

전기로 산화슬래그 골재의 체적안정성 평가에 관한 실험적 연구

임희섭¹, 이한승^{2*}

Experimental Study on Evaluation on Volume Stability of the Electric Arc Furnace Oxidizing Slag Aggregate

Hee Seob Lim¹, Han Seung Lee^{2*}

Abstract: As the amount of slag generated annually increases, attempts to recycle slag as high value products are underway in order to develop an efficient resource recycling industry based on slag and derive economic benefits as well. However, the application of electric arc furnace (EOS) slag as construction material is practically limited because of the unstable substances included in it, such as free CaO. (EOS contains a small amount of free CaO, but several limitations still exist. Slag is stored for more than 3 months depending on the quantity of slag, which leads to additional economic loss. In this study, the amount of free CaO present in EOS is quantitatively evaluated to examine its qualities as a potential construction material and verify its application as concrete material. The quantitative analysis of free CaO present in EOS is performed using ethylene glycol. The free CaO contents of EOS samples were found to be below 0.5%. This satisfies the criteria specified in KS F 4571, which states that the CaO content should be below 40% and CaO/SiO₂ ratio should be below 2.0. In addition, it was confirmed that free CaO content difference appears to be dependent on the aging period and storage position.

Keywords: Electric arc furnace oxidizing slag, Free CaO, Concrete, Ethylene glycol, Volume stability

1. 서 론

현재 철강 산업에서는 철강 생산 과정에서 필연적으로 발생하는 부산물인 슬래그를 친환경적으로 재활용하고 있다. 대표적으로 고로 슬래그는 콘크리트의 골재 및 시멘트 원료 대체재로서 활용되고 있으며, 제강 슬래그를 이용하여 성토 및 도로용 골재로 활용 되고 있다(Faraone et al., 2009). 슬래그를 고부가가치로써 재활용하려는 시도는 매년 발생량이 증가함에 따라 슬래그를 효율적인 자원 재활용 산업으로 개발하여 경제수익을 창출할 수 있기 때문에 지속적으로 연구 진행할 필요성이 있다(Fernandez et al., 2007; Sheen et al., 2015; Sturm et al., 2009). 이는 국내 경제발전의 핵심 사업인 철강 산업을 미래 시대의 친환경자원산업이라는 개념으로 정착시킬 수 있기 때문에 중요성을 갖는다. 하지만 고로 슬래그의 경

우 콘크리트의 골재 및 시멘트 대체 원료로서 개발 및 공급이 활발하게 진행되고 있는 반면(Onoue et al., 2014), 제강 슬래그의 경우 불안정 물질이 함유되어 있어 콘크리트의 수화 반응 중 팽창 붕괴에 대한 논란의 문제를 갖고 있다. 대표적인 문제점은 제강 슬래그 내에 free CaO를 함유함에 따라 수화 반응 시 팽창 붕괴를 일으키는 것으로 나타난다(Kuo et al., 2014; Wang, 2010). free CaO는 소성과정으로 인하여 모든 철강 슬래그에서 발생 될 수 있다. 각 제철소의 소성 온도조건에 따라 변화될 수 있으며, 냉각조건에 따라 free CaO의 함유량은 변화될 수 있다. 고로 슬래그는 소량의 free CaO을 갖고 있어 시멘트 원료나 골재로서 재활용되지만, 제강 슬래그의 경우 배출되는 제강의 용도에 따라 free CaO의 함량이 높게 나타날 수 있다. 이러한 문제 때문에 제강 슬래그는 용융된 슬래그를 서냉시켜, free CaO의 팽창 붕괴성을 방지하기 위하여 약 3개월에서 1년간야적에 의해 에이징(Aging)한 후 도로용 노반재 등으로 사용되고 있다. 이러한 공정은 오랜 시간, 넓은 야적장의 요구와 그에 따른 부가적인 비용을 발생시키고 있다. 일반적으로 전기로 산화슬래그는 KS F 4571이 개정되어 슬래그의 자원화 기반이 마련되었지만, 팽창 붕괴에 대한 논란으로 재활용성이 전무한 상황이다.

¹정희원, 한양대학교 건축시스템공학과 박사과정, 교신저자

²정희원, 한양대학교 ERICA 건축학부 교수

*Corresponding author: ercleehs@hanyang.ac.kr

Department of Architecture Engineering, Hanyang University, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2017년 4월 1일까지 학회로 보내주시면 2017년 5월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

본 연구에서는 전기로 산화슬래그 골재의 물리적·화학적 특성을 검토하고, 전기로 산화슬래그 골재의 체적안정성을 검토하였다. 체적안정성을 검토하기 위하여 물리적 방법으로 오토클레이브를 이용하여 체가름 시험 및 모르타르바법을 이용하였으며, 화학적 방법으로는 Ethylene glycol 시험법을 이용하여 전기로 산화슬래그의 free CaO를 정량 평가하였다.

2. 기존연구 고찰

전기로 산화슬래그 골재의 체적안정성 평가를 위하여 전기로 슬래그의 문헌조사를 통하여 전기로 슬래그의 특성 및 국내 규정에 대해 기술하였다. 또한 KS 규격 내 콘크리트 골재에 대한 체적안정성 평가 방법 및 CaO 분석 방법에 대해 비교하였다.

2.1 전기로 슬래그의 특성

전기로 슬래그는 철, 탄소, 석회석 등 재활용이 가능한 유효한 자원을 다량 함유하고 있어 건설용 자재로서 활용 가치가 매우 높다. 하지만, 전기로 슬래그는 불안정한 성분인 free CaO가 다량 검출되어 왔다는 것을 기존 연구를 통해 알 수 있다(Kim et al, 2012). free CaO는 H₂O와 결합하여 Ca(OH)₂를 형성하게 됨에 따라 체적이 증가한다. free CaO가 콘크리트와 같은 혼합물의 재료로서 다량 혼입하게 되면 체적 팽창으로 인하여 콘크리트의 균열을 야기 시킬 수 있다. 전기로 슬래그는 전기로 산화슬래그와 전기로 환원슬래그로 분류된다. 특히, 전기로 환원슬래그는 free CaO를 다량 함유하고 있어, 체적 팽창의 문제를 갖고 있다. 슬래그 배출시 전기로 산화슬래그와 전기로 환원슬래그를 혼합하여 배출되는 경우, 전기로 슬래그는 다량의 free CaO를 함유 할 수 있다.

2.2 전기로 슬래그 규정

2.2.1 KS F 4571(콘크리트용 전기로 산화슬래그 골재)

2007년도에 콘크리트용 전기로 산화슬래그 잔골재로 KS 규격으로 제정되었으며, 2012년도 굵은 골재에 대한 규정이 추가 되면서 현재의 KS 규격이 개정되었다. 하지만, 국내에서는 아직 활용성에 문제가 있다고 판정하고 있어, 사용성이 전무한 실정이다. 또한, 전기로 산화슬래그는 지역적으로 한정되어 생산되며, 높은 비중으로 인한 운송비의 문제가 있는 실정이다. 전기로 산화슬래그 골재 관련 품질 표준인 KS F 4571(콘크리트용 전기로 산화슬래그 골재)에서 제시하고 있는 화학조성은 Table 1과 같다. KS F 4571에서는 품질 관리 기준으로 산화칼슘 및 산화마그네슘, 전철, 염기도 등 4가지

Table 1 Quality standard of Electric arc furnace oxidizing slag (KS F 4571)

Chemical composition (%)	Electric arc furnace oxidizing slag
CaO	Not more than 40.0
MgO	Not more than 10.0
FeO	Not more than 50.0
CaO/SiO ₂	Not more than 2.0

항목에 대해서 화학 성분을 규정하고 있으며, 산화칼슘(CaO)에 대한 규정은 최대 40% 이하로 관리 규정되어 있다.

2.2.2 철강슬래그 및 석탄계 배출사업자의 재활용지침

환경부고시 제 2014-193호에서는 (철강슬래그 및 석탄계 배출사업자의 재활용지침)이 고시되어 있다. 슬래그의 크기에 따른 숙성기간을 설정하고 있는데, 슬래그의 크기가 100 mm 이상인 경우에는 3개월 이상 야적을 하여야 하며, 100 mm 이하인 경우에는 최소 1개월 이상 야적을 하도록 규정되어 있다. 또한 충분한 통기성을 확보하기 위하여 야적높이를 3 m에서 8 m로 규정하고 있다. 이러한 규정은 철강 슬래그 내의 free CaO의 팽창 문제로 충분한 에이징 처리를 위하여 장기간 야적을 요구하고 있다. 하지만, 전기로 산화슬래그와 같은 free CaO의 함량이 적은 철강슬래그에서는 제약조건으로 발생되고 있다.

2.3 KS 규격 체적안정성 시험 방법

전기로 산화슬래그 골재에 대한 체적안정성을 평가하기 위하여 KS 규격을 기준으로 비교 분석하였다. 다음 Table 2는 체적안정성 시험 방법을 정리한 것이다.

2.3.1 철강 슬래그의 80°C 수침팽창 시험방법

철강 슬래그를 토목용 재료로도 많이 사용하고 있어 철강 슬래그의 팽창성에 대한 시험 방법의 필요성이 높다고 판단

Table 2 Compare to test methods for volumetric stability assessment

KS standard	Test methods
KS F 2580	Test method of the immersion expansion in 80°C water of the iron and steel slag
KS F 2546	Standard test method of for potential alkali reactivity of cement-aggregate combinations(mortar-bar method)
KS F 2825	Methods of rapid test for identification of the alkali reactivity of aggregates-Methods of test for production control of concrete
KS L 5107	Testing method for autoclave expansion of portland cement

되어 도로용 철강 슬래그의 규격으로부터 독립시켜 제정되었다. 철강 슬래그의 수침팽창비는 2.0% 이하로 규정되어 있다.

2.3.2 골재의 알칼리 잠재 반응성 시험방법

골재의 알칼리 잠재 반응으로 인한 체적팽창을 확인하는 방법으로 25.4 × 25.4 × 254 mm의 모르타르 봉을 제작하여 길이 변화를 측정하는 방법이다. 반응성 판정은 공시체 3개의 평균 팽창률이 6개월 후에 0.1% 미만의 경우는 “반응성이 없음”으로 하고, 0.1% 이상의 경우는 “반응성이 있음”으로 한다. 단, 3개월에서 0.05% 이상의 팽창을 보인 경우는 그 시점에서 “반응성이 있음”으로 해도 좋다.

2.3.3 골재의 알칼리 실리카 반응성 신속 시험방법

골재의 알칼리·실리카 반응성을 신속히 알아보기 위한 시험방법으로 40 × 40 × 160 mm의 모르타르 봉을 제작하여 고온·고압에서 양생하여 그 특성의 변화를 측정하여 신속하게 판정하는 시험 방법이다. 초음파 전파 속도를 95% 이상, 상대 동탄성계수 85% 이상 및 길이 변화율이 0.1% 미만의 반응 시 “반응성이 없음”으로 판정한다.

2.3.4 시멘트의 오토클레이브 팽창도 시험방법

포틀랜드 시멘트에 있는 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 또는 이 두 가지 성분으로 인한 잠재적으로 지연되어 있는 팽창의 지표로 알아보기 위한 시험방법이다. 25.4 × 25.4 × 254 mm로 시험편을 제작하여 양생 후 탈형하여 초기 길이를 측정 후 45~75분에 증기압이 2 ± 0.07 MPa이 되도록 오토클레이브의 온도를 올리며, 3시간 유지한다. 3시간 경과한 뒤에 가열을 중지하고, 다시 1시간 30분 뒤에는 압력이 0.07 MPa 이하가 되도록 오토클레이브를 냉각한다. 오토클레이브를 열고 시험체를 즉시 90°C 이상의 물 속에 담근 후 찬물에 15분 동안 23°C가 되도록 균일하게 유지한다. 이 후 시험체를 꺼내어 표면이 건조하면 길이를 측정한다.

2.4 KS 규격 CaO 분석 방법

다음 Table 3은 KS 규격을 대상으로 CaO 분석 방법을 조사한 것이다. 국내 기준에서는 크게 ICP 발광 분광 분석법, 형광 X선 분석법, EDTA 적정법, 부피분석법, 원자 흡광 분광 광도법 등 CaO 분석 방법으로 분류 되어 있었다. 하지만 free CaO에 대한 KS 규격은 찾을 수 없었다. KS F 4571(콘크리트용 전기로 산화슬래그 골재)에서는 규정하지 않은 품질 평가 내용에 free CaO 함유량에 대하여 나타내고 있다. 전기로 산화슬래그의 free CaO 함유율은 미소량만을 함유하고 있다고 나타나 있지만, 시험 방법에 대해서는 나타나 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 free CaO의 함량을 평가하기 위하여 Ethylene

Table 3 Compare to CaO analysis method in KS standard

KS standard	CaO analysis method
KS F 2583	- ICP luminescence assay - Fluorescence X-ray analysis
KS F 2543	
KS F 2790	
KS L 5120	- EDTA titration
KS L 2308	
KS F 2544	
KS E 3019	- Volumetric method - Atomic absorption spectrophotometry

glycol 시험법을 이용하였다.

3. 전기로 산화슬래그 골재의 품질 평가

전기로 산화슬래그 골재의 품질 평가 실험 진행을 위하여 KS 규격 내 콘크리트 골재에 대한 체적안정성 평가 방법을 이용하여 전기로 산화슬래그 골재의 체적안정성 실험을 고안하였다. 물리적 실험방법으로는 오토클레이브를 이용한 굽은골재 체가름 시험과 오토클레이브를 이용한 모르타르바탕 시험을 고안하여 진행하였으며, 화학적 실험방법으로는 Ethylene glycol 시험을 진행하였다.

3.1 실험 계획

전기로 산화슬래그 골재의 품질을 평가하기 위하여, 전기로 산화슬래그의 물리적·화학적 특성을 검토하고, 전기로 산화슬래그의 체적안정성을 검토하였다. 다음 Table 4는 전기로 산화슬래그의 체적안정성 평가에 대한 실험 계획을 나타낸 것이다.

3.2 전기로 산화슬래그 골재의 물리적·화학적 특성

전기로 산화슬래그 골재의 물리적·화학적 특성을 검토하였다. 전기로 산화슬래그 골재는 A사의 당진, 인천에서 배출되고 있는 전기로 산화슬래그를 대상으로 실험을 진행하였다. 다음 Table 5와 6은 전기로 산화슬래그 골재의 물리적·화학적 성질을 나타낸 것이다. 각 지역에 따른 전기로 산화슬래

Table 4 Experimental plan of EOS

Evaluation of volume stability	
Physical	Test method of coarse aggregate using autoclave
	Test method of mortar bar using autoclave
Chemical	Test method of Ethylene glycol

Table 5 Physical properties of EOS aggregate

Division	A (Dangjin)		A (Incheon)	
	Size(mm)	5	25	5
Density(ton/m ³)	3.58	3.60	3.15	3.20
Fineness Modulus	2.71	7.51	2.54	7.36
Absorption(%)	1.1	1.34	1.21	1.79

Table 6 Chemical properties of EOS aggregate

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	etc.
Dangjin	26.1	15.5	11.9	3.4	36.8	6.0	0.3
Incheon	20.7	21.9	10.4	4.3	34.3	4.3	0.2

그 골재의 물리적·화학적 성질 차이가 나타나고 있다. 지역에 따른 제강사의 배출되고 있는 선철의 종류에 따른 슬래그의 차이로 볼 수 있다.

3.3 실험 방법

3.3.1 오토클레이브를 이용한 굵은 골재 체가름 시험방법

오토클레이브를 이용한 굵은골재 체가름 시험방법은 전기로 산화슬래그 골재를 자체적으로 팽창여부를 판별하기 위하여 고안한 방법이다. 오토클레이브의 고온, 고압으로 인하여 전기로 산화슬래그 내부의 free CaO가 H₂O와 결합하게 되면 골재 자체적으로 팽창이 진행됨에 따라 조립률이 변화 될 수 있을 것으로 판단된다. 실험은 KS F 2502(굵은 골재 및 잔골재의 체가름 시험 방법) 기준으로 25 mm이하의 골재를 대상으로 전기로 산화슬래그 굵은 골재와 일반 쇄석의 체가름 시험을 진행 하여 초기 조립율을 측정한다. KS L 5107[시멘트의 오토클레이브 팽창도 시험방법]을 기준으로 45~75분에 증기압 2±0.07 MPa에서 3시간 가열한 후 1시간 30분동안 압력이 0.07 MPa이하로 냉각한다. 오토클레이브를 열어 90°C이상의 물 속에 담근 후 찬물에 15분 동안 23°C가 되도록 유지한 후 골재 표면이 건조하면 체가름 시험을 진행하여 조립률을 측정한다. 이와 같은 방법으로 12시간, 24시간, 36시간, 48시간으로 체가름 시험과 오토클레이브 실험을 진행하여 각 시료의 조립률을 산출하였다.

3.3.2 오토클레이브를 이용한 모르타르바법 시험방법

오토클레이브를 이용한 모르타르바법은 KS L 5107(시멘트의 오토클레이브를 팽창도 시험방법)을 이용하여 실험을 진행하였다. 표준사를 이용한 모르타르와 전기로 산화슬래그 잔골재와 free CaO가 다량 함량 된 전기로 환원슬래그 잔골재를 혼입한 모르타르(전기로 산화슬래그 90%:전기로 환원슬래그 10%, 전기로 산화슬래그 80%:전기로 환원슬래그 20%)

Table 7 Mix design of mortar

	W/C (%)	W (g)	C (g)	Fine aggregate (g)		
				Send	EOS ¹	ERS ²
N				1350	-	-
O*				-	1869	-
O9:R1	50	225	450	-	1682	62.4
O8:R2				-	1495	124.8

* : EOS (100%)

1 : Electric arc furnace oxidizing slag

2 : Electric arc furnace reduction slag

**Fig. 1** Autoclave**Fig. 2** Length measuring device

를 25.4 × 25.4 × 254 mm로 제작한다. 시험편 양생(20°C, 24시간) 한 후 탈형하여 시험편의 초기길이를 측정한다. 오토클레이브에 넣고 45~75분에 증기압 2±0.07 MPa에서 3시간 가열한 후 1시간 30분 동안 압력이 0.07 MPa이하로 냉각한다. 오토클레이브를 열어 90°C이상의 물속에 담근 후 찬물에 15분 동안 23°C가 되도록 유지한 후 시험편 표면이 건조하면 길이를 측정한다. 이와 같은 방법으로 12시간, 24시간, 36시간, 48시간에 따른 길이변화율을 산출하였다. 길이변화율의 결과는 KS F 2546(골재의 알칼리 잠재 반응성 시험방법), KS F 2825(골재의 알칼리 실리카 반응성 신속 시험방법)에서 나타내고 있는, 0.1% 미만을 기준으로 하였다.

다음 Table 7은 시험체 배합 사항을 나타낸 것이며, Fig. 1와 2는 오토클레이브 시험 장비와 길이 변화 측정 장치를 나타낸 것이다. 시험체 배합 사항은 전기로 산화슬래그(EOS)와 전기로 환원슬래그(ERS)의 밀도를 고려하여 중량배합으로 실험을 진행하였다.

3.3.3 Ethylene glycol 시험 방법

Ethylene glycol 시험법은 시멘트 내의 소량의 free CaO 함량을 신속하고 정량적으로 분석하는 방법으로 이용되어 왔다 (Chalassani, et al., 1986; Javellana, et al., 1982). 본 연구에서는 Ethylene glycol 시험을 진행하기 위하여 OPC(Ordinary Portland Cement-시멘트)를 기준으로 실험을 진행하였으며,

EOS, ERS, GBFS(Ground granulated Blast Furnace Slag-고로 슬래그 미분말), CS(Converter Slag-전로 슬래그) 등의 철강슬래그의 free CaO 함량을 평가하였다. Ethylene glycol 시험을 진행하기 위하여 시료는 KS F 2501(골재의 시료 채취 방법)을 기준으로 채취하였으며, KS F 2553(골재의 시료 분취 방법)으로 진행하였다. 채취한 시료는 80°C의 건조로에서 1시간 건조한 후 disk mill로 파쇄를 하여 100 µm의 크기로 제작하여 공기가 통하지 않도록 보관한다. Ethylene glycol 시험은 각 시료당 3개씩 실험을 진행하여 평균으로 결과값을 구했다. Ethylene glycol 시험법은 실험 재료의 함유량에 따라 혼입량을 조절하여야 한다. 실험 재료의 free CaO 함유량 3% 이하일 때에는 1 g을 채취하며, 3% 이상일 때에는 0.5g을 채취한 뒤 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 ethylene glycol 50 ml를 넣는다. 시험체는 60~80°C로 조절된 물중탕 안에서 5분 간격으로 20~40분간 재료가 ethylene glycol에 잘 녹아들도록 한다. 처리된 시료는 buchner funnel에 No.5B 여지 2장으로 흡입 여과하여 ethylene glycol 30ml로 3회 세척한다. 여액을 흡입용 삼각 플라스크에 받아 Brom cresol green 용액 2~3방울을 적가하고 N/10-HCl 용액으로 청색에서 맑은 녹색이 나타나는 점을 종점으로 한다. N/10-HCl 표준용액의 첨가에 따른 소비량을 기준으로 free CaO의 정량을 평가한다. Fig. 3은 ethylene glycol 시험법 실험 순서를 나타 낸 것이며 Fig. 4는 사용 재료

이다. 다음 식 (1)을 이용하여 재료의 free CaO를 정량 평가하였다.

$$free\ CaO = \frac{HCl\ 소비량 \times N/10HCl(=0.1)}{10 \times sample\ weight} \times 28 \quad (1)$$

본 연구에서는 Ethylene glycol 시험을 이용하여 전기로 산화슬래그의 free CaO 함량을 정량 분석하기 위하여, 다음과 같이 실험을 진행하였다.

- EOS, ERS, OPC, GBFS, CS의 free CaO 함량 평가
- Ethylene glycol의 온도 및 시간변화에 따른 EOS의 free CaO 분석
- EOS의 에이징 기간에 따른 free CaO 정량 평가
- EOS의 야적 위치에 따른 free CaO 정량 평가

4. 실험 결과

4.1 오토클레이브를 이용한 체가름 시험 결과

4.1.1 전기로 산화슬래그 골재

전기로 산화슬래그 골재의 오토클레이브를 이용한 체가름 시험 결과는 다음 Table 8에 나타냈다. 실험전을 기준으로 48시간 후의 총중량이 약 3 g이 감소하고 있으며, 가장 큰 변화로는 10 mm체와 접시에서 나타나고 있다. 전기로 산화슬래

Table 8 Sieve analysis test results of EOS aggregate

	Sample weight in the sieve (g)					Total weight(g)	Fineness Modulus
	20 mm	10 mm	5 mm	2.5 mm	Pan		
Before	31	461	490	14	4	1000	7.51
12 hour	31	455	491	18.7	3.8	999.5	7.50
24 hour	30	454	491	19	4.8	998.8	7.50
36 hour	30	456	486	19	8.4	999.4	7.50
48 hour	30	448	487	19	13	997.0	7.48

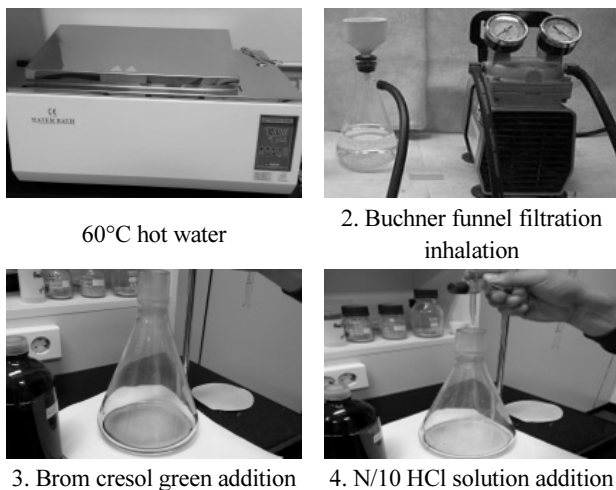


Fig. 3 Test sequence of Ethylene glycol



Fig. 4 Test material of Ethylene glycol

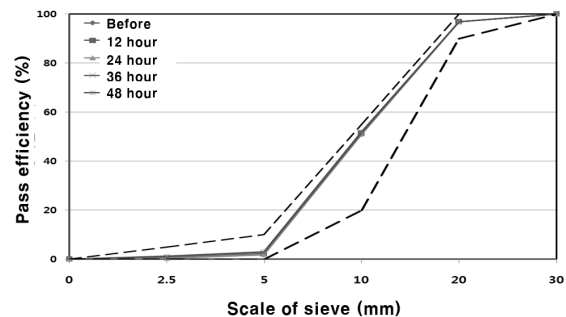


Fig. 5 Grading curve of EOS aggregate

Table 9 Sieve analysis test results of crushed aggregate

	Sample weight in the sieve(g)					Total weight(g)	Fineness Modulus
	20 mm	10 mm	5 mm	2.5 mm	Pan		
Before	40	551	397	10.7	1.1	1000.3	7.62
12 hour	40	553	396	10.2	0.8	1000	7.62
24 hour	40	552	397	9.4	1.6	1000	7.62
36 hour	40	547	402	8.6	2.1	999.7	7.61
48 hour	40	522	427	7.3	2.8	999.1	7.59

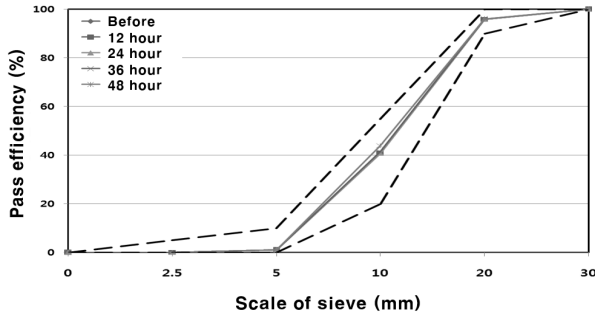


Fig. 6 Grading curve of crushed aggregate

그 골재는 입형이 다공성입에 따라 굵은 골재가 미세분을 머뭇고 있는 경향이 있다. 체가름 시험을 통하여 각 체와 골재와의 마찰이 커서 미세분이 배출되어 접시의 중량이 증가하는 것으로 판단된다. Fig. 5는 시간에 따른 전기로 산화슬래그 골재의 표준입도곡선 변화를 나타낸 것으로, 큰 차이가 나타나고 있지 않음을 확인할 수 있다.

4.1.2 일반 채석

일반 채석은 전기로 산화슬래그 골재와 비교하기 위하여 실험을 진행하였다. 일반 채석의 오토클레이브를 이용한 체가름 시험 결과는 다음 Table 9에 나타냈다. 전기로 산화슬래그 골재와의 차이점으로는 접시 중량이 크게 변화가 나타나고 있지 않으며, 5 mm에서 일정량 증가하고 있다. 체가름 시험을 통하여 각 체와 골재의 마찰이 큼에 따라 일부 골재가 깨져서 나타나는 것으로 판단된다. Fig. 6은 시간에 따른 일반 채석의 표준입도곡선 변화를 나타낸 것이다.

4.2 오토클레이브를 이용한 모르타르바법 시험 결과

4.2.1 길이변화율

다음 Fig. 7은 오토클레이브를 이용한 모르타르의 길이변화율 실험 결과를 나타낸 것이다. N과 O는 길이변화율이 0.1% 이내로 팽창률 기준에 만족하고 있다. 하지만, O9:R1과 O8:R2에서는 36시간 이후부터 0.1% 이상의 변화율을 나타내고 있어 팽창성이 있음을 확인할 수 있다.

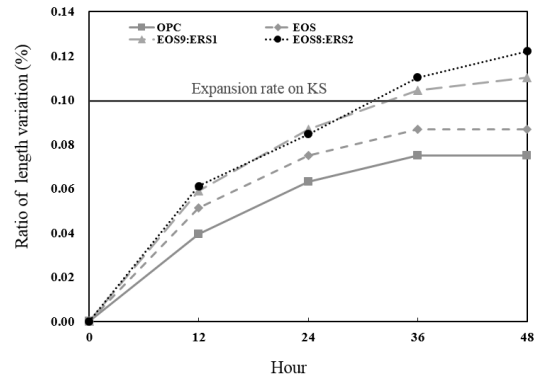


Fig. 7 Experimental results of length change rate of mortar using autoclave

Table 10 Analysis results of O9:R1 and O8:R2 of XRF

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	etc.
EOS	26.1	15.5	11.9	3.4	36.8	6.0	0.3
O9:R1	33.0	15.9	12.1	4.3	29.9	4.2	0.6
O8:R2	38.2	16.2	12.3	4.4	23.9	4.1	0.9
ERS	53.4	17.3	12.7	5.0	8.5	1.5	1.6

Table 11 Test results of basicity

	CaO/SiO ₂
EOS	1.68
O9:R1	2.08
O8:R2	2.36
ERS	3.08

4.2.2 염기도 분석

O9:R1과 O8:R2는 전기로 환원슬래그가 일부 함유하고 있는 free CaO로 인하여 팽창이 진행 된 것으로 판단된다. 길이변화율 실험 결과를 바탕으로 EOS, O9:R1, O8:R2, ERS의 미분말의 XRF 분석 결과는 다음 Table 10에 나타냈으며, 염기도 비교 결과는 다음 Table 11에 나타냈다. O9:R1의 염기도는 2.08, O8:R2의 염기도는 2.36, ERS의 염기도는 3.08로 나타남에 따라 KS F 4571의 염기도 기준인 2.0이상으로 나타남을 확인할 수 있었다.

4.3 Ethylene glycol 시험 결과

4.3.1 EOS, ERS, OPC, GBFS, CS의 free CaO 함량 평가

Ethylene glycol 시험을 이용하여 EOS, ERS, OPC, GBFS, CS의 free CaO 함량을 평가하였다. free CaO 함량 평가를 하기 위해 각 시료의 화학성분 분석을 진행하였다. 다음 Table 12는 각 시료의 화학성분을 나타낸 것이며, 다음 Table 13은 Ethylene glycol 시험을 이용하여 free CaO 함량을 평가한 결과를 나타

Table 12 Chemical properties of sample

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	etc.
EOS	26.1	15.5	11.9	3.4	36.8	6.0	0.3
ERS	53.4	17.3	12.7	5.0	8.5	1.5	1.6
OPC	62.6	21.9	4.8	2.6	3.4	-	4.7
GBFS	43.3	36.1	15.2	4.2	0.5	0.2	0.5
CS	46.3	13.1	13.1	4.3	24.0	1.4	9.1

Table 13 Evaluation of free CaO content by using Ethylene glycol

	0.1 HCl consumption(ml)	free CaO(%)
EOS	1.0	0.28
ERS	4.5	1.26
OPC	2.2	0.62
GBFS	1.2	0.34
CS	12.8	3.59

낸 것이다. EOS에서 가장 낮은 0.28%의 함량이 나타났으며, ERS에서는 1.26%, OPC에서는 0.62%, GBFS에서는 0.34%로 나타났으며, CS에서 3.59%로 가장 높은 free CaO 함량이 나타남을 확인하였다.

4.3.2 Ethylene glycol의 온도 및 시간변화에 따른 EOS의 free CaO 분석

Ethylene glycol 시험을 물중탕의 온도 및 시간에 따라서 free CaO의 함량 차이가 나타날 수 있다. Ethylene glycol 시험법을 이용하여 물중탕의 온도는 60°C, 80°C로 실험을 진행하였으며, 물중탕 시간은 20분, 30분, 40분에 따라 EOS의 free CaO 함량을 분석하였다. 다음 Fig. 8은 온도 및 시간변화에 따른 EOS의 free CaO 함량을 나타낸 것이다. Ethylene glycol을 이용하여 물중탕의 온도는 60°C, 40분과 80°C, 20분에서 비슷한 결과 값이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

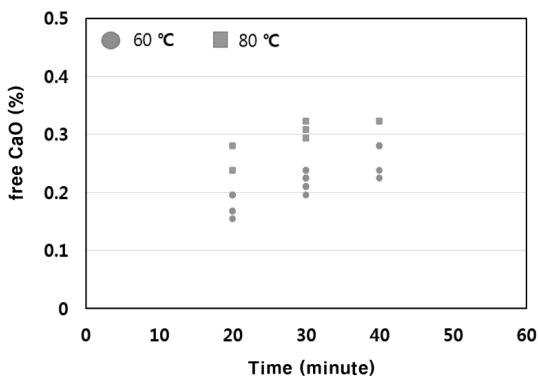


Fig. 8 Free CaO content of EOS with temperature and time

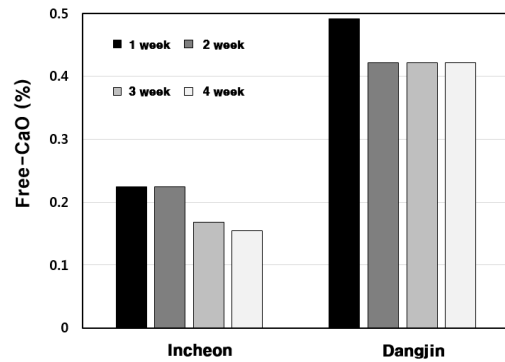


Fig. 9 Results of free CaO quantitative analysis according to EOS aging period

Table 14 Results of free CaO quantitative analysis according to EOS's location

	CaO(%)	free CaO(%)	
		IN	OUT
Incheon	20.7	0.224	0.140
Dangjin	26.1	0.491	0.196

4.3.3 EOS의 에이징 기간에 따른 free CaO 정량 평가

Ethylene glycol 시험을 이용하여 EOS의 에이징 기간에 따른 free CaO의 함량을 평가하였다. 실험 재료는 야적장에서 약 1주일 이내 공기 중 에이징 처리된 A사 당진, 인천의 EOS를 대상으로 실험을 진행하였다. 다음 Fig. 9는 EOS의 에이징 기간별 free CaO 정량 평가한 결과이다. 에이징 기간에 따라 소량 free CaO의 함량이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, free CaO의 함량이 0.5% 미만으로 나타나고 있다.

4.3.4 EOS의 야적 위치에 따른 free CaO 정량 평가

Ethylene glycol 시험을 이용하여 EOS의 야적 위치에 따른 (야적 된 슬래그의 1m 깊이 안과 밖의 위치) free CaO의 함량을 평가하였다. 실험 재료는 A사 당진, 인천의 EOS를 대상으로 실험을 진행하였다. 다음 Table 14는 EOS의 야적 위치에 따른 free CaO 평가 결과를 나타낸 것이다. CaO의 함량은 같지만 야적 내부에서의 free CaO의 함량이 야적 외부보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

4.3.5 EOS의 free CaO 정량 평가 결과

Ethylene glycol 시험을 이용하여 EOS의 지역별, 에이징 기간에 따른, 야적 위치에 따른 실험을 진행하였다. Ethylene glycol 시험을 이용하여 EOS의 정량 평가가 가능함을 확인할 수 있었다. 다음 Fig. 10은 Ethylene glycol 시험을 이용하여 EOS의 CaO 함량에 따른 free CaO의 함량 분석 결과를 나타낸 것이다. EOS는 CaO 함량이 모두 40% 이하로 나타나고 있

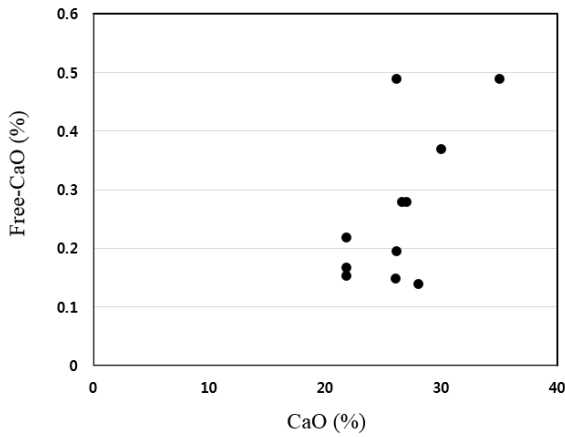


Fig. 10 Results of CaO(%) - free CaO(%) analysis of EOS

으며, free CaO 함량이 0.5% 이하로 나타나고 있다. KS F 4571의 기준인 CaO 40%이하를 모두 만족하고 있었다.

5. 결론

본 논문은 전기로 산화슬래그 골재의 체적안정성 평가를 위해 물리적·화학적 실험을 진행하였다. 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 오토클레이브를 이용한 굵은골재 체가름 시험법은 골재 자체의 팽창 성능을 판단하기 위한 방법으로 48시간 이내에서 체적안정성을 신속하게 판단할 수 있었으며, 일반 채석과 전기로 산화슬래그의 골재는 조립률의 변화가 나타나고 있지 않았다.
- 2) 오토클레이브를 이용한 모르타르시험은 72시간 이내에서 체적안정성을 신속하게 판단할 수 있었다. 전기로 산화슬래그와 일반 골재를 사용한 모르타르에서는 길이변화율이 0.1%를 만족하고 있었으나, 전기로 환원슬래그를 혼입한 시료에서는 모두 만족하지 못하였다. 전기로 산화슬래그를 모르타르 및 콘크리트에 활용 시 전기로 환원슬래그의 혼입에 주의해야 할 것으로 판단된다.
- 3) Ethylene glycol 시험법을 이용하여 전기로 산화슬래그의 free CaO를 신속하게 정량 평가가 가능함을 확인하였다. Ethylene glycol 시험 시 물중탕의 온도 및 시간에 따른 free CaO 함량 차이가 나타나며 따라, 60°C, 40분 또는 80°C, 20분으로 균일하게 진행이 필요할 것으로 판단된다.
- 4) 전기로 산화슬래그의 에이징 기간 및 야적 위치에 따른 free CaO 함량차이가 나타나고 있지만, 0.5% 이내로 소량으로 잔존하는 것을 확인할 수 있었다.
- 5) KS F 4571에서는 전기로 산화슬래그 골재 내의 free CaO

의 평가 방법이 까다롭고 사용성이 어렵다고 배제되어 있지만, Ethylene glycol 시험을 이용한다면 신속하게 정량 분석을 할 수 있을 것으로 판단된다.

전기로 산화슬래그 골재의 체적안정성 평가를 통하여 콘크리트 골재로서 기초적 요구 성능을 나타내고 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(NRF-2015R1A5A1037548).

References

- Chalasan, D., Cartlidge, F. K., Eaton, H. C., Tittlebau, M. E., and Walsh, M. B. (1986), The Effects of Ethylene Glycol on a Cement Based Solidification Process. *Journal of Hazardous Materials*, 3, 167-173.
- Faraone, N., Tonello, G., and Maschio, S. (2009), Steelmaking Slag as Aggregate for Mortars: Effects of Particle Dimension on Compression Strength, *Chemosphere*, 77, 1152-1156.
- Fernandez Pereira, C., Luna Galiano, Y., Rodriguez Pinero, M. A., and Bale Parapar, J. (2007), Long and Short-term Performance of a Stabilized/solidified Electric Arc Furnace Dust, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 701-707.
- Javellana, M. P., and Jawed, I. (1982), Extraction of Free Lime in Portland Cement and Clinker by Ethylene Glycol. *Cement and Concrete Research*, 12, 399-403.
- Kim, J. M., Park, H. I. (2012), Evaluation on Volume Stability of the Electric Arc Furnace Oxidizing Slag Aggregate by Hydro Thermal Condition, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 29, 551-560.
- KS E 3019, Methods for Determination of Calcium Oxide in Iron Ores.
- KS F 2424, Standard Test Method for Length Change of Mortar and Concrete.
- KS F 2501, Method of Sampling Aggregate.
- KS F 2502, Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates.
- KS F 2503, Testing Method for Density and Absorption of Coarse Aggregate.
- KS F 2504, Testing Method for Density and Absorption of Fine Aggregate.
- KS F 2543, Copper Slag Aggregate for Concrete.
- KS F 2544, Blast Furnace Slag Aggregate for Concrete.
- KS F 2546, Standard Test Method of for Potential Alkali Reactivity of Cement-aggregate Combinations(Mortar-bar Method).
- KS F 2553, Method for Samples of Aggregated to Testing Size.
- KS F 2580, Test Method of the Immersion Expansion in 80°C Water of the Iron and Steel Slag.

- KS F 2583, Lead Slag Aggregate for Concrete.
- KS F 2585, Standard Test Method for Alkali-silica Reaction of Concrete.
- KS F 2586, Standard Test Method for Autogenous Shrinkage and Expansion of Cement Paste, Mortar and Concrete.
- KS F 2790, Ferronickel Slag Fine Aggregate for Concrete.
- KS F 2825, Methods of Rapid Test for Identification of the Alkali Reactivity of Aggregates-Methods of Test for Production Control of Concrete.
- KS F 4571, Electric Arc Furnace Oxidizing Slag Aggregate for Concrete.
- KS L 2308, Method for Chemical Analysis of Soda-lime-magnesia-silica Glasses.
- KS L 5107, Testing Method for Autoclave Expansion of Portland Cement.
- KS L 5120, Method of Chemical Analysis of Portland Cement.
- Kuo, W. T., and Shu, C. Y. (2014), Application of High-temperature Rapid Catalytic Technology to Forecast the Volumetric Stability Behavior of Containing Steel Slag Mixtures, *Construction and Building Materials*, 50, 463-470.
- Lim H. S., and Lee H. S. (2013), An Experimental Study on the Free-CaO Quantitative Analysis in Electric Arc Furnace Slag Using Ethylene Glycol, *Korea institute for structural maintenance and inspection*, 17(2), 388-389.
- Onoue, K., Tokitsu, M., Ohtsu, M., and Bier, T. A. (2014), Fatigue Characteristics of Steel-making Slag Concrete Under Compression in Submerged Condition, *Construction and Building Materials*, 70, 231-242.
- Sheen, Y. D., Le, D. H., and Sun, T. H. (2015), Innovative Usages of Stainless Steel Slags in Developing Self-compacting Concrete, *Construction and Building Materials*, 101, 268-276.
- Sturm, T., Milacic, R., Murko, S., Vahcic, M., Mladenovic, A., Suput, J. S., and Scancar, J. (2009), The Use of EAF Dust in Cement Composites: Assessment of environmental impact, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 277-283.
- Wang, G. (2010), Determination of the Expansion Force of Coarse Steel Slag Aggregate, *Construction and Building Materials*, 24, 1961-1966.

Received : 11/15/2016

Revised : 02/03/2017

Accepted : 02/15/2017

요 지 : 본 논문은 전기로 산화슬래그 골재의 체적안정성 평가를 위해 전기로 산화슬래그 골재의 물리적·화학적 특성을 검토하고, 전기로 산화슬래그 골재의 체적안정성 실험을 진행하였다. 체적안정성을 검토하기 위하여 물리적·화학적 방법을 고안하여 실험을 진행하였다. 물리적 방법으로는 오토클레이브의 고온·고압을 이용하여 전기로 산화슬래그 골재의 체가름 변화를 확인하는 방법과 모르타르바를 제작하여 길이변화율에 따른 체적팽창성을 확인하였다. 화학적 방법으로는 Ethylene glycol 시험법을 이용하여 전기로 산화슬래그 골재의 free CaO 함량을 정량 평가하였다. 전기로 산화슬래그 골재의 free CaO 정량 평가 결과 0.5% 이하의 함량으로 나타났으며, 화학 분석 결과 KS F 4571의 CaO 40%이하로 확인 되었다. 전기로 산화슬래그의 free CaO가 소량 함유됨에 따라 건설재료로서의 가능성을 확인하였다.

핵심용어 : Ethylene glycol 시험법, free CaO, 전기로 산화슬래그, 체적팽창성
