

전기로 산화슬래그 내의 free-CaO 함유량 신속 정량 분석 방법 제안

Rapid Quantitative Analysis Method of free-CaO Contents in Electric Arc Furnace Oxidizing Slag



이한승 Han-Seung Lee
한양대학교 건축학부
교수
E-mail : ercleehs@hanyang.ac.kr



임희섭 Hee-Seob Lim
한양대학교 건축시스템공학과
박사과정
E-mail : heesubjm@naver.com

1. 서론

현재 철강 산업에서는 철강 생산 과정에서 필연적으로 부산물인 슬래그가 발생되고 있다. 2012년도 조강물량은 6,907만톤, 2014년도에는 7,154만톤을 생산함으로써, 슬래그는 약 2,500만톤 이상 발생하고 있다. 이러한 철강 슬래그는 공정에 따라 크게 고로 슬래그와 제강 슬래그로 분류되고 있고 있다.

슬래그를 고부가 가치로써 재활용하려는 시도는 매년 발생량이 증가함에 따라 슬래그를 효율적인 자원 재활용 산업으로 개발하여 경제수익을 창출할 수 있기 때문에 지속적으로 연구는 진행되어 왔다. 대부분 고로 슬래그만을 활용하여 토목 및 건축 현장에서 시멘트 원료로 재활용되고 있다. 제강 슬래그의 재활용 용도도 활발하게 이뤄지고 있지만, 대부분 성토용이나 도로용으로 한정되어 저부가 가치로서만 사용되고 있다. 이러한 이유는 제강 슬래그 내의 화학적 특성상 불안정한 물질이 함유되어 있다는 보고 때문에 활용성에 한계를 갖고 있다. 대표적으로 제강슬래그 내에 free-CaO(유리석회)의 수화 반응에 의한 팽창 붕괴 문제를 이야기하고 있다.

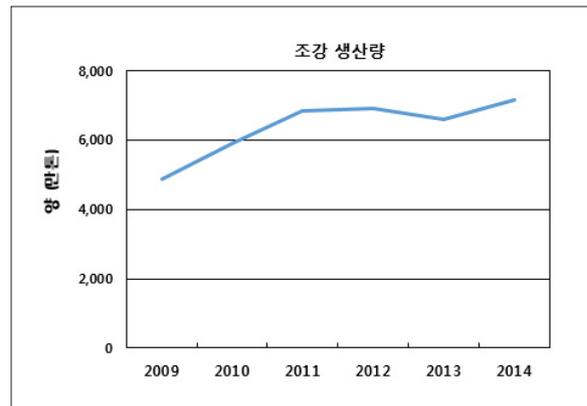


그림 1. 국내 조강 생산량

free-CaO는 H₂O와 결합할 경우 수화물로 변화하면서 체적이 약 2배로 증가한다. 이러한 체적 팽창이 문제점으로 건설재료로 재활용하는데 많은 제약을 받고 있다. 하지만, free-CaO는 소성과정을 갖게 되는 모든 철강 슬래그에서 발생될 수 있다. 각 제철소의 소성 온도조건에 따라 변화될 수 있으며, 냉각조건에 따라 free-CaO의 함유량은 변화될 수 있다. 고로 슬래그는 낮은 free-CaO의 함유량을 갖고 있어, 시멘트 원료나 골재로서 재활용이 높지만, 제강 슬래그의 경우 용도에 따라 free-CaO의 함유량이 많은 차이를 나타낸다. 그 중 전기로 슬래그는 전기로 산화슬래그와 전기로 환원슬래그로 분류할 수 있는데, 전기로 산화슬래그의 경우 낮은 free-CaO의 함유량을 갖고 있으며, 전기로 환원슬래그에서는 높은 free-CaO의 함유량을 갖고

있다. 전기로 산화슬래그는 2007년에 KS 규격으로 제정이 되었으며, 2012년도에는 KS F 4571 [콘크리트용 전기로 산화슬래그 골재]로 개정이 되어 잔골재 및 굵은 골재까지 모두 사용할 수 있다. 하지만, 기존 연구에 따라 팽창성의 문제와 환경부 지침에 의하여 콘크리트용 골재로서 사용한 국내 실적이 전무하다. 본 고에서는 전기로 산화슬래그의 야적조건 및 시간에 따른 free-CaO의 함유량에 에틸렌 글리콜법을 이용하여 정량적으로 신속평가방법을 소개하고자 한다.

2. 전기로 산화슬래그 규정

2.1 KS F 4571[콘크리트용 전기로 산화슬래그 골재]

2007년도에 콘크리트용 전기로 산화슬래그 잔골재로 KS규격으로 제정되었으며, 2012년도 굵은 골재에 대한 규정이 추가되면서 현재의 KS규격이 만들어졌다. 하지만, 국내에서는 아직 활용성에 문제가 있다고 판정하고 있어서, 사용성은 전무한 실정이다. KS규격이 제정 및 개정이 되었음에도 신뢰성에 문제가 있다고 판정하고 있으며, 지역적으로 생산되는 곳이 한정되어 있으며, 높은 비중으로 인한 운송비의 문제가 있는 실정이다. [표 1]과 같이 현재 KS규격 내에는 품질관리 기준으로 산화칼슘 및 산화마그네슘, 전철, 염기도 이상 4가지 항목에 대해서 화학성분을 규정하고 있으며, 특히 산화칼슘(CaO)에 대한 규정은 최대 40% 이하로 관리 규정되어 있다. 하지만, KS F 4571에서는 free-CaO 함유량이 미소량이고, 실험 방법이 복잡하다는 이유로 한계치를 규정하고 있지 않다.

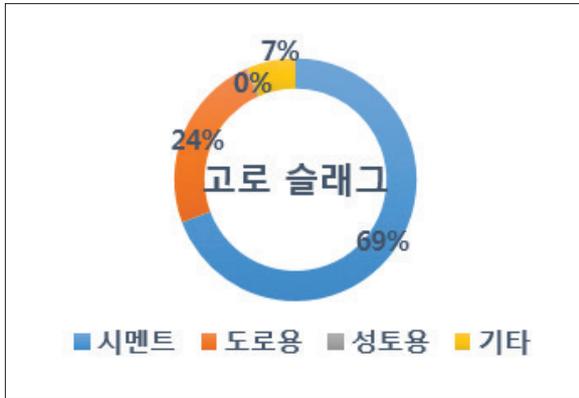


그림 2. 고로 슬래그 재활용 현황

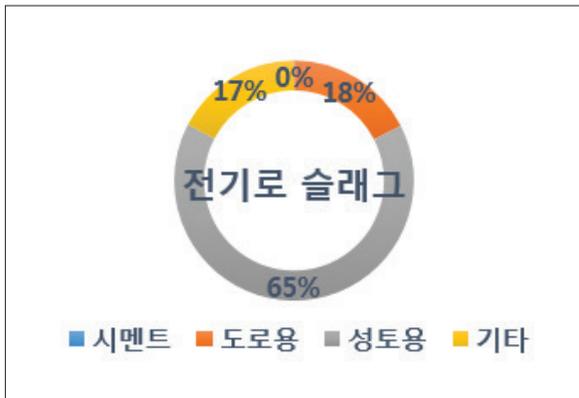


그림 3. 전기로 슬래그 재활용 현황

[표 1] 전기로 산화슬래그 품질 기준(KS F 4571)

항목	전기로 산화슬래그 잔골재	
	N	H
화학	산화칼슘(CaO) %	40.0 이하
	산화마그네슘(MgO) %	10.0 이하
	전철(FeO) %	50.0 이하
	염기도(CaO/SiO ₂)	2.0 이하

2.2 철강슬래그 및 석탄재 배출사업자의 재활용지침 (환경부 고시 제 2014-193호)

다음 표 2에서는 철강슬래그에 대하여 환경부 고시 (제 2014-193호, 산업통상자원부 고시 제 2014-205호, '14. 10. 31)를 나타낸 것이다. 슬래그의 크기에 따른 숙성기간을 설정하고 있다. 슬래그의 크기가 100mm 이상인 경우에는 3개월 이상 야적을 하여야 하며, 100mm 이하인 경우에는 1개월 이상 야적을 하도록 되어 있다. 다음 고시는 재활용을 활성화 하기 위하여 지침이 설정되었으나, 일부 철강슬래그에서는 제약조건으로 발생 되고 있다.

[표 2] 환경부 고시 제 2014-193호

철강슬래그및석탄재배출사업자의재활용지침

제4조(재활용방법) ① 중점관리대상사업자는 철강슬래그 또는 석탄재를 재활용할 경우에는 스스로 재활용하거나 타인에게 위탁하여 재활용되도록 하여야 한다. 이 경우 효율적인 재활용을 위하여 중점관리대상사업자 공동으로 재활용방안을 강구·시행할 수 있다.

② 제1항의 규정에 의하여 타인에게 위탁하는 경우에는 다음 각호의 지정부산물별 기준에 따라 재활용이 용이하도록 위탁하여야 한다.

1. 철강슬래그 : 철강슬래그를 슬래그 종류별로 구분하여 최대직경 100mm 이하로 분리·파쇄한 후 위탁. 다만, 철강슬래그를 호안공사용 골재 또는 공유수면 매립지 뒷채움재, 옹벽 및 뒷채움재, 기초잡석용으로 재활용하는 경우에는 파쇄하지 아니하고 위탁할 수 있다.

[별표 2]

사용용도별 슬래그 숙성방법(제8조제2항 관련)

1. 숙성하여야 할 재활용용도

가. 철강슬래그를 각종 골재 또는 토목공사용으로 재활용(벽돌용, 성토용, 복토용, 호안공사용, 도로용, 요업용, 배수층용, 콘크리트용, 미끄럼방지용 등)

나. 철강슬래그를 공유수면매립지 뒷채움재, 옹벽 및 뒷채움재, 기초잡석용으로 재활용

2. 숙성방법

가. 슬래그의 크기 : 슬래그는 균일한 숙성을 위하여 최대직경 100mm 이하로 파쇄하되, 슬래그의 사용용도상 직경 100mm 이상의 크기로 하여야 할 필요가 있는 경우에는 예외로 함

나. 슬래그층의 야적높이 : 숙성되어야 할 슬래그는 통기성을 유지기 위하여 그 두께가 3m~8m로 야적하여야 함

다. 숙성기간 : 슬래그의 크기를 고려하여 100mm 이하인 경우는 1개월 이상, 100mm 이상인 경우는 3개월 이상이어야 함

3. 전기로 슬래그의 문제점

전기로 슬래그는 철, 탄소, 석회석 등 재활용이 가능한 유효한 자원을 다량 함유하고 있지만, free-CaO를 다량 함유하고 있다. <그림 4>와 같은 정련 과정을 세분화하는 기술이 도입되면서 전기로 산화슬래그와 전기로 환원슬래그로 나눌 수 있어 안정적인 전기로 산화슬래그 골재를 이용할 수 있다.

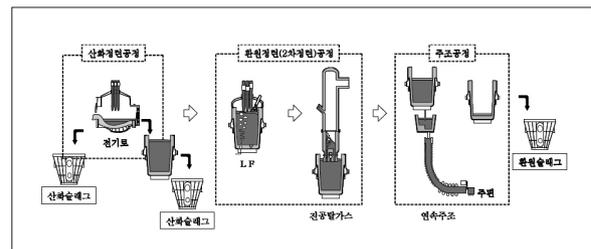


그림 4. 전기로 제강공정 및 산화·환원 슬래그 발생공정

하지만, 슬래그 배출시 추가적인 공정으로 인하여 많은 제철소에서는 세분화하여 배출을 하고 있지 않은 실정이다. 전기로 슬래그를 분화시켜서 야적하지 않고 있어, 전기로 산화슬래그와 전기로 환원슬래그가 섞여 있는 상황이다. 특히, 전기로 환원슬래그 내에 free-CaO가 다량으로 검출되고 있어, 콘크리트용으로 사용 할 시 팽창 문제를 야기시킬 수 있다. 이러한 문제로 인하여 전기로 산화슬래그의 재활용성의 제약을 갖게 되었다.

4. 전기로 산화슬래그 내의 free-CaO 함량 평가

4.1 실험 개요

국내에서 생산되는 전기로 슬래그의 free-CaO 함량에 대한 평가를 위하여 인천 A사와 당진 B사를 대상으로 전기로 산화슬래그 및 전기로 환원슬래그를 샘플 채취를 진행하였다. 또한 야적이 되어 있는 슬래그의 노출 위치와 에이징 기간에 따른 free-CaO 함량을 확인하고자 하였다.

실험 방법으로는 [표 3]와 같이 에틸렌 글리콜법을 이용하여 free-CaO 함량을 정량적으로 평가 하였으며, 전기로 산화슬래그와 전기로 환원슬래그의 화학적 특성을 알아보기 위하여 XRF를 검토하여 화학적 조성을 파악하였다.

4.2 에틸렌 글리콜 법

에틸렌 글리콜법은 각 재료의 함유량에 따라 혼입량을 조절하여야 한다. 각 재료의 Free-CaO 함유량을 고려하여 1g을 채취한 뒤 100ml 삼각 플라스크에 넣고 에틸렌 글리콜 50ml를 넣어 60°C로 조절된 물중탕 위에서 5분 간격

으로 30분간 재료가 에틸렌 글리콜에 잘 녹아들도록 한다.

처리된 각 시료는 buchner funnel에 No.5B 여지 2장으로 흡입여과하여 에틸렌 글리콜 30ml로 3회 세척한다. 여액을 흡입용 삼각 플라스크에 받아 Brom cresol green 용액 2~3방울을 적가하고 N/10-HCl 표준용액으로 청색에서 맑은 녹색이 나타나는 점을 종점으로 한다. N/10-HCl 표준용액의 첨가에 따른 소비량을 기준으로 Free-CaO의 정량을 평가할 수 있다. 그림 5는 에틸렌 글리콜법 실험 순서이며 <그림 6>은 사용 재료이다. 다음 식 (3)을 이용하여 각 재료의 Free-CaO를 정량 평가하였다.

$$\text{Free-CaO(\%)} = V \times F \times K / \text{시료무게(g)} \times 100 - \text{식(3)}$$

$$V = \text{N/10 - HCl 소비량(g)}$$

$$F = \text{N/10 - HCl Factor(=1)}$$

$$K = \text{N/10 - HCl 1ml에 해당하는 CaO 양}$$

(1ml = 0.002804 CaO)

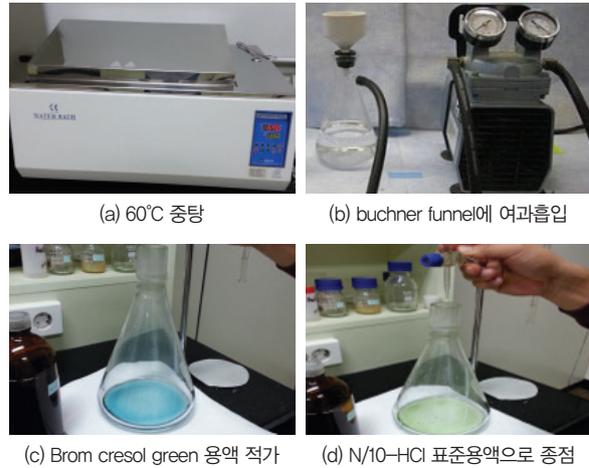


그림 5. 에틸렌 글리콜법 실험 순서



그림 6. 사용 재료

[표 3] 실험 방법

항목	시험 항목
화학적 특성	에틸렌 글리콜 법
	화학 조성(XRF)

4.3 전기로 슬래그의 화학적 성질

다음 [표 4]는 XRF를 통한 전기로 슬래그의 화학 조성을 나타낸 것이다. 각 제철소의 전기로 산화슬래그 및 전기로 환원슬래그가 조성이 다르지만, 전기로 산화슬래그의 경우 CaO 성분이 약 30% 미만임을 확인 할 수 있었으며, 전기로 환원슬래그에서는 CaO가 50% 이상으로 나타남을 확인 할 수 있었다.

5. 실험 결과 및 고찰

5.1 전기로 산화슬래그 및 전기로 환원슬래그의 생산출처별 free-CaO 함량 분석

[표 5]는 전기로 슬래그의 생산 출처에 따른 Free-

[표 4] 국내 전기로 슬래그 골재의 화학적 조성

	인천 A사		당진 B사	
	산화	환원	산화	환원
CaO(%)	20.7	59.4	26.1	53.4
Fe ₂ O ₃ (%)	34.3	0.5	36.8	8.5
SiO ₂ (%)	21.9	19.1	15.5	17.3
Al ₂ O ₃ (%)	10.4	17.1	11.9	12.7
MnO(%)	8.2	0.1	6.0	1.5
MgO(%)	4.3	2.9	3.4	5.0
그 외(%)	0.2	0.9	0.3	1.6

[표 5] 전기로 슬래그의 생산 출처별 Free-CaO 함량 변화

Sample	생산 출처	Free-CaO 함량(%)			
		1주	2주	3주	4주
EOS 1	인천	0.224	0.224	0.168	0.154
EOS 2		0.084	0.084	0.0561	0.056
EOS 3	당진	0.491	0.421	0.421	0.421
EOS 4		0.196	0.126	0.098	0.084
ERS 1	인천	0.869	0.701	0.561	0.533
ERS 2	당진	1.738	1.753	1.795	1.682
ERS 3		1.234	1.206	1.094	0.981

EOS : Electric Oxidizing slag(전기로 산화슬래그)
ERS : Electric Reduction slag(전기로 환원슬래그)

CaO 함량 변화이다. 1주 간격으로 에이징 처리를 한 결과 Free-CaO 함량이 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한, 전기로 슬래그 내의 Free-CaO가 시간이 경과함에도 함량이 변화하지 않고 전기로 슬래그 내에서 잔존하는 것을 확인할 수 있었다.

5.2 야적장 채취 위치에 따른 전기로 슬래그 내 Free-CaO 함량 분석

[표 6]은 각 전기로 슬래그 시료의 Free-CaO 함유량을 비교한 것을 나타낸 것이다. 전기로 산화슬래그의 경우 EOS Out과 같이 대기 중에 다량 노출된 곳에 위치할수록 Free-CaO 함유량이 적음을 알 수 있었다. 그러나 전기로 환원슬래그의 경우 ERS Out이 외부에 위치했음에도 내부에 위치한 시료보다 많은 Free-CaO를 함유하고 있었다.

본 실험 결과를 통해 전기로 환원슬래그는 야적장 채취 위치가 Free-CaO 함유량에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

5.3 전기로 슬래그의 CaO 및 Free-CaO 함량 관계 분석

<그림 7>는 XRF를 통해 분석된 전기로 산화, 환원 슬래그의 CaO 함량과 Free-CaO 함량 관계를 나타낸 것이다.

전기로 산화슬래그의 경우 KS F 4571에서 규정하는 골재 품질 기준에서의 CaO 함유량(40% 이하)을 만족함을 알 수 있었다. 또한 전기로 산화슬래그가 함유하고 있는 Free-CaO 함량이 최대 0.5%를 넘지 않음을 알 수 있었다.

[표 6] 야적장 채취 위치에 따른 전기로 슬래그의 free-CaO 함유량

Sample	EOS In	EOS Out	ERS In	ERS Out
Free-CaO(%)	0.491	0.196	0.869	1.738

EOS In : 내부에 야적된 전기로 산화슬래그
EOS Out : 외부에 야적된 전기로 산화슬래그
ERS In : 내부에 야적된 전기로 환원슬래그
ERS Out : 외부에 야적된 전기로 환원슬래그

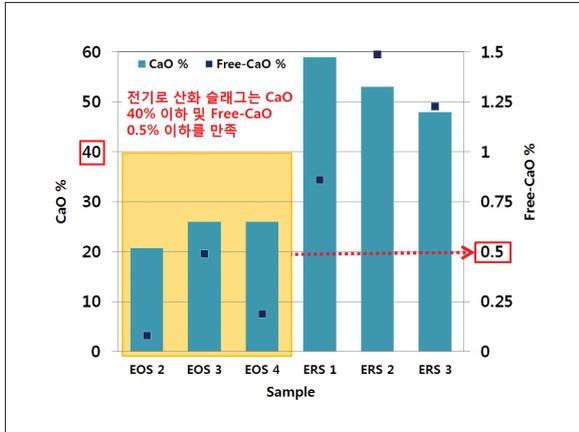


그림 7. 전기로 슬래그의 CaO(%) 와 Free-CaO(%)

6. 결론

- 1) 본 기사에서는 전기로 산화슬래그 및 전기로 환원슬래그를 free-CaO 정량을 신속하게 평가 할 수 있는 에틸렌 글리콜법을 제안하고자 한다. 또한 에틸렌 글리콜법을 사용하여 전기로 산화슬래그 내의 free-CaO의 함량이 적음을 확인 할 수 있었다.
- 2) 전기로 산화슬래그는 채취 위치가 다름에도 KS F 4571에서 규정하는 전기로 산화슬래그 품질 기준인 CaO 40% 이하를 만족하였으며, 이에 따른 free-CaO의 함유량이 0.19~0.49%로 적게 나타남을 알 수 있었다.

3) 전기로 산화슬래그의 야적장 배출기간에 따른 free-CaO 함량을 평가한 결과, 환경부고시에서 지정하는 장기간의 에이징이 필요하지 않았음을 확인 할 수 있었다. 또한, 전기로 산화슬래그 및 전기로 환원슬래그의 분리 배출시 기존의 문제점을 해결하면, 토목 및 건설분야에서 활발하게 이용 할 수 있는 건설 재료로서 충분한 가치를 갖을 수 있을 것으로 판단된다.

담당 편집위원 : 유조형(포스코건설 기술연구소)

참고문헌

1. 최상원, 김빅토르, 장우석, 김은영, 국내외 철강슬래그의 발생 및 이용 현황, 콘크리트학회지 제19권 6호, pp. 28~33, 2007년 11월
2. 정원경, 길용수, 배종오, 철강산업부산물인 전기로 산화슬래그 잔골재를 이용한 고성능콘크리트 포장 보수재료 개발 및 적용 사례, 한국도로학회지 제 14권 제4호 통권 54호(2012년 12월), pp. 39~50.
3. 유정훈, 최재진, 콘크리트용 철강슬래그 골재의 가능성 및 현안 사항, 콘크리트학회지 제19권 6호, pp34~38, 2007년 11월
4. 짝은구, 김진만, 급냉 전기로 산화슬래그의 콘크리트용 골재로서의 활용성 평가, 대한건축학회논문집 제26권(통권 256호), pp. 63~70, 2010년 10월
5. 김길희, 임지영, 류득현, 최성우, 전기로 산화슬래그의 국내외 이용 사례, 콘크리트학회지 제19권 6호, pp. 51~57, 2007년 11월
6. M.P. Javellana and I. Jawed, Extraction of free lime in portland cement and clinker by ethylene glycol, Cement and Concrete Research, pp399~403, Jan.6, 1982