

## 제강 2차 정련 슬래그의 CSA 특수 시멘트로의 재활용 기술 개발

서창우<sup>1</sup>, 석민오<sup>1</sup>, 김선효<sup>1</sup>, 한상진<sup>2</sup>, 박승호<sup>2</sup>, 조규용<sup>2</sup>  
포항공과대학교<sup>1</sup>, (주)케이알티<sup>2</sup>

### Development of ladle slag recycling technology for CSA(Calcium Sulfo Aluminate) special cement production

Chang-Woo Seo<sup>1</sup>, Min-Oh Suk<sup>1</sup>, Seon-Hyo Kim<sup>1</sup>, Sang-Jin Han<sup>2</sup>, Sung-Ho Park<sup>2</sup>, Kyu-Yong Jo<sup>2</sup>  
POSTECH (Pohang University of Science and Technology)<sup>1</sup>,  
KRT (Korea Resource&Recycling Technology) Co.,Ltd.<sup>2</sup>

#### 서론

제철소의 여러 공정에서는 다양한 형태의 슬래그가 발생한다. 이들 슬래그는 폐기물로 분류되어 현재까지는 그 일부만 사용되고 있을 뿐 거의 전량 폐기되고 있다. 이러한 시점에서 제철공정에서의 부산물인 슬래그의 재활용은 매우 중요한 문제라 할 수 있다. 레이들 슬래그는 탈황, 탈인 등의 목적으로 처리되는 레이들 로(Ladle Furnace)에서 발생하는 슬래그로서 그 목적상 주성분이 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등으로 구성되어 있다. 이들 구성 성분은 SO<sub>3</sub> 성분만이 부족할 뿐 CSA(Calcium Sulfo Aluminate, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S) 구성성분과 거의 유사하다. 따라서 이들의 화학조성에 SO<sub>3</sub>원으로서 석고를 첨가한다면 국내에 매장량이 전혀 없는 보오크사이트 대체 재료로 사용하여 CSA계 재료의 제조에 활용할 수 있을 것이다.

시멘트의 초기 수화 기구를 주도하는 물질은 C<sub>3</sub>A로서 시멘트에 함유되어 있는 석고와의 반응에 의해 ettringite(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O)가 생성되는 기구에 기초한다. 그러나 시멘트에 함유되어 있는 석고는 단순히 시멘트의 응결을 조절하기 위한 매체로서 활용될 뿐, 시멘트를 다양한 용도로 활용하기 위해서는 시멘트에 혼화재료를 첨가하여 사용하는데, 그 대표적인 재료로 사용되는 것이 CSA 이다. CSA는 일명 Hauyne이라고도 불리우며, 수화시에 시멘트의 구성광물인 C<sub>3</sub>A와 반응하여 침상형의 ettringite라는 결정체를 생성한다. CSA는 ettringite 결정 생성시의 수화열 및 결정 생성압 등에 의해 시멘트에 속경성, 팽창성, 조강성을 부여하게 된다.

본 연구에서는 이런 CSA계 재료의 제조 공정 및 특성을 고찰하고, 본 개발의 주재료인 레이들 슬래그를 이용한 CSA계 재료의 제조 및 제조된 CSA계 재료의 특성을 검토하였다.

#### I. 이론

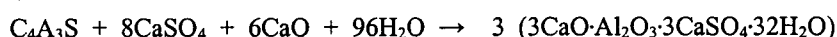
##### 1. CSA의 결정구조

Hauyne 광물의 결정학적 연구는 1952년 Ragozina에 의해 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> 3성분계에서의 광물생성에 관한 연구에서 비롯되었으며 Peixing등이 보고한 이 광물의 결정구조는 각 마디에 연결된 Al-O 사면체 group으로 이루어지는 porous crystal framework로 구성되어 있다. Framework내의 단일 cell에는 마디점에 의한 4개의 Al-O 사면체로부터 연결된 4개의 사각형

고리가 있고, 이것은 {001} 축과 평행한 방향에서 4개의 사각형 axial hole path를 형성한다. 이 hole path 내부에 S-O의 다른 사면체가 1/4 배위와 3/4 배위에 각각 위치한다. 또 모든 사각형 고리는 Al-O 사면체와 결합하여 {001} 축과 평행한 방향으로 8개의 육각형 axial hole path를 형성한다.  $\text{Ca}^{2+}$  이온은 이 axial hole path에서 0배위와 1/2배위에 위치한다.

## 2. Ettringite 생성에 의한 수화팽창

수화반응 과정에서 팽창을 일으키는 ettringite는 팽창클링커의 주요성분인 칼슘 설포 알루미늄하이드레이트( $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ ),  $\text{CaSO}_4$  및  $\text{CaO}$ 의 수화반응으로 생성되며, 일반 포트랜드 시멘트에서는  $\text{C}_3\text{A}$ (알루미늄산 3석회) 성분과 석고(gypsum)가 반응하여 생성된다. ettringite는 수화반응 초기에 침상결정으로 생성, 성장하며 용액 중에 황산이온이 소모되면 모노설페이트( $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )로 변환된다. 팽창재가 ettringite를 생성할 때 이론적인 화학량론적으로는 수축하는 것으로 계산되나 실제로는 용적증가가 생겨 팽창하게 된다. 이 팽창은 ettringite의 생성속도와 시멘트 페이스트의 수화경화속도에 관계되고, ettringite의 생성량과 시멘트 경화체 결정의 성장이 팽창력의 주요인인 것으로 알려져 있다. 팽창재 또는 팽창성 수축보상재에 있어서 ettringite의 생성반응식을 표시하면 다음과 같다.



## II. 실험

2차 정련슬래그의 물성을 파악한 후 CSA를 합성하기 위한 화학량론적인 물비를 계산하여 2성분계(슬래그+무수석고) 및 3성분계(슬래그+무수석고+생석회)에 대한 융점분석을 FACT<sup>®</sup> 프로그램을 이용하여 조사하였고, 이를 통하여 소성온도를 예측 할 수 있었다. 또한 2성분계는 슬래그/무수석고, 3성분계는 슬래그/무수석고/생석회의 배합비를 달리하여 혼합한 후 소성온도에 따른 상전이를 파악하기 위하여 950℃, 1050℃, 1150℃의 세 가지 범위에서 소성을 하였으며 그 결과 대부분이 1150℃범위에서 CSA의 주요 결정상인  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 가 생성됨을 알 수 있었다.

결정상분석을 위하여는 XRD의 Pattern 분석을 하였고 CSA의 기준 XRD-pattern data를 근거로  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 의 합성율을 향상시키고자 2성분계 및 3성분계의 배합비를 조정할 수 있었다. 혼합은 ball mill로 실시하였고 성형은 press를 이용한 압축성형과 pelletizer를 이용한 구형체제조 등을 병행하여 실시하였다.

## III. 결과 및 토론

### 1. XRD 분석결과

기존의 수입 CSA와 본 실험에서 합성한 CSA의 수화특성에 대한 XRD 결과를 Figure 1에 나타내었다. OPC에 각각의 CSA를 10%씩 치환 첨가한 후 결정상의 생성여부를 관찰한 결

과, 기존의 수입 CSA와 본 실험에서 합성한 CSA는 모두 유사한 결정의 생성을 나타내었다. 또한  $2\theta$  값  $18^\circ$  부근의  $\text{Ca(OH)}_2$ 와  $30^\circ$  전후의 C-S-H 수화물의 생성 peak 역시 두 재료에서 모두 유사한 경향을 나타내고 있으며, 따라서 합성한 CSA는 기존의 수입 CSA와 비교하여 수화물 생성이 매우 유사함을 확인할 수 있다.

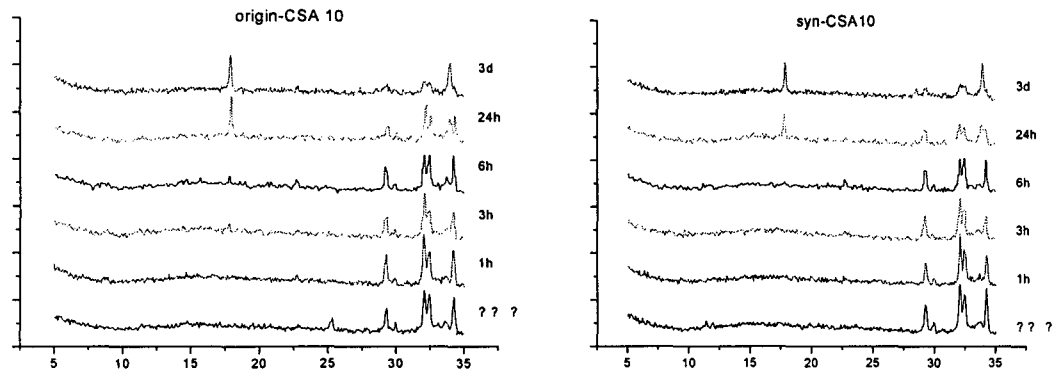
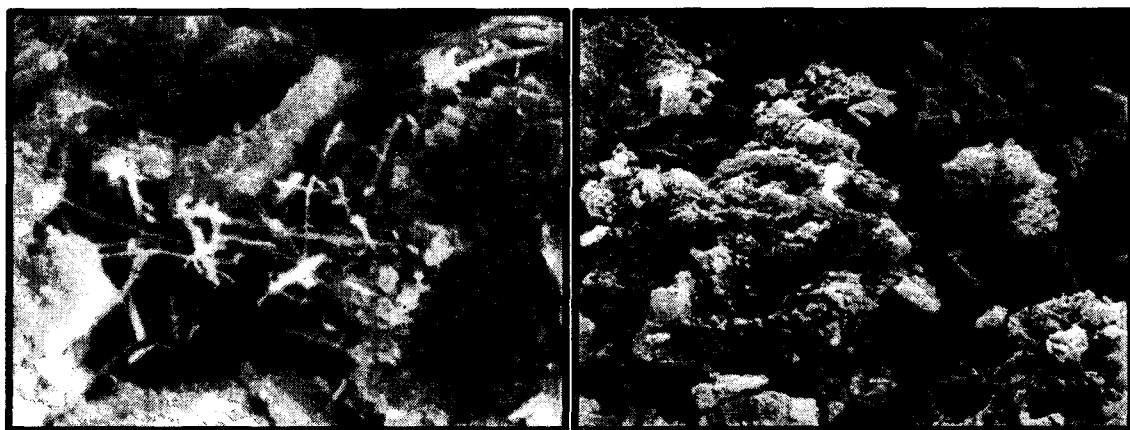


Figure 1 XRD result of Hydrate for origin and synthetic CSA

## 2. SEM 분석결과

수입 CSA를 사용한 cement 수화물과 본 실험에서 합성한 CSA를 사용한 cement 수화물의 SEM 결과에서는 Figure 2와 같이 모두 ettringite 결정이 잘 발달되어 있음을 확인 할 수 있다



origin CSA                      synthetic CSA

Figure 2 SEM image of import and synthetic CSA

## 3. 제강 2차 정련 슬래그를 이용한 유사 CSA 합성 결과

Figure 3에서  $950^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소성한 결과는 CSA peak을 발견할 수 없으며, 2차 정련 슬래그의 성분과 미반응  $\text{CaSO}_4$  가 그대로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 figure 4의

[illegible][illegible][illegible]

Qualitative analysis (Verification)

Sample No. 7  
File HQ 0010  
Comment  
Date 04-Mar-83 14:37  
Operator MALT  
Wasp

#### 4. 길이 변화 시험

- 206 -

합성 CSA, 무수석고, 생석회 등의 배합비를 달리하여 팽창실험을 실시하였다. 길이변화 시험 결과는 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 알 수 있듯이 합성 CSA와 수입 CSA의 길이 변화 결과는 매우 유사하게 나타나며, 무수석고와 생석회를 배합한 합성 CSA의 팽창 효과는 매우 높게 나타남을 알 수 있다.

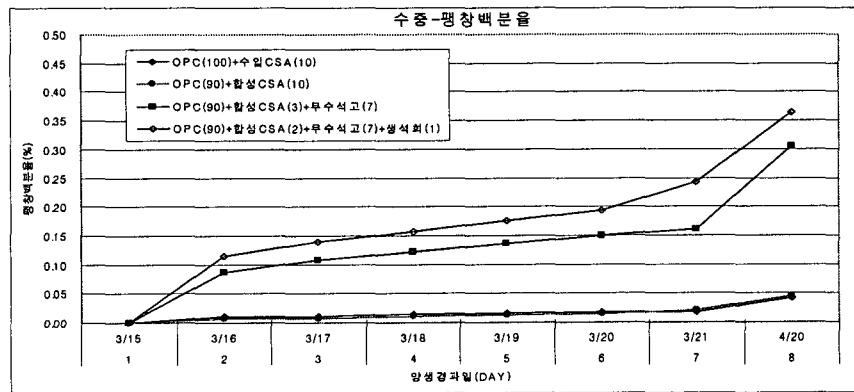


Figure 7. Length variation of synthetic CSA

#### 결론

1. 2차 정련 슬래그와 석고만 사용하여 CSA를 합성하는 경우 미반응의 석고가 상당량 잔재하나, 제철소에서 발생하는 lime sludge를 석고 분해 방지 및 CSA합성 보조용으로 사용할 경우 미반응 석고가 잔재하지 않아, sludge 재활용 차원에서 lime sludge의 사용은 매우 효과적이었다.
2. 합성 CSA는 재령 초기부터 ettringite를 생성하며, 수입산 CSA와 유사한 수화물을 생성하고, 길이변화율등도 매우 유사하여 수입산 CSA를 대체할 수 있다..
3. 수입산 CSA와 합성 CSA의 SEM 분석으로부터 유사한 needle shape 구조를 가지며 기타 물성에서 동일하거나 우수하게 나타남으로서, 수입 CSA 대체용 재료로의 활용이 매우 크다.

#### 참고문헌

- [1] J. Beretka, B. devito, L. Samtoro, N. Sherman, G. L. Valenti, "Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminates - based Cements Derived from Industrial Process Wates", Cem. Conc. Res, Vol.23, P.1205~1214 (1993).
- [2] R. Kondo, "Synthesis and Crystallography of the Compound Belong to Hauyne Structure", J. Cerm. Assoc. Japan, 73, 1, (1965).
- [3] P. K. Mehta, "Effect of Lime on Hydration Pastes, Containing Gypsum and Calcium Aluminate or Calcium Sulphoaluminates", J. Amer. Ceram. Soc. 56, (6), p.315 (1973).
- [4] A. Gabrisova, J. Havlica and S. Sahu, "Stability of Calcium Sulphoaluminate Hydrates in Water Solutions with Various pH Values", Cem. and Conc., Vol.21. p.1023~1027 (1991).
- [5] H. J. Kuzel and M. Hauner, "Chemical and Crystallographic Properties of Calcium Sulphate Hemihydrate and Anhydrite III", ZKG, NO. 12, p.628~632 (1988).
- [6] 윤성원, 노재성, "산업폐기물을 이용한 CSA계 팽창재 제조 및 응용", 콘크리트학회 논문집 : Vol.16 No.3, p.369~374 (2004).