

急冷鑛滓의 肥料化에 關한 研究

I. 急冷鑛滓의 特性

愼齊晟, 林東圭, 金萬壽

Utilization of Blast Furnace Slag Quenched with Water as a Source of Silicate Fertilizer

I. Physico-chemical and Mineralogical Characteristics

Jae-Sung, Shin, Dong-Kyu Lim, and Maun-Soo Kim

Institute of Agricultural Sciences

Summary

This paper was prepared to characterize a physico-chemical and mineralogical examination on blast furnace slag as a source of silicate fertilizer, which was quenched with high pressure water stream in process of iron refinery at Pohang Iron and Steel Manufacturing Inc.

Quenched slag was more coarse in particle size compared to present commercial silicate fertilizer milled from air-cooled slag and mostly generated in size of 1 to 2 mm. The total chemical composition of quenched and air-cooled slags was same but mineralogical composition was quite different. The former was composed of amorphous materials resulting in more soluble silica content, however, the latter contained dominantly crystalline minerals such as akermanite, gehlenite and wollastonite which meant less soluble ones.

Latent cementing property and angular surface of grain of the slag made it difficult to apply the slag directly, however, it could be used as a source of silicate fertilizer and soil ammendment.

緒 論

珪酸은 水稻에서 窒素의 10倍以上 吸收되는 元素로서 水稻의 收量을 向上시키는데 있어 珪酸質肥料는 絶對的으로 必要한 肥料로 認定되어 있다.

우리나라 畚土壤의 有効珪酸 含量은 目標值 130 ppm의 折半인 70ppm 밖에 되지 않아 1960年代 以來 珪灰石 및 珪酸質肥料(鑛滓)를 꾸준히 施用하여 왔다.

現在 珪酸質肥料資源으로서는 天然珪酸 塩鑛物인 珪灰石(wollastonite)과 製鐵鑛滓(Blast furnace slag)로 大別되고 있다.

珪灰石肥料는 埋藏量이 限定되어 있고 採鑛, 選別, 粉碎하는 過程에서 費用이 많이들어 製造하는 데에 는 不利한 點이 많으며 珪酸質肥料는 製鐵副産物로

副生되는 鑛滓를 粉碎하여 製造하므로 珪灰石 肥料에 比해서는 利點이 많다. 現在 流通되고 있는 珪酸質肥料의 原料는 浦項製鐵에서 나오는 徐冷鑛滓(Air-cooled slag)로 熔融狀態의 鑛滓를 徐徐히 冷却시키므로서 덩어리(塊) 狀態로 産出되며 鑛滓의 構成分은 CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ 등이 一定한 比率로 組合을 이루어 結晶構造를 지닌 固溶體를 形成하고 있다. 이와같은 徐冷方法外에 製鐵工業의 發達로 鑛滓를 새로히 急冷으로 處理하는 方法이 開發되어 이 方法에 依해 産出된 鑛滓를 急冷鑛滓(Quenched slag)라고 한다. 이는 熔融 Slag에 加壓水를 噴射하여 急冷 粒狀化(水碎)한 것으로서⁽⁶⁾ 徐冷鑛滓와 같이 加工處理를 하지 않고도 活用이 可能하게 되어 있다.⁽²⁾

本 研究은 急冷鑛滓를 既存 珪酸質肥料와 對比하

여 급냉장쇄의 특성을 調査하고 우리나라 土壤의 不足한 珪酸을 供給할 資源으로의 可能性을 檢討하였다.

材料 및 方法

浦項製鐵 第4 爐에 連結된 Hopper에서 나온 급냉장쇄를 供試하였다.

장쇄의 物理化學的·鑛物學的 特性分析은 農技研 標準 分析 方法에 準하여 分析하였으며 水硬化된 급냉장쇄의 成分含量은 野積되어 水硬化된 試料를 採取 分析하였다. 1N-NaOAC 可溶珪酸 含量의 經時的 變化는 500ml Plastic beaker에 粒度別로 10g씩 取하고 150ml의 供試溶液을 加한 다음 알루미늄 種 以 上 28±2℃에 保存하면서 調査하였다.

結果 및 考察

급냉장쇄는 撤水方法으로 冷却하므로 空氣中에서 自然히 식히는 徐冷장쇄에 比하여 水分含量이 많다. Hopper로 부터 나온 급냉장쇄는 水分含量이 25% 程度이고, 급냉장쇄는 이와같이 물을 使用하여 冷却시켰다고 해서 水滓라고도 한다. 25% 以上 含有한 水分은 Bulk로 輸送하는 동안 10% 以上이 除去되고 10% 程度는 남게 된다. 10%의 水分含量으로는 取扱하는데 큰 不便은 없었다.

급냉장쇄는 市販 珪酸質肥料에 比하여 粒子가 굵은 것이 特色이다. 급냉장쇄로 製造한 珪酸質肥料

의 粒度別 分布는 表1과 같다.

급냉장쇄는 -10+28 mesh에 粒子 大部分이 걸리는데 比해 珪酸質肥料는 -40+60 mesh와 -60+80 mesh 사이에 分布하였다. 한편 2mm以上(10mesh) 되는 粒子가 급냉장쇄에서는 15%나 되어 粗粒質 粒狀으로 보인다. 이와같이 장쇄間의 物理的 特性은 差異가 뚜렷하나 鐵鑛石, 石灰石 等 投入原料가 同一하기 때문에 副生된 장쇄의 化學的 成分 含量은 大体로 類似하였다. (表2)

全成分 含量에서 보는 바와같이 두 장쇄間에는 差異가 크지 않았으며 多少의 差異는 冷却方法에 따른 鑛物構造와 構成分의 揮散損失等 差異에 基因된 것으로 생각된다. 한편 可溶性成分 含量은 두 장쇄間 差異가 컸다. 即 1/2N-HCl 可溶成分 含量을 보면 (表3) 급냉장쇄가 徐冷장쇄에 比하여 SiO₂, CaO, Al₂O₃ 等 多量含有 成分이 높았으며 이는 두 장쇄의 結晶化 差異에 基因된 것으로 判斷된다.

徐冷장쇄는 空氣中에서 徐徐히 冷却하여 結晶化가 90% 以上 達했고 급냉장쇄는 結晶化될 時間的 餘裕가 없어 5~10%에 不過하였다. 徐冷장쇄에서는 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 等 장쇄의 主要成分이 쉽게 溶出되지 않는 結晶性 鑛物을 形成한데 比해 급냉장쇄에서는 鑛物의 結晶度가 낮아(Amorphous) 溶出이 빠른 것으로 보여진다.⁽⁴⁾

1/2N-HCl은 比較的 鑛物을 分解浸出하는 힘이 커서⁽³⁾ Gehlenite와 같이 弱酸에는 浸出溶解되기 어려

Table 1. Particle size distribution of quenched slag and commercial silicate fertilizer milled from air-cooled furnace slag

	+10	-10+28	-28+40	-40+60	-60+80	-80+100	-100	total
	←----- mesh -----→							
Quenched slag	15.2	67.0	4.5	7.0	1.6	3.3	1.4	100
Milled slag	-	19.8	5.2	23.5	24.7	5.8	21.0	100

Table 2. Chemical composition of slags

	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	pH (1:5)
	←----- % -----→								
Quenched slag	37.1	40.4	5.2	0.4	0.5	13.3	4.7	0.01	9.7
Milled slag	36.0	37.9	5.2	0.4	0.3	15.7	2.0	0.05	10.7

Table 3. 1/2N HCl soluble nutrient composition

(unit : %)

		1/2 N-HCl Soluble						
		SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
+10	(Q. S.)*	28.81	34.98	1.72	0.36	0.20	8.05	4.50
mesh	(A. C. S.**)	24.51	24.18	6.10	0.38	0.65	3.37	8.48
-10+28	(Q. S.)	33.50	37.15	4.18	0.42	0.25	10.82	4.93
mesh	(A. C. S.)	26.50	25.55	5.39	0.63	0.66	6.29	6.80
-28+40	(Q. S.)	34.25	38.27	3.48	0.45	0.27	11.89	4.91
mesh	(A. C. S.)	26.57	31.33	3.88	0.64	0.66	10.17	5.43
-40+60	(Q. S.)	35.50	39.96	3.53	0.46	0.34	12.76	4.75
mesh	(A. C. S.)	28.88	28.25	5.95	0.63	0.65	9.19	4.85
-60+100	(Q. S.)	35.63	41.22	2.62	0.47	0.42	14.50	4.52
mesh	(A. C. S.)	30.32	28.67	5.95	0.63	0.61	10.00	4.52
Quenched Slag		31.75	34.00	4.18	0.41	0.24	9.21	5.99
Milled Slag		26.88	26.99	5.65	0.63	0.61	8.69	4.64

* Quenched Slag

** Air-cooled Slag

은 성분도 쉽게 용출된 것 같다. 따라서 SiO₂, CaO, Al₂O₃ 등을 함유한 난용성 광물의 상당량이 1/2 N-HCl 용액에 용출된 것으로 판단된다.

1 N-NaOAc 용액에 용출된 규산 함량 역시 급냉 용출에서 높았다. 1 N-NaOAc 용액의 용출하는 힘은 Na⁺와 CHCOO⁻ 전하의 교환 용출력에 의하여 결정되므로 용출 중의 난용성 광물(Gehlenite)은 일반적으로 쉽게 용출되지 않는 것으로 되어 있다.⁽¹⁾ 실제로 1/2 N-HCl 용액에 용출된 규산 함량에 비하여 1 N-NaOAc 용액에 용출된 규산 함량은 매우 낮았다. 또한 1 N-NaOAc 용액에 용출된 규산의 시간적 함량 변화를 보면(그림 1) 초기 용출 속도는 급냉 및徐冷 용출 모두 급격히 증가되었으며 1주일 후에 평형에 도달하였다. 급냉 용출(-60+100 mesh)의 경우 용출된 규산 함량은 3.39% 이었고 10일 후

용출된 양은 3%이었으므로 초기에 용출된 양의 대부분(90%)이 용출되는 것으로 나타났다. 이와같은 결과는尹⁽⁷⁾의 실험 결과와도 일치된다. 또한枸橼酸 암모늄 용액(pH 4.5)에서도 규산·石灰·苦土·알루미늄의 용출률이 급냉 용출에서 높았다는 보고⁽¹⁾⁽³⁾로 미루어 보아 급냉 용출에서 성분의 용출이 빠른 것으로 볼 수 있다.

이와같은 결과는 급냉 용출에서는 냉각 과정이 매우 짧아 용출의 주요 성분인 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 등이 새로운 결정성 광물을 형성할 시간이 없는 반면徐冷 용출에서는 결정성 광물을 형성해서 용출률에 차이를 준 것으로 판단된다.

그림 2의 X-선 회절 분석 결과에 의하면 급냉 용출에서는 결정성 광물이 전혀 형성되지 않았으며徐冷 용출에서는 새로운 결정성 광물인 Melilite(Gehlenite, CaAl₂Si₂O₇)와 Akermanite Ca₂MgSi₂O₇의 고체, 灰長石(Anorthite, CaO·Al₂O₃·2SiO₂), 규산 2 석

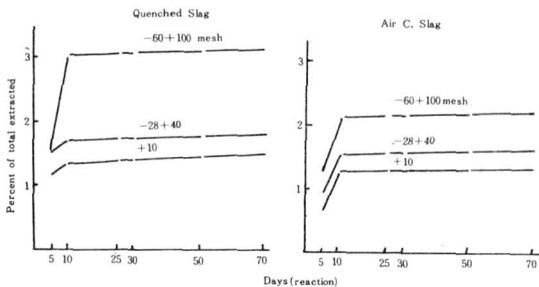


Fig. 1. Changes in 1N-NaOAc extractable silica in incubated system of 28 ± 2°C

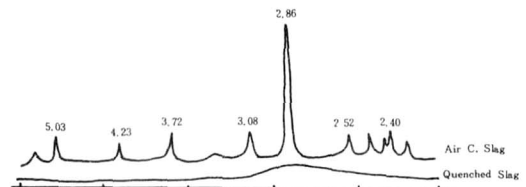


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of quenched and air-cooled furnace blast slags

灰(Dicalcium silicate, $2CaO \cdot SiO_2$), 硅灰石($CaO \cdot SiO_2$) 등이 確認되었다.

또한 徐冷鑛滓의 Thin Section(薄片)을 顯微鏡으로 觀察해보면 主鑛物인 短柱狀 Melilite 結晶外에 硅灰石, 硫化物 등이 確認되었다. (그림 3)

其他 鑛滓에는 重金屬石灰化合物($CaTiO_3$), 珪酸 3 石灰(Ca_3SiO_5)와 Merwinite($Ca_3MgSi_2O_8$) 등이

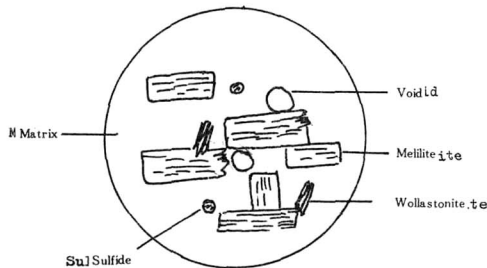


Fig. 3. Drawing of a thin section of air-cooled slag

Table 4. Chemical composition of sandy and cemented forms of quenched slag (unit : %)

	1N-NaOAC Soluble			Water Soluble		
	CaO	MgO	Alkali	CaO	MgO	Alkali
Slag (sandy)	6.94	0.30	7.36	0.07	0.02	0.10
Slag (cemented)	11.78	0.76	12.84	0.80	0.08	0.91

摘 要

製鐵鑛滓로 副生되는 急冷鑛滓를 珪酸質肥料 資源으로의 活用性을 檢討해 보고져 浦鐵(株)의 急冷鑛滓를 供試하여 理化學的, 鑛物學的 特性을 調査한 結果는 다음과 같다.

急冷鑛滓의 粒子는 主로 모래알 크기로(1~2mm) 副生되며 徐冷鑛滓로 製造한 現 市販 珪酸質肥料에 比하여 粗粒質이었으며 急冷하므로서 鑛物組成이 無晶質로 徐冷鑛滓의 結晶鑛物과 對照的이었다. 可溶性珪酸 含量은 急冷鑛滓에서 높았으며 反對로 徐冷鑛滓에서는 結晶性鑛物인 Akermanite, Gehlenite, Wollastonite을 多量 含有하고 있어 可溶珪酸 含量이 낮았다.

急冷鑛滓의 水硬性 및 粒子의 모서리가 銳利하기 때문에 直接施用할 경우 注意를 必要로 하나 珪酸質肥料 資源으로서의 活用은 可能할 것으로 思料된다.

引 用 文 獻

1. 安藤淳平, 竹村和夫, 三幣正巳. 1981. 製鐵高炉さいの構造. 日土肥誌, 52 : 523-529.
2. 花田光雄. 1977. 高炉スラグの生産と用途. 石膏と石灰, 147 : 31-36.
3. 越野正義, 二宮啓輔, 田中房江, 中島秀治. 1983. 肥料分析法(1982年版)における主要改正点. 日土肥誌, 54 : 363-370.
4. 林東圭, 愼齊晟, 朴英善. 1981. 鑛滓의 活用度 増進에 關한 試驗. 農業技術研究所 試驗研究報告書 化學部篇 : 9-36.
5. 湊 秀雄. 1977. 高炉スラグの鑛物組成. 石膏と石灰, 147 : 22-30.
6. 浦鐵. 1980. 鐵鋼 Slag. 浦項綜合製鐵株式会社, pp 46.
7. 尹錫權. 1970. 珪酸物質의 資源別 肥効試驗. 農業技術研究所 試驗研究報告書, 216-232.