

제철소 석회석수세슬러지의 수화반응 특성에 관한 연구

안지환 · 김가연 · 김 환*

한국자원연구소 광물활용연구부

*서울대학교 무기재료공학과

A study on the hydration of sludge from limestone washing process in a steel making factory.

Jiwhan Ahn, Kayeoun Kim and Hwan Kim*

Korea Institute of Geology, Mining and Materials(KIGAM) Mineral Utilization Div.

*Department of Inorganic Materials Eng., Seoul National University

요 약

포항제철소에서 발생하는 석회석슬러지의 기본탄산계 특성중의 일부분인 수화반응 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 석회석슬러지는 광물조성상 calcite이며 고품위(CaO 51%) 미분말(15~22 μm) 석회석으로 보통탄산칼슘 영역(-3 mm+325 mesh)에 속하는 것으로 분류되었다.
2. 석회석슬러지는 수세슬러지와 소성로 습식집진 dust의 혼합슬러지이며 약 8:2의 비율로 구성되어 있다. 수차례 시료채취한 소성로 습식집진 dust는 전형적인 calcite였으나 실조업에서는 일부 열분해 시작한 quick lime과 다시 집진수와 수화된 slaked lime의 혼재가 예상되므로 두 공정 슬러지의 분리로 석회석슬러지의 품위를 향상시킬 수 있다.
3. 석회석슬러지를 소성, 수화하여 제조된 slaked lime의 각종 수화반응기 종류별에 변화에 대해 검토하였다. 일반적인 기계적인 교반기인 magnetic stirrer와 shaking incubator, ultrasonic vibration reactor을 비교 검토한 결과 ultrasonic vibration reactor에서 격렬하지 않은 수화반응과 타반응기 보다 미세한 분체생성 및 균일한 입도분포의 특징을 갖고 있었다.
4. Ultrasonic vibration reactor에서 미분말의 slaked lime생성에 최적인 광액 농도는 10 wt% 이하였으며, 수화반응 시간도 5~10분으로 타반응기 보다 짧았다.
5. 석회석슬러지는 천연산 석회석을 원료로 한 경우 10~20 μm의 불균질 slaked lime 분체를 생성에 반해 석회석슬러지는 균일한 1~5 μm 분체를 생성하였다.

ABSTRACT

Hydration process is one of the basic carbonation system. Limestone sludge produced in Pohang Iron & Steel Co., Ltd. We tested for identify of hydration characteristics. The result obtained in this study can be summarized as follows;

1. The classify of limestone sludge is type of ground calcium carbonate(-3 mm+325 mesh)and the major mineral of calcite, and further more high grade(CaO 51%), fine powder(15~22 μm).
2. Limestone sludge mixed two process sludge, first one is washing process sludge and the other one is wet collect kiln dust. The composition rate is about 8 : 2. Wet collect kiln dust is major mineral of calcite, too. But the sludge is assumed to one by quick lime, slaked lime and unreacted natural limestone. So, the ideal process is dividing of the washing process sludge and wet collect kiln dust.
3. We manufactured of slaked lime from limestone sludge. To investigate the effect of hydration reactor, the experiments was done with various reactor type as magnetic stirrer, shaking incubator and ultrasonic vibration reactor, respectively. Generally, ultrasonic vibration reactor is excellent hydration for limestone

sludge and produced very fine slaked lime powder with ideal distribution.

4. The optimum condition is 10% pulp density, when the manufacture of fine slaked lime powder by ultrasonic vibration reactor. And hydration times to compare the results of the study with ultrasonic vibration reactor of generalized most short time(5~10 min).
5. Finally, the dispersive characteristics of slaked lime powder measured 1~5 μm from limestone sludge were compared with those of natural limestone ones(10~20 μm), in order to check applicability of slaked lime with hydration process from limestone sludge.

1. 서 론

포항제철소에서 발생하는 석회석 수세슬러지는 제강용 생석회를 제조하기 위해 석회석 원석 수세시 발생하는 공정폐수와 석회석 소성로의 배기가스 습식집진기에서 발생하는 슬러리를 드럼 필터로 처리한 후 발생하는 슬러지의 혼합 슬러지이다. 연간 16만톤(포항 10만톤, 광양 6만톤 wet base) 발생하는 이 슬러지는 장기간 매립처분되어 왔으나 현재는 국내여건에 맞는 용도개발 및 그 적용성, pilot test 등을 계속 연구하고 있다. 제강공정에 필요한 생석회의 고품위 품질 규격에 따라 포항제철소에서 발생하는 석회석슬러지는 무기계통의 일반 유독성 슬러지와는 상이한 고품위(CaO 51.0%) 미분말 calcite이다. 함수율(약 20~30%)문제만 제외하면 결국 원석을 물리적방법으로 처리한 보통탄산칼슘의 성상을 그대로 갖고 있는 셈이며 동력 및 처리비를 감안할때 원석에 비해 몇배의 부가가치가 있다. 따라서, 연간 평균슬러지 품위가 CaO 51%이고 입도범위도 15~22 μm로 균질하기 때문에 유효자원으로서 그 잠재성이 매우 높다. 현시점에는 무기폐기물로 인한 양적인 위험부담을 없애기 위한 단기간 실용화에 대한 극대효과를 위해 폐황산 중화용 및 시멘트용 원료 및 첨가제로 용도개발이 되어 현재 계속 그 적용성에 대해 연구를 수행하고 있다.

본 연구에서는 석회석의 기본계에 대한 석회석 슬러지의 특성을 규명하기 위해 각 수화반응 조건별로 수화온도 및 생성입도를 중심으로 최적 수화조건을 확립하고 반응기구에 대한 석회석 슬러지의 최적수화 반응기 설정을 위해 기초연구를 하였다.

석회석슬러지를 소성한 후, 수화하여 제조하게 되는 slaked lime(Ca(OH)₂)은 농지 개량제, 건축자재, 아황산 gas 회수제 및 기타 화학공업에 널리 사용되어 왔으며¹⁾, 최근에는 층상구조를 갖고 있음에 착안하여 육각 판상 수산화 칼슘을 제조하여 talc 및 kaolin 대체재로서의 이용도 모색되고 있다. 이러한 판상은 가소성, 안정성, 보수성을 갖기 위해 필요한 형상일 뿐 아니라 복합재료의

소재로서 새로운 기대가 전개되고 있다.

Slaked lime(Ca(OH)₂)의 합성에 대한 최근 연구동향은 Y. Tanaka 등²⁾은 수화반응시 무기 또는 유기 화합물의 질습염을 소량 용해시킨 수용액을 사용하여 육각판상 slaked lime(Ca(OH)₂)분말합성을 시도하였으며, T. Yasue 등³⁾은 Ca(OH)₂ 현탁액의 온도에 따른 용해도차로 이용하여 용해-석출을 반복하므로써 육각판상 입자를 얻고 또한 CaCl₂와 NaOH 수용액의 반응시 메탄올을 첨가하여 육각판상 slaked lime을 합성하였다. 또 Ca(OH)₂ 미결정의 탄산화 과정과 탄산화 기구⁴⁾⁵⁾⁶⁾에 대한 연구와 탄산화에 대한 새로운 건재의 개발⁷⁾⁸⁾ 및 무기 충전재로서의 응용을 목적으로 한 연구⁹⁾등이 있다.

Slaked lime(Ca(OH)₂)의 제조에는 quick lime(CaO)에 수화를 시키는 방법과 Ca²⁺이온과 OH⁻이온을 함유한 수용액을 반응시키는 방법으로 크게 나눌 수 있다. 염화칼슘이나 수산화나트륨과 같은 수용액을 사용하는 후 방법은 반응조건의 변화에 따라 다양한 입자를 얻을 수 있으나 공업적으로 산화칼슘의 수화에 의한 방법이 주로 행해진다. 이 경우 CaO의 활성화와 발열 때문에 반응은 매우 빠르고 수 μm의 일정한 입자의 형태가 아닌 부정형 미결정 응집체가 얻어질 뿐 형상의 제어가 곤란하다¹⁰⁾.

액상에서 침전이 생성할때 침전입자의 생성은 결정핵이 생성하고 성장하는 과정으로 나눌 수 있다. Fig. 1에 나타낸 침전성분의 용해도 곡선에서 A, B, C로 침전성분의 농도를 점차 높아가면 결정핵의 생성은 과용해도 C₀ 이상에서 생성되고 용해도 C_s와의 사이인 준안정 영역(C₀/C_s)의 영역이 넓을수록 대형결정이 얻어지기 쉽고 C_s가 낮으면(C₀-C_s)는 커지지만 그 절대차가 낮기 때문에 성장의 원동력이 낮아 미립자화 하게 된다. 또, A성분과 B성분의 용액을 혼합해 AB침전입자를 얻는 경우는 불안정한 D로부터 준안정한 C, B를 이룬다.

이 경우 D위치의 혼합초기 AB성분의 농도 C_i는 C₀보다도 꽤 높고 C_i/C_s비는 C₀/C_s보다 높은 에너지 상태로 되어 그 만큼 핵의 성장 및 성장속도가 빠르게 되고 침전입자의 미세화와 특성면의 이상장상이 되기 쉽다.

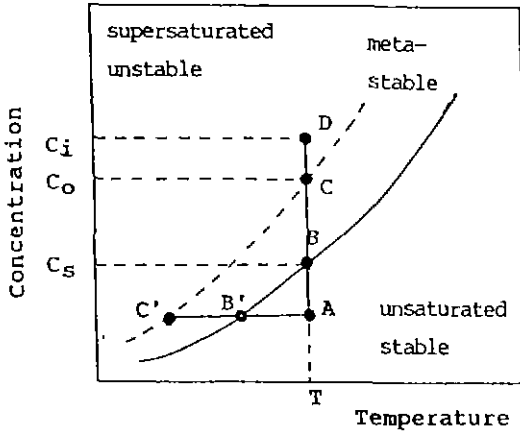


Fig. 1. Solubility curve of precipitate.

Table 1. Chemical analysis of limestone sludge

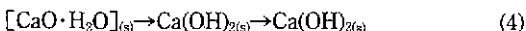
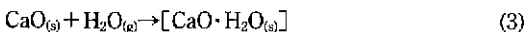
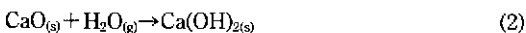
| Element | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Ig.loss |
|------------|------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|---------|
| Content(%) | 52.1 | 0.8 | 2.3 | 1.2 | 0.3 | 0.07 | 0.22 | 43.1 |

CaO-H₂O계 수화반응으로 Ca(OH)₂의 생성반응은 다음과 같이 매우 간단한 발열반응으로 나타낼 수 있지만 반응기구는 매우 복잡하다.



Pach¹¹⁾는 0.28~800 torr(0.28~800 bar)의 수증기압, 170~524°C의 온도 범위에서 CaO-H₂O계 평형 및 Ca(OH)₂의 생성기구에 대해 검토했다. CaO의 수증기와의 반응은 수증기압 82 torr, 4156°C 이상에서는 직접 다음 (2)식에 의해 Ca(OH)₂가 생성하지만 수증기압 10 torr 이하 온도 320°C 이하에 있어서는 (3)식 및 (4)식의 2단계로 생성한다고 하였다.

즉 1단계로 (3)식의 반응이 일어나 [CaO·H₂O]로 표시되는 흡착수를 함유한 생성물이 순간적으로 생성하고 2단계로 (4)식의 반응에 의해 Ca(OH)₂가 생성한다.



2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

시료로 사용한 포항 제철소 석회석 washing sludge는 고품위 미분말 calcite며 이에 대한 화학분석치는 Table

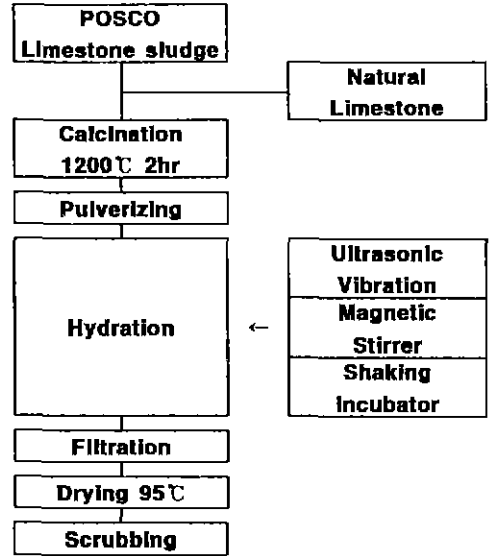


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure.

1에 나타내었다(이하 포항 제철소 석회석 수세혼합슬러지를 석회석슬러지라고 칭함).

슬러지의 종류별 주구성광물을 파악하기 위하여 X-ray powder diffractometry와 성상을 펴보기 위해 SEM(Philips SEM 505)을 사용하였으며 대표시료를 채취하여 석회석슬러지에 대한 입도 분석(Malvern instruments co., master sizer MS20 zeta sizer)을 하였다.

본 실험에서는 석회석슬러지의 기본 탄산계 특성파악에 기초가 되는 수화반응 특성을 파악하기 위해 온도를 1200°C에서 2시간 소성시켜 quick lime(생성회 형태로 제조된 분체로 이하 quick lime으로 칭함)을 제조한 후, pulverizer(8 inch disc-dia, 900 rpm)에서 grinding시켜 제조된 분체를 출발물질로 하였다. 또한 제강용 생석회를 제조하기 위해 구매된 괴석회석도 같은 조건으로 소성하고 분체를 제조하여 대상시료를 만들어 석회석슬러지와 특성을 비교하였다.

2.2. 실험방법

석회석슬러지와 천연산 석회석으로 각각 제조한 quick lime 분체를 각 실험의 출발시료로 하고 각종 수화반응기 및 광액농도의 변화에 대한 특성을 파악하기 위하여 수화시간을 변화하여 각각의 시료에 대한 XRD와 입도 분석을 측정하였다. 또한 수화온도, 광액농도 변화, 입자생성 크기와의 관계를 확인하려 하며 천연산 석회석 시료를 비교실험하였다.

Table 2. Particle size distribution of limestone sludge

| size(μm) | Passing(%) | size(μm) | Passing(%) |
|----------|------------|----------|------------|
| 1 | 7.2 | 16 | 50.2 |
| 1.5 | 9.4 | 24 | 61.4 |
| 2 | 14.6 | 32 | 71.7 |
| 3 | 16.3 | 48 | 83.4 |
| 4 | 20.2 | 64 | 87.4 |
| 6 | 26.5 | 96 | 95.2 |
| 8 | 33.6 | 128 | 98.9 |
| 12 | 41.3 | 192 | 100.0 |

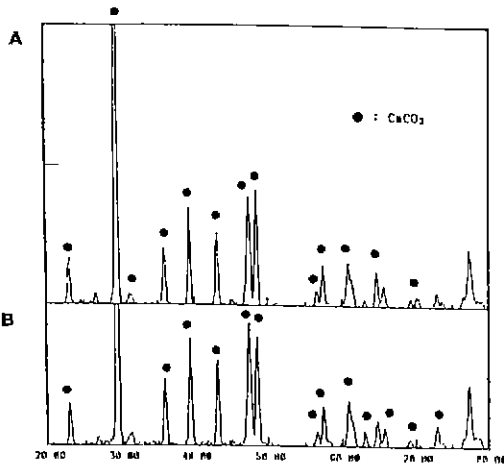


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of limestone sludge.
A-limestone sludge.
B-wet dust collect sludge.

수화반응기로는 ① magnetic stirrer, ② shaking incubator, ③ ultrasonic vibration reactor를 사용하고 광액농도 변화는 3, 5, 7, 10 wt%로 5, 10, 20, 30 min의 시간변화별로 반응을 종결시키고 최적 수화반응 조건을 잡으려 한다.

수화반응 시간 영향실험에서는 광액농도를 5, 10 wt%로 변화를 주고 수화반응 시간을 5, 10, 30분으로 변화시켜 반응직후 급속흡인 여과 및 건조를 하여 XRD로 미반응물질 확인 및 각각 시료에 대한 입도분포 실험을 행하였다. 실험절차는 Fig. 2.과 같다.

3. 결과 및 검토

3.1. 광물조성 및 열분해 특성

본 실험에 사용된 석회석슬러지의 입도분포는 Table

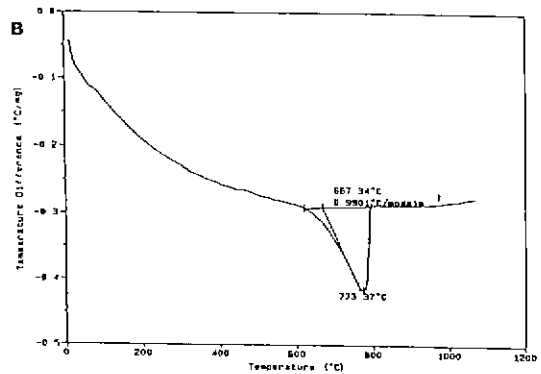
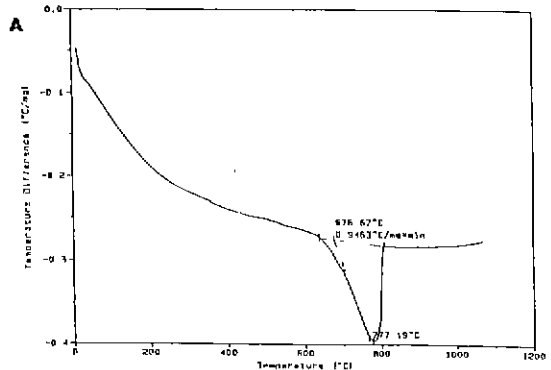


Fig. 4. DTA curve of limestone sludge.
A-limestone sludge
B-wet dust collect sludge



Fig. 5. Scanning Electronic Micrographs of limestone sludge.
A-limestone sludge.
B-wet dust collect sludge.

2와 같으며 평균입도는 16.2 μm로 매우 미세하였다. 두 공정슬러지에 대한 광물조성을 알기 위한 XRD 결과가 Fig. 3에 나타나 있으며 여기서 두 공정 슬러지가 모두

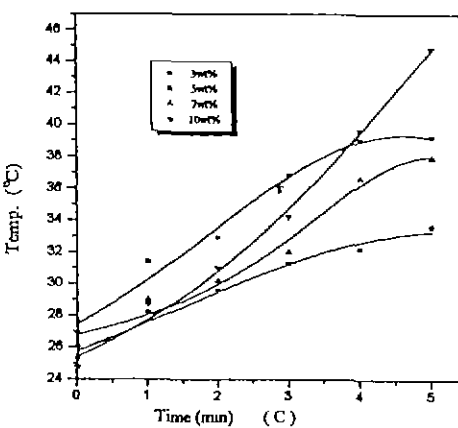
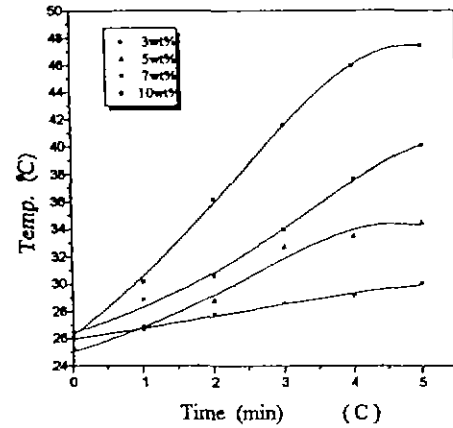
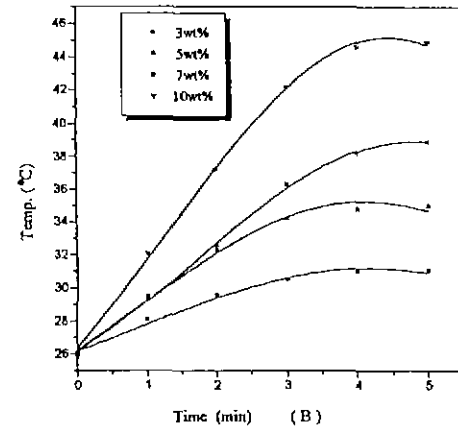
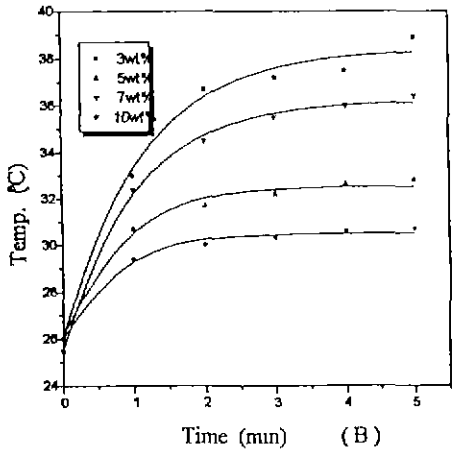
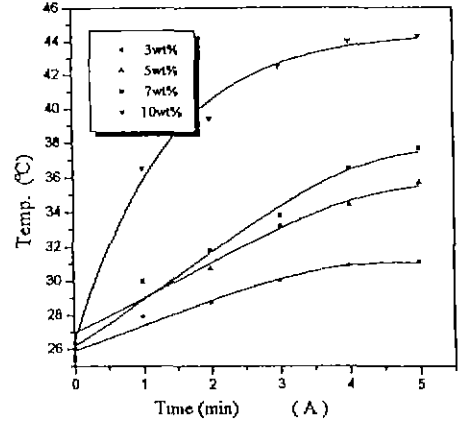
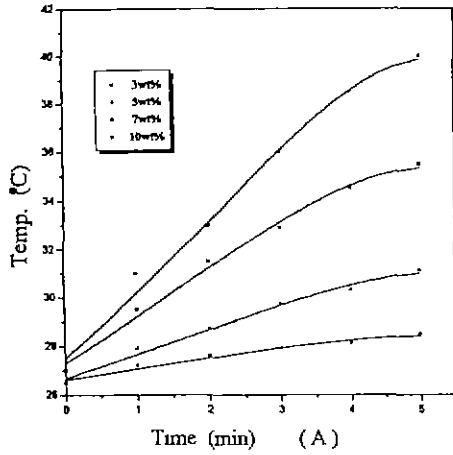


Fig. 6-1. The relation between temperature and time in hydration reaction by natural limestone. (5 min)
 (A) Magnetic stirrer
 (B) Shaking incubator
 (C) Ultrasonic vibration reactor

Fig. 6-2. The relation between temperature and time in hydration reaction by quick lime of limestone sludge. (5 min).
 (A) Magnetic stirrer
 (B) Shaking incubator
 (C) Ultrasonic vibration reactor

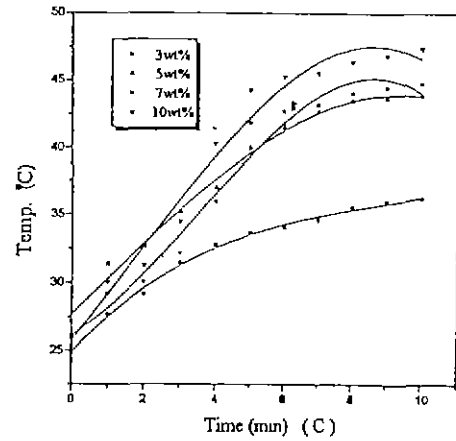
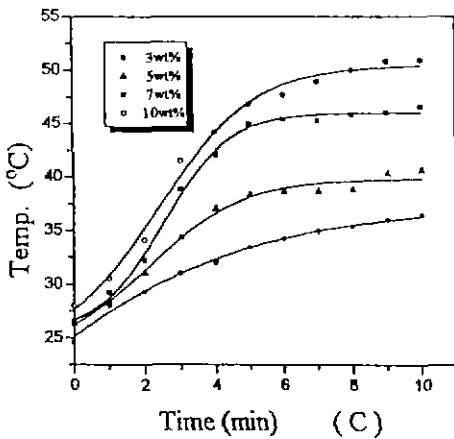
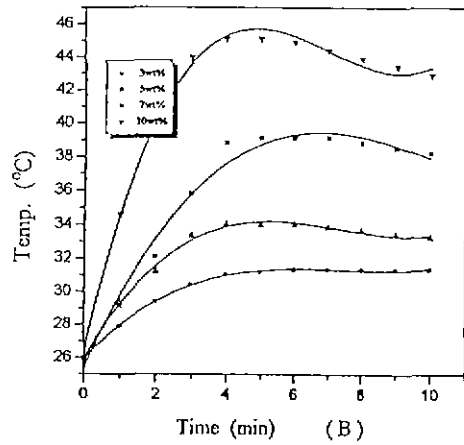
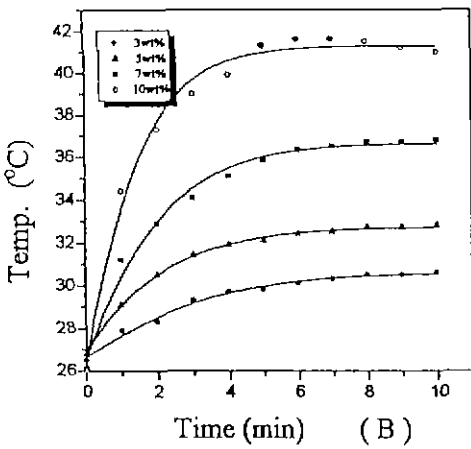
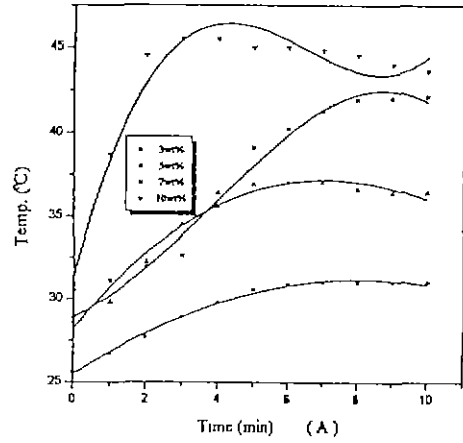
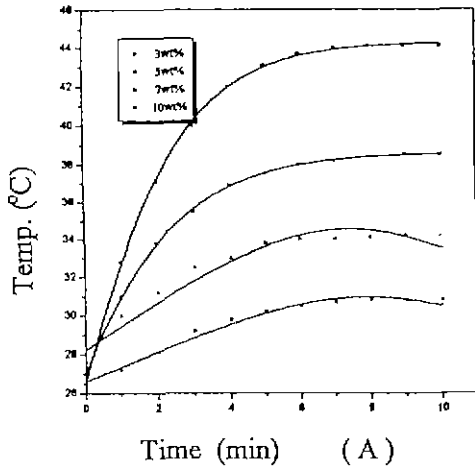


Fig. 7-1. The relation between temperature and time in hydration reaction by natural limestone. (10 min).

- (A) Magnetic stirrer
- (B) Shaking incubator
- (C) Ultrasonic vibration reactor

Fig. 7-2. The relation between temperature and time in hydration reaction by quick lime of limestone sludge.(10 min).

- (A) Magnetic stirrer
- (B) Shaking incubator
- (C) Ultrasonic vibration reactor

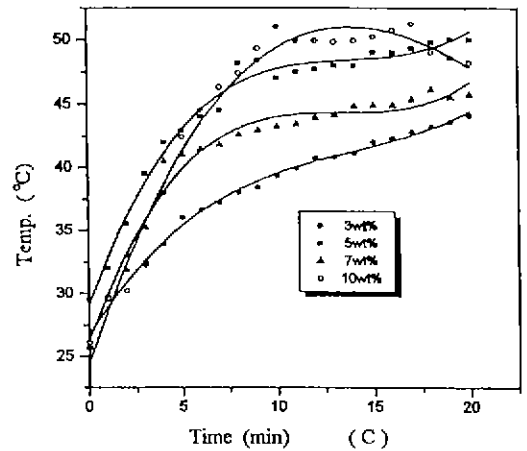
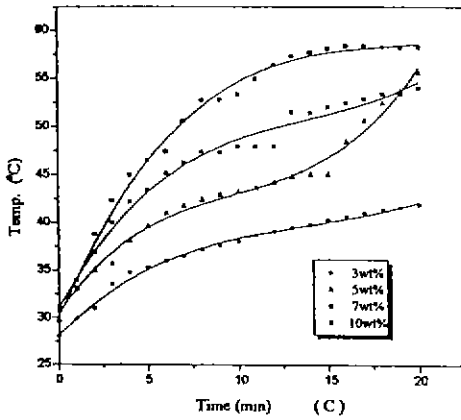
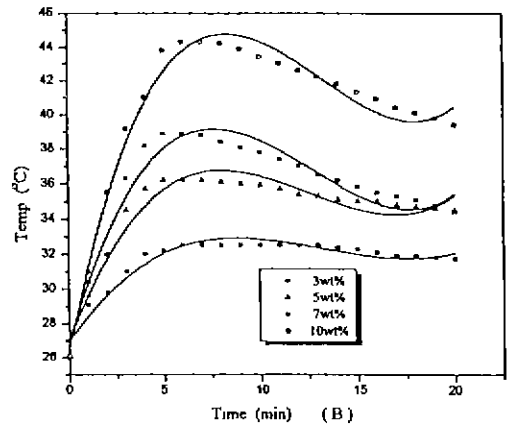
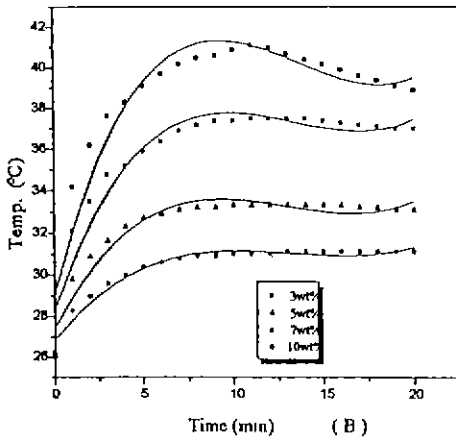
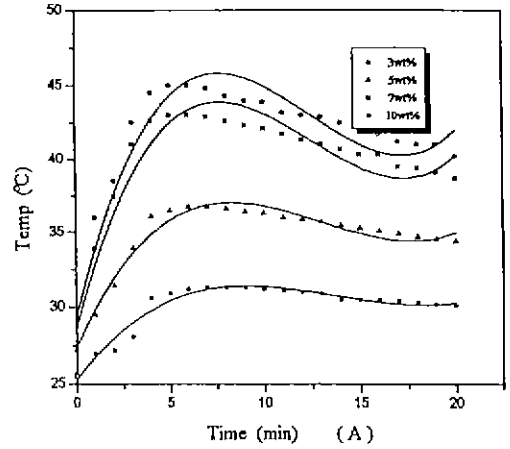
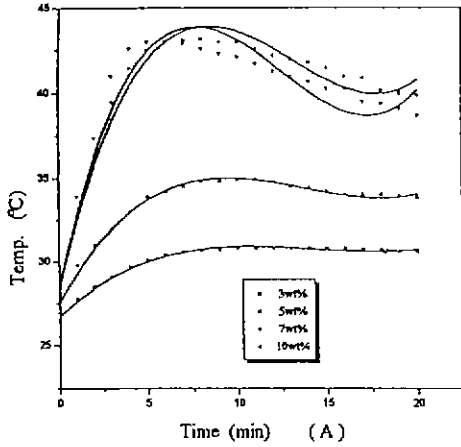


Fig. 8-1. The relation between temperature and time in hydration reaction by natural limestone. (20 min).
 (A) Magnetic stirrer
 (B) Shaking incubator
 (C) Ultrasonic vibration reactor

Fig. 8-2. The relation between temperature and time in hydration reaction by limestone sludge.(20 min).
 (A) Magnetic stirrer
 (B) Shaking incubator
 (C) Ultrasonic vibration reactor

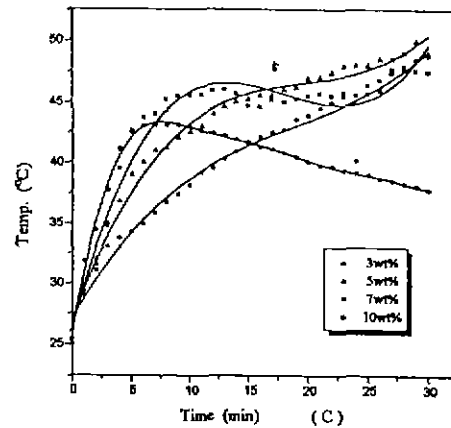
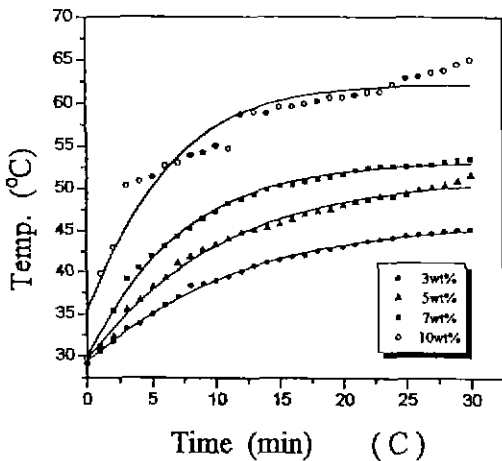
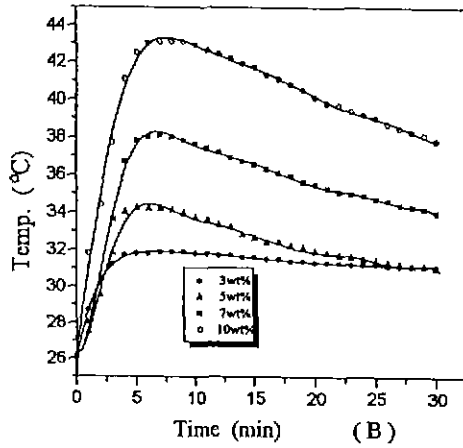
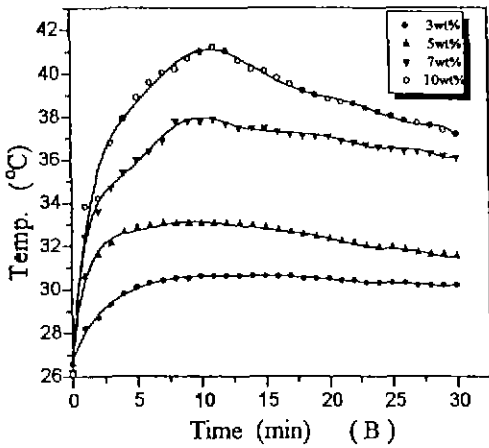
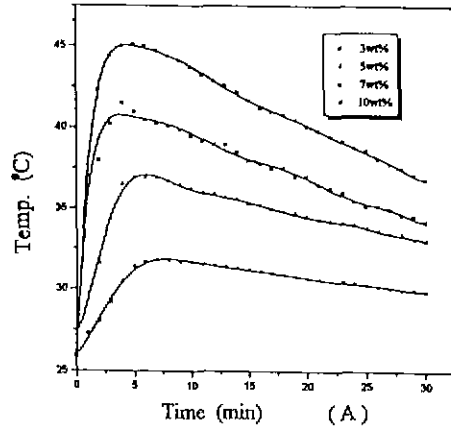
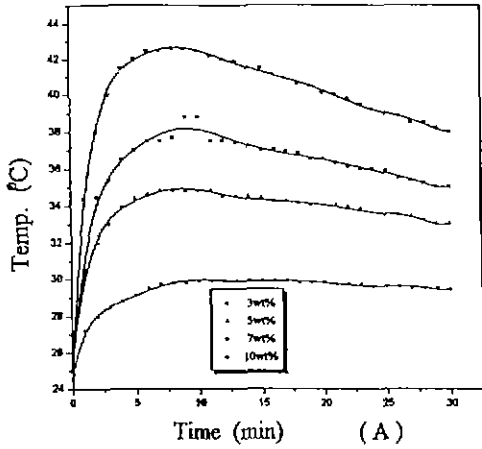


Fig. 9-1. The relation between temperature and time in hydration reaction by natural limestone. (30 min).

- (A) Magnetic stirrer
- (B) Shaking incubator
- (C) Ultrasonic vibration reactor

Fig. 9-2. The relation between temperature and time in hydration reaction by limestone sludge. (30 min).

- (A) Magnetic stirrer
- (B) Shaking incubator
- (C) Ultrasonic vibration reactor

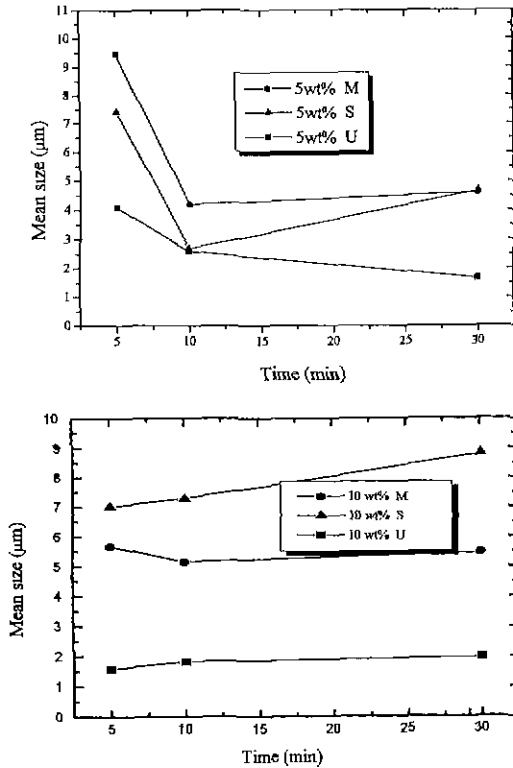


Fig. 10. The mean size of hydrated lime powders from limestone sludge.
 M : Magnetic stirrer
 S : Shaking incubator
 U : Ultrasonic vibration reactor

calcite로 확인되었다. 석회석 슬러지는 현장공정에서 수차례의 sampling으로 변화가 예상되지 않으나 2차 집진슬러지의 경우 소성로 입구에서 집진되는 상태이기 때문에 소성로 입구 room 온도가 일정하지 않아 부분적으로는 슬러지가 열분해되어 quick lime 상태로 되었거나 다시 집진수와 수화반응되어 slaked lime 상태로 변화될 수 있을 것으로 예상된다.

본 실험에서는 Fig. 2와 같이 전형적인 calcite로 나타났다. 2차 집진슬러지는 수세슬러지와 비교하여 2 : 8 정도 발생하며 공정상 채취가 어려워 두 시료의 혼합된 시료를 석회석 슬러지라 하고 이를 실험 대상시료로 하였다.

실제로 자연에서 산출되는 석회석의 주구성광물의 동질 이상으로는 calcite, aragonite, vaterite가 있으며 Ca²⁺ 이온과 CO₃²⁻ 이온이 6개의 산소이온에 의해 배위되어 있는 것이 calcite, 9개의 산소 이온에 의해 배위되어 있는

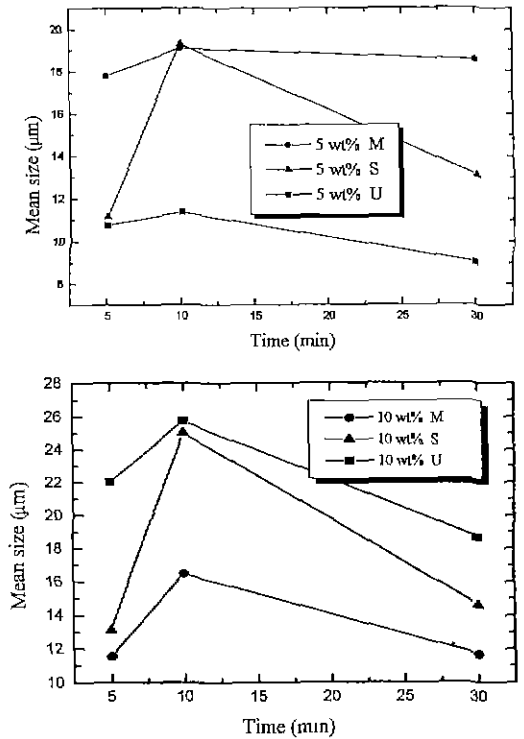


Fig. 11. The mean size of hydrated lime powders from natural limestone.
 M : Magnetic stirrer
 S : Shaking incubator
 U : Ultrasonic vibration reactor

것이 aragonite이다. Calcite 결정 이외에 석영, 점토류 광물(kaolinite, illite), 운모류(muscovite, biotite) 등 수반광물이 각각 다른데 석회석슬러지 뿐만 아니라 2차 집진슬러지도 불순광물의 피크를 확인할 수 없는 것은 원래 제철소 생석회 제조용 석회석의 품질요건이 고품위(CaO : 52% 이상)이기 때문에 수세시 발생하는 석회석 슬러지도 고품위(CaO 51% 이상)로 발생된다. 또 2가 양이온들의 탄산염광물구조는 양이온과 산소이온의 반경에 의해 결정되는데 0.99 Å 이하 일때는 calcite 구조에 속하고 이상일 때는 aragonite 구조에 속한다.

석회석슬러지의 열분해 성질을 파악하기 위해 행한 DTA 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 열분석 결과 A시료는 석회석슬러지이며 667°C ~ 773°C에서, B시료는 2차 집진슬러지로 676°C ~ 777°C 부근에서 탈수에 의한 흡열 피크를 찾을 수 있었다. 일반적으로 석회석의 열분해는 약 550°C에서 시작하여 1100°C에서 분해가 완료되는 것을 볼 때 석회석 슬러지보다 2차 집진슬러지

Table 3. The reaction condition of hydration by quick lime from limestone sludge.

| Reactor | Condition of hydration |
|------------------------------|--|
| Magnetic Stirrer | Model : Tripple stirrer SH-13 JEIO Tech CO. Condition : 250 rpm |
| Shaking Incubator | Model : Shaking incubator K. M. C.-8480SF Vision Scientific CO., LTD Condition : 250 rpm |
| Ultrasonic Vibration Reactor | Model : Branson B-12 Smith Kline company Condition : 50/60 Hz, 117 Volts, 80 Watts |

에는 석영과 같은 수반광물 때문에 A시료(석회석 슬러지) 보다 B시료의 열분해온도가 약간 높은 것이다. 이때 분해 활성화 에너지는 39.8 Kcal/mol이다. Fig. 5는 두 sludge의 SEM사진이다.

3.2. 각종 수화반응기에 대한 광액농도, 수화시간 변화에 대한 특성

Fig. 6-1,2는 석회석슬러지를 수화기구별로 5분 동안에 광액농도를 변화한 것에 대한 실험결과를 나타낸 것이다. 석회석슬러지의 경향을 비교하기 위해 포항제철소 생석회 제조원료 석회석과 비교하기 위해 같은 조건으로 실험을 하였다.

CaO-H₂O계에서는 수화 초기 급격한 발열을 보이며

광액농도가 높아짐에 따라 반응온도가 높아지는 것을 알 수 있다. 수화반응은 온도의 상승이 끝나는 시간에서 수화가 완결되어 반응종결점으로 간주하며 이는 수화반응이 완결되어 더이상 반응할 quick lime이 없어서 계의 평형이 유지되는 것으로 해석된다.

Fig. 7-1,2에서는 천연산 석회석에서는 수화완결 경향이 보이나 석회석슬러지에서는 3기구에서 모두 10 min 동안에 수화가 완결되지 않은 경향을 보이고 있다. Fig. 8~9에서 보면 광액농도가 높아질 수록 수화온도가 높아지는 경향이 뚜렷하게 나타났다.

일반적으로 quick lime의 수화시 반응기를 기계적 교반기인 magnetic stirrer를 사용하였기 때문에 다른 반응기구와의 특성비교가 필요하다. Quick lime 수화시 교반을 행하면 반응속도가 증가되며 입자들의 분산성도 좋아진다. 본 실험을 수행한 결과, ultrasonic vibration reactor를 사용한 것은 대체로 수화온도가 타반응기보다 높은 경향을 띄고 있으며 타반응기에서 대체로 10 min 정도에 수화 완결이 이루어지는 것과는 상이하게 수화반응이 격렬하지 않고 지속적인 수화반응을 나타내고 있다는 특징이 뚜렷하게 나타났다. 그림 9-2의 석회석 슬러지에 대한 ultrasonic vibration reactor 사용에서는 7 wt%까지는 일반적인 수화반응 경향을 띄고 있는데 반해, 10 wt%의 광액농도에서만 수화온도가 현저하게 떨어지는 경향을 나타내고 있는 것은 ultrasonic vibration reactor가 미세한 진동파에 의해 이루어지는 반응이기 때문에 고농도에서는 미세한 진동주파 영향이 미치지 못하며 이 반응기가 탁월한 수화능력이 있지만, 약 7 wt% 이하의 광액농도에서는 최적 반응기임을 확인하였다. 본 실험에서는 수화반응 용매로 증류수를 상온에서 사용하였기 때문에 전체적 입자 생성 크기가 미세하다.

Table 4. The mean size of slaked lime powders under various factors.

| Sample | Hydration reactor | Mean size(μm) | | | | | |
|-------------------|------------------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 5 wt% | | | 10 wt% | | |
| | | 5 min | 10 min | 30 min | 5 min | 10 min | 30 min |
| Limestone sludge | Magnetic stirrer | 9.47 | 4.19 | 4.61 | 5.67 | 5.15 | 5.46 |
| | Shaking incubator | 7.41 | 2.68 | 4.66 | 7.00 | 7.28 | 8.81 |
| | Ultrasonic vibration reactor | 4.09 | 2.59 | 1.66 | 1.57 | 1.82 | 1.96 |
| Natural Limestone | Magnetic stirrer | 17.8 | 19.10 | 18.53 | 11.53 | 16.46 | 11.64 |
| | Shaking incubator | 11.15 | 19.29 | 13.09 | 13.09 | 24.99 | 14.57 |
| | Ultrasonic vibration reactor | 10.74 | 11.37 | 9.03 | 22.03 | 25.72 | 18.63 |

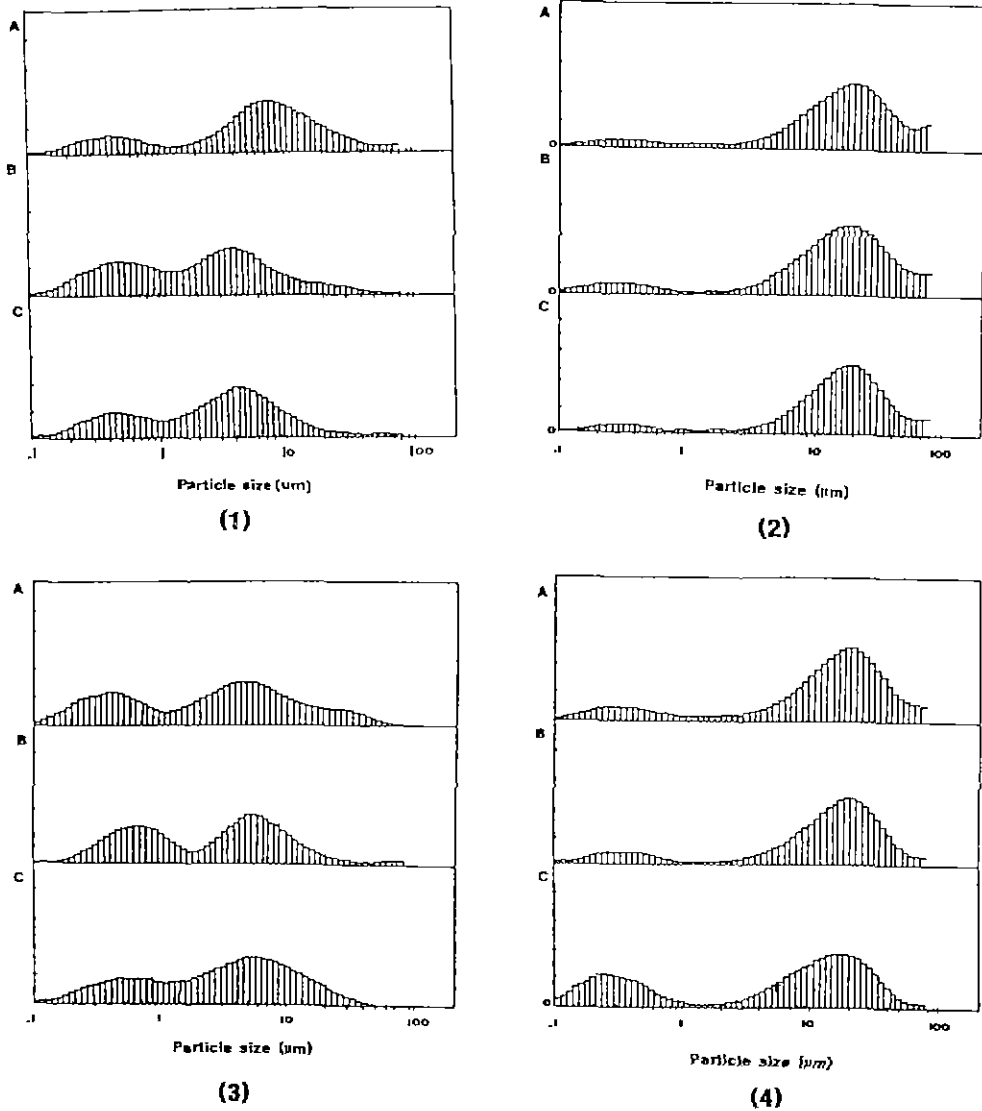


Fig. 12. Particle size distribution of hydrated lime of limestone sludge and natural limestone by magnetic stirrer. (A-5 min, B-10 min, C-30 min)

(1) Limestone sludge, 5 wt% (2) Natural limestone, 5 wt%

(3) Limestone sludge, 10 wt% (4) Natural limestone, 10 wt%

Slaked lime은 온도의 증가함에 따라 용해도가 감소하기 때문에 저온에서 반응시킨 경우 입자가 미세해지며, Yasue 등¹²⁾에 의하면 20°C 이하에서는 생성입자의 크기가 매우 미세해진다고 보고하였다. 결론적으로 10 wt% 이하의 pulp density에서의 quick lime의 수화는 ultrasonic vibration reactor가 일반적으로 사용되는 magnetic stirrer의 수화능력이 무척 떨어짐을 확인하고 ultrasonic vi-

bration reactor가 매우 미세한 입자생성으로 비교적 고른 입도분포를 갖게 된다.

수화반응기에 따른 수화도 및 생성입자에 미치는 영향에서는 ultrasonic vibration reactor가 격렬하지 않고 부분적인 수화가 아닌 분산도가 넓고 균일한 수화와 미립의 분말생성을 만들 수 있었다. 특히 천연산 석회석보다 원래 자체 슬러지 상태가 매우 미분인 상태이기

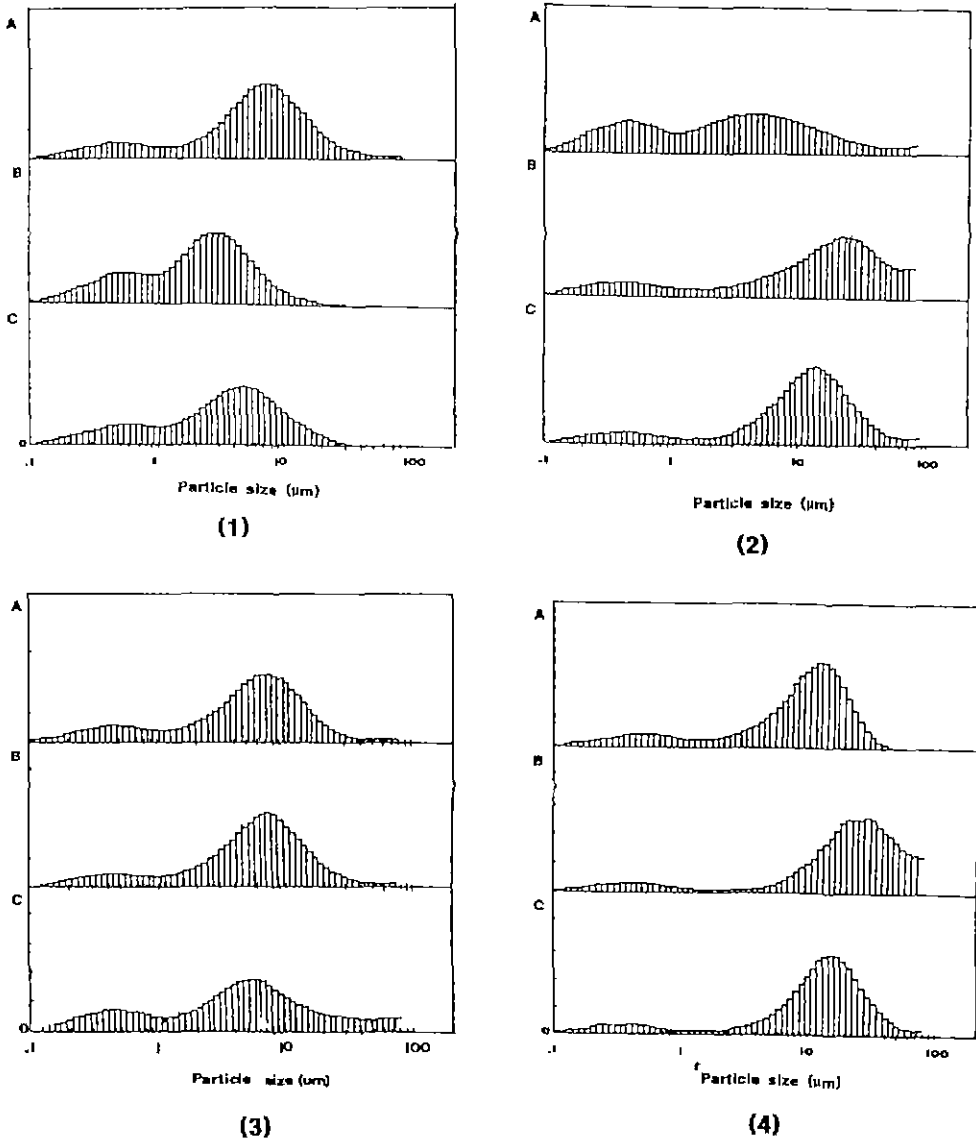


Fig. 13. Particle size distribution of hydrated lime of limestone sludge and natural limestone by shaking incubator. (A-5 min, B-10 min, C-30 min)
 (1) Limestone sludge, 5 wt% (2) Natural limestone, 5 wt%
 (3) Limestone sludge, 10 wt% (4) Natural limestone, 10 wt%

때문에 수화물의 평균입자크기가 매우 작아짐을 뚜렷하게 발견하여 Table 4에서처럼 석회석슬러지의 수화물은 1~5 μm의 분포를 띄고 있는데 반면 천연산 석회석은 대부분 10 μm 이상임을 확인할 수 있다. Fig. 12~14에서는 생성된 slaked lime 산물의 입도분포를 수화시간별, 수화기구별, 광액농도 변화별로 도시하였다.

Fig. 15에서는 magnetic stirrer를 사용하여 수화시간 별로 반응을 종결하여 미반응물에 대한 피크 확인을 위해 XRD로 정성분석하였다. Fig. 15-(1)에서 석회석슬러지 5 wt%에서는 5분 후에서 잔존된 미반응 quick lime 피크를 발견할 수 있다. 천연산 석회석의 경우에는 5 wt%, 10 wt% 모두 5분 후에는 미반응물을 발견할 수

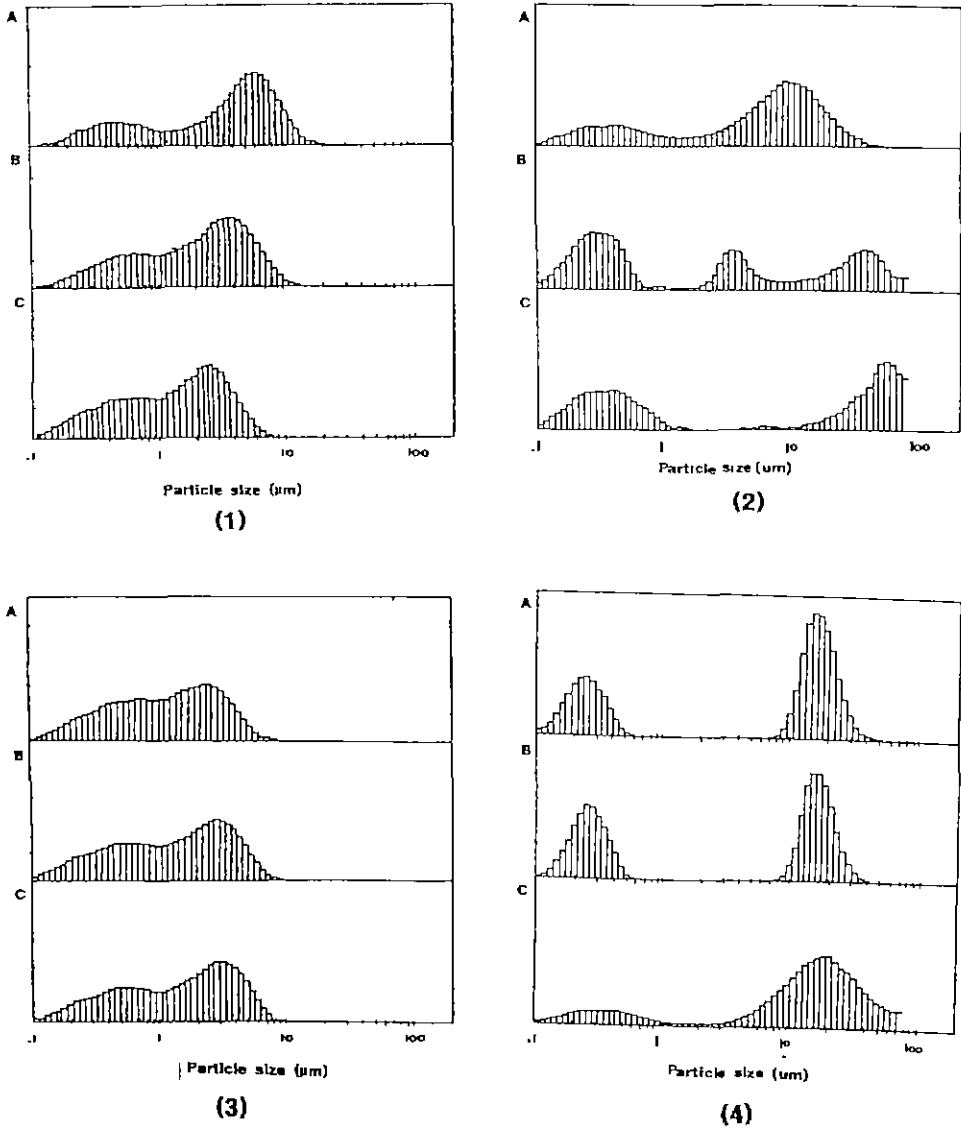


Fig. 14. Particle size distribution of hydrated lime of limestone sludge and natural limestone by ultrasonic vibration reactor. (A-5 min, B-10 min, C-30 min)

- (1) Limestone sludge, 5 wt% (2) Natural limestone, 5 wt%
 (3) Limestone sludge, 10 wt% (4) Natural limestone, 10 wt%

없었다.

Fig. 16에서는 전반적으로 5, 10 wt%의 광액농도 변화 및 수화시간 변화와 무관하게 30분 후에 미반응물질의 quick lime 피크가 전반적으로 발견된 것을 확인해 볼 때 수화기구에 대한 수화도 기능이 떨어짐을 확인할 수 있었다. Fig. 17에서는 기계적 교반과는 달리 ultrasonic vibration reactor는 거의 모든 산물에서 5 min 정도의

수화로도 거의 모든 quick lime이 미세하고 분산성이 높은 수화시간으로 생성됨을 뚜렷하게 발견할 수 있었다.

결과적으로 일반적으로 수화반응시 사용되는 기계적 교반기인 magnetic stirrer 및 shaking incubator는 수화도가 떨어지며 수화물 입자 생성이 불균일하며 입자가 대부분 큰 것으로 확인되었다. Ultrasonic vibration reactor를 사용한 수화는 짧은 수화시간에 반응의 완결 및

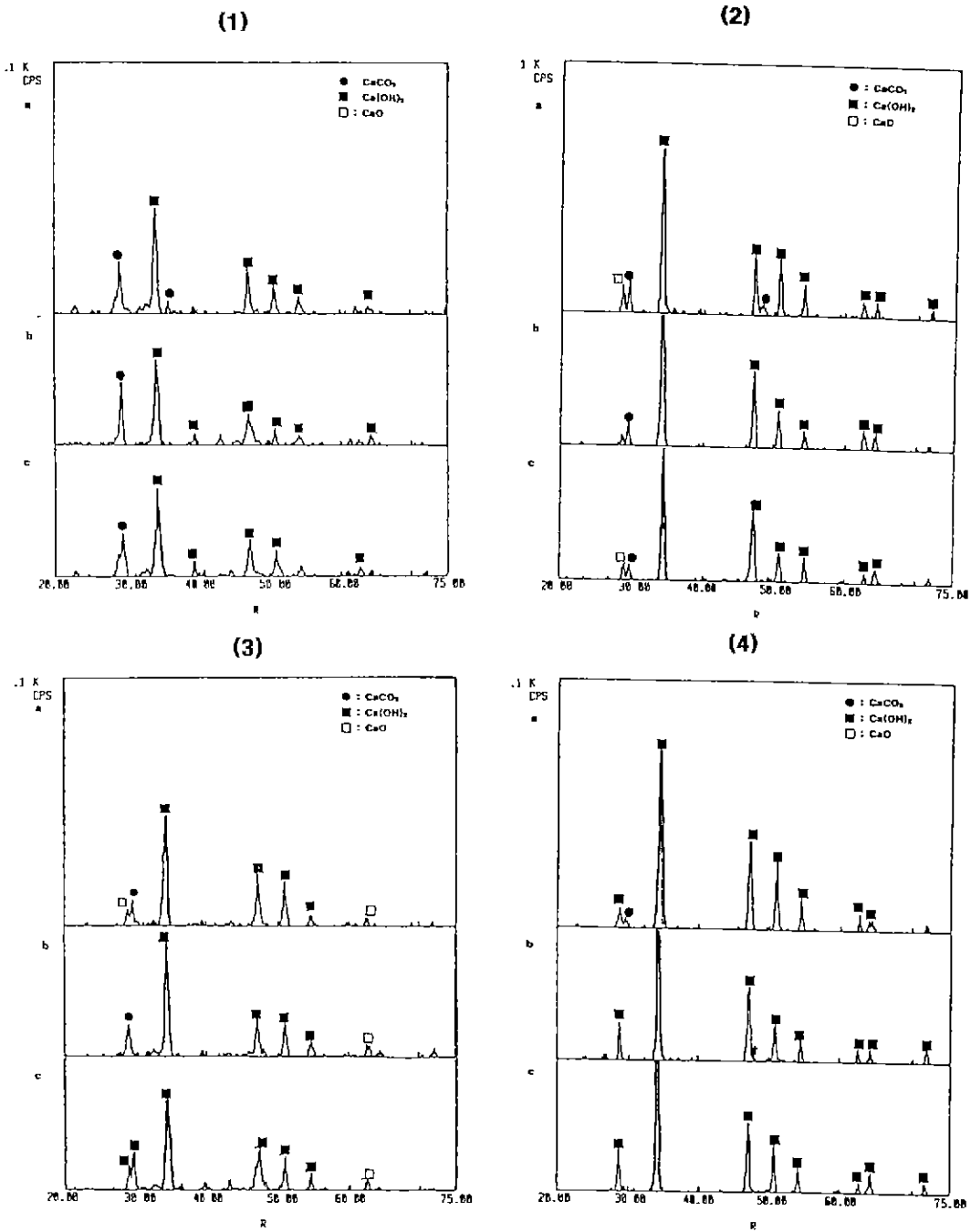


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of hydrated lime of limestone sludge and natural limestone by magnetic stirrer.
 (A-5 min, B-10 min, C-30 min)
 (1) Limestone sludge, 5 wt% (2) Natural limestone, 5 wt%
 (3) Limestone sludge, 10 wt% (4) Natural limestone, 10 wt%

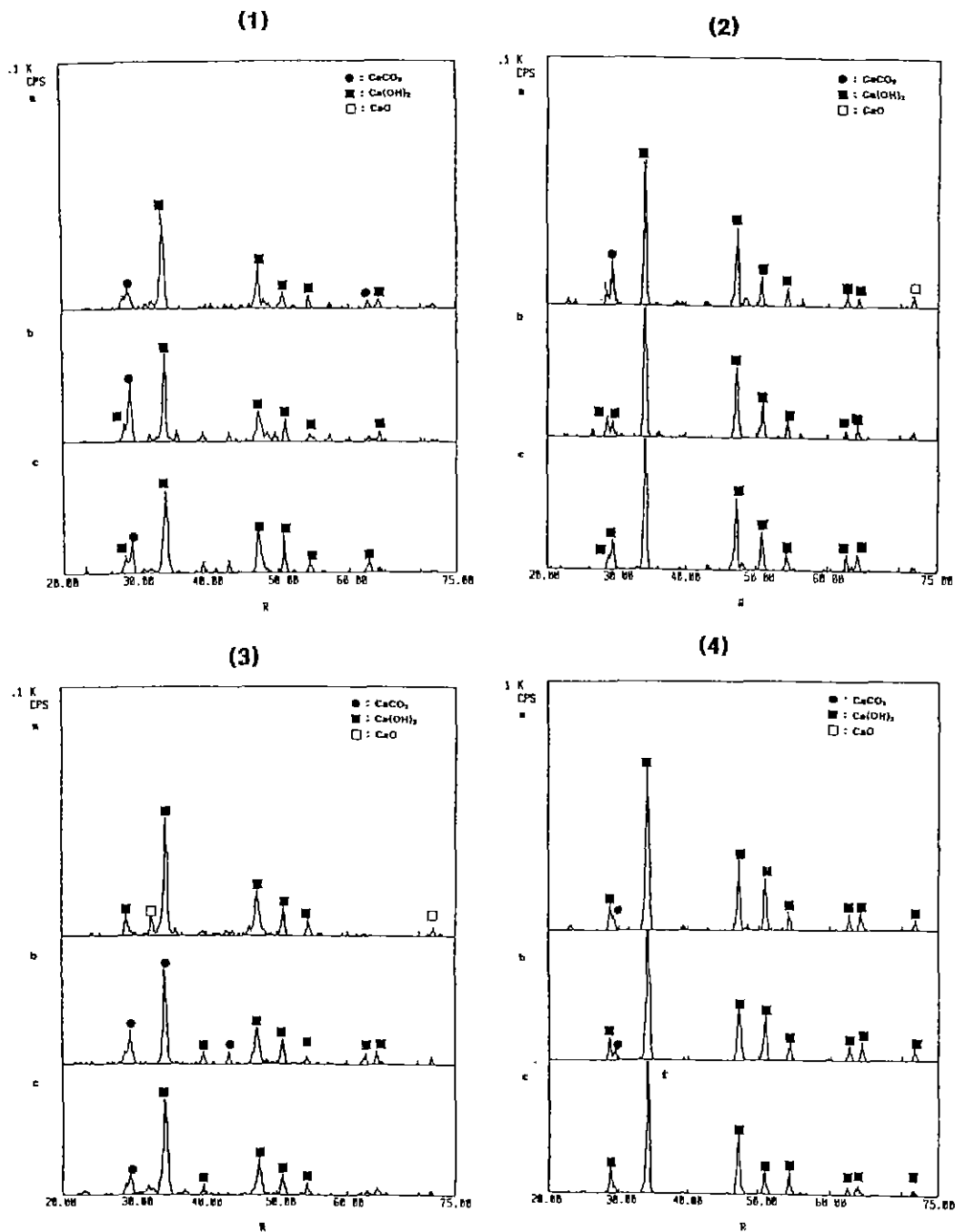


Fig. 16. X-ray diffraction patterns of hydrated lime of limestone sludge and natural limestone by shaking incubator. (A-5 min, B-10 min, C-30 min)

- (1) Limestone sludge, 5 wt% (2) Natural limestone, 5 wt%
 (3) Limestone sludge, 10 wt% (4) Natural limestone, 10 wt%

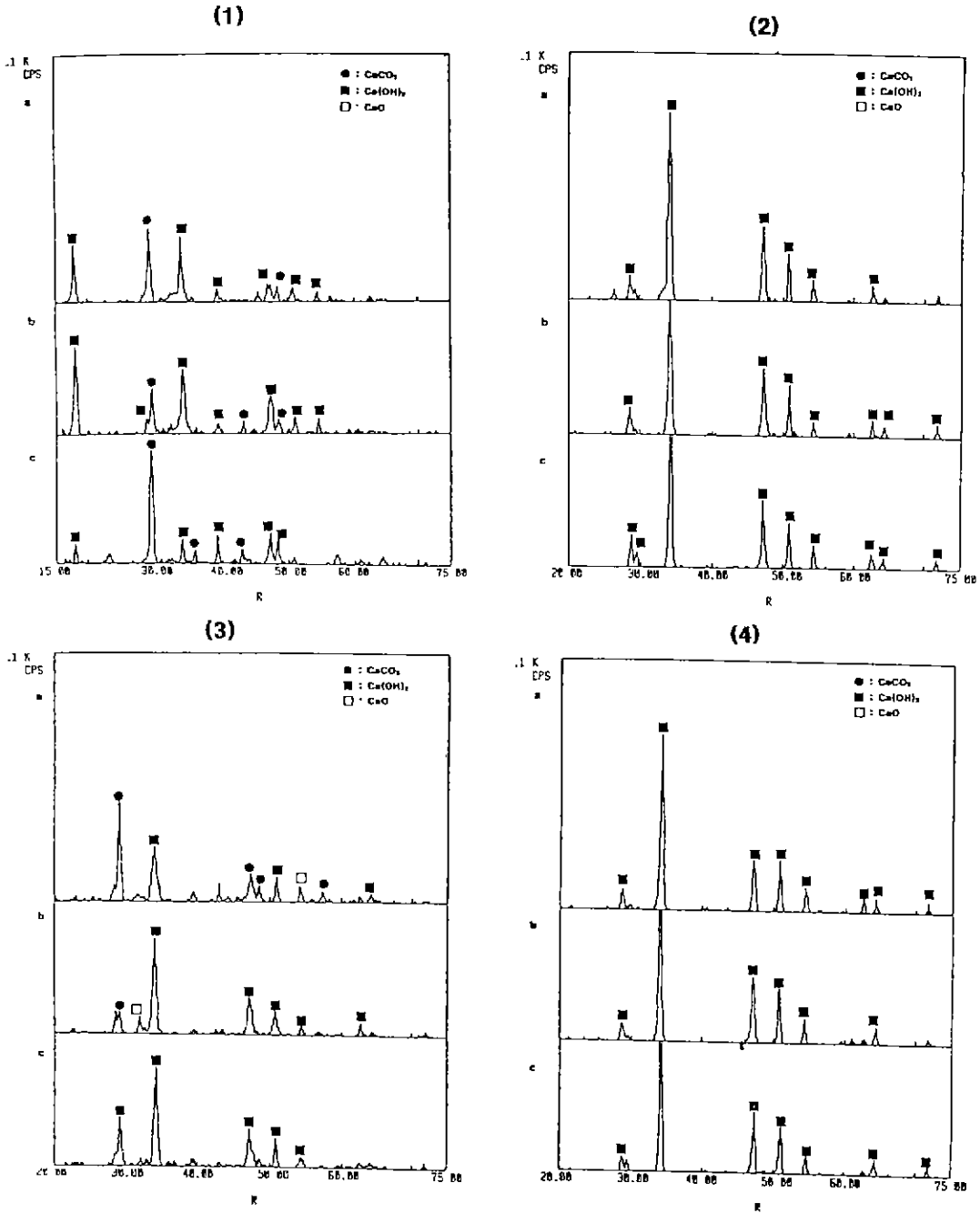


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of hydrated lime of limestone sludge and natural limestone by ultrasonic vibration reactor. (A-5 min, B-10 min, C-30 min)
 (1) Limestone sludge, 5 wt% (2) Natural limestone, 5 wt%
 (3) Limestone sludge, 10 wt% (4) Natural limestone, 10 wt%

미세한 입자생성 및 분산성이 좋다는 것을 확인하였다. 단, 높은 광액농도에서의 수화가 불가능하다는 것이 규명되었다.

4. 결 론

1. 포항제철소 석회석슬러지는 광물조성상 calcite이며 고품위 (CaO 51%) 미분말(15~22 μm)이기 때문에 그 자체가 보통탄산칼슘 성상을 갖고 있어 그 활용도가 매우 높은 원료이며 특히 인체에 무해한 유효자원이다. 소성로습식 집진 dust는 원료 투입구에서 발생되기 때문에 실험결과의 대부분은 calcite로 확인되었으나 이 dust에는 일부 이미 열분해된 quick lime 상태와 다시 집진수와 반응된 slaked lime이 혼합되어 있을 가능성이 있으며 평균 입도가 약 5~6 μm 로 매우 미세하다. 그러나, 시크너에서 침강문제 때문에 현장에서는 수세공정에서 발생하는 석회석슬러지와 혼합되고 있으나 각각의 활용용도가 상이하므로 분리하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.
2. 석회석 슬러지가 667°C에서 열분해가 시작되었으며 이에 반해 소성로 2차 집진 dust가 676°C에서 열분해 시작되는 차이는 SiO_2 의 분해온도가 높아 함유량이 약간 높은 것에 기인된다.
3. 석회석 슬러지의 기본탄산계 특성파악에 기초가 되는 수화반응 특성을 파악하기 위해 석회석슬러지를 1200°C에서 2시간의 소성조건으로 제조된 quick lime을 pulverizer에서 grinding하여 제조된 분체를 출발물질로 수화기구에 따른 수화특성실험을 한 결과 일반적으로 기준에 기계적 수화방법과 비교하여 ultrasonic vibration reactor에서의 수화는 slaked lime 생성시 타반응기보다 탁월하게 미세한 미분말을 제조하고 수화도 격렬한 반응없이 전체 시료에 대한 균일한 반응이 이루어져 기존의 magnetic stirrer 및 shaking incubator 보다 분산효과가 좋아 고른입도분포의 미분말 slaked lime을 생성했다.
4. Slaked lime 생성에 미치는 광액농도는 10 wt% 이하의 조건이 ultrasonic vibration reactor에서는 적합한 것으로 확인되었으며 온도증가에 따라 용해도가 감소하기 때문에 저온에서 수화반응시 입자가 미분말로 생성되기 때문에 본 실험은 상온에서 반응시켜 균일한 미분말(1~5 μm)을 제조하였다. 반면, 천연산 석회석의 실험에서는 10~20 μm 의

균질하지 않은 조립의 입자가 생성되었다. 결과적으로는 천연산 석회석보다 포항제철소 석회석 슬러지 수화도가 뛰어나고 균질한 미분말 slaked lime을 생성할 수 있었다.

5. 석회석슬러지로 slaked lime을 제조한 분체성상은 매우 미세하고 수화시간은 매우 짧아 반응초기 5분에서 10분 사이에 반응이 종료되는 특성을 갖고 있다. 반응용매를 증류수로 사용하면 일반 교반기에서는 응집현상이 나타나는데 비해 ultrasonic vibration reactor에서는 증류수용매를 사용하여도 분산성이 좋았다.
6. 포항제철소 석회석 슬러지의 수화특성은 자연산 석회석보다 그 수화도가 높고 미분말 slaked lime 분체를 생성하였다. 이러한 기본적 수화반응 실험 결과는 슬러지 활용용도 중에 시멘트원료 및 혼합제로의 사용 등에 기초자료를 제공한다.

감 사

본 연구는 포항제철(주)의 연구용역사업의 일부이며 연구비 지원 및 시료채취 등 연구수행에 많은 도움을 주신 본사의 환경기획실 여러분들께 충심으로 사의를 표합니다.

참고문헌

1. H. Monma, A. Ono, M. Oha and F. Okamura : "Properties of sodium calcium sulfate hydroxapatite", Gypsum & Lime, **176**, 8 (1982).
2. Y. Tanaka and M. Setoguchi : "Effect of calcium salt on crystal growth of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in aqueous solution", Gypsum & Lime, **183**, 59 (1983).
3. T. Yasue, Y. Kojima and Y. Arai : "Synthesis of hexagonal plate-like crystal of calcium hydroxides by hydration of calcium oxides.", Gypsum & Lime, **206**, 3 (1987).
4. T. Yasue, Y. Tsuchida and Y. Arai : "Synthesis of hexagonal plate-like crystal of calcium hydroxides", Gypsum & Lime, **189**, 83 (1984).
5. Z. Juhasi : "Vapor absorption of lime from moist air", Zement-Kalk-Gips, **3**, 127 (1975).
6. H. Yamada : "Thermal carbonation of calcium hydroxides", Gypsum & Lime, **178**, 121 (1982).
7. O. Sakeda and M. Fujihara : "Properties and carbonation of slaked lime obtained under various condition", Gypsum & Lime, **113**, 166 (1971).
8. O. Sakeda, M. Fujihara and K. Imai : "Changes of

- properties of the products obtained by carbonating slaked lime", *Gypsum & Lime*, **133**, 229 (1974).
9. T. Yasue, Y. Tsuruta, K. Tanaka and Y. Arai : "Thermal carbonation of calcium hydroxides of hexagonal plate-like shape and characteristics of the product", *Gypsum & Lime*, **196**, 121 (1985).
 10. Y. Arai and T. Yasue : "Equilibrium and crystal structure in the system $\text{CaO-H}_2\text{O}$ ", *Gypsum & Lime*, **174**, 215 (1981).
 11. Y. Arai, T. Yasue and Y. Waku : "Methoxidation of calcium hydroxide and characteristics of the product", *Nippon-kagaku-kaishi*, **9**, 1402 (1981).