

인산부생석고의 재활용을 위한 기초연구

박윤경¹⁾, 송영준²⁾, 이정미³⁾, 최재석⁴⁾, 신강호²⁾, 박찬훈⁵⁾

1)한국지질자원연구원, 2)삼척대학교, 3)대한광업진흥공사, 4)한국전자재시험연구원,
5)인하대학교

Basic Study for the recycling of phosphogypsum

WoonKyoung Park¹⁾, YoungJun Song²⁾, JungMi Lee³⁾, JaeSeok Choi⁴⁾, KangHo Shin²⁾, CharnHoon Park⁵⁾

1)Korea institute of geoscience & mineral resources, 2)Samcheok Univ., 3)Korea Resources Corporation, 4)Korea
Institute of Construction Materials, 5)Inha Univ.

1. 서론

인산을 제조하는 공정에서 발생하는 인산부생석고는 연간 약 200만톤 정도 발생하고 있다.¹⁾ 그러나 국내의 인산제조 공정은 인산의 수율 등을 중요시하고 부생석고의 품위는 고려하지 않는 방식으로 운영되고 있어 부생석고의 품위가 낮은 특성을 보인다. 따라서 부생석고의 용도에는 제한이 많아 시멘트 부원료 등에 석고광석을 일부 대체하여 사용되고 있기는 하나 그 사용량은 발생량에 비하여 미미한 수준이다. 이러한 이유로 재활용 되지 못하고 적치되는 부생석고량은 매년 증가하고 있으며 N사의 경우만 해도 1,500만톤 이상이 적치되어 있는 실정이다. 한편, 2004년도 우리나라의 석고 수입량은 735,517톤이고 주로 시멘트용과 석고보드용으로 사용되었다. 따라서 인산 부생석고를 상기의 용도로 전량 대체 사용할 수 있도록 한다면 인산부생석고의 적치량을 상당 부분 감소시킬 수 있을 것이다. 인산 부생석고를 석고 광석 대용으로 사용하기 위해서는 그 입도와 품위를 조절하는 것이 필수 불가결하다. 본 연구에서는 인산부생석고의 물성을 파악함으로써 그 재활용 가능성을 타진하고자 인산부생석고의 입도별 화학조성, 광물조성, 형상 등을 조사하였고 불순물의 입도분포 및 존재상태, 그리고 인산부생석고의 탈수특성 등을 조사 검토하였다.

2. 실험방법

시료는 N사의 적치장 내의 서로 다른 2개의 폰드에서 육안으로 뚜렷이 구분되는 퇴적층에서 채취하였고, 3번 폰드의 백색 조립층에서 채취한 시료를 3-1, 3번 폰드의 회색 중립층에서 채취한 시료를 3-2, 3번 폰드의 흑색 세립층에서 채취한 시료를 3-3, 4번 폰드의 흑색 조립층에서 채취한 시료를 4-1, 4번 폰드의 백색 조립층에서 채취한 시료를 4-2, 4번 폰드의 회

색 중립층에서 채취한 시료를 4-3으로 명명하였다. 또한 3번 폰드에서 포크레인으로 퍼올린 다음 균일하게 혼합된 상태의 시료를 표준시료로 하였다. 이들 각 시료를 45℃에서 항량이 될 때 까지 건조하여 그 감량으로부터 부착 수분함량을 구하고, 이 시료를 다시 300℃에서 건조시켜 결정수 함량을 분석을 하였다. 인산부생석고 내 불순물의 물성을 알아보기 위해 수돗물을 이용해 여러 차례 용해와 정치과정을 거쳐 용해되지 않고 남는 불용성 불순물을 분급하고 기기분석을 통해 물성을 알아보았다.

3. 실험결과 및 고찰

화학조성

각 시료를 칭량하고 45℃의 dry oven에 항량이 될 때까지 (약 24시간) 건조시켜 부착 수분함량을 구한 다음 다시 이 시료를 300℃에서 항량이 될 때까지 건조시키고 그 무게 감량으로부터 결정수 함량을 구하였다. 결정수 분석이 끝난 시료는 ICP와 XRF를 통해 화학조성을 분석하였다. 이수석고의 함량은 CaO함량에서 인광석과 CaF₂로 존재하는 CaO함량을 뺀 값과 SO₃함량으로부터 BaSO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄로 존재하는 SO₃함량을 뺀 값으로부터 계산에 의해 구하였다. 즉, 이수석고 함량(%) = $\{[(CaO함량) - ((F함량 \times 1.47) + (P_2O_5 \times 1.32))] + [(SO_3함량) - ((BaO함량 \times 0.52) + (Na_2O함량 \times 1.29) + (K_2O함량 \times 0.85))]\} \times 1.26$ 으로 구하였다.

분석 결과 흑색 조립질 물질을 다량 포함하는 4-1 시료의 경우 이수석고 함량이 81.07%이고 P₂O₅ 함량이 3.7%로 높게 나타났으며 이는 주로 미분해 인광석에 기인하는 것으로 생각된다. 백색 조립질 시료인 3-1, 4-2 시료는 이수석고 함량이 각각 92.67%와 93.31%로 매우 높게 나타났다. 이는 싸이클론, 요동테이블 등과 같은 단순 비중선별 만으로도 93%정도의 품위를 갖는 이수석고를 회수 할 수 있음을 시사한다. 회색 중립질 시료인 3-2, 4-3 시료는 SiO₂ 함량이 증가하는 특징을 보이며 이는 인광석 내에 불순물로 함유되어 있던 점토 광물들이 분해에 기인하는 것으로 보인다. 흑색 세립질 시료인 3-3 시료는 SiO₂ 함량이 55.61%로 대단히 높고 Fe함량도 3.34%로 타 시료에 비해 높은 특성을 보인다.

입도분포 및 형상

45℃의 dry oven에서 24시간 건조한 각각의 시료를 석고 포화용액에서 standard sieve를 이용해 분급하고 각 입단별 중량분포 및 성상을 확인하였다.

실험 결과 시료의 채취 위치에 따라 그 입도의 분포가 매우 다름을 확인 할 수 있었다. 이는 시료들이 침강과정에서 분급이 일어나기 때문이다. 6개의 서로 다른 시료를 습식 사분하여 얻은 여러 입단의 분급시료들에 대하여 SEM을 이용하여 형상을 관찰하였다. 관찰결과 입단에 따른 형상 변화는 관찰할 수 있으나 동일 크기의 입단내에서는 시료에 따른 형상 변화가 관찰되지 않았다. 즉, 70#이상의 입단에서는 이수석고 응집물과 함께 미분해 인광석으로 보이는 입자들이 다량 관찰되었으며, 70~325# 입단에서는 주로 이수석고 응집물들만이 관찰되었고, 325# 이하의 입단에서는 판상의 이수석고 독립입자와 함께 SiO₂로 보이는 미립자 응집물들이 다량 관찰되었다.

인산부생 석고 표준시료의 물성

본 연구에서는 인산부생 석고의 침강 퇴적과정에서 자연분급현상에 의해 시료의 입도와 조성이 위치에 따라 서로 달라지는 현상을 피하기 위해 인산부생석고 퇴적층을 포크레인으로 3m정도의 깊이까지 파올려 쌓은 석고 더미를 균일하게 혼합한 다음 시료를 채취하여 표준시료로 하였다. XRF는 결정수와 부착수를 제거한 상태에서 측정되었으며 주성분은 석고와 SiO₂, 그리고 기타 미량의 불순물들이 존재하는 것을 알 수 있었다.

또한 부생석고내 SO₃ 성분이 모두 석고에 기인하는 것으로 가정하여 부생석고 내 석고함량을 계산한 결과 약 84%의 이수석고가 함유되어 있는 것으로 보인다.

또한 원료 인산부생 석고를 45℃의 dry oven에서 항량이 될 때까지 건조하여 standard sieve를 이용해 입단별로 습식분급을 실시하여 XRF, XRD로 분석하고 SEM을 통해 입자의 형상을 확인하였다.

실험 결과는 70# 이상의 입단에는 석고와 함께 미분해 인광석이 다량 함유되어있고, 70~325# 입단에는 비교적 석고의 함량이 높았으며, 325# 이하의 입단에는 SiO₂의 함량이 높은 경향을 보였다. 그러나 이러한 변화들은 그다지 현저하지 못하므로 분급만으로 석고를 회수할 경우 석고의 품위는 별로 향상되지 않음을 예상할 수 있다. 이러한 결과는 석고 입자들이 응집상태로 존재하며 미분해 인광석과의 입도차이가 별로 없을 뿐만 아니라, 응집 석고 입자 내에는 다량의 불순물 입자들이 포획되어 있기 때문으로 생각된다. 따라서 입도분급으로 석고를 회수하고자 한다면 먼저 석고와 불순물들을 단체분리 시켜야 함을 알 수 있다.

Table 3. Composition of phoshpogypsum

(unit : %)

CaO	SO ₃	SiO ₂	F	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	crystal water(%)	Gypsum (%)
30.50	39.18	4.57	1.04	0.81	0.27	0.21	0.08	0.13	0.14	17.92	84.11

인산부생 석고내 불순물의 물성

45℃에서 24시간 건조시킨 인산부생 석고를 수돗물로 용출시켜 잔존하는 고상시료, 즉 불용성 불순물을 분석하였다. 실험은 45℃의 dry oven에서 건조시킨 인산부생 석고 1Kg을 칭량해 수돗물을 붓고 교반기를 이용하여 용해시켰다. 용해와 정지를 반복하여 용해되지 않고 남은 잔사를 입단별로 분급하였다.

실험 결과 불순물들은 주로 원광석인 Ca₅F(PO₄)₃와 SiO₂, Muscovite, FeS₂ 등임을 알 수 있었다. Ca₅F(PO₄)₃는 70#이상의 조립자 측에 집중 분포하고 FeS₂는 미립자 측에 분포하는 경향을 확인할 수 있다.

석고는 β형 반수석고에서 이수석고로 급격히 수화시킬 경우 장경이 10μm이하의 미세입자로 재결정화 시키는 것이 가능하다. 따라서 불순물을 포함하는 인산부생 석고를 적당한 온도에서 탈수시켜 β형 반수석고로 만든 다음 수화시킴으로써 석고 성분만을 선택적으로 미세화

시키고 이것을 제거할 경우 석고의 품위를 향상시키는 것이 가능할 것이다.

결과로부터 단순 계산할 경우 수화 분쇄 후 70#로만 제거하여도 불순물을 84%까지 제거가 가능하며 70#이하의 입도로 얻어지는 석고의 품위는 95%이상으로 향상시키는 것이 가능하다. 또한 70#이상의 입자들은 P_2O_5 함량이 19% 정도로 매우 높으므로 이들을 인산제조 공정에 되돌려 재사용하는 것도 가능할 것으로 생각된다.

석고의 건식탈수

(1). TG-DTA

TG-DTA의 승온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였고 분위기는 N_2 가스의 유속을 $100\text{ml}/\text{min}$ 으로 하여 시약 이수석고와 인산부생 석고의 탈수과정을 관찰하였다.

시약 이수석고의 경우 약 166°C 부근에서 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에서 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 로의 1차 탈수가 일어남을 알 수 있으며, 인산석고의 경우 약 150°C 부근에서 1차 탈수가 일어나는 것을 알 수 있다. 반수석고에서 무수석고로의 탈수($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$)에 의한 흡열피크는 시약 석고의 경우 200°C , 미립부생석고의 경우 175°C 에서 나타났다. DTA상의 전이 피크온도가 차이가 나는 것은 석고의 입도, 결정상태, 미량의 불순물 등의 영향에 기인하는 것으로 생각된다.

또한 TGA 분석에 의한 감량은 시약석고의 경우 약 21%, 인산부생 석고의 경우는 20%정도로 결정수 이탈에 의한 감량 변화가 나타난다. 시약석고의 경우 이론 결정수의 값에 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 인산부생 석고의 경우는 약 1%정도 작게 나타난다. 이것은 시료 내에 존재하는 미립의 불순물에 의한 영향으로 감량 변화가 낮게 나타나는 것이라 판단된다.

(2). 온도별 시간별 탈수율

온도와 시간에 따른 이수석고의 탈수특성을 알아보기 위해서 시약급의 이수석고와 인산부생 석고 표준시료에 대하여 온도와 시간에 따른 감량을 변화를 조사하였다.

실험은 200#~325# 크기의 시약급 결정질 이수석고를 45°C 에서 항량이 될 때까지 예비 건조하고, 건조 접시에 칭량해 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 범위의 소정의 온도에서 소정시간 동안 탈수하고 상온으로 식을 때까지 데시케이터 안에 보관 후 감량을 확인하였다.

실험 결과 160°C , 180°C 의 온도에서는 초기에 급속한 탈수가 일어나며 2시간 이내에 무수석고까지의 탈수가 진행이 되는 것을 알 수 있다. 또한 $100^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 에서는 무수석고까지의 완전 전이는 일어나지 않는 것을 볼 수 있다. 90°C 이상의 온도에서는 탈수반응이 반수석고에서 멈추지 않고 결정수가 계속 떨어져 나가 결국에는 무수석고로 전이가 일어나고, 90°C 이하의 온도에서는 탈수반응이 반수석고 생성단계에서 멈추고 더 이상의 탈수가 일어나지 않아 무수석고가 생성되지 않는다고 보고 되고 있다.^{2)~4)}

탈수에 의한 감량을 보면 높은 온도일 경우 탈수 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 또한 같은 온도에서도 시간에 따라 탈수율이 달라지는 것을 알 수 있다.

우선 원료 인산부생 석고를 45°C 의 dry oven에서 항량이 될 때까지 예비 건조시키고, 350°C

에서 2시간 동안 탈수시켜 완전히 무수석고로 만든 다음 감량률을 조사한 결과 감량률은 약 17.2%로 인산부생 석고 내 석고의 함량(약 84%)과 탈수율의 비와 일치하였다.

시약급 이수석고에 비해 인산부생 석고의 탈수 속도가 느리게 나타나는 것은 나트륨, 칼륨, 칼슘의 염화물이나 인산염, 질산염 등의 가용성 염류의 미량 존재로 탈수 속도가 저하되었기 때문으로 생각되어진다.

실험 결과 시약석고를 완전히 반수석고로 탈수하기 위해서는 140℃에서 30분 정도가 소요되었으며 인산부생 석고의 경우는 1시간 정도가 소요되었다.

수화분쇄

반수석고의 수화기구에 관해서는 아직까지 명확하게 이론적으로 확립되어 있지 않아 과포화설, 이온설, 콜로이드설, 용해도설, 결정화 속도설, 비과포화설 등 학자들에 따라 주장되어 왔으며 현재까지 명확한 해석이 이루어지지 않고 있다.

반수석고는 수중에서 단시간 교반하면 반수석고 입자가 미립자로 붕괴하는 현상이 나타나는데 혼수량, 교반조건, 혼련 온도 등에 영향을 받아 수화응결시간 및 경화체의 성질에 영향을 나타낸다.

상기과정에서 탈수시킨 인산부생 석고를 상온의 물과 함께 혼합하여 슬러리 농도가 10%가 되도록 한 다음 500rpm의 속도로 교반하여 충분히 수화시킨 후 325#로 분급하였다. 325# 이상의 산물을 45℃로 건조시킨 다음 중량을 측정하고 화학조성을 분석하여 석고의 회수율을 계산하였다.

실험결과를 나타낸 Fig. 13에서 석고의 회수율은 탈수율과 거의 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다. 특이한 것은 천연석고, 탈황석고, 석고보드 몰타르 등의 경우는 탈수율 65~80%, 즉 반수석고 상태까지만 탈수시켜도 수화붕괴 현상에 의한 미세화가 충분히 일어나는데 반해 본 연구의 시료인 인산부생 석고의 경우는 탈수율을 100%, 즉 무수석고 상태까지 탈수하여야만 충분한 미세화가 이루어져 100%에 가까운 석고 회수율을 얻을 수 있다는 점이다.

4. 결론

여천공단내 N화학의 적치장에 유풀 방치되고 있는 인산부생석고의 물성을 파악하고 폐석고내에 존재하는 불순물들을 분석하여 폐석고의 처리방안을 위한 기초연구를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 폐석고 적치장은 자연침강에 의해 퇴적되어 자연분급이 이루어져 석고와 불순물이 특징적인 층을 이루어 퇴적되어 있었다. 이에 특징적인 층을 섞은 표준시료를 만들어 분석한 결과 석고는 약 84%, SiO₂와 기타 미량의 불순물들이 존재하는 것을 알 수 있었다.

2. 분급후 SEM과 XRD 분석결과 70#이상의 입단에서는 이수석고 응집물과 함께 미분해 인광석 입자들이 다량 관찰되었으며, 70~325# 입단에서는 주로 이수석고 응집물들만이 관찰되었고, 325# 이하의 입단에서는 판상의 이수석고 독립입자와 함께 SiO₂로 보이는 미립자 응집물들이 다량 관찰되었으며 불순물들은 주로 원광석인 Ca₅F(PO₄)₃와 SiO₂, Muscovite, FeS₂ 등임을 알 수 있었다.

3. 140℃에서 1시간 건식탈수하면 폐석고는 반수석고화가 일어나며 상온수에서 수화하면 10 μ m이하의 입도로 분쇄가 일어나 325#로 분급하면 99%이상의 석고를 회수할 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1)환경부, 2001, 전국 폐기물 발생량 및 처리 현황
- 2) A. A. Khalil, A. T. Hussein and G. M. Gad J. Appl, chem. Biotechnol., 21, p314 (1971)
- 3) J. B. Taylor and J. E. Baines, J. Appl. chem, 20. p121 (1970)
- 4) A. A. Khalil, A. T. Hussein, trans. J. Brit, Ceram. Soc., 71(2), 67 (1972)