(사)한국자원리싸이클링 학회

1995년도

임시총회 및 춘계학술 발표회

진행표

일 시 : 1995년 5월 26일 (금요일)

장 소 : 한국자원연구소

Morphological properties of Iron oxide under the systematically controlled synthesis conditions

R&D Division, Toda Kogyo Corporation, 4-1-2, Funairi-Minami, Nakaku, Hiroshima 730 (JAPAN)

Haruki Kurokawa

Introduction

Morphology control of fine particulate materials is important for advanced materials in many fields, such as pigments, catalysts, sensors, and magnetic recording media [1]. Many practical methods of producing acicular goethite particles have been developed. Especially, the method using oxidative precipitation of hydrous iron (II) oxides from aqueous solution of ferrous salts is well-studied and serves as one of the most popular methods in industry [2,3].By controlling iron (II) concentration, pH, and the rate of oxidation, the length and aspect ratio (length / width) of these particles can be widely varied [4].

The purpose of this study is to find out the conditions for the favorable formation of acicular goethite particles with higher aspect ratio and to analyze the change in the pH during aeration oxidation in slightly alkaline solutions containing varying amount of the initial Fe^{2+} content and the neutralization ratio. The role of a metastable intermediate, the green rust (II), for above-mentioned pH change and goethite formation is discussed.

Experimental

Sample preparation

Iron (II) hydroxide was obtained from neutralization of iron (II) sulfate solution by an amount of NaOH insufficient to neutralize completely. It was followed by a subsequent air oxidation. Fig. 1 shows a schematic diagram of mechanical stirring vessel. The agitation rate of the stirrer was controlled at 800 rpm and the air blowing rate was kept at a constant value of 50dm^3/min during the oxidation reaction. The reaction volume was kept constant at 50 dm^3 and the temperature was controlled at 30°C ± 1°C in the neutralization of iron (II) sulfate solution by NaOH and was increased at 45°C ± 1°C in 2 hours.

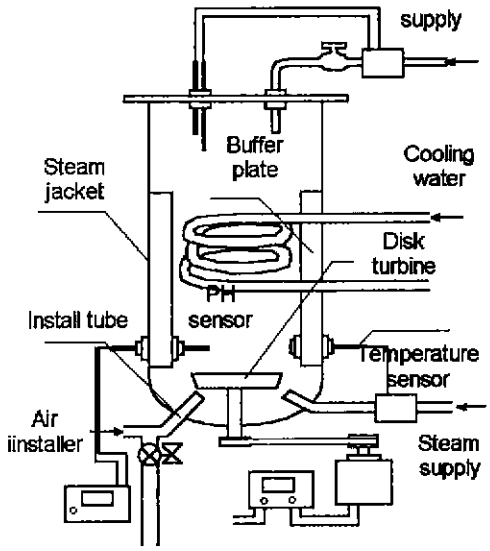


Fig.1 Schematic diagram of Mechanical stirring vessel

Precipitated goethite particles were filtrated, washed and dried at 120°C for 3.5hr in air. The detailed conditions of synthesis for typical samples are summarized in Table 1.

Table 1 Synthesis conditions geometrical properties of goethite samples

Sample	Total Fe^{2+} concentration	neutralizatio n ratio	amount of initial precipitates	specific surface area by BET	observed length	observed width	aspect ratio (length/ width)
	(mol/dm3)	(-)	(mol/dm3)	(m2/g)	(nm)	(nm)	(-)
I	0.60	0.50	0.30	78.5	254	185	15.7
II	0.84	0.50	0.42	74.5	275	193	15.8
III	0.36	0.50	0.18	97.5	187	163	12.7
IV	0.60	0.70	0.42	69.8	255	180	16.4
V	0.60	0.30	0.28	103.1	141	170	8.9

Changes of the morphological properties, pH and total Fe^{2+} content

Changes in pH were continuously registered in a HORIBA M-8 pH meter with glass electrodes The total Fe^{2+} content of suspension was determined by $K_2Cr_2O_7$ titration with an indicator, sodium diphenylamine sulfonate, after dissolving the samples with H_2SO_4 - H_3PO_4 mixture acidic solution (1:2).The Fe^{2+} content in the solution was determined in the same method after the paper filtration of the suspension.

The particle morphology was observed under a transmission electron microscope (JOEL, JFM-100S, acceleration voltage of 100kV) after a rapid oxidation by H_2O_2 thus the shape of ferrous hydroxide and green rust (II) are both invariant for the topotaxial change in this case. The BET specific surface area was obtained from nitrogen adsorption at 77K (Quanta Crome, Monosorb MS-11). The mean particle length, width and the aspect ratio, length / width, were obtained directly from micrographs by using a dizitizer coupled with a micro computer (Hewlett Packerd, HP-85B with 9111A Graphics tablet) for more than two hundred particles for one lot of the specimen.

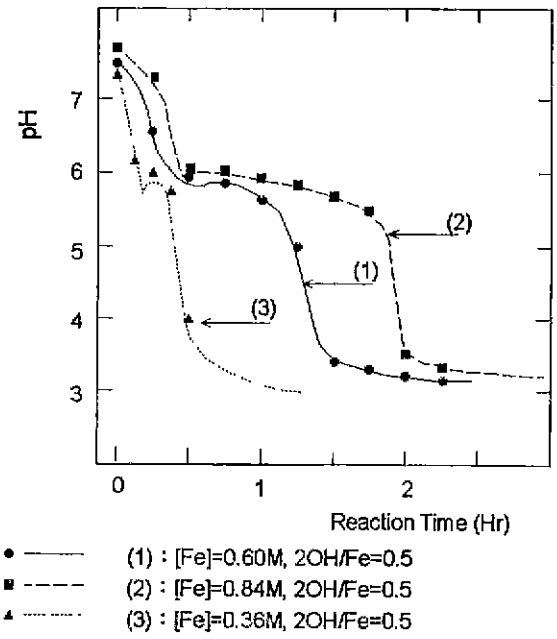


Fig. 2 The changes of pH with time

Results

Changes in the pH and the total Fe^{2+} content with reaction time

Changes in the pH with the oxidation time is shown in Fig. 2, in the case varying amount of initial Fe^{2+} content with the fixed neutralization ratio of 0.5 (Sample I, II, III in Table 1). Fig. 2 shows that the curves are dominated by total amount of initial Fe^{2+} content. The oxidation time increased with increasing initial Fe^{2+} content. The second plateau of the pH - time curve in Fig. 2 appeared at the same value of pH 6 in all of the cases in Fig. 2, despite the difference in the initial Fe^{2+} content. The second plateau of the $[Fe^{2+}]$ - time curve appeared at the same value of the total Fe^{2+} content, 80%.

Changes in the morphological properties

The length and width increased with increasing both initial Fe^{2+} content and the neutralization ratio. The aspect ratio depended on the neutralization ratio rather than the initial Fe^{2+} content.

References

1) S. Tochihara, Y. Imaoka and M. Namikawa, *IEEE Trans. Magn.*, 6 (1970) 808
2) M. Kiyanma, T. Akita, S. Shimizu, Y. Okuda and T. Takada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45 [11] (1972) 3422
3) E. Sada, H. Kumazawa and M. Aoyama, *The conference of Chemical Engineering*, 52nd, 300 (1987)
4) H.Kurokawa, Mater. Sci. Eng. A submitted
5) Z. Asaki and T. Kondo, *An Autumn in 1983 National Conference of Uundergrond Resources, Japan*, [I] (1983)
6) M. Kiyama *Bull.Chem.Soc.JPN.*, 47, 1649 (1974)

함철 더스트를 원료로 한 고로용 비소성 펠릿의 강도 및 환원거동

포항제철(주) 김태동, 백찬영*, 조종민

Strength and Reduction Behavior of Cold-bonded Pellet for Blast Furnace Burden using Iron-bearing Dust

Pohang Iron & Steel Co., Ltd. T.D. Kim, C.Y. Baek*, J.M. Cho

1. 서 론

제철소에서 발생되는 극미분의 함철 더스트류를 재선공정에서 리사이클링하기 위하여는 적정한 강도와 입경을 가진 괴상화물로 제조하여야 한다. 더스트류의 괴상화법으로써 종래의 소성 펠릿법은 복잡한 소성 설비와 2차적인 대기 오염 등의 문제가 있어 부적절하다. 따라서 본 연구에서는 시멘트계의 비소성 펠릿(cold-bonded pellet)[1] - 즉 시멘트의 수화반응에 의하여 강도가 발현되는 펠릿 - 을 제조하여, 고로 장입물로서의 평가를 위한 일련의 실험을 진행하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 : 비소성 펠릿은 각 제철공정에서 발생되는 함철 더스트류를 원료로 하여, S사의 파일럿 플랜트에서 시제품으로 제조하였다. 결합제인 시멘트는 7 wt.%와 10 wt..%의 2 수준으로 첨가하였으며, 제조된 펠릿의 전철분은 약 48%, 탄소분은 약 10% 이었다. 고로장입물로서의 사용성을 평가하기 위하여 소결광과 소성 펠릿인 Algarrobo펠릿 및 Peru펠릿을 비교재로 하였다.

2.2 물성 측정

2.2.1 냉간 강도 : 펠릿 조립 직후인 생펠릿(green pellet)단계에서는 압축강도와 낙하강도를 측정하였다. 비소성 펠릿은 양생 시간에 따라 압축강도를 조사하였으며, 소정의 압축강도에 도달한 이후의 펠릿을 회전강도 및 각종 환원실험의 시료로 하였다.

2.2.2 기공율 : 비중병을 사용하여 측정한 진비중과 파라핀 코팅법에 의해 측정한 겉보기 비중의 차이로 기공율을 산출하였다.

2.3 환원 실험

2.3.1 환원분화성 : 시료 500g을 전기로내의 반응관에 장입하여 550℃, CO 30%-N_2 70% 혼합가스(15 *l*/min) 중에서 30분간 환원하였다. 환원시료는 압축강도를 측정하였고, 또한 텀블러에서 30r.p.m.의 속도로 30분 회전 후 -3mm 시료의 분율을 환원분화 지수(RDI)로 나타내었다.

2.3.2 환원성 : 500 g의 시료를 전기로내의 반응관에 장입하여 900℃, CO 30%-N_2 70% 혼합가스(15 *l*/min) 중에서 180분간 환원하였다. 비소성 펠릿의 경우에는 자체의 탄소분과 결정수가 소실되므로, 화학분석에 의하여 산화철에서 제거된 산소의 비를 계산하여 환원율을 산출하였다.

2.3.3 팽창성 : 시료(3개)를 900℃, CO-N_2 혼합가스(500 ml/min) 중에서 60분간 환원하였다. 그리고 환원 전후의 펠릿 부피를 파라핀 코팅법으로 측정하여 팽창율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 펠릿의 강도 특성 : 시멘트를 10%첨가한 생펠릿의 경우 압축강도와 낙하강도가 각각 2.6 kg/p와 7.6회로 실용적인 생펠릿의 필요 성상을 만족하였다. 생펠릿의 양생시간 경과에 따른 강도 발현 거동을 Fig.1에 나타내었다. 비소성 펠릿의 압축강도는 양생 기간 약 10일에서 15일까지 급속히 증가하여[2] 압축강도가 150kg/p에 도달하였고 그 이후는 강도가 완만히 상승하는 경향을 보인다. 시멘트를 10%첨가한 비소성 펠릿의 압축강도는 소성 펠릿인 Peru펠릿의 압축강도 166.7kg/p보다 높은 수준이었으며 회전강도도 소결광에 비하여 우수하였다.

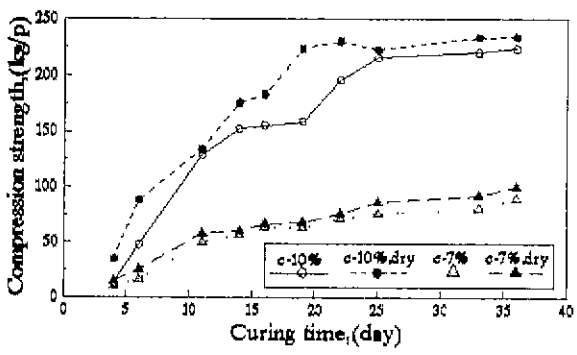


Fig 1 Comparisons of compression strength of cement bonded pellet and curing time

3.2 펠릿의 환원분화성 : Table 1 에 비소성 펠릿을 포함한 각종 고로용 장입물의 RDI및 환원 후 강도를 표시하였다. 시멘트를 10 % 첨가한 비소성 펠릿의 RDI는 소성 펠릿의 수준으로 낮았으며, 소결광에 비하여는 현저히 낮은 우수한 성상이었다. 환원 온도가 높아지면 비소성 펠릿과 소성 펠릿의 경우 RDI가 증가되는 경향을 보였으나 소결광은 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 1. RDI and compression strength after reduction of blast furnace burdens

		CBP(10%)	CBP(7%)	ALG.P	Peru P	Sinter
550℃	RDI(%)	2.3	3.1	3.6	4.2	43.7
	C.S(kg/p)	133.8	45.6	47.4	32.8	-
700℃	RDI(%)	4.5	30.6	3.3	3.6	14.8
	C.S(kg/p)	73.6	14.1	46.6	186.6	-
900℃	RDI(%)	8.5	8.4	19.0	15.8	8.2
	C.S(kg/p)	58.0	31.9	44.4	21.8	-

환원 후의 압축강도는 환원 온도가 높을 수록 낮아지는 경향[4]을 보이고 있으며, 시멘트10% 첨가 비소성 펠릿의 900℃에서의 환원 후 압축강도가 다른 장입물에 대비하여 58kg/p 수준으로 양호한 수준을 보였다[5]. 환원·회전 후의 시료를 육안관찰한 결과 펠릿과 소결광의 분화 산물의 입경이 다른 것을 알 수 있었다. 즉 펠릿의 분화 산물은 분말상이었으나, 소결광의 경우에는 비교적 큰 입경으로 구성된 과편상이었다. 이러한 현상은 소결광의 경우에는 환원시 균열이 다수 발생되었다는 점과 대기공을 가진 불규칙한 형상이라는 점에서 기인하며, 펠릿은 균열이 거의 없는 구형상태에서 팀블러내 입자간 혹은 내벽과의 마모에 의해 분화물이 생성되는데 기인한다.

3.3 펠릿의 환원성 : 비소성 펠릿의 환원율은 99%에 달하고 있으며 금속화율도 각 98.8 %와 98.6%에 달하는 우수한 환원 결과를 나타내었다. 비소성 펠릿의 환원성이 우수한 것은 탄소 성분이 약 10%정도 함유되어 있어 펠릿 외부의 CO가스에 의한 환원 이외에도 탄소에 의한 직접환원반응이 펠릿의 내외부에서 동시 다발적으로 일어나기 때문이며, 따라서 topochemical한 환원 반응이 일어나는 소성 펠릿에 비해 반응 속도가 빠르게 된다. 또한 비소성 펠릿은, 시멘트 수화물중의 결정수가 고온에서 분해되면서 펠릿의 기공율을 크게 하기 때문에 환원 반응이 촉진되는 것으로 추정된다.

3.4 펠릿의 팽창성 : 소성 펠릿의 경우에는 약 10 % 전후의 팽창율을 나타내었으나, 비소성 펠릿의 경우에는 오히려 약 20%의 수축율을 나타내었다. 이와 같은 비소성 펠릿의 수축은 환원 과정에서 탄소 성분과 결정수들이 제거되면서 야기되는 체적 감소의 영향이 환원시 발생되는 균열이나 섬유상 금속철의 성장[6]에 의한 체적 증가의 영향보다 크기 때문이라고 추정된다.

4. 결 론

제철소내 발생 더스트류에 시멘트를 첨가하여 괴상화한 비소성 펠릿의 강도 및 환원거동을 고로 장입물인 소결광과 소성 펠릿의 강도 및 환원성과 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시멘트를 10%첨가한 비소성 펠릿은 적절한 양생 및 건조처리에 의해 압축강도가 150kg/p이상, 회전강도는 84%이상으로 소결광 및 소성 펠릿의 강도와 대등하거나 우수하였다.
2) 비소성 펠릿의 환원성은 내장 탄소에 의해 일어나는 직접환원 반응과 고온에서 기공율이 증가되는 특성 때문에 소결광이나 소성 펠릿등의 장입물에 비교하여 현저히 우수하였다
3) 비소성 펠릿의 저온환원분화성은 소성 펠릿의 경우와 같이 5% 이하의 수준으로 낮은 수준이었다.
4) 비소성 펠릿은, 환원과정에서 일어나는 내장 탄소의 소비와 결정수 헤리 등의 요인에 의하여, 그 체적이 감소하는 특성을 나타내었다.

5. 참고 문헌

1) 김태동 : 포항제철(주) 연구기보, 6(3), 126 (1984)
2) 佐藏勝彦 外 : 製鐵研究, (299), 35 (1979)
3) 조종민, 정석광, 한정환 외 : 산업과학기술연구소 연구보고서(No. 1003A) 25, (1991)
4) H.B. Edwards, H.E.N Stone, and B.L.D Daniell : JISI, (Dec.), 1565 (1969)
5) 土屋脩 , 小野田守, 臧田勇雄 : 鐵と鋼, 65(3), 21 (1979)
6) 石光卓利 : ペレツト, 266, たたら書房, 東京, 日本, (1976)

크로메이트 처리 폐수의 리싸이클링에 관한 연구

한국자원연구소. 이 효숙*, 이 선주, 정 헌생
삼성 엔지니어링(주). 주 창업, 황 재동

RECYCLING OF WASTEWATER IN CHROMATE PROCESS

Korea Institute of Geology,Mining and Materials. H.S. LEE, S.J. LEE, H.S. JUNG
Samsung Engineering Co. Chang Upp CHOO, Jae Dong HWANG

1. 서 론

국내 도금폐수의 배출량을 조사한 바, 크로메이트 처리 폐수가 가장 많았으며 현재 크로메이트 폐수처리는 6가크롬을 3가크롬으로 환원시킨 후, 소석회를 사용하여 크롬수산화물 $Cr(OH)_3$로 침전시켜 슬러지를 만들어 매립하고 있는 실정이다. 크롬수산화물은 공기중의 산소와 반응하여 6가 크롬으로 산화되고, 산화된 크롬은 침출수에 의해 재용출되어 환경오염의 문제를 야기시키고 있다.

따라서 본 연구의 목적은 크로메이트 폐수를 대상으로 하여 크롬과 아연을 유가금속으로 회수함과 동시에 처리수는 세정공정으로 순환할 수 있는 공정을 개발하는데 있다. 이 공정은 역삼투법과 Ferrite법을 혼합한 Hybrid Process 로서 역삼투에서 농축수(Retentate)와 투과수(Permeate)로 분리하여, 투과수는 세척수로 재 사용할 수 있게 하며 농축수중의 아연은 Ferrite 공정에 의해 철산화물(Zn-Ferrite)을 만들고, 크롬은 도금조로 재순환 사용한다. 이와 같은 공정은 폐수나 슬러지를 방출하지 않는 Closed System으로 각각을 Recycling할수 있는 처리 공정이라고 할 수 있다.

2. 실험방법

시료는 크로메이트 모델 폐수를 $K_2Cr_2O_7$ 과 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$(Shinyo Pure Chemicals Co.)로서 제조하여 기초실험을 행하였으며, 크롬도금 실폐수(진합정공주식회사 폐수)를 사용하여 연속실험을 행하였다.

실험방법은 Dead End Type Cell(400 ml)을 사용한 역삼투막(Reverse Osmosis)의 기초실험을 행하여 RO의 FT-30(Film Tech)막의 최적조건을 정하고, Sand Filter, Micro Filter, Ultra Filter 와 Reverse Osmosis(Rochem RORO-101)를 단계별로 사용하여 실폐수를 가지고 24 시간 연속실험을 행하여 투과속도의 변화 및 투과수중의 크롬과 아연의 농도를 분석하여 농축(제거)율을 각각 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

1) 크로메이트 실폐수의 전처리 실험

크롬도금의 실폐수를 역삼투실험의 전처리로서 Sand , Micro 및 Ultra Filtration을 행하였다. 이는 도금폐수중 부유물이나 찌꺼기들을 제거하여 역삼투막의 Fouling을 방지하기 위함이다.

크로메이트 실폐수의 Turbidity는 600ppm 이상이었으나 Sand Filtering 후 450 ppm 이하로, Micro Filtering후 Turbidity 는 225 ppm이하로 낮아 졌다.

일반적으로 크로메이트 처리시에 아연 및 크롬의 도금을 안정화 시키기 위하여 계면활성제(Las-Na)등을 도금조에 첨가한다. 이러한 계면활성제 등의 물질을 제거하기 위하여는 SF, MF만으로는 완전히 제거할 수 없으므로 Ultra Filtration을 사용한다. 따라서 본 실험에서도 선경 인더스트리 제품인 Hollow type 의 BUS-2000(분획분자량 : 10000) 을 사용하여 Ultra Filtering 을 행하였다. 그 결과 실폐수의 Turbidity는 2 ppm 이하로 낮아졌으며, 계면활성제는 80 % 이상 제거 되었다.

2) 크로메이트 실폐수의 ROCHEM RORO-101에 의한 역삼투 실험

역삼투 기기는 사용하는 막의 형태에 따라 Spiral Wound, Hollow Fiber, Tubular, 및 Disc Tube 가 현재 개발되어 사용되고 있으며, 처리수의 특성에 따라 역삼투기기의 종류를 결정할 수 있다. 본 연구의 대상인 크로메이트 처리수는 Conductivity 가 7,000 ~ 8,000 μs 으로 폐수중에는 이온이나 부유물질의 함량이 높기 때문에 막의 Fouling에 강하고, 비교적 전처리가 단순한 Disc Tube Type인 ROCHEM기기를 선택하였다.

ROCHEM RORO-101을 이용하여 실폐수를 24 시간 투과 실험한 결과, 초기의 투과속도는 증가하다가 2 시간 이후부터 9 시간 까지는 계속해서 감소하는 현상을 보였으며, 10 시간 이후에는 안정화 상태에 이르렀다가 21 시간 이후 에 다시 감소하였다. 크롬이온의 제거율은 초기에 95 % 를 나타내었으나 시간이 지남에 따라 점차 감소하여 10 시간 후에는 84 % 의 제거율을 보였으며, 그 후 다시 제거율은 증가하여 평균 90 % 정도 크롬이 제거됨을 알 수 있었다. 반면 아연이온의 제거율은 큰 변동없이 95 % 정도이었으며, 크롬과 아연이 농축된 생산수(Retentate)중의 크롬 농도는 367.6 ppm , 아연의 농도는 213.4ppm 이었으며 이때 회수율은 93.7 % 이었다. 한편 투과수중의 크롬의 농도는 4.4 ppm 이고 아연의 농도는 9.7ppm 으로 이러한 투과수(permeate)를 세정액으로 재사용하기 위하여는 역삼투 기기에 1차 처리 뿐아니라 2차 혹은 3차 처리가 필요함을 알 수 있었다. 따라서 1 차 처리한 투과수 및 농축수를 2차 및 3 차 역삼투처리를 한 결과를 다음 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Results of RO according to the numbers of RO treatment (unit:ppm)

No of RO treatment		1st RO	2nd RO	3rd RO
Retentate	Cr	367.6	996.4	6,527
	Zn	213.4	489.9	3,412
Permeate	Cr	4.4	0.8	0.15
	Zn	9.7	4.6	1.2

Table 1에서 보는 바와 같이 2차 역삼투 처리를 한 투과수의 크롬농도가 방류한계농도인 0.5ppm 보다 높기 때문에 3 차 처리가 필요하지만, 2차 처리 투과수로서 도금 공정의 세정액으로는 사용가능함을 알 수 있었다.

2차 역삼투 처리한 투과수를 3 차 처리한 후 농축수의 크롬농도는 6,527ppm으로 농축인자는 6.5 이었고, 아연농도는 3,412 ppm으로 농축인자는 7.0 을 얻었다.

3차 처리한 농축수의 처리로는 Ferrite 반응을 적용하였다. Ferrite Process란 용액중의 중금속이온들을 제 2 철 이온과 반응시켜 Ferrite (안정한 철산화물)화 하는 공정을 말하며, 이 반응의 최적조건은 본 저자들에 의해서 이미 발표된바 있어 이를 활용하였다. 3차 처리한 농축수로서 Ferrite반응을 시킨 바, 얻어진 Zn-Ferrite 분말은 4.7 g/l 이었으며 이를 용액으로 부터 자석을 이용하여 분리하였고, 고·액분리 후 용액중의 아연 농도는 4.6 ppm 으로 대부분 Ferrite를 이루었으나, 크롬의 농도는 3,426ppm 이었다. 따라서 이는 크로메이트 도금조의 크롬농도(2,300 ppm) 보다 높아 도금조로의 재 투입이 가능함을 알 수 있었다.

4. 결론

크롬도금 폐수중에서 유가금속인 아연과 크롬은 회수하고, 물은 도금공정의 세척수로 재사용 할 수 있는 즉 Closed System으로 역삼투법과 Ferrite Process를 혼합한 Hybrid Process를 개발하기 위한 기초실험과 개발한 공정에 크로메이트 처리 실폐수(진합정공회사 제공)를 적용실험한 바 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) FT-30막을 사용하여 역삼투 Cell 실험을 행한 바, 아연과 크롬은 용액의 pH가 7 - 8 일때 가장 제거(농축)율이 가장 양호하였다.
2) ROCHEM RORO-101 모델의 Disc type인 역삼투기기를 사용하여 크로메이트 처리 실폐수를 1차처리 결과, 아연은 평균 제거율이 94, 크롬은 96 % 이상이었고 2차처리를 하면 투과수는 도금공정의 세척수로 사용이 가능한 크롬이 0.8, 아연이 4.6ppm 이하이었다.
3) 3차 농축수는 Ferrite처리하여 Zn-ferrite를 4.7kg/t얻었으며, Zn-ferrite를 자석으로 분리한 용액중의 크롬농도는 3,426ppm으로 도금조에 재사용이 가능함을 알 수 있었다.

Na_2CO_3에 의한 AgCl의 환원

한국자원연구소 박 경호*, 노 범식, 손 정수, 이 재천

Reduction of AgCl to Ag by Na_2CO_3

Korea Institute of Geology, Mining and Materials.
K.H. Park, B.S. Roh, J.S. Shon, J.C. Lee

1. 서 론

은을 함유한 폐기물로부터 은을 회수하는 가장 일반적인 공정은 은을 질산으로 용해시킨 후 은 이온만을 AgCl로 선택적으로 분리, 적당한 환원제를 사용하여 은을 얻는 방법이다. AgCl을 은으로 환원시키는 방법에는 수용액 중에서 수소가스를 취입하거나 포도당 등의 유가환원제 또는 Fe(II) 등의 금속이온을 환원제로서 첨가시키는 습식법과 Na_2CO_3 등에 의한 건식법으로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 비교적 공정이 단순한 Na_2CO_3를 사용하여 건식법으로 처리시 반응시간, 반응온도 그리고 첨가한 Na_2CO_3 양 이 AgCl의 환원율에 미치는 영향에 대하여 통계학적인 기법(다항다중회귀분석 및 반응표면분석)을 사용하여 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 주로 사용한 AgCl은 순도 99.9% 이상의 시약급이었으며 비교실험을 위하여 산화은 전지의 침출실험으로 회수한 AgCl을 일부 사용하였다.

실험방법은 먼저 AgCl 2.0g을 일정량의 Na_2CO_3와 충분히 섞어 준 다음 Muffle형 전기로에서 일정온도에서 일정시간 배소를 행하였다. 이 배소산물을 증류수로 충분히 세척하여 생성물인 NaCl을 완전히 제거한 다음 HNO_3에 반응시켜 Ag로의 환원율을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

가. 반응온도의 영향

Na_2CO_3/AgCl의 화학당량비가 2.0일 경우 반응온도 변화에 따른 은 환원율은 그림 1과 같다. 그림에서 보는 바와같이 반응온도가 550℃일때는 반응시간을 90분까지 하여도 염화은 환원율이 87% 이하였으며, 600℃에서 60분간 반응시 은 환원율이 96.3%, 90분간 반응시에는 96.6%로 높게 나타났다. 반면에 650℃에서는 30분간 반응시 92.5%로 초기에 환원율은 높았으나 90분간 반응하여도 95%로 600℃에서 반응했을때보다 환원율이 떨어졌다. 그 이유는 650℃에서 장시간 반응시에는 Na_2CO_3가 일부 melting되기 때문이다. 또한 이 그림으로부터 반응온도와 시간은 서로 상호교호작용함을 알 수 있다. 이들이 은 환원율에 미치는 영향을 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램을 이용하여 다항다중회귀분석식을 구하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다. (T : ℃, t : min)

$$\begin{aligned} \textit{Reduction of Ag}\ (\%) = {} & 4\left(\frac{T-600}{50}\right)+4.83\left(\frac{t-60}{30}\right)-5.95\left(\frac{T-600}{50}\right)^2-4.63\left(\frac{t-60}{30}\right)^2 \\ & -4.5\left(\frac{T-600}{50}\right)\left(\frac{t-60}{30}\right)+4.6\left(\frac{T-600}{50}\right)\left(\frac{t-60}{30}\right)^2 \\ & +1.15\left(\frac{T-600}{50}\right)^2\left(\frac{t-60}{30}\right)-0.7\left(\frac{T-600}{50}\right)^2\left(\frac{t-60}{30}\right)^2 \end{aligned} \quad \text{---- (1)}$$

이때 얻어진 결정계수값은 0.9995로서 식 (1)이 매우 합당함을 수 있다. 한편 식 (1)로 부터 구한 등고선은 그림 2와 같다.

나. Na_2CO_3 양의 영향

반응시간을 60분으로 일정하게 하고 일정온도에서 Na_2CO_3/AgCl의 양을 변화시키면서 실험한 결과는 그림 3과 같다. 반응온도가 550℃ 이하일때는 Na_2CO_3/AgCl의 비를 높게 하여도 은 환원율이 90% 이하로 저조하였으며, 600℃ 이상에서는 Na_2CO_3/AgCl의 비가 2.0 이상일때 은 환원율이 95% 이상으로 나타났다. Na_2CO_3/AgCl의 비를 더 이상 높게 하여도 환원율에는 큰 영향을 미치지 않았다.

Na_2CO_3/AgCl의 비와 반응온도가(반응시간은 1시간) 염화은 환원율에 미치는 영향에 관한 다항다중회귀분석식을 구하면 식 (2)와 같다. (T : ℃, R : Na_2CO_3/AgCl의 당량비)

$$\begin{aligned} \textit{Reduction of Ag}\ (\%) = {} & 11.41\left(\frac{T-600}{50}\right)+29.81(R-2.0)-14.71\left(\frac{T-600}{50}\right)^2-31.77(R-2.0)^2 \\ & -2.91\left(\frac{T-600}{50}\right)(R-2.0)-6.28\left(\frac{T-600}{50}\right)(R-2.0)^2 \\ & +1.21\left(\frac{T-600}{50}\right)^2(R-2.0)+10.77\left(\frac{T-600}{50}\right)^2(R-2.0)^2 \end{aligned} \quad \text{--(2)}$$

한편 결정계수값은 0.9865이며 식 (2)로 부터 구한 3차원 그림(온도, Na_2CO_3/AgCl의 비, 염화은의 환원율)은 그림 4와 같다.

4. 결 론

본 연구에서는 Na_2CO_3를 환원제로 사용하여 AgCl을 Ag로 환원반응시 반응시간, 반응온도 그리고 Na_2CO_3 양이 AgCl의 환원율에 미치는 영향에 대하여 통계학적인 기법을 사용하여 그 최적조건을 얻으려고 하였으며 반응시간 1시간, 온도 600℃ 그리고 Na_2CO_3/AgCl의 당량비가 2.0 일 때 96% 이상의 환원율을 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Elaine Y.L.Sum : "The Recovery of Metals from Electronic Scrap", JOM, Vol.43, No.4 p53-61, (1991)
2. D.C.Montgomery : "Design and Analysis of Experiments", Jonh Wiley & Sons, (1991)
3. 성내경 : "SAS/STAT-회귀분석", 자유아카데미, (1991)

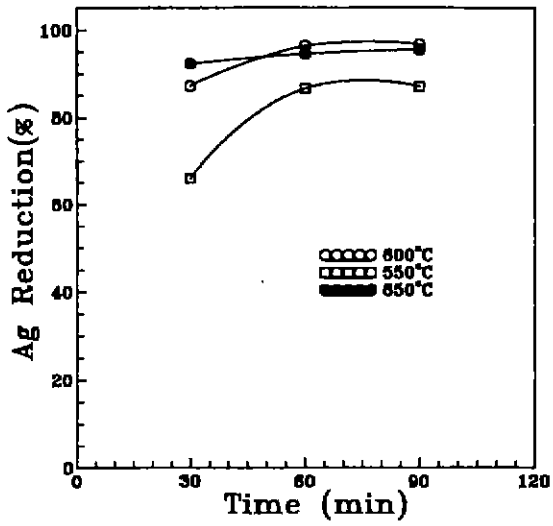


Fig. 1 Effect of temperature on the Ag Reduction (Na_2CO_3/AgCl = 2.0)

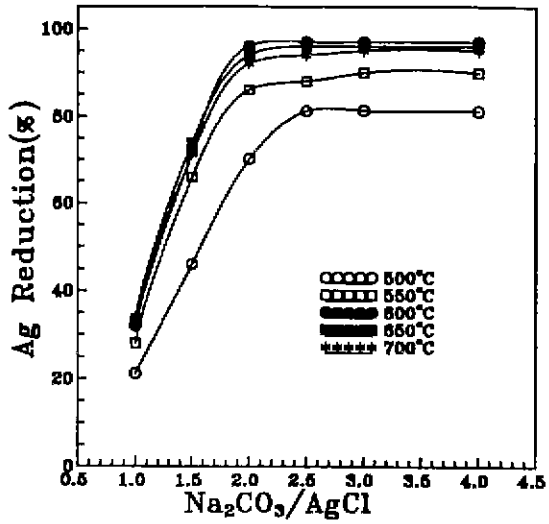


Fig. 3 Effect of the eqivalent ratio of Na_2CO_3 to AgCl on the Ag reduction (Time:60min).

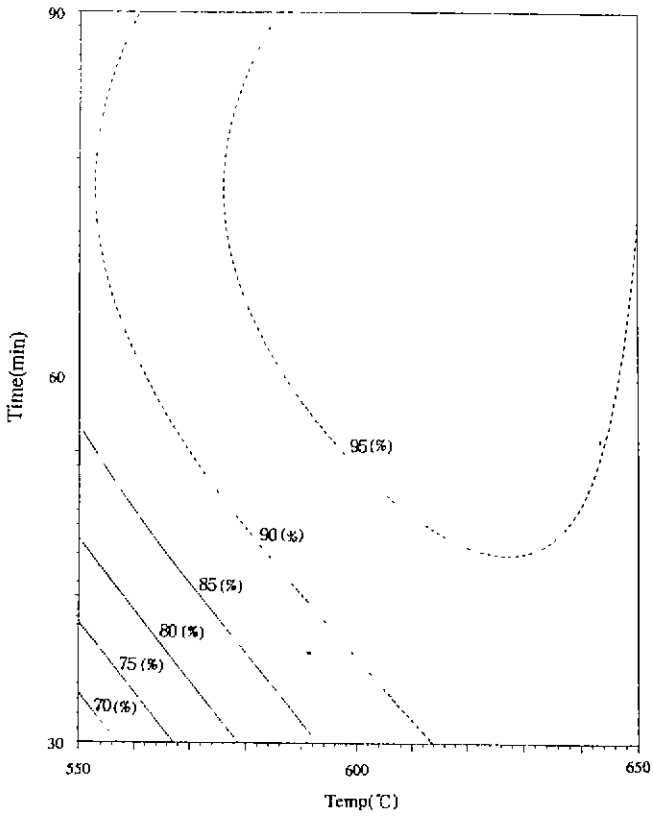


Fig. 2 Contour plot of the Ag reduction as a function of time and temperature.

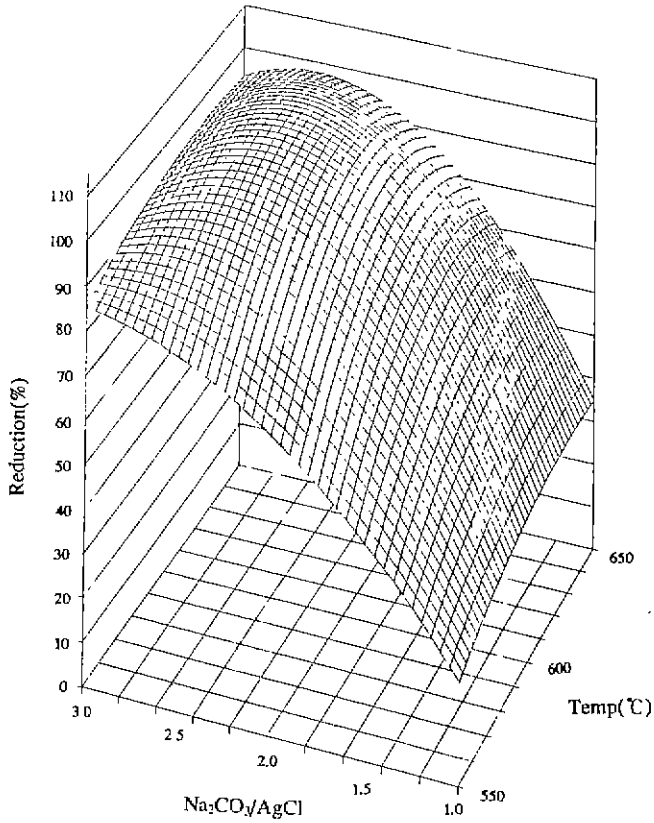


Fig. 4 The response surface for the Ag reduction as a function of temperature and the amount of Na_2CO_3 added.

VRDS 폐촉매로부터 유가금속 회수 연구

한국자원연구소 장희동*, 이희선, 이후인, 김준수

A Study of the Recovery on the Valuable Metals from VRDS Spent Catalyst

Korea Institute of Geology, Mining and Materials

H.D. Jang*, H.S. Lee, H.I. Lee and J.S. Kim

1. 서 론

최근들어 환경문제에 대하여 높은 관심들을 나타내면서 폐기물의 재활용 방안에 대하여 많은 연구와 노력을 집중하고 있다. 폐촉매도 자원재생과 환경오염 방지의 관점에서 산업화된 국가들에서 금속계 폐기물의 재활용을 위한 연구개발이 진행되고 있고 확립된 기술은 실제로 응용되고 있다[1,2].

우리나라 화학공업에서 사용되는 촉매는 거의 전량을 수입에 의존하고 있고 최근들어 국내기업들이 석유화학 분야에 많은 투자를 한 결과 사용된 폐촉매의 발생량도 증가될 전망이다. 국내에서도 최근에 환경보존과 자원재활용에 대하여 사회적으로 널리 인식되고 있으나 국내 폐기물 처리업체들은 그 수가 많지 않고 규모가 영세하여 현재까지는 효과적인 기술축적이 이루어지지 않은 실정이다. 국내에서 이 분야에 대한 연구는 최근 몇년전부터 활발히 추진되고 있으나 현재까지 구체적인 연구성과가 발표되지 않고 있다. 그러나, 최근에는 환경보존 문제와 자원재활용에 대한 연구 필요성에 따라 국가연구사업으로서 환경분야연구도 사업분야로 선정되었고 그 중 자원재활용 연구중 하나의 과제로서 폐촉매중에서 유가금속 또는 귀금속을 회수하기 위한 연구가 국내의 연구기관 및 학계에서 조사, 검토되었다[3]. 이와같은 연구 필요성에 따라 본 연구에서는 국내 정유공업회사에서 발생된 VRDS폐촉매의 재활용 방안의 하나로서 폐촉매에 존재하는 유가금속(V,Mo)들을 회수하는 방법을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시 료

본 연구에 사용된 시료는 정유회사의 탈황공정에서 사용된 VRDS폐촉매로서 Table 1에 그 조성을 나타내었다.

Table 1. Chemical Composition of VRDS Spent Catalyst(wt%)

Component	V	Mo	Ni	Fe	S	C	Al
Composition	18.6	1.36	4.74	0.88	14.1	5.0	25.4

2.2 실 험

VRDS폐촉매 중에 존재하는 V,Mo를 추출하기위해 소다배소후 수침출 공정을 사용하였다. 소다배소를 위해서 Na_2CO_3를 사용하였고 그때의 반응식은 다음과 같다.

$$V_2O_5(s) + Na_2CO_3(\ell) = 2NaVO_3(s) + CO_2(g) \quad \ldots(1)$$

$$MoO_3(s) + Na_2CO_3(\ell) = Na_2MoO_4(s) + CO_2(g) \quad ...(2)$$

수침출후 V은 다음식 (3)과 같이 NH_4Cl과 반응하여 NH_4VO_3 침전으로 석출시켰고 V을 회수한 여액에는 $CaCl_2$ 를 첨가하여 용액중의 Mo을 식 (4)의 반응에 의하여 $CaMoO_4$ 침전으로 회수하였다.

$$Na^+ + VO_3^- + NH_4Cl = NH_4VO_3 + Na^+ + Cl^- \quad ...(3)$$

$$2Na^+ + MoO_4^{-2} + CaCl_2 = CaMoO_4 + 2Na^+ + 2Cl^- \quad ...(4)$$

3. 실험결과 및 고찰

실험은 소다배소경우 Na_2CO_3의 농도, 배소온도 및 시간 변화와 V,Mo의 회수를 위한 수침출경우에는 광액농도, 침출온도 및 시간변화에 대하여 수행하였다. 또한 비교를 위해 황산을 사용하여 침출시험을 수행하였다. 침출여액으로부터 V과 Mo을 선택적으로 회수하기위해 pH변화 및 첨가제의 농도변화에 대하여서도 조사하였다.

1) 소다배소시험

배소온도 900℃에서 배소시간 2시간 및 Na_2CO_3 혼합당량이 4당량 경우 수침출시 V,Mo의 추출이 85%로 가장 좋음을 알 수 있었다.

2) 수침출(water leaching)시험

소다배소 시험을 통해 제조한 시료를 사용하여 광액농도, 반응온도 및 반응시간 변화에 대하여 V,Mo 침출실험 결과 광액농도 100g/1, 반응온도 80℃, 반응시간 30분의 침출조건이 85%이상의 높은 회수율을 얻을 수 있는 최적 조건임을 알 수 있었다.

3) 황산침출시험

수침출시 사용한 동일한 시료를 사용하여 상온에서 광액농도 100g/1, 반응시간 1시간, 황산용액농도 4M의 조건에서 V,Mo의 가장 높은 회수율(85%)을 나타냈으나 수침출의 결과와 비교할때 수침출로 V,Mo를 회수하는 것이 경제적인 공정임을 알 수 있었다.

4) V 회수시험

침출여액으로부터 V를 회수하기 위해 첨가제로서 NH_4Cl의 농도 및 용액의 pH 변화에 대하여 실험한 결과 pH8-9 범위에서 NH_4Cl 3당량을 첨가하여 100%의 회수율을 얻었다.

5) Mo 회수시험

침출여액으로부터 Mo를 회수하기 위해 첨가제로서 $CaCl_2$의 농도 및 용액의 pH변화에 대하여 실험한 결과 pH6에서 $CaCl_2$ 80당량을 첨가하여 98%의 회수율을 얻었다.

4. 참고문헌

1) 日本資源素材學會 資源リサイクリンク部門委員會: "資源 リサイクリンク", 日刊工業新聞社, pp. 61-78, 1991

2) 六川暢了: 일본 公害資源研究所彙報, Vol. 17, No. 3, pp. 7-12, 1988

3) 백행남 외: 한국화학연구소 연구보고서 "촉매관련 사전조사 연구", pp. 61-66, 1991

열중량분석법에 의한 GaAs Scrap의 열분해거동

이 영 기, 손 용 운, 남 철 우, 최 영 윤, 홍 성 웅
대전직할시 유성구 가정동 30
한국자원연구소 자원활용소재부

Thermal Behavior of GaAs Scrap by Thermogravimetry

Y. K. Lee, Y. U. Sohn, C. W. Nam, Y. Y. Choi and S. U. Hong
Korea Institute of Geology, Mining & Materials, 30, Gajungdong, Yusunggu, Daejeon city, 305-350

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체의 대표적인 기판재료로서의 GaAs는 지금까지의 반도체산업에 널리 사용되어지고 있는 Si과 비교하여 여러 가지 뛰어난 전기, 전자적인 특성들을 나타내므로 전자기기, Computer등의 고성능화 및 소형화 추세에 부응하여 그 수요가 급증할 것으로 기대된다. 따라서 세계 각국에서는 고가인 Ga의 지속적인 확보를 위하여 GaAs wafer의 단결정 생산 및 가공 시에 발생하는 GaAs Scrap으로부터 Ga, As의 분리 회수에 관한 연구를 활발히 진행하고 있다. GaAs wafer의 Scrap은 고품위이고 반도체 제조공정중의 여러 단계에서 발생하는 지속적인 자원이므로, 이로부터 Ga, As의 분리 회수에 관한 기술개발은 자원의 Recycling 측면에서 대단히 중요한 의미를 지니고 있다. 특히 유독성 물질인 As에 의한 환경오염 방지의 측면에서도 GaAs Scrap으로부터 Ga, As의 분리 회수는 필연적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 진공 분위기하($2\sim2.5\times10^{-2}$ mmHg)에서 Ga과 As 상호간의 증기압 차를 이용한 건식법에 초점을 두어 주로 thermo-electrobalance를 이용, GaAs분말의 증발거동을 연구 검토하여 GaAs Scrap으로부터 Ga, As의 분리 회수를 위한 기초자료로서 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

사용한 시료는 Czochralski Process로 생산한 단결정 GaAs Ingot, 단결정 제조시 잔류하게 되는 Ga rich metal, Wafer Slicing작업 및 기타 제품 제조시 발생하는 GaAs wafer scrap등을 상호 혼합하여 Jaw Crusher와 Roll Crusher로 파쇄한 후, Pulverizer로 분쇄하였으며, 입도차로 인한 실험적인 오차를 최소화하기 위하여 70~325 mesh의 체(Sieve)를 이용하여 +70, -70/+200, -200/+325 및 -325 mesh의 입도들로 각각 분급한 후 사용하였다.

본 연구는 진공 분위기 하에서 Ga, As의 증발에 따른 시료의 총 중량변화를 시간과 온도의 함수로서 연속적으로 측정하기 위하여 thermo-electrobalance (CAHN 1000, USA)를 사용하였다. 실험방법은 먼저 0.3 *ml* 용량의 알루미나 도가니(ϕ=6 mm)에 소정량의 시료를 장입한 후, 텅스텐제의 basket에 넣어 $2\sim2.5\times10^{-2}$ mmHg의 진공이 유지

되었을때 등온 및 비등온조건하에서 온도와 시간의 변화에 따른 중량변화율을 측정하였다. 또한 열중량분석 후 잔류된 시료에 대한 결정구조등을 조사하기 위하여 X-선 회절분석기(Rikaku 제)를 사용하였다. 이때 사용한 X-선 회절기의 target는 CuKα이었으며 30 kV, 20 mA의 동일조건하에서 X-선 회절분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Ga은 주기율표의 3족원소로서 용융점(Melting point)이 29.78℃로 매우 낮아 약간의 가열로서 쉽게 용해하나, 비등점(Boiling point)이 2403℃로서 높다. 반면에 5족원소인 As는 Ga에 비하여 높은 용융점(616℃)을 가지나 889℃의 낮은 비등점을 나타낸다.[1] 그러므로 Ga과 As에 대한 비등점의 상이한 특성을 이용하여 GaAs wafer의 Scrap으로부터 Ga, As를 분리 회수하고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있다.[2]

그림1(a)는 알루미나 도가니에 20 mg의 GaAs 분말을 장입한 후, 25~1300℃의 온도범위에서 10℃/min의 승온속도로 가열하였을때 GaAs 분말의 중량변화율(TG)을 나타낸 것이다. 이때 반응조내의 진공도는 $2\sim2.5\times10^{-2}$ mmHg로 일정하게 유지하였다. 또한 비교를 위하여 99.9999%의 고순도 Ga에 대하여도 동일조건하에서 열중량분석을 실시하였다. 그림1(b)는 그림1(a)의 중량변화율 곡선을 1차 미분한 DTG곡선으로 이는 TG곡선보다 중량변화에 따른 반응시작온도(Onset temp.), 반응최대온도(Peak temp.) 및 종료온도(Final temp.)등을 보다 명확하게 구할 수 있으며, 매우 미소한 중량변화의 검출과 근접한 영역에서 다종 및 복합물질의 중량변화를 명확하게 구분할 수 있어 널리 이용된다. 그림1의 (a)과 (b)에서 실선으로 나타낸 GaAs의 TG, DTG 결과들로부터 알 수 있는 바와 같이 795℃까지는 거의 중량감소가 일어나지 않으나, 이 온도 이상에서 약 30%까지 거의 일정한 속도로 중량이 감소하기 시작하여 965℃ 부근에서 급격한 중량감소를 보였으며 1046℃ 이상에서도 완만한 속도의 중량감소를 나타내었다. 이러한 사실로부터 GaAs는 25℃~1300℃의 온도범위에서 온도에 대한 중량변화로서 3개의 변곡점을 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한 고순도 Ga의 경우에는 점선의 TG, DTG 결과들로부터 알 수 있는 바와 같이 약 1000℃이상의 온도에서 Ga의 증발에 따른 중량감소를 보였다.

열중량분석 실험에 있어서 반응속도에 영향을 미치는 인자로서는 반응온도, 시료량, 시료분말의 입도 및 반응조내의 분위기 압력 등을 들 수 있다. 따라서 본 연구에서는 반응조의 압력을 $2\sim2.5\times10^{-2}$ mmHg로 일정하게 유지시켜 GaAs분말의 증발거동에 대한 시료분말의 입도 및 시료량의 영향을 조사하였으며, 또한 반응온도의 영향은 그림2의 GaAs에 대한 TG, DTG 결과를 토대로 795~965℃의 온도범위와 965℃ 이상의 온도범위에서 각각 조사하였다.

4. 결론

진공 분위기하에서 Ga과 As 상호간의 증기압 차를 이용한 건식법에 초점을 두어 주로 thermo-electrobalance를 이용, GaAs분말의 증발거동을 연구 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수한 Ga은 $2\sim2.5\times10^{-2}$ mmHg의 진공중에서는 약 1,000℃부근에서 증발이 시작되었다.
2. 25~1,300℃의 온도범위에서 GaAs분말은 약 795℃까지는 거의 중량변화가 없으나,

이 온도 이상에서는 증발에 따른 중량감소가 일어나 965℃ 부근에서 급격한 중량감소를 보였다.

3. 일정한 진공 하에서 반응온도는 GaAs Scrap으로부터 Ga을 분리 회수하는데 가장 중요한 인자이다. 특히 1,000℃ 이하의 저온일 경우에는 GaAs 화합물로부터 Ga과 As가 분해하지 못하고 단지 GaAs의 화합물형태로서 증발하나, 1,000℃ 이상의 온도에서는 Ga, As간의 공유결합이 끊어져 각각 분해됨으로써 양자간의 증기압 차에 의하여 Ga을 분리 회수할 수 있다.
4. GaAs 분말로부터 GaAs화합물 형태로의 증발에 대한 겉보기 활성화에너지는 825~905℃의 온도범위에서 12.3 kcal/mol이었다. 또한 1,000~1069℃의 온도범위에서 As에 대한 겉보기 활성화에너지는 56 kcal/mol이었으며, Ga에 대한 겉보기 활성화에너지는 49.5 kcal/mol 이었다.

5. 참고문헌

1) Davied R. Lide, "CRS Handbook of Chemistry and Physics", 72nd Edition (1991~1992)
2) 日本資源.素材學會, 資源リサイクリンク"部門委員會編, "資源リサイクリンク"", 114~116 (1991)

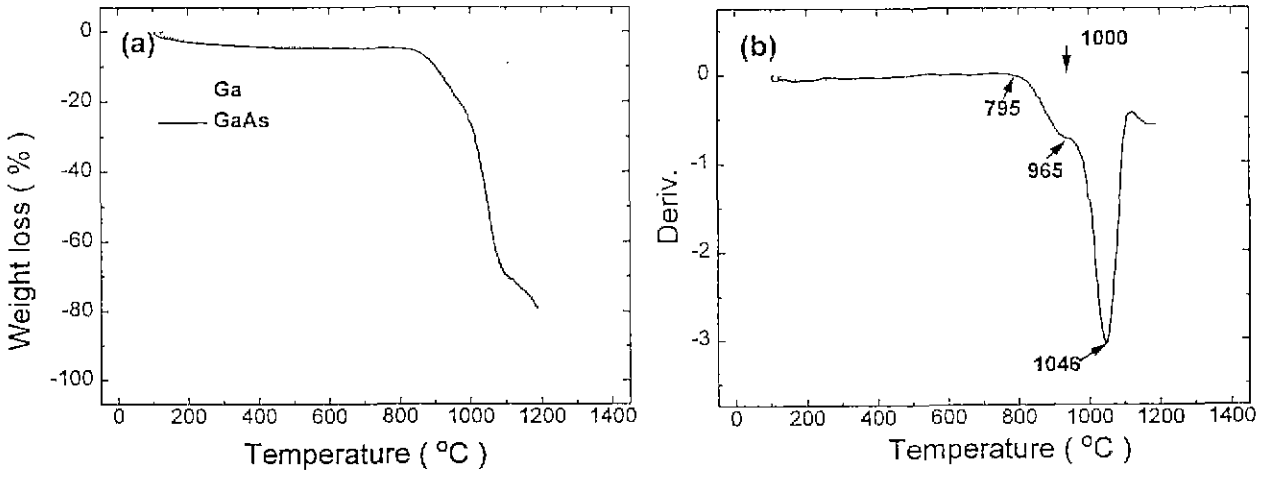


Fig.1 TG (a) and DTG (b) curves as a function of temperature for Ga and GaAs by the fractional distillation under the pressure of 2 ~2.5×10^{-2} mmHg.

電氣爐 製鋼 DUST의 活用에 관한 考察

韓國資源硏究所 鑛物活用 素材硏究部
蔡泳培　鄭洙福　高源植

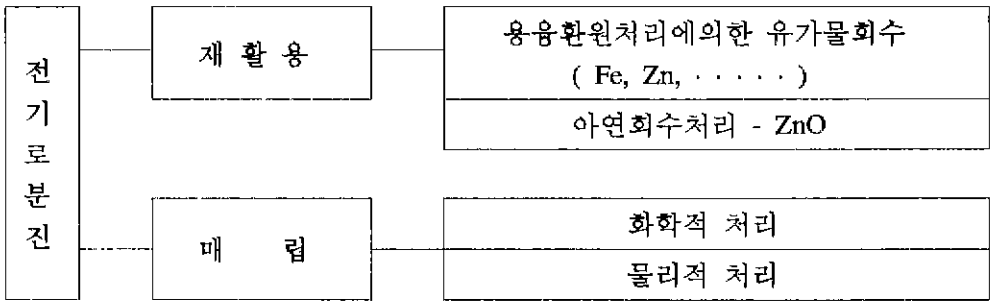
국내에는 연간 3천만톤을 상회하는 제철 생산능력을 가지고 있으며, 이들 중 30% 이상을 제강업이 차지하고 있다.

제강 Dust란 전기로 제강 공정에서 발생하는 분진을 통칭하는 것으로서 그 발생량을 정확히 논할 수는 없으나, 고철 처리량의 1.2~1.5wt%로 가정하면 연간 12~15만톤의 Dust가 발생하는 것으로 추산 할 수 있다.

국내 산업의 고도화에 따라, 철강제품의 종류가 다양하고 제품의 고급화 추세가 요구되고 있기 때문에, 발생하는 Dust 중에는 다양한 종류의 화학 원소(약 40여종)를 포함하게 되며, 이들 성분의 대부분은 환경오염의 원인 물질이 되고 있다. 이와 같이 제강 Dust는 발생량과 Dust 중에 함유된 유가금속 및 환경오염물질이 많으므로, 우리나라와 같이 자원이 빈약한 입장에서는 이를 적절히 처리하는 것이 대단히 중요한 문제로 대두되고 있다.

국내뿐만 아니라 세계 여러 나라에서도 이러한 문제에 직면하여 ① 분진발생량을 최소화 하는 방안, ② 경제적인 자원화 방안, ③ 환경에 대한 무해화 방안 등이 꾸준히 연구되어지고 있으나, 아직 완벽한 처리 방법은 없으며, 단지 일부의 방법만이 선별적으로 이용되고 있는 실정이다.

전기로 제강분진의 활용방법을 분류하면;



와 같으며, 유가물의 회수에 의한 재활용방법중에서도 각국의 상황에 따라 여러가지의 방법이 이용되고 있다.

매립의 방법에서도 여러가지의 공정에 의하여 침출수에 의한 2차 오염을 방지하는 방안이 적용되는데, 분진의 용출실험을 통하여 Pb, Cd, As, Cr^{6+} · · · · 등의 유해물질

이 함유되어 있는 경우에는 차단형매립(closed type disposal)방법을 채택하고, 이후에도 매립지에는 물의 유입을 방지하고, 발생되는 침출수도 항상 규제치 이하를 유지하도록 관리하고 있는 실정이다.

최근의 보고에 의하면 국내 32개종의 제강분진중에서 3개종을 제외한 분진에서는 Pb, Cd, As, Hg, Cr^{6+} · · · 등의 유해중금속이 용출되었다고 보고되고 있다.

또한 일본의 한 보고에서는 Cement 와 탄산계무기물을 이용하여 무해화 처리하였어도, 1년후의 침출수에서는 환경규제치를 상회하는 양의 유해성분이 검출되었다는 보고가 있기도 하다. 이러한 일련의 보고뿐만 아니라, 여러가지로 제강분진의 유해성은 충분히 입증되고 있다.

본 고찰에서는, 이러한 제강분진을 무해화처리 없이 그대로 아스콘채움재로 사용하였을 때, 유입수에 의하여 무해한 상태로 존재할 것인지의 여부를 고찰하고자 한 것이다. 고찰 방법으로서는, 국내·외의 여러가지의 침출방법을 사용하였으며, 가능한 모든 침출가능성을 조사하였다.

제강분진을 아스콘채움재로 사용하여도 환경오염의 가능성에 의심이 없다면, 최근 발생량이 계속 증가하는 특정폐기물의 완전한 처리방법으로서 대단히 획기적일 것이며, 산업폐기물의 적극적인 재활용이라는 측면에서도 바람직할 것이다.

그러나, 환경오염의 가능성을 완벽하게 제어하지 못한다면, 국가의 자연환경을 파괴하는 결과를 초래하여 자손만대에 걸쳐 누를끼치게 되며, 당장 무해하다고 하여 우리생활 가까운 곳에 상기의 문제를 고려하지 않고 처분하는 빌미를 제공하는 입장이 되어 국민정서를 크게 훼손할 것으로 생각된다.

韓國의 廢鑄物砂 再活用 現況과 展望

신희덕

산업기술정보원 환경건설부

Overview of the Foundry sand Reclamation in Korea

1. 서론

경제발전이 가속화되고 산업화가 국내외적으로 진전되고 있는 추세에 맞추어 주물공업도 규모면에서나 수요측면에서 크게 성장하고 있다. 특히 최근에 이르러 자동차 산업의 급격한 신장과 기계장치 산업의 발전에 따라 주물공업은 과거의 영세업체 수준을 넘어 대형화되고 단지화하여 산업부문에서 중요한 위치를 점하고 있기도 하다.

그와 같은 상황이 다른 업체와 마찬가지로 막대한 폐기물의 발생에 따른 환경오염이 심각한 문제로 대두되었고, 자원절약 측면에서도 폐주물사의 재활용이 필요하다는 것은 이제 누구나 공감하고 있는 상태이다.

우리나라 주물업체의 년간 신사사용량은 482,160톤 등 년간 총 3,736,000톤 정도가 필요한 것으로 나타났고, 이는 신사소요량 만큼인 년간 482,160톤의 폐주물사가 발생한다는 결론이 나온다.

이와같이 폐주물사는 주로 매립에 의존하고 있으며 재활용하고 있는 량은 극히 소량에 지나지 않는다. 그러나 선진국의 경우는 일찍부터 폐주물사 재활용 연구에 착수하여 상당히 많은량을 재이용하고 있다. 그 예로 일본의 경우를 보면 10여년 전부터 주물사 재활용방안이 연구되기 시작하여 1980년대 후반기부터 실용화 단계에 이른 것으로 보고 되고 있다.

2. 우리나라의 주물공업현황

국내 주물생산업체의 지역별 분포를 보면 부산이 153개업체로 전체의 21.3%를 점유하고 있고, 다음이 인천, 경기, 대구, 경남의 순이며 재질별 공장수를 보면 신철주물(회주철, 구상 흑연 주철 포함) 공장수는 522개, 주강 137개, 가단주철 21개로 철강주물공장수가 680개이고 비철합금공장은 모두 247개 공장으로 되어 있다.

위와같은 주물공단 외에도 경기도 김포, 부천시, 화성군, 안산공단 등 공단에 입주하지 않은 주물공단 업체 등을 포함하여 이들 업체에서 소요되는 주물사는 년간 생형법으로 3,060,000톤, Co_2공법으로 189,000톤, 자경성 후란계통이 487,000톤이나 되며, 신사사용량은 생형법이 주물생산량의 34.4%, Co_2법에 의한 경우 67.6%, 자경성후란경우는 18.0%로 신사사용량은 년간 482,160톤 등 년간 3,736,000톤 정도가 필요한 것으로 판단

된다. 따라서 우리나라의 폐주물사 발생량은 년간 약 48만톤이 되는 것으로 알려져 있고, 이것은 주로 매립에 의존하고, 극히 일부가 재활용 된다.

3. 국내외 폐주물사 재활용실태

현재 우리나라의 폐주물사처리 및 재자원화 수준은 극히 초보단계이며 생형사로 이용한 재활용 수준은 탈혹처리기술이 개발되지 않아 극히 소량이 처리되고 있는 실정이다.

다만 개스공법에 의하여 발생된 폐주물사는 콘크리트업자들이 수거하여 일반모래와 섞어서 벽돌과 블럭을 생산하는데 사용하는 정도이다. 외국의 폐주물사 재활용 상태를 가까운 일본을 예로 들어보면, 1990년 일본의 주물사 재생량은 약 500톤으로 추정되고 있는데, 주물사는 주조품의 형상, 입도 및 사용되는 점결재 혹은 첨가재의 혼합율에 따라 각각 차이가 나므로 관동권을 중심으로 한 자동차공장에서 배출되는 폐주물사를 입도 및 그 종류에 따라 3종류로 나누어 재생하고 있다.

4. 폐주물사 재생의 문제점과 과제

폐주물사 재생은 환경문제와 자원절약의 측면에서 적극적으로 개발 되어야 할 과제로 부각되고 있으나 여러가지의 장애요인이 잠재하고 있기 때문에 어려움이 많은 실정이다.

첫째로 처리비용이 높다는 것인데, 재생사의 가격이 신사의 가격보다 높아 기업의 종사자나 일반인들이 외면하게 되어 현재로서는 연구단계를 넘지 못하고 있다. 따라서 재생사의 코스트다운을 위한 여러가지 신기술이 개발되거나 주물사의 품귀현상등으로 가격체계가 변화 되었을때 재생처리는 활발하게 진행될 것으로 예측되고 있다.

둘째로 여러가지의 다른 산업폐기물의 경우에서도 잘 알 수 있는 바와 같이 재생제품의 기피현상이 높고, 재생제품을 활용해 보려는 노력이 부족한 것이 문제이다.

셋째로 주물공장에서 배출되는 폐주물사는 조형방법에 따라 품질이 다르고, 불균일한 상태로 나오므로 이를 적절하게 대응하기가 곤란하다.

넷째로 폐주물사의 재활용은 건설재료로 활용되고 있고, 앞으로 활발하게 개발될 것으로 전망되고 있으나, 이역시 재활용제품에 대한 신뢰성이 부족하고, 유기물, 카본 등의 함유에 따른 제품의 색상에서도 문제가 되고 있다.

5. 결론

폐주물사의 재생이용과 재활용은 국내외적으로 중요한 과제로 부각되고 있다. 특히 자동차와 각종 장치산업이 발견되고 그 수요가 급증하는 오늘날에 와서 폐주물사의 수요와 배출이 증가되어 매립장의 부족현상과 환경문제가 심각한 상태에 이르러 그 필요성이 날로 높아지고 있다.

그러나 우리나라는 선진제국에 비해서 폐주물사의 재활용율이 빈약하고 재생처리에 대한 관심도 크게 뒤져 있는 상태이므로 정부의 가일층 지원과 업계 및 연구기관의 활발한 기술개발이 요구되고 있다.

道路 포장에 있어서 廢타이어의 이용

장지원
(財)韓國界面工學硏究所
서울 강남구 논현동 175-14

한국에서는 요즘에서야 서서히 폐타이어가 공해나 쓰레기 문제로 대두되기 시작하고 있지만, 미국에서는 이미 오래 전부터 폐타이어 처리문제로 많은 고민과 연구를 해오고 있다. 1992년도 미국의 Environmental Protection Agency (EPA) 자료에 의하면 약 2 billion의 폐타이어가 여기저기 산재해 있고, 여기에 매년 279 million의 타이어가 증가되고 있다고 한다. 이러한 타이어들은 땅에 묻어 버리거나, 연료로 쓰거나 또는 재활용하는 방안 등에 많은 투자를 하고 있으나 그 양이 좀처럼 줄어들지 않고 있다. 그래서 미국에서는 전국적으로 폐타이어를 재활용하는 방법들을 모색하고 있으며 그 중에서도 연방이나 주정부 교통부에서도 이에 적극 참여하고 있다.

교통부에서 많은 양의 폐타이어를 사용할 수 있는 방법에는 두가지가 있는데 그것이 바로 shredded tire와 crumb rubber이다. shredded tire는 주로 지반이 약한 곳들을 지탱해 주고 단단하게 해주기 위하여 light fill material로 사용하는데, 이 shredded tire를 사용할 경우 지반을 지탱하는 물질이 변하지 않기 때문에 변형이 없고, 전형적인 light filler material보다 저렴하며 공기단축이라는 이점이 있다. 그러나 비가 오거나 물이 땅에 스며들면 tire로부터 leaching되는 물질들이 지하수에 미치는 영향이 미지수인 게 흠이다. 또 하나의 방법은 아스팔트의 모래나 자갈을 crumb rubber로 대치하는 방법이다. 미국 연방교통부에서는 폐타이어의 재활용에 적극적으로 참여하는 일환으로 1991년도에 Intermodal Surface Transportation Efficiency Act (ISTEA)라는 법을 통과시켜 폐타이어를 bituminous pavements에 사용하게 규정하고 있는데 1994년도에는 연방정부에서 지원하는 모든 도로공사에 5%의 crumb rubber를 사용하고, 1995년도에는 10%, 1996년도에는 15%, 그리고 1997년도부터는 전체의 20%를 섞어 사용하도록 규정하고 있다. 현재 각주 교통부에서는 이 crumb rubber를 사용한 도로들을 계속해서 점검하고 있으며, 이 도로들에서 예상되는 이점으로는 겨울철 자동차 미끄럼 방지, 여름철 아스팔트의 열팽창에 의한 균열을 감소, 또한 rutting문제를 최소화하는 동시에 아스팔트의 산화 방지 등이 있다. 그러나 실제 적용한지가 1~2년밖에 되지 않아 현재는 충분한 자료가 없어 평가 내리기가 힘든 실정이다.

본 발표에서는 미국 미네소타주 교통부에서 어떻게 이 폐타이어를 재활용하고 있으며, 문제점들은 무엇인지, 또한 앞으로의 연구방향은 어떤 것인가 등을 살펴보고자 한다.

The Speciality of Fluid Incinerator

Jeong-Taik Woo

Executive Vice President of
Jin Young World Trading Co. Ltd., Seoul Korea

THE FLUID BED FURNACE IS A CYLINDRICAL REFRACTORY-LINED SHELL WITH GRID STRUCTURE (EITHER A REFRACTORY ARCH OR AN ALLOY STEEL PLATE) ON ITS BOTTOM SURFACE TO SUPPORT A SAND BED.

AIR IS INTRODUCED AT THE FLUIDIZING AIR INLET AT PRESSURES IN THE RANGE OF 3.5 to 5 LB/IN^2 GAUGE. THE AIR PASSES THROUGH OPENINGS(TUYERES)IN THE GRID SUPPORTING THE SAND AND GENERATES A HIGH DEGREE OF TURBULENCE WITHIN THE SAND BED. THE SAND UNDULATES AND HAS THE APPERANCE OF A FLUID IN MOTION.

AIR CAN BE INTRODUCED COLD OR, AS IS USUALLY THE CASE, PREHEATED BY THE EXITING FLUE GAS. THE SAND BED IS NORMALLY MAINTAINED AT APPROXIMATELY 1300 to 1400°F. IT EXPANDS 30 to 60 PERCENT IN VOLUME WHEN FLUIDIZED COMPARED TO THE UNFLUIDIZED CONDITION.

SLUDGE CAKE IS NORMALLY INTRODUCED WITHIN OR JUST ABOVE THE FLUID BED. FLUIDI-ZATION PROVIDES MAXIMUM CONTACT OF AIR WITH THE OSLUDGE CAKE SURFACE FOR OPTIMUM BURNING. THE DRYING PROCESS IS PRACTICALLY INSTANTANEOUS. MOISTURE FLASHES INTO STEAM UPON CNTERING THE HOT BED.

THE FURNACE ITSELF IS AN EXTREMELY SIMPLE PIECE OF EQUIPMENT WITH FEW MOVING PARTS. THE FLUID BED FURNACE HAS ONE MAJOR ITEM OF AIR-MOVING EQUIPMENT, THE FORCED-DRAFT FAN (OR FLUIDIZING AIR BLOWER). THE FAN IS SIZED TO MOVE FLUE GAS THROUGH THE GAS SCRUBBING SYSTEMS WHICH NECESSITATES THAT THE REACTOR BE PRES-SURIZED AND THAT IT BE AIRTIGHT, TO PREVENT LEAKAGE OF FLUE GAS.

THE LARGE AMOUNT OF SAND WITHIN THE FURNACE IS A HEAT SINK WITCH PROVIDES A SIGNIFICANT THERMAL INERTIA WITHIN THE SYSTEM. THIS ALLOWS THE FURNACE TO BE SHUT DOWN WITH MINIML HEAT LOSS. IT IS A RELATIVELY TIGHT SYSTEM, AND THE SAND WILL RETAIN HEAT, E.G., TO ALLOW QUICK START-UP AFTER AN OVERNIGHT SHUTDOWN. A WEEKEND SHUTDOWN WILL REQUIRE ONLY 2 or 3h OF HEATING. THE SAND BED TEMPERATURE SHOULD BE AT LEAST 1200°F BEFORE SLUDGE IS INTRODUCED.

건설 폐자재의 재활용

대전광역시한밭개발공사

요 약

폐건축 자재 발생량의 증가와 매립지 확보의 어려움 등으로 폐기물 감량화와 재활용 촉진의 필요성이 증대되고 있는 건설 폐자재의 효율적인 처리방안 및 재활용에 대하여 기술하였다.

1.서 론

현재 세계 각국이 폐기물 발생량의 증가와 매립지 확보의 어려움 등으로 종래의 단순매립 처리 위주에서 폐기물의 발생억제와 재활용 촉진으로 폐기물 관리정책을 전환하고 있으며, 또한 국내적으로 폐기물의 발생량 증가와 국토의 협소화, 님비(LIMBY)현상등에 의한 매립지 확보의 어려움 등으로 폐기물 감량과 재활용 촉진을 통하여 환경을 보존하기 위해 "자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률"이 '93년 6월 부터 시행중이다.

그러나 환경과 관련된 투자사업이나 재활용에 대한 기술개발이 상당히 낙후되어 있고, 그에 따른 사업성이 불투명 하기 때문에 정부나 지방자치 단체 등의 공공기관이 선도해 나가야 하는 특수성이 있다.

따라서 건축폐기물 재활용에 대한 정부의 의지와 건설업계의 능동적인 참여가 뒤따라야 하고 세계 각국의 재활용 실태등의 사례등이 연구 되어야 한다.

본고에서는 건설 폐자재의 효율적인 처리방안 및 재활용에 대하여 설명하도록 한다.

2. 건설폐자재 발생현황

건설 폐자재는 주로 A.P.T와 도심빌딩등의 재개발사업에 따른 해체공사에서 발생되지만 그외에도 교량과 같은 구조물의 해체와 보도블럭교체, 콘크리트 포장, 도로개보수 등의 토목공사 및 현장에서도 발생한다.

건설폐자재의 발생량은 건설경기와 밀접한 영향이 있어, 정확히 파악하기는 어렵지만 '93년의 경우 전국적으로 1일 평균 25,000톤 정도 배출되는 것으로 추정하고 있다 (한국건축 폐기물협회), 또한 환경처는 93년 한해동안 하루평균 3,867톤의 건설폐기물이 배출되었다고 밝히고 있으나 이는 폐기물 다량 배출자가 자진 신고한 적법처리 폐기물량만 집계한 것이다. 94년 김포 매립지의 반입되는 물량이 하루 1만톤이 넘고 전체 건축폐기물 발생량은 환경처 발표의 10배이상이 될것으로 추정하고 있다.

일본의 통계에 따르면 33평짜리 집을 부수는데 4톤트럭 10대분의 폐기물이 나오는 것으로 계산됐다고 발표했다. 또 어떤 규모의 집을 재건축시 10톤 내외의 폐자재가 발생해 33평짜리 집 한채를 재건축하는데 모두 50톤의 쓰레기가 나오며, 이는 일본 평균 가정의 쓰레기발생량 34년분에 해당 한다는 것이다. (한국일보)

우리나라의 경우 건설폐재의 발생량중 60%이상을 차지하는 폐콘크리트의 발생량은 년간 약 750만톤으로 추정되고 있으며, 발생량은 점점 증가 추세에 있다.

3. 건설폐자재의 처리 및 재활용

건설폐자재의 처리는 주로 단순매립에 의존하고 있으며, 일부는 뒤채움재나

되메움재로 활용되고, 철포·폐목재등은 공사현장 등에서 선별되어 재활용하고 있다. 그러나 그이상의 적극적인 재활용방안은 아직 미흡하여, 이에 대한 통계자료 및 관리기구도 마련되어 있지않다.

선진국의 경우 폐콘크리트의 처리실태는 단순매립 및 채움재로 사용하기 보다는 파쇄기를 이용하여 가공후 재생골재로 사용하고 있어 재생이용원이 상당히 높다.

일본의 경우 폐콘크리트의 48%, 아스콘 50.6% 건설잔포 27.7%를 재활용 하고 있으며, 폐아스콘의 경우 거의 100%의 실용화 단계에 있다.

오스트리아의 경우 A.서아우토반 도로의 재포장시 재활용원칙을 100%적용 하였으며,KM당 3백만씰링 (약 2억 3천만원)의 절감효과를 거두었다.

건설폐재의 재활용은 ①원재료의 특성을 살려 콘크리트 부속재로의 활용 ②1차 가공을 (파쇄)거쳐 성토재, 매립재, 노반재, 아스팔트골재, 콘크리트골재, 지반개량재로의 활용 ③분쇄후 재생골재로의 활용 ④재생골재와 일반골재의 혼합시 보강재 및 안정제의 혼합에 따른 특수 콘크리트의 활용등 다각적인 활용방안이 모색되어야 한다.

재활용의 목적은 건설산업에서 계속적으로 사용할 수 있는 제품을 생산하는 것이다.

재생된 제품은 공개된 시장에서 경쟁력이 있어야 하며 다양한 건설사업장에서 유용하게 쓰여야 한다.

공공기관은 건설계획, 재활용 건설자재의 입찰, 건설방식의 결정등의 수단에 의해 시장수요를 창출함으로써 재활용 건설자재의 사용에 선구적 역활을 하여야 한다.

소각재로부터 유가금속의 분리

창원대학교 공과대학 공업화학과
김 종화* , 쿠누기타 에이이치

Separation of valuble metals from Incineration Ashes

Dept.Chem.Tech.,Chang-Won National Univ.
Jong-Hwa Kim* , Eiichi Kunugita

1. 서 론

현재 우리나라에서는 도시 쓰레기 및 하수오니는 대부분이 매립에 의하여 처분되고 있으나, 지방자치제의 실시가 현실화되면 도시의 경우 매립장의 부족으로 인하여 이러한 폐기물을 소각방식에 의하여 처리하지 않을 수 없게 된다. 이러한 소각시설에서 발생되는 소각재에 대한 처리방식으로는 매립을 기본방안으로 하고 있으나, 재에 함유된 중금속에 대한 대책이 전혀 강구되어 있지 아니하다. 폐기물의 소각재 또는 그의 비산재에는 다양한 금속성분이 함유되어 있으며, 그대로 매립 처분하게 되면 중금속의 용출에 의한 환경오염의 위험이 따른다.

이 연구는 도시쓰레기의 소각비산재와 하수오니 소각재를 시료로 하여, 소각재와 그의 침출액중에 함유된 금속 성분과 농도를 조사하고 유해금속의 제거, 유가금속의 분리 및 회수를 행하였다. 따라서, 소각재에 함유된 중금속에 의한 환경오염을 해결함과 동시에, 이들 금속 자원을 획득할 수 있다는 점에 관점을 두고 이 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

도시쓰레기 소각비산재와 하수오니 소각재를 침출제와 각각 고액비 1:10(kg/dm^3)로 하여 상온에서 3시간, 400rpm으로 교반하여 침출을 행하고 감압여과하여 얻은 액을 침출액으로 하였다. 도시쓰레기 소각비산재의 경우, 침출액의 평형pH 4가 되도록 침출제인 질산의 농도를 조절하여 중금속의 분리·회수에 사용하였으며, 하수오니 소각재는 침출제의 산농도를 분리프로세스에 유리하도록 다양한 조건에서 실험을 행하였다.

분리조작으로는 침전법과 용매추출법을 중심으로 하였으며, 정량적인 분리를 위하여 화합물의 용해도적, 추출분배비등의 데이터를 이용하여 분리의 효율을 높이고자 하였다.

수용액 중의 금속이온농도는 원자흡광분광광도계 (Nippon Jarrel Ash, Model AA-880 Mark-II) 또는, ICAP발광분석장치 (Nippon Jarrel Ash, Model ICAP-575) 에 의하여 정량하였으며, 수소이온 농도는 pH meter (Orion, Model 920A)로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 도시쓰레기 소각비산재

위의 침출조건에 의하여 얻어진 침출액 중에는 아연, 구리, 납, 망간, 카드뮴 등의 중금속이 높은농도로 용해되어 있었으며, 알칼리, 알칼리토금속이 역시 고농도로 공존하고 있었다. 침출액에 황화나트륨을 가하여 중금속류를 황화물의 침전으로 제거하여, 이들 중금속을 각각의 이온 혹은 침전으로 단리하였다. 이 때, 분리조작으로는 분별용해법 혹은 용매추출법을 이용하였으며, 그 일부의 결과를 Fig.1에 나타내었다.

3-2. 하수오니 소각재

하수오니는 도시쓰레기보다 고온에서 소각 처리되어 있기 때문에, 하수오니 소각재 중의 함유금속류는 산농도가 낮은 침출제로 용출이 어려웠으며, 재로부터 각종의 금속을 분리·회수하기

위하여 고농도의 산을 침출제로 사용할 필요가 있다. 특히, 하수오니 소각재에는 고농도의 인이 함유되어 있어 인광석으로부터 인을 회수하는 프로세스에 근거한, 2N의 황산을 침출제로 하여 침출을 행하고 이의 침출액으로부터 각종 금속을 용매추출과 침전법에 의하여 분리 조작을 행하였다. 이의 결과 소각재 중의 유가금속을 분리,회수하는 프로세스를 Fig.2에 나타내었다.

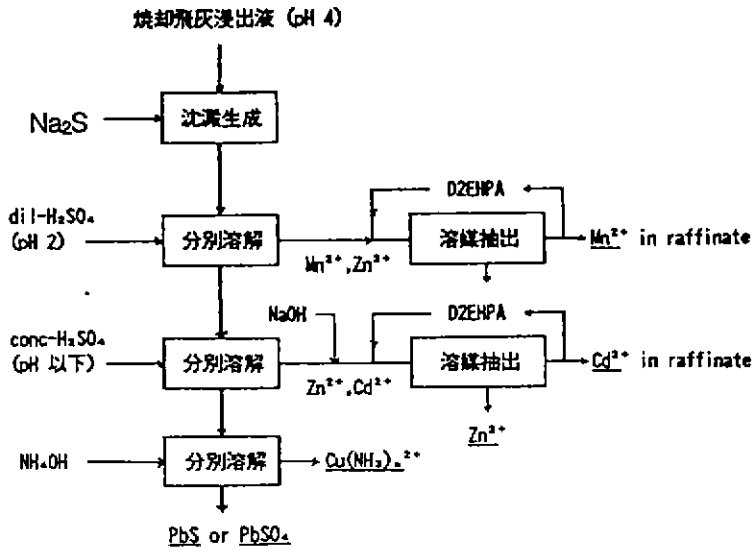


Fig.1 도시쓰레기 소각비산재로부터 중금속을 분리·회수하는 프로세스

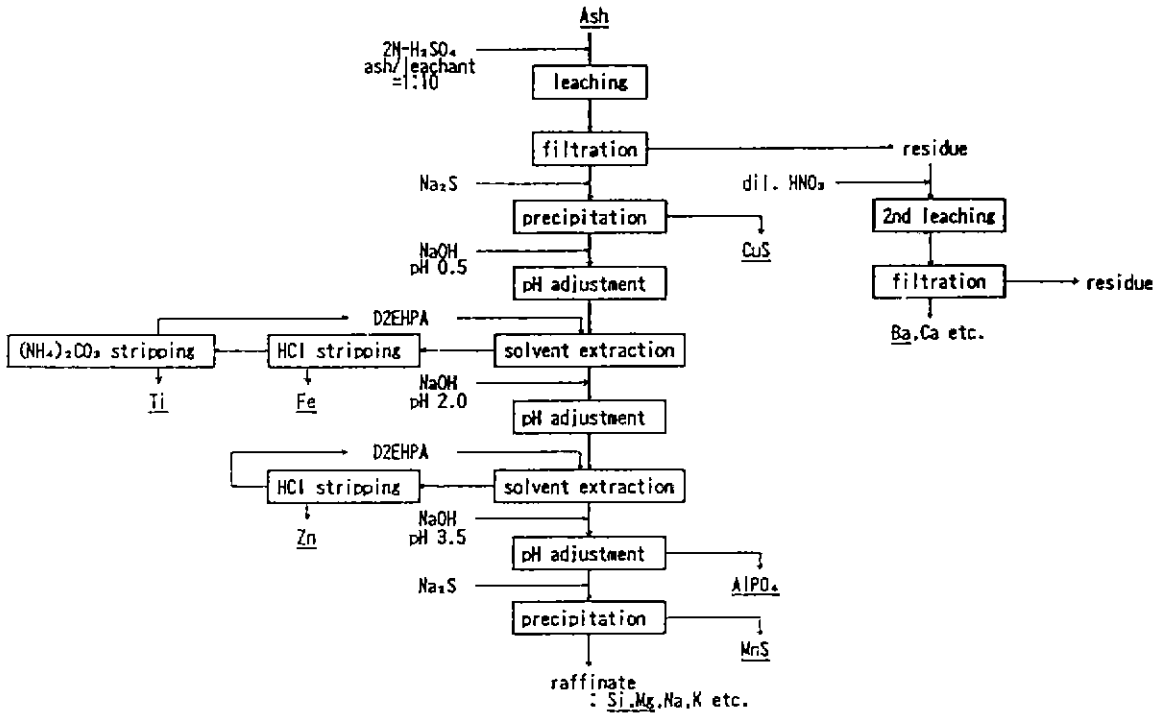


Fig.2 하수오니 소각재로부터 유가금속을 분리·회수하는 프로세스

4. 참고문헌

1)平岡正勝 등: 일본廢棄物학회지,3,217-237(1992)

2)樺田榮一,井上義朗,金鍾和,坪井泉: 일본化學工學論文集, 인쇄중 (1995)

3)金鍾和,谷山敎幸,樺田榮一: 일본화학공학회 제27회 추계대회 강연요지집, vol.1,pp.29, 春日井(1994)

4)樺田榮一,金鍾和: ibid.,vol.1,pp.30(1994)

5)김종화,문병현: 화학의 이론과 응용 (한국화학공학회 '95 춘계학술발표회 논문집), vol.1, No.1,233-237 (1995)