



## 고로 서냉슬래그 혼합 시멘트의 유동특성

박설우\* · 유동우 · 이승헌

국립 군산대학교

### 1. 서 론

제철소 고로공정에서 배출되는 고로슬래그는 냉각방식에 의해 크게 두 가지로 분류된다. 고로 수쇄슬래그는 배출되는 과정에서 물 분사하여 급냉하기 때문에 비정질로 존재한다. 고로 서냉슬래그는 배출되어 야적장에 적재하여 서서히 냉각시키기 때문에 결정질로 존재하며 보관하는 방식에 의해 다공질의 결정질로 존재한다. 현재까지 고로 수쇄슬래그는 시멘트 혼합재, 콘크리트 혼합재로서 사용되는 반면에 고로 서냉슬래그는 수경성을 갖지 못한다는 이유로 도로용 매립재, 채움재 등 매우 제한적으로 사용되고 있다.<sup>2)</sup> 최근 해외에서는 고로 서냉슬래그를 기능성 혼합재로서 중성화 억제, 수화열감소, 유동성 향상 등의 성능이 있다는 것으로 보고되어<sup>1)</sup>, 사용이 검토되고 있으며, 특히 유동성 향상 인자로 고로 서냉슬래그의 황 성분인  $S_2O_3^{2-}$ 이온이 유동특성에 영향을 끼치는 것으로 보고되고 있어<sup>4)</sup>, 본 연구에서는 고로 서냉슬래그의 기능 중 하나인 유동성 향상에 대해 고찰 하였다.

### 2. 실험계획 및 방법

#### 2.1 실험원료

본 연구에서 사용된 원료로 고로 서냉슬래그는 제철소 현장에서 괴상으로 채취하였다. 2차 조분쇄과정을 거쳐 5 mm이하로 분쇄 한 후, 조분쇄한 원료를 대기 중에서 야적하였다. 야적 한 원료를 건조하여 미분쇄시, 잔사량을 제어하기 위해 Cross bit를 사용하여 일정한 크기로 중분

쇄한 후, Ball mill을 사용하여 미분쇄를 실시하였다. 고로 서냉슬래그의 밀도는  $2.91 \text{ g/cm}^3$  이었으며, 고로 수쇄슬래그와 유사하게 Blaine 비표면적  $4900 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 분쇄하여 사용하였다. 보통 포틀랜드 시멘트는 밀도  $3.15 \text{ g/cm}^3$ 인 Blaine 비표면적  $3400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 의 S사 시판품을 사용하였고, 고로 수쇄슬래그는 밀도  $2.92 \text{ g/cm}^3$ 인 Blaine 비표면적  $4700 \text{ cm}^2/\text{g}$ 의 원료를 사용하였으며, Fly ash는 밀도  $2.24 \text{ g/cm}^3$ 인 Blaine 비표면적  $3510 \text{ cm}^2/\text{g}$ 의 F발전소 정제회를 사용하였다. 혼화제의 경우 상용화된 PNS(Poly Naphthalene Sulfonate)의 고용분 40%인 원료를 사용하였다.

기초 원료의 화학성분을 XRF(X-Ray Fluorescence spectrometer)을 사용하여 측정하였고, 그 값은 Table 1과 같다. 특히, 같은 공정에서 배출되는 분산물인 고로 서냉슬래그의 화학성분이 고로 수쇄슬래그와 유사하고, 특히 삼산화황 함량의 경우 유사하다는 것을 확인 할 수 있다.

#### 2.2 기초 물리적 분석

본 연구에서는 물리적 특성 실험으로 분말도 측정은 KS L 5106(공기 투과 장치에 의한 포틀랜드 시멘트의 분말도 시험방법), 밀도는 KS L 5110(시멘트의 밀도 시험방법)에 의거하여 측정 하였다. 입도분석과 평균입경은 레이저 입도분석기(Laser Particle Size Analyzer, Analysstte22, Fritsch, 독일)을 통하여 측정하였다. 분말의 BET 비표면적 측정은 BET비표면적 분석기(Surface Area Size Analyzer, Quantachrome, 미국)를 이용하여 측정하였다. 시험원료에 대한 광물분석으로는 고분해능 X선 회절분석기(High Resolution X-ray Diffractometer, PANalytical, 네덜란드)를

Table 1 원료 화학 성분분석 결과

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
OPC	17.0	3.8	4.15	67.8	2.28	0.06	1.07	3.01
고로서냉슬래그	30.8	12.1	0.71	49.7	2.71	0.24	0.56	1.75
고로수쇄슬래그	29.6	12.7	0.87	50.0	3.17	0.18	0.47	1.82
Fly ash	61.7	19.5	7.24	5.2	1.26	0.43	1.62	0.51

(단위: %)

사용하여 측정하였다. 또한, 혼합재의 입자형태나 성분들의 분포를 관찰하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI, 일본)을 이용하여 관찰하였다.

### 2.3 원료의 이온분석

이온용출량 분석은 이온크로마토그래프(Ion Chromatograph, Dionex, 미국)을 통하여 측정하였고, 음이온 측정 시 일반적으로 사용되는 4급 암모늄기를 가진 컬럼을 이용하여 측정을 하였다. 온도 30°C 유량은 1.0 mL/min 이동상은 탄산수소나트륨 12 mM + 탄산나트륨 0.6 mM 조건으로 하여, 측정하려는 원료를 W/B = 5로 혼련 한 후에 고액 분리 하여 액상 중에 용해되는 가용성  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  이온을 측정하였다.

### 2.4 Mini flow 측정

고로 서냉슬래그가 시멘트 혼합재로서 유동성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 시멘트 페이스트 흐름성의 측정 방법으로 매우 빠르고 경제적인 시험방법인 미니 플로우 시험을 통하여 유동성을 파악하였다.<sup>5)</sup> 시험에 사용된 미니 플로우는 시멘트 플로우 평가 시험기(Mini flow Tester, Hanil Lab Tech)를 이용하여 측정하였다. 교반방법은 2-3-2(교반-정지-교반)교반방법으로 측정하였으며, 경시 측정은 60분간 정지 한 후에, 1분간 교반하여 측정하였다. 시험에 사용된 콘은 50 mm × 50 mm의 링 플로우 콘을 사용하였다. 시험 미니슬럼프 콘에 교반한 시멘트 페이스트를 채운 후에, 콘을 들어 올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때, 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균 직경을 구하고 그 결과를 나타내었다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 고로 서냉슬래그의 광물특성

본 연구에서 사용된 고로 서냉슬래그의 X선 회절 분석기 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다.

X선 회절 분석기 기기로 측정하여 광물 정량은 Rietveld 방법을 사용하여 분석하였다.

고로 서냉슬래그의 주성분은 Melilite로 Akermanite ( $Ca_2[MgSi_2O_7]$ )와 Gehlenite( $Ca_2Al[AlSiO_7]$ )를 단일성분으로 하여 고용체를 이룬 형태이며 68.4%정도 함유하고 있다. 규산염기의 칼슘계 광물인  $\alpha$ -Wollastonite( $\alpha$ - $CaSiO_3$ )는 16.8%함유되어 있었고, Larnite( $\beta$ - $Ca_2O_4Si$ )가 약 15% 정도 포함 되어 있었다. 이는 기존에 보고된 일본의 고로 서냉슬래그에 비해<sup>2)</sup> 높은 함량의 시멘트 광물 성분이 나타나, 혼합재로서의 장기강도를 보강할 것으로 판단된다.

### 3.2 고로 서냉슬래그의 성분분포

고로 서냉슬래그의 입자형태 및 화학성분 분포를 관찰하기 위해 SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 관찰과 국부적인 화학성분 분포를 EDS(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하여 분석 하였다.

분석한 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 고로 서냉슬래그의 SEM사진을 보면 어둡고 큰 입자와 밝고 작은 입자로 나뉘는데, 이를 토대로 EDS분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 어둡고 큰 입자는 주로 Mg과 Al의 성분 함량이 상대적으로 많이 검출되는데, 이는 Mg과 Al이 고용된 Melilite로 판단되며, 밝고 작은 입자는 칼슘실리케이트나 황산칼슘으로 판단된다. 즉, 큰 입자는 주로 Melilite로 존재하고, 작은 입자는 유동성에 영향을

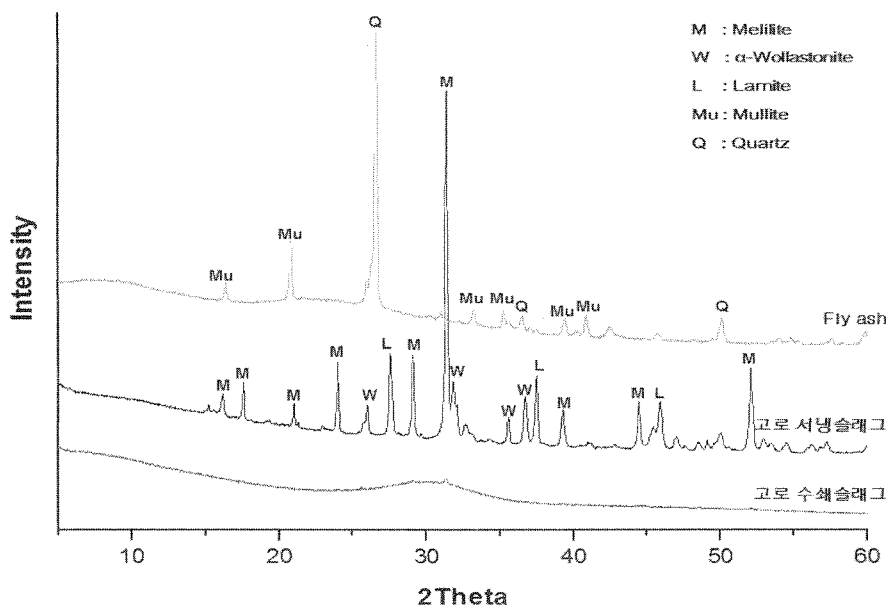


Fig. 1 사용 원료의 XRD 분석결과

미치는 황산칼슘이나 반응성에 영향을 미치는 칼슘실리케이트가 존재한다고 판단된다.

고로 서냉슬래그와 고로 수냉슬래그의 화학성분 분포를 관찰하기 위해 SEM 관찰 후, EDS Mapping을 이용하여 화학성분 분포를 분석하여 나타낸 결과를 Fig. 3 과 Fig. 4에 나타내었다. 이때 고로 서냉슬래그의 황 성분은

일정한 입자에 분포 되어 있는 것으로 관찰된다. 해외 연구결과에 따르면 이러한 일정한 입자에 분포된 황 성분은 대부분 결정질로서 황화칼슘으로 주로 존재한다. 또

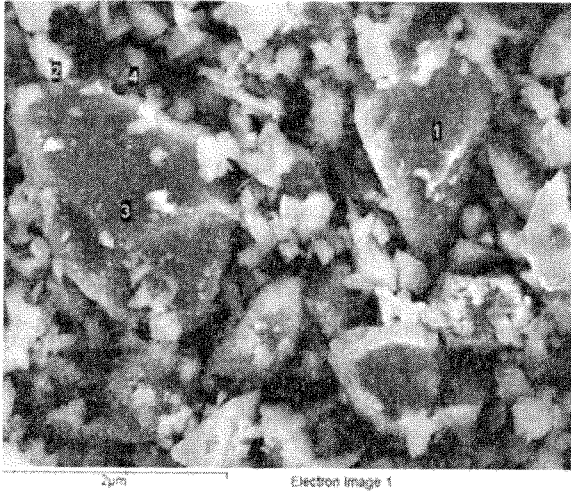


Fig. 2 고로 서냉슬래그 SEM 사진

Table 2 고로 서냉슬래그의 EDS 원소분석 결과

(단위: %)

Point	O	Mg	Al	S	Si	Ca
1	63.5	3.1	7.2	-	11.6	14.1
2	65.0	0.8	0.9	16.7	5.9	6.4
3	68.3	2.9	7.6	-	9.9	10.8
4	63.8	0.1	1.1	-	18.1	16.3

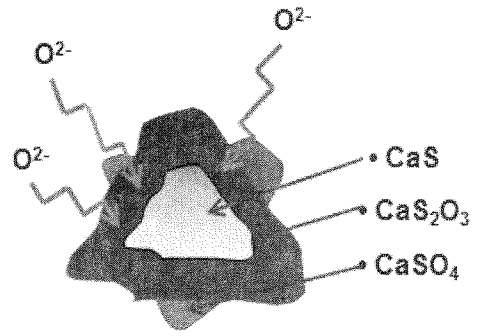


Fig. 5 고로 서냉슬래그 황 성분 모식도

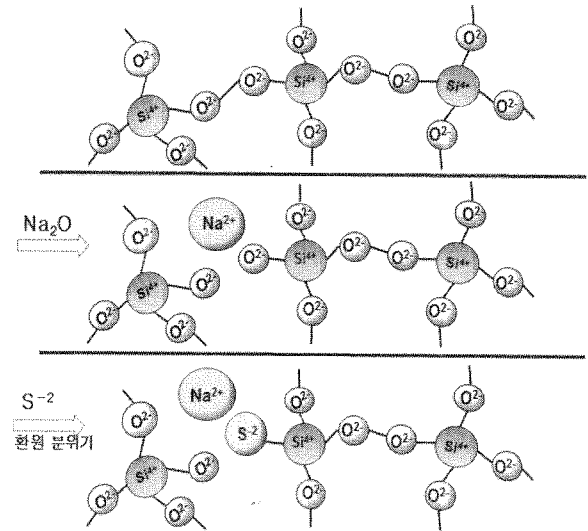


Fig. 6 고로 수냉슬래그 황 성분 모식도

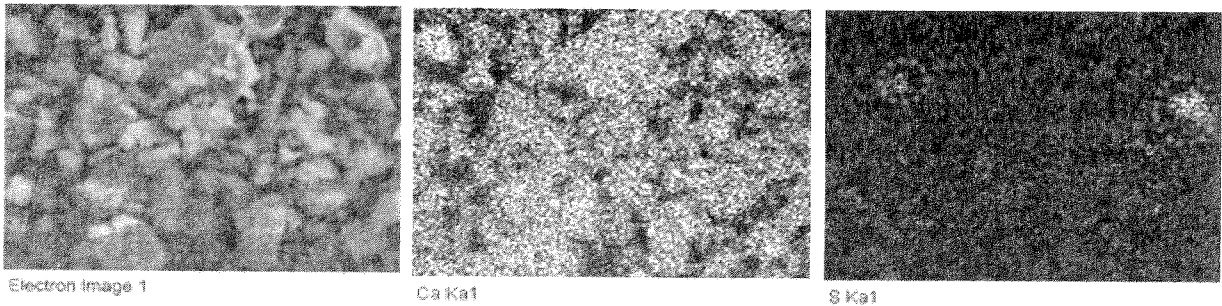


Fig. 3 고로 서냉슬래그의 Ca과 S 성분 분포

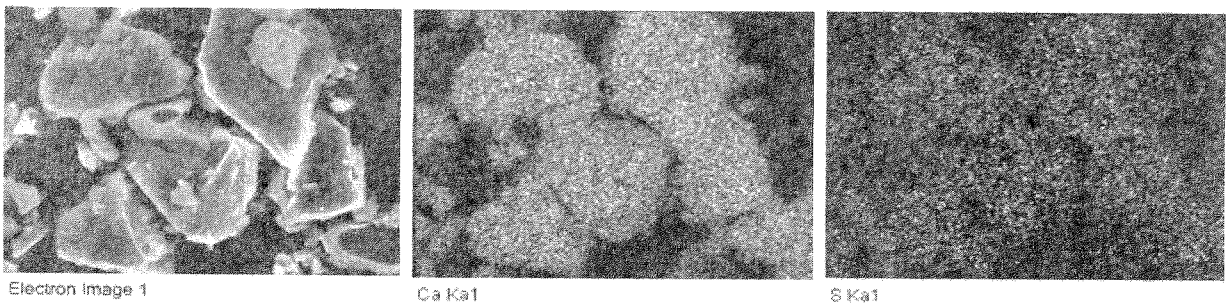


Fig. 4 고로 수냉슬래그의 Ca과 S 성분 분포

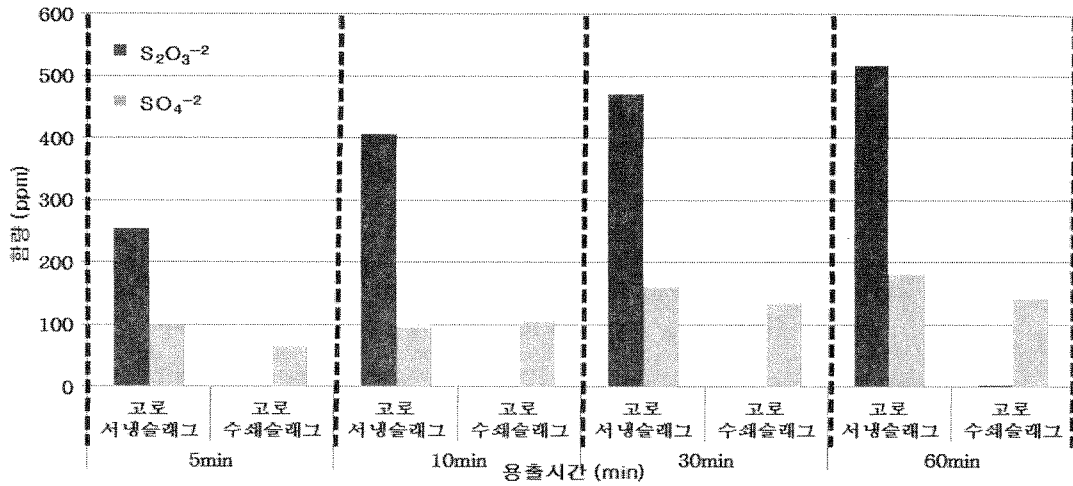


Fig 7. 혼합재별 용출시간에 따른 황 이온 용출량

한 분쇄되어 계면이 노출되면, 산화분위기에서  $CaS_2O_3$ 로 변하게 되고, 더욱 산화가 진행됨에 따라  $CaSO_4$ 로 변하게 된다는 보고가 있다.<sup>3)</sup> 한편 고로 수쇄슬래그는 황 성분이 균일하게 분포 되어있다. 해외 연구결과에 따르면 고로 수쇄슬래그의 황은 환원 분위기에서  $SiO_4$  사면체의 비가교 산소로 치환된다. 그러므로 고로 수쇄슬래그의 황은 수용성의 성분이지만, 고로 수쇄슬래그의 황은 상대적으로 용해되기 어려운 상태이다. 이를 모식도로 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

### 3.3 원료별 이온용출 실험

각각 혼합재 별로 이온용출 실험을 진행하였다. IC(Ion Chromatograph)를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 고로 서냉슬래그는 해외 연구결과와 일치하게 다른 혼합재에 비해  $S_2O_3^{2-}$ 이온용출량이 많았다. 유지시간이 증가할수록 용출량도 증가하는 것으로 판단된다. 고로 서냉슬래그의 황산칼슘은 물과 접촉하면  $Ca^{2+}$ 과 음이온  $S_2O_3^{2-}$ 로 해리되어 용출되는 것으로 판단되며, 이때 용출되는  $S_2O_3^{2-}$ 이온은 해외 연구결과에 의하면  $C_3A$ 의 수화억제 작용을 하여 초기 유동성을 증진시키고, 유동성 유지기능이 있다는 보고가 있다.<sup>4)</sup> 한편, 고로 수쇄슬래그는 망목구조의 Si와 화합한 황 성분이기 때문에 많은 양의 황 이온이 용출되지 않는 것으로 판단된다.<sup>2)</sup>

### 3.4 유동성 실험

고로 서냉슬래그가 혼합재로서 유동성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Mini flow 실험을 진행하였다. 해외 연구결과에 의하면 고로 서냉슬래그의  $S_2O_3^{2-}$ 이온이 시멘트 광물 중에서 유동성에 가장 큰 영향을 미치는  $C_3A$ 의 수화 지연작용을 하여 유동성 향상과 유지기능이 있다는 보고가 있다.<sup>4)</sup> 이를 확인하고자 시약급을 사용하여  $S_2O_3^{2-}$ 공급원으로  $CaS_2O_3$ ,  $SO_4^{2-}$ 공급원으로  $CaSO_4$ ,  $S^{2-}$ 공급원으로

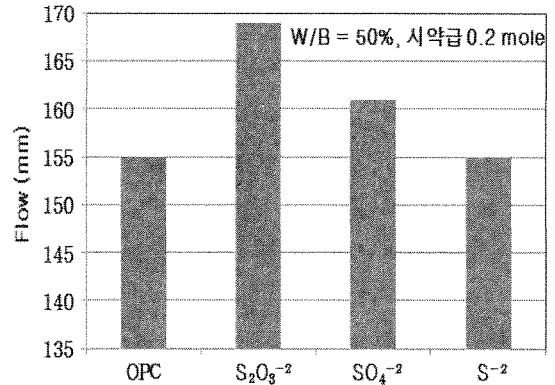


Fig. 8 시약급 황 이온별 Mini flow 결과

로 CaS를 0.2 mole로 고정하여 Mini flow를 실험 하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 이때  $S_2O_3^{2-}$ 이온이 해외 연구결과와 마찬가지로 다른 황 이온들에 비해 유동성이 가장 높은 것을 확인 할 수 있었다.

위의 나타난 실험결과를 혼합재에 적용하기 위해 시멘트에 혼합재를 치환하여 실험을 진행하였다. 각 혼합재 및 혼화제 함량별 2성분계 Paste mini flow 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

이때 고로 서냉슬래그를 치환한 경우, 혼화제를 사용하지 않은 배합에서는 높은 초기 Flow값이 나왔다. 이러한 결과는 앞의 이온용출 시험과 고로 서냉슬래그의  $S_2O_3^{2-}$ 이온이 유동성 향상에 영향을 끼친다는 이론과 부합하는 결과로 해석된다. 고로 서냉슬래그를 치환하여 PNS계 혼화제를 사용한 경우, 혼화제 함량별로 Fly ash보다 높은 초기 Flow값을 나타내지만, 혼화제의 함량이 많아질수록 고로 수쇄슬래그가 더 높은 초기 Flow값을 갖게 되는 것으로 나타났다.

또한, 고로 서냉슬래그의  $S_2O_3^{2-}$ 이온이 유동성 유지기능이 발현되는 것을 확인하기 위해, 혼합재 함량 20%로 고정하여 혼화제 함량별 2성분계 Paste mini flow 실험한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 앞의 초기 Flow 실험과 마찬가지로 혼화제를 첨가하지 않은 경우에는 고로

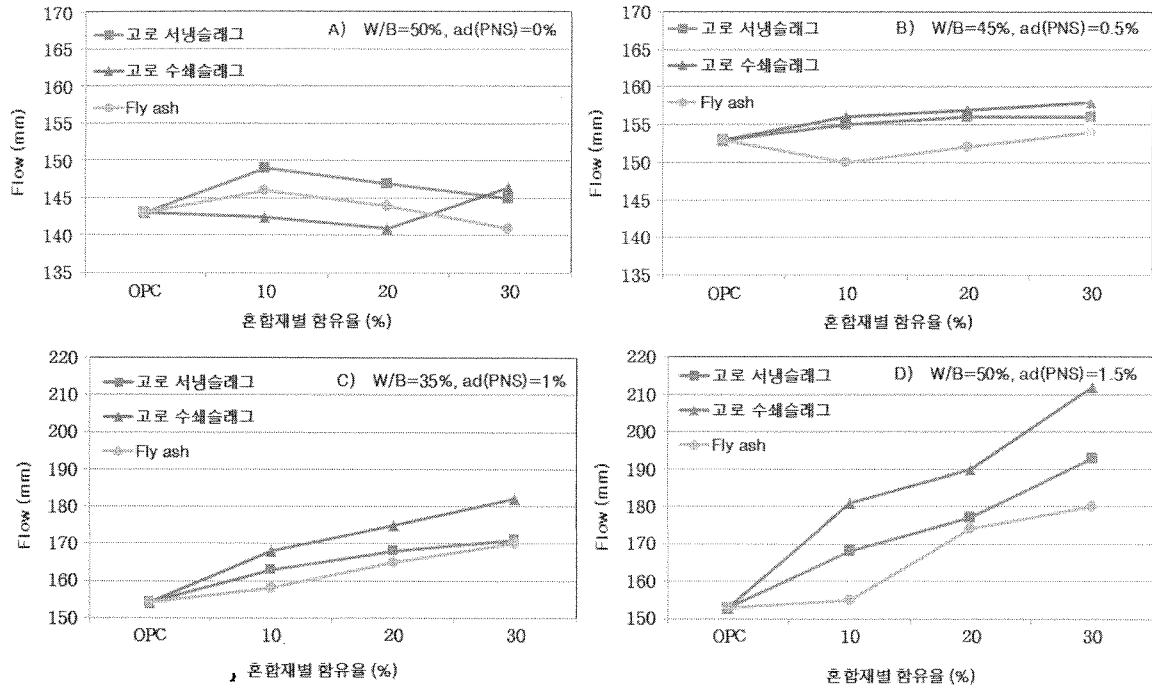


Fig. 9 혼합재 및 혼화제 함량별 Mini flow 결과

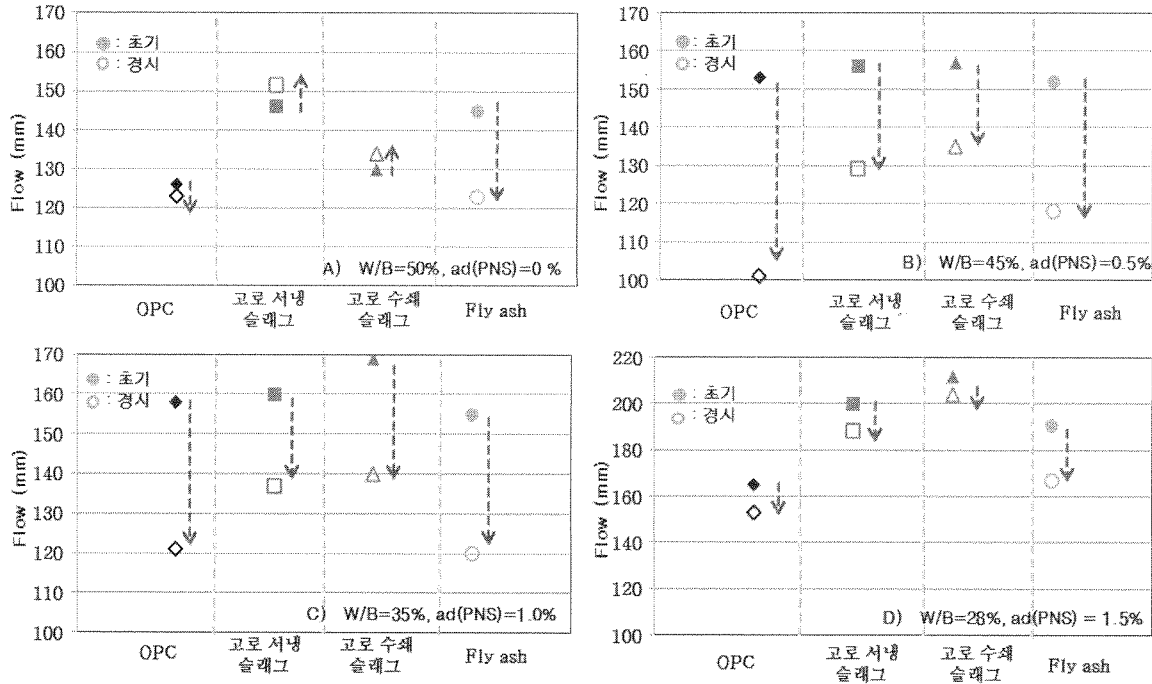


Fig. 10 혼합재 함량 20%, 혼화제 함량별 Mini flow loss 결과

서냉슬래그가 다른 혼합재에 비해 낮은 Flow loss값이 나왔다. 혼화제를 첨가 하는 경우, Fly ash보다 초기 높은 Flow값과 낮은 Flow loss값이 나왔지만, 혼화제 첨가량이 증가 할수록 고로 수쇄슬래그가 초기 Flow값도 크며, 낮은 Flow loss값이 나왔다.

### 3.5 단일성분시 동일 Flow의 혼화제요구량 과 BET 비 표면적과 관계

혼화제 요구량을 확인하기 위해 Paste mini flow실험을

진행하였다. 혼합재를 단일성분으로 사용하여 동일 물량으로 실험을 진행하여, 초기 Flow값을 동일하게 하여 혼화제요구량을 구하였고, 초기 Flow 측정 후, 30분과 60분 경시 측정값을 통해 유동성 유지성능을 실험 하였다. 단일 성분시 동일 Flow실험 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 동일 Flow시 혼화제 요구량은 고로 수쇄슬래그가 0.4%, 고로 서냉슬래그 1.0%, Fly ash 8.5%로 고로 수쇄슬래그보다 약 두 배 가량 높은 혼화제 요구량이 측정 되었다. 경시 Flow 값을 측정하였을 때, 고로 수쇄슬래그는 Flow값이 떨어지는 반면, 고로 서냉슬래그는 유지하는 것으로 나타났다.

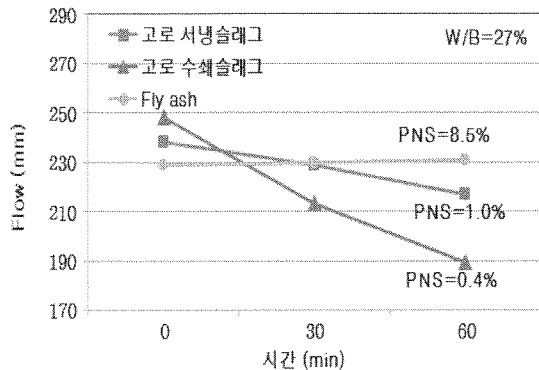


Fig. 11 단일 성분시 동일 Flow의 혼화제 요구량 및 경시 변화

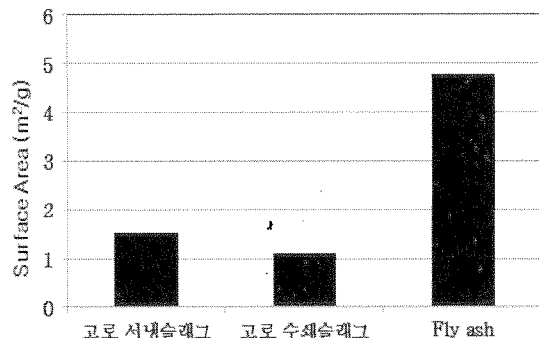


Fig. 12 각 혼합재별 BET 비표면적 측정 결과

혼합재별 혼화제 요구량을 증명하기 위해, BET 비표면적(Surface Area Size Analyzer)측정을 하였다. BET 비표면적 측정결과는 Fly ash, 고로 서냉슬래그, 고로 수쇄슬래그 순으로 BET 비표면적 크기가 큰 것으로 나타났으며, 이를 Fig. 12에 나타내었다. 이때, 혼합재별 혼화제 요구량 결과 값이 BET 비표면적 측정결과와 비례하여 나타났다. 앞서 동일하게 혼화제량을 첨가하여 Flow실험을 하였을 때, 혼화제 첨가량이 증가할수록 고로 수쇄슬래그 Flow값이 역전되었던 것은, 혼합재별로 혼화제 요구량이 다르기 때문에 결과 값이 고로 수쇄슬래그가 더 크게 나온 것으로 판단된다. 따라서 혼화제 첨가시에 고로 서냉슬래그의 유동성 및 유동성 유지성능 향상은 혼화제 다량흡착과 고로 서냉슬래그의  $S_2O_3^{2-}$ 이온이 복합적으로 나타난 결과로 해석할 수 있다.

#### 4. 결 론

제철소의 고로공정 중에서 발생하는 부산물인 고로 서냉슬래그의 화학성분 분석과 물리적 분석을 통해 고로 서냉슬래그의 유동특성에 대해 실험한 결과, 다음과 같

은 결과를 얻었다.

1. 고로 서냉슬래그는 고로 수쇄슬래그와 유사한 화학 성분 조성을 갖고 있었다. 결정구조에서는 주성분인 Melilite가 68%포함되어 있고, Larnite와  $\alpha$ -Wollastonite가 각각 15%, 16%정도 포함되어 있었다.
2. 주성분인 Melilite는 큰 입자로 존재하고 있고,  $\alpha$ -Wollastonite, Larnite, 황화칼슘은 작은 입자로 존재한다. 고로 서냉슬래그의 황 성분은 황화칼슘으로 존재하며 물에 용출된다. 반면 고로 수쇄슬래그는 유리구조 중 비가교 산소에 치환되어 물에 용출되지 않는다.
3. 고로 서냉슬래그의 황 성분은 주로 CaS로 공기와 접촉하면 산화되어  $CaS_2O_3$ 로 변화가 일어나고, 물과 접촉하면 음이온인  $S_2O_3^{2-}$ 이온이 용출되며, 용출 시간에 따라 그 양이 증가한다. 이때 용출되는  $S_2O_3^{2-}$ 의 이온은 시멘트 광물 중  $C_3A$ 의 수화를 지연시켜 유동성을 향상시키는 것으로 나타났다.
4. 고로 서냉 슬래그는 혼화제를 첨가하지 않는 경우, 고로 수쇄슬래그나 Fly ash보다 높은 유동성과 유지 성능향상을 나타내었으며, 이는 고로 서냉슬래그 중  $S_2O_3^{2-}$ 이온이 시멘트 광물 중  $C_3A$ 의 수화억제에 영향을 미쳤기 때문이다. 혼화제를 첨가 하였을 경우, 고로 서냉슬래그는 고로 수쇄슬래그에 비해 동일한 Flow에서 혼화제 사용량이 많았다. 이는 고로 서냉슬래그의 미세한 기공으로 인해 비표면적이 증가한 것에 기인한다. 그 반면, 유동성 유지성능 효과는 서냉슬래그가 고로슬래그나 Fly ash에 비해 우수하였다. 이는 혼화제량 증가와  $S_2O_3^{2-}$ 이온에 의한 복합적 효과로 생각된다.

#### <참고문헌>

1. 盛岡実, “인공지능재료로서의 고徐冷슬래그微粉末의 가능성”, *세멘트 콘크리트*, No. 688, 2004, pp.46-52
2. 盛岡実, “生源, 理法およびエツソグ期間が異なる高徐冷슬래그의 성분分析”, *Cement Science and Concrete Technology*, No.57, 2003, pp.17-2
3. 依田彰彦, “高徐冷슬래그의還元果とその機構”, *콘크리트工論文集*, No. 14, 2003 pp.67-74
4. 盛岡, “高徐冷슬래그微粉末의流動性を維持果とその機構”, *Journal of the Society of Inorganic Materials*, 2005, pp.27-34
5. 유동우, “혼합시멘트 페이스트의 유동특성”, 박사학위논문, 군산대학교, 2011, pp. 44-51