

시멘트 바이패스 더스트에 존재하는 염화칼륨의 용해 및 수득 특성

윤영민 · 정재현 · *추용식

한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

Solubility and Yield Characteristics of KCl in Cement By-Pass Dust

Youngmin Yun, Jaehyun Jeong and *Yongsik Chu

Energy & Environment Div. Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech.

요 약

시멘트 공장에서는 폐기물 재활용 측면에서 다양한 산업부산물 및 생활폐기물을 사용한다. 이들 폐기물에는 다량의 칼륨과 염소 및 소량의 중금속 등도 함유되어 있으며, 이들 성분을 유가자원으로 활용하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 칼륨과 염소를 용해·결정화하여 염화칼륨을 수득하기 위한 다양한 방안을 검토하였다. 특히 혼합수 함량, 슬러리 온도 및 교반시간 등을 제어하였다. 또한 수득 염화칼륨 중에 존재하는 중금속 종류·함량 등도 분석하였다. 염화칼륨 수득량은 혼합수 함량 증가에 따라 증가하였으나, 1:2 (더스트:혼합수) 이상에서는 소폭 증가하였다. 슬러리 온도에 따른 수득량은 일정온도 이상에서 증가하는 경향을 나타내었으며, 교반시간 10분 이상에서는 수득량 변화가 관찰되지 않았다. 교반시간 증가에 따라 수득된 염화칼륨의 중금속 종류·함량도 다양하였으며, 주요 중금속은 Pb, Cu 및 Cr⁶⁺ 등으로 확인되었다.

주제어 : 폐기물 재활용, 바이패스 더스트, 염화칼륨, 중금속, 슬러리

Abstract

Cement manufacturing plant uses various kinds of industrial/municipal waste. The waste contains considerable amount of potassium, chlorine and small amount of heavy metal. Many researches were performed to fabricate valuable resources from the waste. In this study, various methods, which dissolves and crystallizes potassium/chlorine to extract potassium chloride, were experimented. Especially amount of water, slurry temperature, and stirring time were controlled. Then kind of heavy metal and content of potassium chloride were analyzed. The yield of potassium chloride increased, as the amount of water for slurry increased but it increased slightly, when the water content was over 200%. The yield tended to increase, when the temperature of slurry was over a certain point. The yield did not increase in case of over 10 minutes stirring time. The kind and content of heavy metal in potassium chloride were various according to stirring time. The main heavy metals were Pb, Cu, and Cr⁶⁺.

Key words : Waste recycling, By-pass dust, Potassium Chloride, Heavy metal, Slurry

· Received : April 7, 2016 · Revised : May 10, 2016 · Accepted : June 2, 2016

*Corresponding Author : Yong Sik Chu (E-mail : yschu@kicet.re.kr)

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 101, Soho-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52851, 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.

1. 서 론

최근 시멘트 공장에서는 제조비용 절감과 자원재활용 측면에서 다양한 산업부산물과 생활폐기물을 보조 원·연료로 사용하고 있다.¹⁻³⁾ 이들 산업부산물과 생활폐기물 등에는 중금속, 염소 및 알칼리 성분 등이 포함되어 있다.⁴⁻⁵⁾ 염소 또는 알칼리 화합물 등은 고온인 킬른 내부에서 휘발하여, 예열기와 킬른 동체 내부에 코팅을 형성한다. 예열기 및 킬른 내부에 과도한 코팅이 생성되면 원료 및 클링커 이송을 어렵게 한다.⁶⁻⁷⁾ 또한 염화물은 최종 제품인 시멘트 물성을 불량하게 하며, 콘크리트에서는 1 m³ 당 300 g 이하의 염소 이온량을 함유해야 한다고 규정하고 있기도 하다.⁸⁾ 그러므로 알칼리와 염소 등을 제거하기 위해서 염소 바이패스 시스템이 킬른 예열기 부위에 부착·구축되고 있다. 상기 시스템을 통해 배출된 바이패스 더스트 (이하 더스트)는 대부분 칼륨과 염소 화합물인 염화칼륨 (이하 KCl) 등으로 구성되어 있다.⁹⁻¹⁰⁾

상기에서 언급한 바와 같이, 더스트의 주성분은 KCl이며, KCl은 비료원료, KOH 또는 K₂CO₃ 제조용 기초원료로 사용되고 있다. 하지만 국내 KCl 광산은 전무하여 전량 수입에 의존하고 있는 형편이다. 따라서 더스트로부터 KCl을 추출·사용할 경우, 수입대체효과와 더불어 자원재활용 측면에서도 매우 유효한 방법으로 알려져 있다. 더스트로부터 KCl을 얻기 위해서는 물과 혼합·용해하는 방법이 주로 사용되며, 이때 제조된 슬러리를 여과한 후 여과액을 건조하여 KCl을 얻는다.¹¹⁾ 하지만 여과액에는 중금속, 특히 납 성분이 다량 함유되어 있으며, 비료용 등으로 사용되기 위해서는 납 성분 등이 필히 제거되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 더스트와 혼합수 배합비율, 혼합수 온도 조건 등에 따른 KCl 수득량 변화 및 여과액 중의 중금속 제거를 위한 다양한 방안을 분석·검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 KCl 수득을 위해서 국내 H사 시멘트

공장의 더스트를 사용하였다. 더스트 자체 특성분석을 위해 화학분석과 결정성 분석을 수행하였으며, 화학성분 분석은 습식분석을, 결정성 분석은 X-선 회절기(D/MAX-2500V, Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였다. 또한 더스트 등의 입자 형상을 분석하기 위해서 주사전자현미경(SM-300, Topcon, Japan)을 사용하였다.

상기 더스트를 사용한 KCl 수득량 특성을 분석하기 위해서 (1) 혼합수 배합비율을 다양하게 변화시켰다. 더스트 100 g 기준, 혼합수 함량은 100 g, 150 g, 200 g, 250 g 및 300 g으로 변화시켰으며, 이때 혼합수 온도는 15 ± 2°C이었다. 상기 조건들 중 더스트 100g, 혼합수 200g 조건에서 (2) 슬러리 온도를 15°C, 30°C, 50°C, 75°C로 변화시켰으며, (3) 교반시간도 5분, 10분, 20분, 40분으로 변경하여 KCl 수득량을 분석하였다. 상기 조건에서 얻어진 슬러리는 여과하여 슬러지와 여과액으로 분리하였다. 이후 슬러지는 100°C에서 건조하였으며, 여과액은 120°C에서 건조하여 KCl을 수득하였다. 더불어 KCl에 존재하는 중금속 종류 및 함량도 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발원료 분석

국내 H사 시멘트 공장 더스트의 화학분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서와 같이 Cl⁻ 이온

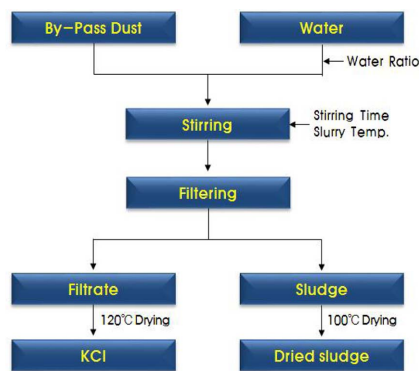


Fig. 1. Experimental flow chart.

Table 1. Chemical Composition of By-Pass Dust (Unit : wt%)

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl ⁻
wt.%	4.84	1.74	27.40	0.77	1.04	33.10	0.84	1.29	20.0

※ Pb : 5000ppm, Cd : 247ppm, Cr : 79ppm, Cu : 123ppm, As : 6ppm

함량은 20%, K₂O 33.10%이었으며, CaO 27.4%이었다. 즉 KCl을 구성할 수 있는 K₂O와 Cl 함량은 총 60.5%임을 알 수 있었으나, 이는 습식분석을 통해 검량된 K⁺ 이온을 단순히 산화물로 환산한 결과이기도 하다. 더스트에 존재하는 주요 중금속은 Pb, Cd, Cr 및 Cu 등이 존재하였으며, 이들 함량은 Table 1의 하단에 나타내었다.

본 연구에 사용한 더스트의 XRD Pattern을 Fig. 2(a)에 나타내었으며, 참고로 H사 이외에도 2건의 더스트를 추가 분석하였다. Fig. 2에서와 같이, H사 더스트의 주요 결정은 KCl과 CaCO₃로, A사 및 S사는 KCl과 CaO로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 차이(주요 결정 중 CaCO₃ 및 CaO 차이)는 시멘트 공장별 프리히터 또는 킬른 부위별 소성온도 차이 등에 기인하는 것으로 사료되었다.

3.2. 혼합수 함량 제어

KCl 결정은 물에 용해되는 수용 특성을 가지며, 20°C 1리터의 물에 약 344g이 용해된다고 보고되고 있다. 또한 온도 상승에 따라서도 용해도는 증가하는 알려져 있다(0°C - 281 g/L, 20°C-344 g/L, 100°C-567 g/L 등). 그러나 이는 KCl 결정만을 용해할 경우이며, 다른 물질과 혼합된 결과는 아니다. 그러므로 본 연구에서는

더스트에 CaCO₃ 등이 혼재해 있는 경우, 용해특성 변화를 분석하기 위해서 혼합수 함량 및 혼합수 온도를 제어하였다. 용해특성 분석을 위해 더스트 100g 기준, 혼합수 함량을 100g, 150g, 200g, 250g 및 300g (1 : 1.0 ~ 3.0)으로 변화시켰다. 이후 교반·여과하여 슬러지와 여과액을 얻었으며, 이들을 건조하여 건조 슬러지와 KCl을 수득하였다.

Fig. 3은 혼합수 함량 변화에 따른 KCl 수득량과 건조 슬러지 함량을 나타낸 것이다. 혼합수 함량별 수득량은 15.40g, 23.94g, 30.15g, 33.29g 및 35.80g으로 변화되었다. 즉 혼합수 함량 증가에 따라 KCl 수득량은 증가하였으나, 혼합수 함량 200g (1 : 2.0 조건) 이상에서는 수득량 증가폭이 둔화되었다. 건조 슬러지는 혼합수 함량 증가에 따라 감소하였으며, 혼합수 함량별 건조 슬러지 무게는 80.85g, 72.27g, 67.10g, 64.33g 및 62.32g이었다. 각각의 혼합수 조건별 KCl 수득량과 건조 슬러지 무게의 합은 최초 더스트 무게인 100g보다 소폭 적었으며, 이는 실험과정 중 여과지 등에 흡착된 KCl 또는 더스트 때문으로 사료되었다. 혼합수 함량 1 : 2.0 조건에서 얻어진 KCl과 건조 슬러지의 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서와 같이 수득 KCl은 KCl 결정으로 단독 존재하였으며, 이외 다른 결정 피크는 관찰되지 않았다. 반면 건조 슬러지는

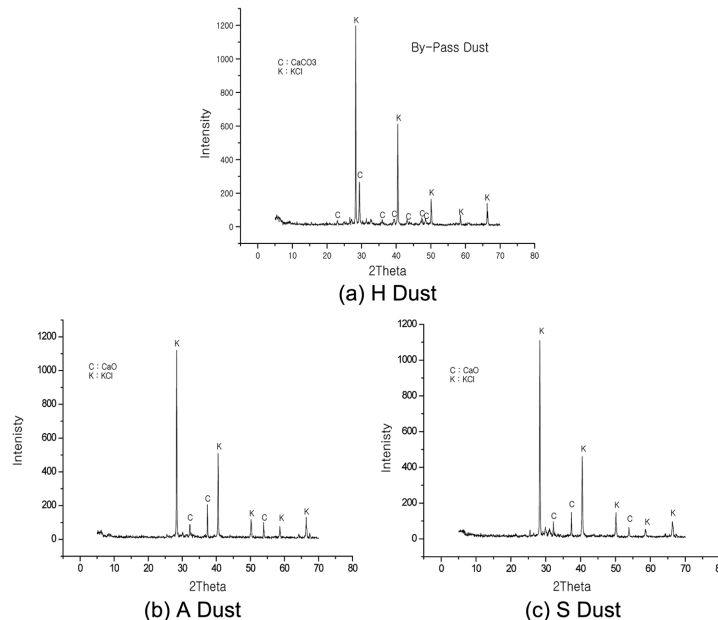


Fig. 2. XRD Pattern of Dust.

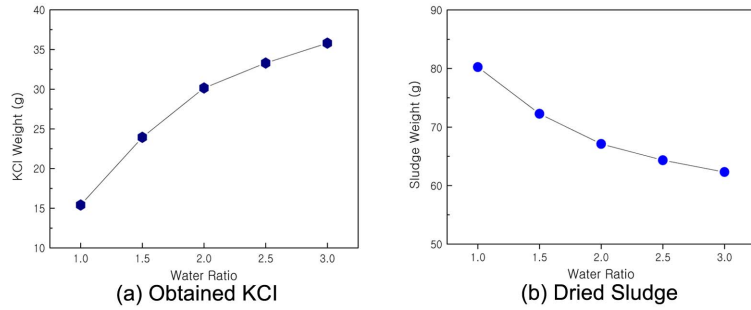


Fig. 3. KCl and Sludge Weight as Water Ratio.

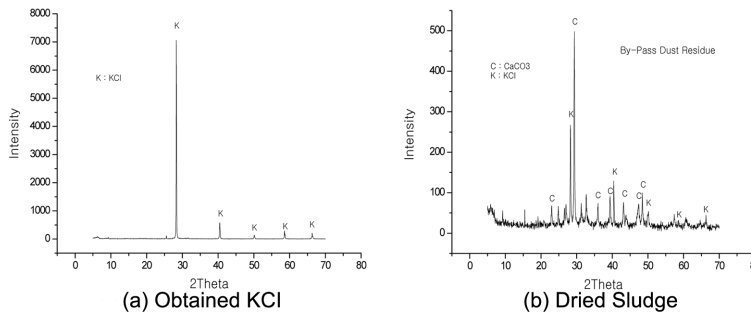


Fig. 4. XRD Patterns of KCl and Sludge.

CaCO₃와 KCl이 동시에 존재하였다. 더불어 최초 입수 상태의 더스트 (Fig. 2(a) 참조)는 KCl이 주 피크이었으나, 건조 슬러지에서는 CaCO₃가 주 피크로 변화되었음을 확인할 수 있었다.

3.3. 슬러리 온도변화

더스트 100 g과 혼합수 200 g 혼합조건에서 슬러리 온도를 15°C, 30°C, 50°C 및 75°C로 변화시켜 30분 동안 교반하였다. 이때 수득된 KCl 함량을 Fig. 5에 나타내었다.

슬러리 온도가 15°C에서 50°C까지 상승하여도 KCl 수득량은 큰 변화가 발생되지 않았다. 그러나 슬러리 온도를 75°C까지 상승시킬 경우, 수득량은 큰 폭으로 증가 (15°C - 30.15 g, 30°C - 34.18g, 50°C - 31.52g, 75°C - 40.68 g) 하는 결과가 도출되었다. 이러한 현상은 혼합수 온도 상승에 따른 KCl 용해도 증가 때문으로 판단되었다. 더불어 일정 온도 이하에서는 더스트 입자 내부에 존재하는 KCl의 분해-용출이 쉽지 않기 때문으로 판단되었다. Fig. 6은 더스트, 슬러리 온도 15°C 조건의 슬러지 및 수득 KCl의 미세구조를 나타낸 것이다. 더스트 입자는 1차 입자 (1 μm 이하의 미세입자)가 결합하여 약 15 ~

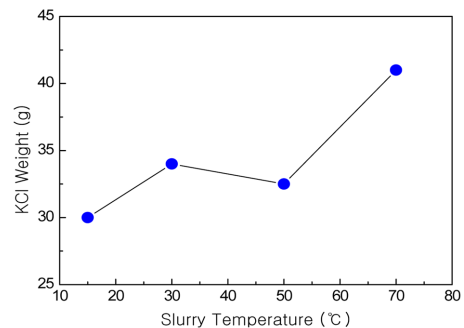


Fig. 5. Obtained KCl content as slurry temperature.

20 μm 크기의 2차 입자로 구성되었다. 1차 입자들은 매우 느슨한 형태로 결합되어 있었으며, 1차 입자들 사이는 빈 공간이 다량 존재하였다. 하지만 슬러지 입자는 상대적으로 빈 공간이 없는 치밀한 상태로, 판상의 Ca(OH)₂도 일부 관찰되었다. 이와 같은 현상은 더스트 교반과정에서 1차 입자에 존재하는 KCl 등이 용출되어 형상유지가 불가능해지고, 더불어 1차 입자들의 치밀화 및 성장도 진행되기 때문이다. 이와 같은 치밀화 현상으로 KCl 용출은 점차 어려워지나, 슬러리 온도가 일

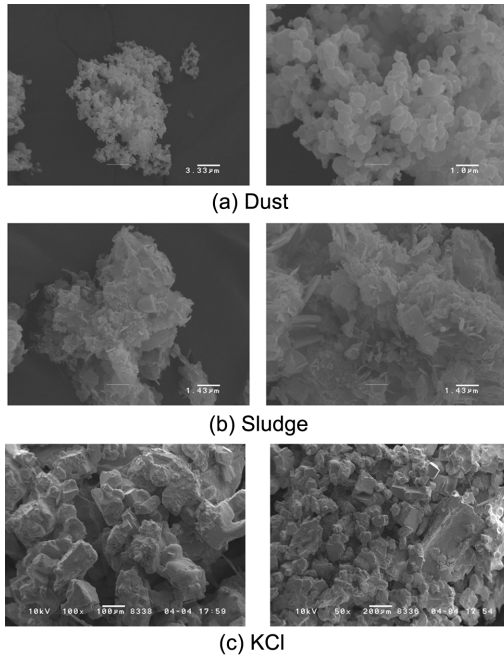


Fig. 6. Grain shape of dust, sludge and KCl.

정 온도 이상으로 높아지면 수용해 이온들의 이동이 좀 더 활발해져 KCl 용출량은 증가하는 것으로 사료되었다. 즉 혼합수 온도가 일정 온도 이상일 경우, 더스트 입자 내부부의 수분 이동이 좀 더 활발해지고, K⁺ 및 Cl⁻ 이온의 이동도 용이해지기 때문으로 추정되었다.

그러므로 KCl 수득량을 증가시키기 위해서는 혼합수 함량을 1:2.0 이상으로 제어 및 슬러리 온도를 75°C로 유지하는 것이 요구된다. 그러나 KCl 수득량 뿐만 아니라, 중금속 용출특성도 검토되어야 한다. 이는 KCl 용출특성이 향상될 경우, 중금속 용출 가능성도 증가할 것이기 때문이다. 즉 바이패스 더스트의 용해를 통한 KCl 수득은 수득량과 더불어 중금속 용출이 이루어지지 않는 적정 범위를 선정해 주어야 할 것이다.

3.4 슬러리 교반 및 중금속 함량

더스트 100 g과 혼합수 200 g을 혼합한 후 5분, 10분, 20분, 30분 및 40분 동안 교반하였으며, 슬러리 온도는 15±2°C로 유지하였다.

Fig. 7은 교반시간에 따라 얻어진 KCl 함량을 나타낸 것이다. KCl 함량은 5분 교반시 가장 낮은 15 g을 얻었으나, 10분 교반조건에서는 약 29 g을 얻을 수 있었다. 그러나 교반시간이 20분, 30분 및 40분으로 증가

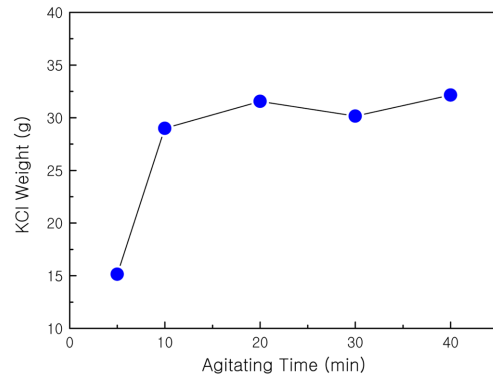


Fig. 7. Obtained KCl content as stirring time.

한다할지라도 더 이상의 수득량 증가는 이루어지지 않았다. 그러므로 최적 교반시간은 10분이라고 추정할 수 있었다. 그러나 시료상태 및 시료함량 등에 따라 충분히 혼합·교반될 수 있는 최적 시간이 도출되어야 할 것으로 판단되었다.

슬러리 온도 15±2°C 조건에서 교반시간별 수득 KCl 중에 함유된 중금속 함량을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서와 같이 교반시간 증가에 따라 수득 KCl에 존재하는 중금속 종류도 다양해짐을 알 수 있었다. 5분 교반시 6가지 중금속 모두 검출되지 않았으나, Cr⁶⁺은 교반시간이 짧은 10분 (1종)부터 검출되었으며, 20분 교반시 Cu 및 Cr⁶⁺ (2종)이, 40분 교반시에는 Pb, Cu, As 및 Cr⁶⁺ (4종)이 검출되었다. 따라서 이들 중금속에 대한 침전·제거기술이 필요하다고 사료되었다. 향후 KCl 내의 중금속을 제거하기 위한 다양한 방안이 검토되어야 하며, 더불어 가장 일반적인 여과액에서의 중금속 제거방안도 검토하고자 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트 바이패스 더스트로부터 KCl 수득을 위해 용해과정에서 다양한 변수들을 제어하였다. 특히 혼합수 함량, 슬러리 온도 및 교반시간 등을 제어 하였으며, 교반시간에 따른 중금속 함량도 분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 더스트와 혼합수 함량 1:2 이상에서는 KCl 수득량이 큰 폭으로 증가하지 않았으며, 슬러리 온도 50°C 이하에서는 KCl 수득량에 큰 차이가 발생하지 않았다. 그러나 슬러리 온도 75°C 조건에서는 수득량이 큰 폭으로 증가하였다. 이는 혼합수 온도가 일정 온도 이상

Table 2. Contents of heavy metal in KCl (Unit : mg/Kg)

용해시간	CN	Pb	Cu	As	Hg	Cd	Cr ⁶⁺
5 분	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10 분	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.0
20 분	ND	ND	4.7	ND	ND	ND	1.8
40 분	ND	1.0	8.6	0.1	ND	ND	2.1

일 경우, K⁺와 Cl⁻ 이온 이동이 용이해지기 때문으로 추정되었다.

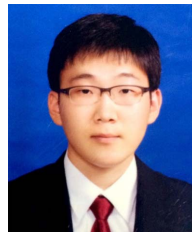
2) KCl 함유 중금속은 교반시간 증가에 따라 다양해졌으며, 중금속 함량도 소폭 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 Pb, Cu 및 Cr⁶⁺ 등이 주로 검출되었으며, 향후 이들 중금속 침전·제거기술이 필요하다고 판단되었다.

즉 KCl 수득량을 최대화하기 위해서는 혼합수 함량을 1:2 수준, 슬러리 온도 75°C 및 교반시간 10분 이상으로 제어해야 함을 알 수 있었다. 더불어 KCl 함유 중금속 제거를 위한 다양한 방안도 새롭게 도출되어야 함을 확인할 수 있었다.

References

1. Pranab Barkakati, Dipak Bordoloi, Prakash Ch. Borthakur, 1994 : *Paddy husk as raw material and fuel for making portland cement*, Cement and Concrete Research, 24(4), pp613-620
2. P.E. Tsakiridis et al., 2005 : *Examination of the jarosite-alumite precipitate addition in the raw meal for the production of portland cement clinker*, Cement and Concrete Research, 35(11), pp2066-2073
3. M. Schneider et al., 2011 : *Sustainable cement production—present and future*, Cement and Concrete Research, 41(7), pp642-650
4. N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, 2011 : *Managing trace elements in Portland cement – Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in a cement*, Cement and Concrete Composites, 33(6), pp629-636
5. N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, 2010 : *Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts*, Cement and Concrete Composites, 32(8), pp563-570
6. HuXing Chen, Xianwei Ma, HengJie Dai, 2010 : *Reuse of water purification sludge as raw material in cement production*, Cement and Concrete Composites, 32(6), pp436-439
7. Gang-Soon Choi, F.P. Glasser, 1988 : *The sulphur cycle in cement kilns: Vapour pressures and solid-phase stability of the sulphate phases*, Cement and Concrete Research, 18(3), pp 367-374
8. Korea Industrial Standards, 2011 : *Ready-mixed concrete*, KS F 4009
9. N.B. Singh, K.N. Bhattacharjee, A.K. Shukla, 1995 : *Effect of alkali bypass dust on the hydration of granulated blast furnace slag blended cement*, Cement and Concrete Research, 25(4), pp883-892
10. H. Y. Ghoraba et al., 2004 : *Resuse of Cement Kiln Bypass Dust in the Manufacture of Ordinary Portland Cement*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 43(6), pp1723-1734
11. TAMURA N., SAITO S., KONDOU K., 2010 : *Washing method for incineration ash and dust in combustion gas extracted from cement kiln*, PCT/JP2010/052254

윤 영 민



- 금오공과대학교 정보나노소재공학과 학사
- 현재 한국세라믹기술원 학생연구원
- 현재 성균관대학교 신소재공학과 석사과정

정 재 현



- 전북대학교 건축공학과 학사
- 현재 한국세라믹기술원 학생연구원
- 현재 고려대학교 건축사회환경공학과 석사과정

추 용 식



- 인하대학교 무기재료공학과 학사
- 인하대학교 요업공학과 석사
- 한양대학교 신소재공학과 박사
- 라파즈한라시멘트 기술연구소 주임연구원
- 현재 한국세라믹기술원 에너지환경 소재분부 책임연구원