

전기로 환원슬래그 Up-cycling : 환경위해성 평가 및 환원슬래그를 혼합하여 제조한 2성분계 및 3성분계 혼합시멘트 모르타르 압축강도 평가

Up-cycling of Air-cooled Ladle Furnace Slag : Environmental Risk Assessment and Mortar Compressive Strength Assesment of Binary and Ternary Blended Cement Using Air-cooled Ladle Furnace Slag

조한상[†] · 문영범* · 문원식 · 박대철 · 김형철* · 최형국*
Han Sang Cho[†] · Young Bum Mun* · Won Sik Moon
Dae Cheol Park · Hyeong Cheol Kim* · Hyun Kook Choi*

동부제철 기술연구소 · *성신양회 기술연구소

Donbu Steel Technical Research Laboratories · *SungShin Cement Research and Development Center

(Received September 23, 2014; Revised January 2, 2015; Accepted March 30, 2015)

Abstract : This study investigated the environmental risk for up-cycling of air-cooled ladle furnace slag (LFS) and evaluated the mortar compressive strength of binary and ternary blended cements using LFS of 3, 5, 10 wt%. Based on the Soil Environment Conservation Act standard, there was no environmental risk of the up-cycling of LFS. Results of mortar compressive strength assesment showed that the compressive strength of two blended cements using LFS of lower than 5 wt% was about 1.1 times superior to that of un-substituted cement (ordinary portland cement, OPC); however the compressive strength of those with LFS of 10 wt% decreased with 10% compared with that of OPC.

Key Words : Air-cooled Ladle Furnace Slag Recycle, Binary And Ternary Blended Cement, Compressive Strength Assesment

요약 : 친환경 토목/건축소재가 각광받는 시대가 도래되면서 시멘트 산업에서의 철강슬래그 등의 산업부산물 up-cycling 사례가 계속 증가되는 추세이다. 본 연구에서는 국내·외적으로 재활용 사례가 거의 없는 서냉 전기로 환원슬래그의 up-cycling 용도 개발을 위한 목적으로 토양환경보전법 시행규칙 별표 3의 ‘토양오염우려기준’에 근거하여 환원슬래그에 대한 기초적인 환경위해성 평가를 수행하여, 환경적 측면에서의 사용 안전성을 검증하였다. 아울러 주요 온실가스 배출원인 시멘트 생산량을 줄이기 위한 방안으로, 보통 포틀랜드 시멘트 및 고로수쇄슬래그 시멘트에 혼합재로서 환원슬래그를 일부 치환한, 2성분계 및 3성분계 혼합시멘트를 제조하고, 각 혼합시멘트 모르타르의 압축강도를 평가하였다. 압축강도 평가 결과, 환원슬래그를 최대 5 wt%까지 치환한 두 종류의 혼합시멘트 모르타르들의 재령일 28일에서의 압축강도는 무치환시멘트 경우와 유사하거나 약 1.1배 우수함을 확인하였다.

주제어 : 전기로 서냉 환원슬래그, Up-cycling, 2성분계 및 3성분계 혼합시멘트, 압축강도 평가

1. 서론

자원의 고갈 및 온실가스로 인한 기후변화가 지구 환경을 위협하는 긴박한 상황 속에서 많은 국가들이 자원순환형 사회로의 시스템 전환을 위하여 지속적인 노력을 기울이고 있다. 최근에는 폐기물을 처리하는 과정에서 부수적 수단으로서의 양적 자원순환방식이 아닌 폐기물 자체의 가치를 향상시키는 up-cycling 개념의 적극적 자원화가 추진되면서 폐기물의 재활용을 촉진할 뿐만 아니라 폐기물에 더 높은 부가가치를 부여하기 위한 기술·정책적 노력들이 적극적으로 이루어지고 있다.¹⁾

철강제조공정에서는 매년 엄청난 양의 폐기물(철강슬래그)이 배출된다. 2011년에만 약 2,400만 톤의 철강슬래그(고로 및 제강 슬래그)가 배출되었다.²⁾ 우리 정부는 이처럼 엄청난 양의 철강슬래그를 유효자원으로 적극적으로 재활용하기 위하여 ‘철강슬래그 및 석탄재 배출사업자의 재활용 지침’을

마련하고³⁾ 고로슬래그를 중심으로 한 다양한 용도의 한국 산업규격(KS)들을 제정하였다. 그러나 최근 배출량이 고로슬래그 수준까지 급증한 제강슬래그에 대한 KS 제정 노력은 아직 미비하여 현장에서 재활용되는 제강슬래그의 양은 극히 제한적이다.⁴⁾

제강슬래그는 전로 및 전기로 슬래그로 분류된다. 전기로 제강공정에서는 용강 1톤 당 약 120 kg의 전기로 슬래그가 발생된다.⁵⁾ 전기로 슬래그는 공정 특성에 따라 산화 및 환원 슬래그로 세분류되는데 산화슬래그는 성토용, 복토용, 도로용 골재 관련 KS가 마련되어 그 일부가 재활용되고 있다. 그러나 매년 70~80만 톤씩 배출되는⁶⁾ 환원슬래그는 별도의 KS가 없어 주로 매립되거나 일부는 산화슬래그와 혼합되어 골재로 재활용되고 있다.⁴⁾

최근 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등의 유효한 성분들을 다량 함유하는 환원슬래그를 환경, 건설/토목 등 여러 분야에서 적극적으로 재활용하기 위한 연구들이 조금씩 추진되고 있다.^{5,7-9)}

[†] Corresponding author E-mail: envcho13@naver.com Tel: 042-866-8172 Fax: 042-866-8199

본 연구에서는 up-cycling 개념의 환원슬래그 재활용을 목적으로 (1) 환원슬래그를 대상으로 21가지 유해성분들에 대한 전함량 분석을 수행하여 슬래그의 환경위해성을 평가하였고, 아울러 (2) 시멘트 사용량 절감을 위하여 환원슬래그를 일부 치환한 2성분계 및 3성분계 혼합시멘트를 제조하고 각 혼합시멘트의 모르타르 압축강도를 평가/비교하여 시멘트 혼화재로서의 환원슬래그의 적용성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 혼합재료

본 연구에서의 2성분계 및 3성분계 혼합시멘트 제조를 위한 두 종류의 시멘트로 S사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트(이하 시멘트)와 2종 고로수쇄슬래그 시멘트(이하 슬래그 시멘트)를 각각 사용하였다. 그리고 각 혼합시멘트를 제조하기 위한 혼화재로는 D제철소 당진공장의 ladle furnace 열연공정에서 발생하는 서냉 전기로 환원슬래그(이하 환원슬래그) 30 kg을 채취하여 사용하였다. 채취한 환원슬래그는 80℃ 오븐에서 24시간 건조 후 ball mill을 이용하여 분쇄하였다. 그리고 자력선별을 통하여, 분쇄된 슬래그의 철 성분을 최대한 제거하고 사용하였다.

한편, 각 혼합재료의 화학조성을 조사/비교하기 위하여 X 선형광분석기(Simultix 14, Rigaku)를 이용하였고, 유리석회(free-CaO) 함량은 일본시멘트협회 표준방법인 JCS I-01-1997(유리석회 정량 방법) 규정에 따라 정량하였다.

환원슬래그를 혼합시멘트 혼화재로 사용하기 위해서는 시멘트처럼 곱게 분쇄하여야 한다. 슬래그 분쇄과정은 상당한 에너지를 소비하기 때문에 경제성 측면을 고려할 때 슬래그의 분쇄 효율은 매우 중요하다. 본 연구에서는 환원슬래그의 분쇄 효율을 검토하기 위하여 ball mill의 회전수를 6 rpm으로 고정하고 분쇄시간별(30분, 40분, 50분, 60분, 70분 경과) 슬래그의 분말도를(Blain) 각각 측정하였다. 비교를 목적으로 동일한 분쇄 조건에서 시멘트 혼화재로 널리 사용되고 있는 고로수쇄슬래그의 분쇄 효율도 함께 평가하였다.

2.2. 환원슬래그의 환경위해성 평가

환원슬래그의 환경위해성은 토양환경보전법 시행규칙 별표 3 ‘토양오염우려기준’의 21가지 유해성분들에 대한 각각의 전함량을 분석하여 평가하였다.¹⁰⁾ 각 유해성분의 전함량은 D시 보건환경연구원에 의뢰하여 토양오염공정시험기준에서 제시하는 방법들로 분석하였다.

2.3. 혼합시멘트 배합 설계 및 모르타르 압축강도 평가

Table 1에 시멘트 및 환원슬래그를 혼합한 2성분계(C-2~C-4) 및 3성분계(SC-2~SC-4) 혼합시멘트(이하 혼합시멘트)들의 배합비를 제시하였다. 환원슬래그의 치환량은 각각 3, 5, 10 wt%로 조절하였다. KS L ISO 679(시멘트의 강도 시

Table 1. Mixing ratio of two blended cements modified with 0, 3, 5, 10 wt% of air-cooled ladle furnace slag

	C-1	C-2	C-3	C-4	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4
OPC (wt%)	100	97	95	90	0	0	0	0
GBFSC (wt%)	0	0	0	0	100	97	95	90
LFS (wt%)	0	3	5	10	0	3	5	10

*OPC : ordinary portland cement
 GBFSC : granulated blast furnace slag cement
 LFS : air-cooled ladle furnace slag

험 방법) 규정에 따라 각 혼합시멘트의 모르타르 압축강도 측정용 시험체를 3개씩 제조하였다. 모든 시험체들은 20±2℃ 온도에서 수중 양생하면서 재령일 3, 7, 28일에 압축강도를 측정하여 각각의 평균값을 취하였다. 비교를 위해서 시멘트(C-1) 및 슬래그 시멘트(SC-1)의 압축강도도 함께 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합재료의 이화학적 특성

Table 2에 각 혼합재료의 비중을 나타내었다. 시멘트, 슬래그 시멘트, 그리고 환원슬래그의 비중은 3.2, 2.9, 2.8로 서로 유사하여, 각 재료들 간 혼합성은 양호할 것으로 판단되었다.¹¹⁾

혼합재료들의 화학조성을 Table 2에 제시하였다. 환원슬래그는 사용되는 탈산제 종류에 따라 그 화학조성이 매우 달라지며⁷⁾ 대표적으로 사용되는 탈산제는 알루미늄(Al)과 규소(Si)이다. D제철소에서는 환원슬래그 조제제 및 탈산제로 생석회(CaO) 및 알루미늄(Al)을 사용하고 있어 조사대상 환원슬래그는 고함량의 CaO (43.8 wt%) 및 알루미늄(Al₂O₃, 34.4 wt%)를 포함하였다. 한편 실리카(SiO₂) 함량은 4.4 wt%로 낮았다.

본 연구에서 사용한 환원슬래그의 주요 화학성분은 두 종류의 시멘트와 매우 유사하였다. 그러나 각 성분의 함량에는 상당한 차이가 있었다. 각각의 시멘트는 환원슬래그보다 더 많은 양의 CaO 및 SiO₂를 포함하였고 Al₂O₃ 함량은 10 wt% 미만이었다.

한편, 각 시멘트는 환원슬래그에는 존재하지 않은 2.3~2.5 wt%의 삼산화황(SO₃)을 포함하였다. 삼산화황은 시멘트의 calcium aluminate (CA)계 급결성 광물의 수화반응속도를 조절하는 매우 중요한 성분이다.¹²⁾ 선형한 X선회절분석 결과에 따르면 조사대상 환원슬래그에는 60 wt% 이상의 CA계 광물이 존재하였다. 이는 혼합시멘트의 환원슬래그 치환량을 높이기 위해서는 SO₃의 추가적인 배합이 필요함을 의미한다.

Table 2에 각 혼합재료의 유리석회 함량을 제시하였다. 유리석회는 물과 반응하면 Ca(OH)₂를 형성하면서 280 cal/g의 수화열을 발생시키고 약 1.98배 체적 팽창한다. 따라서 시멘트에 유리석회 함량이 높아지면 높은 수화열 발생과 체

Table 2. Physical and chemical properties of ordinary portland cement (OPC), granulated blast furnace slag cement (GBFSC), and air-cooled ladle furnace slag (LFS)

	Blain, (cm ² /g)	Density, (g/cm ³)	Chemical composition (wt%)						
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	f-CaO
OPC	3,380	3.15	61.9	22.1	5.2	3.3	3.0	2.3	0.8
GBFSC	4,648	2.90	52.7	27.8	9.3	2.4	3.5	2.5	0.6
LFS	4,137	2.82	43.8	4.4	34.4	5.5	5.6	0.0	5.0

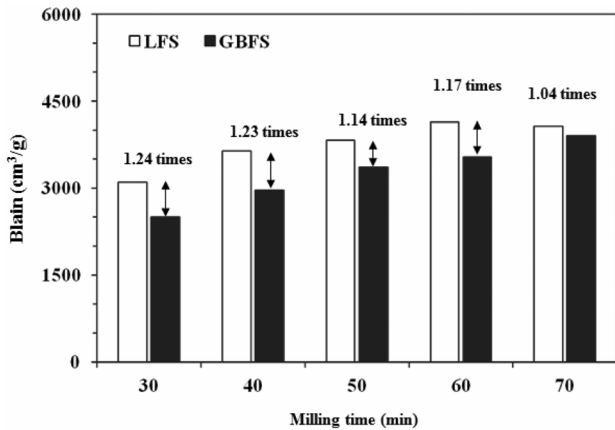


Fig. 1. Compare to blain values of air-cooled ladle furnace slag (LFS) and granulated blast furnace slag (GBFS) with the milling times

적 팽창 때문에 경화체의 물성이 약화될 수 있다.⁴⁾ 환원슬래그의 유리석회 함량은 5 wt%로 각 시멘트 대비 6~8배 이상 높았다. 그러나 시멘트들에 치환되는 환원슬래그의 양이 10 wt% 이하임을 감안하면 각 혼합시멘트의 유리석회 함량은 최대 1.2 wt% 이하로 추정된다. 따라서 과량의 유리석회 존재로 인한 혼합시멘트의 물성 저하는 크지 않을 것으로 판단된다.¹¹⁾

환원슬래그 및 혼합시멘트의 혼화재로 널리 사용되고 있는 고로수쇄슬래그의 분쇄 효율을 상호 비교하고자 분쇄시간별 각 슬래그 분말도(Blain) 측정하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 특정 분쇄시간에서의 각각의 슬래그 분말도를 상호 비교한 결과 환원슬래그가 고로수쇄슬래그 보다 분쇄 효율이 약 1.2배 우수함을 확인하였다. 예를 들면, 60분 분쇄 이후 환원슬래그와 고로수쇄슬래그의 분말도는 각각 4,137 cm²/g와 3,540 cm²/g이었다.

환원슬래그의 분쇄성이 고로수쇄슬래그 보다 우수한 이유는 슬래그별 구성 광물의 물리적 특성(결정 구조) 차이 때문이다. D제철소에서는 환원슬래그가 래들로(ladle furnace)에서 배출되면 곧바로 슬래그 표면에 약 10분간 살수한 후 공기 중에서 천천히 냉각시킨다. 이런 이유로 약간의 비정질 광물이 포함되지만 환원슬래그의 광물 대부분은 결정질이다.¹³⁾ 반면에 고로수쇄슬래그는 고로(blast furnace)에서 슬래그가 배출될 때 급속으로 수냉(water quenching) 시키기 때문에 구성 광물 대부분이 비정질이다. 결정질 광물은 규칙적이고 반복적인 내부 결정 구조를 갖고 있어 분쇄 과정

시 외부에너지가 입자 경계면까지 빠르게 전달되어 입자간 결합이 쉽게 깨질 수 있다. 따라서 이런 이유로 환원슬래그의 분쇄 효율이 고로수쇄슬래그 보다 우수하였을 것이다.

3.2. 환원슬래그의 환경위해성 평가

환경, 건축/토목 등 다양한 분야에서 up-cycling 개념의 철강슬래그의 재활용 연구사례가 계속해서 증가되고 있다.^{5,7-9)} 그러나 최근 성토용, 복토용, 도로용 골재로 사용된 일부 철강슬래그가 폐기물관리법 및 토양환경보전법에서 제시하는 기준치 이상의 유해성분들을 포함하였던 것으로 알려지면서 시멘트 제조 원료로 사용되는 철강슬래그의 환경위해성 문제가 심각하게 대두되었다.¹⁴⁾ 따라서 앞으로는 철강슬래그를 재활용하기 전에 슬래그 자체의 환경위해성 평가가 매우 중요해질 것으로 예상된다.

Table 3에 조사대상 환원슬래그의 21개 유해성분들에 대한 전함량 분석 결과를 제시하였다. 환원슬래그에서는 카드뮴, 수은, 납, 6가 크롬 등 17개 항목의 오염물질은 검출되지 않았다. 그리고 구리, 비소, 아연, 불소 등은 토양오염 우려기준치¹⁰⁾ 미만으로 검출되었다.

본 연구에서는 각 시멘트에 환원슬래그를 최대 10 wt% 치환하였다 따라서 각 혼합시멘트에 포함될 것으로 우려되

Table 3. Total content analysis of environmental toxic materials in the air-cooled ladle furnace slag

Toxic material	Measured value (mg/kg)	Standard in the soil environment conservation act (mg/kg)		
		Area 1	Area 2	Area 3
Cd	N.D.	4	10	60
Cu	14.7	150	500	2,000
As	19.4	25	50	200
Hg	N.D.	4	10	20
Pb	N.D.	200	400	700
Cr6+	N.D.	5	15	40
Zn	32.1	300	600	2,000
Ni	N.D.	100	200	500
F	664.7	400	400	800
Organo-phosphorus	N.D.	10	10	30
PCB	N.D.	1	4	12
CN	N.D.	2	2	120
Phenol	N.D.	4	4	20
Benzene	N.D.	1	1	3
Toluene	N.D.	20	20	60
Ethyl benzene	N.D.	50	50	340
Xylene	N.D.	15	15	45
TPH	N.D.	500	800	2,000
TCE	N.D.	8	8	40
PCE	N.D.	4	4	25
Benzo(a)pyrene	N.D.	0.7	2	7

*N.D. : Not detected

는 일부 유해성분 함량은 Table 3에 제시한 값의 10 wt% 이하 수준이 될 것으로 예상된다. 또한 각 혼합시멘트는 물 및 골재와 반응하여 콘크리트가 되면서 혼합시멘트의 오염물질이 주변 환경으로 자연 용출될 가능성은 극히 낮아진다. 이러한 점들을 고려하면 일부 환원슬래그를 시멘트 혼합재로 사용하더라도 환경위해성 문제는 크게 우려하지 않아도 될 것으로 판단된다.

한편, 조사대상 환원슬래그에는 약 660 mg/kg의 불소가 함유되었다. 불소는 자연환경에 전반적으로 분포되어 있으며 구강보건 향상을 위하여 음용수 및 치약에도 소량 함유되는 물질이다. 그러나 일부 불소화합물이 생명체의 유전적 독성을 유발할 수 있다는 연구 결과가 최근에 보고되면서 불소화합물의 환경위해성에 대한 연구가 지속되고 있다.¹⁵⁾

Table 3에서처럼 환원슬래그의 불소 함량은 1, 2지역에서의 ‘토양오염우려기준’ 400 mg/kg을 약 1.5배 초과하였다. 그러나 본 연구 경우의 환원슬래그 치환량(3~10 wt%)을 감안한다면 각 혼합시멘트의 불소 함량은 최대 70 mg/kg 미만일 것으로 추정된다. 따라서 환원슬래그를 일부 치환한 혼합시멘트의 불소에 의한 환경위해성 문제는 크게 우려하지 않아도 될 것으로 생각한다.

참고로 토양환경보전법 시행규칙 별표 3에서 제시하는 1 지역은 지목이 전, 답, 과수원, 목장용지, 광천지, 주거 용도로 사용되는 부지, 학교용지, 구거(溝渠), 양어장, 공원, 사적지, 묘지인 지역과 실외에 설치된 어린이 놀이시설, 2 지역은 지목이 임야, 염전, 1지역에 해당되는 부지 외의 모든 대, 창고용지, 하천, 유지, 수도용지, 체육용지, 유원지, 종교용지 및 잡종지 등, 그리고 3 지역은 지목이 공장용지, 주차장, 주유소용지, 도로, 철도용지, 제방, 잡종지(2지역에 해당되는 부지 외의 모든 잡종지) 지역과 국방/군사시설 부지이다.

3.3. 혼합시멘트 모르타르 압축강도 평가

Fig. 2에 배합조건에 따른 각 혼합시멘트의 모르타르 압축강도 측정 결과를 나타내었다. 시멘트에 환원슬래그를 3 wt% 및 5 wt% 치환한 C-2 및 C-3 혼합시멘트의 3일, 7일, 28일 압축강도 값은 모두 무치환시멘트(C-1) 경우보다 우수하였다(Fig. 2(a)). C-2, C-3 및 C-1 시험체의 재령 3일에서의 압축강도 값은 각각 30.1, 30.1, 29.5 MPa이었다. 그리고 재령 7일 및 28일에 측정된 각 시험체의 압축강도 값은 39.4, 40.5, 37.2 MPa 및 51.3, 51.9, 49.2 MPa이었다.

이상의 결과는 두 가지 이유 때문으로 추정된다. 첫 번째 이유는 C-2 및 C-3 혼합시멘트 경우 수화반응 초기에 더 많은 양의 calcium-aluminate-hydrate (C-A-H) 수화물들이 형성되었기 때문이다.¹³⁾ 충분한 양의 C-A-H 수화물의 생성은 시멘트의 응결과정에 기여하고 경화체 내부에 최적의 온도 조건을 부여하면서 경화체의 응결 시간을 단축시켰을 것이다. 두 번째 이유는 혼합시멘트 경우 충분한 양의 $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ (ettringite)가 형성되었기 때문이다.¹³⁾ CA계 광물들은 시멘트의 SO_3 와 반응하여 침상형의 ettringite를 형성하는데 수화반응 초기 생성된 충분한 양의 ettringite

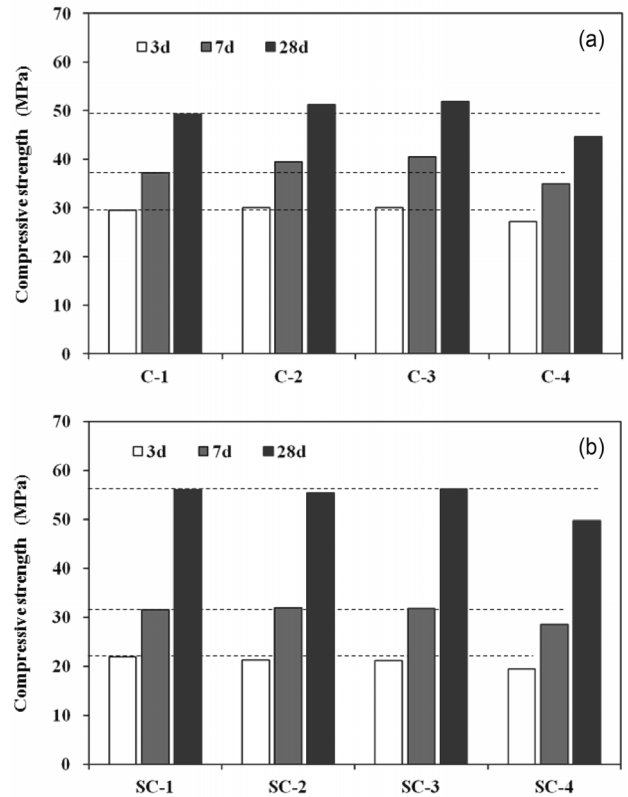


Fig. 2. Average compressive strength (n=3) of binary and ternary blended cements using air-cooled ladle furnace slag (LFS) of 0, 3, 5, 10 wt% (a) Ordinary Portland Cement & LFS, (b) Granulated Blast Furnace Slag Cement & LFS.

가 혼합시멘트와 골재 사이의 공극을 효과적으로 충전하였고, 수화반응 전반에 걸쳐 생성되는 별집모양의 calcium-silicate-hydrate (C-S-H) 수화물들이 경화체 조직을 좀 더 치밀화시켜 압축강도가 향상되었을 것이다.¹⁶⁾

일반적으로, 시멘트에 함유된 CA계 급결성 광물의 수화반응속도를 조절하기 위해서는 삼산화황(SO_3)이 약 1.8~2.0 wt% 존재하면 충분하다. 그러나 대부분의 시멘트에는 약 2.3~2.5 wt%의 SO_3 이 포함된다. 아마도 이러한 여분의 SO_3 이 환원슬래그가 5 wt%까지 치환된 혼합시멘트 내 CA계 광물들의 수화반응속도를 효과적으로 조절하면서 경화체의 경화를 촉진하는 충분한 양의 ettringite를 형성함에 있어 최적의 양이었던 것으로 판단된다.

한편, 10 wt%의 환원슬래그가 치환된 C-4 혼합시멘트의 압축강도는 C-1의 압축강도 값 보다 모든 재령일에서 낮았다. 재령일 28일에서의 C-1 및 C-4의 압축강도는 각각 49.2 MPa와 44.6 MPa로 약 9%의 차이를 보였다.

슬래그 시멘트에 환원슬래그를 치환한 혼합시멘트의 압축강도 역시 시멘트 경우와 유사한 경향을 보였다(Fig. 2(b)). SC-2 및 SC-3 혼합시멘트의 압축강도는 모든 재령일에서 SC-1 경우와 유사하였다. 그러나 10 wt%의 환원슬래그가 치환된 SC-4 혼합시멘트의 압축강도는 SC-1 경우보다 재령일 3일, 7일, 28일에서 각각 11%, 10%, 11% 낮았다.

이상의 결과는 무치환시멘트와 유사하거나 그 이상의 압

축강도를 확보하기 위해서는 시멘트 및 슬래그 시멘트에 치환되는 환원슬래그의 양이 5 wt% 이하가 되어야 함을 보여 준다.

한편, 두 종류의 혼합시멘트에 환원슬래그를 10 wt% 치환하였을 때 모르타르 압축강도 값이 감소된 이유로는 ① 시멘트의 SO₃ 부족 현상, 그리고 ② calcium silicate (CS)계 광물의 부족 등의 현상 때문으로 예상된다.

시멘트의 SO₃ 양이 충분치 않을 경우 CA계 광물들은 빠른 속도로 C-A-H 수화물로 전환된다. 이때 생성된 C-A-H 수화물들은 미수화 시멘트 광물 입자 표면에 불용성의 피막을 형성한다. 그리고 이 피막층은 미수화 시멘트 광물 입자 내외부로의 Ca²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺ 등의 이온 용출을 방해하여 추가적인 시멘트의 수화반응을 방해한다.¹⁷⁾

혼합시멘트에 환원슬래그의 치환량이 증가되면 시멘트의 비율이 상대적으로 낮아져 경화체의 초기 및 장기 강도 발현에 크게 기여하는 C-S-H 수화물의 생성량이 감소하게 된다.¹⁶⁾ 이러한 현상은 혼합시멘트의 초기 및 장기 강도 발현에 상당한 영향을 줄 수 있다.

추가로, 환원슬래그를 치환한 각 혼합시멘트에 대한 초기 및 장기 압축강도를 상호 비교하였다. 환원슬래그 치환율에 상관없이 초기강도는 2성분계 혼합시멘트(C-2~C-4) 경우가 그리고 장기강도는 3성분계 혼합시멘트(SC-2~SC-4) 경우가 각각 우수하였다. 이러한 현상은 각 혼합시멘트의 클링커 구성광물 차이 때문이다. 2성분계 혼합시멘트에는 CS계 광물 중 하나인 3CaO·SiO₂(C₃S) 광물의 함량이 상대적으로 높아 초기강도 발현에 효과적이었을 것이다. 그리고 3성분계 혼합시멘트에는 CS계 광물중 하나인 2CaO·SiO₂(C₂S) 광물의 함량이 상대적으로 많아 장기강도가 향상되었을 것이다.¹⁸⁾

한편, 본 연구에서 검토한 모든 혼합시멘트들의, 재령 28일 기준, 압축강도를 비교해 볼 때 SC-3의 압축강도가 56.1 MPa로 가장 우수하였다.

4. 결론

전기로 환원슬래그를 혼합시멘트 혼화재로 활용하기 전에 토양환경보전법 시행규칙 별표 3 토양오염우려기준을 근거로 조사대상 환원슬래그의 환경위해성을 검토하였다. 검토 결과, 환원슬래그에서는 기준치 미만의 일부 유해성분들만(Cu, As, Zn, F) 검출되었다. 따라서 5 wt% 이하의 환원슬래그가 치환되는 각 혼합시멘트의 사용은 자연환경에 크게 위해하지 않을 것으로 판단된다.

시멘트 산업에서는 시멘트 원료 채취 및 제품 생산 전 과정에 걸쳐 상당량의 온실가스가 배출된다. 이러한 시멘트의 생산량을 줄이기 위한 방안으로 환원슬래그를 혼화재로 재활용한 2성분계 및 3성분계 혼합시멘트를 각각 제조하였다. 그리고 각 혼합시멘트 모르타르에 대한 압축강도를 평가하였다. 환원슬래그를 5 wt% 이하까지 치환한 혼합시멘트들

의 압축강도는 무치환시멘트의 압축강도 값과 유사하거나 조금 우수하였다. 그러나 슬래그 치환량이 5 wt%를 초과하면서는 높은 수화열, SO₃ 부족 그리고 C-S-H 수화물 생성량 감소 등의 이유로 혼합시멘트의 압축강도 값이 다소 낮아지는 것으로 평가되었다.

본 연구를 통하여 서냉 전기로 환원슬래그가 시멘트 및 슬래그 시멘트 혼화재로서 활용 가치가 높음을 확인하였다. 친환경적이고, 슬래그 분쇄 과정에서의 에너지 소비율이 낮으며, 급이 용이한 환원슬래그의 적극적인 재활용은 제강 부산물의 up-cycling 구현과 시멘트 산업에서의 온실가스 발생량 저감 및 에너지 사용량 절감에 상당부분 기여할 것으로 예상된다.

Acknowledgement

본 연구는 성신양회 기술연구소의 기술적 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

- Kim, Y. L., Hong, Y. H., Son, J. I., Oh, G. J. and Kim, K. H., "Analysis on the consumption distribution and production-effect of energy in domestic MBT facility," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **31**(3), 290~299(2014).
- Lim, J. H., "2011 Steel slag recycling records and 2012 Steel slag recycling plans," *Korea Iron & Assoc. KOSA Bullet.*, **4**, 38~39(2012).
- Ministry of Environment, Ministry of Trade, Industry and Energy, "Steel slag and coal ash disposal business operator recycling guidelines," Ministry of Environment Notification No. 2012-209, Ministry of Trade, Industry and Energy Notification No. pp. 2012~258(2012).
- Lee, S.-H., Hwang, H.-J. and Kwon, S.-K., "Properties of blast furnace slag cement modified with electric arc furnace slag," *J. Korean Ceramic Soc.*, **43**(7), 408~414(2006).
- Lee, D. U., Kim, H. S., Kim, J. M., Choi, S. M., Cho, B. G., Hu, T., "A study on eco-efficiency analysis of ultra rapid hardening cement production by recycling of ladle furnace slag," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **30**(6), 529~536(2013).
- Kim, H. S., An, Y.-J., Han, I.-K. and Bae, I. K., "Electric arc furnace reduction slag physical characteristics and recycling of cement," *Proc. Korean Inst. Metals Mater., Daejeon, Korea, October*, **28**, 65~72(2011).
- Serjun, V. Z., Mirtic, B. and Mladenovic, A., "Evaluation of ladle slag as a potential material for building and civil engineering," *Mater. Technol.*, **47**(5), 543~550(2013).
- Manso, J. M., Losanez, M., Polanco, J. A. and Gonzalez, J., "Ladle furnace slag in construction," *J. Mater. Civil Eng.*, **17**, 513~518(2005).
- Shi, C., "Characteristics and cementitious properties of ladle

- slag fines from steel production,” *Cement and Concrete Res.*, **32**, 459~462(2002).
10. Ministry of Environment, “Soil Environment Conservation Act, Enforcement Regulation 3, Soil pollution anxiety criterion (Revision 2011. 10. 6).”
 11. An, Y.-J., Han, I.-K., Choi, J.-S., Bae, K.-H. and Kim, H.-S. “Hydration property of electric arc furnace reducing slag,” *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **19**(6), 93~101(2010).
 12. Park, J.-T. and Oh, H., “Experimental study on the material characteristics of slag cement with various phosphogypsum materials,” *J. Korea Concrete Inst.*, **21**(6), 729~735(2009).
 13. Kim, J. M., Choi, S. M., Lee, H. N., Li, M, Cho, H. S. and Moon, W. S., “Initial hydration properties of CA based ladle furnace slag with low silica oxide content in Iron recycling process,” *Proc. Korea Concrete Inst. Muchangpo, Korea, October, 15*, **26**(2), 317~318(2014).
 14. Nam, S. N., Lee, J. H., Lim, T. H., Jun, T. W., Lee, D. J., Kim, N., Hwang, D. K., Hu, J. H., Lee, Y. J. and Oh, K. J., “Distributional Understanding of Toxic Heavy Metals in Korean Ordinary Portland Cements Using Statistical Approaches,” *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **26**(7), 644~651(2009).
 15. Song, J.-S., Lee, B.-S. and Kim, J. H., “Comparative Analysis of Cytotoxicity of Fluoride Compounds on Oral Cancer and Osteosarcoma Cells,” *Korean Soc. Environ. Health Toxicol.*, **14**(3), 113~120(1999).
 16. Ko, I.-Y., Jin, B.-S. and Kim, Y.-W., “A Study on the Reuse of Modified and Quenched Converter Slag as Cement Additives,” *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **12**(5), 23~28(2003).
 17. Chu, Y. S., Park, S. H., Seo, S. K. and Park, J. W., “Properties of shrinkage reducing agent and mortar with C12A7 based slag and petroleum cokes ash,” *J. Korea Ceramic Soc.*, **50**(5), 319~325(2013).
 18. SungShin Cement, “Design and construction of mass concrete using low heat blended cement,” p. 16(2014).