

(사)한국자원리싸이클링학회

1997년도

추 계 학 술 발 표 대 회

연 구 발 표 개 요 집

DIGESTS

OF THE

1997 FALL CONFERENCE

THE KOREAN INSTITUTE OF RESOURCES RECYCLING

특 별 강 연

日本, 九州地方에 있어서의 리싸이클産業의 特徵

外川健一

日本 九州大學 助教授

1. 概要

地球規模의 환경문제가 일층 심각해진 오늘, 폐기물 리싸이클링 문제는 풍요로운 사회에 있어서 必要惡으로 보는 관점도 있다. 동시에 社會경제의 地球化에 수반하여, 企業의 환경대책도 國際的인 규제·규격의 범주를 지키지 않을 수 없게 되었다.

近年 리싸이클링社會, 순환형사회라는 말이 주목되고 있지만, 그 내용과 실현에 관해서는 더 논의해야 할 것이 많다. 그러나 日本에서는 옛날부터 이와같은 환경문제, 혹은 폐기물 문제에 관여해 온 企業과 公共사업장이 많이 존재한다.

本 報告에서는, 산업폐기물 처리중에서 九州地方의 특징적인 것으로서, 燒酎廢液處理문제와, 그리고 現代 日本경제의 견인산업인 자동차의 리싸이클 시스템을 들어, 現狀과 課題를 考察하고자 한다.

2. 日本에 있어서 九州의 位置論

日本中の 九州·오끼나와 地域 (面積 : 44,000km² 人口 : 1,470万人)

日本列島の 西南端

8개의 縣(福岡·佐賀·長崎·熊本·大分·宮崎·鹿兒島·오끼나와)

山口縣을 포함한 「九州·山口經濟圈」 : 10%經濟

낮은製造業出荷額의 비율 (6.5%) / 어려운 農業·畜産業 / 福岡 - 極集中

鋼船建造量 (48.6%) 보일러生産 (44.0%) 二輪車生産臺數 (39.4%)

集積回路生産 (31.1%) 自動車生産臺數 (4.0%)

進歩하는 아세아諸國과의 國際分業

東아세아의 gate way를 지향하는 九州·오끼나와

地理的인近接性 / 오끼나와에 있어서의 自由貿易地域構想 / 環境都市를 지향하는 北九州市 觀光리조트

3. 燒酎廢液問題

九州에 있어서 燒酎業의 位置

燒酎乙種 : 全日本의 生産量의 92.6%, 특히 南九州

酒稅問題와 廢液問題의 더블펀치

燒酎의 製法과 廢液

燒酎原料 : 고구마, 쌀, 보리, 메밀, 黑糖 等

廢液處理 : 不利한 감자燒酎

燒耐廢液의 處理方法

肥料・飼料化

런던條約과 海洋投棄禁止 燒却處理 (溫暖化問題)

海洋投棄의 現狀

런던條約의 經緯

手續的正義

4. 自動車리싸이클의 現狀과 課題

自動車の「再使用」: 中古車市場의 地域的特質

景氣動向에 左右되는 「新車・中古車比」

中古車比率이 높은 九州・오끼나와地域 (西送現象)

全世界에 擴大되는 中古車輸出

廢車處理시스템

自動車解體業者의 動向

古鐵業者부터 中古部品業으로 地域內 Network 와 全國 Network

大企業부터의 新規參與

損害保險業界와 中古部品活用

全世界에 流通되는 自動車中古部品

어려운 自動車解體業者의 組織化

거품 후유증에 고민하는 슈레더業者

슈레더 더스트 問題

豊島事件과 그 波紋

通商産業省의 리싸이클 政策

環境政策과 産業政策 - 독일과 日本의 自動車리싸이클

廣域的인 廢棄物政策의 必要性

北九州市 「히비기 自動車特區」의 可能性

日本自動車메이카의 北部九州地域進出 (日産은 九州에서 1/4을 生産)

自動車産業의 靜脈部를 고려한 日韓의 連携의 可能性

參考文獻

外川健一 「自動車産業의 靜脈部—とくに自動車解體業とシコレッター業を中心として—」

[經濟學研究 (九州大學 經濟學會)] 60-5・6, 1995年

外川健一 「自動車産業의 靜脈部 (II) - 中古車流通とタイヤリサイクル의 經濟地理學的

考察 -」 [經濟學研究 (九州大學 經濟學會)] 61-2, 1995年

外川健一 「自動車産業의 靜脈部 (III) - シコレッターダスト問題と環境政策としての

自動車リサイクル -」 [經濟學研究 (九州大學 經濟學會)] 63-4・5, 1997年

外川健一・松永裕己 「南九州における燒耐廢液處理の現狀と課題」 [九州經濟調査月報]

50-8, 1996年

RECOVERY OF METAL VALUES FROM SPENT HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS BY MEANS OF SOLVENT EXTRACTION AND ADSORPTION TECHNOLOGIES

*Katsutoshi INOUE and Pingwei ZHANG
Department of Applied Chemistry, Saga University
Honjo-machi, Saga 840, Japan*

Introduction

Since the early 1950s majority of world's crude oil and heavy fractions have been desulfurized by means of a catalytic process known as "hydrodesulfurization (HDS)". A molybdenum trioxide catalyst promoted with cobalt and nickel oxide on a carrier of gamma-alumina has been generally used for this purpose. During the desulfurization process, such metals as nickel and vanadium present in crude oil are deposited on the catalyst together with hydrocarbons, carbon and sulfur. After a number of recovery cycles of burning off the carbon, hydrocarbons and sulfur, the catalytic activity is eventually reduced to the extent that the catalyst has to be renewed. Consequently, a great amount of spent HDS catalyst is generated from petroleum refiners. At present in Japan, molybdenum and vanadium are being recovered to a certain extent from spent HDS catalyst by leaching with hot water after roasting together with sodium carbonate at a temperature of above 650 °C, and then precipitating vanadium as ammonium vanadate by adding ammonium chloride and subsequently molybdenum as hydroxide after pH adjustment. However, all of the cobalt and nickel still remain in the aluminum carrier in addition to small amount of molybdenum and vanadium not leached by this method. The waste carrier contaminated with these metals has not found any other uses and is being dumped in appropriate locations or treated for landfill. In order to realize the zero-emission society in future, development of efficient separation process is urgently required to recover all of the molybdenum, vanadium, cobalt and nickel from spent HDS catalysts leaving high purity aluminum free from metal contamination.

The alternative treatment to avoid the problem of solid waste disposal is total dissolution of metals from the spent catalysts with sulfuric acid. According to this treatment process, the crushed sample powder, with a metal composition (%) of 12.26 MoO₃, 4.04 V₂O₅, 3.52 CoO, 0.75 NiO and 64.17 Al₂O₃ obtained after burning the spent catalysts to remove sulfur, hydrocarbons and carbon deposited on them, was treated with sulfuric acid to obtain a total dissolution solution of pH ~ 1.2 containing (ppm) 2600 Mo (VI), 810 V (IV), 1000 Co, 210 Ni and 12410 Al, from which metal values had to be selectively and nearly completely separated and recovered leaving aluminum free from metal contamination in the solution. The high extent of separation and recovery of each metal by means of solvent extraction and/or ion exchange is the key feature of this treatment process.

Recovery of Molybdenum and Vanadium

Extraction behaviors for each metal ion in question with some acidic organophosphorus compounds and LIX63 are shown as a plot of % extraction of each metal against equilibrium pH in Figs. 1 and 2, respectively. It can be seen from the comparison of these figures that nearly complete extraction of molybdenum can be achieved even at very low pH with all of the extractants employed. Especially, it can be highly selectively extracted away from other metals at pH=0 with CYANEX 272, PIA-8 and LIX63. Vanadium is also favored over aluminum with

these three extractants. The extracted molybdenum and vanadium can be easily stripped with aqueous ammonia solution from the loaded solvents to obtain ammonium molybdate and vanadate.

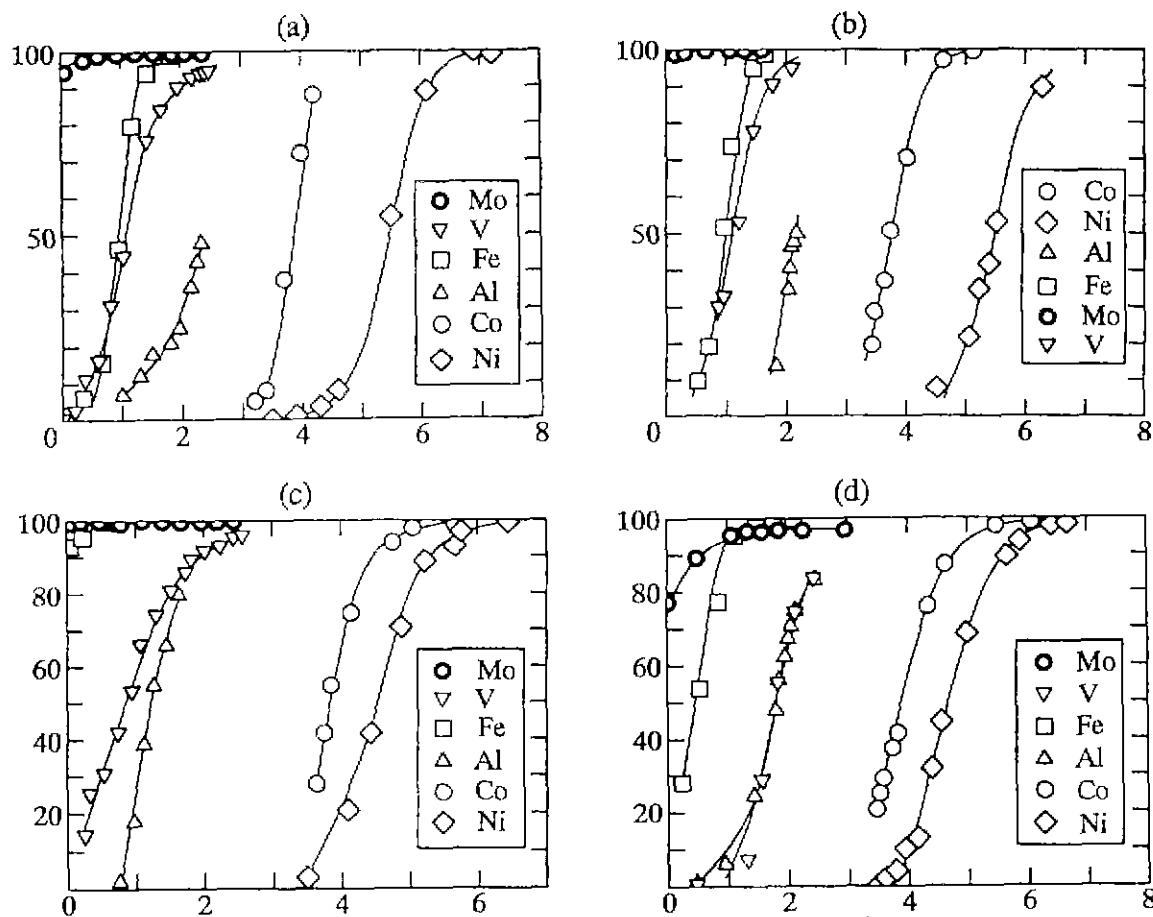


Fig.1 Plot of % extraction of metals with 20% various organophosphorus acids in EXXSOL D80 from sulfate solutions against equilibrium pH attained after 2 days of shaking.
 ((a) CYANEX 272, (b) PIA-8, (c) PC-88A, (d) TR-83)

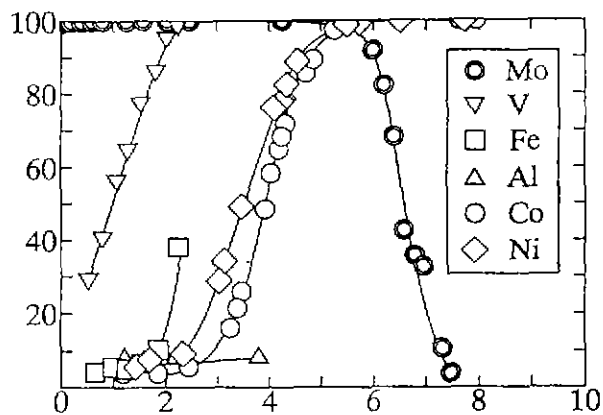


Fig.2 Plot of % extraction of metals with 20% LIX 63 in EXXSOL D80 from sulfate solutions against equilibrium pH.

However, the commercial use of these extractants seems unpreferable owing their high prices and various regulation in Japan for using new reagents which have not been employed on commercial scale. Consequently, we developed alternative separation and recovery process using PC-88A, an organophosphonic acid extractant which is more inexpensive and had been employed for cobalt/nickel separation and separation of rare earths on commercial scale in Japan.

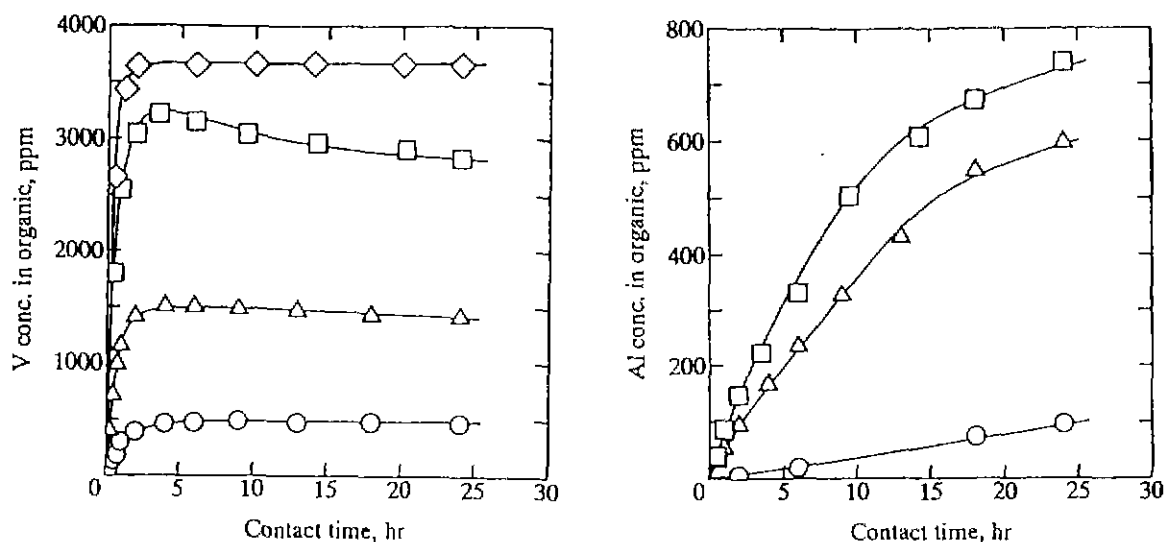


Fig.3 Plot of the concentration of vanadium(IV) extracted with 40% PC-88A in EXXSOL D80 from multi-component aqueous sulfate solutions against contact time.

Feed (ppm): 2820 Mo, 807 V, 11700 Al, 40 Fe, 1000 Co, 200 Ni. ○: Feed pH = 0.57, O/A = 1/2, △: Feed pH = 1.46, Feed O/A = 1/2, □: Feed pH = 1.46, O/A = 1/5, ◇: Feed pH = 1.50, [V] = 859 ppm (single element system), O/A = 1/5.

Fig.4 Plot of the concentration of aluminum extracted with 40% PC-88A in EXXSOL D80 from multi-component aqueous sulfate solutions against contact time. The composition of the feed solution and the symbols are the same as described in Fig.3.

Figures 3 and 4 show the plots of concentration of vanadium(IV) and aluminum, respectively, extracted with 40% PC-88A in EXXSOL D80 from multi-element aqueous sulfate solutions using reciprocating air bath shaker (160 rpm) against shaking time. Comparison of these figures suggests that the extraction of aluminum is very slow and it takes as long as more than 25 h to reach equilibrium while that of vanadium is very rapid, suggesting a possibility to selectively separate vanadium(IV) away from aluminum by controlling the contact time of two phases making use of the very large difference in the extraction rate between these two metals. Also in the extraction of molybdenum(VI), the equilibrium was attained immediately as well as vanadium(IV). Figure 5 shows the relationship between % extraction of each metal and pH in the extraction from the multi-element sulphate solution with 40% PC-88A in EXXSOL D80 after 5 h of shaking. Very different from the result shown in Fig. 1(c) where two phases were shaken for as long as 48 h to attain equilibrium, only small or negligible amount of aluminum is extracted at pH less than 2, while molybdenum and vanadium are nearly quantitatively extracted at pH less than or greater than, respectively, about 1.5, suggesting the satisfactory separation among 3 kinds of metals, molybdenum, vanadium, and aluminum, by controlling the shaking time in the extraction with PC-88A.

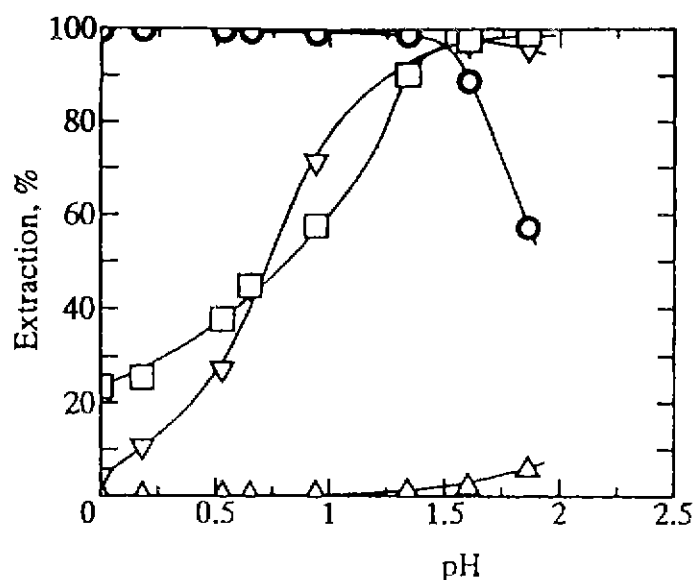


Fig.5 pH dependence of extraction of metal ions from sulfate solution with 40 % PC-88A in EXXSOL D80 after 5 h of shaking. ©: Mo, ▽:V, △:Al, □:Fe, O/A = 1/2. Feed (ppm); Mo 2695-2837, V 777-819, Al 11298-11900, Fe 35-36, Ni 190-200

Recovery of Nickel and Cobalt

After the recovery of molybdenum and vanadium, the small amount of nickel and cobalt should be selectively and effectively recovered from the raffinate containing large excess of aluminum at low pH. In the mid 1970s, Amax Inc. found the possibility of preferentially extracting nickel and cobalt over aluminum at low pH by adding dinonylnaphthalenesulfonic acid (DNNSA) to LIX 63, greatly enhancing the extraction of nickel and cobalt by synergistic effect. However, poor stripping of nickel and degradation of LIX 63 in the presence of DNNSA as well as emulsification problems were the major fatal drawbacks encountered with this mixture. Although the extraction process using the synergistic mixture of LIX63 in combination with D2EHPA had been developed as early the mid 1960s, this mixture suffers from similar drawbacks, e.g. the high concentration of sulfuric acid required for stripping nickel and the degradation of LIX 63 to some degree.

Figure 6 shows the pH dependence of the extraction of nickel, cobalt and aluminum with the mixture of LIX 63 in combination with CYANEX 272 from sulfuric acid solution together with those with CYANEX 272 alone for comparison. As seen from this figure, the pH at which the extraction of nickel and cobalt takes place is shifted to much lower pH or the extraction of these metals is much enhanced, owing to the remarkable synergistic effect while that for aluminum is shifted slightly to higher pH or its extraction is suppressed. This result suggests that the synergistic mixture as such exhibits good selectivity for cobalt and nickel over aluminum, making it possible to extract cobalt and nickel preferentially away from aluminum at low pH. Similar phenomena were observed for the mixtures with other organophosphorus acids, but the extent of the shift of pH at which the extraction takes place, i.e. that of the synergistic effect, was different for each extractant and it was found that the higher the acidity of the extractant the greater the synergistic effect. That is, the order of the synergistic effect is as follows CPEHPA > D2EHPA > TR-83 > PC-88A > PIA-8 ~ CYANEX 272. On the other hand, too strong synergistic effect, or too low pH at which the extraction takes place makes stripping of metals from loaded

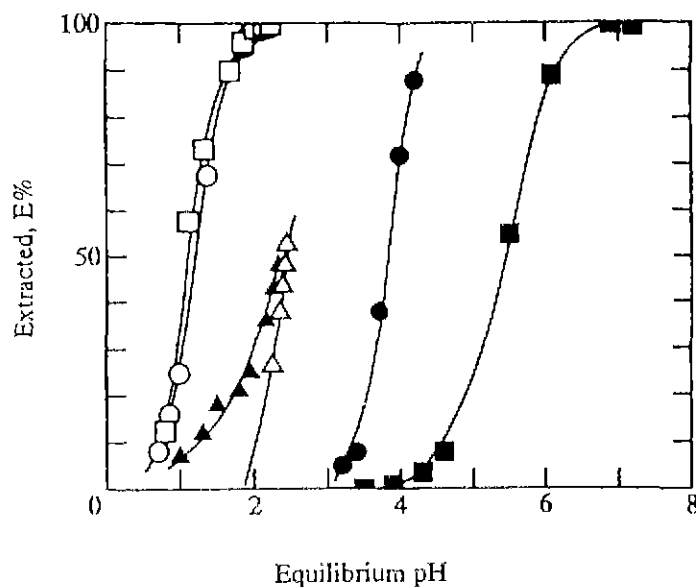


Fig.6 pH dependency of extraction of cobalt, nickel and aluminum by CYANEX 272 with and without LIX 63 from sulfuric acid solution (The closed and open keys represent 20 % CYANEX 272 alone and 7 % CYANEX 272 / 20 % LIX 63 mixture, respectively. circles: Co, squares: Ni, triangles: Al)

solvent difficult under moderate conditions. For example, in the stripping from the mixture of 10% D2EHPA+30% LIX 63, 2.53 and 4.59 M sulfuric acid is required to strip 84.70 % of cobalt and 71.09 % of nickel, respectively, from the loaded solvent while in the case of the mixture of 10% CYANEX 272 + 30% LIX 63, only 0.25 and 1.03 M is necessary to strip 89.45 % of cobalt and 87.26 % of nickel, respectively, in one batch operation.

LIX 63 is expected to be gradually degraded and, consequently, lose its extraction activity from attack by the coexisting acidic extractants in the solvents as mentioned earlier. However, comparative tests which were carried out to determine the stability of LIX 63 in the mixed extractants that had been aged for a long time at ambient temperature showed that LIX 63 is degraded to varying degrees by the strongly acidic extractants such as D2EHPA while, on the other hand, the degradation caused by the weakly acidic extractants such as PC-88A, CYANEX 272 and PIA-8 appears to be negligible.

From the above-mentioned experimental results, the synergistic mixtures of LIX 63 in combination with CYANEX 272 and PIA-8 appear to be suitable for the preferential recovery of nickel and cobalt from a large excess of aluminum at low pH. However, it was found that even the synergistic mixtures suffered from a serious practical drawback, i.e. the very slow rate of extraction of nickel. Figure 7 shows the relationship between the contact time and the concentration of nickel loaded in the solvents consisting of LIX 63 and various organophosphorus acids in the extraction using an air-bath shaker reciprocating at 160 rpm and maintained at 30. From this figure, it is apparent that it takes more than 50 h to reach equilibrium with any of these synergistic mixtures, suggesting that it would be unacceptable to employ these types of synergistic mixtures on a commercial scale to recover nickel, while, in the extraction of cobalt under the same conditions, the equilibrium was attained smoothly within 5 h.

In order to avoid the drawback of the synergistic mixtures of LIX 63 in combination with acidic organophosphorus compounds mentioned above, another type of solvent extraction system

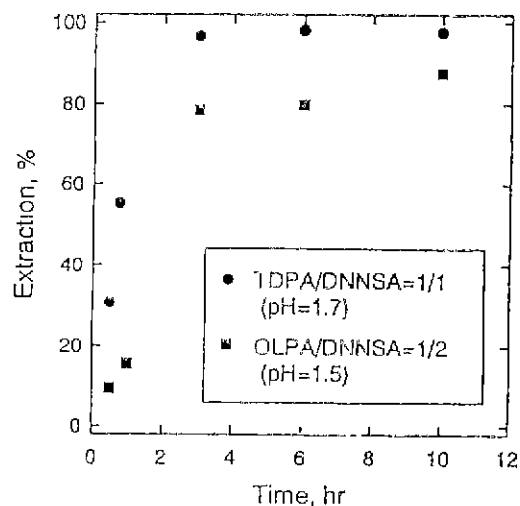
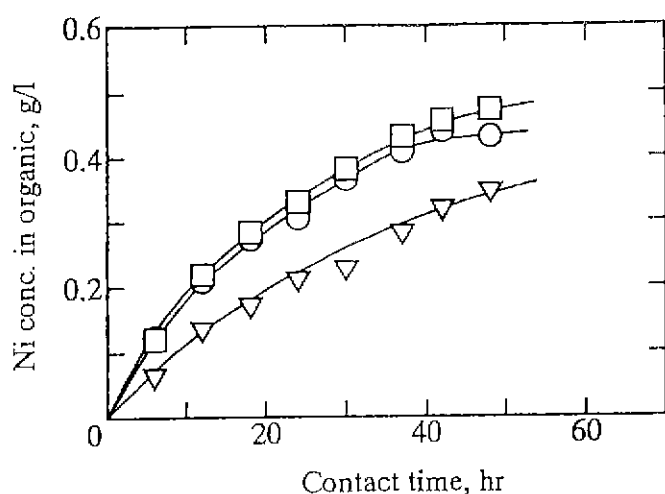


Fig. 7 Relationship between the contact time and the concentration of nickel extracted in the synergistic mixtures consisting of LIX 63 and various organophosphorus acids. ○: 8 % CYANEX 272 + 21 % LIX 63, pH = 2.0, □: 7 % PC-88A + 21 % LIX 63, pH = 1.5, ▽: 11 % OPEHPA + 21 % LIX 63, pH = 0.7.

Fig. 8 Relationship between the contact time and % extraction of nickel with the synergistic mixtures of 50 mM picolylamines in combination with DNNSA in EXXSOL D80 containing 4 vol. % octanol as a modifier under the same experimental condition with that in Fig. 7.

for nickel with rapid extraction kinetics acceptable for commercial application was screened. For this purpose, following three kinds of N-alkyl-di-2-picolylamines with different alkyl radicals were synthesized to prepare another type of synergistic mixtures in combination with DNNSA; tetradecylpicolylamine (TDPA), oleylpicolylamine (OLPA), and octadecylpicolylamine (ODPA).

Figure 8 shows the relationship between the contact time and the % extraction of nickel with synergistic mixtures of two kinds of picolylamine in combination with DNNSA from dilute sulfuric acid solution containing 2.5 mM nickel under the same condition with that in Fig. 7. In contrast to the results shown in Fig. 7, the equilibrium can be attained within 3 h. Figure 9 shows the plot of % extraction of nickel, cobalt and aluminum against equilibrium pH in the individual extraction of these metals with the mixture consisting of 50 mM TDPA and 100 mM DNNSA in EXXSOL D80 containing 4 vol.% octanol as a phase modifier. As seen from this figure, it is apparent that cobalt and nickel can be highly selectively extracted at low pH over aluminum, the extraction of which can be nearly negligible at the pH in question. Similar results were obtained with the mixture of the other two kinds of picolylamines.

Stripping tests were subsequently carried out using 0.5 M sulfuric acid and 1.0 M hydrochloric acid solution as the stripping agents. With 0.5 M sulfuric acid solution, 71.1 and 94.4 % stripping was achieved for nickel and cobalt, respectively, in one batch operation. The % stripping was 81.0 and 99.6 % for nickel and cobalt, respectively, with 1 M hydrochloric acid solution. However, smooth phase disengagement was not observed in both cases, this being the most serious drawback for this synergistic mixture.

Taking into consideration of the low content of nickel in the feed solution and poor phase disengagement of the above-mentioned synergistic mixtures, we switched the strategy of the recovery of nickel from solvent extraction to adsorption using chelating resin with the same

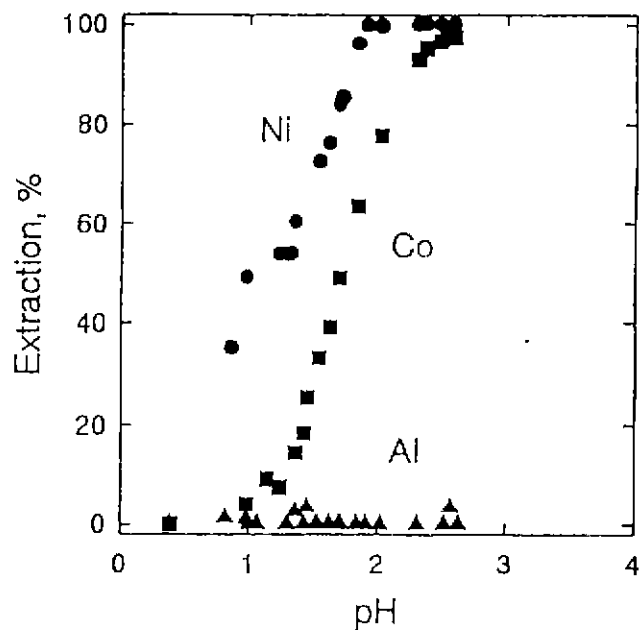


Fig. 9 Extraction of nickel, cobalt and aluminum from dilute sulfuric acid solution with the synergistic mixture consisting of 50 mM TDPA and 100 mM DNNSA. Shaking time = 20 h. [Ni] = [Co] = 2.5 mM, [Al] = 18.6 mM.

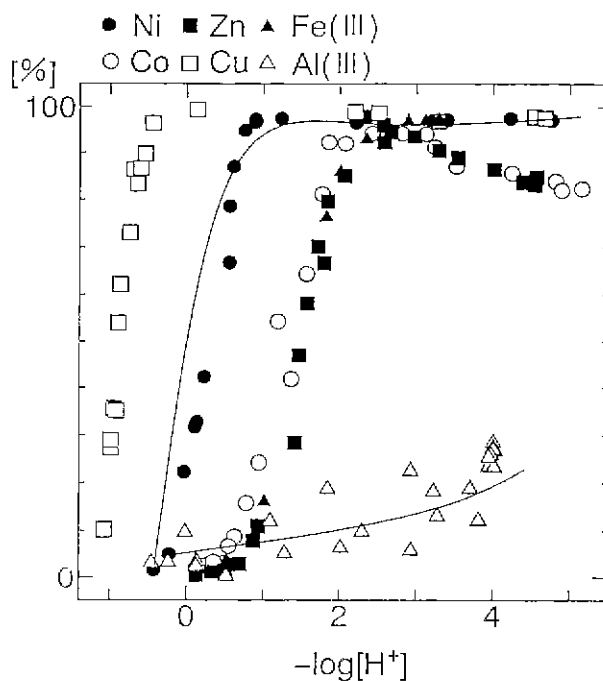


Fig. 10 Relationship between % adsorption of various metal ions on Dowex XFS 4195 resin from sulfuric acid solution and hydrogen ion concentration.

functional groups of bispicolyamine (Dowex XFS 4195).

Figure 10 shows the relationship between % adsorption of various metals including nickel and aluminum on the resin and logarithm of reciprocal of hydrogen ion concentration; from this figure, nickel is selectively and strongly adsorbed at low pH while only small or negligible amount of aluminum is adsorbed on this resin. Based on the batchwise experimental data,

breakthrough followed by elution tests were carried out by using a column packed with this resin.

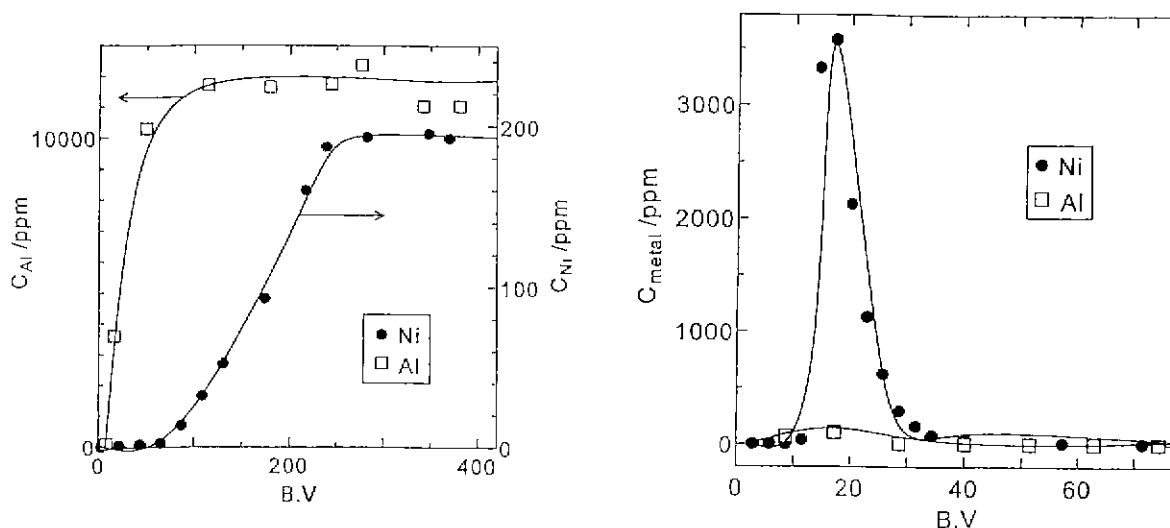


Fig. 11 Breakthrough profile of nickel and aluminum from the column packed with Dowex XFS 4195 resin. Feed concentration, Ni: 200 ppm, Al: 12000 ppm. pH = 1.95.

Fig. 12 Elution profile of nickel and aluminum from the loaded column with 0.5 M sulfuric acid solution.

Figure 11 shows the breakthrough profile of aluminum and nickel when the dilute sulfuric acid feed solution containing 200 ppm nickel and 12000 ppm aluminum at pH - 1.95 was fed to the column packed with 0.5 g resin at the feed rate 3.8 ml/h. As seen from this figure, nickel is retained in the column until about 70 B.V., while aluminum is immediately broken through just after the initiation of the feed. Figure 12 shows the elution profile of both metals from the loaded column with 0.5 M sulfuric acid solution. It is evident that nickel is eluted after concentrated greater than 18 times of the feed solution while only negligible amount of aluminum is eluted.

Conclusion

From the experimental results mentioned above, the following solvent extraction incorporated with adsorption process is recommended for the separation and recovery of molybdenum, vanadium, nickel and cobalt from total dissolution liquor of spent HDS catalyst.

1. Molybdenum should be solvent extracted with PC-88A together with vanadium for a short contact time; the former is stripped with aqueous ammonium solution after scrubbing the latter together with small amount of coextracted aluminum. The vanadium is again solvent extracted also with PC-88A from the scrub solution and stripped with sulfuric acid solution.
2. From the raffinate after the extraction of molybdenum and vanadium, cobalt should be solvent extracted with synergistic mixture of PC-88A in combination with LIX 63. Subsequently, nickel should be recovered by passing the raffinate through the column packed with Dowex XFS 4195 resin.

Acknowledgement

This work was financially supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research No. 09247230 from the Ministry of Education, Science and Culture of Japan.

제 2 회 의 실

국내 폐기물관리정책의 현안과제

한국환경정책·평가연구원 이희선*, 구현정

Current Issues of Waste Management Policy in Korea

Korea Environment Institute. H.S. Lee*, H.J. Koo

1. 서론

한국의 폐기물관리정책은 두방향을 지향하고 있다. 하나는 발생된 폐기물의 적절한 처리이며, 다른 하나는 폐기물의 최소화, 재활용 및 적정처리를 결합해서 생산전공정에 걸친 생산품을 관리하는 것이다. 폐기물의 발생 최소화를 위해서는 다양한 경제적인 수단들과 폐기물의 감량, 재활용, 처리를 위한 폐기물종합관리계획이 시행되고 있다. 그럼에도 불구하고 국내외의 여러가지 상황변화로 인해서 폐기물관리정책의 재조명과 향상의 필요성이 대두되고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐기물처리에 대한 적정방향의 설정과 폐기물처리정책의 개선을 위하여 우리의 현황과 문제점 그리고 대응방안과 과제를 정확히 분석함으로써 국내 폐기물관리정책의 향상을 가져오하고자 하였다.

2. 폐기물관리 현황

2.1. 폐기물관리를 위한 관계법령

- 폐기물관리법: 폐기물의 분류, 폐기물관리종합계획, 폐기물의 처리기준 등
- 폐기물처리시설 설치 추이 및 주변지역지원 등에 관한 법률: 폐기물처리시설 입지선정, 주변지원 등
- 자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률: 재활용 가능 표시제, 폐기물 예치금 및 부담금제
- 폐기물의 국가간이동 및 그처리에 관한 법률: 유해폐기물의 수출입 통제

2.2. 폐기물의 발생

생활폐기물 발생량은 '94년 58,118톤/일에서 '95년 47,774톤/일로 감소하였고, 재활용품 회수량의 경우는 '94년 8,927톤/일에서 '95년 11,306톤/일로 증가하였다. 또한 1인당 발생량을 보면 '94년, '95년에 각각 1.3kg/kg/일, 1.05kg/일로서 종량제 시행으로 전진국 수준(영국:0.96, 독일:0.99, 일본:1.12)에 접근하였다. 성상별로는 연탄재는 감소하고, 종이·플라스틱등 포장폐기물과 음식물쓰레기는 계속 증가하고 있다.

사업장폐기물 발생량은 산업발전으로 연평균 10%이상 증가하고 있다. 이중 일반폐기물은 95년에는 1일 96,000톤 발생하였으며, 성상은 광재류가 39.3%로 가장 높고, 건설폐기물 13.2%, 연소재·분진류 11.3%, 오토류 12.0%, 폐석고 11.6%, 종이·목재·합성수지 등이 12.6% 차지하고 있다. 또한 지정폐기물은 95년에 1600만톤으로 급격히 증가하고 있으며, 폐산·폐알카리(47%)와 폐유기물(20%)이 전체의 약 70%를 차지하고 있다.

2.3. 폐기물의 처리

감량·재활용 후 잔여분은 소각·매립에 의하여 최종 처리한다. '95년 말의 경우, 생활폐기물은 재활용23.7%, 매립 72.3%, 소각 4.0%이었고, 사업장의 일반폐기물은 재활용 61.%, 매립 32.5%, 소각 6.0%이었으며, 지정폐기물은 재활용 48.2%, 매립 4.9%, 소각 15.0%이었다. 따라서 전체적으로 재활용이 48.9%, 매립이 44.5%, 소각이 5.6% 차지하였다.

2.4. 폐기물 감소를 위한 경제적 수단

“쓰레기 종량제”는 가정과 소규모사업장에서 배출되는 생활쓰레기의 발생감소와 재활용증진을 위해서 '95년부터 시행되고 있는 제도로써 쓰레기 수거비용은 지방자치단체가 공급하는 봉투의 가격으로 부과되며 주민은 봉투사용량에 따라 비용을 부담하는 제도이다. 이 제도의 시행에 따라 쓰레기발생량이 26% 감소되었고 재활용이 35% 증가하고 있으며 환경친화적인 소비형태로 전환되어 가고 있는 추세이다. 폐기물을 다량 발생시키거나 유해물질이 함유된 상품에 대해서는 발생량을 줄이고 회수·재활용을 촉진하기 위하여 원인자부담원칙에 따라 '92년부터 “예치금제도”를 시행하고 있다. 또한 폐기물의 회수·재활용이 곤란한 상품에 대하여 '93년부터 “폐기물처리부담금제도”를 시행하고 있다.

3. 폐기물 관리를 향상시키기 위한 미래계획

3.1. 폐기물관리 여건 및 전망

인구증가, 소득수준향상 등으로 폐기물총발생량이 '95년 148,041톤/일에서 2001년 220,635톤/일로 증가될 것이다. 따라서 폐기물의 감량화와 재활용 및 안전처리에 우선 순위를 두고, 소각·매립처리를 억제하는 『자원순환형사회』를 구축할 것이다. 이의 세부 실적목표를 보면, 생활폐기물의 경우는 2001년에 재활용 30.0%, 매립 45.0%, 소각 25.0%로, 사업장 일반폐기물의 경우는 2001년에 각각 65.0%, 20.0%, 15.0%로 향상시킴으로서 매립을 줄이고 재활용과 소각을 증가시킬 계획이다.

3.2. 매립시설의 설치계획

2001년까지 1조 8천억원을 투자하여 96년까지 15개소인 것을 2001년까지는 38개소를 더 설치하여 총 53개소(총면적9,428천㎡)를 설치할 계획이다. 또한, 현재 65.7%인 위생매립율을 2001년까지 100%로 제고할 것이다. 매립시설의 침출수 배출허용기준 항목 및 기준치를 합리적으로 조정하여 BOD는 기준을 강화하고, COD는 2001년부터 크롬법으로 전환하며, 암모니아 및 무기성질소를 새로이 규제할 것이다. 한편 2001년까지 97개소의 사용종료 불량매립지를 단계적으로 정비하여 매립지의 순환사용으로 토지이용율을 제고하고 주변환경을 정비할 것이다.

3.3. 소각장 건설계획

우리나라의 경우는 인구과밀, 국토면적협소, 매립지확보난 등으로 인해서 소각처리가 불가피하다. 또한 일본의 경우 74%(327인/km²), 스위스 77%(168인/km²), 화란 37%(375인/km²)로 인구밀도가 높은 경우 소각처리율이 높다. 그러나 현재 국내의 소각율은 4%(443인/km²)에 불과하여 소각처리율의 향상이 요구된다. 소각시설의 설치계획은 2001년까지 1조 4천억원을 투자하여 52개를 건설함으로써 소각율을 20%로 제고하는 것이다. 완벽한 소각시설의 설치·운영을 위하여 시설설치 및 관리기준 등을 보완하고 소각로의 엄격한 성능검사장비 및 배출가스에 대한 지도·점검을 강화하며, 소형소각로의 설치억제 및 관리를 철저히 할 것이다.

3.4. 사업장 지정폐기물 처리

지정폐기물공공처리장 확충계획으로 '98년까지 1,905억원을 투자하여 수도권등 전국 4개권역(수도권, 호남권, 영남권, 중부권)에 7개소의 지정폐기물공공처리장을 설치운영하여 '96년 현재 지정폐기물공공처리율 6.5%를 '98년이후 30%로 제고할 것이다.

3.5. 감량화

음식물쓰레기 다량 발생원인 100㎡이상의 식품접객업소와 100인이상의 집단급식소, 관광숙박업소 등을 대상으로 감량처리 의무화(수분함량 75% 이하 처리 또는 퇴비화·사료화)를 시행할 것이다.

과대포장을 규제하기 위하여 포장공간비율(10~35%) 및 포장횟수 (2차이내)를 제한하며, 포장재의 재질을 규제하여 PVC 라미네이션 또는 코팅 포장재의 사용금지 및 발포폴리스틸렌계 포장재의 사용금지를 시행할 것이다. 또한 과대포장에 대한 지도·단속을 강화하고 위반업체에 대한 과태료부과 및 명단 공개를 시행할 것이다.

종량제 적용대상을 확대하여 종량제 봉투사용 대상을 생활폐기물과 성상이 유사한 사업장까지 확대 적용하며, 학교 운동장, 동사무소 등의 공터활용 및 「요일별 수거품목지정제도」를 확대 실시하며, 주유소의 재활용품 분리수거함 설치를 확대할 것이다.

여러산업들에 대한 재활용을 증가를 위해 고철, 폐지, 폐유리병등 폐자원 수집업자에 대한 부가가치세 매입세액을 공제하고 재활용제품에 대한 우선구매 대상기관을 공공기관에서 민간부문까지 단계적으로 확대하며, 재활용품 조달구매를 저장품 14개 품목, 비저장품 10개 품목으로 확대할 것이다.

3.6. OECD 가입 후속대책 추진

바젤협약을 반영한 우리나라의 국가간 폐기물이동통제제도는 OECD폐기물관리제도와 조화를 이룰 수 있도록 정비해야 하며, 이를 위하여 「폐기물의 국가간이동 및 그 처리에 관한 법률 시행령」을 개정('97 하반기)할 것이다. 또한 통제대상 폐기물을 OECD와 같이 유해성 정도에 따라 녹색·황색·적색으로 분류하고 차등적인 수출입 통제제도를 도입할 것이다.

4. 폐기물 관리정책의 현안

- ① 폐기물 재활용
 - 재활용 제품에 대한 수요 촉진 대책
 - 재활용 산업에 대한 지원대책
 - 포장류 재활용
- ② 음식물쓰레기의 처리
- ③ 폐기물 관리
 - 시민들의 자발적인 참여유도
 - 인센티브제도의 활용
- ④ 위생매립장 설계
- ⑤ 유해물질관리
 - 다이옥신 농도의 통제와 NIMBY 신드롬의 극복
 - 다이옥신 농도의 측정과 분석
- ⑥ 기타
 - 수도권 매립장 관리체계 일원화
 - 폐기물 분류체계의 조정

5. 참고문헌

- (1) 환경부, “국가폐기물관리종합계획”, 1996
- (2) Ministry of Environment Republic of Korea, “Environmental Protection in Korea 1995”, 1995
- (3) 환경부, “전국폐기물발생 및 처리현황”, 1996

비산회로부터 회수한 미연소 탄소분의 특성 I : 전자현미경을 이용한 형태분석

한국자원연구소	길 대섭*
한국자원연구소	양 정일
건 양 대 학 교	안 양규

Characterization of Unburned Carbon from Fly Ash I : SEM Study

Korea Institute of Geology, Mining & Materials	D. S. Kil*
Korea Institute of Geology, Mining & Materials	J. I. Yang
Konyang University	Y. K. Ahn

1. 서론

석탄회의 재활용에 대한 관심이 높아지면서 석탄회 중 비산회(Fly Ash)의 특성에 대한 연구가 많이 진행된 상태이다. 특히 석탄회의 최대 재활용처는 시멘트 혼화제인데, 혼화제로서 석탄회는 미연탄소분의 함량이 낮을수록 유리하다. 현재 국내 화력발전소에서 배출되는 비산회의 경우 미연탄소분이 보통 5 ~ 8%에서 많게는 12% 가까이 함유되어 있다. 이러한 미연탄소분에 대한 구체적 연구는 아직 미미한 상태로, 이 미연탄소분의 특성보다는 연소효율을 높여 발생량을 적게 하거나, 발생된 석탄회로부터 제거하려는 연구만이 주로 진행되어 왔다.

충남 보령 소재의 석탄회 처리공장인 한국 플라이애쉬 공업(주)에서는 한국자원연구소와 공동으로 미연소 탄소분을 1% 이하로 낮추는 석탄회 정제기술을 개발, 정제된 석탄회를 산업용 고급원료로 개발하는 연구를 추진 중에 있다. 이 과정에서 발생하는 미연탄소분의 량 또한 무시할 수 없어, 적절한 재활용처 발굴이 요구되고 있다. 물론 이를 다시 연료로 사용하는 것이 가장 쉬운 재활용 방법이다. 그러나, 이보다는 이 미연탄소분의 물리화학적 특성을 조사하여, 용도에 맞는 산업적 활용 처를 개발한다면 그 부가가치를 높일 수 있고, 귀중한 자원을 보다 효율적으로 사용할 수 있으리라 기대된다.

본 연구에서는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)과 에너지 분산형 형광분석기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)를 사용하여 미연소 탄소분의 표면의 구조와 아직 완전히 분리되지 않고 있는 석탄회 찌꺼기의 형태 및 화학적 조성을 분석하였다. 이와 같은 연구결과는 앞으로 석탄회의 정제 혹은 더나가 미연탄소분의 정제와 함께 표면구조를 이용한 재활용도 장구하는데 기초 자료로 제공될 것이다.

2. 실험방법

한국자원연구소에서 개발된 부선재를 사용하여 부선법으로 회수한 미연탄소분을 일차적으로 110°C에서 건조하였다. 건조된 시료는 6개의 자재 도가니에 나누어 넣고, 다시 200에서 700°C까지 온도를 올려 가면서 열처리하였다. 100°C 간격으로 온도를 올리면서, 각각의 온도에서 1시간씩 열처리하고, 시료를 한 개씩 전기로로부터 꺼냈다. 이와 같은 조작을 1회 더 반복하여 얻은 시료를 SEM용 시료로 택하였다. 사용된 SEM은 Jeol사의 JSM6400이고, 가속전압은 20kV로 하였다. X-선 형광분석에 사용된 EDX는 SEM에 부착된 장치로 Noran사의 Series II모델을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

미연소 탄소는 수 μm 에서 수십 μm 크기에, 겉보기 구조는 다양한 기공을 갖는 것으로, 다공성의 구형, 벌집구조에서부터 장방형의 막대기 모양 등 그 형태가 매우 다양한 것으로 관찰되었다. 석탄회는 포졸란이나 블라이트와 화학 조성이 비슷하고, 대부분이 구형으로 탄소 입자의 안쪽에 포획되어 있거나, 탄소 입자에 밝힌 모습으로 관찰되었다. 탄소의 입자가 여러 판으로 겹쳐져 있는 구조의 경우, Fig. 1에서 보는 바와 같이 탄소의 판과 판사이 끼어 들어가 있다. 이외에도 막대기 모양의 회가 탄소분의 가라진 틈새로 도출된 형태의 것도 관찰되었다.

탄소의 표면구조는 거의 모든 경우가 Fig. 2에서 보는 바와 같이 마이크로미터 이하의 작은 기공이 나 있고, 팽창된 판상구조를 갖고있는 것으로 관찰되었다. 열처리한 미연소 탄소분의 경우 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 단순히 건조된 시료와 유사한 구조를 보였다. 그러나 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 시료의 경우 미세기공이나 판상의 모서리가 무더진 모양으로 관찰되기 시작해서, 600 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 처리된 시료에서는 탄소 입자는 거의 연소, 파괴되고, 석탄회가 주로 관찰되었다. 600 $^{\circ}\text{C}$ 이상 열처리된 시료에서는 치밀한 조직을 가지면서, EDX분석 결과, 탄소만으로 구성된 플레이키(flake)형태의 탄소 입자가 종종 발견되었다.

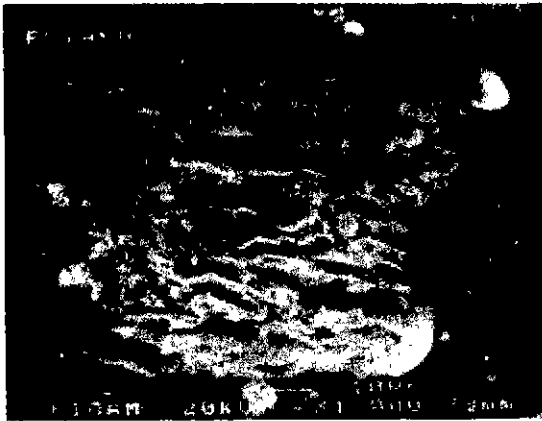


Fig. 1. SEM micrograph of an unburned carbon particle including ashes.

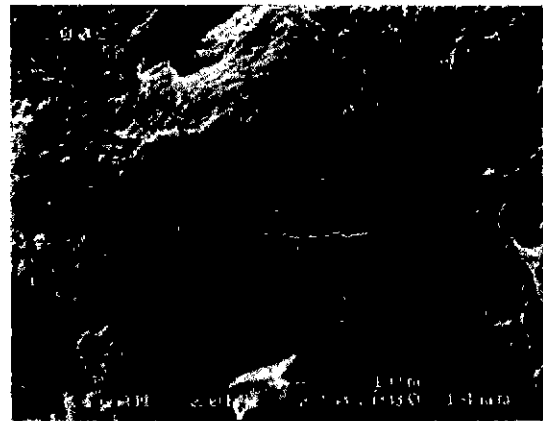


Fig. 2. SEM micrograph of surface structure of an unburned carbon particle.

4. 결론

미연소 탄소분의 겉보기 형태는 전반적으로 코우크스(cokes)의 형태[1, 2]와 매우 유사한 구조로 다양한 형태의 기공을 갖고 있는 것으로 관찰되었다. SEM에서 관찰된 기공의 크기는 1 μm 이하에서부터 수십 μm 에 이르기까지 다양했다. 탄소분에 따라온 석탄회는 포졸란 혹은 블라이트와 유사한 화학성분으로 구형의 입자가 주된 것이었으며, 탄소분에 포획된 형태이거나 박힌 모양으로 관찰되었다.

탄소분의 주된 미세 구조로는 팽창된 판상구조를 갖는 것으로 관찰되었다. 미연소 탄소 입자들이 갖는 주된 구조가 판상형이라는 것은 이들의 출처가 흑연에 가까운 탄화도를 갖는 석탄에서 비롯된 것임을 암시해 준다고 볼 수 있다. 600 $^{\circ}\text{C}$ 이상 열처리한 시료에서 순수 탄소 조성에 흑연과 같은 플레이키형의 탄소입자가 연소되지 않은 형태로 치밀한 조직을 갖고 있는 관찰되었다.

1. D. Hays, J. W. Patrick and A. Walker, Fuel 62, 1079 (1984)
2. Z. Qian, D. E. Clarke and H. Marsh, Fuel 62, 1084 (1984)

비산회로부터 회수한 미연소 탄소분의 특성 II : 물리화학적 특성

건양대학교	안양규*
한국자원연구소	양정일
한국자원연구소	황선국

Characterization of Unburned Carbon from Fly Ash II : Physicochemical Properties

Konyang University	Y. K. Ahn*
Korea Institute of Geology, Mining & Materials	J. I. Yang
Korea Institute of Geology, Mining & Materials	S. K. Hwang

1. 서론

비산회로부터 회수한 미연소 탄소분의 재활용을 위한 기초 연구로, 탄소분의 기초적인 물성들을 분석하였다. 이 미연소탄소분이 다양한 크기의 기공을 갖는 다공성 물질임이 본 연구팀에 의해 밝혀져[1] 이의 활용에 대한 가능성이 제시되었다. 본 연구에서는 이러한 탄소 분이 갖는 밀도 및 표면적 등 기본적인 물리화학적 특성을 분석함으로써 앞으로 미연소탄소분의 재활용에 필요한 기초적인 물성 자료를 제공하고, 그 활용의 방향을 제시하고자 한다.

다공성 물질이 흔히 가질 수 있는 중요한 특성인 넓은 비표면적을 BET법으로 측정하였다. 이외에 충전밀도, 공업분석 및 탄소분이 함유하고 있는 회의 화학분석 및 광종의 종류 분석하였다. 그리고 미연소된 석탄회의 열적 내구성 및 흡착된 휘발성 물질의 탈리도를 보기 위해 열중량분석과 온도처리에 따른 표면적의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

표면적을 측정하기 위한 시료는 보령 화력발전소에서 배출된 것으로, 앞의 연구보고[1]에서와 같은 과정으로 건조 및 열처리하였다. 110°C에서 건조된 것과 300, 450, 550°C에서 열처리된 시료는 77K에서 질소를 흡착시켜 기공의 크기와 표면적을 측정하는 BET법을 사용하였다. 석탄회에 함유되어 있는 회분을 분석하기 위해 탄소분의 처리는 ASTM에 나와 있는 석탄이나 코우크스의 회분 분석시와 같은 과정으로 처리하여 회분을 얻었다. 회분의 화학분석은 플라즈마분광분석법을 이용하였다. 탄소의 공업분석은 LECO사의 TGA601모형을 사용하였다. 휘발분은 산소가 차단된 상태에서 925°C에서 7분간, 회분은 825°C에서 2시간 열처리하여 얻었다. 충전밀도는 KS M 1802에 제시된 활성탄의 충전밀도 실험법에 따라 측정하였다. 열중량분석 실험에서는 110°C에서 건조된 시료를 사용하여 8.9°C/min으로 온도를 1000°C까지 올리면서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

미연소 탄소분의 평균 크기(median value)는 약 95 μm 로 수 μm 에서 수 백 μm 에 이르기까지 다양하게 분산되어 있는 것으로 나타났다(Fig. 1). 질소 흡착에 의한 BET 표면적 측정실험 결과, 건조된 탄소분은 표면적이 10.5 m²/g에, 평균 초미세기공의 크기가 63Å이나 열처리의 온도가 높을수록 표면적은 더 넓어지고, 초미세기공은 작아지는 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 2를 보면 450°C 부근을 정점으로 그 이상의 온도에선 다시 표면적은 작아지고, 기공은 커지는 것으로 나타났다. TGA/DTA분석 결과를 고찰해 볼 때 450°C 근처에서부터 시료의 감량이 커지는데, 이는 이

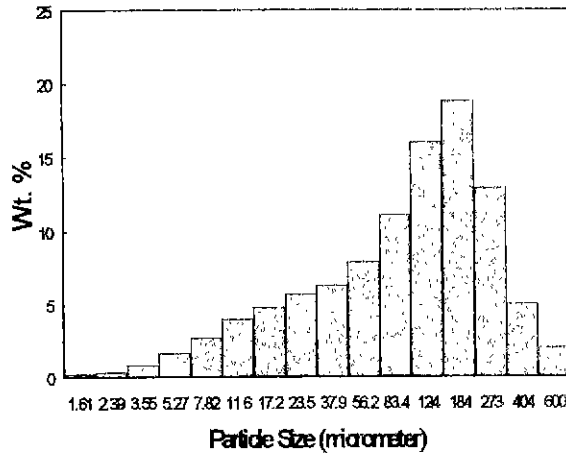


Fig. 1. The size distribution of unburned carbon particles.

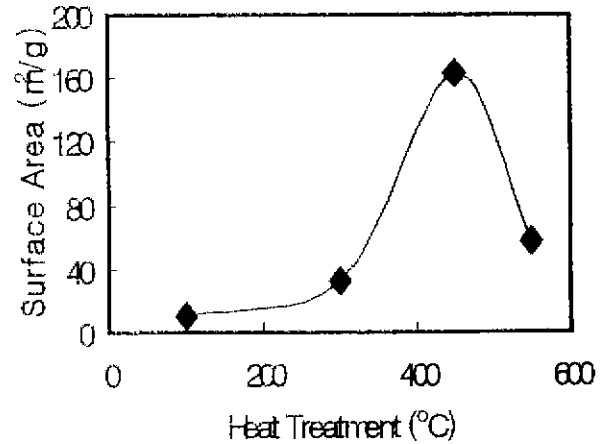


Fig. 2. The effect of heat treatment on surface area.

Table 1. Physicochemical properties of unburned carbons

Volatile Material (wt. %)	Ash (wt. %)	Fixed Carbon (wt. %)	Density (filling up) (g/cc)	Size (median) (μm)	Chemical Composition of Ash (wt. %)				
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
1	21	75	0.428	95	63	29	2.1	2.4	0.7

이상의 온도에서부터는 탄소분의 일부가 연소하면서 구조가 와해되기 시작하는 것으로 볼 수 있다.

미연소 탄소분이 함유하고 있는 회분은 약 21%로 나왔는데 이는 일반적인 유연탄의 연소시 발생하는 회분의 량 보다는 2배 이상 많은 량이다. 회분의 화학 조성비는 Al₂O₃와 SiO₂의 조성비가 약 1 : 2의 비로, 이 두 원소의 산화물이 전체의 90% 이상을 차지한다(Table 1).

4. 결론

보령 화력발전소에서 배출된 미산화로부터 회수한 미연소 탄소분은 다공성의 구조를 가지고 있어 충전밀도가 0.428g/cc에 지나지 않으며, 탄소분에 함유된 회분은 미산화 원광과 유사한 화학조성을 갖고 있다. 탄소분이 갖고 있는 초미세기공은 연소시 발생한 연소개스를 흡착하고 있는 것으로 사료된다. 이를 열처리하게 되면, 개스를 배출하게 되고, 질소를 흡착할 수 있는 초미세기공이 증가하게 되어 BET 표면적이 증가하는 것으로 추정된다. 최고의 표면적 163 m²/g은 450°C 열처리한 시료에서 얻어졌으며, 이 값은 이 온도 이상으로 열처리하게 되면 탄소분의 기공구조가 깨지면서 다시 BET 표면적은 감소하게 된다.

[1] 길대섭, 양정일, 안양규, 한국자원리싸이클링학회 제 10회 학술발표대회 (1997)

고로 급냉슬래그를 첨가한 더스트펠릿의 경화특성

포항제철(주) 기술연구소 김태동*, 김성완
 광양제철소 김종련, 피용진
 (주) M R C 오명환

Hardening Properties of Dust Pellet Added Blast Furnace Water Quenched Slag

POSCO Technical Research Lab. T.D. KIM, S.W. KIM
 Kwangyang Works J.R. KIM, Y.J. PI
 M.R.C. M.W. OH

1. 서론

극미분 철광석이나 더스트를 원료로 하고 결합제로 시멘트류를 첨가하여 제조하는 비소성 펠릿법은 고온 소성과정 없이 상온에서 소정의 강도를 갖는 괴상화물을 제조하기 때문에 종래의 소결법이나 소성 펠릿법에 비하여 결합제 및 양생 비용이 추가되는 대신 소성 비용이 생략되는 한편 소성과정에서 야기되는 환경오염 요인이 저감되는 특징이 있다. 저지들은 제철소내에서 발생하는 합철더스트류의 효율적인 리사이클링을 위하여 결합제로 시멘트류를 사용하는 비소성 펠릿 제조법을 단계적으로 개발(1,2)한 바 있으며, 현재에는 상업적인 규모로 적용되고 있다. 본보에서는 비소성 펠릿의 결합제로 사용되는 고가의 시멘트류 사용량을 저감하기 위하여, 역시 제철소내에서 부산물로 발생되며 잠재수경성이 있는 고로 급냉슬래그 - 즉, 수쇄슬래그, 이하 수재라 한다 - 를 시멘트 대체물질로 사용한 일련의 실험결과를 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 합철원료는 고로공정에서 발생하는 원료, 주상, 집진 더스트 및 슬러지, 그리고 연평도산 함티탄철광석 체밀광을 일정비로 혼합한 혼합더스트를, 결합제로는 보통시멘트(OPC), 초조강시멘트(HEC), 고로 수재(BF slag)를 사용하였고, 수재를 사용할 때에는 이의 수화반응을 촉진하기 위하여 생석회, 석고 및 스텐레스제조공정에서 발생하는 슬래그(STS slag)들을 소량 첨가하였다. 혼합더스트에 첨가한 결합제 및 경화촉진제의 양은 10%로 하였고, 이를 직경 60 cm인 디스크형 펠리타이저에서 최종 수분 약 10%, 입경 15.9-19.1 mm 인 펠릿으로 조립 및 정립하여 경화시간에 따른 펠릿 압축강도를 측정하였다. 이들 혼합더스트 및 결합제의 화학 성분은 Table 1 에 나타내었다. 비소성 펠릿의 제조시 결합제인 시멘트와 고로 수재의 대체비율, 경화촉진제 사용조건 등에 대한 소량 실험결과와 재현성을 확인하기 위하여 실기 펠릿 설비를 이용하여 펠릿을 시험제조한 후 압축강도를 평가하였다.

Table 1. Chemical composition of mixed dust and binder for cold bonded pellet.

	T.Fe	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	S	C
Mixed dust	42.9	3.4	5.3	1.5	1.4	0.28	19.6
OPC	2.2	60.6	20.6	3.5	5.3	1.15	-
HEC	2.2	60.8	19.0	2.8	4.8	1.88	-
BF slag	0.9	41.8	32.7	6.6	12.8	0.89	-

3. 실험결과 및 고찰

수재 첨가량의 영향 : 펠릿에 첨가하는 보통시멘트의 75% 까지를 비표면적 약 4,000 cm²/g인 수재로 대체하였을 때 경화시간에 따른 펠릿의 강도거동을 Fig.1 에 나타내었다. 보통시멘트의 50% 까지를 수재로 대체하여 첨가한 펠릿은 종래의 결합제 사용조건(OPC+HEC=8%:2%)으로 제조한 펠릿에 비하여 7일 이내의 초기 강도는 상당히 낮았으나 약 21일 후의 강도는 대등한 수준에 도달하였다. 그러나 대체비가 75%인 펠

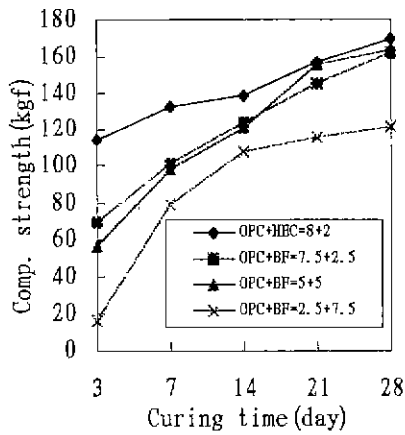


Fig.1.Compression strength vs. slag addition.

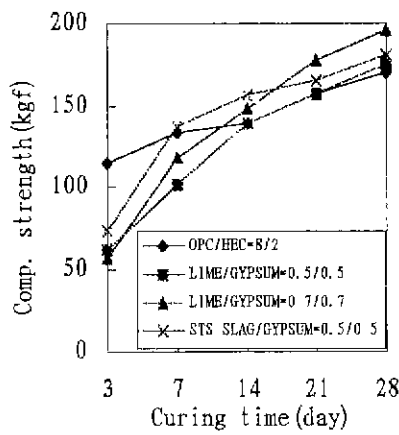


Fig.2.Compression strength vs. alkali activator.

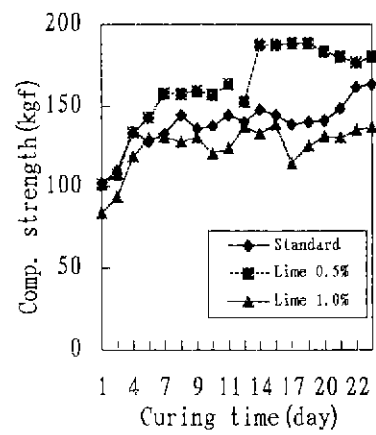


Fig.3.Operational results.

릿의 경우에는 초기 강도 뿐 만 아니라 28일 후의 장기 강도 수준도 종래의 경우에 비하여 매우 저조한 경향을 보임으로써, 본 실험 조건에서는 비소성 펠릿에 첨가하는 보통시멘트의 약 50%를 고로 수재로 대체하는 것이 적정하다는 것을 알 수 있었다.

경화촉진제의 영향 : 고로 수재는 잠재수경성 물질이므로 적정 수준의 알칼리 존재하에서 그 수화반응이 촉진된다.3) Fig.2에서는 전체 결합제와 경화촉진제 첨가량을 10%로 일정히 한 조건에서, 보통시멘트:수재(비표면적 약 4,000 cm²/g)=1:1 로 하면서, 2종의 경화촉진제를 첨가하였다. 즉 경화촉진제로는 석고 외에 생석회나 스텐레스 슬래그를 첨가하였다. 그 결과를 Fig.2에 나타내었는데, 동일 첨가량에서 펠릿의 압축강도에 미치는 영향은 생석회보다 스텐레스 슬래그의 경우가 컸으며, 또한 결합촉진제를 적정량 첨가할 경우에는 종래의 시멘트계 결합제만 사용했을 때보다 펠릿의 압축강도가 향상되었다. 경화촉진제로 생석회와 석고를 각 0.5% 첨가하여 제조한 비소성 펠릿의 단면을 수지로 고정한 후 SEM으로 관찰한 결과, 경화시간이 경과할 수록 펠릿 단면에서 판상 및 침상의 결정질 수화물들이 잘 발달된 조직을 볼 수 있었다.

시험 조업 : 광양제철소 제선공정에서 발생하는 함철더스트류 및 난소결성 함티탄광석을 원료로 한 연산 18만 ton 규모의 고로장입물용 비소성 펠릿공장이 1997년 8월 준공되었다. 이 설비를 이용하여 종래의 결합제 첨가조건(OPC+HEC=8%+2%)으로 제조한 펠릿과 고로 수재와 보통시멘트를 동일량으로 하고 생석회를 0.5%, 1% 첨가하여 시험제조한 펠릿의 경화거동을 Fig.3에 비교하였다. 보통시멘트와 수재를 각 4.75%, 생석회를 0.5% 첨가하여 조립한 펠릿의 압축강도는 종래의 시멘트류만 첨가한 펠릿의 경우에 비하여 단시간에 목표 강도(150 kgf)에 도달하였으며, 또한 최종 강도로 높은 수준에 도달하였다.

4. 결론

더스트 펠릿의 결합제로 사용되는 고가의 시멘트를 제철소에서 부산물로 발생하는 수재로 대체하면서도 품질을 유지하는 제조기술을 실험실적으로 개발하고, 이를 실기에서의 시험조업으로 확인하였다.

5. 참고문헌

- 1) 김태동, 조용환, 이해수 : POSCO 연구가보, 8(1986)2, 185
- 2) 김태동, 김종련, 오명환 : 한국자원리사이클링학회 춘계학술발표대회 개요집, May(1996), 11
- 3) 近藤連一, 宋宗擇, 後藤誠史 外 : 鐵と鋼, 65(1979)13, 1825

용제회수 · 건조 및 폐유 정제용 연속식 순간진공건조 시스템 개발에 관한 연구

박경덕*, 이재근, 구재현, 박인철(부산대학교 기계공학부)

1. 개요

현재 산업용으로 사용되고 있는 건조기에 의한 건조작업은 초기 피건조물의 슬러리 상태에 의한 취급의 어려움과 건조 후 제품화된 건조물이 미세할 경우 비산되는 등 건조과정 자체가 작업 환경의 악조건에서 이루어지며, 건조 전 원료의 이동 및 건조 후에는 분급을 수동으로 해야 하는 등 많은 시간과 인력이 소모되는 불연속적인 작업이다.

본 연구에서 개발하고자 하는 유/무기 화합물의 용제회수 · 건조 및 폐유정제용 연속식 순간진공건조장치는 용제를 함유한 원액이 이중관식 가열부를 거쳐 충분히 가열되어 팽창되면서 휘발성분이 진공건조실내에서 수초내 증발되는 장치이다. 용제를 함유한 유/무기 화합물의 용제회수와 건조, 폐유 정제 등 전체 건조공정이 연속으로 동시에 처리되므로 공장자동화가 가능하다. 또한 시스템을 소형화시킬 수 있으며 이에 따른 설치부지의 최소화, 운전 동력 및 운전비용을 절감할 수 있는 등 여러 가지의 장점을 가지고 있으며, 환경오염 물질을 전액 회수할 수 있는 환경친화적 건조장치로 최근 유/무기 화합물의 건조법으로 각광을 받는 건조장치로서 앞으로 수요가 크게 급증할 것으로 판단된다.

2. 설계 및 제작

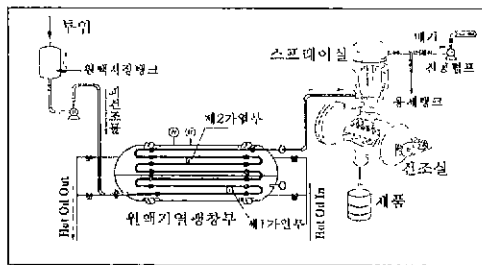


Fig. 1 Schematic diagram of a bench scale drying system.

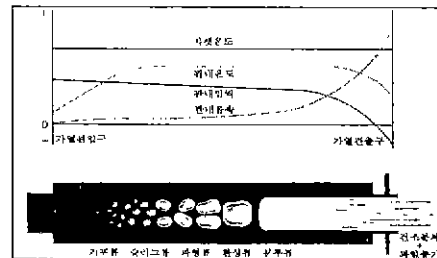


Fig. 2 The heat exchanger and evaporator of drying system.

Bench Scale 연속식 순간건조장치는 원액이 펌프를 통하여 열교환기로 수송되어 부분 기화되고, 부분 기화된 원액이 100 m/sec의 빠른 속도로 진공압이 걸린 스프레이 진공건조 챔버에서 분무되어 1차 스프레이 건조되고 하부에 위치한 2차 로터리 건조기로 다시 건조되어 원액 속에 함유하고 있는 고형물을 회수한다. 그리고, 기화된 용제는 용축기에 의해 액상으로 회수되는 원리이다. Fig. 1은 Bench Scale 건조시스템의 전체 개략도로서, 각 부분의 구성장치는 표 1과 같이 원액 순환부, 열매체유 순환부, 열교환기부, 건조장치부, 용제회수부 등 크게 5부분의 구성요소로 구성되어 있다. 가열관내의 원액의 유동장상태와 물성치의 변동은 Fig. 2와 같이 관내유속이 점차 증가하면서, 기포류에서 분무류까지 유동양식이 변화하게 되는데, 가열관에 공급된 원액이 가열되어 비등점에 이르면 증발이 일어나 기포가 발생한다. 이때 소량의 증발이 일어나더라도 증기의 용적은 액체와 비교할 때 매우 크게 되는데, 증발이 진행되면서 유동상태는 Fig. 2와 같이 기포류, 슬러그류, 파형류, 환상류 등을 거쳐 최후에는 대부분의 경우 분무류가 된다. 이 분무류가 저압으로 유지된 분체포집실로 분무되므로 출구 유속이 음속정도의 고속이 된다. 따라서 가열관은 LMTD Method를 사용하여 가열관에서 온도상승구간의 LMTD값과 상변화가 생기는 구

간의 LMTD값이 서로 다르게 정의되도록 설계되었으므로, 가열관은 Fig. 1에서와 같이 과냉상태에 있는 원액을 가열시켜 온도상승에 의해 포화상태까지 이르게 하는 열교환기(Heat Exchanger)의 제 1가열부와 포화된 원액을 증발시켜 기화상태에 이르게 하는 증발기(Evaporator)의 제 2가열부로 나누어 설계하였다.

Table 1. Bench Scale 건조시스템의 구성장치

	원액 순환부	열매체유 순환부	열교환기부	건조장치부	용제회수부
구성요소	<ul style="list-style-type: none"> · 원액탱크 · 교반기 · 원액수송펌프 	<ul style="list-style-type: none"> · 열매체유 탱크 · 열매체유 히터 · 열매체유 순환펌프 	<ul style="list-style-type: none"> · 가열관 #1 · 가열관 #2 	<ul style="list-style-type: none"> · 스프레이 챔버 · 2차 건조기 · 진공펌프 · Bag Filter 	<ul style="list-style-type: none"> · 응축기 · 회수 용제 탱크

3. 평가 및 결론

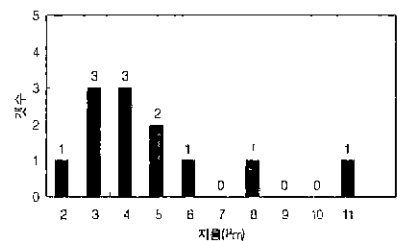
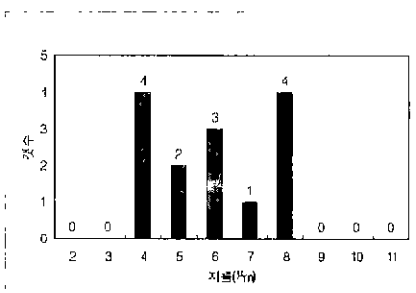
10% 질량비의 안료를 벤젠용제에 혼합한 원액 분무실험을 수행한 결과, 과열 증기화된 벤젠과 수분함유량 1.2%의 안료분체를 회수할 수 있었고 안료 입자는 건조 후의 입자가 건조전의 입자보다 더 미세해졌으므로 본 실험을 위해 설계 및 제작된 Bench Scale 건조장치는 10% 안료와 벤젠에 대하여 혼합원액의 가열, 팽창 및 증기화 공정을 통한 용제회수 및 건조가 양호하게 이루어졌다고 판단된다. 이는 추후 수행하게 될 여러 가지 조건에 따라 용제의 종류와 안료 질량혼합비에 따른 용제 및 안료 회수 효율 증대 방안을 위한 하나의 배경이 이루어질 수 있다. 연속식 순간진공건조장치의 용제 및 안료 회수효율을 증가시키기 위하여 스프레이 챔버로 분무되는 분무액적의 크기와 유속 및 스프레이 챔버내의 진공도는 최적 진공 스프레이 챔버 설계의 중요한 인자로 작용하므로, 향후 이에 대해 정량적인 측정 및 실험이 이루어져야 할 것으로 본다.

Table 2. 벤젠과 안료 혼합원액 분무실험 조건

구성요소	가열관 #1	가열관 #2	원액	스프레이 챔버	로타리 건조기
측정인자					
온도 (°C)	210	210	50	20	80
진공도(mmHg)	·	·	·	(-) 620	(-) 620
사용원액	10% 원액=벤젠(8,620g)+안료(958g) = 90% : 10%의 질량비				

Table 3. 원료 상태의 안료와 연속식 순간진공 건조장치를 거친 안료 비교

	원료	건조장치 후
직경 (투영면적 동등직경)	6.5 μm	5.6 μm
습분	0.6 %	1.2 %



(a) Size distribution of raw particle

(b) Size distribution of the particle collected.

Fig. 3 Size distribution of the particle collected in a continuous and instantaneous vacuum drying system.

마찰대전 정전분리기를 이용하여 석탄회에 함유된 미연탄소분 제거에 관한 연구

김성찬^{*}, 이재근, 손낙원, 정석희, 김두현, 오정근, (부산대학교 기계공학부)

1. 개요

발전용 연료에 쓰이는 유연탄 사용량 증가에 따른 석탄회 발생량은 연간 300만톤 정도이며 2006년까지는 발전소 추가 건설 계획에 의해 연간 600만톤 정도 예상된다. 현재 석탄회 발생량의 대부분은 발전소 주위 바다에 매립하여 환경오염을 일으키고 있는 실정이다. 석탄회의 발생량이 많고, 활용분야도 다양하지만 재활용이 미비한 이유는 석탄회가 자원이라는 인식 부족과 재활용을 활성화 할 수 있는 제도적 장치의 미비, 그리고 무엇보다도 재활용 품질에 영향을 미치는 양질의 석탄회를 생산하는 문제 때문이다. 본 연구는 석탄회를 콘크리트 혼화제로 재활용하기 위해, 화력발전소의 전기집진기에서 채취한 석탄회 분석, 석탄회중의 미연탄소분을 제거하기 위한 마찰대전 정전분리장치 설계 및 제작, 그리고 분리에 영향을 미치는 변수 실험을 통해 최적 분리 조건을 도출하였다.

2. 실험 및 결과

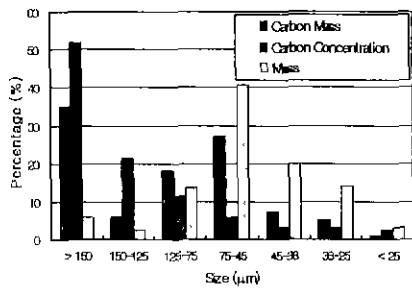


Fig. 1 Percentage fly ash in each size fractions

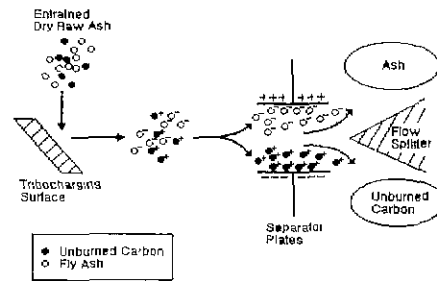


Fig. 2 The principle of triboelectrostatic separation system

Fig. 1은 삼천포 화력 발전소의 전기 집진기에서 채취한 석탄회를 입자 크기별로 질량 함량과 탄소 함량을 측정된 것이다. 대부분의 미연탄소분은 150 μm 이상에 존재하고 작은 입자일수록 미연탄소분의 함량이 적은 것을 알 수 있다. 현재 석탄회 분리장치로 원심 분급장치를 많이 사용하고 있으나 원심분급시 큰 입자가 깨어지거나 또는 미세 입자군에 함유된 미연탄소함량으로 인해 분리효율이 낮아 석탄회에 다량의 미연탄소분이 존재하여 재활용에 어려움이 있다. Fig. 2는 마찰대전 분리의 개념도로 석탄회

에 함유되어 있는 미연탄소분과 순수 석탄회가 동판(Copper Surface)과 접촉하게 되면 미연탄소분은 “양”으로 대전되고 황철광을 포함한 광물질인 순수 석탄회는 “음”으로 대전된다. 대전된 입자들은 고전압이 걸려있는 집진판을 통과할 때 정전기력에 의해 “양”으로 대전된 미연탄소분은 음극판에, “음”으로 대전된 순수 석탄회는 양극판에 부착 혹은 분리된다. Fig. 3은 원심분급을 이용하여 125 μm 이상의 입자를 1차로 제거하고, 125 μm 이하의 미세 입자를 마찰대전 정전분리장치를 이용하여 석탄회 내의 미연탄소분과 순수 석탄회를 분리하는 2단식 원심/정전분리 장치이다. 입자크기 변화에 따른 실험의 결과, 작은 입자일 수록 분리효율이 높았는데, 이는 마찰대전이 입자의 표면에서 생기므로 비표면적이 큰 미세 입자가 마찰대전이 잘 되

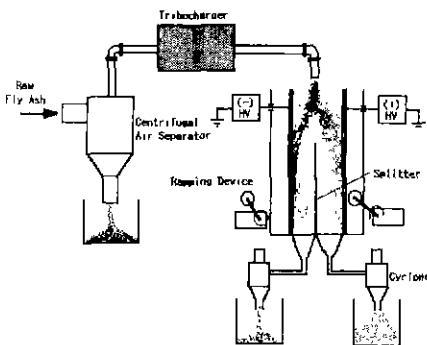


Fig. 3 The schematic of a laboratory scale triboelectrostatic system

고, 또한 미세 입자는 관성력에 의한 유동보다 정전기력에 대한 유동이 지배적이므로 정전분리 성능이 좋게 나타났다. 전계강도의 변화에 따른 실험에서는 전기장이 강할수록 입자와 집진 극판간의 정전기력이 강해져서 분리가 잘되었다. 그러나 전기장의 크기가 500 kV/m 이상이 되면 정전기력에 의한 분리효율이 떨어진다. Fig. 4는 최적분리 조건에서의 결과를 미연탄소함량에 따른 석탄회 회수율을 나타낸 것이다. 그림에서 미연탄소함량이 1% 이하인 석탄회 회수율은 55% 이하이며, 3% 이하인 석탄회를 80% 이상 회수 가능함을 알 수 있다. Fig. 5는 분리 실험 후 극판 거리에 따른 미연탄소함량을 나타낸 것으로 분리가 대부분 극판 앞부분에 나타남을 알 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 평균 미연탄소함량이 6.95%인 석탄회를 공급하면서 입자크기, 분사속도, 전계강도 등의 변수조건을 두면서 최적분리 조건을 도출하였다. 실험한 결과 125 μm 이하의 석탄회에서, 37%의 분사속도, 그리고 200 kV/m의 전계 강도에서 최적의 분리효율을 나타내었다. 최적분리 조건에서의 석탄회의 원심/정전분리 결과, 3%이하 미연탄소함량을 함유한 석탄회를 80%이상 회수할 수 있었다. Fig.8은 분리 실험 결과 사진으로 (+)극판에서는 흰색의 석탄회, (-)극판에서는 검은 색의 미연탄소로 분리됨을 볼 수 있다.

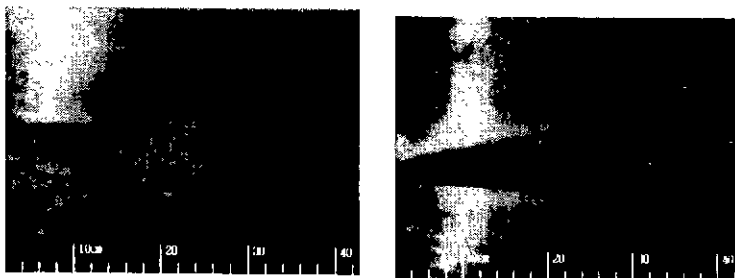


Fig. 6 Photograph of fly ash deposited at copper plate

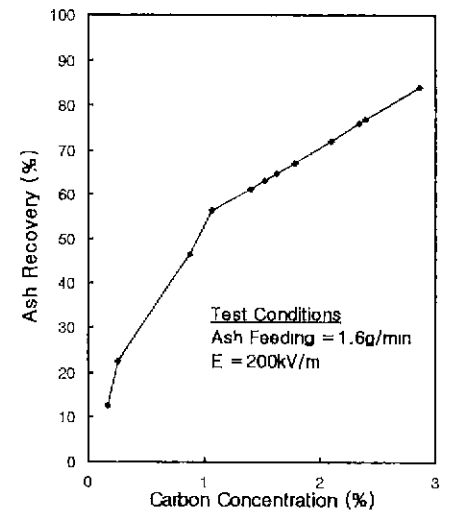


Fig. 4 Ash recovery of the fly ash for the optimal test conditions

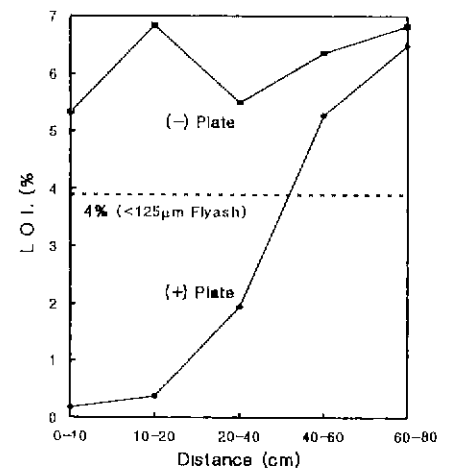


Fig. 5 Separation plate deposition profiles for fly ash

참고문헌

- (1) 남호기, 마삼선, 정경택 (1994). "석탄회:이용가치와 재활용 기술", 한국전력공사
- (2) Ban, H., J. L. Schaefer, and J. M. Stencil, "Size and Velocity Effects on Coal Particle and Separation Efficiency", Proceedings, 10th Annual International Pittsburgh Conferen Pittsburgh, Pittsburgh, PA, pp.138-143

철광석의 소결성에 미치는 석회소성공정 발생 슬러지의 영향

포항제철(주) 기술연구소 김성완*, 김태동
광양제철소 김종련, 김종래

Effect of Limestone Sludge Generated from Limestone Calcination Plant on Iron Ore Sintering

POSCO Technical Research Lab. S. W. Kim*, T. D. Kim
Kwangyang Works J. R. Kim, J. L. Kim

1. 서 언

제철소의 제강용 생석회 및 경소백운석을 생산하는 석회소성공장에서는 석회석 및 백운석을 수쇄 및 소성하는 과정에서 부산물로 석회슬러지(발생량 약 10만톤/년, '96실적)가 발생되며, 점착성이 높고 취급이 곤란하여 현재는 전량 매립하여 폐기하고 있다.¹⁾ 그러나, 화학성분면에서 분석회석과 유사하므로 석회슬러지를 소결원료로 재활용시 소결용 분석회석 대체 및 매립비용 저감 효과를 기대할수 있다. 따라서, 본 연구에서는 석회슬러지의 소결사용성을 검토하고자 석회슬러지의 물리화학적 특성, 소결배합원료의 조립특성 및 소결특성에 미치는 영향 등을 검토하고 적정 사용조건을 도출코자 하였다.

2. 실험방법

소결성에 미치는 석회슬러지 첨가영향을 조사하기 위하여 소결배합원료(40kg)를 드럼믹서에서 석회슬러리(농도 0~40%, 슬러지비 0~3.2%) 및 건조 석회슬러지(슬러지비 0~3.5%) 첨가와 함께 조립(4분)하여 소형 소결포트(직경200mm, 높이 600mm)에 장입후 1050℃로 집화(2분)하고 부압 1,500mmAq 조건으로 공기를 히방흡인하여 소결을 진행시켜 소결특성에 미치는 영향을 조사하였다. 본실험에 사용된 분석회석 및 석회슬러지 3종(A, B, C)의 화학조성을 Table 1, 소결실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

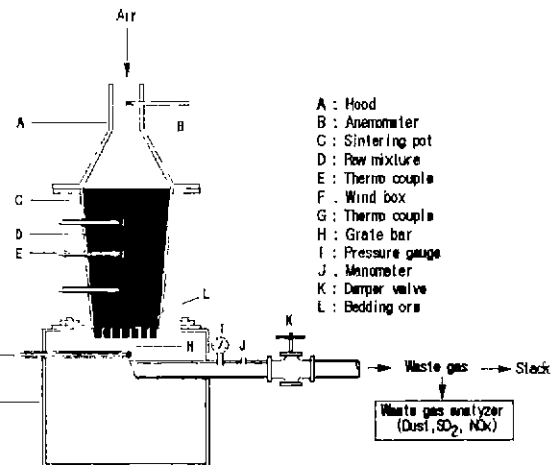


Fig.1. Experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결원료의 조립특성에 미치는 영향

- (1) 석회슬러지의 평균입경은 약 $20\mu\text{m}$ ($<500\mu\text{m}$)로 극히 미세하고 주 구성광물로 Calcite (CaCO_3) 및 Dolomite ($(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) 입자를 함유하고 있다. 석회슬러리 농도증가시 점성 증가에 따른 철광석의 수분흡수속도 저하 및 유효조립수분 증가로 조립성 개선효과를 나타내었으나, 농도 20%이상(점성 $>10\text{cP}$)에서는 슬러리의 유동성 저하로 조립성이 오히려 저하하였다.
- (2) 석회집진수는 전해질이온($\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 등)을 약 2000 ppm 함유하며, 소결원료의 조립용 바인더로 사용되는 생석회의 수화반응을 향상시켜 조립성 개선효과를 나타내었다.

3.2. 소결특성에 미치는 영향

- (1) 석회슬러리(농도 0~40%, 슬러지비 0~3.2%) 첨가시 농도 20%(슬러지비 1.2%)에서 소결광의 품질악화없이 소결생산성($26.2 \rightarrow 27.7 \text{ t/d/m}^3$)이 증가하나, 농도 20%이상에서는 점성증가

에 의한 조립성 악화로 소결생산성이 저하하였다. 건조 석회슬러지 첨가의 경우에도 첨가비 (슬러지비 0~3.5%) 증가시 조립성 개선에 의한 소결생산성 향상 효과를 나타내었다. (Fig.2.)

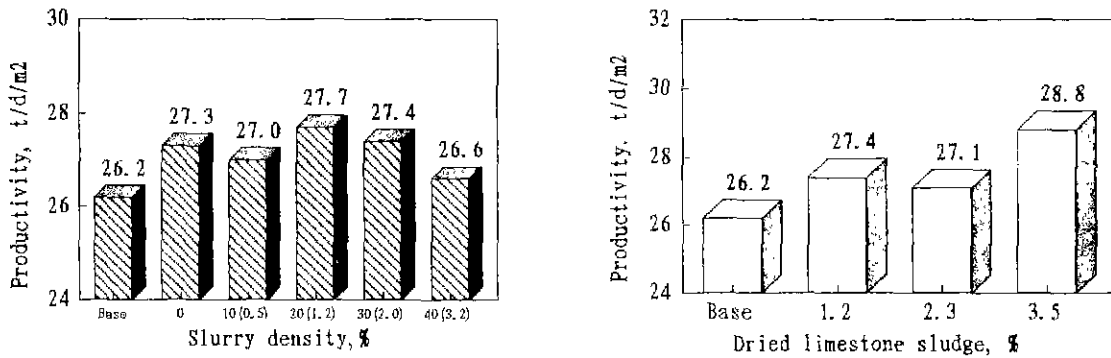


Fig. 2. Influence of addition of limestone slurry and dried limestone sludge to sinter mixture on sintering productivity(Limestone sludge B).

- (2) 적정 슬러리 농도 20%조건에서 Table 1의 석회슬러지 3종(A, B, C)를 첨가한 결과 MgO 함량이 높은 석회슬러지일수록 회수율(70.3-->68.8%) 및 환원율(76.0-->73.9%)이 저하하였으며, 이는 소결광 광물조직중 주결합광물상인 칼슘페라이트의 생성량 감소 및 난환원성 마그네사이트의 생성량 증가에 기인한다. (Table 2)
- (3) 또한, 소결광의 화학조성을 일정하게 유지하는 조건에서 석회슬러지의 농도 증가 및 건조 석회슬러지 첨가비 증가시에도 소결광의 강도 및 환원율이 소폭 저하하는 경향을 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of limestone and sludges.

		Composition(%)			
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Limestone		46.98	2.43	1.05	3.24
Sludge	A	50.16	1.93	0.09	1.98
	B	43.81	3.60	1.05	5.73
	C	40.25	3.30	1.08	8.86

Table 2. Result of sinter pot test with limestone slurries(Slurry density 20%).

		Base	Limestone sludges		
			A	B	C
Productivity (T/d/m ²)		26.2	28.1	27.7	28.7
Yield	(%)	70.3	71.7	69.9	68.8
Strength(TI)	(%)	74.0	74.8	74.4	74.6
RDI	(%)	44.7	44.0	44.4	44.7
RI	(%)	76.0	76.9	74.8	73.9

4. 결론

본 연구에서는 제철소 석회소성공장에서 부산물로 발생하는 석회슬러지를 슬러리 상태 또는 건조 상태로 소결믹서에 투입 재활용시 적정 석회슬러지 농도 20%, 슬러지 첨가비 1.2% 수준에서 소결생산성 및 품질악화없이 소결공정에서 직접 재활용이 가능함을 확인하였다.

<참고문헌>

- 1) 浦項製鐵(株) 社內報告書: '석회슬러지 재활용 방안 검토', (광)제선부, '96.10
- 2) 井山俊司 外: '所內發生スラジ焼結リサイクル設備建設', CAMP-ISIJ, Vol.7, 1994, S 1048

스테인레스 제조 부원료 저장 및 운송시 발생하는 dust의 탄산화 재결정 반응특성

안지환, *이상범, 김가연, *김환, **김장수

한국자원연구소 자원활용소재연구부

*서울대학교 재료공학부

**포항제철(주)

포항제철의 스테인레스 공정에 사용되는 부원료의 저장 창고와 컨베이어 운송 과정에서 발생하는 dust는 집진기에 의해 포집되는데, 하루 발생량은 저장과정에서 1ton/day, 운송과정에서 5ton/day에 이른다.

침강성 탄산칼슘은 화학 반응에 의한 침전법에 의해 제조되는 탄산칼슘으로서, 물리적인 파쇄나 분쇄에 의해 제조되는 중질 탄산칼슘과는 분체 특성 등이 다르며, 반응 조건에 의해 물성 제어를 할 수 있다는 장점을 가진다. 본 연구에서는 탄산화법에 의해 침강성 탄산칼슘을 제조하였는데, 이 방법은 석회석을 하소, 탄산가스를 제거한 산화칼슘을 물과 수화시켜 수산화칼슘으로 변화시키고, 이의 현탁액을 다시 탄산가스와 반응시키는 탄산화 반응시키는 방법인데, 이 방법의 장점으로는 반응 과정에서 온도, 탄산가스의 유량, 첨가제 등을 조절함으로써 입경, 다형제어가 가능하다는 것이다.

화학분석에 의하면, 이 dust는 산화규소, 산화마그네슘, 산화철 등을 불순물로 함유하고 있으나, 주성분이 산화칼슘으로서 침강성 탄산칼슘의 제조 가능성이 높은 물질임이 판명되었다. 또한, 하소 공정이 생략되므로 생산비용 절감이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 스테인레스 제조공정에서 사용되는 부원료로부터 발생하는 dust를 저급의 침강성 탄산칼슘으로 재활용을 모색하였으며, 시약급 수산화칼슘을 이용해 제조한 침강성 탄산칼슘과의 비교를 통하여 이를 확인하고자 하였다.

실험 결과, 시약급 수산화칼슘을 탄산화 반응시켜 얻은 탄산칼슘은 입자크기가 0.02~0.06 μm 의 매우 작은 콜로이드형 탄산칼슘인데 반해, dust로부터 합성한 탄산칼슘은 주상 혹은 침상의 입자형태였다. 이는 첨가된 불순물의 영향으로 판단되는데, 충전제로서 사용되는 경우 입자크기가 작은 것도 중요하지만, 주상이나 침상의 입자형태를 가지는 것도 중요하므로 이렇게 제조된 탄산칼슘의 응용가능성은 매우 크다고 할 수 있다.

한편, dust의 응용 분야를 넓히기 위해서는 dust의 주요한 불순물인 산화규소와 산화철의 제거가 필요하다. 특히 산화철의 경우 탄산칼슘에 요구되는 중요한 성질인 백색도를 크게 떨어뜨리는 문제점을 야기시키므로 철 성분의 제거는 매우 중요하여, 자력 선광법을 통해 철 성분의 제거를 모색하였으나 그 효과는 그리 크지 않았다. 따라서, 앞으로 이 두 성분의 제거 방법에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다.

제철소 무기계 폐기물의 entropy적 특성에 따른 자원화 접근

김장수, 김헌덕, *안지환, **김 환

포항제철(주)

*한국자원연구소 자원활용소재연구부

**서울대학교 재료공학부

요 약 문

폐기물의 자원화는 환경이라는 공공성과 자원화라는 경제성을 동시에 충족시키는 개념으로 바뀌어가고 있다. 처리와 관련한 법적규제등의 여건이 처리기술이라는 사회간접 자본의 보조수단에 그치지 않고 생산활동에 사활이 걸린 요소기술로 전환되고 있다. 이제 폐기물의 처리율로 생각되어온 자원화율도 도시광산(urban mine, 폐자원)의 개념과 결국 자원화에 대한 장기적으로 에너지 절감 측면에서 폐기물들에 대한 자원화의 새로운 개념들이 절실히 요구된다.

자원 재활용에서는 될 수 있는 한 짧은 회로로 처리하는 것이 중요하며 각 단위발생 공장에서의 저엔트로피화의 노력과 환원 process의 유통 경로의 비용에 대한 분석의 중요성을 인식해야 한다.

각종 폐기물은 그 속성으로 볼 때 화학적, 생물학적 성상과 물리적 성상, 처리시설의 보전성, 작업의 안정성 등이 종합적으로 속성에 대한 판정근거가 될 수 있다. 폐기물로 발생되었을 때의 처리성, recycling성은 환경성에 있어서 상당히 비중이 높은 인자로 중요성이 인식되어지고 있다.

폐기물로부터 발생하는 각종 제품의 고엔트로피인 상태에서는 이 폐기물 recycling도 저엔트로피화에 필요한 에너지 및 비용에서 재자원화의 가치로 인식하지 못하게 되어 결국 recycling의 타당성에 대한 고려가 저엔트로피 recycling product로 설계되어야만 하는가 하는 문제가 생긴다.

저엔트로피 제품의 설계에 중요한 것은 비가역과정의 축소와 무질서함의 개선이다. 미국에서는 폐기물에 대한 최종 recycling product 설계에 있어서의 분리 및 sorting의 용이성에 대한 고려가 "Design for disassembly"로서 주목되어지기도 한다.

Recycling 기술의 진보는 비가역과정인 처리과정에서의 에너지소비의 절감과 재생물질의 순도를 높이는 저엔트로피화를 촉진시키는 것이며 어느 정도 저엔트로피 제품을 설계할까의 결정에서는 이 기술의 발전은 고려하지 않으면 안된다. 이를 위해 환원 process에 있어서 처리가공의 난이와 에너지소비로 나타내는 지표를 그 처리 process에 적합한 recycling성으로 확립해 둘 필요가 있을 것이다.

건축재료로서의 무기계 폐기물

무기계 폐기물은 건축재료로서 이용을 극대화하여야 한다. 시멘트의 혼합제, 응결조절제 및 석고보드용으로 이용되고 있다. 무기계 폐기물이 건축재료로서 이용되고 있는 것이 많은데 그 이유는 건축재료로 무기계 폐기물을 이용하는 것이 쉬우며 다음과 같은 3가지 특징을 갖고 있다.

- (1) 건축재료는 원래 복합재료의 성격을 갖고 있으며 폐기물의 순도가 가장 중요한 문제가 아니다.
- (2) 건축재료는 용도 폭이 넓고 폐기물의 순도가 높은 것부터 낮은 것까지 각각의 용도가 있다.
- (3) 사용량이 크다.

(1), (2) 특징은 무기계 폐기물을 건축재료로서 이용할 경우 특히 장점이 된다. 무기계 폐기물은 고체로 불순물을 경제적으로 분리하는 것이 곤란하기 때문에 이들 불순물을 함유한 재료의 이용도 생각하게 된다. 복합 재료의 성격을 갖는 건축재료로의 이용을 생각하는 것이 매우 유용한 대책이다.

또, 건축재료에서는 일정한 물성치를 갖는 것만을 사용하는 것이 아니라 물성치에 따라 여러 용도가 있다. 따라서 무기계 폐기물은 일정한 조성을 갖고 있지는 않지만 건축재료에는 쉽게 이용할 수 있다. 무기계의 산업폐기물의 경우 배출량이 매우 많은 것이 특징인데, 건축재료의 사용량도 매우 크므로, 이 점 또한 수요 측면에서 볼 때 좋은 상태이다.

건축재료로서의 슬래그

슬래그 또한 자원, 에너지 절약 차원에서뿐만 아니라 환경보전의 면에서도 그 활용성이 매우 크다. 슬래그는 시멘트와 비슷한 조성 특성 외에도 고온 처리한 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리를 주체로 하고 있기 때문에 대량활용 차원에서도 시멘트 원료 또는 시멘트계 재료로서 이용하는 것을 점진적으로 실용화하여야 한다.

국제적으로는 제지공업에서 대량 배출되는 제지슬러지와 황산슬래그를 석회로 조합하여 경량, 내소음성, 단열성이 풍부한 건축용 보드로 재활용하는 기술개발이 활발하게 진행되고 있다. 이 보드는 원료의 대부분 모두가 산업폐기물로 되어 있음에도 불구하고 내수성이 있으며 안전성도 가지고 있다.

이제 제철소 무기계 폐기물의 자원화 접근은 단순히 처리되고 있다는 자원화율이 아닌 각각의 무기폐기물의 자체 활용가치 척도에 따른 엔트로피적 평가로 인한 최대활용 접근을 새롭게 시도하려 한다.

제 3 회 의 실

유화액막법을 이용한 금속염 미립자의 제조

창원대학교 공업화학과

최진영, 김종화

서론

일반적으로 액상법에 의하여 10 μ m 이하의 미립자를 조제하는 방법으로 용액정제, 침전, 고액분리·세정, 분쇄, 분급으로 이어지는 5단계의 절차를 거치는 것이 일반적으로 알려져 있다. 한편, 세라믹 소재로서 범용되는 미립자는 물리적, 기계적 방법에 의하여 조제되고 있지만, 미립자의 특유한 입경분포, 형태, 균일성을 가지며, 불순물을 포함하지 않는 입자를 조제하는 데는 한계성이 있다. 이 결점을 보완하기 위하여 화학적인 미립자 조제법이 등장하게 되었으며, 균일침전법, 착체형성법, 유화액막법 등이 알려져 있다. 이 연구는 W/O/W형의 유화액막법을 도입하여 금속염 미립자를 제조하고자 시도하였는데, 원래 유화액막법은 금속의 선택적 분리 및 농축을 위하여 사용되어진 기법이나, 여기서는 이 기법을 응용하여 내부수용상에서의 농축과정(역추출과정)에서 수용액의 음이온종과 금속이온이 침전반응을 일으켜 금속염 미립자를 조제하고자 하였다. 즉, 용매추출법의 기본원리를 이용하였으며, 역추출반응이 일어나는 에멀전 내부의 수용상의 액적크기를 제어함으로써 액적크기보다 작은 입자를 균일하게 생성시킬 수 있을지의 여부를 조사하였다.

실험

본실험에 사용된 추출제는 LIX계의 킬레이트 추출제인 LIX84, LIX65N, 산성추출제인 D2EHPA의 3종을 이용하였다. 추출제에 의한 구리의 추출실험을 행하였으며, 이는 용매추출평형의 방법을 적용하였다. 이로부터 반추출pH (pH_{1/2})값을 얻었으며, 이 값으로부터 에멀전법에 의하여 미립자의 생성이 가능한 추출제를 선정하였다. 내부수용액인 역추출용액으로는 옥살산(H₂C₂O₄)을 이용하였다. 구리수용액에 옥살산을 공급하여 수용액의 침전반응에 의한 침전의 크기와 형태를 살펴 보았으며, 또한, 추출제에 구리가 담지된 유기상을 옥살산에 의하여 역추출함으로써 얻을 수 있는 입자도 함께 비교하였다.

유화액막(W/O에멀전)의 제조는 kerosene에 희석된 추출제와 내부수용상으로서의 옥살산 용액의 O/A 비를 변화시킨 후, 계면활성제(span20)를 가하고, 10,000rpm의 homogenizer에 의하여 W/O에멀전을 형성하였으며, 계면활성제의 농도변화에 따른 에멀전의 안정성을 조사하였다. 안정된 W/O에멀전을 외부수용액인 구리용액과 반응시킴으로써 W/O/W형의 유화액막법에 의하여 추출이 진행되며, 내부수용상에서는 역추출과정에서 옥살산구리의 침전이 형성되도록 하였다. 이 때의 실험변수로는 추출제와 내부수용액의 체적비, 농도, 그리고 계면활성제의 첨가량 등을 두었다. 본 연구에 있어서의 절차 및 반응의 개략을 Fig. 1에 나타내었다.

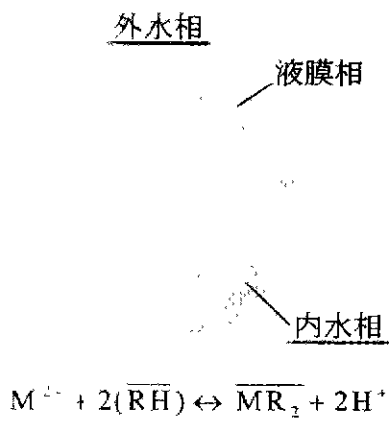


Fig. 1 유화액막의 모형

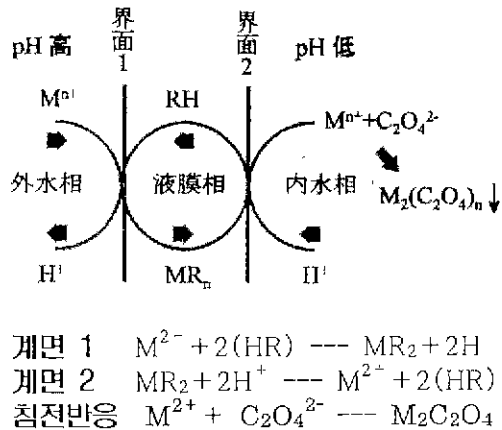


Fig. 2 액막반응의 메커니즘

결과 및 고찰

1. 추출제의 선정

LIX84, LIX65N 및 D2EHPA를 20vol%의 농도로 kerosene에 희석하여 구리이온의 추출율과 평형 pH의 관계를 살펴본 결과, 이추출율 50%를 나타내는 $pH_{1/2}$ 가 0.6, 0.9, 2.4로 각각 나타났다. 한편, 옥살산의 농도 1, 0.5, 0.2, 0.1M에서 수용액의 pH는 0.81, 1.08, 1.31, 1.57의 값을 나타내었다. 이들의 결과로부터, 유화액막(W/O/W에멀전)법에 의하여 구리의 추출이 진행되고 내부수용상인 옥살산에 의하여 역추출이 일어남과 동시에 옥살산염의 침전이 형성되기 위하여는 추출제의 구리에 대한 추출평형 $pH_{1/2}$ 값이 옥살산의 pH보다 높을수록 유리하다. 이들 추출제에서 이러한 조건을 적절히 만족시키는 것은 D2EHPA로 나타나고 있으며, 역추출율은 옥살산의 농도에 따라 조절될 수 있다. 액막반응의 메카니즘을 Fig. 2에 나타내었다.

2. 유화액막의 제조 및 반응

W/O에멀전을 만들기 위한 W(내수상:옥살산)과 O(액막상:추출제)의 O/A의 비를 1, 2로 변화시키고 span20의 농도를 3-5vol%로 조절하여 액막을 제조하였다. 이 에멀전을 1,000 ppm의 Cu수용액에 넣고 교반함으로써 내수상에서 균일한 미립자를 얻을 수 있었다. 이 때, 미립자를 에멀전으로부터 분리하기 위하여 아세톤을 가하여 상분리를 실시한 후 수용상을 여과시켜 미립자를 획득하였다. 미립자의 형상은 SEM에 의하여 관찰하였으며, 입도분포는 particle size analyzer로 조사하였다. 유화액막법으로 형성된 미립자를 Photo 1, 2에, 수용액반응에 의하여 얻어진 침전을 Photo 3에, 추출된 유기상으로부터 옥살산의 역추출에 의하여 얻은 침전을 Photo 4에 각각 나타내었다. 이로부터 유화액막법에 의하여 생성되는 침전은 다른 반응과 비교하여 현저히 작고 균일한 미립자를 나타내며, O/A의 비를 증대시킴으로써 보다 작은 미립자를 얻을 수 있었다.

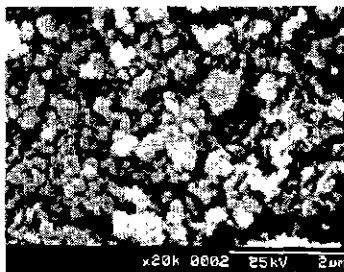


Photo 1 W/O/W 에멀전법 1
(O/A=1, 5vol%-span20)

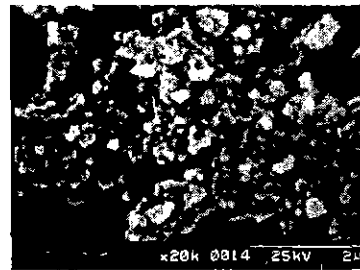


Photo 2 W/O/W 에멀전법 2
(O/A=2, 5vol%-span20)

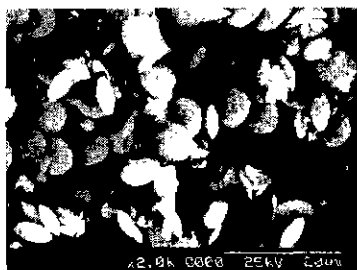


Photo 3 수용액반응

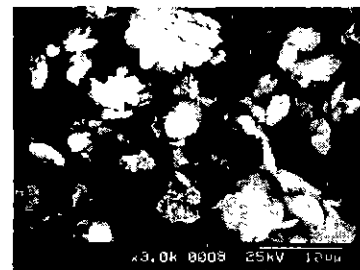


Photo 4 구리담지 유기상의 역추출법

참고 문헌

- 1) 이재천, 이강인, 유효신 : 요업학회지, 29, 963-969 (1992)
- 2) J.C.Lee and F.M.Doyle : Rare Earths;Resource, Science, Technology and Applications, Eds. R.G.Bautista and N.Jackson, TMS. Warrendale, PA, pp.139-150 (1992)
- 3) F.M.Doyle : Hydrometallurgy, 29, pp.527-545 (1992)
- 4) K.Nagaoka : 석사학위 논문, 오사카대학 기초공학부 (1995)

탈황 폐촉매 중의 몰리브덴 회수에 관하여

서 명교, 양 종규, 김 종화, 김 준수*

창원대학교 공업화학과, *한국자원연구소

1. 서론

본 연구는 탈황 폐촉매 중에 고농도로 함유된 유가금속을 회수하기 위하여, 나트륨염 침가 배소, 수침출, 침전석출법, 용매추출법에 의하여 각 금속을 회수하고 난 후의 추잔액을 출발용액으로 하여 몰리브덴을 분리 회수하고자 하였다. 이 연구는 기존에 발표되었던 연구의 보완을 위하여 수행되었으며, 몰리브덴의 효율적인 회수방법을 검토하고자 하였다.

이를 위하여, Mo수용액을 킬레이트수지에 의하여 흡착하는 방법과, 용매추출법에 의하여 분리 회수하고자 하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 시료는 탈황 폐촉매를 탄산나트륨과 혼합하여 배소하고 물침출에 의한 침출액 중의 바나듐을 염화암모늄의 침가에 의한 바나듐산 암모늄의 형태로 침전석출하여 회수한 후, Mo이 함유된 여과액을 시료용액으로 사용하였다. 이 때 수용액의 조성은 Mo 1,100ppm, V 150ppm, Al 19ppm, Ni 33ppm으로 각종금속이 용존되어 있으며, 수용액의 pH는 8.9이었다.

흡착실험에 사용한 킬레이트수지는 住友化學工業(株)제인 폴리에틸렌 아민형의 관능기를 가진 MC-10과 三菱化學(株)제인 스티렌계의 4급 암모늄기를 관능기로 하는 SA-20A 두 종류의 수지를 이용하였다. 추출실험에 사용한 추출제는 Henkel(주)제인 3급 아민의 Alamine 336(tri-n-octylamine), 킬레이트 추출제인 옥심계의 LIX63(5,8-diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone oxime)과 Daihachi(주)제의 산성추출제인 DP-8R(D2EHPA:di-2-ethylhexylphosphoric acid)을 각각 크실렌으로 희석하여 사용하였다.

수지의 흡착(이온교환) 특성을 회분식과 칼럼법으로 조사하였다. 회분식에 의한 평형 흡착실험은 습윤수지를 Mo를 함유한 수용액에 염산으로 pH를 조절한 후, $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 항온진탕기에서 3시간 접촉시켰다. 한편, 칼럼에 의한 연속흡착 실험은 pH 3의 수용액을 공급액으로 하여 내경 1.0 cm, 높이 50 cm의 필터가 부착된 유리칼럼에 수지를 충전하고 공간속도 s.v.=10 hr⁻¹로 하여 칼럼 상부로 공급하였다. 수지에 흡착된 몰리브덴은 3.0mol/dm³-NH₄OH를 용리제로 하여 칼럼 상부에서 공급하여 몰리브덴을 용리하였다.

용매추출실험은 유기상인 추출제와 Mo수용액과의 부피를 각각 20cm³ (O/A=1)로 하여 항온진탕기에서 접촉시켜 평형에 도달하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

흡착 수지에 의한 Mo의 흡착 특성을 조사하기 위하여, 우선 MC-10은 1.0M-NaOH용액으로 전처리하고 탈이온수로 세정한 OH⁻형과 1.0M-HCl용액으로 전처리한 Cl⁻형 수지, 그리고 SA-20A는 전처리없이 그대로 사용하였다. 공급 수용액의 pH를 3으로 조절하여 Mo의 평형 흡착량을 조사한 결과, MC-10의 Cl⁻형의 경우 20 mg/g-resin인 반면, OH⁻형에서는 6.5 mg/g-resin으로 흡착되었다. 또한, SA-20A에서는 11 mg/g-resin의 흡착량을 나타내었다. 따라서 MC-10의 Cl⁻형이 Mo의 흡착에 유리함을 알 수 있었다.

한편, MC-10의 Cl⁻형 수지와 SA-20A 수지를 이용한 Mo의 평형흡착량에 대한 pH의 영향을 회분식으로 실험 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. Mo는 실험조건으로 선정된 계에서는 pH 3에서 최대의 흡착량을 나타내고 있었으며, 보다 강산성의 영역에 대하여서는 실험을 수행하지 않았다. 한편, SA-20A는 MC-10과 유사한 흡착 특성 곡선을 나타내고 있지만, Mo의 흡착을 위한 수지로는 MC-10의 Cl⁻형이 우수하였다.

연속법에 의한 Mo의 흡착조작으로 MC-10의 Cl⁻형을 충전시킨 칼럼 상부로부터 Mo수용액을 연속적으로 공급하여 흡착을 행하였다. 초기 농도가 1,100 mg/l인 Mo수용액을 pH 3으로 조절한 후, s.v. 10 hr⁻¹로 공급하고, Mo의 흡착량을 칼럼 출구의 농도로 정량하였다. 이 결과 얻어진 breakthrough curve의 한 예를 Fig. 2에 나타내었다. 공급액 중의 Mo은 300m³/m³-resin에 의하여 98% 흡착되었으

며, 흡착된 폴리브덴의 양은 $126.5\text{g-Mo/dm}^3\text{-resin}$ 이었다.

한편, $3.0\text{ mol/dm}^3\text{-NH}_4\text{OH}$ 을 용리제로 하여 s.v. 10 hr^{-1} 로서 칼럼 상부에 공급하여 Mo의 용리를 행하였다. 수지에 흡착된 Mo은 초기에 거의 전량이 용리되었으며, 용리초기에 나타나는 Mo의 최고농도는 60 g/dm^3 으로 공급액의 Mo에 비교하여 약 54배 농축이 가능하였다.

추출 Mo이온은 넓은 pH 범위 (pH 2 이하의 강산성역 제외)에서 여러 형태의 음이온 종으로서 존재하고 있으며, 이 실험의 조건과 같은 고농도의 염소이온이 함유된 수용액계는 아민류를 이용하여 추출이 가능함을 알 수 있다. 추출제로서 3급 아민인 Alamine 336을 크실렌에 희석하여 0.1 kmol/m^3 의 농도로 조절한 후, modifier로서 15 vol%-부탄올을 첨가한 것을 유기상으로 하여 Mo의 추출 특성을 검토하였다.

pH에 따르는 추출율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 pH 6 이상의 영역에서 Mo이 전혀 추출되지 않는 것은 Alamine 336은 염기성 수용액과 접촉하면, $\text{R}_3\text{NH}^+\text{A}^-$ 의 형태로 되어 있는 분자구조가 중화되어 유리상태의 아민 R_3N 으로 되어 추출능력을 상실하게 되며, pH 6 이하의 산성영역으로 갈수록 Mo이 Alamine 336에 의하여 효율적으로 추출이 진행되지만, pH 2 이하의 강산성 영역에서는 추출이 급격히 저하되는데, 이는 강산성 영역에서의 Mo은 MoO_4^{2-} 의 양이온종으로 거동하는 용존 상태를 반영하는 것으로 생각할 수 있다.

또한 Alamine 336을 크실렌에 희석하여 그대로 사용한 경우와, 2N-HCl을 미리 접촉하여 전처리한 추출제를 사용한 경우를 살펴보면, 10 vol%-Alamine 336에 의한 추출은 수용액의 초기 pH가 3 이하의 조건에서 100%의 추출율을 나타내었으며, 2N-HCl을 먼저 접촉시켜 전처리한 추출에 있어서는 전 pH 범위에서 100%의 추출율을 나타내었는데 이는 전처리 시에 추출된 염소이온과 수용액 중의 폴리브덴 음이온종이 음이온 교환반응에 의하여 추출이 효과적으로 진행됨을 알 수 있었다. 실험을 수행한 수용액의 pH 영역에서 100% 추출이 진행됨으로서 염산으로 전처리한 제 3급 아민을 유기상의 추출제로 사용할 경우, 바나듐을 회수한 여과액에 염산 등의 산을 가하지 않고, pH 조절하지 않은 상태로 바로 수용상으로 공급하더라도 용존된 폴리브덴은 100% 추출이 가능할 것으로 판단되었다.

한편, 유기상에 추출된 Mo을 역추출하기 위하여 역추출제로서 NH_4OH 을 이용한다면 아민산염이 유리아민으로 변환되기 때문에 용이하게 역추출된다고 사료된다. 이에 따라 NH_4OH 을 역추출제로 하여 O/A 비를 3으로 하여 역추출한 결과, $0.5\text{M-NH}_4\text{OH}$ 이상의 조건에서 추출된 폴리브덴이 완전히 역추출됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 김 종화, 양 종규, 이 성식:자원리싸이클링, vol.4, No.3, pp.2-9(1995)
- 2) 장 희동, 이 희진, 박 형규, 이 후연, 김 준수:자원리싸이클링, vol.4, No.3, pp.19-25(1995)
- 3) Y.Mizutani, Y.Ihrashima, Y.Makiyama and T.Shirahase:Kagaku Kogaku Symp. Series, **31**, pp.36-42(1992)
- 4) P.Zhang, K.Inoue, K.Yoshizuka and H.Tsuyama : Hydrometallurgy, **41**, pp.15-53(1996)
- 5) P.Zhang, K.Inoue and H.Tsuyama : Kagaku Kogaku Ronbunshu, **21**, pp 451-456(1995)

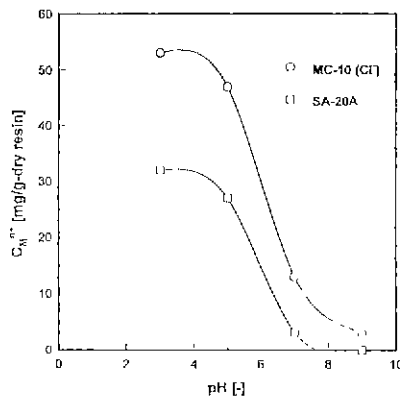


Fig.1 Effect of equilibrium adsorption of Mo by chelate resin. ($[\text{Mo}]_i=1.0\text{g/dm}^3$, 25°C , 3hrs [resin]= $1.0\text{g-resin}/50\text{dm}^3\text{soln.}$)

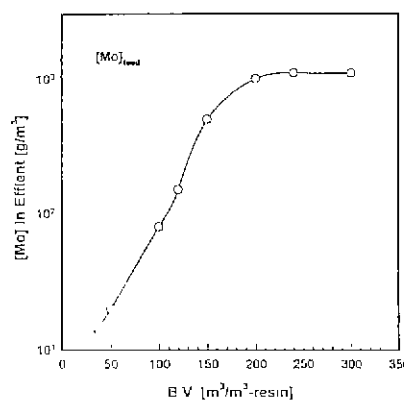


Fig.2 Adsorption of solution passed through the column packed with chelate resin. ($[\text{Mo}]_i=1.1\text{g/dm}^3$, $\text{pH}_i=3.0$, s.v.= 10hr^{-1})

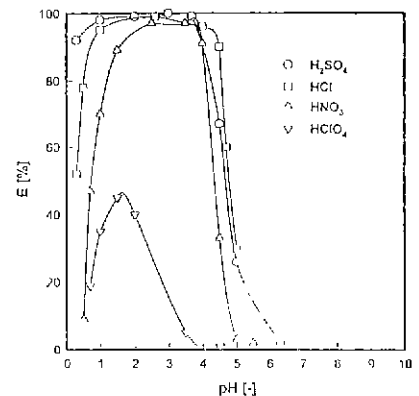


Fig.3 Extraction of Mo solution with Alamine 336 in xylene. ($[\text{Extractant}]=0.1\text{kmol/m}^3$, $\text{O/A}=1$ $[\text{Mo}]_i=0.002\text{kmol/m}^3$)

질산용액중에서 철에 의한 구리의 세멘테이션에 관한 연구

(A Study on the Cementation of Cu from HNO₃ Solution Using Iron Disk)

안중관*, 안재우**

*고려대학교 생산 기술연구소, **대진대학교 재료공학과

1. 서론

최근 IC산업 및 전자부품산업의 발전과 더불어 이들 제조공정 중에서 배출되는 폐기물의 발생량이 급증하고 있다. 이러한 폐기물 중에서 특히 PCB (인쇄회로기판)제조시 발생하는 질산에칭 폐액의 경우 구리성분이 100g/l 이상 다량 함유되어 있으나 종래의 단순 중화법 등에 의하여 처리하여 폐기함으로써 심각한 환경오염을 유발할 뿐만 아니라 유가금속인 구리성분이 재활용되지 못하고 있다. 따라서 자원 재활용 및 환경오염 방지의 차원에서 이러한 폐액의 효과적인 처리방법에 대한 연구가 요구되고 있다. 그러나 현재 대부분이 암모니아계와 염산계 폐액에 대한 연구만이 진행되었고 아직 질산계 폐에칭액에 대한 연구는 거의 없는 상황이다. 본 연구에서는 질산계 폐에칭액으로부터 구리성분을 효과적으로 회수하고 또한 질산용액을 재활용하기 위하여 질산용액중에 철스크랩을 이용하여 구리성분을 세멘테이션 방법에 의하여 회수를 하기 위한 기초연구로 철 회전원판을 사용하여 구리성분의 세멘테이션에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 시료는 질산구리(CuNO₃)와 질산을 증류수에 용해시켜 표준용액을 조제하여 사용하였고, 항온조(Cole Parmer Inst. Co.-model 12101-00)를 이용하여 ±0.5℃ 범위로 온도조절을 하였으며, 지름 3cm인 철 회전원판을 사용하여 실험을 진행하였다. 철 회전원판은 지름 3cm이며 모서리효과를 방지하기 위해 테프론으로 차폐(masking)하였다. 실험변수로는 용액중의 구리의 농도 및 질산의 농도, 용액의 온도 및 원판회전속도의 영향들을 조사하였다. 실험중 pH변화는 Fisher pH meter(model 15)로 측정하였고, 실험 중에 5, 10, 20, 30분 단위로 용액을 채취하여 원자흡광 분석기(Varian Techtron. 1475)로 구리 및 철의 농도를 분석함으로써 농도변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

표준조건을 30g/l Cu sol., 1N HNO₃, 25°C, 400r.p.m.으로 하여 실험을 행하였는데, 실험시작 30분만에 반응이 평형에 도달하였다. 용액중의 질산의 농도를 0.5N, 1N, 2N, 4N로 변화시켰을 경우, 질산의 농도가 클수록 구리의 회수율이 크게 나타났으며 질산의 농도가 0.5N과 1N의 경우에는 차이가 거의 없게 나타났다. 질산의 농도 4N의 경우 회수율은 23% 정도로 나타나고 있다. 온도변화 실험에서는 온도가 40-60°C인 경우가 제일 회수율이 크게 나타나고 있다. 80°C의 경우는 회수율이 60°C의 경우보다 작게 나오는데 이것은 석출물의 형상이 치밀하기 사료된다. 원판의 회전속도를 변화시켰을 경우에는 회전속도가 높을수록 회수율이 양호하게 나타나고 있다. 용액중의 구리이온의 농도를 20, 30, 60, 80g/l로 변화시키면서 실험한 결과는 본 실험조건에서는 구리의 농도가 저농도일 경우가 구리 회수율이 크게 나타났다.

4. 결론

질산농도 0.5, 1, 2, 4N, 용액의 온도 20, 40, 60, 80°C, 용액중의 구리의 농도 20, 30, 60, 80g/l, 철 원판의 회전속도 200, 400, 800, 1200r.p.m.에서 철의 회전원판을 이용한 구리의 세멘테이션에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

용액중에 질산의 농도가 증가할수록 구리의 회수율이 양호하며 4N의 경우 회수율은 약 23%로 나타났다. 온도의 영향은 60°C에서 구리의 회수율이 제일 크며, 또한 원판의 회전속도가 높을수록 회수율이 크고, 용액중의 구리이온의 농도가 적을수록 회수율은 크게 나타나고 있다.

5. 참고문헌

1. J. D. Miller, *Hydrometallurgy* Proceeding of the 3rd Int'n Symp. on Hydrometallurgy, AIME, March 6-10, 1983
2. G. J. Roman-Moguel etc., *JOM*, Oct. 18(1995)
3. 永島正毅, *工業材料*, 45. 60(1997)

제철소 폐기물을 원료로 한 whisker형 이수석고 합성연구

¹⁾안지환, ¹⁾김가연, ²⁾김 환, ²⁾이상범

¹⁾한국자원연구소 자원활용소재연구부

²⁾서울대학교 재료공학부

최근 들어 환경 오염에 대한 관심이 증폭되면서 수질 보호를 위한 허가 기준이 점점 더 엄격해지고 있으므로, 수질 오염에 큰 영향을 끼치는 폐산을 경제적으로 처리하는 방법이 중요하게 취급되고 있다.

금속 표면 처리 공정 및 제련 공정 중에 발생하는 폐황산의 중화처리에는 NaOH, Na₂CO₃, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ 등이 널리 사용되고 있는데, 중화제의 선택시 고려해야 하는 점으로는 용해도, 가격, 취급 용이성 등이 있다. NaOH의 경우 용해도가 커서 중화되는 속도는 매우 빠른 장점이 있으나, 가격이 비싸기 때문에 폐산의 중화에는 경제적 측면에서 적합하지 않다. 또한, 칼슘계 중화제는 낮은 용해도로 인해 중화되는 속도는 빠르지 않지만, 가격측면에서 볼 때 폐산 중화에 더 적합하다고 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 포항제철(주)의 소성 공장으로부터 나오는 슬러지와 스테인레스 제조 공정에서 나오는 dust의 재활용을 위해, 이 때 나오는 석고 부산물의 결정성장 특성을 고찰하였다.

본 연구 결과, 슬러지를 중화제로 사용할 경우 강산 영역(pH<2)에서는 소성 후 수화시킨 것을 사용한 후 약산영역(pH>2)에서 순수한 슬러지를 사용하여 중화시키는 방법이 효과적일 것으로 판단되었으며, 이 때 생성되는 석고 부산물의 화학 분석 결과는 석고보드의 건축자재기준에 부합됨을 확인할 수 있어 이 방법에 의한 석고보드 공급부족현상 해결에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

또한, 스테인레스 제련 공정에서 나오는 dust를 이용해 순수한 황산 및 폐황산의 중화 과정에서 생성되는 석고의 상 및 형상을 비교한 결과, 순수한 황산의 경우 높은 반응성과 반응온도로 인해 무수석고가 생성되고, 폐황산의 경우 순수한 황산에 비해 낮은 반응성으로 인해 휘스커형 이수석고가 생성됨을 전자현미경 사진으로부터 확인할 수 있었다.

제철소 석회석 수세슬러지의 소성특성 연구

안지환, 김가연, *김 환, *이상범, **성기웅, **양태석

한국자원연구소 자원활용소재연구부

*서울대학교 재료공학부

**포항제철(주)

포항제철(주)에서 발생하는 석회석 수세슬러지는 제강용 생석회를 제조하기 위해 석회석 원석 수세기 발생되는 공장폐수화 석회석 소성로의 배기가스 습식 집진기에서 발생하는 슬러리를 드럼 필터로 처리한 후 발생하는 혼합 슬러지이다.

석회석의 분해 과정은 두 단계이며 분해 생성물인 CaO의 생성에너지와 농도에 의해 반응속도가 결정되는 단계이고, 다른 단계는 미분해 석회석을 둘러싼 CaO와 CO₂ 가스 방출속도에 의해 분해속도가 결정되는 단계이다.

분해속도는 석회석의 결정도가 완전하면 할수록 분해활성화 에너지가 크게 되어 분해 온도는 높아지나 분해속도는 빠르고 결정입자의 크기가 크면 클수록 분해온도는 낮아진다.

석회석 슬러지를 펠렛트화한 석회석 형태의 구성광물인 칼사이트의 결정크기가 결정도를 말하는 것으로 결정도는 소성과정 및 미분쇄공정과 관련이 있다.

결정질 석회석은 결정수, 결정의 열전도율 등으로 인해 석회석의 소성과정에서 분해하는 성질을 보여주므로 소성이 어렵고 분화가 촉진된다. 열전도율 관계로 소성연료비로 치밀질 석회석에 비하여 높으며 일반적으로 미소성되는 경우가 많고 생석회의 수화성도 좋지 않은 경우가 많다. 결정질은 소성용으로 부적합한 것이며 반면 분쇄는 용이하다. 치밀질은 소성과정에서 열전도가 빠르고 분화하지 않으므로 소성과정을 거치는 용도에는 치밀질이 적합하다.

열분해 특성은 칼사이트 결정이 육방정계에 속하는 4면체 면심격자를 갖는 결정으로서, 가열하면 CO₂를 방출하고 단위 입방구조의 CaO 결정립을 생성하고 점차 내부로 분해반응이 진행된다. 분해가 끝나면 가열이 시작됨에 따라 작은 CaO 결정립들은 서로 합쳐져 3차원적인 입방구조의 CaO 결정으로 바뀌고 이 때부터 CaO 결정의 성장이 진행되어 점차 치밀 구조를 갖는다.

석회석 슬러지 직경을 각각 3, 5, 8cm로 변화하고 950, 1000, 1100, 1200, 1300°C로 변화시켰으며 소성시간을 1~5시간으로 1시간 간격으로 변화시켰다. 또한 열적 소성특성을 각각의 소성시료에 대해 XRD로 고찰하였다.

누룩 첨가에 의한 음식물 쓰레기중의 수분함량 변화

최성우, 박정호, 임찬섭, 박승조, 최장승*

동아대학교 공과대학 환경공학과, 염색기술연구소 환경연구부*

The variation of moisture content of waste food adding Nuruk

Seong Woo Choi, Jeong Ho Park, Chan Sub Lim,

Seung Cho Park, Jang Seung Choi*

Department of environmental engineering, engineering college,

Dong-A University, Pusan 604-714, Korea.

Department of environmental technology, Korea Dyeing Technology Center*

1. 서론

1995년부터 실시된 쓰레기 종량제 이후, 현재 국내에서 크게 대두되고 있는 문제는 음식물 쓰레기의 처리라고 할 수 있다. 우리나라 생활폐기물의 발생량중 음식물과 채소류 쓰레기는 1994년 기준 1일 18,055톤으로 전체 쓰레기 발생량의 31.1%에 달한다. 1997년도에는 1일 21,261톤에 달할 것으로 예측되며, 2005년에는 전체 생활폐기물중 41.1%가 음식물 쓰레기로 추정하고 있다. 실제로 1996년 3월에 발표한 환경부의 '쓰레기 종량제 시행 1년의 실적 분석 평가'에 따르면 종량제 실시 이후 쓰레기의 발생량은 26.7%가 감소되었고, 재활용율은 34.8%가 증가하였을 뿐만 아니라, 전국 1일 평균 배출량이 1.05kg로 선진국과 비슷한 수준을 유지하고 있는 것으로 나타나고 있으나, 유독 음식물 쓰레기의 배출량은 종량제 시행 이전보다 31.1%에서 38.3%로 전체 생활쓰레기에서 차지하는 비중이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다.(환경부, 1996)

우리나라의 경우, 발생하는 음식물 쓰레기의 대부분을 매립에 의존하고 있는 실정이지만 사실상 매립 후 발생하는 악취 및 침출수 그리고 매립공간 부족 등의 문제점이 대두되고 있으므로 시급한 보완대책이 필요하다고 볼 수 있다.

폐기물 처리 방법별 비용은 소각이 톤당 72,517원으로 가장 비싸며, 매립은 톤당 36,609원이고, 퇴비화는 20,908원에 불과하여 퇴비화 비용이 가장 저렴한 것으로 나타난다. (환경보전협회, 1996)

현재까지 개발된 음식물 쓰레기에 대한 현실성 있는 처리 및 감량화 기술로는 퇴비화, 혐기성소화, 사료화, 소멸화 등을 들 수 있는데, 대부분이 처리하는 과정에서 많은 악취가 발생하고 자체의 수분 때문에 처리가 용이하지 않은 실정이다. 이중 퇴비화 및 사료화 기술은 처리비용 절감 및 제조 후에도 유기질 비료 및 사료로서의 상품가치가 부여되므로 최근 환경학자들의 관심을 끌고 있다.

하지만 이러한 방법이 효과적으로 활용되기 위해서는 음식물 쓰레기에 함유된 수분량이 약 80% 이하로 조절되어야 하고 퇴비화를 거친 퇴비중에 존재하는 염분함유량을 감소시켜야만 퇴비로 사용할 수 있다.

현재 수분조절을 위해 일반적으로 건조법과 수분조절제로 톱밥을 첨가하는 방법이 사용되고 있지만 건조법으로 처리할 경우 악취와 비싼 운전비 등의 문제가 발생하고 톱밥을 사용할 경우는 톱밥이 완전 부숙되는데 소요되는 기간이 약 40년인 것으로 보고 되어 음식물 쓰레기 퇴비시 상해요인으로 등장하고 있다. 또한 음식물 쓰레기를 퇴비화할 경우 퇴비에 함유된 염분이 토양과 작물에 악영향을 미칠 수 있어 문제가 되고 있다.(KOWREC, 1994)

따라서 음식물 쓰레기의 퇴비공정이 더 복잡하고 시일이 많이 걸리며 악취를 발생하는 공정임으로, 자원의 진정한 재이용적인 측면에서 볼 때 퇴비화 보다 사료화에 대한 연구가 더욱 필요한 것으로 생각된다.

이에 본 연구에서는 음식물 쓰레기를 사료화하기 위한 기초 연구로서 누룩을 첨가한 혐기성 발효공정을 이용하여 수분함량을 감소시켜 음식물 쓰레기를 처리하고자 한다.

2. 실험방법

혐기성 발효를 위한 회분석 장치로는 300ml 용량의 유리병을 사용하였으며 30ml 유리 주사기에 연결하여 발생가스량을 측정할 수 있게 하였고 빛에 의한 광합성 반응을 피하기 위하여 반응조 외부를 검은 천으로 덮어 빛을 차단하였다.

혐기성 발효에 사용된 음식물은 부산 D-대학교 구내식당에서 방출된 음식물 쓰레기를 10 : 2의 비율로 누룩과 혼합한 후 혐기성 상태를 유지하기 위하여 고무마개로 완전 밀봉하였으며, 반응조 내부온도는 발효가 잘 일어나기 위해 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하였다.

3. 결론

음식물 쓰레기를 사료화할 경우 음식물 쓰레기에 함유된 수분 함량을 감소시키기 위해 누룩을 첨가한 후, 혐기성 발효 실험에서 얻은 결과를 검토하고 고찰한 바를 아래에 기술하였다.

음식물 쓰레기의 초기 함수율이 80~85%이던 것이 누룩 첨가 공법으로 약 60%로 감소하였다. 또한 VS 감소율이 약 10%로 나타나는 것을 보아 유기물 분해가 이루어지고 있음을 알 수 있었다. pH, 염분, 기타 사항 등을 검토해본 결과 음식물 쓰레기를 사료화하기 위한 전처리로서 누룩 첨가가 긍정적인 효과가 있음을 알 수 있었다.

황화납의 황산화 반응에 관한 연구

이진영, 김성규, 이화영, 오종기, 한 춘*

한국과학기술연구원 금속공정연구센터, 광운대학교 화공과*

Study on the sulfation of lead sulfide

Jin-Young Lee, Jong-Kee Oh, Hwa-Young Lee, Sung-Gyu Kim and Choon Han*

Metal processing research center, KIST

*Dept. of chemical engineering, Kwangwoon Univ.

1. 서론

자동차 증가와 더불어 내연기관의 점화동력원인 납축전지의 사용량이 급증하고 있으며 납축전지의 평균 수명이 약 2년임을 감안하면 매년 상당량의 폐납축전지가 발생하는데, 국내의 경우 1998년경에는 연간 400만개(중량기준 약 68,000톤)의 자동차용 폐납축전지가 발생할 것으로 예상되며, 산업용 대용량 납축전지를 감안하면 폐납축전지의 발생량은 더욱 늘어날 전망이다. 그러나 다행히도 국내에서는 폐납축전지 발생량의 95% 이상이 수거되어 금속납으로 재생되고 있다.

국내의 폐납축전지 재생공정은 대부분 건식 제련공정으로서, 황산납, 산화납, 금속납등으로 구성된 폐납축전지를 재생할때 전량 제련되지 못하고 상당량의 납화합물이 분진(연진)의 형태로 배출되며 cupola조업에서는 황화납(PbS)의 형태로 발생한다. 일반적으로 국내에서는 납분진의 발생량이 2차 제련 금속납 톤당 약 3~5%로 선진국의 1.5~2.0% 수준에 비해 높은 편이며, 발생된 납분진의 처리는 제련공정에 재투입하고 있으나 분진이 원활히 제련되지 못하고 연진의 형태로 재방출되기도 하고 부분적으로 산화되어 litharge의 형태로 제련된 금속납에 불순물로 작용한다. 이와 같이 2차납 제련공정에서 발생하는 납분진은 아직까지 완전하게 처리되지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 폐납축전지 재생업체에 심각한 처리부담을 주고있는 연진을 후공정 처리가 용이한 황산납으로의 변환특성을 파악하기 위하여, 황산 및 질산의 혼산농도, 반응온도 및 시간변화를 실험하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 시료는 폐납축전지 제련공정인 cupola제련에서 발생한 연진으로서 XRD 분석결과, 시료의 주성분은 황화납(PbS)으로 판명되었으며 그외에 황산납과 산화납등 소량의 납화합물과 실리카, cupola 공정에서 투입된 미연소 탄소 및 폐납축전지에 함유되어있던 저융점 중금속 등이 미량 포함되어 있다.

실험방법은 일정 온도로 유지된 항온기에 장치된 300ml의 반응기에 일정농도의 혼산 용액 100ml를 넣은 후 교반하며 시료를 투입하였으며 분석은 실험 후 고액분리하여 무게 증량 및 XRD 분석을 통하여 변환율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 질산 농도

연진의 황산화 반응의 질산 농도의 영향을 조사하기 위하여 황산농도 2N, 광액 농도 100g/l, 반응 온도 40℃, 반응시간 30분의 조건에서 실험하였다. 실험 결과, 질산이 첨가되지 않은 순수한 황산으로 연진을 처리하였을 때 황화납이 황산납으로 되는 전환율은 4% 이하로 매우 낮으나, 질

산을 1.5N되도록 첨가하였을 때 전환율이 89%로 급격히 증가하였으며, 2N, 4N의 질산을 첨가하면 각각 93%, 95%의 전환율을 나타내었다.

이러한 현상은 황산 자체로는 황화납을 황산납으로 효과적인 반응을 시킬 수 없으나, 산화력이 강한 질산을 소량 첨가하면 황산과 연진의 반응성을 증가시켜 황산연으로의 전환율을 증가시킬 수 있다.

2. 황산 농도

연진의 황산화 반응의 황산 농도의 영향을 조사하기 위하여 질산농도 1N, 광액 농도 100g/l, 반응 온도 40℃, 반응시간 30분의 조건에서 실험하였다. 실험 결과, 황산 농도가 2N일때 전환율은 12%를 나타내었으나 황산 농도 4N이상에서 급증하여 5N에서 75.25%, 6N에서 91.19%의 반응율을 나타내고 있다. 따라서 황산 농도는 5N이상 유지할 때 80% 이상의 황산납 전환율을 얻을 수 있었다. 상기의 실험 결과를 토대로 경제성 및 반응 조건을 감안한 최적의 황산과 질산의 혼합비는 질산 1~1.5N과 황산 2~5N을 혼합하였을 경우이며 이때의 황산화 반응율은 90%정도 이었다.

3. 반응시간

반응시간이 황산화 반응율에 미치는 영향을 확인하기 위하여 혼산의 적정 혼합비인 질산 1.5N 및 황산 2N 및 40℃에서 반응시간을 변화시키며 실험하였다. 실험결과, 반응시간 20분 경과 후 반응율은 89%로 매우 높으며 그 이상으로 시간이 30분 및 60분 경과하여도 반응율은 91 및 95%로 약간 증가할 뿐이고, 또 반응시간 20분 경과하면 평형에 가까운 것을 확인하였다. 따라서 혼산에 의해 황화납을 황산납으로 전환하기 위해서는 20분 이상이면 가능함을 알 수 있고, 이 경우 특이점은 초기 반응에서 약간의 유도시간이 필요한 것으로 조사되었다.

4. 반응온도

황산화 반응에 대한 반응 온도의 영향을 파악하기 위하여 반응시간 30분, 광액농도 100g/l, 질산 농도 1.5N, 황산 농도 2N의 실험 조건에서 온도의 영향을 조사하였다. 실험결과, 반응 온도가 20℃에서 40℃로 증가함에 따라 전환율이 7%에서 89%로 급격히 증가하였으나, 50℃ 및 60℃로 증가하였을 때는 그 전환율이 각각 93%, 95%로 점증하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 혼산에 의한 황화납의 황산화 반응은 온도에 매우 민감하며 경제성 및 반응율을 고려한 최적온도는 40℃임을 확인 하였다.

4. 결론

Cupola 공정에서 발생된 연진을 후공정 처리가 용이한 황산납으로의 전환 특성을 파악하기 위한 실험결과, 아래의 결론을 얻었다.

1. 혼산의 농도 변화 실험결과, 경제성 및 반응 조건을 감안한 최적의 혼합비는 질산 1~1.5N과 황산 2~5N을 혼합하였을 경우이며 이때의 황산화 반응율은 90%이상 이었다.
2. 반응시간 변화 실험 결과, 초기 반응에서 약간의 유도시간이 필요하며, 반응시간 20분 경과시, 반응율 90%로 준평형을 이루었다.
3. 반응온도에 대한 황산납 전환율은 매우 민감하며, 20℃이하에서는 반응율이 7%로 매우 낮았다.
4. 상기의 실험 결과를 토대로 황화납의 황산화 반응 적정 조건은 질산 1~1.5N과 황산 2~5N의 혼산, 반응온도40℃이상, 반응시간 20분 이상으로서, 이때 황산납 전환율은 90% 이다. 특히 혼산비는 황산 2N, 질산 1.5N 정도일 때가 보다 효과적이었다.

참고문헌

1. R.D. Prengaman, Recovering Lead from Batteries, J. Metals, 47, (1995)
2. R.D. Prengaman & H.B. McDonald, U.S.patent 4,229,271 (Oct. 21, 1980)
3. E.R. Cole, A.Y. Lee & D.L. Paulson, Electrolytic Method for recovery of Lead from Scrap Batteries, Bur. Mines Report R1 8602 (1981)

Stainless Dust의 단광제조를 위한 최적속성 조건연구

포항산업과학연구원 제련프로세스연구팀

김 영 모* 문 석 민 신 형 기

1. 서 론

Stainless steel 제조공정에서 발생하는 Dust는 Cr등 중금속이 함유되어 있어 매립시 이들의 용출에 의한 2 차 공해의 유발 가능성 때문에 법적으로 일반매립이 금지되어 있다. 따라서 dust 중에 함유된 Fe, Cr, Ni 등의 유가금속을 자원으로 활용하기 위하여 단광제조 후 전기로에서 용해 및 환원하여 금속으로 회수하고 맥석 성분은 슬래그로 안정화하는 공정을 채택하고 있다. STS Dust는 성분상 생석회의 함량이 높아서(10-30%) 단광제조시 이들의 수화 팽창에 따라 분화가 일어나 단광으로써의 강도 유지가 곤란해 진다. 따라서 단광 제조이전에 STS dust중 Free CaO를 소석회화하여 후 공정에서의 단광제조 및 단광의 강도를 발현 할 수 있도록 밀폐연속식 Dust 숙성설비를 설치, 현재 가동중에 있다. 밀폐연속식 Dust 숙성설비 도입으로 작업환경은 크게 개선되었으나 밀폐식 설비이므로 CaO 함량변화에 따른 수화반응의 효율이 저하되어 최종의 제조단광의 품질이 저하하는 실정에 이르게 되었다. 따라서 본 연구는 Stainless Dust 의 최적수화조건을 도출하여 작업안정, 양질의 단광제조 및 환경개선을 동시에 도모하고자 하였다.

2. 실험방법

- 1) 공장별, 작업시간별 Stainless Dust 성분 및 특성조사
- 2) CaO 함량 및 Dust 성분에 따른 수화반응 비교조사
- 3) 수화반응에 필요한 최적수분량 도출 (CaO 함량별)
- 4) 반응계내의 온도영향조사 및 수화 반응시 온도 변화에 따른 Action량 결정

3.결과 및 고찰

1 일 2 회씩 15 일간 30회 STS Dust의 성분을 분석한 결과 Table 과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Table. Chemical composition of STS Dust (Average, Standard Deviation)

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	T-Fe	P ₂ O ₅	NiO	ZnO
AVG	4.55	19.75	0.57	4.14	3.36	16.92	26.79	0.04	2.57	3.42
STD	0.45	4.44	0.05	0.82	0.35	1.61	1.79	0.01	0.77	0.56

STS Dust중 CaO 함량은 평균 20% 내외 였으나 표준편차에서 알수 있듯이 비교적 성분 상의 변동폭이 큼을 알 수 있다. 이로써 STS Dust의 수화시 첨가 수분 양의 결정은 원료 dust중 CaO양의 변화에 따라 결정되어야 함을 알수 있다. 연속식 설비의 특성상 분석에 의한 수분 첨가량의 결정은 응답시간 때문에 어려우므로, 수화 설비내 온도의 변화로 부터 Dust의 수화정도를 도출하고, 이 결과를 수첨가 와 연계하는 방법을 도출하고자 하였다.

수화반응 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ 은 발열반응으로 원료의 조건으로부터 계산한 이 반응에 의한 온도증가량은 100 - 250℃ 이었다. (처리량 5ton/Hr 기준) CaO 20%를 기준으로 할 때 시간당 5 ton의 Dust 수화시 최적수분량은 400 - 500 ℓ/Hr 이었다. 수분은 반응초기 전량투입보다 2회 분할투입이 반응 효율 측면에서 유리하였다. 제조된 단광의 압축강도는 500 → 700 kg/cm² 으로 개선되었다.

4.결 론

본 연구결과의 현장적용으로 양질의 단광제조가 가능하게 되었으며, 이로 인한 단광용해 전기로의 처리용량이 80 ton/day → 120 t/d 로 향상되었다.