高爐슬래그로 부터 製造된 溶融클링커의 鑛物組成과 色度特性[†]

[‡]秋溶植 · 徐聖官 · 任斗熾 · 宋 勳 · 李琮揆 · 李承浩

韓國세라믹技術院 그린세라믹本部

Mineral Composition and Color Properties of Molten Clinker made from Blast Furnace Slag[†]

[‡]Yong Sik Chu, Sung Kwan Seo, Du Hyuk Im, Hun Song, Jong Kyu Lee and Seung Ho Lee

Green Ceramic Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

요 약

용융클링커 제조용 혼합원료 중의 하나로 고로슬래그를 사용하였다. 고로슬래그를 사용한 혼합원료는 용융클링커 제조를 위해 1620에서 용융하였다. 냉각된 클링커는 XRD 패턴으로 클링커 광물의 생성여부를, 색도분석기로 색도를 분석하였다. 용융클링커는 XRD 분석을 통해 OPC 광물과 동등의 클링커 광물을 포함하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 용융시멘트는 OPC보다 백색도가 높아, 색상이 OPC보다 열게 관찰되었다. 용융시멘트의 LSF 및 SM이 높아짐에 따라 백색도는 낮아졌다. 또한 슬래그를 용융시켜 제조한 시멘트 클링커는 고로 슬래그시멘트보다 백색도가 높았다.

주제어 : 용융클링커, 색도, 고로슬래그, 클링커 광물

Abstract

Raw mix of molten clinker was fabricated using blast furnace slag as starting material. Raw mix was melted at 1620 for molten clinker fabrication. Color and mineral composition of molten clinker was investigated by XRD and colorimeter. It was found that the molten clinker contains alite and belite equivalent to OPC clinker mineral and shows higher whiteness value than that of OPC. Whiteness of the molten clinker decreased with LSF and SM. Also the whiteness value of the slag cement using molten clinker was higher than that of common slag cement.

Key Words : Molten Clinker, Color, BF Slag, Clinker Mineral

1. 서 론

국내 제철소의 고로슬래그 발생량은 매년 증가하여 약 800만톤 이상이며, 향후에도 고로의 증설에 따라 계속적으로 증가할 것으로 예상된다.¹⁻²⁾ 그러나 최근 건설 경기는 하강하여 고로슬래그 사용량도 감소할 것으로 추정된다. 따라서 고로슬래그를 대량으로 사용할 수 있는 용도에 대한 근본적 검토가 필요하다.

고로슬래그는 대부분 시멘트 및 콘크리트용 혼합재,

콘크리트용 골재 또는 로반재 등으로 사용되고 있다.³⁻⁴⁾ 이외에도 시멘트 클링커의 일부 원료로 사용되고 있으며, 이는 슬래그가 원료로 혼합되어 소성이 용이해지는 특성을 발현하기 때문이다.⁵⁾ 그러나 원료로서 혼합·사용될 수 있는 슬래그 함량은 5% 전후로 매우 적은 수준이다. 이는 슬래그에 존재하는 성분 함량으로 인하여, 기존 시멘트 클링커용 혼합원료 제조가 용이하지 못하기 때문이다. 즉 기존 시멘트 클링커 제조를 위한 품질계수 (LSF(Lime Saturation Factor) 92, SM(Silica Modulus) 2.5, IM(Iron Modulus) 1.6 수준)을 만족시키기 어렵기 때문이다. 더불어 고로슬래그 활용처와 동일한 시멘트·콘크리트용 플라이애쉬 발생량도 증가하

[†] 2011년 10월 25일 접수, 2011년 11월 28일 1차수정

2011년 12월 9일 수리

[‡] E-mail: yschu@kicet.re.kr

는 추세이다. 국내에서 발생하는 플라이애쉬를 포함한 석탄회의 양은 2000년 약 436만톤으로 1990년의 189만톤에 비해 2배 이상 증가하였으며, 2010년에는 약 736만톤 정도로 추정하고 있다. 이중 약 58%만을 콘크리트 혼합재, 시멘트 원료 등으로 재활용하고 있으나, 나머지는 해안 및 육상매립에 의존하고 있다.⁶⁾ 상기의 현상들로 인하여 고로슬래그 발생량은 증가하나, 사용량은 점차 감소할 것으로 예측되고 있다. 따라서 고로슬래그 활용 증대를 위한 다양한 방안이 도출되어야 하며, 이중 한 방법으로 시멘트 원료로의 사용량 확대를 들 수 있다. 상기에서 언급한 바와 같이 고로슬래그를 시멘트 원료로 대량 사용하기 위해서는 기존 품질계수로는 한계가 있으며, 특히 클링커 품질 측면에서도 좀더 정확한 검토가 필요하다. 또한 고로슬래그는 고로에서 배출시 용융상태를 유지하고 있으며, 이때 용융슬래그의 온도는 약 1500°C에 이른다. 즉 고온의 용융슬래그를 클링커 제조에 이용할 수 있다면 고온의 열원과 슬래그를 동시에 활용할 수 있는 장점을 갖는다. 고로슬래그에는 석회석을 일정부분 대체할 수 있는 CaO가 약 45% 정도 함유되어 있는 특징도 갖는다.

그러므로 본 연구에서는 고로슬래그를 출발원료로 사용하여, 용융클링커를 제조하였다. 이때 혼합원료로 사용되는 고로슬래그 함량을 증대시키기 위해서, 기존 OPC 공정 클링커 품질계수를 벗어난 혼합원료 배합비를 설계하였다. 특히 혼합원료를 용융·냉각하여 클링커화한 후, OPC (Ordinary Portland Cement) 클링커 광물인 alite와 belite 등의 생성 여부 및 색도를 측정하여, OPC 클링커로서의 사용가능성을 검토해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

고로 슬래그를 사용한 시멘트 클링커를 제조하기 위해, 출발원료로는 고로슬래그, 석회석, 규석 및 함철 더스트 등을 사용하였으며, 출발원료는 90 보다 큰 입자의 중량백분율이 10±1%가 되도록 분쇄하여 사용하였다. 분말 원료의 화학분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 고로 슬래그의 주요 성분인 CaO 함량은 45.72%, SiO₂ 34.48% 및 Al₂O₃ 18.50%로 구성되어 있으며, 석회석의 CaO 함량은 49.93%이었다.

클링커 광물의 생성여부 및 색도를 검토하기 위해 LSF와 SM을 Table 2와 같이 변화시켰다. LSF 변화에 따른 특성을 검토하기 위해 SM을 1.6으로 고정하고, LSF는 85, 90 및 95로 변화시켰다. 또한 LSF를 88로 고정한 후 SM을 1.5와 2.0으로, 더불어 IM을 2.0과 2.5로 변화시켜 클링커 특성을 관찰하였다. LSF, SM 및 IM 변동에 따른 혼합원료 (500g)는 혼합수 함량을 분말 대비 25% (125g)로 혼합하여 단광을 제조하였으며, 단광 1개의 무게는 25g으로 하였다. 이후 100°C 조건에서 항량 건조하였다. 건조가 완료된 단광은 백금 도가니에 담아 전기로에서 1620°C에서 30분 동안 유지·용융시켰으며, 이후 1400°C까지 분당 1°C로 서냉하였다. 1400°C에서는 30분 동안 로 내 존치시킨 후 로 내에서 냉각하였다.

용융클링커의 광물상을 관찰하기 위해, 약 1 cm 전후의 클링커를 에폭시수지와 경화제를 혼합·성형한 후 24시간 유지시켜 고화하였다. 고화가 종료된 클링커는 표면을 연마하고 1% NH₄Cl 용액으로 약 5초 동안 에칭하였다. 이후 주사전자현미경 (SM300, 탑콘사, 일본)

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

(Unit:wt%)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ig-Loss	SO ₃
Limestone	0.41	0.10	49.93	1.41	0.30	0.62	0.49	44.03	0.01
BF Slag	34.48	18.50	45.72	4.94	1.00	0.70	0.26	0.01	2.33
Quartzite	95.48	1.18	0.28	0.20	0.24	0.16	0.02	0.47	0.27
Iron Dust	0.34	1.10	0.28	0.20	106.40	0.06	0.04	-7.60	0.02

Table 2. Modulus of Clinker

Modulus	A	B	C	D	E	F
LSF	85	90	95	88	88	88
S M	1.6	1.6	1.6	1.5	2.0	2.0
I M	3.3	3.1	3.0	2.0	2.0	2.5

을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 X-선 회절분석기 (D5005D, 지멘스사, 독일)를 사용하여 광물 생성 여부·특성을 파악하고자 하였다. 용융클링커 90%와 탈황석고 10%를 혼합·분쇄하여 분말도 $4500 \pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$ 인 용융시멘트를 제조하였다. 이후 색도계 (Color-Eye 3100, Gretag Macbeth사, 미국)를 사용하여 용융시멘트의 색도를 분석하였다. 본 연구에서 사용한 색도계는 Fig. 1과 같이 Hunter L, a, b의 색상 공간을 입방체 형태로 표현할 수 있다. L축은 상부에서 하부로 축을 이루고 있으며, L값의 최대치는 100 (흰색)이다. L값이 0인 경우에는 검정색을 측정한 값이다. a와 b는 특별히 수치의 제한은 없으나, a값이 +인 경우에는 Red, -인 경우에는 Green 색상을 나타낸다. 그리고 b값이 -인 경우에는 blue, +인 경우에는 yellow 색상을 의미한다. 시멘트의 백색도를 계산하기 위해서는 “백색 포틀랜드 시

멘트의 백색도 시험 방법” -KS L 5113에 나타난 다음 식 (1)을 사용하였다.

$$\text{헌터식 백색도} = 100 - \sqrt{(100-L)^2 + a^2 + b^2} \dots\dots (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 클링커 성분 분석

각각의 품질계수별로 제조된 클링커의 화학분석 결과를 Table 3에 나타내었다. A, B, C는 LSF를 변화시킨 클링커이며, D와 E는 SM을 변화시킨 클링커이다. 주요 성분인 CaO와 SiO₂ 함량을 비교해보면, LSF의 증가에 따라 즉 C 클링커로 갈수록 CaO 함량은 증가하며, SiO₂ 함량은 소폭 감소하는 경향을 나타내었다. SM의 증가에 따라서는 SiO₂는 1.36%, CaO는 1.14% 증가하였다. 이외 Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 MgO 함량 비교시, LSF의 증가에 따라 Fe₂O₃는 증가하나, Al₂O₃와 MgO는 소량씩 감소하는 특징이 있다. SM의 증가에 따라서는 3성분 함량이 모두 감소하는 추세이다. 이러한 화학성분들의 함량 변화는 클링커 광물생성 등에 영향을 줄 수 있으며, 더불어 클링커 색도에도 영향을 줄 수 있다.⁷⁻⁸⁾ 또한 용융클링커 내부로 산소가 침투하기 쉽지 않기 때문에, 클링커는 환원분위기에서 소성된 것과 유사한 색도 등을 발현할 수도 있다.

Y. Komukai 등은 MgO 함량 및 냉각조건이 클링커 색도에 영향을 준다고 발표하였으며, 특히 MgO 함량이 높을수록 b값이 감소한다고 하였다.(Fig. 2 참조) 또한 로내 분위기에 따라, 즉 환원분위기(질소가스 투입)에서는 냉각온도에 따라 MgO가 함유된 클링커에서 b값이 급격히 증가하는 현상을 관찰하였다. 이러한 현상은 클링커 화학성분 중 FeO 함량 증가와 밀접한 관련이 있는 것으로 추정하고 있으며, 이는 환원분위기에서 Fe₂O₃가 점차 Fe₃O₄, FeO로 변환되기 때문이다. 이러

Fig. 1. Schematic diagram of Hunter L, a and b.

Table 3. Chemical Composition of Clinker

Comp.	Chemical composition (Unit:wt%)					
	A	B	C	D	E	F
SiO ₂	20.59	19.76	19.01	19.78	21.14	21.38
Al ₂ O ₃	9.87	9.41	8.98	8.96	7.11	7.24
CaO	60.48	61.63	62.69	60.75	61.89	62.22
Fe ₂ O ₃	2.96	2.99	3.01	4.38	3.60	2.87
MgO	3.67	3.61	3.57	3.50	3.19	3.22

Fig. 2. Color variation of clinker.

Fig. 3. XRD patterns of clinkers.

한 현상은 Frederick M. Lea 등의 문헌에서도 보고되고 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 즉 로내 분위기가 클링커의 색도 변화에 충분히 영향을 줄 수 있음을 확인한 것이다. 그러므로 본 연구에서도 클링커 용융 및 성분의 변화가 관찰되므로, Y. Komukai 및 Lea 등과 유사한 특징을 발현한 것으로 추정된다.

3.2. 용융클링커 광물 분석

대표적 용융클링커인 A와 C의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 각 XRD에서는 클링커 4대 광물인 alite ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), belite ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), aluminat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) 및 ferrite ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) 등이 관찰되었다. 이는 시멘트공정에서 제조되는 클링커 광물과 동일한 것이기도 하다. 또한 LSF가 85인 A 클링커보다 LSF가 95인 C 클링커에서 32.2° 부근의 alite 광물피크 강도가 높게 나타나는 일반적 특징을 발현하였다.¹¹⁾

클링커의 미세구조를 관찰하기 위한 주사전자현미경

사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서와 같이 OPC 클링커에서 일반적으로 관찰되는 alite, belite 및 간극상 등의 광물을, 또한 alite에 함유된 belite, 미세균열 특징 등도 관찰할 수 있었다.¹²⁾ 즉 용융법으로 제조한 클링커에서도 XRD 패턴과 미세구조 관찰을 통하여 OPC 클링커와 동등의 결정들이 생성될 수 있음을 확인하였다.

3.3. 용융시멘트 색도 분석

상기 3.2에서와 같이 용융법으로 제조한 클링커에서도 4대 광물이 충분히 생성된다는 것을 확인한 후, 용융시멘트를 제조하여 색도를 분석하였다. OPC와 동일한 Hunter L, a, b 값을 측정하였으며, 대표적 색도 일례를 Fig. 5에 나타내었다.⁹⁻¹⁰⁾ Fig. 5에서와 같이 OPC 대비 용융시멘트는 노란-회색, 시중유통 슬래그시멘트 대비 용융클링커 50%와 슬래그 미분말 50%를 혼합한 시멘트는 옅은 회색을 나타내었다.

국내외에서 유통되는 OPC의 색도를 Table 4에 나타내었으며, L (평균)은 61.35, a -0.07, b 9.36이다.

Fig. 4. SEM image of E clinker.

Fig. 5. Color of cements.

Hunter식 (1)에 따라 계산된 백색도의 평균은 60.24이었다. 그러나 Table 5에 나타난 용융시멘트의 L (평균)은 70.75, a 1.42, b 10.98 및 백색도 68.71이었다. 즉 용융시멘트의 L 값이 9.4 높았으며, a는 1.49, b는 1.62, 백색도는 8.47이 높았다. 이는 OPC 보다 용융시멘트에서 흰색, 노란색 및 붉은색 계열이 좀 더 강하게 발현된다는 것을 의미한다. 이는 클링커의 색도가 킬른 분위기, 주요 성분함량 및 미량성분 등에 의해 영향을 받기 때문이다. 대표적으로 용융클링커에서는 로 내부 산소가 용융클링커로 침투하기 어려워 환원분위기가 유지되기 때문이다. LSF가 증가할수록 (A, B, C 클링커) L과 백색도가 감소하였으며, SM이 증가하는 D와 E 클링커에서도 유사한 결과가 도출되었다. 이는 고로슬래그 함량 감소에 따른 상대적 액상생성의 어려움으로, 환원분위기가 일부 산화분위기로 전환되기 때문으로 사료된다. 환원분위기와 더불어 MgO 함량도 영향을 미칠 것으로 판단되며, 이는 Table 5의 색도분석으로부터 유추될 수 있다. LSF (859095) 및 SM (1.52.0) 상승에 따라 b 값이 증가하며, 이때 A, B, C의 MgO 함량은

각각 3.67%, 3.61%, 3.57%로 소폭 감소한다. 또한 D와 E의 MgO 함량은 3.50%에서 3.19%로 감소한다. MgO 함량 감소폭이 상대적으로 큰 (LSF 변동시 0.1%, SM 변동시 0.31%), SM 변화조건에서 b 값의 상승폭 (LSF 변동시 0.5, SM 변동시 2.98)도 크다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Y. Komukai 등의 MgO 함량이 감소할수록 b가 상승한다는 주장과 유사한 결과이기도 하다. 더불어 C 용융시멘트와 슬래그를 각각 50%씩 혼합하여 제조한 혼합시멘트의 색도를 분석하였으며, 비교대상은 시중판매 슬래그시멘트로 하였다. Table 6에서와 같이 슬래그시멘트류의 L과 백색도는 OPC 및 용융시멘트보다 증가하였으나, a와 b는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 슬래그 미분말의 색상이 흰색에 가까워, 슬래그 혼합시 최종 혼합시멘트의 L과 백색도 증가에 기여했기 때문이다. 용융시멘트를 사용한 슬래그시멘트는 시중유통 슬래그시멘트보다 L 및 백색도가 크게 증가하기도 하였다. 결과적으로 흰색에 가까운 슬래그 미분말의 색상이 제조시멘트의 색도에 많은 영향을 미친 것으로 판단된다.

Table 4. Color of Ordinary Portland Cements

No.		L	a	b	Whiteness
Domestic	H	58.6	-0.01	9.06	57.63
	L	61.7	-0.16	9.10	60.66
Japan	D	62.1	-0.15	9.15	61.02
	S	63.0	0.03	10.13	61.65
Ave.		61.35	-0.07	9.36	60.24

Table 5. Color of Molten Clinkers

No.		L	a	b	Whiteness
LSF	A	72.4	1.74	10.05	70.58
	B	71.8	1.74	10.20	69.96
	C	69.9	1.78	10.55	68.01
SM - IM	D	72.7	1.13	10.29	70.78
	E	69.3	1.05	13.27	66.56
	F	68.4	1.05	11.50	66.39
Ave.		70.75	1.42	10.98	68.71

Table 6. Color of Slag Cement and “C” Clinker+Slag Powder

No.	L	a	b	Whiteness
Slag Cement	70.11	-0.20	6.36	69.44
“C” Clinker + Slag Powder	78.72	1.26	7.82	77.29

4. 결 론

고로슬래그를 용융클링커 제조용 주원료로 하여, 시멘트 클링커를 제조하고자 하였다. 이때 용융클링커 내부에도 OPC 클링커에 존재하는 4대 광물이 생성되는 지를 검토하였으며, 용융클링커를 사용한 용융시멘트의 색도도 분석하고자 하였다.

본 연구에서는 용융 냉각된 클링커의 XRD 분석과 미세구조 관찰을 통해 OPC 광물과 동등의 클링커 광물이 생성됨을 확인하였다. 또한 용융클링커의 LSF 상승에 따라 alite 광물 함량도 증가함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 OPC 클링커에서도 관찰되는 대표적 특징이기도 하다. 용융클링커의 색상은 OPC보다 L과 백색도가 높았으며, b도 높아지는 현상이 관찰되었다. LSF의 증가에 따라서 L과 백색도는 감소하였으며, SM의 증가에 따라서도 유사한 경향이 발견되었다. 상기의 현상들은 환원분위기에 의해 좌우되며, 더불어 MgO 함량에 의해서도 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 용융

클링커를 사용하여 제조된 혼합시멘트는 시중유통 슬래그시멘트 및 용융클링커 자체보다 L과 백색도가 증가하는 특성도 발현하였다.

참고문헌

- 고경택 외 3인, 2011: 무시멘트 알칼리 활성 모르타르의 수축 및 내구성 평가, 한국자원리사이클링학회, **20**(3), pp. 40-47.
- 이승현 외 10인, 2009 : 시멘트산업 중장기 수요예측 및 경쟁력 강화방안, 한국세라믹학회, pp. 72-79.
- Xinghua Fu et al., 2000: *Studies on high-strength slag and fly ash compound cement*, Cem. Concr. Res., **30**, pp. 1239-1243.
- L. Števíla, J. Madej, J. Kozánková and J. Madejová, 1994: *Hydration products at the blastfurnace slag aggregate-cement paste interface*, Cem. Concr. Res., **24**, pp. 413-423.
- J Hill, J.H Sharp, 2002: *The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels*,

- Cem. Concr. Comp., **24**, pp. 191-199.
6. 지식경제부 보도자료, 2007: *화력발전소 석탄재 재활용 길 열려*
  7. Yoshio Ono, 1995: *Fundamental microscopy of portland cement clinker*, Chichibu Onoda Cement corporation, pp. 12-15.
  8. T Stanek, P Sulovský, 2002: *The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement*, Cem. Concr. Res., **32**, pp. 1169-1175.
  9. M. Ichikawa and Y. Komukai, 1993: *Effect of Burning Condition and Minor Components on the Color of Portland Cement Clinker*, Cem. Concr. Res., **23**, pp. 933-938.
  10. Frederick M Lea, 1970: *The Chemistry of Cement and Concrete*, Third edition, pp. 152-153.
  11. 日本セメント協會 編輯部, 1996: *C&C エンサイクロペデア*, 日本セメント協會, pp. 69-71.
  12. Donald H. Campbell, 1986: *Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker*, pp. 55-97.

秋 溶 植

- 한양대학교 무기재료공학 박사
  - 현재 한국세라믹기술원 책임연구원
-

徐 聖 官

- 숭실대학교 화학 학사
  - 한국세라믹기술원 위촉연구원
-

任 斗 熾

- 한양대학교 무기재료공학 석사과정
  - 한국세라믹기술원 학생연구원
-

宋 勳

- 동경대학 건축공학 박사
  - 한국세라믹기술원 선임연구원
-

李 琮 揆

- 동경공업대학 무기재료공학 박사
  - 한국세라믹기술원 책임연구원
-

李 承 浩

- 부산대학교 재료공학 박사
  - 한국세라믹기술원 수석연구원
-