

# 에틸렌 글리콜법을 이용한 전기로 환원슬래그의 Free CaO 정량 평가에 관한 연구

## Quantitative Evaluation of Free CaO in Electric Arc Furnace Reduction Slag using the Ethylene Glycol Method

권 성 준<sup>1</sup>

임 희 섭<sup>1\*</sup>

이 한 승<sup>2</sup>

Kwon, Seung-Jun<sup>1</sup>

Lim, Hee-Seob<sup>1\*</sup>

Lee, Han-Seung<sup>2</sup>

*Department of Civil and Environment Engineering, Hannam University, Daedeok-Gu, Daejeon, 34430, Korea <sup>1</sup>*

*Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Sangnok-Gu, Ansan, 15588, Korea <sup>2</sup>*

### Abstract

Blast furnace slag has been actively used as a substitute for cement in the construction field with high value-added through resource recycling research. However, most of the slag cannot find a clear recycling purpose. This is because some slags contain unstable materials and are used for road-use asphalt and embankment, which are low value-added materials. Electric arc furnace reduction slag(ERS) has been reported to contain a large amount of unstable free CaO due to deoxidation and component adjustment. In this study, free CaO of ERS which is generated in Korean steelmakers is quantitatively evaluated by using ethylene glycol method. As a result of free CaO quantitative evaluation of ERS, it was confirmed that there is a big difference according to the location of each field. In addition, ERS generally existed in powder form as undifferentiated characteristics, but it was confirmed that free CaO content was different due to hydration product in aggregate form due to water treatment. In addition, free CaO is an amorphous material and its crystallization characteristics are different due to the influence of temperature when it is cooled. ERS requires a long-term aging period as it contains a lot of free CaO.

Keywords : electric arc furnace reduction slag, free CaO, ethylene glycol method, amorphous material, crystallization

### 1. 서 론

철강 산업은 현대 문명이 발전함에 따라 생산량이 지속적으로 증대되고 있다. 2009년의 전 세계 철강 생산량은 12억 5천만톤에서 2015년에는 16억톤을 생산하고 있다. 대한민국은 2015년에 7천만톤을 생산함에 따라 세계 5위의 조강 생산국이며, 인당 철강재 소비량은 세계 1위를 기록하고 있다. 일반적으로 1 ton의 철이 생산됨에 따라 철강 슬래그는

약 130~300kg가 발생된다[1]. 전 세계적으로 철강 슬래그는 약 4억톤 이상이 발생한다고 추산할 수 있으며, 대한민국은 약 2,400만톤이 발생되었다. 특히 철강 산업에서는 원재료에 따른 여러 종류의 슬래그를 발생하고 있다. 철강 슬래그는 다량의 석회와 실리카를 기본 성분계로 정련반응의 종류에 따라서 다양한 성분을 갖게 됨에 따라 건설 분야의 재료로서 활용 가치가 매우 높다[2]. 현재 철강 슬래그 중 고로 슬래그는 자원 재활용 연구를 통하여 고부가 가치로써 건설 분야에서 시멘트 대체 재료로 활발하게 사용된다. 하지만 대부분의 철강 슬래그는 뚜렷한 재활용 용도를 찾지 못하는 실정이다[3,4]. 이는 일부 철강 슬래그에 불안정 물질을 함유하고 있어 저부가 가치 재료인 도로용 아스팔트, 성토용으로 사용되고 있는 실정이다[5,6]. 대표적으로 전로 슬래그와

Received : March 16, 2018

Revision received : May 1, 2018

Accepted : May 28, 2018

\* Corresponding author : Lim, Hee-Seob

[Tel: 82-42-629-7950, E-mail: heesubim@hnu.com]

©2018 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

전기로 슬래그는 다량의 불안정 물질이 함유되어 있다고 보고되고 있다[7].

전기로 슬래그는 전기로를 이용하여 철 스크랩으로부터 강을 제조하는 과정에서 발생하는 슬래그를 원재로 하는 것으로 FeO, SiO<sub>2</sub>, CaO 등 재활용이 가능한 유효한 자원을 다량 함유하고 있다[8]. 전기로 슬래그는 전기로 내에서 정련과정에 따라 전기로 산화슬래그(Electric arc furnace oxidizing slag; 이하 EOS)와 전기로 환원슬래그(Electric arc furnace reduction slag; 이하 ERS)가 발생 되고 있다. 일반적으로 전기로 내의 환경을 산화성으로 하여 용강 중 함유하고 있는 불순물을 산화시켜 EOS를 배출시킨 후, 환원 정련으로 철강의 탈산과 성분조정을 하여 ERS를 배출시킨다[9]. 전기로 슬래그 중 EOS는 콘크리트용 골재로서 많은 연구가 진행되었으며, KS규격으로 제정되어 건설재료로 사용이 가능하다. 하지만, ERS는 탈산과 성분조정으로 인하여 불안정 물질인 free CaO가 다량 함유되어 있는 것으로 보고되고 있다.

free CaO는 소성과정으로 인하여 모든 철강 슬래그에서 발생 되고 있으며, 각 제철소의 소성 온도조건 및 투입되는 생석회양에 따라 free CaO의 함량이 변화 될 수 있다[10]. free CaO의 문제점을 해결하기 위해 슬래그를 야적장에서 에이징(Aging)을 진행하여 free CaO의 함량을 저감시킨다. 에이징(Aging) 처리 방법은 고온의 전기로 슬래그를 서냉시킨 후 적절한 입도로 파쇄한 다음 사용 전에 대기 중에 방치하여 유리석회를 Ca(OH)<sub>2</sub>로 인위적으로 변화시켜 사용 중 팽창 붕괴현상이 발생하지 않도록 결정화를 유도하여 안정화하는 방법이다. 이 방법은 보통 3m 정도의 높이로 대기 중에서 야적하여 방치하는 것으로 보고 있지만, free CaO와 물과의 수화반응 또는 free CaO와 탄산가스(CO<sub>2</sub>)와의 탄산화를 촉진시키면 그 효과는 높아져 에이징(Aging) 기간을 단축하게 된다. 그러나 팽창이 안정하기까지는 ERS의 경우 3개월 이상 필요하고 free CaO의 양이 많은 경우에는 더욱 장기간이 필요하다.

free CaO의 문제점은 H<sub>2</sub>O와 결합하여 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성하게 되고, 이에 따라 체적이 증가한다. free CaO가 콘크리트와 같은 혼합물의 재료로서 다량 혼입하게 되면 단위수량(물)과 결합하게 되고, 골재 내부에서 체적 팽창으로 인하여 콘크리트의 균열을 야기시킬 수 있다[11,12,13].

ERS는 에이징 처리 공정 후 11CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaF<sub>2</sub> (C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>CaF<sub>2</sub>), 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), 2CaO · SiO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>S),

3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>A) 등의 형태의 화합물로 존재하고 있으며, 이러한 화합물로 존재하지 못하는 것이 free CaO로 다량 존재한다[14]. ERS는 불안정 물질인 free CaO가 다량 함유됨에 따라 건설 분야의 적용성에 대한 문제점이 지적되어 왔다[15,16]. 하지만, ERS는 시멘트 클링커 성분이 다량 존재하여 시멘트 대체 재료로 연구가 일부 진행되었다. Kim et al[17]은 ERS를 급냉처리 후 미분말로 분쇄하여 사용하여, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>로 인하여 급결성과 수경성을 갖는 것을 확인하였다. Choi et al. [14]는 ERS에 존재하는 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>CaF<sub>2</sub>로 인하여 급결성을 확인하였으나, 대체율 증가에 따른 급결 특성으로 인하여 강도 발현이 저하하는 것을 확인하였다. 하지만, ERS의 free CaO에 대한 정량 평가에 대한 연구는 진행되지 않았다.

본 연구에서는 한국 철강 업체에서 발생되고 있는 ERS의 물리적 특성 및 화학성분 분석을 검토하고, free CaO를 정량 평가를 진행하였다. free CaO 정량 평가는 Ethylene glycol법을 이용하였다. 먼저, Ethylene glycol법을 이용하여 온도 및 시간에 따른 변화를 확인하고, 철강 생산업체별, 입경 차이(size), 야적 위치(IN, OUT), 에이징 기간(1day, 7days, 14days, 21days, 28days)에 따른 분류로 free CaO 정량 평가를 진행하였다.

## 2. 실험 계획 및 방법

### 2.1 실험 계획

ERS의 free CaO 함량 평가를 진행하기 위하여 국내 철강 생산업체 2곳을 선정하여 ERS의 free CaO 함량을 정량 평가를 진행하였다. ERS의 free CaO의 정량 평가를 진행하기 위하여 야적 위치, 입경, 에이징 기간에 따른 분류로 실험을 진행하였으며, free CaO 정량 평가 방법으로는 Ethylene glycol 법을 이용하였다. 본 연구의 실험 진행 순서 및 실험 내용은 다음 Table 1과 같이 나타냈다.

Table 1. Test contents for ERS

Experiment contents	Experiment details
(1) Physical and chemical property evaluation for ERS	- Physical test (density, absorption ratio) - Chemical property(XRF evaluation)
(2) Temperature and duration time of Ethylene glycol titration	- Temperature effect on Ethylene glycol titration (60°C, 80°C) - Duration effect on Ethylene glycol titration (20min, 30min, 40min)
(3) Production company characterization for ERS	- Site condition of aging(IN, OUT) - Size - Aging period (1day, 3days, 14days, 21days, 28days)

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 생산업체별 ERS의 물리적 특성 및 화학성분 분석

철강 생산업체별 발생되고 있는 ERS의 물리적 특성 및 화학성분 분석을 진행하기 위하여 전기로 포트에서 배출된 후 1일간 에이징 처리된 ERS를 대상으로 실험을 진행하였다. 물리적 특성 시험은 KS F 2504(잔 골재의 밀도 및 흡수율 시험 방법)에 준하여 밀도 및 흡수율 시험을 진행하였으며, 화학성분 분석 시험은 XRF 측정을 진행하였다.

### 2.2.2 Ethylene glycol의 온도 및 시간변화에 따른 ERS의 free CaO

ERS의 free CaO의 정량 평가를 진행하기 위하여 Ethylene glycol 법의 온도 및 시간에 따른 신뢰성 실험을 진행하였다. Ethylene glycol 시험법을 이용하여 물중탕의 온도는 60°C와 80°C로 실험을 진행하였으며, 물중탕 시간은 20분, 30분, 40분에 따라 ERS의 free CaO 함량을 분석하였다.

### 2.2.3 업체별 ERS의 free CaO 정량 평가 결과

Ethylene glycol 법을 이용하여 ERS의 야적 위치(야적된 슬래그의 1m 깊이 안과 밖의 위치), 에이징 기간에 따른(1일, 7일, 14일, 21일, 28일) free CaO 정량 평가를 진행하였다. 실험 조건을 동일하게 하기 위하여 현장에 야적되어 있는 시료를 각 기간별로 sample을 채취하여 실험을 진행하였다.

## 2.3 Sample 제작

Ethylene glycol 법을 이용하기 위해서 철강 생산업체별 발생되고 있는 ERS의 sample을 제작하였다. 철강 생산업체에 따라 ERS는 KS F 2501(골재의 시료 채취 방법)을 기준으로 입경, 야적 위치에 따라 시료를 채취하였으며, KS F 2553(골재의 시료 분취 방법)을 이용하여 각 sample을 선별하였다. 선별한 각 sample은 100°C의 건조로에서 1시간을 건조시켜 sample 표면부에 수분이 없도록 준비하였다. 건조된 시료는 disk mill로 100 $\mu$ m의 크기로 파쇄한다. 파쇄된 각 sample은 실험 범위에 따라 분류하고 Ethylene glycol 법 실험을 진행하기 위하여 수분이 침투하지 않도록 밀봉하여 보관한다.

## 2.4 Ethylene glycol 시험 방법

Ethylene glycol 법은 시멘트 내의 소량의 free CaO 함량을 신속하고 정량적으로 분석하는 방법으로 이용되어 왔다[18]. 시멘트 내의 free CaO는 시멘트 수화반응 중 팽창을 야기시킬 수 있는 문제점으로 인하여 지적되어 왔고, 이에 따라 Ethylene glycol 법으로 정량적인 평가가 진행되었다.

Ethylene glycol 법은 sample의 free CaO 함유량에 따라 혼입량을 조절하여야 한다. sample의 free CaO 함유량이 3% 이하인 경우에는 1g을 기준으로 실험을 진행하며, 3% 이상일 경우에는 0.5g을 기준으로 실험을 진행한다. 먼저 sample을 기준 용량으로 계량한 후, 100ml 삼각 플라스크에 넣고 ethylene glycol 50ml에 용해시킨다. sample이 담긴 삼각 플라스크는 60~80°C로 조절된 물중탕 안에서 5분 간격으로 20~40분간 sample이 ethylene glycol에 잘 녹아들도록 한다. 용해된 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 적기하고 N/10-HCl 용액으로 청색에서 맑은 녹색이 나타나는 점을 종점으로 한다. N/10-HCl 표준용액의 첨가에 따른 소비량을 기준으로 free CaO의 정량을 나타내며, 각 sample당 3개씩 실험을 진행하여 평균값으로 평가한다. 다음 식(1)을 이용하여 sample의 free CaO를 정량 평가하였다[19].

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

## 3. 실험 결과

### 3.1 생산업체별 ERS의 물리적 특성 및 화학성분 분석

철강 생산업체별 발생되고 있는 ERS의 물리적 특성 시험에 대한 결과는 다음 Table 2에 나타냈다. ERS의 밀도는 1.16 ton/m<sup>3</sup>, 1.24 ton/m<sup>3</sup>를 나타내고 있으며, 흡수율은 1.65%, 1.64%로 큰 차이를 나타내고 있지 않았다.

Table 2. Physical properties of ERS

Company	A	B
Density (ton/m <sup>3</sup> )	1.16	1.24
Absorption (%)	1.65	1.64

Table 3은 철강 생산업체 및 야적 위치에 따른 ERS의 화학성분 분석을 나타낸 것으로 XRF 측정 결과를 나타냈다. ERS의 화학적 성분은 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SO<sub>3</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 나타내고 있으며, 업체에 따른 ERS의 화학적 함량은 일부 차이를 나타내고 있다. 대표적으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 큰 차이를 나타내고 있다. A업체는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 약 0.54~0.59%로 나타났지만, B업체는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 8.45~8.84%로 높게 나타났다. 또한 CaO 함량이 업체별로 약 8%의 차이를 나타냈다. 그러나 야적위치에 따른 ERS의 화학적 함량 차이는 크게 변화되지 않음을 확인 할 수 있다. 또한 염기도(CaO/SiO<sub>2</sub>)를 평가한 결과, A업체는 3.09, 3.16으로 나타났으며, B업체는 3.08, 2.50으로 야적 위치에 따라 소량 차이가 나타나고 있다.

Table 3. Test results of chemical properties(XRF measurement)

Content (%)	A company		B company	
	IN	OUT	IN	OUT
MgO	2.80	2.97	4.96	6.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.01	16.02	12.73	13.12
SiO <sub>2</sub>	19.14	19.03	17.26	19.43
SO <sub>3</sub>	0.75	0.51	1.39	1.32
CaO	59.07	60.10	53.09	48.51
MnO	0.14	0.14	1.48	1.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.59	8.45	8.84
Etc.	0.55	0.64	0.64	0.57
CaO/SiO <sub>2</sub> (Basicity)	3.09	3.16	3.08	2.50

Etc. : K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O

### 3.2 Ethylene glycol의 온도 및 시간변화에 따른 ERS의 free CaO 분석 결과

Ethylene glycol 시험은 물중탕의 온도 및 중탕 시간에 따라 free CaO의 함량 차이가 나타날 수 있다. 이는 Javellana의 실험적 연구에서 시멘트 내의 free CaO 함량 차이를 온도 및 시간에 따른 함량 변화에 대해 나타내고 있다[20].

다음 Figure 1은 온도 및 시간변화에 따른 ERS의 free CaO 함량을 나타낸 것이다. 물 온도 60℃, 중탕 시간 20분에서 free CaO의 함량이 1.05%로 나타났으며, 중탕 시간 40분에서 1.19%로 나타났다. 물 온도 80℃, 중탕 시간 20분에서 1.19%로 나타났으며, 중탕 시간 40분에서 1.30%로 나타났다. Ethylene glycol을 이용하여 물 온도 60℃, 중탕 시간 40분의 free CaO의 함량과 물 온도 80℃, 중탕 시간 20분의 free CaO 함량에서 비슷한 결과 값이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

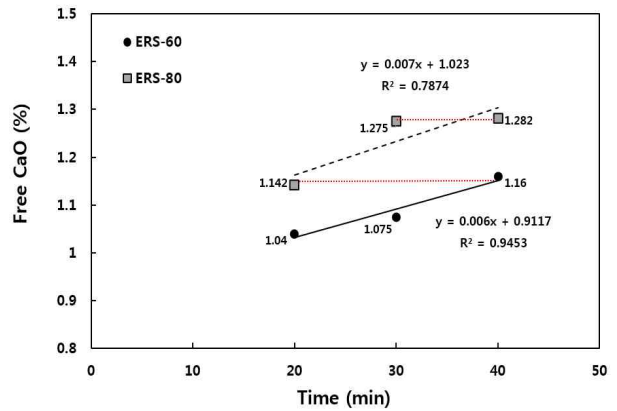


Figure 1. Free CaO content of ERS with temperature and time

또한 물 온도 80℃에서 중탕 시간 30분과 40분에서 free CaO의 함량 차이가 크게 변화되지 않았다. 물 온도 60℃에서의 회귀분석결과 비례적으로 증가하여 R<sup>2</sup>=0.9453으로 나타났지만, 80℃ 물 온도의 회귀분석결과 R<sup>2</sup>=0.7874로 차이를 나타내고 있다. 이는 Ethylene glycol에 free CaO가 용해되는 온도 및 시간의 차이가 나타난 것으로 사료된다. 온도와 시간이 증가하면 free CaO 외에 결정화 된 CaO도 일부 용해되기 때문에 Ethylene glycol 법을 이용하기 위해서는 적정 시간 및 온도를 설정하여 실험을 진행해야 할 것으로 사료된다.

### 3.3 업체별 ERS의 free CaO 정량 평가 결과

Ethylene glycol 법을 이용하여 업체별 ERS의 free CaO를 정량 평가하였다. Ethylene glycol 법을 이용하여 물 온도 60℃에서 중탕 시간 40분으로 설정하여 에이징의 야적 위치(IN, OUT), 입경의 차이(size), 에이징 기간(1day, 7days, 14days, 21days, 28days)에 따른 ERS의 free CaO 함량을 비교하였다.

#### 3.3.1 ERS의 야적 위치에 따른 free CaO 평가 결과

Ethylene glycol 법을 이용하여 생산업체별 ERS의 야적 위치에 따른(야적 된 슬래그의 1m 깊이 안과 밖의 위치) free CaO 정량 평가 결과를 다음 Table 4에 나타냈다. 야적 된 슬래그의 1m 내부에서 채취한 sample을 IN, 야적 된 슬래그의 표면에서 채취한 sample을 OUT으로 설정하여 실험을 진행하였다. ERS의 free CaO 함량은 약 0.631~1.762%로 생산업체 및 야적 위치에 따른 차이가 크게 나타나고 있다. 전체적으로 A업체의 ERS의 free CaO의 함량이

적게 나타났으며, IN 보다 OUT에 위치한 모든 sample에서 free CaO 함량이 적게 나타남을 확인하였다. 이는 OUT에 위치한 sample이 공기 중 수분 및 CO<sub>2</sub>에 의해 free CaO가 화학적으로 결정화가 다량 진행된 것으로 사료된다.

Table 4. Results of free CaO evaluation with site location

Type	free CaO (%)			
	A company		B company	
	IN	OUT	IN	OUT
ERS	0.860	0.631	1.762	0.907

ERS는 야적 위치에 따른 free CaO의 함량 차이가 나타나지만, 입경에 따라서도 차이를 나타낸다. 다음 Figure 2는 ERS의 입경에 따른 분류를 나타낸 것이다. ERS는 전기로 포트에서 배출 시 분말 형태(powder)와 골재 형태(aggregate)로 배출되어 입경과 성분이 다르다. 다음 Table 5는 OUT에 위치한 ERS의 입경에 따른 free CaO 함량 평가를 나타낸 것이다. ERS는 aggregate 형태에서 다공성 부분(porosity)과 다공성이 없는 부분(hard)에 따른 free CaO 함량 차이를 나타내고 있으며, powder 형태의 free CaO 함량과 많은 차이를 갖고 있음을 확인하였다. ERS의 powder 부분은 야적시의 IN의 free CaO 함량이 비슷하게 나타났으며, ERS의 hard 부분과 야적시의 OUT의 free CaO 함량이 비슷하게 나타났다. ERS의 hard 부분이 상대적으로 내부에 위치하고 있지만, powder 부분의 free CaO 함량이 높게 나타나고 있다.

일반적으로 ERS는 서냉되면 CaO 반응에 의해 미분화되어 powder 형태가 된다. 하지만, ERS를 야적지에 배출 시 분진과 열을 식히기 위하여 살수처리를 하게 되고, 살수처리로 인하여 일부 ERS는 수쇄 급냉이 된다. 물과 ERS의 반응성이 있는 성분이 결합하여 수화물과 결정화를 생성하게 되고, 이 때 생성된 수화생성물이 경화하여 aggregate 형태가 된다.

Table 5. Test results of free CaO content with size and type (OUT location)

Type	free CaO (%)	
	A	B
Powder	0.86	1.75
Aggregate	Porosity	1.25
	Hard	0.88



(a) Aggregate (b) Powder

Figure 2. Type of ERS

### 3.3.2 ERS의 에이징 기간에 따른 free CaO 평가 결과

ERS의 에이징 기간에 따른 free CaO의 함량을 평가한 결과를 다음 Table 6과 Figure 3에 나타냈다. ERS는 초기 free CaO 함량이 높게 나타남에 따라 에이징 기간에 따라 free CaO 함량 감소를 확인 할 수 있었다. 생산업체에 따른 ERS의 free CaO 함량의 차이가 나타났으며, 에이징 위치에 따라서도 많은 차이를 나타내고 있었다. A업체는 초기 free CaO 함량이 0.631%, 0.860%로 나타남에 따라 28일에서 free CaO가 0.397%로 감소하였지만, B업체는 초기 free CaO 함량이 0.907%, 1.762%에서 0.818%, 1.628%로 나타났다.

다음 Figure 4는 ERS의 에이징 기간에 따른 free CaO 감소율을 나타낸 것이다. A업체의 ERS는 에이징 기간에 따라 free CaO 함량 감소가 뚜렷하게 나타났지만, B업체의 ERS는 초기 free CaO 함량이 높지만 에이징 기간이 증가하여도 크게 감소하지 않았다. 이는 ERS가 에이징 기간이 증가하여도 free CaO가 공기 중 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>와 결합하여 Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca(CO<sub>3</sub>) 또는 수화생성물로 형성되어도 결정화 되지 못한 free CaO가 다량 존재하는 것으로 사료된다.

일반적으로 슬래그 중의 free CaO의 결정화 속도는 CaO에 비해 상대적으로 느리다. free CaO는 비정질 물질로 에이징 기간이 증가하여도 결정화 되지 않을 수 있다. free CaO의 생성량은 철강이 용융 시 투입되는 석회량과 배출 시 냉각 온도 조건에 따라 많은 차이가 발생한다.

Table 6. Results of free CaO with aging period(days)

ERS	free CaO (%)				
	Aging period (days)				
	1	7	14	21	28
A-OUT	0.631	0.565	0.495	0.435	0.397
A-IN	0.860	0.701	0.477	0.463	0.397
B-OUT	0.907	0.879	0.851	0.827	0.818
B-IN	1.762	1.748	1.729	1.645	1.628

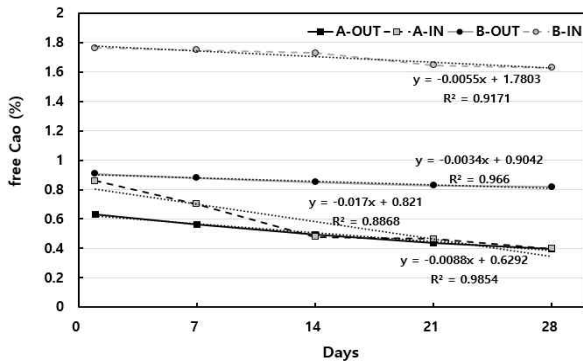


Figure 3. Results of free CaO content with aging period

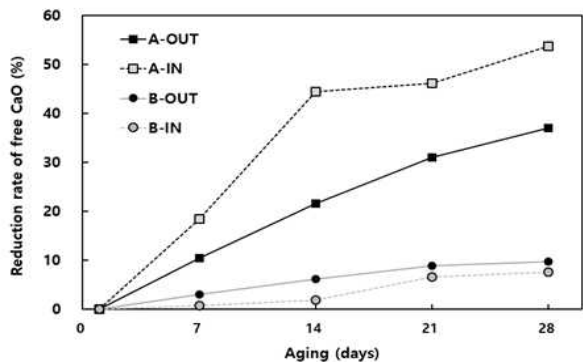


Figure 4. Results of free CaO reduction rate with aging period

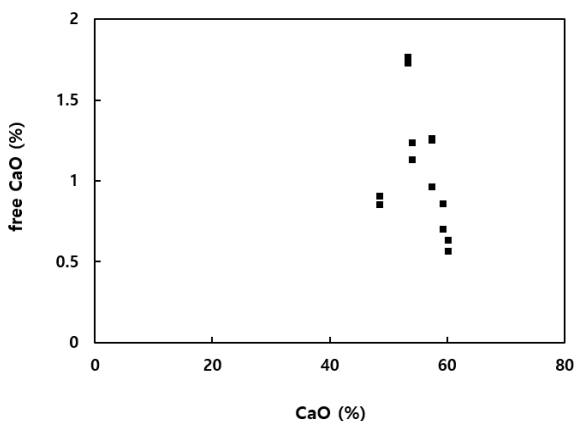


Figure 5. Results of CaO(%) - free CaO(%) analysis

### 3.4 ERS의 free CaO 정량 평가 결과

Ethylene glycol 시험을 이용하여 ERS의 생산업체별, 에이징 기간, 입경 차이, 야적 위치에 따른 실험을 진행하였다. 다음 Figure 5는 Ethylene glycol 시험을 이용하여 ERS의 CaO 함량에 따른 free CaO의 함량 분석 결과를 나타낸 것이다. ERS는 CaO 함량이 모두 40% 이상으로 나타나고 있으며, free CaO 함량이 0.5% 이상으로 최대 1.7%로 나타나고 있다.

## 4. 결 론

본 논문은 ERS의 free CaO를 정량 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ethylene glycol 법을 이용하기 위해서는 물 온도 60°C에서 중탕 시간 40분으로 설정하여 실험을 진행해야 할 것으로 판단된다. 물 온도 60°C에서의 회귀분석결과 비례적으로 증가하여  $R^2=0.9453$ 으로 나타났지만, 80°C 물 온도의 회귀분석결과  $R^2=0.7874$ 로 차이를 나타내고 있다. 또한 물 온도 60°C, 중탕 시간 40분과 물 온도 80°C, 중탕 시간 20분에서 유사한 free CaO 함량이 검출되었다. 물 온도 및 시간이 증가하면 free CaO 외에 결정화 된 CaO도 일부 용해되기 때문에 물 온도 및 시간이 free CaO 함량 평가의 중요 요인으로 판단된다.
- 2) ERS의 free CaO 정량 평가 결과 철강 생산업체별 및 야적 위치에 따라 큰 차이를 나타내고 있는 것을 확인하였다. 또한 ERS는 일반적으로 미분화 특성으로 powder 형태로 존재하나 실수처리로 인하여 aggregate 형태로 수화생성물이 생성됨에 따라 free CaO 함량이 다르게 나타남을 확인하였다. powder 형태의 ERS에서 free CaO 함량은 약 0.86%, 1.75%로 나타났으며, aggregate 형태에서는 약 0.62%, 0.88%로 나타났다.
- 3) 에이징 기간에 따른 free CaO 평가 결과, ERS는 외부보다 내부에 위치한 ERS가 free CaO가 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 ERS가 에이징 기간이 증가하여도 free CaO가 공기 중  $H_2O$ 와  $CO_2$ 와 결합하여  $Ca(OH)_2$ ,  $Ca(CO_3)$  또는 수화생성물로 형성되어도 결정화 되지 못한 free CaO가 다량 존재하는 것으로 사료된다.
- 4) ERS의 free CaO는 비정질 물질로 에이징 기간이 증가하여도 결정화 되지 못함에 따라 장기적인 에이징 처리가 필요한 것으로 판단된다. 또한 에이징 시 환경(온도) 조건의 영향에 대한 연구가 추가적으로 필요할 것으로 사료된다.

## 요 약

본 논문은 한국 철강 생산업체에서 발생되고 있는 ERS의 free CaO를 Ethylene glycol법을 이용하여 정량 평가하였다. ERS 생산업체 2곳을 선정하여 ERS의 물리적 특성 및 화학성분 분석을 비교하였으며, Ethylene glycol법을 이용하여 생산업체별, 입경 차이(size), 야적 위치(IN, OUT), 에이징 기간



(1day, 7days, 14days, 21days, 28days)에 따른 분류로 free CaO 정량 평가를 진행하였다. 본 연구의 실험결과 ERS의 생산업체별 화학 성분이 일부 차이를 나타내고 있었으며, 야적 위치별, 입경, 에이징 기간에 따른 free CaO의 함량 차이가 나타남을 확인하였다. 이는 free CaO가 비정질 물질로서 에이징 기간이 증가하여도 결정화 되지 못한 것으로 사료된다.

**키워드** : 전기로 환원슬래그, Etylene glycol, free CaO, 비정질 물질, 결정화

## Acknowledgement

This research was supported by a grant from National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Korean government (NRF-2016R1D1A1A09919224).

## References

1. Faraone N, Tonello G, Furlani E, Maschio S. Steelmaking slag as aggregate for mortars: effects of particle dimension on compression strength, *Chemosphere*, 2009 Nov;77(8):1152-6.
2. Arribas I, Santamaria A, Ruiz E, Ortega-López V, Manso JM. Electric arc furnace slag and its use in hydraulic concrete, *Construction and Building Materials*, 2015 Aug;90:68-79.
3. Qasrawi H, Shalabi F, Asi I. Use of low CaO unprocessed steel slag in concrete as fine aggregate, *Construction and Building Materials*, 2009 Feb;23(2):1118-25.
4. Sturm T, Milacic R, Murko S, Vahcic M, Mladenovic A, Supt JS, Scancar J. The use of EAF dust in cement composites-Assessment of environmental impact, *Journal of Hazardous Materials*, 2009 Jul 15;166(1):277-83.
5. Correia SL, Souza FL, Dienstmann G, Segadaes AM. Assessment of the recycling potential of fresh concrete waste using a factorial design of experiments, *Waste Management*, 2009 Nov;29(11):2886-91.
6. Kim JM, Cho SH, Oh SY, Kwak EG. Properties of rapidly-cooled steel slag by atomizing process, *Magazine of the Korea Concrete Institute*, 2007 Nov;19(6):39-45.
7. Kim KH, Lim JY, Ryu DH, Choi SW. The present situation of production and it's utilization of electric arc furnace oxidizing slag in Korea and other countries, *Magazine of the Korea Concrete Institute*, 2007 Nov;19(6):51-7.
8. Rastovčan-Mioč A, Sofilić T, Mioč B. Application of electric arc furnace slag. In: Grilec K, Maric G, editors. *Proceeding of MATRIB 2009*; 2009 Jun 24-26; Vela Luka Island, Croatia: Croatian Society for Materials and Tribology; 2009. p. 436-44.
9. Ryu DH, Kim KH, Park CG, Son YS. The study of concrete basic properties using oxidized electric furnace slag aggregate, *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, 2009 Aug;25(8):143-50.
10. Salihoglu G, Pinarli V. Steel foundry electric arc furnace dust management: stabilization by using lime and portland cement, *Journal of Hazardous Materials*, 2008 May;153(3):1110-6.
11. Brand AS, Roesler JR. Steel furnace slag aggregate expansion and hardened concrete properties, *Cement and Concrete Composites*, 2015 Jul;60:1-9.
12. Wang G, Wang Y, Gao Z. Use of steel slag as a granular material-Volume expansion prediction and usability criteria, *Journal of Hazardous Materials*, 2010 Dec;184(1-3):555-60.
13. Adegoloye G, Beaucour AL, Ortolá S, Noumoumowe A. Concretes made of EAF slag and AOD slag aggregates from stainless steel process: Mechanical properties and durability, *Construction and Building Materials*, 2015 Feb;76:313-21.
14. Choi JS, Jang PS, Jo YJ. Experimental study on the application of concrete admixture using the EAF reduction slag, *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 2014 Nov;15(11):6890-7.
15. Wang G. Determination of the expansion force of coarse steel slag aggregate, *Construction and Building Materials*, 2010 Oct;24(10):1961-6.
16. Pereira CF, Galiano YL, Rodríguez-Piñero MA, Parapar JV. Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*, 2007 Sep;148(3):701-7.
17. Kim JM, Choi SM, Kim JH. Evaluation for applicability as the inorganic binder with rapid setting property for construction material of LFS produced from various manufacturing process, *Journal of Korean Recycled Construction Resources Institute*, 2012 Jun;7(2):70-7.
18. Chalasani D, Cartlidge FK, Eaton HC, Tittlebau ME, Walsh MB. The effects of ethylene glycol on a cement based solidification process, *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1986 Jan;3(2):167-73.
19. Lee HS, Lim HS, Ismail MA. Quantitative evaluation of free CaO in electric furnace slag using the ethylene glycol method, *Construction and Building Materials*, 2017 Jan;131:676-81.
20. Javellana MP, Jawed I. Extraction of free lime in portland cement and clinker by ethylene glycol, *Cement and Concrete Research*, 1982 May;12(3):399-403.