

고로수재슬래그로부터 高純度 질산칼슘 回收에 關한 研究

† 兪正根 · 李晚承* · 金慶洙** · 崔承薰***

한서대학교 화학공학과, *목포대학교 신소재공학과, **한국생산기술연구원, ***서남대학교 환경화학공학부

Recovery of High Purity Calcium Nitrate from Blast Furnace Slag

† Jeong Kun Yoo, Man Seung Lee*, Kyung Soo Kim* and Seung Hoon Choi**

Department of Chemical Engineering, Hanseo University

**Department of Advanced Material Science and Engineering, Mokpo National University*

***Korea Institute of Industrial Technology*

****Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Seonam University*

요 약

제철산업에서 발생되는 고로수재슬래그로부터 고순도 질산칼슘을 회수할 수 있는 독창적인 자원화 공정을 위한 개념과 실험결과를 수록하였다. 먼저 고로수재슬래그를 질산과 반응시킨 후, 불용성의 실리카를 분리하였고, 생석회를 첨가하여 여액의 pH를 6~8 범위로 조절하여 Fe, Al, Mg 등의 불순물을 침전, 여과 분리시켰으며, 고농도의 질산칼슘여액을 결정화시킴으로써 비료 등으로 활용될 수 있는 순도가 98% 이상인 고부가가치성 질산칼슘 4수화물 결정을 회수하였다.

주제어: 고로수재슬래그, 질산, 질산칼슘 4수화물, 슬래그의 자원화, 비료

Abstract

Concepts and experimental results for the unique utilization process which we could obtain the high purity calcium nitrate from blast furnace slag in the steel industry are described. Firstly we reacted the blast slag with nitric acid and separately removed the insoluble silica by filtration. We adjust the pH of filtrate to 6~8 with calcined lime, and then precipitated out the metal components like Fe, Al, Mg in the forms of hydroxides. Consequently concentration of the mother liquor and crystallization processes make us obtain the high purity (>98 wt%) calcium nitrate tetrahydrates, which is expected the valuable fertilizers.

Key words: blast furnace slag, nitric acid, calcium nitrate tetrahydrate, utilization of slag, fertilizer

1. 서 론

제철소에서 부생되고 있는 폐기물 중 슬래그는 연간 천만톤에 육박하는 막대한 양이 배출되고 있어 이를 보다 적절하게 재활용하는데 많은 관심이 집중되고 있다. 슬래그는 크게 고로슬래그와 제강슬래그로 나누어지는데, 제강슬래그는 재활용율이 높지 않은 반면, 고로슬래그는 현재 대부분 시멘트 원료나 콘크리트 제품의 원료

로 재활용되고 있다. 이는 수경성이 뛰어나고, 철성분 함량이 적은 장점 때문이며, 고로슬래그중에서도 분쇄비용이 상대적으로 적은 수재슬래그가 괴재슬래그보다 선호되고 있다. 이와 같은 슬래그의 재활용 분야는 편협되었다고 생각되어지며 단순한 물리적 가공에 의한 토복 분야 원료가 아닌 특별한 처리기술이나 고도의 부가가치를 창출할 기술을 개발하여 다양한 분야로 재활용할 필요가 있다.¹⁻³⁾

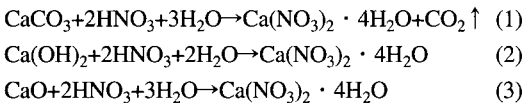
한편 질산칼슘은 농업과 다양한 산업분야에 사용되어 왔는데 최근 들어서 이의 수요량은 점차 증가하고 있는

† 2003년 8월 1일 접수, 2004년 3월 3일 수리

† E-mail: jkyoo@hanseo.ac.kr

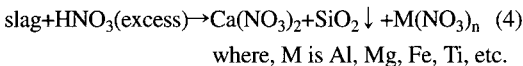
추세이다. 현재 우리나라에서 질산칼슘의 용도는 점점 확산되고 있는 수경재배에 있어서 수용성 비료로 가장 많이 사용되며, 콘크리트 혼화제의 일종인 방청제, 불꽃놀이용 폭약제조, 염색 가공제 및 산화제 등으로 사용된다. 특히 비료로서는 질산성 질소(NO₃⁻-N)의 함량과 칼슘의 함량이 높아서 식물의 생육에 대한 영양소를 갖추고 있으며 그 외에 나머지는 전량 결정수로 이루어져 있어서 부작용이 거의 없는 좋은 비료이지만 가격면에서 농가에 많은 부담을 주고 있는 실정이다.

현재 국내의 질산칼슘 제조방법은 석회석, 소석회, 생석회 등을 질산에 반응시키는 방법으로서 반응식은 아래와 같다.



위 세 가지 방법 중 석회석이 가장 저렴하지만 CO₂ 가스의 대량 발생 및 갑작스런 용액의 부피 팽창 등과 같은 문제점을 안고 있다.

본 연구의 목적은 현재 사용되고 있는 칼슘의 원료물 질인 석회석, 소석회, 생석회 대신에 고로수재슬래그를 이용하게 되는 것이다.^{4,7)} 아래와 같은 반응에 의해 질산칼슘액과 실리카가 생성되고, 생성된 불용성의 실리카를 여과하고 난 후, 그 여액으로부터 질산칼슘결정을 회수하게 되는 것이다.



슬래그는 복합적인 산화물 형태이므로 과잉의 질산으로 금속성분을 용출시키고 산에 용해되지 않고 발생하는 실리카는 1차 여과하여 분리하여 따로 제폭화한다. 여과된 용액은 질산칼슘용액 및 M(NO₃)_n (M=Al, Mg, Fe, Ti, 등) 및 과잉의 질산이 혼재되어 있으며, 이 과잉의 질산을 회수 또는 처리하는 별도 공정보다는 이

Table 1. Solubility product constants of metal hydroxides⁸⁾

alt	Solubility Equilibrium	Ksp
CaCO ₃	CaCO ₃ (s) ⇌ Ca ²⁺ (aq) + CO ₃ ²⁻ (aq)	9×10 ⁻⁹
Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ (s) ⇌ Ca ²⁺ (aq) + 2OH ⁻ (aq)	6.5×10 ⁻⁶
Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂ (s) ⇌ Mg ²⁺ (aq) + 2OH ⁻ (aq)	7.1×10 ⁻¹²
Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂ (s) ⇌ Fe ²⁺ (aq) + 2OH ⁻ (aq)	2×10 ⁻¹⁵
Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃ (s) ⇌ Fe ³⁺ (aq) + 3OH ⁻ (aq)	1.1×10 ⁻³⁶
Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ (s) ⇌ Al ³⁺ (aq) + 3OH ⁻ (aq)	2×10 ⁻³³

용액에 CaO 또는 Ca(OH)₂를 추가로 첨가하여 질산칼슘의 수율을 높인다. 이 과정에서 용액의 pH 조절을 통해 M(NO₃)_n 불질들은 용해도적상수(solubility products) 값이 작은 수산화물 침전으로 분리할 수 있게 한다. 이들 수산화물의 용해도적을 Table 1에 수록하였다.⁸⁾

이 수산화물 침전을 여과한 후에 모액으로부터 고순도의 질산칼슘 4수화물 결정을 얻게 된다.

2. 실험방법

2.1. 원료물질 및 제조공정

본 실험에 사용된 슬래그는 P 제철사의 고로슬래그⁹⁻¹¹⁾ 중 수재슬래그로서, 별도 적치장에 야적된 상태의 것을 사용하였으며, 이를 분쇄과정을 거친후 일정 입도물질만을 회수하여 실험에 사용하였다.

여러 고로에서 나오는 수재슬래그의 구성성분은 Table 2에 수록한 바와 같으며, 그 중 실험은 제2고로 수재슬래그를 주된 원료로 사용하였고 슬래그를 체분리하여 입자크기가 50~140 mesh(0.3~0.1 mm)인 분말 슬래그를 실험에 사용하였다.

슬래그와 질산의 반응에있어서 반응기의 용량은 2L, 슬래그와 질산용액은 무게비 1:2로 하고 반응시간은 20분 동안 반응시켰다.

질산과의 반응을 통해 고로수재슬래그로부터 질산칼

Table 2. Chemical composition of raw blast furnace slag.

(unit : wt%)

항목	고로	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Zn
수재	1 고로	0.54	33.57	40.70	6.93	13.63	0.015	0.65	0.002
	2 고로	0.65	32.30	41.56	7.16	13.99	0.010	0.62	0.001
	3 고로	0.58	32.79	40.28	7.52	13.13	0.009	1.66	0.002
	4 고로	0.55	32.56	41.14	7.29	13.65	0.011	1.24	0.002
	corex	0.83	34.06	40.07	10.31	11.08	0.007	0.37	0.002

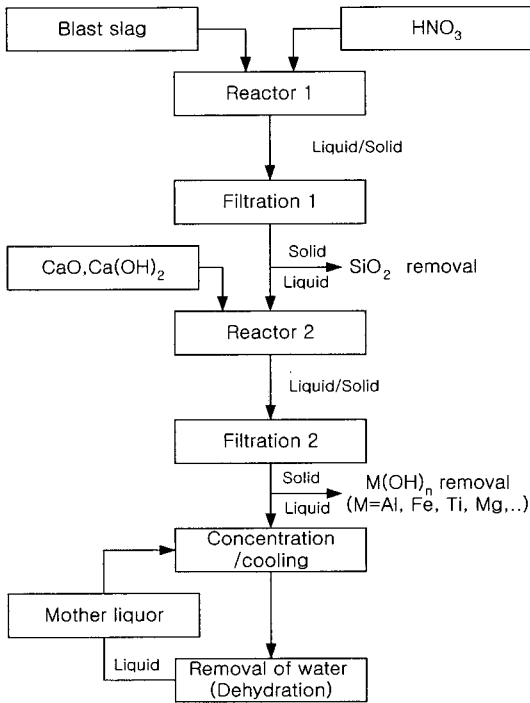
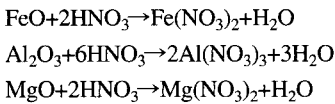


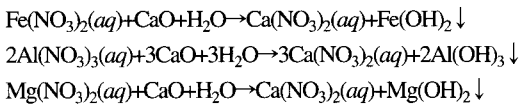
Fig. 1. Flow diagram for synthesis of calcium nitrate with slag.

습 4수화물을 제조하는 공정에 대한 순서도를 Fig. 1에 수록하였다.

고로수재슬래그와 질산의 반응후, 불용성인 실리카를 우선 여과 분리하면 반응여액에는 질산칼슘외에도 고로수재슬래그중 소량 함유된 금속들의 질산염이 포함되어 있다.



과잉반응물의 질산을 분리하기 보다는 여기에 생석회(국내 오미아코리아 제품)를 일정량 첨가하여 용액의 pH를 6~8로 조절하며, 이때 금속성분들은 다음과 같은 반응식에 의해 수산화물 형태의 침전으로 분리, 제거된다.



2.2. 결정화반응 및 분석

반응여액으로부터 타 금속성분이 수산화물 형태의 침

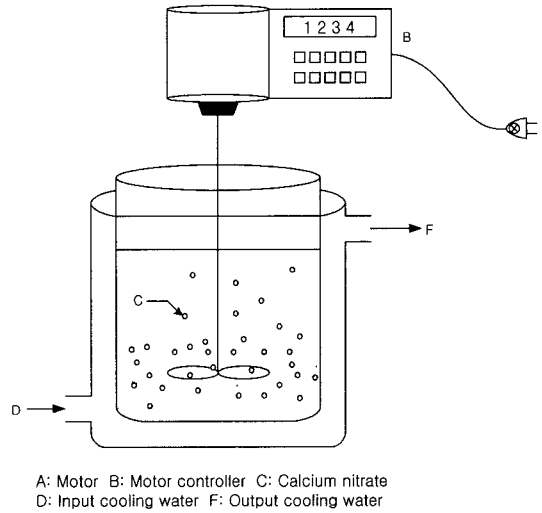


Fig. 2. Apparatus for crystallization of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

전으로 분리된 후, Fig. 2와 같은 결정화반응장치에서 질산칼슘결정을 회수하는데, 용기의 크기는 2 L 정도이며 용기 외부에 냉각수가 순환되는 자켓형 장치를 제작 실험에 사용하였다.

질산칼슘 용액이 농축된 상태에서 용액을 냉각하여 결정을 정출하게 되는데, 농축과정서 가열된 용액이 장치 안으로 들어오면 교반기로 용액을 고르게 저어주면서 냉각형 항온수조로부터 나오는 냉각수로 사용하여 용기의 외벽에서 냉각을 시킨다. 농축된 용액이 고르게 냉각되면 35°C부근에서 결정이 정출되기 시작한다.

반응생성물인 질산칼슘결정의 순도는 중요한 목표 특성치로서, 반응을 통해 제조 회수된 질산칼슘의 순도는 I.C.P.(OPTIMA 3000XL, Perkin-Elmer사)를 이용한 기기분석과 화학분석 EDTA 적정법을 병행하여 측정하였다.¹²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산칼슘 농축용액의 비중

질산칼슘용액으로부터 질산칼슘 4수화물 결정을 정출함에 있어서는 농도의 영향은 냉각온도와 함께 가장 중요한 요인중의 하나이다.

이 같은 액상의 농도는 결정화 공정중에서는 함량의 추정과 계산에 의해 추정하는 것보다 용액의 비중을 측정함으로써 추정하는 방법이 훨씬 편리하므로 이에 대한 기본 자료를 구축하는 것이 필요하다. 이를 위해서

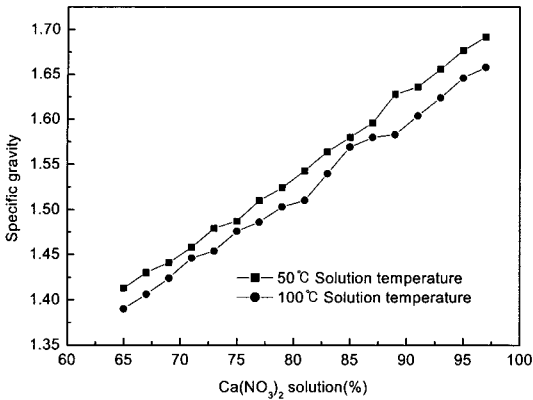


Fig. 3. Relations of specific gravity and concentrations of calcium nitrate solution.

질산칼슘 시약을 사용하여 이의 농도를 달리 하면서 순수한 물에 용해하여 각각 50°C, 100°C 온도에 따른 비중을 측정하여 이를 Fig. 3에 나타내었으며 모든 용액의 농도에 따라 비중이 같은 기울기로 비례하는 것을 알 수 있었다.

3.2. 용액의 농도, 온도, 냉각시간의 영향

본 실험에서는 고로수재슬래그와 질산의 반응에 의해 생성된 반응여액으로부터 질산칼슘 결정을 정출하는 공정에 대해 가장 효율적이고 경제적인 조건을 찾아보고자 하는 것이며 이를 위해 질산칼슘 용액의 농도, 생성 시간, 냉각온도 등이 미치는 영향을 중점적으로 실험 연구하였다.

Fig. 4에는 반응여액인 질산칼슘 용액의 비중을 1.46으로 맞춘 후, 농축해가면서 비중(농도, 함량)의 변화에

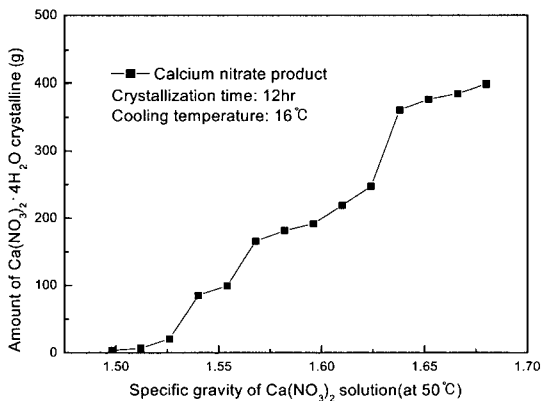


Fig. 4. Variation of amounts of Ca(NO₃)₂ crystalline with specific gravity of Ca(NO₃)₂ solution.

따른 질산칼슘의 결정 생성량에 대한 실험 결과를 나타내었다. 이때 용액 전체가 냉각수의 온도와 같게 되는 시간은 7시간 정도 소요되었지만 본 실험에서는 균일한 냉각과 결정생성의 충분한 조건을 위해 12시간에 걸쳐 냉각한 다음 결과를 측정하였다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 용액 비중이 1.50 정도에서부터 결정이 정출되기 시작했고 비중의 증가에 따라 꾸준히 상승하는 경향을 보이다가 1.63에서 급격히 증가하는 경향을 보였으며 그 이후에는 비교적 완만하게 생성됨을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 반응여액으로부터 가장 효율적으로 많은 양의 질산칼슘 결정을 회수하기 위해서는 비중을 1.63~1.65까지 농축하여 결정을 정출하는 것이 유리하다는 것을 확인할 수 있었다. 비중 1.63~1.65은 농도 85~90%에 해당하는 영역이다. 따라서 이러한 실험결과를 바탕으로 향후의 결정화 실험은 이 농도내의 영역을 기준으로 하여 80%, 85%, 90% 용액농도 범위에서 다른 결정화 공정변수에 대해 조사해보았다.

질산칼슘의 반응 용액을 80%, 85%, 90%로 각각 농축한 다음 이 농축액의 온도에 따른 질산칼슘의 결정생성량의 변화를 조사하기 위해, 농축액의 온도를 냉각형 항온수조를 사용하여 30~10°C까지 변화시켜가며 정출되는 질산칼슘 결정의 양을 측정하여 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 용액의 예상대로 고농도에서의 결정의 생성량이 높았고, 결정화 온도가 점차 낮아짐에 따라 질산칼슘 결정의 생성량은 점점 증가하는 추세를 보였으며 그 차이는 온도가 30°C보다 10°C에서 질산칼슘이 5~8%정도가 증가함을 보였다. 하지만 과도하게 용액을 냉각하는 것은 냉각비용을 상승

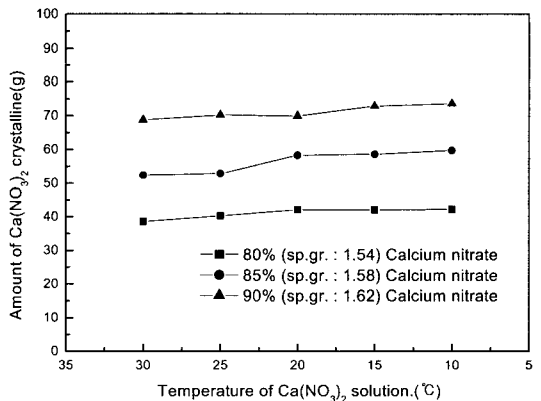


Fig. 5. Variation of amounts of Ca(NO₃)₂ crystalline with solution temperature.

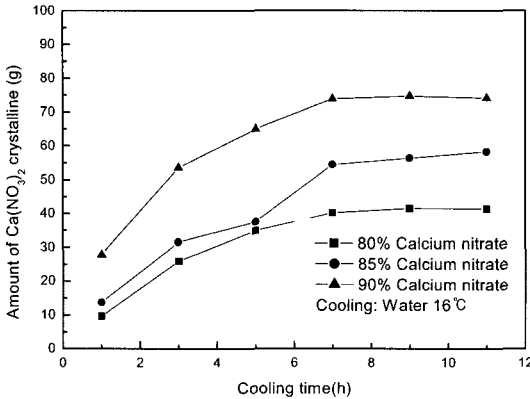


Fig. 6. Variation of amounts of Ca(NO₃)₂ crystalline with cooling temperature.

시키는 요인이 될 수 있으므로 이를 고려하여 적당한 생각을 하는 것이 효율적인 것이다.

냉각온도 변화에 따른 질산칼슘 석출량에 대한 실험 결과를 확인하기 위해 결정이 형성된 후의 포화용액으로 배출되는 모액에 대해 질산칼슘의 농도를 측정된 결과, 30°C의 용액보다 10°C의 용액에서 회수된 모액중의 질산칼슘의 함량은 5~6%정도 감소하여 위의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

이러한 실험결과는 회수된 모액 중에 잔류하는 질산칼슘의 농도는 결정화하기 위하여 용액을 80%, 85%, 90%로 농축한 정도와 관계없이 결정이 생성될 때의 냉각된 용액의 온도에만 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

다음은 결정생성시간에 따른 질산칼슘의 수득량 변화에 대한 실험 결과를 Fig. 6에 나타냈었다. 냉각수의 온도는 일반적으로 지하수로 조절될 수 있는 온도인 16°C로 고정하였으며, 농도가 80%, 85%, 90%인 농축 용액 각각에 대해서 1시간에서 11시간까지 변화시키며 수득량을 측정하였다. 그림에 나타난 바와 같이 생성시간이 7시간 이전에서는 시간에 따라 결정 수득량이 비교적 급격히 증가하는 모습을 보이다가 7시간 이후에는 결정 수득량에 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 본 실험 규모와 시스템에서 농축된 용액 전체의 온도를 균일하게 16°C까지 내리는데 걸리는 시간이 약 7시간이었던 앞선 예비실험 결과와 일치하는 것이다.

다음의 Fig. 7은 고로수재슬래그와 질산과의 반응에 의해 생성된 반응여액으로부터 실리카를 여과하고 난 후의 여과액에 생석회를 가하여 여과액중에 잔존하는 과잉의 질산을 질산칼슘으로 변화시키고, 이어 액중의

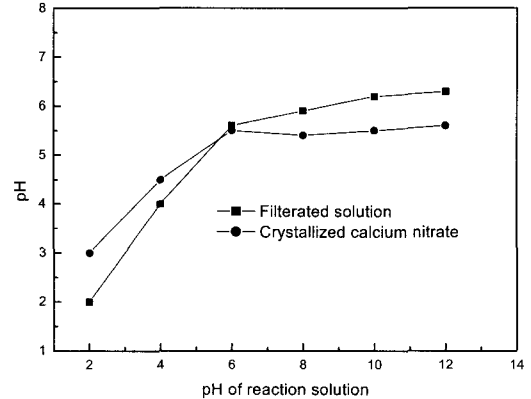


Fig. 7. pH of Ca(NO₃)₂ according to pH variation of mother liquor.

불순금속성분들을 수산화물로 침전시키기 위해 생석회를 더 첨가하는데 이때 더 첨가되는 생석회의 양에 따라 용액의 pH는 달라진다. 이때 첨가하는 생석회의 양을 변화시켜 용액의 pH를 변화시켜가면서 이 용액을 여과한 후 얻어지는 질산칼슘용액의 pH와 이 용액 내에서 생성되는 질산칼슘 4수화물 생성물의 pH를 비교 조사함으로써 결정생성모액의 pH가 결정물질의 pH에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 용액의 pH는 생석회의 투입량으로 변화시켰다. 실험결과에서 보면 모액이 산성에서는 결정제품의 pH가 모액보다는 높아지지만 비교적 강한 산성을 나타내었다. 그러나 모액이 알칼리일 경우는 결정제품의 pH는 5.5~6.5로 정상적 제품의 pH를 나타내었다. 따라서 모액의 pH는 산성보다는 알칼리를 유지하는 것이 제품의 품질면에서 만족할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 실험은 제철소에 부생되는 슬래그의 자원화를 위한 연구로서, 슬래그와 질산의 반응물로부터 순도 98% 이상의 질산칼슘 4수화물 결정을 석출시키는 공정을 개발하였다.

입자크기가 -50~+140 mesh인 고로수재슬래그와 68%의 고농도 질산을 반응시킨 후 이를 여과하고 이 여액에 생석회를 첨가하여 과잉의 질산을 모두 질산칼슘으로 전환시키는 동시에 용액의 pH를 6~7사이로 맞추어 금속수산화물 침전을 분리제거 함으로써 순수한 질산칼슘 모액을 제조하고 이 모액으로부터 고순도 질산칼슘 4수화물 결정을 회수하게 된다.

질산칼슘 결정화 공정에서는 용액의 비중을 측정하여 용액의 농도 변수로 삼았으며, 여러 농도 조건에서 결정화를 수행한 결과, 용액 농도가 80%이상에서 급격한 결정화가 진행되고 있음을 알 수 있었다. 냉각수의 온도와 시간 변화에 따른 실험 결과, 30°C보다 10°C의 경우가 수득량이 5~8% 증가하였고, 7시간 이상의 냉각 시간에서는 미세한 증가를 보여주고 있으나, 냉각공정에 대한 경제적 비용을 고려할 때 지하수의 온도인 15~16°C인 온도조건과 냉각시간 7시간이면 충분할 것으로 사료된다. 또한 최종 생성물인 질산칼슘 4수화물의 pH가 5.5~6.5로 안정적인 값을 유지하기 위한 결정화 모액의 pH 조건은 7이상의 알칼리성이어야 함을 알 수 있었다.

본 연구로서 제철소 부생 수재슬래그로부터 질산칼슘을 회수할 수 있는 공정을 제시하였는데, 이는 석회석과 질산과의 반응을 통한 기존 공정 제법에서 문제가 되고 있는 온실가스인 CO₂의 대량발생 및 갑작스런 용액의 부피 팽창 등으로 인한 환경비용 및 공정운영비용 부담에 비하여 경쟁력 있는 공정이 될 것으로 사료되며, 또한 본 연구에서 제시된 공정에서의 부산물인 실리카 또한 고순도 형태로 회수할 수 있어서 부가가치를 창출할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 쌍용양회공업주식회사, 1990: 시멘트제조, pp28, 성환인쇄, 서울.
2. 한국자원리사이클링학회, 1999: 제철소 오니의 리사이클, 안지환, 리사이클링백서, pp255, 문지사, 서울.
3. 한국자원리사이클링학회, 1994: 자원 리사이클의 실제, pp123-159, 동화기술, 서울.
4. 최상홀 등, 1980: 슬래그-석고계 시멘트 개발연구, 대한요업학회, 17(4).
5. 成田貴一, 屈上俊雄, 高田仁輔, 1978: 鐵と鋼, 64, pp1588.
6. 임정호, 1985: 高爐슬래그를 利用한 콘크리트의 凍結融解에 의한 耐久性에 대한 研究, 관동대학교 논문집, 3.
7. 崔漢石, 申柄湜, 洪允命, 1990: 무기공업화학, pp364, 동명사, 서울.
8. Perry, R., and Green, D., 1994: The thermodynamic properties, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 6th ed. pp3-160, McGraw-Hill, N.Y.
9. 玄鐘泳, 金亨錫, 趙東星, 1996: 電氣爐 製鋼 slag의 物性에 關한 研究, 한국자원리사이클링학회지, 15(3), pp17-23.
10. 포항종합제철주식회사, 1991: 철강슬래그의 재사이용 활성화 방안, 포항종합제철주식회사, 포항.
11. 김형석, 한기현, 1999: 제강슬래그 활용기술, 포항산업과 학연구원 자원활용연구보고서, 철강산업에서의 실용적 활용기술 Workshop, 포항.
12. 朴基採, 1987: 착화법적정, 화학분석, pp228-253, 탐구당, 서울.

俞正根

- 고려대학교 화학공학과 학사
- 고려대학교 대학원 화학공학과 공학석사
- Paris VI대학 무기금속연구실 Post Doc.
- 현재 한서대학교 화학공학과 교수

金慶洙

- 현재 한국생산기술연구원

崔承薰



- 고려대학교 화학공학과 학사
- 고려대학교 대학원 화학공학과 공학석사
- 고려대학교 대학원 화학공학과 공학박사
- 현재 서남대학교 환경공학과 조교수

李晚承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 본 학회지 제11권 제1호 참조