



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월26일
(11) 등록번호 10-2425677
(24) 등록일자 2022년07월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 18/14 (2006.01) C04B 5/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C04B 18/143 (2013.01)
C04B 5/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7014569
- (22) 출원일자(국제) 2017년10월06일
심사청구일자 2020년05월07일
- (85) 번역문제출일자 2019년05월21일
- (65) 공개번호 10-2019-0078596
- (43) 공개일자 2019년07월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/075460
- (87) 국제공개번호 WO 2018/077590
국제공개일자 2018년05월03일
- (30) 우선권주장
16196654.4 2016년10월31일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020150053896 A*
US05516357 A*
KR1020160051680 A
WO2014037020 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
로쉐 게엠베하
독일연방공화국 뒤셀도르프 테-40549 한잘레 243
- (72) 발명자
올페르트, 홀저
독일 40549 뒤셀도르프 한잘레 243 로쉐 게엠베하
내
- (74) 대리인
특허법인세아

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이상원

(54) 발명의 명칭 **제강 슬래그의 처리 및 활성화 방법**

(57) 요약

본 발명은 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료로서 제강 슬래그, 바람직하게는 LD 슬래그를 가공 및 활성화 하는 방법에 관한 것이다. 이 경우 유체의 제강 슬래그는 빨라야 4 시간이 지나서 응고되도록 냉각된다. 응고 된 제강 슬래그는 적어도 5,500 블레인에서 7,000 블레인까지의 미세도까지 분쇄되어 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합재료로 사용된다.

(52) CPC특허분류
Y02W 30/91 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료로서 제강 슬래그로서 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법으로서, 유체 제강 슬래그가 빨라도 4 시간 후에 응고되도록 생각되고,

적어도 30 질량 %의 미네랄 결정질 벨라이트 상이 상기 응고된 제강 슬래그에 존재하며,

상기 벨라이트 상의 결정이 그들을 둘러싸고 있는 비반응 상들로부터 자유로워지도록 상기 응고된 제강 슬래그는 적어도 5,500 블레인(Blaine)에서 7,000 블레인(Blaine)까지의 미세도로 분쇄되고,

상기 분쇄된 제강 슬래그는 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합재로서 사용되도록 공급되고,

상기 응고된 제강 슬래그는 리트벨드(Rietveld)에 따른 20 질량 % 미만의 X-선 비결정질 부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 X-선 비결정질 부분은 잠정질의 벨라이트(cryptocrystalline belite)인 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제강 슬래그는 50 ~ 80의 LSF II(Lime Saturation Factor II)를 가지는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유체의 제강 슬래그는 1,400 ~ 1,450 °C에서 응고되는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유체의 제강 슬래그는, 냉각되기 전에 1,600 °C 내지 1,700 °C의 온도 범위에 있는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 분쇄된 제강 슬래그는 추가적인 분류 없이 분쇄 직후에 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료로서의 사용을 위해 공급되는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

8,500 블레인 이상의 미세도를 가지는 초미세 입자가 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료로서의 공급 전

에 분쇄된 제강 슬래그로부터 분리되는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유체 제강 슬래그는 적어도 90cm의 층 두께의 패치에서 냉각되는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 응고된 제강 슬래그는 분쇄기-분류기 결합에서 분쇄되는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

LOESCHE 유형의 수직 롤러 밀이 밀로서 사용되는 것을 특징으로 하는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 시멘트 산업을 위한 하이드로릭(hydraulic) 복합 재료로서 제강 슬래그, 바람직하게는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 발명의 의미 내에서, 제강 슬래그는 LD 슬래그 및 예를 들어 전기 아크로 슬래그(electric arc furnace slags: EAFS)인 것으로 고려될 수 있다.

[0003] 제강에서 조철(粗鐵) 생산 중에는 용광로 슬래그 이외에도 제강 슬래그가 발생하며, 제강 슬래그는 린즈-도너 위츠(Linz-Donawitz) 프로세스에 따른 용융으로부터 생성되기 때문에 LD 슬래그라고도 불린다. 상기 슬래그는 BOF(Basic Oxygen Furnace) 슬래그라고도 불린다. LD 슬래그는 클링커 상(clinker phase)의 내용물을 함유하고, 이것은 원칙적으로 복합 시멘트 중의 복합 재료 또는 복합 물질로 사용되는 것도 고려될 수 있다. 예를 들어, 3 질량 %와 8 질량 %의 사이의 알라이트(alite)(C₃S, 규산제3칼슘) 및 10 질량 %와 28 질량 %의 사이의 벨라이트(belite)(C₂S, 규산제2칼슘)뿐만 아니라 5 질량 % ~ 40 질량 %의 비정질 유리질 상(amorphous vitreous phase)이 존재한다.

[0004] 그러나 존재하는 클링커 및 유리 상(clinker and vitreous phases)의 수경성(水硬性)(hydraulic properties)이 사용될 수 있도록 LD 슬래그를 처리하는 것은 아직 가능하지 않다. 이러한 이유 때문에, 입자 형태의 슬래그와 달리 LD 슬래그는 시멘트용 복합재료로 사용되지 못하고 단지 도로 건설에서 필러 재료로 사용되며, 제한적으로 비료로도 사용된다. 하지만 추가의 부가 구성 성분에 의존하여, 새로운 요구 사항은 이러한 용도로 계속 사용하여 LD 슬래그의 처분 증가로 이어지는 것이 더 이상 가능하지 않다는 것을 의미한다. 그러나 현행 EU 환경 규제 때문에, 그리고 경우에 따라서 처분은 더 이상 허용되지 않는 경우도 있어서, 처분이 문제가 되는 것으로 밝혀졌다.

[0005] 따라서 원칙적으로, LD 슬래그에 존재하는 상기 알라이트 및 벨라이트 클링커 상을 가공하여 결과적으로 생성된 생성물이 시멘트 산업을 위한 복합 재료로 사용될 수 있도록 하는 것이 바람직할 것이다. 그러나 이것은 확립된 교과서적 견해에 따르면 가능하지 않다. 예를 들어, 실험실 볼 밀(laboratory ball mill)에서는 3,000 블레인(Blaine)으로 분쇄된 LD 슬래그가, 시멘트에서 복합 재료로 사용할 때, 실질적으로 불활성으로 거동하는 것이 밝혀졌다. 확립된 견해에 따르면, 이는 벨라이트 상의 열 발생으로 인한 것으로 추정되며, 이는 결과적으로 무반응 벨라이트 개질(non-reactive belite modification)을 유발하게 한다.

[0006] 본 출원인은, 본 출원의 출원일에 공개되지 않은 PCT 출원(PCT/EP2015/066348)에서, LD 슬래그의 극히 미세한 분쇄의 경우, 예를 들어 약 11,000 블레인의 경우, 벨라이트(belite)와 같은 현존하는 하이드로릭 활성 성분

(hydraulically active components)의 적어도 하나의 결정 면(crystal face)이 자유롭게 되는 점에서, LD 슬래그의 하이드로릭 포텐셜(hydraulic potential)을 동원하는 것이 가능하다는 것을 확인하였다.

[0007] 하지만 이러한 종류의 미세 분쇄는 매우 높은 에너지 사용을 요구하기 때문에, 경제적인 관점에서, 더 적은 에너지를 사용하는 방식으로, 시멘트 산업용 하이드로릭 복합 재료로서 제강 슬래그, 특히 LD 슬래그를 사용하는 것을 가능하게 하는 방법을 개발하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료(hydraulic composite material)로서 제강 슬래그를 가공 및 활성화 방법을 구체화하는 것이며, 이러한 방법은 에너지 효율적인 방식으로 수행될 수 있다.

[0009] 상기 본 발명의 목적은 청구항 1의 특징을 갖는 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료(hydraulic composite material)로서 제강 슬래그, 바람직하게는 LD 슬래그를 가공 및 활성화하는 방법에 의해 달성된다.

[0010] 본 발명의 유리한 실시예는 종속항 및 상세한 설명, 도면 및 그 설명에서 구체화된다.

[0011] 본 발명에 따른 방법에 따르면, 특히 실질적으로 미처리된 유체 제강 슬래그는 냉각되고, 빨라야 4 시간 후에 응고되어, 적어도 30 질량 %의 미네랄 결정질의 벨라이트 상(belite phase)이 응고된 제강 슬래그에 존재한다. 이어서, 응고된 제강 슬래그는 5,500 블레인과 7,000 블레인 사이의 미세도로 분쇄되며, 여기서 벨라이트 상의 결정은 그들 주위의 무반응 상(non-reactive phases)로부터 자유로워진다. 마지막으로, 분쇄된 제강 슬래그는 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료(hydraulic composite material)로 사용하기 위해 공급된다.

[0012] 본 발명의 내용에서, "실질적으로 처리되지 않은"은 제강 슬래그 또는 LD 슬래그가 추가적인 처리 없이 상류 생산 공정, 예를 들어 린츠-도나 위츠 공정(Linz-Donawitz process)으로부터 직접 사용된다는 것을 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 이는 또한 응집제를 첨가하지 않아야 한다는 것으로도 의도된다.

[0013] 본 발명은 서로 조합하여 작용하는 복수의 기본 개념 및 발견에 기초한다. 위에서 언급한 발견을 토대로, 존재하는 벨라이트(Belite)를 활성화시킬 수 있는 것이 가능하다고 하는 것에 의해서, 더 미세한 제강 슬래그, 특히 LD 슬래그가 분쇄될수록 그것의 하이드로릭 응고 포텐셜(hydraulic solidification potential)이 더 커지고, 따라서 그들이 시멘트 산업을 위한 복합 재료로서 더 잘 사용될 수 있는 것으로 추정된다.

[0014] 이러한 추정은, 미세 분쇄의 경우, 존재하는 제강 슬래그 또는 LD 슬래그에서 무반응 상에 의해 통상적으로 둘러싸인 벨라이트(Belite) 결정이, 이러한 무반응성 상으로부터 해방되어서, 시멘트 복합 재료로서 사용되는 경우, 상기 벨라이트 결정이 물과 반응 할 수 있다는 점이 발견되었다는 사실에 근거한다.

[0015] 그러나 LD 슬래그를 11,000 블레인 이상으로 분쇄하는 것은 어떠한 추가적인 증가된 반응성을 얻을 수 없다는 것이 발견되었다. 이 결과를 보다 잘 이해하기 위해, LD 슬래그의 예를 사용하여 응고된 제강 슬래그의 상세한 분석이 수행되었다. 도입부에서 이미 밝힌 바와 같이, LD 슬래그는 리트벨드(Rietveld)에 따라 대략 25 질량 %의 알라이트와 벨라이트 상 그리고 5 질량 %와 40 질량 %의 X-선 비결정질 상의 미네랄 조성을 갖는 것으로 통상적으로 가정되었다. 상세한 주사 전자 현미경 검사는 X-선 비결정질의 분석 동안, 이것은 일반적으로 추정되는 유리체 상(vitreous phase)이 아니라, X-선 회절분석에서 명확한 상으로 검출될 수 없는 극히 작은 잠정질(潛晶質)의 벨라이트(cryptocrystalline belite)인 것을 확인시켜 주었다.

[0016] 이것은 리트벨드(Rietveld)에 따른 벨라이트 상(belite phase)과 X-선 비결정질 상(amorphous phase)의 합은, 각기 다른 제철소의 LD 슬래그의 경우에도, 각 경우에 질량 퍼센트에 있어서, 실질적으로 동일하다는 추가 발견을 이끌어 냈다.

[0017] 초기에는, 잠정질 부분(cryptocrystalline portion)이 복합 재료의 반응 부분을 나타내는 것으로 가정하면서 확립된 시멘트 교시를 따랐다. 그러나 이것은 일련의 실험에서 입증될 수 없었다. 추가 분석에 따르면, 벨라이트 결정과 관련하여 이미 밝혀진 바와 같이, 잠정질 상(cryptocrystalline phase)은 무반응 상, 예를 들어 철 미네랄 상(ferrous mineral phases)에 의해 종결되고 그 속에 박힌다.

[0018] 11,000 블레인 이상으로 분쇄하는 경우에도, 이러한 잠정질 결정의 코팅을 제거 할 수 없었기 때문에, 경제적 관점에서, 이 단계를 활성화하는 것은 불가능했다.

[0019] 이러한 발견에 기초하여, 본 발명에 따르면, 제강 슬래그의 경제적 이용을 위해, 리트벨드(Rietveld)에 따른 X-선 비결정질 상(X-ray amorphous phases) 또는 잠정질 벨라이트(cryptocrystalline belite)의 부분을 최소화할 필요가 있다는 것과 벨라이트(belite)와 잠정질의 벨라이트(cryptocrystalline belite)의 합이 일정하기

때문에, 이것은 아마도 벨라이트 상(belite phase)에서 질량 %의 변화를 초래할 것이라고 결론지어졌다.

[0020] 따라서 본 발명은 제강 슬래그를 서서히 냉각시킬 것을 제안한다. 제강 슬래그를 빨라도 4 시간 후에 응고하도록 제강 슬래그를 냉각하면 충분하다는 것이 밝혀졌다. 상기 응고가 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18, 24 또는 48 시간 후에만 발생한다면 더 좋은 결과가 부분적으로 달성될 수 있다.

[0021] 이러한 방식으로 냉각된 제강 슬래그, 특히 LD 슬래그는 5,500 블레인과 7,000 블레인 사이의 적절한 미세도에서 이미 해방되어 활성화될 수 있는 결정질 벨라이트(crystalline belite)의 불균형적으로 높은 비율을 보여준다.

[0022] 요약하면, 의도적으로 서서히 냉각 시키면 제강 슬래그, 특히 LD 슬래그에서 결정질 벨라이트 상의 비율을 증가시키고 X-선 비결정질 상 또는 잠정질 벨라이트의 비율을 감소시킬 수 있다. 그 결과, 분쇄를 위해 합리적인 지출로 벨라이트를 자유롭게 하고 활성화하여 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료로서 사용할 수 있도록 공급하는 것이 가능하다.

[0023] 응고된 제강 슬래그, 특히 LD 슬래그가 리트벨드(Rietveld)에 따라 20 질량 % 미만의 X-선 비결정질 부분을 포함하는 것이 바람직하다. X-선 비결정질 부분은 특히 잠정질의 벨라이트(cryptocrystalline belite)이다. 이미 설명한 바와 같이, 제강 슬래그의 정상적인 벨라이트 부분(normal belite fraction)과 X-선 무정형 상으로 감지되는 잠정질의 벨라이트(cryptocrystalline belite) 사이에는 연관성이 있다. 응고된 제강 슬래그, 예를 들어 LD 슬래그에서의 상기 잠정질의 벨라이트(cryptocrystalline belite)의 부분(비율)이 더 작을수록, 각각의 경우의 질량 퍼센트에서 결정질 벨라이트 상의 부분(비율)은 더 높다. 이는 액상 제강 슬래그 또는 LD 슬래그가 바람직하게 냉각되어 잠정질 벨라이트 부분(비율)이 최소화되고, 이에 따라 (결정질) 벨라이트 부분이 증가되고, 분쇄 후 응고된 제강 슬래그의 응고 포텐셜이 최대가 될 수 있다는 것을 의미한다.

[0024] 추가의 분석 동안, 유동성의 제강 슬래그, 특히 LD 슬래그는 바람직하게는 50 내지 80의 LSF (Lime Saturation Factor II)를 갖는 것으로 밝혀졌다. 이와 관련하여, 다음의 정의를 갖는 LSF가 가정된다.

$$[0025] \quad LSF \text{ II} = \frac{100 \cdot CaO}{2.80 \cdot SiO_2 + 1.8 \cdot Al_2O_3 + 0.65 \cdot Fe}$$

[0026] 유동성 제강 슬래그 또는 LD 슬래그의 조성이 필요한 LSF를 갖는다면, 벨라이트 상의 형성이 촉진되거나 또는 최초로 가능해지는 것으로 밝혀졌다. 기술된 바와 같이, 본 발명의 의도는 상기 벨라이트 상을 최대화하는 것이므로, 이는 또한 예를 들어 도핑(doping)하여, 원하는 LSF를 설정함으로써 영향을 받을 수 있다.

[0027] 원칙적으로 유체 제강 슬래그, 특히 LD 슬래그는 냉각 및 응고에 이전에 1,600 ~ 1,700 °C, 바람직하게는 1,620 ~ 1,650 °C의 온도일 수 있다. 유체 제강 슬래그의 응고는 1,400 ~ 1,450 °C의 온도에서 발생한다. 특히 유체 제강 슬래그의 온도 범위가 유체의 제강 슬래그가 처리 및/또는 운송되는 오븐 또는 팬과 같은 용기의 재료에 대한 요건과 중요한 벨라이트 형성 사이의 양호한 절충을 나타냄이 밝혀졌다. 이 온도 범위는 응고된 슬래그에서의 벨라이트 형성에 거의 영향을 미치지 않기 때문이다. 가능한 한 낮은 온도가 운영자에게도 바람직하는데, 이것은 열적인 보호에 대한 지출을 줄여야할 필요가 있다는 것을 의미한다.

[0028] 원칙적으로 분쇄된 제강 슬래그, 특히 LD 슬래그는 더 이상의 분류 없이 연삭, 특히 그라인딩 직후에 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료로 사용하기 위해 공급될 수 있다. 처리되고 분쇄된, 특히 그라인딩된 제강 슬래그는 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료로서 직접적으로 사용되기에 충분한 원하는 특성을 갖는다.

[0029] 그러나 보다 우수한 품질의 복합 재료를 창출하기 위해, 8,500 블레인 이상의 미세도를 갖는 초미세 입자가, 시멘트 산업을 위한 하이드로릭 복합 재료로서 사용되기 전에, 분쇄된 제강 슬래그로부터 분리될 수도 있다.

[0030] 첫째, 분쇄, 특히 분쇄된 물질의 그라인딩에는 분쇄된 재료에서 어떤 분포의 미세도가 있음이 설명되어야 한다. 이 경우, 이는 밀(mill)에 따라 가우스 분포(Gaussian distribution)에 필적하는 분포이다. 그러므로 5,500 블레인과 7,000 블레인 사이의 원하는 미세도에서도, 이 범위를 초과하는 미세도를 갖는 물질, 예를 들어 8,500 블레인 이상의 물질이 존재한다. 이 경우, 이들 극히 미세한 부분은, 활성화할 수 없는 것이라고 여겨지는, 일반적으로 이미 잠정질(cryptocrystalline) 벨라이트인 것으로 밝혀졌다. 예를 들어 20 질량 % 또는 그 이하의 질량 백분율로 구성될 수 있는 잠정질 벨라이트가 분리되면, 제강 슬래그 또는 LD 슬래그의 반응성은 총 질량에 대해 더 증가될 수 있다.

[0031] 본 발명은 요구되는 느린 응고가 달성된다면, 유체 제강 슬래그에 대한 특정 냉각 방법으로 제한되지 않는다. 규정된 냉각을 위한 유리한 방법은 예를 들어, 패치 또는 베드에서 적어도 90cm의 층 두께로 유체 제강 슬래그

또는 LD 슬래그를 적용하고 추가의 활성 냉각제 없이 냉각시키도록 그대로 두는 것이다. 물론, 상기 논의된 시간이 적어도 제강 슬래그의 코어 영역에 대해 고수된다면, 능동 냉각 보조제 예를 들어, 워터 제트를 표면에 적용하는 것도 가능하다.

[0032] 응고된 제강 슬래그 또는 LD 슬래그를 분쇄하기 위해, 분쇄기-분류기 결합(mill-classifier combination)을 사용하는 것이 유리하다. 이 경우, 이는 예를 들어 수직 롤러 밀(vertical roller mill), 특히 LOESCHE 유형의 밀을 포함하는 분쇄기-분류기 결합일 수 있다. 분쇄기-분류기 결합은 적어도 5,500 블레인(Blaine)의 필요한 미세 분쇄를 위해 우수한 에너지 효율을 나타낸다. 수직 롤러 밀 특히 LOESCHE 유형의 밀의 사용은, 분쇄 이외에도 분쇄되어야 할 물질에 전단력이 작용하여 마이크로크랙(microcracks)이 부분적으로는 벨라이트 크리스탈에 형성되고 이 크랙은 물과의 후속 반응에 긍정적인 영향을 미치므로 유리하다는 것이 밝혀졌다.

[0033] 분쇄기-분류기 결합은 분쇄 밀과 하류의 분류기의 결합인데, 분류기는 분쇄 챔버에 직접 연결될 수 있지만, 분급 챔버로부터 더 멀어지도록 배치 될 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 물에 접근할 수 없는 차폐된 벨라이트를 포함하는 LD 슬래그의 제1 주사 전자 현미경 사진이다.
 도 2는 벨라이트 및 잠정질(X-선 비결정질) 벨라이트를 포함하는 LD 슬래그의 제2 주사 전자 현미경 사진이다.
 도 3은 유리된 벨라이트를 포함하는 분쇄된 LD 슬래그의 제1 주사 전자 현미경 사진이다.
 도 4는 분쇄 후에도 차폐되어 있는 잠정질 벨라이트를 포함하는 분쇄된 LD 슬래그의 제2 주사 전자 현미경 사진이다.
 도 5는 연삭 기술(수직형 롤러 밀)에 의해 유리된 벨라이트와 균열 유도를 포함하는 분쇄된 LD 슬래그의 제3 주사 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 이하에서 더 상세히 설명될 것이다.
 [0036] 다음 표는 RFA에 의해 LD 슬래그의 주요 성분의 평균 조성을 질량 %로 나타낸 것이다. 결과적으로 평균 LSF II 는 약 73.1이 된다.

표 1

	LD 슬래그(평균 구성)
SiO ₂	11.8
Al ₂ O ₃	2.8
Fe ₂ O ₃	31.8
CaO	41.7
MgO	4.9
MnO	3.2
P ₂ O ₅	1.5
LSF II	73.1

[0038] 대조적으로, 표 2는 평균 LD 슬래그 및 본 발명에 따라 냉각된 LD 슬래그 둘 다에 대해서, 리트벨드(Rietveld)에 따른 주요 성분에 대한 미네랄 상 조성물(mineral phase composition)을 질량 %로 나타낸다.

표 2

	LD 슬래그(평균 구성)	본 발명에 따른 LD 슬래그
Alite(알라이트)-C ₃ S	2.5	2.9
Belite(벨라이트)-C ₂ S	16.4	35.9
Brownmillerite-C ₄ AF	2.5	3.5
Wüstite-Mg-Ca-Mn-Fe-산화물	8.6	13.1

Magnetite-Fe ₃ O ₄	3.4	1.5
Srebrodolskite-Ca ₂ Fe ₂ O ₅	17.5	24.6
Unslaked lime-CaO	3.9	9.3
Portlandite-Ca(OH) ₂	4.5	0.3
Calcite-CaCO ₃	1.9	1.0
X-선 비결정질 상(X-ray amorphous phase)	39.5	7.9

- [0040] 본 발명에 따르면, 유체 LD 슬래그는 빨라도 4 시간 후에 응고되도록 생각된다. 표 2에서 볼 수 있듯이, 다른 효과 이외에, X-선 비결정질로 검출된 상의 부분(비율)은 현저하게 감소되는 반면, 벨라이트(Belite)의 부분(비율)은 상당히 증가한다는 것을 알 수 있다. 다른 상들의 추가적인 차이점들은, 평균 LD 슬래그 구성이 구체적으로 얻어진 산물 특히 본 발명에 따른 LD 슬래그에 대해서, 여기서 특정된다는 사실에 부분적으로 기초한다.
- [0041] 이는, 본 발명에 따라 밝혀진 바와 같이, 매우 반응성이 낮은 X-선 비결정질 부분이 감소되고, 활성인 것으로 고려되는 벨라이트 부분은 증가한다는 결과를 낳는다. 이것은 적절한 냉각 방식을 통해 이미 달성되었으므로, 이는 시멘트 산업을 위한 LD 슬래그의 응고 포텐셜이, 특히 미세 분쇄와 같은 방법에 의한 추가적인 에너지 투입 없이 상당히 증가될 수 있음을 의미한다. 그러나 본 발명에 따르면, 지금까지 시멘트 산업과 관련이 없는 것으로 고려된 LD 슬래그로부터 고품질의 복합 재료를 생산하기 위해서는, 상응하는 냉각 체계만으로는 충분하지 않다는 사실도 고려할 필요가 있다.
- [0042] 이러한 목적을 위해서, 본 발명에 따르면, LD 슬래그가 분쇄되도록 하는 것이 필수적이다. 이것은 바람직하게는 5,500 블레인과 7,000 블레인 사이의 범위로 그라인딩함으로써 수행된다. 이 분쇄는 또한 6,000 에서 6,500 블레인인 것이 유리할 수 있다.
- [0043] 본 발명과 관련하여, 롤러 밀, 특히 수직 롤러 밀을 사용하여 이러한 분쇄를 수행하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. LOESCHE 타입의 수직 롤러 밀이 이러한 목적을 위해 특히 적합한 것으로 밝혀졌는데, 이는 상기 밀은 또한 분쇄를 수행하는 것 이외에 분쇄 재료에 추가적인 힘, 특히 전단력을 도입하고, 이러한 전단력은 결과적으로 최종 산물에 긍정적인 효과를 미치기 때문이다.
- [0044] 도 1은 본 발명에 따른 방법이 아닌 방식으로 냉각된 LD 슬래그의 제1 주사 전자 현미경 사진을 도시한다. 이것은 이 슬래그가 예를 들어 흔히 종래 방식으로 물을 집중적으로 첨가하여 활발히 냉각되었다는 것을 의미한다.
- [0045] 도면에서 사용된 약어는 magnesium wüstite(Mg-W), brownmillerite (C₄AF), unslaked lime(FK), X-선 비결정질 상(AP), iron wüstite(Fe-W), metallic iron(Fe-met) 및 srebrodolskite(SR)를 나타낸다.
- [0046] 첫째로, 이 주사 전자 현미경 사진은 리트벨드(Rietveld)에 따라 결정된 상 조성(phase composition)을 확인해 준다. 또한, 반응성이 있다고 가정된 벨라이트가 magnesium wüstite와 srebrodolskite로 둘러싸여 있음을 알 수 있다. 이러한 상태는 비 반응적으로 알려져 있다. 환언하면, 반응성 벨라이트 상은 비반응성, 특히 철(ferrous) 상(phases)에 의해 차폐되므로 물이 들어가지 않아 수화(hydration)가 일어날 수 없다.
- [0047] 도 2는 도 1과 유사한 분해능의 종래의 LD 슬래그의 주사 전자 현미경 사진을 보여준다. 이미 확립된 과학적 합의와는 달리, 리트벨드에 따라 검출된 X-선 비결정질 상은 유리 상(vitreous phase)이 아니라 잠정질(潛晶質) 벨라이트(cryptocrystalline belite)라고 식별하는 것이 가능하다. 이것은 X-선 비결정질 벨라이트(X-ray amorphous belite)라고 일컬어진다. 이러한 잠정질 결정은 비반응성인 iron wüstite(Fe-W)으로 둘러싸여 있다.
- [0048] 도 3 및 도 4는 각각 LD 슬래그의 주사 전자 현미경 사진을 보여주지만, 이 경우에는 LOESCHE 밀에 의해 약 7000의 미세도까지 분쇄되었다.
- [0049] 이미지로부터 명확한 것과 같이, 벨라이트(belite)는 물의 침투 시 강화에 활발히 공헌할 수 있도록 주변에 비 반응 상으로부터 분리되었다. 대조적으로, 특히 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 이러한 미세 그라인딩 경우에도, AP라고도 하는 잠정질 벨라이트 상(cryptocrystalline belite phase)은 여전히 비반응 상으로 둘러싸여 있

으며, 상기 잠정질 벨라이트 상(cryptocrystalline belite phase)을 자유롭게 하는 것은 가능하지 않았다.

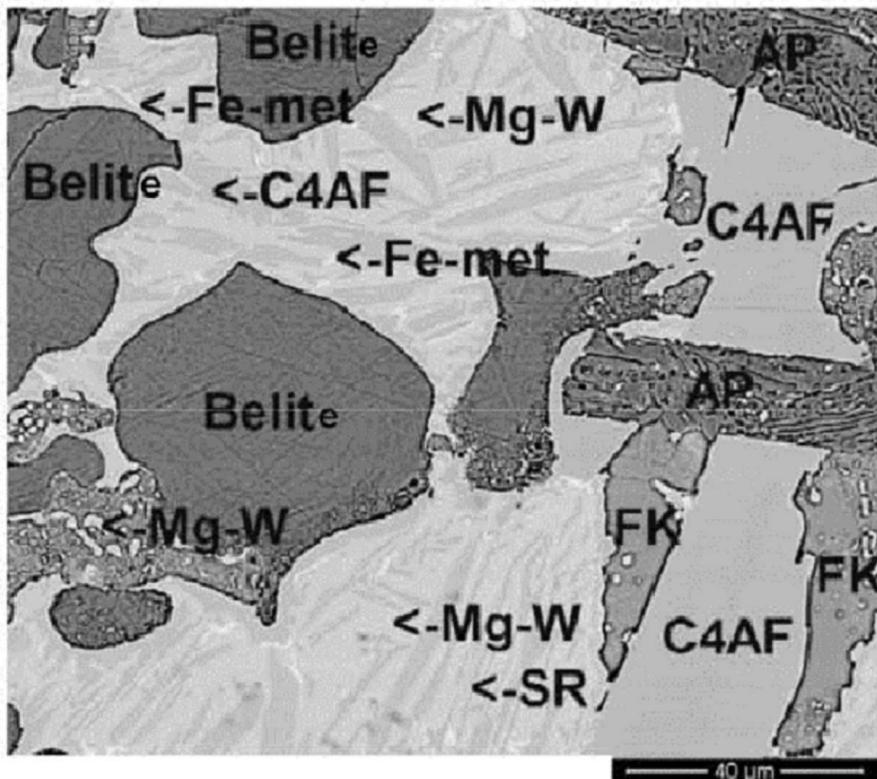
[0050] 첫째로 유리상이 아니고 오히려 잠정질 벨라이트 상(cryptocrystalline belite phase)이며, 둘째로 약 7,000 블레인으로 분쇄하는 경우에도 잠정질 결정(cryptocrystalline crystals)을 자유롭게 하는 것이 불가능하다는 이러한 사실은, 본 발명에 따라, 느린 냉각이 결정 성장을 촉진시키고 정상적인 벨라이트 구조(normal belite structure)가 잠정질 결정으로부터 생성되게 한다는 사실에 이르게 한다. 결과적으로, 분쇄의 경우에, 보다 높은 질량 % 부분(비율)의 벨라이트가 존재하고, 동시에 자유로워질 수 있고, 따라서 본 발명에 따라 냉각된 분쇄된 LD 슬래그는 통상적인 LD 슬래그보다 반응성이 있다.

[0051] 수직 로울러, 특히 LOESCHE 분쇄기를 사용하는 이점은, 도 5에 나와 있으며, 이 도면은 그라인딩된 LD 슬래그의 주사 전자 현미경 사진도 보여준다. 이 경우, 벨라이트의 가장자리 영역과 존재하는 헤어라인 균열(hairline fissures)로부터 물의 침투 시에 표면이 물과 접촉할 뿐만 아니라 물이 결정 속으로 더 깊이 침투할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 상당히 더 빠르고 집중적인 반응을 가져온다. 이 종류의 크랙(균열) 생성은, 벨라이트(Belite) 결정 및 그 가장자리에서, 특히 분쇄를 위해 LOESCHE 타입의 수직 롤러를 사용할 때 달성된다.

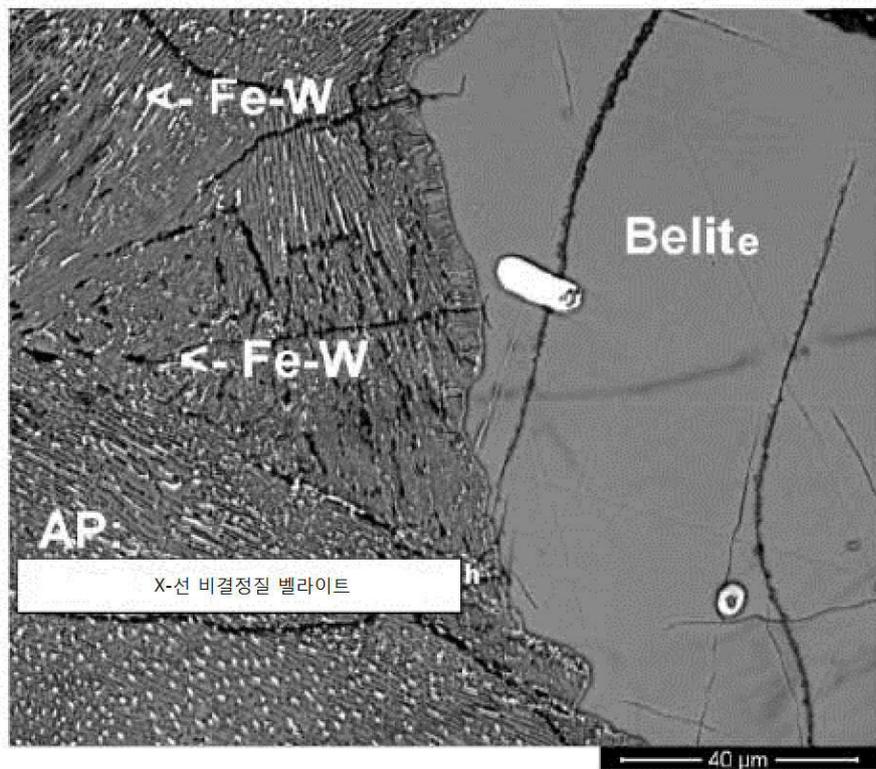
[0052] 따라서 본 발명에 따른 방법을 사용하여 시멘트 산업에서 복합재로서 사용하기 위해 에너지 효율이 좋은 방식으로 LD 슬래그를 처리하는 것이 가능하다.

도면

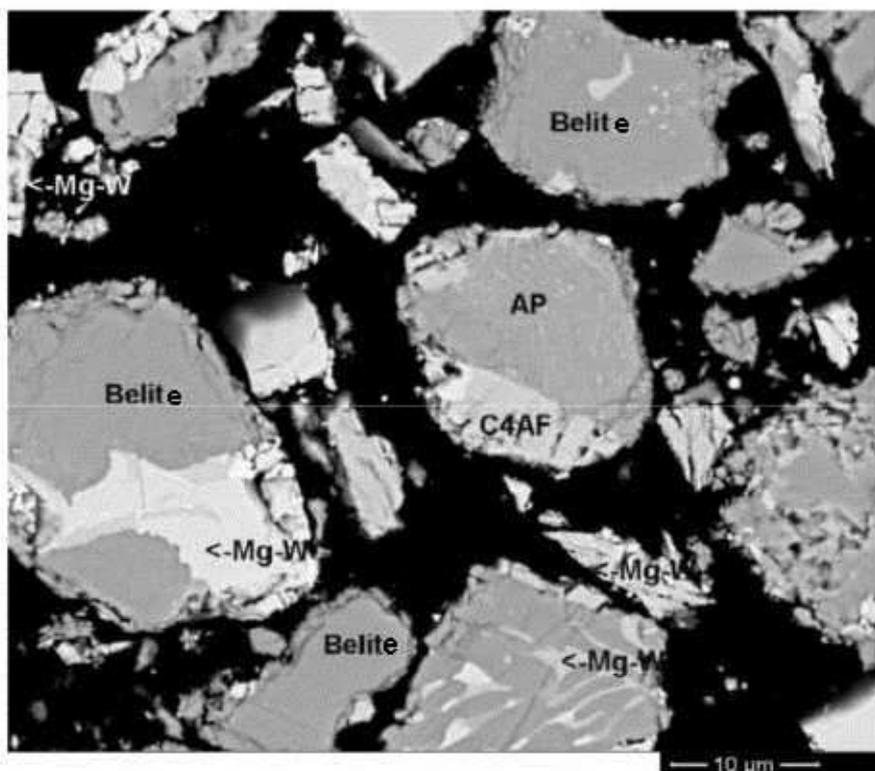
도면1



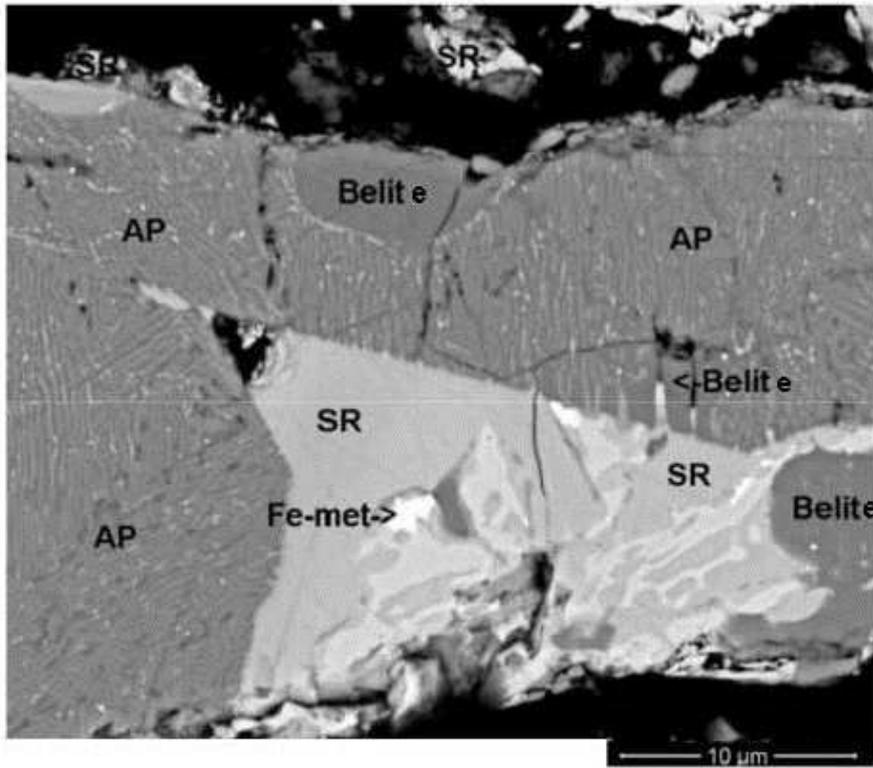
도면2



도면3



도면4



도면5

