

다중자연낙하 공기분급에 의한 인산부산석고의 불순물제거 기술연구

배광현*, ○선일식**, 한상오**, 정권수***

한국지질자원연구원*, 한국화학시험연구원**, 금륜정제프라이애쉬(주)***

I. 서 론

국내의 폐석고는 약 430만톤 정도로 해마다 발생되고 있으며, 현재 활용되지 못하고 방치되어 있는 양만도 2,000 만톤 정도에 이르고 있어 주변환경에 큰 문제가 되고 있다. 석고자원이 없는 우리나라로서는 이의 석고자원을 최대한 활용하여 수입 천연석고의 외화절감을 이룰 뿐아니라, 현재 폐석고의 환경오염 및 자원재활용에 많은 연구가 요구된다. 이에 현재 방치되고 있는 폐석고의 대량소비가 가능한 토양개량제 및 시멘트 부원료의 활용이 무엇보다 필요하며, 그대로 방치가 가속화 된다면 폐석고가 매립된 인근 주변환경은 날로 심각한 상황에 처하게 될 것이다.

따라서 본 연구는 석고 활용을 위해 남해화학에서 화학처리하여 부산물로 발생하는 인산부산 폐석고를 효율적으로 처리하여 현재 매립지의 1,500만톤과 해마다 발생하는 연간 200만톤의 폐석고를 석고자원으로 활용하기 위한 불순물처리 후 정제석고의 활용을 목적으로 연구하였다.

일반적으로 인산부산 폐석고는 탈황석고에 비해 석고품위가 낮으며, 불순물의 함유가 문제가 되어 대량 사용하기에는 방사능, 중금속등의 불순물 제거기술이 무엇보다 필요하다.

특히 인산부산 폐석고는 화학공정에 의한 황산의 일부함유로 pH가 낮으며 인광석의 미반응 원료 중 인성분이 미량 함유되어 석고의 품위를 저하시키고 있어 석고의 자원화에 상당한 어려움이 있다. 석고가 나지 않는 우리나라로서는 폐석고를 재자원화하여 국내석고산업의 활성화를 이루어야 할 것이다.

II. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 폐석고는 여천공단에 있는 남해화학의 인산비료를 생산하고 부산물로 발생하는 인산부산석고를 수년간 인근 매립지에 쌓아 현재 수천만톤에 이르고 있는 폐석고를 사용하였으며, 이의 폐석고는 4계절 자연상태로 방치되어있어 건조, 동결, 흡습등 매우 열악한 조건에 그대로 노출되어 있어 효율적인 처리기술의 적용이 상당히 어렵다. 따라서 현실적인 처리방안에 있어서는 무엇보다도 경제적 처리가 필요하며 습식처리공정은 인근의 용수공급은 거의 불가능 할 뿐만 아니라, 운반하여 습식처리를 한다면 물류비용만도 엄청난 재원이 요구된다. 이에 습식정제 처리법 보다는 대량으로 석고를 정제처리하여 재활용하기 위해서는 효율적이고, 경제적으로 현장처리가 가능한 물리적 건식처리를 고려해야 할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 다중자연낙하 공기분급기를 적용하였으며, 이에 대한 처리의 결과에 따라 중금속 및 방사능등의 불순물 저감의 영향을 고찰하여 실험을 하였다.

다음의 Fig. -1은 폐석고의 XRD 분석을 나타낸 그림으로 Gypsum 과 Quartz 가 주성분인 전형적인 석고의 물성을 알 수 있다.

Fig. -1. XRD pattern of phosphogypsum sample.

Fig.-2는 EDAX로 정성분석한 결과이며, 그림에서도 알 수 있듯이 Ca 과 S이 주로 보이며, F 원소도 나타나 있는 것으로 보아 폐석고의 원료중에는 불소성분이 다소 함유하고 있음을 알 수 있었다. 이는 인광석을 황산에 의한 습식과정을 거치면서 액상의 인산과 부산물의 석고를 얻게되는데 이때의 화학반응식은 $(CaF(PO_4)_6 \cdot 10H_2SO_4 + n/0.1 H_2) \rightarrow 10(CaSO_4 \cdot nH_2O) + 2HF + 6H_3PO_4$ 로 인광석을 분해하여 미반응 황산화물이 존재하여 부산석고중 강산성을 갖는 미반응된 CaF₂로 부산석고내 불용성으로 존재하기 때문으로 사료된다. 아울러 폐석고 시료의 수소이온농도를 측정한 결과 평균 pH는 약 3 정도로 매우 낮은 수치를 보였으며, 이는 시료 채취시 표층에서 얻은 시료이며, 매립의 깊이 에 따라서는 다소 차이가 더 있을 것이며, 현재 자연상태로 노출되면서 빗물에 의한 폐석고의 침출수는 아주 심각할 것으로 판단된다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 입단별 구성성분

폐석고의 입도구성을 알아 보기위해 Tyler standard sieve를 사용하여 입단별 건식 사분하여 얻은 분급산물들의 입단구성비 및 화학성분을 다음의 Table-1에 나타내었다.

Table-1 Size distribution of chemical analysis from phosphogypsum

	wt. (%)	F (%)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Hg (ppm)
+28	1.5	0.7	12.8	31.1	15.0	5.6	ND	ND	ND	ND
28/35	1.0	0.6	11.2	23.1	14.4	5.0	ND	ND	ND	ND
35/48	1.5	0.5	11.6	24.1	10.3	3.8	ND	ND	ND	ND
48/65	5.5	0.6	10.4	12.1	7.4	2.7	ND	ND	ND	ND
65/100	29.4	0.5	10.2	10.7	7.3	1.5	ND	ND	ND	ND
100/200	40.2	0.5	10.0	11.7	6.3	1.8	ND	ND	ND	ND
200/325	16.7	0.4	10.3	10.8	7.3	1.5	ND	ND	ND	ND
-325	4.2	0.4	10.1	10.6	5.4	1.3	ND	ND	ND	ND

위의 입단별 화학성분에서도 알 수 있듯이 불소성분은 인광석과 반응하여 석고 정출시 미반응 인광석의 잔량이 혼합되어 미량의 성분이 잔존하여 나타난 것으로 사료되며 그 외의 Cd, Pb, Cu, Cr 등의 중금속은 48 mesh이상의 입단에서 비교적 높게 검출된 것을 알 수 있었고 100 mesh 정도의 산물에서는 낮은 수치를 보이고 있다. 그러나 입단구성비를 살펴보면 -65/+200 mesh의 산물이 전체 중량의 69.6 wt.% 정도로 비교적 많은 양의 석고가 있음을 확인 할 수 있었다. 더욱이 우려되는 As, Cd, Hg 은 검출이 안된 것으로 보아 본 연구의 남해화학 인산석고중 불순물이라 함은 불소, 카드뮴, 납등의 성분이 함유하고 있음을 알 수 있어 이들의 입단을 효과적으로 제거한다면 경제적 대량 정제처리가 가능할 것으로 사료된다.

2. 불순물 제거실험

인광석중의 방사능이 검출된다는 것은 잘 알려진 사실이며, 여러 보고서에 의하면 인광석 1톤에 우라늄(U3O8)이 약 45~360gr정도가 함유되어있어, 이를 원료로 화학처리하고 난 부산물의 석고에는 라돈이 약 10~50pCi/gr정도로 검출된다고 한다. 일본의 경우에 있어서도 약 23pCi/gr가 존재한다고 한다. 따라서 남해화학의 인산부산석고중 방사능의 저감을 위해 위의 다중 자연낙하 공기분급기에 의한 건식처리 결과는 다음의 Table- 2 과 같다.

Table- 2 Results of radiation values by multi air classifier

Products	radiation (pCi/g)
Sample	12.8
Cyclone 1	13.9
Cyclone 2	8.1
Cyclone 3	9.8

위의 표에서도 알 수 있듯이 인산부산석고 원료의 평균 방사능 측정의 라돈 값은 12.8 pCi/g였으며, 공기분급기에 의한 제거 실험에서도 cyclone 1에서 얻은 산물의 측정치는 13.9pCi/g 및 cyclone 2에서는 8.1pCi/g 로 나타났다. 이는 공기분급기의 입단구성에 있어 비교적 굵은 입단에서 그 수치가 다소 높은 것으로 나타난 것은 앞서 설명하였듯이 인광석이 아직도 존재하고 있기 때문인 것으로 생각되어지며 cyclone 2에는 8.1pCi/g으로 10 pCi/g 이하로 저감됨을 확인할 수 있었다. 또한 이의 측정치는 인광석이 주원료로 사용되어지기 때문에 수년간 동일한 인광석을 수입하여 사용된 것으로 볼 수는 없으며, 미국, 중국, 태국등 인광석의 수입국마다 방사능 수치는 현저히 다를 것으로 추측되어져 본 연구에 의한 방사능 측정치를 한정 지을 수는 없다. 아울러 세계적으로 방사능의 함유정도에 따라 석고의 활용가능 규제는 다소 차이가 있을 것으로 판단되며 국제적으로 적용되고 있는 건축재료의 방사능평가에서는 ^{232}Th 와 ^{40}K 의 방사능도 포함된다고 하며, 건축재료로서의 적합성 평가는 다음의 식을 보편적으로 이용하는데 즉, $F_1 = 0.00027 S_k + 0.0027 S_{Ra} + 0.0043 S_{Th} \leq 1.0$ $F_2 = S_{Ra} \leq 185 \text{ Bq/kg}$ ($\approx 5 \text{ pCi/g}$) 로서 여기에서, S_k , S_{Ra} , S_{Th} 는 각각 ^{40}K , ^{226}Ra 및 ^{232}Th 의 비방사능(specific activity)으로서 단위는 Bq/kg이다.

아울러 본 연구의 목적하는바 토양으로의 활용함에 있어서, 표토에는 지표에서 15cm까지 평균 값 제한(Ra-226)으로는 5 pCi/g(0.2 Bq/g) 이며, 지표로부터 15cm에서 30cm 까지의 평균값 제한(Ra-226)에는 15 pCi/g(0.6Bq/g) 정도로 활용 가능하다고 알려져 있다.

따라서 위의 방사능 검출에 나타난 결과로 볼 때 토양에 활용한다면 토양과의 배합비나, 첨가제의 혼합 살포한다면 그 수치는 더욱 희석될 것으로 생각된다.

3. 다중자연낙하 분급실험

일반적인 공기분급기의 종류는 여러 가지로 알려져 있다. 그러나 광물의 종류 및 물성에 따라 효율적인 분급기 적용을 잘 파악하여야 할 것으로 사료된다. 본 연구에서 적용한 분급기로는 싸이클론의 공기흡입방식으로서 일반적인 폐쇄 공기흡입이 아닌, 개방식으로서 일차 공기 선회에 의해 크고 작은 입자를 나누며, 나뉘어진 비교적 작은 입단을 2차로 공기흐름의 방해받지 않고 다시 원심력에 의해 아주 초미립의 입단을 선별분리하는 장치이다. 본 기기는 순수한국형 원심분리법에 의해 고안된 여러개 싸이클론이 장착된 다중 자연낙하 방식으로 불순물을 가장 효율적으로 제거할 수 있으며, 대량으로 처리할 경우도 기계적 안정성과 운전비가 양호하여 외국의 공기 분급기와는 많은 차이점을 보이고 있다.

따라서 위의 다중 자연낙하 공기 분급기의 공기흡입에 의한 공기선회의 회전력(r.p.m.)의 영향에 따라 석고중 불순물 제거를 위한 실험 결과를 다음의 Table- 3에 나타내었다.

Table- 3 Results of seed rotation by multi air classifier

Products r.p.m.		cyclone 1	cyclone 2	cyclone 3
1,200	kg	16.7	2.2	1.5
	wt. %	83.5	11.0	7.5
	μm	90.7	6.4	4.1
900	kg	5.7	3.8	0.5
	wt. %	57.0	38.0	5.0
	μm	111.1	45.0	3.9
600	kg	2.3	11.7	1.0
	wt. %	15.3	78.0	6.7
	μm	141.4	95.3	3.4
300	kg	1.5	12.5	1.0
	wt. %	10.0	83.3	6.7
	μm	150.2	98.2	3.5

위의 결과에서 알수 있듯이 r.p.m. 의 영향에서 공기의 회전력을 증가할수록 Cyclone 1의 산물이 점점 증가하는 것을 볼 수 있으며, Cyclone 2의 실수율은 600 r.p.m.에서 78.0 wt.%를 얻었다. 앞서 나타낸 바와 같이 굵은 입단에서는 미반응된 인광석등의 불순물이 비교적 많이 존재하고 있어 Cyclone 1에서 분급된 산물이 Cyclone 2에서 다시 입단분리가 이루어져 회전력의 효과로 간단히 입단의 선별이 이루어졌다. 또한 초미립의 평균입도 약 $6\mu\text{m}$ 정도는 r.p.m. 증가에 관계없이 일정한 양을 얻을 수 있었다.

IV. 결 론

1. 인산부산석고중 불순물은 주로 Cd, Pb, Cu, Cr정도이며, 불소의 함유량이 약 0.5 wt.% 존재하고 있었고, 수소이온농도도 pH3 정도였다.
2. 방사능 라돈의 측정치는 원료평균 12.8pCi/gr였으며, 건식처리하여 얻은 산물에서는 8.1pCi/gr로 다소 저감되어져 토양객토제로 활용할 경우 토양과 혼합하면 다소 수치가 회석될 것으로 사료된다.
3. 다중 자연낙하 공기 분급기에 의한 정제석고의 실수율은 600r.p.m.에서 약 78.0wt.% 및 $95\mu\text{m}$ 의 입단을 얻을 수 있었다.

따라서 경제적 정제처리기술로 환경오염 방지 및 석고 재 자원화 활용으로 폐기물이 아닌, 양질의 석고광산을 우리나라가 갖게되는 자원이 될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Aspergillus parasiticus Growth and Aflatoxin Synthesis on Florunner Peanuts Grown in Gypsum-Supplemented Soil - Cindy Reding & et al. Joue. of Food Protection Vol.56, 1993
2. Infiltration in Response to water Quality, Tillage and Gypsum - R.L.Baumhart, et al.- Soil Sci. Soc. Am. J 5 : 261-266, 1992
3. Change in Infiltration and Ion Exchange Subsequent to Gypsum Application to a Japanese Acid Soil. - Taku Nishimura
4. 패각, 석탄회 및 석고 시용이 배수관과 미질에 미치는 영향, 하오성, 한토비 97. Vol 30-3
5. 시설재배논에서 석탄회, 석고, 패각 시용이 토양화학성과 배추의 생육에 미치는 영향, 하오성 한국환경농학회지 17-1, 1998
6. 석고시용이 땅콩의 양분흡수와 생육 및 수량에 미치는 영향, 최영진, 유인수 농사시험연구 논문집 91
7. 석고 및 미량 요소시비가 땅콩근류균 점종효과에 미치는 영향, 이재성, 농사시험연구논문집 1990
8. 석고시용이 ORCHARD GRASS의 양분 흡수 및 건물수량에 미치는 영향, 윤송강, 한국초지학회지 1990