J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 25, No. 6, 2016, 23-28
https://doi.org/10.7844/kirr.2016.25.6.23
pISSN : 1225-8326 eISSN : 2287-4380

≫ 연구논문 ≪

제강슬래그에서 인의 침출 거동에 대한 pH의 영향

김정인 · †김선중
조선대학교 재료공학과

Influence of pH on Leaching Behavior of Phosphorous from Steelmaking Slag

Jeong-In Kim and †Sun-Joong Kim
Department of Materials Engineering & Science, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

요 약

본 연구는 제강슬래그로부터 인성분을 추출하여 농업용 비료의 자원으로서 사용하기 위한 침출공정을 연구하였다. 일반적으로 제강 슬래그에 함유되어 있는 인성분은 C_2S-C_3P상에 고용되어 있고, 이 고용체는 슬래그 내의 free-CaO 다음으로, 다른 상들보다 수용해성이 크다. 본 실험에서는 다원계 슬래그를 이용하여, 다양한 원소들의 용해거동에 미치는 pH의 영향을 알아보았다. 낮은 pH에서 제강슬래그로부터 수용액 중 Ca, Si, P, Fe의 농도는 증가되었다. pH가 3인 경우, 수용액 중 P 이온의 농도는 시간에 따라 감소하였고, P이온과 Fe이온과의 침전 반응을 감소 원인으로 고찰하였다.

주제어 : 제강슬래그, C_2S-C_3P, P 자원, 침출공정, pH

Abstract

In this study, leaching process to extract phosphorus from the steelmaking slag was investigated for using the fertilizer resources of agriculture. In general, the phosphorus of steelmaking slag is formed as C_2S-C_3P solid solution, and also, this solid solution is soluble in water more than the other phase in slag, and less than free CaO phase. In the present experiment, the influence of pH on the leaching behavior of various elements from the steelmaking slag was investigated by using multi-component steelmaking slag. When the pH was decreased, the concentration of Ca, Si, P and Fe in solution from the steelmaking slag was increased. Furthermore, at a pH of 3, the concentration of P ion in solution was decreased as leaching time increased. It is considered that the decrement of P was caused from the precipitation reaction between P ion and Fe ion in solution.

Key words : Steelmaking slag, C_2S-C_3P, Phosphorus resources, Leaching process, pH

1. 서 론

제강슬래그에 함유되어 있는 인성분은 인산염비료 제조의 원료로 사용할 수 있다. Matsubae 등의 보고[1] 에 의하면 일본에서 P에 대한 자원흐름도(material flow diagram)에서 인 자원과 관련하여 두 가지 중요한 사실을 밝혀냈다. 첫째, 인성분은 사람과 토양에 의해 소비되고, 이미 소비된 인성분은 비료로 재활용할 수가 없다. 둘째, 인산염광석이 인산염 비료의 유일한 천연자원이라는 것이며, 연간 소비되는 인산염광석의 인 함유량

· Received : September 19, 2016 · Revised : October 26, 2016 · Accepted : November 18, 2016
†Corresponding Author : Sun-Joong Kim (E-mail : ksjoong@chosun.ac.kr)
Department of Materials Engineering & Science, Chosun University, 309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 61452, Korea
ⓒThe Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

과 제강슬래그로써 버려지는 인의 양이 자원흐름도(material flow)를 통해 거의 같다는 것을 보고하였다.

국내에서 인성분은 연간 380kt이 소비되며 이는 모두 수입에 의존하고 있다. 제강슬래그 중 손실되는 인성분의 양은 연간 35.7 kt으로, 이를 재활용할 경우 국내 인성분 소비량의 약 9.4%를 충당할 수 있다[2]. 국내 인산염광석의 전량을 수입에 의존하고 있다는 것을 생각하면, 제강슬래그로부터 인을 추출하는 기술은 국내 자원확보에 있어 효과적인 전략이 될 수 있다.

현재 유럽에서 제강슬래그는 연간 2,470만t이 생성되고 있다. 이 슬래그들은 도로공사용 골재재료(43%), 시멘트(5%), 최종처리(13%), 잠정매립(19%), 야금(11%), 수력공학(3%), 인산염비료(3%) 및 기타(3%) 등으로 재활용되어지고 있어[3], 제강슬래그의 사용분야가 점차 확장되는 추세이다. 세계의 연구 흐름에 맞게, 우리나라도 제강슬래그를 재활용하는 방법을 연구하여 세계적인 연구 추세를 따라가야 할 필요성이 있다.

일반적으로 탈인 슬래그 내 대부분의 P_2O_5는 Di-calcium silicate(C_2S)에 용해되며 Tri-calcium phosphate (C_3P)와 함께 고용체를 형성한다고 알려져 있다(이하, 본 연구에서는 이 고용체를 C_2S-C_3P 고용체로 명명하겠다). 제강 프로세스의 탈린반응을 규명을 위한 Pahlevani 등[4] 및 Ito 등의 보고[5]에서, 슬래그 내 C_2S-C_3P 고용체와 액상사이의 평형분배비율에 대해 조사하였고, 슬래그 내 FeO 함유량의 증가와 함께 대부분의 P_2O_5는 C_2S-C_3P 고용체로의 분배비가 높아짐을 보고하였다. 이는 C_2S-C_3P 고용체의 분리 기술이 슬래그 내의 P_2O_5의 추출기술과 같음을 의미한다.

한편, 건식공정에서 제강슬래그의 탈린반응에 대한 열역학적 거동이 조사(보고)되었고, 연구 결과 슬래그 중 인산염 이온은 열역학적으로 안정하였으며, 슬래그의 염기도(CaO/SiO_2)가 1.0보다 작은 슬래그 조성에서 탈린능이 거의 일정하였으나, 염기도의 증가에 따라 탈린능이 크게 증가하였음을 보였다[6]. 약 3%의 Na_2O의 첨가로 탈린효율이 크게 증가하였으며, 일정한 CaO/SiO_2의 조건에서 FeO와 MnO의 농도가 높을수록 슬래그의 탈린능이 증가하였음을 보였다.

Shiomi 등의 보고에 의하면[7], 제강슬래그를 탄소 환원하여 인 함유량이 높은 Fe를 얻은 후, 다시 Fe-P 상에서 알칼리 산화물을 이용하여 탈린하는 건식공정이 제안되었다. 그러나 높은 온도에서의 건식공정은 비교적 열에너지 소비가 높으므로, 에너지 소비가 적은 공정을 고려할 필요가 있다.

제강 슬래그 및 더스트 등의 부산물에서 유가 원소를 추출하는 습식 공정을 이용한 처리법에 있어서 칼슘 성분의 회수[8], 갈륨 성분의 회수[9] 등이 보고되었다. 제강슬래그의 인성분 추출방법을 개발하기 위해, Teratoko 등[10]과 Numata 등[11]은 수용액 내에서 고용체의 C_2S와 C_3P의 조성비를 변화시켜 고용체의 침출거동을 조사하였다. 순수한 C_2S상은 순수한 C_3P보다 침출되기 쉽고, 수용액의 pH가 감소함에 따라 C_2S-C_3P 고용체의 용해도는 증가하였다. C_2S-C_3P 고용체의 용해도에 대한 슬래그 성분의 영향을 조사하기 위해서, FeO 또는 Fe_2O_3를 추가하여 인조 제강슬래그의 침출 실험을 진행하였다. 인조 슬래그로부터의 인성분의 침출농도는 FeO의 첨가에 의해 감소하였다. 또한, CaO-SiO_2-P_2O_5-Fe_2O_3계 인조 슬래그의 경우, 침출 실험 후에 회수된 슬래그의 표면에 많은 홀이 관찰되었고, 이 홀들은 C_2S-C_3P 고용체가 있었던 자리로 밝혀졌다.

C_2S-C_3P 고용체의 선택적 침출의 가능성은 밝혀졌으나, 아직까지 다원계 슬래그의 침출 거동은 보고가 없다. 본 연구에서는 조업 슬래그를 사용하여 Ca, Si, P, Fe의 침출 거동에 미치는 pH의 영향을 조사하였고, pH가 3일 때의 수용액에서의 P와 Fe 반응을 고찰하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 인 함유량이 높은 슬래그로 만들어진 일본 회사의 상용 비료를 사용하였고, Table 1에 슬래그 비료의 조성을 나타내었다. Others는 MnO, MgO, Al_2O_3 등의 조성을 포함한다. 본 연구에서는 Fe_2O_3는 3 mass%이하로 Fe_tO에 포함된다. 침출 거동에 대한 입자 크기의 영향을 줄이기 위해 직경 53 μm 이하의 슬래그 입자를 이용하여 실험을 진행하였다. 침출 장치는 Fig. 1에 보여주고 있고, 선행 연구[5,6]에 자세하게 설명되었다. 본 연구에서는 침출 실험 절차를 간략하게 소개한다. 테플론용기에 초순수 0.4L를 채운 후 준비된 슬래그 1 g을 투입시키고 일정 속도로 교반시킨다. 항온 장치로 수용액의 온도는 298 K로 유지하고, 아르곤 가스의 주입으로 물을 탈산시킨다. pH 미터기와 컴퓨터 시스템을 사용하여 수용액의 pH를 조절하였고, pH의 증가를 막기 위해 HNO_3용액을 자동으로 공급하였다.

Table 1. Composition of the Steelmaking Slag

	CaO	SiO_2	P_2O_5	Fe_tO	Others
Composition (mass%)	42.6	11.4	2.2	24.4	19.4

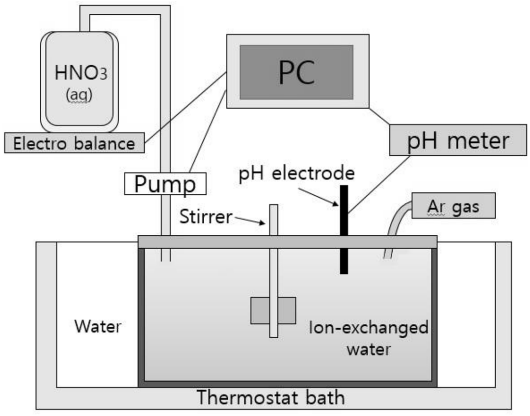

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

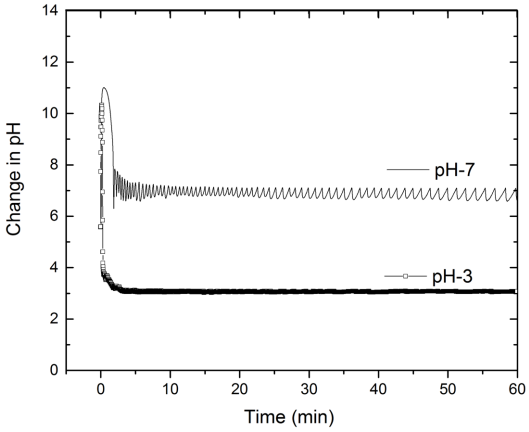

Fig. 2. Change in pH as a function of leaching time.

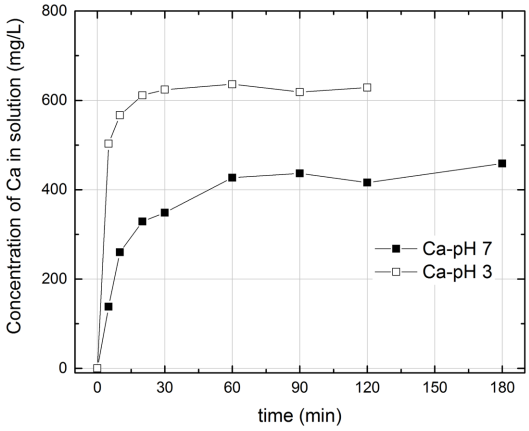

Fig. 3. Leaching behavior of Ca as a function of time.

pH조절을 위해 pH 3의 실험에서는 이온교환수와의 체적비가 10 : 1 (= $H_2O : HNO_3$)인 용액을 사용하였고, pH 7의 경우에는 체적비가 50:1인 용액을 사용하였다. pH에 대한 시간의 변화에 따라, 주사기로 채취된 수용액은 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. 침출 실험은 120 ~ 180분간 진행되었다.

3. 결 과

Fig. 2는 pH가 3과 7일 때 수용액의 pH변화를 나타냈다. 슬래그 장입 후에 pH는 10 ~ 11 정도로 급격히 증가하였다. 일반적으로 제강 슬래그의 CaO/SiO_2는 2 ~ 4로 알려져 있고, free-CaO를 함유하고 있다. Fig. 2의 초기 pH의 증가는, free-CaO의 용해로 인해 발생되었다. pH 7의 경우, 슬래그 장입 3분 후 pH가 감소하여 6.8 ~ 7.0 사이에서 안정화되었다. pH 3의 경우는 HNO_3용액(10 vol.%)을 사용하였기 때문에, pH의 목표치에 비교적 빠르게 도달하였다. 모든 실험에서 슬래그 장입 5분 후, 수용액에서 일정 pH를 유지할 수 있었다.

Fig. 3에서부터 Fig. 6은 pH 3과 7에서의 시간에 따른 슬래그의 Ca, Si, P 그리고 Fe의 침출거동을 나타내고 있다. Fig. 3에서 슬래그의 Ca 용해도는 pH 농도의 감소와 함께 증가한다. pH 7에서 슬래그 장입 후 10분까지는 Ca 농도가 급격히 증가하였고, 그 이후에는 서서히 증가폭이 감소하였다. 침출 시간이 60분이 되는 시점에서 농도가 일정하게 변하는 것을 알 수 있었다. pH 3에서는 슬래그 장입 후 10분까지 Ca 농도가 급격히 증가하였고, 30분부터 안정화 되는 것을 알 수 있었다. 각 pH 조건에서 Ca 농도의 최대치를 비교하면 pH가 3일 때 약 200 mg/L정도 높았다. Fig. 4는 수용액에서 Si의 침출 거동을 나타내고 있고, Ca의 침출 거동과 비슷한 경향을 보여 주었다. 두 pH 조건에서 Si 농도의 최댓값을 비교하면 pH 3일 때 약 50 mg/L 정도 높았다. Ca과 Si의 최대 농도를 비교하였을 때 Si농도가 낮은 이유는 슬래그 내 free-CaO가 존재하여 Table 1에서처럼 Si의 함유량이 낮기 때문으로 판단된다.

반면에, Fig. 5와 6는 P와 Fe의 침출 거동을 각각 보여주고 있다. 낮은 pH에서 수용액 내 P 농도는 증가 후 감소하였으나 Fe 농도는 증가하므로 서로 다른 거동을 보여 주었다. pH 7의 경우, Ca과 Si의 침출거동과 유사한 형태로 침출 시간이 증가할수록 수용액 내 P의 농도가 점진적으로 증가하였다. 동일한 pH 농도 조

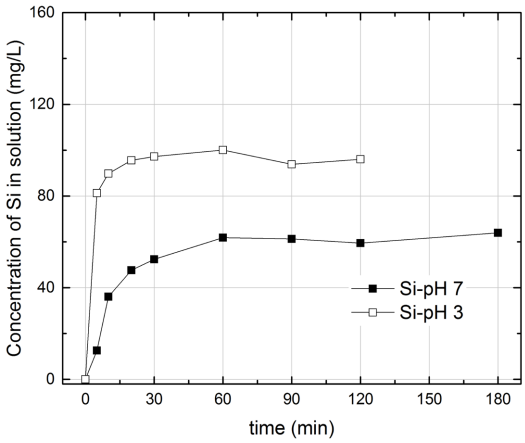

Fig. 4. Leaching behavior of Si as a function of time.

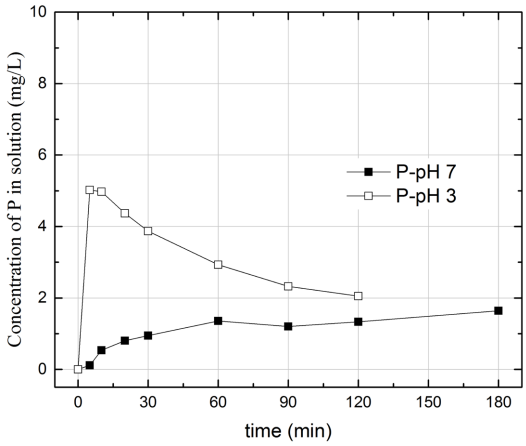

Fig. 5. Leaching behavior of P as a function of time.

건에서 Fe의 농도는 0.5 mg/L 이하로 슬래그 내의 Fe가 수용액에 거의 용해되지 않았다. 그러나 pH 3의 경우, 슬래그 장입 후 초기 10분까지 P의 농도가 약 5 mg/L까지 증가하였으나 그 이후 감소하였다. 수용액에서 P 농도의 최댓값을 비교하면, 낮은 pH 농도에서 약 3배 이상 높았다. Fig. 6에서는, pH 7에서 Fe 농도의 경우, 슬래그 장입 후 초기 10분까지는 용해되지 않았으나 20분 이후부터 증가함을 보였다. 침출 시간에 따른 두 원소의 침출 거동을 비교하면, 초반에 P는 Ca과 Si과 함께 슬래그에서 용해되기 쉬우나, 슬래그에서 Fe가 용해되기 시작하면서 Fe 이온과 반응하여 침전하는 것으로 판단된다.

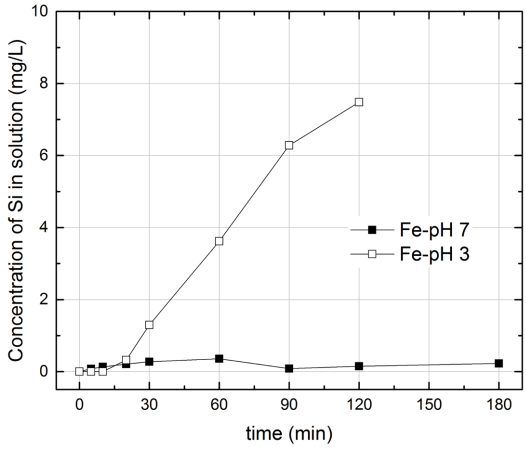

Fig. 6. Leaching behavior of Fe as a function of time.

4. 고 찰

여러 원소의 침출 거동을 확인한 결과, 슬래그에서 Phosphorus를 선택적으로 제거 및 회수하기 위해서는, 낮은 pH 상태가 필요하다. pH 3일 때, 용해되었던 P의 농도가 Fe 이온의 증가와 함께 감소하므로, 본 연구에서는 침전 반응에 기반하여 Fe 이온과 P 이온의 관계에 주목하여 Fig. 7과 같이 pH 3에서 수용액내 두 이온 간의 반응성을 평가하였다.

일반적으로 P이온은 수용액의 pH가 낮아짐에 따라 PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, H_3PO_4의 화학식을 갖고, 이중에 pH 3일 때는 $H_2PO_4^-$가 안정하다[12]. 또한, 수용액의 산화환원 분위기를 조절하지 않을 경우, FeO를 함유하는 슬래그에서 침출되는 Fe 이온은 Fe^{2+}의 상태로 판단된다. 수용액 내에서는 Fe^{2+} 이온과 $H_2PO_4^-$ 이온 간의 침전 반응으로 다음 식으로 알려져 있다[13,14].

$$Fe^{2+}+H_2PO_4^-+2H_2O = FePO_4{\cdot}2H_2O+2H^++e^- \quad (1)$$

평형 상태와 $FePO_4{\cdot}2H_2O$ 생성물의 활동도를 1로 가정할 경우, 반응식 (1)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\log X_{H_2PO_4^-} = -\log X_{Fe^{2+}} - \log\gamma_{Fe^{2+}} - \log\gamma_{H_2PO_4^-} - \frac{nF}{RT}\Delta E - 2pH \quad (2)$$

반응식 (2)에서 ΔE는 수용액의 산화환원전위(eV, $\Delta E = E - E_0$, E_0는 표준산화환원전위)를 나타내며,

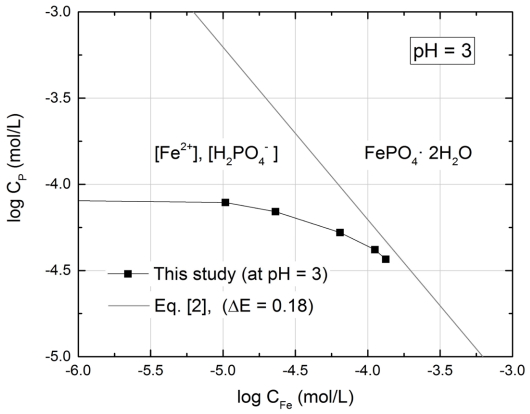

Fig. 7. Relationship between Fe and P concentration at a pH of 3.

F는 패러데이 상수(96485 J/eV), R은 이상기체상수 (8.314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T는 절대온도(K, 본 연구에서 298 K)를 나타낸다. X_i와 γ_i는 i 이온의 몰농도와 활동도 계수를 의미한다.γ_{Fe2+}와 γ_{H2PO4-}는 기존의 연구에서 보고되었던 0.23과 0.63을 이용하였다[13].

반응식(2)에서 pH를 3으로 일정하게 두고, ΔE를 0.18로 가정하고 계산한 Fe와 P의 농도 관계를 Fig. 7에 나타냈다. 먼저, pH 3에서의 연구결과로부터, 수용액 내 에 Fe이온의 농도가 10^{-5} mol/L이상으로 높아짐에 따라서 반응식(2)가 일어나고 $FePO_4 \cdot 2H_2O$의 생성[14]이 P 이온의 감소 원인으로 판단된다. Numata 등[11]의 보고에 따르면, pH 3에서 $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-P_2O_5$슬래그로부터 침출되는 P 이온은 수용액내에 Fe 이온이 증가함에도 불구하고 감소하지 않았다. 슬래그내의 산화철이 Fe_2O_3일 때, 침출되는 Fe^{3+}이온과 P 이온과는 침출 반응이 없음을 확인하였다.

따라서, 제강슬래그에서 침출공정으로 인 성분을 추출하기 위해서는 수용액의 Fe^{2+}이온과 P 이온의 침출 반응을 제어할 필요가 있고, 산화 분위기에서 슬래그의 FeO를 Fe_2O_3로 변화시키는 열처리 또는 수용액의 전위를 바꾸어 Fe^{2+}를 Fe^{3+}로 변화시키는 처리법도 고려할 수 있다. 본 연구의 결과를 바탕으로 pH이외에도 수용액의 산화환원전위를 제어하여 철강 슬래그 중 인(Phosphorus) 추출을 위한 침출공정을 개발할 수 있다고 기대된다. 또한, 본 연구와 연계하여 실험에서 사용한 수용액에서, 인(Phosphorus)을 추출하여 인산염 비료 등의 자원으로 활용하는 연구도 기대할 수 있다.

5. 결 론

1. 인성분 함유량이 높은 철강 슬래그의 수용액에서 Ca, Si, Fe, P의 거동에 대해서 조사하였다. 낮은 pH에서 Ca 이온과 Si 이온의 용해 농도는 높아졌다. Fe와 P는 pH에 따라 다른 용해 거동을 보였다.

2. pH 3의 경우, P 이온의 농도는 침출 공정의 초기에 최댓값으로 증가하였다가 슬래그에서 Fe가 용해되기 시작하면서 감소하였다. P 이온의 감소는 Fe 이온의 증가로 인한 $FePO_4 \cdot 2H_2O$의 생성 때문인 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

References

1. K. Matsubae, J. Kajiyama, T. Hiraki, and T. Nagasaka, 2011 : Virtual Phosphorus Ore Requirement of Japanese Economy. Chemosphere, 84(6), pp. 767-772.
2. Y.-S Jeong, K. Matsubae-Yokoyama, H. Kubo, J.-J. Park, and T. Nagasaka, 2009 : Substance flow analysis of phosphorus and manganese correlated with South Korean steel industry. Resources, Conservation and Recycling, 53(9), pp. 479-489.
3. EURO SLAG. Figure; Use of Steel slag in 2012: 24.7 million tonnes (Data from: A, B, FIN, F, D, GR, I, L, PL, RO, E, SK, SLO, S, NL, UK). http://www.euroslag.com / products /statistics/2012/
4. F.Pahlevani, S. Kitamura, H. Shibata and N. Maruoka, 2010 : Distribution of P2O5 479between Solid Solution of2CaO· SiO2–3CaO· P2O5 and Liquid Phase. ISIJ International, 50(6), pp. 822-829.
5. K. Ito, M. Yanagisawa and N. Sano, 1982 : Phosphorus Distribution between Solid 2CaO·SiO2 and Molten CaO-SiO2-FeO -Fe2O3 Slags. Tetsu-to-Hagané, 68(2) pp. 342-344.
6. M. K. Cho, K. H. Park, and D. J. Min, 2009 : Thermodynamic of Phosphorus in FeO-MnO-CaO-SiO2-MgOsatd. Slag Systems. Korea Institute Metals & Materials. 47(3), pp. 188-194.
7. S. Shiomi, N. Sano, and Y.Matsushita, 1977 : Removal of Phosphorus in BOF slags, Tetsu-to-Hagané, 63(9), pp. 1520-1528.
8. K.- B. Youn, 2013 : The extraction of Ca in electric arc furnace slag for CO2 sequestration. J. of Korean Inst. of

Resources Recycling., 22 pp. 64-71.
9. J.-G. Yang, S.-S. Lee, J.-H. Kim and Y.-G. Hwawng, 1993 : Recovery of Gallium from steelmaking Dust. J. of Korean Inst. of Resources Recycling., 2 pp. 27-32.
10. T. Teratoko, N. Maruoka, H. Shibata and S. Kitamura, 2012 : Dissolution Behavior of Dicalcium Silicate and Tricalcium Phosphate Solid Solution and other Phases of Steelmaking Slagin an Aqueous Solution. High Temp. Mater. Proc., 31, pp. 329-338.
11. M. Numata, N. Maruoka, S.-J. KIM and S. Kitamura, 2014: Fundamental Experiment to Extract Phosphorous Selectively from Steelmaking Slag by Leaching. ISIJ International, 54(8), pp. 1983-1990.
12. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press (1966).
13. W. H. Patrick Jr., S. Gotoh and B. G. Williams, 1973 : Strengite Dissolution in Flooded Soils and Sediments, Science, 179(4073), pp. 564-565.
14. J. O. Nriagu and C. I. Dell, 1974 : Diagenetic Formation of Iron Phosphates in Recent Lake Sediments, American Mineralogist, 59, pp.934-946

김 정 인

• 현재 조선대학교 재료공학과 학사과정

김 선 중

• 경성대학교 신소재공학과 공학사
• 일본 東北大學 공학연구과 석/박사
• 일본 東北大學 다원물질과학연구소 조교수
• 현재 조선대학교 재료공학과 조교수

학회 공지사항

▣ 항상 본 학회에 관심을 가져 주신데 대해 회원 여러분께 진심으로 감사드립니다.

▣ 당 학회의 이사회 및 편집위원회를 통하여 학회운영의 어려움을 해결하는 방안으로 '논문심사료 폐지'에 대한 논의가 있었고, 학회 재정여건상 폐지하는 것이 바람직하다고 결정되었습니다.

▣ 그간 논문 심사료는 논문 심사가 우편발송으로 진행되는 여건상 꼭 필요한 부분이었으나, 현재는 모든 심사가 이메일과 온라인시스템으로 진행되고 있는 점을 고려하여 폐지하는 쪽으로 결정하였습니다. 심사위원들께서 논문 심사에 많은 시간과 노력을 들이시는 점을 알기에 어렵게 결정하였습니다. 너그러운 이해를 구합니다.

▣ 2016년 하반기(7월)부터 접수되는 논문에 대해서는 심사료를 지불하지 않을 계획임을 알려드리며 양해하여 주시기를 부탁드립니다.