

磷酸副生石膏의 再活用을 위한 基礎研究[†]

朴運琕 · *宋泳俊* · 李姪美** · 李桂承*** · 金胤彩* · 申康浩* · 尹시내**** · 朴贊勳*****

韓國地質資源研究院, *江原大學校, **大韓鑛業振興公社, ***日本產業技術綜合研究所,
****東新大學校, *****仁荷大學校

Basic Study for the Recycling of Phosphogypsum[†]

WoonKyoung Park, *YoungJun Song*, JungMi Lee**, Gye Seung Lee***, Youn-Che Kim*,
KangHo Shin*, Sinae Yoon**** and CharnHoon Park*****

Korea institute of geoscience & mineral resources, *Kangwon Univ., **Korea Resources Corporation,
***National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(Japan),
****Dongshin Univ., *****Inha Univ.

요 약

본 연구는 인산 부생석고 재활용 가능성을 판단하고, 선별 및 정제 등의 재활용 공정을 설계하기 위한 기초 자료를 얻는 목적으로 수행되었다. 인산부생석고의 화학조성, 광물조성, 입도분포, 형상 등을 조사하였으며, 입도별 화학조성의 변화를 석고의 품위, 불순물의 분포, 중금속의 분포 등을 중심으로 검토하였다.

주제어: 인산부생석고, 화학조성, 광물조성, 입도분포, 중금속분포

Abstract

This study is carried out for the purpose of investigating the property of phosphogypsum, and suggesting the proper recycling system for it. The chemical composition, mineralogical composition, particle size distribution and shape of phosphogypsum were investigated. The size distribution and constitution of impurities, distribution of heavy metals are also investigated. In conclusion, the grade and yield of recoverable phosphogypsum were discussed.

Key words: phosphogypsum, chemical composition, mineralogical composition, particle size distribution

1. 서 론

인산을 제조하는 공정에서 발생하는 인산부생석고는 연간 약 200만톤 정도 발생하고 있다¹⁾. 그러나 국내의 인산제조 공정은 인산의 수율 등을 중요시하고 부생석고의 품위는 고려하지 않는 방식으로 운영되고 있어 부생석고의 품위가 낮은 특성을 보인다. 따라서 부생석고의 용도에는 제한이 많으며, 시멘트산업에서는 지연제로 첨가되는 석고광석을 일부 대체하여 사용되고 있

는 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 실정이다²⁾. 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 재활용하기 위해서는 그 존재상태 등의 물성을 정확히 파악하여 목적하는 용도 및 품위에 적합한 공정을 도입하여야 한다. 본 연구에서는 인산부생석고의 물성을 파악함으로써 그 재활용 가능성

[†] 2005년 10월 5일 접수, 2006년 1월 27일 수리

*E-mail: yjsong64@kangwon.ac.kr

을 타진하고자 인산부생석고의 입도별 화학조성, 광물 조성 및 형상, 불순물의 종류 및 존재상태 등을 조사 검토하였다.

2. 실험방법

시료는 N사의 적치장 내의 서로 다른 2개의 침사지에서 육안으로 뚜렷이 구분되는 퇴적층에서 채취하였고, 3번 침사지의 백색 조립층에서 채취한 시료를 3-1, 3번 침사지의 회색 중립층에서 채취한 시료를 3-2, 3번 침사지의 흑색 세립층에서 채취한 시료를 3-3, 4번 침사지의 회흑색 조립층에서 채취한 시료를 4-1, 4번 침사지의 백색 조립층에서 채취한 시료를 4-2, 4번 침사지의 회색 중립층에서 채취한 시료를 4-3으로 명명하였다. 각 시료의 형상을 Fig. 1에 나타내었다.

또한 3번 폰드에서 포크레인으로 퍼올린 다음 균일하게 혼합된 상태의 시료를 표준시료로 하였다. 이들 각 시료를 45°C에서 항량이 될 때 까지 건조하여 그 감량으로부터 부착 수분함량을 구하고, 이 시료를 다시

300°C에서 건조시켜 결정수 함량을 분석을 하였다. 결정수 분석이 끝난 시료는 ICP(Vista Pro Varian)와 XRF(Rigaku D/Max-2200)를 통해 화학조성을 분석하였고, 음이온의 농도는 IC(Dionex-500)를 사용하였다. 이수석고의 함량은 CaO함량에서 인광석으로 존재하는 CaO함량을 뺀 값과 SO₃함량으로부터 계산에 의해 구하였다. 즉, 이수석고 함량(%)={{CaO}+(SO₃)}×1.26로 구하였다. 이 때 CaO 함량과 SO₃ 함량은 다음과 같이 보정하였다.

$$\begin{aligned} \text{보정 CaO 함량} &= \text{CaO 함량} - (\text{인광석으로 존재하는 CaO}) \\ &= \text{CaO 함량} - (\text{P}_2\text{O}_5 \text{ 함량} \times 1.32) \end{aligned}$$

인산부생석고에 함유된 불순물의 물성을 알아보기 위해 수돗물을 이용해 여러 차례 용해와 정치과정을 거쳐 석고를 완전히 용해시켜 제거하고 용해되지 않고 남는 불용성 불순물의 물성을 조사하였다. 중금속 용출시험은 한국의 환경오염공정시험법에 준하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 입도별 조성 변화

먼저 상기 6종의 시료에 대한 화학조성을 조사하여 Table 1에 나타내었다. Table 1은 시료의 채취 장소에 따라 석고 품위의 변화가 매우 심함을 보여 준다. 또한, 회흑색 조립질 물질을 다량 포함하는 4-1 시료의 경우 이수석고 함량이 60.60%이고 P₂O₅ 함량이 6.90%로 높게 나타났으며 이는 주로 미분해 인광석에 기인하는 것으로 생각된다. 백색 조립질 시료인 3-1, 4-2 시료는 이수석고 함량이 각각 92.55%와 93.01%로 매우 높게 나타났다. 이는 싸이클론, 요동테이블³⁾ 등과 같은 단순 비중선별 만으로 폐석고 슬러리를 처리하여도 93% 정도의 품위를 갖는 이수석고를 회수 할 수 있음을 시사한

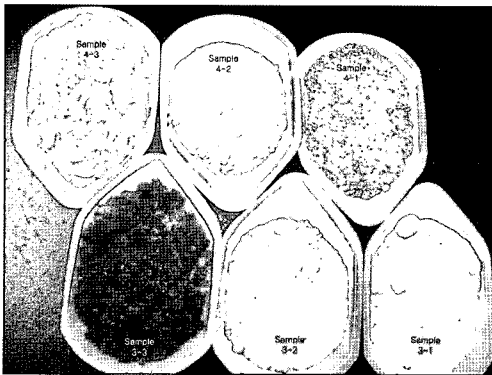


Fig. 1. Photograph of phosphogypsum samples.

Table 1. Chemical composition of phosphogypsum

(unit : %)

Sample	CaO	SO ₃	SiO ₂	F	P ₂ O ₅		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	crystal water (%)	adhesive water (%)	Gypsum (%)
					Tot.	Sol.							
3-1	30.70	43.02	1.28	0.28	0.20	0.07	0.05	0.10	0.10	0.01	18.32	24.18	92.55
3-2	27.61	38.09	6.28	0.52	0.17	0.09	0.18	0.28	0.15	0.02	17.48	33.99	82.50
3-3	8.18	7.75	54.29	1.63	0.30	0.14	0.83	2.87	0.13	0.19	7.51	53.13	19.57
4-1	29.28	27.92	12.65	1.05	6.90	0.04	0.60	0.41	0.25	0.33	12.44	5.11	60.60
4-2	31.09	43.12	2.07	0.39	0.30	0.06	0.05	0.08	0.11	0.01	18.41	8.00	93.01
4-3	25.95	30.78	13.60	2.64	0.47	0.08	0.80	0.60	0.19	0.04	15.00	27.70	70.70

다. 회색 중립질 시료인 3-2, 4-3 시료는 SiO₂ 함량이 증가하는 특징을 보이며 이는 인광석 내에 불순물로 함유되어 있던 점토광물들이 분해에 기인하는 것으로 보인다. 흑색 세립질 시료인 3-3 시료는 SiO₂ 함량이 54.29%로 대단히 높고 Fe 함량도 2.87%로 타 시료에 비해 높은 특성을 보인다. Fig. 2는 이들 각 시료에 대한 XRD 분석 결과이다. 시료의 주 구성광물이 CaSO₄·2H₂O이고 주요 불순물로는 SiO₂와 인회석이 존재함을 확인할 수 있다. 미립시료인 3-3시료에서는 황철석이 관찰되고 3-2와 4-3에서는 미약한 muscovite의 피크가 관찰되나 우선배향의 영향으로 (003)면(4-3시료)과 (009)면(3-2시료)에 의한 회절선 만이 관찰되었다.

한편, 한국산업규격 KS L9005에는 시멘트용 인산 정제 석고의 화학조성을 Table 2와 같이 규정하고 있다. 이 규정에 의하면 상기 6종의 시료중 3-1, 3-2, 4-2 시료만이 시멘트용 품질기준을 만족하고 나머지 3종의 시료는 시멘트용으로 사용 할 수 없음을 알 수 있다. 더구나 상기 시료들은 동일 장소에서 층서(깊이)만을 달리 하여 존재하기 때문에 포크레인 등으로 굴착 할 경우 서로 혼합되어 그 품질의 균일성을 유지하기가 힘들다. 따라서 철저하게 계획적인 적치장 운영이 요구되며 이 경우에도 실수율의 저하는 피할 수 없을 것으로 생각된다.

보다 근본적인 대책의 수립을 위하여 상기 6종의 시료를 습식사분하여 시료별 입단 분포와 각 입단별 화학

조성을 조사하였다. 시료들은 대부분 조립의 응집체로 존재하고 있었으므로 고속(1000 rpm)의 해쇄기로 2시간 동안 교반(최종 20분간은 초음파 병행)하여 해쇄(解碎) 후 사분하였다. Table 3에 시료별 입도 분포를, Table 4에 각 입단별 화학조성을 나타내었다.

Fig. 3은 Table 3의 결과를 그림으로 나타낸 것이다. 이 결과들로부터 인산부생석의 입도분포는 채취 장소에 따라 매우 다양함을 알 수 있다. 즉 파이프라인을 통해 이송되어온 인산부생석과 슬러리가 맨 처음 배출되는 토출구 부근에서 채취한 4-1시료의 경우 대부분의 입자들은 +200 mesh의 조립자 들이고 토출구와 침전상등액 배출구 중간 지점에서 채취한 3-1, 4-2 시료는 70~325 mesh의 입자들로 구성되어 있었으며, 중간지점과 배출

Table 3. Result of wet screening of phosphogypsum (unit : wt.%)

Sample No. / Size(mesh)	3-1	3-2	3-3	4-1	4-2	4-3
+35	0.05	0.06	0.30	47.87	0.88	0.00
35~70	4.89	0.10	0.47	31.44	19.97	0.13
70~140	36.69	1.01	2.60	11.32	49.70	0.55
140~200	14.38	3.92	1.23	3.19	13.51	2.00
200~325	6.62	7.16	1.69	2.28	5.36	8.76
-325	37.38	87.78	93.69	3.89	10.57	88.55

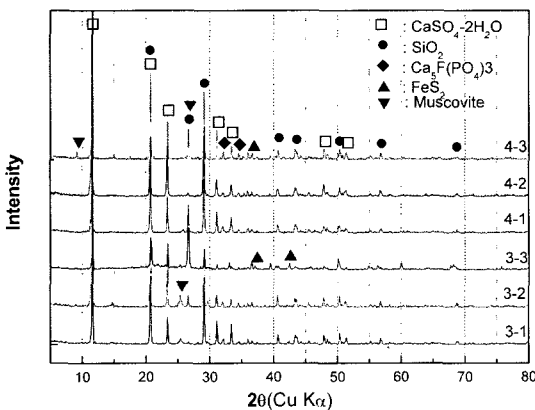


Fig. 2. XRD patterns of of phosphogypsum samples.

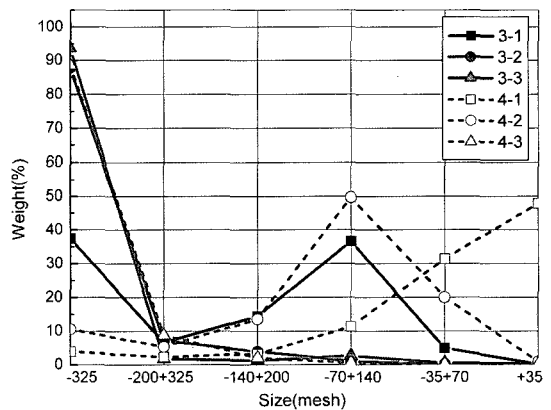


Fig. 3. Size distribution of phosphogypsum samples.

Table 2. Allowable quality limitation of phosphogypsum for cement specified in KS L9005

Compound	SO ₃	crystal water (%)	Tot. P ₂ O ₅	Soluble P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	CaO
Concentration	38% and more	16% and more	1.5% and less	0.1% and less	0.1% and less	40% and less

구 사이에서 채취한 3-2, 4-3 시료와 배출구 인접부에서 채취한 3-3 시료는 대부분이 -325 mesh의 미립자들로 구성되어 있었다.

각 시료별 입단별 화학조성을 나타낸 Table 4의 결과와 불순물의 입도별 화학조성을 나타낸 Table 8 그리고 불순물의 XRD 분석결과를 나타낸 Fig. 7 등의 결

Table 4. Chemical composition of phosphogypsum as a function of particle size

Sample No.	Size (mesh)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaO	SO ₃	SiO ₂	F	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Heavy metal(ppm)		
												Pb	Cu	Cr
3-1	-35+70	90.59	30.14	42.32	1.04	0.26	0.16	0.04	0.04	0.12	0.01	14	0	10
	-70+140	93.09	30.87	43.49	0.51	0.2	0.16	0.03	0.02	0.09	0.01	9	3	7
	-140+200	95.65	31.62	44.68	0.98	0.15	0.14	0.05	0.05	0.11	0.01	10	0	12
	-200+325	95.27	31.84	44.51	1.79	0.38	0.15	0.04	0.05	0.08	0.01	0	4	6
	-325	89.38	30.08	41.75	2.08	0.39	0.28	0.09	0.21	0.11	0.01	24	6	11
3-2	+35	6.92	2.36	3.24	61.05	0.05	0.02	14.06	0.06	0.08	4.74	0	21	13
	-35+70	8.21	2.82	3.84	58.33	0.07	0.03	4.02	0.03	0.11	1.33	1	1	11
	-70+140	88.16	29.52	41.19	2.61	0.37	0.16	0.07	0.07	0.11	0.02	20	6	31
	-140+200	95.11	31.68	44.43	1.34	0.3	0.16	0.08	0.04	0.07	0.01	19	1	12
	-200+325	94.84	31.85	44.31	1.87	0.48	0.15	0.12	0.03	0.08	0.01	17	9	3
3-3	+35	10.36	3.50	4.84	25.62	0.05	0.04	52.3	0.10	0.08	17.2	0	1	7
	-35+70	66.04	21.72	30.85	29.77	0.06	0.06	7.11	0.13	0.12	2.73	25	7	16
	-70+140	94.66	31.54	44.22	1.87	0.3	0.16	0.08	0.06	0.09	0.01	26	1	20
	-140+200	86.72	29.11	40.51	2.47	0.42	0.15	0.09	0.10	0.1	0.01	30	1	38
	-200+325	79.71	27.37	37.24	5.77	0.77	0.17	0.14	0.09	0.15	0.01	17	7	24
4-1	+35	28.50	27.94	13.31	23.8	1.74	13.53	1.11	0.63	0.36	0.64	37	5	123
	-35+70	90.36	31.23	42.21	2.21	0.34	1.03	0.13	0.17	0.16	0.03	24	1	24
	-70+140	91.28	30.65	42.65	1.17	0.36	0.27	0.09	0.16	0.09	0.02	24	2	18
	-140+200	87.92	29.67	41.07	2.53	0.33	0.42	0.18	0.25	0.11	0.04	26	3	28
	-200+325	84.94	29.10	39.68	3.06	0.46	0.58	0.18	0.33	0.21	0.05	34	26	37
4-2	+35	80.27	18.72	14.14	38.14	2.23	4.67	0.68	0.64	0.27	0.38	92	7	260
	-35+70	88.43	30.03	41.32	2.14	0.41	0.47	0.04	0.05	0.08	0.01	39	0	21
	-70+140	95.20	31.75	44.47	0.91	0.32	0.17	0.03	0.03	0.11	0.01	19	0	13
	-140+200	96.10	32.02	44.89	1.59	0.29	0.18	0.03	0.05	0.11	0.01	35	2	18
	-200+325	94.74	31.46	44.25	2.71	0.2	0.2	0.04	0.09	0.13	0.01	31	6	20
4-3	+35	85.35	29.64	39.87	4.56	0.74	0.57	0.22	0.25	0.13	0.02	70	49	21
	-35+70	88.55	13.41	18.01	42.14	0.44	0.15	10.35	0.36	0.16	3.73	29	177	17
	-70+140	72.03	24.14	33.65	28.12	0.28	0.18	0.15	0.05	0.11	0.02	21	9	9
	-140+200	82.10	29.53	38.36	1.72	1.7	0.23	0.37	0.10	0.11	0.03	21	7	34
	-200+325	74.22	28.08	34.68	2.03	2.48	0.18	0.51	0.04	0.12	0.02	22	1	13
4-3	-325	64.69	25.70	30.22	14.9	2.7	0.51	0.82	0.68	0.19	0.04	32	18	21

과를 종합하여 볼 때, 조립질인 3-1, 4-1, 4-2 시료의 +70 mesh 입단에서 관찰되는 괴상의 흑색입자들은 주로 미분해 인광석일 것으로 생각되고 중립질 혹은 미립질 시료인 3-2, 3-3, 4-3 시료의 +70 mesh 입단에서 관찰되는 판상의 흑색 입자들은 운모일 것으로 생각된다. 이 운모들은 그 형상의 영향으로 침강속도가 느려 토출구에서 멀리 떨어진 미립자층까지 운반되어 퇴적된 것으로 보이며, 싸이클론이나 테이블 등의 분급장치를 이용할 경우 중미립 입단에서 회수되는 석고에 혼입된 가능성이 높아 보인다. 따라서 석고의 품위를 보다 향상시키기 위해서는 70 mesh 정도의 사분도 병행하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Fig. 5는 Table 4의 결과를 바탕으로 각 시료의 여러 입단에 존재하는 인산부생석고의 주요 성분 분포와 중금속류의 분포를 각각 나타낸 그림이다. Fig. 4의 결과에서 석고 성분들은 주로 70~325 mesh의 입단에 존재하고 주요 불순성분인 SiO₂와 P₂O₅는 +70 mesh와 -325 mesh에 주로 분포함을 알 수 있다.

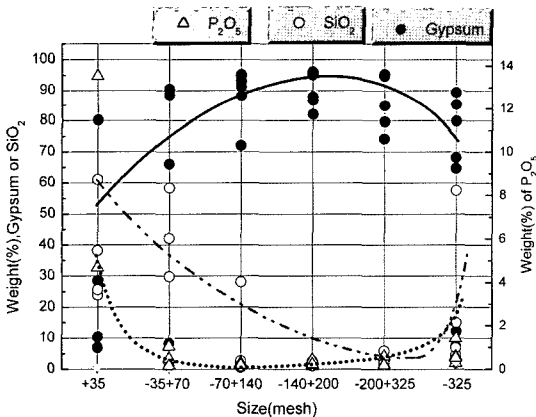


Fig. 4. Distribution of major component in phosphogypsum as a function of particle size.

Fig. 5는 중금속의 분포를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Pb는 24~70 ppm, Cu 18~332 ppm, Cr 11~105 ppm의 분포를 보인다. 이들은 또한 다른 불순물들과 마찬가지로 +70 mesh와 -325 mesh에 분포하는 특징을 보인다. 중금속은 그 농도가 미량일 지라도 환경에 미치는 악영향이 큰 물질이므로 재활용 공정을 설계함에 있어 반드시 고려하여야 할 것이다.

Table 5에 6종의 시료에 대한 중금속 용출시험 결과를 나타내었다.

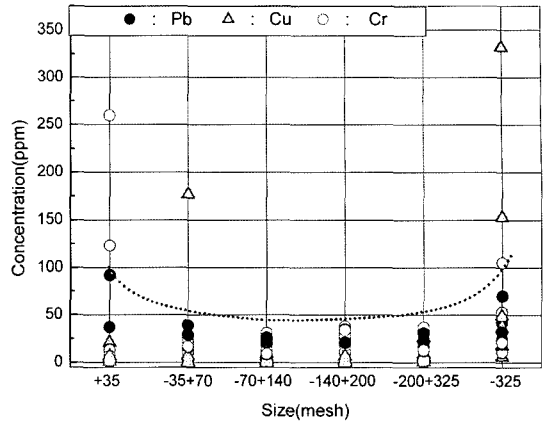


Fig. 5. Distribution of Heavy metals in phosphogypsum as a function of particle size.

Table 5. Result of leaching test on phosphogypsum samples (mg/l)

Element	Pb	Cd	Cr	Cu	As
Sample 3-1	N.D	0.01	0.06	0.02	N.D
Sample 3-2	N.D	0.02	0.09	0.03	N.D
Sample 3-3	N.D	0.03	0.14	0.05	0.05
Sample 4-1	N.D	N.D	0.01	0.01	N.D
Sample 4-2	N.D	N.D	0.02	0.01	N.D
Sample 4-3	N.D	0.01	0.07	0.03	N.D
Allowable limit	3	0.3	1.5	3	1.5

시험 결과 Pb는 전 시료에서 검출한계 이하였고, As는 대부분의 시료에서 검출한계 이하였으나 3-3 시료에서는 0.05 ppm이 검출되었다. Cu는 0.01~0.05 ppm이 검출되었고, Cr은 0.01~0.14 ppm(총크롬 기준)이 검출되었다. Cd는 N.D.~0.03 ppm이 검출되었다. 이들은 모두 용출허용 기준치의 1/10 이하로 인산부생석고가 중금속 용출의 우려는 비교적 적다고 할 수 있다. 상기한 입도별 중금속 분포도에서 나타나지 않던 Cd와 As가 용출시험에서 검출된 것은 가용성염의 형태로 시료 중에 극미량 존재하던 Cd와 As가 용출시험 과정에서 용해되어 나온 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 각 입단별 시료들을 SEM으로 관찰하고 그 대표적인 형상을 나타내었다. 관찰결과 입단에 따른 형상 변화는 관찰할 수 있으나 동일 크기의 입단 내에서는 시료에 따른 형상 변화가 관찰되지 않았다. 즉, 70 mesh 이상의 입단에서는 이수석고 응집물과 함께 미

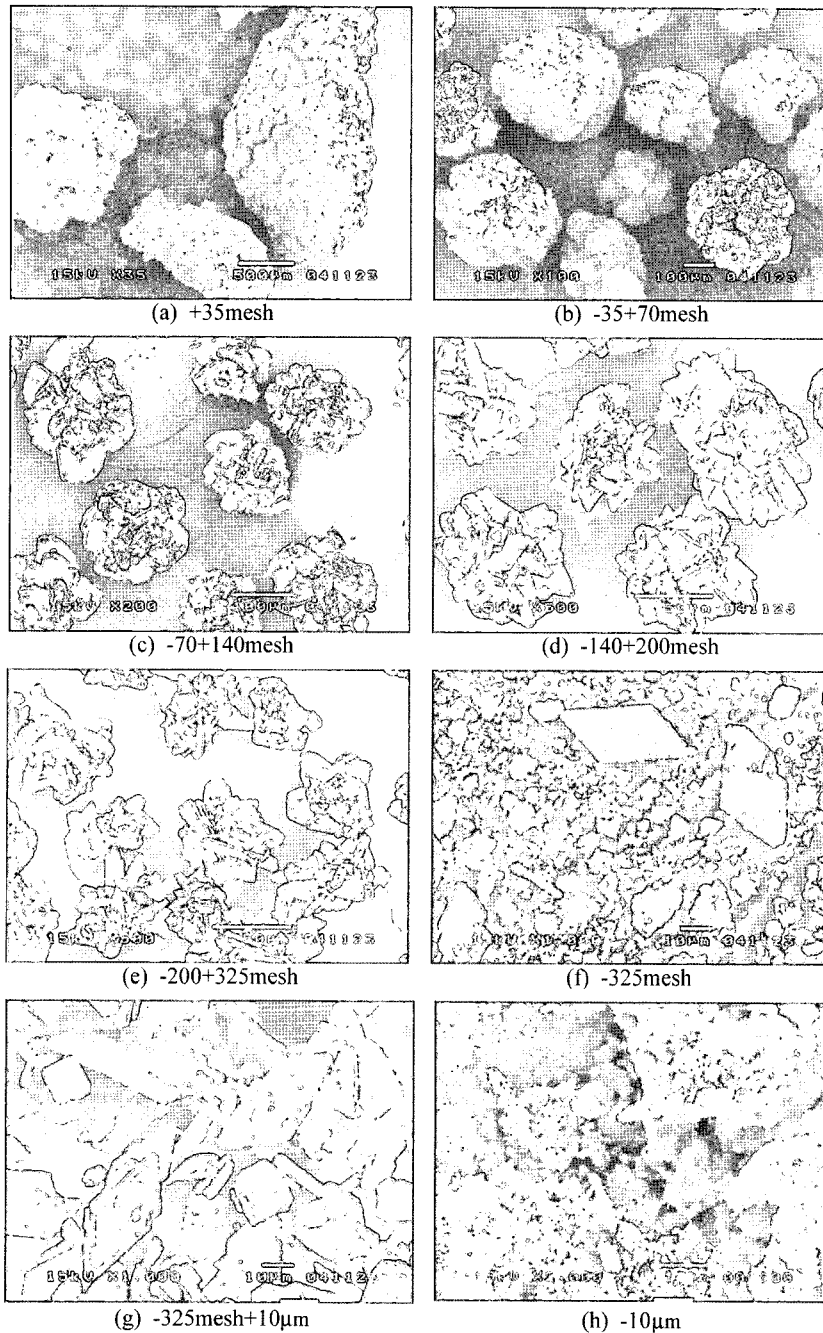


Fig. 6. SEM images of phosphogypsum in various size fractions after wet screening.

분해 인광석으로 보이는 입자들이 다량 관찰되었으며, 70~325 mesh 입단에서는 주로 이수석과 응집물들 만이 관찰되었고, 325 mesh 이하의 입단에서는 관상의 이수석과 독립입자와 함께 SiO₂로 보이는 미립자 응집물들

이 다량 관찰되었다. 이와 같이 325 mesh 이하의 입단에도 다량의 이수석과가 혼입되어 있으므로 70~325 mesh 입단에서만 이수석을 회수할 경우 석고의 회수율은 낮아질 수밖에 없다. 따라서 석고의 회수율을 높

Table 6. Chemical composition of phosphogypsum obtained by classification with 10 μm micro sieve

Size	Weight distribution	Gypsum content	Chemical composition									Heavy metal(ppm)		
			CaO	SO ₃	SiO ₂	F	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Pb	Cu	Cr
-325 mesh+10 μm	88.75	89.49	30.04	41.22	2.05	0.52	0.18	0.14	0.06	0.09	0.02	18	42	11
-10 μm	11.25	13.59	4.21	6.80	44.3	0.79	0.09	0.58	2.37	0.70	0.02	62	873	89
-325mesh	100	79.88	27.10	37.32	6.8	0.55	0.17	0.19	0.32	0.16	0.02	23	332	21

이기 위해서는 보다 작은 입도로 분급할 필요가 있다. 이러한 사실을 확인하기 위하여 3-2번 시료의 -325 mesh 중 15 g을 취하여 10 μm 의 micro sieve로 분급하여 그 형상과 화학조성을 조사하였다. 형상은 Fig. 6g(-325 mesh+10 μm)와 Fig. 6h(-10 μm)에 각각 나타내었다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 10 μm 이상의 입단에서는 이수석고 독립입자들이 주로 관찰되고 10 μm 이하의 입단에는 0.1 μm 이하로 보이는 미립자들이 응집한 상태로 존재한다. 이들에 대한 분석치를 Table 6에 나타내었다.

Table 6의 결과에서 -325 mesh의 입단에는 10 μm 이상의 입자들이 88.75% 존재하고 이 입자들은 대부분 이수석고들로서 그 품위는 89.5% 정도이다. 10 μm 이하의 입자들은 대부분이 SiO₂ 이고 중금속과 다른 불순물의 농도도 -325 mesh에 비해 증가함을 보인다. 이러한 결과들은 325 mesh 이하에 분포하는 불순물들은 대부분 10 μm 이하의 크기를 갖는다는 것을 의미한다. 본 실험의 결과로부터 인산부생석고를 분급하여 석고를 회수하고자 할 경우는 분급 경계 입도를 10 μm 로 하여야 하며 그 경우 석고의 회수율은 대폭 향상되어 90% 이상까지도 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

토출구에서 배출되는 인산부생석고는 비교적 단체분리가 양호한 상태로 배출되지만, 침사지에 퇴적된 후 시간이 경과하면 상층부의 압밀 작용을 받아 커다란 응집체를 형성하고 자연건조가 진행됨에 따라 강도가 발현된다. 이러한 현상은 미립자를 다량 함유하는 층에서 현저하게 나타나며 인산부생석고와 불순물과의 단체분리도를 떨어뜨리고 입도분급에 의한 석고 회수공정에서 석고의 실수율과 품위를 떨어뜨리는 요인으로 작용할 것이다. 본 실험에서는 해쇄에 의한 입도분포와 단체분리도의 변화를 관찰하고자 하였다. 시료는 3번 적치장에서 포크레인으로 퍼 올린 시료를 균일하게 혼합하여 사용하였다. 시료 100 g을 석고포화용액 900 ml와 함께 혼합하여 10% 슬러리로 만들어 사용하였으며 슬러리농도, 교반속도, 교반시간, 초음파 조사시간 등이 석고의

입도분포 및 품위에 미치는 영향을 조사하였다. 조사결과, 당연한 결과로 보이지만, 교반에 소요되는 에너지가 많을수록 석고의 품위와 실수율이 향상되었고, 해쇄의 조건은 슬러리농도 10~40%, 교반속도 1000 rpm에서 2시간 이상의 교반시간과 20분 이상의 초음파 조사 등의 조건이 적당한 것으로 나타났다. 그러나 이러한 조건인자들은 그 영향을 정량화하여 해석하기가 어려울 뿐만 아니라 그 의미도 크지 않으므로 본 고에서는 지면관계상 최적 조건에 있어서의 해쇄의 영향만을 논하였다.

Table 7은 최적조건인 슬러리농도 10%, 교반속도 1000rpm, 교반시간 20분, 초음파조사시간 20분의 조건에서 해쇄하여 얻은 시료와 해쇄 전의 시료에 대한 분석결과이다.

결과에서와 같이 해쇄 전의 경우는 70~325 mesh에서 얻을 수 있는 석고의량은 49.2 g이고 석고의 평균 품위는 91.8%, 수율은 52% 정도이다. 또한 전기한 Table 6의 결과와 동일한 효율로 10 μm 로 분급한다고 가정할 경우 70 mesh~10 μm 에서 얻어지는 석고의 품위는 91.2%이고 수율은 71% 정도이다. 해쇄 후의 경우는 70~325 mesh로 분급할 경우 석고의 품위가 93.5%이고 수율은 40.5%이다. 10 μm 로 분급한다고 가정할 경우는 석고의 품위가 91.4%이고 수율은 85% 정도이다. 이상의 결과들은 적치장의 인산부생석고로부터 분급에 의하여 석고를 회수하고자 하는 경우에 있어서 해쇄 공정이 반드시 필요함을 시사한다. 그러나 토출구에서 배출되는 슬러리는 단체분리상태가 양호한 상태이므로 토출구에 직접 분급공정을 설치하여 운영한다면 상기의 결과보다 매우 우수한 분리효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

3.2. 인산부생 석고내 불순물의 물성

인산석고내의 석고 성분은 대부분 이수석고로 존재하고 이수석고는 20°C에서의 용해도⁴⁾가 2.05 g/l⁴⁾으로 비교적 쉽게 용해하는 물질이다. 따라서 불순물을 함유한

Table 7. Alteration of particle size distribution & Chemical composition of phosphogypsum by disintegration (unit :wt. %)

Compound Sample	Before disintegration						After disintegration					
	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	crystal water	Weight distribution	Gypsum content	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	crystal water	Weight distribution	Gypsum content
+35 mesh	30.8	33.6	2.41	15.5	18.8	69.9	28.3	22.5	5.43	10.9	7.44	44.2
35~70 mesh	32.8	38.6	2.31	16.6	11.6	76.1	31.9	33.9	3.18	14.6	6.95	64.7
70~140 mesh	30.7	43.9	0.14	19.7	22.7	92.3	31.0	44.2	0.10	19.8	16.87	94.1
140~200 mesh	30.4	43.9	0.08	19.6	15.3	91.7	30.9	44.5	0.08	19.9	10.09	94.4
200~325 mesh	29.9	43.3	0.16	19.3	11.2	90.8	30.2	43.6	0.14	19.4	10.30	91.7
-325 mesh	31.0	42.9	0.56	19.4	20.4	84.9	30.7	42.4	0.49	19.1	48.35	89.9
raw material	30.6	40.9	0.90	18.4	100	86.1	30.6	40.9	0.90	18.4	100	86.1

인산석고를 다량의 물과 반응시키면 석고성분을 용해시켜 제거하고 불용성 불순물만을 얻는 것이 가능하다 본 연구에서는 인산부생 석고 내에 존재하는 불용성 불순물의 입도분포, 입단별 화학조성과 형상 그리고 광물조성을 조사하였다.

45°C의 dry oven에서 건조시킨 표준시료 1 kg을 칭량하여 20 l 용량의 반응조에서 넣고 물과 함께 교반하여 석고 성분을 용해시켰다. 상등액에서 SO₄²⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 용해-정지-여과를 반복하여 불용성 불순물만을 얻었다. 불용성 불순물을 습식사분하여 입도분포를 구하고 각 입단별 형상과 화학조성, 광물 조성을 조사하였다. Table 8에 입단별 중량과 화학조성을 나타내었고, Fig. 7에 광물조성을, Fig. 8에 입단별 형상을 각각 나타내었다.

Table 8의 결과로부터 단순 계산할 경우 단체분리가 양호한 토출구 시료의 경우 70 mesh~10 μm의 입단에서 얻을 수 있는 석고의 품위는 최고 96%까지 향상시키는 것이 가능한 것으로 된다. 한편, 70 mesh 이상의 입자들은 P₂O₅ 함량이 19% 정도로 매우 높으므로 이들을

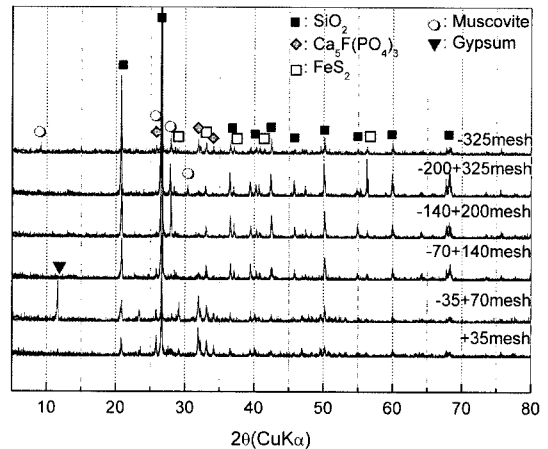


Fig. 7. XRD patterns of size fractions of insoluble impurities in phosphogypsum.

인산제조 공정에 되돌려 재사용하는 것도 가능할 것으로 생각된다.

Fig. 7의 결과에서 불순물들은 주로 원광석인

Table 8. Chemical composition of size fractions of impurities contained in phosphogypsum (unit : wt.%)

	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	weight distribution
+35 mesh	26.7	3.47	40.3	2.89	19.3	3.39	0.67	0.10	0.40	2.09	26.7
35-70 mesh	33.6	13.6	27.1	3.05	18.8	1.36	0.66	0.34	0.28	0.70	13.5
70-140 mesh	6.38	7.98	72.1	2.20	5.36	1.60	1.91	1.09	0.24	0.49	7.2
140-200 mesh	3.92	10.9	73.6	2.03	3.07	1.76	2.56	0.86	0.30	0.27	5.2
200-325 mesh	4.23	12.1	71.4	2.06	3.44	1.86	2.86	0.54	0.50	0.25	8.5
-325 mesh	15.0	6.38	49.1	5.03	12.2	4.88	4.30	0.58	0.25	0.50	38.9

$\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 와 SiO_2 , Muscovite, FeS_2 등임을 알 수 있다. $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 는 70 mesh 이상의 조립자 층에 집중 분포하고 FeS_2 는 미립자 층에 분포하는 경향을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 불용성 불순물의 형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 70 mesh 이상의 불순물 입자들은 불규칙한 괴상의 입자 들이 많이 관찰되고, 70~325 mesh의 입단에서는 다공질 입자들이 관찰된다. 325 mesh 이하의 입단에서는 극미세 입자들이 응집한 응집체들이 주로 관찰되었다.

이상의 결과들을 종합하면 적치장에 적치되어 있는 석고는 적치과정에서 유수에 의한 분급이 이루어져 퇴적장소에 따른 석고함량의 편차가 크다. 따라서 현재와

같은 계획적이고 효율적인 적치장 운영만으로도 시멘트용 석고의 회수가 가능할 것으로 판단된다. 그러나 이 경우 조립자 층에 존재하는 미분해 인광석의 혼입과 미립자 층에 존재하는 가용성염류 및 중금속 등의 혼입을 막기 위해서는 선택적인 채굴을 하여야 하기 때문에 회수 가능한 시멘트용 석고의 량은 제한적일 것으로 생각된다. 보다 근본적인 재활용 대책으로 결정성장후 고순도 이수석고를 회수하는 방법과 보다 경제적인 정밀분급 방법을 택하는 것이 효과적으로 보인다. 전자의 경우는 일본에서 행하여지고 있는 방법으로 고순도의 이수석고를 회수 할 수 있는 장점이 있으나 초고설비비가 고가인 단점이 있다. 후자의 경우는 초기설비비와 운영비가 저렴하여 시멘트용 석고만을 회수하고자 할 경우

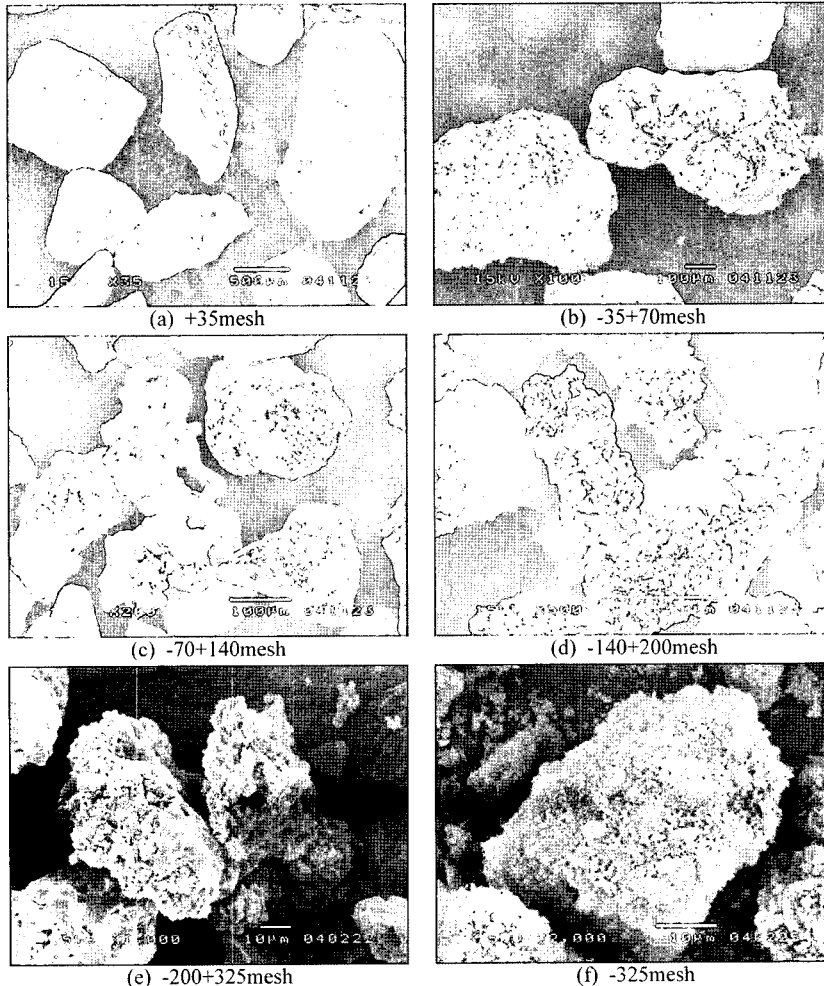


Fig. 8. SEM images of size fractions of insoluble impurities in phosphogypsum.

가장 현실적인 방안이 될 수 있을 것이다. 정밀분급 방법을 사용하여 10~212 μm(70 mesh) 범위의 입자를 회수 할 경우 석고 품위는 94~97%이고 회수율은 90% 이상이 될 것으로 예상된다.

그러나 이와 같은 분리성적을 얻을 수 있는 시료는 배출 직후의 단체분리가 양호한 경우에만 한정된다. 현재 적치장에 쌓여 있는 인산부생석고들은 대부분 배출 후 상당 기간이 경과한 것들로서 상층의 압밀작용을 받아 비교적 견고한 응집체로 존재한다. 따라서 적치장의 인산부생석고를 재활용하기 위해서는 반드시 효과적인 단체분리 기술이 전제되어야 할 것이다. 적치장의 석고를 해쇄한 다음 10~212 μm(70 mesh) 범위의 입자를 회수할 경우 석고 품위는 91.4%가 되고 수율은 85%였다.

4. 결 론

인산부생석고의 물성을 조사하고 재활용 가능성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 폐석고 적치장은 자연침강에 의해 퇴적되는 과정에서 자연분급이 이루어져 석고와 불순물이 특징적인 층을 이루어 퇴적되어 있었다. 각 층을 섞은 표준시료를 만들어 분석한 결과 석고는 약 86%가 함유되어 있었고, 미분해 인광석, SiO₂와 기타 미량의 불순물들이 존재하는 것을 알 수 있었다.

2. 분급후 XRD 분석결과 70 mesh 이상의 입단에서는 이수석고 응집물과 함께 미분해 인광석으로 보이는 입자들이 다량 관찰되었으며, 70~325 mesh 입단에서는

주로 이수석고 응집물들 만이 관찰되었고, 325 mesh 이하의 입단에서는 판상의 이수석고 독립입자와 함께 SiO₂로 보이는 미립자 응집물들이 다량 관찰되었으며 불순물들은 주로 원광석인 Ca₃F(PO₄)₃와 SiO₂, Muscovite, FeS₂ 등임을 알 수 있었다.

3. 시료 내 중금속의 분포 특성을 조사한 결과 인산부생석고와 함께 존재하는 중금속은 Pb, Cu, Cr 등이었으며 이들은 주로 325 mesh 이하의 미립자에 분포하는 특성을 보였다. 325 mesh 이하의 입단에 존재하는 중금속의 농도는 Pb 24~70 ppm, Cu 18~332 ppm, Cr 11~105 ppm 등 이었다. 그러나 각 혼합시료에 대한 중금속 용출시험 결과는 모든 항목에서 용출시험 기준을 만족하였다.

4. 정밀분급 방법을 사용하여 토출구 시료를 대상으로 10~212 μm(70 mesh) 범위의 입자를 회수 할 경우 석고 품위는 94~97%이고 회수율은 90% 이상이 될 것으로 예상되었다. 압밀작용을 받은 적치장의 석고를 해쇄한 다음 10~212 μm(70 mesh) 범위의 입자를 회수 할 경우 석고 품위는 91.4%가 되고 수율은 85%였다.

참고문헌

1. 환경부, 2001: "전국 폐기물 발생량 및 처리 현황".
2. 박운경, 2004: "인산부생 폐석고로부터 결정질 이수석고 제조에 관한 연구", 인하대학교 석사 논문, pp. 1-2.
3. 손병찬, 1983: "선광공학", pp.193-216, 보진제
4. 荒井康夫 外11, 1995: "セメント-石膏-石灰ハンドブック", 日本無機マテリアル學會 編 p.144, 技報堂出版, 日本.



朴 運 兪

- 2005년 인하대학교 공학석사
- 현재 한국지질자원연구원 위촉연구원



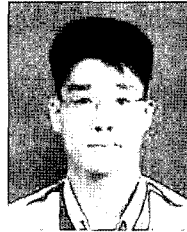
李 延 美

- 2006년 인하대학교 공학박사
- 현재 대한광업진흥공사



宋 泳 俊

- 1994년 삼척대학교 시간강사
- 1997년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 1998년 日本産業技術總合研究所 研究員
- 현재 강원대학교 재료금속공학과 전임강사
- 본 학회지 제12권 6호 참조



李 桂 承

- 2002년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 日本産業技術總合研究所
- 본 학회지 제12권 6호 참조



尹 시 내

- 2006년 동신대학교 보석공학과 공학박사
- 현재 미래보석감정원

申 康 浩

- 1981년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1983년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 현재 강원대학교 자원공학과 부교수
- 본 학회지 제8권 3호 참조

金 胤 彩

- 1976년 전남대학교 금속공학과 학사
- 1981년 와세다대학 금속공학과 석사
- 1987년 와세다대학 금속공학과 박사
- 현재 강원대학교 금속공학과 조교수
- 본 학회지 제9권 4호 참조

朴 贊 勳

- 1964년 인하대학교 광산공학과 공학사
- 1967년 인하대학교 대학원 공학석사
- 1977년 일본 京都대학 공학박사
- 1985년 한국동력자원연구소
- 현재 인하대학교 자원공학과 교수
- 본 학회지 제8권 3호 참조