

## 전기로 슬래그를 이용한 오톤 고화제 제조

최은영, 권태옥, 문일식  
순천대학교 공과대학 화학공학과

### Manufacture of sludge binder using electric furnace slag

Eun-Young Choi, Tae Ouk Kwon, Il Shik Moon  
Department of Chemical Engineering, Suncheon National University

#### 서론

철강산업에서 발생하는 철강 슬래그는 분류상 고로 슬래그, 전로 슬래그, 전기로 슬래그로 분류할 수 있는데, 가장 재활용율이 낮은 슬래그가 전기로 슬래그이다.

현재 우리나라 5대 전기로 업체에서 발생되는 총 슬래그량은 연간 150만톤으로 그 처리비용이 연간 250억원에 달하며 자력 선별기를 이용하여 함철 재이용을 위한 임가공과 도로 노반재로 일부 사용하는 용도 외에는 대부분 매립 처분하고 있는 실정으로 이는 철강산업의 국제 경쟁력을 저하시키는 큰 요인으로 작용하고 있다.

우리나라의 전기로 슬래그 재활용 연구로서는 전기로 슬래그를 시멘트 원료로 사용한 시멘트 개발, 굵은 골재로 사용한 콘크리트의 제물성에 관한 연구결과 등이 발표된 바 있으며, 전기로 슬래그를 이용한 압면 및 제강 정련제 기술 개발이 연구 수행중이다.

본 연구에서는 전기로 슬래그의 수화반응을 촉진시켜 폐기물 처리용 고화제로 개발하기 위하여 보통 포트랜드시멘트(이하 OPC로 약함), 무수석고, Hauyne계 Clinker 광물(이하 CSA로 약함), 자극제(물유리, 유산반토, 황산나트륨)를 배합하여 고화제를 개발하고 제조공정(오톤/고화제 배합비, 성형방법, 양생방법)에 따라 고화제의 응결시간, 수화열, 수화생성물, 중금속 용출량 등을 수화열 측정기, 이온분석기(ICP), 원자흡광분석기(AAS), 주사전자현미경(SEM), 엑스레이회절분석기(XRD)등을 이용하여 연구 조사하였다.

#### 실험

##### 1. 실험재료

본 실험에서 사용된 고화제는 전기로 슬래그를 단계별로 파쇄, 분쇄, 최종 입도로 미분쇄하여 OPC, CSA, PSA 및 무수 석고를 혼합하여 사용하였다. 사용된 고화제 원료인 전기로 슬래그, OPC, PSA, CSA 및 무수석고의 화학성분은 Table 1.과 같다. 고화제의 수화반응을 촉진시키기 위한 알칼리 자극제로는 물유리, 유산반토, 황산나트륨을 사용하였으며 물유리와 유산반토는 공업용을, 황산나트륨은 1급 시약을 사용하였다.

Table 1. Chemical compositions of blending materials.

Material	Composition, %							
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
EAF slag	22.25	20.92	8.28	36.20	2.28	-	-	-
O P C	62.30	21.80	5.74	3.05	2.64	1.12	0.06	2.40
P S A	0.84	14.62	38.00	0.64	0.36	4.46	1.92	29.26
C S A	47.74	17.05	21.10	1.08	0.33	-	-	9.19
Anhydrous sypsum	39.06	5.92	0.71	0.07	0.08	-	-	51.45

##### 2. 실험방법

고화제의 원료 배합은 첫번째로 고화제 페이스트의 원료 배합으로 전기로 슬래그 50%와 OPC 40%를 기준으로 PSA와 CSA 및 물유리를 변화시켜 배합한 고화제와 전기로 슬래그 50% OPC 50%를 기준으로 CSA와 무수석고를 변화시켜 배합한 고화제를 양생기간(재령 1, 3, 7일)을 거쳐

압축강도를 측정하였다. 두 번째로 고화제/제철소 오니의 원료 배합은 전기로 슬래그 50%, OPC 46%, CSA 2%, 무수석고 2%인 고화제에 물유리 0.1%, 유산반토 0.5%, 황산나트륨 1.0%를 첨가한 고화제/제철소 오니를 20, 30, 40% 비율로 혼련하여 압축강도를 측정하였고, 이때 제철소 오니의 함수율은 30%이다. 세번째로 고화제 입도별 원료 배합은 전기로 슬래그를 100, 200, 325mesh의 sieve를 사용하여 전기로 슬래그 분말을 체로 분리하여 입도가 고화제에 미치는 영향을 조사 관찰하였다. 네번째로 고화제/하수 오니의 원료 배합으로 하수 오니는 난지도 하수종말처리장에서 입수한 함수율 83%인 오니를 사용하였으며 원료 배합은 30, 40, 50%로 혼합하여 습윤양생 후 압축강도를 측정하였다.

고화제 페이스트의 양생방법은  $25\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 습도 95%이상 유지하여 재령 1, 3, 7, 28일 별로 습윤양생 하였으며, 고화제/제철소오니의 양생방법은 자연양생, 습윤양생, 증기양생, 열풍양생으로 재령에 따라 시험편으로 사용하였다. 자연양생은 고형물을 24시간 습윤양생 후에 몰드에서 탈형한 후 자연상태에서 방치한 상태에서 재령에 따라 시험편으로 사용하였으며, 습윤양생은 고형물을 24시간 습윤양생 후에 몰드에서 탈형한 후 계속해서 습윤상태로 방치한 상태에서 재령에 따라 시험편으로 사용하였다. 증기양생은 고형물을 24시간 습윤양생 후에 몰드에서 탈형한 후 시간당  $20^\circ\text{C}$ 씩 3시간 승온 후에  $80^\circ\text{C}$ 에서 5시간 증기양생 후에 자연상태에서 방치한 후 재령에 따라 시험편으로 사용하였다. 열풍양생은 고형물을 24시간 습윤양생후에 몰드에서 탈형한 후 시간당  $20^\circ\text{C}$ 씩 3시간 승온 후  $80^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열풍양생 후에 자연상태에서 방치한 다음 재령에 따라 시험편으로 사용하였다. 고화제/하수 오니의 양생방법은  $25\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 습도 95%이상 유지시키면서 함수율 83%인 하수 오니는 재령 4, 5, 6, 7주와 함수율 50, 60, 70%인 하수 오니는 재령 1, 2, 3, 4주 별로 습윤양생한 후에 압축강도를 측정하였다.

### 3. 측정 및 분석방법

사용한 원료물질의 화학성분은 원자흡광분석기 ICP로 CaO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ 등을 사용하여 측정하였고, 압축강도는 큐브몰드( $5\times 5\times 5\text{cm}$ )의 압축강도기를 사용하여 측정하였다. 응결시험은 KSL 5103 길모어 침에 의한 시멘트 응결 시험방법에 준하여 측정하였으며, 입도의 분석은 100, 200, 325mesh의 SIEVE를 사용하여 체분리 하였고, 입도 분포도를 측정하였다.

수화열 측정은 전기로 슬래그 50%의 OPC, CSA, 무수석고를 혼합하고 자극제를 첨가하지 않은 시료와 물유리, 유산반토, 황산나트륨의 자극제를 첨가한 시료를 OPC와 비교하여 수화열을 측정하고 수화도를 비교하였다. 수화생성물의 미세조직 시험은 주사 전자 현미경을 사용하여 수화생성물인 CSH와 Ettringite 그리고 Mono-sulfate의 현상을 관찰하였으며, 수화생성물의 중금속 분포(Cr, Cd, Pb), 수화 생성물의 화학 성분은 주사 전자 현미경에 부착된 X-ray line scan, EDAX Spectrum을 이용하여 조사하였다. 수화생성물의 광물상은 X-선 회절기를 사용하여 수화생성물의 광물상인 Ettringite, Mono-sulfate, CSH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등을 관찰하였다.

수소이온 농도(pH)는 pH Meter를 사용하여 측정, 시편을 해수와 증류수에 각각 250ml, 500ml에 분쇄하지 않은 것과 2~5mm 입도로 분쇄한 것으로 분류하여 10일 단위로 측정하였다.

용출시험은 원자 흡광 분석기를 이용하여 중금속(Cr, Pb, Cd)용출량을 측정하였다. 용출시험은 시료 10g을 증류수에 염산을 가하여 pH 5.8~6.3으로 한 용매를 시료/용매 = 1/10 비율로 혼합한 후 상온 상압 하에서 교반 횟수가 매분 200rpm, 진폭 4~5cm인 교반기로 6시간 교반하여 여과한 후에 그 여액을 시료로 하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰

고화제 페이스트에 자극제를 0.1%~2%까지 첨가비율을 높일수록 응결속도가 빨라지고, 압축강도가 높아졌으며 수화생성물의 미세조직은 유산반토>황산나트륨>물유리>무첨가 순으로 나타났다. 수화 생성물의 EDAX Spectrum 결과 고화제 페이스트에서 중금속은 관찰되지 않았고, 주요 산화물인 CaO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO, MgO의 화학조성이 존재하는 것으로 나타났다. 또한 자극제를 첨가한 고화제 페이스트(30%)와 제철소 오니를 혼련하여 공시체로 제작하여 용출실험을 해 본 결과 Table 2.와 같이 Cr, Cd, Pb의 용출량은 자극제의 영향에 따른 차이를 볼 수 없으나, 우리나라 폐기물 관리법의 기준치 이하임을 보여주고 있다.

pH 변화는 해수에서 pH가 9.59~9.44, 증류수에서 11.84~10.80로 농도 변화가 일어났으며, 2 ~

5mm정도의 크기는 해수에서 10.57~10.53, 증류수에서는 11.91~11.19로 변화 폭이 적었다. 이는 증류수가 불순물이 적어 이온 치환에 의한 수소 이온 농도 변화에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 전기로 슬래그 분말은 Fig. 3.과 같이 100mesh 이하, 200mesh 이하, 325mesh 이하의 입도 분포에서 입도가 작아질수록 미립자에 의한 충전효과 및 수화활성을 높여 압축강도를 증진시키는 효과가 있음을 보인다. 또한 응결시간의 단축은 입도가 작을수록 단위 체적당 입도의 표면적이 넓어 수화 반응이 일어나는 접촉면이 많고 수화 활성도가 높기 때문이라고 생각된다. 또한 고화물에 미치는 고화제 입도의 영향은 Fig. 1.과 같이 재령 1, 3, 7, 28일 압축강도를 측정해 보았을 때 입도 크기가 작을수록 증가하고 있음을 보여주고 있다. 양생방법이 고화물에 미치는 영향으로는 Fig. 2.와 같이 습윤양생>자연양생>증기양생>열풍양생 순서로 압축강도가 발현됨을 알 수 있었으며 수화생성물의 미세조직 또한 강도발현순서와 일치함을 Fig. 4.에서 알 수 있다

**참고문헌**

1. William Shively, Paul Bishop, David Gress, Todd brown, Journal WPCF, Vol.58, Vo3, 1986.
2. Ana Andres, J. Angle Irbien, Waste Management & Research Vol. 12, p405~405, 1994.
3. Rajan K. Vempati, M. Yousuf, A. Mollah, Anil K. Chinthala, David L. Cocke, Waste Management, Vol.13, No.3, p433~440, 1993.
4. Jeffrey L. Means etal, The application of solidification/stabilization to waste materials, Lewis Publisher London, 1995.
5. Pirre Cote, Michael Gilliam, Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radiozctive Wastes ASTM, Book News Inc., Portland, OR, 1990.
6. 임창덕, 콘크리트 학회지, Vol. 3, No. 1, p5~11, 1991.
7. 한국폐기물학회편저, 폐기물처리기술과 재활용, 동화기연, p254~279, 1995.
8. 이승규, 중금속이온이 시멘트 수화에 미치는 영향 및 용출특성, 연세대 대학원 세라믹 공학과 박사학위논문, 1993.

Table 2. Elution test of a heavy metals on Solid.

Heavy metal Additive	Cr	Cd	Pb
No additive	0.1ppm ↓	0.05ppm ↓	0.2ppm ↓
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.1ppm ↓	0.05ppm ↓	0.2ppm ↓
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1ppm ↓	0.05ppm ↓	0.2ppm ↓
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.1ppm ↓	0.05ppm ↓	0.2ppm ↓

※ 우리나라 폐기물 관리법 기준치 ( Cr: 1.5ppm이하, Cd: 0.3ppm이하, Pb: 3.0ppm 이하).

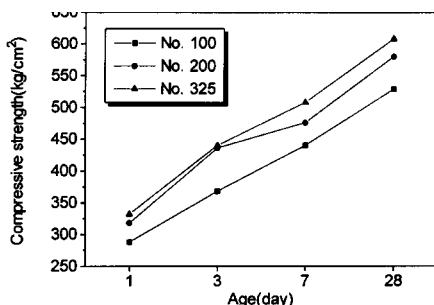


Fig. 1. Effect of sludge particle size on compressive strength.

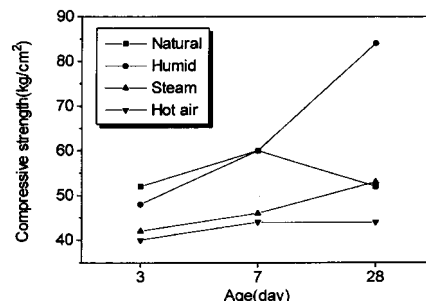


Fig. 2. Effect of curing method on compressive strength.

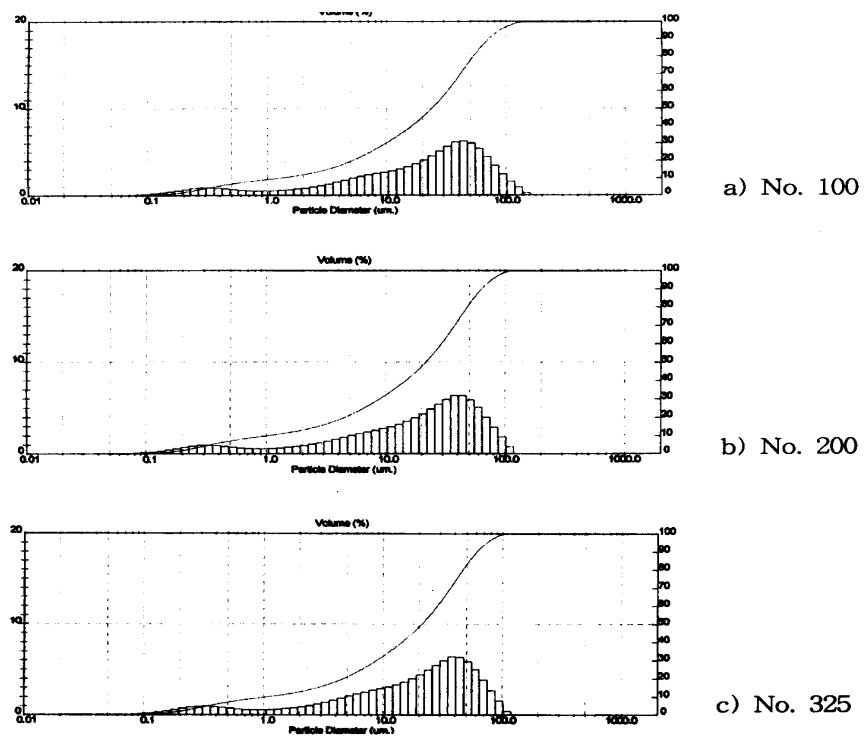


Fig. 3. Particle size distribution of electric slag powder.

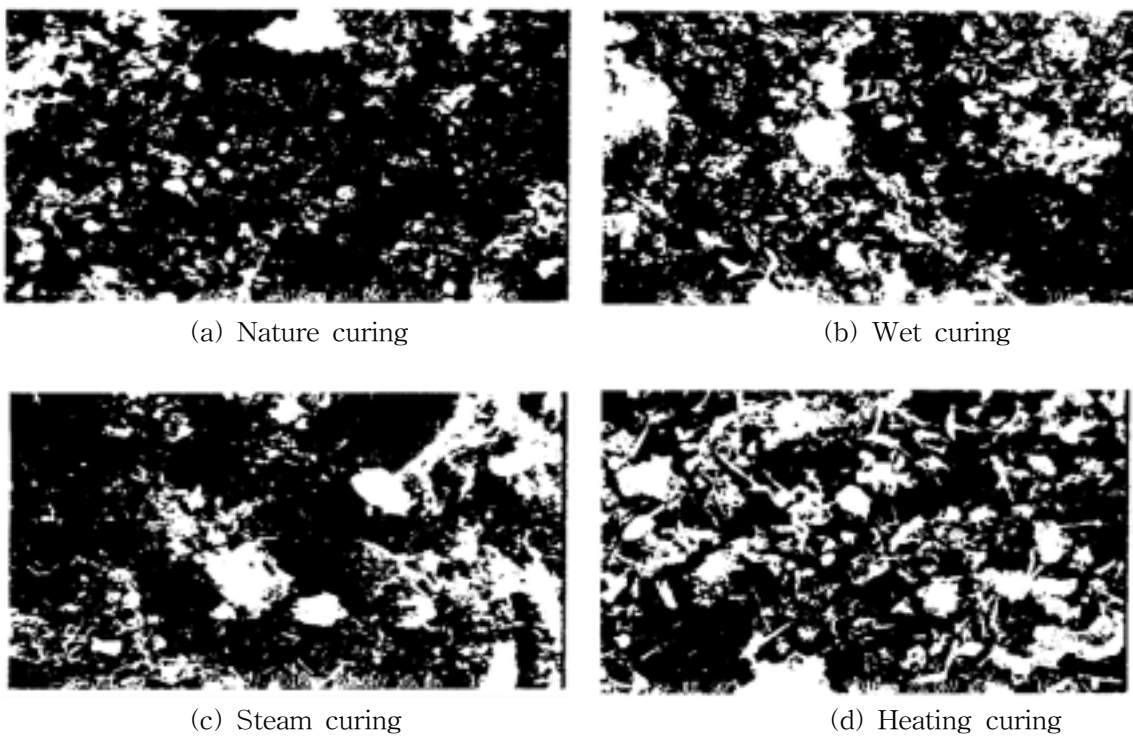


Fig. 4. SEM image of hydration product.