	24.5	26.5	21.1	12.2	19.6	20.4	10.9	5.4
CaO	52.0	46.8	54.7	26.4	55.2	48.6	52.8	50.4	44.5	48.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	16.6	7.3	15.1	10.2	28.7	17.4	14.7	26.6	36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	2.0	2.1	8.65	0.8	0.2	0.7	2.1	4.3	3.2
MgO	10.4	9.3	6.4	15.0	5.5	5.8	5.8	7.9	6.6	4.3

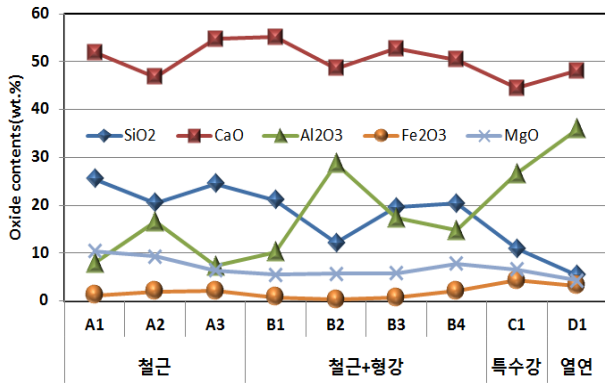


Fig. 6 Oxide analysis of SC LFS used

각 생성제품에 따라 강력한 탈산처리를 위하여 환원공정에서 탈산제로서 Si 및 Al을 투입하기도 한다. 그러나, 특수강 및 열연 제품은 철의 부식을 방지하기 위하여, 저가인 Si 보다 고가의 Al을 탈산제로서 투입할 수 밖에 없다.

Al은 대단히 활성적인 금속으로 공기 중에 노출되면 금속표면이 즉시 산화물(자연적 산화피막)로 덮이게 된다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막은 금속표면에 강하게 부착고, 이러한 막은 매우 치밀하여 더 이상의 부식을 방지하는 부동태를 형성한다. 알루미늄은 철보다 반응성이 커서 부식이 더 빠르게 일어나지만 알루미늄이 공기와 반응하여 형성된 산화알루미늄이 금속 표면을 감싸 더 이상의 내부 부식을 막는다.

그렇기 때문에 철근제품에서 형강, 열연 등 고순도의 강종을 요할수록 혹은 고가의 제품으로 갈수록 탈산제로서 Si 보다는 Al 이 사용되고, 그로 인하여 C1 및 D1에서 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 나타나는 것이라 판단된다.

### 4.3 Bogue 식에 따른 광물 예측

채취된 환원슬래그의 산화물 분석 데이터를 바탕으로 Bogue 식에 적용하여 서냉 환원슬래그의 광물조성을 예측하고자 한다. 일반적인 Bogue식은 시멘트의 4대 광물량 예측을 위해 사용되어지나, 본 연구에서는 앞서 측정된 서냉 환원슬래그의 XRD에서 발견된 주 광물을 대상으로 하여 Bogue 식을 바탕으로, 몰비에 따른 각 광물량을 예측하였고 몰비에 따라 설정된 주요 광물별 계산식은 아래와 같다.

$$C_4AF = 3.0432 * Fe_2O_3 \dots\dots\dots(식 1)$$

$$C_{12}A_7 = 1.9428 * [Al_2O_3 - (0.6385 * Fe_2O_3)] \dots (식 2)$$

(잔존 CaO ≥ 0.9428 \* 잔존 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 일 경우)

$$= 2.0606 * [Al_2O_3 - (0.3512 * Fe_2O_3)] \dots (식 3)$$

(잔존 CaO < 0.9428 \* 잔존 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 일 경우)

$$C_2S = 2.8667 * SiO_2 \dots\dots\dots(식 4)$$

(잔존 CaO ≥ 1.8667 \* SiO<sub>2</sub> 일 경우)

$$= 1.5357 * [CaO - (0.3512 * Fe_2O_3) - (0.9428 * Al_2O_3)] \dots\dots (식 5)$$

(잔존 CaO < 1.8667 \* SiO<sub>2</sub> 일 경우)

위 식에 따라 계산된 각 제품 공정별 발생한 서냉 환원슬래그의 생성광물 예측량을 Fig. 7에 나타내었다.

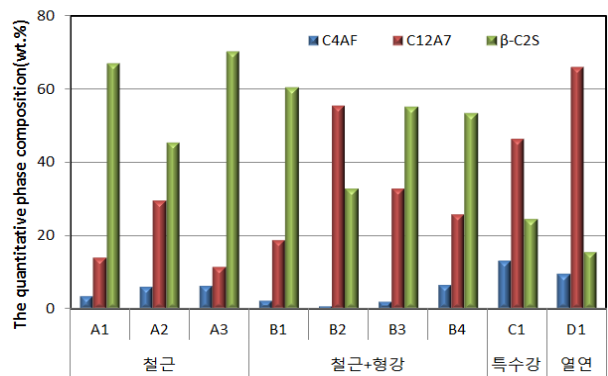


Fig. 7 The generation mineral estimated of SC LFS according to the product and the process by Bogue

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 철근 제품 생산공정의 슬래그에서는 Si계 탈산제에 기인하여 높은 SiO<sub>2</sub> 함량에 따라, C<sub>2</sub>S의 생산량이 높을 것이라 예상할 수 있다. 또한 그와 반대로 특수강 및 열연제품 등의 고순도 강종의 제품 생산 플랜트에서 배출되는 환원슬래그에서는 Al계 탈산제에 기인하여 다량의 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>(Mayenite) 함량을 기대할 수 있다. Mayenite는 환원기에서 탈산반응 생성물의 부상을 막기 위한 조제제로써 일부 투입되는 형석(CaF<sub>2</sub>)과 반응하여 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub> · CaF<sub>2</sub> 형태로 존재하기도 한다.

### 4.4 XRD를 통한 광물 확인

앞서 XRF의 산화물 조성을 바탕으로 Bogue 식에 따라 주요 광물을 예측하였다. 이 예측된 각 제품 공정별 서냉 환원슬래그의 광물 경향을 XRD를 이용하여 확인하고자 하였으며, 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

서냉 환원슬래그에서는 그림에서 볼 수 있듯이 주로 Mayenite나 C<sub>2</sub>S가 나타나며, C<sub>2</sub>S는 서냉으로 인하여 반응

성이 떨어지는  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S로 전이된 것을 볼 수 있다. 그러나 이들은 급냉할 경우 급결성의 Mayenite와 반응성이 있는  $\beta$ -C<sub>2</sub>S상을 유지한다고 보고되며, 앞장에서 설명한 급냉 환원슬래그 실험에서도 확인하였다.

XRD 측정 결과, Bogue 식에 따른 예상광물과 유사한 경향으로, 철근제품의 슬래그에서는 대부분 다량의  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S가 발견된 반면, 열연제품의 슬래그에서는 뚜렷한 Mayenite 피크를 확인하였다. 이로써, 다량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량을 갖는 고강종 제품의 환원슬래그 일수록 급결성의 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>를 다량 함유할 것으로 기대됨에 따라, 급냉을 통하여 초기강도 발현이 가능한 특수시멘트의 원료로서 활용하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

## 5. 결론

다양한 철강제품 생산공정에서 부산되는 10개 플랜트 서냉 환원슬래그를 대상으로, 유효자원화를 위한 기초적 자료로서 제시하고자 실시한 화학적 특성 분석 연구 결과 본 연구범위에서는 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 본 실험 전 진행된 연구결과, 국내 전기로 제강 공정에서 발생하는 환원슬래그는 서냉 에이징 방식에 따라 미분화되어 처리가 곤란하였으나, 공기 급냉 방식에 의해서 분화하지 않는 골재상의 환원슬래그 제조가 가능한 것을 확인하였다.

2) 급냉된 환원슬래그를 분쇄하여 미분말로 사용할 경우, 급결성과 자체 수경성을 갖는 것으로 나타났다. 서냉에 의해 반응성이 떨어졌던 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이 급냉을 통하여 급결성을 갖고, 또한 반응성이 없는  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S가 급냉을 통하여 반응성을 갖는  $\beta$ -C<sub>2</sub>S 상을 유지하는 것에 기인된 것이다.

3) 이로써, 본 연구에서 다양한 공정에서 배출되는 환원슬래그의 무기바인더로서의 적용성 평가를 위하여 화학적 특성을 분석한 결과, 철근 제품의 환원슬래그에서는 상대적으로 Si의 비율이 높았으나, 좀 더 높은 철강의 순도와 강종을 요하는 제품일수록, 탈산제로 Al을 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높아지는 것으로 나타났다.

4) 산화물 분석 결과를 토대로 생성광물을 정량적으로 예측해본 결과 특수강 및 열연제품 등이 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 기인하여 급결성의 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>를 다량 생성할 것이라 예상하였으며, 그와 반대로 철근 제품 공정의 환원슬래그에서는 높은 SiO<sub>2</sub> 함량에 의하여 C<sub>2</sub>S가 지배적으로 생성될 것이라 기대된다.

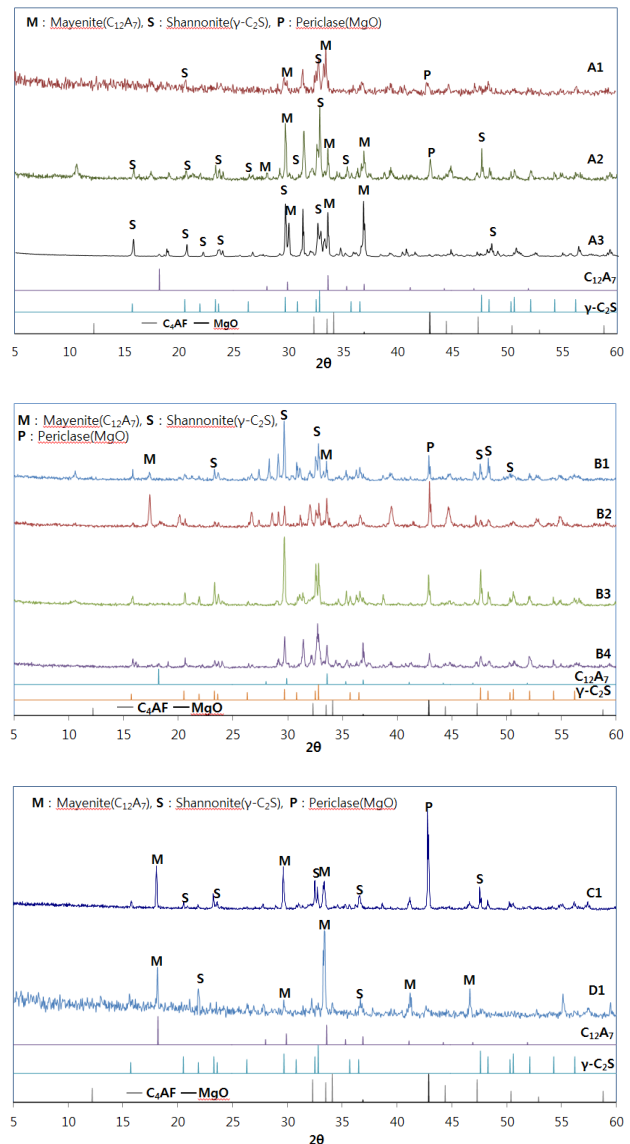


Fig. 8 Mineral composition of SC LFS used for this study

5) XRD를 통하여 생성예측된 광물을 확인한 결과, Bogue 식에 의해 예상된 광물과 유사한 경향으로 특수강 및 열연제품에서 급결성 광물인 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 피크가 뚜렷하게 나타내었다.

이상의 결과를 바탕으로 철근 제품과 같은 저품질 철강제품의 경우 급냉을 통하여 반응성 있는  $\beta$ -C<sub>2</sub>S의 생성량이 높을 것이라 판단되며, 열연 제품등과 같은 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 갖는 환원슬래그일수록, 빠른 반응성의 Mayenite 생성량이 높음에 따라, 급냉을 통하여 속경성 무기결합재로서의 사용 가능성이 있는 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌담 환경기술개발사업중 폐금속 유용자원재활용 기술개발사업(과제번호 : 11-C21-ID)과 광역경제권연계협력(과제번호 : R0000621) 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- (1) 한국철강협회, www.kosa.or.kr, 2012
- (2) 최선미외, 급냉 전기로 환원슬래그 미분말의 무기바인더로서의 물리적 특성, 한국순환자원학회 2011년 추계 학술발표대회 논문집, pp. 11~14, 2011
- (3) 삼성물산(주), ㈜유니온, 신기술지정 제 441호, 수냉 비정질 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>계 시멘트 광물계 급결제와 복합 에어인젝션 시스템으로 구성된 타설장비를 이용한 습식 샷크리트 공법, 2004
- (4) 한국경제신문, 제강의 야금학, pp. 287~320
- (5) 대한금속재료학회, 대응, 전문가를 위한 철강공학II, pp. 221~239
- (6) H.F.W. Taylor, Cement chemistry, 2nd edition, Thomas Telford, pp. 57~58.
- (7) F.M.Lee, The Chemistry of Cement and Concrete, Third edition, Chemical Publishing Company, INC
- (8) 김진만, 아토마이징 슬래그를 활용한 실용화 제품 개발 사업, 위탁연구과제 최종보고서, pp. 40~41, 2011.
- (9) 두산동아, Hightop 화학 1-2 금속과 그 이용, pp.66~72, 2010

- (10) 최선미, 다양한 철강제조공정에서 부산되는 전기로 환원슬래그의 화학적 특성, 한국콘크리트학회 2012년 봄 학술발표대회 논문집, Vo..24, No.1 2012.05, pp. 195~196
- (11) 한국철강신문 편찬위원회, 기초철강지식, pp, 210~237
- (12) Jin-Man Kim, Applicability for Concrete of Inorganic Binder Produced from EAF Reducing Slag, The 11th International Symposium on East Asia Resources recycling Technology, pp. 664~667
- (13) P. Zaffaroni, C. Pistolesi, E. Dal Negro, L. Coppola and M. Collepardi, High Performance Shotcretes
- (14) 佐野和也, 還元期スラグ-石膏系セメントの基礎特性、コンクリート工學年次論文報告集, Vol.16, No.1, 1994

### 다양한 철강 제조공정에서 부산되는 전기로 환원슬래그의 무기 결합재료의 적용성 검토

제강슬래그 중 15~20%를 차지하는 환원슬래그는 건설재료로서의 유익한 화학적 조성을 함유하고 있음에도 불구하고, 특별한 활용처가 없이 매립되어지고 있기 때문에 용도개발이 시급하다. 본 연구는 제강 환원슬래그를 고효율 재활용 용도 개발을 위한 연구로, 사전 연구결과 급냉을 통하여 분화가 없는 안정된 골재상 제조가 가능하고, 이를 분쇄하여 수화시 급결 특성과 자체 수화특성을 갖는 것을 확인하였다.

한편, 철강 제조 공정에서 부산되는 환원슬래그일지라도 생산 제품에 따라 슬래그의 특성도 큰 차이를 보이기 때문에, 각 생산 제품에 따른 10군데 플랜트에서 배출되는 환원슬래그를 채취하여 그 화학적 특성을 평가하였다. 분석된 화학적 특성을 바탕으로, 급냉 시 생성되어지는 광물을 예측하여 사전연구 되었던 급냉 환원슬래그와 같이 급결성 및 강도발현특성을 갖는 무기결합재료의 제조 가능성을 확인하고자 하였다.

그 결과 특수강 및 열연 제품 생산공정에서 배출되는 환원슬래그일수록 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 가짐에 따라, 급결성 광물인 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>을 다량 함유하고, 이로써 급냉을 통하여 특수용 무기결합재료로서 적용이 가능할 것으로 판단된다.