

高爐 Slag 및 Fly Ash의 利用에 관하여

全 宗 協

<太原物産蔚山工場試驗室長>

I. 高爐 Slag 의 利用

1973年 浦項製鐵의 高爐 slag 의 出現으로 高爐 slag 를 利用한 肥料가 生産되기 시작하였고 1975年 初盤부터는 一部 시멘트 會社가 水滓를 시멘트의 增量材로 利用하기 시작하였다.

水滓의 경우는 鑄物銑爐分 50,000~60,000톤/年 程度이므로 量的인 面에서 需要를 充當할 수 없는 실정이었다. slag 의 總量은 約 400,000톤/年이지만 高爐分은 淡水 처리가 안되었다는 點이다.

이런 點에서 一部 會社에서는 海水로 처리된 slag 를 粘土代用으로 즉 시멘트중의 Al_2O_3 分을 보충하는 程度로 利用하고 있다. 그러나 今後 浦項製鐵의 既存設備 및 增設分高爐가 淡水에 의하여 水滓化되면 高爐 slag 를 利用한 高爐 시멘트 및 特殊骨材가 本格的으로 出現될 것이 豫想된다.

이런 경우 國內 시멘트는 포틀랜드 시멘트와 高爐 시멘트로 大別될 것이고 그 量 또한 浦項製鐵 增設에 의한 生産量 增加와 더불어 增加될

것이다.

高爐 slag 의 肥料로서의 利用, 시멘트 增量材로서의 利用 등은 實現이 되었지만 骨材로서의 利用은 되지 않고 있다는 點에서 今後 어떤 형태의 製品이든간에 高爐 slag 를 利用한 骨材의 開發이 이루어질 것으로 豫想된다.

1. 高爐 시멘트

1) 高爐 시멘트의 開發

우선 시멘트의 發展史를 본다면 시멘트를 使用한 最古의 築造物은 石灰와 石膏를 材料로 한 5,000年前 이집트의 「피라미드」로 알려져 있다. 그리스인이 火山灰를 Santorin 島로부터, 로마인이 Vesuvius 火山 부근에서 採取 이를 粉碎하여 石灰와 모래를 混合하여 使用하였는데 前者를 Santorin, 後者를 Puzzolana 라 하였다. 로마帝國의 隆盛과 더불어 火山灰, 消石灰, 몰탈의 技術이 歐洲各地에 波及되어 歐洲에서도 優秀한 火山灰가 發見되었다.

1756年 英國 Eddystone 燈臺의 建設 請負를 맡은 John Smeaton 은 粘土分이 많은 石灰石을

<表-1>

火山灰와 高爐 slag 의 化學成分

(單位: %)

項	化學成分	化學成分											
		Ig·loss	Insol.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SO ₃	S	鹽基性度
火山灰 A		0.30	71.36	14.80		2.81	6.45		2.52	2.12			
" B		6.18		46.50		18.70	10.85		9.60	3.04			
" C		6.28		69.50		11.40	2.52		1.80	2.95			
高爐 slag A		0.12	0.36	31.54	2.17	16.49	0.01	1.01	40.63	5.42	0.03	1.12	1.98
" B		2.68	1.34	32.21		10.56	1.03	0.23	39.50	9.65	0.19	1.40	1.34
" C		1.06		35.30	0.58	11.84	0.83	0.92	40.27	6.78	0.10	0.70	1.67

註: 高爐 slag C 는 浦項製鐵 slag 인.

燒成하여 優秀한 水硬性石灰를 發明하였고 그 後 1796年 英國의 Parker 와 佛蘭西의 L.J. Vicat 은 石灰石과 粘質岩石을 混合燒成하여 시멘트를 만들었는데 이를 포틀랜드 시멘트 發明의 發端으로 보고 있다.

1824年 英國 Leeds 市の 벽돌工 Joseph Aspdin (1779~1855)이 石灰石과 粘土를 混合燒成하여 塊를 만들어 이를 粉碎한 結果 優秀한 水硬性的 시멘트를 얻어 特許를 획득하게 되었고 이 시멘트의 色相이 英國의 포틀랜드島에 있는 石灰岩의 色과 비슷하여 포틀랜드 시멘트라 불렀는데 이것이 포틀랜드 시멘트의 語源이 되었다.

1856年 Aspdin의 製法이 獨일에 導入되어 포틀랜드 시멘트 工場을 起工, 本格的인 高溫燒成을 하게 됨으로써 各國에 포틀랜드 시멘트의 工業化가 波及되었다. 1877年 獨일에서는 시멘트 協會가 設立되면서 포틀랜드 시멘트의 規格을 制定하기에 이르렀고 1898년에는 日本에서 1904년에는 英國, 美國 등 各國에서 포틀랜드 시멘트 規格이 制定됨으로써 品質에 대한 研究가 활발해졌다.

高爐 slag 시멘트의 開發은 1862年 獨일에서 포틀랜드 시멘트의 發達과 더불어 크링카를 主體로 한 高爐 slag 혹은 火山灰, 珪酸質混合材를 混合한 포틀랜드 시멘트를 만들었는데 本格的인 高爐 시멘트는 1865年 Michaëlis 이 高爐 slag 약 30%를 clinker 에 混合粉碎하여 耐水性이 강한 高爐 slag 시멘트를 開發하면서부터이다.

그 後 高爐 slag 를 多量混合한 高爐 시멘트가 發達하여 포틀랜드 시멘트와 더불어 水和熱이 적은 高爐 slag 시멘트가 널리 普及되었다.

2) 國內의 高爐 slag 量 및 化學成分

高爐 slag 는 製鐵所의 溶鑛爐에서 鐵鑛石, 生石灰, 코크스를 混合하여 銑鐵을 製造하고 얻어지는 副産物인 바 포틀랜드 시멘트의 增量材 또는 高爐 시멘트로서 使用可能하려면 slag 를 淡水로 急冷시켜 潛在水硬性이 있는 高爐急冷 slag

<表-2> slag 의 量

年度	水 滓 1,000톤/年	備 考
1976年 2月 現	60	鑄物銑爐分 slag
'77	850	'76. 6月 2,600,000톤/年으로 增設이 되고 既存 및 增設分 爐가 모두 水滓化될 경우
'78	"	
'79	1,800	'78年 5,500,000톤/年으로 增設이 되고 모두 水滓化될 경우
'80	"	
'81	"	
'82	"	
'83	"	
'84	"	
'85	"	
'86	"	
'87	2,800	'86年 8,500,000톤/年으로 增設이 되고 모두 水滓化될 경우

註: 위의 年度別 水滓의 量은 浦項製鐵의 增設을 감안한 推定量인.

(高爐水滓)라야 한다.

一般的으로 高爐 slag 를 化學成分에 의하여 slag 의 品質을 判定할 때는 CaO 成分이 많고 SiO₂ 成分이 적어 鹽基性度가 높은 것이 좋다. 즉 鹽基性度는 $\frac{CaO+MgO+Al_2O_3}{SiO_2} > 1.4$ 이어야 한다. 上記 規格의 slag 는 國內에서 浦項製鐵 slag 外에는 없으므로 자연 國內 slag 의 量은 浦項製鐵 slag 中 水滓에 局限된다.

① slag 量

slag 의 年度別 推定生産量은 <表-2> 와 같다.

② slag 의 化學成分

slag 의 化學成分은 <表-3> 과 같다.

3) 高爐 시멘트의 種類와 特性 및 用途

高爐 시멘트의 種類와 特性 및 用途는 <表-4> 와 같다.

4) slag 의 利用과 시멘트 生産量과의 比較

浦項製鐵의 slag 全量이 高爐 시멘트(40% slag 混入), 肥料 및 特殊骨材로 利用될 경우 國內의 시멘트 生産推定量을 對比(但 別도 高爐 시멘트

<表-3> slag 의 化學成分

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Ig·loss	鹽基性度
40.27	35.30	11.84	6.78	0.70	0.83	0.92	0.58	1.06	1.67

<表-4>

高爐 시멘트의 種類와 特性 및 用途

種類	項	水 滓 混 合 率	特 性	用 途
高 爐 시 멘 트	A	30%以下	耐水性이 強하다. 水和熱이 적다. "	댐 工 事 用 및 大 塊 콘크리트用
"	B	30~60%		
"	C	60~70%		

<表-5>

slag 의 利用과 시멘트 生産量과의 比較

(單位 : 1,000톤/年)

年度	水 滓 및 粉 生 石 灰		水 滓 使 用 量			포틀랜드 시멘트 導用 生産時의 生産能力	포틀랜드 시멘트와 高爐 시멘트 對比			
	水 滓	粉 生 石 灰	肥 料	骨 材	高 爐 灰		포틀랜드 시멘트	高 爐 灰	시 멘 트 計	高 爐 시멘트 (%)
'77	850	7.2	200	100	550	13,500	12,640	1,430	14,070	10.2
'78	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
'79	1,800	15	"	200	1,400	"	11,320	3,640	14,960	24.3
'80	"	"	"	"	"	20,000	17,820	3,640	21,460	17.0
'81	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
'82	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
'83	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
'84	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
'85	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
'86	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
'87	2,800	24	"	300	2,300	"	16,410	5,980	22,390	26.7

註 : 위의 slag 使用量은 現在 肥料에 使用되는 slag 의 實績量, 骨材가 開發되었을시의 粉生石灰量을 감안한 使用豫想量, 그 나머지 全量이 高爐 시멘트에 使用되는 것으로 推定한 豫想量임.

工場이 생기지 않고 既存 시멘트 會社에서 병용 生産할 경우) 해 보면 <表-5> 와 같다.

5) 포틀랜드 시멘트와 高爐 시멘트의 原價比較

포틀랜드 시멘트와 高爐 시멘트(40% slag 混入)의 工場製造原價를 比較해 보면 <表-7> 과 같다.

2. 肥 料

현재 H社에서 高爐 slag 를 利用한 肥料를 生産하고 있다. 그러나 그에 관한 자세한 內容이나 資料를 提示하지 못함을 유감으로 생각하며 다음에 기회가 있을 것으로 믿는다.

3. 骨 材

高爐 slag 를 利用한 骨材는 아직 開發되지 않았지만 우선 高強度 輕量 벽돌이나 블럭으로서 開發될 可能性이 많다. 그 理由를 찾아 보면 다음과 같다.

1) 原料確保의 容易

slag 와 같이 原材料로 使用될 生石灰의 취득이 용이하다는 點이다. 즉 浦項製鐵 高爐의 原材料로 使用되는 生石灰는 5mm over size 에 限

<表-6> 粉生石灰(5mm under size)量 및 化學成分

① 粉生石灰量

年度	項	粉生石灰量 (톤/年)	備 考
'76		3,600	
'77		7,200	
'78		"	
'79		15,000	
⋮		"	
⋮		"	
⋮		"	
'87		24,000	

② 化學成分

SiO ₂ + R ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig·loss	計
4.0	92.0	0.9	2.3	99.2

<表-7>

포틀랜드 시멘트와 高爐 시멘트의 原價比較

		포틀랜드 시멘트	高爐 시멘트	差	
				差額	差(%)
原單位 原材料單價	clinker(T/T cement)	0.979	0.586		
	slag (")	—	0.392		
	gypsum(")	0.041	0.041		
	paper bag(袋/T cement)	26	26		
	clinker(원/T)	8,500	8,500		
	slag (원/T)	—	1,700(到着價)		
	gypsum(원/T)	7,800(到着價)	7,800(")		
	paper bag(원/袋)	65(")	65(")		
工場製造原價 (원/T cement)		13,166	10,491	2,675	25.5
1. 材料費 (원/T cement)		10,316	7,641	2,675	35.0
	1) clinker	$8,500 \times 0.979 = 8,322$	$8,500 \times 0.586 = 4,981$		
	2) slag	—	$1,700 \times 0.392 = 666$		
	3) gypsum	$7,800 \times 0.041 = 304$	$7,800 \times 0.041 = 304$		
	4) paper bag	$65 \times 26 = 1,690$	$65 \times 26 = 1,690$		
2. 勞務費 (원/T cement)		650	650	—	—
3. 經費 (원/T cement)		2,200	2,200	—	—
	1) 福利厚生費				
	2) 旅費, 交通費				
	3) 通信費				
	4) 動力費				
	5) 消耗品費				
	6) 稅金과 公課金				
	7) 減却費				
	8) 保險料				
	9) 修繕費				
	10) 車輛費				
	11) 水道光熱費				
	12) 機密費				
	13) 圖書費				
	14) 緒掛費				
	15) 用役費				
	16) 雜費				

註: 1) 위의 크링카 單價 및 勞務費, 經費는 단지 포틀랜드 시멘트와 高爐 시멘트의 製造原價差를 對比하기 위한 假想值임.
2) 勞務費 및 經費는 半製品인 크링카를 完製品으로 製造하기까지의 費用임.

하여 使用이 可能하므로 石灰爐에서 生産되는 石灰中 약 2%에 해당하는 5 mm under size의 生石灰는 폐기 副產物로 처리되고 있다. 이런 點에서 slag 生石灰 등의 原材料 확보가 低廉한 가격으로 용이하다.

2) 製品의 優秀性

高強度의 製品이 可能하고 autoclave에 의한 양생을 할 경우 또한 輕量化가 可能하므로 高強度輕量骨材로서 優秀한 製品生産이 可能해질 것이다.

<表-8>

fly ash의 化學成分

試料	化學成分 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	Sum	Insol.
A		51.33	28.75	4.83	1.17	0.72	1.95	8.08	96.83	60.85
B		49.28	26.79	5.75	1.06	0.83	1.01	11.31	96.53	50.97
C		47.08	27.65	3.75	0.84	0.55	2.78	13.66	96.31	13.34
D		48.34	30.01	5.44	1.35	0.59	1.62	10.70	98.05	27.31
E		52.47	25.83	5.74	1.62	0.75	2.52	9.55	98.48	66.14

<表-9>

particle size distribution

(單位: %)

試料	項	+185 μ	185~150 μ	150~88 μ	-88 μ	備	考
A		—	0.5	6.7	92.8		
B		1.1	3.0	7.7	88.2		
C		6.4	10.5	21.0	62.1		

<表-10>

Ig-loss

(單位: %)

試料	項	+185 μ	185~150 μ	150~88 μ	-88 μ	備	考
A		29.36	22.14	17.47	7.29	fine particle 일수록 Ig-loss (unburned carbon) 가 減少되는 傾向을 보이고 있으므로 自然히 -88 μ 의 particle size의 ash 만이 使用可能하다.	
B		21.95	24.05	18.32	9.95		
C		31.45	21.08	18.00	6.70		

3) 市場性

輕量化되었을 경우 建築施工面에서 유리한 點이 많으며 특히 製造原價가 低廉해질 경우 農漁村近代化에 있어 稼래의 農漁村住宅 형태를 변경시키는 骨材의 開發製品이 될 것이므로 그 展望은 밝다고 하겠다.

電所이다. 近年에 國內 發電量은 增加된 反面에 燒成方法이 石炭專燒方法에서 石炭混燒 내지 重油專燒로 바뀌어졌으므로 fly ash의 總量은 減少된 實情이다. 現在 石炭混燒를 하고 있는 發電所는 三陟·寧越·釜山·馬山 火力發電所에 局限된다.

II. fly ash의 利用

fly ash를 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 混合材로서 使用할 경우 fly ash 시멘트의 長點은 水和熱이 적고 後期強度가 높다는 것이다. fly ash源은 微粉炭 燃燒 보일러의 設備가 되어 있는 發

1. fly ash의 포틀랜드 시멘트 콘크리트 混合材로서의 利用

1) fly ash의 化學成分

fly ash의 化學成分은 <表-8>과 같다.

2) fly ash의 particle size 및 Ig-loss

fly ash의 particle size 및 Ig. loss는 <表-

<表-11>

control mix.와 test mix.의 物理性能 對比

項	物理性能	壓縮 強度 (kg/cm ²)			備				考
		3 d	7 d	28 d	P. C (g)	F. A (g)	sand (g)	total (g)	
	control mix.	152	248	387	500	—	1,375	1,875	
	test mix.	208	311	480	500	125	1,250	1,875	
	ratio (%)	137	126	124					

9), <表-10>과 같다.

3) fly ash의 使用可能量

fly ash의 使用可能量은 使用石炭의 種類, 捕集設備의 能力, 보일러의 效率에 따라 다르겠지만 위의 데이터에 의하여 算定한다면 ash중 20%는 bottom ash (clinker ash)로 되며 나머지 80%가 fly ash이나 이중 10%는 stack으로 비산되므로 cyclone에서 捕集되는 使用可能한 fly ash는 全體 ash중 약 58% ($0.8 \times 0.9 \times 0.8 \times 100$)가 된다.

4) fly ash 시멘트의 物理性能

fly ash 시멘트의 物理性能은 <表-11>, <表-12> 및 <그림-1>, <그림-2>와 같다.

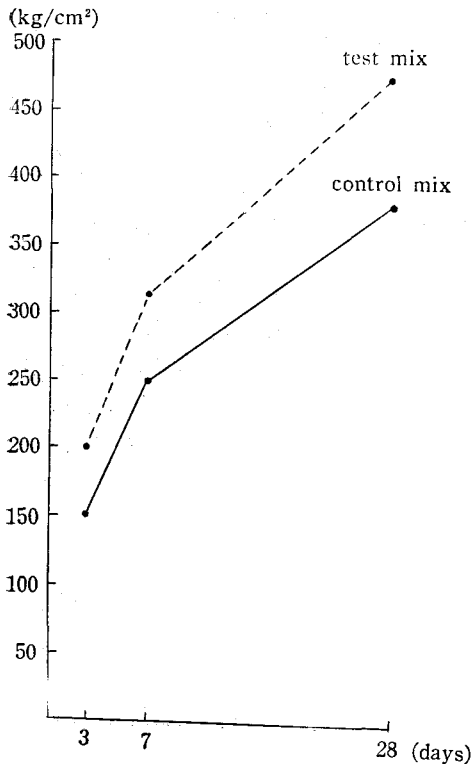
5) 試驗에 대한 考察

① control mix.와 test mix.의 強度對比는 test mix.의 경우가 20~40% 높으며

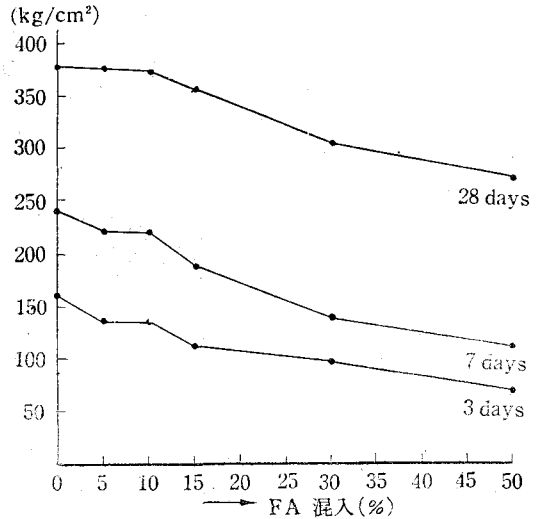
② 포틀랜드 시멘트에 fly ash를 混合했을 경우 3日·7日 強度에서는 低下되나 28日 強度에서는 그 現象이 점차 鈍化된다.

6) fly ash의 規格

fly ash for use as an admixture in portland



<그림-1> control mix와 test mix의 物理性能



<그림-2> 混合試料의 物理性能

<表-12> 混合試料의 物理性能 對比

混合比	物理性能 壓縮強度 (kg/cm²)			備考
	3d	7d	28d	
PC100 : FA 0	160	243	380	
PC 95 : FA 5	143	219	374	
PC 90 : FA10	145	219	372	
PC 85 : FA15	121	194	357	
PC 70 : FA30	98	142	306	
PC 50 : FA50	70	113	274	

cement concrete A. S. T. M. Designation: C350-60T.

Table I Chemical Requirements.

SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ min. %	70.0
MgO, max, %	5.0
SO ₃ , max, %	5.0
moisture content, max %	3.0
loss on ignition, max. %	12.0
available alkalies as Na ₂ O, max %	1.5

Table II Physical Requirements

〈Fineness〉	
mean particle diameter, micron max.	9.0
〈Compressive strength of mortar cubes〉	
% of control at 7 days, min.	100
% of control at 28 days, min.	100
〈Change of drying shrinkage of mortar bars at 28 days, max, %〉	
	+0.08

water requirement, max. % of control.....105
amount of air-entraining admixture in
concrete, ratio to control, max.2.0
〈Soundness〉
autoclave expansion of mortar
bars, max. %0.50
〈Pozzolamic activity index〉
with portland cement, at 28 days,
min. % of control85
with lime, at 7 days, min. psi,.....800
〈Reactivity with cement alkalies〉
mortar expansion at 14 days, max. %...0.020
〈uniformity requirements〉

In tests on individual samples, the specific surface shall not vary more than 15%, nor shall the specific gravity vary more than 5%, from the average established from the tests on the ten preceding samples if less than ten.

In addition, when air-entraining concrete is specified, the quantity of air-entraining agent required to produce an air content of 18.0% by volume of mortar shall not vary from the average established by the ten preceding tests, or by all preceding tests if less than ten, by more than, %.....20

	control mix.	test mix.
portland cement, g.....	500	500
fly ash, g	none	125
graded Ottawa sand, g...1,375		1,250
mixing water	sufficient to produce	a flow 100 to 115%

III. 結 言

高爐 시멘트나 fly ash 시멘트의 需要는 現在로서는 不毛의 狀態이나 머지 않은 時期에 이 type의 시멘트 出現도 要求될 것임에 비추어 今後 國內 高爐 slag의 全量이 肥料, 高爐 시멘트 및 特殊骨材 등으로 利用될 展望이 充分히 있으며 fly ash 또한 손쉽게 入手될 수 있다는 點에서 高爐 시멘트와 함께 fly ash 시멘트로서 利用될 可能性이 있다고 본다.

더우기 高爐 시멘트나 fly ash 시멘트의 idea는 know-how나 patent가 될 性質의 것이 많으므로 原料와 市場만 확보된다면 손쉽게 開發될 수 있는 製品이다.

비단 高爐 slag나 fly ash에 局限된 問題가 아니라 國內 工業團地에서 폐기되고 있는 副産物이 상당량에 이르므로 今後 工業團地 廢棄副産物의 聯關性 있는 集中管理가 필요한 時期로 생각된다.