

轉爐슬래그를 활용한 緩效性 칼리 肥料의 製造 特性†

梁英鎬* · 金永煥** · †高仁用

*國際大學教 自動車系列

**東國製鋼 中央技術研究所 製鋼研究team

全北大學校 新素材工學部, 新素材開發研究center

Preparation of Slow-Release Potassium Silicate Fertilizer Using Converter Slag†

Yeong-Ho Yang*, Young-Hwan Kim** and †In-Yong Ko

*Department of Automobile, KookJe College

**Central Technical Research Lab., DONGKUK Steel Mill Co., LTD

Div. of Advanced Materials Engineering, Research Center of Advanced Materials Development, Chonbuk University

요 약

전로슬래그를 완효성 칼리비료로 활용하기 위한 기초연구로, 전로슬래그 분말에 시약급 SiO_2 와 K_2CO_3 를 첨가하여 염기도를 각각 0.7, 1.0 및 1.4로 조절하고, K_2O 의 함량은 22 mass%로 고정한 후 볼밀에서 24시간 이상 혼합하여 $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 10분~60분 동안 소결하였다. 소결 후 X선 회절과 ICP분석을 이용하여 제조된 칼리비료의 특성을 조사하고 또한 염기도, 소결온도 및 소결시간이 완효성 칼리비료의 제조 조건에 미치는 영향을 검토하였다. 소결체의 수용성 K_2O 의 용출특성은 소결시간이 길어질수록, 소결온도가 높아질수록, 염기도가 감소할수록 용출율이 감소하였다. 한편 구용성 K_2O 의 용출특성은 염기도가 증가할수록 증가하는 경향이 뚜렷하였으며, 소결온도가 높을수록 용출율은 완만하게 감소하였다.

주제어 : 완효성, 전로 슬래그, 칼리비료, 염기도, 소결

Abstract

As a basic study for reusing converter slag as slow-release potassium fertilizer by a sintering process, powdery converter slag and reagent grade SiO_2 and K_2CO_3 were mixed with ball mill above 24 hours and sintered at $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ for 10~60 min. Basicity of the mixed powder was controlled to 0.7, 1.0 and 1.4 and content of K_2O was fixed with 22 mass%. After sintering, property of the potassium fertilizer was investigated with X-ray diffraction pattern and ICP analysis. Also effects of basicity, sintering temperature and time on the making slow-release potassium fertilizer was investigated. Water solubility of K_2O in sample were decreased with sintering time, temperature and decreased with basicity. Citric acid solubility of K_2O were increased with basicity and decreased with sintering temperature.

Key words : slow-release, converter slag, potassium fertilizer, basicity, sintering

1. 서 론

제강공정에서 발생하는 슬래그는 작물에 유용한 성분이 많이 함유되어 있으며, 그중에서 Ca, Mg, P, S,

Fe, Mn 등 95% 이상이 작물의 생육에 필요한 성분으로 전로 슬래그를 적당히 조절하여 유효하게 이용되기를 기대하고 있다. 특히 용선 예비처리공정에서 생성되는 실리키는 칼륨과 반응하여 규산칼륨이 되고, 강우와 담수에 용탈되어 작물의 뿌리가 생산하는 구연산에 의해 서서히 용해하는 완효성의 규산칼리비료가 된다고

† 2007년 4월 24일 접수, 2007년 7월 10일 수리

*E-mail: plasma@chonbuk.ac.kr

Table 1. Mass percent of the sintered compact mixed with slag, K₂CO₃, and SiO₂

mass% basicity	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	T. Fe
slag	49.1	12.3	1.9	1.7	1.4	0.2	0.3	3.6	-	22.0
0.7	25.6	36.6	1.1	0.9	0.2	0.1	0.2	1.9	22.0	11.5
1.0	29.8	29.8	1.2	1.0	0.3	0.1	0.2	2.2	22.0	13.3
1.4	33.4	23.8	1.4	1.1	0.3	0.1	0.2	2.5	22.0	14.9

*Basicity = mass percent ratio of CaO/SiO₂

보고하고 있다¹⁾.

또한 일본의 JFE steel에서는 제강슬래그로부터 칼륨 실리케이트 비료를 제조하였고, 이 칼륨 실리케이트 비료는 용융 실리카에 탄산칼륨을 첨가하여 만들어진 완효성 형태의 칼륨을 포함한다. NKK 완효성 칼리비료의 제조를 목적으로 한 福山제련소는 탈규 과정에서 발생하는 슬래그를 사용하여 칼리질 비료를 제조하였고, 그 방법은 1500°C의 용융슬래그에 K₂CO₃를 첨가한 후, 800~900°C 까지 냉각 응고하여 구용성 칼리 비료를 제조하였는데, 이 때 탈규 슬래그와 칼리원료를 혼합하여 만든 슬래그 중의 염기도 즉 CaO 농도와 SiO₂ 농도 비를 0.4~1.4 범위로 제어함과 동시에 슬래그 중의 K₂O의 농도를 15~30 mass% 범위로 제어하였다²⁾.

본 실험에서는 슬래그를 칼리비료로 활용하기 위한 목적으로 전로슬래그에 칼리 원료인 K₂CO₃와 SiO₂를 염기도가 각각 0.7, 1.0 및 1.4가 되도록 첨가 혼합 후, 900°C~1000°C사이에서 10분~60분 동안 소결한 다음 수용성 K₂O의 용출특성과 구용성 K₂O의 용출 특성을 조사하여 완효성 칼리 비료로의 재활용 가능성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. Slag-SiO₂-K₂CO₃계 소결체의 제조

국내 K제철소로부터 채취된 전로 슬래그 분말(70 mesh이하)에 칼리 비료의 원료로 시약급의 K₂CO₃와 염기도를 조절하기 위해 SiO₂를 첨가하였으며, 이 때 K₂O의 중량비는 22 mass%가 되도록 시약급의 K₂CO₃를 조절하여 첨가하고 불활에서 24시간 이상 혼합하였다. Table 1에 사용된 전로 슬래그와 CaO, SiO₂ 및 K₂O의 혼합비를 나타냈다. 혼합 분말을 유압프레스를 사용하여 10 kgf/mm²의 압력으로 원주형(D 15 mm×H 10 mm) 펠렛을 성형한 후 900°C, 950°C 및 1000°C에

서 10분, 30분 및 60분 동안 공기 중에서 소결하였다.

2.2. 화합물의 상 분석

소결 후 생성된 화합물의 상을 분석하기 위하여 X선 회절분석기(Dmax III-A type, Rigaku Co.)를 사용하였으며, 전압 40 kV, 전류 30 A, sacn 속도 4°/min, scan 범위 10°~70°의 조건에서 생성된 상을 확인하였다.

2.3. 수용성 K₂O 용출 시험

소결된 분말 1g을 100cc 비이커에 담아 증류수를 채운 다음 25°C에서 200rpm으로 1시간 동안 교반하여 침출시킨 후, 침출수를 여과지로 여과한 후 ICP분석을 통해 수용성 K₂O의 양을 측정하였다. 수용성 K₂O의 용출시험은 일본 비료공정분석법³⁾을 참고하였으며, 수용성 K₂O의 용출이 더 이상 일어나지 않는 시간을 용출시간으로 설정하였다.

2.4. 구용성 K₂O 용출 시험

소결 후 1 mm 이하로 파쇄한 분말 1g을 2% 구연산 용액 100cc에 넣고 1시간~48시간까지 유지하면서 시간대별로 2cc씩 채취하여 ICP분석을 하였다. 구용성 K₂O의 용출시험은 일본 비료공정분석법을 참고하였으며, 구용성 K₂O가 더 이상 용출되지 않을 때까지를 용출시간으로 설정하였다. 구용성 용출시험 후 잔사는 건조로에서 100°C로 건조시킨 후 분석용 시료로 보관하였다.

3. 실험결과

3.1. 소결체의 구성 상

Yasuko Yao⁴⁾ 등은 용성칼리비료 중의 주요 광물은 정방정계의 K₂Ca₂Si₂O₇인 점을 초기에 명확히 하고, 그 화합물의 구용성과 수용성을 조사한 결과 K₂Ca₂Si₂O₇

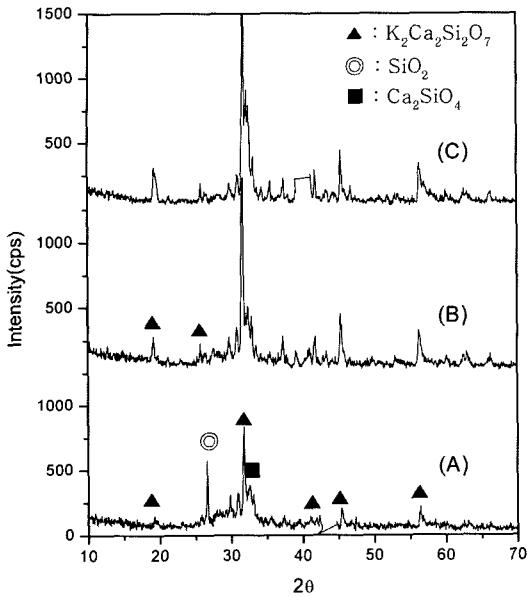


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of sample sintered at 950°C for 60 min. (A) basicity 0.7, (B) basicity 1.0, (C) basicity 1.4

은 수용성 칼륨이 상대적으로 적은 구용성 칼륨 화합물이라고 밝혔다. 그러나 슬래그는 주성분인 석회와 실리카 이외에 망간과 마그네슘 등 기타성분을 함유하기 때문에⁴⁾, 이들의 성분이 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 의 생성과 용해특성에 영향을 미친다.

반응 생성물을 확인하기 위해 X선 회절실험을 행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 아래 식(1)의 반응에 따라 생성된 것으로 판단되는 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 화합물이 주된 상을 형성하고 있었으며⁵⁾, 시료의 염기도가 0.7일 때는 미반응 SiO_2 피크가 존재하였고, 염기도가 1.4일 때는 Ca_2SiO_4 피크의 강도가 증가함이 확인되었다.

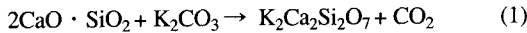
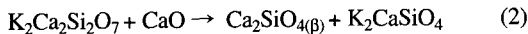


Fig. 3과 Fig. 4에서 알 수 있듯이 염기도 1.4의 경우 염기도 1.0 시료에 비해 수용성 K_2O 의 용출율이 증가하는데 이것은 Fig. 1에서 보듯이 식 (2)에서 일부의 $Ca_2SiO_4(\beta)$ 가 생성하기 때문이며, 이 경우는 다음과 같이 K_2CaSiO_4 와 같은 수용성 칼륨염이 일부 생성되기⁴⁾ 때문으로 판단된다.



염기도가 1.0일 때 X선 회절피크의 강도가 가장 높게 나왔으며, 이는 CaO/SiO_2 의 몰비가 1.0일때 $K_2Ca_2Si_2O_7$

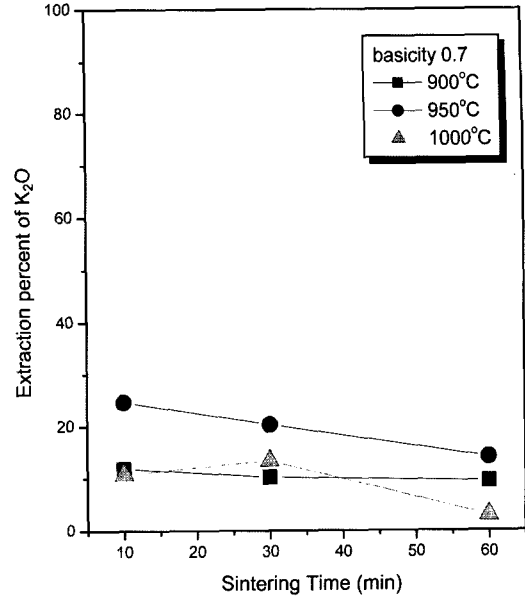


Fig. 2. Extraction percent of water soluble potassium in the sintered slag mixture with sintering temperature and time at basicity 0.7.

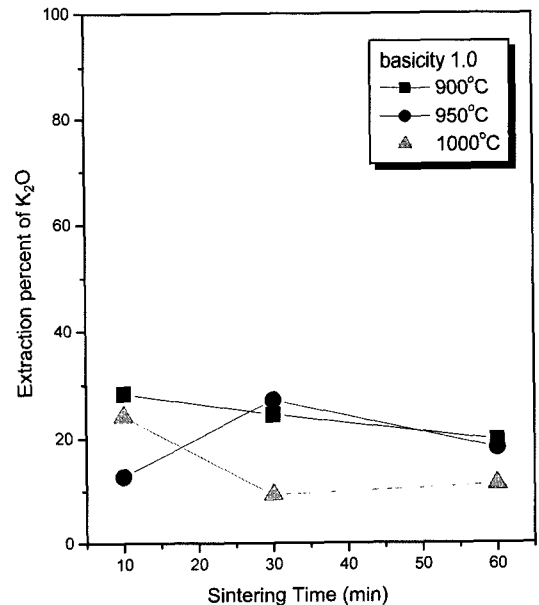


Fig. 3. Extraction percent of water soluble potassium in the sintered slag mixture with sintering temperature and time at basicity 1.0.

의 생성량이 최대가 된다는 보고⁶⁾와 일치하는 경향을 나타낸다.

3.2. 소결체의 수용성 K_2O 의 용출 특성

전로 슬래그를 칼리 비료로 활용하기 위하여 슬래그에 칼리원인 K_2CO_3 와 SiO_2 를 첨가 혼합하여 소결한 후, ICP 분석으로 수용성 K_2O 의 용출특성을 평가하여 그 결과를 Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4에 나타냈다.

Fig. 2는 염기도가 0.7로 조절된 시료에 대하여 소결 시간에 따른 수용성 K_2O 의 용출특성을 소결 온도별로 도시한 것으로, 소결시간이 증가함에 따라 소결온도가 $950^\circ C$ 일 때는 용출율이 25%에서 18%로 감소하였고, 소결온도가 $900^\circ C$ 일 때에는 용출율이 16%에서 15%로 거의 변화가 없었으며, 소결온도가 $1000^\circ C$ 일 때는 용출율이 11%에서 4%로 감소하여 완효성 비료를 제조하는데 가장 좋은 결과가 도출되었다. $950^\circ C$ 에서 $900^\circ C$ 보다 수용성 K_2O 의 용출율이 전체적으로 약간 높은 것은 $950^\circ C$ 에서 K_2CO_3 의 분해속도가 빨라 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 의 형성과 동시에 미반응의 SiO_2 와 K_2O 가 반응하여 수용성의 K_2SiO_4 의 형성을 보다 쉽게 이루기 때문으로 판단된다.

Fig. 3는 염기도가 1.0으로 조절된 시료에 대하여 소결 시간에 따른 수용성 K_2O 의 용출특성을 소결 온도별로 도시한 것으로, 소결시간이 증가함에 따라 소결온도가 $900^\circ C$ 일 때는 용출율이 28%에서 20%로 감소하였고, 소결온도가 $950^\circ C$ 일 때는 용출율이 13%에서 20% 정도로 증가하였으며, 소결온도가 $1000^\circ C$ 일 때는 용출율이 25%에서 9%로 감소하여 염기도가 1.0일 경우에도 완효성 비료를 제조하는데 가장 좋은 결과가 도출되었다.

Fig. 4는 염기도가 1.4로 조절된 시료에 대하여 소결 시간에 따른 수용성 K_2O 의 용출특성을 소결 온도별로 도시한 것으로, 소결시간이 증가함에 따라 소결온도가 $900^\circ C$ 일 때는 용출율이 55%에서 60%로 증가하였고, 소결온도가 $950^\circ C$ 일 때는 용출율이 43%에서 29%로 감소하였으며, 소결온도가 $1000^\circ C$ 일 때는 용출율이 28%에서 13%로 감소하였으나, 전반적으로 용출율이 높아 염기도가 1.4인 경우에는 완효성 비료를 제조하는데 만족할 만한 결과가 도출되지 않았다.

Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4를 종합적으로 분석하여 보면, 그 결과는 소결시간이 길어질수록 수용성 K_2O 의 용출율은 염기도에 관계없이 감소하고 있으며, 염기도가 증가할수록 수용성 K_2O 의 용출율은 증가하고 있었다. 또한, 소결온도가 높아질수록 수용성 K_2O 의 용출율은 적어지고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 X선 회절 분석 결과에서 알 수 있듯이 소결시간이 증가함에 따라

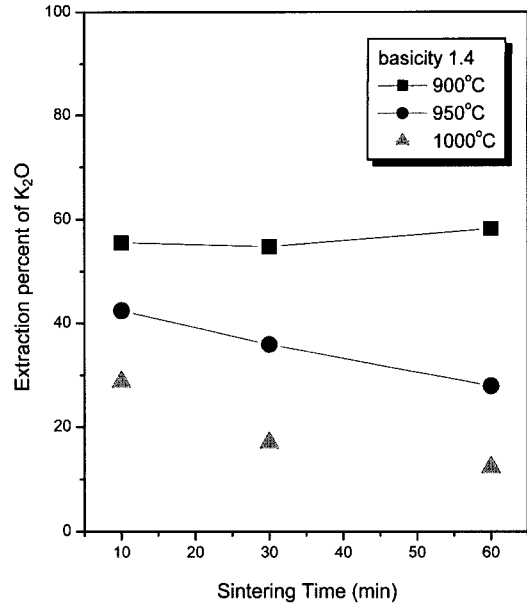


Fig. 4. Extraction percent of water soluble potassium in the sintered slag mixture with sintering temperature and time at basicity 1.4.

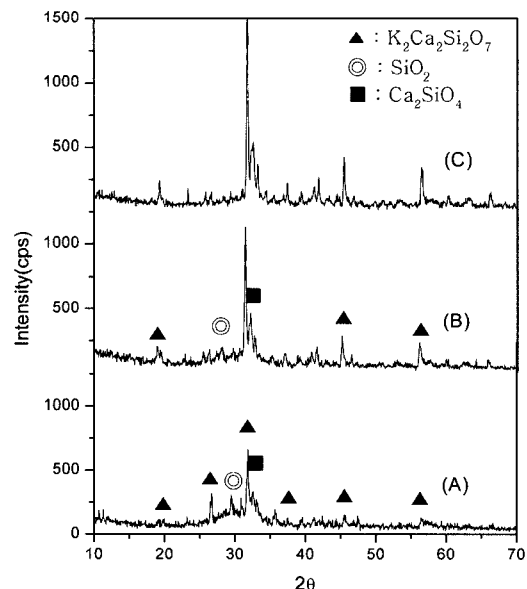


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of sample sintered at $950^\circ C$ for 60 min after water washing.

(A) basicity 0.7, (B) basicity 1.0, (C) basicity 1.4

$K_2Ca_2Si_2O_7$ 의 결정상의 형성이 진행되고, 염기도가 0.7에서 1.4로 증가함에 따라 수용성의 K_2CaSiO_4 가 형

성되기 때문에 판단된다. 따라서 전로슬래그를 칼리 비료로 활용하기 위해서는 염기도가 0.7일 때에는 950°C에서 10분 이상 소결해야 하며, 염기도가 1.0일 때에는 1000°C에서 30분 이상 소결해야 일본 비료공업 규격¹⁾을 만족하고, 염기도가 1.4일 경우에는 실험 온도 범위 내에서 모두 일본 비료공업규격을 만족하지 못하였다.

수용성 용출시험 후 잔사에 존재하는 상을 분석하기 위해서 X-선 회절시험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5는 950°C에서 60분간 소결한 시편을 수세한 후 염기도별로 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 그 결과, 수세 후에도 주 피크는 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 이었으며, 수용성 용출시험 전과 비교했을 때 X-선 회절 패턴의 변화는 거의 없었고, 단지 피크의 상대강도가 저하하고 있음을 보인다. 이러한 결과는 ICP분석에 의해 수용성 용출특성을 정량적으로 나타낸 결과와 일치하는 것으로 전로슬래그를 완효성 칼리 비료로 활용할 수 있음을 나타내고 있다.

3.3. 소결체의 구용성 K_2O 의 용출 특성

전로 슬래그에 칼리원인 K_2CO_3 와 SiO_2 를 첨가 혼합하여 950°C에서 60분 동안 소결한 후, 2% 구연산 용액 중에 침지하면서 시간대별로 시료를 채취한 후 ICP 분석으로 구용성 K_2O 의 용출특성을 평가하여 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6은 950°C에서 60분간 소결하여 구연산 용액에 용출시키는 경우 시간에 따른 구용성 K_2O 의 용출율을 염기도 별로 나타낸 것으로, 시간에 따른 구용성 용출특성은 처음에는 K_2O 의 용출속도가 완만하게 진행되다가 24시간부터는 용출속도가 빠르게 진행되었다. 48시간까지는 염기도 1.0의 경우에 구용성 용출율이 가장 높게 나왔으며 96시간 이후에는 다시 감소함을 나타낸다. 이는 염기도가 1.0일 때 구용성의 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 의 형성이 최대였기 때문이며, 침출시간이 길어짐에 따라 구연산 칼륨염($K_2Ca_4Si_7(OH)_4$)의 침전이 생기기 때문으로 판단된다. 148시간 후에는 염기도가 0.7일 때 K_2O 의 용출율이 65%, 염기도가 1.0일 때 K_2O 의 용출율이 69%, 염기도가 1.4일 때는 K_2O 의 용출율이 83%인 것으로 나타났다.

Fig. 7은 염기도와 소결온도에 따른 구용성 K_2O 의 용출율을 나타낸 것으로 염기도가 증가할수록 용출율은 증가하는 경향이 뚜렷하였으며, 소결온도에 따른 용출특성은 소결온도가 높을수록 용출율은 완만하게 감소하였다.

구용성 용출시험 후 잔사에 존재하는 상을 분석하기

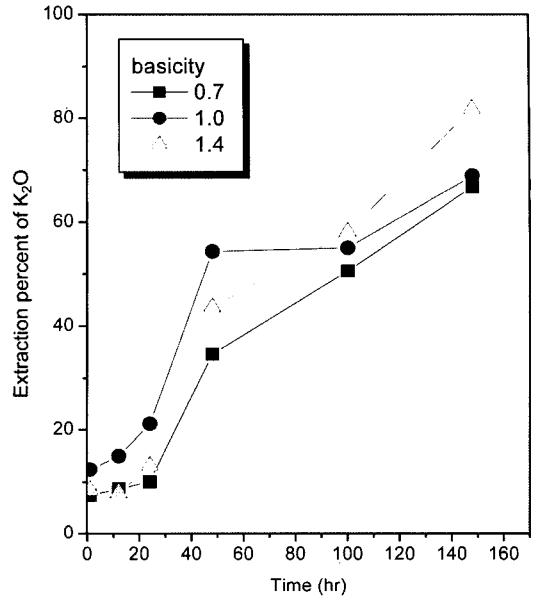


Fig. 6. Extraction ratio of K_2O in the products sintered at 950°C for 60 min at 2% citric acid.

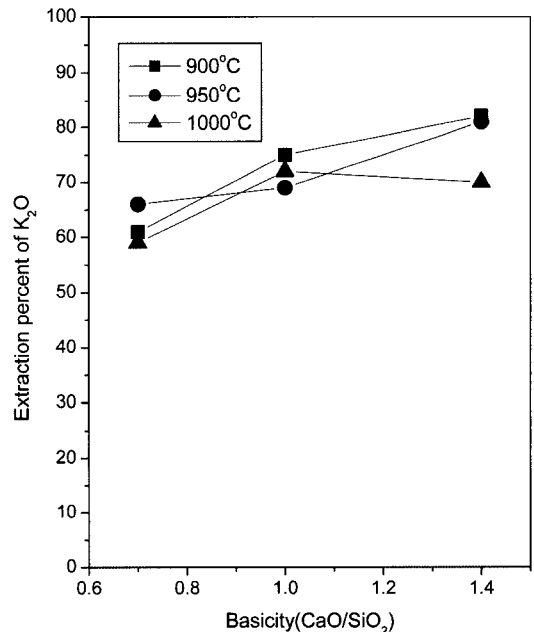


Fig. 7. Extraction percent of K_2O in the products sintered with temperature and basicity, leached for 150 hr at 2% citric acid.

위해서 X-선 회절시험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 8은 950°C에서 1시간 소결한 시편을

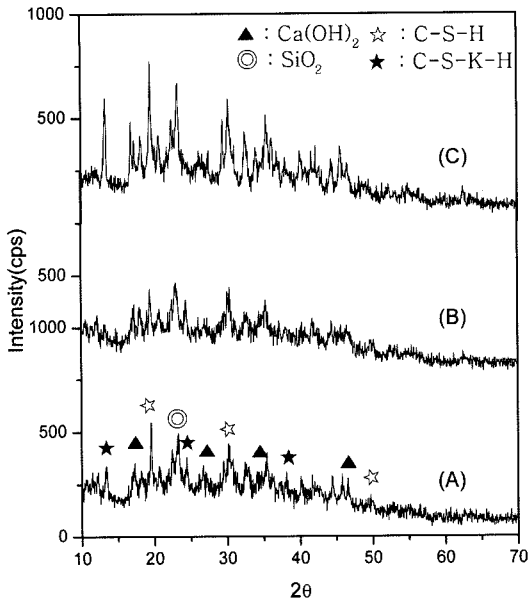


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of sample sintered at 950°C for 1hr after leached in 2%citric acid for 7days. (A) basicity 0.7 (B) basicity 1.0 (C) basicity 1.4

2% 구연산 용액에 48시간 동안 침지한 후 염기도별로 도시한 것으로, 소결 시 주 피크인 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 의 피크는 거의 완전하게 사라지고, $Ca(OH)_2$, C-S-H($Ca_2(SiO_3)(OH)_2$), C-S-K-H($K_2Ca_4Si_7(OH)_4$), SiO_2 의 상으로 존재하였는데 이것은 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 화합물이 구연산과 반응하여 CaO와 K_2O 는 기지로부터 용출되고, 기지는 SiO_2 , $CaSiO_3$, C-S-K(K_2CaSiO_4)가 되고, CaO, C-S와 C-S-K는 수화물을 형성한 결과로 판단된다.

4. 결 론

전로 슬래그에 K_2CO_3 와 SiO_2 분말을 혼합한 후 소결온도 900°C, 950°C 및 1000°C에서 10~60분 동안 소결하여 완효성 칼리비료를 합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성 소결체의 주된 상은 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 이었고, 염기도가 0.7일 때에는 미반응 SiO_2 가 존재하였고, 염기도가 증가함에 따라 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 상의 분해에 의한 Ca_2SiO_4 피크의 상대강도가 증가하고 수용성 칼륨이 증가하였다.

2) 수용성 K_2O 의 용출특성은 소결시간이 길어질수록, 염기도가 감소할수록, 소결온도가 높아질수록 수용성 용출율은 감소하였으며, 염기도가 0.7일 때에는 950°C에서 10분 이상 소결해야 하고, 염기도가 1.0일 때에는 1000°C에서 30분 이상 소결해야 일본 비료공업규격을 만족하였으며, 염기도가 1.4일 경우에는 모두 일본 비료공업규격을 만족하지 못하였다.

3) 구용성 K_2O 의 용출특성은 용출시간에 따라 초기에 서서히 용출되다가 중기에 급격하게 진행되고 말기에는 매우 느리게 진행되었으며, 염기도별 용출특성은 염기도가 증가할수록 용출율은 증가하는 경향이 뚜렷하였으며, 소결온도에 따른 용출특성은 소결온도가 높을수록 용출율은 완만하게 감소하였다.

참고문헌

1. Yasuko Yao, et al., 2000 : *Development of Slow Release Potassium Fertilizer*, NKK 技報, (172), pp. 34-38.
2. 川島 健, 渡邊 圭兒, 2000 : *ク溶性カリ肥料の製造方法*, 日本特許, JP2000-226284.
3. 越野正義, 1996 : *言羊細肥料試驗法*, 養賢堂(東京), pp. 109-170.
4. Yasuko Yao and Takashi Akiyama, 2001 : *Solubility and Mineral Composition of Fused Potassium Silicate Fertilizer*, Jpn. J. Soi. Plant Nutr., 72, pp. 775-779.
5. Yasuko Yao, Tadakatsu Yoneyama & Hiroaki Hayashi, 2003 : *Potassium uptake by Chinese cabbage from fused potassium silicate, a slow-releasing fertilizer*, Plant and Soil, 249, pp. 279-286.
6. Takashi Akiyama, Yasuko Yao and Seiichi Matesuno, 2001 : *A Major Compound in Fused Potassium Silicate Fertilizer*, Jpn. J. Soil Sci. Plnat Nutr., 72, pp. 25-32.



梁 英 鎬

- 1993. 8 전북대학교대학원 금속공학과 석사 졸업
- 1993. 3~1998.2 : 기아특수강 근무
- 1998. 3 평택동과대학 자동차계열 전임강사
- 2005. 2 전북대학교대학원 금속공학과 박사 졸업
- 현재 국제대학교 자동차계열 부교수



金 永 煥

- 1995. 2 전북대학교대학원 금속공학과 석사 졸업
- 2004. 2 전북대학교대학원 금속공학과 박사 졸업
- 2003. 3~2007. 6 전북대학교 신소재공학부 조교
- 2007. 7 현재 동국제강 중앙기술연구소 제강연구팀 책임연구원



高 仁 用

- 1981 연세대학교 금속공학과 박사
- 1986 동경대 금속과 방문 교수
- 1998 UBC(canada) 금속재료공학과 연구 교수
- 1981~현재 전북대학교 신소재공학부 금속 시스템공학전공 교수

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外的 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.