

## 廢鑄物砂를 添加한 轉爐슬래크의 改質特性에 관한 研究

金永煥 · 金鐘鶴 · \*高仁用

全北大學校 金屬工學科

### A Study on the Properties of Converter Slag Modified by Addition of Waste Foundry Sand

Young-Wan Kim, Jong-Hack Kim and In-Yong Ko

Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

**요 약:** 전로슬래크에 폐주물사( $\text{SiO}_2$ 源)와 탄소를 첨가하여 환원 용해함으로써 얻은 개질슬래크의 기본적인 물성을 조사하였다. 염기도에 따라 철의 회수율이 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 염기도를 1.34로 조절하고 환원하여 철을 분리 회수한 후, 서냉하여 얻은 개질슬래크의 주요 물성치(비중, 흡수율, 경도 및 압축강도)들은 천연골재와 유사한 값을 보인다.

**주제어:** 전로슬래크, 폐주물사, 개질, 슬래크골재, 환원.

**ABSTRACT:** Converter slag was reduced and modified by the simultaneous addition of carbon and waste foundry sand as a  $\text{SiO}_2$  source. The basic properties such as phase distribution, composition, specific density, hardness, absorption of water and compressive strength of modified slags were measured. The Iron recovery was significantly affected by the basicity of slag. The properties of slow cooled-modified slags of basicity 1.34 are very similar to the natural aggregates.

**Key words:** converter slag, waste foundry sand, modification, aggregate, reduction.

#### 1. 서 론

일반적으로 전로제강공정에서는 철강 1톤당 100~150 kg의 슬래크가 배출되며 주요 철강생산국에서의 전로슬래크 발생량은 대단히 많다(일본 1100만톤, 독일 300만톤, 한국 360만톤 등). 이러한 막대한 발생량 때문에 이들 국가에서는 전로슬래크의 재활용 용도개발에 많은 노력을 기울여 왔다.

그러나, 전로슬래크에는 3~4%정도 함유되어 있는 free lime 때문에 이들의 수화로 부피팽창을 일으켜 용도개발에 어려움이 따른다. 이 문제를 해결하는 가장 일반적인 방법이 자연에이징 처리이나 이는 오랜 시간과 넓은 장소를 필요로 하는 어려움이 있다. 이에따라 최근까지 증기에이징법,<sup>1)</sup> 가압수증기를 이용한 고압증기에이징법,<sup>2)</sup> 용융상태의 전로슬래크에 모래와 산소를 투입하여 산화개질하는 방법<sup>3)</sup> 등

이 개발되어 활용되고 있거나 상용화를 추진하고 있다. 그 밖에 slag regeneration,<sup>4)</sup> microwave treatment,<sup>5)</sup> oxidation of converter slag<sup>6)</sup> 등의 연구보고가 있다.

국내의 경우, 1995년도에 포항제철의 제강슬래크 활용실적은 발생된 360만톤 중에서 판매 60만톤(시멘트 원료등), 플 재활용 300만톤으로, 표면상으로는 100%에 이르는 재활용율을 보이고 있다. 그러나 골재로서의 재활용은 장기적으로 볼 때, 활용지역이 제철소 인근으로 제한을 받기 때문에 일정시점 이후에는 더 이상 활용이 불가능하게 된다. 따라서 보다 더 안정적이고, 활용영역을 넓혀 갈 수 있는 재활용기술의 개발이 꼭 필요한 시점에 있다.

본 연구에서는 전로슬래크를 환원·개질함에 의해, 철의 일부를 회수하고 슬래크의 물성을 개선하여, 슬래크의 재활용영역을 확대하고, 안정적으로 대량처리 할 수 있는 방법을 찾고자 하였다. 본보에서는 개질슬래크의 기본적인 물성을 파악하고, 환원·개질후 골재로서의 사용 가능성을 고찰하였다.

\* 1999년 1월 14일 접수, 3월 8일 수리

\* E-mail: plasma@moak.chonbuk.ac.kr

2. 실험방법

시료는 광양제철소의 전로슬래크를 사용하였다. 사용한 슬래크 폐주물사의 화학성분은 Table 1, 2와 같다. 전로슬래크에 폐주물사(SiO<sub>2</sub>源)와 석탄(86% C)을 첨가하여 흑연도가니에 넣고, 고주파 유도로에 장입하여 1600°C에 30분간 용해함으로써 슬래크를 환원개질하였다 용해후 시료는 공냉하였다.

슬래크의 개질시에는 환원제를 첨가하지 않고, 폐주물사의 첨가량만을 변화시켜 염기도를 조절하였다. 그리고 환원제 첨가에 의한 Fe의 환원율을 볼때에는 폐주물사와 석탄을 소정의 비율로 혼합하여 첨가하였다. 슬래크의 염기도 표기는, 용해후 시료를 분석하여(CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub>비로 나타내었다. 염기도 조절을 위한 슬래크에 대한 폐주물사 첨가량을 Table 3에 나타내었고, 폐주물사를 혼합하여 용해한 후의 슬래크 분석치를 Table 4에 나타내었다.

개질된 슬래크의 염기도별 화학조성과 분포하는 상의 존재 형태를 조사하고, 비중, 경도, 흡수율 및 압축강도를 측정하여 개질한 슬래크와 원슬래크 시료 및 일반골재의 물성과 비교하였다.

슬래크중의 free CaO의 정량분석은 KS L 5120규칙에 따라서 하였으며, 철중의 미량원소는 ICP(Jobin yvon社 JY 38plus)로 분석하였다.

Fe의 회수율은 환원개질 용해후 얻어진 금속 Fe량을 측정하여 구하였다.

XRD분석 및 SEM, EDX로 염기도에 따른 상의 종류 및 조성을 분석하였다. SEM은 JEOL社의 JSM-6400, EDX는 Link ISS 3.0(Oxford, 영국)을 사용하였다.

슬래크의 비중 및 흡수율 시험은 KS F-2503규격에 따라 행

Table 2. Chemical composition of waste foundry sand

Component	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T · Fe	MgO
Content (wt%)	48.65	0.90	7.98	41.69	0.83

Table 3. Mixing ratio of waste foundry sand.

Basicity	Salg (g)	Sand (g)
2.1	100	3.84
1.87	100	7.64
1.34	100	11.46
1.1	100	19.10
1.0	100	26.74

하였다.

경도측정은 로크웰경도계(HR 30T, HR 15T)를 사용하였으며 측정된 경도값을 비커스경도(Hv)로 환산하였다.

압축강도 시험은 KS F 2405규격에 따라 행하였고, 만능시험기(UTM · INSTRON Model 4483)를 이용하였다.

3. 실험결과

3.1. 개질슬래크의 X-선 회절 분석

개질슬래크의 염기도와 조성에 따라 변화하는 슬래크상의 XRD를 Fig. 1에 나타내었다.

개질의 경우 석탄을 첨가하지않고, 폐주물사만 첨가하였으나, 흑연도가니를 사용하였기 때문에 용해시 슬래크중 철의 환원반응이 진행된다. 그러나 이때 환원반응의 진행은 슬래크의 염기도에 크게 좌우 됨을 Table 4에서 볼 수 있다. 또한 폐주물사중에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 8%정도 함유되어 있어 주물사 첨가

Table 1. Chemical composition of converter slag

Component	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M · Fe	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	S	P
Content (wt%)	37.20	16.99	4.01	24.95	21.56	11.71	5.00	8.01	2.98	0.94	0.07	2.18

Table 4. Chemical composition of slags.

Component basicity	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T · Fe	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>
Raw (2.66)	37.20	16.99	4.01	24.95	8.01	2.98	0.94
2.1	38.26	23.67	10.08	17.04	10.48	0.47	-
1.87	45.64	30.49	12.12	0.49	11.26	-	-
1.34	32.32	35.13	13.07	3.31	14.84	1.34	0.39
1.1	27.46	35.89	12.02	10.98	12.03	1.61	0.72
1.0	25.58	35.18	12.18	16.02	9.53	1.50	-

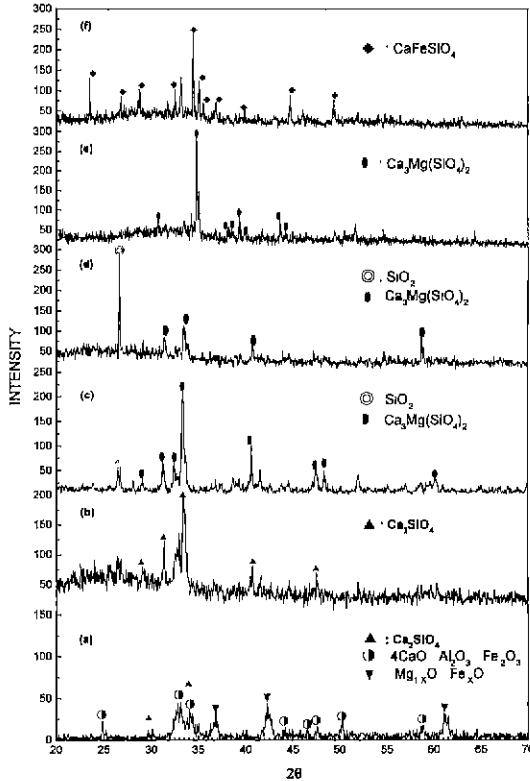


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of raw slag and modified slag. Basicity : (A) raw sample (2.66) (B) 2.1 (C) 1.87 (D) 1.34 (E) 1.1 (F) 1.0

량이 많아짐에 따라 슬래크중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량도 높아지고 있다. 따라서 본 개질슬래크는 CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 삼원계 슬래크에 4~11%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 10%내외의 MgO가 첨가되고, 기타 불순물들이 공존하는 다원계 슬래크이다. 이들이 흑연도가니 중에서 용해-응고하는 과정에서 부분적으로 철과 망간의 환원이 일어나고, 염기도에 따라 다른 응고상들이 보이게 된다.

염기도 2.66인 원시료의 경우 2CaO · SiO<sub>2</sub>상(Larnite)과, Magnesio-wustite상(Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O) 및 C<sub>4</sub>AF(=4CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Brown millerite)들이 존재한다. 이것은 A. Monaco and W-K. Wu<sup>7)</sup>들의 결과와 유사하다.

염기도 1.0에서는 CaFeSiO<sub>4</sub>상(Wollastonite)이 확인되었다. 이때에는 철의 환원은 일부만 진행되고, 알루미늄이나 마그네시아는 Wollastonite의 큰 고용능에 의해 모두 고용되어 XRD에서 검출되지 않는다. 염기도가 1.1인 경우 Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Merwinite)상, 염기도 1.34와 1.87의 경우는 Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>상과 SiO<sub>2</sub>피크가 보였다. SiO<sub>2</sub>가 보이는 것에 대한 이유는 알 수 없다. 염기도 2.1의 경우는 2CaO · SiO<sub>2</sub>(Larnite)

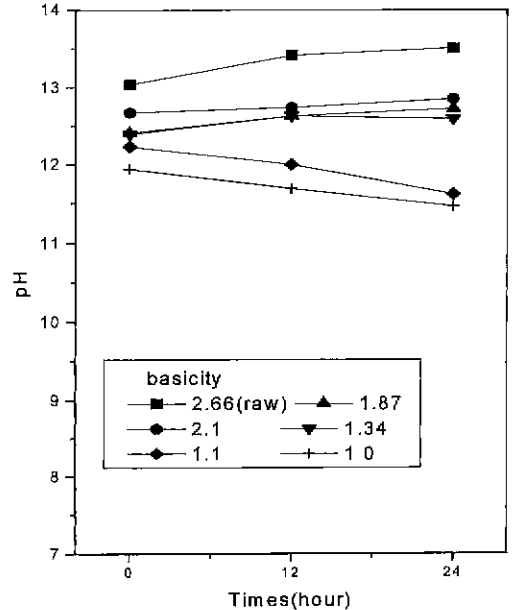


Fig. 2. pH change of the leaching solution of reformed slag on the leaching time.

상의 피크만이 존재하였다. C<sub>2</sub>S도 고용능이 크기 때문에 다른 상들이 보이지 않는다. 이상과 같이 염기도 2.66의 원 슬래크로부터 염기도 1.0까지 폐주물사를 첨가하여 흑연도가니 중에서 염기도를 낮추는 개질에 의해, 슬래크의 구성상은 원 슬래크의 C<sub>2</sub>S, Brown millerite, Magnesio Wustite의 혼합상(염기도 2.7)→C<sub>2</sub>S 고용상(염기도 2.1)→Merwinite, SiO<sub>2</sub> 혼합상(염기도 1.3~1.8)→Wollastonite 고용상(염기도 1.0)으로 변화함을 알 수 있다.

### 3.2. 개질슬래크의 침출pH

원시료에는 3.9%의 free CaO가 함유 되어 있으나, 고주 파로에서 폐주물사를 첨가하여 용해한 개질슬래크에서는 free CaO가 검출되지 않았다. 이는 슬래크를 용해하는 동안 free CaO가 첨가한 실리카와 결합하여 실리케이트를 형성하기 때문이다<sup>8)</sup> 또한 실리카의 첨가는 원슬래크중의 C<sub>2</sub>S의 농도를 낮추기 때문에 낮아진 만큼 C<sub>2</sub>S에 의한 수화반응이 감소하여 침출 pH는 낮아진다<sup>9)</sup>

개질슬래크의 염기도에 따른 침출용액의 pH변화를 살펴보기 위해, 슬래크 5g을 110 mesh이하로 파쇄후 증류수를 채워 500 cc로 만들어 침출시험을 하였다. 이때 시간에 따른 pH의 변화는 Fig. 2와 같다. 위의 결과로부터 염기도 1.0이상의 슬래크에서 침출용액의 pH는 원슬래크시료의 경우보다는 낮지만 대부분 11이상임을 알 수 있다. 이는 슬래크중의 일부

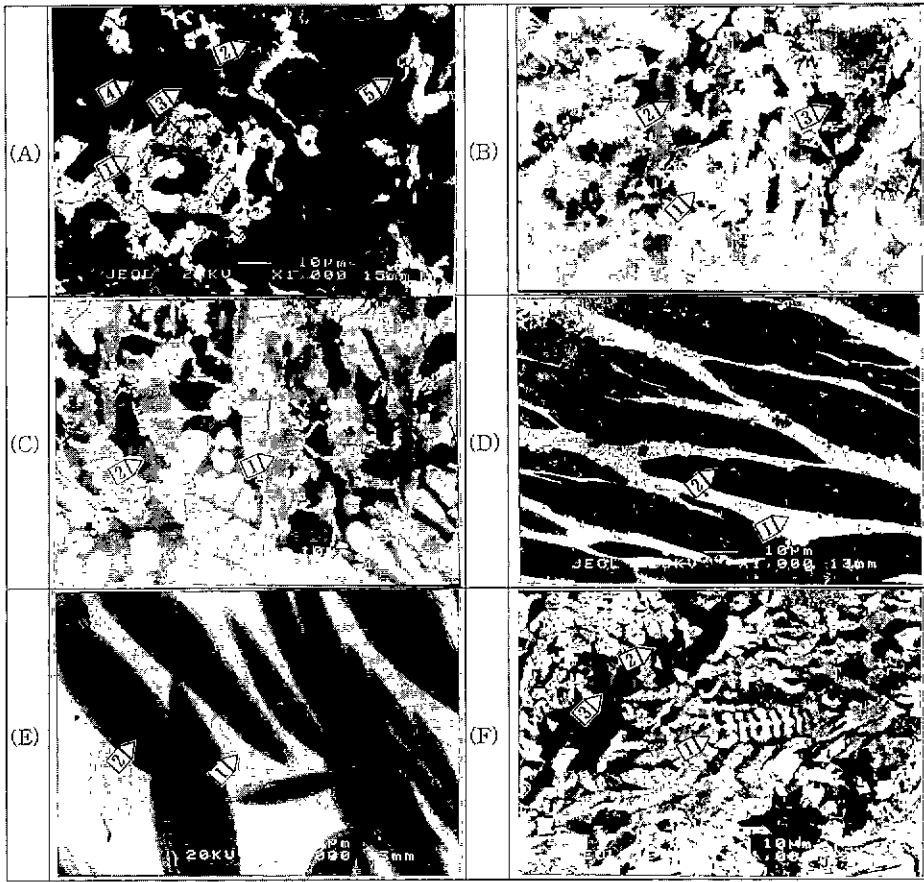


Fig. 3. SEM micrographs of slag with basicity. (A) raw sample (2.66) (b) 2.1 (C) 1.87 (D) 1.34 (E) 1.1 (F) 1.0

의 칼슘실리케이트들이 수화반응을 하기 때문이다.<sup>9)</sup> 이는 슬래크의 염기도 감소에 따라 수화반응을 할 수 있는 칼슘실리케이트의 양이 감소하고, 이에 따라 슬래크의 침출pH가 낮아짐을 의미한다. Tyssen 제철소의 실리카 첨가와 산소 불로잉에 의한 슬래크의 산화개질 조업의 결과도, 개질슬래크의 침출 pH가 실리카 첨가량에 따라 개질이전의 pH 13에서 개질 후 pH 11 전후로 낮아짐을 보고 하고 있다.<sup>3)</sup>

### 3.3. 개질슬래크의 미세조직

앞 절에서 X-선회절 분석시험에 의해서 각 상을 조사하였으며 이 결과를 EDX분석한 결과와 상호 비교하였다. 원시료에 대한 SEM 사진은 Fig. 3의(A)에 나타내었고 EDX분석 결과는 Table 5에 나타내었다.

Fig. 3의 (A)에서 point 1의 흰색부분은  $\text{CaFeSiO}_4$ , point 2의 밝은 회색부분은  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  조성, point 3의 부분은  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ , point 4의 부분은  $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{O}$  (Fe를 고용한 프리 라임), 검

Table 5. EDX analysis of raw sample.

Component (wt%)	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. White	30.33	21.43	-	40.85	-
2. Light gray	36.85	55.70	-	5.30	-
3. Neutral gray	0.62	2.61	24.16	64.10	-
4. Dark gray	1.90	44.95	0.52	38.89	12.53

은색은 기공이며, point 5는 응고시 발생한 균열이다.

염기도 2.1의 슬래크에 대한 SEM 사진을 Fig. 3(B)에 나타내었고 EDX분석 결과를 Table 6에 나타내었다. point 1으로 나타난 흰점은  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  성분이 주를 이루고, point 2는  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 와 유사한 조성이다 point 3은  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  성분이 주를 이루고 있다.

염기도 1.87와 1.34의 슬래크에 대한 SEM 사진은 Fig. 3(C)와 (D)에 나타내었고, EDX분석 결과는 각각 Table 7, 8에

**Table 6.** EDX analysis of the slag of basicity 2.1.

Component (wt%) Area	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. Light gray	28.79	38.73	5.41	13.58	3.08	-
2. Neutral gray	30.40	60.44	0.43	-	-	7.86
3. Dark gray	18.93	40.94	-	38.87	-	-

**Table 7.** EDX analysis of the slag of basicity 1.87.

Component (wt%) Area	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. Neutral gray	37.16	48.15	10.28	-	-
2. Dark gray	4.68	3.24	25.27	8.66	52.03

**Table 8.** EDX analysis of the slag of basicity 1.34.

Component (wt%) Area	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
1. Neutral gray	37.60	45.53	8.27	5.79	-
2. Dark gray	19.89	18.83	11.18	38.86	10.42

**Table 9.** EDX analysis of the slag of basicity 1.1.

Component (wt%) Area	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. Light gray	37.87	49.15	10.61	-	1.37	-
2. Dark gray	31.83	30.23	6.25	14.31	6.42	7.12

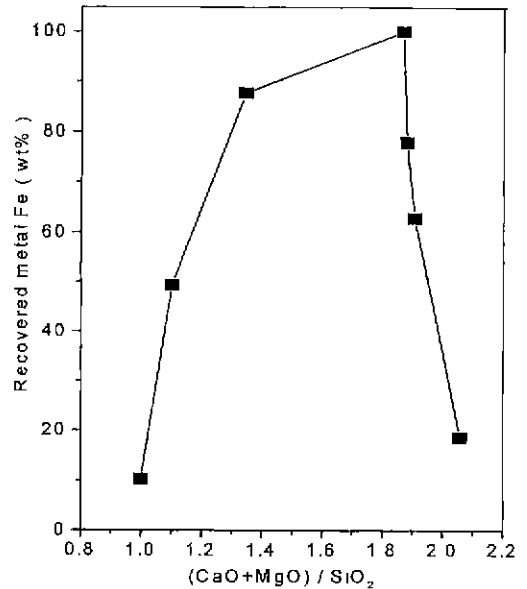
나타내었다. point 1으로 표시한 중회색 부분은 Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>상과 화학양론적으로 유사하다. Table 7의 point 2부분은 12MgO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 가깝고, Table 7의 point 2의 부분은 CaO · MgO · SiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 가까운 조성을 가진다.

염기도 1.1의 개질슬래크에 대한 SEM사진은 Fig. 3(E)에 나타내고, EDX분석 결과는 Table 9에 나타내었다. point 1으로 표시한 밝은 회색부분은 Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>상과 화학 양론적으로 유사하다. point 2로 표시한 어두운 회색부분에는 CaO · (MgMnFe)O · SiO<sub>2</sub>에 가까운 조성이다.

염기도 1.0인 개질슬래크에 대한 SEM사진을 Fig. 3(F)에 나타내었고, EDX분석 결과를 Table 10에 나타내었다. point 1으로 표시한 흰색 부분은 주로 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되었다. 또한 point 2로 표시한 밝은 회색부분은 CaFeSiO<sub>4</sub>상과 화학양론적으로 유사하다. point 3으로 표시한 중회색 부분은 point 1과 유사한 조성을 보이고 3CaO · 2SiO<sub>2</sub>에 유사한 조성을 가진다.

**Table 10.** EDX point analysis with basicity 1.0.

Component (wt%) Area	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. White	32.52	37.23	-	12.85	2.12	10.74
2. Light gray	36.85	31.63	10.73	-	5.10	15.69
3. Neutral gray	32.93	38.55	-	14.53	-	10.02



**Fig. 4.** Fe metal recovery rate with the slag basicity.

EDX분석 결과는 XRD에서 검출되지 않는 소량 존재하는 다양한 상들이 슬래크중에 존재함을 보여주고 있다. 이러한 조금 존재하는 상들이 개질슬래크의 물성에 미치는 영향 및 이들이 생성되는 원인등에 대해서는 차후에 더 깊이 연구할 과제로서, 본보에서는 검토하지 못 하였다.

**3.4. Fe의 환원**

**3.4.1. 염기도에 따른 Fe회수율**

고주파유도로에서 흑연도가니를 사용하고, SiO<sub>2</sub>源으로 폐주물사를 첨가하여 염기도를 조정하였다. 따로 환원제는 첨가하지 않았으나 흑연도가니를 사용함에따라 슬래크중의 철과 망간의 일부가 환원되었으며, 슬래크의 염기도에 따라 슬래크중의 Fe의 환원율이 변화하였다. 염기도에 따른 Fe의 회수량을 Fig. 4에 나타내었다.

염기도 [(CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub>]가 1.87일 때 거의 100% Fe회수율을 보인다. 또한, 염기도가 2.1일때 예는 18.7%의 회수율을 보였으며, 염기도가 1.97인 경우 78%의 회수율, 염기

도 1.34의 경우에는 87.8%, 염기도 1.1의 경우에는 49%, 염기도 1.0의 경우에는 10%의 회수율을 각각 나타낸다.

즉, 원시료(염기도 2.66)에 SiO<sub>2</sub>源인 폐주물시를 첨가하여 염기도를 1.87로 낮추면 환원분위기에서 Fe회수율이 거의 100%를 나타내고, 그 이상 첨가하였을 경우, 즉 염기도를 1.0까지 낮추었을 경우 회수율이 감소하여 포물선적인 형태를 보인다. 고염기슬래크에서는 환원된 철과 슬래크의 분리가 나쁜 것이 관찰되었다. 이 결과를 통해 같은 환원조건에서 전로슬래크중의 Fe의 환원은 염기도에 크게 의존함을 알 수 있다.

Nagasaka와 Banyan의 review에 의하면, CaO-SiO<sub>2</sub> 슬래크중에서 FeO의 환원반응은, 환원이 진행됨에 따라 FeO의 농도감소와 염기도의 변화가 수반되고, CO발생에 의한 교반작용도 일어나므로 정확한 반응기구의 해석은 어렵고, 따라서 연구자들 간에 반응기구에 대한 일치된 견해도 없으며, 정성적인 해석의 수준에 머물고 있다고 하였다.<sup>10)</sup>

이들은 여러 연구자 들의 보고를 종합한 결과, FeO의 농도가 60부터 5 mass%의 범위에서 환원속도는 FeO의 농도의 2차에 비례하고, 염기도가 증가하면 반응속도상수도 증가하는 것이 인정된다고 하였다. 한편 사사키 및 Sato 등은, 용융슬래크중의 FeO의 환원반응속도는 염기도 1.5이상에서는 염기도 증가에 따라 감소하기 때문에 결과적으로 염기도 1.5에서 속도상수가 최대가 된다고 하였으며, 그 이유로서, 염기도 2.0이하 부근의 염기도에서는 FeO의 활동도가 염기도와 함께 증가하고 점도는 감소하지만, 염기도 1.2이상에서는 반대로 염기도 증가에 따라 점도도 함께 증가하기 때문에, 그 결과로서 염기도 1.5에서 반응속도가 최대가 되는 것으로 설명하고 있다고 하였다.<sup>10)</sup>

3.4.2. 탄소첨가량에 따른 Fe의 환원

탄소(coal)첨가에 따른 Fe의 회수율을 살펴보기 위해 슬래크에 폐주물사와 석탄을 혼합하여 용해환원하였다.

각 염기도에서 석탄의 첨가량에 따른 Fe의 회수율을 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과는 전로슬래크중의 Fe회수율은 용해온도가 일정할때, 석탄첨가량과 슬래크염기도 두 변수에 크게 영향 받음을 보여주고 있다. CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 삼원계 슬래크에서 FeO의 Iso-activity line 들은, CaO/SiO<sub>2</sub>=2에서 최대이고, 염기도가 이보다 높거나 낮아지면 활동도는 급격히 감소한다. 또한 FeO농도가 감소함에 따라서 활동도는 낮아진다.<sup>11)</sup> 또한 Park, Keum *et al.*의 보고는 FeO농도가 일정한 조건에서의 염기도 증가는 FeO의 활동도를 급격히 감소시킨다고 하였다.<sup>12)</sup> Fig. 4 및 Fig. 5의 결과는 슬래크중의 FeO 활동도의 변화와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

3.4.3 불순물의 함량

회수된 금속철중 불순물과 타 금속성분의 함량을 살펴보

Table 11. Impurity contents in recovered Iron.

Elements (ppm)	Pb	P	Cd	As	Hg	Cr
1.97	33.0	94.2	-	-	-	1757
1.34	44.24	123.7	-	-	-	1600
1.1	100.9	163.9	-	-	-	1653

기 위해 미량분석한 결과를 Table 11에 나타내었다. 염기도 별 시료중 염기도 1.97 및 염기도 1.34 및 염기도 1.1의 경우 용해후 얻어진 금속철중 존재하는 Pb, Cd, P, As, Hg, Cr. 등에 대해 정량분석을 행하였다.

회수된 철금속 중에는 Cd, As, Hg는 거의 검출되지 않았으나, Pb는 약 33-100 ppm, P는 약 94-163 ppm, Cr은 약 0.16-0.175%를 함유하고 있었다. Sano 의 보고<sup>13)</sup>에 의하면 염기도 1.0~1.2에서 전로슬래크를 탄소환원하면 FeO가 우선적으로 환원되고, FeO 농도가 6%일때부터 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 환원이 개시되며 인은 거의 100%회수가 가능하다고 하였다. Kubodera 등은 염기도 3.4인 전로슬래크를 1800°C에서 용해-환원할 때, 용해후 foaming이 진정된 다음 15분이면, Fe 99%, Mn 100%, P 96%, V 100%가 환원되어 Fe중에 흡수된다고 보고하였다.<sup>14)</sup> 그러나 염기도의 변화에 따른 이들 성분들의 거동, 중금속원소 들의 환원분배거동에 대한 보고는 찾아볼 수 없었다. 본보에서도 이에대한 충분한 검토는 하지 못했으며, 현재 연구를 진행중에 있다.

3.5. 吸水率, 비중, 표면경도, 압축강도

염기도별 시료의 吸水率과 비중을 천연골재, 원시료와 비교하여 Table 12에 나타내었다. 천연골재는 비중 2.62, 흡수율은 1.97로 측정되었으며, 원시료 슬래크의 비중은 3.88, 흡수율은 0.24의 값을 나타내었으며, 원시료 슬래크가 천연골재보다 비중이 높고, 흡수율이 보다 작음을 알 수 있었다.

염기도를 1.87-1.0으로 조정한 개질슬래크의 경우, 천연골재보다 약간 높은 2.9이상의 비중과 1.73%이하의 흡수율을

Table 12. Apparent density and absorption rate.

Basicity	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Absorption rate (%)
Natural aggregate	2.62	1.97
Raw sample	3.88	0.24
2.1	3.21	1.40
1.87	3.03	0.62
1.34	3.04	0.89
1.1	3.10	0.58
1.0	2.99	0.20

Table 13. Hardness and compression strength.

Basicity	Surface hardness (Hv)	Compression strength (kgf/cm <sup>2</sup> )
Natural aggregate	673	1148
Raw sample	623	1203
2.1	459	405
1.87	499	679
1.34	598	1214
1.1	624	566
1.0	632	443

갖는 것을 알 수 있었으며, 이는 모두 비중 2.6이상 흡수를 2.0%이하로 규정된 1급 골재에 해당하였다.

염기도별 시료의 표면경도와 자체 압축강도의 값을 천연골재와 원시료를 상호 비교하여 Table 13에 나타내었다.

천연골재의 표면경도는 Hv=673, 자체 압축강도는 1148 kgf/cm<sup>2</sup>이었으며, 원시료 슬래크의 표면경도는 Hv=621, 자체 압축강도는 1203 kgf/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내어 원시료 슬래크의 표면경도 및 자체 압축강도는 천연골재와 유사한 값을 보이고 있다.

염기도 시료별 경도는 Hv=459~632로, 천연골재 Hv=673보다는 적은 값을 나타내었다 또한, 자체 압축강도는 443~1214 kgf/cm<sup>2</sup>로 시료에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 개질슬래크시료중에 상당량의 기공이 존재함으로써 압축강도의 변화가 큰 것으로 생각된다. 개질슬래크들은 대체적으로 천연골재나 원시료보다 낮은 경도와 낮은 압축강도를 나타낸다 이는 전원 차단후 응고시에도 상당시간 환원반응이 진행하면서 발생하는 CO가스가 슬래크층을 통과 하면서 슬래크중에 갇혀 기공으로 남게되고, 이러한 기공이 슬래크의 강도에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

또한 荻野, 西脇 등의 보고에 의하면 FeO' -CaO, -SiO<sub>2</sub> 삼원계 슬래크의 응고조직은 조성과 냉각속도에 따라 조직이 민감하게 변화하고, 이에 따라 물성도 크게 달라 진다고 하였다.<sup>15)</sup> 이는 반대로 생각하면, 전로슬래크의 조성과 냉각속도를 제어함에 따라 활용목적에 맞는 물성을 갖는 슬래크를 얻을 수 있음을 의미하는 것이다. 차후 용융슬래크의 냉각속도와 물성의 관계를 검토하는 것이 필요하다.

#### 4. 결 론

전로슬래크에 폐주물사(SiO<sub>2</sub>)와 탄소를 첨가하여 1600°C의 환원도가니에서 환원·개질함에 따른 슬래크의 성장변화, 철의 환원, 일부 원소들의 거동에대한 고찰, 개질슬래크의 기본적인 물성등에 대한 조사에 의해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전로슬래크의 응고조직은 C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF, Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O 등으로 구성되어 있으며, SiO<sub>2</sub>를 첨가해 염기도를 낮춤에 따라 슬래크의 main phase는 원슬래크의 C<sub>2</sub>S, Brown millerite, Magnesio Wustite의 혼합 상(염기도 2.7) → C<sub>2</sub>S 고용상(염기도 2.1) → Merwinite, SiO<sub>2</sub> 혼합상(염기도 1.3~1.8) → Wollastonite고 용상(염기도 1.0)으로 변화되었다.
2. 전로슬래크중에 존재하는 free CaO는 주물사 첨가후 고 주괴유도용해 함으로써 거의 100% 제거할 수 있었다.
3. 환원제의 첨가없이 환원도가니에서 폐주물사를 첨가하여 전로슬래크를 용해하면 염기도 1.87에서 Fe의 회수율이 거의 100%에 이르며, 염기도가 이보다 높거나 낮을 경우, Fe의 회수율은 급격히 저하하였다.
4. 탄소를 첨가한 환원에서도 전로슬래크중의 Fe의 환원은 탄소의 첨가량보다는 염기도에 더 크게 영향을 받았다.
5. 주물사를 첨가하여 염기도를 1.34로 조절하고 환원 개질하여 서냉한 슬래크의 골재로서의 물성은 1급 자연 골재에 해당하였다.

#### 후 기

본 연구는 1997년도 포항제철주식회사의 대학지원 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. (財)金屬係材料研究開發センター: "環境の世紀に向けてゼロエミッション形製造プロセス展望", 金屬係 2次資源有効活用部會 調査報告書, 日本, pp. 194 (1996)
2. 月橋文孝: "鐵鋼スラグリサイクルの現況と課題", 資源と素材, v. 113, n. 12, p. 989-994 (1997).
3. P. Drissen, M. Kuhn and H. Schrey: "Liquid slag treatment guarantees high product quality of steel slags", presented at the Seminar on economic aspects of clean technologies, Energies and Waste Management in the Steel Industry, Linz, Austria, 22-24 April (1998)
4. H.J. Li, H. Suito and M. Tokuda: "A proposal of recycling of the slag used for predephosphorization process". ISIJ International, 35(9), 1079-1088 (1995).
5. B.D. Hatton, and C.A. Pickles: "Microwave treatment of ferrous slags", Proceedings of the 77th Steelmaking Conference, Iron and Steel Society of AIME, 435-442 (1994).
6. T.R. Meadowcroft, D. Ionescu, P. Barr. and J.N. Murphy: "Physical chemistry of some slag and glass systems use-

- ful in recycling", Materials Transactions, JIM. 37(3), 532-539 (1996).
7. A Monaco and W-K. Wu: "The effect of cooling conditions on the mineralogical characterization of steel slag", Proceedings of the International Symposium on Resource Conservation and Environmental Technologies in Metallurgical Industries. 107-116. (1994).
  8. 水渡英昭, 横暮豊一, 林田由美子, 高橋愛和: "電爐滓中の遊離石灰の影響による風化崩壊", 鐵と鋼, 14, pp. 50 (1977).
  9. 大門正機: "轉爐スラグの水和硬化", 鐵鋼スラグの性質と利用, (社)日本鐵鋼協會 報告書, pp. 250 (1982).
  10. 長坂徹也, 萬谷志郎: "熔融酸化鐵の還元速度", 鐵と鋼, 78(12), 1753-1767 (1992).
  11. J.F. Elliott, M. Gleiser, V. Ramakrishna: "FeO Activity in CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO System" Thermochemistry for Steel-making, p 586, Addison-Wesley (1963).
  12. J.M. Park, C.H. Keum et al: "Reaction equilibria between molten IRON and CaO-MgO<sub>sat</sub>-FeO-SiO<sub>2</sub>-MnO(2-30%)-ΣMxOy slag", STEEL MAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, pp 461-470 (1994).
  13. 佐野信雄, 鹽見純雄: "轉爐スラグの鐵と燐の個別回收", 鐵鋼スラグの性質と利用, (社)日本鐵鋼協會 報告書, pp 191-197, (1982).
  14. S. Kubodera, T. Koyama, R. Ando, R. Kondo: "An Approach to the Full Utilization of LD Slag", Trans. ISII, v. 19, pp. 419-427 (1979).
  15. 荻野和巳, 西脇 醇: "FeO'-CaO-SiO<sub>2</sub> 三元系スラグの凝固組織と冷却速度の關係", 鐵鋼スラグの性質と利用, (社)日本鐵鋼協會 報告書, pp. 184-190 (1982).

《 廣 告 》 本 學 會 會 報 發 刊 料 資 料 販 賣 所 學 會 事 務 室 以 下 的 請 求 。

- \* EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원  
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- \* 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- \* 학회지 합본집 I, II, 價格 : 30,000원  
(I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호)
- \* 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- \* 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- \* 자원리사이클링 총서I (1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- \* 日本의 자원리사이클링 産業(1998년 1월) 395쪽, 價格 : 22,000원 발행처-文知社