

발간등록번호

11-1541000-001023-01

일반과제번호 108015-3

페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한

기술개발 및 제품화

(Technical Development and Products for
Agricultural Utilization from Ferro-Nickel Slag)

(주) 효석

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 기술개발 및 제품화” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2011년 6월 24일

주관연구기관명 : (주) 효 석
총괄연구책임자 : 강 병 화
세부연구책임자 : 강 병 화
연 구 원 : 안 호 근
연 구 원 : 정 동 석
연 구 원 : 김 재 호

협동1연구기관명 : 순천대학교
협동1연구책임자 : 손 보 균
연 구 원 : 천 상 옥
연 구 원 : 김 홍 립
연 구 원 : 김 영 주
연 구 원 : 이 준 희
연 구 원 : 위 치 도
연 구 원 : 송 정 명

협동2연구기관명 : 순천대학교
협동2연구책임자 : 조 주 식
연 구 원 : 이 도 진
연 구 원 : 정 용 화
연 구 원 : 김 민 옥
연 구 원 : 강 세 원
연 구 원 : 한 중 학
연 구 원 : 한 명 자

여 백

요 약 문

I. 제 목

페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 기술개발 및 제품화

II. 연구개발의 목적 및 필요성

페로니켈(ferro-nickel)은 순니켈을 약 20% 함유(Fe 80%)하는 것으로 철과 니켈의 혼합물 형태로서, 니켈은 철과 유사한 성질을 가지고 은백색의 광택을 지니는 금속으로 녹슬지 않고 가공성이 좋아 주로 스테인리스의 원료로 사용되고 있으며, 스테인리스 제품은 우리생활에서 폭넓게 사용되고 있다. 국내에서 연간 8만톤의 순니켈을 사용하고 있으나, 최근 원자재 가격의 급등으로 안정적 니켈을 공급받기가 어려워졌다. 니켈 원료를 안정적이고 경제적으로 확보하는 것이 세계 스테인리스 산업에 있어서 경쟁력을 확보하는데 매우 중요하다.

국내 최초 페로니켈제련소를 전라남도 광양시에 2008년 말에 준공하고, 년 15만톤의 페로니켈을 생산 할 계획으로 조업을 하고 있다. 이에 따라 페로니켈의 제련시 발생하는 암석성분의 부산물인 페로니켈 슬래그가 년 100만톤 발생 할 예정이다.

(1)산업적 측면

일본의 경우 니켈생산공장은 1950년대부터 가동되기 시작하여 현재 3회사가 조업 중에 있으며, 광양에 국내 최초로 건설된 페로니켈 공장은 오랜 기간 동안 안정성이 입증된 일본의 페로니켈 생산방법과 같은 방식으로 건설하였다. 일본에서는 각종 용출시험 및 품질시험 등을 거쳐 안정성이 입증되어 JIS규격에 등록되어 있으며, 캐나다 등 선진국에서는 페로니켈 슬래그를 도로용 노반재, 콘크리트용 세골재, 토목용 골재, 사문석 대체재 등으로 활용되고 있다. 국내에서도 페로니켈슬래그의 주요 활용처로 환경부고시(제2004-49호, 철강슬래그 및 석탄재 배출사업자의 재활용지침)를 참조하여 노반재, 토목용 골재 등으로 활용하고 있다. 철강슬래그 발생량은 연간 1,400만톤 이상 이며, 대부분 시멘트 및 도로, 토목용으로 98% 이상 재활용 되었다. 철강슬래그는 이미 중요한 토목 및 도로용 골재로서 국내 KS규격이 설정되어 공공기관의 재활용 구매 의무화 품목에 포함되어 있는 주요한 순환 자원으로 자리매김 하고 있다. 즉 페로니켈 슬래그의 재활용 방침과 철강슬래그의 재활용 방법이 유사하므로 기존 철강슬래그 재활용 업체와의 경쟁으로 철강 슬래그의 재활용을 감소시킬 수 있는 요인으로 작용할 것으로 예상된다.

사문석은 약 35~40%의 SiO₂와 35~38%의 MgO로 구성되어 있는 규산염 광물로서 국내에서는 경북 안동, 경남 울산, 충남 홍성 등에 매장되어 있으며, 국내 매장량은 약 7,500만톤 정도

로 추정되고 있다. 국내 사문석의 주요 용도는 제철공정 MgO 공급원, 내화물 용도, 비료용도 사용 되고 있다. 페로니켈 슬래그는 사문석과 비슷한 화학조성을 가졌기 때문에 니켈제련 산업이 발전한 선진국에서는 철강 공정에서 사문석 대체 재료로 사용하고 있으며, 국내에서도 페로니켈 슬래그의 일부를 사문석 대체 재료로 활용 할 것으로 기대된다. 그러나 사문석의 경우 국내에 비교적 풍부하게 매장되어 있기 때문에 광물가 기준 15,000원/톤 정도의 가격으로 유통되고 있으며 시장구조가 대부분 제철 공정용으로 단순하기 때문에 페로니켈 슬래그의 사문석 대체 재료의 활용은 산업적으로 부가적인 파생효과가 낮다.

따라서 페로니켈 슬래그에 풍부하게 함유되어 있는 SiO₂ 와 MgO 성분을 이용하여 규산 비료, 마그네슘 비료, 토양개량제 등의 개발을 통하여 관련 2차 산업이 발전할 수 있는 기술 개발이 필요하다.

1970년대 두 차례의 세계 석유파동 이후 세계 각국은 자원의 고갈에 대비하여 자국의 부존자원을 활용하려는 노력에 심혈을 기울이고 있다. 우리나라에서도 부족한 천연자원을 고부가가치 소재로의 전환 가능성을 타진하며, 적극적인 기술개발에 나서고 있다. 선진국에서는 마그네슘 함유 광물 혹은 규산염 광물을 이용한 제올라이트 개발, 실리콘 카바이드, Calcium silicate hydrate, Silica fume 및 마그네슘 화합물 제조 기술개발 등과 같은 연구 성과를 얻었다. 이와 같은 천연자원을 이용한 고부가가치 소재 개발과 산업 발전에 부가적으로 발생하는 유용한 부산물을 이용한 천연자원 대체 소재로서의 기술 개발이 적극적으로 이루어져야 하는 시점이다.

이와 같은 이유로 국내 최초로 발생하는 페로니켈 슬래그를 활용하여 부가가치를 높이는 기술개발에 대한 연구가 매우 시급한 실정이다.

지금 까지 국내에서 페로니켈 슬래그의 농업적 이용에 관한 연구는 보고된 적이 없다.

(2)경제적 측면

페로니켈 공장이 2008년 하반기에 가동되어 페로니켈 슬래그가 연간 80만톤 발생하고 있고 이를 ‘도로용 노반재’, ‘아스콘용 골재’, ‘콘크리트용 골재’, ‘모래 대체 골재’ 등에 대한 활용 방안과 상용화에 관한 연구를 진행하고 있다. 그러나 기존의 영역에서 벗어난 적극적인 처리방법과 다양한 용도 모색으로 페로니켈 슬래그의 우수한 고유 특성을 발견하고 이를 부가가치가 높은 물질로 전환시키는 새로운 기술 개발이 이루어져야 할 것이다.

기존 슬래그의 주된 활용분야는 건설, 토목 분야에 집중되어 있어 건설경기에 따라 활용이 좌우되며, 1차 가공 산업의 낮은 부가가치 제품 생산에 집중되어 있어 장거리 운송에 따른 물류비용의 부담도 크게 작용한다. 현재 철강슬래그 도로 노반재 골재의 판매가격은 제품별로 톤당 5천원~1만 원에서 판매되고 있어 천연골재 가격보다 경쟁력이 있지만, 물류비용이 크게 증가하여 일정 거리 이상으로 운반할 경우 오히려 천연골재보다 가격 경쟁력이 낮아 사용에 제약이 따른다.

따라서 단순한 물리적 가공을 벗어난 새로운 기술과 제품 개발이 시급한 과제이다. 페로니켈 슬래

그를 각종 산으로 분해하여 규산과 마그네슘 성분을 이용한 비료 및 그 화합물, 토양개량제 개발 등의 농업적 이용기술 개발은 페로니켈 슬래그의 활용분야를 다각화하며, 고부가가치 제품을 생산하여 지역적 한계성을 극복할 수 있는 좋은 방안이 될 것이다. 특히 페로니켈 슬래그에 풍부하게 함유하고 있는 규산성분과 마그네슘 성분을 산분해 하여, Silica 혹은 Water glass 로 제조할 경우 약 14만원/톤 가격으로 판매 할 수 있으며, 마그네슘 화합물(Magnesium sulfate) 제조시 약 35만원/톤 가격으로 판매 가능하므로 제조공정관점과 경제적인 면에서도 월등히 유리하다는 것을 예상 할 수 있다.

또한, 인산비료로 사용되는 용성인비 제조방법은 일반적으로 인광석(phosphorite)에 마그네슘계 광물(사문석이나 감람석)을 더하여 1,400~1,500℃로 용해(融解)하고 냉각, 분쇄하여 제조한다. 페로니켈 슬래그 특성을 이용하여 용성인비의 원료인 사문석을 대체하여 용성인비를 제조할 경우 부산물을 대량 사용할 뿐만 아니라, 국내 부존 자원의 보존과 자연보호 효과를 나타낼 수 있을 것이라 예측되므로 경제적으로 상당한 이익을 창출 할 수 있을 것이라 기대된다.

그리고, 고토비료로 사용되는 마그네슘 화합물로는 황산마그네슘($MgSO_4$), 염화마그네슘($MgCl_2$), 산화마그네슘(MgO), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 탄산마그네슘($MgCO_3$) 등이 대표적이다. 보통 황산염(Sulfate)이 탄산염(Carbonate)보다 효과가 빠르고 가격이 비싸다. 특히 황산마그네슘은 수용성 MgO 함량이 17%이상으로 완전수용액 제품이다. 특히 우리나라 토양은 일반적으로 화강암 모재(母材)의 지질적 영향, 습윤한 기후조건, 비료3요소의 집약적 시비, 특수한 경작 관리, 노후화, 등의 조건에 의해서 고토성분이 부족하다. 이 결과는 본 연구의 공동연구자(손보균)의 선행 연구에서도 확인 할 수 있었는데 보성지역 발작물 토양의 51% 이상이 고토 결핍 토양으로 나타났다. 따라서 고토비료의 시비와 합리적인 시비법 준수가 필요한 시점이다.

이와 같이 고토 비료의 공급원으로서 페로니켈 슬래그에 포함되어 있는 마그네슘 성분을 분리하여 황산마그네슘과 수산화마그네슘, 염화마그네슘 등을 제조할 경우 부가가치가 높고 농업적으로 필요한 고토비료를 제조할 수 있을 것이라 기대된다.

이상과 같이 국내에서 시도 되지 않았던 페로니켈 슬래그에 관한 농업적 이용에 관한 기술개발과 작물재배 실험은 산업화에서 필수 불가결하게 발생하는 제련 부산물의 친환경적 이용과 대량 소비 가능이라는 산업적인 측면과 부산물의 재활용, 고부가가치 소재 개발, 천연자원대체라는 경제적인 측면에서 꼭 필요하다고 판단된다.

III. 연구개발 내용 및 범위

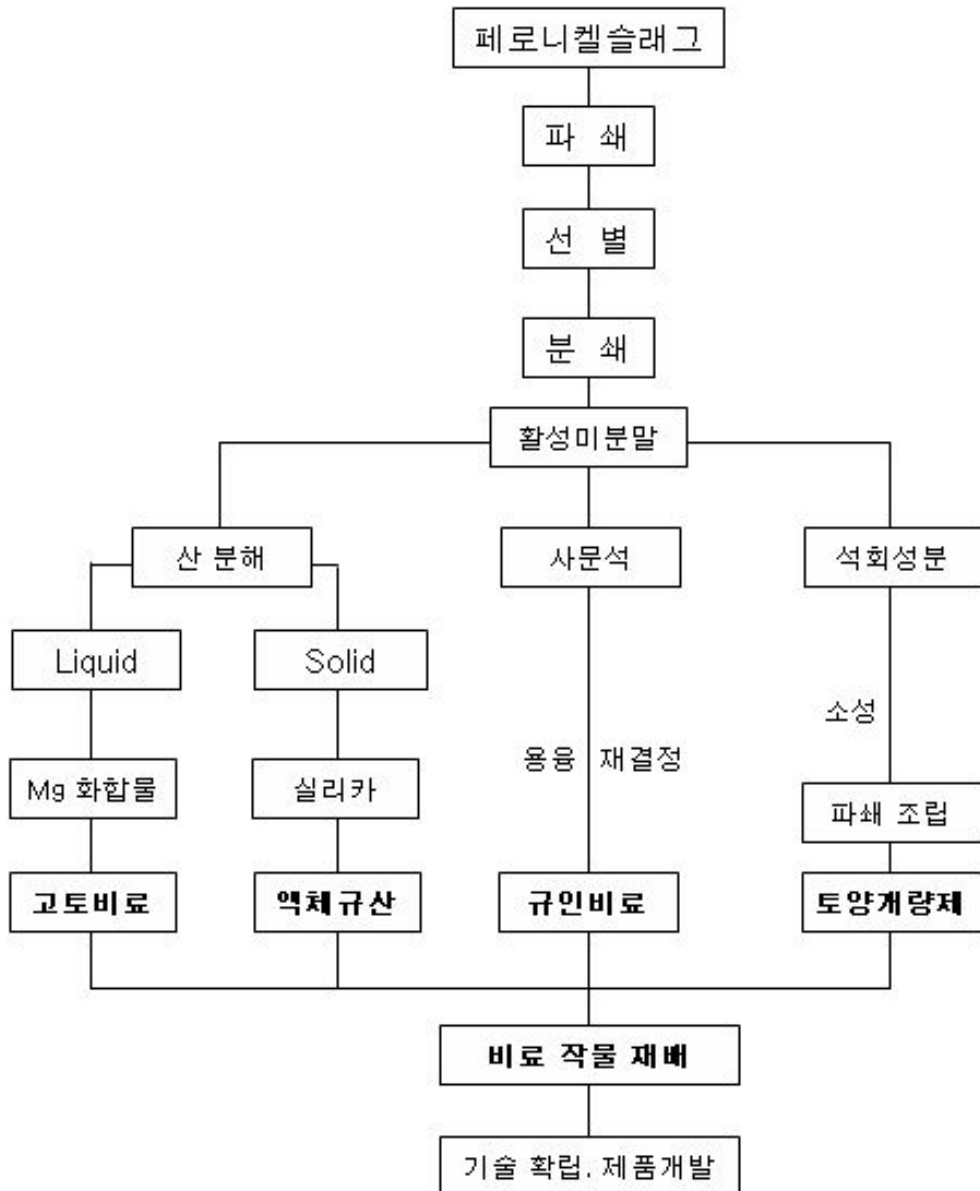
국내에서 시도 되지 않았던 페로니켈슬래그의 농업적 이용에 관한 기술개발과 작물재배 실험은 산업화에서 필수 불가결하게 발생하는 제련 부산물의 친환경적 이용과 대량 소비 가능성이 라는 산업적인 측면과 부산물의 재활용, 고부가가치 소재 개발, 천연자원대체라는 경제적인 측면에서 꼭 필요하다고 판단된다.

이를 위해 1차 년도에는 페로니켈슬래그의 성분 조사 및 특성을 본 연구를 위해 확보한 일본 페로니켈슬래그와 비교하여 조사하고, 최적의 가공 조건을 확립하기 위하여 각종 분쇄기의 원리와 특징을 검토하고 테스트 하여 최적의 가공 공정을 도출하였으며, 아울러 페로니켈슬래그의 유효성분 증대를 위하여 최적의 개질제를 선별하였고, 페로니켈슬래그의 고토와 규산성분 분리를 위한 각종 산 분해에 따른 특성을 조사하였다. 2차 년도에는 선별된 개질제를 이용하여 규산, 석회와 고토성분이 유효하게 용출되는 토양개량비료를 제조하였고, 페로니켈슬래그와 인광석과 용융 후 재결정화 시켜서 규산과 인산 성분이 혼합된 규인비료를 제조하였다. 그리고 산 분해로 분리된 규산과 마그네슘으로 액체규산비료 및 고토비료를 제조하였다. 그리고 제조된 비료를 이용하여 벼 재배 및 각종 발작물에 대한 생육효과를 살펴보았다. 마지막 3차 년도에는 개발된 비료의 작물재배효과 시험과 비료제조의 최적 프로세스 도출과 Pilot 제작 및 상업화를 위한 장치 구성 및 제작비를 산출하였다.

구분		연구개발의 목표	연구개발의 내용
1차 년도 2008	주관	1) 페로니켈슬래그의 특성 및 가공 조건 및 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> ○ 페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 분석 및 가공 <ul style="list-style-type: none"> - 슬래그 구성성분 분석 및 가용 비료성분 분석 - 슬래그 중금속 함량 및 토양오염 중금속 조사 - 최적 가공 조건(선별, 파쇄, 자선 조건) 기술 확립 - 진동밀에 의한 페로니켈 슬래그 분말 제조
	협동1	2) 토양개량제 제조 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> ○ 철강슬래그와 비교 분석 및 문헌 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 일본슬래그 종류별 비료성분 분석 비교 ○ 개질 페로니켈 슬래그 제조 <ul style="list-style-type: none"> - 페로니켈 슬래그 개질 테스트 - 소성분위기 및 용융(1400℃) 가공
	협동2	2) 농업적 이용을 위한 SiO ₂ 및 MgO 분리	<ul style="list-style-type: none"> ○ 페로니켈 슬래그의 산 분해 <ul style="list-style-type: none"> - 각종 산(질산, 염산, 황산 등)에 대한 성분 침출 시험 - 조건에 따른 성분 침출 효과 비료 ○ 페로니켈 슬래그의 규산 성분 분리 <ul style="list-style-type: none"> - 규산 비료의 개발, 규산 순도 분석 ○ 가용성 비료(고토) 성분 분리 <ul style="list-style-type: none"> - 황산에 의한 고토화합물 분리 - 사문암 용출 특성

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 내용
2차 년도 2009	주관	1) 페로니켈 슬래그로부터 SiO ₂ 및 MgO 제조 기술 개발	○ SiO ₂ 제조 기술 개발 - 분리된 액상 규산의 순도 분석 - 규산 파우더 제조 및 특성 분석 - 분리된 규산을 이용한 Water glass 제조 테스트 ○ MgO 비료 제조 - 성분 분리 및 정제 - 제조된 비료의 특성 분석 - 실험실적 최적 제조 조건 확립
	협동1	2) 토양개량제 및 제조 기술 개발	○ 사문암 대체용 비료원료 개발 - 규산 인산 비료 제조 실험 - 제조된 규인비의 특성 분석 ○ 개질 슬래그 토양개량제 제조 - 소성분위기 및 용융(1400℃)법으로 제조 기술 확립 - 제조된 토양개량제 특성 분석
	협동2	3) 작물에 대한 효과 시험	○ 작물효과 시험 - 페로니켈슬래그의 벼에 대한 생육효과 - 작물재배 방법 선정(온실재배, 포장재배) - 비료 시비량 및 시비방법 선정 - 개발 제품의 중금속 평가 및 환경문제 검토
3차 년도 2010	주관	1) 액체규산 및 고토비료 제조 기술 개발	○ 페로니켈슬래그의 가공 설비 Pilot Test - 설비 구성 및 비용 산출 ○ 페로니켈 액체규산 비료 제조 - Scale up 테스트 실시 - 최적 생산조건 Process 도출 - 경제성 검토 ○ 페로니켈슬래그 고토비료 제조 - Scale up 테스트 실시 - 최적 생산조건 Process 도출 - 경제성 검토
	협동1	2) 토양개량제 및 제조 기술 개발	○ 사문암 대체용 비료원료 개발 - 최적 생산조건 Process 도출 ○ 개질 슬래그 토양개량제 및 산처리 가공비료 - 최적 생산조건 Process 도출 - 경제성 검토
	협동2	3) 작물에 대한 효과 시험	○ 밭 작물효과 시험(상추, 배추, 무, 당근) - 대상작물의 생육 조사(초장, 건물중, 엽수 등) - 양분 흡수량 조사(유효성분 및 유해성분) - 작물 수확량 조사 ○ 수도 작물효과 시험 - 양분 흡수량 조사(유효성분 및 유해성분) - 수량구성요소 조사 - 주요생육 시기별 생육 특성 조사

o. 연구개발 방법 흐름도



IV. 연구개발 결과

국내 최초로 페로니켈제련소를 전라남도 광양시에 2008년 말에 준공하여 년 15만톤의 페로니켈(ferro-nickel)을 생산 할 계획으로 조업을 하고 있으며 이에 따라 페로니켈의 제련시 발생하는 암석성분의 부산물인 페로니켈슬래그(ferro-nickel slag)가 연간 약 100만톤 정도가 발생되고 있다. 페로니켈(ferro-nickel)은 순니켈을 약 20% 함유(Fe 80%)하는 철(iron)과 니켈(nickel)의 합금철(ferro alloy)로서 주요성분은 SiO_2 54%, MgO 35%으로 사문석(Serpentine)과 유사하여 농업적으로 이용가치가 높으며, 염기도가 기존의 슬래그보다 상대적으로 낮아 화학적으로 안정하기 때문에 재활용 가능성이 높은 슬래그이다. 특히 페로니켈 슬래그에 풍부하게 함유되어 있는 규산 성분과 마그네슘 성분을 산 분해하여 Silica(SiO_2)와 Magnesium(MgO)으로 분리 정제하면 경제성이 높은 화합물을 생산할 수 있고 토양 개량비료와 인산비료의 원료로서 농업적으로 이용 가능성이 높은 유용한 부산물이다.

따라서, 본 연구에서는 산업부산물인 페로니켈슬래그를 농업적으로 재활용하기 위한 방안을 모색하고 제품개발을 통하여 경제적인 이익까지 창출할 수 있는 방법을 찾고자 연구를 수행하였다.

1. 페로니켈슬래그 가공기술 개발

페로니켈 슬래그 가공에서 가장 첫 단계는 암석 덩어리인 슬래그를 파쇄 분말화 하여야 한다. 본 연구에서는 슬래그의 운반, 보관 등의 관리적인 측면과 분말화 후속 공정의 용이성 등을 고려하여 건식분쇄방법으로 분쇄 하였다. 그리고 여러 분쇄기 중에서 사용 역사가 오래되며, 소형화가 쉽고, 분쇄기 운전이 비교적 간단한 진동밀(Vibration mill)이 파쇄 공정연구에 적합할 것으로 판단되어 Batch type의 진동밀을 구매하여 실험에 활용하였다.

실험에 사용된 페로니켈슬래그의 화학성분은 수재슬래그와 괴재슬래그 모두 주요 성분은 SiO_2 , MgO , FeO 및 Al_2O_3 이었다. 즉 냉각방법에 따른 슬래그의 화학 성분은 변화가 없는 것으로 나타났으며, 또한 폐기물 공정시험기준에 의한 용출시험 결과 모두 기준 이내로 나타났다. 분쇄 특성에 영향을 미치는 주요 광물의 종류 및 함량을 검토하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시한 결과, MgSiO_3 와 Mg_2SiO_4 인 것으로 확인되었다. 하지만 수재슬래그는 Enstatite의 MgSiO_3 와 Forsterite의 Mg_2SiO_4 로 구성 되어 있는 반면, 괴재슬래그는 Clinoenstatite의 MgSiO_3 , Proto-enstatite의 MgSiO_3 와 Forsterite의 Mg_2SiO_4 로 구성되어 있었다. 뿐만 아니라 괴재슬래그에는 수재슬래그에 나타나지 않는 Dicalcium magnesium disilicate, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 광물상이 검출되었다. 또한 수재슬래그와 괴재슬래그의 X-선 회절 분석 결과 수재슬래그에서 회절선의 피크강도가 불규칙하고 변화폭이 다양하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 결정구조의 전형적인 회절선 패턴으로서 수재슬래그의 결정구조가 비정질 구조임을 판단할 수 있었다.

페로니켈 슬래그의 조분쇄 능력과 특성을 비교하기 위하여 임팩트 크러셔, 볼 밀(튜브 볼밀), 진동 밀(연속식 수평형), 임팩트 밀(PUZ 밀), 롤 크러셔(롤 밀) 및 해머 밀을 이용하여 파쇄 시험을 하였다. 그 결과 조쇄(중쇄) 능력, 대형화, 작업성 및 소모비용 등을 고려해 볼 때 미분화를 위한 볼밀과 진동밀이 적합할 것으로 판단되었다.

분쇄매체의 종류에 따른 분쇄효율을 확인하기 위하여 수재슬래그 4,200g에 분쇄매체 Ball과 Bar를 각각 8,980g씩 혼합하고, 24분간 분쇄하였다. 그 결과 200mesh($74\mu\text{m}$)이하의 분말도 분포율이 Ball일 때 44.2%, Bar일 때 34.6%로 나타나, 분쇄매체 Ball의 분쇄효율이 더 우수한 것으로 나타났다. 그리고 2mm 이하로 1차 선별된 수재슬래그와 분쇄매체로 Ball를 넣고 36분과 72분을 분쇄하였다. 먼저 36분 분쇄한 분말의 입자크기는 전체 입도분포에서 10%(D_{10})일 때 크기가 $9.6\mu\text{m}$, 50%(D_{50})일 때 크기가 $61.0\mu\text{m}$, 90%(D_{90})일 때의 크기가 $131.7\mu\text{m}$ 로 나타났다. 72분 분쇄한 분말의 입자크기는 전체 입도분포에서 10% 일때의 크기가 $4.9\mu\text{m}$, 50% 일때의 크기가 $41.1\mu\text{m}$, 90%일때의 크기가 $97.0\mu\text{m}$ 로 분쇄시간이 길어질수록 입자크기가 감소하였다. 그리고 분쇄한 수재슬래그의 $75\mu\text{m}$ 이상, $75\text{--}45\mu\text{m}$ 및 $45\mu\text{m}$ 이하 입도별 SEM 분석 결과, 침상구조와 판상구조는 분쇄되어 형태를 찾아볼 수 없었고, 입형이 균일하고 원형으로 관찰되었다.

자력선별 특성 구명을 위하여 수재슬래그를 별도의 건조작업과 파쇄작업을 거치지 않고 공장의 써스펜디드 자선기를 이용하여, 3회 반복하여 측정하였다. 그 결과 수분함량과, 자선기의 간격 등의 영향으로 자착비율이 각각 0.15%, 2.8%, 1.7%로 심한 편차를 나타냈다.

최적의 미분말을 생산하기 위하여 수재슬래그 5kg과 Bar 9kg을 혼합하고, 분쇄입도 조정을 위해 분쇄시간을 5분과 30분으로 분쇄 후 입도선별과 자력선별을 실시하여 비자착 슬래그의 금속성분(Fe, Ni)을 분석하였다. 그 결과, 분쇄시간 5분에서는 $600\mu\text{m}$ 이상 분말에서 Fe의 제거효율은 약 46.0%, Ni의 제거효율은 52.5%로 나타났고, $600\mu\text{m}$ 이하 분말에서 Fe의 제거효율은 약 56.9%, Ni의 제거효율은 73.7%로 나타났다.

그리고 분쇄시간 30분에서는 $300\mu\text{m}$ 이상 분말에서 금속성분 제거효율은 Fe 약 42.4%, Ni 약 60.0%로 나타났고, $300\mu\text{m}$ 이하 분말에서 금속성분 제거효율은 Fe 약 60.0%, Ni 약 71.3%로 나타났다.

2. 페로니켈슬래그로 부터 SiO_2 및 MgO 제조기술

본 연구에서는 페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 고부가가치화 기술개발로 습식공정을 적용한 SiO_2 와 MgO 로 분리, 정제, 회수에 관한 연구로 천연 자원대체효과를 창출 하고자 한다. 효과적인 산분해를 위해서 페로니켈슬래그를 특수하게 제조하여 활성화된 미분말을 사용하

였다. 슬래그 미분말과 석회성분의 결합을 위하여 적당한 조건에서 소성 후 진동밀을 사용하여 최종 미분말을 제조하였다. 최종적으로 미분말화된 페로니켈슬래그는 300mesh 90% 통과율을 나타내었고, Blaine 측정 결과 분말도는 약 4,000 cm²/g 수준 이었다.

먼저 페로니켈슬래그와 유사한 사문암의 H₂SO₄ 침출 특성을 먼저 조사하였다 그 결과 침출온도 95℃이고, 침출 시간 2시간, 산 농도는 40%, 고액비율이 1:6 일 때부터 Mg 침출율은 85% 수준으로 증가함을 알 수 있었다.

고토비료를 제조하기 위해서는 침출액으로 HCl 보다 H₂SO₄ 가 적합할 것으로 판단되었다. 페로니켈슬래그 활성미분말로 부터 Mg를 추출하기 위한 최적조건은 침출온도 100℃, 침출시간 60분, 광액농도가 150g/L 및 300g/L 일 때, 각각 H₂SO₄ 농도는 4N 및 10N이었다. Mg 용출액의 Fe를 제거하기 위하여 먼저 산화제로 H₂O₂를 사용하였으며 NaOH로 pH 4.5로 조절하였다. Fe를 제거한 용출액을 여과 후 여과액을 100℃ 건조기에서 건조 후 전기로에서 800℃소성하였다. 그 결과 MgO의 함량은 약 95.2%, CaO 약 4.2%, FeO 약 1.8% 그리고 SiO₂ 약 0.9% 로 나타났다. 즉 페로니켈슬래그 활성 미분말을 H₂SO₄ 침출액으로 Mg 성분을 용출한 결과 MgO 함량이 95% 이상인 Mg 화합물을 제조할 수 있었다.

고순도 규산 및 고토 분리를 위해서 50% HCl이 적절할 것으로 판단되었고, 광액농도는 대략 300~400g/L, 침출온도 70℃이상에서 교반속도 180rpm이상으로 6~8시간 침출하는 것이 최적화 조건으로 판단되었다. 이때 Mg 용출율은 99.1%를 나타내었다. 이 용출액을 여과하여 잔사로부터 고순도 SiO₂를 회수하기 위하여 NaOH침출 공정을 적용하였다. CO₂가스를 blowing하여 회수된 SiO₂ 순도는 최고 99.9% 로 나타났으며, 그 외 Fe, Na, Ca, Mg, Al 등이 소량 존재하였다. 또한 회수된 SiO₂의 입형은 주로 각형이었고 평균입도는 약 100 μ m가량이었다.

그리고, 여과액으로부터 고순도 고토성분 분리 공정은 용출액에 NaOH 용액을 투입해 단계적 pH조절만으로 Mg의 손실을 최소화하며 Fe, Al, Ni 등의 주요 불순물을 제거할 수 있었다.

3. 페로니켈슬래그 토양개량비료 및 규인비료 제조 기술

페로니켈(ferro-nickel)은 순니켈을 약 20%함유(Fe 80%)하는 것으로 철과 니켈의 혼합물 형태로서, 주로 스테인리스의 원료로 사용되고 있다. 스테인리스는 은백색의 광택을 띄며 녹슬지 않고 가공성이 좋아 우리생활에서 일반적으로 사용되고 있다. 국내 최초 페로니켈제련소가 전라남도 광양시에 2008년 말에 완공되어, 연간 15만톤 생산하고 있다. 이 과정에 발생하는 암석성분의 부산물이 페로니켈슬래그(Ferro-Nickel Slag)이다. 페로니켈슬래그(FNS)는 천연 사문석과 화학적 조성이 유사하여 농업적 이용가능성이 높아 이를 규산과 고토 공급원 및 산성토양

개량 역할을 하는 토양개량비료로 제조하여 기존 토양개량제 비료로 이용되는 규산질비료와 비교하여 평가 하였다. 국내 FNS의 주성분은 SiO₂ 56.5%, MgO 31.9%, FeO 4.1%, Al₂O₃ 1.8%, CaO 0.4%, NiO 0.06% 로 나타났으며, 폐기물공정시험법으로 중금속 성분 용출 시험결과 모든 기준을 만족하였으나, 비료공정시험법으로 분석한 결과 가용성 규산 0.4%, 구용성 고토 0.1%, 알카리분 7.0%로 규산질비료 공정규격에 미흡한 것으로 나타났다. FNS의 비료성분 용출을 위하여 개질제로 소석회(Ca(OH)₂), 생석회(CaO) 및 석회석(CaCO₃) 미분말을 혼합하여 고온으로 소성하였다. 그 결과 소석회>생석회>석회석 순으로 비료성분이 높게 검출되었으며, 개질제의 양이 증가할 수록, 소성온도가 높을수록 비료 성분 용출이 증가하였다. 개질제를 혼합하지 않은 FNS 분말의 melting 온도는 1,395℃ 였으며, 개질제 혼합에 따른 FNS의 melting 온도는 석회석>생석회>소석회 순으로 감소하였으며, 최대 감소 온도는 210℃로 나타났다. 기존 규산질 비료와 가장 유사한 비료성분 용출 조건은 개질제로 소석회(Ca(OH)₂)를 원료와 50%혼합하여 1,200℃온도로 2시간 소성하는 것으로 나타났다. 최적 조건일 때 비료성분량은 가용성 규산 26.3%, 구용성 고토 9.8%, 가용성 석회 22.0%, 알카리분 49.1%로 나타났으며, 이는 기존 규산질비료 공정규격인 가용성 규산 25%, 구용성 고토 2%, 알카리분 40%를 만족하는 것으로 나타났다. 따라서 제련산업의 부산물을 이용하여 기존 규산질비료 공정규격에 만족하는 FNS 토양개량비료를 제조할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 페로니켈 공정상에서 배출되는 용융슬래그에 직접 개질제를 혼합하여 FNS 토양개량비료를 생산하면 경제적으로 대량생산 가능 할 것으로 판단되었다.

페로니켈슬래그(FNS)의 화학조성은 사문석의 화학조성과 대단히 유사하였다. 따라서 기존 사문암을 대체하여 페로니켈슬래그와 인광석을 혼합하여 FNS 규인비료를 제조하고 그 특성을 조사하였다.

분쇄한 페로니켈슬래그와 인광석의 혼합비율을 1.56으로 조절하여 고온전기로에서 1,200℃, 2시간 가열 후 공기 중에서 냉각하여 비료성분 함량을 분석 결과 기존 규산질 비료 및 용성인비 규격에 미달하였다. 그래서 혼합원료의 용융점인 1,400℃ 가열한 후 냉각하여 슬래그와 인광석을 재결정 시켰다. 이때 급랭 FNS 규인비료의 성분은 구용성 인산 17.6%, 가용성규산 29.2%, 고통성고토 14.9% 였으나, 서냉 FNS 규인비료는 구용성 인산 10.8%, 가용성 규산 6.7%, 고통성 고토 2.4% 로 기존 비료의 성분보다 낮게 나타났다.

FNS 규인비료의 결정구조가 서냉조건에서는 결정상에 가깝고 급랭조건에서는 비정질(유리질)상 이었다.

최적의 FNS 규인비료는 FNS와 인광석 비율이 1.56 이였으며, 이를 용융 후 급냉하여 제조한 비료 성분은 가용성규산 28.3%, 알카리분 44.7%, 구용성인산 13.1%, 구용성고토 11.1%로 나타났다.

본 실험의 결과 페로니켈슬래그와 인광석을 이용하여 기존 용성인비와 규산질비료보다 우수한 FNS 규인비료를 제조할 수 있었다.

4. 작물재배 효과

I. 페로니켈슬래그의 벼에 대한 생육효과

현재의 규산질비료 규격에 적합하게 제조한 페로니켈슬래그 분상비료(FNS 분상) 및 페로니켈슬래그 사상비료(FNS 사상)와 시판 규산질비료에 대한 작물 재배시험에서 벼의 생육과 수량 특성, 식물체 양분흡수 특성, 토양의 이화학적 특성 그리고 작물 피해를 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 포장 지역의 기후 특성

시험포장지역의 기온은 6월 21.4℃, 7월 24.0℃, 8월 24.8℃, 9월 21.9℃, 10월 16.3℃로 지난 10년 월평균 기온과 유사하게 나타났다. 또한 시험기간 중 고흥지역 강수량은 6월 약124mm, 7월 약 491mm, 8월 약 63mm, 9월 약 49mm, 10월 약 59mm 정도였다. 이것은 고흥 지역의 지난 10년 간의 평균 강수량 (6월 약 200mm, 7월 약 309mm, 8월 약 315mm, 9월 약 206mm, 10월 43mm)에 비하여 6, 8, 9월의 강수량은 매우 적었으며 상대적으로 7월에 집중적인 강우가 내렸다. 그리고 벼 생육기간동안 공시 지역내에서 병해충의 발생이 거의 없었으며, 태풍의 직접적인 피해도 없었다.

나. 벼의 생육 특성

초장의 변화는 출수기 이전까지는 규산입상 처리구에서 초장이 가장 높게 나타났으나, 출수기에 이르러서는 FNS 사상 처리구에서 가장 높았으며 다른 처리구에서는 유사하게 나타났다.

분얼수의 변화는 유수형성기부터 각 처리구간별로 뚜렷한 차이가 있었다. FNS 사상 처리구와 FNS 분상 처리구에서 다른 처리구보다 초기 분얼이 왕성하였다. 특히 FNS 사상 처리구에서는 최고분얼기까지 왕성한 분얼을 하여 출수기까지 분얼수가 가장 높게 나타났다.

엽색도는 생육초기에는 규산입상 처리구에서 다른 처리구보다 높은 엽색을 나타내었으나, 출수기에 이르러 모든 처리구에서 엽색도가 감소하여 FNS 사상 처리구에서 가장 높게 나타났다.

다. 벼의 수량 특성

정조수량은 규산입상 > FNS 사상 > FNS 분상 순으로 높게 나타났으며, 무처리와 비교하여 각각 18.6%, 11.5%, 7.9% 증수 되었다. 벧짚 수량은 규산입상 > FNS 분상 > FNS 사상 처리구 순으로 높게 나타났으며, 무처리와 비교하여 각각 18.1%, 12.2%, 9.9% 증가하였다.

이삭수(穗數)는 FNS 사상에서 가장 높게 나타났으며, 규산입상 처리구에서 가장 낮게 나타났다. 등숙률은 규산입상 > FNS 사상 > FNS 분상 순으로 높았으며, 천립중은 무처리구에서

가장 높게 나타나고 규산 입상 처리구와 FNS 사상 처리구에 유사하게 나타났다. 특히 FNS 분상 처리구는 수당립수와 이삭수는 높게 나타났지만 천립중과 등숙률이 다른 처리구보다 낮게 나타났다.

라. 벼의 양분흡수 특성

생육기의 식물체(지상부)의 무기물함량은 모든 처리구에서 보통 범위의 무기원소함량이 나타났으므로 결핍증상이나 과다증상은 관찰 할 수 없었다. 또한 유해 중금속은 모든 처리구에서 검출되지 않았으며, 모든 처리구에서 Zn의 함유량이 1~43ppm 수준으로 검출 되었다.

수확기 모든 처리구의 엽과 줄기에서 Zn이 검출되었고, Cr은 FNS 사상, 규산입상, 무처리구의 엽에서 검출되었으며, Cu는 규산입상처리구의 엽과 무처리구의 엽과 줄기에서 검출되었다. 수확기 뿌리에서는 모든 처리구에서 Cu Pb, Zn, Ti가 검출 되었으며, 특히 Ti가 높게 검출되었다.

왕겨와 정미 각각 분석한 결과 모든 처리구에서 Zn이 검출되었다. 정미에서는 FNS 사상, FNS 분상, 무처리 > 규산입상 순으로 높게 나타났으며, 왕겨에서는 규산입상, FNS 분상, FNS 사상, 무처리 순으로 높게 나타났다.

특히 Ni은 생육기와 수확기 벼의 모든 부위에서 검출한계 이내였다.

마. 토양 및 용액의 화학성 특성

수확기의 토양 화학성 분석 결과는 표토의 규산함유량은 규산입상 처리구에서 141mg/kg 으로 토양의 규산증가 효과를 나타내었으나, FNS 사상과 FNS 분상 처리구에서 각각 77mg/kg, 66mg/kg 로 토양의 규산 증가효과가 없었다.

토양의 중금속함량은 모든 처리구에서 Cu, Pb, Zn이 검출되었으며, 규산입상과 무처리구에서 증가하는 경향을 나타냈다. Ni은 규산입상 처리구와 무처리에서 검출되었다.

토양 용액중의 양이온 함량은 모든 처리구에서 Ca의 함량이 높게 나타나는 경향을 보였고, 생육 후기로 갈수록 감소하는 경향을 나타냈다. 토양 용액중 중금속 함량은 Fe 성분이 가장 높은 것으로 나타났으며, Zn, Ge, Ni 성분은 미량인 것으로 나타났다.

바. 비해

모든 처리구에서 비료처리에 의한 수량저해 현상 및 특이사항은 관찰할 수 없었다.

II. 개발된 비료의 비에 대한 생육효과

본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료), 페로니켈슬래그 규인비료(FNS규인비료), 페로니켈슬래그 액체규산비료(FNS액체규산)와 기존 규산질비료의 비 재배 효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 비의 생육 특성

비료의 종류에 따른 비의 초장의 변화는 기존 규산질비료와 FNS액체규산 처리구가 양호한 생육을 보였다. 분얼수는 생육초기 FNS 액상규산 처리구와 기존 규산질 처리구에서 활발하게 분얼을 나타내었으나, 생육후반기로 갈수록 FNS 액상규산 처리구에서 분얼이 줄어들었다. 전 생육기간 동안 기존 규산질비료에서 가장 분얼이 많았으며, FNS 규인비료 처리구가 다음으로 많았다.

나 수량 구성요소 및 수량

FNS 액체규산 처리구에서는 이삭수가 가장 높았으나 수당립수가 다른 비료처리구보다 낮아서 결과적으로 수량이 낮게 나타났다. 기존 규산질비료 처리구에서 모든 구성요소가 다른 처리구보다 우수하게 나타났으며 수량도 가장 높게 나타났다. FNS 토양개량비료 처리구에서는 수당립수가 가장 많았으나, 이삭수가 대조구를 제외한 다른 처리구보다 낮게 나타났다. FNS 규인비료 처리구에서는 이삭수와 천립중이 가장 높게 나타났다. 각 처리구의 수량은 규산질비료 > FNS 규인비료 > FNS 토양개량 > FNS 액체규산 처리구 순으로 높게 나타났으며, 벧짚의 수량은 규산질비료 > FNS 토양개량 > FNS 규인비료 > FNS 액체규산 처리구 순으로 높게 나타났다.

다. 비의 부위별 무기성분 및 중금속 특성

생육기 비의 SiO_2 함량은 모든 부위에서 기존 규산질비료 처리구가 가장 높았다. 생육기 식물체 뿌리의 중금속 함량은 전반적으로 줄기와 잎에 비해 높게 나타났으며, 생육기 모든 부위에서 Ni이 소량 검출되었는데 처리구간에 유의성은 없었다.

수확기 비의 부위별 SiO_2 함량은 겨 > 줄기+잎 > 현미 순으로 높았다. 기존규산질비료와 FNS 액상규산 처리구에서 현미의 SiO_2 함량이 높게 나타났다. 각 처리구간별 T-N 함량은 큰 차이 없이 비슷하였다.

수확기 현미의 As 함량은 기존 규산질비료 처리구에서 가장 높았고, 현미의 Ni 함유량은 모든 처리구에서 1mg kg^{-1} 이하였으며 FNS토양개량 처리구에서 가장 높았다.

라. 수확기 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

생육기 토양의 SiO_2 함량은 기존 규산질비료 처리구에서 다른 처리구에 비해 약 2배가량

높았고, 수확기 표층 토양에서도 다른 처리구보다 높게 나타났다.

수확기 토양의 Hg 함량은 모든 처리구에서 검출되지 않았고, Zn이 표층과 심층에 상관없이 가장 많은 함량을 보였다. Ni의 경우 표층과 심층에서 큰 차이 없었다.

III. 개발된 비료의 상추 및 무에 대한 생육효과

본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료)와 기존 규산질비료를 비교하여 상추와 무에 대한 재배 효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 수량조사

재배조건에 따른 수확기의 상추와 무의 생육특성을 보았을 때 대조구에 비해 처리구에서 생육이 증가되는 현상을 보였다.

나. 무기성분 분석

상추와 무의 지상부 식물체 무기물 함량과 중금속 함량은 처리구와 대조구 모두 유사한 경향을 보였다. Ni함량도 대조구와 처리구 모두 유사하게 나타났고 양분이상이나 비해는 보이지 않았다. 분석결과 Hg이 대조구와 처리구 모두에서 검출되는데 이는 토양에서 기인한 것으로 보이며 추가적인 분석과 시험이 요구되었다.

다. 토양화학성

(1) 재배 후 토양의 화학적 특성 분석결과

상추재배 후 토양에서는 FNS 토양개량비료 처리구만 pH가 증가되었다. 재배 후 토양에서 EC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{-} , CEC 모두 증가되었으며, $av.P_2O_5$ 만 감소 되었다. K^{-} 는 대조구와 FNS 고토비료 처리구에서는 감소하고 규산질비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서는 증가하였다.

무재배 후 토양에서는 대조구와 모든 처리구에서 $av.P_2O_5$ 만 감소 되었고 pH, EC, K^{-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{-} , CEC 모두 증가하였다.

상추와 무 재배시험 후 두 토양 모두 EC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{-} CEC가 증가 하였다.

(2) 재배 후 토양의 중금속 함량 분석결과

작물재배 후 공통적으로 대조구에서는 As, Cd 이 높게나오고, FNS 토양개량비료 처리구에서는 Cr, Hg, Ni 이 높게 나왔으며, 규산질비료 처리구에서는 Pb 이 높게나왔으나 대조구 토양의 중금속 함량과 많은 차이는 없었다.

IV. 개발된 비료의 배추에 대한 생육효과

본 시험은 배추생육에서 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료의 시비에 의한 비료효과와 비해 발생 여부 등을 조사하기 위해 실시하였고, 그 결과는 다음과 같다.

가. 생육특성

생육기, 수확기 모두 대조구에 비해 모든 처리구에서 생육이 우월하였다. 생육기의 지상부 생체중은 FNS 토양개량비료 처리구가 대조구에 비해 73.3% 증가하였다.

수확기의 주중은 규산질비료 처리구가 대조구보다 26.0% 증가하였으며, 결구긴도는 대조구보다 FNS 토양개량비료 처리구에서 21.1% 더 우월한 것으로 나타났다. 구폭, 구고 또한 대조구에 비해 FNS 토양개량비료 처리구에서 우월하게 나타났다.

나. 무기성분 및 중금속 특성

생육기에 비해 수확기에 배추의 무기성분 함량이 낮아지는 현상을 보였으나, 뿌리에서는 대조구 및 모든 처리구에서 Na_2O 가 증가 하였다.

중금속 함량도 전체적으로 생육기보다 수확기에 감소하였다. 모든 처리구에서는 Ni 함량이 생육기보다 수확기에 감소하였으나, 대조구의 지상부에서는 증가하는 현상이 나타났다. 수확기에는 FNS 토양개량비료 처리구 뿌리의 Ni함량이 대조구 뿌리의 Ni함량보다 높지만, 내엽에서는 FNS 토양개량비료 처리구 뿐만 아니라 다른 모든 처리구에 비해서도 대조구의 Ni함량이 높게 나타났다. 식물체 중금속 함량에서 대조구나 각 처리구의 비료종류에 따른 어떠한 경향을 보이지는 않았다.

다. 수확기 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

공시토양의 이화학적 특성은 생육시험 전보다 생육시험 후에 EC와 T-N이 모두 증가 하였고, CEC는 대조구에서만 증가 하였다. 중금속 함량은 대조구나 처리구 모두 유사하며, Ni함량 역시 유사하게 나타났다.

라. 비해

본 연구결과 FNS를 이용한 토양개량비료 및 FNS 고토비료는 배추재배에서 비해를 보이지 않았으며 시비효과도 양호하였다.

V. 개발된 비료의 당근에 대한 생육효과

본 시험에서는 FNS 규인비료, FNS 토양개량비료와 기존 규산질비료를 비교하여 당근의 생육효과 및 비해 발생 여부 등을 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 당근의 생육 특성

FNS 토양개질비료를 시비한 처리구에서는 근장, 평균 근중, 생산량이 높게 나오고, 규산질비료를 시비한 처리구에서는 엽수, 근장, 평균 근중, 생산량이 높게 나오는 유의성을 보였으며, 전체적으로 생산량은 FNS 토양개량비료 > 규산질비료 > FNS 규인비료 > 대조구 순으로 나타났으며, 모든 처리구에서 대조구보다 높게 나타나는 경향을 보였다.

나. 당근의 양분 흡수 특성

10월 24일과 12월 18일 sampling한 당근 엽의 무기성분은 유사한 경향을 나타내지만, 당근 뿌리의 무기성분은 차이를 보이고 있다. 이것은 당근 뿌리의 생육상태의 격차에 의한 것으로 보인다. 12월 18일 sampling한 당근 뿌리의 무기성분 값을 보면 껍질보다 당근 내부에서 높게 나타나는 것으로 보아 양분의 이동이 중심부로 일어나는 것을 볼 수 있었다.

FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 규산질비료를 살포한 처리구와 대조구에서 식물체의 무기성분이 유사한 경향을 나타내는 것으로 보아 결핍증상이나 과다증상 등의 특이사항은 관찰할 수 없었다. Ni의 경우 생육초기 기존규산 처리구에서 뿌리의 함량이 높게 나타났으나 처리간의 유의성은 없었다.

다. 공시토양의 특성 및 중금속 함량

생육시험 전·후 공시토양의 화학적 특성변화와 중금속 함량은 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다.

Ni의 경우 FNS 토양개량비료와 FNS 규인비료 처리구에서 대조구 보다 높게 나타났으나 생육시험 전·후 처리구나 대조구에서 변화의 차이를 보이지는 않았다.

라. 비해

Cu와 Zn이 뿌리보다 엽에서 높게 나타났으나 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다. 수확기 당근 뿌리에서 Cu는 껍질에 높게 나타나고, Zn은 내부에서 높게 나타났으나 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다.

본 시험에 사용된 FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 규산질비료 모두 재배시험결과 작물에 대한 어떤 비해 증상도 없었다.

VI. 개발된 비료의 상추, 갯에 대한 연작재배 특성

본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료)에 대한 동일 작물의 연속 재배시 생육효과를 알아보기 위하여 상추와 갯을 대상으로 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 생육 특성

(1) 상추 생육 특성

수확기 상추의 생체중은 1차 > 2차 > 3차 재배 순으로 높았다. 1차 조사의 처리구별 지상부의 생체중은 규산질비료 > 대조구 > FNS토양개량비료 > FNS고토비료 처리구 순으로 많았다. 그러나 3차 조사에서는 FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 > 대조구 순으로 FNS토양개량비료 처리구의 지상부 생체중이 높게 나타났다. 비료의 종류에 따른 지상부 길이는 3차 재배 때 가장 좋았고, 이때 FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 처리구 순으로 길었다.

(2) 갯 생육 특성

수확기 갯의 생체중도 뚜렷하게 1차 > 2차 > 3차 재배 순으로 높았다. 특히 1차 조사의 처리구별 지상부의 생체중은 대조구 > FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 처리구 순이었다. 지상부 길이는 비료의 종류와 관계없이 1차와 2차 재배에는 큰 차이가 없었으나, 3차 재배에 증가하여 FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 > 대조구 순이었다.

나. 무기성분 및 중금속 특성

(1) 상추 무기성분 및 중금속 특성

상추의 무기성분 함량은 지상부와 지하부로 나누어 조사하였다. 규산질비료 처리구의 지상부에서 처리구별 T-N 함량중 가장 높았으며, 지하부의 T-N 함량은 처리구에 상관없이 유사하였다. SiO₂의 경우 지하부가 지상부보다 높은 경향이였으며, K₂O 함량의 경우 규산질비료 > FNS고토비료 > 대조구 > FNS토양개량비료 처리구 순이었다. SiO₂를 제외한 무기성분 함량은 전체적으로 지상부의 함량이 지하부에 비해 높았다.

중금속 함량에서 Cd 및 Hg는 검출되지 않았다. Ni는 지하부에서 검출되지 않은 경우도 있었으며, 전체적으로 유사한 함량이었다. 처리구별 지상부의 Zn 함량은 대조구와 규산질비료 처리구가 FNS토양개량비료 및 FNS고토비료 처리구에 비해 높은편이었다.

(2) 갯 무기성분 및 중금속 특성

갯의 무기성분 함량 중 T-N 함량과 T-P 함량의 경우 처리구 및 부위별에 상관없이 큰 차이 없이 비슷하였다

중금속 함량 중 As, Cd 및 Hg는 검출이 되지 않았다. Ni의 경우 대조구의 지상부, FNS토양개량비료 처리구의 지상부 및 지하부, 규산질비료 처리구의 지하부에서 검출되었고, FNS고토비료 처리구에서는 검출이 되지 않았다.

Ⅶ. 개발된 비료의 과량시비에 따른 벼의 생육 특성

본 시험에서 시비한 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료의 과량사용에 의한 벼에 대한 생육과 비해 발생 여부 등을 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 벼의 생육 특성

생육시기에 따른 처리 pot별 초장변화는 생육초기에는 별다른 경향을 보이지 않았으나 출수기와 수확기에 이르러서는 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구가 대조구 보다 높게 나타났다.

분얼수는 유효분얼기부터 증가하여 최고분얼기 이후 점차 감소하는데 FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 대조구 모두 유사한 경향을 보였다.

엽색도는 생육초기에 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구가 대조구 보다 조금 높게 나타났으나, 점차 유사한 경향을 나타내었다.

나. 벼의 수량 특성

FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서 초장, 수장, 이삭수, 이삭당립수, 수확량, 등숙률, 생체중이 대조구 보다 높게 나타 났으며, 천립중은 조금 낮게 나타났다.

이삭당립수, 수확량, 등숙률, 생체중은 FNS 규인비료 > FNS 토양개량비료 > 대조구 순으로 나타나, 대조구보다 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리 pot가 수량이 더 증가되는 것을 알 수 있었다.

다. 벼의 양분 흡수 특성

수확기 식물체 무기물 함량을 분석한 결과 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서 대조구보다 Na가 높게 나타나 후속시험이 요구되지만, 모든 처리구에서 일반적인 범위의 무기원소 함량이 나타났으므로 결핍증상이나 과다증상은 관찰할 수 없었다.

라. 비해

본 시험에 사용된 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료는 기존 규산질비료 시비기준량의 3배량으로 처리하여 재배시험을 하였으나 작물에 대한 어떤 비해 증상도 없었다.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

1. 연구성과

가. 논문게재

게재 연도	논문명	교신저자	학술지명	Vol. (No.)	국내외 구분	SCI 구분

나. 학술회의 논문발표

발표 연도	논문명	교신저자	학술회의명	발표일	장소
2010	페로니켈슬래그를 이용한 토양개량 비료 제조 및 특성 평가	조주식	한국토양비료학회	2010. 7	한국
2010	Effect of soil conditioning fertilizer using ferro-nickel slag on lettuce and radish cultivation	조주식	한국토양비료학회	2010. 7	한국

○ 기업체 산업화를 위해서는 지적재산권 확보가 선행되어야 한다. 특허법상 관련 연구의 논문 발표가 선행되었을 경우, 특허 선행조사에 의해 특허 등록 불가능하다. 따라서 특허 출원이 논문 발표 보다 선행되어야 한다.

○ 페로니켈슬래그 비료 제조 관련 기술은 현재 특허 진행 중에 있으며, 특허 출원이 마무리되는 데로 논문 게재 및 학술회의 발표 예정임.

다. 특허 성과

번호	명 칭	출원일자	출원번호	출원인	비 고
1	페로니켈슬래그를 이용한 토양개량 비료 제조방법	2009.06.18	10-2009-0054244	(주)효석	
2	페로니켈슬래그를 이용한 비료의 제조방법	2010.06.15	10-2010-0056709	(주)효석	
3	페로니켈슬래그를 재활용한 주물사의 제조방법	2010.09.17	10-2010-0091847	(주)효석	
4	페로니켈슬래그를 이용한 규산 및 고토비료 및 제조방법	2011.07.13	10-2011-0069520	(주)효석	

라. 기술료 징수 현황

- 본 연구과제는 기업체 주관으로서 주관기업체가 우선 사업화 여부를 검토 중에 있음.
- 따라서, 현재까지 기술료 징수 실적 없음

마. 사업화 현황

- 본 연구과제에서 개발된 페로니켈슬래그의 조분쇄 가공 기술의 일부를 페로니켈슬래그 주물사를 제조하는 공정에 도입하여 실시하고 있음.
- 본 연구과제에서 개발된 페로니켈슬래그의 비료 제조에 관한 기술은 주관기업체에서 우선으로 사업화 할 예정이며, 현재 시장조사 및 정밀 사업성 분석을 실시하고 있음.
- 농업관련 업체 및 비료관련 업체에서 사업화를 희망할 경우 적극 기술지도 예정임.

바. 인력활용/양성 성과

(1) 인력지원 성과

지원 총인원	지원 대상 (학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	대전	기타지역
6	0	2	4	-	4	2	-	-	6

- 현재 박사 2명, 석사 1명 학위 논문 심사 중에 있음.

(2) 장·단기 연수지원 성과

해당사항 없음.

(3) 산업기술인력 양성 성과

해당사항 없음.

사. 경제사회 파급효과

산업지원 성과 (단위 : 건)				고용창출 성과 (단위 : 명)		
기술지도	기술이전	기술평가	합계	창업	사업체 확장	합계
1	0	0	1		3	3

- 현재 1개의 슬래그 처리 발생 업체에 기술지도 중에 있음
 - 슬래그 가공 기술지도 업체 : 포스하미메탈(2011년 말 페로알로이(Fe-Mn) 생산을 위한 설비 준공 예정이며, 여기서 발생하는 부산물인 슬래그의 처리에 관한 기술지도를 실시 중에 있음.

- 규산질 비료 제조 업체 기술협의 실시 예정
 - 사업화를 위한 특허 등록이 마무리 되는 데로 국내 규산질 비료 제조 업체(한국협화, 풍농, 한일 CNS, 제철세라믹, 세기 등에 기술이전을 위해서 협의 예정임.

- 인산 비료 제조 업체 기술협의 실시 예정
 - 특허 등록이 완료되는 시점에 국내 인산질 비료(용성인비) 제조 업체인 (주)풍농 및 KG케미칼과 사문암 대체원료로서 페로니켈슬래그 공급 협의 예정임

- 규인 비료 제조업체와 공정규격 기술협의 실시 예정
 - 국내의 비료 공정 규격에 없는 용성규산인산비료(구용성인산 6%, 알카리분 40%, 가용성규산 30%, 구용성 고토 12%), 광재인산비료(구용성인산 3%, 알카리분 20%, 가용성규산 10%) 및 혼합 인산비료(구용성인산 16%, 구용성인산 3%, 알카리분 15%) 등의 비료의 제조에 관한 기술협의 실시 예정임.

2. 연구 성과활용 계획

가. 기대효과 및 활용방안

(1) 기대효과

(가) 기술적 측면

- 국내 최초로 발생하는 페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 최적의 가공기술 개발
- 기존의 슬래그 재활용 용도가 대부분 부가가치가 낮은 토목 및 건설용으로 사용되고 있었지만, 비료 원료로 활용함으로써 고부가 가치화 가능하여 부산물의 유가 자원화
- 비료원료로서 대량 발생하는 페로니켈슬래그를 활용함으로써 안정적인 비료원료 확보
- 규산, 인산, 고토 및 산성토양을 개량하는 비료로서 활용
- 비료원료로 사용되는 사문암을 대체하고 부존자원의 보존과 자원의 재활용측면에서 친환경적
- 고순도 미분말의 제조 기술을 타 산업의 분체 제조 기술에 응용 가능
- 슬래그 가공 기술 확립으로 유사 슬래그 활용시 기술응용 가능

(나) 경제·산업적 측면

- 페로니켈 슬래그의 고부가화 소재산업 기술개발을 통하여, 새로운 자원창출, 관련산업 발전에 기여 및 폐기물 처리에 드는 고비용을 낮출 수 있음.
- 부산물에서 고토(MgO)를 분리함으로써 마그네슘 화합물 제품의 수입대체 효과가 매우 큼. (마그네슘화합물 : 10,000톤/년*0.30(회수율)*150\$/톤 = 45만\$/년)
- 부산물에서 분리된 규산으로 액체규산을 제조함으로써 100% 수입되는 규산염 제품을 대체하는 효과가 매우 큼
- 치열한 자원확보 경쟁 속에서 자원 보유국의 자원민족주의 정책을 지속적으로 추진하는 상황 속에서, 유가자원을 안정적으로 확보 할 수 있어 국가 경제에 기여함.
- 비료제조회사에 기술전수를 통하여 비료원가를 절감하고, 비료제품 가격 인하를 통하여 농업인에게 실질적인 혜택을 부여함.

(2) 활용방안

- 기존 토양개량(규산, 석회, 고토 공급) 비료를 제조하는 회사에 기술 전수
- 수도작 뿐만 아니라 밭작물까지 적용 가능한 종합 토양개량 비료로 활용
- 작물별 적정 시용법 개발로 효율적인 농산물 재배기술을 농가에 보급
- 부산물의 차별화된 유가 자원화를 통한 국가 기반산업의 활성화
- 국내 마그네슘 화합물(MgO, Mg(OH)₂) 제조회사(포스텍, 대주정밀화학, KG케미칼 등)와 연계하여 산업화
- 고순도 규산 및 마그네슘 분리 기술을 실리카 및 금속 마그네슘 산업으로 연계

나. 추가연구의 필요성

본 연구는 페로니켈슬래그 속에 함유하는 규산, 고토 성분을 효율적으로 이용하기 위해서 석회성분을 혼합하여 소성개질 시켜 만든 토양개량비료와 인광석을 넣고 용융 후 재결정시켜 만든 규인비료는 페로니켈슬래그 속에 함유하고 있는 니켈성분을 함유할 가능성이 높다. 슬래그 가공 공정에서 니켈성분을 유효하게 제거 가능하지만, 과도한 제거 공정은 제조원가 상승으로 이어지게 된다. 따라서 최종제품에 함유 가능한 니켈 성분량을 추가적으로 검토하여 제조원가를 더욱 낮추도록 해야 농업인에게 실질적인 혜택이 많이 돌아가게 된다. 그리고 페로니켈슬래그의 니켈성분의 용출 특성을 작물의 생리 작용과 연계하여 농산물의 안정성 및 약리효과 측면에서 추가적인 세부연구가 필요할 것이다. 그리고 액체 규산에 대한 작물 시용효과는 많이 보고되어 있지 않은 실정이므로, 액체규산의 다양한 작물에 대한 생육효과 실험과 흡수 기작에 관한 연구도 추가로 진행 되어야 한다.

또한 일본과 달리 국내의 비료 공정 규격에 없는 용성규산인산비료(구용성인산 6%, 알카리분 40%, 가용성규산 30%, 구용성 고토 12%), 광재인산비료(구용성인산 3%, 알카리분 20%, 가용성규산 10%) 및 혼합인산비료(구용성인산 16%, 구용성인산 3%, 알카리분 15%) 등의 슬래그(광재)를 이용하는 비료 종류에 대한 규격화도 추가적인 연구를 통해서 확립하여야 한다.

다. 타 연구에 활용계획

본 연구는 페로니켈슬래그를 이용하여 작물과 토양개량에 효과가 있는 제품을 개발하여 작물에 대한 효과검증을 실시하였다. 이로써 지금까지 유가자원으로써 인식이 낮은 슬래그를 고부가 자원화로 가능하게 되었다. 본 연구진은 금번 연구에서 만족하지 않고 철강 산업에 필연적 발생하는 각종 슬래그의 특징을 면밀히 살펴, 농업 분야에 활용 가능한 유가 자원을 더욱 발굴하기 위하여 다양한 적용을 할 계획이다.

그리고 본 연구 결과 분리된 고순도 규산(SiO_2)와 고순도 마그네슘(MgO)는 최근 전 세계적으로 관심을 가지는 실리카 산업 및 금속 마그네슘 산업과 밀접하게 연계되어있다.

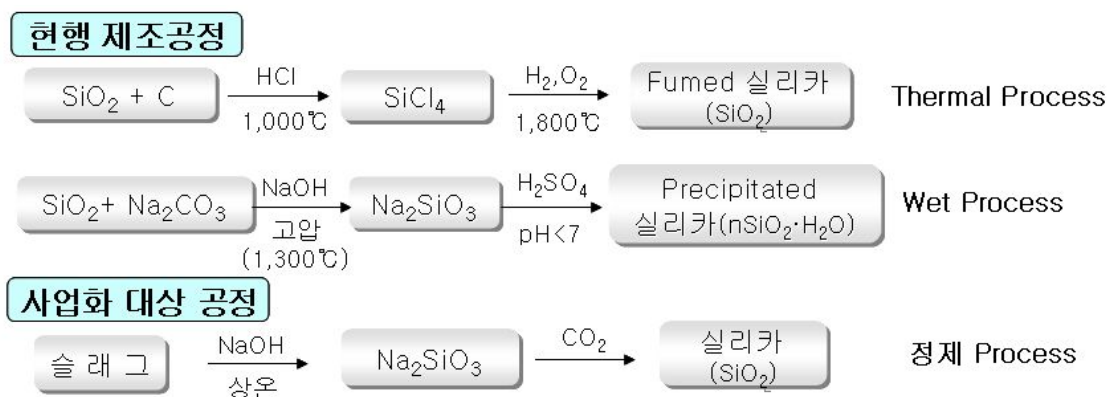


Fig.4-1. 현행 실리카 제조 공정과 본 연구에서 도출된 공정 비교

현재 각종 산업에서 활용되고 있는 Fumed 실리카와 Precipitated 실리카 제조 공법을 비교하여 볼 때 충분히 사업화가 가능할 것으로 판단되었다. 즉 본 연구에서 도출된 고순도 실리카 제조공정은 고온 고압이 없는 상온에서 이루어지고 공정이 단순하여 제조비용이 절감될 것으로 기대된다. 따라서 이 분야에 대한 조속히 추진되어야 할 것이다.

그리고, 분리된 고순도의 규산의 입자를 더욱 분산시켜 나노 입자화 할 경우 활용가치는 매우 높게 되고, 경제적인 과급효과 매우 클 것이다.

라. 실용화, 산업화 계획

본 연구과제를 총괄 수행한 주관기업체가 우선적으로 사업화 가능한 부분을 면밀히 검토 중에 있다.

- 개발된 페로니켈슬래그의 조분쇄 가공 기술의 일부를 페로니켈슬래그 주물사를 제조하는 공정에 도입하여 실시하여 설비 규모를 확대하였다.
- 페로니켈슬래그의 토양개량비료 제조에 관한 기술은 주관기업체에서 기존 토양개량비료인 규산질비료를 연간 8만톤 규모로 생산 판매하고 있으므로, 비료 제조와 판매에 대한 노하우가 상당히 축적되어 있다. 따라서 관련 법규와 시장의 상황을 판단하여 우선으로 사업화 할 예정이며, 현재 시장조사 및 정밀 사업성 분석을 실시하고 있다.
- 페로니켈슬래그 규인비료 제조에 관한 기술은 관련 특허 등록이 완료되는 시점에서 인산비료를 생산하는 업체(풍농, KG케미칼)에 기술이전 할 계획이다.
- 본 연구를 통해 그동안 4건의 특허를 출원하여 심사가 진행 중에 있다. 연계된 특허를 계속 출원하여 외국 기술에 종속되지 않고, 독자적으로 사업화가 가능 하도록 할 계획이다.

마. 교육, 지도, 홍보 등 기술확산 계획

본 연구는 국내 토양개량비료 제조회사(9개사) 및 광물성 인산비료 제조회사(2개사)에 전략적 기술이전 협약을 실시할 계획이다. 또한 철강슬래그 가공 및 제품화에 관한 노하우와 본 연구개발 결과 도출된 최적의 미분말 제조 기술을 혼합하여 광물질을 원료로 하는 비료회사에 기술이전을 실시할 계획이다. 그리고 본 연구결과에 대한 논문 게재활동 및 학술대회 발표 활동, 슬래그에 대한 홍보자료 발간 및 홍보물 제작, 각종 산업전시회에 참가하여 슬래그에 대한 올바른 이해를 할 수 있도록 홍보할 것이며, 기존 규산질 비료 판매 및 영업 기반을 토대로 농업인을 대상으로 개발된 제품의 농작물 재배 방법 등을 꾸준히 지도할 계획이다. 본 연구진은 유효 활용 가치가 높은 슬래그를 더욱 발굴하고 이에 본 과제에서 개발된 기술을 응용하여 슬래그의 유가 자원화를 더욱 촉진할 계획이다.

이로 인해 페로니켈슬래그의 판매확대와 그로 인한 비료제조 원가인하를 통해 농업인에게 저렴하고 품질 좋은 비료를 공급할 계획이다.

바. 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획

본 연구를 통해 그동안 4건의 특허를 출원하여 심사가 진행 중에 있다. 비록 본 연구가 종료되었지만 관련 기술을 계속 연구하여 개량특허 및 연관특허를 계속 출원할 계획이다. 특허 출원이 종료되는 기술은 국내외 저명 학술지에 논문으로 게재하고, 국내외 학술발표에 발표하여 관련 분야의 관심을 유도하고, 본 기술을 홍보하고 보급할 계획이다.

SUMMARY

By completing Korea's first ferronickel ironworks in the City of Gwangyang, South Jeollanam-do Province in late 2008, we are operating to produce 150,000 tons of ferronickel per year; as such, about 1 million tons of ferronickel slag - which is a rock-composition byproduct produced during ferronickel manufacturing process - is produced annually. Ferro-nickel is a ferroalloy composed of 20% pure nickel and 80% iron; its major components are SiO₂ (54%) and MgO (35%), and it is similar to serpentine, and its usefulness is high for agriculture. Because its basicity is lower than existing slag and it is chemically stable, it is a slag with a high recycle probability. In particular, through acid digestion, by extracting basic and magnesium components both of which are plentiful in ferronickel slag and by separating and purifying silica (SiO₂) and magnesium (MgO), an economically attractive alloy can be produced; this byproduct is useful in agriculture as a soil conditioner fertilizer and phosphate fertilizer.

As such, this research was conducted to seek ways to generate economic profit opportunities, by recycling ferronickel, which is an industrial waste, for agriculture.

[Ferronickel Slag Processing Technology]

The chemical composition of ferronickel glass used in this experiment was granulated slag (water-cooled slag) and air-cooled slag, the major components of both were mainly SiO₂, MgO, FeO and Al₂O₃. There were no cooling method-dependent changes in the chemical compositions of granulated slag (water-cooled slag) and air-cooled slag, and both were found to be within the standard based on the dissolution test of the waste processing test criteria. In addition, upon conducting an XRD pattern analysis, it was found to be of MgSiO₃ (enstatite) and Mg₂SiO₄ (forsterite), and was identified as being of an amorphous crystal structure.

To compare the milling characteristics of ferronickel slag, impact crusher, ball mill, vibration mill, roll crusher, and hammer crusher were used to conduct milling test, and the vibration mill was shown in the results as being suitable.

With the rate of distribution of powder under 200mesh (74 μm) for balls being 44.2% and 34.6% for bars, ball showed a better grinding efficiency. And when granulated slag less than 2 mm and balls were crushed together, the resulting powder particle sizes were 9.6 μm at 10% (D10), 61.0 μm at 50% (D50), 131.7 μm at 90% (D90). The particle sizes of powder crushed for 72 minutes were 4.9 μm at 10% (D10), 41.1 μm at 50% (D50), 97.0 μm at 90

(D90)%. The results of SEM analysis of pulverized powder were crushed into acicula and sheet structure and were and mostly eliminated, and they were observed as being circular and granularly uniform.

In order to produce optimal powder through the magnetic separation process, after grinding, magnetic separation was performed; the results showed for the powder of less than 600 μm with the grinding time of 5 minutes, the Fe removal efficiency was 56.9%, Ni removal efficiency of 73.7%, and for powder of less than 300 μm with the grinding time of 30 minutes, Fe removal efficiency was approx. 60.0%, and Ni removal efficient of 71.3%.

[Manufacturing Technology of SiO₂ and MgO from Ferronickel Slag]

In this study, we tried to, by utilization and development of technology of the high value-added of ferronickel slag (FNS) for agriculture and through research on separation, purification, and recovery of SiO₂ and MgO through the wet extraction process, create resource substitution effects. For effective acid digestion, and for the combination of slag powder and lime component, the final powder was produced by using vibration mill under suitable condition. The final powderized ferronickel showed 90% passing rate for 300 mesh, and based on Blaine measurement it was about 4,000cm²/g level.

The optimum condition for dissolution of MgO in ferronickel for producing magnesium fertilizer is H₂SO₄ as leaching solution with leaching temperature of 100 °C and leaching time of 60 minutes, and pulp densities of 150 g/L and 300 g/L, and H₂SO₄ concentration levels were 4N and 10N, respectively. During this process, the components of the dried and aged eluted material were MgO 95.2%, CaO 4.2%, FeO 1.8%, and SiO₂ 0.9%, thereby, producing an Mg alloy that is over 95% Mg.

The optimum condition for the separation of high purity silica and magnesium is 50% HCl leach solution with concentration of 300-400 g/L, and it was determined that 6-8 hours of leaching at 180 rpm or higher with leaching temperature of above 70 C, and it showed elution rate of 99.1% under these conditions. To recover high purity SiO₂ from the residue SiO₂ from filtering of this elution solution Mg²⁺, NaOH leaching process was applied. The purity of SiO₂ recovered by blowing CO₂ gas was 99.9%, and also there were small amounts of Fe, Na, Ca, Mg, Al, etc. The recovered SiO₂ was angular shaped and average size was approx. 100 μm .

[Manufacturing Technologies for Ferro Nickel Slag Soil Conditioner Fertilizer (FNS SCF) and Ferro Nickel Slag Silicate Phosphate Fertilizer (FNS SPF)]

The main components of domestic Ferro Nickel slag(FNS) are SiO₂ 56.5%, MgO 31.9%, FeO 4.1%, Al₂O₃ 1.8%, CaO 0.4%, and NiO 0.06%. Ferro Nickel Slag Soil Conditioner Fertilizer (FNS SCF) is manufactured by the Ferro Nickel slag(FNS). FNS SCF was prepared and their properties were analyzed. To elute the fertilizer ingredients of FNS,

FNS of the fertilizer ingredients of calcium hydroxide (Ca(OH)₂), burned lime (CaO) and limestone (CaCO₃) modifier powders were mixed and calcinated at high temperatures. The condition for eluting fertilizer ingredients that are most similar to the conventional silicate fertilizer was found to be using a modifier to mix hydrated lime (Ca(OH)₂) with the source material 50%-50% and firing for 2 hours at 1,200 °C. At the optimum condition, fertilizer ingredients were soluble SiO₂ 26.3%, citrate soluble MgO 9.8%, soluble CaO 22.0%, alkalinity 49.1%, and these met the official standard for the conventional silicate fertilizer, which were soluble SiO₂ 25%, citrate soluble MgO 2%, alkalinity 40 percent. (FNS SCF)

The chemical composition of ferronickel slag (FNS) was very similar to that of serpentine Mg₃Si₂O₅(OH)₄. Therefore, conventional serpentine was substituted with mixture of ferronickel slag and rock phosphate and FNS silicate phosphate fertilizer were prepared, and their properties were analyzed.

The mixture ratio of crushed ferronickel slag and rock phosphate was adjusted to 1.56, and this was heated at 1,400 °C in a high temperature furnace and cooled, and the slag and rock phosphate were recrystallized. At the time of rapid cooling (water cooled), FNS fertilizer ingredients were soluble phosphoric acid 17.6%, soluble SiO₂ 29.2%, citrate soluble 14.9%; on the other hand, the slow cooled (air cooled) FNS fertilizer ingredients were generally lower than the conventional fertilizer by showing phosphoric acid 10.8%, soluble SiO₂ 6.7%, citrate soluble 2.4%. The FNS fertilizer's crystal structure was close to being crystalline under slow cooling, and amorphous under rapid cooling. The optimum FNS fertilizer was 1.56 ratio between FNS and rock phosphate, and the chemical composition at this ratio was soluble SiO₂ 28.3%, alkalinity 44.7%, soluble phosphoric acid 13.1%, citrate soluble MgO 11.1%; by using ferronickel glass and rock phosphate, it was possible to produce FNS SPF (ferronickel slag silicate phosphate fertilizer) that was better than traditional fused phosphate and silicate fertilizer.

[Crop Cultivation Effects]

I. Ferronickel slag fertilizer effects (from Goheung Field)

The results of the experiment on crop cultivation using ferronickel slag powder fertilizer (FNS powder) and ferronickel slag sandy fertilizer (FNS sandy), which were both produced to meet the standard of silicate fertilizer, and a commercially available silicate fertilizer, based on the growth and yield characteristics of rice, nutrient uptake characteristics, physicochemical characteristics, and fertilizer injury are as follows:

The plant length, tiller number, and leaf color were all highest with FNS sandy treatments; the paddy rice was, in a decreasing order, the highest with silicate, FNS sandy, FNS powder, and compared to the control group their yields were increased by 18.6%, 11.5% and 7.9%, respectively. The rice straw and yield were Silicate > FNS powder > FNS sandy, in a decreasing order, and compared to the control group, their yields were increased by 18.1%, 12.2%, and 9.9%, respectively. The number of panicles was the highest with FNS sandy, and the lowest with treated Silicate treatment. Ripened grain was Silicate > FNS sandy > FNS powder treatment, in a decreasing order, and the thousand grain weight was the highest with the control group, and were similar for Silicate treatment and FNS sandy treatment.

Plant body's mineral content appeared in all treatment areas as normal range of inorganic element content, therefore, deficiency symptom or excess injury was not observed, and no toxic metals were not detected at all treatment areas.

Harvest soil chemical analysis results were that the silica content of top soil was 141 ppm at the silicate treatment area thereby showing the effect of silicic acid; at the FNS sandy and FNS powder treatment areas showed 77 mg/kg and 66 mg/kg, respectively, i.e., there was no increase effect of silica. Heavy metal content of soil detected Cu, Pb, and Zn in all treatment areas, and in the granular silicate treatment area and control treatment area they showed a tendency to increase. Ni was detected in the granular silicate treatment and control treatment areas.

II. Growth effects of development fertilizer on rice (from Suncheon Field)

In order to review the agricultural utilization possibility of ferronickel slag, we analyzed the crop cultivation effects of the ferronickel slag soil conditioner fertilizer (FNS SCF), ferronickel magnesium fertilizer (FNS MGF), ferronickel slag silicate phosphate fertilizer (FNS SPF), and ferronickel slag water grass fertilizer (FNS WGF).

The initial stage changes according to treatment differentiation growth period, except for

the FNS SPF treatment area, all showed over 90 cm of growth in all treatment areas. The number of tiller during heading stage was high at silicate fertilizer treatment and FNS SPF treatment area, the leaf color was the highest at the silicate fertilizer treatment area with 44.1 SPDA.

The bundling quantity, Silicate > FNS SPF > FNS SCF > FNS WGF > Control, in a decreasing order; the rice straw, Silicate > FNS SCF > FNS SPF > FNS WGF > Control, in a decreasing order.

The panicle number, FNS SPF = Silicate > FNS SCF > FNS WGF = Control, in a decreasing order; the spike length, Silicate > FNS WGF > FNS SCF = Control > FNS SPF, in a decreasing order.

The SiO₂ content of plants was the highest at the conventional silicate fertilizer treatment area; the average T-N content amount showed 0.7%, 2.4%, and 1.1% in the culm, leaf, and root, respectively; the TP, K₂O, CaO, MgO, and Na₂O contents did not show much different in all treatment areas

The heavy metal content in each part of the plant body was showing higher in the root than leaf or culm; the SiO₂ content during harvest time was showing high amounts in the FNS WGF and conventional silicate fertilizer treatment areas, and by areas in the body, bran > culm + leaf > brown rice, in a decreasing order.

III. Growth effects the development fertilizer on lettuce and radish (from Seomyeon)

In order to review the agricultural utilization possibility of ferronickel slag, we analyzed and compared the application effects on lettuce and radish of the ferronickel slag soil conditioner fertilizer (FNS SCF), ferronickel magnesium fertilizer (FNS MGF), and conventional silicate fertilizer.

The growth effects on lettuce leaf, according to the fertilizer types, of the conventional silicate fertilizer and FNS SCF treatment areas showed increases of 2.7% and 3.8%, respectively, and fresh weight was FNS SCF > Silicate > FNS MGF > Control, in a decreasing order.

Looking at the radish bulb weight, bulb length, bulb diameter, bulb circumference, and leaf number during the harvest period, Silicate > FNS SCF > FNS MGF > Control, in a decreasing order, thereby, showing good growth.

Content of inorganic components in lettuce and radish did not show any significance according to the fertilizer types; the post-harvest soil chemical property characteristics showed increase of soil pH, exchangeable Ca and exchangeable Mg ion at the FNS SCF and FNS MGF treatment areas. And heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) contents showed small increases of Ni at the FNS MGF and FNS SCF treatment areas.

IV. Growth effects the development fertilizer on Chinese cabbage (from Seomyeon)

In order to review the agricultural utilization possibility of ferronickel slag, we analyzed and compared the application effects on Chinese cabbage of the ferronickel slag soil conditioner fertilizer (FNS SCF), ferronickel magnesium fertilizer (FNS MGF), and conventional silicate fertilizer.

Looking at the Chinese cabbage fresh weight, length, leaf width, and leaf number during the harvest period showed in general high growth at the FNS SCF and FNS MGF treatment areas; compared to the control group, the FNS SCF and silicate fertilizer treatment areas showed 26%-29% heavier fresh weight.

Although there were no noticeable trend in the content of inorganic components, SiO₂ was high at the silicate fertilizer treatment area, and the FNS SCF treatment area showed high K₂O content. During the harvest period, compared to the growing period, the content of inorganic components in Chinese cabbage seemed to decrease, but Na₂O was increasing in the root. The T-N showed pretty high in the outer leaf at the silicate fertilizer and FNS MGF treatment areas; CaO showed high in the outer leaf at the silicate fertilizer treatment area; MgO showed high in the outer leaf at the FNS SCF and FNS MGF treatment areas.

Heavy metal content of Chinese cabbage during the harvest period, compared to the growth period, showed overall decrease. During the harvest, the Ni content in the outer leaf showed highest at the FNS MGF, in the inner leaf highest at the control group treatment area, and in the root highest at the FNS SCF treatment area.

V. Growth effects the development fertilizer on carrot (from Seomyeon)

This experiment analyzed the growth effects and fertilizer injury on crops by the use of ferronickel slag soil conditioner fertilizer (FNS SCF), ferronickel conditioner fertilizer (FNS SCF), and conventional silicate fertilizer, and the results are as follows:

The FNS SCF treatment area showed high root length, root weight, and high yield; the silicate fertilizer treatment area showed high leaf number, root length, root weight, and yield. The total yield was: FNS SCF > Silicate > FNS SPF > Control, in a decreasing order.

The content of inorganic components of carrots was higher at the inside of carrot(sarcocarp) than at the outer skin(peridium); there were no signs of any deficiency symptom of minerals or excessive injury.

All the treatment areas and the control group showed similar trend in the chemical characteristic change and heavy metal content of the soil before and after the experiment; in the case of Ni, the FNS SCF and FNS SPF showed a slightly higher compared to the

control treatment, but had no significant difference, Cu and Zn content was higher in leaf than in root, Cu showed up high at the outer skin(peridium), Zn showed up high at the inside(sarcocarp), but all the treatment areas and control group showed similar trend.

The FNS SCF, FNS SPF, and silicate used in this experiment did not show any fertilizer damage to the crops.

VI. Continuous cropping characteristics of development fertilizers(Pot Cultivation)

In order to verify the long-term cultivation effects on crops of the ferronickel slag soil conditioner fertilizer (FNS SCF) which is produced with ferronickel slag, ferronickel magnesium fertilizer (FNS MGF), and conventional silicate fertilizer the growth, inorganic components and heavy metal content characteristics of harvester, lettuce, and leaf mustard were conducted during the 1st phase (2009 September 30 to October 28), 2nd phase (2010 Jan. 2 to Feb. 3) and 3rd phase (2010 March 2 to April 7).

In the 1st phase investigation treatment differentiation, the above-ground shoot fresh weight showed, Silicate > Control > FNS SCF \geq FNS MGF, in a decreasing order; the below-ground root showed the highest at the granular silicate treatment as well.

The above-group shoot length showed highest at the FNS SCF treatment during the 3rd phase, and the leaf number showed the highest at the control treatment during the 2nd phase.

According to the fertilizer types, the shoot fresh weight of leaf mustard with respect to the harvest timing showed, 1st phase > 2nd phase > 3rd phase, in a decreasing order, with the 1st phase showing significantly higher values compared to the 2nd and 3rd phases, and showed, Control > FNS SCF \geq Silicate > FNS MGF, in a decreasing order. As far as the above-ground length was concerned, there was no difference in terms of the fertilizer types or the timing.

Depending on the type of fertilizer, the heavy metal content of lettuce did not show Cd or Hg, and Ni was low overall. Based on the treatment methods, the above-ground Zn amount was higher in the control and silicate treatments than in the FNS SCF and FNS MGF treatment areas.

Depending on the type of fertilizer, the heavy metal content of leaf lettuce showed no signs of As, Cd or Hg, and Ni was low overall.

VII. Over-fertilization damage characteristics of development fertilizer (Pot Cultivation)

In order to investigate the exceedances and its effect on fertilizer injury on crops of the ferronickel slag silicate phosphate fertilizer (FNS SPF) and ferronickel slag soil conditioner fertilizer (FNS SCF) by cropping in Wagner pot. The results of the plant length, depending on the treatment methods during growth period, did not show any special trends, but during the heading stage and harvest stage, FNS SPF and FNS SCF treatments showed higher than the control treatment. The tiller number showed, at all treatment areas, an increase from the effective tillering stage to maximum tillering stage, after which it started to decrease.

At the FNS SPF and FNS SCF treatments, the plant length, ear length, panicle number, number of grain, yield, percent ripened grain, and fresh weight) were greater than the control treatment, and the thousand grain weight showed lower.

The mineral content during the harvest time showed higher Na at the FNS SPF and FNS SCF treatments than at the control treatment, but there were no signs of deficiency symptom or excess injury due to over fertilization.

The FNS SCF and FNS SPF used in this experiment were used 3 times as much as the conventional silicate fertilizer, but there were no signs of fertilizer injury.

CONTENTS

SUBMISSION	1
SUMMARY	28
CONTENTS	36
Chapter 1. Outline of Research Program	44
Chapter 2. Status of related fields	49
Section 1. Domestic status	52
Section 2. Foreign status	55
Chapter 3. Content and Results	59
Section 1. Slag Processing Technology Development: Ferronickel Slag for Agricultural Use	59
1. Introduction	59
2. Theoretical Background for Ferronickel Slag Grinding	62
3. Processing Technology Development Results: Ferronickel Slag	78
4. Results and Discussion	108
Section 2. Processing Technology Development: SiO ₂ and MgO Manufacturing Technology from Ferronickel Slag	110
1. Introduction	110
2. Technology Status and Experiment Methods	111
3. Results and Discussion	115
4. Conclusions	139
Section 3. Processing Technology Development: Ferronickel Slag Soil Conditioner Fertilizer (FNS SCF) and Phosphate Fertilizer(FNS SPF)	140
I. Ferronickel Slag Soil Conditioner Fertilizer (FNS SCF)	140
1. Introduction	140
2. Technology	141
3. Chemical Characteristics Analysis of Domestic and Foreign Ferronickel Slag	144
4. Ferronickel Slag Soil Conditioner Fertilizer (FNS SCF) Manufacture	152
5. Results and Discussion	162

II. Ferronickel Slag Silicate Phosphate Fertilizer (FNS SPF)	163
1. Characteristics of Serpentine	163
2. Fertilizer Processing Using Rock Phosphate	165
3. Raw Material Characteristics and Processing Methods	166
4. Ferronickel Slag Silicate Phosphate Fertilizer (FNS SPF) Processing	167
5. Results and Discussion	176
Section 4. Verification of Effects on Crops	177
I. Growth Effects of Ferronickel Slag on Rice	177
1. Introduction	177
2. Materials and Methods	177
3. Results and Discussion	182
4. Conclusions	195
II. Growth Effects of Development Fertilizer on Rice	201
1. Introduction	201
2. Materials and Methods	202
3. Results and Discussion	209
4. Conclusions	219
III. Growth Effects of Development Fertilizer on Lettuce and Radish	221
1. Introduction	221
2. Materials and Methods	221
3. Results and Discussion	225
4. Conclusions	234
IV. Growth Effects of Development Chinese Cabbage	236
1. Introduction	236
2. Materials and Methods	236
3. Results and Discussion	239
4. Conclusions	246
V. Growth Effects of Development Fertilizer on Carrots	247
1. Introduction	247
2. Materials and Methods	247
3. Results and Discussion	251
4. Conclusions	256

VI. Continuous Cropping Characteristics of Development Fertilizer for	
Lettuce and Leaf Mustard	257
1. Introduction	257
2. Materials and Methods	257
3. Results and Discussion	259
4. Conclusions	268
VII. Growth Effects of Over-fertilization of Development Fertilizer on Rice	269
1. Introduction	269
2. Materials and Methods	269
3. Results and Discussion	273
4. Conclusions	280
Section 5. Ferronickel Slag Processing Pilot Production and Prototype Production	281
1. Powder Manufacturing Pilot Test	281
2. MgO and SiO ₂ Production Pilot Test	288
3. Manufacturing Cost Analysis	303
Chapter 4. Achievement of Goal and Contribution to related field	313
Chapter 5. R&D Results and Result Utilization Plans	315
Section 1. R&D Results	315
Section 2. R&D Result Utilization Plans	318
Chapter 6. International Science Technology Information Collected During	
R&D Process	322
Chapter 7. Reference	340

목 차

제 출 문	1
요 약 문	3
SUMMARY	28
CONTENTS	36
제 1 장 연구개발과제의 개요	44
제 2 장 국내외 기술개발 현황	49
제 1 절 국내의 기술개발 현황	52
제 2 절 국외의 기술개발 현황	55
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	59
제 1 절 페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 슬래그 가공기술 개발	59
1. 서론	59
2. 페로니켈슬래그 분쇄를 위한 이론적 배경	62
가. 미분체 제조를 위한 분쇄	62
나. 분쇄 이론 및 장치의 특성	64
다. 진동밀(Vibration Mill)의 특성	71
라. 최적 분쇄를 위한 고려조건	74
3. 페로니켈슬래그 가공 기술 개발 결과	78
가. 페로니켈슬래그의 특성	78
나. 페로니켈슬래그의 조분쇄 특성	86
다. 페로니켈슬래그의 미분쇄 특성	93
라. 페로니켈슬래그 자력 선별	100
4. 연구결과 요약	108
제 2 절 페로니켈슬래그를 이용한 SiO ₂ 및 MgO 제조 기술개발	110
1. 서론	110
2. 기술현황 및 실험방법	111
가. 기술현황	111
나. 실험방법	113
3. 결과 및 고찰	115
가. 활성 미분말 제조	115
나. 사문암의 용출	116
다. 무기산에 의한 고토화합물 용출	118
라. 고순도 SiO ₂ 및 MgO 분리 공정	125

4. 연구결과 요약	139
제 3 절 토양개량비료 제조 및 규인비료 제조기술 개발	140
I. 페로니켈슬래그 토양개량비료 제조기술	140
1. 서론	140
2. 기술현황	141
3. 국내외 페로니켈슬래그 화학적 특성 분석	144
가. 일본 페로니켈슬래그의 특성 조사	144
나. 국내 페로니켈슬래그의 특성 조사	148
4. 페로니켈슬래그 토양개량비료 제조	152
5. 연구결과 요약	162
II. 페로니켈슬래그 규인비료 제조기술	163
1. 사문암의 특성	163
2. 인광석을 이용한 비료 제조	165
3. 원료의 특성 및 가공방법	166
4. 페로니켈슬래그 규인비료 제조	167
5. 연구결과 요약	176
제 4 절 작물에 대한 효과 검증	177
I. 페로니켈슬래그의 벼에 대한 생육효과	177
1. 서론	177
2. 재료 및 방법	177
가. 공시작물	177
나. 공시비료	177
다. 실험방법	178
3. 결과 및 고찰	182
가. 포장 지역의 기후 특성	182
나. 벼의 생육 효과	184
다. 수량 구성요소 및 수량	186
라. 무기성분 및 중금속 흡수 특성	187
마. 토양의 이화학적 특성	192
4. 연구결과 요약	195
II. 개발된 비료의 벼에 대한 생육효과	201
1. 서론	201
2. 재료 및 방법	202
가. 포장지 일반 현황 조사	202
나. 재료 및 방법	204

3. 결과 및 고찰	209
가. 비료의 종류에 따른 벼의 생육 특성	209
나. 벼의 무기성분 및 중금속 흡수 특성	212
4. 연구결과 요약	219
Ⅲ. 개발된 비료의 상추 및 무에 대한 생육효과	221
1. 서론	221
2. 재료 및 방법	221
가. 공시재료	222
나. 공시비료의 입상화	222
다. 공시토양의 이화학적 특성	223
라. 재배관리	223
마. 시비관리	223
바. 경종내용 요약	224
사. 실험방법	224
3. 결과 및 고찰	225
가. 수량조사	225
나. 무기성분 분석	227
다. 토양화학성	232
4. 연구결과 요약	234
Ⅳ. 개발된 비료의 배추에 대한 생육효과	236
1. 서론	236
2. 재료 및 방법	236
가. 공시재료	236
나. 시비관리	237
다. 경종내용 요약	238
라. 분석방법	238
3. 결과 및 고찰	239
가. 생육 특성	239
나. 무기성분 및 중금속 특성	241
다. 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성	245
4. 연구결과 요약	246
Ⅴ. 개발된 비료의 당근에 대한 생육효과	247
1. 서론	247
2. 재료 및 방법	247
가. 공시재료	247

나. 재배관리	247
다. 시비관리	248
라. 경종내용 요약	248
마. 분석방법	249
3. 결과 및 고찰	251
가. 생육조사 결과	251
나. 무기성분 및 중금속 특성	251
4. 연구결과 요약	256
VI. 개발된 비료의 상추, 갯에 대한 연작 재배 특성	257
1. 서론	257
2. 재료 및 방법	257
가. 공시재료	257
나. 조사방법	258
3. 결과 및 고찰	259
가. 상추 및 갯의 생육특성	259
나. 상추 및 갯의 무기성분 및 중금속 특성	265
4. 연구결과 요약	268
VII. 개발된 비료의 과량시비에 따른 벼의 생육 특성	269
1. 서론	269
2. 재료 및 방법	269
가. 공시재료	269
나. 분석방법	271
3. 결과 및 고찰	273
가. 생육조사 결과	273
나. 수량조사 결과	276
다. 식물체 분석 결과	276
4. 연구결과 요약	280
제 5 절 페로니켈슬래그 가공 Pilot 제작 및 시제품 제작	281
1. 미분말화 Pilot Test	281
2. MgO 및 SiO ₂ 제조 Pilot Test	288
가. 도출된 최적화 공정	288
나. SiO ₂ 및 MgO 분리 Pilot 제작	289
다. 고로슬래그 SiO ₂ , 분리	292
라. 가용성 규산용액(물유리)제조	297
3. 생산 비용 분석	303

가. 미분말화 공정 설비	303
나. SiO ₂ 및 MgO 분리 공정 설비	311
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	313
제 5 장 연구개발 성과 및 성과 활용계획	315
제 1 절 연구개발 성과	315
1. 논문게재 성과	315
2. 학술회의 논문발표	315
3. 특허 성과	316
4. 기술료 징수 현황	316
5. 사업화 현황	316
6. 인력활용/양성 성과	316
7. 경제사회 파급효과	316
제 2 절 연구개발 성과 활용계획	318
1. 기대효과	318
2. 활용방안	318
3. 추가연구의 필요성	319
4. 타 연구에 활용계획	319
5. 실용화, 산업화 계획	320
6. 교육, 지도, 홍보 등 기술확산 계획	320
7. 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획	321
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	322
1. 분체를 이용한 제품개발 동향	322
2. 일본 슬래그 비료 제조사 및 제품 현황	323
3. 마그네슘 시장 수요 전망	336
4. 실리카 시장 수요 전망	338
제 7 장 참고문헌	340

제 1 장 연구개발과제의 개요

페로니켈(ferro-nickel)은 순니켈을 약 20% 함유(Fe 80%)하는 것으로 철과 니켈의 혼합물 형태로서, 니켈은 철과 유사한 성질을 가지고 은백색의 광택을 지니는 금속으로 녹슬지 않고 가공성이 좋아 주로 스테인리스의 원료로 사용되고 있으며, 스테인리스는 우리생활에서 일반적으로 사용되고 있다. 스테인리스 원료를 안정적이고 경제적으로 확보하는 것이 세계 스테인리스 산업에 있어서 경쟁력을 확보하는데 중요하다.

국내 최초 페로니켈제련소가 전라남도 광양에 2007년 5월 공사를 착공하여 2008년 말에 완공하여, 년 30천톤(순니켈기준)의 생산량을 목표로 조업 중에 있다. 이에 따라 페로니켈의 제련시 발생하는 암석성분의 부산물인 페로니켈 슬래그가 년 100만톤 발생 할 예정이다. 스테인리스강의 원료가 되는 페로니켈강을 제조하는 공정 중 발생하는 페로니켈 슬래그는 염기도가 기존의 슬래그보다 상대적으로 낮아, 화학적으로 안정하기 때문에 재활용 가능성이 높은 슬래그이다. 또한 슬래그의 화학적 조성(Table 1-1.)은 천연 광물인 사문석과 유사하므로 그 이용가치가 높다.

그렇기 때문에, 단계적인 연구를 통하여, 페로니켈 슬래그의 활용가치를 높이고, 최종적으로는 농업적 재료로 사용 가능하게 하며, 제품창출을 통하여 경제적인 이익까지 창출하여야 한다.

Table 1-1. 페로니켈슬래그의 화학조성 (wt %)

성분	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	T.Fe	T.Ni	염기도
함량	0.01	54.0	2.0	35.0	2~5.0	0.002	0.65

*자료출처 : (주)SNNC 페로니켈공장 건설 계획서, 2006.

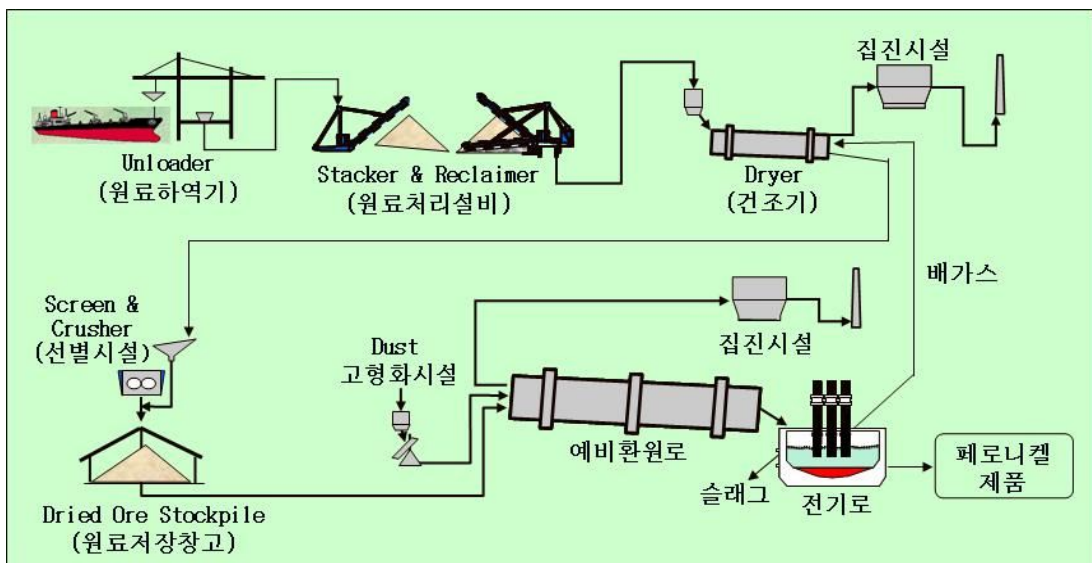


Fig. 1-1. 페로니켈슬래그 제조 공정

(1)산업적 측면

페로니켈(ferro-nickel) 사업자인 (주)SNNC는 페로니켈슬래그의 주요 활용처로 제철공정에서 사용되는 사문석대체용으로 활용(15%) 및 환경부고시(제2004-49호, 철강슬래그 및 석탄재 배출사업자의 재활용지침)를 참조하여 노반재, 토목용 골재 등으로 활용하고자 한다.

페로니켈슬래그는 니켈광석을 1,500℃ 이상의 전기로에서 용융하여 용융된 원료의 비중차이를 이용하여 페로니켈을 분리하고 남은 암석성분의 용융 슬래그를 냉각시켜 암석화 시키기 때문에 안정한 구조로 생성되어 유용하게 이용할 수 있는 자원이다. 일본에서는 각종 용출시험 등을 거쳐 안정성이 입증되어 JIS규격에 등록되어 있으며 일본, 캐나다 등 선진국에서는 페로니켈 슬래그를 도로용 노반재, 콘크리트용 세골재, 토목용 골재, 사문석 대체재 등으로 활용되고 있다(Fig. 1-2).

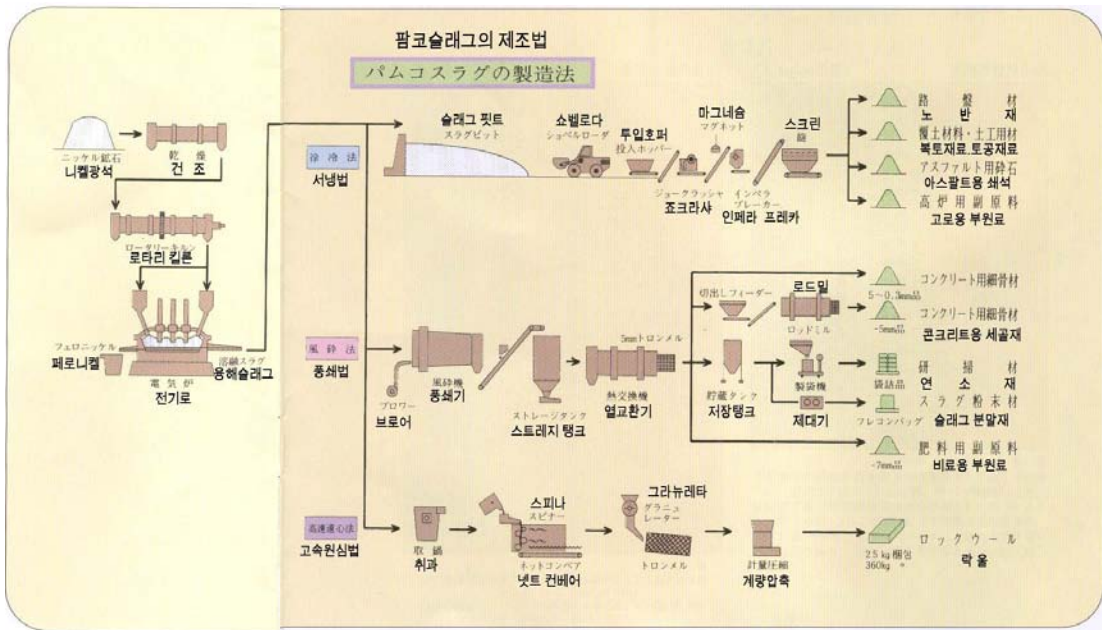


Fig. 1-2. 페로니켈슬래그의 제조 공정도 및 용도(자료출처: 일본 태평양 금속)

국내에서 여러 연구자들이 페로니켈슬래그를 토목 건축용 골재로서 활용 가능성을 연구중에 있으며, 이러한 연구 결과를 KS규격 등록을 통해 재활용할 예정이라 밝히고 있다. 이러한 천연 골재 대체용으로 활용하는 방법은 무분별한 골재 채취의 개발 억제와 자연을 보호하는 친환경적인 자원의 재활용으로 그 의미가 높다고 할 수 있다.

그러나, 2006년 포스코 포항제철소와 광양제철소에서 발생한 슬래그는 1,400만톤 이며, 대부분 시멘트 및 도로, 토목용으로 98% 이상 재활용되었다. 철강슬래그는 이미 중요한 토목 및 도로용 골재로서 국내 KS규격이 설정되어 공공기관의 재활용 구매 의무화 품목에 포함되어 있는 주요한 순환 자원으로 자리매김 하고 있다. 즉 페로니켈 슬래그의 재활용 방침과 철강슬래그의 재활용 방법이 유사하므로 기존 철강슬래그 재활용 업체와의 경쟁으로 철강 슬래그의 재활용을 감소시킬 수 있는 요인으로 작용할 것으로 예상된다. 철강 산업은 국가 기반산업으로서 국가 경제 발전에 꼭 필요한

산업이기 때문에 산업적으로 철강슬래그의 재활용 방법과 차별화된 페로니켈슬래그 재활용 방법에 관한 연구가 꼭 필요한 시점이다. 그리고 철강슬래그는 규산질비료의 원료로서 규산 요구도가 높은 화분과 작물에 꼭 필요한 영양 공급원일 뿐만 아니라 풍부한 CaO 으로 산성토양을 교정하는 산성 토양개량제 역할을 하는 우수한 비료 원료로서 농업적으로 활발히 이용하고 있다.

지금 까지 국내에서 페로니켈 슬래그를 이용한 연구는 전무한 실정이며, 특히 농업적 이용에 관한 연구는 지금까지 실시된 사례가 없었다.

사문석은 약 35~40%의 SiO₂ 와 35~38%의 MgO 로 구성되어 있는 규산염 광물로서 국내에서는 경북 안동, 경남 울산, 충남 홍성 등에 매장되어 있으며, 국내 매장량은 약 7,500만톤 정도로 추정되고 있다. 국내 사문석의 주요용도는 제철공정에서 MgO 공급원으로 포항과 광양에서 사용되고 있다. 페로니켈 슬래그는 사문석과 비슷한 화학조성을 가졌기 때문에 니켈제련 산업이 발전한 선진국에서는 철강공정에서 사문석 대체 재료로 사용하고 있으며, 국내에서도 페로니켈 슬래그의 일부를 사문석 대체 재료로 활용 할 것으로 기대된다. 그러나 사문석의 경우 국내에 비교적 풍부하게 매장되어 있기 때문에 광물가 기준 15,000원/톤 정도의 낮은 가격으로 유통되고 있으며 시장구조가 대부분 제철 공정용으로 단순하기 때문에 페로니켈 슬래그의 사문석 대체 재료의 활용은 산업적으로 부가적인 파생효과가 낮다.

따라서 페로니켈슬래그에 풍부하게 함유되어 있는 SiO₂ 와 MgO 성분을 이용하여 규산 비료, 마그네슘 비료, 토양개량제 등의 개발을 통하여 관련 2차 산업이 발전할 수 있는 기술 개발이 필요하다.

1970년대 두 차례의 세계 석유파동 이후 세계 각국은 자원고갈에 대비하여 자국의 부존자원을 활용하려는 노력에 심혈을 기울이고 있다. 우리나라에서도 부족한 천연자원을 고부가가치 소재로의 전환 가능성을 타진하며, 적극적인 기술개발에 나서고 있으며, 선진국에서는 마그네슘 함유 광물 혹은 규산염 광물을 이용한 제올라이트 개발, 실리콘 카바이드, Calcium silicate hydrate, Silica fume 및 마그네슘 화합물 제조 기술개발 등과 같은 연구 성과를 얻었다. 이와 같은 천연자원을 이용한 고부가가치 소재 개발과 산업 발전에 부가적으로 발생하는 유용한 부산물을 이용한 천연자원 대체 소재로서의 기술개발이 적극적으로 이루어져야 하는 시점이다.

이와 같은 이유로 국내 최초로 발생하는 페로니켈슬래그를 활용하여 부가가치를 높이는 기술 개발에 대한 연구가 매우 시급한 실정이다. 특히 농업적 이용에 관한 연구 개발은 꼭 필요하다.

(2)경제적 측면

국내 제철소에 발생되고 있는 철강슬래그의 연구 및 용도개발은 활발하게 이루어지고 있으며 그 사용 분야는 시멘트 원료, 토목자재, 콘크리트 골재, 토양개량제 및 비료, 세라믹 전자재, 해양 인공어초, 광산폐수 중화 흡착제, 수질 개선제, 해양복토재 등이다. 그러나 자원으로써 대량 및 안정적 수요가 기대되는 시멘트 원료 등은 44%정도이고 나머지는 부가가치가 낮은 도로용, 토목용 재료로 사용되고 있다. 최근 철강슬래그의 고부가가치 용도 개발에 많은 연구를 수행하고 있으나, 슬래그의 고부가가치 활용이 부족한 것이 사실이다.

기존 슬래그의 주된 활용분야는 건설, 토목 분야에 집중되어 있어 건설경기에 따라 활용이 좌우되며, 1차 가공산업의 낮은 부가가치 제품 생산에 집중되어 있어 장거리 운송에 따른 물류비용의 부담도 크게 작용한다. 현재 철강슬래그 도로 노반재 골재의 판매가격은 제품별로 톤당 5천원~1만원에 판매되고 있어 천연골재 가격보다 경쟁력이 있지만, 물류비용이 크게 증가하여 일정 거리 이상으로 운반할 경우 오히려 천연골재보다 가격 경쟁력이 낮아 사용에 제약이 따른다.

따라서 단순한 물리적 가공을 벗어난 새로운 기술과 제품 개발이 시급한 과제이다. 페로니켈 슬래그를 각종 산으로 분해하여 규산과 마그네슘 성분을 이용한 비료 및 그 화합물, 토양개량제 개발 등의 농업적 이용기술 개발은 페로니켈 슬래그의 활용분야를 다각화하며, 고부가가치 제품을 생산하여 지역적 한계성을 극복할 수 있는 좋은 방안이 될 것이다. 특히 페로니켈 슬래그에 풍부하게 함유하고 있는 규산성분과 마그네슘 성분을 산분해 하여, Silica 혹은 Water glass 로 제조할 경우 약 14만원/톤 가격으로 판매할 수 있으며, 마그네슘 화합물(Magnesium sulfate) 제조시 약 35만원/톤 가격으로 판매 가능하므로 제조공정관점과 경제적인 면에서도 월등히 유리하다는 것을 예상 할 수 있다.

또한, 인산비료로 사용되는 용성인비 제조방법은 일반적으로 인광석(phosphorite)에 마그네슘계 광물(사문석이나 감람석)을 더하여 1,400~1,500℃로 용해(融解)하여 냉각, 분쇄하여 제조한다. 이렇게 제조된 비료는 Table 1-2와 같다. 페로니켈 슬래그를 특성을 이용하여 용성인비의 원료인 사문석을 대체하여 용성인비를 제조할 경우 부산물을 대량 사용할 뿐만 아니라, 국내 부존 자원의 보존과 자연보호 효과를 나타낼 수 있을 것이라 예측되므로 경제적으로 상당한 이익을 창출할 수 있을 것이라 기대된다.

Table 1-2. 용성인비의 비료성분 함량 (wt %)

구 분	구용성 인산	고 토	알카리분	규산	붕소
함 량	20	12 ~ 18	40 ~ 50	20	0.05
공정규격	17	12	40	20	0.05

(자료 출처 : 정연규. 비료의 이해와 시비. 1999. 정문사)

그리고, 고토비료로 사용되는 마그네슘 화합물로는 황산마그네슘(MgSO₄), 염화마그네슘(MgCl₂), 산화마그네슘(MgO), 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 탄산마그네슘(MgCO₃) 등이 대표적이다. 보통 황산염(Sulfate)이 탄산염(Carbonate)보다 효과가 빠르고 가격이 비싸다. 특히 황산마그네슘은 수용성 MgO 함량이 17%이상으로 완전수용액 제품이다. 특히 우리나라 토양은 일반적으로 화강암 모재(母材)의 지질적 영향, 습윤한 기후조건, 비료3요소의 집약적 시비, 특수한 경작 관리, 노후화 등의 조건에 의해서 고토성분이 부족하다. 이 결과는 본 연구의 공동연구자(손보균)의 선행 연구에서도 확인할 수 있었는데 보성지역 밭작물 토양의 51% 이상이 고토 결핍 토양으로 나타났다(Table 1-3). 따라서 고토비료의 시비와 합리적인 시비법 준수가 필요한 시점이다.

이와 같이 고토 비료의 공급원으로서 페로니켈 슬래그에 포함되어 있는 마그네슘 성분을 분리하여 황산마그네슘과 수산화마그네슘, 염화마그네슘 등을 제조할 경우 부가가치가 높고 농업적으로 필요한 고토비료를 제조할 수 있을 것이라 기대된다.

Table 1-3 보성지역 토양의 치환성 Mg 함량 분포 (단위: cmol/kg)

구 분	0.5이하	0.51 ~ 1.00	1.00 ~ 1.50	1.51 ~ 2.00	2.00이상	계
조사점수	1	11	26	23	13	74
비율(%)	1.4%	14.9%	35.1%	31.1%	17.6%	100%

(자료출처: 손보균, 보성군 감자와 쪽파 재배지의 토양화학적 특성 조사, 2004)

이상과 같이 국내에서 시도 되지 않았던 페로니켈슬래그에 관한 농업적 이용에 관한 기술개발과 작물재배 실험은 산업화에서 필수 불가결하게 발생하는 제련 부산물의 친환경적 이용과 대량 소비가능이라는 산업적인 측면과 부산물의 재활용, 고부가가치 소재 개발, 천연자원대체라는 경제적인 측면에서 꼭 필요하다고 판단된다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

지금까지 철강산업의 부산물인 슬래그를 이용한 농업적 이용은 규산질비료가 대표적이다. 우리나라에서 규산질비료의 공급은 1962년에 규산고토석회가 공정규격이 설정되어 생산하다가 1964년에 생산 중지되었고, 1963년에는 규산질비료 1,2,3호가 추가로 공정규격이 설정되었으나 1977년에 1,2,3호를 통합하여 규산질비료로 단일화하였다. 규회석은 1970년에 공정규격이 설정되어 소량씩 공급되어 오다가 국내 부존되어 있는 원료의 품질이 불균일하고 가용성 규산함량이 낮아 현재는 공급 되지 않고 있다.

본격적인 광재규산질비료 공급은 1977년 규산질비료 1. 2. 3호가 규산질비료로 통합하고, 비료 공정규격을 0.5N-HCl 가용성규산함량 25%, 알카리분 40%, 구용성마그네슘 2%로 공시하자 포항제철의 고로슬래그를 공기중에서 서서히 냉각시킨 서냉광재를 분쇄하여 생산되는 분상규산질비료가 본격적으로 공급되기 시작하였으며, 그 후 고압의 물을 분사하여 입자의 크기가 균일한 급랭광재를 사용한 사상규산질비료가 공급되었다. 현재에는 분상 또는 사상규산질비료를 과립화하여 입상규산질비료가 전량 공급되고 있다.

제선 공정에서 나오는 고로슬래그는 1500℃의 용광로에서 완전히 용해되어 냉각된 암석성분으로서 가용성규산 및 알카리분 함량이 높고, 품질이 균일하기 때문에 규산질비료로 사용되고 있으나, 제강 공정에서 발생하는 제강슬래그는 광재 중 규산 함량이 낮은 반면 철 함량은 높기 때문에 규산질 비료의 원료로서는 적합하지 않다고 알려져 있다. 서냉광재와 급냉광재의 화학적 조성을 보면 두 물질간에 큰 차이를 보이지 않는데, 그 이유는 선철 제조 과정에서 투입되는 원료는 동일하고 단지 냉각 과정이 다르기 때문이다. 광재들의 화학성분 중 SiO_2 와 Al_2O_3 는 철광석의 주요 성분이고, 선철 제조 과정에 석회석이 첨가되기 때문에 CaO와 MgO는 함량이 높고, 미량요소성분을 풍부하게 함유하고 있다. 그리고 슬래그 자체의 높은 알카리도는 산성토양을 중화하는 토양개량제 분야에 많은 연구가 진행되었으며, 그 효능도 비교적 양호한 것으로 나타났다. 현재 정부에선 농업 생산성을 높이기 위해 농경지 토양 pH를 6.5이상으로 유지할 것을 권장하고 있으며, 산림 토양 역시 용탈작용과 대기오염물질 및 산성비 강우로 인하여 산성화가 높고 특히 일부 공단지역 주위의 토양은 pH가 4.0이하까지 보고되고 있다(김 등 1999). 제철부산물인 급랭 고로슬래그를 규산질비료의 원료로 활용하기 위하여 물리 화학적 특성을 조사한 결과 서냉슬래그를 원료로한 규산질 비료에 비하여 조립질이었으며, 급랭하므로서 광물 조성이 비정질로 나타났다. 가용성 규산 함량은 급랭슬래그가 높게 나타나 규산질 비료 원료로 활용가능성을 확인하였다.(Shin et al., 1983)

Table 2-1. 광재의 화학적 조성

(단위 : %)

광재 종류	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
서냉광재	36.0	37.9	5.2	0.4	0.3	15.7	2.0
급냉광재	37.1	40.4	5.2	0.4	0.5	13.3	4.7

* 신 제성, 임동규, 김 만수. 1983. 한토비지 16(3).

그러나, 국내 고로슬래그의 연간 발생량은 800만톤이 넘고 최근 당진의 일관제철소 준공으로 고로슬래그 발생량이 급격히 증가할 것으로 예상되지만, 비료원료로 사용되는 슬래그양은 발생량에 비하면 소량에 그치지 않는다. 따라서 대부분의 슬래그는 부가가치가 상대적으로 낮은 토목 건설용 골재로 활용되고 있다. 특히 비료원료로 사용되는 고로슬래그의 경우 수경성 때문에 시멘트 원료와 도로 노반재로 대부분 활용되고 있다.

Table 2-2. 철강슬래그의 용도

용도	고로슬래그		전로슬래그		전기로슬래그	
	사용량(톤)	비율(%)	사용량(톤)	비율(%)	사용량(톤)	비율(%)
시멘트	5,909,733	69.3	83,189	1.7	4,816	0.1
도로용	2,043,389	24.0	1,958,144	40.0	589,558	17.4
성토용	20,710	0.2	1,505,700	30.8	2,215,732	65.3
비료용	484,957	5.7	-	-	106,016	3.1
잡석용	-	-	-	-	155,628	4.8
제철용	-	-	1,271,283	26.0	88,201	2.6
벽돌용	-	-	-	-	31,627	0.9
기타	67,143	0.8	72,816	1.5	202,518	6.0
합 계	8,525,932	100	4,891,132	100	3,394,096	100

* 한국 철강협회(2005)

이러한 철강슬래그의 재활용은 자원의 절약과 재활용 촉진에 관한법률(제25조 및 동법시행령 제35조) 의하여 재활용 용도를 규정하고 재활용 목표율을 높이고 있다.

Table 2-3. 철강 슬래그의 재활용용도

<p>관련근거 : 자원의 절약과 재활용 촉진에 관한법률</p>	<p>가. 시멘트원료(혼화제, 증량제의 용도로서 고로슬래그에 한한다.) 나. 콘크리트용 혼화제 다. 규산질 비료원료 라. 벽돌용·콘크리트용 골재 마. 성토용 골재 바. 복토용 골재 사. 호안공사용 골재 아. 공유수면매립지 뒷채움재 자. 도로용·아스콘용 골재 차. 요업용 골재 카. 배수층 골재(고로슬래그에 한한다.) 타. 미끄럼방지용 골재 파. 옹벽 및 뒷채움재 하. 기초 잡석용</p>
--	---

Table 2-4. 철강슬래그의 용도별 관련규격 및 설계시공지침

용 도	관련규격 및 설계시공지침
1. 시멘트원료	한국산업규격 KS L 5210 또는 KS L 5201
2. 콘크리트용 혼화제	한국산업규격 KS F 2563
3. 암면 원료	한국산업규격 KS L 9102
4. 콘크리트용 골재	한국산업규격 KS F 2544
5. 도로용·아스콘용 골재	한국산업규격 KS F 2535 도로공사 표준시방서(건설교통부 고시)
6. 케이슨 채움재	한국산업규격 KS F 2579
7. 미끄럼방지용 골재	한국산업규격 KS F 2532

외국 철강 선진국들의 경우 슬래그에 대한 연구는 국내보다 일찍 진행되어 왔다고 할 수 있다. 그러나 주된 활용분야는 국내와 마찬가지로 시멘트원료와 토목 건설, 토양개량제 분야에 집중되어 있다. 특히 국내보다 일찍 도로, 항만, 철도 건설에서 아주 적절하게 사용되어 그 성능이 이미 입증되었으며, 각종 용도에 따라 해당규격과 규정이 설정되어 적절하게 재활용 되고 있다.

하지만 농업적으로 활용하기 위한 방안은 제시 되지 않았다. 아직까지 철강산업의 부산물인 페로니켈슬래그를 이용하여 농업적으로 중요한 역할을 하는 Mg 화합물과 Si 화합물을 제조하는 기술은 확립되지 않은 상태이다.

제 1 절 국내의 기술개발 현황

는 2008년 11월에 준공하여 본격적인 페로니켈(Ferro-Nickel) 제품을 생산하고 있다. 페로니켈 제품은 원료가 되는 암석(니켈 2~2.5% 함유)을 환원시켜 1,500°C 이상의 전기로에서 고온으로 가열하면 비중이 무거운 금속성분(철, 니켈)이 분리되어 생산된다. 여기에서 상대적으로 비중이 가벼운 암석성분은 전기로 상부에 모이게 되는데 이것이 페로니켈슬래그(Ferro-nickel Slag)이며, 국내에서는 연간 100만톤 발생 할 예정이다.

페로니켈슬래그는 전기로에서 용융된 원료의 비중차이를 이용하여 페로니켈을 분리하고 남은 암석성분의 용융 슬래그를 냉각시켜 암석화 시키기 때문에 안정한 구조로 생성되어 유용하게 이용할 수 있는 자원이며, 염기도가 기존의 슬래그보다 상대적으로 낮아, 화학적으로 안정하기 때문에 재활용 가능성이 높은 슬래그이다. 현재 포항산업과학연구원, 전자재시험연구원, 도로학회 등에서 토목 및 콘크리트용 골재 전반에 대하여 폭넓게 연구를 수행하고 있다. 이러한 연구 결과를 KS규격 등록을 통해 국내에서도 페로니켈슬래그를 재활용 할 예정이라 밝히고 있다(최 등 2010). 현재까지 2008년 국내 최초로 발생된 페로니켈슬래그는 콘크리트 잔골재, 도로용 노반재, 관매설 채움재, 지반개량용 골재 등으로 활용되고 있다.

국내 페로니켈슬래그연구는 대부분 토목 건축적 용도에 국한되고 있고, 극히 일부 연구자들에 의해 슬래그에 풍부하게 함유되어 있는 마그네슘(Mg)이온 용출에 관한 연구를 보고하고 있다. Chu 등(2010)에 의하면 페로니켈슬래그 내에 존재하는 MgO 성분을 염산으로 용출하여 Mg 금속원 등으로 사용가능성을 확인하였고, 이 과정에서 함께 존재하는 Si 및 Fe 이온 등은 여과 과정과 암모니아수 첨가에 의해 대부분 제거 될 수 있다고 보고하고 있다. 그리고, Jung 등(2009)은 페로니켈슬래그에 풍부하게 함유하고 있는 Mg 이온을 이용하기 위해 메카노케미스트리 효과로 페로니켈슬래그에 대한 황산과 염산에 의한 침출율이 향상되었다고 보고하고 있다.

하지만 농업적으로 이용가능성 대한 연구는 아직 보고 된 사례는 없다.

국내에서 철강부산물인 슬래그(광재)를 비료에 활용한 역사는 1973년 포항제철 연관 단지내에 규산질비료 생산 공장을 착수하여 1974년 준공되어 규산질비료 2호 생산이 시작이다. 그보다 앞서 규산질 비료 역사는 1963년부터 천연산 규회석을 이용한 비료가 공급되었다¹⁾. 이후 제철 부산물인 슬래그 규산질비료가 공급되기 시작하면서 천연 규회석비료는 규회석 중 가용성 규산함량 저하로 1970년대 후반부터 슬래그 규산질비료로 교체되기 시작하였다. 그 후 1990년 이후부터 규회석 비료는 전혀 공급되지 않고, 현재 공급되는 규산질비료는 제철부산물인 슬래그를 가공하여 제조한 규산질비료만 공급되고 있는 실정이다. 1981년부터 1989년까지는 년간 30만 톤 이상 공급 되다가 1990년 이후 농민 희망에 의해서 공급된 이후부터 계속 감소하기 시작하여 1996년에는 9만 톤으로 감소하였다²¹⁾. 이처럼 공급량이 감소함에 따라 논토양의 유효

규산함량도 감소하였다. 이에 1996년부터 국가에서 비료 값을 전량 보조함으로써 1998년도에는 다시 30만톤 이상 수준으로 확대되었고(비료연감 1998), 토양의 규산함유량도 다시 증가하였다. 하지만 전국 대부분의 토양은 아직 적정 규산농도 보다 함량이 낮다. 규산질비료의 공급주기도 1997년 이전에는 9년 1주기, 1998년부터는 6년 1주기, 2000년에는 5년 1주기로 정부가 무상으로 공급해 오다가 2001년부터 4년 1주기로 공급하였다³⁾. '02~'05년 조사한 연차별 토양의 유효 규산함량 시험결과 규산질 비료의 잔효기간이 3년으로 산정되어 2008부터 3년 1주기로 변경되어 현재까지 공급하고 있다.

그리고 1986년 농업기술연구소와 한국협화가 공동으로 개발한 규인비료는 제철부산물인 고로 광재에 인광석을 혼합, 광재의 폐열을 이용하여 개발된 비료이다. 이와 같이 규산질비료에 인산용액을 반응하여 제조된 규인비료는 급냉광재에 인산(con. 41%) 0.77~0.96%의 비율로 혼합 숙성 건조한 것으로 구용성 인산 18%, 가용성규산 15%, 구용성고토 3%로서 용성인비와 성분상 유사한 특성을 가지고 있으며, 대두에 대한 비효시험 결과 시용효과는 용성인비와 대등하여 실제 제품화하여 현재 시판되고 있으나 판매량은 아직 미미한 수준이다⁴⁾. 고로 광재를 이용한 또 다른 비료인 규인 칼리비료는 규산 15%, 인산 10%, 가리 10% 및 알카리분이 30% 그 외 미량요소가 약간 포함된 비료로서 농업기술연구소와 한국협화에서 개발 보급하였고 시험결과 발작물에 효과가 있는 것으로 밝혀져 현재 소량이나마 생산되어 판매하고 있는 비료이다⁶⁾. 그 밖에 1972년 용성인비보다 인산함량이 낮고 규산함량이 높은 새로운 용성인비가 개발되었다. 이는 인광석에 규산물질 등을 혼합하여 제조한 것으로서 인산 10%, 규산 33%, 정도 함유한 비료로서 벼 재배시 시용효과가 있었으나 실용적인 측면에서는 제조상의 불합리한 점이 있어 상품화는 되지 못하였다⁷⁾.

그 외 부산물을 이용한 비료 개발로는 화력발전소에서 부생하는 Fly ash를 이용한 규산 칼리질비료는 미분탄 연소회에 무연탄회 등을 혼합하여 800℃ 내외에서 40~50분 소성하여 제조한 것으로서 구용성칼리 20%, 수용성 칼리6%, 가용성규산 20% 내외로 수도에 대한 비효시험을 수행한 결과 전량 기비가 가능한 것으로 밝혀져 산업화가 기대되기도 하나 칼리성분 함량이 기존 비료와 큰 차이가 나 실제로 칼리질비료로서 농가에 보급하기는 적합하지 않았다⁵⁾.

그리고 고토비료 연구는 1978년 이전까지는 주로 용성인비 및 석회고토 분말비료에 의존해 왔다. 고토는 염록소의 구성 성분으로 특히 파수 및 채소 재배지에서 고토 결핍증이 발생됨에 따라 시비량이 증가하는 추세이며, 고토비료의 종류는 1986년부터 황산고토와 1989년부터 황산 칼륨고토가 공급되었고²⁾, 추가로 고토붕소비료와 수산화고토비료가 있는데 고토붕소비료는 1996년, 수산화고토비료는 2002년부터 공급되고 있다. 고토비료로 사용되는 마그네슘 화합물로는 황산마그네슘(MgSO₄), 염화마그네슘(MgCl₂), 산화마그네슘(MgO), 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 탄산마그네슘(MgCO₃) 등이 대표적이다. 보통 황산염(Sulfate)이 탄산염(Carbonate)보다 효과가 빠르고 가격이 비싸다. 특히 황산마그네슘은 수용성 MgO 함량이 17%이상으로 완전수용액 제품이다. 특히 우리나라 토양은 일반적으로 화강암 모재(母材)의 지질적 영향, 습윤한 기후조건, 비료3요소의 집약적 시비, 특수한 경작 관리, 노후화 등의 조건에 의해서 고토성분이 부족하다.

이와 같이 페로니켈슬래그에 풍부하게 함유되어 있는 규산과 고토 성분을 규산공급원으로 작물에 게 공급하고, 또한 고토 비료의 공급원으로서 마그네슘 성분을 분리하여 황산마그네슘과 수산화마그네슘, 염화마그네슘 등을 제조할 경우 부가가치가 높고 농업적으로 필요한 규산비료 및 고토비료를 제조할 수 있을 것이라 기대된다.

또한 본 연구 과제와 관련성이 있는 국내 특허자료를 분석하여 Table 2-5. 에 나타내었다. 표에서와 같이 페로니켈슬래그를 원료로 규산 및 고토 성분 비료를 제조 한 경우는 전무 하였다.

Table 2-5. 국내 선행기술조사 결과

구분	선행기술명	특허권자	특허번호	기술내용
1	상온에서 사문암으로부터 물유리의제조방법	한국지질자원연구원	10-0275348	국내에서 부존되어 있는 사문암을 황산 또는 염산으로 활성화 처리한 다음 상온에서 가성소다에 용해하여 물유리를 제조하는 기술
2	사문석을 이용한 황산고토 비료의 제조방법	우림산업주식회사	10-0336063	사문석(3MgO 2SiO ₂ 2H ₂ O)분말을 황산에 첨가하여 암모니아수에 중화시켜 규산염, 황산암모늄을 함유한 황고토비료 제조방법
3	규인비료의 제조방법	주식회사협화	10-0019012	칼슘, 마그네슘, 규소의 1종 또는 2종 이상의 가용성의 형태로 들어있는 광재, 오히려 분말(광재는 70% 이상이 5-30mesh 기타 원료는 상용의 분말도)을 인산용액과 반응시켜 인산, 칼슘, 마그네슘 및 규산의 4성분을 함유한 입상 규인비료의 제조방법.
4	고로슬래그의 재활용 방법	구용회	10-0364382	제철소에서 발생되고 있는 고로슬래그를 산용액으로 처리하여 고순도 실리카를 분리하고, 나머지 액상 금속염 혼합물을 증류하여 산용액과 고체상태의 물질로 회수하는 고로슬래그의 재활용 방법에 관한기술
5	수용성 규산액체비료의 제조방법	서평원 최광수 이상훈 김용민	출원 10-2000-0054744	규소를 함유하는 규산원액을 pH 조절하여 계면활성제를 첨가하여 흡수율을 증진된 규산액체비료의 제조방법

제 2 절 국외의 기술개발 현황

일본의 경우 페로니켈 생산공장은 1950년대부터 가동되기 시작하여 현재 3회사가 조업 중에 있으며, 페로니켈슬래그를 다양한 분야에 재활용 하고 있다. 주된 활용 분야는 도로용 노반재, 콘크리트용 세골재, 토목용 잔골재, 연약지반 개량용 골재, 배수성의 성토재 및 해양 토목용 골재 등이다. 일본 국토교통성 산하 항만·공항등 리사이클 추진협의에서 발행된 ‘항만·공항 등 정비에 관한 리사이클 기술지침’ (2004.3.25.)에서 페로니켈슬래그는 콘크리트용 재료로는 품질기준이 마련되어 사용이 가능한 것으로 분류되어 있고, 도로 포장 공사용으로는 노상 성토재와 노반재로는 사용가능성이 있으나, 현재까지의 자료로는 정확한 판정이 불가하여 추가적인 검코가 필요한 것으로 분류되어 있다. 하지만 서냉 페로니켈슬래그의 겨우 기술적 검토를 통해 노반재로의 이용 가능성이 있는 것으로 기술되어 있다. 그리고 페로니켈슬래그를 잔골재화 시켜 모래 대응제로 활용이 많다. 페로니켈슬래그 잔골재는 천연모래와 비교하여 단위체적중량이 크고, 내부마찰각은 동일한 것으로 기술되어 있다.

그리고 일본의 경우 페로니켈슬래그의 냉각 방법에 따라 이용을 달리 하고 있다. 록울의 경우는 고속으로 회전하는 스피나 상에 용융슬래그가 응고점치(値)상에서 적정한 점도를 필요로하며, 그것이 울의 섬유경과 길이를 결정하는 중요한 인자(因子)가 되고 있다. 페로니켈슬래그를 풍쇄처리한 것은 대부분이 5mm이하로 세입화되어 충분한 강도를 가진 구형의 모래가 된다. 풍쇄슬래그는 용융슬래그가 유하하는 도중에 고압의 프로워를 사용해서 공기로 슬래그를 불어 날려 비산(悲酸)응고시킨 것이다. 강제 냉각한 것이기 때문에 잔유글라스상이 존재할 가능성이 있고, 알칼리의 반응성 부분에 있어서 콘크리트골재로서의 품질이 염려된다고 한다. 그리고, 보통의 냉각처리를 실시한 FN슬래그에서는 비료성분의 용출은 없지만, CaO의 함유량을 증가시켜 18~19%의 성분조정을 행한 후, 수쇄처리 한 것은 각기 95%이상의 비료전환율을 나타내게 된다. Table 2-6.에는 태평양금속의 페로니켈슬래그 제품인 팜코그린의 비료성분의 분석치를 나타내고 있다.

Table 2-6. 팜코그린의 비료성분 (%)

SiO ₂	가용성 SiO ₂	CaO 전량	가용성 CaO	MgO 전량	가용성 MgO	MgO	알칼리분	Mn 전량	Mn
47.48	44.29	20.70	20.23	23.21	22.29	20.14	51.08	1.31	1.10

Table 2-6.에서 팜코그린의 특징은 가용성 규산, 가용성 칼슘의 값이 높고, 일본에서 시판되고 있는 탄(炭)칼, 케이칼양비료의 성능을 가지고 있다. 또, 알칼리분을 51%한 것은 연작장애의 원인이 되는 산성토양의 중화하는 작용이 있다. 이는 지역의 농업시험소에 의해 실험결과로 확인 되었고, 현재 실용화가 가능하다고 하는 판단을 얻고 있다. 페로니켈슬래그를 공기중에서 냉각 시켜 암석화 된 서냉슬래그는 토목공사용의 노반재, 연약지반의 개량재 등으로서 종래부터 사용되어 왔고, 경험적으로 그 유효성을 판단하고 있다. 재료 고유의 성질을 검사한 결과

천연채석보다 우수한 점이 명백히 되었다.

한랭지의 도로용재료는 동기(冬期)에 동결융해작용이 반복되어, 강도가 저하되는 원인이 되지만, 그 저항성에 대해서 FN슬래그와 일반채석 C-40(경질사암)을 비교 조사했다. 서냉슬래그를 CS-40 상당품으로 입도조정 한 것을 소재로 각각 시험체를 제작해, 그 양쪽 시험체를 90사이클까지 수중동결, 수중융해를 반복했다. 그 결과 페로니켈슬래그는 비교용채석에 비해서 동결융해저항성이 큰 것을 확인 할 수 있다.

Table 2-7. 일본의 페로니켈슬래그 이용 현황

		1988 Year		1996 Year		1999 Year	
Occurrence quantity(10 ³ /year)		1,920		1,757		2,463	
-		Occurrence quantity (Thousand ton/year)	Ratio (%)	Occurrence quantity (Thousand ton/year)	Ratio (%)	Occurrence quantity (Thousand ton/year)	Ratio (%)
U S E	Road gravel	282	15	701	40	1,205	49
	Steelmaking	434	22	625	36	694	28
	Gravel	-	-	-	-	363	15
	Sand for concrete	-	-	132	7	177	7
	Fertilizer	50	3	30	2	38	2
	Foundry sand	-	-	-	-	20	1
	Sand blast	-	-	7	-	11	-
	Landfill	1,044	54	194	11	-	-
	etc.	-	-	-	-	5	-
		110	6	68	4	▲ 50	▲ 2
Total		1,920	100	1,757	100	2,513	102

한편, 페로니켈 슬래그의 마그네슘 이온을 추출하기 위한 연구는 최근에 일부 진행되었다 (Chu et al., 2010, J.M. Soler et al., 2008, M.H. Oh et al., 2008, D.E. Giammar et al., 2005). 이들은 마그네슘 금속제조를 위한 MgCl₂ 및 MgSO₄ 등의 마그네슘 화합물을 제조하기 위한 원료로 페로니켈 슬래그를 사용하였다. 그리고 백운석(MgCO₃ CaCO₃)을 열분해와 수화반응을 통해 CaO 및 MgO를 얻기 위한 연구를 진행하였다(M. Gautelier et al., 2007, P. G. Caceres et al., 1997). 이들 연구는 금속 Mg 이온 및 고순도 Mg 를 얻기 위한 초기단계의 연구이다.

Eric H. Oelkers(2001)는 Mg 팔면체에 Si 사면체가 연결되어 있는 forsterite(Mg₂SiO₄) 구조는

산성용액에서 Si-O 결합보다 Mg-O 결합이 더 쉽게 분해된다고 하였으며, 이는 Mg-O 결합은 팔면체로서 수소이온에 의해 분해가 촉진되기 때문이라고 하였다. 즉 forsterite 결정으로부터 Mg 이온, Si 이온 및 SiO₂는 Mg-O의 분해를 기초로 용출된다고 하였다. Oleg S. Pokrovsky 등(2000)도 forsterite를 산에 용해할 경우 Mg 이온과 Si 이온이 동시에 용출된다고 보고하고 있다.

그리고 본 연구과제와 관련된 선행 연구 및 특허 기술을 조사하였는데, 유사성이 있는 논문은 1건, 특허는 2건 조사되었다(Table 2-8)(Table 2-9).

이상으로 살펴본 결과 토목 및 건축용 활용을 위한 연구와, Mg 금속과 Si 결정을 추출하기 위한 다양한 방안이 시도 되었지만, 비료제조와 토양개량효과를 얻기 위한 연구는 그렇지 못하다.

따라서 페로니켈슬래그를 이용한 농업적 이용에 관한 연구는 더욱 더 진행 되어야 할 것이다.

Table 2-8. 일본 논문 선행조사 결과

Keyword		페로니켈 슬래그, 비료
검색건수		87
유효논문건수		1
핵심논문 및 관련성	논문명	フェロニッケルスラグを利用したリン酸質肥料 페로니켈슬래그를 이용한 인산질비료 (1986년)
	학술지명	石膏と石灰 (通号 201),p107~111,1986/03(ISSN 0559331X) (石膏石灰学会 編/石膏石灰学会)
	저자	石田,雄太郎; 粒針,一彦; 内海,順夫
	게재년도	1986
	관련성(%)	40%
	유사점	인산처리를 하여 인산성분이 포함된 비료개발
	차이점	본기술은 개질 처리를 하여 인산을 처리하며 입상화 시킬예정이다.

Table 2-9. 일본 특허 선행조사 결과

出願番号	特許出願 2001-139058	出願日	2001年5月9日
公開番号	特許公開 2002-293679	公開日	2002年10月9日
出願人	小野田化学工業株式会社	発明者	及川 茂樹 外1名
発明の名称	低フッ素リン酸肥料とその製法 저불소 인산 비료와 그 제법		
要約:	<p>【課題】 フッ素含有量およびフッ素溶出量の少ないリン酸肥料を提供する。</p> <p>【解決手段】 脱フッ素処理したリン酸から得たリン酸-石灰を主成分とする原料(リン酸-石灰原料)を用い、この原料に硫酸を加えて硫酸分解スラリーとする第一工程と、このスラリーに上記リン酸-石灰原料と塩基性材料とを添加してスラリーを中和し、スラリー中に遊離したフッ素を固定化する第二工程とによってフッ素含有量0.2wt%以下、フッ素溶出量25mg/l以下、好ましくは8mg/l以下に低減した低フッ素リン酸肥料。</p> <p>【과제】 불소 함유량 및 불소 용출량이 적은 인산 비료를 제공한다.</p> <p>【해결 수단】 탈불소 처리한 인산으로부터 얻은 인산 일석재를 주성분으로 하는 원료(인산 일석 하이바라료)를 이용해 이 원료에 황산을 더해 황산 분해 slurry를 하는 제일 공정과 이 slurry에 상기 인산 일석 하이바라료와 알칼리성 재료를 첨가해 slurry를 중화해, slurry중에 유리한 불소를 고정화하는 제2공정과에 의해서 불소 함유량 0.2wt%이하, 불소 용출량 25 mg/l이하, 바람직하지는 8mg/l이하에 저감한 저불소 인산 비료.</p>		

出願番号	特許出願平 4-162649	出願日	1992年6月22日
公開番号	特許公開平 6-1975	公開日	1994年1月11日
出願人	學校法人大同學園 外2名	発明者	桑山 忠 外3名
発明の名称	土質改良用水硬性組成物 토질 개량용 수경성 조성물		
要約:	<p>【目的】 フェロニッケルスラグを有効利用し、土質改良剤としての適用可能な水硬性組成物を開発すること。</p> <p>【構成】 焼成炉中でFe,Ni含有酸化物鉱石を半熔融還元処理してフェロニッケルを回収する際に副生する、その主要成分がSiO₂:40~60%, CaO:3~15%, MgO 20~40%および Al₂O₃:1~5%からなり、残部が未還元FeOと不可避不純物であるフェロニッケルスラグに対し、内枠量で5~20wt%に当る量の消石灰を添加含有させてなる土質改良用水硬性組成物である。</p> <p>【목적】 페로니켈스라그를 유효 이용해, 토질 개량제로서의 적용을 가능하게 하는 수경성 조성물을 개발하는 것.</p> <p>【구성】 소성로중에서 Fe,Ni 함유 산화물 광석을 반응해 환원 처리해 페로니켈을 회수할 때에 부생하는, 그 주요 성분이 SiO₂:40~60%, CaO:3~15%, MgO 20~40% 및 Al₂O₃:1~5%로부터 되어, 잔부가 미환원 FeO와 불가피 불순물인 페로니켈스라그에 대해, 내 범위량으로 5~20wt%에 맞는 양의 소석회를 첨가 함유 시켜서 되는 토질 개량 수경성 조성물이다.</p>		

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 슬래그 가공기술 개발

1. 서론

페로니켈(Ferro-nickel)은 순니켈을 약 20% 함유(Fe 80%)하는 것으로 철과 니켈의 혼합물 형태로서, 주로 스테인리스의 원료로 사용되고 있다. 스테인리스는 은백색의 광택을 띄며 녹슬지 않고 가공성이 좋아 우리생활에서 일반적으로 사용되고 있다. 페로니켈 슬래그의 발생공정은 Fig.1-1과 같다. 주요 공정으로는 원광석을 선박으로 부두에 하역하여 보관장으로 이동한 후 원료처리(원료처리 공정), 건조(건조기 공정), 예비환원(로타리킬른 공정), 용융환원(전기로 공정), 정련 및 주조 공정을 거치게 된다. 원료처리공정(Ni Ore Handling Process)은 남태평양의 뉴칼레도니아의 광산에서 니켈 광석을 전용선박으로 광양항에 운반한 후 전용부두를 이용하여 하역하여 원료 보관장으로 이송하고, 원광석의 수분, 입도 등의 품질이나 니켈 함유량에 따라 적절하게 혼합하여 균일한 원료를 만드는 공정이다. 니켈광석은 운반과 보관과정에서 비산먼지 방지를 위해 다량의 수분을 함유하고 있으므로 건조기 공정(Dryer Process)을 통해 광석에 부착된 수분을 제거하여야 한다. 예비환원공정(Rotary Kiln Process) 고열과 함께 공급되는 석탄에 의해 광물속에 산화물 형태로 존재하는 니켈 및 철 원소에 있는 산소를 제거하는 공정이다. 이 과정에서 광석 중에 잔존하는 잔류 수분을 완전히 제거하고 전기로 공정으로 투입된다. 전기로 공정(Electric Furnace Process)은 예비환원공정을 거친 광석을 밀폐형 전기로에 투입하여 고압 전기를 통전시키면 전기 스파크에 의해 온도가 상승하고 광석이 용융 환원하여 비중이 높은 니켈과 철 성분은 전기로 아래에 위치하게 되고, 비중이 낮은 암석 성분은 상부에 위치하게 된다. 전기로에서 생산되는 쇳물은 약 20%의 니켈을 함유하게 되는데 이것이 페로니켈이다. 정련 및 주조 공정(De-S & Shot Making Process)은 전기로 공정에서 생산된 약 1500℃의 쇳물은 불순물을 소량 함유하는데 이 불순물을 제거하는 공정이 정련공정이다. 불순물을 제거한 후 주조공정에서는 입철(粒鐵)형태의 페로니켈 제품을 생산한다.

전기로 공정에서 쇳물을 생산하고 남은 암석성분의 부산물은 별도의 처리과정을 거치게 되는데 이 암석성분이 페로니켈 슬래그(Ferro-Nickel Slag)이다. 용융상태의 페로니켈 슬래그를 슬래그 냉각장으로 배출하여 공기중에서 공냉과 살수를 병행하면 암석형태의 괴재슬래그가 형성된다. 또한 용융상태의 페로니켈 슬래그를 고압의 물을 분사하여 급격하게 냉각시키면 모래형태의 수재슬래그가 형성된다.

전 세계적으로 스테인리스 원료를 안정적이고 경제적으로 확보하는 것이 세계 스테인리스 산업에

있어서 경쟁력을 확보하는데 매우 중요하다. 일본의 경우 페로니켈 생산공장은 1950년대부터 가동되기 시작하여 현재 3사가 조업중에 있지만, 국내에서는 2008년 말 처음으로 페로니켈 공장이 완공되어 본격적으로 조업하기 시작하였다. 이에 따라 페로니켈 제련시 발생하는 암석성분의 부산물인 페로니켈 슬래그가 년 100만톤 발생 할 예정이다. 스테인리스강의 원료가 되는 페로니켈강을 제조하는 공정 중 발생하는 페로니켈 슬래그는 염기도가 기존의 슬래그보다 상대적으로 낮아, 화학적으로 안정하기 때문에 재활용 가능성이 높은 슬래그이다. 또한 슬래그의 화학적 조성은 천연 사문석과 유사하므로 그 이용가치가 높을 것으로 판단된다. 슬래그의 물리 화학적 특성을 조사하고, 최종적으로 농업적 재료로서 최적 상태로 사용 가능하게 하여 경제적인 이익을 창출하고자 본 연구를 한다.



Fig. 1-1. 페로니켈 슬래그 발생 공정



Fig. 1-2. 페로니켈 수재 슬래그(상) 및 괴재 슬래그(하)

2. 페로니켈 슬래그 분쇄를 위한 이론적 배경

가. 미분체 제조를 위한 분쇄

분쇄는 큰 입자를 작은 입자로 부수거나 잘라내는 모든 방법을 말한다. 즉 분쇄의 용어로 crushing, grinding 그리고 milling 이라는 용어가 혼용된다. 반응에 사용되는 슬래그는 입자의 크기가 작을수록 유리하기 때문에 미분말화 과정이 필요하다. 분쇄로 분말을 만드는 이유는 광물이나 폐기물 처리의 경우 유가물을 많이 포함한 부분과 그 이외의 부분으로 분리 하기 위한 것이며 이렇게 함으로써 그 후의 물리적 분리를 쉽고 효율적으로 진행할 수 있다. 또한 고체를 분말로 만들면 고체의 표면적이 커지기 때문에 그 후의 고온 처리나 용해 처리에서 고상간, 고상과 액상 사이 혹은 고상과 기상 사이의 반응이 빨라지게 된다. 아울러 잘게 만들면 서로 다른 종류의 분말에도 섞기 쉬워지기는 등 유효한 효과를 얻을 수 있다. 그러나 잘게 만들면 부착 및 응집이 쉬워지며, 특히 미분은 유동성이 좋아 효과적으로 통제하기 어려워지는 경우가 발생하기도 한다.

분체를 제조하는 방법은 일반적으로 굵은 입자를 물리적 힘을 가하여 작은 입자로 미립화시키는 물리적분쇄법(breakdown process)과 초미립 입자에 화학적인 반응을 가해 입자를 계속 증착시켜 분체를 제조하는 방법(build-up) 으로 분류 가능하다. 물리적 분쇄법은 제조장치가 간단하고 조작성이 용이하지만 초미분체 또는 균일한 단입도의 분체를 생산하는데 한계가 있다. 반면에 화학적으로 입자를 증착시키는 방법은 균일한 초미립의 분체를 생산가능한 장점이 있는 반면 제조장치가 복잡하고 생산원가가 고가이기 때문에 정밀화학 분야 혹은 반도체 분야에서 필요한 미분체를 주로 생산하고 있다¹⁾. 물리적인 방법의 분쇄법은 분쇄과정에 사용되는 매질의 종류에 따라 건식분쇄와 습식분쇄로 분류되기도 한다. 건조한 상태의 분체를 얻기 위하여 매질로서 기체(주로 공기)를 넣고 분쇄하는 건식분쇄법보다 액체(주로 물)를 매질로서 사용하여 분쇄하는 습식분쇄방법이 유리하다는 것은 예부터 알려져 있다. 이는 건식분쇄법은 습식분쇄법에 비해 분쇄력의 전달 효율이 낮고 분쇄에 의해 생성되는 미립자의 응집으로 인해 분쇄 효율이 낮아지기 때문에 습식분쇄법이 분쇄 효율이 높다. 하지만 분쇄산물을 마른 상태에서 이용하는 경우에는 습식분쇄 이후 건조, 탈수 및 동결 하는 조작성이 필요하게 되어 공정 전체가 복잡해지고 비용이 증가한다. 즉 건조상태의 미분체를 얻으려면 건식 분쇄로 수행하는 것이 공정상으로는나 경제적으로나 유리하다²⁾.

분쇄는 힘의 전달 방식에 따라 압축력, 충격력, 마찰력 및 절단력의 4가지로 분류된다(Fig 3-3). 각 분쇄 메카니즘의 특성을 살펴보면 압축은 딱딱한 고체를 정지된 상태에서 양방향에서 힘을 가하여 조분쇄하는데 쓰이며, 충격은 한쪽 방향에서 어떠한 속도를 가진 힘으로 물체를 내리칠 때 생기며 조분쇄나 미분쇄에 사용된다. 마찰력은 연하고 마모가 잘되는 물질을 양쪽에서 서로 반대방향으로 미는 힘을 가해주었을 때 발생하며 미분말로 분쇄하는 데 사용된다. 그리고 절단의 원리는 물체를 양쪽에서 힘을 가하여 분쇄하는 방법으로 일정한 모양이나 크기의

입자를 생산하는데 쓰인다. 그러나 분쇄기기에서 일어나는 분쇄반응은 대개의 경우 4가지 원리가 복합적으로 작용하며, 일반적으로 미분쇄에는 충격과 마찰방식이 우세한 것으로 알려져 있다. 분쇄 메카니즘 중 에너지 효율은 충격력이 가장 우수한 반면 마찰력이 가장 저조한 것으로 알려져 있다. 또한 분쇄물의 입도분포는 충격에 분쇄된 산물들이 조립의 입자에서 미립의 입자까지 매우 넓은 입도범위를 나타내고, 마찰력이 작용하여 분쇄된 산물들은 미립화가 일어난 입자와 아직 미립화가 이루어지지 않은 입자로 판이하게 구분된다. 즉 마찰력에 의해 미립화된 입자는 매우 작은 입도분포를 나타내는 반면 아직 미립화가 일어나지 않은 입자는 공급된 원료와 유사한 크기를 나타낸다. 그리고 압축력이 작용된 입자는 비교적 굵은 상태로 좁은 입도분포를 나타낸다. 이러한 특성을 볼 때 분쇄 메카니즘 중 초미립화에 가장 효과적인 방법은 마찰력임을 알 수 있다.

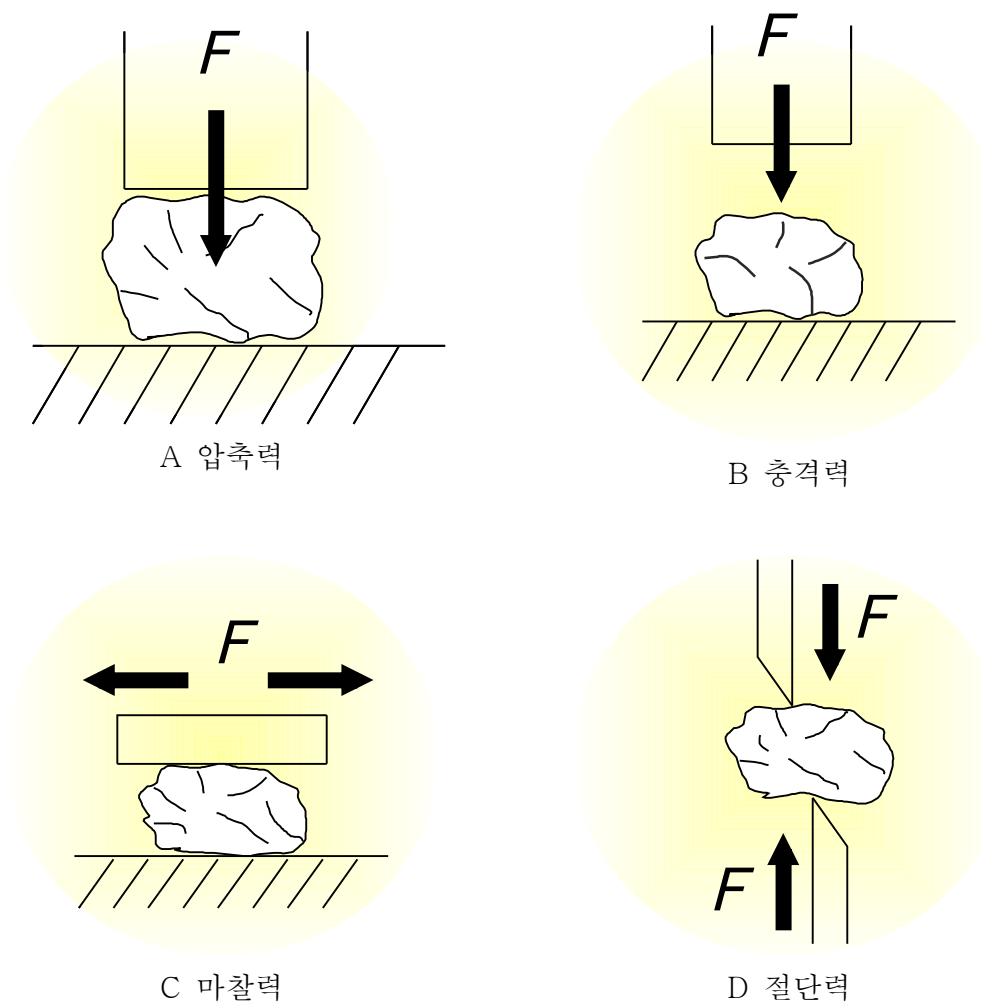


Fig. 1-3. 물리적 분쇄의 기본 원리

그러나 이상적인 분쇄장치는 분쇄용량이 크고 분쇄생성물의 단위 동력소모가 작아야 하며, 단일 입도 또는 원하는 입도분포를 가지는 생성물을 얻을 수 있는 장치이어야 한다. 일반적으로 이론적으로 이상적인 분쇄장치를 표준을 삼고 실제 분쇄공정을 적용하여도 분쇄 효율은 이론값과 다른 경우가 많은데, 그러한 차이를 완전히 설명할 수 있는 이론은 아직 발전되어 있지 않다. 따라서 분쇄장치를 운용하면서 소요동력, 분쇄용량이나 분쇄입도 등 반 경험적인 자료가 많이 쓰이고 있다.

나. 분쇄 이론 및 장치의 특성

분쇄는 주로 기계적인 방법으로 고체원료를 세분화하여 더 미세한 입자를 얻는 단위조작이며 광석의 채굴, 제분이나 안료의 제조 등 인류에게 가장 오래된 단위조작 방법의 하나이다. 인류 문명이 발달하면서 기계로서의 분쇄 장치도 원료 특성과 최종 제품의 용도에 따라서 여러 종류가 개발되었고, 각 분쇄 장치의 특성과 조작방법, 부속 장치와 시스템 형성 등도 다양하고 복잡하다. 또, 전자, 화학 분야 등에서 초미분 영역의 새로운 생성으로 기계의 발전이 끊임없이 유동적이라는 특징이 있다.

일반적으로 큰 입자를 분쇄하여 미분말화하면 입자크기가 작아져서 입자의 비표면적의 증가하고, 이로 인하여 반응성, 흡착성 및 활동성 등이 촉진되고, 두 가지 이상의 분말을 혼합할 때 혼합성이 향상되어 혼합물의 균일도가 향상된다. 또한 입도 및 입형이 제어되어 분말의 안식각이 개선되고 이로써 분체의 유동성이 향상되어 공기 유동이 용이하게 된다. 그리고 분말화가 진행될수록 발색성이 향상되어 색감이 밝아지고 다른 색상의 발현이 쉬워지며, 충전밀도의 조정이 가능하여 고밀도의 제품을 제작가능하게 한다. 페로니켈슬래그를 분쇄함으로써 제련산업 부산물을 리사이클링하여 천연자원의 보존 효과와 함께, 기존 재활용 용도의 제품보다 부가가치가 높은 경제성을 가지게 한다.

분쇄기의 분류는 그 기구, 처리량, 프로세스, 분쇄의 목적 및 원료의 종류 등에 따라 분류 방법이 다르다. 본 연구의 원료물질인 페로니켈 슬래그는 암석형태로 생성되거나 거친 모래상의 입자형태로 배출되기 때문에 분쇄기에서 취급되는 원료물질의 크기에 따른 분류에 대해 대략적으로 설명하였다⁴⁵⁾. Table 1-1.에 나타난 분쇄물의 입자 범위는 대략적인 표준이며 구분하기 좋은 값으로 나타내었다.

Table 1-1. 파쇄 및 분쇄기 분류

조작 구분	분쇄물의 대략적인 입자	장치 및 조작 기구	
파쇄 소할(小割)	2m ↓ 1.5~1m	과거에는 화약발파에 의해 주로 파쇄하였는데 최근에는 작업안전과 환경요인에 의해 에어 브레이커, 유압 브레이커 등으로 파쇄한다.	
조쇄기	1.5~1m ↓ 10cm	조 크러셔	고정 조 플레이트와 가동 조 플레이트에 의한 간헐적 압축 분쇄
		자이러토리 크러셔	고정 역꼬깔형의 오목면과 그 내부를 선회하는 맨틀에 의한 연속적 압축 파쇄
		싱글 롤 크러셔	톱니가 부착된 롤과 커브드 브레이킹 플레이트 사이에서 압축, 전단 및 커팅
		커터밀	커터로 절단한다. 전단 충격 파쇄
중쇄기	10cm ↓ 1cm	자이토리 크러셔	
		콘 트크러셔	고정 바울과 그 내부를 선회하는 맨틀에 의한 연속적인 가압분쇄. 이물질으로 부터 맨틀을 보호하기 위해 유압식, 스프링식으로 구분
		롤 크러셔	회전하는 롤 사이에 분쇄 시료를 물려 넣고 압축 파쇄
		해머 밀, 슈레더	고속 회전하는 해머로 충격, 전단 파쇄, 커팅
		케이지 밀 디스크 핀밀	회전 원판에 고정된 핀과 그것을 둘러싼 충격판 또는 고정 원판에 박힌 핀 사이의 충격, 전단 파쇄
		임팩트 크러셔	회전하는 충격판과 고정 반발판 및 상호 충돌에 의한 충격 파쇄
		로드 밀	로드(rod)에 의한 충격, 압축 파쇄 및 마쇄
		스탬프 밀	낙하는 공기와 절구 사이에서 충격 파쇄

조작 구분	분쇄물의 대략적인 입자	장치 및 조작 기구	
미분쇄 I	2~1cm ↓ 1mm이하	로드 밀	회전하는 원통에 로드 (rod)를 넣고, 로드의 압축, 충격파쇄와 마쇄
		롤러 밀	수평한 원형 대와 회전 롤러 사이에 압축, 전단, 차쇄 및 마쇄
미분쇄 II	1mm ↓ 100~10 μ m	롤러 밀	롤러와 타이어, 롤러와 회전 테이블 사이의 압축, 전단, 파쇄 및 마쇄
		볼밀	회전하는 볼에 의한 충격, 압축파쇄와 마쇄
		센트리퓨걸 밀	진폭이 매우 큰 진동밀
미분쇄 III	100~10 μ m ↓ 10~1 μ m	제트밀	고속 기류에 의한 충격 파쇄와 마쇄
		고속회전형 미분쇄기	고속 회전하는 해머, 핀, 디스크에 의한 충격 전단 파쇄
		진동볼밀	분쇄 매체에 끼인 입자의 충격 파쇄 및 마쇄
		유성밀	pot의 공전과 자전에 의해 분쇄 매체에 가속도를 증가시켜 압축, 충격 파쇄 및 마쇄
		고주파 진동밀	높은 주파수로 진동 밀을 구동하여 큰 가속도로 고효율 분쇄
초미분쇄	10~1 μ m ↓ 1 μ m	매체교반형 초미분쇄기	적당한 크기의 분쇄 매체와 분쇄 시료를 혼합 교반함으로써 분쇄에너지를 유효하게 전달하여, 고에너지 밀도 분쇄를 수행
		미립영역 롤러 밀	회전 테이블형 롤러 밀 또는 볼 레이스 밀과 고성능 분급기를 결합한 것

(1) 조쇄기

대략적으로 1.5~1m 정도의 덩어리를 10cm 이하로 파쇄하는데 사용되는 분쇄기이다. 주요 분쇄기로는 죠 크러셔(Jaw crusher)와 자이러토리 크러셔(Gyratory crusher)가 있다. 죠 크러셔의 분쇄 원리는 물체를 물어 깨는 동작을 기계화한 것으로 서로 맞물리는 고정 톱니판과 가동 톱니판 사이에 분쇄 시료를 물려 압축 파쇄 한다. 발명된지 100년이 경과한 지금도 파쇄기의 주류를 이루고 있을 만큼 널리 보급되어 있다. 상부는 넓은 투입구이고 하부는 좁은 배출구이며 파쇄와 분쇄 산물의 배출은 가동 톱니의 왕복 운동에 의해 수행된다. 죠 크러셔에서는 파쇄와 분쇄 산물의 배출이 간헐적으로 수행되기 때문에 파쇄하는 지점에서 보면 가동 톱니가 스윙백할 때 시간과 에너지가 많이 소비된다.

이에 반해 자이러토리 크러셔에서는 이점이 개선되어 분쇄 시료의 파쇄와 분쇄 산물의 배출이 연속적으로 수행되는 것이 특징이다. 파쇄 구조는 역원뿔형 고깔면 안쪽에 크러싱 헤드가 편심 선회 운동을 하면서 연속적으로 상부에서 공급된 시료를 파쇄하여 아래로 배출한다. 파쇄 작용은 압축이며 조쇄기와 중쇄기로 분류된 것이 있다.

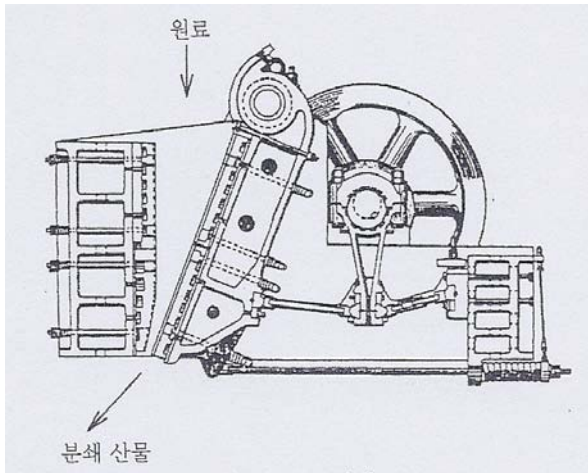


Fig. 1-4. 죠 크러셔

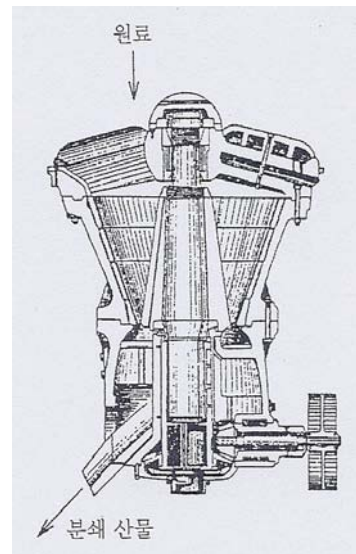


Fig. 1-5. 자이러토리 크러셔

(2) 중쇄기

대략적으로 입자크기가 10cm인 분쇄 시료를 1cm 정도로 파쇄한다. 조쇄기를 통해 나온 분쇄 시료를 2차 파쇄하는 것이 목적이지만, 입자크기에 따라서는 1차 파쇄기가 되는 것도 있다. 주요 분쇄기로는 크러싱 롤(Crushing roll), 해머 밀(Hammer mill), 롤러 밀(Roller mill) 등이 있다⁶⁾. 크러싱 롤은 안쪽으로 향하여 회전하는 두 개의 롤 사이에 분쇄 시료가 물려서 압축 파쇄 되므로 파쇄 확률이 높다. 또한 고압 압축롤러 밀은 크러싱 롤에 비해 5~10배의 압축력이 작용한다. 해머 밀 구조는 고속으로 회전하는 수평축에 부착된 해머로 분쇄 시료를 충격, 전단

파쇄, 커팅하여 하부의 글레이드 부분에서 배출한다. 산업폐기물, 도시쓰레기, 폐기자동차 등의 파쇄에 사용되고 있는 슈레더도 같은 구조이다. 롤러 밀은 수직의 파쇄면과 회전하는 진자(振子)식 롤러 사이에 공급된 분쇄 시료를 롤러에 작용하는 원심력으로 압축 분쇄하는 방법과 회전 테이블에 공급된 분쇄 시료를 가압하면서 회전하는 롤러로 압축, 전단하는 방법이다. 시멘트 제조공장에서 많이 적용하고 있다.

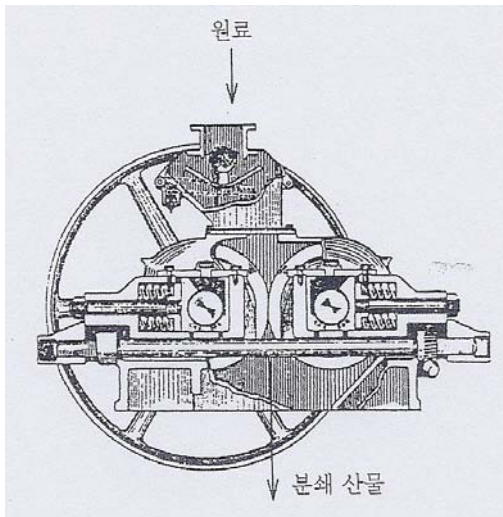


Fig. 1-6. 크러싱 롤

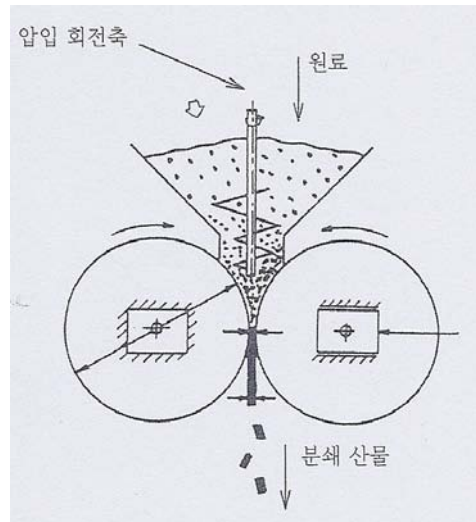


Fig. 1-7. 고압 롤러 밀

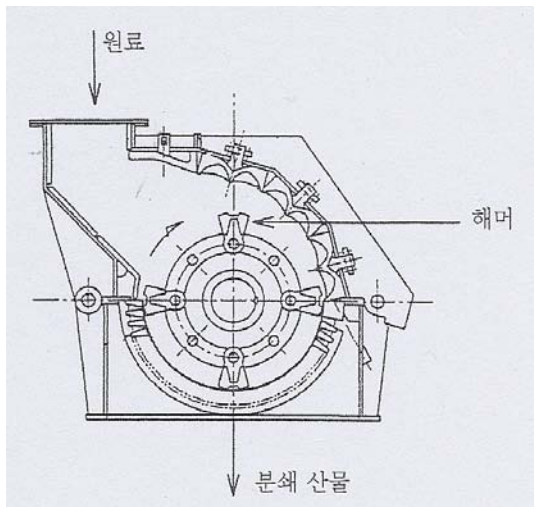


Fig. 1-8. 햄머 밀

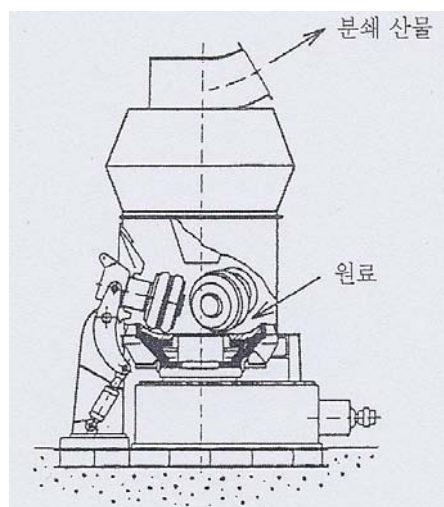


Fig. 1-9. 롤러 밀

(3) 미분쇄기

미분 영역에 속하는 분쇄기는 매우 다양하고 공급 되는 입자의 크기, 분쇄 산물의 입자크기도 광범위하기 때문에 분류하기 어렵지만, 대략적으로 2~1cm의 분쇄시료를 10 μ m이하로 분쇄하는 분쇄기이다. 주요 분쇄기로는 중쇄기로 분류되는 롤러 밀, 제트 밀(Jet mill), 볼밀(Ball mill), 진동밀(Vibration mill), 유성밀(Planetary mill) 등이 있다. 대표적인 제트 밀의 분쇄기구 는 고압 노즐에서 분출하는 압축 공기에서 생기는 제트 기류 속에 분쇄 시료를 공급하고 유체

가 가진 운동에너지를 이용하여 입자 상호 충돌 또는 입자와 벽면의 충돌에 의해 분쇄를 진행한다. 압축공기의 단열 팽창에 의해 분쇄 시의 온도 상승이 억제되기 때문에 열에 약한 물질이나 저융점 물질을 분쇄할 수 있다. 또한 응집 입자에서는 일차 입자가 서브마이크론으로도 간단하게 분산할 수 있다.

그리고 불밀은 회전하는 원통형 용기 내에 분쇄 시료와 분쇄 매체인 불을 넣어 분쇄를 수행하는 분쇄기로서 오랜 역사와 사용 실적이 있으며, 신뢰성이 높고 구조도 단순하여 스케일업이 용이하다. 대표적인 코니컬 불밀의 특징은 크고 작은 불을 장입하여 회전시킴으로써 큰 불은 분쇄 시료가 큰 공급구 쪽에, 작은 불은 분쇄 시료가 분쇄되어 어느 정도 작아진 배출 쪽에 분포하기 때문에 합리적인 분쇄를 수행할 수 있다.

진동밀은 넓은 의미에서 불밀에 속한다. 분쇄 매체를 장입한 원통을 스프링 위에 놓고 외부에서 편심 작용을 가하여 진동시킴으로써 불에 미세한 진동을 주어 분쇄를 수행한다. 장입한 불의 외견상 충진율은 불밀의 약 40~50%인 데 비해 진동에 의해 약 80%로 많아지는 것이 큰 차이점이다. 또한 중력의 가속도에 대하 수 배 이상의 가속도를 일으키는 것이 가능하므로 분쇄 속도가 빨라지지만, 구조적으로 안정된 진동을 일으켜야 하므로 대형화에는 기계 구조적으로 한계가 있다.

유성밀은 불을 장입한 원통의 자전과 공전에 의해 발생하는 수십 배 이상의 원심효과로 불을 운송시켜 시료를 분쇄하기 때문에 분쇄속도가 빠르다. 하지만 진동 밀과 같이 구조적으로 불밀에 비해 대형화에는 제약이 있다.

(4) 초미분쇄기

대략적으로 입자크기가 $10\mu\text{m}$ 의 분쇄 시료를 $1\mu\text{m}$ 이하로 분쇄한다. 주요 분쇄기로 매체 교반형 분쇄기가 있다. 그리고 미분쇄기로 분류한 진동 밀, 유성 밀도 습식분쇄 조건으로 만들면 이 분류에 넣을 수 있다. 매체 교반형 분쇄기는 약 60년의 역사가 있으며 그 분쇄기구에는 분쇄 매체와 분쇄 시료를 혼합, 교반함으로써 충돌, 전단, 압축, 마쇄 등의 복합 작용에 의해 분쇄한다. 분쇄 매체의 교반 방법을 달리하여 많은 분쇄기가 개발되고 있다. 그림에서 나타난 분쇄기는 교반축의 중심부에서 슬러리 모양으로 공급한 분쇄 시료를 로터의 회전에 의해 분쇄 매체의 불과 교반 혼합하고 분쇄해 가는 방법이다. 분쇄 시료가 흐르는 방향이 불이 받는 원심력 방향과 일치하기 때문에 불에서 받는 전단력도 커지고 불과 분쇄 시료입자의 충돌 확률도 높아진다.

그밖에 광석, 암석, 슬래그 등의 경질 원료의 분쇄에 대해서는 분쇄 매체로 불이나 로드(rod)를 사용하지 않고, 크고 단단한 광석 자체를 분쇄 매체로 사용하는 자생 분쇄기(Autogenous grinding mill)가 있다.

분쇄는 단순히 고체를 파괴하는 작업이므로 여기서 소개한 것 이외에 많은 종류의 분쇄기가 개발되어 사용하고 있다. 특히 취급하는 입자크기가 작아지는 미분쇄기, 초미분쇄기에 기술개발이 현저하다. 일반적으로 분쇄기 내에 있는 분쇄 시료 질량은 일정하다고 생각해도 좋으며 전체 입자 개수는 입자 크기의 감소와 함께 입자크기의 3제곱에 반비례하여 증가한다. 그렇기 때문에 나노입자 크기의 제조할 목적으로 한 초미분쇄기의 개발 및 분쇄 조작에 대해서는 단시간에 분쇄 시료 입자와 분쇄 매체의 충돌 횟수를 증가시키는 연구가 필수적인 조건이다.

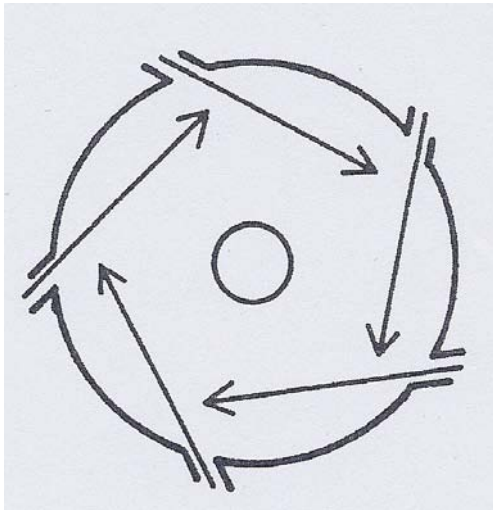


Fig. 1-10. 제트 밀

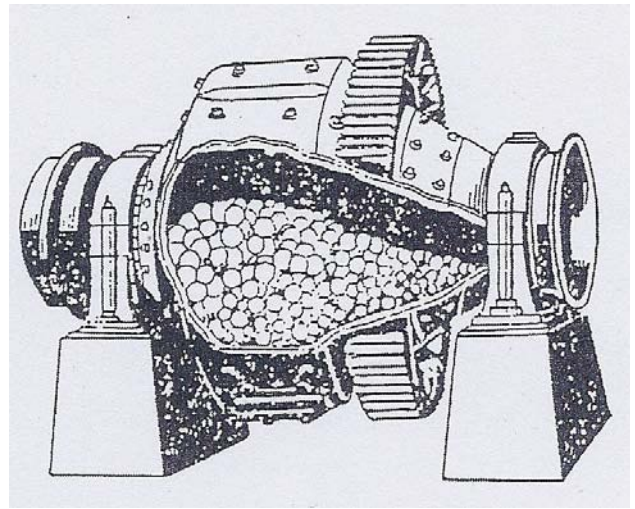


Fig. 1-11. 코니컬 볼밀

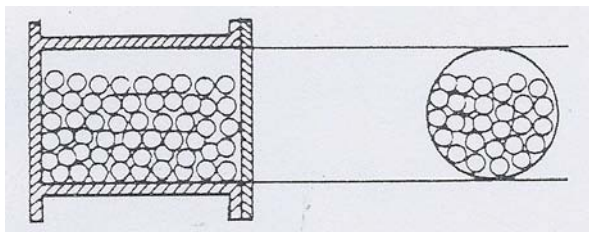


Fig. 1-12. 진동 밀

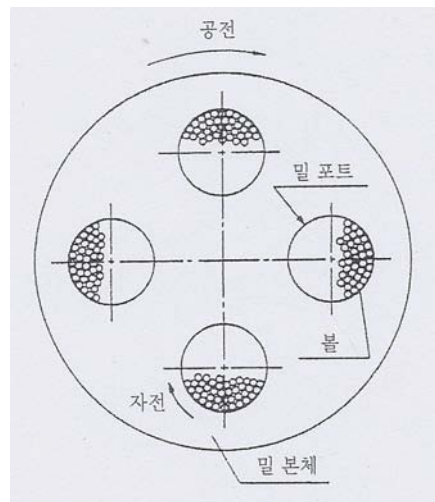


Fig. 1-13. 유성 밀

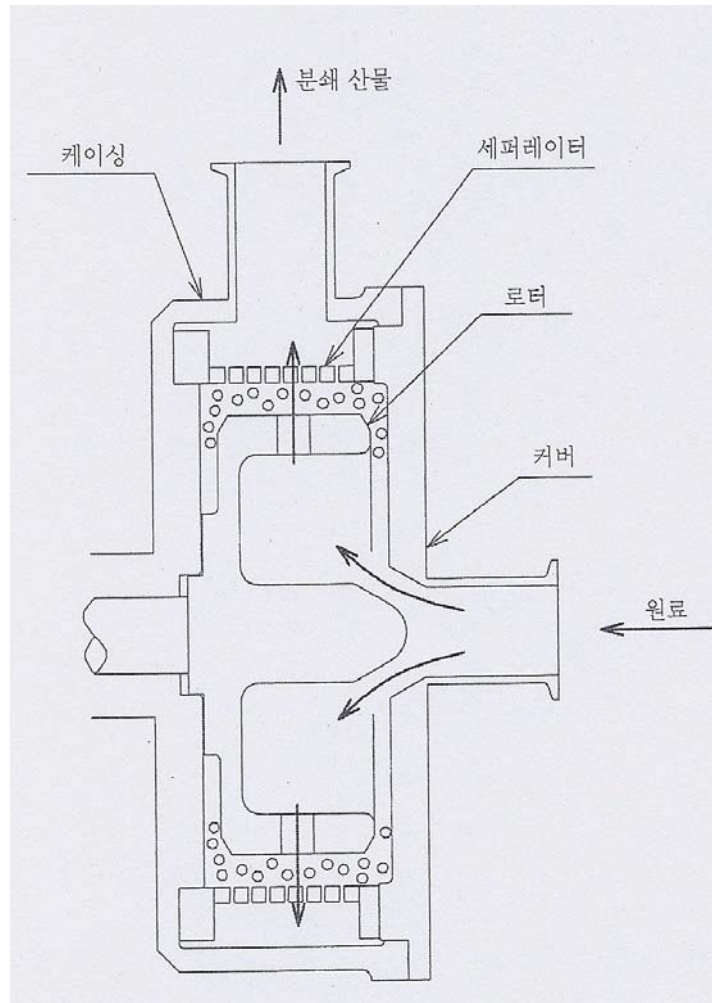


Fig. 1-14. 매체 교반형 밀

다. 진동밀(Vibration mill) 특성

본 연구에서는 제련산업 부산물인 페로니켈 슬래그를 농업용으로 이용하기 위한 생산기술에서 가정 첫 단계가 암석 덩어리인 슬래그를 파쇄하는 과정이다. 산업용에서 활용되고 있는 광물질 미분쇄는 1~100 μ m 크기의 입자로 구성되어 있는 경우가 많다. 입자의 크기에 따른 분쇄기 분류에 의한 미분쇄(fine grinding)하는 분쇄기는 롤러밀, 볼밀, 센트리퓨질 밀, 제트밀, 진동밀 등이다. 이들 중에서 사용 역사가 오래되며, 소형화가 쉽고, 분쇄기 운전이 비교적 간단한 진동밀(Vibration mill)이 파쇄 공정연구에 적합할 것으로 판단되어 Batch type의 진동밀을 구매하여 파쇄실험에 활용하였다.



MODEL NAME	TOTAL VOLUME	JAR Q'TY	DRIVING UNIT	POWER	CAPACITY
WBTM-10	9ℓ * 2 = 18ℓ	2SET	BELT&JOINT 2.5G 6/2	0.75KW/2.2KW 220v/60Hz 3상	1.5ℓ ~3.5ℓ /BATCH

Fig. 1-15. Batch type의 진동밀 및 주요 사양

진동밀의 역사는 1910년 독일의 Fasting이 특허를 취득한 것이 시작이며 1930년대에 독일에서 활발히 연구 개발이 이루어졌다. 일본에서는 1961년 처음으로 상업생산을 시작해서 현재까지 다양한 산업에 활용되고 있다. 진동 밀은 넓은 의미로 볼밀에 속하지만 분쇄 매체를 넣는 용기(분쇄기몸통)를 회전하지 않고 진동시킨다는 점이 가장 큰 차이점이다. 강제 진동에 의해 분쇄통 내의 에너지 전달이 이루어지고 분쇄매체(볼 또는 로드)와 분쇄매체, 분쇄매체와 분쇄통 벽면이 격렬하게 충돌, 전단, 마찰의 복합 운동을 반복하여 단시간에 미분쇄가 이루어진다. 분쇄형태(파쇄과정)는 원료 특성에 따라 다양하지만 대략 4가지 패턴으로 나누어진다고 보고하고 있다(Fig. 1-3.). 또한 볼밀에 비해 분쇄매체의 충전율은 2배에 가깝고 분쇄매체도 소구경이 사용되며, 강제 진동에 의해 압도적인 충격 횟수가 발생한다. 이 때문에 분쇄시간은 볼 밀에 비해 1/4~1/20정도 단축된다고 알려져 있다(Table 1-2.).

그리고 해머식 등의 고속 회전에 의한 미분쇄기나 날(커터)로 분쇄하는 분쇄기는 분쇄기구의 마모가 발생하면 분쇄성능이 현저하게 저하하는 사례는 흔히 볼 수 있으나, 진동밀은 그 점에서 장기간에 걸쳐 안정적으로 성능이 안정된 분쇄기라 할 수 있다. 롤러 밀, 제트 밀 등의

Table 1-2. 불밀과 진동밀의 성능 비료

원료명	목적	불밀 데이터	진동 밀 데이터
질화 알루미늄	내수막처리	4시간	30분
미분 흑연	분쇄	용적비중 0.2이상 안됨 4시간 분쇄	30분 - 용적비중 0.27 60분 - 용적비중 0.31
미분 탄소	용적 밀도 증대	15분	2분 40초
질화 규소	분쇄	4시간 Dp50% 1.0 μ 8시간 Dp50% 0.7 μ	1시간 Dp50% 0.7 μ
석탄분	분쇄	30시간 2.7 μ	4시간 2.8 μ
알루미나 + 금속	혼합	24-48시간	2시간
난연제	분쇄	72시간 -5 μ 90%	4시간 -5 μ 80%
약물 + 첨가제	혼합 분쇄	24시간	8시간
페로알로이	분쇄	7~8시간 -70 μ 20~30%	500g/min(연속식) -70 μ 91.8%
금속규소	혼합	8시간 혼합	15분 혼합

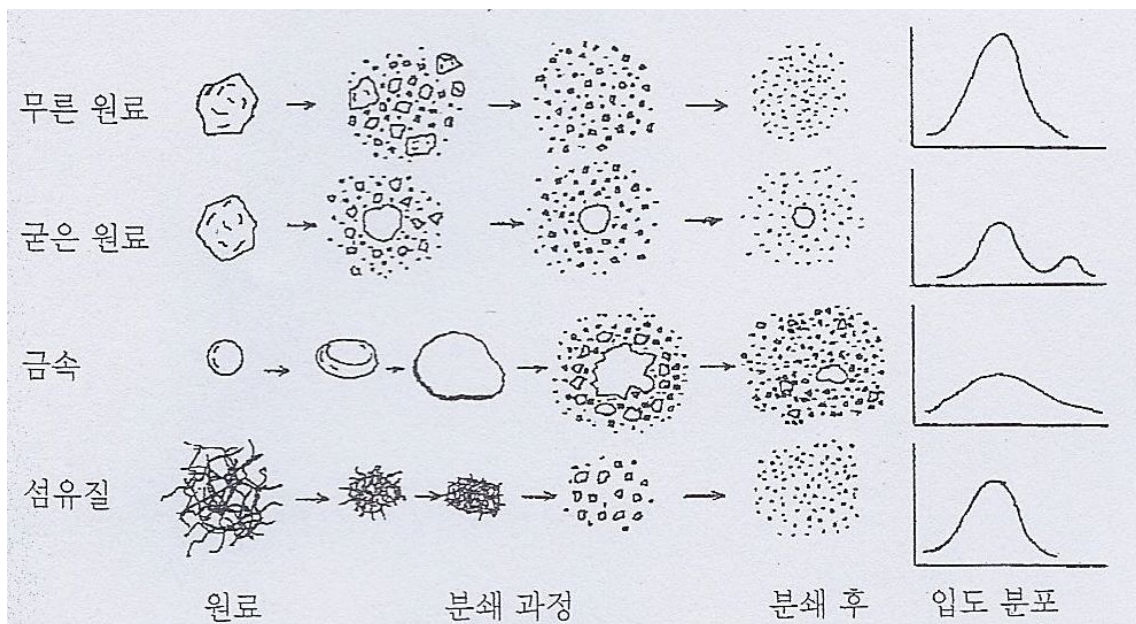


Fig. 1-16. 진동밀의 각종 분쇄 형태

분쇄기는 분쇄산물을 포집하는 집진기를 필수적으로 갖춰야 하지만, 진동밀은 원료의 입구에서 출구까지 완전 밀폐식이어서 분진 발생이 없고, 배출을 위한 집진 장치도 필요하지 않다. 밀폐구조이기 때문에 불활성 가스 등의 봉입이 가능 하여 폭발, 산화, 변색 등을 피해야 하는 특수 분쇄가 용이하며, 건식분쇄와 용매를 첨가한 습식분쇄를 같은 기계에서 쉽게 수행할 수 있다. 분쇄 이외의 특수용도에 대한 응용 범위가 넓어서 서로 다른 미립자를 혼합하는 용도, 소성이나 건조 후에 응집하는 물질의 해쇄, 분산하는 용도, 분말의 용적비중을 증대시킬 목적으로 사용가능하며, 입자 형상의 예각부를 제거함으로써 유동성을 부여하는 용도로 사용가능하다. 그리고 입자에 기계적 에너지를 부여하여 화학 반응성을 증대시키는 메카노케미칼 효과와 금속입자에 에너지를 전달하여 원자 배열을 교란하고 결정 격자의 왜곡현상을 이용하여 합금화 수행하는 메커니컬 알로잉법에도 활용 되고 있다⁷⁾. 이러한 특징 때문에 분체를 필요로 하는 다양한 분야에서 다양한 원료에 적용된다. 그러나 유일하게 다루기 힘든 원료는 고무질, 피혁, 플라스틱 등 충격 에너지를 흡수하여 변형하지 않는 원료이다.

진동 밀을 사용할 때는 분쇄목적, 분쇄효율, 기계특성 원료, 원료 물성 등 다양한 요인을 고려하여 운전조건을 결정하여야 한다.

라. 최적 분쇄를 위한 고려조건

본 연구에서는 사용된 페로니켈 슬래그를 농업용으로 이용하기 위한 분쇄시 고려해야 할 조건이 있다. 분쇄비의 절감, 분쇄효율의 최대화, 분쇄된 입자의 형상 및 입도 분포의 효과적인 제어를 위해서는 분쇄기의 특성과 분쇄 메카니즘을 잘 파악 하여야 한다. 일반적으로 진동밀의 분쇄 메카니즘에 관여하는 인자는 크게 분쇄매체의 영향과 분쇄방식의 영향으로 구분할 수 있다. 분쇄매체의 영향으로는 크게 분쇄매체의 종류, 크기, 충전율, 밀의 회전속도, 밀의 크기 및 밀의 배치방식 등이 있으며, 분쇄방식의 영향으로는 습식 및 건식 방법으로 구분할 수 있다.

본 연구에서 주로 검토한 진동밀의 분쇄에서 주요 고려 항목은 다음과 같다.

(1) 건식분쇄

분쇄는 건식법과 습식법에 의한 분쇄로 구분되는데 일반적으로 습식법에 의한 분쇄가 건식법에 비해 분쇄효율이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 분쇄산물을 마른 상태에서 이용하는 경우에는 습식분쇄 이후 건조, 탈수 및 동결 하는 조작이 필요하게 되어 공정 전체가 복잡해지고 비용이 증가된다. 즉 건조상태의 미분체를 얻으려면 건식 분쇄로 수행하는 것이 공정상으로도 경제적으로나 유리하다²⁾. 분쇄방식에 있어서 습식분쇄를 선정하는 경우는 슬러리의 농도 및 점도, 분쇄 매액의 영향 등에 분쇄 효율이 결정되며 특히, 슬러리의 농도는 분쇄 처리량과 밀접한 관계가 있어 일반적으로 슬러리의 충전량이 적고 피분쇄물의 농도가 낮을수록 분쇄 효율이 증가하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 분쇄 과정, 분쇄물의 보관, 관리 및 후속 공정의 용이성 등을 고려하여 건식분쇄방법으로 분쇄 특성을 고찰하였다.

(2) 연속식과 배치식 방법

연속식은 조작이 간단하여 자동화와 에너지 절약화가 쉬우므로 보통 연속식으로 검토하는 경우가 많다. 그러나 배치식과 큰 차이점은 분쇄물이 분쇄몸통 내에서 체류시간의 차이가 발생하는 점이다. 평균 체류 시간에 대해 일찍 배출되는 분체도 있지만 더디게 배출되는 분체도 있다. 따라서 연속식은 분쇄물의 입도 폭이 배치식보다 약간 넓어지는 경향이 있다. 분쇄 입도는 원료, 사용 목적 등에 의해 다양해지지만 연속식은 분쇄 입도가 20~100 μm , 배치식은 10 μm 이하의 영역을 목표로 하는 경우가 많다.

본 연구에서는 페로니켈 슬래그의 분쇄 특성을 배치식 진동 밀의 체류시간에 따른 분쇄특성을 고찰하여 상업생산에 적용되는 연속식 방법의 기초 자료로 활용 하고자 하였다.

(3) 분쇄매체의 종류와 크기

분쇄매체의 종류와 크기는 피분쇄물의 입도 및 미립화 경향을 결정하는 중요한 인자로 작용한다. 볼밀의 경우 분쇄매체인 Ball의 크기가 감소할수록 분쇄 효율이 크게 감소한다. 이는 볼밀의 경우 분쇄에 사용된 Ball 자체가 가지는 무게에 따라 분쇄에 영향을 미치는 분쇄매체의 최소 크기의 한계가 존재함을 의미하는 결과로 이러한 분쇄매체 크기의 최소 한계는 분쇄매체의 재질 및 자체 비중에 의해 분쇄 효율이 결정되는 것으로 예측할 수 있다. 이는 볼밀과 달리 원심가속도가 크게 부여되는 진동 밀 혹은 유성 밀을 사용한 분쇄의 경우 작은 입경의 분쇄매체의 사용이 가능하다는 것을 의미한다. 즉 분쇄기의 종류에 따른 분쇄 속도 및 분쇄 입자가 변하고 있음을 알 수 있는 예라 할 수 있다.

본 연구에서는 분쇄매체를 Ball과 Bar 모두 선택하여 최적의 조건을 고찰하고자 하였다.

(4) 분쇄매체의 충전율

일반적으로 볼밀의 경우 밀 내부 용적의 30~40% 이며 최대 55%를 초과하지 않는 것으로 알려져 있고, 연속식 분쇄의 경우 충전율은 약 30% 이내로 알려져 있다. 특히 볼밀의 경우 분쇄매체의 충전율이 높아지면 분쇄속도가 극히 저하되는 현상이 종종 관찰되는데 이는 분쇄매체의 충전율이 증가할수록 회전하는 밀의 내벽을 따라 분쇄매체가 동시에 회전하기 때문이다. 따라서 분쇄매체의 충전율은 볼밀의 회전속도와 연계되어 있다.

진동밀의 분쇄 매체의 충전율이 분쇄 속도 및 분쇄 효율에 미치는 영향에 대한 연구 보고는 많지 않지만, 충전율이 40%까지는 분쇄 효율에 큰 변화가 나타나지 않고 그 이상이 되면 급격히 높아져 80% 정도일 때 최대를 보인다고 보고된 적이 있다⁸⁾.

본 연구에서는 분쇄매체의 종류와 함께 충전율의 최적의 조건을 고찰하고자 하였다.

(5) 분쇄기 몸통 크기와 충돌에너지

분쇄실은 분쇄가 일어나는 장소이며 몸통 크기에 따라 분쇄실의 용적에 영향을 받으며, 부지면적이거나 장치규모 등의 작업현장요인에도 제약을 받는다. 따라서 밀 설계에서부터 여러 가지 제한된 조건을 고려하여 최적의 밀을 설계하는 것이 바람직하다. 분쇄시 발생하는 충돌에너지는 밀 직경의 증가에 따라 증대하는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 이것은 밀 직경의 증가에 따른 볼 투입량의 증가와 볼 낙하 거리의 증가의 영향이다. 또한 충돌에너지 Ei 는 밀 직경 Dm 의 a 제곱에 비례하는 것이 확인되었고(Fig. 1-17.), 볼 충전율과 지수 a 의 관계는 Fig. 1-18.과 나타난다.

$$Ei \propto Dm^a$$

아래 그림에서 충돌에너지는 밀 직경의 약 2.3~2.6 제곱에 비례하는 것을 알 수 있다. 이것은 Higg(1972)등이 실험에 의해 구한 2.5제곱, Coghill의 2.6제곱 및 Hukki의 2.5~2.75제곱에 비례한다는 결과와 아주 잘 부합하며, 또한 볼 충전율도 지수 a 에 크게 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

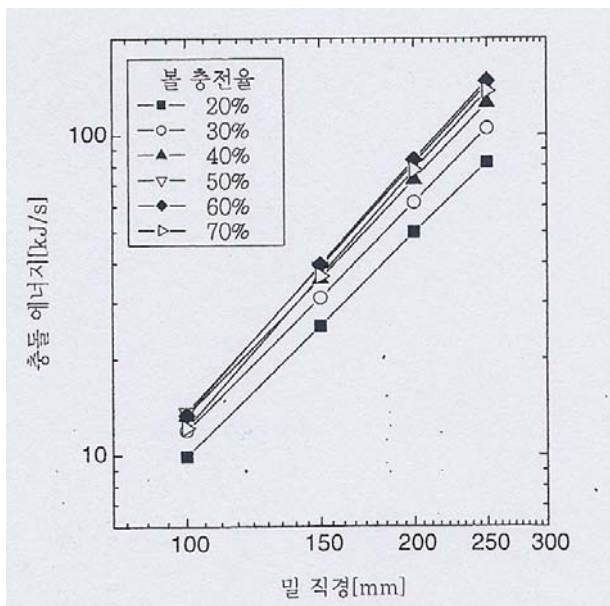


Fig. 1-17. 진동밀의 각종 분쇄 형태

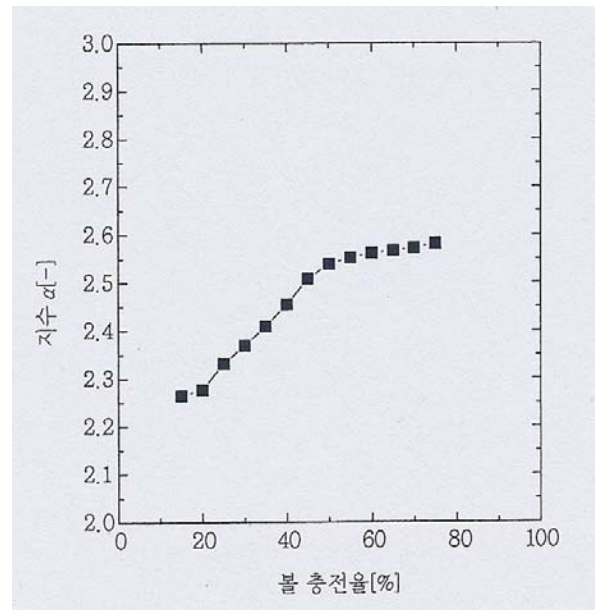


Fig. 1-18. 진동밀의 각종 분쇄 형태

(6) 진동 강도, 분쇄속도, 동력

진동 밀의 진동 강도 G 는 중력 가속도 g 의 배율로 표시된다. 당연히 매체에 강한 진동 강도 G 를 부여하면 분쇄력을 높일 수 있다⁸⁾.

$$G = \frac{r \cdot w^2}{g} \quad (1)$$

G : 진동 강도

r : 편진폭(cm)

w : 각속도 $2\pi N/60$ (rad/sec)

N : 1분당 회전수(rpm)

g : 중력가속도($980\text{cm}/\text{sec}^2$)

식에서도 알 수 있듯이 진동 강도 G 를 높이려면 진동수를 높이거나 진폭을 크게 해야 한다. 보통 기계적인 제한도 있어 $4\sim 10G$ 범위에서 사용된다.

분쇄 속도 ds/dt 는 진폭의 3제곱, 진동수의 3제곱에 비례한다.

$$\frac{ds}{dt} \propto r^3 w^3 \quad (2)$$

s : 입자의 표면적 t : 분쇄시간

동력 P 는 진폭의 2제곱, 진동수의 3제곱에 비례한다.

$$P \propto r^2 w^3 \quad (3)$$

하지만 실제 조업에서는 진동 밀의 진동 강도와 분쇄 속도 및 동력은 분쇄기기의 구조적인 특성과 밀접하게 관련되어 있기 때문에 사용자가 임의로 조작하기 곤란하다.

3. 페로니켈 슬래그 가공 기술 개발 결과

가. 페로니켈슬래그의 특성

(1) 화학적 특성

페로니켈슬래그는 니켈광석을 1,500℃ 이상의 전기로에서 용융하여 용융된 원료의 비중차이를 이용하여 금속성분인 철과 니켈을 분리하고 남은 암석성분의 용융 슬래그를 냉각시켜 암석화 시키기 때문에 안정한 구조로 생성되어 유용하게 이용 할 수 있는 자원이다. 페로니켈 슬래그는 냉각 방법에 따라 수재, 피재, 풍쇄 및 고속원심 방법으로 제조 된다. 수재슬래그(Water-cooled Slag, Granulated Slag)는 용융상태의 슬래그에 고압의 냉각수를 분사하여 급속 냉각시킬 때 생성되는 것으로, 용융상태의 슬래그가 고압의 물에 의해 모래와 유사한 모양의 둥근 입자상태로 된다. 이를 탈수과정을 거친 후 슬래그 보관장으로 출하된다.

그리고 피재슬래그(Air-cooled Slag)는 넓은 Dry-pit에 용융상태의 슬래그 배출하여 약간의 냉각수를 살포하며 서서히 냉각시키면 슬래그의 고형화가 일어나 암석 형태의 슬래그가 생성되는데 이를 피재슬래그라 한다. 피재슬래그는 도로용 노반재, 토목용 성토, 복토재료, 아스팔트용 쇄석, 철강 제조시 부원료로 사용된다.

풍쇄(風碎)와 고속원심법(高速遠心法)은 일본의 페로니켈 공장에서 적용하고 있는 방법이다. 전기로에서 용융된 슬래그를 풍쇄기에 배출하는데 이때 공기를 세게 뿜어주면 용융슬래그가 바람에 날리게 되면서 둥근 형태의 슬래그를 형성한다. 이를 풍쇄슬래그라고 한다. 고속원심법은 용융슬래그를 고속 회전체에 흘려 넣으면 원심력에 의해 섬유(纖維)형태로 변하는데, 이를 이용하여 건축 및 농업용 인공섬유(락울)를 제조한다.

국내 페로니켈 제조공장인 SNNC에서 발생하는 슬래그는 수재슬래그와 피재슬래그이다. 슬래그 발생량은 가동 첫해인 2008년도에 약 10만톤, 2009년도는 800만톤, 2010년도도 가동율이 100%에 미치지 않아 슬래그 발생량은 약 800만톤 수준이었으며, 2011년부터 본격적인 정상가동으로 약 100만톤의 슬래그가 매년 발생할 것으로 예상된다. 수재슬래그 및 피재슬래그의 발생비율은 가동 첫해를 제외하고, 매년 수재슬래그 70%, 피재슬래그가 30% 수준으로 발생하고 있다.

Table 1-3. 페로니켈 슬래그의 발생 현황

(천톤/년)

구 분	2008년	2009년	2010년
피재슬래그	59 (58%)	177 (22%)	254 (32%)
수재슬래그	43 (42%)	624 (78%)	536 (68%)
총발생량	102 (100%)	801 (100%)	790 (100%)

*(주)효석 페로니켈 슬래그 관리 현황 자료

일반적으로 페로니켈 슬래그는 이산화규소(SiO₂) 및 산화마그네슘(MgO)이 주성분이고 그 외에 산화알루미늄(Al₂O₃), 철(FeO), 산화칼슘(CaO) 등을 함유하고 있다⁹⁾. 이러한 성분들은 일반적으로 지각 또는 보통의 암석을 구성하는 것들이다. 그리고 수재슬래그의 입경분포를 체가름 시험법으로 분석한 결과 2.5~5mm에서 가장 많이 분포하였고, 다음으로 1.2~2.5mm 입도에서 많이 분포되었다(Table 1-4). 수재슬래그의 체가름 시험 결과를 일반 건설용으로 이용되는 잔골재(모래) 표준입도와 비교한 결과 모든 시료에서 표준입도범위를 벗어나고 있었다. 이는 발생한 수재슬래그를 잔골재로 활용하기 위해서는 별도의 가공이 필요하다는 의미이다. 수재슬래그는 입도는 고압의 물로 급랭하는 과정에서 수압의 세기, 물 온도 및 공급되는 슬래그 양에 의해서 입경분포가 결정되어진다. 피재슬래그는 슬래그 피트에서 서서히 냉각되기 때문에 일정한 입도가 분포하지 않으며, 암석 덩어리 형태로 발생한다. 따라서 용도에 맞추어 파쇄하고, 입도분포를 조절하여 활용되고 있다. 슬래그의 재활용에 있어서 입경이 커지면 파쇄 및 가공비용 증가로 이어지기 때문에 용도에 맞는 적절한 입도 조절을 위해 노력해야 할 필요가 있다.

Table 1-4. 페로니켈 수재 슬래그의 입경 분포

mm	10mm이상	10~5mm	5~2.5mm	2.5~1.2mm	1.2~0.6mm	0.6~0.3	0.3~0.15mm	0.15mm이하
1차	0.0	8.9	42.2	26.0	18.1	3.9	0.7	0.2
2차	0.0	11.0	34.0	27.9	17.6	7.5	1.1	0.9
3차	0.6	19.2	36.4	21.1	15.7	5.8	0.8	0.4
4차	0.0	15.5	32.8	25.4	16.2	8.2	1.4	0.5
5차	0.0	15.2	39.6	23.4	13.1	5.9	1.4	1.3

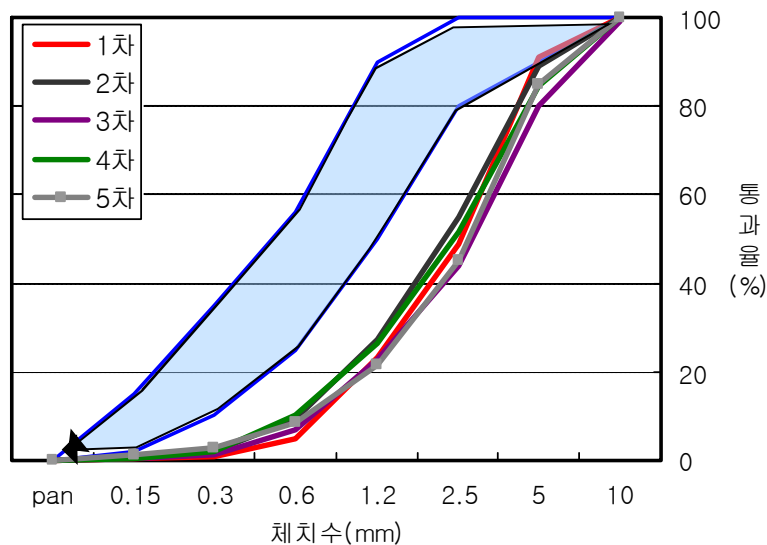


Fig. 1-19. 수재슬래그의 입도 분포 비교

수재슬래그와 괴재슬래그는 냉각방법에 의한 물리적 형상이 다를 뿐 화학성분은 차이가 없는 것으로 나타났다(Table 1-5.). 이러한 결과는 연구를 통해서 입수한 일본의 페로니켈슬래그의 화학분석과도 유사하게 나타났다. 또한 슬래그의 폐기물 공정시험기준에 의한 용출시험 결과 모두 기준 이내로 나타났다(Table 1-6.). 이는 여러 연구자들이 보고한 용출수에 의한 유해물질은 검출되지 않는다고 보고한 것과 동일한 결과였다.

따라서 본 연구에 원료로 적합한 슬래그는 가공 및 파쇄적인 측면에서 페로니켈 수재슬래그가 유리할 것으로 판단되었다.

Table 1-5. 페로니켈 슬래그의 화학성분 (단위 : %)

구 분		SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	NiO	CaO	MnO	Cr ₂ O ₃	MgO/SiO ₂
국 내	괴재슬래그	55.2	33.4	3.0	1.8	0.12	0.61	0.42	0.8	0.605
	수재슬래그	56.0	33.3	2.2	1.9	0.05	0.52	0.37	0.8	0.595
일 본	괴재슬래그	53.5	35.5	1.6	1.5	0.05	1.65	0.38	0.8	0.66
	풍쇄슬래그	42.9	33.6	0.8	1.8	0.06	1.93	0.40	1.0	0.78

Table 1-6. 페로니켈 슬래그의 폐기물 유해성분 함량 (단위 : mg/L)

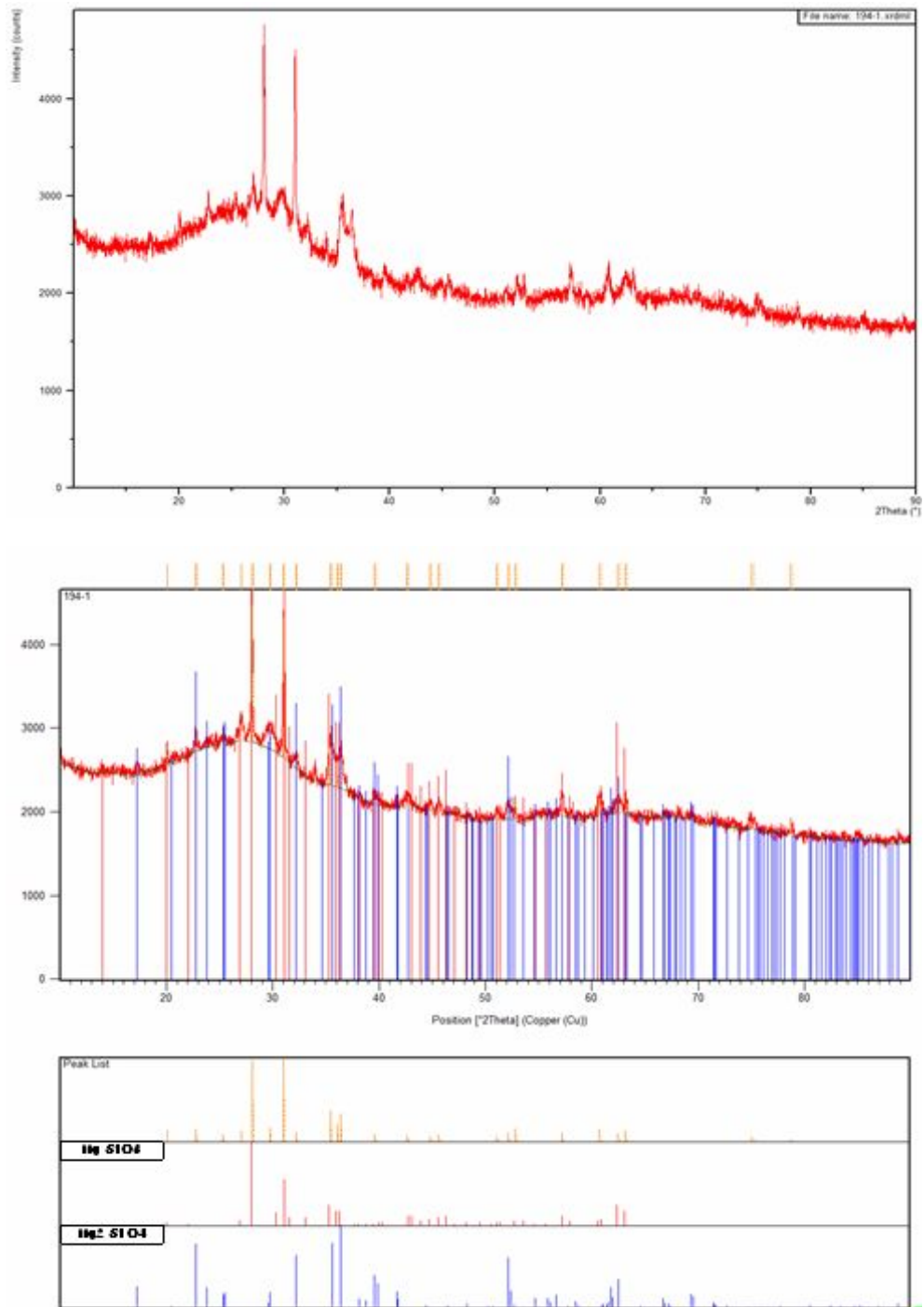
구 분		Pb	Cu	As	Hg	Cd	Cr ⁶⁺	CN ⁻
국 내	괴재슬래그	0.12	0.024	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨
	수재슬래그	0.04	0.016	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨
일 본	괴재슬래그	0.09	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨
	풍쇄슬래그	0.03	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨
기 준		3	3	1.5	0.005	0.3	1.5	1

(2) 광물학적 특성 (XRD 및 SEM 분석)

실험에 사용된 페로니켈슬래그의 화학성분은 (Table 1-5.)와 같이 수재슬래그와 피재슬래그 모두 SiO_2 , MgO , FeO 및 Al_2O_3 가 주요 성분 이었다. 즉 냉각방법에 따른 슬래그의 화학 성분은 변화가 없는 것으로 나타났으나, 분쇄 특성에 영향을 미치는 주요 광물의 종류 및 함량을 검토하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였다. 그 결과는 Fig. 1-20. Fig. 1-21.과 결과와 이 슬래그의 주요 구성은 MgSiO_3 와 Mg_2SiO_4 인 것으로 확인되었다. 하지만 수재슬래그는 Enstatite의 MgSiO_3 와 Forsterite의 Mg_2SiO_4 로 구성 되어 있는 반면, 피재슬래그는 Clinoenstatite의 MgSiO_3 , Proto-enstatite의 MgSiO_3 와 Forsterite의 Mg_2SiO_4 로 구성되어 있었다. 뿐만아니라 피재슬래그에는 수재슬래그에 나타나지 않는 Dicalcium magnesium disilicate, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 광물상이 검출되었다. 즉 슬래그를 구성하는 무기성분들이 용융상태에서 고체상태로 냉각되면서 냉각속도에 따라 생성되는 광물상의 종류가 다른 것을 확인할 수 있었다. 냉각속도가 빠른 수재슬래그보다 냉각속도가 느린 피재슬래그에서 다양한 광물상을 나타내었다. 이는 분쇄 특성뿐만 아니라 슬래그의 용해 및 침출특성에도 밀접한 관련이 있을 것으로 판단되었다.

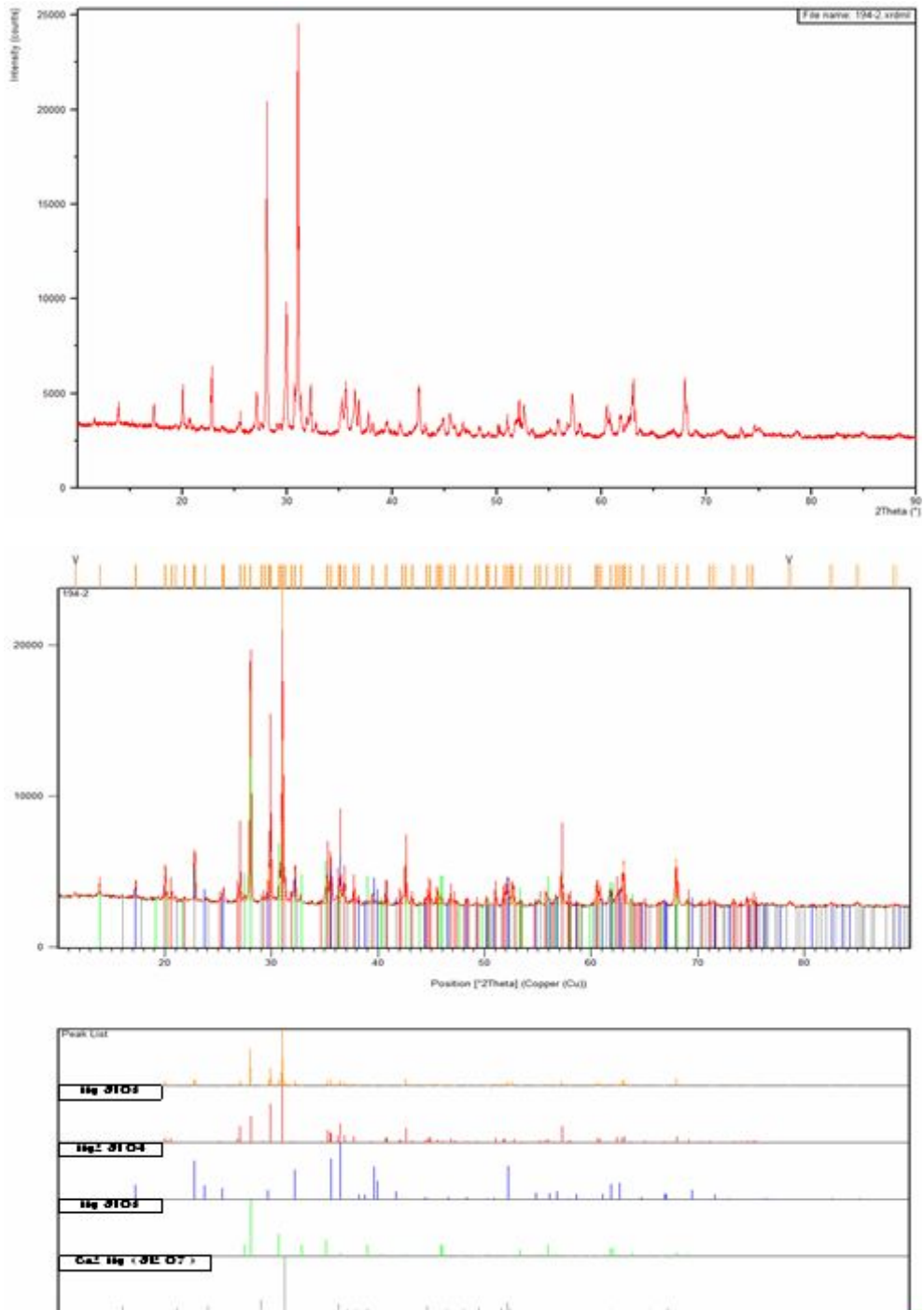
또한 수재슬래그와 피재슬래그의 X-선 회절 분석 결과 수재슬래그에서 회절선의 피크강도가 불규칙하고 변화폭이 다양하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 결정구조의 전형적인 회절선 패턴으로써 수재슬래그의 결정구조가 비정질 구조임을 판단할 수 있었다. 비정질 구조는 가공성이 좋고 분해 및 용출 등의 반응성도 좋은 것으로 알려져 있다.

동시에 일본 페로니켈슬래그의 광물상도 비교하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였다(Fig. 1-22. Fig. 1-23.). 그 결과 일본 야금의 페로니켈슬래그(상품명: 나스샌드)에서는 Clinoenstatite의 MgSiO_3 와 Enstatite의 MgSiO_3 의 결정상이 관찰되었고, 일본 대평양금속의 페로니켈슬래그(상품명: 팜코크라스트)에서는 Clinoenstatite의 MgSiO_3 의 결정상만으로 구성되어 있었다. 기존 선행 연구자료에 의하면 일본 전기로 피재슬래그는 Enstatite의 MgSiO_3 와 Forsterite의 Mg_2SiO_4 로 구성 되어있는 반면, 전기로 수재슬래그는 Forsterite의 Mg_2SiO_4 의 결정상으로만 구성되었다고 보고한 결과와 상이하였다. 이것은 일본내 페로니켈 제조공장이 3곳 운용중인데 각 제조공장마다 주요 제조방법과 슬래그 제조방법이 상이하기 때문으로 추측되어진다. 특히 일본 야금의 페로니켈슬래그(상품명: 나스샌드)는 전기로 방식이 아닌 로타리킬른 제조방식이기 때문에 슬래그의 결정구조도 상이할 것으로 추측되어진다. 이 분야의 연구는 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 판단되었다.



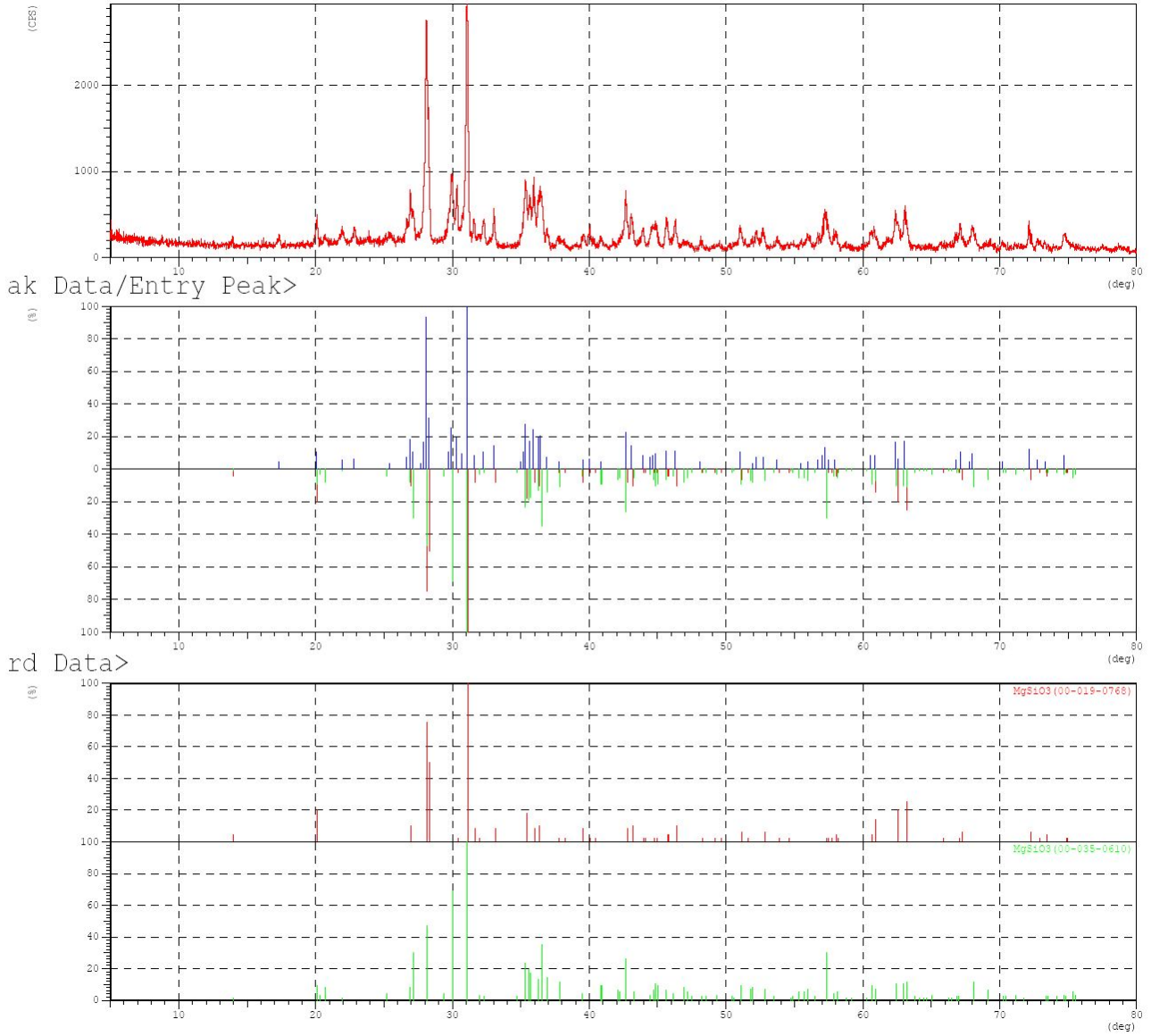
Enstatite, ordered MgSiO_3
 Forsterite ferroan Mg_2SiO_4

Fig. 1-20. 페로니켈 수재슬래그(Water-cooling)의 XRD 분석결과



Clinoenstatite, syn	MgSiO ₃
Forsterite, syn	Mg ₂ SiO ₄
proto-enstatite	MgSiO ₃
Dicalcium magnesium disilicate	Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)

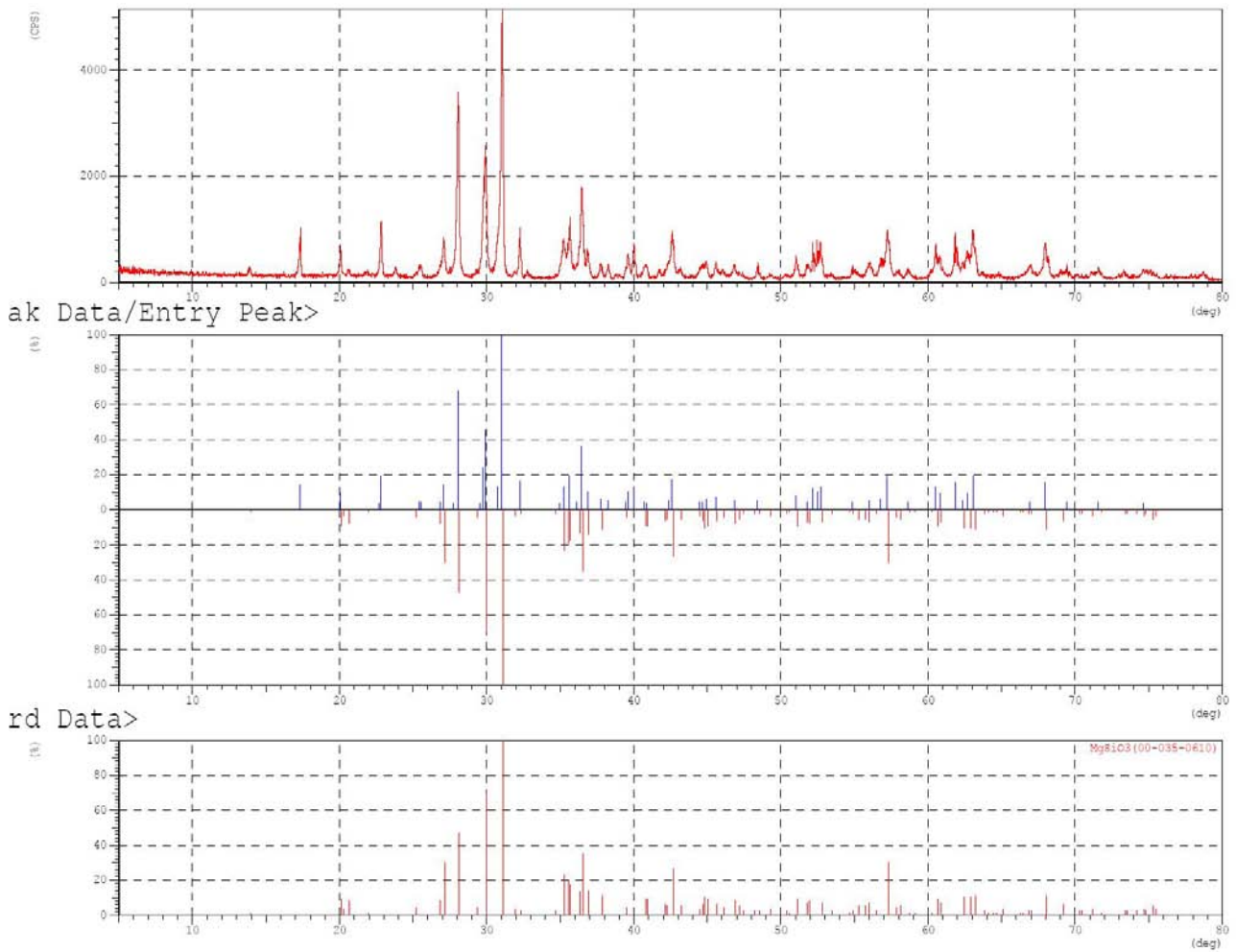
Fig. 1-21. 페로니켈 피재슬래그(Air-cooled)의 XRD 분석결과



Clinoenstatite, syn
enstatite, syn

Mg Si O₃
Mg Si O₃

Fig. 1-22. 일본 야금의 페로니켈슬래그(제품명: 나스샌드) XRD 분석결과



Clinoenstatite, syn

Mg Si O_3

Fig. 1-23. 일본 대평양금속 페로니켈슬래그(제품명: 팜코크라스톤) XRD 분석결과

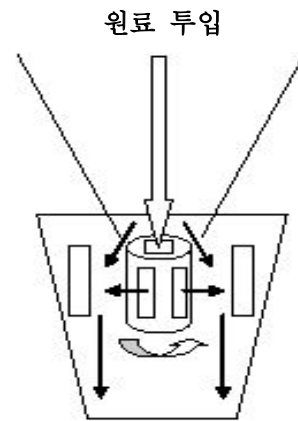
나. 페로니켈 슬래그의 조분쇄 특성

(1) 다양한 분쇄기의 파쇄 능력 비교

본 연구에서는 물리적 방법으로 건식 분쇄공정을 채택하여 제련산업 부산물인 페로니켈 슬래그를 농업용으로 이용하기 위한 생산기술 및 공정을 확립하고, 다양한 분쇄기의 조분쇄 능력을 비교하기 위하여 분쇄기를 보유한 현장을 직접 방문 또는 구매(임차)하여 페로니켈슬래그의 파쇄(조쇄, 중쇄) 특성과 파쇄 제품의 특성을 파악하였다.

(가) 임팩트 크러셔

- ① 시험 일자 : 2010년 10월 29일 (금)
- ② 시험 장소 : 경기도 화성시 금호ENG
- ③ 기기의 구성 및 원리



회전하는 충격판과 고정 반발판 및 상호 충돌에 의한 충격 파쇄

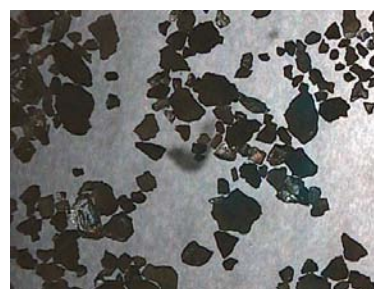
④ 주요 시험 내용

- 페로니켈 수재슬래그 600 μm 이상을 투입하여 파쇄기의 회전수 3450RPM으로 조정함.

⑤ 분쇄 후 입경 분포

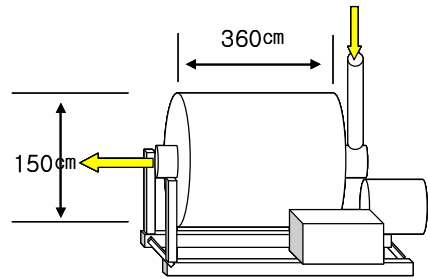
입경	1000 μm 이상	1000~600 μm	600~355 μm	355~125 μm	125 μm 이하
분포(%)	24.3	26.5	17.5	22.2	9.4

⑥ 분쇄 후 제품 입형



(나) 볼 밀(튜브 볼밀)

- ① 시험 일자 : 2010년 10월 30일 (토)
- ② 시험 장소 : 강원도 영월군 토고산업
- ③ 기기의 구성 및 원리



회전하는볼에 의한 충격, 압축과 쇄와 마쇄

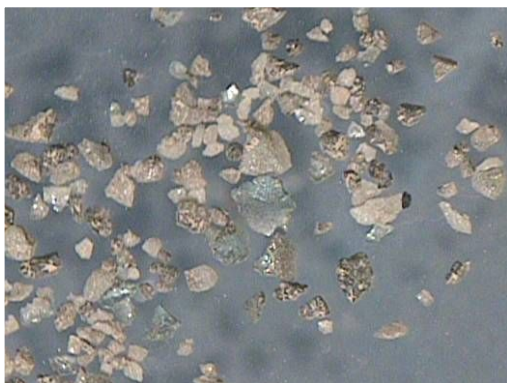
④ 주요 시험 내용

- 페로니켈 수재슬래그(600 μ m over) 3톤과 Ball(70mm) 6톤을 투입하여 40분 분쇄
- 회전수 28RPM

⑤ 분쇄 후 입경 분포

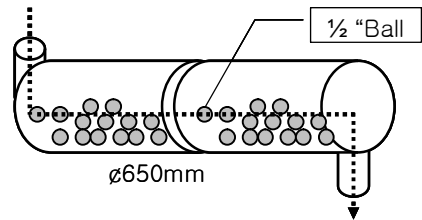
입경	1000 μ m 이상	1000~600 μ m	600~355 μ m	355~125 μ m	125 μ m 이하
분포(%)	38.4	22.6	11.0	14.0	14.0

⑥ 분쇄 후 제품 입형



(다) 진동 밀(연속식 수평형)

- ① 시험 일자 : 2010년 11월 4일 (목)
- ② 시험 장소 : 충남 천안시 용비기계
- ③ 기기의 구성 및 원리



분쇄 매체에 끼인 입자의 충격
파쇄 및 마쇄

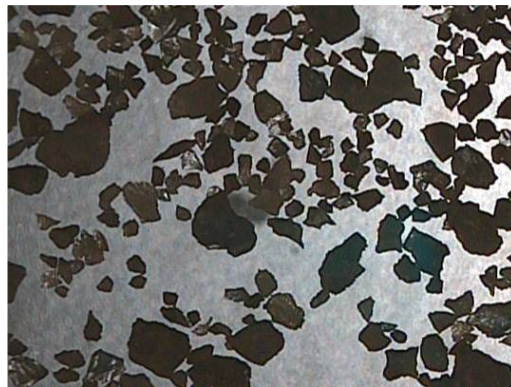
④ 주요 시험 내용

- 수평형 $\phi 650$ 진동밀, 분쇄매체 Ball(1/2'), 페로니켈 수재슬래그(600 μm over)연속 분쇄

⑤ 분쇄 후 입경 분포

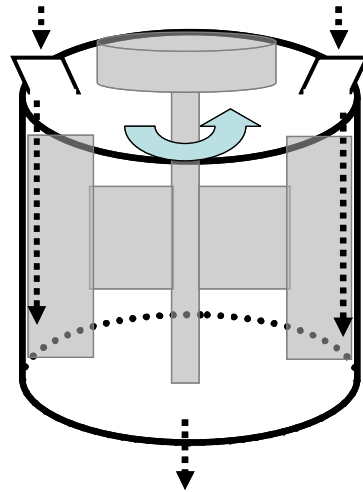
입경	1000 μm 이상	1000~600 μm	600~355 μm	355~125 μm	125 μm 이하
분포(%)	33.9	29.3	12.2	11.4	13.3

⑥ 분쇄 후 제품 입형



(라) 임팩트 밀(PUZ 밀)

- ① 시험 일자 : 2010년 12월 11일 (토)
- ② 시험 장소 : 밀 반입(임차) 후 공장내 설치
- ③ 기기의 구성 및 원리



회전하는 충격판과 고정 반발판 및 상호 충돌에 의한 충격 파쇄

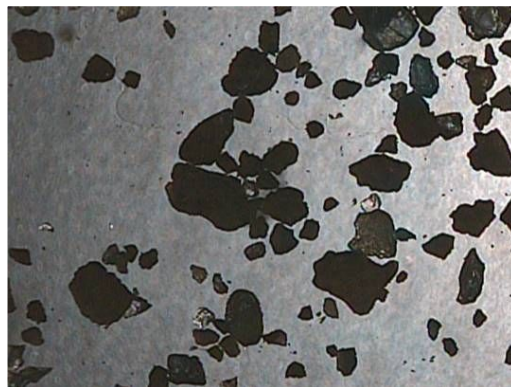
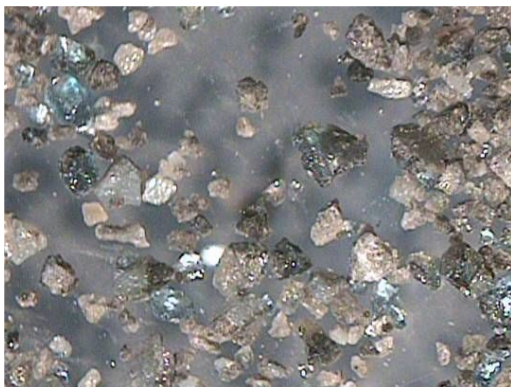
④ 주요 시험 내용

- 페로니켈 수재슬래그(600 μm over) 투입, 회전수 460RPM

⑤ 분쇄 후 입경 분포

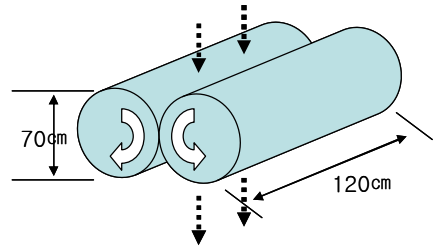
입경	1000 μm 이상	1000~600 μm	600~355 μm	355~125 μm	125 μm 이하
분포(%)	47.0	46.5	4.3	1.3	0.9

⑥ 분쇄 후 제품 입형



(마) 롤 크러셔(롤 밀)

- ① 시험 일자 : 2010년 12월 27일 (월)
- ② 시험 장소 : 강원도 영월군 토교산업
- ③ 기기의 구성 및 원리



회전하는 롤 사이에 분쇄 시료를 물려 넣고 압축 파쇄

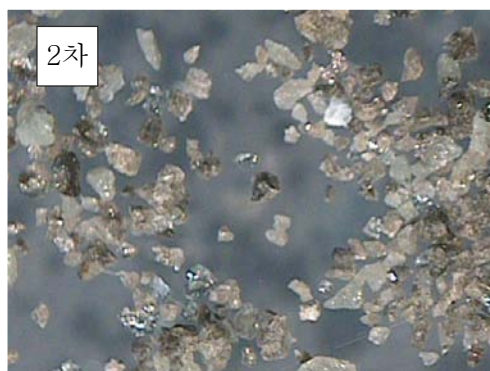
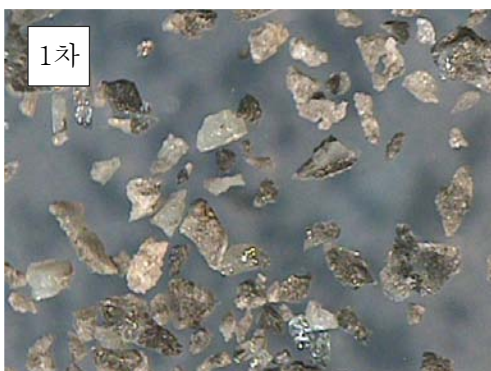
④ 주요 시험 내용

- 페로니켈 수재슬래그(600 μ m over) 3톤, 회전수 90RPM

⑤ 분쇄 후 입경 분포

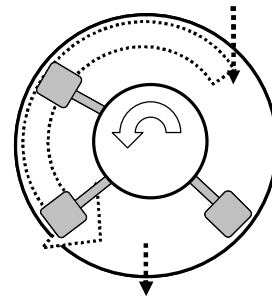
입경	1000 μ m 이상	1000~600 μ m	600~355 μ m	355~125 μ m	125 μ m 이하
1차	27.2 %	23.5 %	17.0 %	20.1 %	11.2 %
2차	1.8 %	14.3 %	22.1 %	40.8 %	20.9 %

⑥ 분쇄 후 제품 입형



(바) 해머 밀

- ① 시험 일자 : 1차 - 2009년 12월 4일 (금)
 2~4차 - 2010년 12월 29일 (수) ~ 2011년 1월 20일 (목)
- ② 시험 장소 : 1차 - 경기도 평택시 (주)우리
 2~4차 - 밀 반입(구매) 후 공장내 설치
- ③ 기기의 구성 및 원리



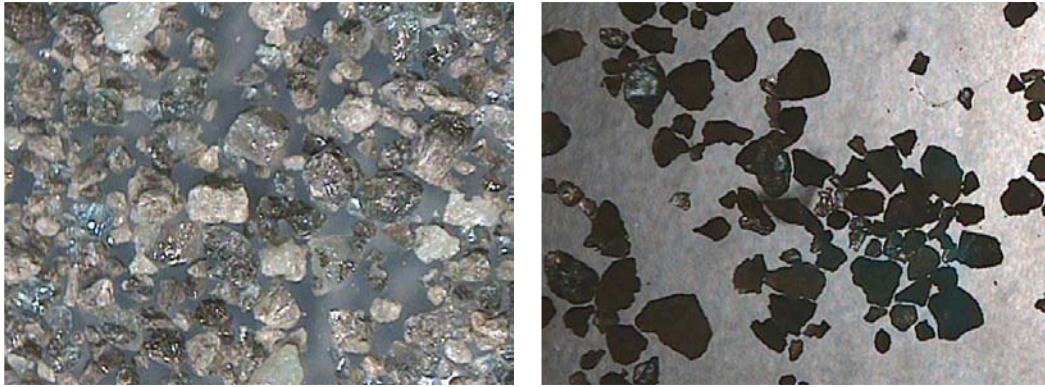
고속 회전하는 해머로 충격, 전단 파쇄, 커팅

- ④ 주요 시험 내용
 - 페로니켈 수재슬래그(600 μ m over) 분쇄
 - 함마 마모 주기 및 교체 분쇄
 - 회전수 조정 후 분쇄

⑤ 분쇄 후 입경 분포

입경	1000 μ m 이상	1000~600 μ m	600~355 μ m	355~125 μ m	125 μ m 이하
1차	37.0 %	21.9 %	13.4 %	17.8 %	9.9 %
2차	57.6 %	37.0 %	3.2 %	1.5 %	0.6 %
3차	51.9 %	42.3 %	4.0 %	1.4 %	0.5 %
4차	48.1 %	36.3 %	7.9 %	5.7 %	1.9 %
5차	41.6 %	38.7 %	8.1 %	7.7 %	3.9 %

⑥ 분쇄 후 제품 입형



(아) 종합 결과

페로니켈 슬래그를 농업용으로 이용하기 위한 생산기술 및 공정을 확립하기 다양한 분쇄기의 조분쇄 능력을 비교하기 위하여 많은 시간과 비용을 투자하여 각종 분쇄기를 보유한 현장을 직접 방문 또는 구매(임차)하여 페로니켈슬래그의 파쇄 입도분포와 제품의 입형을 파악한 결과는 Table 1-7.과 같다. 조쇄(중쇄) 능력, 대형화, 작업성 및 소모비용 등을 고려해 볼 때 미분화를 위한 페로니켈슬래그의 파쇄기는 롤밀과 진동밀이 적합할 것으로 판단되었다. 아울러 각 분쇄기의 평가는 연구자의 주관적이고 상대적임을 밝혀둔다.

Table 1-7. 다양한 분쇄기의 페로니켈 슬래그의 조파쇄 비교 결과

입경 종류	조(중)쇄 능력	작업성	대형화	설치비용	소모비용	제품입형	비 고
임팩트밀	●	△	●	△	△	▲	현장방문
볼밀	●	△	◎	×	△	◎	현장방문
진동밀	△	●	△	●	◎	◎	현장방문
PUZ밀	×	△	△	●	●	●	임 대
롤밀	●	●	●	△	◎	×	현장방문
해머밀	×	●	×	◎	×	●	구매, 현장방문

(◎: 매우 좋음, ●: 양호, △: 보통, ▲: 나쁨, × 매우나쁨)

다. 페로니켈 슬래그의 미분쇄 특성

(1) 진동밀에 의한 분쇄 특성

산업용에서 활용되고 있는 광물질 미분쇄는 1~100 μm 크기의 입자로 구성되어 있는 경우가 많다. 입자의 크기에 따른 분쇄기 분류에 의한 미분쇄(fine grinding)하는 분쇄기는 롤러밀, 볼 밀, 센트리퓨질 밀, 제트밀, 진동밀 등이다. 이들 중에서 사용 역사가 오래되며, 소형화가 쉽고, 분쇄기 운전이 비교적 간단한 진동밀(Vibration mill)이 파쇄 공정연구에 적합할 것으로 판단되어 Batch type의 진동밀을 구매하여 파쇄실험에 활용하였다.

실험조건은 슬래그의 결정상이 비정질 구조이며, 입도가 균일하고 운반 및 가공 조건이 편리한 수재슬래그를 원료로 사용하였으며, 분쇄매체를 Ball과 Bar로 달리하고, 분쇄원료의 체류시간을 달리하여 각 조건에 따른 분쇄효과를 알아보려고 하였다.

먼저 조과쇄하지 않은 수재슬래그에 분쇄매체로 Bar와 Ball를 넣고 체류시간을 증가하여 분쇄하였을 경우, Bar를 분쇄매체로 사용하였을 경우 분말도가 약간 양호하게 나타났다(Fig. 1-24). 이것은 가공하지 않은 수재슬래그의 입경에는 분쇄매체의 질량이 높고 충돌 에너지가 높은 Bar가 적합하기 때문이다.

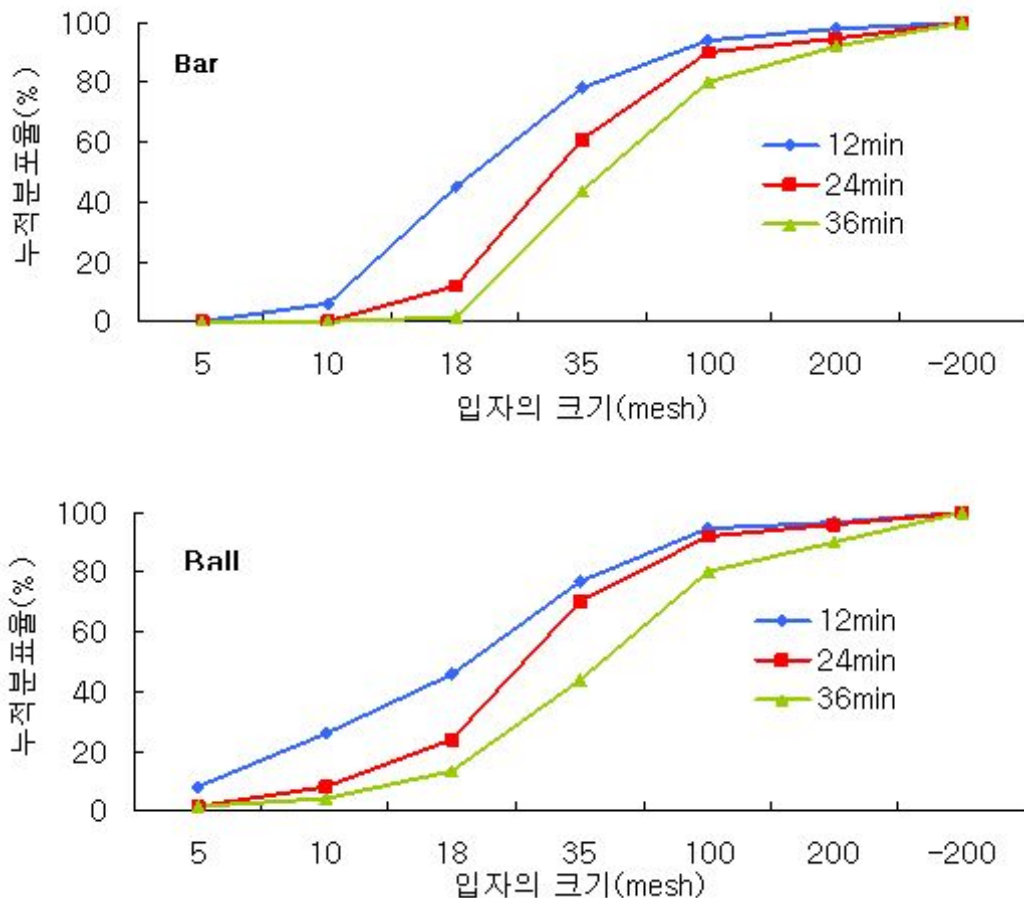


Fig. 1-24. 분쇄매체에 따른 수재슬래그의 분쇄 특성

다음으로 분쇄매체의 종류에 따른 분쇄효율을 확인하기 위하여 수재슬래그 4,200g에 분쇄매체 Ball과 Bar를 각각 8,980g씩 혼합하고, 24분간 분쇄하였다. 분쇄물의 입도분포 분석은 200mesh Sieve까지는 진동 체가름 시험기(Duratap™ Sieve Shaker, Advatech Manufacturing /USA)를 이용하였으며, 그 이하 입자 분포는 흐르는 물을 이용하여 분리 및 건조하여 무게를 측정하였다. 그 결과 분쇄물의 입도분포 차이를 현저하게 확인할 수 있었다(Fig. 1-25). 200mesh(74 μ m)이하의 분말도 분포율이 Ball일 때 44.2%, Bar일 때 34.6%로 나타나, 분쇄매체 Ball의 분쇄효율이 더 우수한 것으로 나타났다. 이것은 분쇄시료 입자와 분쇄매체(혹은 분쇄통 벽면)간에 충분한 접촉을 할 수 있는 기회가 Bar 보다 Ball이 더 많기 때문이다.

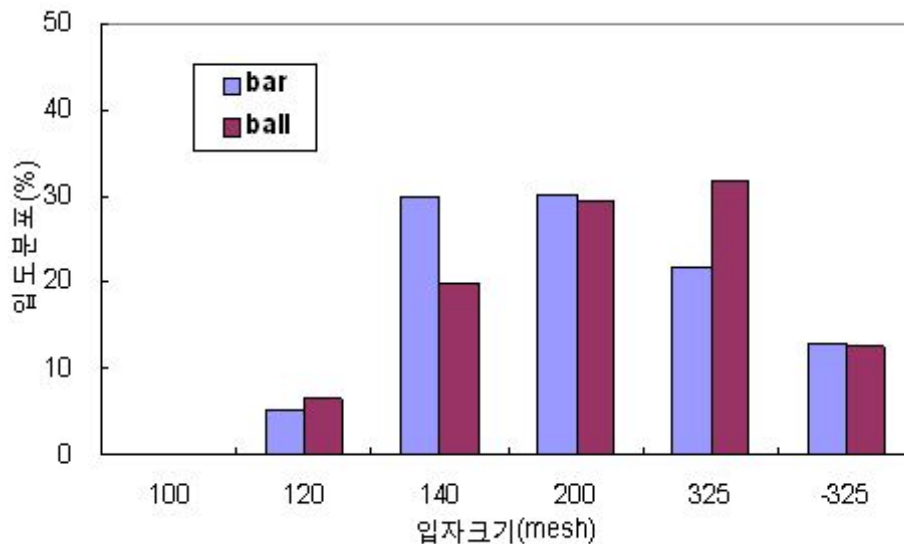


Fig. 1-25. 분쇄매체에 따른 수재슬래그 입도분포 특성

그리고, 조분쇄된 수재슬래그의 분쇄매체에 의한 초미분쇄 효율을 알아보기 위한 실험 조건으로, 10mesh 이하로 조분쇄 수재슬래그 500g을 분쇄매체 Ball과 Bar를 장입하여, 분쇄시간을 각각 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 60분 및 80분으로하여 분쇄된 입자의 평균 크기를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 1-26과 같이 분쇄 시간이 경과함으로써 Ball의 분쇄효율은 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 일정한 크기 이하로 조분쇄된 입자의 분쇄는 분쇄통 내부에서 분쇄매체와 시료의 접촉기회가 많은 Ball이 유리한 것으로 판단되었다. 그리고 분쇄시간을 80분으로 하였을 경우 평균 입자가 증가하였는데 이는 슬래그의 미분말화가 진행될수록 입자간의 응집력이 발생하여 서로 응집된 상태인 것으로 추측되어 진다.

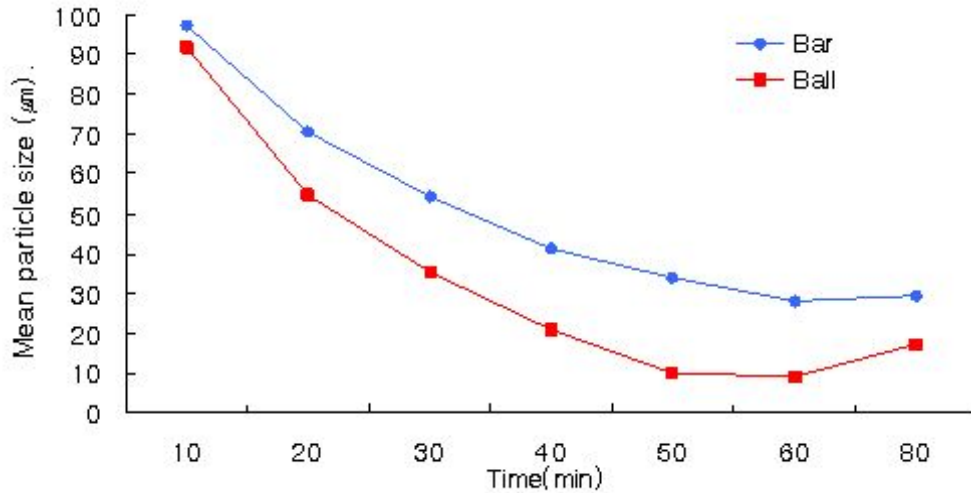
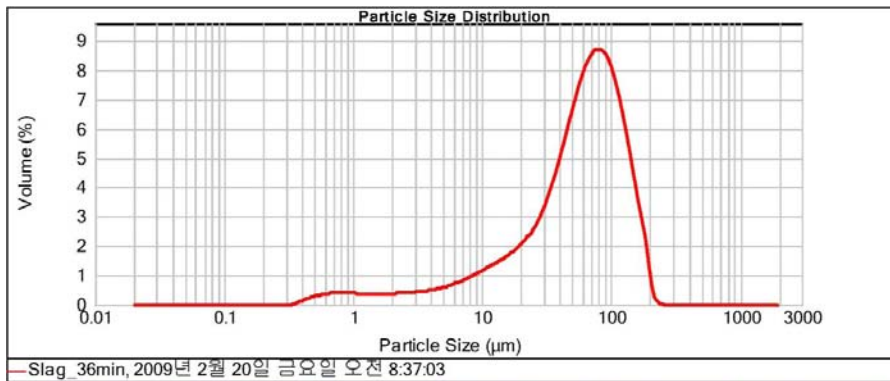
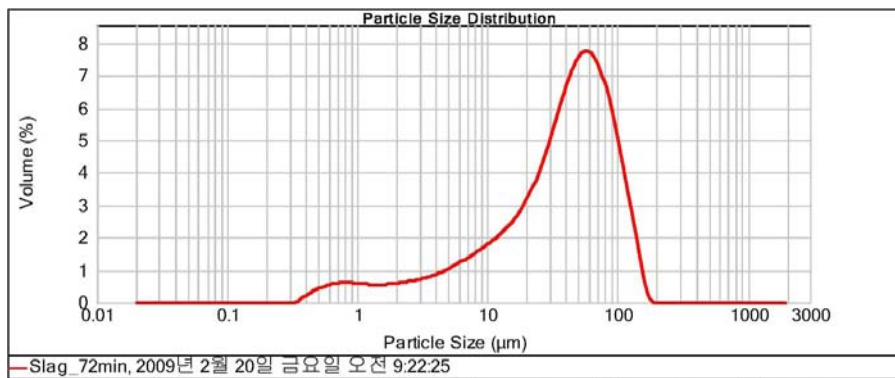


Fig. 1-26. 조분쇄된 수재슬래그의 초미분쇄 특성

그리고 수재슬래그의 분쇄를 장기간 하였을 경우 입도 분포를 입도분석기(Malvern Mastersizer 2000, UK)으로 측정한 결과를 Fig. 1-27에 나타내었다. 2mm 이하로 1차 선별된 수재슬래그와 분쇄매체로 Ball를 넣고 36분과 72분을 분쇄하였다. 먼저 36분 분쇄한 분말의 입자크기는 전체 입도분포에서 10%(D₁₀)일 때 크기가 9.6 μ m, 50%(D₅₀)일 때 크기가 61.0 μ m, 90%(D₉₀)일 때의 크기가 131.7 μ m로 나타났다. 72분 분쇄한 분말의 입자크기는 전체 입도분포에서 10% 일때의 크기가 4.9 μ m, 50% 일때의 크기가 41.1 μ m, 90%일때의 크기가 97.0 μ m로 분쇄시간이 길어질수록 입자크기가 감소하였다.



0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.29	7.096	0.69	50.238	5.33	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.28	7.962	0.75	56.368	5.87	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.27	8.694	0.83	63.246	6.29	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.27	10.024	0.92	70.963	6.52	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.27	11.247	1.02	79.621	6.52	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.28	12.619	1.11	89.337	6.27	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.29	14.159	1.21	100.237	5.78	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.30	15.887	1.32	112.468	5.06	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.31	17.825	1.46	126.191	4.22	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.07	2.825	0.32	20.000	1.63	141.589	3.27	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.12	3.170	0.32	22.440	1.85	158.896	2.38	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.19	3.557	0.34	25.179	2.13	178.250	1.50	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.23	3.991	0.36	28.251	2.50	200.000	0.28	1415.862	0.00
0.089	0.00	0.632	0.27	4.477	0.38	31.698	2.95	224.404	0.03	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.29	5.024	0.42	35.596	3.48	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.30	5.637	0.47	39.905	4.08	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.883	0.30	6.325	0.52	44.774	4.71	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.30	7.096	0.59	50.238		355.656	0.00		



0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.43	7.096	1.09	50.238	5.80	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.42	7.962	1.20	56.368	5.64	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.41	8.694	1.30	63.246	5.69	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.41	10.024	1.41	70.963	5.33	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.42	11.247	1.53	79.621	4.80	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.43	12.619	1.66	89.337	4.12	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.45	14.159	1.81	100.237	3.36	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.48	15.887	2.00	112.468	2.66	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.11	2.518	0.50	17.825	2.24	126.191	1.80	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.18	2.825	0.54	20.000	2.53	141.589	0.96	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.29	3.170	0.57	22.440	2.89	158.896	0.24	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.35	3.557	0.62	25.179	3.30	178.250	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.40	3.991	0.68	28.251	3.77	200.000	0.00	1415.862	0.00
0.089	0.00	0.632	0.40	4.477	0.74	31.698	4.27	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.44	5.024	0.82	35.596	4.77	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.46	5.637	0.90	39.905	5.22	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.883	0.46	6.325	1.00	44.774	5.58	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.45	7.096	1.00	50.238		355.656	0.00		

Fig. 1-27. 수재 슬래그 미분말 입경 분포 특성

(2) 페로니켈슬래그 미분말의 특성

분쇄된 페로니켈슬래그의 미분말 특성을 알아보기 위하여 SEM과 X-선 회절 분석을 실시하였다. 먼저 분쇄하지 않은 괴재슬래그와 수재슬래그의 분말을 SEM 분석 결과, 수재슬래그 분말이 괴재슬래그 분말보다 입자가 크고 판상구조와 침상 구조가 존재하는 것을 확인 할 수 있었다(Fig. 1-28.). 분쇄한 수재슬래그의 75 μm 이상, 75-45 μm 및 45 μm 이하 입도별 SEM 분석 결과, 침상구조와 판상구조 분쇄되어 형태를 찾아볼 수 없었고, 대부분의 입형이 균일하고 원형으로 관찰되었다.

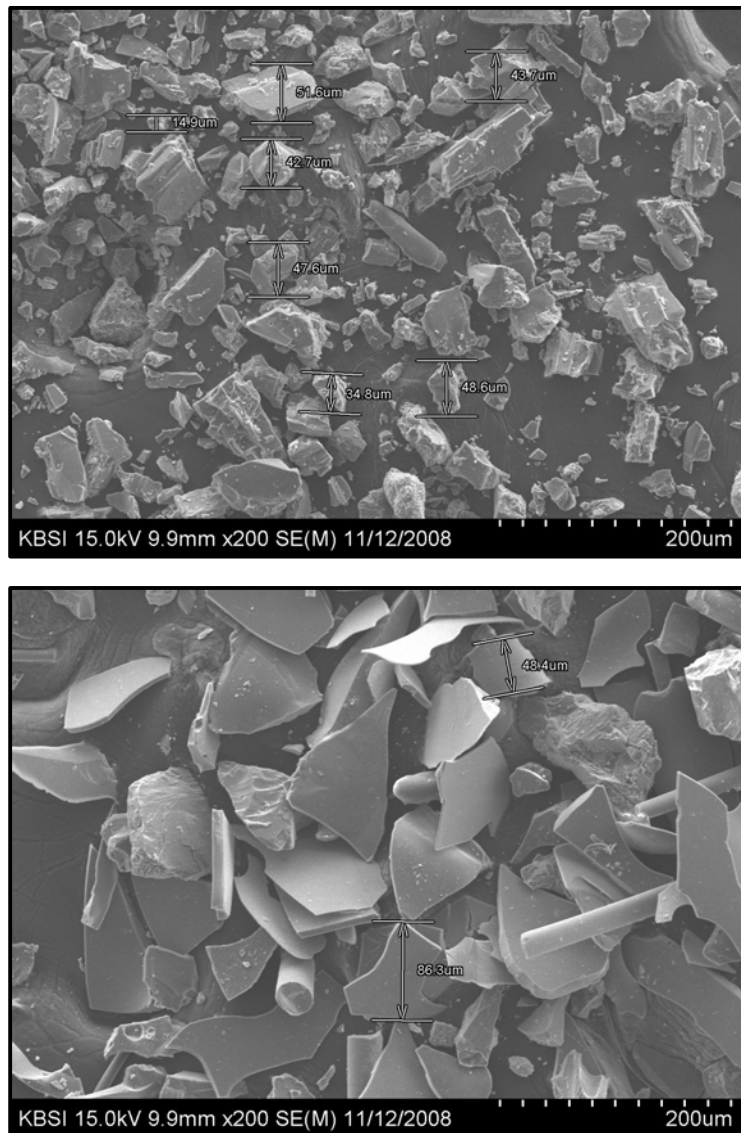


Fig. 1-28. 분쇄하지 않은 페로니켈슬래그 SEM 결과
(상: 괴재슬래그, 하: 수재슬래그)

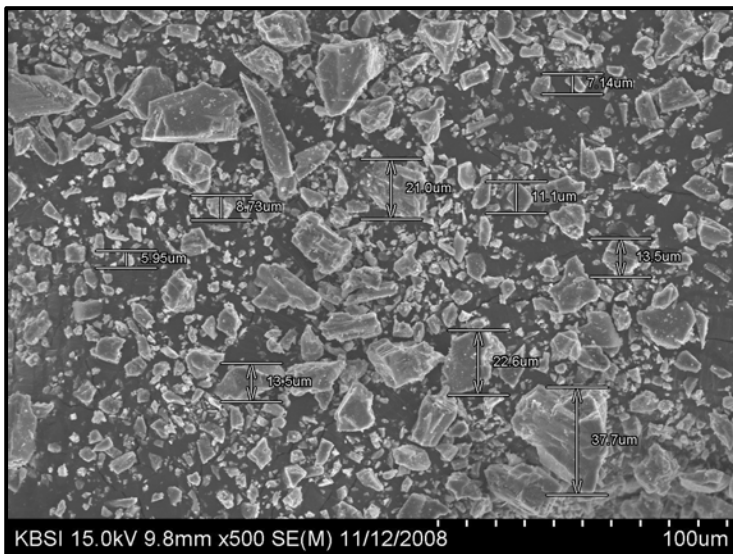
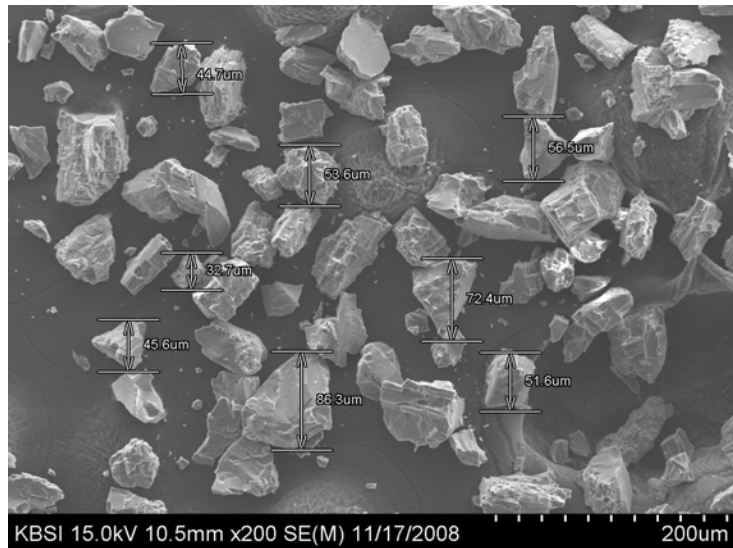


Fig. 1-29. 분쇄한 페로니켈 수재슬래그의 입도별 SEM 결과

페로니켈슬래그를 분쇄하지 않은 경우는 수재슬래그에서 비정질 피크가 특징적으로 나타나지만, 진동밀을 통해 분쇄를 한 경우는 피크의 강도가 줄어들고 폭이 넓어짐으로 인하여 유리질의 입자가 적어지는 것을 확인할 수 있었다.

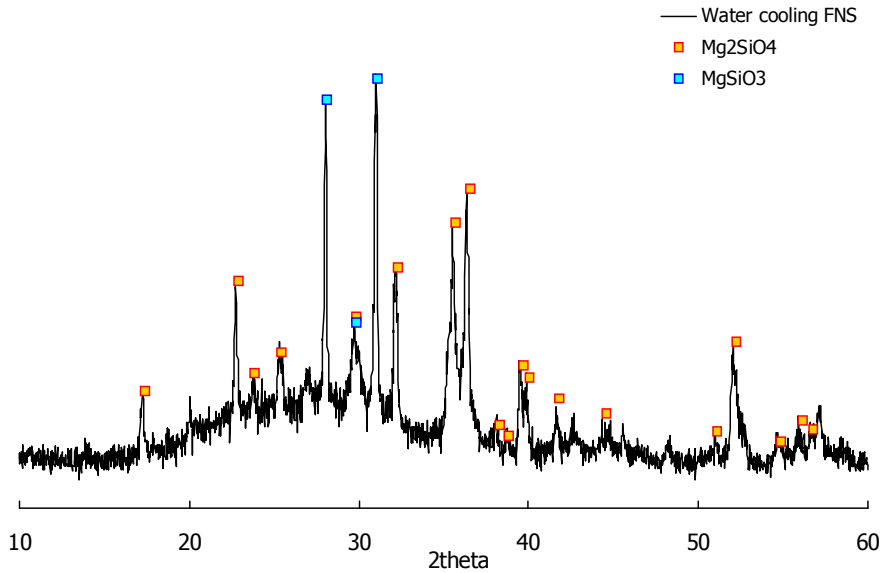


Fig. 1-30. 수재슬래그의 파쇄 전 XRD 분석결과 .

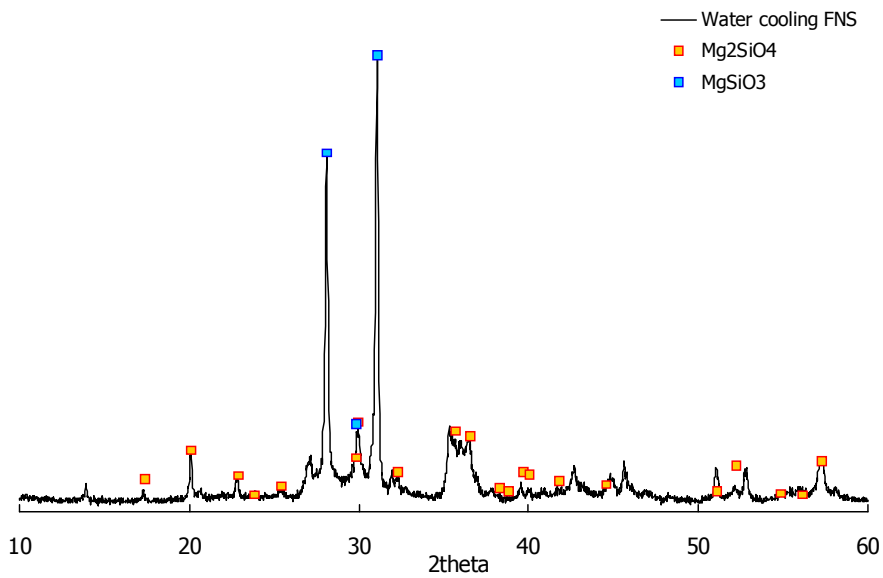


Fig. 1-31. 수재슬래그의 파쇄 후 XRD 분석결과 .

라. 페로니켈 슬래그의 자력 선별

(1) 금속 성분의 유래

국내 페로니켈을 제조하는 광석은 New Caledonia에서 공급되고 있다. 뉴칼레도니아의 광상은 대부분 라테라이트(Laterite)의 산화광(Saprolite)이다. 특히 라테라이트 니켈광 중에서 철분의 함량이 낮고, 불순물이 적고, 마그네시아 성분이 많고, 니켈의 품위가 높은 것이 가니에라이트(Garnierite)광으로 불려지고, 주로 페로니켈에 사용된다. 세계적으로 고급 니켈광은 뉴칼레도니아, 필리핀, 인도네시아 등 일부 지역에서만 산출되며, 뉴칼레도니아의 SMSPP사의 산화광이 국내에 전량 공급되고 있다. 산화광의 제련 공법은 전기로 용해법을 사용하는 반면에, 캐나다, 러시아, 중국 등에서 사용하는 황화광(Sulfide) 광석의 제련공법은 광석의 불순물과 유황성분 때문에 습식공법과 전기분해법을 많이 사용한다. 현재 세계 니켈 생산량 중 55~60%가 황화광으로 생산하고있으며, 일본과 한국에서 주로 산화광으로 니켈을 제조하고 있다¹⁰⁾. 니켈광석의 주요 성분은 Table 1-8.와 같다.

Table 1-8. 니켈광석의 주요 성분

(Wt%)

구분	Ni	Fe	MgO	SiO ₂	S	Cl	Hg	As
산화광	2.3	11.2	25.4	38	<0.005	Tr	Tr	Tr
황화광	2.6	25	22		15~20	0.05	0.04	0.00005

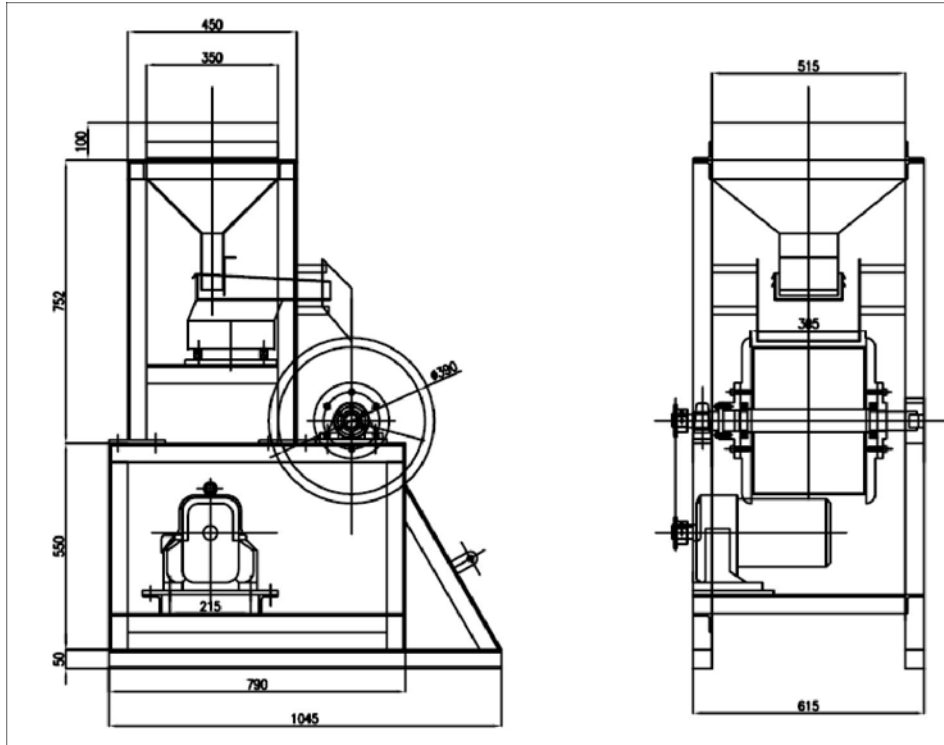
*자료출처 : 산화광 : 뉴칼레도니아 SMSPP사

황화광 : 호주 BHP Billiton사

니켈원광석은 페로니켈 제련공장의 전기로에서 완전히 용해되어 금속성분인 Fe-Ni가 비중차이에 의해 분리되고 나머지 암석성분이 냉각되어 페로니켈 슬래그가 된다. 이 과정에서 금속성분인 철분과 미량의 니켈이 슬래그 혼입된다. 이러한 금속은 페로니켈슬래그의 가공성을 나쁘게 하며 특히, 니켈은 토양오염물질로 분류되어 있으므로 최대한 제거해야 한다. 또한 페로니켈 제조공장에서도 값비싼 니켈을 최대한 회수할 수 있도록 끊임없이 기술개발을 하고 있다.

본 연구에서는 페로니켈슬래그 속에 포함되어 있는 철분과 니켈성분을 자력선별 방법을 적용해 분리하였다. 니켈은 주기율표 제8족 제4주기 철족에 속하는 원소로서 원소기호 Ni, 원자번호 28, 원자량 58.7, 녹는점 1,455℃, 끓는점 2,732℃, 비중 8.845(25℃)을 갖는 은백색의 광택을 지닌 금속으로, 철(Fe), 코발트(Co)와 같이 자석에 잘 붙는 금속이다. 게다가 슬래그속의 철분과 니켈은 합금철인 Ferro-Nickel(Fe-Ni) 형태로 존재하기 때문에 자력선별 방법이 효과적인 것으로 판단되었다.

페로니켈 슬래그 자력선별 특성을 알아보기 위하여 분쇄하지 않은 수재슬래그와 진동밀로 분쇄한 분말을 드럼 자력선별기(Drum magnet)를 이용하여 선별하였다(Fig. 1-32.).



마그네틱 선별기, RE Drum 타입,
 Lab Scale, 4,000 Gauss
 Lab Model 4000Gauss.
 Style No S-09-5557R, Serial No 90907
 제작사 : 성원마그네틱(한국)

주요사양

- Drum 재질 : SUS 304, 드럼 셸 두께 : 3mm T
- 드럼 크기 : Ø 381 x 305 mm W
- Machine 크기
 615 mm W x 1,045 mm L x 1,452 mm H
- 마그네트 등급 : RE4HP
- 프레임 : S.S.400
- 감속기 : 0.56 kw, 4 p, 40 rpm
- Feed Hopper 포함
- Vibrating Feeder 포함
 (속도 조절 가능 타입, Drum 속도 고정)

Fig. 1-32. 자력선별기의 주요 사양

실험에 사용된 수재슬래그에는 물속에서 급랭되어 발생할 때부터 수분을 함유하고 있고, 보관하면서 비산먼지 방지를 위해 주기적으로 살수하고 있다. 따라서 항상 3~8% 함유하고 있기 때문에 슬래그 가공에서 우선적으로 건조공정을 거쳐야 한다. 다음 공정은 자력선별 효율을 높이기 위한 방법으로 조파쇄 및 자력선별 단계를 결정하여야 하며, 마지막 자력선별 단계는 최적의 미분말 생산을 위한 조건으로 자력선별 방법을 결정해야 한다. Fig. 1-33.에 본 연구에서 실시한 자력선별 개략도 나타내었다.

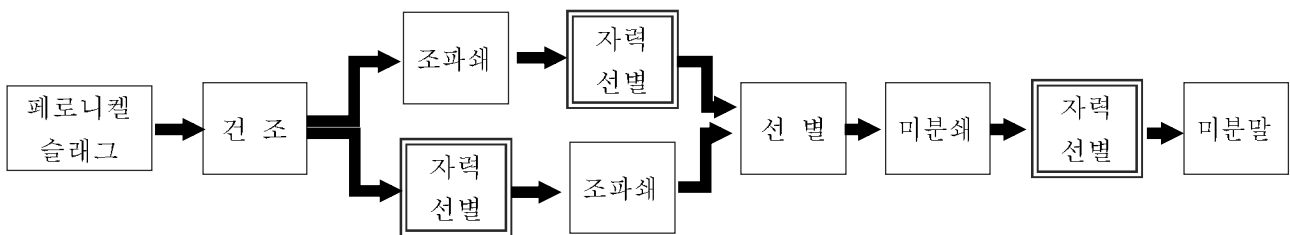


Fig. 1-33. 페로니켈 슬래그의 자력선별 개략도

(2) 마그네틱 자력선별

페로니켈 슬래그를 농업용으로 이용하기위한 생산기술 및 공정을 확립하기 위하여 발생하는 슬래그의 자력선별 비율을 당사의 슬래그 가공설비로 확인하였다(Table 1-9.). 시험에 사용된 수재슬래그는 별도의 건조작업을 거치지 않고, 보관장에서 풍건시켰다. 파쇄공정에 설치되어 있는 써스펜디드 자선기(Suspended magnetic separator, 3,800G, 명성마그네틱스)를 이용하여 자착(Magnetic)과 비자착(Non Magnetic)의 무게를 측정하였다. 3회 반복하여 측정한 결과 자착비율이 각각 0.15%, 2.8%, 1.7%로 심한 편차를 나타냈다. 이것은 별도의 야적공간에서 풍건시킨 수재슬래그의 함수율이 Table 1-9.에서와 같이 상이하였기 때문이며, 원료가 공급되는 벨트와 자선기의 간격에 의한 영향이라고 추측되었다.

Table 1-9. 페로니켈 수재슬래그의 자력선별 결과

구분	투입량 (kg)	자착(kg) (Magnetic)	비자착(kg) (Non-Mag)	자착비율 (%)	수분함량(%)
1회	28,030	42.0	27,988	0.15	3.9
2회	27,250	763.0	26,487	2.8	2.4
3회	27,180	462.1	26,718	1.7	2.3

앞서 자력선별된 자착슬래그를 실내로 옮겨와 건조기(105℃)에서 충분히 건조시킨 후 핸드형 평판자석(800G)으로 다시(2차) 자력선별을 실시하여, 그 결과를 Table 1-10.에 나타내었다. 2차 자력선별결과는 1차 자력선별 결과와 반대로 나타났는데, 이는 자력세기와 밀접한 관계가 있다는 것을 반증하는 것이다. 즉 자력의 세기만 강하게 한다면 소량의 철분 성분이 존재하여도 자착 선별되어 자착 효율을 저하시키는 결과를 초래 할 것이다. 이는 고정 자석으로 수재슬래그의 파쇄 전 후의 자력선별 비율을 결과에서도 확인 할 수 있었다. 고정 자석으로 자력의 세기를 200Gauss 4,000 Gauss 으로 조정하고, 수재슬래그를 파쇄 전 후 모두 거의 80% 이상 자력선별기에 부착되었고, 분말화 하였을 경우는 99%정도 부착되는 것으로 나타났다.

Table 1-10. 페로니켈 수재슬래그의 2차 자력선별 결과

구 분	1차 자착비율(%)	2차 자착비율(%)	총 중량대비 자착비율 (%)	비 고
1회	0.15	2.17	0.003	1차 3,800G 2차 800G
2회	2.8	0.67	0.019	
3회	1.7	0.52	0.009	

Table 1-11. 고정자석에 의한 페로니켈 슬래그의 파쇄 전 후의 자력선별 비율

자력세기	슬래그 종류	자력 선별 비율(%)	비 고
2,000Gauss	분쇄 전	78.3	80mesh 이하
	분쇄 후	98.9	
4,000Gauss	분쇄 전	80.1	80mesh 이하
	분쇄 후	98.9	

(3) 자력선별에 의한 불순물 함량 변화

페로니켈슬래그에 들어 있는 주요 불순물인 철과 니켈을 효과적으로 제거하기 위해 분쇄를 하고 입경에 따라 분리하여 드럼 자력선별기(Drum magnet)를 이용하여 자력선별 하였다. 선행 연구자료¹¹⁾에 의하면 미분일수록 조분보다는 Fe와 실리카와의 단체분리가 잘 이루어져 있어 제거효율이 증가한다고 하였다. 하지만 슬래그의 속에 존재하는 Fe성분은 실리카와 단체분리 잘 일어나지 않는다. 따라서 본 연구에서는 최대한 불순물이 효율적으로 제거된 미분말을 많이 회수하는 자력선별 기술을 제시하고자 한다.

먼저 페로니켈슬래그 속에 포함하고 있는 자성으로 분리되는 불순물의 성분을 확인하고자 하였다. 페로니켈 슬래그를 실내 건조기에서 건조시킨 후 소형 판자석(1,500G)으로 1차 선별하고, 그 자착슬래그(Magnetic Slag)를 소형 분쇄기에 넣고 암석성분을 완전히 분쇄하였다. 분쇄된 시료를 핸드형 봉자석(800G)으로 다시 한번 선별하여 자착슬래그의 성분 분석을 실시하였다. 그 결과는 Table 1-12.에 나타난 바와 같이 원슬래그보다 금속성분인 Fe와 Ni는 증가하고, 주 성분인 SiO₂와 MgO는 감소하였다. 특히 자성으로 분리되는 불순물의 순도를 높일 경우 페로니켈 제품과 유사한 성분을 나타내었다.

Table 1-12. 페로니켈 슬래그 포함된 불순물 성분 (Wt%)

구 분	Ni	Fe	SiO ₂	MgO
페로니켈슬래그	0.08	7.8	51.3	35.2
1차 자착슬래그	0.35	9.63	42.9	30.2
2차 자착슬래그	3.31	92.4	0.3	2.74

그리고 일본의 페로니켈 슬래그에서도 자성으로 분리되는 불순물 성분을 분석하였다. 페로니켈슬래그는 본 연구 과제를 위해 확보한 일본 태평양금속 피재슬래그 제품인 팜코크라스톤을 대상으로 실시하였다. 그 결과는 Table 1-13.과 같다.

Table 1-13. 팜코크라스톤의 자착분 분석결과 (Wt%)

Ni	Fe	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
0.96	7.98	1.20	1.43	18.02	41.70



Fig. 1-34. 일본 태평양금속 페로니켈슬래그(상품명: 팜코크라스톤)

아래의 Fig. 1-35.에서 보는바와 같이 최적의 미분말을 생산하기 위하여 수재슬래그 5kg과 Bar 9kg을 혼합하고, 분쇄입도 조정을 위해 분쇄시간을 5분과 30분으로 하였다. 분쇄 후 입도 선별과 자력선별을 실시하여 분쇄효율을 확인하였고, 자력선별된 슬래그의 금속성분(Fe, Ni)을 분석하였다.

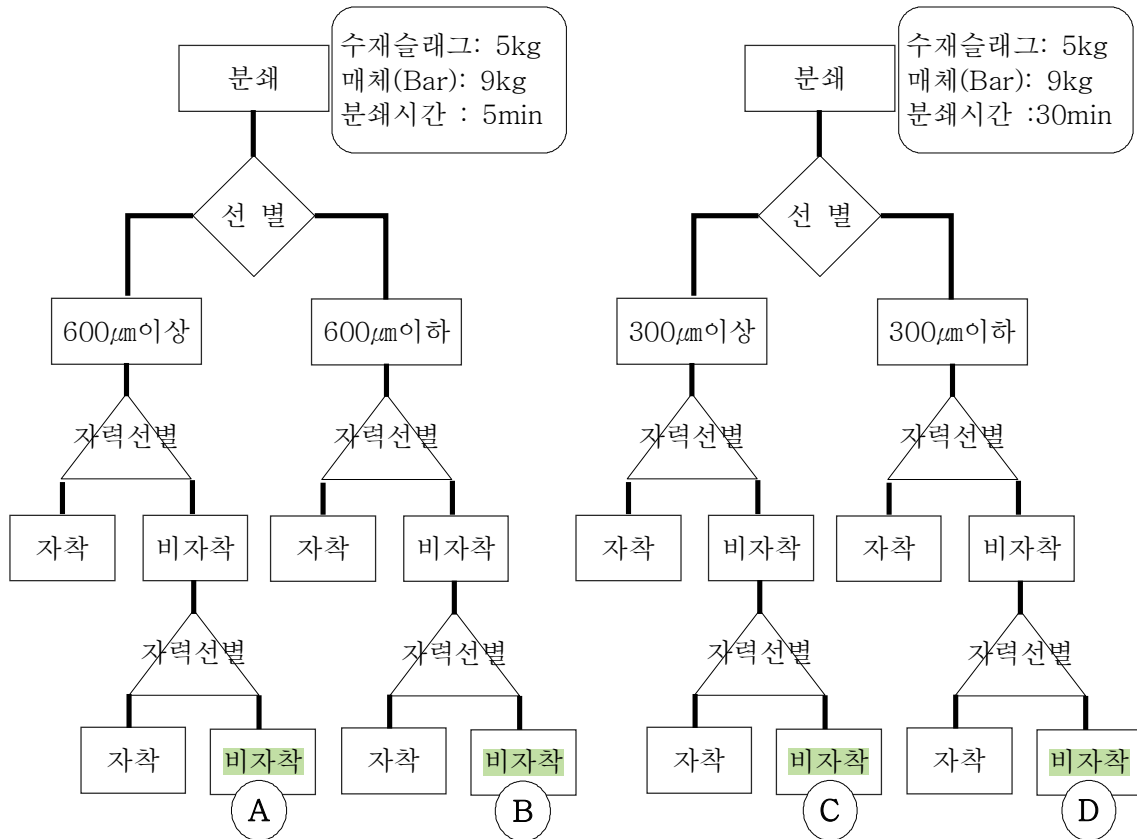


Fig. 1-35. 분쇄입도에 따른 자력선별 개념도

실험 결과, 분쇄시간 5분에서는 600µm 이상은 63.0%, 그 이하는 37.0%를 분급하였다. 그 후 분급된 600µm 이상 분말을 드럼자력선별기를 통하여 자작(Magnetic)과 비자작(Non-magnetic)으로 분리한 결과 자작 1.3%, 비자작 98.7%으로 나타났다. 이후 선별된 비자작 분말을 자성을 조절하여 한번 더 자력 선별하여 비자작 슬래그의 금속성분을 분석하였다. 금속성분(Fe, Ni) 분석 결과는 표 3-14와 같다. 초기 원시료에 Fe 약 7.8%. Ni 약 0.08% 함유되어 있는 성분이 자력 선별 이후 각각 약 46.0%, 약 52.5%의 제거 효율을 나타내었다. 한편 600µm 이하로 분급된 분말을 드럼자력선별기를 통하여 자작과 비자작으로 분리한 결과 자작 4.4%, 비자작 95.6%으로 나타났다. 이후 선별된 비자작 분말을 자성을 조절하여 한번 더 자력 선별하여 비자작 슬래그의 금속성분을 분석하였다. 금속성분(Fe, Ni) 분석결과 Fe 약 3.4%. Ni 약 0.021%가 함유되어 각각 약 56.9%, 약 73.7%의 제거 효율을 나타내었다.

그리고 분쇄시간 30분에서는 300 μm 이상은 67.2%, 그 이하는 32.8%를 분급하였다. 그 후 300 μm 이상으로 분급된 분말을 자력선별한 결과 자작 1.2%, 비자작 98.8%으로 나타났다. 이후 선별된 비자작 분말을 한번 더 자력 선별하여 비자작 슬래그의 금속성분을 분석결과 Fe 약 4.5%, Ni 약 0.032% 함유되어 있는 성분이 자력선별 이후 각각 약 42.4%, 약 60%의 제거 효율을 나타내었다. 한편 300 μm 이하로 분급된 분말을 자력선별한 결과 자작 4.8%, 비자작 95.2%으로 나타났다. 이후 선별된 비자작 분말을 한번 더 자력 선별하여 비자작 슬래그의 금속성분 분석결과 Fe 약 3.1%, Ni 약 0.023%가 함유되어 각각 약 60%, 약 71.3%의 제거 효율을 나타내었다.

Table 1-14. 자력선별에 의해 선별된 슬래그 분말의 금속성분 함량

구 분		회수율(Wt%)	Fe		Ni	
			함량(Wt%)	제거율(%)	함량(Wt%)	제거율(%)
600 μm	A	49.6%	4.21	46.0	0.038	52.5
	B	32.5%	3.36	56.9	0.021	73.7
300 μm	C	51.0%	4.49	42.4	0.032	60.0
	D	27.0%	3.12	60.0	0.023	71.3

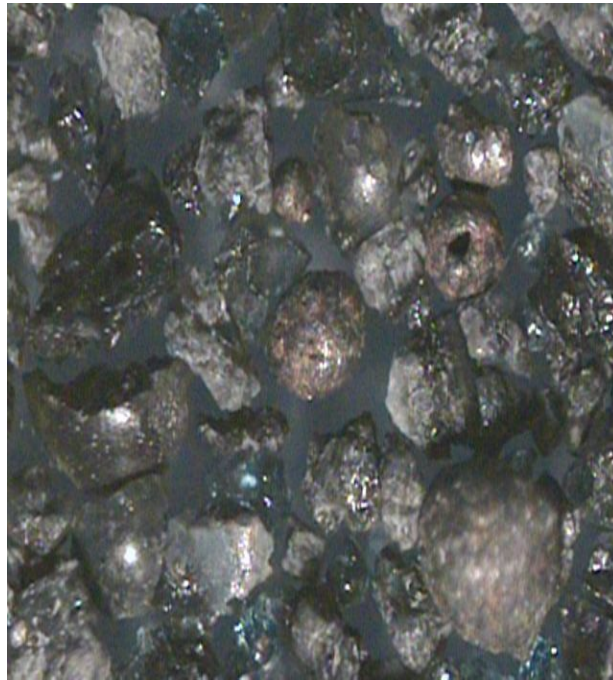


Fig. 1-36. 자력선별 된 300 μm 이상 자작슬래그(20배확대)

한편 대부분의 제련 슬래그에는 금속성분과 별도로 소량의 금속찌꺼기(지금류)가 존재하는데 페로니켈슬래그에서도 육안으로 관찰 되었다(Fig. 1-37). 이들을 자력선별하여 성분분석을 실시하였다 그 결과 Fe 함유량 75.5%, Ni 함유량 18.0%로 나타나 페로니켈 지금류임을 확인 할 수 있었다. 이들 지금류는 자력선별에 의해 쉽게 선별될 뿐만 아니라, 고가에 판매할 수 있는 유가자원이다.



Fig. 1-37. 페로니켈슬래그에 포함된 지금류(20배 확대)

4. 연구결과 요약

전 세계적으로 스테인리스 원료를 안정적이고 경제적으로 확보하는 것이 세계 스테인리스 산업에 있어서 경쟁력을 확보하는데 매우 중요하다. 스테인리스의 원료인 페로니켈(Ferro-Nickel)을 생산하는 전기로 공정에서 쇳물을 생산하고 남은 암석성분의 부산물은 별도의 처리과정을 거치게 되는데 이 암석성분이 페로니켈 슬래그(Ferro-Nickel Slag)이다. 용융상태의 페로니켈 슬래그를 슬래그 냉각장으로 배출하여 공기중에서 공냉과 살수를 병행하면 암석형태의 피재슬래그가 형성된다. 또한 용융상태의 페로니켈 슬래그를 고압의 물을 분사하여 급격하게 냉각시키면 모래형태의 수재슬래그가 형성된다. 페로니켈 슬래그는 염기도가 기존의 슬래그보다 상대적으로 낮아, 화학적으로 안정하기 때문에 재활용 가능성이 높고, 화학적 조성이 천연 사문석과 유사하여 그 이용가치가 높을 것으로 판단된다. 따라서 페로니켈슬래그의 물리 화학적 특성을 조사하고, 최적의 가공기술을 개발하여, 최종적으로 농업적 재료로서 최적 상태로 사용 가능하게 하여 경제적인 이익을 창출하고자 한다.

본 연구에서는 페로니켈 슬래그를 가공기술에서 가정 첫 단계가 암석 덩어리인 슬래그를 분말화 하여야 하는데, 관리 및 후속 공정의 용이성 등을 고려하여 건식분쇄방법으로 분쇄 하였다. 여러 분쇄기 중에서 사용 역사가 오래되며, 소형화가 쉽고, 분쇄기 운전이 비교적 간단한 진동밀(Vibration mill)이 파쇄 공정연구에 적합할 것으로 판단되어 Batch type의 진동밀을 구매하여 실험에 활용하였다.

실험에 사용된 페로니켈슬래그의 화학성분은 수재슬래그와 피재슬래그 모두 주요 성분은 SiO_2 , MgO , FeO 및 Al_2O_3 이었다. 즉 냉각방법에 따른 슬래그의 화학 성분은 변화가 없는 것으로 나타났으며, 또한 폐기물 공정시험기준에 의한 용출시험 결과 모두 기준 이내로 나타났다. 분쇄 특성에 영향을 미치는 주요 광물의 종류 및 함량을 검토하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시한 결과, MgSiO_3 와 Mg_2SiO_4 인 것으로 확인되었다. 하지만 수재슬래그는 Enstatite의 MgSiO_3 와 Forsterite의 Mg_2SiO_4 로 구성 되어 있는 반면, 피재슬래그는 Clinoenstatite의 MgSiO_3 , Proto-enstatite의 MgSiO_3 와 Forsterite의 Mg_2SiO_4 로 구성되어 있었다. 뿐만 아니라 피재슬래그에는 수재슬래그에 나타나지 않는 Dicalcium magnesium disilicate, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 광물상이 검출되었다. 또한 수재슬래그와 피재슬래그의 X-선 회절 분석 결과 수재슬래그에서 회절선의 피크강도가 불규칙하고 변화폭이 다양하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 결정구조의 전형적인 회절선 패턴으로써 수재슬래그의 결정구조가 비정질 구조임을 판단할 수 있었다.

페로니켈 슬래그의 조분쇄 능력과 특성을 비교하기 위하여 임팩트 크러셔, 볼 밀(튜브 볼밀), 진동 밀(연속식 수평형), 임팩트 크러셔(PUZ 밀), 롤 크러셔(롤 밀) 및 해머 밀을 이용하여 파쇄 시험을 하였다. 그 결과 조쇄(중쇄) 능력, 대형화, 작업성 및 소모비용 등을 고려해 볼 때 미분화를 위한 롤밀과 진동밀이 적합할 것으로 판단되었다.

분쇄매체의 종류에 따른 분쇄효율을 확인하기 위하여 수재슬래그 4,200g에 분쇄매체 Ball과 Bar를 각각 8,980g씩 혼합하고, 24분간 분쇄하였다. 그 결과 200mesh(74 μ m)이하의 분말도 분포율이 Ball일 때 44.2%, Bar일 때 34.6%로 나타나, 분쇄매체 Ball의 분쇄효율이 더 우수한 것으로 나타났다. 그리고 2mm 이하로 1차 선별된 수재슬래그와 분쇄매체로 Ball를 넣고 36분과 72분을 분쇄하였다. 먼저 36분 분쇄한 분말의 입자크기는 전체 입도분포에서 10%(D₁₀)일 때 크기가 9.6 μ m, 50%(D₅₀)일 때 크기가 61.0 μ m, 90%(D₉₀)일 때의 크기가 131.7 μ m로 나타났다. 72분 분쇄한 분말의 입자크기는 전체 입도분포에서 10% 일때의 크기가 4.9 μ m, 50% 일때의 크기가 41.1 μ m, 90%일때의 크기가 97.0 μ m로 분쇄시간이 길어질수록 입자크기가 감소하였다. 그리고 분쇄한 수재슬래그의 75 μ m 이상, 75-45 μ m 및 45 μ m이하 입도별 SEM 분석 결과, 침상구조와 판상구조는 분쇄되어 형태를 찾아볼 수 없었고, 입형이 균일하고 원형으로 관찰되었다.

자력선별 특성 구명을 위하여 수재슬래그를 별도의 건조작업과 파쇄작업을 거치지 않고 공장의 써스펜디드 자선기를 이용하여, 3회 반복하여 측정하였다. 그 결과 수분함량과, 자선기의 간격 등의 영향으로 자착비율이 각각 0.15%, 2.8%, 1.7%로 심한 편차를 나타냈다.

최적의 미분말을 생산하기 위하여 수재슬래그 5kg과 Bar 9kg을 혼합하고, 분쇄입도 조정을 위해 분쇄시간을 5분과 30분으로 분쇄 후 입도선별과 자력선별을 실시하여 비자착 슬래그의 금속성분(Fe, Ni)을 분석하였다. 그 결과, 분쇄시간 5분에서는 600 μ m이상 분말에서 Fe의 제거효율은 약 46.0%, Ni의 제거효율은 52.5%로 나타났고, 600 μ m이하 분말에서 Fe의 제거효율은 약 56.9%, Ni의 제거효율은 73.7%로 나타났다.

그리고 분쇄시간 30분에서는 300 μ m이상 분말에서 금속성분 제거효율은 Fe 약 42.4%, Ni 약 60.0%로 나타났고, 300 μ m이하 분말에서 금속성분 제거효율은 Fe 약 60.0%, Ni 약 71.3%로 나타났다.

제 2 절 페로니켈슬래그를 이용한 SiO₂ 및 MgO 제조 기술

1. 서론

스테인리스 스틸의 원료인 페로니켈은 20wt%Ni~80wt%Fe의 조성을 가진 합금으로 일반적으로 원광석을 환원 처리하여 전기로에서 용융하여 제조한다. 국내 페로니켈을 제조하는 광석은 New Caledonia에서 공급되고 있다. 뉴칼레도니아 광산의 광물상은 대부분 라테라이트(Laterite)의 산화광(Saprolite)이다. 그리고 뉴칼레도니아의 산화광은 니켈의 순도가 높고, 불순물의 함량이 낮아서 최고의 광석이라고 평가 받는다. 이 뉴칼레도니아의 SMSPP사의 산화광이 국내에 전량 공급되고 있다. 니켈광석의 주요 성분은 Table 2-1.과 광물상은 Table 2-2.와 같다. 원광석의 주요성분은 SiO₂ 38%, MgO 25% 가량이며, 유효금속 성분은 Ni 2.3%, Fe 11% 가량 함유하고 있다. 그리고 뉴칼레도니아 광산 원산지별 니켈광석의 광물상은 Ouaco 지역과 Poya 지역의 광석은 기본적인 Saprolite 광석이면서 서로 유사하게 나타났으며, Kouaoua, Nakety 산지 광석은 Saprolite 광석과 Limonite 광석이 혼재해 있는 것으로 추정한다.

Table 2-1. 니켈광석의 주요 성분 (Wt%)

구분	Ni	Fe	MgO	SiO ₂	S	Cl	Hg	As
산화광	2.3	11.2	25.4	38	<0.005	Tr	Tr	Tr

*자료출처 : (주)SNNC. 뉴칼레도니아 SMSPP사.

Table 2-2. 원산지별 니켈광석 광물상 (Wt%)

원산지	Major	Minor
Ouaco	(Mg,Fe,Ni) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) - 사문석(Serpentine)	SiO ₂ - 규석(Quartz) Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ - 활석(Talc)
Poya	(Mg,Fe,Ni) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) - 사문석(Serpentine)	SiO ₂ - 규석(Quartz) Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ - 활석(Talc)
Kouaoua	(Mg,Fe,Ni) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) - 사문석(Serpentine) (Fe,Ni)O(OH) - 침철석(Goethite)	SiO ₂ - 규석(Quartz) Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ - 활석(Talc)
Nakety	(Mg,Fe,Ni) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) - 사문석(Serpentine)	SiO ₂ - 규석(Quartz) Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ - 활석(Talc)

*자료출처 <http://www.smsp.nc>

<http://www.ghd.com/global/projects/lateritic-nickel-mining-in-new/>

페로니켈의 주요공정으로는 원료전처리, 건조, 예비환원, 용융환원(전기로공정), 정련, 주조의 과정을 거쳐 제품으로 생산되는데 그 중 전기로공정에서 부산물인 슬래그가 발생되며 그 부산물을 통상 페로니켈슬래그라 한다. 이 페로니켈슬래그의 주요성분은 SiO₂ 54%, MgO 35%가량이며 그 외 Fe등의 금속성분이 대부분을 차지하고 있는데, 사문석과 유사하므로 그 이용가치가 높다.

Table 2-3. 페로니켈슬래그의 화학조성 (wt %)

성분	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	T.Fe	T.Ni	염기도
함량	0.01	54.0	2.0	35.0	2~5.0	0.002	0.65

*자료출처 : (주)SNNC 페로니켈공장 건설 계획서. 2006.

따라서 본 연구에서는 페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 고부가가치화 기술개발로 습식공정을 적용하여 SiO₂와 MgO의 분리, 정제, 회수에 관한 연구로 천연 자원대체효과를 창출할 수 있을 것으로 기대 된다.

2. 기술현황 및 실험방법

가. 기술현황

국내 페로니켈슬래그의 이용방법은 단순 토목용 매립 용도에서 탈피하여, 콘크리트용 잔골재, 도로용 노반재, 아스팔트 잔골재 등으로 활용하기 위한 연구를 진행하고 있다¹⁻³⁾. 하지만 아직까지 페로니켈슬래그의 재활용은 미미한 수준에 있다. 국내보다 페로니켈슬래그의 이용역사가 오래된 일본에의 재활용 용도를 살펴보면 대부분 노반재와 토목용골재 및 철강산업에 재활용되고 있고, 일부 비료원료, 주물사, 샌드블라스터 등으로 활용되고 있다(Table 2-4).

그리고, 페로니켈슬래그에 풍부하게 함유되어 있는 마그네슘 이온을 얻기 위하여 다수 연구가 진행되고 있다. 이것은 마그네슘 이온이 마그네슘금속 제조 원료와 MgCl₂ 혹은 MgSO₄ 등의 Mg 화합물을 제조하기 위한 기본 원료로 사용하기 위함이다. Oleg S(2000)등도 forsterite를 산에 용해하여 Mg 이온과 Si 이온을 동시에 용출하였으며, 동시에 다양한 이온이 용출된다고 보고하였다⁷⁾.

Table 2-4. 일본의 페로니켈슬래그 이용 현황

		1988 Year		1996 Year		1999 Year	
Occurrence quantity(10 ³ /year)		1,920		1,757		2,463	
-		Occurrence quantity (Thousand ton/year)	Ratio (%)	Occurrence quantity (Thousand ton/year)	Ratio (%)	Occurrence quantity (Thousand ton/year)	Ratio (%)
U S E	Road gravel	282	15	701	40	1,205	49
	Steelmaking	434	22	625	36	694	28
	Gravel	-	-	-	-	363	15
	Sand for concrete	-	-	132	7	177	7
	Fertilizer	50	3	30	2	38	2
	Foundry sand	-	-	-	-	20	1
	Sand blast	-	-	7	-	11	-
	Landfill	1,044	54	194	11	-	-
	etc.	-	-	-	-	5	-
		110	6	68	4	▲ 50	▲ 2
Total		1,920	100	1,757	100	2,513	102

Eric H. Oelkers는 orsterite 결정구조가 마그네슘 팔면체에 의해 실리카 사면체가 연결되어 있으며, 이러한 구조는 산성용액에서 Si-O 결합보다 Mg-O 결합이 좀 더 쉽게 끊어진다고 하였다. Mg-O의 팔면체 결합은 수소이온에 의해 분해가 촉진되고, 이러한 분해에 의해 forsterite 결정구조로부터 Mg 이온과 Si 이온 및 SiO₂가 용출된다고 보고하였다⁸⁾. 그리고 천연적으로 마그네슘을 함유하는 광물은 60여종 이상 존재한다고 알려져 있다⁹⁾¹⁰⁾. 대표적인 광물로는 마그네사이트(magnesite, MgCO₃), 백운석(dolomite, CaCO₃ MgCO₃), 감람석(olivine, MgFe(SiO₄)₂), 사문석(serpentine, MgSi₂O₅(OH)₄), 활석(talc, Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀) 및 수활석(brucite, Mg(OH)₂) 등이 있다. 그리고 광물 이외에도 해수, Brine(소금물) 등이 대표적이다. 특히 사문석(serpentine)은 MgO이 약 32~36%, SiO₂가 5~40% 정도 함유되어 있고 불순물로는 Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ 및 Cr₂O₃ 등이 존재한다. Kosuge 등은 사문석을 100℃에서 6N 염산으로 12시간 침출함으로써 99.5% 순도를 갖는 다공성 비정질 실리카 분말을 제조하였으며¹¹⁾, Sakamoto 등은 800~900℃로 사문석을 하소 처리하여 결정구조를 파괴한 후 90℃에서 황산용

액으로 Mg와 Si성분을 용출하는 연구를 보고하였다¹²⁾. 이와 같이 사문석으로부터 마그네슘을 추출하는 연구는 산을 이용하여 Mg 이온을 추출한 뒤 Mg 화합물을 제조하였으며, 불순물을 제거하기 위하여 가수분해에 의한 수산화물 침전 방법이 가장 일반적으로 사용되고 있고, Fe의 경우 용매추출에 의한 추출 제거도 많은 연구가 이루어져 있다. 그리고 분해 용액의 pH조절에는 NaOH, NH₄OH, CaO, Mg(OH)₂ 그리고 MgO 등이 이용되고 있다. Chu 등은 페로니켈 슬래그에서 고부가 금속원인 Mg을 선택적으로 추출하기 위하여 0.5M HCl 용액으로 30분간 용출하였으며, 용출된 여액을 여과 건조시켜 MgCl₂·NH₄Cl·6H₂O 화합물을 생성시킬수 있었고, 600℃에서 하소 한 후 95%의 MgO를 제조하였다¹⁴⁾.

이와 같은 마그네슘과 실리카를 침출하는 연구를 바탕으로 페로니켈슬래그에서 마그네슘 및 실리카를 용출하고자 하였으며, 그 화합물을 원료로 농업용 규산 및 고토비료를 제조하는 방법을 제시하고자 하였다.

나. 실험방법

(1) 원료 가공

본 연구에서 사용된 원료는 (주)SNNC에서 발생한 페로니켈 수재슬래그를 사용하였다. 이 원료의 화학분석 분석결과는 아래같이 SiO₂ 함량은 52.4%, MgO 함량은 34.5% 으로 확인되었으며, 즉 사용원료인 페로니켈슬래그의 주성분은 SiO₂ MgO 이며, 이외에도 Fe, Al₂O₃ 등이 존재함을 확인할 수 있었다.

Table 2-5. 페로니켈슬래그 정량분석

[ICP-OES]

[wt%]	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	NiO	TiO	MnO
페로니켈슬래그	52.4	34.5	2.45	0.65	4.5	0.05	0.05	0.26

본 연구에서는 효과적인 산분해를 위해서 페로니켈슬래그를 특수하게 제조하여 활성화된 미분말을 사용하였다. 선행연구자들과는 달리 페로니켈슬래그의 마그네슘 용출율을 높이기 위하여 페로니켈슬래그와 함께 석회성분을 동시에 첨가하고 미분말을 제조하여, 미분말의 활성화 반응을 촉진시켰다. 또한 슬래그 미분말과 석회성분의 결합을 위하여 적당한 조건에서 소성 후 분쇄하여 미분말을 제조하였다. 슬래그 분말화는 앞서 개발된 가공기술을 이용하여 제조하였다. 건조된 페로니켈슬래그를 1차 조분쇄 단계로 하였고, 소성 후 2차 미분쇄하여 활성화 미분말을 제조하였다. 미분쇄에 사용된 분쇄기는 진동밀(WBTM-10, 웅비기계)을 사용하였고, 분쇄 매체로 Ball을 사용하였다.

최종적으로 미분말화된 페로니켈슬래그는 300mesh 90% 통과율을 나타내었고, Blaine 측정 (KS L 5106) 결과 분말도는 약 4,000 cm²/g 수준 이었다.

또한 원료 내 자성을 가지는 금속 성분인 Fe, Ni을 자력선별로 1차 분리한 후 나머지 비자착 (Non-Magnetic) 슬래그를 출발원료로 시작함으로써 본 과정의 목표인 SiO₂ 및 MgO의 고순도 분리를 용이하도록 하였다.

(2) 무기산 침출

페로니켈슬래그의 주요성분인 SiO₂와 MgO의 가장 두드러지는 선별특성 중 하나가 무기산에 의한 용출성이다. 일반적으로 불산을 제외한 다른 무기산에서 SiO₂는 불용성인데 반해 MgO는 용출이 매우 잘 되는 광물이다. 따라서 무기산의 종류와 무기산의 농도, 광액농도, 온도, 시간 등 여러 가지 변수에 따른 SiO₂와 MgO의 용출 특성을 조사하였다. 대표적인 무기산인 황산에 의한 마그네슘의 용출은 황산마그네슘(MgSO₄)수화물 또는 복염의 형태로 산출될 것으로 예측된다. 황산 침출에 의해 형성되는 복염으로는 MgSO₄·H₂SO₄, MgSO₄·H₂SO₄·3H₂O, MgSO₄·3H₂SO₄ 등이 있다. 수화물의 열분해온도는 150℃ 부근에서 시작하여 황산화물을 남기면서 가수분해를 동반한다¹³⁾. 황산마그네슘 용액을 가성소다 또는 수산화칼슘 등의 알카리로 처리하면 수산화마그네슘을 얻을 수 있다.

염산에 의한 침출되는 마그네슘 화합물은 염화마그네슘으로서 이는 해수의 주성분이다. 염산에 용해된 마그네슘을 결정화함으로써 마그네슘 화합물이 얻어진다. 결정화된 마그네슘을 열분해하며 탈수하면 무수형태의 마그네슘(MgO)을 얻을 수 있다. 0~100℃에서 MgCl₂·6H₂O 형태의 염화마그네슘이 안정하며, 이는 무수 염화물과 함께 수분이 없는 곳에서 보관하여야 한다. 침출에 사용된 황산과 염산 등의 시약은 특급으로 사용하였으며, 침출 용액과 잔사의 무기 성분 분석에는 유도결합플라즈마원자방출분광기(ICP-OES, Optima 5300DV, Perkin-Elmer, USA) 를 이용하였고, 결정화된 잔사의 입도분포는 입도측정기(Mastersizer 2000, Malvern)를 사용하여 측정하였다.

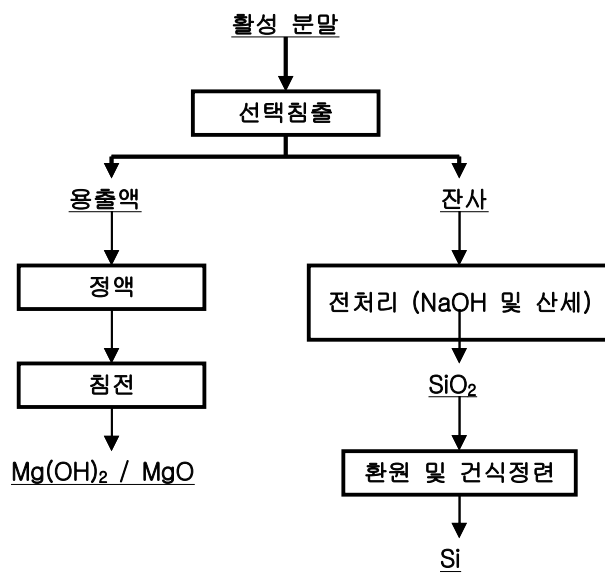


Fig. 2-1. Manufacture process of Mg and Si from Fe-Ni slag.

3. 결과 및 고찰

가. 활성 미분말 제조

페로니켈슬래그의 분해 가능성 비료 제조를 위하여 페로니켈슬래그의 비료성분 분석을 실시하였다. 앞서 Table 2-5.에서 나타난 바와 같이 SiO₂ 함량 약 52%, MgO 함량 34% 인 페로니켈슬래그를 분말화하여 비료공정시험법으로 가용성 규산, 구용성 고토 및 알카리분 측정하고, 그 시료를 전기로에서 1,200℃로 소성 시킨 후 결과와 비교하여 그 결과를 Table 2-6.에 나타내었다. 먼저 소성하기 전 페로니켈슬래그에는 가용성 규산 0.4%, 구용성 고토 0%, 알카리분 4.6%로 나타났다. 그리고 소성 후에는 가용성 규산과 구용성 고토는 변화가 미비하였으나, 알칼리분이 9.4%로 증가하였다. 하지만 비료원료로 이용하기에는 유효성분이 턱없이 부족하였다.

Table 2-6. 페로니켈슬래그의 비료성분 함량

구 분	가용성 규산 % (과염소산법)	구용성 고토 % (EDTA적정법)	알카리분 % (EDTA적정법)
소성 전	0.4	0.1	4.6
소성 후	0.3	0.1	9.4

비료성분 용출 효과를 높이기 위해 페로니켈슬래그와 함께 석회성분을 혼합하여 진동밀로 미분말을 제조한 후 혼합물의 비료성분을 분석하였고, 그 시료를 전기로에서 1,200℃로 소성 후 비료성분을 분석하여 Table 2-7.에 나타내었다. 그 결과 소성 후 가용성 규산 13.6%, 구용성 고토 5.7% 및 알카리분이 24% 상승 하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 석회성분이 페로니켈슬래그의 Si-Mg 결합을 끊고 소성으로 인하여 광물상이 변하여 미분말의 활성도가 증가하였기 때문이라 추측된다.

Table 2-7. 활성 미분말의 비료성분 함량

구 분	가용성 규산 % (과염소산법)	구용성 고토 % (EDTA적정법)	알카리분 % (EDTA적정법)
소성 전	0.4	0.5	21.2
소성 후	13.6	5.7	24.1

나. 사문암의 용출

페로니켈슬래그는 화학적 조성이 사문암과 유사하다. 페로니켈슬래그의 기능성 비료 제조를 위하여 사문암과 비교하여 성분 침출 실험을 하였다. 우선 Fig. 2-2.부터 Fig. 2-4.까지는 사문암 침출을 나타낸 것이다.

Fig. 2-2.의 실험조건으로 산 침출 시간은 120분을 주고 산농도 H₂SO₄ 40%로 하고, 고액 비율 1:4로 한다. 실험 온도는 65℃, 75℃, 85℃, 95℃로 실험을 하였고, 산침출 온도가 증가할수록 Mg의 침출율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 온도가 65℃일 때 침출율이 40%를 나타내었고 95℃일 때 약 85%가 용출됨을 확인할 수 있었다. 이때의 용출 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

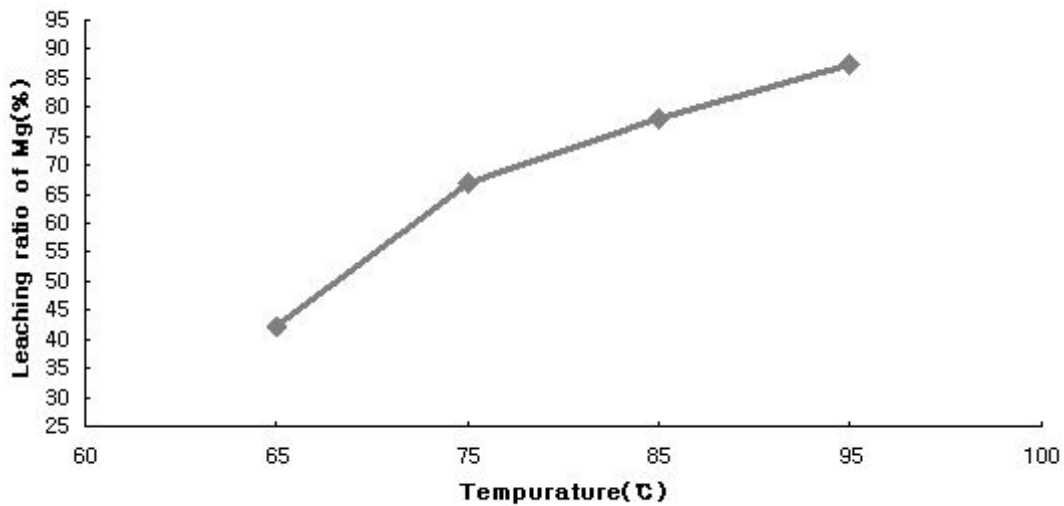


Fig. 2-2. Leaching efficiency at the different temperature.

Fig. 2-3. 는 동일 조건으로 산침출 온도를 95℃를 주었고, 산 농도를 40%를 주고 고액비를 1:4로 주었다. 실험 시간은 20분, 40분, 60분, 120분, 180분, 240분 300분 을 주어 각각 실험 하였다. Mg 침출율은 120분부터 일정하게 증가함을 확인할 수 있다.

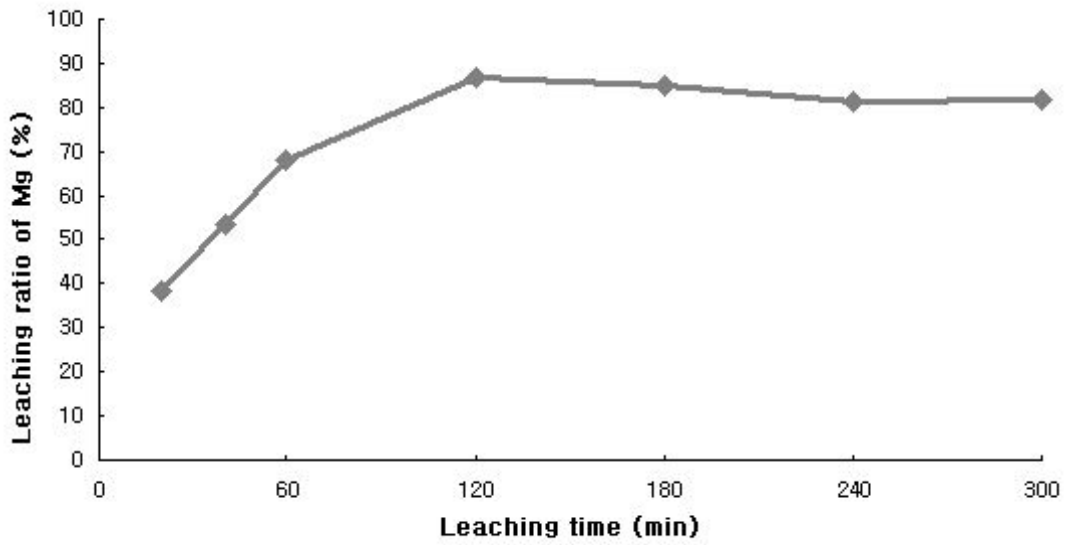


Fig. 2-3. Leaching efficiency in the different time.

Fig. 2-4.는 동일조건으로 침출온도는 95°C이고, 산 침출 시간은 2시간으로 하고 산 농도는 40%이다. 고액비율은 각각 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8 비율로 증가하여 실시한 결과 고액비율이 1:6 에서 Mg 침출율은 약 85%로 증가함을 알 수 있다.

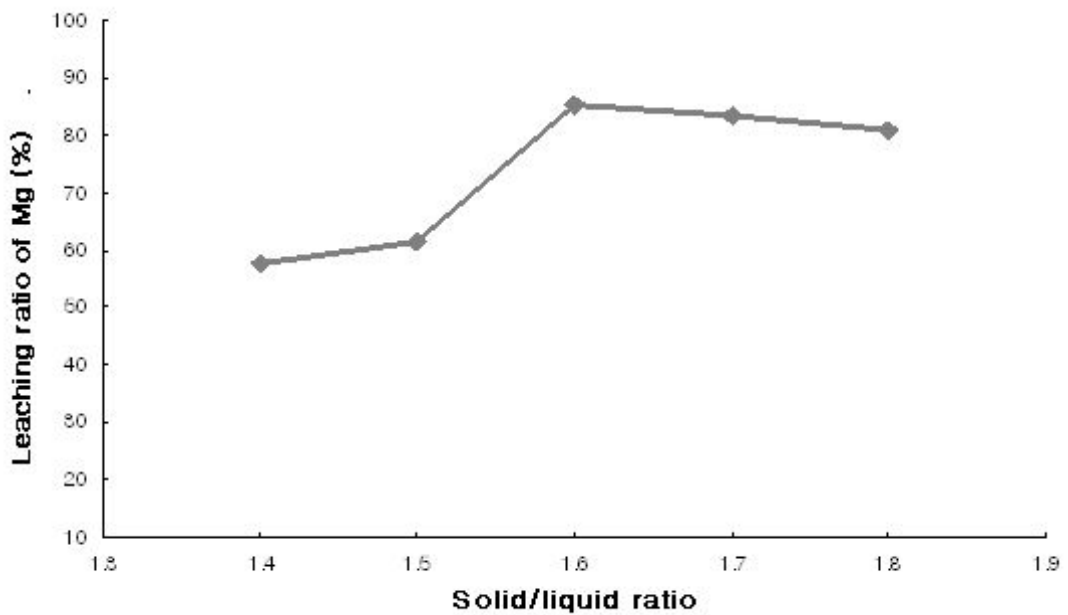


Fig. 2-4. Leaching efficiency in the different solid/liquid ratio.

다. 무기산에 의한 고도화합물 용출

(1) 무기산 종류에 따른 성분 용출

무기산의 종류에 따른 용출양상 비교 실험을 진행하였다. 여기서 선택침출성이 없는 불산과 환경오염과 경제성 측면에서 불합리한 질산사용은 지양하였으며 염산 및 황산만을 비교 대상으로 검토하였다. 침출액의 농도는 물과 1:1 희석산을 사용하였고 원료 400g에 침출액 1L의 광액농도로 100℃, 3시간, 교반 180rpm의 동일조건으로 침출, 여과 후 침출액을 분석하여 용출율을 비교하였다. 그 결과 주요 불순물인 Fe, Al, Ni등의 용출율은 H₂SO₄, HCl, HNO₃ 모두 유사한 용출양상을 보이고 있으나, Mg 용출율은 원료대비 HCl > H₂SO₄ > HNO₃ 순으로 각각 98%, 57%, 33% 높게 나타났다(Table 2-8). 따라서 황산을 침출액으로 MgO의 최적 용출 프로세스를 도출하였고, 염산을 침출액으로 사용하여 SiO₂와 MgO의 효율적인 선택방법을 구명하였다. 그리고 실험의 효율성을 위하여 가장 낮은 HNO₃는 제외하였다.

Table 2-8. 침출액에 따른 원료내 함량대비 Mg, Si 용출을 비교

[%]	Mg	Si
H ₂ SO ₄	57	0.0
HCl	98	0.1
HNO ₃	33	0.0

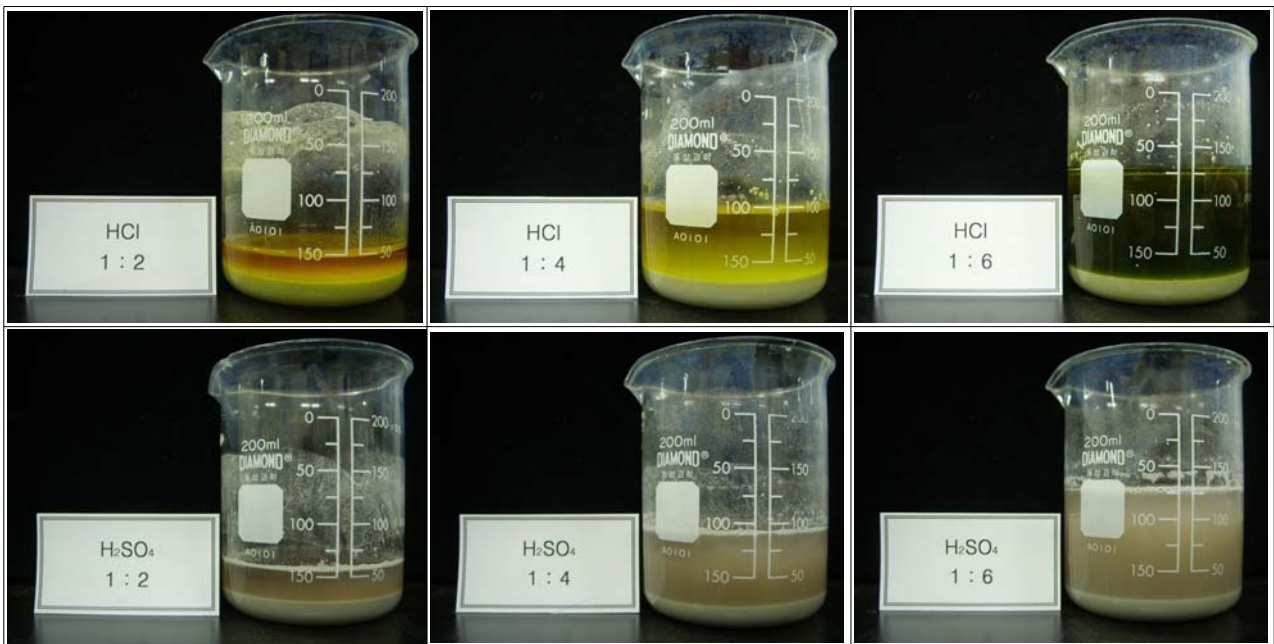


Fig. 2-5. 침출액에 따른 슬래그 반응

(2) 황산을 이용한 고토 제품 생산

침출액을 염산으로 선택하여 생산되는 마그네슘 화합물은 $MgCl_2$ 이다. 이를 농업용으로 활용하기 위해서는 Cl^- 이온을 선택적으로 제거하는 공정이 추가로 필요하다. 탈염소 공정은 복잡하고 비용이 많이 든다. 따라서 고토비료를 제조하기에는 HCl 보다 H_2SO_4 가 적합할 것으로 판단되었다.

Fig. 2-6.은 페로니켈슬래그 활성 미분말을 1.0N H_2SO_4 용액으로 50°C에서 120분 동안 침출하였을 때 용액의 교반속도가 Mg의 추출 반응속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 2-6에서 보는바와 같이 교반속도에 따른 Mg 추출율의 변화는 거의 없었다. 따라서 본 연구의 모든 침출실험에서 교반속도는 500rpm으로 일정하게 하였다.

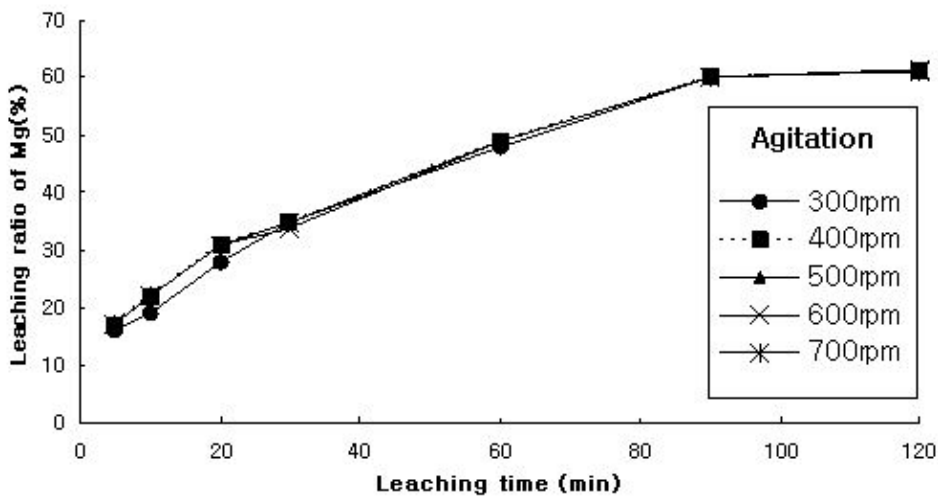


Fig. 2-6. Effect on the leaching velocity of Mg by stirring velocity
(0.1N H_2SO_4 , 50°C, 120min)

다음은 침출온도를 50°C로 하고 H_2SO_4 농도를 0.1~6.0 N으로 변화시키면서 페로니켈슬래그를 침출하였을 때, Mg의 추출율에 미치는 영향을 Fig. 2-7.에 나타내었다.

Fig. 2-7.에서 보는바와 같이 H_2SO_4 농도가 높아짐에 따라 Mg의 추출율은 상당히 증가하였다. 1.0N H_2SO_4 용액으로 페로니켈슬래그 활성미분말을 120분간 침출하였을 때 Mg의 추출율이 약 60% 정도였지만 농도가 6.0N일 때에는 85% 정도의 추출율을 나타내었다. 이것은 Chu 등의 선행연구와 유사한 경향임을 확인 할 수 있었다¹⁴⁾.

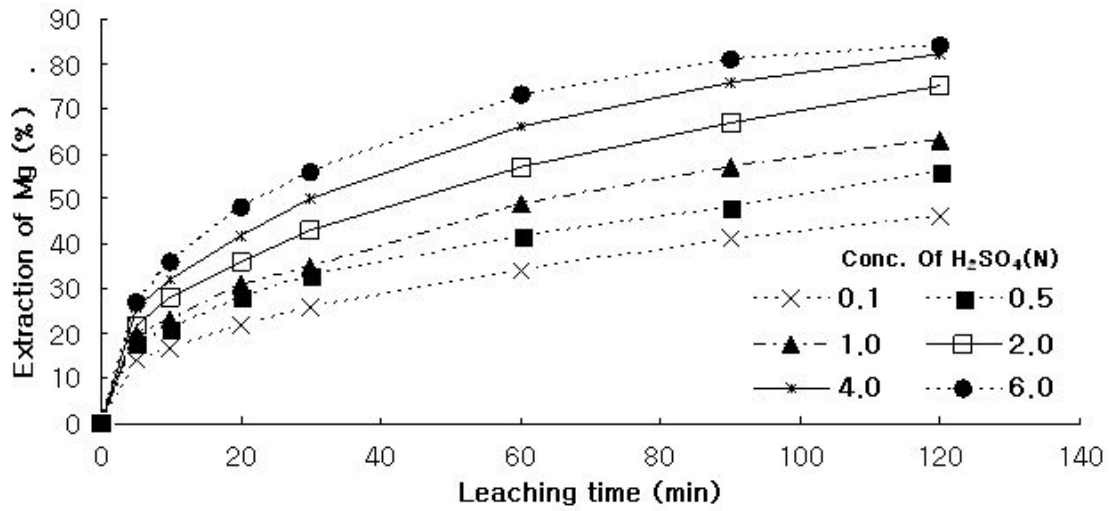


Fig. 2-7. Effect on Mg leaching in accordance with H₂SO₄ concentration (0.1~0.6N).

페로니켈슬래그 활성미분말의 최적 침출조건을 도출하기 위하여 농도를 20~300g/L로 변화시키면서 미분말의 침출실험을 행하여 그 결과를 Fig. 2-8.에 나타내었다. H₂SO₄ 농도는 10N이였으며 침출온도는 100℃이였다. Fig. 2-8.에서 보는바와 같이 Mg의 용출율은 농도가 150g/L까지 97% 정도로 거의 일정하였으나 농도가 증가함에 따라 조금씩 감소하여 200g/L와 300g/L에서 각각 93%. 92%이였고, 400g/L의 농도에서 Mg의 용출율은 89%이였다.

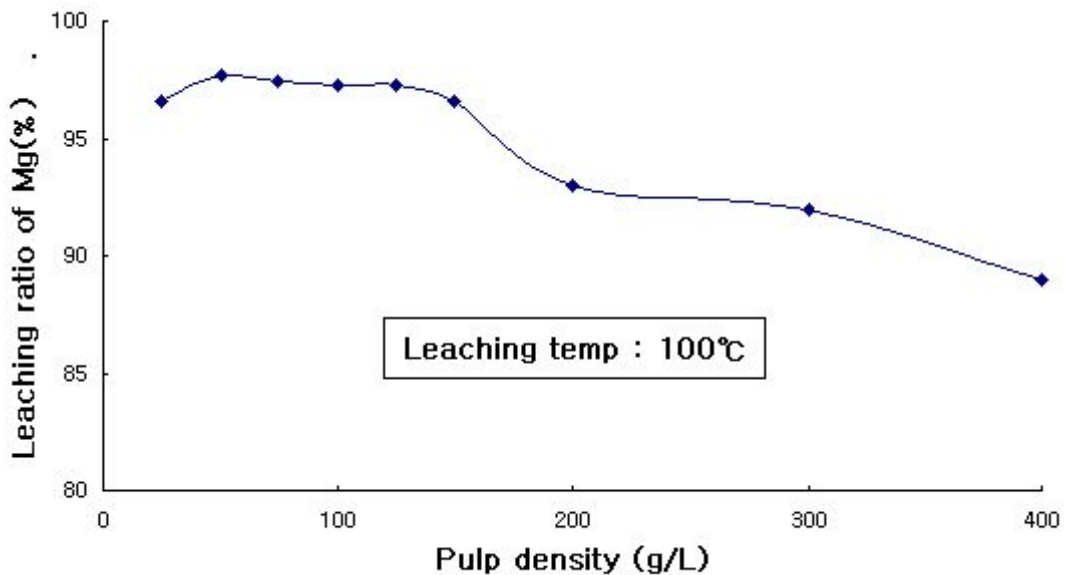


Fig. 2-8. Effect on Mg leaching rate by pulp density (10N H₂SO₄).

Fig. 2-9. 은 H₂SO₄ 농도를 각각 4N, 10N으로 하여 100℃에서 60분간 침출하였을 때 농도에 따른 Mg의 용출율을 나타낸 것이다. 농도가 150g/L보다 작을 때에는 각각의 농도에서 Mg의 용출율이 거의 비슷하였지만 그 이상에서는 4N H₂SO₄ 용액을 사용하였을 경우 용출율이 감소하였다.

이상과 같은 침출실험 결과로부터 페로니켈슬래그 활성미분말로 부터 Mg를 추출하기 위한 최적조건은 침출온도 100℃, 침출시간 60분이고, 광액농도가 150g/L 및 300g/L 일 때 각 H₂SO₄ 농도는 4N 및 10N이었다.

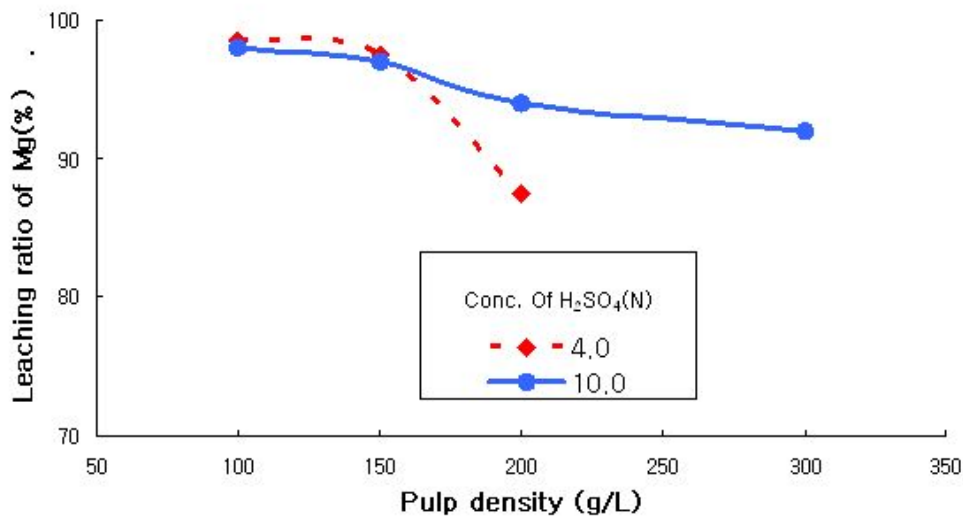


Fig. 2-9. Mg leaching efficiency by pulp density (4N, 10N, 100℃, 60min).

페로니켈슬래그는 Table 2-9.에서 보는 바와 같이 목적성분인 Mg이외에도 Fe, Al, Ti, Ca, Mn, Ni 등이 불순물로 함유되어 있으므로, H₂SO₄에 의한 페로니켈슬래그의 침출 시, 이 원소들이 용출액에 불순물로 존재한다. 따라서 용출액으로부터 순도가 좋은 화합물을 제조하기 위하여 이 불순물들을 먼저 제거하여야 한다. Fe는 침출공정에서 공기를 주입하면서 용출액의 최종 산도를 pH 4~4.5로 조절하면 Fe(OH)₃으로 침전, 제거할 수 있다. 그러나 이 경우, 다공성 실리카의 제조 시 또 다시 불순물로 작용하므로 침출 공정이 완료된 후 용출액으로부터 제거하는 것이 적합하다는 결론에 도달하였다.

Table 2-9. 페로니켈슬래그의 화학조성.

(wt. %)

구 분	MgO	SiO ₂	T-Fe	Al ₂ O ₃	CaO	NiO	TiO	MnO
Fe-Ni slag	35.84	56.37	5.21	1.55	1.19	0.05	0.05	0.26

Table 2-10.은 10N H₂SO₄용액으로 100℃에서 페로니켈슬래그를 침출하여 얻어질 수 있는 용출액의 화학조성을 나타낸 것이다. 광액농도는 300g/L이었다. 앞서 Table 2-9.에서 보는바와 같이 불순물 중에서 Fe 농도가 제일 높다. 따라서 본 실험에서는 Fe의 제거에 초점을 맞추었다.

Table 2-9.에 나타난 불순물들의 제거방법에는 여러 가지 방법이 있으나 Fe의 제거는 가수분해에 의한 수산화물 침전으로 제거하는 방법이 널리 이용되고 있다. 가수분해에 의한 수산화물의 침전에는 용액의 pH 조절이 매우 중요하다. 용액에 존재하는 원소들의 농도를 잘 고려하여 pH를 조절하여야 Mg의 손실 없이 불순물들을 제거할 수 있다.

Table 2-10.은 용출액에 존재하는 각 원소들이 가수 분해되었을 때 형성된 수산화물의 용해도를 나타낸 것이다. Table 2-10.에서 보는 바와 같이 가수분해에 의하여 생성된 각 원소 수산화물의 용해도는 매우 낮으므로 충분히 정제 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

Table 2-10. 25℃에서 각 수산화물의 용해도적

Hydroxides	Solubility product
Mg(OH) ₂	1.1×10^{-9}
Fe(OH) ₂	8.0×10^{-16}
Fe(OH) ₃	6.0×10^{-38}
Al(OH) ₃	4.0×10^{-13}
Ca(OH) ₂	5.5×10^{-6}
Cr(OH) ₃	7.0×10^{-31}
Ni(OH) ₂	2.0×10^{-15}

먼저 Fe를 제거하기 위하여 용출액의 pH를 4.5로 조절하여 Fe(OH)₃ 침전을 형성시켜 제거하였으나 제거율이 약 18% 정도에 불과하였다. 그 이유는 페로니켈슬래그의 H₂SO₄ 침출용액에 Fe가 Fe⁺²로 존재하기 때문으로 생각된다. 따라서 먼저 Fe⁺²를 Fe⁺³으로 산화시킨 다음 pH를 4.5로 조절하여 Fe를 제거하였다. 산화제로 산소, KMnO₄, 그리고 H₂O₂ 등이 사용될 수 있으나 본 실험에서는 H₂O₂를 사용하였으며 NaOH로 pH를 조절하였다.

Fig. 2-10.은 H₂O₂의 첨가량에 따른 Fe의 제거 결과를 나타낸 그림이다. H₂O₂의 첨가량이 증가함에 따라 Fe의 제거율이 높아졌으며 당량비로 1.0 정도 첨가하였을 때 거의 모든 Fe를 제거할 수 있었다.

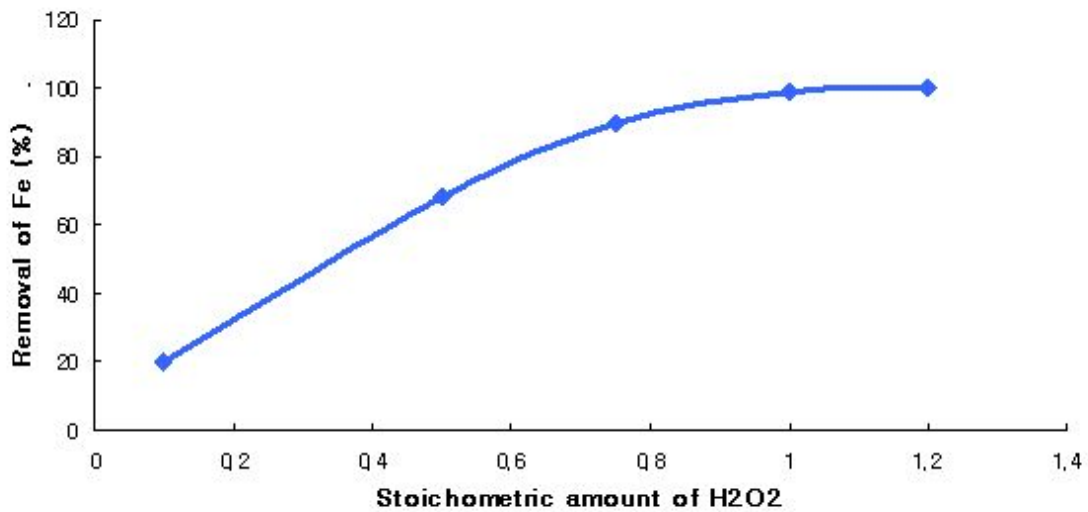


Fig. 2-10 용출액에서 H₂O₂ 첨가량에 대한 Fe 제거율

그리고 H₂O₂를 Fe⁺²의 산화제로 첨가하고 NaOH를 중화제로 사용하여 용출액의 pH를 4.5로 조절하여 Fe를 제거한 용출액을 제조하였다. Fe를 제거한 용출액을 여과 후 여과액을 100°C 건조기에서 건조 후 전기로에서 800°C 소성하였다. 소성 한 생성물의 화학분석 결과 MgO의 함량은 약 95.2%, CaO 약 4.2%, FeO 약 1.8% 그리고 SiO₂ 약 0.9% 로 나타났다. 따라서 페로니켈슬래그 활성 미분말을 H₂SO₄를 침출액으로 Mg 성분을 용출한 결과 MgO 함량이 95% 이상의 Mg 화합물을 제조할 수 있었다(Table 2-11.)(Fig. 2-11.).

Table 2-11. Chemical Analysis of Product (wt%)

구분	MgO	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Content	95.2	1.8	4.24	0.4	0.9



Fig. 2-11. 최종 고토(MgO) 제품

라. 고순도 규산 및 고토 분리 공정

(1) 고토성분 용출 공정

Fig. 2-12. 는 H₂SO₄와 HCl에 의한 페로니켈슬래그의 침출 시 생성되는 MgSO₄와 MgCl₂의 물에 대한 용해도를 나타낸 것이다. Fig. 2-12.에서 보는바와 같이 MgCl₂의 용해도가 MgSO₄의 것보다 크게 나타난다. MgSO₄의 경우, 80℃에서 최대값을 보이다가 온도가 높아짐에 따라 용해도는 오히려 감소한다. 반면에 MgCl₂의 용해도는 온도가 높아짐에 따라 계속적으로 증가함을 보여준다. 따라서 고순도 규산 및 고토 분리를 위해서 HCl을 침출액으로 선택하였다.

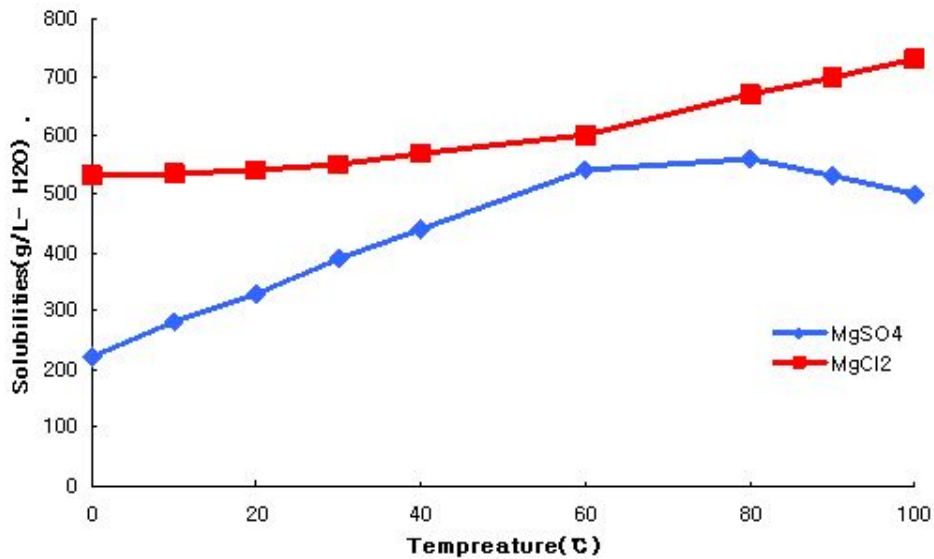


Fig. 2-12. Water solubility of MgSO₄, MgCl₂ with respect to temperature.

H₂SO₄ 또는 HCl에 의한 페로니켈슬래그의 침출 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Fig. 2-13.은 시간에 따른 원료대비 Mg용출을 나타낸 그림이다. 35% HCl을 물과 희석하여 각각 100%, 50%, 20%농도의 침출액을 제조한 후 먼저 100g씩 샘플링된 페로니켈슬래그를 천천히 투입해 400g/L의 광액농도로 맞춘 후 100℃, 180rpm의 교반속도로 침출반응을 진행하면서 시간에 따른 원료대비 Mg의 용출율을 파악하였다. 20% HCl의 경우 시간이 경과함에도 50%대 미만의 Mg용출율을 보이는데 반해 50%HCl과 100% HCl은 거의 유사한 용출양상을 보이고 있으며 100% HCl은 3시간, 50% HCl은 4시간 경과 후 거의 100%에 근접한 Mg용출율을 나타내었다.

따라서 침출액으로써 HCl의 농도는 물과 1:1비율로 희석된 50% HCl 용액이 적절할 것으로

판단된다.

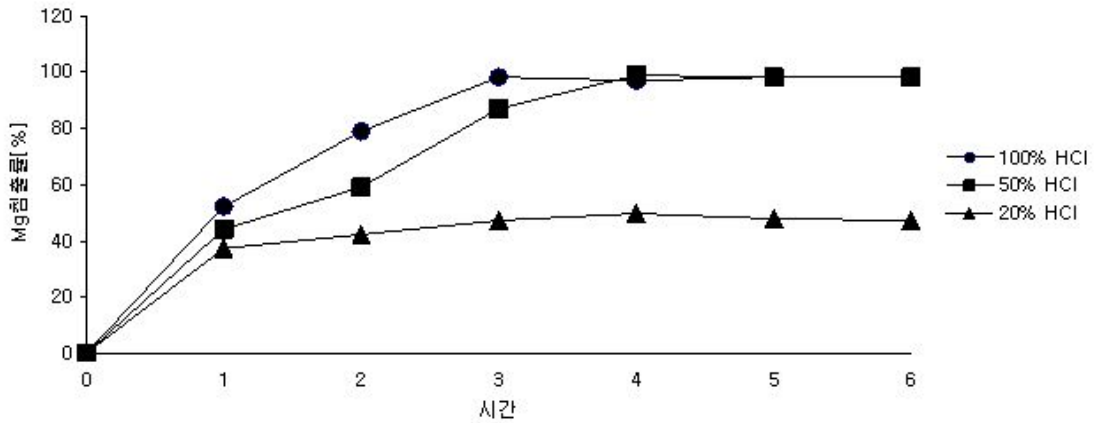


Fig. 2-13. 염산농도에 따른 Mg용출율

Fig. 2-14.는 페로니켈슬래그 100g을 50% HCl 침출액으로 400g/L의 광액농도, 교반 180rpm의 동일조건에서 각각 100℃, 70℃, 40℃로 유지하며 2시간 단위로 원료내 함량대비 Mg 용출율을 분석하였다.

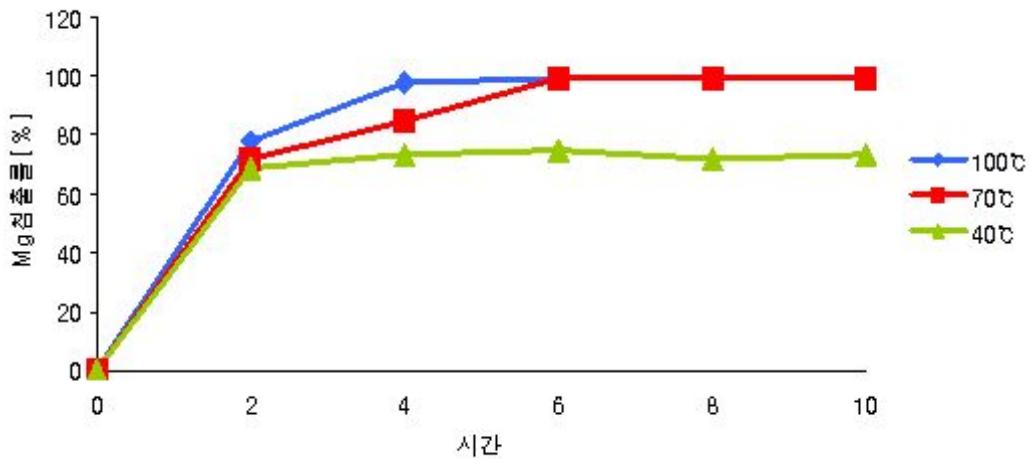


Fig. 2-14. 온도에 따른 Mg용출율

온도가 높을수록 100% 용출율에 근접하기까지 도달하는 반응시간이 짧아져 100℃에서 4시간 만에 용출율 98%까지 도달하는 반면 70℃에서는 약 6시간이 경과해야 99%의 용출율에 도달하는 것으로 나타났다. 또한 40℃에서는 아무리 시간이 경과해도 최대 60%이상으로 용출율이 상승하지 못하였다.

특이사항으로 2시간 경과 후 용출율은 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않는데 이는 용출반응 초반의 발열반응으로 기인된 것으로 판단된다.

Table 2-12.는 광액농도에 따른 용출 양상을 나타내었다. 50% HCl 침출액으로 70℃에서 교반 속도 180rpm의 동일조건에서 광액농도를 각각, 1000g/L, 500g/L, 300g/L, 100g/L로 나눠 6시간 침출반응 후 여과하여 원료대비 Mg용출율을 비교한 결과 광액농도는 300~400g/L가 적당할 것으로 예상된다.

Table 2-12. 광액농도에 따른 Mg용출율

농 도	1000g/L	500g/L	300g/L	100g/L
Mg용출율[%]	71.0%	96.3%	99.1%	98.7%

지금까지의 용출실험 결과를 종합 할 때 침출액으로 50% HCl, 광액농도는 대략 300~400g/L, 침출온도 70℃ 이상에서 교반속도 180rpm이상으로 6~8시간 침출하는 것이 최적화 조건으로 판단되어진다. 이때 99.1%의 Mg 용출율을 나타내었다.

(2) 고순도 규산 분리

SiO₂가 주성분인 침출잔사로부터 고순도 SiO₂를 회수하기위한 실험으로 처리비용을 최소화시킬 수 있는 효율적인 공정을 적용하여 순도 99.9%이상의 SiO₂분말은 회수하고자 하였다. 아래는 최적화된 조건으로 침출반응 후 여과하여 그 잔사를 분석한 결과이다.

Table 2-13. 잔사의 정량분석

[ICP-OES]

	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	Ni	Cr
잔사 [%]	42.7	0.3	0.1	0.01	1.5	0.02	0.01

Table 2-14. 의 잔사분석결과 원료대비 MgO, CaO, Fe, Cr 뿐만 아니라 Al₂O₃까지도 상당량 제거된 것으로 나타났다. 따라서 산세처리로 Al₂O₃와 함께 MgO, Fe를 추가적으로 제거 가능할 것으로 예상되었다. 이 공정은 고품위 SiO₂를 회수하기 위해 검토 가능한 가장 간소하며 경제적인 공정으로 여러 종류의 무기산과 무기혼산에 따른 불순물 제거 양상을 파악하였다. 실험은 동일공정에서 발생된 잔사를 50g씩 나눠 무기산과 잔사의 광액농도를 100g/L로 조절하여 투입하였으며 산세액의 농도는 conc.로 사용하여 100℃에서 6시간동안 반응 후 여과하여 각각의 잔사를 분석하였다. 그 결과는 Table 2-14.와 같다.

Table 2-14. 무기산의 종류에 따른 SiO₂의 산세양상 [ICP-OES]

[%]	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	Ni	Cr
HCl	41.9	0.26	0.1	0.008	1.2	0.02	0.005
HNO ₃	43.1	0.4	0.1	0.01	1.1	0.02	0.006
A.R	42.0	0.1	0.1	0.01	1.1	0.02	0.01
HCl+H ₂ O ₂	45.6	0.21	0.1	0.01	1.0	0.02	0.004

위 분석결과를 볼 때 산세를 통한 불순물 제거에는 한계성이 존재하며 99.9%이상의 고품위 SiO₂를 회수하기 위한 공정으로 적용하기에 부적합 할 것으로 판단된다.

따라서 강력한 분해제인 HF을 사용하여 침출 하였다.

이 공정은 잔사를 HF침출한 후 다시 가수분해공정을 거쳐 회수된 Si(OH)₄를 고온에서 하소하여 최종 SiO₂를 회수하는 공정이다. 실험은 잔사 50g을 1:1 희석 HF에 Si를 용출 후 여과해 그 여과액에 중화, 침전제로 NH₄OH를 투입해 pH를 2.0~3.0으로 조절한다. 이 가수분해 반응을 거쳐 Si(OH)₄·NH₂O 침전물을 회수하여 110℃에서 건조한 후 무게 측정결과 42g 으로 결합수로 인해 잔사 내 Si함량 이론 환산치 보다 더 많은 양을 회수하였다.

이렇게 회수된 Si(OH)₄·NH₂O를 1000℃, 대기 중 박스로에서 하소처리 하였으며, 하소 후 회수된 SiO₂의 무게는 26.6g 으로 분석치인 21.3g보다 많은 양이었으며 ICP를 통해 정량분석을 실시하여 그 결과를 표 2.6에 나타내었다.

Table 2-15. HF침출공정으로 회수된 SiO₂의 순도분석 [ICP-OES]

	SiO ₂	Mg	Al	Ca	Fe	Ni	Na
HF공정-SiO ₂ [%]	80	0.7	0.1	4.2	0.03	0.01	7.4

분석결과 Na, Ca이 수% 대로 오염도가 심하며 Mg, Al도 고순도인 99.99%를 기준으로 볼 때 너무 높은 함량을 보이고 있어 가수분해에 의해 선택적으로 Si만 침전으로 회수하는데 한계가 존재하는 것으로 예상되며 다른 회수 방법 모색이 필요하다고 판단되었다.

그래서 NaOH침출 공정을 적용 하였다. 이 공정은 SiO₂가 NaOH용액에 선택적으로 침출되는 침출특성을 이용한 공정으로 NaOH용액으로 침출 후 여과하여 여과액에 CO₂가스를 blowing함으로써 직접 SiO₂침전으로 회수한 후 공침된 불순물은 산세공정으로 추가적으로 제거함으로써 고품위 SiO₂를 회수하는 공정이다.

잔사 50g에 25% NaOH용액 200ml을 투입한 후 70~80℃에서 6시간 침출한 후 여과한다. 이 여과액을 상온에서 180rpm의 속도로 교반하면서 CO₂가스를 5L/min의 속도로 30분간 blowing 하였는데 약 10분 경과 후부터 흰색 SiO₂침전이 서서히 발생되기 시작하였다. 이렇게 회수된 SiO₂는 여과해 1:1 희석 HCl으로 80℃에서 교반하면서 1차 산세를 거친 후 100℃에서 건조하였다. 건조 직 후 회수된 SiO₂는 순도분석을 실시하였으며 그 결과는 Table 2-16.에 나타내었다.

Table 2-16. NaOH침출공정으로 회수된 SiO₂의 순도분석

[ICP-OES]

[ppm]	1차 산세	2차 산세	비 고
Cu	20	1	< SiO ₂ 분석 방법 > 1 .SiO ₂ powder Sampling 0.2g 2. HF + HNO ₃ = 2ml + 6 ml 침출 3. 20 ml V.F make up 4. Reagent Blank도 위와 동일한 방법 으로 제조 < Acid > - HF 48~51% (J.T. Bker , Cas No: 7664-39-3) -Ultra pure HNO ₃ 60~62% (KNATO, Cat.No: 28163-1B)
Pb	0	0	
Fe	600	1	
Ni	0	0	
Cr	10	2	
Mn	20	0	
Al	300	14	
Sn	200	8	
Mg	200	0	
Ca	400	70	
Na	600	50	
B	—	0	
P	—	0	
Si	46.0	46.7	
순도	99.76%	99.98%	

SiO₂내의 Si함량은 이론치인 46.7%에 거의 근접한 46.0%의 결과를 얻었으며, 주요 불순물로는 Fe, Na, Ca, Mg, Al등이 수백ppm가량 잔존, SiO₂의 순도는 99.7%로 나타났다. 이것을 원료로 하여 물유리등의 규산 화합물 제조가 가능 할 것으로 판단되었다. 그리고 규산의 순도를 극대화 하기 위해서 추가적으로 불순물을 제거 할 필요가 있다. 추가 산세를 위해서 별도의 산세액(15% HCl + 2.5% HF + H₂O)으로 2차 산세를 진행하였다. 여기서는 HF를 소량만 투입해 SiO₂의 손실을 최소화시키며 불순물 제거효율을 극대화 시키고자 하였다.

2차 산세까지 거쳐 회수된 SiO₂는 최종 순도 99.9%의 결과를 얻을 수 있었으며, 1차 산세에 비해서 Cu, Fe, Al, Sn, Mg등이 큰 폭으로 제거 되어 추가 산세에 의한 불순물 제거가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 Na, Ca등이 다른 불순물에 비해서 높는데 이는 실험에 사용된 용수(증류수)나 reagent에 의한 오염으로 추정되며 향 후 용수의 종류나 reagent의 등급에 따른 Na, Ca의 오염양상을 추가적으로 파악해볼 필요가 있을 것으로 판단된다.

또한 회수된 SiO₂의 입도와 입형을 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-T330A) 및 입도측정기(Mastersizer 2000, Malvern)를 이용하여 분석하였다. 그 결과 그림 2.3과 2.4와 같다. SiO₂의 입도와 입형은 제품의 부가가치를 좌우하는 중요한 변수로 본 실험에서 제조된 샘플의 분석 입형은 주로 각형, 평균입도는 약 100 μ m가량이었다.

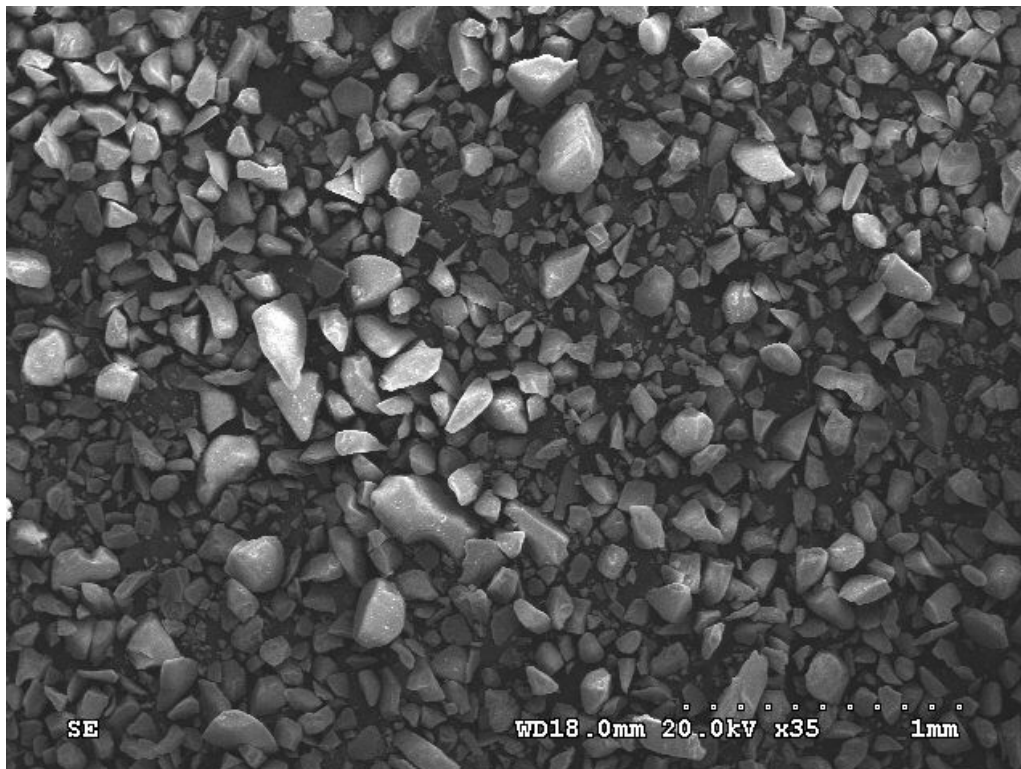
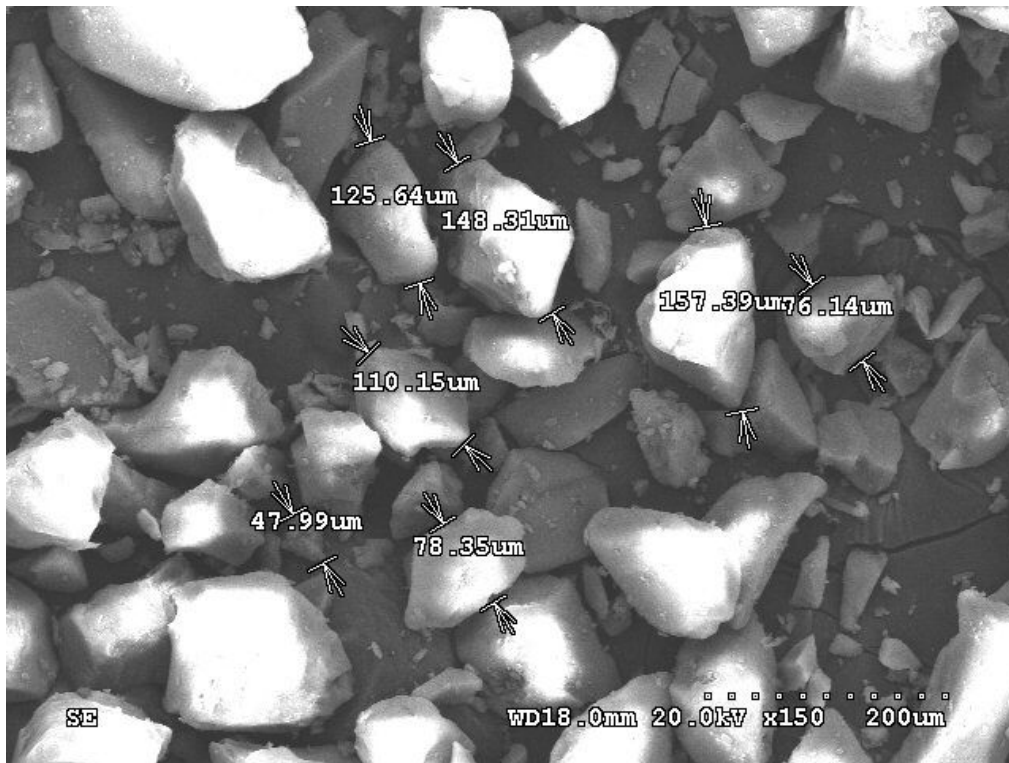


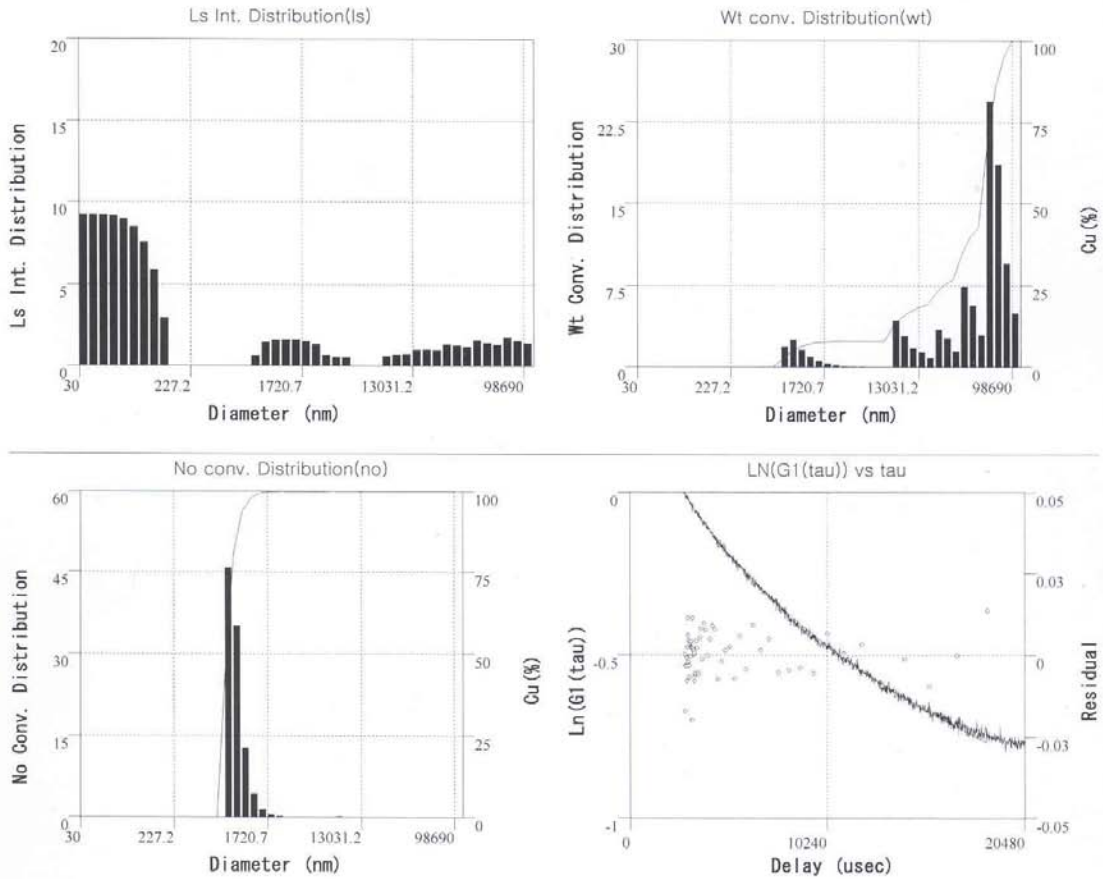
Fig. 2-15. 고순도 SiO₂의 입형분석(SEM)

<< Analysis Result of Size Distribution >>

1/4 Scale Distribution

SUPERUSER

User : SUPERUSER Grouping : 090123
 Date : 2009/01/23 Data Name : Si
 Time : 16:26:20 Comment : pje



// Analysis Result of Cumulant //

Diameter (d) : 3242.9 (nm)
 Polydispersity(p.d.) : 1.029e+000
 Diffusion Const. (D) : 1.2585e-009 (cm2/sec)
 Residual : 6.390e-003 (Good)

// Measurement Condition //

Temperature : 18.3 (deg.)
 Solvent Name : Water
 Refractive Index : 1.3318
 Viscosity : 1.0461 (cp)
 Scattering Intensity : 6712 (cps)

//Histogram Result(Marquadt)//

Ls Int.(ls)			Wt conv.(wt)			No conv.(no)		
Peak	Avg.(nm)	+--Std.	Peak	Avg.(nm)	+--Std.	Peak	Avg.(nm)	+--Std.
1	1558.9	+-- 734.9	1	980.0	+-- 345.1	1	812.2	+-- 172.1
2	11782.	+-- 2889.5	2	9230.0	+-- 1903.2	2	8370.5	+-- 1391.1
3	23198.	+-- 3318.3	3	19938.	+-- 2359.2	3	19056.	+-- 2380.9
4	40166.	+-- 5756.7	4	34749.	+-- 3994.7	4	33302.	+-- 4033.8
5	76429.	+-- 15092.4	5	67285.	+-- 13410.4	5	61159.	+-- 10304.8
Average	7778.6	+-- 20006.5	Average	48042.	+-- 27330.4	Average	825.1	+-- 480.5

Fig. 2-16. 고순도 SiO₂의 입도분석결과

상기의 실험 공정으로 회수된 최고의 SiO₂의 순도는 99.9%이며, 입형은 각형으로 평균입도는 100 μ m가량 되었다. 더욱 고순도의 규산을 제조하기 위해서는 Na, Ca의 불순물 함량을 줄이고 입도는 30~40 μ m가량으로 줄이며 입형 제어를 통해 부가가치를 더욱 높이는 것이 추가로 해결해야 할 과제로 남아있다.

그리고 개발검토 초기단계에서는 1차 침출만으로 고품위 SiO₂를 회수할 수 있을 것으로 기대했으나 페로니켈슬래그 원료 내 SiO₂와 산 침출이 안 되는 잔사가 다량 존재하고 있어 예상보다 복잡한 공정을 적용해야만 했다. 따라서 잔사의 침출 후 재회수 하는 과정이 필요했으며 여기에 NaOH침출, CO₂가스에 의한 SiO₂ 침전회수공정이 가장 선택성이 우수하며 합리적인 공정으로 판단되었다.

(3) 고순도 Mg 화합물 회수 공정

상기에서 고토성분 용출 공정에서 HCl 침출액으로 침출한 용액에는 Mg와 함께 Fe, Ni, Al, Ca, Cr, Mn등의 불순물이 다량 함유되어 있어 곧바로 Mg(OH)₂침전으로 회수한다면 위의 불순물이 거의 대부분 함께 침출되는 문제가 발생할 것이다. 따라서 Fe, Ni, Al등의 주요 불순물과 Mg를 분리하는 공정으로 가수분해 반응 시 pH에 따른 선택적 침전에 의한 정액법을 검토하였다. 일반적으로 Fe, Al은 조건에 따라 pH3.0~4.0사이의 비교적 낮은 pH영역에서 수산화물 침전으로 형성되며 Ni은 거의 중성영역인 pH6.0까지 올라가야 대부분 수산화물 침전을 형성한다. 따라서 용출액내 Mg(OH)₂ 침전양상을 파악한다면 분리가능성과 가능하다면 그 적정 pH영역을 알 수 있을 것이다.

실험은 용출액에 NaOH 용액을 투입해 pH를 서서히 올리면서 pH별 여과액의 Mg함량을 분석해 초기대비 감소양상을 파악하였다.

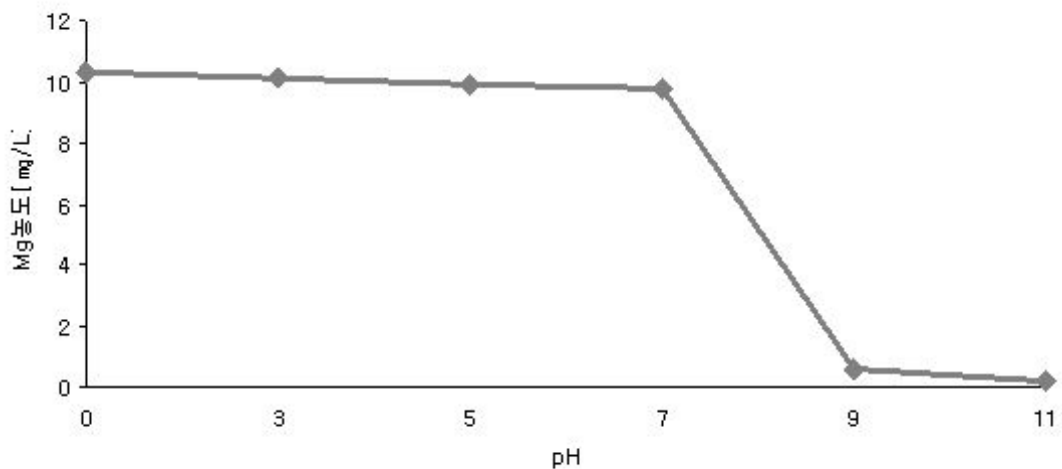


Fig. 2-17. pH에 따른 Mg함량 변화

위 Fig 2-17.로 알 수 있듯이 Mg농도가 pH 7.0까지는 초기와 거의 유사하게 진행되다가 pH 7.0이상에서 급격하게 하강하는 양상을 볼 수 있었다. 따라서 pH조절만으로 Mg의 손실을 최소화하며 Fe, Al, Ni등의 주요 불순물을 제거할 수 있을 것으로 예상되었다.

실제로 용출액의 pH를 6.0으로 조절하여 가수분해 후 여과하여 여과 전, 후 불순물 및 Mg 함량변화를 비교 분석하였으며 그 결과 대부분의 불순물을 크게 줄일 수 있었다(Table 2-17.).

Table 2-17. Mg정액공정 불순물 정제양상

[ICP-OES]

[mg/L]	Fe	Ni	Cr	Mn	Al	Mg
pH 조정 전	8590	100	730	300	910	4.67g
pH 조정 후	3	0	0.2	32	1.7	4.52g

이렇게 불순물이 제거된 Mg용액으로부터 Mg(OH)₂를 회수는 공정으로 Fig. 2-17. 에서도 알 수 있듯이 pH 9.0이상에서 Mg(OH)₂는 최저 용해도를 보인다.

초기 실험에서는 Na, Ca등 알칼리금속의 오염을 최소화하기 위해 pH중화제로 NH₄OH를 사용했으나 강알칼리 영역에서도 Mg회수율이 50%미만으로 완전하게 침전회수가 일어나지 않았다. 따라서 이전 실험에서 사용된 NaOH를 사용하자 Mg는 거의100%회수가 가능하였다.

그러나 Na의 오염이 심할 수 있으므로 회수된 Mg(OH)₂침전을 여과하는 과정에서 여러 차례 물로 세척을 실시하여 잔존하는 Na⁺이온을 최소화 하였으며 세척이 완료된 Mg(OH)₂는 110℃에서 건조 후 박스로에서 900℃로 하소하여 최종 MgO를 제조하였다. 제조된 MgO의 불순물 함량을 분석한 결과 Table 2-18.와 같이 나타났다.

MgO의 Mg함량은 이론치인 60%에 근접한 결과를 얻었으나 순도는 99.8%로 불순물 함량이 SiO₂에 비해 매우 높은 것으로 나타났다. 하지만 시중에서 구입하는 고토의 함량은 대부분 99.8% 이하이기 때문에 본 연구에서 생산된 제품을 원료로 하여 다양한 고토 제품 생산이 가능할 것으로 판단되었다. 또한 입도, 입형 분석결과는 아래 Fig. 2-18. Fig. 2-19.와 같으며 하소 후 입자의 응집현상을 보이고 있으며 그로인해 입도분포도 0.2 μ m대와 10 μ m대로 broad한 결과를 보이고 있다.

Table 2-18. MgO 순도분석

[ICP-OES]

[ppm]	MgO	비 고
Cu	10	<p style="text-align: center;">< MgO 정량분석 방법 ></p> 1. MgO powder Sampling 0.2 g 2. HNO ₃ = 5ml 침출 3. 20 ml V.F make up 4. Reagent Blank도 위와 동일한 방법으로 제조
Pb	0	
Fe	100	
Ni	0	
Cr	9	
Mn	250	
Al	60	
Sn	100	
Si	200	
Ca	1100	
Na	85	
B	0	
P	0	
Mg	60.1	
순도	99.8%	

본 과제에서는 Mg화합물 중 MgO 제조공정에 초점을 맞춰 진행하였으며 가수분해 반응에 의한 선택적 침전으로 대부분의 불순물을 Mg와 분리, 제거 할 수 있었지만 99.9%이상의 MgO를 회수하기에는 한계성이 존재하는 것으로 판단된다. 그러나 다른 형태의 Mg화합물을 합성하고자 할 때는 본 실험의 공정을 적용하여 Mg(OH)₂를 제조 후 화합물 합성공정을 거치면서 그에 적당한 정액공정을 거친다면 순도가 향상될 가능성은 존재할 것으로 예상된다.

그리고 입자의 응집은 하소 후 해쇄 공정으로 밀링을 적용하면 충분히 해결될 수 있는 문제점으로 판단된다.

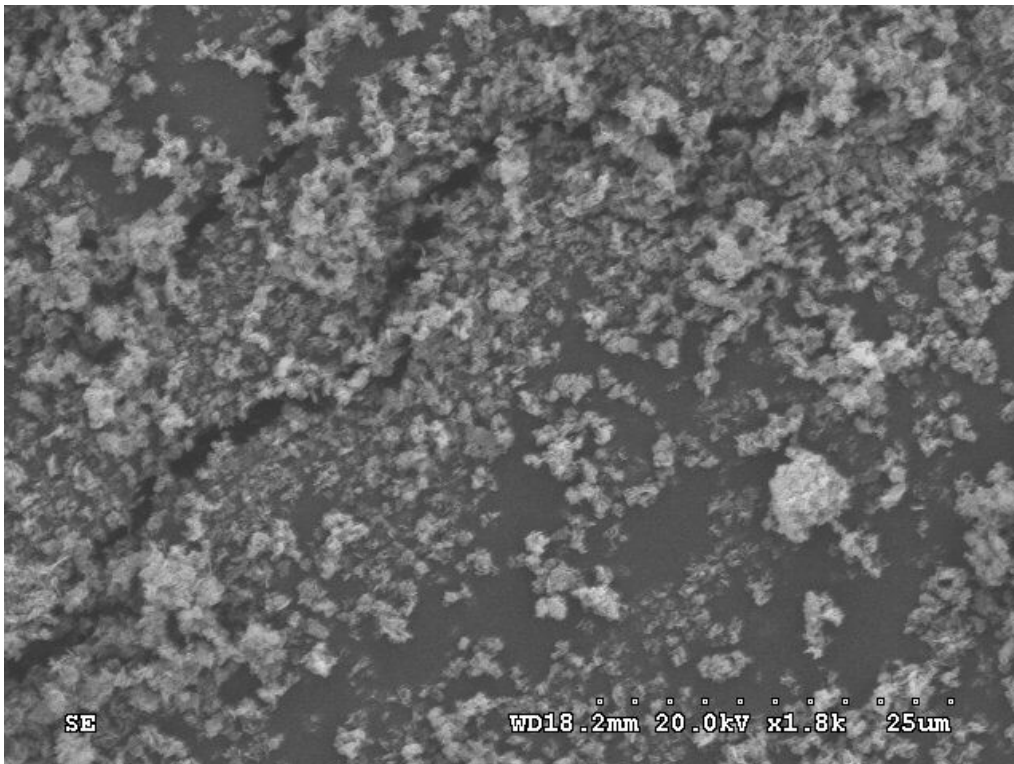
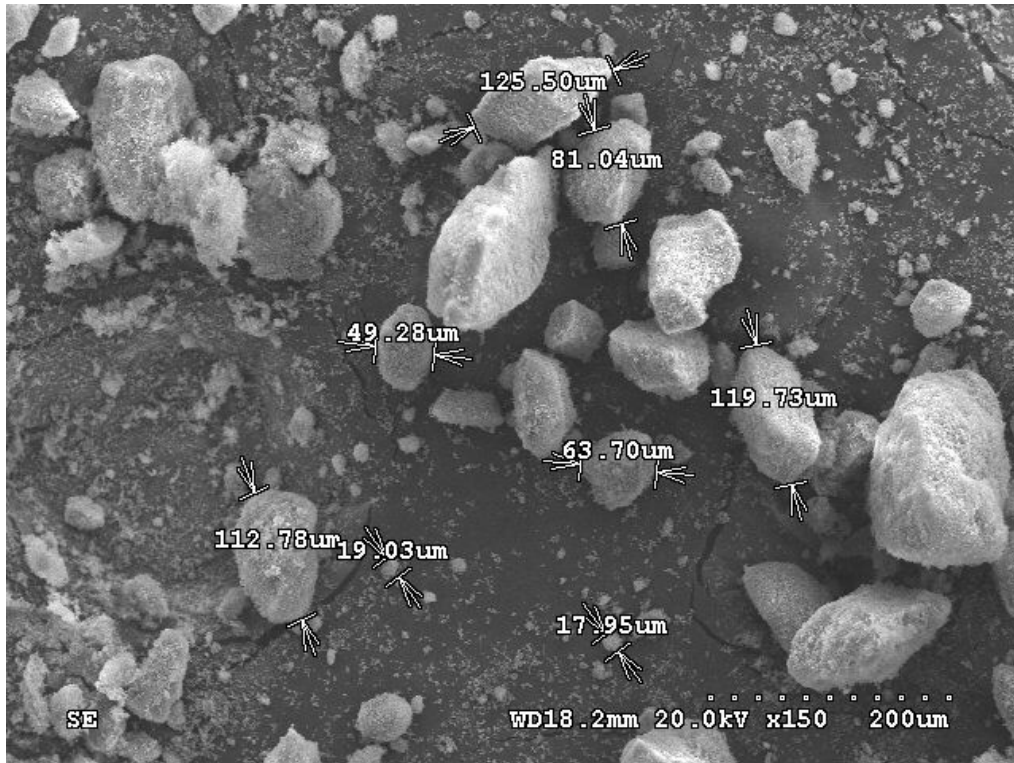


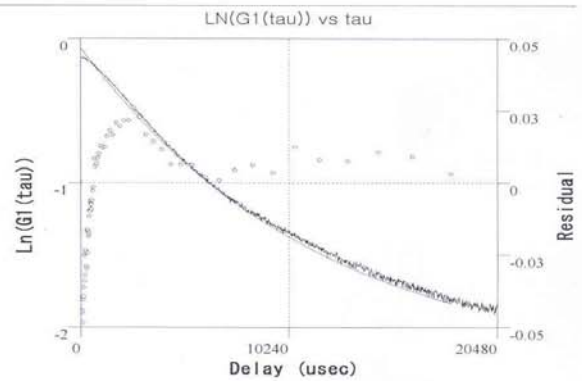
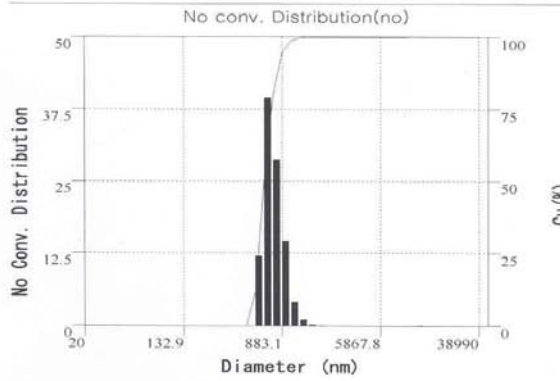
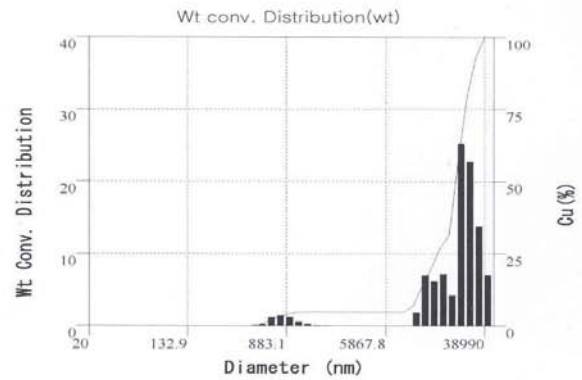
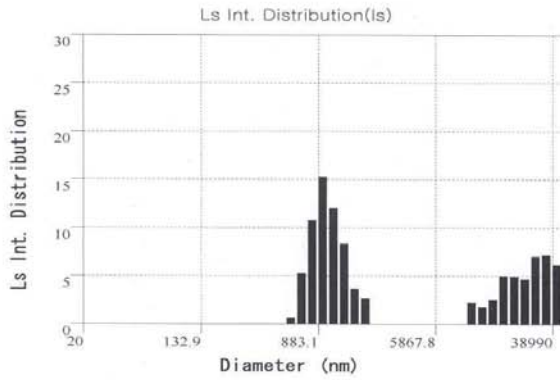
Fig. 2-18. 고순도 MgO의 입형(SEM 분석)

<< Analysis Result of Size Distribution >>

1/4 Scale Distribution

SUPERUSER

User : SUPERUSER Grouping : 090123
 Date : 2009/01/23 Data Name : Mg
 Time : 16:13:57 Comment : pje



// Analysis Result of Cumulant //

Diameter (d) : 1713.6 (nm)
 Polydispersity(p.d.) : 5.755e-001
 Diffusion Const. (D) : 2.3638e-009 (cm²/sec)
 Residual : 2.185e-002 (Retry)

// Measurement Condition //

Temperature : 18.1 (deg.)
 Solvent Name : Water
 Refractive Index : 1.3319
 Viscosity : 1.0531 (cp)
 Scattering Intensity : 11500 (cps)

//Histogram Result(Marquadt)//

Ls Int.(Is)			Wt conv.(wt)			No conv.(no)		
Peak	Avg.(nm)	+--Std.	Peak	Avg.(nm)	+--Std.	Peak	Avg.(nm)	+--Std.
1	993.4	+-- 283.0	1	814.3	+-- 200.8	1	710.2	+-- 142.8
2	9835.2	+-- 0.7	2	11303.1	+-- 746.9	2	12583.1	+-- 2128.2
3	16503.1	+-- 2714.2	3	15284.1	+-- 1299.6	3	25245.1	+-- 4303.2
4	31091.1	+-- 5566.4	4	27733.1	+-- 5280.2	4		
5			5			5		
Average	10912.1	+-- 13143.8	Average	23324.1	+-- 8980.6	Average	729.0	+-- 601.2

Fig. 2-19. 고순도 MgO의 입도분석결과

(4) 고순도 규산 및 고토 회수 최적 공정 도출

본 과제에의 공정은 크게 페로니켈슬래그 원료로부터 Mg와 Si를 분리하는 1차 선택침출공정, 용출액으로부터 불순물을 제거 한 후 Mg를 회수하는 MgO회수공정, 잔사로부터 Si를 회수하는 SiO₂회수공정으로 나눌 수 있으며 각 공정에 따른 세부적인 최적 공정을 아래 그림으로 나타내었다.

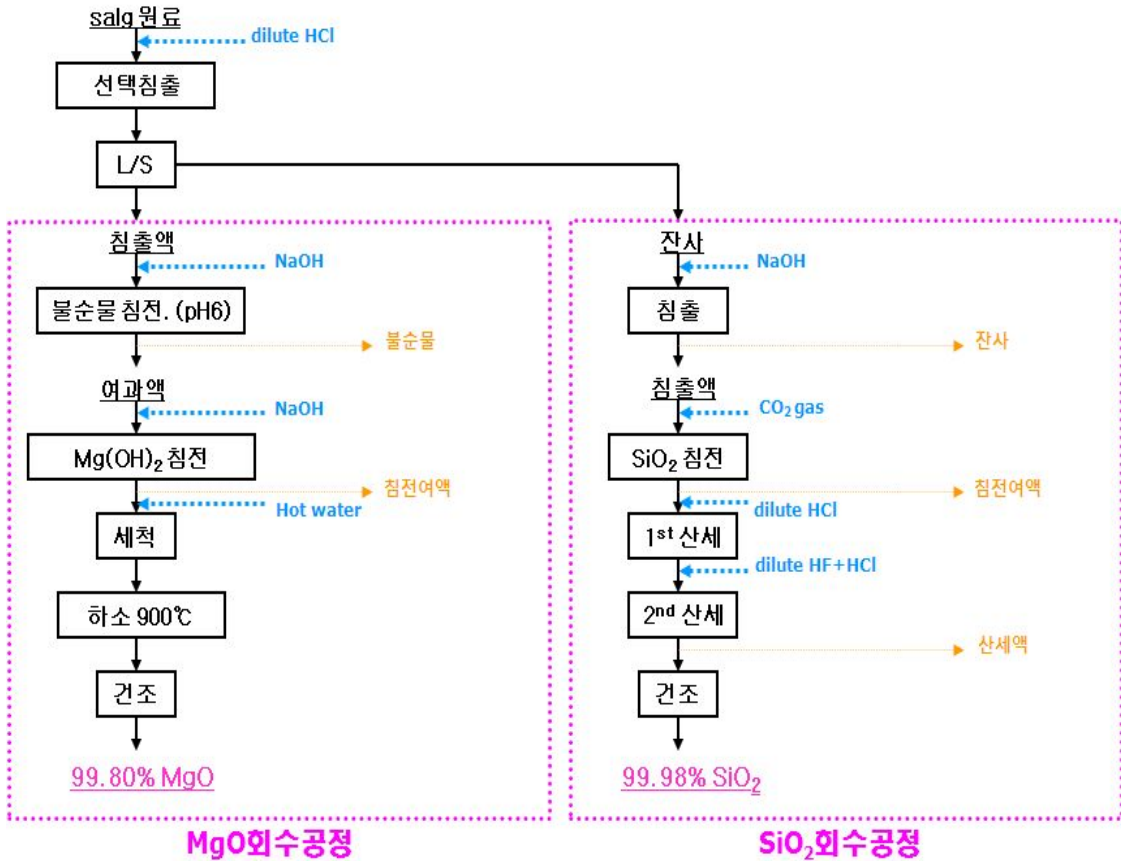


Fig. 2-20. 고순도 MgO와 SiO₂ 회수를 위한 최적공정도

먼저 고순도 SiO₂는 99.98%의 결과를 얻었으나 특정 불순물 Na, Ca의 오염원을 파악하고 오염을 최소화 할 수 있는 공정개선이 필요할 것으로 판단되며 입도, 입형의 제어는 CO₂침전반응 시 온도와 농도, 교반속도, CO₂ flow rate등 다양한 변수에 따른 입도양상을 파악해야 하겠다. 또한 선별된 규산을 이용하여 물유리 제조 시험을 통하여 액산 규산 비료로서의 특성을 평가해 추가로 실시해야 한다. 다음으로 MgO는 품위를 높이며 부가가치를 높일 수 있는 다른 Mg화합물제조의 검토가 필요하며, 비료 공정에 필요한 입도, 입형 제어 실험을 진행해야 하겠다.

마지막으로 제조된 시제품의 작물에 대한 재배 평가를 통하여 비료로서의 효과와 검증은 받아야 할 것이다.

4. 연구결과 요약

본 연구에서는 페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 고부가가치화 기술개발로 습식공정을 적용한 SiO₂와 MgO로 분리, 정제, 회수에 관한 연구로 천연 자원대체효과를 창출 하고자 한다. 효과적인 산분해를 위해서 페로니켈슬래그를 특수하게 제조하여 활성화된 미분말을 사용하였다. 슬래그 미분말과 석회성분의 결합을 위하여 적당한 조건에서 소성 후 진동밀을 사용하여 최종 미분말을 제조하였다. 최종적으로 미분말화된 페로니켈슬래그는 300mesh 90% 통과율을 나타내었고, Blaine 측정 결과 분말도는 약 4,000 cm²/g 수준 이다.

먼저 페로니켈슬래그와 유사한 천연광물(사문암)의 H₂SO₄ 침출 특성을 먼저 조사하였다 그 결과 침출온도 95℃이고, 침출 시간 2시간, 산 농도는 40%, 고액비율이 1:6 일 때부터 Mg 침출율은 85% 수준으로 증가함을 알 수 있었다.

고토비료를 제조하기 위해서는 침출액으로 HCl 보다 H₂SO₄ 가 적합할 것으로 판단되었다. 페로니켈슬래그 활성화미분말로 부터 Mg를 추출하기 위한 최적조건은 침출온도 100℃, 침출 시간 60분, 광액농도가 150g/L 및 300g/L 일 때, 각각 H₂SO₄ 농도는 4N 및 10N이었다. Mg 용출액의 Fe를 제거하기 위하여 먼저 산화제로 H₂O₂를 당량비 1.0 정도 사용하였으며, NaOH로 pH 4.5로 조절하였다. Fe를 제거한 용출액을 여과 후 여과액을 100℃ 건조기에서 건조 후 전기로에서 800℃소성하였다. 그 결과 MgO의 함량은 약 95.2%, CaO 약 4.2%, FeO 약 1.8% 그리고 SiO₂ 약 0.9% 로 나타났다. 즉 페로니켈슬래그 활성화 미분말을 H₂SO₄ 침출액으로 Mg 성분을 용출한 결과 MgO 순도가 95% 이상인 Mg 화합물을 제조할 수 있었다.

고순도 규산 및 고토 분리를 위해서 50% HCl이 적절할 것으로 판단되었고, 광액농도는 대략 300~400g/L, 침출온도 70℃이상에서 교반속도 180rpm이상으로 6~8시간 침출하는 것이 최적화 조건으로 판단되었다. 이때 Mg 용출율은 99.1%를 나타내었다. 이 용출액을 여과하여 잔사로부터 고순도 SiO₂를 회수하기 NaOH침출 공정을 적용하였다. CO₂가스를 blowing하여 회수된 SiO₂ 순도는 최고 99.9% 로 나타났으며, 그 외 Fe, Na, Ca, Mg, Al등이 소량 존재 하였다. 또한 회수된 SiO₂의 입형은 주로 각형, 평균입도는 약 100 μ m가량이었다.

그리고, 여과액으로부터 고순도 고토성분 분리 공정은 용출액에 NaOH 용액을 투입해 단계적 pH조절만으로 Mg의 손실을 최소화하며 Fe, Al, Ni등의 주요 불순물을 제거할 수 있었다.

제 3 절 토양개량비료 제조 및 규인비료 제조 기술 개발

I. 페로니켈슬래그 토양개량비료 제조 기술

1. 서론

페로니켈 공장이 2008년 하반기에 가동되어 페로니켈슬래그가 발생하고 있다. 이에 '성토 복토용 골재', '도로용 노반재', '아스콘용 골재', '콘크리트용 골재', '모래 대체 골재' 등으로 활용량을 증대하고 있다. 그러나 기존의 영역에서 벗어난 적극적인 처리방법과 다양한 용도 모색으로 페로니켈슬래그의 우수한 고유 특성을 발견하고 이를 부가가치가 높은 물질로 전환시키는 새로운 기술 개발이 이루어져야 할 것이다. 기존 슬래그의 주된 활용분야는 건설, 토목 분야에 집중되어 있어 건설경기에 따라 활용이 좌우 되며, 1차 가공산업의 낮은 부가가치 제품 생산에 집중되어 있어 장거리 운송에 따른 물류비용의 부담도 크게 작용한다. 현재 철강슬래그 도로 노반재 골재의 판매가격은 제품별로 톤당 5천원~1만원에서 판매되고 있어 천연골재 가격보다 경쟁력이 있지만, 물류비용이 크게 증가하여 일정 거리 이상으로 운반할 경우 오히려 천연골재보다 가격 경쟁력이 낮아 사용에 제약이 따른다.

따라서 단순한 물리적 가공을 벗어난 새로운 기술과 제품 개발이 시급한 과제이다. 페로니켈슬래그에 풍부하게 함유하고 있는 규산성분과 마그네슘 성분을 이용한 토양개량비료 개발, 인광석과 혼합한 규산인산비료 등의 농업적 이용기술 개발은 페로니켈슬래그의 활용분야를 다각화하며, 고부가가치 제품을 생산하여 지역적 한계성을 극복할 수 있는 좋은 방안이 될 것이다.

특히 페로니켈슬래그에 풍부하게 함유되어 있는 SiO_2 와 MgO 성분을 이용하여 규산과 고토를 공급하는 토양개량비료 제조기술 개발과 인광석을 활용하여 규산과 인산을 공급하는 규인비료 제조 기술을 개발 하고자 한다.

하지만, 지금까지 국내에서는 페로니켈슬래그가 발생되지 않기 때문에 국내에서 페로니켈슬래그를 이용하여 가공품을 생산한 경험이 없다. 그러나 국내 페로니켈 공장과 유사한 일본의 사례와 해외 사례의 충분한 문헌조사와 자료수집도 필요하다고 판단된다.

본 연구에서는 국내 페로니켈슬래그의 특성과 해외(일본) 페로니켈슬래그의 특성을 비교분석하고, 충분한 문헌조사와 관련 정보를 수집하여 페로니켈슬래그를 농업적으로 이용할 수 있는 토대를 마련하고자 한다.

2. 기술현황

국내에서 철강부산물인 슬래그(광재)를 비료에 활용한 역사는 1973년 포항제철 연관 단지내에 규산질비료 생산 공장을 착수하여 1974년 준공되어 규산질비료 2호 생산이 시작이다. 그보다 앞서 규산질 비료 역사는 1963년부터 천연산 규회석을 이용한 비료가 공급되었다¹⁾. 이후 제철부산물인 슬래그 규산질비료가 공급되기 시작하면서 천연 규회석비료는 규회석 중 가용성 규산함량 저하로 1970년대 후반부터 슬래그 규산질비료로 교체되기 시작하였다. 그 후 1990년 이후부터 규회석 비료는 전혀 공급되지 않고, 현재 공급되는 규산질비료는 제철부산물인 슬래그를 가공하여 제조한 규산질비료만 공급되고 있는 실정이다. 1981년부터 1989년까지는 연간 30만 톤 이상 공급 되다가 1990년 이후 농민 희망에 의해서 공급된 이후부터 계속 감소하기 시작하여 1996년에는 9만 톤으로 감소하였다²⁾¹⁾. 이처럼 공급량이 감소함에 따라 논토양의 유효 규산함량도 감소하였다(Table 3-1.). 이에 1996년부터 국가에서 비료값을 전량 보조함으로써 1998년도에는 다시 30만톤 이상 수준으로 확대되었고(비료연감 1998), 토양의 규산함유량도 다시 증가하였다. 하지만 전국 대부분의 토양은 아직 적정 규산농도 보다 함량이 낮다. 규산질비료의 공급주기도 1997년 이전에는 9년 1주기, 1998년부터는 6년 1주기, 2000년에는 5년 1주기로 정부가 무상으로 공급해 오다가 2001년부터 4년 1주기로 공급하였다³⁾. '02~'05년 조사한 연차별 토양의 유효규산함량 시험결과 규산질 비료의 잔효기간이 3년으로 산정되어 2008부터 3년 1주기로 변경되어 현재까지 공급하고 있다.

Table 3-1. 논토양 주요성분 변동현황

	적정치*	'64~'68	'76~'79	'80~'89	'90	'95	'99	2003
유효규산함량 (ppm)	130	78	75	88	80	72	86	118

<출처> 토양조사 : 농과원 환경생태과 농업환경변동 조사사업 보고서

* 157mg/kg (토양과 비료, 2007. 제31호. 27-31)

그리고 1986년 농업기술연구소와 한국협화가 공동으로 개발한 규인비료는 제철부산물인 고로광재에 인광석을 혼합 광재의 폐열을 이용하여 개발된 비료이다. 이와 같이 규산질비료에 인산 용액을 반응하여 제조된 규인비료는 급냉광재에 인산(con. 41%) 0.77~0.96%의 비율로 혼합 숙성 건조한 것으로 구용성 인산 18%, 가용성규산 15%, 구용성고토 3%로서 용성인비와 성분상 유사한 특성을 가지고 있으며, 대두에 대한 비효시험 결과 시용 효과는 용성인비와 대등하여 실제 제품화하여 현재 시판되고 있으나 판매량은 아직 미미한 수준이다⁴⁾. 고로 광재를 이용한 또 다른 비료인 규인 칼리비료는 규산 15%, 인산 10%, 가리 10% 및 알카리분이 30% 그 외 미량요소가 약간 포함된 비료로서 농업기술연구소와 한국협화에서 개발 보급하였고 시험결

과 발작물에 효과가 있는 것으로 밝혀져 현재 소량이나마 생산되어 판매하고 있는 비료이다⁶⁾. 그밖에 1972년 용성인비보다 인산함량이 낮고 규산함량이 높은 새로운 용성인비가 개발되었다. 이는 인광석에 규산물질 등을 혼합하여 제조한 것으로서 인산 10%, 규산 33%, 정도 함유한 비료로서 벼 재배시 시용효과가 있었으나 실용적인 측면에서는 제조상의 불합리한 점이 있어 상품화는 되지 못하였다⁷⁾.

그 외 부산물을 이용한 비료 개발로는 화력발전소에서 부생하는 Fly ash를 이용한 규산 칼리질비료는 미분탄 연소회에 무연탄회 등을 혼합하여 800℃ 내외에서 40~50분 소성하여 제조한 것으로서 구용성칼리 20%, 수용성 칼리6%, 가용성규산 20% 내외로 수도에 대한 비효시험을 수행한 결과 전량 기비가 가능한 것으로 밝혀져 산업화가 기대되기도 하나 칼리성분 함량이 기존 비료와 큰 차이가 나 실제로 칼리질비료로서 농가에 보급하기는 적합하지 않았다⁵⁾.

그리고 고토비료는 1978년 이전까지는 주로 용성인비 및 석회고토 분말비료에 의존해왔다. 고토는 염록소의 구성 성분으로 특히 과수 및 채소 재배지에서 고토 결핍증이 발생됨에 따라 시비량이 증가하는 추세이며, 고토비료의 종류는 1986년부터 황산고토와 1989년부터 황산칼륨고토가 공급되었고²⁾, 추가로 고토붕소비료와 수산화고토비료가 있는데 고토붕소비료는 1996년, 수산화고토비료는 2002년부터 공급되고 있다. 고토비료로 사용되는 마그네슘 화합물로는 황산마그네슘(MgSO₄), 염화마그네슘(MgCl₂), 산화마그네슘(MgO), 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 탄산마그네슘(MgCO₃) 등이 대표적이다. 보통 황산염(Sulfate)이 탄산염(Carbonate)보다 효과가 빠르고 가격이 비싸다. 특히 황산마그네슘은 수용성 MgO 함량이 17%이상으로 완전수용액 제품이다. 특히 우리나라 토양은 일반적으로 화강암 모재(母材)의 지질적 영향, 습윤한 기후조건, 비료3요소의 집약적 시비, 특수한 경작 관리, 노후화, 등의 조건에 의해서 고토성분이 부족하다. 이 결과는 본 연구의 공동 연구자(손보균)의 선행 연구에서도 확인 할 수 있었는데 보성지역 발작물 토양의 51% 이상이 고토 결핍 토양으로 나타났다(Table 3-2.). 따라서 고토비료의 시비와 합리적인 시비법 준수가 필요한 시점이다.

이와 같이 고토 비료의 공급원으로서 페로니켈슬래그에 포함되어 있는 마그네슘 성분을 분리하여 황산마그네슘과 수산화마그네슘, 염화마그네슘 등을 제조할 경우 부가가치가 높고 농업적으로 필요한 고토비료를 제조할 수 있을 것이라 기대된다.

Table 3-2. 보성지역 토양의 치환성 Mg 함량 분포 (단위: cmol/kg)

구 분	0.5이하	0.51 ~ 1.00	1.00 ~ 1.50	1.51 ~ 2.00	2.00이상	계
조사점수	1	11	26	23	13	74
비율(%)	1.4%	14.9%	35.1%	31.1%	17.6%	100%

(자료출처: 손보균, 보성군 감자와 쪽파 재배지의 토양화학적 특성 조사, 2004)

뿐만 아니라, 우리나라 농경지 90%가 산성토양이며, 논외 90%는 벼농사에 중요한 규산 함량이 절대 부족하여 토양 생산성 향상이 시급하다. 따라서 토양의 물리화학적 특성을 개선하여 작물의 수량 증수하기 위하여 그동안 규산질 비료와 석회질 비료를 토양개량제로서 지속적으로 공급해왔다. 특히, 규산질 비료의 경우 벼의 병충해 억제 및 수확량의 증대에 매우 중요한 성분으로 밝혀져 1965년부터 공급 되었고 매년 공급량이 증가되고 있다. 현재 사용하고 규산질 비료는 고로슬래그를 원료로 사용하여 제조되고 있으며, 비료관리법 비료공정규격의 주성분은 가용성 규산 25%이상, 알칼리분 40%이상, 구용성 고토 2%이상이다.

페로니켈슬래그는 고로슬래그와 비교할 때 규산과 알칼리 성분인 MgO가 다량 함유되어 있으므로 현재의 토양개량 규산질 비료를 대체할 것으로 판단된다.

3. 국내외 페로니켈슬래그 화학적 특성 분석

가. 일본 페로니켈슬래그의 특성 조사

일본의 경우 페로니켈 생산 공장은 1950년대부터 가동되기 시작하여 현재 3사가 조업 중에 있다.(Fig. 3-1.). 하치노에시에 위치하는 태평양금속(타이헤이요금속)은 전기로에서 연간 42천톤(순니켈기준)을 생산하고 있으며, 스미토모금속의 경우도 전기로에서 연간 23천톤을 생산하고 있다. 그리고 일본야금의 경우 로타리 킬른법으로 연간 12천톤의 제품을 생산하고 있다. 이들 3사에서 연간 250만톤의 페로니켈슬래그가 발생하고 있다. 페로니켈 발생량에 비하여 슬래그의 발생량이 많은 원인은 니켈 원광석에 니켈의 함유량이 낮기 때문이다. 세계적으로 우수한 원광석이라고 평가받는 뉴칼레도니아의 산화광의 경우 Ni 2.4%, Fe 15%, SiO₂ 38% 및 MgO 23% 등의 함유하고 있다.

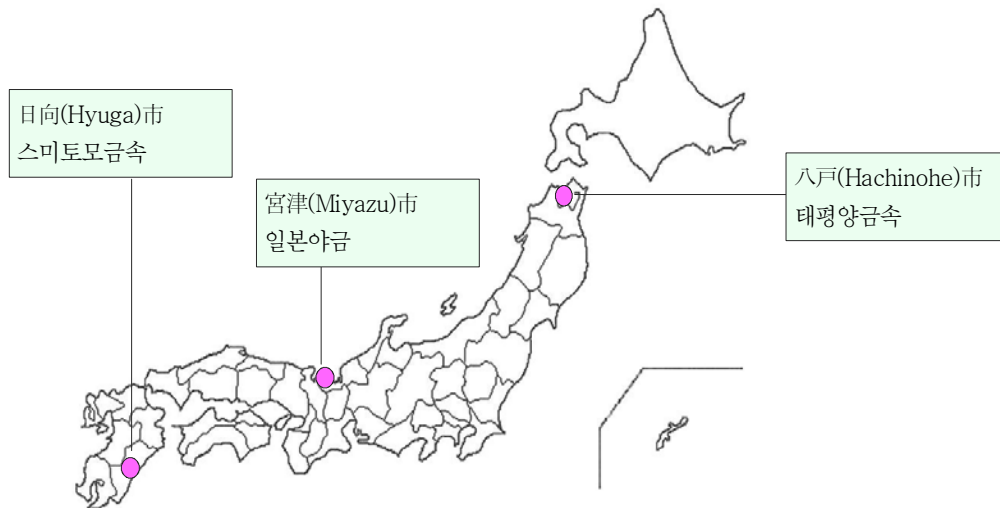


Fig. 3-1. 일본내 페로니켈 제련 공장 현황

슬래그는 냉각 방법에 따라, 물리적인 형상이 변화되는데 태평양금속의 경우 서냉법과 풍쇄법, 스미토모금의 수쇄법, 일본야금의 경우 로타리 킬른에 의한 분쇄법을 적용하고 있다. 이들 슬래그는 여러 가지 다른 성질을 가진 제품으로 발생됨 확인할 수 있었다.

다음은 냉각법에 따른 재활용 용도를 나타내었다.

- (1) 서냉법에 의한 슬래그 발생은, 대기에서 냉각하여 암석화 시킨 후, 필요한 입도에 파쇄선별을 행한다. 주요 용도는 노반재, 복토재료·토공재료, 아스팔트용 채석, 용광로용 부원료 등으로 활용된다.
- (2) 풍쇄법에 의한 슬래그 발생은, 공기를 고속취입 세밀하게 구형 화한다. 주요 용도는 세골재, 연소재, 슬래그 분말재 등으로 활용된다.
- (3) 고속원심법에 의한 슬래그 발생은, 고속회전체 위에 흘려보내 원심력에 의해 섬유 화한다. 주요 용도는 건축용, 농업용 록울 등에 활용된다.

(4) 수채법에 의한 슬래그 발생은, 물을 뿜어서 급 냉각시켜 모래의 상태로 만든다. 주요 용된다. 농업용 토양개량제에 활용된다.

또한, 일본에서의 페로니켈슬래그는 폐기물이 아니라 유가물로 통용되고 있다. 일본 폐기물처리 및 청소의 관한 법률 제 2조에서 폐기물의 범위를 “쓰레기, 대형 폐기물, 재, 진흙, 분뇨, 폐유, 폐산, 폐알카리, 동물의 시체 그 외의 오물 또는 불필요한 것으로 고형 또는 액상의 것”이라 정의 하고 있다. 즉 유해 물질을 포함하지 않고, 수송비와 제품 값을 가지고 있는 상태라면 유가물이라고 인정받는 것이다. 다만 동법에서 국민의 의무로서 폐기물 배출을 억제하고 재생 이용을 촉구하고 있다. 그래서 일본 3사에서는 슬래그의 재활용을 위해 JIS 규격화와 그린자재 구매제도를 통해 발생량을 대부분 전량 재활용하고 있었다(Table 3-3.).

Table 3-3. 일본의 페로니켈슬래그 재활용 현황

발 생 량 (천톤)		1988년		1996년		1999년	
		천톤	비율(%)	천톤	비율(%)	천톤	비율(%)
용 도	노반재	282	15	701	40	1,205	48
	조재재(제철용)	434	23	625	36	694	28
	토목건재용	-	-	-	-	363	14
	콘크리트용	-	-	132	8	177	7
	안료원료	50	3	30	2	38	2
	주물사	-	-	-	-	20	1
	샌드블라스터	-	-	7	0	11	-
	매립재	1,011	54	194	11	-	-
	기타	-	-	-	-	5	-
재 고		110	6	68	4	50	2
합 계		1,920	100	1,757	100	2,513	100

(자료출처 : 태평양금속주식회사 홍보책자. 2003)

일본 3사의 페로니켈슬래그를 입수하여 화학분석한 결과는 Table 3-4.와 같다. 일본의 페로니켈 제조공정은 2개사는 전기로법, 1개사는 로타리 킬른법이 적용되고 있다. 그럼에도 불구하고 3개사의 슬래그 화학조성은 비슷한 것으로 나타났다. 이는 원광석의 원산지가 뉴칼레도니아, 인도네시아 및 필리핀로 동일하고 특히, 슬래그의 염기도($MgO+CaO / SiO_2$)가 비슷하기 때문이라 판단된다. 일반적으로 염기도는 슬래그의 유동성과 페로니켈 성분 회수와 밀접하게 관련 있는 특성이다.

Table 3-4. 일본 페로니켈 공장의 슬래그 분석 결과

(wt %)

성분 종류	T-Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	NiO	MnO	S
태평양금속 (풍쇄)	5.21	39.91	3.01	28.61	2.34	0.077	0.089	0.520	0.33	0.029
태평양금속 (괴재)	9.78	42.24	1.29	34.05	2.66	0.069	0.056	0.077	0.36	0.034
스미토모금속 (수쇄)	6.29	50.22	0.26	33.34	2.22	0.051	0.044	0.252	0.51	0.033
일본야금 (킬른법 분쇄)	5.25	44.65	1.49	33.95	2.15	0.049	0.051	0.079	0.36	0.058



태평양 금속(괴재)



태평양 금속(풍쇄)



스미토모 금속(수쇄)



일본야금 (킬른 분쇄)

Fig. 3-2. 다양한 일본 페로니켈슬래그



Fig. 3-3. 일본 페로니켈 제조사의 홍보 책자



Fig. 3-4. 수입된 페로니켈슬래그

나. 국내 페로니켈슬래그의 특성 조사

국내에서는 2008년 말 처음으로 페로니켈 공장이 완공되어 본격적으로 조업하기 시작하였다. 페로니켈의 주요공정으로는 원료전처리, 건조, 예비환원, 용융환원(전기로공정), 정련, 주조의 과정을 거쳐 제품으로 생산되는데 그 중 용융환원공정에서 부산물인 슬래그가 발생되며, 년 100만톤 발생 할 예정이다. 전기로 공정에서 용융상태의 페로니켈슬래그를 슬래그 냉각장으로 배출하여 공기 중에서 공냉과 살수를 병행하면 암석형태의 괴재슬래그가 형성된다. 또한 용융상태의 페로니켈슬래그를 고압의 물을 분사하여 급격하게 냉각시키면 모래형태의 수재슬래그가 형성된다. 국내 페로니켈슬래그는 수냉과 공냉방법을 거치서 각각 수재슬래그와 괴재슬래그로 전량 발생한다.

이들 페로니켈슬래그를 확보하여 수차례 분석한 결과는 Table 3-5와 같다. 국내 발생하는 페로니켈슬래그의 화학조성은 일본 페로니켈슬래그와 매우 유사하였다. 이것은 국내 페로니켈 제련공법이 동일하고, 니켈원광석으로 뉴칼레도니아 산화광산을 사용하기 때문이다. 그리고 수재슬래그와 괴재슬래그의 화학성분은 유사하였다.

Table 3-5. 국내 페로니켈슬래그 분석 결과 (wt %)

성분 종류	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	NiO
수재 A	4.99	57.5	0.26	31.34	1.90	0.062
수재 B	3.98	55.3	0.56	33.44	1.79	0.12
수재 C	3.76	56.0	0.49	33.34	1.86	0.05
수재 D	4.25	53.1	0.57	29.76	1.78	0.06
괴재 A	3.82	57.6	0.26	31.34	1.72	0.053
괴재 B	3.81	58.1	0.29	32.31	1.64	0.040
괴재 C	3.85	57.6	0.30	31.80	1.73	0.041

국내에서는 페로니켈슬래그는 폐기물관리법 시행규칙 제2조2항에 의거 광재류로 분류하여 폐기물 관리법으로 관리되고 있다. 따라서 국내 발생하는 페로니켈슬래그의 폐기물공정시험기준에 의거한 중금속 용출 시험을 실시하여 Table 3-6.에 나타내었다. 그 결과 수재슬래그와 괴재슬래그 모두 전 항목 관련 기준 이내로 검출되었다.

Table 3-6. 국내 페로니켈슬래그의 중금속 용출 결과(폐기물공정시험기준) (mg/L)

시험항목	1차		2차		3차		관련기준
	수재	괴재	수재	괴재	수재	괴재	
Pb	검출안됨	검출안됨	0.030	검출안됨	검출안됨	0.04	3
Cu	0.075	0.055	0.030	0.033	0.028	0.045	3
As	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	0.008	1.5
Hg	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	0.005
CN ⁻	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	1
Cr ⁶⁺	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	1.5
Cd	검출안됨	0.002	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	0.3
유기인	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	1
테트라클로로에틸렌	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	0.3
트리클로로에틸렌	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨	0.1
기름성분(%)	0.032	0.011	0.025	0.020	0.027	0.023	5

나아가, 페로니켈슬래그의 최종 용도가 토양에 사용 될 경우 토양환경성에 대한 검토를 위하여 토양환경보전법 시행규칙 제20조와 관련하여 토양오염공정시험기준에 의거하여 분석하여 Table 3-7.에 나타내었다.

Table 3-7. 국내 페로니켈슬래그의 중금속 용출 결과(토양오염공정시험기준) (mg/kg)

시험항목	수재슬래그	괴재슬래그	비 고
Pb	1.84	2.12	토양오염공정시험기준 :2009
Cu	2.14	4.62	
As	검출안됨	검출안됨	
Hg	0.02	0.03	
Cd	검출안됨	검출안됨	
Cr ⁶⁺	검출안됨	검출안됨	
CN ⁻	검출안됨	검출안됨	
Zn	15.5	63.1	
F ⁻	검출안됨	검출안됨	
Ni	300	603	

그 결과 니켈성분을 제외한 나머지 전 항목은 우려수준 이내로 검출되었다. 니켈의 경우 토양 환경보전법상 1지역의 우려기준을 상회하였다. 따라서 페로니켈슬래그를 가공하지 않은 상태로 논, 밭, 목장용지, 광천지 및 학교용지 등에 사용할 경우 충분한 고려를 해야 할 것으로 판단된다. 하지만 페로니켈슬래그 내에 존재하는 니켈은 페로니켈 제조 공정의 특징으로 인하여 대부분은 철과 니켈이 혼합된 합금철(페로니켈) 형태로 존재한다. 즉 토양속에서 니켈성분의 용출률 인산 주변지역의 오염 우려는 없으며, 가공 과정에서 자력선별 또는 부유선광 등의 과정을 통해서 쉽게 제거 될 것으로 기대된다.

아울러, 일본에서의 토양관리는 1972년에 제정된 농경지 토양오염방지에 관한 법률과 1986년 일본환경청에서 고시한 시가지 토양오염확정지침, 1991년 일본 환경청에서 고시한 토양오염에 관한 환경기준 및 1992년에 일본환경청에서 고시된 국유지에 관한 토양오염대책지침에 의해 행해지고 있다. 그리고 1994년에 수질환경기준의 강화와 더불어 토양환경기준도 강화되어 염소계 유기용제 및 simazine과 같은 농약 등 15개 항목이 추가되어 총 25개 항목이 규제대상으로 지정 운영되어 국내보다 더욱 엄격하게 관리되고 있다. 하지만 니켈은 토양오염 항목으로 지정 되지 않고 있었다.

일본에서 토양환경기준의 설정은 토양이 가지고 있는 기능이 다양한 것을 고려하여 사람의 건강보호와 생활환경보전의 양자의 관점을 포함하고 있다. 따라서 토양환경기준에서 정하고 있는 대상물질도 토양환경 기능 중 수질을 정화하고 지하수 기능을 보전하는 관점에서 공공용 수질오염에 관련한 환경기준 중 사람의 건강보호에 관련한 환경기준을 대상으로 하고 있는 항목에 대하여 토양의 10배 용량의 물에 이 항목에 관련된 물질을 용출시켜 용출되는 농도가 수질환경기준치 이하가 되는 것을 조건으로 하고 있다. 그리고 토양환경 기능 중 식품을 생산하는 기능을 보전하는 관점에서 농경지에 대해서는 농경지토양오염방지법 등에 관한 법률상의 특정유해물질에 대하여 농경지토양오염대책 지역의 지정요건에 준하여 기준으로 설정하고 있다.

따라서 페로니켈슬래그 활용측면에서도 니켈에 대한 토양오염 기준이 설정되어 있지 않은 일본이 국내보다 유리할 것으로 판단된다.

Table 3-8. 일본의 토양환경 기준

Item	Standard values
Cadmium	0.01 mg/liter or less*, and for agricultural land, 1 mg or less per 1 kg of Rice
Total cyanogen	Not detectable
Organic phosphorus **	Not detectable
Lead	0.01 mg/liter or less*
Hexavalent chromium	0.05 mg/liter or less*
Arsenic	0.01 mg/liter or less*, and for agricultural land (rice paddy only), 15 mg or less per 1 kg of soil
Total mercury	0.0005 mg/liter or less*
Alkyl mercury	Not detectable
PCB	Not detectable
Copper	For agricultural land (rice paddy only), 125 mg or less per 1 kg of soil
Dichloromethane	0.02 mg/liter or less
Carbon tetrachloride	0.002 mg/liter or less
1, 2-dichloroethane	0.004 mg/liter or less
1, 1-dichloroethylene	0.02 mg/liter or less
Cis 1, 2-dichloroethylene	0.04 mg/liter or less
1, 1, 1-trichloroethylene	1 mg/liter or less
1, 1, 2-trichloroethylene	0.006 mg/liter or less
Trichloroethylene	0.03 mg/liter or less
Tetrachloroethylene	0.01 mg/liter or less
1, 3-dichloroethylene	0.002 mg/liter or less
Thiram	0.006 mg/liter or less
Simazine	0.003 mg/liter or less
Thiobencarb	0.02 mg/liter or less
Benzene	0.01 mg/liter or less
Selenium	0.01 mg/liter or less*

* For the standard values for cadmium, lead, hexavalent chromium, arsenic, total mercury, selenium, in cases where polluted soil does not contact the surface of groundwater, and the current levels of these matters are less than 0.01 mg, 0.01 mgg, 0.05 mg, 0.01 mg, 0.005 mg and 0.01 mg per 1 liter of the groundwater respectively, the standard levels should be 0.03 mg, 0.03 mg, 0.15 mg, 0.03 mg, 0.0015 mg and 0.03 mg.

** Organic phosphorus includes parathion, methyl parathion, methyl demeton and EPN.

(출처 : 일본환경청, 1998)

4. 페로니켈슬래그 토양개량비료 제조

본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용한 토양개량비료 제조방법으로 개질제로 소석회, 생석회 또는 석회석을 적당한 비율로 첨가하여 용융점을 낮추어 각종 업체에서 필요로 하는 규산질 비료를 제조하고자 하였다.

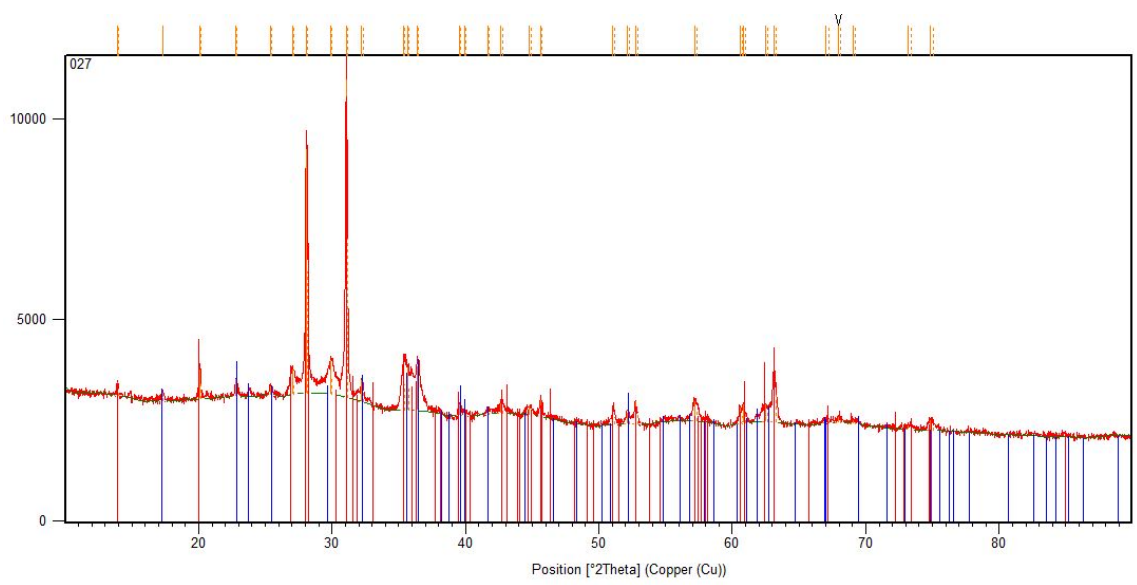
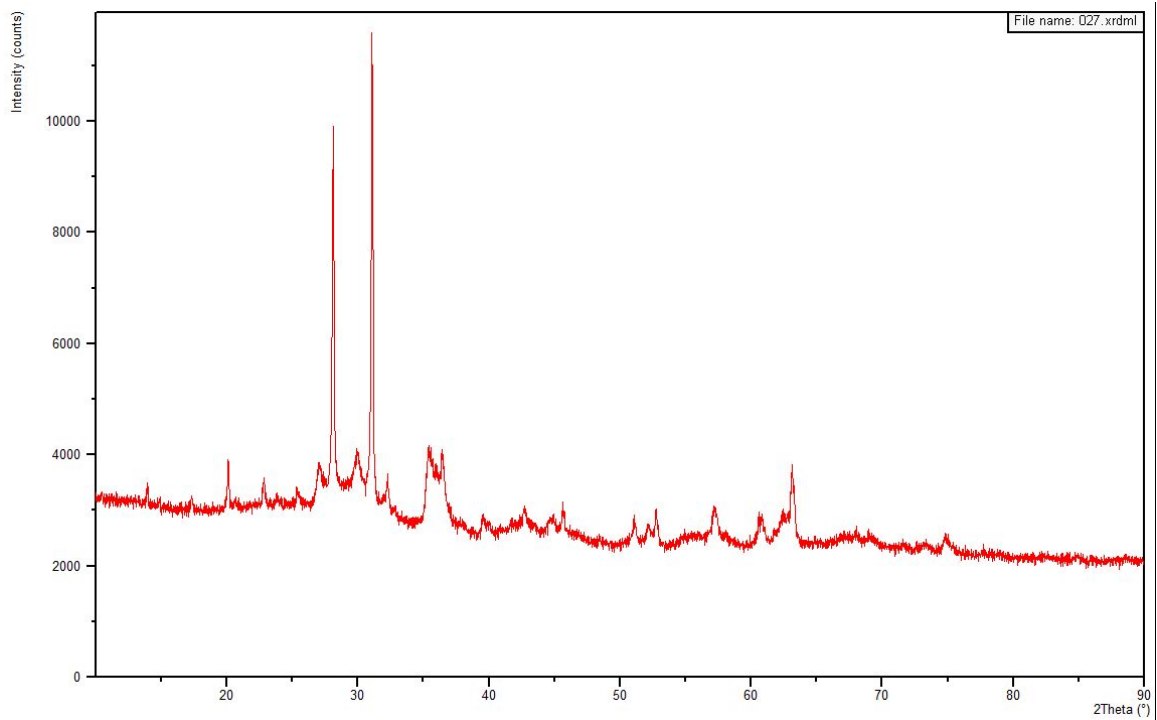
그 첫 번째 단계로 확보한 일본 페로니켈슬래그(태평양 금속)와 국내 페로니켈슬래그(SNNC)를 비료공정시험방법으로 분석한 결과를 Table 3-9에 나타내었다. 일본과 국내 페로니켈슬래그 주성분은 SiO₂, 및 MgO 이었으나(Table 3-4, Table 3-5.), 식물이 이용할 수 있는 0.5N-HCl 가용성 규산과 2% 구용성 고토성분은 기존 규산질 비료 공정규격에 크게 못 미치는 것으로 나타났다. 이 결과는 페로니켈슬래그를 1,000°C 회화시킨 후 분석결과도 회화 전과 같은 결과를 나타내었다. 따라서 페로니켈슬래그 자체로는 비료공정규격(규산질 비료)에 미흡한 것으로 판단 되었다.

Table 3-9. 페로니켈슬래그의 비료성분 분석(비료공정시험기준)

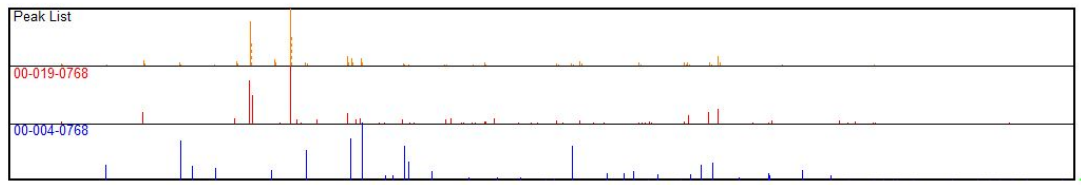
구 분	가용성 규산 % (과염소산법)	구용성 고토 % (EDTA적정법)	알카리분 % (EDTA적정법)	비 고
태평양금속	0.6	0.2	14.7	회화전
	0.4	0.5	8.5	회화후
SNNC	0.4	0.1	4.6	회화전
	0.3	0.1	9.4	회화후

결국 현재의 페로니켈슬래그 만으로는 각종 업체에서 필요로 하는 규산질 비료를 제조하기가 곤란 하였다.. 이것은 페로니켈슬래그 주성분인 SiO₂, MgO, 및 Fe 성분은 SiO₂-MgO-FeO 구조를 형성하고 MgSiO₃ 또는 Mg₂SiO₄의 결정상을 나타내기 때문이다(Fig. 3-5.). 따라서 여기에 석회성분을 첨가함으로써 기존 규산질 비료의 원료로 사용되는 고로슬래그는 주성분 CaO, SiO₂, MgO, 및 Fe 성분과 유사하게 조정할 수 있다. 즉, 석회성분을 첨가함으로써 식물이 이용할 수 있는 가용성 규산과 구용성 고토 및 알카리분을 증가시켜 토양개량비료를 제조 할 수 있다고 판단되었다.

하지만 석회성분이 페로니켈슬래그와 반응하기 위해서는 페로니켈슬래그를 구성하는 결정조직이 용융(melting)되는 온도까지 가열하는 것이 필요하다. 이때 용융점이 높게 되면 비료로 재가공하기 위하여 많은 전력비용이 투입되어 제품 가격을 높이게 된다. 즉 슬래그의 용융점을 낮추게 되면 생산 비용을 절감할 수 있어 경제적인 토양개량 비료생산이 가능하다. 이에 페로니켈슬래그의 용융점을 저하시키는 석회성분(석회석, 소석회 또는 생석회)과 붕소를 적당한 비율로 첨가하여 가열시키면 용융점을 낮출 수 있다. 용융된 페로니켈슬래그는 석회와 반응하고, 석회가 혼합된 슬래그는 냉각시켜 암석화 되어도 비료성분을 함유 하게 된다.



3D 2D Compare Analyze Pattern



No.	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score
1	00-019-0768	Enstatite, syn	Mg Si O3	58
2	00-004-0768	Forsterite, syn	Mg2 Si O4	34

Fig. 3-5. 페로니켈슬래그 XRD 분석결과

따라서 석회성분(석회석, 소석회 또는 생석회)을 첨가하여 슬래그의 용융점을 낮추는 동시에 비료에 필요한 가용성규산과 구용성 고토 및 알카리분의 용출율을 증가시켜 식물이 요구하는 영양성분을 제공할 수 있을 뿐만 아니라 알칼리도가 높아 산성토양을 개량하는 페로니켈 토양 개량비료를 제조할 수 있게 된다.

경제적으로 석회성분을 공급할 수 있는 소석회(Ca(OH)₂), 생석회(CaO), 석회석(CaCO₃)를 개질제로 사용하여, 1000℃ 2시간 회화시킨 후 분석결과 Table 3-10과 같은 결과를 나타내었다. 개질제 종류에 따른 비료성분 분석 결과는 가용성규산은 소석회 5.8%, 석회석 3.7%, 생석회 2.9% 순 이였고, 구용성 고토는 생석회 5.3%, 소석회 3.2%, 석회석 2.1% 순으로 나타났으며, 알카리분은 생석회 22.0%, 소석회20.9%, 석회석 19.9% 순 이였다. 그리고 회화감소량은 석회석>소석회>생석회 순으로 무게가 감소하였는데, 개질제를 첨가하지 않은 페로니켈슬래그는 회화 후 무게가 증가하였다. 이는 페로니켈슬래그내의 무기원소들과 산화반응물의 생성에 의한 것이라 추측된다(Table 3-10.).

Table 3-10. 개질제 종류에 따른 페로니켈슬래그의 비료성분 분석(혼합비 7+1)

구 분	가용성 규산 % (과염소산법)	구용성 고토 % (EDTA적정법)	알카리분 % (EDTA적정법)	증 감 량
Fe-Ni 슬래그	0.6	0.2	14.7	0.5% 증가
소석회(Ca(OH) ₂)	5.8	3.2	20.9	4.0% 감소
생석회(CaO)	2.9	5.3	22.0	2.4% 감소
석회석(CaCO ₃)	3.7	2.1	19.9	5.3% 감소

- [실험조건] 1. 원료입도 : 200mesh 이하
 2. 개질제 종류 : Ca(OH)₂ , CaO , CaCO₃
 3. 원료투입비율 : 슬래그 + 개질제 = 7 + 1
 4. 소성 조건 : 1000℃ 2hr 회화

다음으로 개질제의 함량을 원료량의 50%로 하고, 1000℃ 2시간 회화시킨 후 분석결과는 Table 3-11과 같다. 비료성분 분석 결과는 가용성규산은 소석회 20.8%, 생석회 16.5%, 석회석 15.6% 순 이였고, 구용성 고토는 소석회 9.3%, 석회석 7.3%, 생석회 7.1% 순으로 나타났으며, 알카리분은 소석회 41.6%, 생석회 36.9%, 석회석 35.9% 순으로 나타났다(Table 3-11.). 개질제의 종류에 따른 가용성분 증가효과는 소석회와 생석회 순으로 우수하게 것으로 나타났다. 하지만 생석회는 가격이 비싸고, 취급과정에서 물과 접촉할시 고온 반응으로 인하여 화상을 입을 우려가 있다. 결국 경제적인 개질제로는 소석회가 적합한 것으로 판단되었다

Table 3-11. 개질제 따른 페로니켈슬래그의 비료성분 분석(혼합비 2+1) (wt %)

구 분	가용성 규산	구용성 고토	가용성 석회	알카리분
소석회(Ca(OH) ₂)	20.81	9.25	24.01	41.64
생석회(CaO)	16.50	7.09	23.16	36.92
석회석(CaCO ₃)	15.64	7.26	22.01	35.92

- [실험조건] 1. 원료입도 : 200mesh 이하
 2. 개질제 종류 : Ca(OH)₂ , CaO , CaCO₃
 3. 원료투입비율 : 슬래그 + 개질제 = 2 + 1
 4. 소성 조건 : 1000℃ 2hr 회화

앞선 실험 결과 개질제로서 소석회가 적당할 것으로 판단되었다. 따라서 개질제로 선발된 소석회의 최적 조건을 도출하기 위하여 아래와 같은 실험을 계속하였다.

먼저 개질제(소석회)의 양을 증가할수록 비료성분의 변화를 분석하였다. 그 결과 개질제가 증가할수록 가용되는 성분 용출이 증가하였다. 하지만 기존 규산질 비료 공정규격에는 성분량함량이 부족하였다(Table 3-12.).

Table 3-12. 소석회(Ca(OH)₂) 함량에 따른 페로니켈슬래그의 비료성분 분석 (wt %)

투입 비율(%) (슬래그:소석회)	가용성 규산	구용성 고토	가용성 석회	알카리분
7:1	6.24	3.81	9.01	21.24
4:1	14.65	7.50	18.3	36.52
2:1	20.81	9.25	24.01	41.64

- [실험조건] 1. 원료입도 : 200mesh 이하
 2. 개질제 종류 : Ca(OH)₂
 3. 원료투입비율 : 슬래그 + 개질제 = 7 + 1, 4 + 1, 2 + 1
 4. 소성 조건 : 1000℃ 2hr 회화

개질제의 양은 계속증가 시키면 규산함량이 감소할 우려가 있기 때문에 개질온도를 증가하여 비료성분 함량을 분석하였다(Table 3-13.). 그 결과 개질 온도가 증가할수록 구용성 고토와 알카리분의 함량은 증가하였으나, 가용성 규산과 가용성 석회는 증가폭이 줄어들었다. 따라서 1200℃ 온도에서 개질한 페로니켈슬래그는 규산질 비료 공정규격에 적합하였다. 특히 고토성분이 증가되어 수도에 시비할 경우 미질 개선 효과도 기대된다.

Table 3-13. 개질 온도 따른 페로니켈슬래그의 비료성분 분석(개질제: Ca(OH)₂) (wt %)

개질 온도	가용성 규산	구용성 고토	가용성 석회	알카리분
800℃	3.60	1.45	25.33	29.61
1000℃	20.81	9.25	24.01	41.64
1200℃	26.34	9.79	21.99	49.06
1400℃	24.43	7.55	19.66	56.76

- [실험조건] 1. 원료입도 : 200mesh 이하
 2. 개질제 종류 : Ca(OH)₂
 3. 원료투입비율 : 슬래그 + 개질제 = 2 + 1
 4. 소성 조건 : 800℃, 1000℃, 1200℃, 1400℃ 2hr 회화

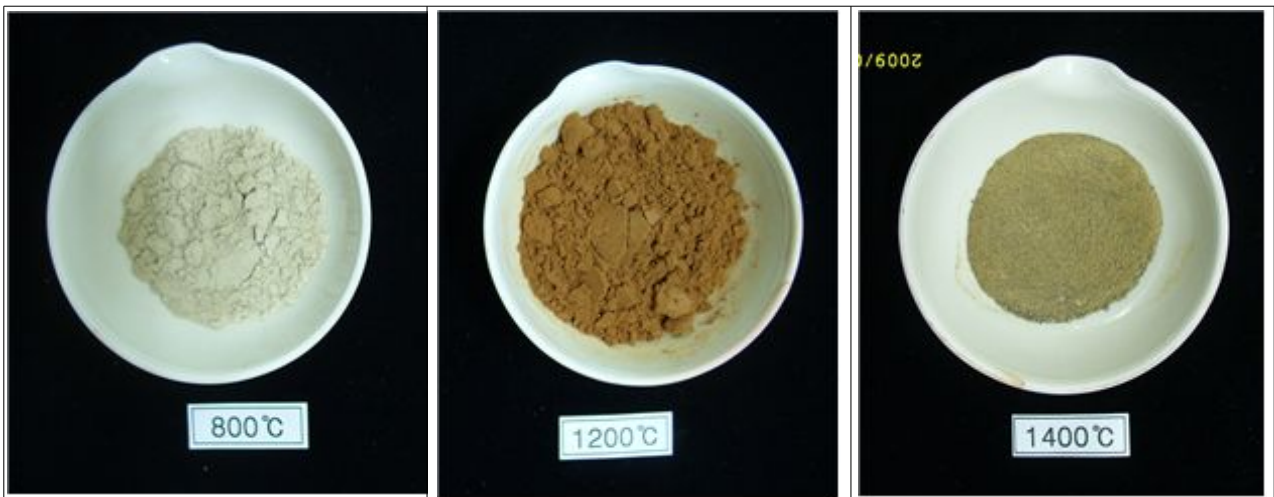


Fig. 3-6. 페로니켈슬래그 개질 온도에 따른 색깔 변화

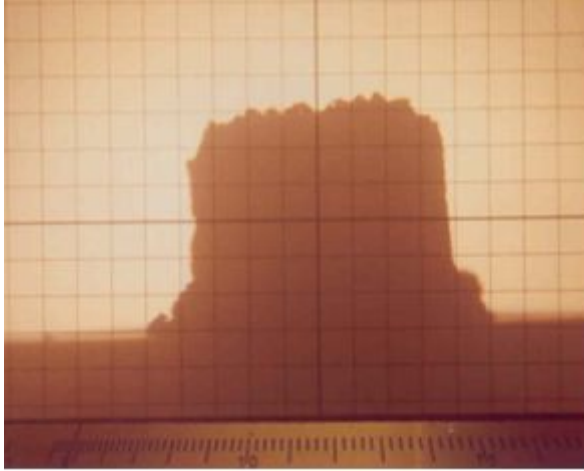
이상의 실험 결과에서 나타난 바와 같이 페로니켈슬래그에 석회성분 개질제를 첨가하여 가열하면 재결정에 의해 기존 규산질 비료의 공정규격에 적합할 뿐만 아니라 고토성분량 증가로 엽록소 형성과 쌀의 미질 향상에도 도움이 되는 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS 토양개량비료)를 제조 하였다.

제조된 페로니켈슬래그 토양개량비료의 상업화를 위해선 기존 비료보다 가격경쟁력이 우수하여야 한다. 우수한 성능의 비료를 저렴한 가격으로 소비자에게 공급하게 하는 것이 본 연구의 궁극적인 목표라 할 수 있다.

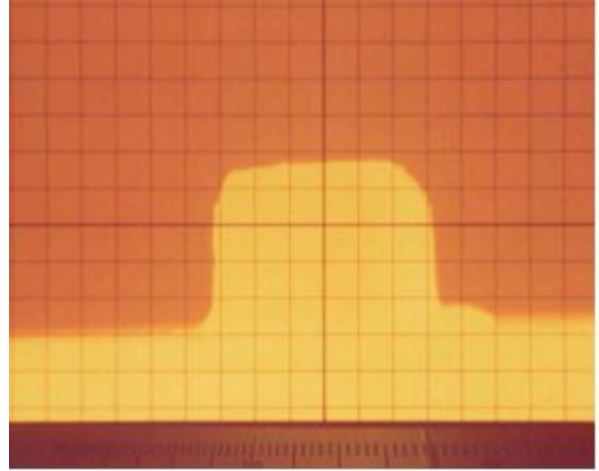
따라서 저렴하게 대량생산을 가능성을 위하여 페로니켈슬래그의 온도에 따른 거동상태를 관찰 하였다(Fig. 3-7.). 그 결과 페로니켈슬래그의 결정이 붕괴되는 온도인 용융점은 1,395℃로 확인되었다. 계속해서 개질제와 혼합함 페로니켈슬래그의 용융점을 확인하여 Fig. 3-8. Fig. 3-9. Fig. 3-10.에 나타내었다. 그 결과 개질슬래그 분말의 용융 온도는 석회석 1,185℃, 생석회 1,265℃, 소석회 1,300℃ 순으로 감소하였다. 개질제로 석회석을 첨가할 경우 용융 온도가 최대 210℃ 감소하는 것으로 나타났다.

페로니켈 제조공정에서 가열되는 전기로 온도는 1,600℃에 이른다. 이때 배출되는 용융상태의 슬래그 온도는 약 1,400℃ 이상으로, 고온의 액체 상태이다. 개발된 페로니켈슬래그 토양개량비료를 대량생산하기 위해서는 전기로에서 고온의 용융 슬래그가 배출될 때 석회성분(석회석, 소석회 또는 생석회)개질제를 첨가하면 가능 할 것으로 판단되었다. 이렇게 하면 페로니켈슬래그를 용융하기 위하여 재 가열하는 비용을 절감할 수 있고, 슬래그의 냉각과 운반과정 등을 생략할 수 있어 비료 제조 공정을 획기적으로 감소시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

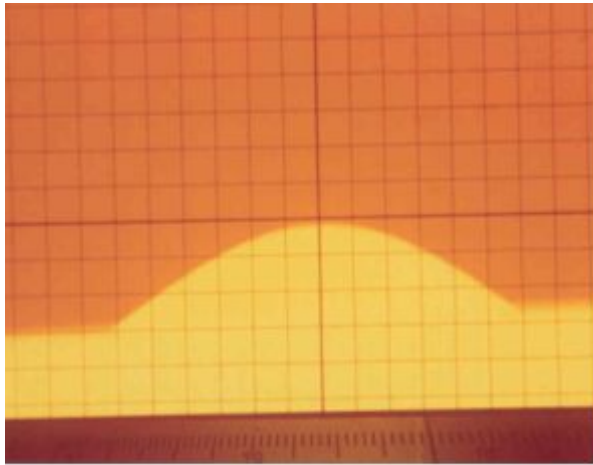
이상의 실험 결과로 기존 토양개량비료인 규산질비료보다 성분함량이 우수하나, 경제적인 가격으로 대량생산 할 수 있는 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS 토양개량비료)를 생산할 수 있을 것이라 확신한다.



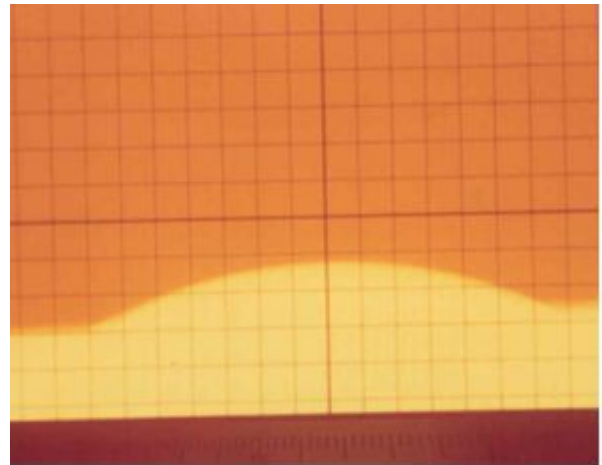
상온 - 성형후



1390°C

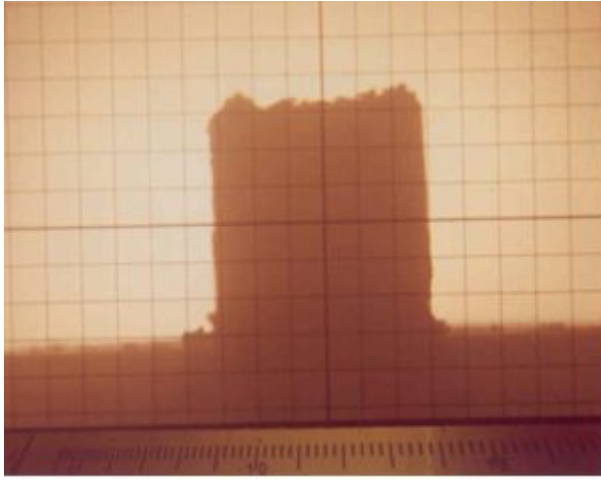


1395°C - melting

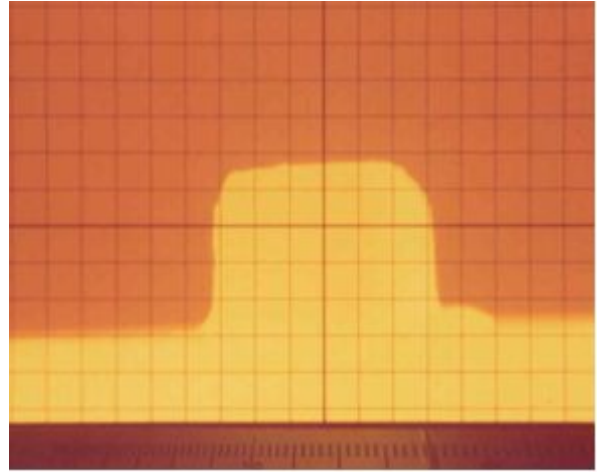


1490°C - Finish

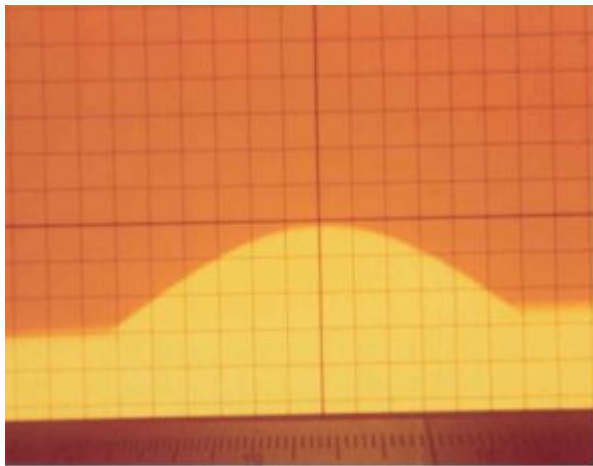
Fig. 3-7. 페로니켈슬래그 분말 용융 온도



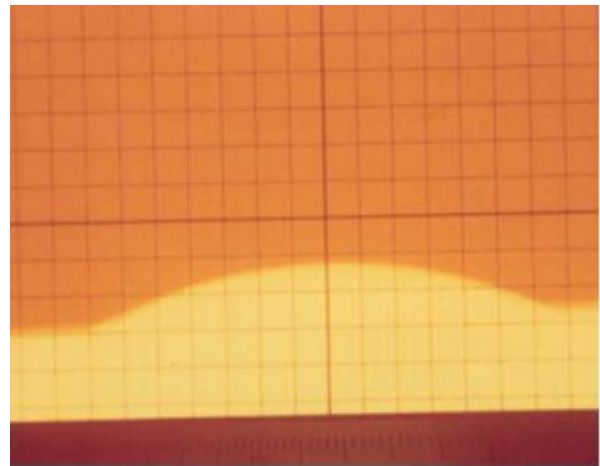
상온 - 성형후



1290℃

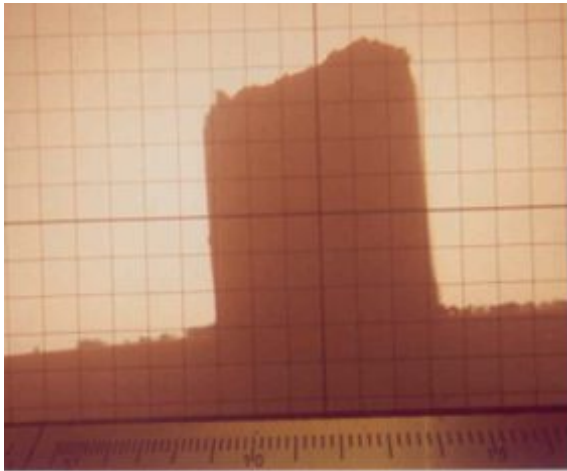


1300℃ - melting

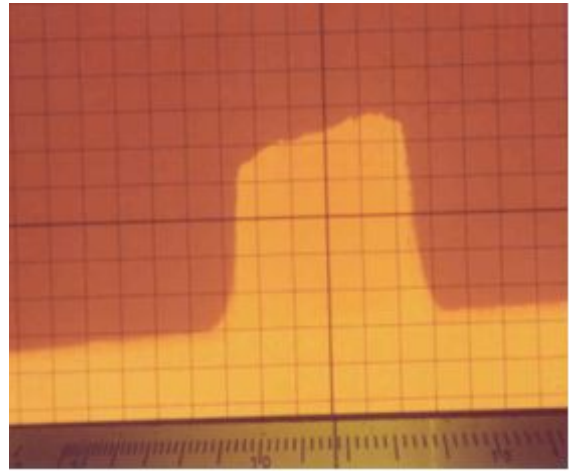


1305℃ - Finish

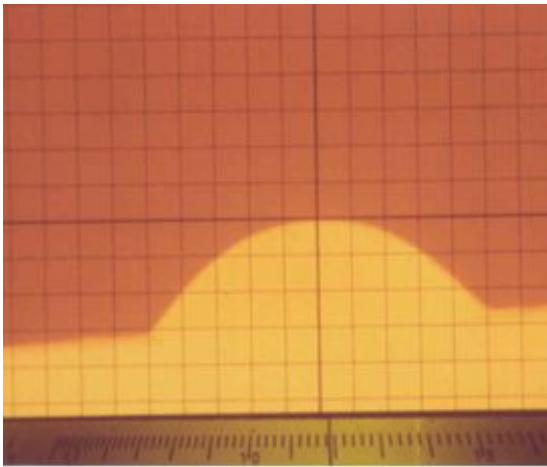
Fig. 3-8. 개질 슬래그 용융 온도(개질제 소석회, 투입량 2+1)



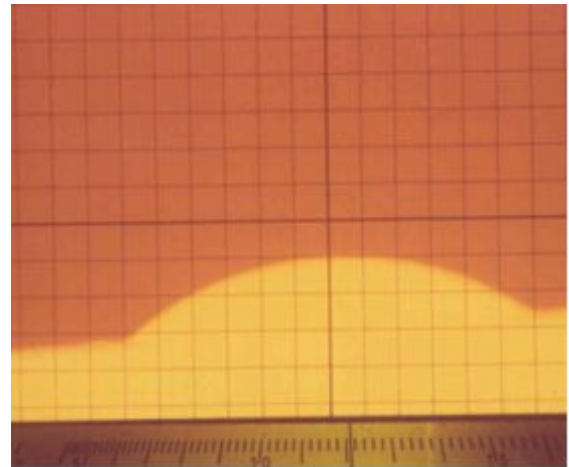
상온 - 성형후



1170°C

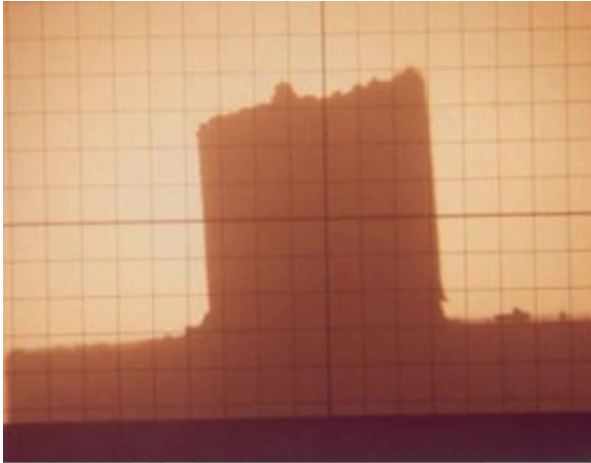


1185°C - melting

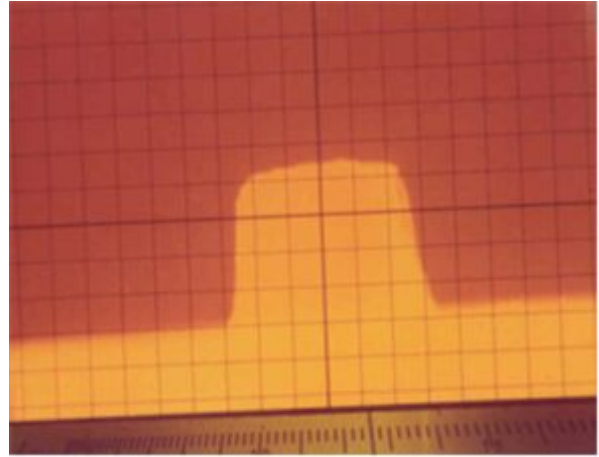


1210°C - Finish

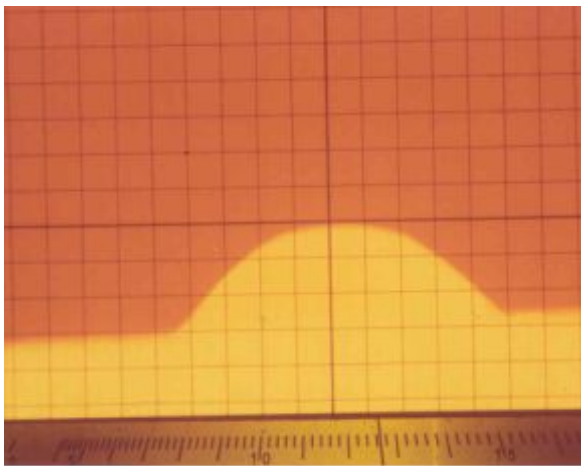
Fig. 3-9. 개질 슬래그 용융 온도(개질제 석회석, 투입량 2+1)



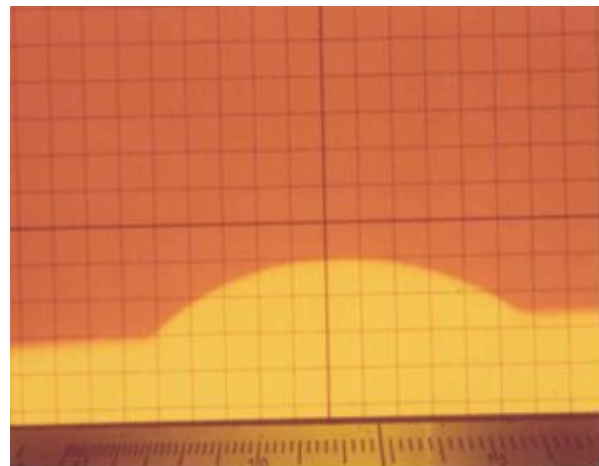
상온 - 성형후



1260°C



1265°C - melting



1280°C - Finish

Fig. 3-10. 개질 슬래그 용융 온도(개질제 생석회, 투입량 2+1)

5. 연구결과 요약

페로니켈(ferro-nickel)은 순니켈을 약 20%함유(Fe 80%)하는 것으로 철과 니켈의 혼합물 형태로서, 주로 스테인리스의 원료로 사용되고 있다. 스테인리스는 은백색의 광택을 띄며 녹슬지 않고 가공성이 좋아 우리생활에서 일반적으로 사용되고 있다. 국내 최초 페로니켈제련소가 전라남도 광양시에 2008년 말에 완공되어, 연간 15만톤 생산하고 있다. 이 과정에 발생하는 암석성분의 부산물이 페로니켈슬래그(Ferro-Nickel Slag)이다. 페로니켈슬래그(FNS)는 천연 사문석과 화학적 조성이 유사하여 농업적 이용가능성이 높아 이를 규산과 고토 공급원 및 산성토양 개량 역할을 하는 토양개량비료로 제조하여 기존 토양개량제 비료로 이용되는 규산질비료와 비교하여 평가 하였다. 국내 FNS의 주성분은 SiO_2 56.5%, MgO 31.9%, FeO 4.1%, Al_2O_3 1.8%, CaO 0.4%, NiO 0.06% 로 나타났으며, 폐기물공정시험법으로 중금속 성분을 용출 시험 결과 모든 기준을 만족하였으나, 비료공정시험법으로 분석한 결과 가용성 규산 0.4%, 구용성 고토 0.1%, 알카리분 7.0%로 규산질비료 공정규격에 미흡한 것으로 나타났다. FNS의 비료성분 용출을 위하여 개질제로 소석회(Ca(OH)_2), 생석회(CaO) 및 석회석(CaCO_3) 미분말을 혼합하여 고온으로 소성하였다. 그 결과 소석회>생석회>석회석 순으로 비료성분이 높게 검출되었으며, 개질제의 양이 증가할수록, 소성온도가 높을수록 비료 성분 용출이 증가하였다. 개질제를 혼합하지 않은 FNS 분말의 melting 온도는 $1,395^\circ\text{C}$ 이었으며, 개질제 혼합에 따른 FNS의 melting 온도는 석회석>생석회>소석회 순으로 감소하였으며, 최대 감소 온도는 210°C 로 나타났다. 기존 규산질 비료와 가장 유사한 비료성분 용출 조건은 개질제로 소석회(Ca(OH)_2)를 원료와 50%혼합하여 $1,200^\circ\text{C}$ 온도로 2시간 소성하는 것으로 나타났다. 최적 조건일 때 비료성분량은 가용성 규산 26.3%, 구용성 고토 9.8%, 가용성 석회 22.0%, 알카리분 49.1%로 나타났으며, 이는 기존 규산질비료 공정규격인 가용성 규산 25%, 구용성 고토 2%, 알카리분 40%를 만족하는 것으로 나타났다. 따라서 제련산업의 부산물을 이용하여 기존 규산질비료 공격규격에 만족하는 FNS 토양개량비료를 제조할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 페로니켈 공정상에서 배출되는 용융슬래그에 직접 개질제를 혼합하여 FNS 토양개량비료를 생산하면 경제적으로 대량 생산 가능 할 것으로 판단 되었다.

II. 페로니켈슬래그 규인비료 제조 기술

1. 사문암의 특성

사문암은 국내 비금속 부존자원에 자급이 가능한 풍부한 매장량을 가지고 있다. 국내 총 매장량이 약 33,000천톤(대한광업진흥공사, 2006년 말 기준)으로 예상하고 있으며, 경북, 충남, 경남 등에 대부분 매장되어 있다(Table 3-14). 국내에는 분포되어 있는 사문석은 대부분 철강용 원료와 비료용으로 이용되고 있으며, 일부 석기나 귀사문석과 같은 장식용 등으로 사용되고 있다. 국내 수입되는 철강석의 품위에 따라서 사문석 수요도 변동되고 있는데, 최근 낮은 품위의 철강석을 사용하는 경향에 따라 철강용으로 사용되는 사문석 수요가 감소되고 있다(Table 3-15). 특히 포스코에 납품을 주로하는 경북지역의 안동, 풍천 광산 생산은 계속해서 감소세를 나타내고 있다. 2008년 철강용 원료 판매량은 약 8만톤으로 전체 판매 비중의 66%정도이며, 비료용으로 약 천톤을 생산했으며, 일부 소규모 광산에서 장식용 등으로 사용되고 있다.

Table 3-14. 국내 사문석 매장량

지역	추정 매장량 (천톤)
경북	22,830
충남	7,915
경남	2,492
계	33,246

사문석은 MgO가 풍부한 염기성 물질인 감람석[Olivine, $(Mg,Fe)_2SiO_4$] 휘석[Auntie, $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)_2(Si,Al)_2O_6$], 각섬석[Hornblends, $(Ca,Na)_2(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2$], 백운석[Dolomite, $CaMg(CO_3)_2$], 활석[Talc, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$], 녹니석[Chlorite, $(Mg,Al,Fe)_{12}(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{16}$]등의 규산염광물들의 열수변질에 의해 생성된다. 따라서 국내 생산되는 사문석 원광에는 주로 SiO_2 36~38%, MgO 33~37%로 구성되어 있으며, 불순물로는 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, Cr_2O_3 등이 함유되어 있다.

Table 3-15. 주요 광산의 생산량 현황

광산명(지역)	2005	2006	2007[A]	2008[B]	(B-A)/A (%)
안동(경북 안동)	163,242	150,641	108,737	92,538	-14
풍천(경국 안동)	90,000	78,900	49,200	37,350	-24
비봉(충북 청양)	23,000	3,000	0	1,242	
대륙(전북 장수)	1,350	1,450	850	980	15
부여녹옥(충남 부여)			190	125	-34
대신(전북 장수)			0	100	
설악신옥(경기 가평)	660	440	70		
합 계	278,252	234,921	159,047	132,335	-16

*출처: 2008년도 광산물 수급현황(한국지질자원연구원)

Table 3-16.은 마그네슘 함유 광물의 마그네슘 함량을 나타낸 것이다. 그리고 Table 3-17.에서 보는바와 같이 페로니켈슬래그의 화학조성은 사문석의 화학조성과 대단히 유사한 것을 알 수 있었다.

Table 3-16. 마그네슘 함유 광석의 마그네슘 함량 비교 (단위: %)

광 석 명	조 성	Mg 함량(이론치, %)
마그네사이트(Magnesite)	MgCO ₃	28.8
백운석(Dolomite)	(Ca,Mg)CO ₃	13.2
수활석(Brucite)	Mg(OH) ₂	41.6
사문석(Serpentine)	2MgO· ₂ SiO ₂ ·H ₂ O	22.2
카날라이트(Carnallit)	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	8.7
비쇼파이트(Bischofit)	MgCl ₂ ·6H ₂ O	12.0
해수(Sea Water)	Mg ²⁺	0.12

Table 3-17. 사문석원광과 페로니켈슬래그의 화학조성 (단위: %)

구 분	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	MgO/SiO ₂
사문암	36.3	37.1	1.4	12.2	3.3	0.14	0.14	1.02
	37.5	33.1	3.7	11.4	5.3	0.13	0.14	0.88
페로니켈 슬래그	55.3	33.4	0.6	4.9	1.8	0.12	0.77	0.61
	56.0	33.3	0.5	3.8	1.9	0.05	0.77	0.60

2. 인광석을 이용한 비료 제조

인광석을 이용하여 제조하는 비료에는 처리방법에 따라 산처리에 의한 화학적 방법(습식방법)과 열처리에 의한 물리적 방법(건식방법)이 있다. 화학적 방법에 의해 제조되는 대표적인 비료는 과석, 중과석 및 인산염(수용성인산)이다. 열처리에 의한 물리적방법에 의한 비료는 용성인비(Fused Phosphate, 熔城磷肥)가 대표적이다.

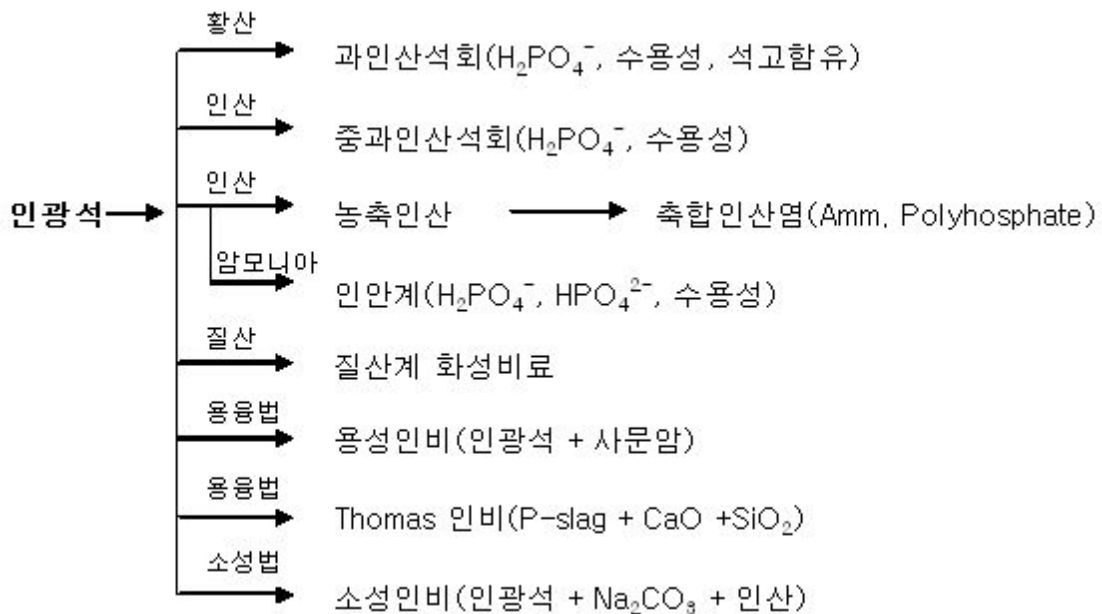


Fig. 3-11. 가공방법에 따른 인산비료의 분류

용성인비의 제조법은 인광석과 사문암을 혼합하여 용해로에 넣고 고온(1350~1500℃)에서 용해한다. 로에서 용해된 용해물을 고압의 물에 급속히 냉각시켜 2차 분쇄 및 가공하여 입자화한다. 용해법으로 제조된 비료의 인산은 물에는 녹지 않으나 2% 구연산이나 구연산 암모늄 용

액에 녹아 식물에 흡수되는 구용성(枸溶性)을 나타낸다. 용성인비의 인산이 구용성화 되는 것은 용융 후 냉각되는 과정에서 유리질화 되거나 인산염이 구용성 결정화되기 때문으로 알려져 있다.

국내 용성인비가 본격적으로 생산을 시작한 것은 1966년 경기화학공업(주)에서 처음 시작하였고, 그 다음해 1967년 풍농비료공업사(주)에서 생산하였다. 우리나라 인산질 비료는 1960년대 중반까지는 속효성비료인 과인산석회 시용이 주였으나, 1966년 용성인비가 생산되면서 지효성인 용성인비의 시용이 활발하게 되었고, 1975년부터는 과석과 지효석인 용성인비를 혼합하여 생산한 용과린 비료가 생산 시판되었다. 이처럼 우리나라 인산질 단비로는 주로 용성인비 및 용과린이 주로 공급되고 있으며, 과석은 소량 공급되고 있는 실정이다. 이는 선진외국에 비해 품목이 다양하지 못한 실정이다.

3. 원료의 특성 및 가공방법

페로니켈슬래그(FNS)와 인광석을 이용하여 인산비료를 제조하기 위하여 사용된 원료의 화학성분은 Table 3-18.에서와 같이 주요 성분은 SiO₂, MgO, FeO 및 Al₂O₃ 이었다. 이 성분의 결합상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시한 결과, MgSiO₃와 Mg₂SiO₄인 것으로 확인되었다.

그리고 실험에 사용된 인광석은 국내 비료회사에 공급되고 있는 중국산으로 화학조성은 Table 3-18.과 같이 인산 34% 이상으로 함유하고 있는 인광석이다. 하지만 인광석 자체로는 구용성 인산은 8.35%로 인산의 유효도가 낮아서, 직접시용은 어렵다(Table 3-19.).

Table 3-18. 인광석의 화학조성

P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	Cr	Ti	Ni	As	Cd
%					mg/kg					
34.5	52.7	3.5	1.88	0.64	2000	20	180	ND	NS	ND

Table 3-19. 인광석의 비료성분 분석결과

C-P ₂ O ₅	Alkalinity	S-SiO ₂	C-MgO	Cr	Ti	Ni	As	Cd	
%				mg/kg					
8.5	47.2	0.53	1.41	19	27	5.1	NS	ND	

* 비료의 품질검사방법

또한 페로니켈슬래그는 급랭슬래그를 사용하였으며, (주)효석에서 제작한 슬래그 원료가공 Pilot 설비를 이용하여 각각 75 μ m이하로 분쇄하여 시험에 사용하였으며, 제조공정은 기존 용성 인비의 제조공정 동일하게 하였다(Fig. 3-12.).

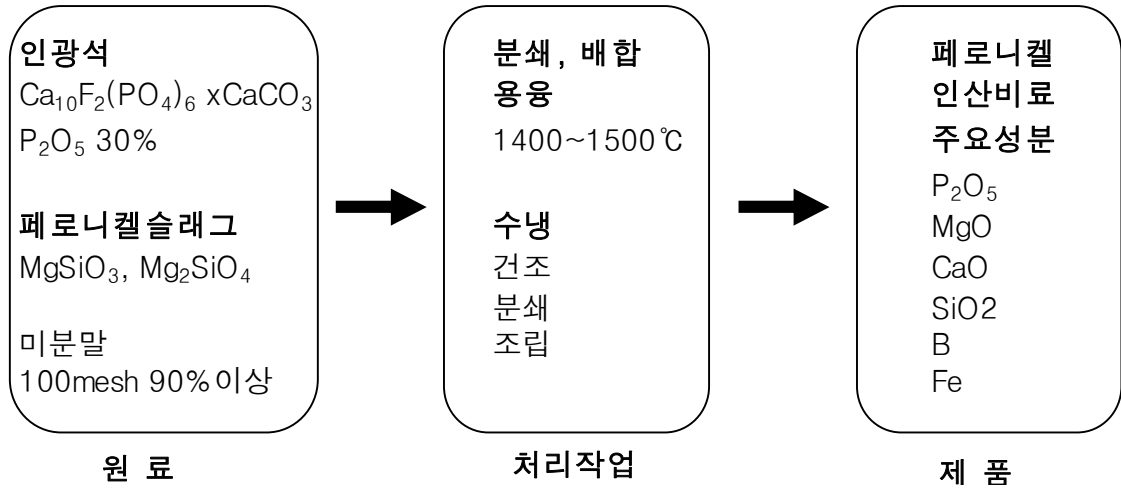


Fig. 3-12. FNS 규인비료 제조공정 요약

4. 페로니켈슬래그 규인비료 제조

분쇄한 페로니켈슬래그와 인광석 미분말을 각각 2+1, 3+1, 1+1, 1+2 및 1+3 비율로 혼합하여 가열온도 1200 $^\circ\text{C}$ 에 2시간 가열 후 공기 중에서 냉각하였다. 광물상 변화를 신속하게 측정하기 위하여 가용성 규산 함량을 측정된 결과는 Fig. 3-13, Fig. 3-14와 같다. 그 결과 SiO_2/PO_5 비율이 0.8~1.5 일 때 비료 성분이 가용화되는 것을 알 수 있었다.

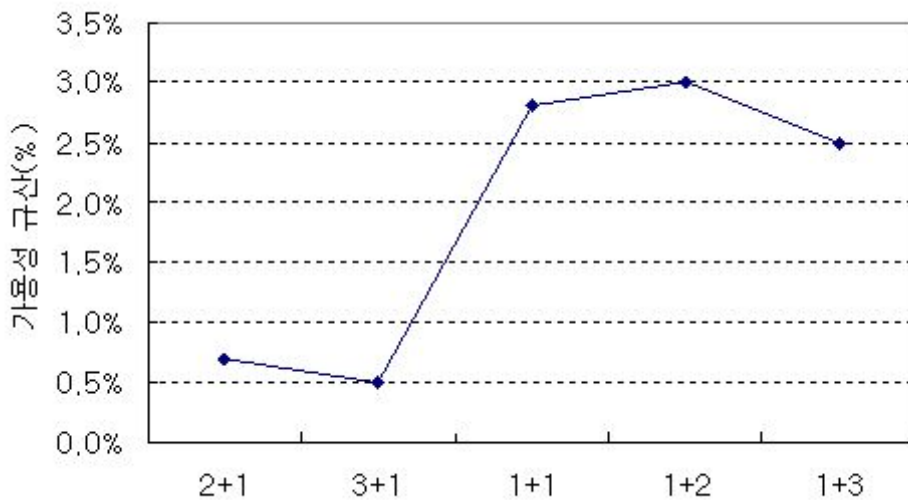


Fig. 3-13. FNS와 인광석 혼합비율에 따른 가용성 규산 함량 변화

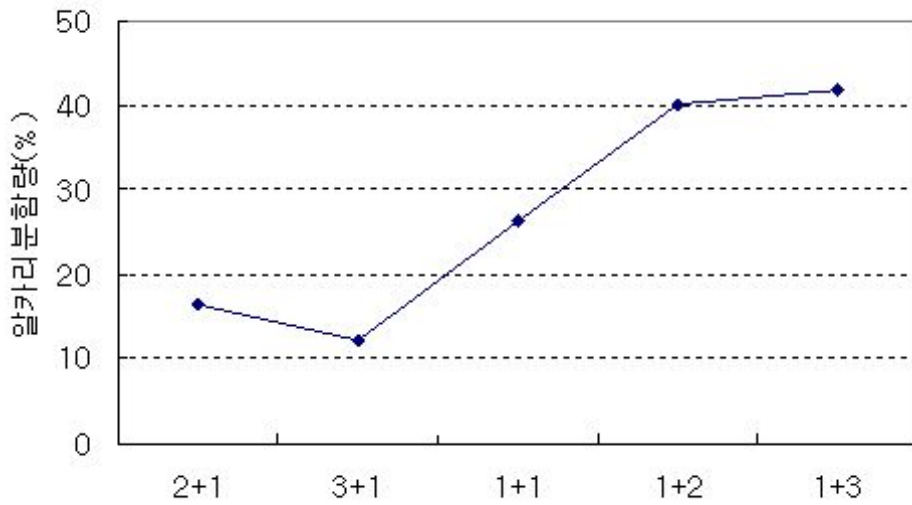


Fig. 3-14. FNS와 인광석 혼합비율에 따른 알카리분 함량 변화

다음으로 페로니켈슬래그 종류를 다르게 하여(피재슬래그 및 수재슬래그) 인광석과 혼합비율을 1.56으로 조절하여 고온전기로에 넣고 가열온도 1200℃에 2시간 가열 후 공기 중에서 냉각하고 인산, 고토, 규산 및 알카리분 함량을 측정하였다(Table 3-20.). 그 결과 수재슬래그와 피재슬래그 모두 가용화 되는 비료성분량이 규산질 비료 및 용성인비 비료 규격에 미달하는 것으로 나타났다. 이는 광물의 용융점까지 충분히 가열되지 않았기 때문에 광물상의 용융과 재결이 부족한 것으로 판단되었다.

Table 3-20. 페로니켈슬래그 종류에 따른 비료 성분 함량 변화

구 분	구용성 P ₂ O ₅	알카리분	가용성 SiO ₂	고용성 MgO
FNS 수재슬래그	6.1	33.9	6.7	1.3
FNS 피재슬래그	5.6	32.7	6.7	1.4



Fig. 3-15. 고온전기로에 반응 후 냉각된 모습

이상의 결과에서 페로니켈슬래그와 인광석의 혼합물이 비료 규격에 미달하는 것으로 나타난 것은 광물의 용융점까지 충분히 가열되지 않았기 때문으로 광물상의 용융과 재결이 부족한 것으로 판단되었다. 페로니켈슬래그의 온도에 따른 용융 거동을 살펴보면(Fig. 3-16.) 용융점이 1400℃ 인 것을 알 수 있다. 결국 용융점에서 광물 결정상이 녹기 때문에 페로니켈슬래그와 인광석 결정의 재결합을 위해서는 용융점까지 온도를 상승해야 한다.

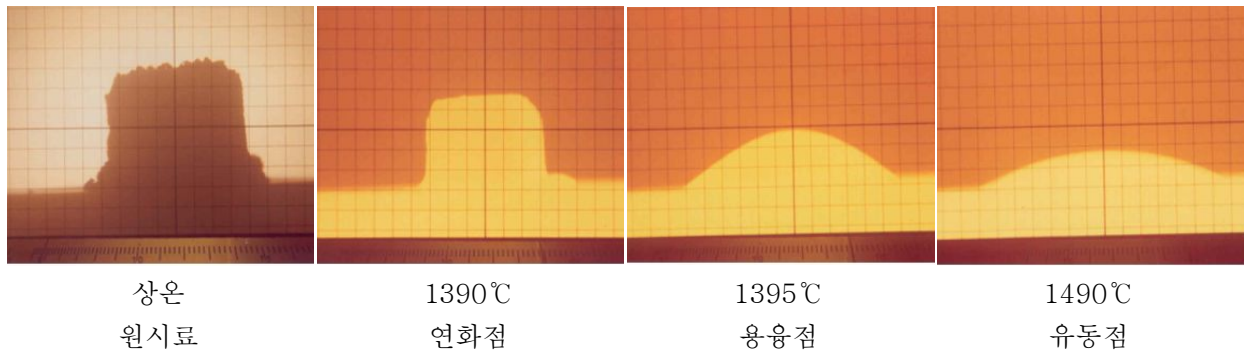


Fig. 3-16. 페로니켈슬래그의 용융 거동

혼합 원료를 충분히 용융하고 FNS 규인비료를 냉각할 때 공기중에서 천천히 냉각시킨 것과 물속에 급속히 냉각 시킨 후 비료성분을 Table 3-21.에 나타내었다. 그 결과 급랭시킨 FNS 규인비료는 비료공정규격에 만족하였으나 공기 중에서 서랭한 FNS 규인비료는 용성인비 및 규산질비료 모두 성분함량이 부족한 것으로 나타났다. 따라서 FNS 규인비료의 물속에서 냉각을 급속히 해야 하는 것을 알 수 있었다.

Table 3-21. 용해물의 냉각 방법에 따른 비료 성분 함량 변화

구 분	구용성 P ₂ O ₅	알카리분	가용성 SiO ₂	고용성 MgO
급랭(수중)	17.6	47.8	29.2	14.9
서랭(공기중)	10.5	30.7	6.7	2.4

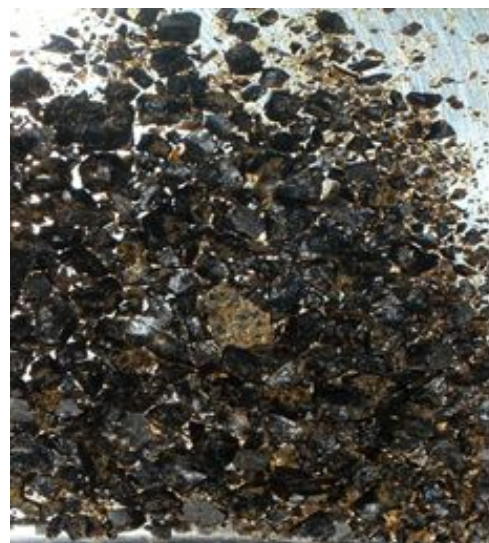


Fig. 3-17. 페로니켈슬래그 규인비료 제조에 사용된 고온 전기로

페로니켈슬래그와 인광석과 혼합비율을 1:1.6, 1:3으로 조절하여 고온전기로에 넣고 혼합 원료가 충분히 용융할 수 있도록 온도 1400℃에 2시간 가열 후 흐르는 물에 급속히 냉각하고 그 모습을 나타내었다(Fig. 3-18.). 그 결과 슬래그와 인광석 1:1.6 혼합비율이 1:3 혼합비율 보다 용융물의 결정입자가 더 작고 균일하게 나타났다. 이들의 성분분석결과는 Table 3-22.와 같다



FNS : 인광석 = 1 : 1.6



FNS : 인광석 = 1 : 3

Fig. 3-18. 냉각 후 페로니켈슬래그 규인비료 형상

이상의 연구 결과로 최적의 FNS 규인비료는 FNS와 인광석 비율이 1.56 이었으며, 그 때의 비료 성분은 가용성규산 28.3%, 알카리분 44.7%, 구용성인산 13.1%, 구용성고토 11.1%로 나타났다.

본 실험의 결과 페로니켈슬래그와 인광석을 이용하여 기존 용성인비와 규산질비료보다 우수한 FNS 규인비료를 제조할 수 있었다.

Table 3-22. 급랭 용해물의 비료 성분 함량

구 분	단 위	FNS:인광석 1 : 1.6	FNS:인광석 1 : 3	공정 규격
가용성 규산	%	28.3	22.0	20
알카리분	%	44.7	45.2	40
구용성 인산	%	13.1	7.1	17
구용성 고토	%	11.1	7.6	12
구용성 철	%	2.1	1.5	
구용성 아연	%	0.003	0.00064	
구용성 붕소	%	불검출	불검출	
구용성 구리	%	불검출	불검출	
구용성 망간	%	0.12	0.087	
니켈	%	0.012	0.0078	
크롬	%	0.14	0.088	
티탄	%	0.027	0.049	
카드뮴	%	불검출	불검출	

Fig. 3-19. Fig. 3-20.은 페로니켈슬래그와 인광석을 분쇄 후 일정비율로 혼합하여 고온전기 로에 넣고 혼합 원료가 충분히 용융할 수 있도록 온도 1400℃에 2시간 가열 후 용해물을 X-ray 회절분석 결과를 나타낸 것이다. FNS 규인비료를 서랭하였을 때는 피크의 강도가 높고 다양하게 나타났으나, FNS 규인비료를 급랭하였을 경우에는 회절선의 폭이 좋아지고 피크의 강도가 줄어든 것을 알수 있었다. 이와 같은 결과는 FNS 규인비료의 결정구조가 서랭조건에서 는 결정상에 가깝고 급랭조건에서는 비정질상으로 변화하였음을 나타내고 있다.

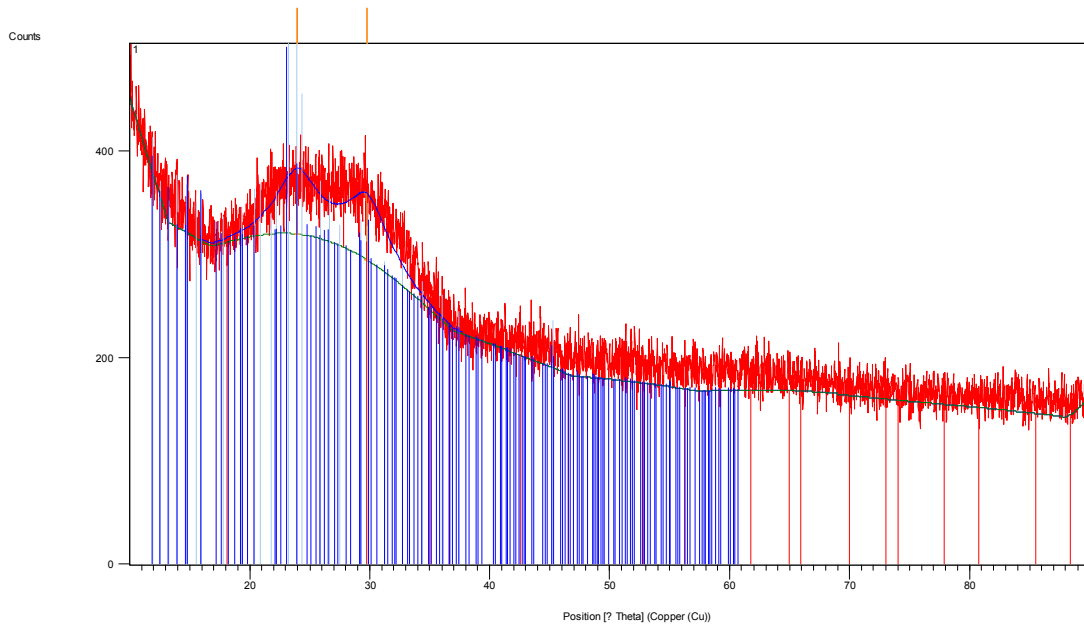


Fig. 3-19. 급랭 용해물의 XRD 측정 결과

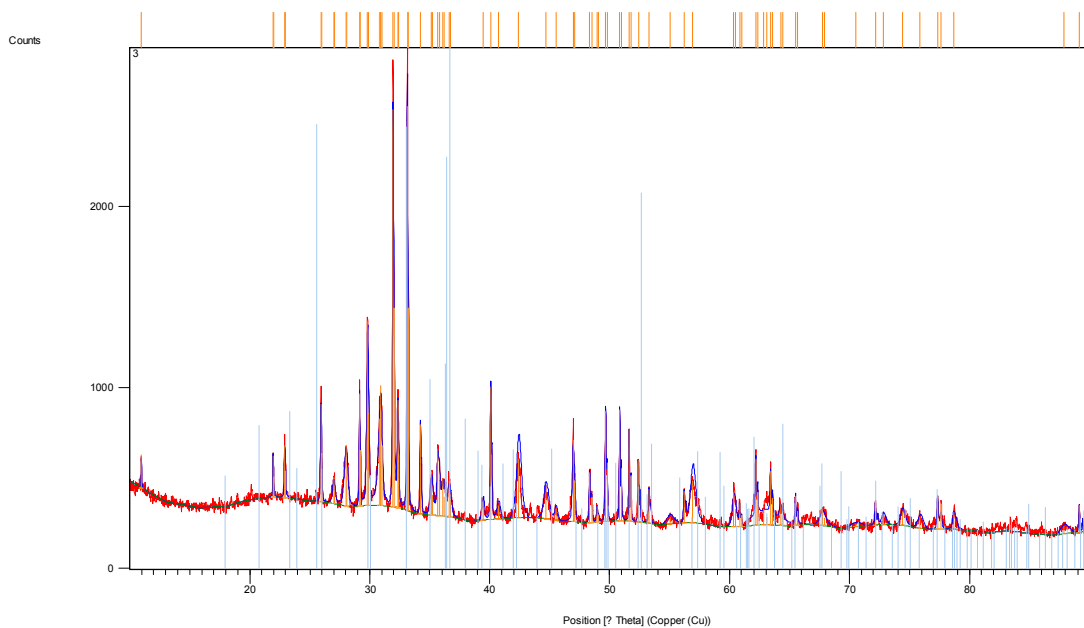


Fig. 3-20. 서냉 용해물의 XRD 측정 결과

검 사 성 적 서

의뢰인	상 호	(주)효석	사업자등록번호	416-81-42771
	주 소	전남 광양시 금호동 857	대 표 자	김 효 수
의뢰일자	2009. 12. 1.		시 료 명	FNS 인산비료 A
발송번호	2009-11-A1345-1			

검 사 결 과

항 목	결 과	비 고
가용성 규산(%)	28.30	- 분석 방법 : 비료품질검사법
알카리분(%)	44.68	
구용성 인산(%)	13.10	
구용성 고토(%)	11.13	
구용성 철(%)	2.07	
구용성 아연(%)	0.0030	
구용성 붕소(%)	불검출	
구용성 망간(%)	0.12	
구용성 구리(%)	불검출	
니켈(%)	0.012	
크롬(%)	0.14	
티탄(%)	0.027	
카드뮴	불검출	

주) 상기 내용은 의뢰인이 당사에 제공한 시료에 대한 분석결과입니다.

2009 년 12 월 3 일

제일분석센터 대표이사 권희섭



Fig. 3-21. 제조된 페로니켈슬래그 인산비료의 공인 성적서(혼합비 1 ; 1.6)

검 사 성 적 서

의뢰인	상 호	(주)효석	사업자등록번호	416-81-42771
	주 소	전남 광양시 금호동 857	대 표 자	김 효 수
의뢰일자	2009. 12. 1.		시 료 명	FNS 인산비료 B
발송번호	2009-11-A1345-2			

검 사 결 과

항 목	결 과	비 고
가용성 규산(%)	22.00	- 분석 방법 : 비료품질검사법
알카리분(%)	45.24	
구용성 인산(%)	7.09	
구용성 고토(%)	7.62	
구용성 철(%)	1.52	
구용성 아연(%)	0.00064	
구용성 붕소(%)	불검출	
구용성 망간(%)	0.087	
구용성 구리(%)	불검출	
니켈(%)	0.0078	
크롬(%)	0.088	
티탄(%)	0.049	
카드뮴	불검출	

주) 상기 내용은 의뢰인이 당사에 제공한 시료에 대한 분석결과입니다.

2009 년 12 월 3 일

제일분석센터 대표이사 권희섭



Fig. 3-22. 제조된 페로니켈슬래그 인산비료의 공인 성적서 (혼합비 1 : 3)

4. 연구결과 요약

페로니켈슬래그(FNS)의 화학조성은 사문석의 화학조성과 대단히 유사하였다. 따라서 기존 사문암을 대체하여 페로니켈슬래그와 인광석과 혼합하여 FNS 규인비료를 제조하고 그 특성을 조사하였다.

분쇄한 페로니켈슬래그와 인광석의 혼합비율을 1.56으로 조절하여 고온전기로에서 1,200℃, 2시간 가열 후 공기 중에서 냉각하여 비료성분 함량을 분석 결과 기존 규산질 비료 및 용성인비 규격에 미달하였다. 그래서 혼합원료의 용융점인 1,400℃ 가열한 후 냉각하여 슬래그와 인광석을 재결정 시켰다. 이때 급랭 FNS 규인비료의 성분은 구용성 인산 17.6%, 가용성규산 29.2%, 고용성고토 14.9% 였으나, 서냉 FNS 규인비료는 구용성 인산 10.8%, 가용성 규산 6.7%, 고용성 고토 2.4% 로 기존 비료의 성분보다 낮게 나타났다.

FNS 규인비료의 결정구조가 서냉조건에서는 결정상에 가깝고 급랭조건에서는 비정질(유리질)상 이였다.

최적의 FNS 규인비료는 FNS와 인광석 비율이 1.56 이였으며, 그 때의 비료 성분은 가용성규산 28.3%, 알카리분 44.7%, 구용성인산 13.1%, 구용성고토 11.1%로 나타났다.

본 실험의 결과 페로니켈슬래그와 인광석을 이용하여 기존 용성인비와 규산질비료보다 우수한 FNS 규인비료를 제조할 수 있었다.

제 4 절 작물에 대한 효과 검증

I. 페로니켈슬래그의 벼에 대한 생육효과

1. 서론

국내 최초 페로니켈 제련소가 전라남도 광양시에 2008년 말에 완공되어 연간 15만톤의 페로니켈(Ferro-Nickel)이 생산되고 있으며, 이 과정에서 발생하는 100만톤의 암석성분 부산물이 페로니켈슬래그(Ferro-Nickel Slag)이다. 페로니켈(Ferro-Nickel)은 순니켈을 약 20% 함유(Fe 80%)하는 것으로 철과 니켈의 혼합물 형태로서, 주로 스테인리스 원료로 사용되고 있다. 페로니켈슬래그(FNS)는 천연 사문석과 화학적 조성이 유사하여 농업적 이용가능성이 높아 이를 규산과 고토의 공급원 및 산성토양 개량역할을 하는 토양개량비료로 제조하였다.

국내 페로니켈슬래그의 주성분은 SiO₂ 56.5%, MgO 31.9%, FeO 4.1%, Al₂O₃ 1.8%, CaO 0.4%, NiO 0.06%로 나타났으나, 비료공정시험법으로 분석한 결과 가용성 규산 0.4%, 구용성 고토 0.1%, 알카리분 7.0%로 규산질비료 공정규격에 미흡한 것으로 나타났다. 하지만 작물에 공급된 페로니켈슬래그는 토양 속에서 각종 미생물 작용과 다양한 반응으로 영양성분의 유효가 증가 할 것이라 추측된다.

따라서 본 연구는 규산질비료 입도 규격에 적합하게 제조한 페로니켈슬래그 분상비료(FNS 분상) 및 페로니켈슬래그 사상비료(FNS 사상)를 시판 규산질비료(규산 입상)와 비교하여 벼의 생육특성 및 토양개량효과를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

가. 공시 작물

공시 작물은 일반계 벼를 사용하였으며, 초장 약 10 cm 정도인 어린묘를 2009년 6월 1일에 이양하여 2009년 10월 31일에 수확하였다.

나. 공시 비료

공시 비료의 종류 및 화학성분 함량은 Table 4-1에서 보는 바와 같이, FNS 분상비료는 서랭 페로니켈슬래그 → 건조 → 파쇄 → 선별 → 입도조정의 과정을 거쳐서 만들었고, FNS 사상비료는 급랭 페로니켈슬래그 → 건조 → 파쇄 → 선별 → 입도조정의 과정을 거쳐서 규산질 비료를 만들었다. 입상 규산질비료는 고토슬래그를 주원료로 생산하여 이미 시판중인 비료를 사용하였다. 공시 비료의 입도 분포는 Table 4-2와 같다.

Table 4-1. 공시 비료의 종류 및 화학성분 함량

종류	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	NiO
	----- (%) -----					
FNS 분상 ¹	57.3	31.9	0.26	1.72	3.8	0.040
FNS 사상 ²	57.5	31.3	0.22	1.92	4.5	0.052
입상 규산 ³	33.2	4.7	40.6	12.1	0.3	0.001

¹FNS 분상비료 : 서랭 페로니켈슬래그 → 건조 → 파쇄 → 선별 → 입도조정

²FNS 사상비료 : 급랭 페로니켈슬래그 → 건조 → 파쇄 → 선별 → 입도조정

³입상 규산비료 : 시판중인 고로슬래그를 주원료로 생산한 입상 규산비료

Table 4-2. 공시 비료의 입도 분포

	2 mm 이상	2~1.7 mm	1.7~0.6 mm	0.6~212 μm	212 μm 이하
	----- (%) -----				
FNS 분상	0	3.7	26.3	43.1	26.9
FNS 사상	0	2.6	32.6	36.4	28.4
입상 규산	96.4	2.5	1.1	0	0

다. 실험방법

(1) 포장지의 일반 현황 조사

벼 재배 시험은 전라남도 고흥군 포두면 길두리에 위치한 우령이 농법 재배지에서 실시하였다 (Fig. 4-1).

벼 재배 시험에 사용된 공시 토양은 전라남도 고흥군 포두면 길두리에 위치한 우령이 농법 재배지의 토양으로 이화학적 특성은 Table 4-3.에서 보는 바와 같이 우리나라 논토양 적정치 기준 (pH 6.0~6.5, 유기물 2.5~3%, 유효인산 80~120 mg kg⁻¹, 치환성 K 0.25~0.30 cmol⁺kg⁻¹, Ca 5.0~6.0 cmol⁺kg⁻¹, Mg 1.5~2.0 cmol⁺kg⁻¹, CEC 10~15 cmol⁺kg⁻¹)에 비하여 낮게 나타났다.



Fig. 4-1. 시험 포장 위치.

Table 4-3. 공시 토양의 이화학적 특성

pH	T-N	Av.P	K	Ca	Mg	Na	CEC	SiO ₂	O.M
(1:5)	(%)	(mg kg ⁻¹)	----- (cmol ⁺ kg ⁻¹) -----			-----		(mg kg ⁻¹)	(%)
5.18	0.23	92	0.14	1.26	0.01	0.21	7.1	98.2	2.0

(2) 실험 방법 및 재배관리

시험구의 면적은 각 처리구 마다 9 m × 15 m로서 135 m² 의 면적을 1구획으로 하여 총 5 개 시험구로 구분하였다. 재식거리는 30cm × 15cm (3.3m² :72주)되게 모내기 하였다. 시비는 규산비료의 경우 3요소비료 시비 30일전, 밑거름으로 토양 전층시비 하였고, 시비량은 다음 식에 의해 산출하였다(토양과 비료 제31호 Page 27~32, 2007.9)

$$\text{규산시용량(kg10a}^{-1}\text{)} = \{(157 - \text{토양내 규산농도}(100 \text{ mg kg}^{-1})\} \times 4.2$$

대조구는 농촌진흥청 추천 표준 시비량에 준하여 화학비료만으로 처리하고 규산질 비료는 시비 하지 않았다. 질소는 기비 5.5, 분얼비 2.2, 수비 3.3 비율로 분할하여 3회로 분시하였고, 인산은 기비 100% 시비하였으며, 가리는 기비 70%, 수비 30% 시비하였고, 재배 관리는 농촌진흥청 표준 재배기술에 준하여 관리하였다.

상기 조건하에서 페로니켈슬래그를 이용하여 제조된 비료의 종류에 따른 벼의 생육특성, 비료의 종류에 따른 벼의 무기성분 및 중금속 특성 및 비료의 종류별 토양의 무기성분 및 중금속 특성 각각 조사하였다.

(가) 비료의 종류에 따른 벼의 생육 특성

비료의 종류에 따른 벼의 생육특성은 벼 이앙 후, 최고분얼기, 수잉기 및 출수기에 벼의 초장, 분얼수 및 엽색도를 각각 조사하였고, 쌀 수확 후에 이삭수, 수당립수, 천립중, 등숙률과 정조 및 벃짚의 수량을 조사하였다. 조사방법은 농촌진흥청의 “농사시험연구조사기준”에 준하여 조사하였다.

(나) 비료의 종류에 따른 벼의 부위별 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 벼의 무기성분 및 중금속 특성은 생육적인 벼 시료의 경우 부위에 상관없이 무기성분 (T-N, SiO₂, K₂O, CaO, MgO 및 Na₂O)과 중금속 (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn 및 Ti) 함량을 조사하였고, 수확기 벼 시료는 잎, 줄기, 뿌리, 쌀겨 및 백미를 각각 분리하여 무기성분 및 중금속 함량을 조사하였다.

(다) 비료의 종류에 따른 수확기 벼 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 수확기 벼 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성은 벼 수확후 토양중 pH, EC, T-N, SiO₂, K, Ca, Mg, Na 및 CEC와 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb 및 Zn 함량을 조사하였다.

(라) 비료의 종류에 따른 벼의 생육기 토양용액의 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 벼의 생육기 토양용액의 무기성분 및 중금속 특성은 생육중인 벼 포장지의 토양에서 조사하였다. 무기성분은 K, Ca, Mg 및 Na를 조사하였고, 중금속은 As, Cd, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb 및 Zn을 조사하였다.

(3) 조사시기

페로니켈슬래그 기능성 비료를 제조하여 작물에 대한 효과검증을 하기 위하여 전라남도 고흥군 포두면 길두리에서 우렁이 농법 재배지에서 2009년 6월 1일부터 2009년 10월 31일까지 실시하였다.

벼의 생육조사는 벼 이앙 후 27일(2009년 6월 28일), 벼 이앙 후 57일(2009년 7월 28일) 및 벼 이앙 후 95일(2009년 8월 21일)에 각 처리 조건별로 실시하였으며, 조사항목은 초장, 분얼수 및 엽색도를 각각 조사하고, 벼의 수확은 벼 이앙 후 152일(수확 : 2009년 10월 31일)에 실시하였으며, 벼 수확 후 생육조사는 각 처리 조건별로 농촌진흥청 농작물 생육조사에 관한 규정에 의해 이삭수, 수당립수, 천립중, 등숙률과 정조 및 벃짚의 수량을 각각 조사하였다.

비료의 종류에 따른 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성 조사는 수확기인 2009년 10월 31일에 실시하였으며, 토양용액중의 무기성분 및 중금속 특성조사는 2009년 7월 28일과 2009년 8월 21일에 실시하였다.

(4) 분석방법

토양의 이화학적성분 분석은 농촌진흥청 농업과학기술원의 토양 및 식물체분석법에 준하여 pH는 초자전극법, EC는 EC meter (Orion, Model 160, Germany)로 분석하였으며, T-N은 Kjeldahl법, 유효규산은 NaOAc법, 치환성 양이온은 1N-Ammonium acetate (pH 7.0) 침출법으로 각각 분석하였다. 토양 중 중금속 분석은 가용성 침출액으로 널리 사용되는 0.1N-HCl을 사용하여 30℃에서 1시간 침출하여 여과한 후 Inductively coupled plasma (ICP) spectrometer [Atomscan25 (TJA), OPTIMA 5300DV (Perkin elmer)]를 사용하였다.

식물체 분석을 위한 시료는 dry oven 80℃에서 건조하여 40 mesh 이하로 분쇄한 후 사용하였다. 식물체 분석은 농업과학기술원의 토양 및 식물체분석법에 준하여 시료를 습식분해액으로 분해시킨 여액을 필요에 따라 희석하여 T-N은 Kjeldahl법, SiO₂는 분해후 여과하여 여과지에 남은 성분을 회화로에 넣고, 600℃에서 향량의 무게가 될 때까지 회화시켰다. K₂O, CaO, MgO, Na₂O 및 중금속은 H₂SO₄ + H₂O₂ 법으로 습식 분해 후 Inductively coupled plasma (ICP) spectrometer [Atomscan25 (TJA), OPTIMA 5300DV (PerkinElmer)] 및 ICP-MS로 분석하였다.



Fig. 4-2. 시험포장 현황판

3. 결과 및 고찰

가. 포장 지역의 기후 특성

우리나라 벼농사를 좌우하는 기상요인은 크게 보아 5~6월의 강수량, 7~8월의 일조량, 9~10월의 기온이라고 할 수 있으며, 수도는 13~40℃의 온도 범위에서 생육이 가능하지만, 일반적으로 32℃까지는 온도가 높을수록 생육이 왕성하고 수량이 많아진다. 대체로 정상 생육온도의 범위 내에서는 주야간의 기온교차가 클수록 건물 생산에 유리하며, 특히 분얼기 및 등숙기에는 온도차가 커야 분얼과 등숙이 촉진된다.

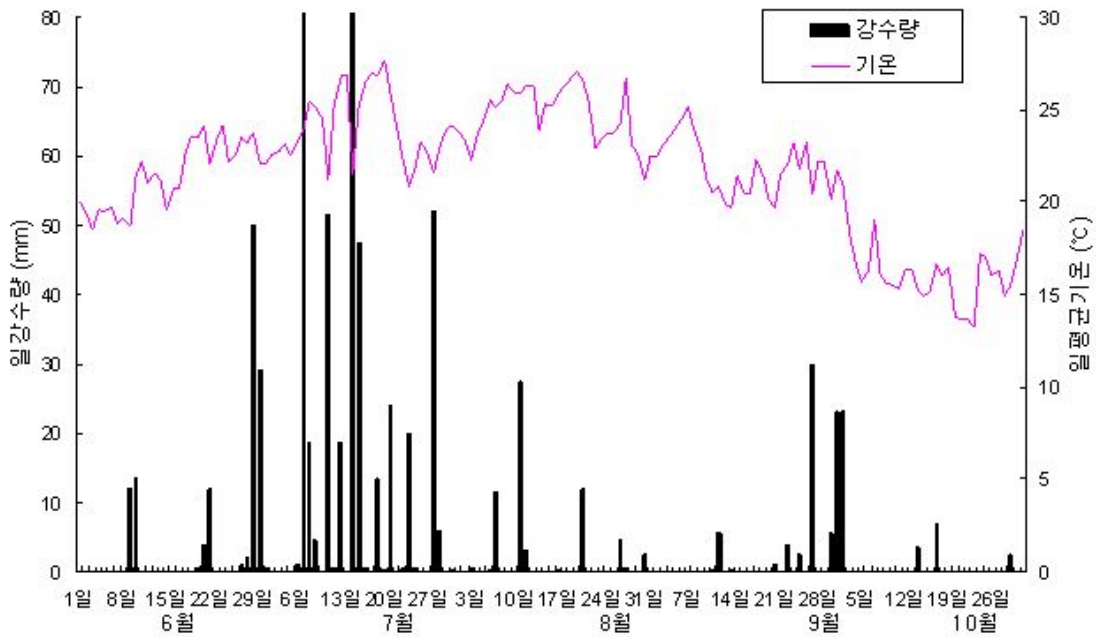


Fig. 4-3. 재배기간 중의 기온변화

시험포장지역 기후변화는 Fig. 4-3과 같다. 시험포장지역의 기온은 6월 21.4℃, 7월 24.0℃, 8월 24.8℃, 9월 21.9℃, 10월 16.3℃로 지난 10년 월평균 기온과 유사하게 나타났다(Fig. 4-4).

또한 시험기간 중 고흥지역 시험기간인 2009년 6월 1일부터 10월 31일까지 내린 총 강수량은 778.4 mm이었으며, 6월 약124mm, 7월 약 491mm, 8월 약 63mm, 9월 약 49mm, 10월 약 59mm 정도였다. 이것은 고흥 지역의 지난 10년 간의 평균 강수량 (6월 약 200mm, 7월 약 309mm, 8월 약 315mm, 9월 약 206mm, 10월 43mm)에 비하여 6, 8, 9월의 강수량은 평년에 비하여 매우 적었으며 상대적으로 7월에 집중적인 강우가 내렸다(Fig. 4-4). 그리고 벼 생육기간동안 공시 지역내에서 병해충의 발생이 거의 없으며, 태풍의 직접적인 피해도 없었다.

시험포장지역의 시험기간 중 일조시간은 6월 172시간, 7월 101시간, 8월 126시간, 9월 167시간, 10월 225시간 이었다. 과거 30년간 시험지역의 평균일조시간(6월 213시간, 7월 210시간, 8월 239.7시간, 9월 214.7시간, 10월 74.4시간)과 비교하여서 7월의 잦은 강우와 8월의 구름으로 인하여 일조량이 매우 부족하였다.

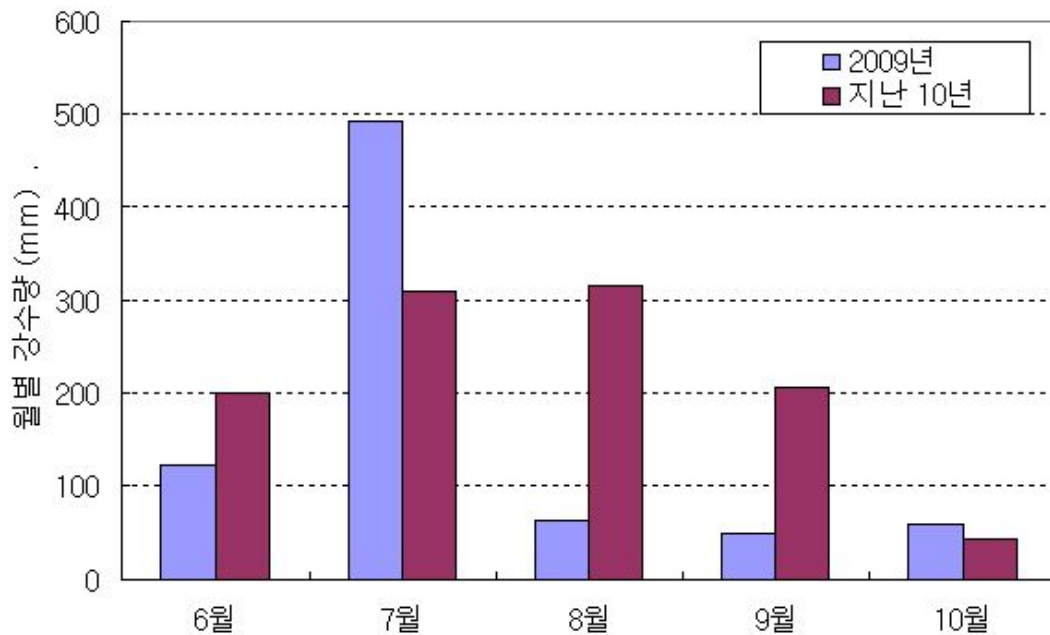


Fig. 4-4. 시험지역의 강수량

나. 벼의 생육 효과

(1) 초장

비료의 종류에 따른 벼의 초장의 변화는 Fig. 4-5.에서 보는 바와 같다. 줄기의 신장은 출수 전 35일 경부터 시작하여 출수 전 20일부터 출수기 사이에 급격히 이루어지는데 본 시험에서도 유사한 경향을 나타내었다. 생육초기에는 처리구간별 초장의 크기는 큰 차이 없이 비슷하였으나, 유수형성기 이후부터 초장의 차이가 나타나기 시작했다. 2차 조사에서는 1차 조사에 비해 모든 처리구에서 약 30 cm 이상 성장하였으며, 그중 입상 규산 처리구에서 74.6 cm로 다른 처리구에 비해 높게 나타났다. 출수기인 3차 조사에서는 FNS 사상 처리구에서 79.9 cm로 가장 높았으나 다른 처리구와 큰 차이 없었다. 또한 모든 조건에서 벼의 초장은 전반적으로 생육 시일이 경과함에 따라 점점 증가하는 경향이였다.

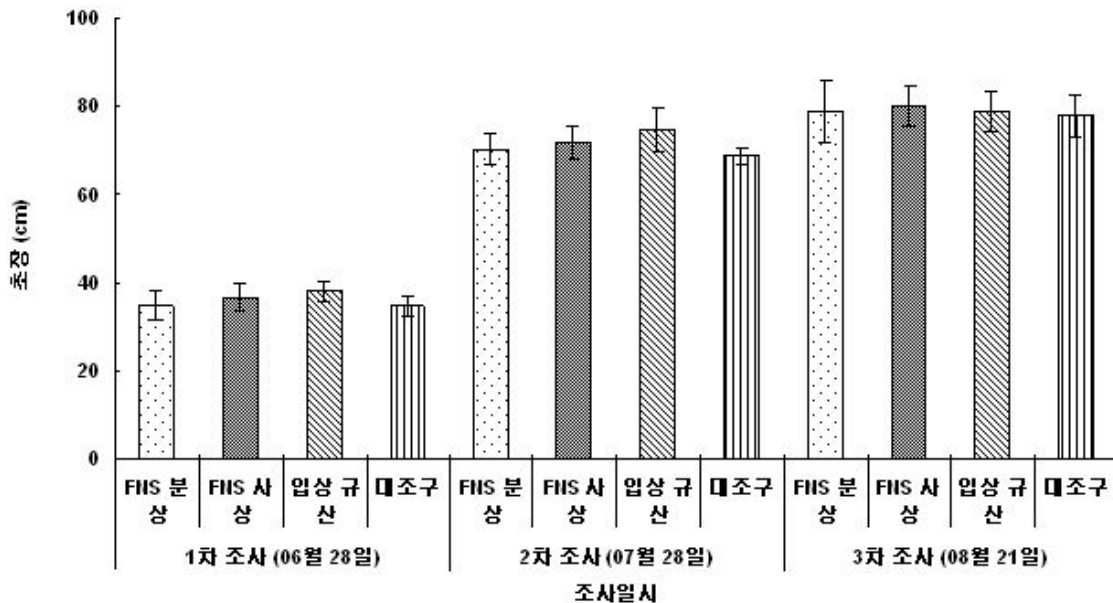


Fig. 4-5. 생육시기에 따른 초장의 변화

(2) 분얼수

처리구에 따른 벼의 분얼수의 변화는 Fig. 4-6.에서 보는 바와 같이, 각 처리구별 분얼수는 2차 조사 > 3차 조사 > 1차 조사 순으로 1차 조사시기에는 처리구별 큰 차이 없었으나, 2차 조사시기에 페로니켈슬래그로 제조된 비료인 FNS 분상 및 사상 비료의 처리구에서 다른 처리구에 비해 높게 나타났다. 2차 조사시기에 가장 많은 분얼수인 최고분얼기였으며, 각 처리구별 분얼수는 각각 31.3, 32.5, 30.5 및 28.3 ea/주로 FNS 입상 처리구가 다른 처리구에 비해 약간 높았다. 특히 FNS 입상 처리구는 3차 조사시기에서도 27.0 ea/주로 가장 높았다.

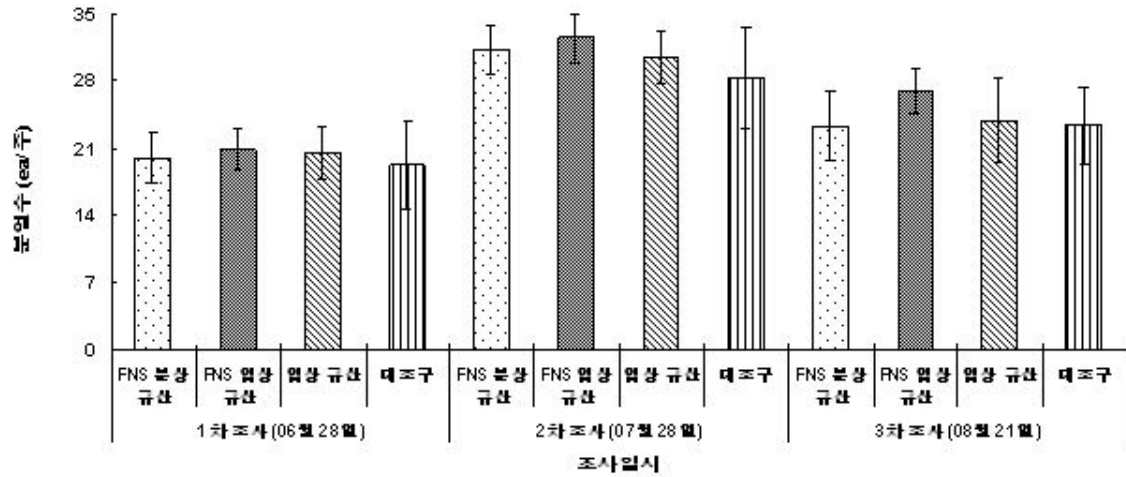


Fig. 4-6. 생육시기에 따른 분얼수 변화

3) 엽색도

비료의 종류별 생육시기에 따른 엽색도의 변화는 Fig. 4-7에서 보는 바와 같다. 벼의 생육에 엽색과 엽록소농도는 매우 높은 상관성이 있으므로 엽색도가 높을수록 충분한 광합성을 하여 생육이 왕성하게 된다. 처리구에 상관없이 조사시기별 1차, 2차 및 3차 조사시기에 평균 엽색도는 각각 32.0, 52.2 및 36.4 SPDA로 2차 조사시기에 엽색도가 가장 높았으며 이후 감소하였다. 2차 조사에서 각 처리구별 엽색도는 50.5~54.8 SPDA 범위였으며, 입상 규산 처리구에서 54.8 SPDA로 가장 높게 나타났다.

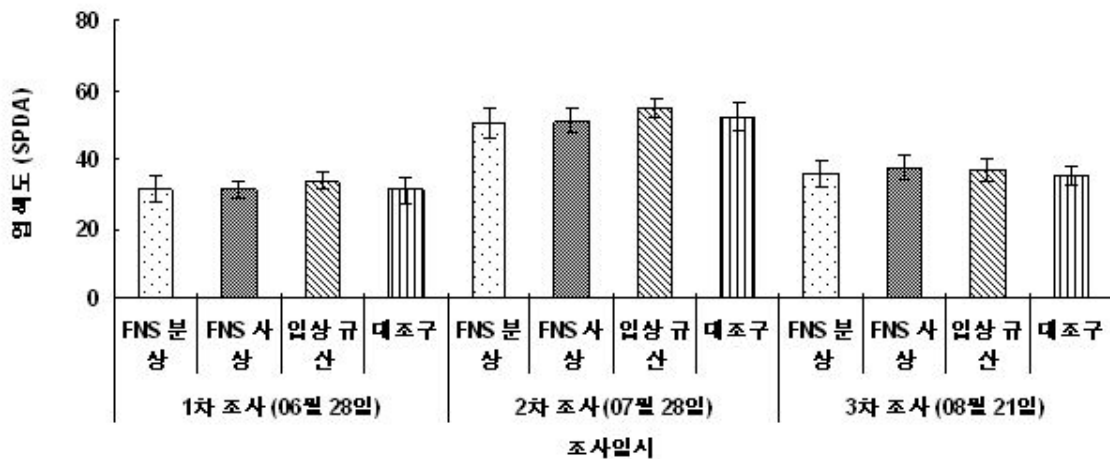


Fig. 4-7. 생육시기에 따른 엽색도 변화

다. 수량 구성요소 및 수량

시험포장의 처리구별 수량구성요소 및 수량은 Table 4-4와 같다. 7월과 8월의 일조량 부족과 대량으로 발생한 논 잡초에도 불구하고 높은 기온과 적절한 물관리로 전 처리구에서 평년 수준의 수량을 나타내었다.

각 처리구내에서 수량구성요소의 상관관계를 비교한 결과 FNS 분상처리구와 무처리구에서는 등숙율과 천립중에서는 정의 유의성을, 수당립수와 천립중에서 부의 유의성을 나타내었다.

이삭수(穗數)는 처리구간 통계적인 유의성은 인정되지 않았으나 FNS 사상과 FNS 분상처리구에서 높게 나타났으며, 규산입상 처리구에서 가장 낮게 나타났다. 등숙률은 규산입상, FNS 사상, FNS 분상 순으로 높았으며, 천립중은 무처리구에서 가장 높게 나타나고 규산 입상 처리구와 FNS 사상 처리구에 유사하게 나타났다. 특히 FNS 분상 처리구는 수당립수와 이삭수는 높게 나타났지만 천립중과 등숙률이 다른 처리구보다 낮게 나타났다.

정조수량과 벧짚의 수량은 모든 처리구에서 증수되는 경향을 나타내었다.(Fig. 4-8) 정조수량은 규산입상, FNS 사상, FNS 분상 순으로 높게 나타났으며, 벧짚의 수량은 규산입상, FNS 분상, FNS 사상 처리구 순으로 높게 나타났다.

그리고 모든 처리구에서 비료처리에 의한 수량저해 현상 및 특이사항은 관찰할 수 없었다.

Table 4-4. 수량구성요소 및 수량

처 리 구	이삭수 (개/m ²)	수당립수 (개/수)	천립중 (g)	등숙률 (%)	수량(kg/10a)	
					정조	벧짚
FNS 분상	464b*	110.8b	23.4a	80.7a	484	764
FNS 사상	491b	67.6a	27.6ab	93.4b	500	748
규산 입상	405a	70.3a	27.8ab	95.4b	532	808
대 조 구	452ab	72.6a	29.6b	89.3ab	448	680

*Means by the same letter within a column are not significantly different at 0.05 probability level according to DMRT.

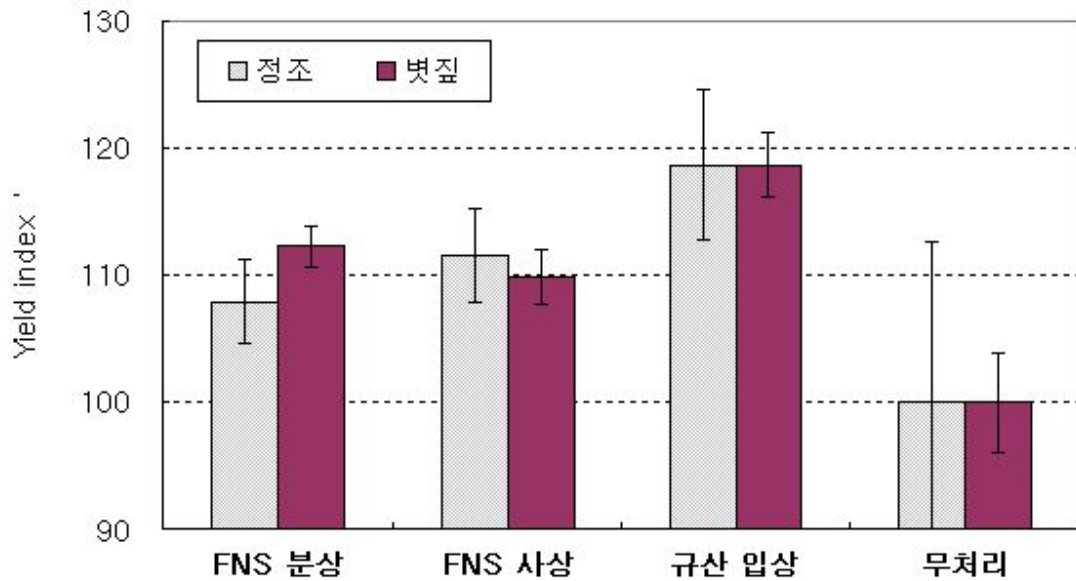


Fig. 4-8. 정조 및 벻짚의 수량지수

라. 무기성분 및 중금속 흡수 특성

(1) 생육기 벼의 무기성분 및 중금속 함량

비료의 종류에 따른 생육기 벼(지상부)의 무기물함량은 Table 4-5와 같다. 모든 처리구에서 보통 범위의 무기원소함량이 나타났으므로 결핍증상이나 과다증상은 관찰 할 수 없었다. 특히 식물체 고토 함유량은 각 처리구간에 통계적 유의성이 인정되지 않았다.

그리고 생육기의 식물체(경엽·정조) 중금속함량은 Table 4-6와 같다. 식물이 흡수·이용하는 양은 적으나 식물의 생리대사에 필수적인 무기원소에는 Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Co 등이 있으며, 보통 건조식물체에 Zn은 10~100ppm, Cu는 2~20ppm정도 함유하고 있다. 식물생장에 유해한 무기원소에는 Pb, Cd, Hg 등이 있으며, 이러한 무기원소는 생태계 먹이사슬에 의한 동물이나 사람들에게도 축적되면 유해하다. 이러한 유해 중금속은 모든 처리구에서 검출되지 않았으며, 모든 처리구에서 Zn의 함유량이 1~43ppm 수준으로 검출 되었다.

식물체의 중금속은 미량으로 함유하기 때문에 분석도중에 주의 환경에 의한 2차 오염을 차단하여야 하며, 측정 분석기기의 검출한계를 정확히 파악하여야 한다.

Table 4-5. 비료의 종류에 따른 생육기 벼의 무기성분 함량 변화

날짜	처리구	T-N	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O
		----- (%) -----					
7월 28일	FNS 분상	2.47	5.67	2.32	0.62	0.34	0.20
	FNS 사상	2.25	4.37	1.93	0.51	0.26	0.22
	입상 규산	2.35	6.41	2.01	0.51	0.28	0.19
	대조구	2.72	4.50	2.05	0.65	0.29	0.22
8월 21일	FNS 분상	1.22	2.64	1.79	0.45	0.26	0.14
	FNS 사상	1.56	4.05	2.10	0.74	0.36	0.22
	입상 규산	1.32	2.68	1.91	0.52	0.30	0.19
	대조구	1.28	2.38	1.80	0.63	0.30	0.24

Table 4-6. 비료의 종류에 따른 생육기 벼의 중금속 함량 변화

날짜	처리구	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Ti
		----- (mg kg ⁻¹) -----								
7월 28일	FNS 분상	ND	ND	ND	1.5	ND	ND	ND	25.1	ND
	FNS 사상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	43.5	ND
	입상 규산	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.8	ND
	대조구	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7	ND
8월 21일	FNS 분상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	30.6	ND
	FNS 사상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	34.1	ND
	입상 규산	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	27.3	ND
	대조구	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28.2	ND

*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하

(2) 수확기 벼 부위별 무기성분 및 중금속 함량

비료의 종류에 따른 수확기 벼의 부위별 (잎, 줄기, 쌀겨 및 백미) 무기성분 함량은 Table 4-7.에서 보는 바와 같다. 수확기 잎과 줄기의 규산 함유량은 입상 처리구에서 가장 높게 나타났으나, 고토 함유량은 각 처리구간에 유의성이 없었다. 수확기에서도 모든 처리구에서 보통 범위의 무기원소함량이 나타났으므로 결핍증상이나 과다증상은 관찰 할 수 없었다.

비료의 종류에 따른 수확기 벼의 부위별 (잎, 줄기, 쌀겨 및 백미) 중금속함량은 Table 4-8.과 같다. 수확기 잎에서 Zn가 모든 처리구에서 검출되었고, Cr은 FNS 사상, 규산입상, 무처리에서 검출되었으며, Cu는 규산입상, 무처리에서 검출 되었다. 수확기 줄기에서도 Zn가 모든 처리구에서 검출되었고, Cu는 무처리에서 검출 되었다. Zn의 경우 잎보다 줄기의 중금속함유량이 높게 나타났으며 입상 규산, 무처리, FNS 사상, FNS 분상순으로 나타났다. 수확기 뿌리에서는 잎과 줄기보다 검출되는 중금속 종류와 양이 높게 나타났다. 모든 처리구에서 Cu Pb, Zn, Ti 가 검출 되었으며, 특히 Ti가 높게 검출되었다. 중금속 함량과 처리구간에 유의성은 나타나지 않았다.

그리고 수확기 왕겨 및 정미의 중금속 함량은 Table 4-8.과 같다. 왕겨와 정미 각각 분석한 결과 모든 처리구에서 Zn이 검출되었다. 정미에서는 FNS 사상, FNS 분상, 무처리> 규산입상 순으로 높게 나타났으며, 왕겨에서는 규산입상, FNS 분상, FNS 사상, 무처리 순으로 높게 나타났다.

식물체의 중금속은 미량으로 함유 되어도 먹이사슬에 의한 생물 농축으로 체내에 축적될 수 있기 때문에 Ni을 포함하는 유해 중금속의 흡수와 수확량에 관한 조사가 필요할 것으로 판단 된다.

Table 4-7. 비료의 종류에 따른 수확기 벼의 부위별 무기성분 특성

부위	처리구	T-N	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O
		----- (mg kg ⁻¹) -----					
잎	FNS 분상	0.99	5.38	0.92	1.34	0.31	0.04
	FNS 사상	1.18	5.63	1.03	1.27	0.32	0.06
	입상 규산	1.09	7.79	1.02	1.25	0.31	0.05
	대조구	1.22	5.77	0.96	1.37	0.28	0.05
줄기	FNS 분상	0.63	3.65	0.16	0.23	0.18	0.16
	FNS 사상	0.76	4.13	0.17	0.27	0.20	0.17
	입상 규산	0.72	5.23	0.25	0.24	0.20	0.25
	대조구	0.74	3.75	0.16	0.28	0.21	0.16
뿌리	FNS 분상	0.85	8.06	0.26	0.27	0.09	0.19
	FNS 사상	0.93	10.1	0.23	0.31	0.08	0.17
	입상 규산	1.03	11.2	0.30	0.33	0.09	0.18
	대조구	0.88	12.0	0.27	0.27	0.07	0.18
쌀겨	FNS 분상	0.53	8.35	0.31	0.04	0.19	0.05
	FNS 사상	0.66	7.70	0.30	0.04	0.19	0.04
	입상 규산	0.55	9.94	0.39	0.05	0.25	0.05
	대조구	0.64	7.90	0.28	0.04	0.18	0.03
백미	FNS 분상	1.57	0.10	0.53	0.22	0.07	0.05
	FNS 사상	1.64	0.08	0.54	0.23	0.09	0.06
	입상 규산	1.59	0.16	0.43	0.17	0.05	0.04
	대조구	1.57	0.09	0.48	0.24	0.08	0.04

Table 4-8. 비료의 종류에 따른 수확기 벼의 부위별 중금속 특성

부위	처리구	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Ti
		----- (mg kg ⁻¹) -----								
잎	FNS 분상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	18.5	ND
	FNS 사상	ND	ND	8.4	ND	ND	ND	ND	15.7	ND
	입상 규산	ND	ND	5.5	5.6	ND	ND	ND	15.9	ND
	대조구	ND	ND	7.8	7.7	ND	ND	ND	13.8	ND
줄기	FNS 분상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	36.4	ND
	FNS 사상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	36.6	ND
	입상 규산	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	42.5	ND
	대조구	ND	ND	ND	5.0	ND	ND	ND	37.1	ND
뿌리	FNS 분상	ND	ND	ND	15.8	ND	ND	37.9	23.8	156.0
	FNS 사상	ND	ND	ND	18.7	ND	ND	23.2	37.4	110.3
	입상 규산	ND	ND	ND	26.9	ND	ND	23.0	35.0	137.3
	대조구	ND	ND	ND	30.7	ND	ND	28.0	31.7	94.1
쌀겨	FNS 분상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23.3	ND
	FNS 사상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	21.5	ND
	입상 규산	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	70.3	ND
	대조구	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15.1	ND
백미	FNS 분상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26.0	ND
	FNS 사상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26.6	6.7
	입상 규산	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15.1	ND
	대조구	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20.5	5.6

*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하

마. 토양의 이화학적 특성

(1) 수확기 토양의 층별 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 수확기 벼 토양의 이화학적 함량은 Table 4-9.에서 보는 바와 같다. 비료의 종류별 층별에 상관없이 pH는 5.1~5.9로 약간 산성이었다. T-N 함량의 경우 표층이 모든 처리구에서 심층보다 높게 나타났으며, CEC도 마찬가지로 심층에 비해 표층이 더 높았다. SiO₂ 함량은 규산 입상 처리구에서 표층이 141.4 mg kg⁻¹로 전체 처리구에서 가장 높았으며, FNS 분상, FNS 사상 및 무처리구에서 SiO₂ 함량은 심층이 표층보다 높았다.

비료의 종류에 따른 수확기 벼 토양의 중금속 함량은 Table 4-10.에서 보는 바와 같이 As, Cd, Cr 및 Hg의 함량은 0.05 mg kg⁻¹ 이하로 대부분 검출되지 않았다. Ni의 경우 규산 입상과 무처리구에서 0.39~0.62 mg kg⁻¹의 범위로 검출 되었으며 Pb이 가장 높은 2.30~14.39 mg kg⁻¹로 다른 중금속에 비해 높게 검출 되었다.

Table 4-9. 비료의 종류에 따른 수확기 벼 토양의 층별 무기성분 함량

처 리 구	pH (1:5)	T-N (%)	CEC	K Ca Mg			SiO ₂ (mg kg ⁻¹)	
				----- (cmol ⁺ kg ⁻¹) -----				
FNS 분상	표층	5.1	0.23	7.6	1.7	0.2	0.3	65.8
	심층	5.7	0.10	5.9	1.4	0.2	0.0	82.3
FNS 사상	표층	5.1	0.21	8.1	2.0	0.1	0.3	76.7
	심층	5.8	0.07	4.6	1.6	0.2	0.1	110.4
규산 입상	표층	5.2	0.21	7.6	2.1	0.1	0.9	141.4
	심층	5.9	0.07	4.7	1.6	0.2	0.0	104.6
무 처 리	표층	5.1	0.23	8.4	2.1	0.1	0.3	54.8
	심층	5.7	0.11	5.5	1.8	0.1	0.1	70.2

Table 4-10. 비료의 종류에 따른 수확기 벼 토양의 층별 중금속 함량

치 리 구	위 치	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		----- (mg kg ⁻¹) -----							
FNS 분상	표층	ND	ND	ND	1.96	ND	ND	3.86	0.86
	심층	ND	ND	ND	1.27	ND	ND	2.30	0.78
FNS 사상	표층	ND	ND	ND	1.56	ND	ND	4.54	0.86
	심층	ND	ND	ND	2.27	ND	ND	4.47	0.80
규산 입상	표층	ND	ND	ND	5.25	ND	0.57	13.34	2.75
	심층	ND	ND	0.21	5.35	ND	0.62	14.34	2.81
무 처 리	표층	ND	ND	ND	5.57	ND	0.40	13.21	2.87
	심층	ND	ND	0.24	5.50	ND	0.39	14.39	3.09
우려기준	1지역	25	4	5	150	4	100	200	300

*검출한계: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하

(2) 벼의 생육기 토양용액의 무기성분 및 중금속 특성

벼의 생육기 토양용액을 채취하기 위하여 끝부분이 세라믹 다공질로 제작된 Porous Cup(다공질 Cup)을 토양 30cm 지점에 매설한 후 Porous Cup과 연결된 관에 압력을 감하여 채집하여 양이온 및 중금속 함량을 측정하였다. 토양용액은 일반적으로 논에 유입되는 관개수와 강우에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

비료의 종류에 따른 벼의 생육기 토양용액의 무기성분 함량은 Table 4-11.에서 보는 바와 같이 2009년 7월 28일에 조사한 무기성분 함량이 2009년 8월 21일에 조사한 무기성분 함량보다 높았다. 7월 28일에 조사한 처리구별 K, Ca, Mg 및 Na 함량은 각각 10.2~16.4, 81.4~183, 15.5~18.5 및 13.4~21.8 mg kg⁻¹ 범위로 입상 규산처리구에서 K, Ca, Mg 및 Na 함량이 각각 16.4, 183, 18.5 및 21.8 mg kg⁻¹로 가장 높았다.

비료의 종류에 따른 벼의 생육기 토양용액의 중금속 함량은 Table 4-12.에서 보는 바와 같다. 7월 28일과 8월 21일 모두 As, Cd, Cr, Hg 및 Pb 함량은 검출되지 않았으며, 특히 Ni의 경우 7월 28일에 입상 규산 처리구 (0.06 mg kg⁻¹)를 제외한 모든 처리구에서는 검출되지 않았고, Fe 와 Zn은 약간 검출 되었으나 그 양은 작았다.

Table 4-11. 비료의 종류에 따른 벼의 생육기 토양용액의 무기성분 함량 변화

날짜	처리구	K	Ca	Mg	Na
		----- (mg kg ⁻¹) -----			
7월 28일	FNS 분상	12.7	119	16.1	13.4
	FNS 사상	10.6	81.4	15.5	16.5
	입상 규산	16.4	183	18.5	21.8
	대조구	10.2	133	17.1	13.8
8월 21일	FNS 분상	3.9	57.7	23.6	9.10
	FNS 사상	4.7	125	27.2	15.6
	입상 규산	2.3	93.4	10.7	7.30
	대조구	2.5	99.0	20.0	14.4

Table 4-12. 비료의 종류에 따른 벼의 생육기 토양용액의 중금속 함량 변화

날짜	처리구	As	Cd	Cr	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
		----- (mg kg ⁻¹) -----							
7월 28일	FNS 분상	ND	ND	ND	2.37	ND	ND	ND	0.09
	FNS 사상	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.07
	입상 규산	ND	ND	ND	0.65	ND	0.06	ND	0.31
	대조구	ND	ND	ND	0.76	ND	ND	ND	0.20
8월 21일	FNS 분상	ND	ND	ND	1.12	ND	ND	ND	ND
	FNS 사상	ND	ND	ND	2.91	ND	ND	ND	0.12
	입상 규산	ND	ND	ND	1.36	ND	ND	ND	0.12
	대조구	ND	ND	ND	2.99	ND	ND	ND	ND

*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하

3. 연구결과 요약

현재의 규산질비료 규격에 적합하게 제조한 페로니켈슬래그 분상비료(FNS 분상) 및 페로니켈슬래그 사상비료(FNS 사상)와 시판 규산질비료에 대한 작물 재배시험에서 벼의 생육과 수량 특성, 식물체 양분흡수 특성, 토양의 이화학적 특성 그리고 작물 피해를 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 포장 지역의 기후 특성

시험포장지역의 기온은 6월 21.4℃, 7월 24.0℃, 8월 24.8℃, 9월 21.9℃, 10월 16.3℃로 지난 10년 월평균 기온과 유사하게 나타났다. 또한 시험기간 중 고흥지역 강수량은 6월 약124mm, 7월 약 491mm, 8월 약 63mm, 9월 약 49mm, 10월 약 59mm 정도였다. 이것은 고흥 지역의 지난 10년 간의 평균 강수량 (6월 약 200mm, 7월 약 309mm, 8월 약 315mm, 9월 약 206mm, 10월 43mm)에 비하여 6, 8, 9월의 강수량은 평년에 비하여 매우 적었으며 상대적으로 7월에 집중적인 강우가 내렸다. 그리고 벼 생육기간동안 공시 지역내에서 병해충의 발생이 거의 없으며, 태풍의 직접적인 피해도 없었다.

나. 벼의 생육 특성

초장의 변화는 출수기 이전까지는 규산입상 처리구에서 초장이 가장 높게 나타났으나, 출수기에 이르러서는 FNS 사상 처리구에서 가장 높았으며 다른 처리구에서는 초장의 유사하게 나타났다.

분얼수의 변화는 유수형성기부터 각 처리구간별로 뚜렷한 차이가 있었다. FNS 사상 처리구와 FNS 분상 처리구에서 다른 처리구보다 초기 분얼이 왕성하였다. 특히 FNS 사상 처리구에서는 최고분얼기까지 왕성한 분얼을 하여 출수기까지 분얼수가 가장 높게 나타났다.

엽색도는 생육초기에는 규산입상 처리구에서 다른 처리구보다 높은 엽색을 나타내었으나, 출수기에 이르러 모든 처리구에서 엽색도가 감소하여 FNS 사상 처리구에서 가장 높게 나타났다.

다. 벼의 수량 특성

정조수량은 규산입상, FNS 사상, FNS 분상 순으로 높게 나타났으며, 무처리와 비교하여 각각 18.6%, 11.5%, 7.9% 증수 되었다. 벧짚 수량은 규산입상, FNS 분상, FNS 사상 처리구 순으로 높게 나타났으며, 무처리와 비교하여 각각 18.1%, 12.2%, 9.9% 증가하였다. 이삭수(穗數)는 FNS 사상에서 가장 높게 나타났으며, 규산입상 처리구에서 가장 낮게 나타났다. 등숙률은 규산입상, FNS 사상, FNS 분상 순으로 높았으며, 천립중은 무처리구에서 가장 높게 나타나고 규산 입상 처리구와 FNS 사상 처리구에 유사하게 나타났다. 특히 FNS 분상 처리구는 수당립수와 이삭수는 높게 나타났지만 천립중과 등숙률이 다른 처리구보다 낮게 나타났다.

라. 비의 양분흡수 특성

생육기의 식물체(지상부)의 무기물함량은 모든 처리구에서 보통 범위의 무기원소함량이 나타났으므로 결핍증상이나 과다증상은 관찰 할 수 없었다. 또한 유해 중금속은 모든 처리구에서 검출되지 않았으며, 모든 처리구에서 Zn의 함유량이 1~43ppm 수준으로 검출 되었다.

수확기 잎과 줄기에서 Zn가 모든 처리구에서 검출되었고, Cr은 잎에서 FNS 사상, 규산입상, 무처리에서 검출되었으며, Cu는 잎에서 규산입상, 무처리에서 검출되었으며, 줄기에서도 무처리에서 검출 되었다. 수확기 뿌리에서는 모든 처리구에서 Cu Pb, Zn, Ti가 검출 되었으며, 특히 Ti가 높게 검출되었다.

왕겨와 정미 각각 분석한 결과 모든 처리구에서 Zn이 검출되었다. 정미에서는 FNS 사상, FNS 분상, 무처리 > 규산입상 순으로 높게 나타났으며, 왕겨에서는 규산입상, FNS 분상, FNS 사상, 무처리 순으로 높게 나타났다.

특히 Ni은 생육기와 수확기 벼위 모든 부위에서 검출한계 이내였다.

마. 토양 및 용액의 화학성 특성

수확기의 토양 화학성 분석 결과는 표토의 규산함유량은 규산입상 처리구에서 141ppn으로 규산증가 효과를 나타내었으며, FNS 사상과 FNS 분상 처리구에서 각각 77mg/kg, 66mg/kg 로 규산 증가효과가 없었다. 토양의 중금속함량은 모든 처리구에서 Cu, Pb, Zn이 검출되었으며, 규산입상과 무처리구에서 증가하는 경향을 나타냈다. Ni은 규산입상 처리구와 무처리에서 검출되었다.

토양 용액중의 양이온 함량은 모든 처리구에서 Ca의 함량이 높게 나타나는 경향을 보였고, 생육 후기로 갈수록 감소하는 경향을 나타냈다. 중금속 함량은 Fe 성분이 가장 높은 것으로 나타났으며, Zn, Ge, Ni 성분은 미량인 것으로 나타났다.

바. 비혜

모든 처리구에서 비료처리에 의한 수량저해 현상 및 특이사항은 관찰할 수 없었다.



Fig. 4-9. 이앙 후 포장관리



Fig. 4-10. 생육조사 및 포장관리



Fig. 4-11. 수확 전경



Fig. 4-12. 토양용액(Porous Cup) 및 심토 채취

II. 개발된 비료의 벼에 대한 생육효과

1. 서론

국내 최초로 페로니켈제련소가 2008년 말에 준공하여 년 15만톤의 페로니켈(ferro-nickel)을 생산 규모로 조업을 하고 있으며, 이에 따라 페로니켈의 제련시 발생하는 암석성분의 부산물인 페로니켈슬래그(ferro-nickel slag)가 년 간 약 100만톤 정도가 발생되고 있다. 페로니켈슬래그의 주요성분은 SiO_2 54%, MgO 35%으로 사문석(Serpentine)과 유사하여 농업적으로 이용가치가 높으며, 염기도가 기존의 슬래그보다 상대적으로 낮아 화학적으로 안정하기 때문에 재활용 가능성이 높은 슬래그이다.

특히 페로니켈슬래그에 풍부하게 함유되어 있는 규산 성분과 마그네슘 성분을 산분해하여 Silica(SiO_2)와 Magnesium(MgO)으로 분리 정제하면 경제성이 높은 화합물을 생산할 수 있고 토양개량비료와 인산비료의 원료로서 농업적으로 이용 가능성이 높은 유용한 부산물(by product)이다. 하지만 최근의 슬래그를 이용한 발명은 거의 진행되고 있지 않고 있다. 다만 경상대학교에서 고로슬래그, 제강슬래그, 석고, 인산석고, 석탄회 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 전자수용체(electron acceptor) 성분을 포함하는, 토양에서 메탄(methane, CH_4)가스 발생을 저감하기 위한 규산질 비료 조성물, 및 상기 규산질 비료 조성물을 농작물 재배 토양에 사용하여 메탄가스 발생을 저감하는 방법에 관한 것으로서, 광재 규산질 비료의 주원료로 사용되고 있는 고로슬래그에 전자수용체로 작용하는 하나 이상의 성분을 적절한 비율로 배합하여 시용함으로써, 농작물의 생육을 촉진하여 수량을 증진시키는 규산질 비료로서의 효과를 충분히 나타냄과 동시에, 토양 내 활성전자(active electron)의 활성을 감소시켜 메탄생성균(methanogens)의 활성을 억제하여 메탄가스 발생을 효과적으로 저감할 수 있는 방법을 제시했다¹⁾. 일본 발명에서도 페로니켈슬래그를 이용해, 토질 개량제로서의 적용을 가능하게 하는 수정성 조성물을 개발하였다는 보고가 있는데, 이는 소성로 중에서 Fe, Ni 함유 산화물 광석을 반응해 환원 처리해 페로니켈을 회수할 때에 부생하는, 그 주요 성분이 SiO_2 : 40~60%, CaO : 3~15%, MgO 20~40% 및 Al_2O_3 : 15%로부터 되어, 전부가 미환원 FeO와 산업부산물인 페로니켈슬래그를의 혼합물내 5~20wt% 범위에 맞는 양의 소석회를 첨가시켜서 만들어지는 토질 개량용 수정성 조성물에 대한 것이다²⁾. 이와 같이 최근에는 슬래그를 이용하여 비료화 시킨 사례도 부족하고 그에 따른 작물 재배시험사례도 부족하였다.

따라서, 본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료), 페로니켈슬래그 규인비료(FNS규인비료), 페로니켈슬래그 액체규산비료(FNS액체규산)의 벼 재배 효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

2. 재료 및 방법

가. 포장지 일반 현황 조사

벼 재배 시험은 전라남도 순천시 서면 죽평리에 위치한 재배지에서 실시하였다(Fig. 4-13.).



Fig. 4-13. 시험 포장 위치.

전남 순천시 서면 죽평리 포장 지역의 기후 특성을 조사한 결과는 Fig. 4-14.에서 보는 바와 같다. 실험기간인 2010년 5월 1일부터 10월 20일까지 내린 총 강우량은 1349.8 mm이었으며, 이중 강우기인 7월과 8월에 내린 강우량이 900.2 mm로 총 강우량 중 약 2/3가 집중적으로 내렸다. 포장 지역의 5월, 6월, 7월, 8월, 9월 및 10월의 월 평균 기온은 각각 17.5, 22.7, 25.6, 27.1, 22.4 및 15.8℃로 조사되었으며 8월에 가장 높은 온도를 유지하였다. 포장 지역의 일 평균 기온이 30℃ 이상을 기록한 날은 하루도 없었으나, 이는 하루 중 일교차가 컸기 때문인 것으로 판단되며 벼가 생육하는데 이상은 없었다.

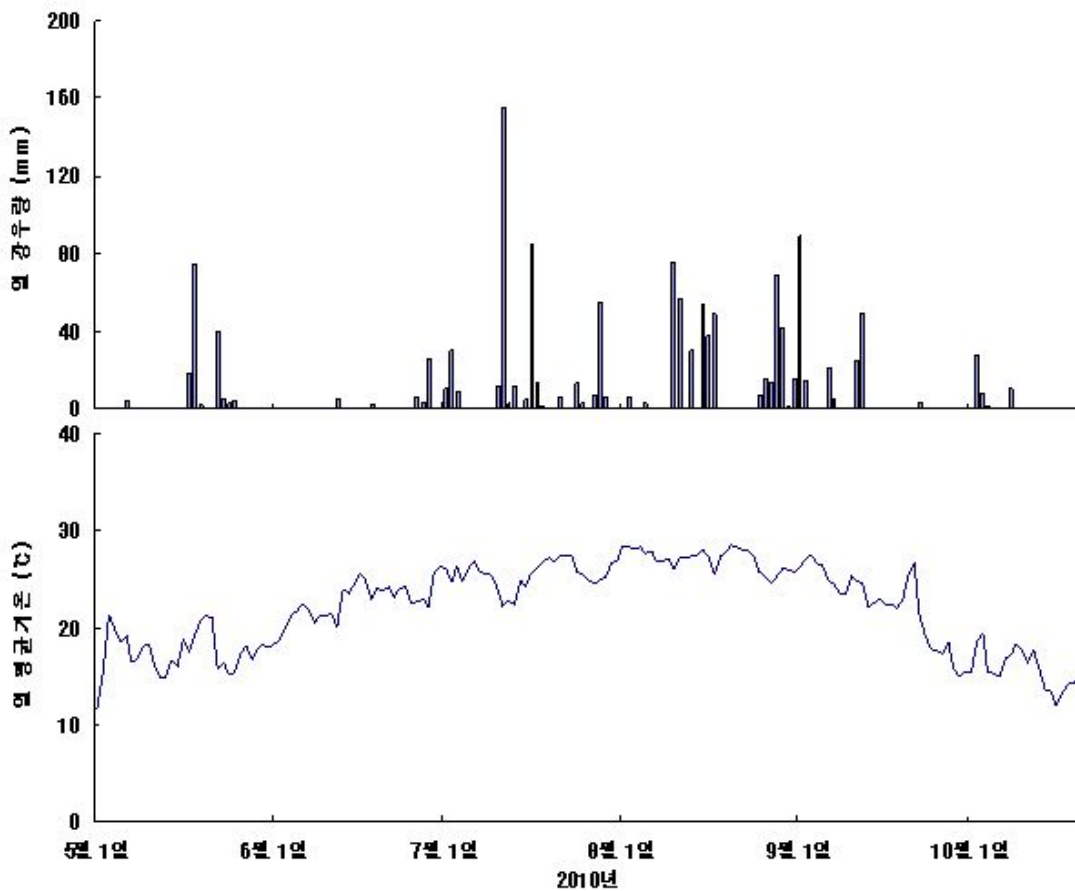


Fig. 4-14. 생육기간 중 포장지의 강우량 및 일 기온 변화.

나. 재료 및 방법

(1) 공시 재료

(가) 공시 토양

벼 재배 시험에 사용된 공시 토양은 전라남도 순천시 서면 죽평리에 위치한 재배지의 토양으로 이화학적 특성 및 중금속 특성은 Table 4-13. 및 Table 4-14.에서 보는 바와 같다. 공시 토양의 pH는 표층과 심층이 각각 5.81 및 7.14로 조사되었고, T-N 함량은 표층과 심층이 각각 0.179 및 0.103%이었다. 유효인산과 CEC의 표층과 심층은 각각 16.2~55.4 mg kg⁻¹ 및 6.92~7.93 cmol⁺ kg⁻¹의 범위로 우리나라 논토양 적정치보다 작게 나타났다. 공시토양의 중금속 함량은 Ni이 표층과 심층이 큰 차이 없이 23.4~24.4 mg kg⁻¹이었으며, Hg는 검출되지 않았다.

Table 4-13. 공시 토양의 이화학적 특성

	pH	EC	T-N	Av-P	K	Ca	Mg	Na	CEC	SiO ₂
	(1:5)	(dS m ⁻¹)	(%)	(mg kg ⁻¹)	----- (cmol ⁺ kg ⁻¹) -----			-----	(mg kg ⁻¹)	
표층	5.81	0.160	0.179	55.4	0.125	2.72	0.396	0.143	7.93	93.5
심층	7.14	0.118	0.103	16.2	0.148	3.45	0.763	0.136	6.92	104

Table 4-14. 공시 토양의 중금속 특성

	As	Cd	Cr ⁺⁶	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	----- (mg kg ⁻¹) -----							
표층	8.96	1.52	1.52	19.8	ND	24.4	16.3	77.7
심층	11.5	1.42	1.15	17.3	ND	23.4	15.1	67.5

(나) 공시 품종

공시 품종은 주남벼이며 초장 약 10 cm 정도인 어린묘를 2010년 6월 10일에 기계 이앙하여 2010년 10월 20일에 수확하였다.

(다) 공시 비료

페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료), 페로니켈슬래그 규인비료(FNS규인비료), 페로니켈슬래그 액체규산비료(FNS액체규산)를 사용하였으며 성분은 Table 4-15.와 같다.

Table 4-15. 공시 비료의 종류 및 화학성분 함량

종류	가용성 규산	구용성 고토	알카리분	가용성 석회	구용성 인산	수용성 규산
	----- (%) -----					
FNS 액체규산 ¹⁾	-	-	-	-	-	15
기준규산질비료	28.3	3.5	43.9	34.5	-	-
FNS 토양개량	26.3	9.8	49.1	22.0	-	-
FNS 규인비료	28.3	11.1	-	-	13.1	-
대 조 구	-	-	-	-	-	-

1) FNS 액체규산 : 3회(7월 1일, 8월 9일, 8월 25일) 500배 희석하여 엽면시비함.

2) 그 외 모든 공시비료는 전량 기비 처리함.

(2) 실험 방법

페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 비료에 따른 벼의 생육 특성을 Fig. 4-13.에서 보는 바와 같이 각 구획마다 6 m × 25 m로서 150 m² 의 면적을 1구획으로 하여 총 5개 시험구로 구분하였다. 재식거리는 30cm × 15cm (3.3m² : 72주)되게 모내기 하였다. 시비는 규산비료의 경우 3요소비료 시비 30일전, 밑거름으로 토양 전층시비를 하였고 규산시용량은 아래 식으로 산출하였다 (토양과 비료 제31호 Page 27~32, 2007.9)

$$\text{규산시용량(kg10a}^{-1}\text{)} = \{(157 - \text{토양내 규산농도}(100 \text{ mg kg}^{-1}))\} \times 4.2$$

대조구는 농촌진흥청 추천 표준 시비량에 준하여 화학비료만으로 처리하고 규산질 비료는 시비 하지 않았다. 질소는 기비 5.5, 분얼비 2.2, 수비 3.3 비율로 분할하여 3회로 분시하였고, 인산은 기비 100% 시비하였으며, 가리는 기비 70%, 수비 30% 시비하였고, 재배 관리는 농촌진흥청 표준 재배기술에 준하여 관리하였다.

상기 조건하에서 페로니켈슬래그를 이용하여 제조된 비료의 종류에 따른 벼의 생육특성, 비

료의 종류에 따른 비의 무기성분 및 중금속 특성 및 비료의 종류별 토양의 무기성분 및 중금속 특성 각각 조사하였다.

(가) 비료의 종류에 따른 비의 생육 특성

비료의 종류에 따른 비의 생육특성은 비 이양 후, 최고분얼기, 수잉기 및 출수기에 비의 초장, 분얼수 및 엽색도를 각각 조사하였고, 싹 수확 후에 이삭수, 수당립수, 천립중, 등숙률과 정조 및 벧짚의 수량을 조사하였다. 조사방법은 농촌진흥청의 “농사시험연구조사기준”에 준하여 조사하였다.

(나) 비료의 종류에 따른 비의 부위별 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 비의 무기성분 및 중금속 특성은 생육적인 비 시료의 경우 부위에 상관없이 무기성분 (T-N, T-P, SiO₂, K₂O, CaO, MgO 및 Na₂O)과 중금속 (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Ti 및 Zn) 함량을 조사하였고, 수확기 비 시료는 줄기+잎, 현미 및 싹겨를 각각 분리하여 무기성분 및 중금속 함량을 조사하였다.

(다) 비료의 종류에 따른 비 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 수확기 비 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성은 생육기와 비 수확 후 토양중 pH, EC, T-N, Av.P₂O₅, SiO₂, K, Ca, Mg, Na 및 CEC를 조사하였고, 수확기때는 중금속 (As, Cd, Cr⁺⁶, Cu, Hg, Ni, Pb 및 Zn)함량을 같이 조사하였다.

(라) 비료의 종류에 따른 비의 생육기 토양용액의 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 비의 생육기 토양용액의 무기성분 및 중금속 특성은 생육기인 비 포장지의 토양에서 조사하였다. 무기성분은 K, Ca, Mg 및 Na를 조사하였고, 중금속은 As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Si 및 Zn을 조사하였다.

(3) 조사시기

페로니켈슬래그 기능성 비료를 제조하여 작물에 대한 효과검증을 하기 위하여 전라남도 순천시 서면 죽평리 재배지에서 2010년 6월 10일부터 2010년 10월 20일까지 실시하였다.

비의 생육조사는 비 이양 후 39일(2010년 7월 19일), 비 이양 후 60일(2010년 8월 9일) 및 비 이양 후 75일(2010년 8월 24일)에 각 처리 조건별로 실시하였으며, 조사항목은 초장, 분얼수 및 엽색도를 각각 조사하고, 비의 수확은 비 이양 후 136일(수확 : 2010년 10월 20일)에 실시하였으며, 비 수확 후 생육조사는 각 처리 조건별로 농촌진흥청 농작물 생육조사에 관한 규정에 의해 이삭수, 수당립수, 천립중, 등숙률과 정조 및 벧짚의 수량을 각각 조사하였다.

비료의 종류에 따른 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성 조사는 생육기인 2010년 8월 24일과 수확기인 2010년 10월 20일에 실시하였으며, 토양용액중의 무기성분 및 중금속 특성조사

는 2010년 8월 12일과 2010년 8월 24일에 실시하였다.

(4) 분석방법

토양의 이화학적성분 분석은 농촌진흥청 농업과학기술원의 토양 및 식물체분석법에 준하여 pH는 초자전극법, EC는 EC meter (Orion, Model 160, Germany)로 분석하였으며, T-N은 Kjeldahl법, 유효규산은 NaOAc법, 치환성 양이온은 1N-Ammonium acetate (pH 7.0) 침출법으로 각각 분석하였다. 토양 중 중금속 분석은 가용성 침출액으로 널리 사용되는 0.1N-HCl을 사용하여 30℃에서 1시간 침출하여 여과한 후 Inductively coupled plasma (ICP) spectrometer [Atomscan25 (TJA), OPTIMA 5300DV (Perkin elmer)]를 사용하였다.

식물체 분석을 위한 시료는 dry oven 80℃에서 건조하여 40 mesh 이하로 분쇄한 후 사용하였다. 식물체 분석은 농업과학기술원의 토양 및 식물체분석법에 준하여 시료를 습식분해액으로 분해시킨 여액을 필요에 따라 희석하여 T-N은 Kjeldahl법, SiO₂는 분해후 여과하여 여과지에 남은 성분을 회화로에 넣고, 600℃에서 항량의 무게가 될 때까지 회화시켰다. K₂O, CaO, MgO, Na₂O 및 중금속은 H₂SO₄ + H₂O₂ 법으로 습식 분해 후 Inductively coupled plasma (ICP) spectrometer [Atomscan25 (TJA), OPTIMA 5300DV (PerkinElmer)] 및 ICP-MS로 분석하였다.

(5) 경중내용 요약

- 2010년 5월 20일 : 기비시비
- 2010년 6월 04일 : 경운작업
- 2010년 6월 04일 : 경운작업
- 2010년 6월 10일 : 이앙(기계이앙)
- 2010년 6월 25일 : 분얼비
- 2010년 7월 01일 : 1차액상 처리구 시비(엽면 살포)
- 2010년 8월 09일 : 2차액상 처리구 시비(엽면 살포)
- 2010년 8월 24일 : 3차 생육조사
- 2010년 8월 25일 : 3차 액상 처리구 시비(엽면 살포)
- 2010년 10월 20일 : 수확 및 수량구성 조사

Table 4-16. ICP-MS 및 ICP-AES 운전조건

	ICP-MS		ICP-AES
RF Power forward	1,200 W	RF Power forward	1,300 W
Argon flow plasma	16.0± 0.6 L min ⁻¹	Argon flow plasma	15.0 L min ⁻¹
Nebulizer	1.00 L min ⁻¹	Nebulizer	0.8 L min ⁻¹
Auxiliary	0 L min ⁻¹	Auxiliary	0.5 L min ⁻¹
Cone (sampler, skimmer) Nickel		Resolution	Normal (Fixed)
Nebulizer	Ryton cross flow	Sweeps/replicate	3
Resolution	0.8 ± 0.1	Number of replicates	6
Replicate time	0.1 s	Point across peak	3
Sweeps/replicate	6	Flush time	30 s
Number of replicates	6	Flush rate	40 mL min ⁻¹
Point across peak	3	Sample flow rate	1.0 mL min ⁻¹
Vacuum (AN)	1-9 × 10 ⁻⁴ Pa	Read delay	30 sec
Vacuum (BK)	1-2 × 10 ¹ Pa	Delay read	60 sec
Vacuum (IF)	2-5 × 10 ² Pa	Flush time	30 s



Fig. 4-15. 시험포장 현황판.

3. 결과 및 고찰

가. 비료의 종류에 따른 벼의 생육 특성

(1) 초장

비료의 종류에 따른 벼의 초장의 변화는 Fig. 4-16.에서 보는 바와 같다. 줄기의 신장은 출수전 35일 경부터 시작하여 출수전 20일부터 출수기 사이에 급격히 이루어지는데 본 시험에서도 유사한 경향이었으며, 생육초기 (1차 조사)에는 기존 규산질비료 처리구가 62.9 cm로 가장 생육이 좋았다. 2차 조사시기에도 1차 조사시기와 마찬가지로 기존 규산질비료의 처리구가 73.5 cm로 가장 높았으나, 나머지 처리구와 큰 차이는 없었으며, 3차 조사에서도 FNS규인비료의 처리구를 제외한 모든 처리구에서 90 cm 이상의 생육을 보였다.

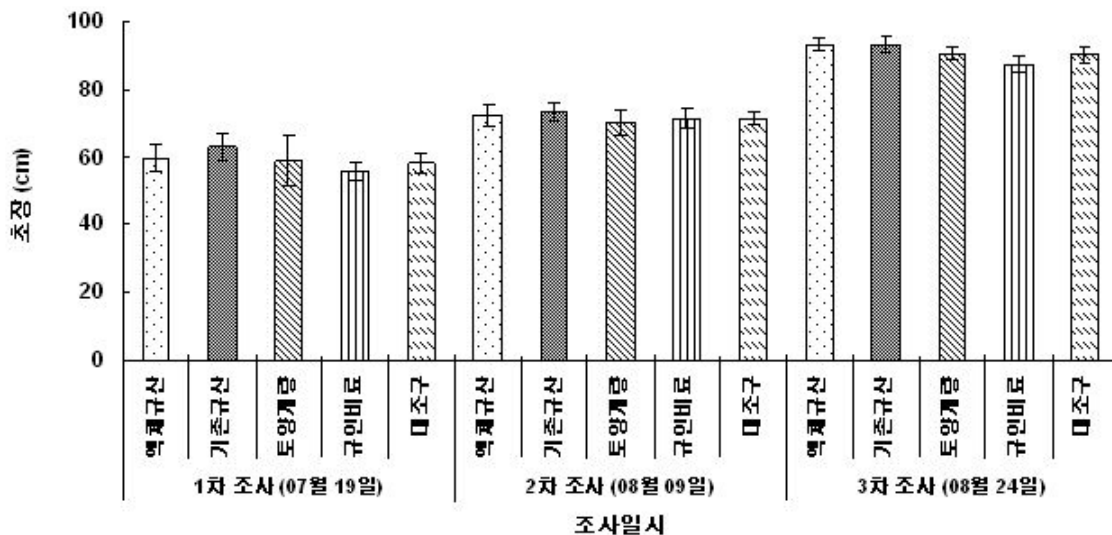


Fig. 4-16. 생육시기에 따른 초장의 변화.

(2) 분얼수

비료의 종류에 따른 벼의 분얼수의 변화는 Fig. 4-17.에서 보는 바와 같이, 생육초기 FNS 액상 규산처리구와 규산질 처리구에서 활발하게 분얼을 나타내었으나, 생육후반기로 갈수록 FNS액상규산 처리구에서 분얼이 줄어들었다. 전 생육기간 동안 기존 규산질비료에서 가장 분얼이 많았으며, FNS규인비료 처리구가 다음으로 많았다.

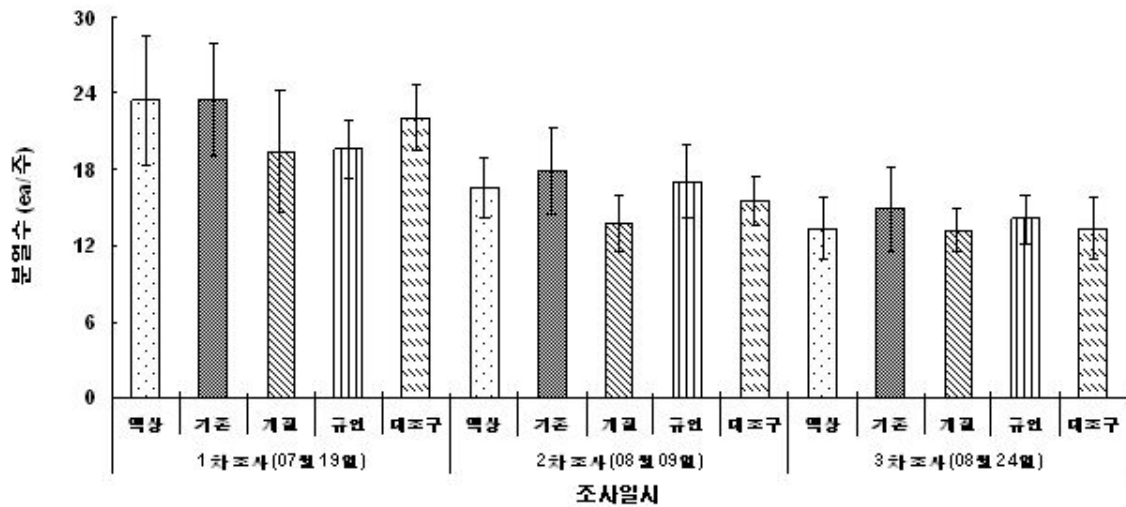


Fig. 4-17. 생육시기에 따른 분얼수의 변화.

(3) 엽색도

비료의 종류별 생육시기에 따른 엽색도의 변화는 Fig. 4-18.에서 보는 바와 같다. 벼의 엽색과 엽록소농도는 매우 높은 상관성이 있으므로 엽색도가 높을수록 충분한 광합성을하여 생육이 왕성하게 된다. 처리구에 상관없이 조사시기별로는 모든 처리구에서 1차 조사 시기에 엽색도가 가장 높았으며 이후 점점 감소하였다. 전반적으로 전 생육기동안 처리구간 차이가 거의 없었으나, 기준 규산질비료 처리구에서 약간 높게 나타났다.

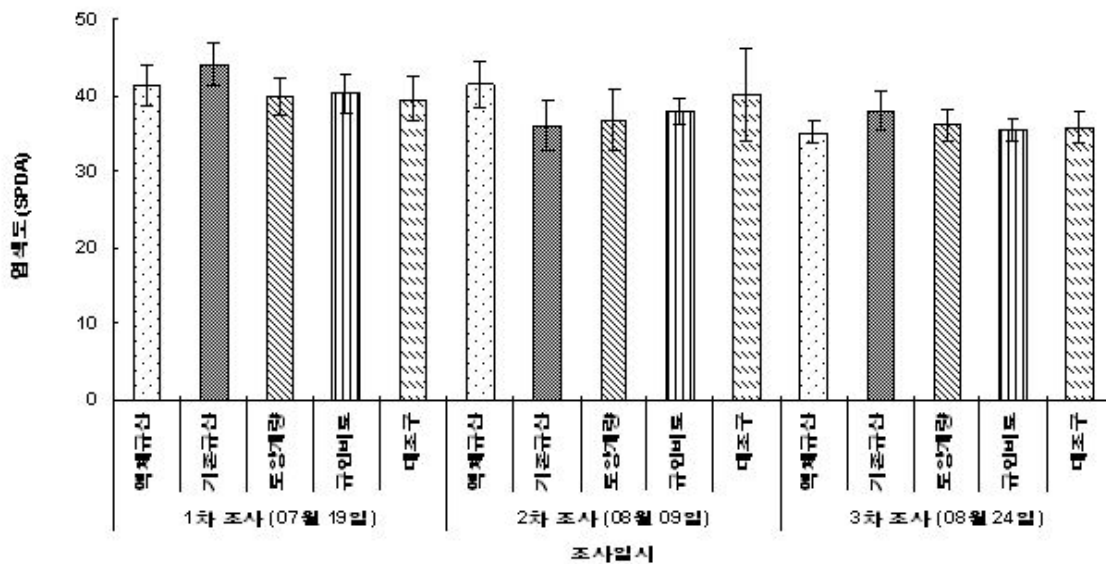


Fig. 4-18. 생육시기에 따른 엽색도의 변화.

(4) 수량 구성요소 및 수량

시험포장의 처리구별 수량구성요소 및 수량은 Table 4-17.에서 보는 바와 같다. 7월과 8월의 집중적인 강우에도 불구하고 8월 이후 적당한 기온과 적절한 물관리로 전 처리구에서 평년 수준의 수량을 나타내었다.

FNS 액체규산 처리구에서는 이삭수가 가장 높았으나 수당립수가 다른 비료처리구보다 낮아서 결과적으로 수량이 낮게 나타났다. 기존 규산질비료 처리구에서 모든 구성요소가 다른 처리구보다 우수하게 나타났으며 수량도 가장 높게 나타났다. FNS 토양개량비료 처리구에서는 수당립수가 가장 많았으나, 이삭수가 대조구를 제외한 다른 처리구보다 낮게 나타났다. FNS 규인비료 처리구에서는 이삭수와 천립중이 가장 높게 나타났다. 각 처리구의 수량은 규산질비료 > FNS 규인비료 > FNS 토양개량 > FNS 액체규산 처리구 순으로 높게 나타났다. 그리고 벧짚의 수량은 규산질비료 > FNS 토양개량 > FNS 규인비료 > FNS 액체규산 처리구 순으로 높게 나타났다.

Table 4-17.. 수량구성요소 및 수량

처리구	이삭수	수당립수	천립중	등숙률	수량(kg 10a ⁻¹)	
	(ea m ⁻²)	(ea 수 ⁻¹)	(g)	(%)	정조	벧짚
FNS 액체규산	385 ± 18	109 ± 5.8a*	23.4ab	86.8	248	225
규산질비료	370 ± 28	122 ± 3.8b	23.5b	88.0	287	266
FNS 토양개량	340 ± 23	123 ± 3.2b	23.6b	88.6	252	249
FNS 규인비료	370 ± 26	110 ± 4.7ab	24.2ab	85.6	261	227
대조구	328 ± 11	100 ± 2.2a	23.3a	88.0	230	211

*Means by the same letter within a column are not significantly different at 0.05 probability level according to DMRT.

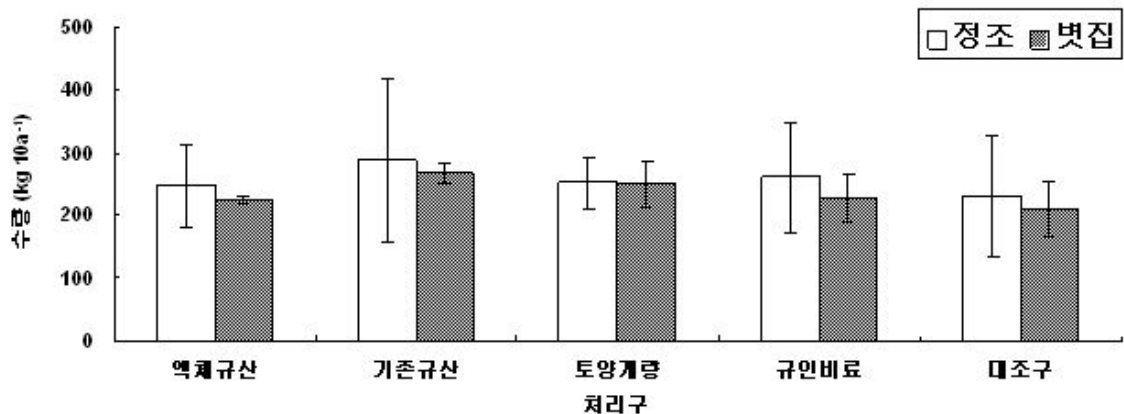


Fig. 4-20. 정조 및 벧짚의 수량지수.

나. 벼의 무기성분 및 중금속 흡수 특성

(1) 생육기 벼의 무기성분 및 중금속 함량

비료의 종류에 따른 생육기 벼(지상부)의 무기성분 함량은 Table 4-18.과 같다. 부위별 및 처리구별 SiO₂ 함량은 줄기, 잎 및 뿌리에서 각각 4.08~5.93, 5.06~5.77 및 2.22~4.70% 범위였으며, 그 중 모든 부위에서 기존 규산질비료 처리구에서 SiO₂ 함량이 가장 높았다. 부위별 및 처리구별 평균 T-N 함량은 줄기, 잎 및 뿌리에서 각각 0.661, 2.386 및 1.037%로 잎이 줄기 및 뿌리에 비해 T-N 함량이 높았다. 그리고 줄기, 잎 및 뿌리의 T-P, K₂O, CaO, MgO 및 Na₂O 함량은 각 처리구에서 큰 차이 없이 비슷한 경향이였다 .

생육기 식물체의 부위별 및 처리구별 중금속 특성은 Table 4-19.와 같다. 식물생장에 유해한 중금속에는 Cd, Hg 및 Pb 등이 있으며, 이러한 중금속은 생태계 먹이사슬에 의한 동물이나 사람에게도 축적이 되면 유해하다. Cd은 잎의 개질비료 처리구 (0.115 mg kg⁻¹)를 제외한 나머지 처리구에서는 검출되지 않았다. Hg은 0.709~2.16 mg kg⁻¹범위였고, Pb은 0.002~2.17 mg kg⁻¹범위로 검출되었으나 식물의 생육을 저해시키는 정도는 아니었다. 또한 식물의 생리대사에 필수적인 중금속은 Cu, Fe 및 Zn 등이 있으며, 이들의 함량은 Fe가 109~204 mg kg⁻¹로 가장 높게 나타났다.

생육기 식물체 뿌리의 중금속 함량은 전반적으로 줄기 및 잎의 중금속 함량에 비해 높게 나타났으며, Cu 및 Fe에서는 검출되지 않았다.

(2) 수확기 벼의 부위별 무기성분 및 중금속 함량

비료의 종류에 따른 수확기 벼의 부위별 (줄기+잎, 현미 및 쌀겨) 무기성분 함량은 Table 4-20.에서 보는 바와 같다. 부위별 SiO₂ 함량은 겨 > 줄기+잎 > 현미 순으로 높았으며 평균 함량은 각각 10.1, 7.23 및 1.04%이었다. 처리구간별 현미의 SiO₂ 함량은 0.400~1.75 mg kg⁻¹ 범위였으며, 그 중 FNS액상규산비료 처리구 (1.680 mg kg⁻¹) 및 기존 규산질비료 처리구 (1.747 mg kg⁻¹)로 다른 처리구에 비해 약간 높았다. 부위별 T-N 함량은 현미 > 줄기+잎 > 겨 순이었으며, 줄기+잎, 현미 및 겨의 각 처리구간별 T-N 함량은 큰 차이 없이 비슷하였다. 겨의 T-P 함량은 줄기+잎 및 현미에 비해 높았고, K₂O, CaO, MgO 및 Na₂O 함량은 각 처리구에서 큰 차이 없이 비슷한 경향을 보였다.

수확기 식물체의 부위별 및 처리구별 중금속 특성은 Table 4-21.과 같다. 현미의 As는 0.170~0.306 mg kg⁻¹범위로 기존 규산질비료 처리구에서 0.306 mg kg⁻¹로 가장 높았고, Cd는 FNS 토양개량비료 처리구에서는 검출되지 않았으며, 대조구에서 0.286 mg kg⁻¹로 FNS액상규산비료 처리구 및 FNS규인비료 처리구에 비해 약 4~6배 가량 높았다. 현미의 Cr은 FNS액상규산비료 처리구를 제외한 모든 처리구에서 검출되지 않았으며, Fe는 평균 79.6 mg kg⁻¹로 FNS액상규산비료 처리구에서 117 mg kg⁻¹로 가장 높았다. 현미의 Ni 함유량은 모든 처리구에서 1 mg kg⁻¹이하였으며 0.339~0.676 mg kg⁻¹범위였다.

식물체의 중금속은 미량으로 함유 되어도 먹이사슬에 의한 생물 농축으로 체내에 축적될 수 있기 때문에 Ni을 포함하는 유해 중금속의 흡수와 수확량에 관한 조사가 필요할 것으로 판단된다.

Table 4-18. 비료의 종류에 따른 생육기 벼의 무기성분 함량 변화

2010. 08. 24		SiO ₂	T-N	T-P	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O
부위	처리구	----- (%) -----						
줄기	액체규산	5.04	0.687	0.272	1.361	0.102	0.158	0.050
	기존규산	5.93	0.818	0.276	1.418	0.108	0.169	0.085
	토양개량	4.57	0.571	0.273	1.201	0.099	0.137	0.055
	규인비료	4.31	0.593	0.277	1.202	0.095	0.142	0.048
	대조구	4.08	0.635	0.299	1.233	0.103	0.141	0.043
잎	액상규산	5.06	2.337	0.234	1.186	0.635	0.261	0.016
	기존규산	5.77	2.398	0.236	1.178	0.568	0.278	0.024
	토양개량	5.16	2.194	0.233	1.228	0.619	0.234	0.021
	규인비료	5.08	2.416	0.224	1.220	0.674	0.246	0.015
	대조구	5.09	2.583	0.228	1.289	0.661	0.238	0.016
뿌리	액상규산	3.00	1.003	0.313	0.190	0.132	0.068	0.074
	기존규산	4.70	1.114	0.291	0.189	0.147	0.109	0.093
	토양개량	2.22	1.002	0.256	0.167	0.124	0.051	0.084
	규인비료	3.01	0.994	0.290	0.206	0.127	0.075	0.106
	대조구	3.02	1.071	0.297	0.149	0.124	0.080	0.077

Table 4-19. 비료의 종류에 따른 생육기 벼의 중금속 함량 변화

2010. 08. 24		As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Ti	Zn
부위	처리구	----- (mg kg ⁻¹) -----									
줄기	액체규산	0.270	ND	1.05	12.0	157	0.844	0.512	0.792	3.42	28.9
	기존규산	0.210	ND	1.43	3.16	204	1.74	0.434	0.242	6.85	35.0
	토양개량	0.150	ND	1.15	1.96	143	0.958	0.809	2.17	3.75	21.6
	규인비료	0.180	ND	0.952	1.78	135	2.16	0.376	1.35	2.39	32.3
	대조구	0.215	ND	1.01	2.14	156	1.25	0.239	0.441	3.22	52.8
잎	액상규산	0.477	ND	2.42	3.50	110	1.35	0.497	0.881	3.72	10.3
	기존규산	0.555	ND	2.35	4.12	135	0.714	0.906	1.01	5.77	24.3
	토양개량	0.256	0.115	2.63	3.26	122	0.763	0.913	0.272	3.92	13.1
	규인비료	0.406	ND	2.00	3.17	109	0.709	0.485	1.17	3.70	10.3
	대조구	0.411	ND	2.12	3.54	145	ND	0.712	0.002	5.41	14.2
뿌리	액상규산	6.04	3.89	5.94	ND	ND	2.25	15.1	ND	189	26.9
	기존규산	6.41	4.12	7.65	ND	ND	2.63	19.5	ND	379	27.1
	토양개량	5.60	3.15	4.42	ND	ND	1.75	13.3	5.17	107	23.7
	규인비료	7.64	4.96	5.74	ND	ND	ND	17.9	6.35	219	43.7
	대조구	6.62	4.20	6.34	ND	ND	1.02	16.9	2.43	244	61.8

*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하

Table 4-20. 비료의 종류에 따른 수확기 벼의 부위별 무기성분 특성

2010. 10. 20		SiO ₂	T-N	T-P	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O
부위	처리구	----- (%) -----						
줄기+잎	액체규산	6.210	0.618	0.173	1.059	0.320	0.123	0.060
	기존규산	7.458	0.683	0.163	1.150	0.343	0.124	0.067
	토양개량	7.084	0.643	0.171	1.085	0.333	0.120	0.070
	규인비료	7.720	0.728	0.170	1.123	0.344	0.118	0.069
	대조구	7.675	0.750	0.169	1.150	0.326	0.105	0.075
현미	액상규산	1.680	1.332	0.369	0.172	0.010	0.123	0.003
	기존규산	1.747	1.300	0.350	0.155	0.008	0.109	0.003
	토양개량	0.947	1.343	0.404	0.153	0.009	0.113	0.008
	규인비료	0.400	1.365	0.336	0.161	0.010	0.116	0.008
	대조구	0.402	1.263	0.343	0.166	0.009	0.117	0.013
겨	액상규산	10.23	0.566	1.174	0.437	0.138	0.065	0.020
	기존규산	10.55	0.530	1.157	0.446	0.129	0.062	0.022
	토양개량	10.54	0.536	1.166	0.414	0.127	0.066	0.018
	규인비료	9.523	0.588	1.153	0.418	0.136	0.061	0.017
	대조구	9.799	0.531	1.129	0.426	0.124	0.053	0.018

Table 4-21. 비료의 종류에 따른 수확기 벼의 부위별 중금속 특성

2010. 10. 20		As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
부위	처리구	----- (mg kg ⁻¹) -----								
줄기+잎	액체규산	0.205	0.017	1.56	2.13	496	0.783	1.50	1.54	40.5
	기존규산	0.193	ND	3.76	1.85	341	0.460	1.53	0.564	36.5
	토양개량	0.210	0.087	2.17	1.52	402	1.16	1.35	0.779	40.4
	규인비료	0.207	ND	2.06	2.19	393	0.713	1.61	1.50	44.5
	대조구	0.180	ND	2.28	1.89	407	0.443	1.60	0.504	41.2
현미	액상규산	0.190	0.067	0.945	2.94	117	0.878	0.438	2.28	16.3
	기존규산	0.306	0.236	ND	3.22	49.4	1.60	0.339	0.629	15.0
	토양개량	0.120	ND	ND	2.59	92.0	0.760	0.676	1.76	17.1
	규인비료	0.262	0.047	ND	7.39	75.1	0.523	0.431	0.075	19.2
	대조구	0.170	0.286	ND	3.71	64.4	0.986	0.472	1.16	16.0
겨	액상규산	0.100	ND	1.00	3.70	865	1.24	ND	11.1	21.0
	기존규산	0.100	ND	ND	3.20	142	0.238	ND	1.06	16.0
	토양개량	0.112	0.027	ND	2.87	247	0.053	ND	0.209	15.7
	규인비료	0.085	ND	ND	2.80	110	1.48	ND	2.27	16.1
	대조구	0.050	ND	ND	2.96	124	ND	ND	8.17	16.1

*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하

(3) 수확기 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 생육기 및 수확기 벼 토양의 이화학적 특성은 Table 4-22. 및 Table 4-23.에서 보는 바와 같다. 모든 처리구의 표층을 시료 채취하여 분석하였으며, pH는 모든 처리구에서 6이하로 나타났으며, 약간 산성이었다. T-N 함량은 0.195~0.217% 범위로 처리구별 큰 차이는 없었으며, 유효인산은 69.7 mg kg⁻¹로 액상비료 처리구에서 다른 처리구에 비해 약간 높았다. SiO₂ 함량은 기존 규산질비료 처리구에서 180 mg kg⁻¹로 다른 처리구에 비해 약 2 배가량 높았으며 K, Ca, Mg, Na 및 CEC의 평균은 각각 0.160, 2.68, 0.360, 0.130 및 6.95 cmol kg⁻¹로 처리구별 차이는 큰 차이 없었다.

수확기 토양 시료는 모든 처리구에서 표층과 심층을 각각 채취하였다. 모든 처리구에서 pH의 경우 표층은 5.57~6.29 범위였고, 심층은 5.69~6.97로 표층에 비해 심층의 pH가 더 높았다. T-N 함량의 경우 모든 처리구에서 심층에 비해 표층의 T-N 함량이 더 높았으며, FNS규인비료의 처리구의 표층의 T-N 함량이 0.179%로 높았고, 심층의 T-N 함량은 FNS액상규산비료 처리구에서 0.143%로 높았다. 유효인산 함량도 T-N 함량과 마찬가지로 모든 처리구에서 표층이 심층보다 높았으며, FNS액상규산비료 처리구에서 표층과 심층이 각각 91.5, 15.7 mg kg⁻¹로 다른 처리구에 비해 높았다.

수확기 토양의 중금속 함량은 Table 4-24.에서 보는 바와 같이, Hg은 모든 처리구에서 검출되지 않았고, Zn이 표층과 심층에 상관없이 53.1~83.2 mg kg⁻¹범위로 가장 많은 함량을 보였다. Ni의 경우 표층은 25.5~26.7 mg kg⁻¹ 범위로 큰 차이 없었으며 심층도 표층과 마찬가지로 53.1~62.7 mg kg⁻¹범위로 큰 차이 없었다.

Table 4-22. 비료의 종류에 따른 생육기 벼 토양의 무기성분 함량

2010. 08. 24.	pH	EC	T-N	Av.P ₂ O ₅	SiO ₂	K	Ca	Mg	Na	CEC
처리구	(1:5)	(ds m ⁻¹)	(%)	-(mg kg ⁻¹)-		-----	(cmol kg ⁻¹)	-----		
액상규산	5.96	0.239	0.195	69.7	97.0	0.184	2.86	0.362	0.132	6.91
기존규산	5.98	0.263	0.199	59.9	180	0.162	3.08	0.367	0.129	7.19
토양개량	5.80	0.273	0.202	57.5	98.0	0.153	2.58	0.410	0.130	7.09
규인비료	5.60	0.368	0.206	57.7	82.0	0.135	2.30	0.364	0.124	6.67
대조구	5.57	0.653	0.217	59.2	93.1	0.151	2.57	0.298	0.114	6.87

Table 4-23. 비료의 종류에 따른 수확기 벼 토양의 무기성분 함량

2010. 10. 20.		pH	EC	T-N	Av.P ₂ O ₅	SiO ₂	K	Ca	Mg	Na	CEC
처리구		(1:5)	(ds m ⁻¹)	(%)	--(mg kg ⁻¹)--		----- (cmol kg ⁻¹) -----				
액상규산	표층	6.29	0.192	0.147	91.5	79.9	0.181	3.92	0.698	0.218	6.66
	심층	6.36	0.195	0.143	15.7	78.6	0.181	3.87	0.715	0.209	5.75
기존규산	표층	5.87	0.171	0.168	72.3	116	0.112	3.29	0.420	0.208	5.46
	심층	5.69	0.159	0.109	6.41	79.0	0.161	4.57	0.865	0.145	5.74
토양개량	표층	5.84	0.147	0.170	61.6	59.6	0.123	2.61	0.472	0.172	4.70
	심층	6.75	0.143	0.102	9.75	73.5	0.172	4.51	0.894	0.212	5.79
규인비료	표층	5.57	0.156	0.179	69.8	63.4	0.145	2.40	0.433	0.159	4.67
	심층	6.44	0.206	0.105	9.92	69.8	0.157	4.50	0.814	0.157	5.62
대조구	표층	5.61	0.276	0.185	79.1	75.7	0.153	2.61	0.407	0.270	4.86
	심층	6.97	0.177	0.106	15.2	82.8	0.171	4.83	0.927	0.231	6.16

Table 4-24. 비료의 종류에 따른 수확기 벼 토양의 중금속 함량

2010. 10. 20.		As	Cd	Cr+6	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
처리구		----- (mg kg ⁻¹) -----							
액상규산	표층	13.9	1.39	1.21	21.5	ND	26.7	16.3	83.2
	심층	14.8	1.65	1.48	14.2	ND	20.6	12.5	53.1
기존규산	표층	16.0	1.48	1.70	21.2	ND	25.5	17.8	82.8
	심층	9.34	1.63	1.19	16.0	ND	24.7	15.0	62.2
토양개량	표층	11.0	1.47	1.77	20.4	ND	25.8	16.4	80.5
	심층	16.6	1.57	1.27	16.5	ND	24.7	15.5	62.7
규인비료	표층	9.76	1.46	2.04	20.6	ND	26.3	18.2	81.1
	심층	4.31	1.65	1.34	15.7	ND	24.4	16.6	61.3
대조구	표층	9.96	1.43	1.88	20.6	ND	25.6	17.5	79.9
	심층	10.7	1.47	1.14	15.8	ND	23.6	14.9	58.9

*검출한계: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하

(4) 비의 생육기 토양용액의 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 토양용액중의 무기성분 특성 변화는 Table 4-25.에서 보는 바와 같이 K, Ca, Mg 및 Na 함량이 전반적으로 표층이 심층보다 낮은 결과를 나타내었다. 또한 K 함량의 경우 08월 12일 이후 감소되는 경향이었고, Ca, Mg 및 Na 함량의 경우 모든 처리구에서 전반적으로 약간 증가되는 경향이였다. 8월 12일에 조사된 K 함량은 기존 규산질비료 처리구에서 가장 낮게 조사되었으며 그 값은 표층이 1.60 mg kg⁻¹, 심층이 5.32 mg kg⁻¹에서 8월 24일에 표층과 심층이 각각 1.33, 4.53 mg kg⁻¹로 K 함량이 약간 낮아졌다. 8월 24일 조사된 각 처리구별 Ca 평균 함량은 표층의 경우 119 mg kg⁻¹이었고, 심층에서 126 mg kg⁻¹로 조사되었다.

토양용액중의 중금속 특성을 나타낸 결과는 Table 4-26.에서 보는 바와 같다. 8월 12일에 조사된 Cu는 검출이 되지 않았지만, 8월 24일 조사에서는 표층과 심층에 상관없이 0.001~0.007 mg kg⁻¹범위로 약간 검출되었다. Zn의 경우 시기에 상관없이 대부분 검출되지 않았으며, 일부 검출된 처리구가 있었으나 그 양은 매우 작았다. 8월 12일에 조사된 Ni는 액상비료 처리구에서 표층과 심층이 각각 0.009 및 0.120 mg kg⁻¹로 조사된 처리구중 가장 높게 나타났으나 매우 적은 양이었다. Ni는 8월 24일 조사에서도 마찬가지로 표층과 심층에 상관없이 전체 처리구에서 0.002~0.007 mg kg⁻¹범위로 평균 0.005 mg kg⁻¹이었다.

Table 4-25. 비료의 종류에 따른 비의 생육기 토양용액의 무기성분 함량 변화

2010년		K		Ca		Mg		Na	
		----- (mg kg ⁻¹) -----							
처리구		08/12	08/24	08/12	08/24	08/12	08/24	08/12	08/24
액상규산	표층	2.62	2.15	112	124	26.8	27.2	6.65	6.94
	심층	5.65	4.84	133	130	28.2	28.6	13.3	15.4
기존규산	표층	1.60	1.33	108	114	17.2	20.9	9.19	9.78
	심층	5.32	4.53	124	133	24.1	24.7	13.1	15.2
토양개량	표층	2.69	2.00	116	120	19.8	23.3	10.2	10.9
	심층	5.39	4.69	110	114	20.9	22.0	12.3	14.1
규인비료	표층	1.72	1.47	95.6	114	20.4	25.8	7.16	7.42
	심층	5.62	4.80	127	132	25.2	25.4	12.8	14.4
대조구	표층	3.90	2.54	104	124	19.1	23.2	11.3	11.3
	심층	5.93	5.37	119	123	20.6	21.2	14.8	16.7

Table 4-26. 비료의 종류에 따른 비의 생육기 토양용액의 중금속 함량 변화

2010. 08. 12.		As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Si	Zn
처리구		----- mg kg ⁻¹ -----									
액상규산	표층	0.019	ND	0.002	ND	0.176	ND	0.009	ND	8.59	ND
	심층	0.019	0.013	0.004	ND	0.426	0.008	0.120	0.036	30.9	0.015
기존규산	표층	0.010	ND	0.004	ND	1.98	ND	0.000	ND	8.26	ND
	심층	0.017	0.008	0.003	ND	0.136	0.005	0.000	0.050	34.4	ND
토양개량	표층	0.014	ND	ND	ND	0.431	ND	0.003	ND	11.3	ND
	심층	0.018	0.000	ND	ND	0.097	ND	0.003	0.003	29.4	0.008
규인비료	표층	0.012	ND	0.003	ND	0.732	ND	0.004	ND	6.42	ND
	심층	0.015	0.001	ND	ND	0.078	0.017	ND	ND	37.4	ND
대조구	표층	0.013	ND	0.000	ND	0.361	ND	0.008	0.009	10.1	ND
	심층	0.015	ND	0.000	ND	0.050	0.008	0.000	ND	28.9	ND
2010. 08. 24.		As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Si	Zn
처리구		----- mg kg ⁻¹ -----									
액상	표층	0.015	0.005	0.004	0.007	0.015	ND	0.004	0.002	-	ND
	심층	0.018	0.001	0.004	0.005	0.064	ND	0.007	ND	-	ND
기존	표층	0.014	0.003	0.004	0.003	0.375	ND	0.005	ND	-	ND
	심층	0.016	0.004	0.003	0.004	1.69	ND	0.004	0.005	-	0.007
개질	표층	0.016	0.001	0.005	0.004	0.107	ND	0.006	0.007	-	ND
	심층	0.014	0.003	0.003	0.001	0.101	ND	0.004	ND	-	ND
규인	표층	0.016	0.001	0.003	0.005	0.001	ND	0.007	ND	-	ND
	심층	0.017	ND	0.003	0.003	0.110	ND	0.002	0.006	-	ND
대조구	표층	0.015	0.002	0.005	0.004	0.031	0.005	0.006	0.004	-	ND
	심층	0.014	0.003	0.003	0.001	0.270	0.004	0.006	0.014	-	ND

*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하

4. 연구결과 요약

본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료), 페로니켈슬래그 규인비료(FNS규인비료), 페로니켈슬래그 액체규산비료(FNS액체규산)의 벼 재배 효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 벼의 생육 특성

비료의 종류에 따른 벼의 초장의 변화는 기존 규산질비료와 FNS액체규산 처리구가 양호한 생육을 보였다. 분얼수 생육초기 FNS액상 규산처리구와 규산질 처리구에서 활발하게 분얼을 나타내었으나, 생육후반기로 갈수록 FNS액상규산 처리구에서 분얼이 줄어들었다. 전 생육기간 동안 기존 규산질비료에서 가장 분얼이 많았으며, FNS규인비료 처리구가 다음으로 많았다.

나. 수량 구성요소 및 수량

FNS 액체규산 처리구에서는 이삭수가 가장 높았으나 수당립수가 다른 비료처리구보다 낮아서 결과적으로 수량이 낮게 나타났다. 기존 규산질비료 처리구에서 모든 구성요소가 다른 처리구보다 우수하게 나타났으며 수량도 가장 높게 나타났다. FNS 토양개량비료 처리구에서는 수당립수가 가장 많았으나, 이삭수가 대조구를 제외한 다른 처리구보다 낮게 나타났다. FNS 규인비료 처리구에서는 이삭수와 천립중이 가장 높게 나타났다. 각 처리구의 수량은 규산질비료 > FNS 규인비료 > FNS 토양개량 > FNS 액체규산 처리구 순으로 높게 나타났으며, 벼짚의 수량은 규산질비료 > FNS 토양개량 > FNS 규인비료 > FNS 액체규산 처리구 순으로 높게 나타났다.

다. 벼의 부위별 무기성분 및 중금속 특성

생육기 모든 부위에서 기존 규산질비료 처리구의 SiO_2 함량이 가장 높았다. 생육기 식물체 뿌리의 중금속 함량은 전반적으로 줄기 및 잎에 비해 높게 나타났으며, 생육기 모든 부위에서 Ni이 소량 검출되었는데 처리구간에 유의성은 없었다.

수확기 벼의 부위별 SiO_2 함량은 겨 > 줄기+잎 > 현미 순으로 높았다. 기존규산질비료와 FNS 액상규산 처리구에서 현미의 SiO_2 함량이 높게 나타났다. 각 처리구간별 T-N 함량은 큰 차이 없이 비슷하였다.

수확기 현미의 As 함량은 기존 규산질비료 처리구에서 가장 높았고, 현미의 Ni 함유량은 모든 처리구에서 1 mg kg^{-1} 이하였으며 FNS토양개량 처리구에서 가장 높았다.

라. 수확기 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

생육 중인 토양의 SiO_2 함량은 기존 규산질비료 처리구에서 다른 처리구에 비해 약 2배가량 높았고, 수확기 표층 토양에서도 다른 처리구보다 높게 나타났다.

수확기 토양의 Hg 함량은 모든 처리구에서 검출되지 않았고, Zn이 표층과 심층에 상관없이 가장 많은 함량을 보였다. Ni의 경우 표층과 심층에서 큰 차이 없었다.

Ⅲ. 개발된 비료의 상추 및 무에 대한 생육효과

1. 서론

2008년 국내 최초로 전라남도 광양시에 페로니켈 제련소가 완공되어 페로니켈(Ferro-Nickel)이 생산되고 있으며, 이 과정에서 생성되는 암석성분의 부산물을 페로니켈슬래그(Ferro-Nickel Slag)라 한다. 페로니켈슬래그(FNS)는 천연 사문석과 화학적 조성이 유사하여 농업적 이용가능성이 높다.

따라서, 본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS 토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료)와 기존 규산질비료를 비교하여 상추와 무에 대한 재배 효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

- (1) 공시작물 : 상추 (Lettuce : *Lactuca sativa* L) - (주)홍농종묘, 적축면 상추
무 (Radish : *Raphanus Sativus* L) - 한농교배, 평강알타리무
- (2) 공시비료 : FNS 고토비료(FNS 고토비료), 규산질비료(규산질비료),
FNS 토양개량비료(FNS 토양개량)

Table 4-27. 공시 비료의 종류 및 화학성분 함량

종류	가용성 규산	구용성 고토	알카리분	가용성 석회	구용성 인산	수용성 규산
	----- (%) -----					
대 조 구	-	-	-	-	-	-
FNS 고토비료	-	60	-	-	-	-
기존규산질비료	28.3	3.5	43.9	34.5	-	-
FNS 토양개량	26.3	9.8	49.1	22.0	-	-

1) 모든 공시비료는 전량 기비 처리함.

나. 공시비료의 입상화

대부분의 광물비료는 분말형태로 제조되어진다. 그러나 분말 형태의 비료는 살포시 바람에 날리기 쉽고, 눈이나 호흡기에 피해를 미칠 수도 있으며 취급상에도 어려운 점이 많다. 이러한 불편을 개선하기 위하여 비료 제조공장에서는 분말을 과립화하여 시비와 취급이 편리하게 제품화한다. 과립을 할 때 사용되는 조립제(Binder)의 특성은 비료 성분에 영향을 미치지 않아야 하며, 적당한 강도를 유지시켜 생산 및 유통 중에 파괴되지 않으며, 살포시 붕괴도가 좋아야 작물에 흡수되기 쉽다. 또한 생산원가의 과도한 상승이 없는 경제적인 물질이어야 한다.

따라서 분말형태의 FNS 토양개량비료를 (주)효석 규산질 비료 입상화공정과 동일한 방법으로 적용시켜 입상화를 실시하였다.

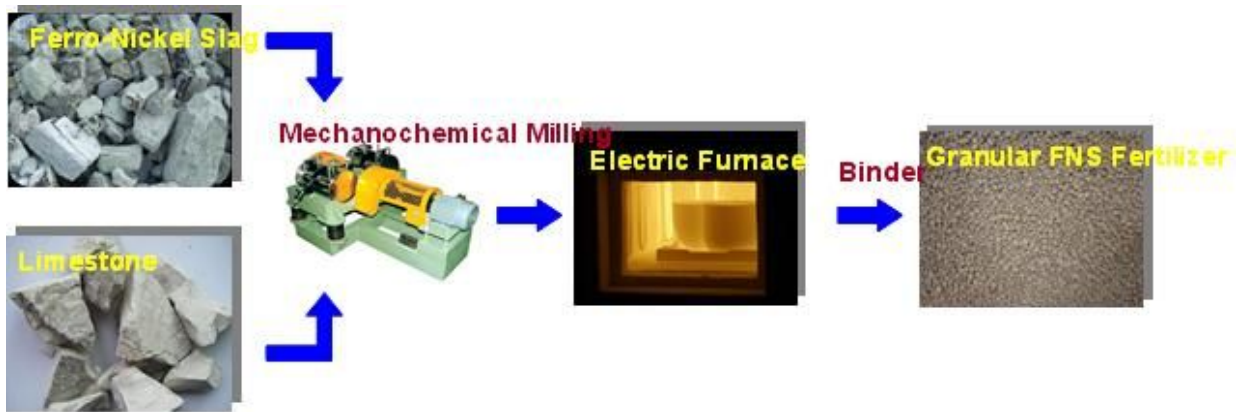


Fig. 4-21. FNS 토양개량비료 개발모식도

다. 공시토양의 이화학적 특성

재배 시험은 전라남도 순천시 서면 지분리에 위치한 순천대학교 서면부속농장 사질토의 밭 포장에서 실시하였고, 재배 시험에 사용된 공시 토양의 이화학적 특성은 Table 4-28.과 같고, 상추재배에 적당한 토양의 화학적 특성은 Table 4-29.와 같다. 특성을 비교해 보았을 때 공시 토양의 EC는 적당하고, pH와 Mg, Ca는 낮고, OM, Av.P₂O₅, K는 낮게 나왔다.

Table. 4-28. 서면 토양의 화학적 특성 분석

pH (1:5)	EC (dS/m)	T-N (%)	O.M (g/kg)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	Ex. Cat. (cmol(+)/kg)				C.E.C (cmol(+)/kg)
					K	Ca	Mg	Na	
5.38	0.295	0.189	42.6	517.7	0.85	2.95	0.86	0.11	6.09

Table. 4-29. 상추재배에 적당한 토양의 화학적 특성

pH (1:5)	EC (dS/m ¹)	O.M (g/kg)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	Ex.(cmol+/kg)			C.E.C (cmol+/kg)
				K	Ca	Mg	
6.5~7.0	2이하	20~30	250~400	0.40 ~0.60	6.0~7.0	2.0~2.5	10~15

* 농촌진흥청 작물별 시비처방 기준(2006)

라. 재배관리

페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 비료를 통한 작물의 생육반응을 확인하기 위하여, 공시작물로는 (주)홍농종묘의 적축면 상추(Lettuce : *Lactuca sativa* L) 및 한농고배의 평강알타리무(Radish : *Raphanus Sativus* L, 품종등록번호: VR-HY-66)를 사용하였다.

상추종자는 실온에서 12시간 동안 침지 후 28℃의 배양기를 통해 강제발아 된 종자를 50공 트레이에 파종하였으며, 유리온실 조건하에서 30일간 육묘 치상하여 가시적으로 유사하게 선별하여 균일하게 이식하고, 정식하였다. 무 종자는 종자 상태로 포장에 파종하였다. 경종방법은 농촌진흥청의 표준재배법에 준하여 재배하였다.

마. 시비관리

페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 비료를 Fig. 4-22.에서 보는 바와 같이 각 공시작물별 12개 시험구로 총 24개 시험구를 구분하였으며, 각 시험구는 각 처리구간에 영향이 최대한 적도록 분할구배치법으로 3반복하였다. 각각의 면적은 1×4m이고, FNS 고토비료 100g, 규산질비료 600g, FNS 토양개량비료 600g을 시비하였다. FNS 고토비료는 분상으로 시비하고, 규산질비료와 FNS 토양개량비료 입상으로 시비하였다.

FNS 고토비료	규산질비료	FNS 토양개량	대조구	상추
대조구	FNS 고토비료	규산질비료	FNS 토양개량	
규산질비료	FNS 토양개량	대조구	FNS 고토비료	
FNS 토양개량	대조구	FNS 고토비료	규산질비료	무
FNS 고토비료	규산질비료	FNS 토양개량	대조구	
대조구	FNS 고토비료	규산질비료	FNS 토양개량	

Fig. 4-22. 상추와 무의 재배를 위한 시험구 배치 모식도.

바. 경종내용 요약

- (1) 2009년 9월 6일 : 두둑 만들기, 기비
- (2) 2009년 9월 20일 : 무 파종
- (3) 2009년 10월 6일 : 상추정식
- (4) 2009년 11월 15일 : 상추, 무 수확 및 수량구성요소 조사

사. 실험방법

(1) 생육 조사

상추와 무의 생육반응을 검토하기 위하여 수확기에 채취하여 조사하였다. 구당 10주(처리당 30주)를 임의로 채취하여 농업과학기술원 연구조사분석기준(농촌진흥청 농업과학기술원, 2003)에 준하여, 상추는 엽수와 생체중을 조사하였고, 무는 지상부 엽수, 지하부의 생체중, 길이, 두께 및 둘레를 조사하였다.

(2) 식물체 무기성분 분석

시험 후 채취한 식물체를 부위별로 나누어 건조 및 분쇄 후 토양화학 분석법(농촌진흥청, 2002)에 준하여 $H_2O_2-H_2SO_4$ 법으로 분해하여 No. 6 여과지로 여과한 후 유도결합플라즈마분광광도계(ICP, ICPE-9000, SHIMADZU, JAPAN)로 다량원소(K, Ca, Mg, Na)와 미량원소(Zn, Cu) 및 중금속(As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb)을 분석하였다.

(3) 토양 화학적 특성 조사

시험 후 토양은 시료를 채취하여 음건한 후 2mm 체를 통과한 시료를 분석에 이용하였으며, 수소이온농도(pH), 전기전도도(EC), 토양유기물함량(O.M), 유효인산($Av-P_2O_5$), 치환성염기(K, Ca, Na, Mg), 염기치환용량(CEC)을 토양화학 분석법(농촌진흥청, 2002)에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 초자전극법, 토양유기물함량은 Tyurin법, 유효인산은 Lancaster법, 치환성양이온과 중금속을 측정하기 위해서 각각 1N- NH_4OAC 용액과 0.1N HCl용액으로 침출시켜 유도결합플라즈마분광광도계(ICP, ICPE-9000, SHIMADZU, JAPAN)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 수량조사

(1) 상추 및 무의 수량반응

수확기 상추의 생육반응을 확인하기 위해 엽수와 지상부 생체중을 조사한 결과를 Table 4-30에 나타내었다.

Table 4-30. 상추 수확조사

Treatment	No. of leaves (ea/plant)	Shoot fresh weight (g/plant)
대조구	18.3	316.3
FNS 고토비료	18.3	321.1
규산질비료	18.8	338.1
FNS 토양개량	19.0	341.7

비료 종류에 따른 수확기의 상추 엽의 생육특성에서, 대조구의 주당 엽수가 18.3개인 것에 비해 FNS 고토비료를 처리한 상추의 엽수는 18.3개로 거의 차이가 없었으나, 규산질비료와 FNS 토양개량비료를 처리한 상추의 엽수는 각각 2.7% 증가한 18.8개와 3.8%가 증가한 19.0개로 조사되었다. 주당 생체중의 경우에서도 316.3g의 대조구에 비하여, FNS 고토비료와 규산질비료 및 FNS 토양개량비료를 처리한 상추의 생체중은 각각 321.1g, 338.1g, 341.7g으로 조사되어 FNS 토양개량비료 처리구는 대조구보다 8.0%가 향상된 생육반응을 보였다.

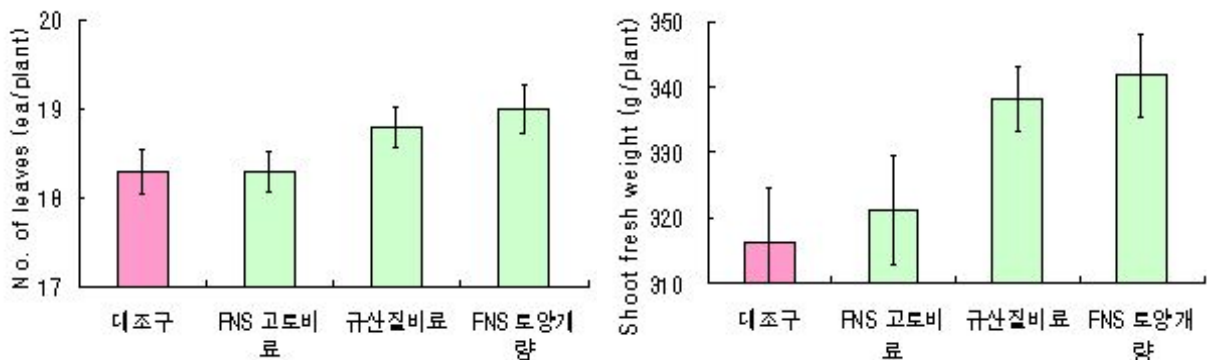


Fig. 4-23. 상추 수확조사

수확기 무를 재배한 후, 생육반응을 확인하기 위해 지상부 엽수, 구중, 구장, 구경, 구둘레를 조사하여 결과를 Table 4-31.에 도시하였다.

Table 4-31. 무 수확조사

Treatment	No. of leaves (ea/plant)	Bulb fresh weight (g/plant)	Bulb length	Bulb width	Bulb girth
			(cm)		
대조구	10.34	360.77	24.78	6.74	21.07
FNS 고토비료	10.80	407.05	25.31	7.00	21.90
규산질비료	11.23	446.98	26.83	7.40	23.28
FNS 토양개량	11.11	408.98	25.96	7.10	22.19

재배조건에 따른 수확기의 무의 생육은 규산질비료>FNS 토양개량비료>FNS 고토비료>대조구의 순으로 생육이 좋았음을 확인하였다. 주당 10.34개로 조사된 대조구 무의 엽수에 비해 규산질비료 처리구는 8.6% 증가된 11.23개, FNS 토양개량비료 처리구는 7.4% 증가된 11.11개로 조사되었다. 구중은 규산질비료 처리구가 대조구보다 23.9% 증가된 446.98g, FNS 토양개량비료 처리구는 13.4% 증가된 408.98g으로 조사되었다.

수확기의 무의 생육상태는 대조구에 비해 처리구에서 생육이 증가되는 현상을 보였다.

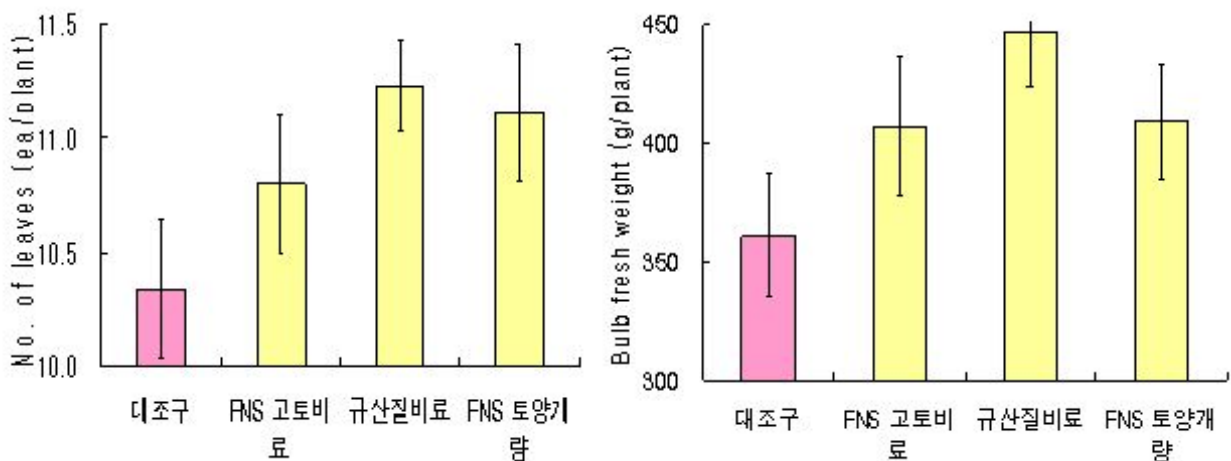


Fig. 4-24. 무 수확조사(엽수, 구중)

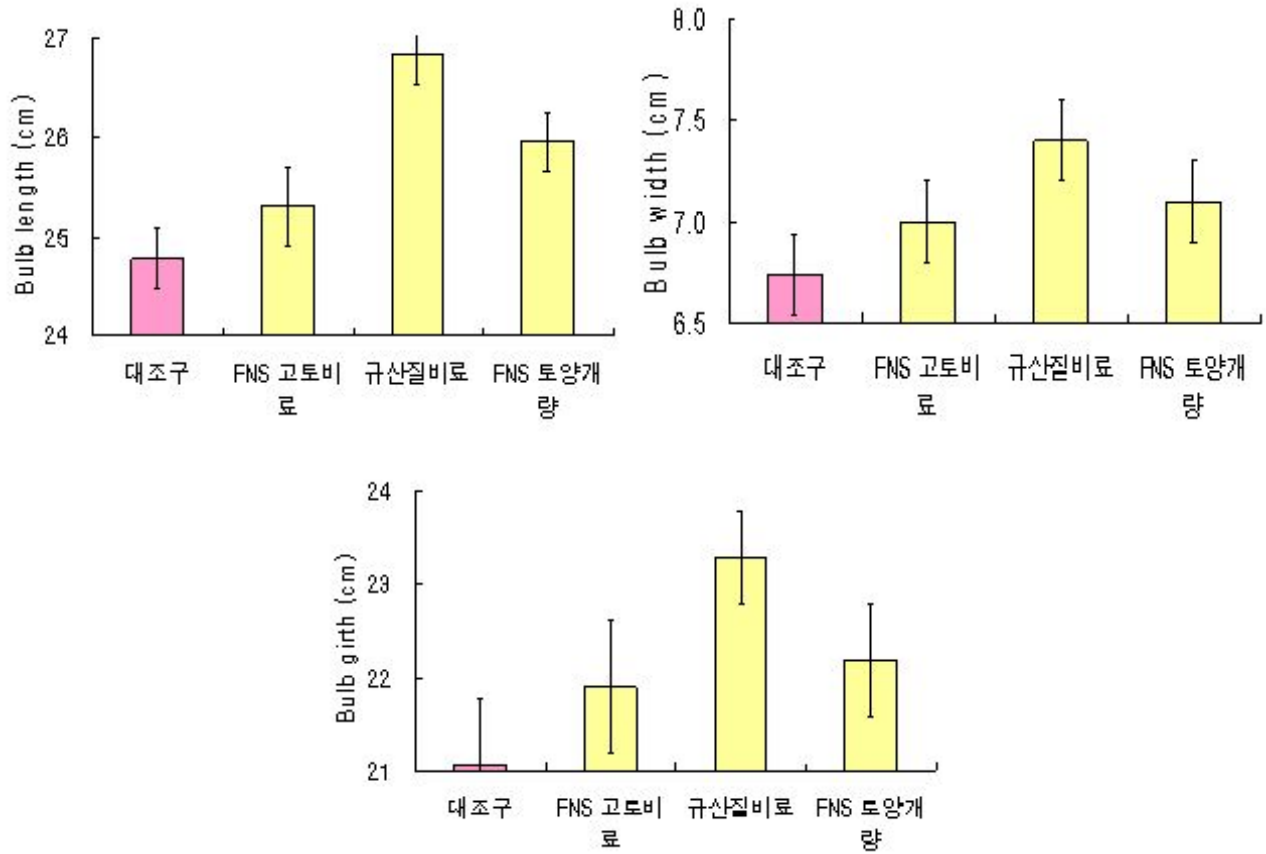


Fig. 4-25. 무 수확조사(구장, 구경, 구둘레)

나. 무기성분 분석

(1) 상추 식물체 분석결과

상추의 무기성분을 확인하기 위해 지상부와 지하부로 나누어 분석한 결과를 Table 4-32.와 Table 4-33.으로 나타내었다.

Table 4-32. 상추의 지상부 무기성분 분석결과

Treatment	K Ca Mg Na (%)				As Cd Cr Cu Hg Ni Pb Zn (ppm)							
	대조구	0.614	0.126	0.035	0.050	0.362	0.466	2.569	2.919	1.357	1.405	0.494
FNS 고토비료	0.623	0.130	0.039	0.050	0.276	0.409	1.985	4.743	1.441	1.191	1.333	8.983
규산질비료	0.647	0.136	0.036	0.050	0.291	0.249	2.094	5.857	1.098	1.133	1.212	7.597
FNS 토양개량	0.634	0.141	0.043	0.059	0.334	0.249	3.052	2.947	1.162	1.452	0.590	7.017

Table 4-33. 상추의 지하부 무기성분 분석결과

Treatment	K	Ca	Mg	Na	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(%)				(ppm)							
대조구	0.374	0.097	0.024	0.056	0.351	0.348	0.791	3.937	1.940	0.533	0.084	8.760
FNS 고토비료	0.367	0.104	0.028	0.059	0.338	0.326	1.079	5.497	0.786	0.626	0.654	9.523
규산질비료	0.389	0.108	0.025	0.058	0.388	0.345	0.708	6.600	1.030	0.716	0.592	11.39
FNS 토양개량	0.387	0.113	0.028	0.064	0.289	0.317	0.948	5.087	1.407	0.528	0.380	10.02

상추 식물체의 무기물 함량과 중금속 함량은 처리구와 대조구 모두 유사한 경향을 보였다. Ni함량(Fig. 4-25.)도 대조구와 FNS 토양개량비료 처리구 모두 유사하게 나타났고 양분이상이나 비해는 보이지 않았다. 분석결과 Hg이 대조구와 처리구 모두에서 검출되는데 이는 토양에서 기인한 것으로 보이며 추가적인 분석과 시험이 요구되었다.

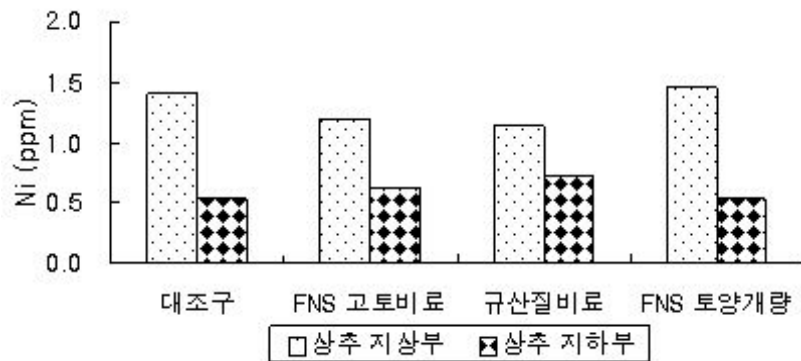


Fig. 4-25. 상추 식물체 Ni 분석결과

(2) 무 식물체 분석결과

무의 무기성분을 확인하기 위해 지상부의 대·소, 지하부의 대·소 및 상·하로 나누어 분석한 결과를 Table 4-34.~Table 4-39.로 나타내었다.

Table 4-34. 무의 지상부(大) 무기성분 분석결과

Treatment	K	Ca	Mg	Na	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(%)				(ppm)							
대조구	0.421	0.224	0.026	0.097	0.300	0.298	0.505	1.893	1.578	0.439	0.701	2.450
FNS 고토비료	0.415	0.244	0.029	0.075	0.250	0.303	0.964	2.773	1.395	0.393	0.630	3.527
규산질비료	0.410	0.236	0.029	0.086	0.288	0.300	0.666	2.347	0.853	0.525	0.660	3.317
FNS 토양개량	0.447	0.248	0.031	0.087	0.383	0.400	0.628	7.486	1.362	0.480	1.104	2.987

Table 4-35. 무의 지상부(小) 무기성분 분석결과

Treatment	K	Ca	Mg	Na	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(%)				(ppm)							
대조구	0.453	0.207	0.030	0.097	0.382	0.316	0.741	1.485	0.898	0.441	0.112	2.860
FNS 고토비료	0.476	0.237	0.033	0.077	0.351	0.383	0.604	1.910	1.360	0.450	0.974	3.260
규산질비료	0.487	0.225	0.029	0.091	0.306	0.419	0.701	2.802	0.677	0.353	0.923	3.523
FNS 토양개량	0.475	0.210	0.030	0.078	0.297	0.341	0.595	1.832	1.054	0.397	0.283	2.806

무의 지상부 식물체에서도 무기물 함량과 중금속 함량은 처리구와 대조구 모두 유사한 경향을 보였다. Ni함량(Fig. 4-26.)도 대조구와 처리구 모두 유사하게 나타났고 양분이상이나 비해는 보이지 않았다. 분석결과 Hg이 대조구와 처리구 모두에서 검출되는데 이는 토양에서 기인한 것으로 보이며 추가적인 분석과 시험이 요구되었다.

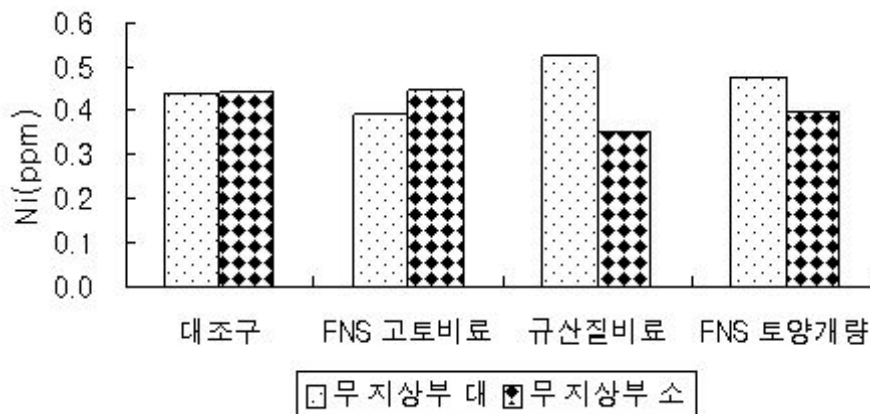


Fig. 4-26. 무 식물체 지상부 Ni 분석결과

Table 4-36. 무의 지하부(大-上) 무기성분 분석결과

Treatment	K	Ca	Mg	Na	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(%)				(ppm)							
대조구	0.326	0.057	0.020	0.044	0.287	0.256	0.494	1.992	1.153	0.302	0.600	3.563
FNS 고토비료	0.392	0.067	0.023	0.051	0.256	0.220	0.706	4.679	1.394	0.461	0.678	5.070
규산질비료	0.371	0.068	0.025	0.064	0.271	0.301	0.730	6.680	1.018	0.540	0.818	4.540
FNS 토양개량	0.411	0.069	0.025	0.058	0.298	0.215	0.488	2.456	1.077	0.251	0.499	4.250

Table 4-37. 무의 지하부(大-下) 무기성분 분석결과

Treatment	K	Ca	Mg	Na	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(%)				(ppm)							
대조구	0.490	0.063	0.020	0.042	0.238	0.201	0.836	3.382	1.212	0.320	0.432	4.010
FNS 고토비료	0.530	0.069	0.022	0.042	0.264	0.324	0.659	2.489	1.112	0.554	0.653	5.087
규산질비료	0.504	0.075	0.024	0.053	0.293	0.275	0.735	2.623	0.760	0.555	0.773	4.780
FNS 토양개량	0.420	0.064	0.021	0.048	0.170	0.324	0.543	1.945	1.355	0.333	1.241	3.723

Table 4-38. 무의 지하부(小-上) 무기성분 분석결과

Treatment	K	Ca	Mg	Na	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(%)				(ppm)							
대조구	0.380	0.063	0.020	0.045	0.223	0.322	0.555	1.829	0.740	0.233	0.934	3.613
FNS 고토비료	0.331	0.064	0.022	0.037	0.335	0.421	0.684	2.234	0.785	0.402	0.491	3.567
규산질비료	0.363	0.072	0.026	0.054	0.240	0.160	0.572	2.525	1.129	0.425	0.630	4.693
FNS 토양개량	0.368	0.074	0.026	0.045	0.290	0.241	0.522	2.109	0.862	0.380	0.776	3.527

Table 4-39. 무의 지하부(小-下) 무기성분 분석결과

Treatment	K	Ca	Mg	Na	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(%)				(ppm)							
대조구	0.456	0.071	0.021	0.045	0.247	0.333	0.661	2.446	1.261	0.336	0.463	4.590
FNS 고토비료	0.509	0.082	0.027	0.043	0.261	0.234	0.759	2.717	0.751	0.382	0.514	5.560
규산질비료	0.532	0.082	0.026	0.047	0.316	0.298	0.650	1.981	1.627	0.375	0.448	5.980
FNS 토양개량	0.512	0.106	0.028	0.040	0.279	0.273	0.571	2.252	1.737	0.348	0.396	5.083

무 식물체의 무기물 함량과 중금속 함량은 처리구와 대조구 모두 유사한 경향을 보였다. Cu 경우 지하부 상부에서 처리구가 지하부 하부에서는 대조구가 높게 나타났고(Fig 4-27.), Hg, Ni, Zn 함량도 경향을 보이지 않고 불균일하게 나타나는데, 이는 토양에서 기인한 것으로 보인다. 생육과정에서 양분이상이나 비혜는 보이지 않았다.

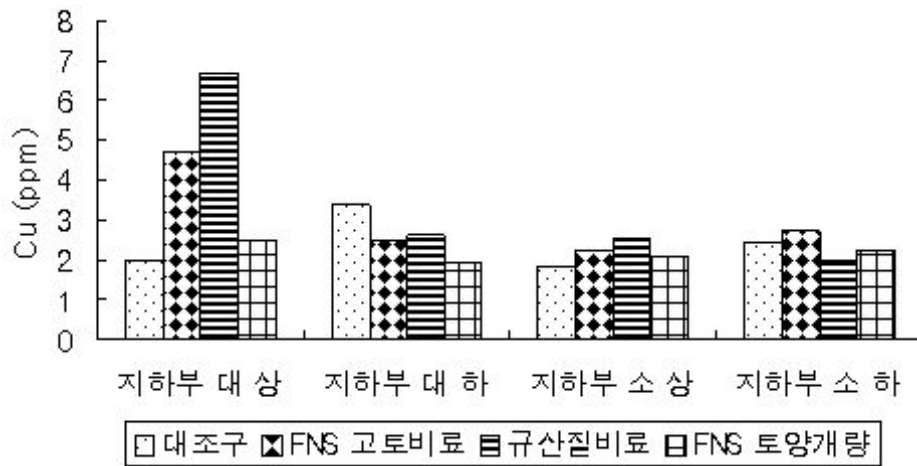


Fig. 4-27. 무 식물체 지하부 Cu 분석결과

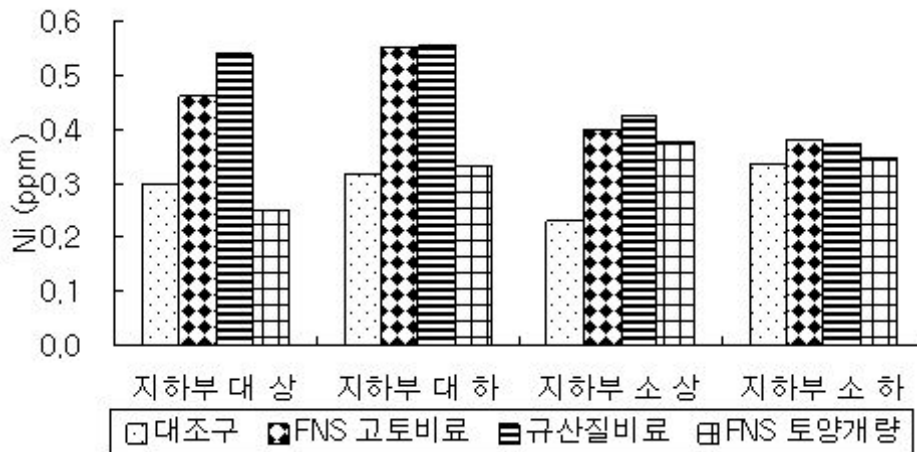


Fig. 4-28. 무 식물체 지하부 Ni 분석결과

다. 토양화학성

(1) 재배 후 토양의 화학적 특성 분석결과

상추와 무의 재배시험 후 토양의 화학적 특성 분석결과는 Table 4-40.과 Table 4-41.과 같이 나타났다. 상추와 무의 재배시험 토양 모두 av.P₂O₅는 감소하였고, EC, Ca, Mg, Na, CEC 모두 증가하였다.

Table 4-40. 상추 재배 후 토양의 화학적 특성 분석

Treatment	pH (1:5)	EC (dS/m)	av.P ₂ O ₅ (ppm)	K	Ca	Mg	Na	CEC
대조구	5.28	0.45	174.30	0.834	4.761	1.123	0.162	13.516
FNS 고토비료	5.19	0.54	179.18	0.779	3.836	1.455	0.150	13.186
규산질비료	5.26	0.53	152.25	0.959	5.217	1.246	0.195	14.914
FNS 토양개량	5.61	0.44	167.78	0.872	5.653	1.720	0.155	14.669

상추재배 후 토양에서는 FNS 토양개량비료 처리구만 pH가 증가되었다. 재배 후 토양에서 EC, Ca, Mg, Na, CEC 모두 증가되었으며, av.P₂O₅만 감소 되었다. K는 대조구와 FNS 고토비료 처리구에서는 감소하고 규산질비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서는 증가하였다.

Table 4-41. 무 재배 후 토양의 화학적 특성 분석

Treatment	pH (1:5)	EC (dS/m)	av.P ₂ O ₅ (ppm)	K	Ca	Mg	Na	CEC
대조구	5.46	0.91	167.40	1.017	8.500	2.068	0.314	16.409
FNS 고토비료	5.44	1.15	169.05	0.898	7.217	2.309	0.267	15.531
규산질비료	5.46	1.20	165.32	0.893	7.733	1.754	0.294	15.625
FNS 토양개량	5.89	1.22	168.97	1.018	8.267	2.608	0.324	16.213

무재배 후 토양에서는 대조구와 모든 처리구에서 av.P₂O₅만 감소 되었고 pH, EC, K, Ca, Mg, Na, CEC 모두 증가하였다.

(2) 재배 후 토양의 중금속 함량 분석결과

상추와 무의 재배 시험 후 토양의 중금속 함량 분석결과는 Table 4-42.와 Table 4-43.과 같이 나타났다.

Table 4-42. 상추 재배 후 토양의 중금속 함량 분석

Treatment	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	------(ppm)-----							
대조구	0.306	0.282	0.792	24.80	2.153	1.177	13.40	18.45
FNS 고토비료	0.255	0.245	0.849	25.75	1.802	1.193	13.53	17.95
규산질비료	0.284	0.227	0.697	22.15	2.233	1.100	11.85	16.13
FNS 토양개량	0.225	0.234	0.954	22.32	2.303	1.302	11.41	16.00

Table 4-43. 무 재배 후 토양의 중금속 함량 분석

Treatment	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	------(ppm)-----							
대조구	0.229	0.347	0.667	16.15	1.689	1.233	6.922	16.82
FNS 고토비료	0.170	0.278	0.666	16.68	1.992	1.288	7.637	17.93
규산질비료	0.190	0.167	0.826	17.15	1.930	1.228	7.807	18.20
FNS 토양개량	0.173	0.242	0.857	15.65	2.183	1.528	7.260	15.97

작물재배 후 공통적으로 대조구에서는 As, Cd가 높게나오고, FNS 토양개량비료 처리구에서는 Cr, Hg, Ni가 높게 나왔으며, 규산질비료 처리구에서는 Pb가 높게나왔으나 대조구 토양의 중금속 함량과 많은 차이는 없었다.

4. 연구결과 요약

본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료)와 기존 규산질비료를 비교하여 상추와 무에 대한 재배 효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 수량조사

재배조건에 따른 수확기의 상추와 무의 생육특성을 보았을 때 대조구에 비해 처리구에서 생육이 증가되는 현상을 보였다.

나. 무기성분 분석

상추와 무의 지상부 식물체 무기물 함량과 중금속 함량은 처리구와 대조구 모두 유사한 경향을 보였다. Ni함량도 대조구와 처리구 모두 유사하게 나타났고 양분이상이나 비해는 보이지 않았다. 분석결과 Hg이 대조구와 처리구 모두에서 검출되는데 이는 토양에서 기인한 것으로 보이며 추가적인 분석과 시험이 요구되었다.

다. 토양화학성

(1) 재배 후 토양의 화학적 특성 분석결과

상추재배 후 토양에서는 FNS 토양개량비료 처리구만 pH가 증가되었다. 재배 후 토양에서 EC, Ca, Mg, Na, CEC 모두 증가되었으며, av.P₂O₅만 감소 되었다. K는 대조구와 FNS 고토비료 처리구에서는 감소하고 규산질비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서는 증가하였다.

무재배 후 토양에서는 대조구와 모든 처리구에서 av.P₂O₅만 감소 되었고 pH, EC, K, Ca, Mg, Na, CEC 모두 증가하였다.

상추와 무 재배시험 후 두 토양 모두 EC, Ca, Mg, Na, CEC가 증가 하였다.

(2) 재배 후 토양의 중금속 함량 분석결과

작물재배 후 공통적으로 대조구에서는 As, Cd가 높게나오고, FNS 토양개량비료 처리구에서는 Cr, Hg, Ni가 높게 나왔으며, 규산질비료 처리구에서는 Pb가 높게나왔으나 대조구 토양의 중금속 함량과 많은 차이는 없었다.



Fig. 4-28. 기비 처리 및 두둑 만들기



Fig. 4-29. 수확조사

IV. 개발된 비료의 배추에 대한 생육효과

1. 서론

2008년 국내 최초로 전라남도 광양시에 페로니켈 제련소가 완공되어 페로니켈(Ferro-Nickel)이 생산되고 있으며, 이 과정에서 생성되는 암석성분의 부산물을 페로니켈슬래그(Ferro-Nickel Slag)라 한다. 페로니켈슬래그(FNS)는 천연 사문석과 화학적 조성이 유사하고, 기존의 슬래그보다 염기도가 낮아 농업적 이용가능성이 높다.

따라서, 본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료)와 기존 규산질비료를 비교하여 배추 재배 효과를 조사한 결과는 다음과 같다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

(1) 공시작물 : 강력여름 배추 (Chinese cabbage : *Brassica juncea var. integrifolia*)

(2) 공시비료 : FNS 고토비료, 규산질비료, FNS 토양개량비료

Table 4-44. 공시 비료의 종류 및 화학성분 함량

종류	가용성 규산	구용성 고토	알카리분 (%)	가용성 석회	구용성 인산	수용성 규산

대 조 구	-	-	-	-	-	-
FNS 토양개량	26.3	9.8	49.1	22.0	-	-
기존규산질비료	28.3	3.5	43.9	34.5	-	-
FNS 고토비료	-	60	-	-	-	-

1) 모든 공시비료는 전량 기비 처리함.

(3) 공시 토양

배추 재배시험은 전라남도 순천시 서면 지분리에 위치한 순천대학교 부속농장에서 실시였고, 토양의 이화학적 특성은 Table 2와 같다.

Table 4-45. 공시 토양의 이화학적 특성.

pH (1:5)	EC (dS m ⁻¹)	T-N (%)	O.M (%)	Av.P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)					
					K	Ca	Mg	Na	CEC
5.38	0.295	0.189	4.26	517.7	0.85	2.95	0.86	0.11	6.09

나. 시비관리

페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 비료에 따른 배의 생육 특성을 Fig. 1.에서 보는 바와 같이 총 12개 시험구로 구분하였으며, 각 시험구는 각 처리구간에 영향이 최대한 적도록 분할구배치법으로 3반복하였다. FNS 토양개량비료 1200 g, FNS 고토비료 180 g, 기존 규산질비료 1200 g을 시비하였다.

상기 조건하에서 페로니켈슬래그를 이용하여 제조된 비료와 이미 시판중인 비료의 종류에 따른 배추의 생육특성, 비료의 종류에 따른 배추의 무기성분 및 중금속 특성, 비료의 종류에 따른 토양의 무기성분 및 중금속 특성을 각각 조사하였다.

FNS 고토비료	규산질비료	대조구
FNS 토양개량	FNS 고토비료	규산질비료
대조구	FNS 토양개량	FNS 고토비료
규산질비료	대조구	FNS 토양개량

Fig. 4-30. 배추재배 시험구 배치 모식도.

(1) 비료의 종류에 따른 배추의 생육 특성

비료의 종류에 따른 배추의 생육특성은 생육기의 생체중, 길이, 엽폭 및 엽수를 조사하였고, 수확기에는 생체중, 구폭, 구고, 결구긴도를 조사하였다.

(2) 비료의 종류에 따른 배추의 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 배추의 부위별 무기성분 및 중금속 특성은 생육기인 배추의 지상부와 지하부, 그리고 수확기 배추에서는 내엽, 외엽 및 뿌리를 각각 조사하였다. 무기성분은 T-N,

T-P, SiO₂, K₂O, CaO, MgO 및 Na₂O 함량을 조사하였고, 중금속은 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn 및 Ti 함량을 조사하였다.

(3) 비료의 종류에 따른 수확기 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 수확기 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성은 배추 수확 후 토양중 pH, EC, T-N, T-P, SiO₂, K, Ca, Mg, Na 및 CEC와 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb 및 Zn 함량을 조사하였다.

다. 경종내용 요약

- (1) 2009년 9월 6일 : 두둑 만들기, 기비
- (2) 2009년 9월 14일 : 정식
- (3) 2009년 10월 16일 : 생육조사
- (4) 2009년 12월 2일 : 수확 및 수량구성요소 조사

라. 분석방법

토양의 이화학적성분 분석은 농촌진흥청 농업과학기술원의 토양 및 식물체분석법에 준하여 pH는 초자전극법, EC는 EC meter (Orion, Model 160, Germany)로 분석하였으며, T-N은 Kjeldahl법, 유효규산은 NaOAc법, 치환성 양이온은 1N-Ammonium acetate (pH 7.0) 침출법으로 각각 분석하였다. 토양 중 중금속 분석은 가용성 침출액으로 널리 사용되는 0.1N-HCl을 사용하여 30℃에서 1시간 침출하여 여과한 후 Inductively coupled plasma (ICP) spectrometer [Atomscan25 (TJA), OPTIMA 5300DV (Perkin elmer)]를 사용하였다.

식물체 분석을 위한 시료는 dry oven 80℃에서 건조하여 40 mesh 이하로 분쇄한 후 사용하였다. 식물체 분석은 농업과학기술원의 토양 및 식물체분석법에 준하여 시료를 습식분해액으로 분해시킨 여액을 필요에 따라 희석하여 T-N은 Kjeldahl법, SiO₂는 분해후 여과하여 여과지에 남은 성분을 회화로에 넣고, 600℃에서 향량의 무게가 될 때까지 회화시켰다. K₂O, CaO, MgO, Na₂O 및 중금속은 H₂SO₄ + H₂O₂ 법으로 습식 분해 후 Inductively coupled plasma (ICP) spectrometer [OPTIMA 5300DV (PerkinElmer)] 및 ICP-MS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 생육 특성

배추의 생육 시기별 전경과 생육비교는 Fig. 4-31, Fig. 4-32.에서 보는 바와 같다.



Fig. 4-31. 생육 시기별 배추전경



Fig. 4-32. 비료처리에 따른 배추의 생육 비교.

배추의 생육기와 수확기의 생육 비교는 Table 4-46, Table 4-47.에서 보는 바와 같다. 생육 중기의 대조구 배추한포기의 지상부 생체중은 353.33g인데 FNS 토양개량비료 처리구는 612.48g으로 대조구에 비해 73.3% 증가하였고, 다른 생육상태도 대조구에 비해 모든 처리구가 우월하였다.

그리고 수확기의 대조구 배추한포기의 주중은 3.92kg인데 규산질비료 처리구는 26.0% 증가한 4.94kg으로 나타났으며, 결구긴도는 대조구에서 10.73이지만 FNS 토양개량비료 처리구에서는 21.1% 우월한 13.00으로 나타났다. 구폭, 구고 또한 대조구에 비해 FNS 토양개량비료 처리구에서 우월하게 나타났다.

Table 4-46. 생육기 배추의 생육조사

처리구	생체중 (g/plant)		길이 (cm)		엽폭	엽수
	지상부	지하부	지상부	지하부		
대조구	353.33	7.00	29.83	20.50	21.67	20.50
FNS 토양개량비료	612.48	12.27	32.00	20.67	25.67	24.00
규산질비료	545.72	9.20	33.67	51.42	23.00	22.67
FNS 고토비료	523.33	9.33	29.67	20.42	21.67	21.67

Table 4-47. 수확기 배추의 생육조사

처리구	생체중 (kg/plant)		구폭 (cm)	구고 (cm)	결구긴도
	주중	구중			
대조구	3.92	2.41	16.97	27.63	10.73
FNS 토양개량비료	4.88	3.12	18.70	28.90	13.00
규산질비료	4.94	3.10	18.67	28.43	12.97
FNS 고토비료	4.33	2.73	17.97	26.83	11.95

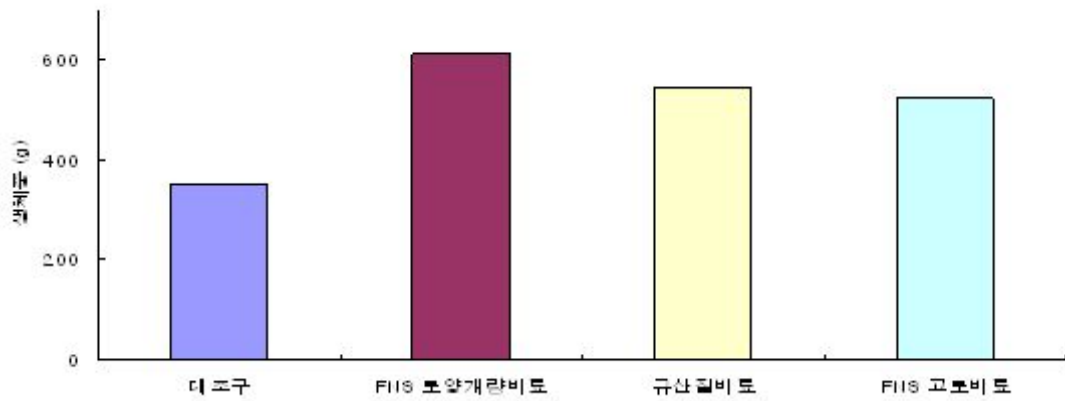


Fig. 4-33. 생육기 배추의 지상부 생체중(g/plant)

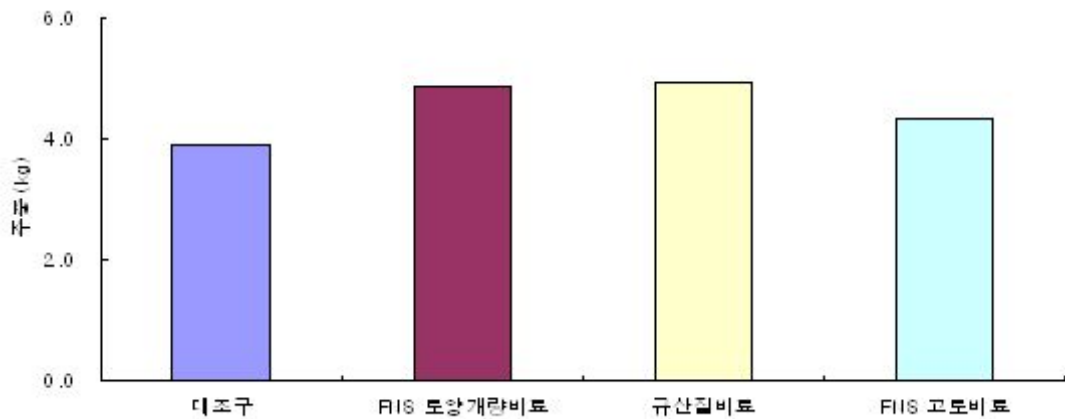


Fig. 4-34. 수확기 배추의 주중(kg/plant)

나. 무기성분 및 중금속 특성

(1) 배추의 무기성분 함량

비료의 종류에 따른 배추의 생육기와 수확기의 무기성분 함량은 Table 4-48, Table 4-49.에서 보는 바와 같다. 배추의 무기성분 함량은 전반적으로 유사한 경향이 있었으나, 생육기의 규산질비료 처리구 지상부에서 SiO_2 가 높게 나타나고, FNS 토양개량비료 처리구의 지상부에서는 K_2O 가 높게 나타났다.

수확기에는 생육기에 비해 배추의 무기성분 함량이 낮아지는 현상을 보였으나, 뿌리에서는 대조구 및 모든 처리구에서 Na_2O 가 증가 하였다. 수확기 T-N은 규산질비료와 FNS 고토비료 처리구의 외엽에서 높게 나타나고, CaO는 규산질비료 처리구 외엽에서, MgO는 FNS 토양개량비료와 FNS 고토비료 처리구의 외엽에서 높게 나타났다.

Table 4-48. 생육기 배추의 무기성분 함량

처 리 구		T-N	T-P	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O
		(%)						
대조구	지상부	4.810	0.987	0.490	3.804	1.388	0.228	0.412
	지하부	3.143	0.789	1.064	2.735	0.540	0.196	0.285
FNS 토양개량비료	지상부	4.759	0.931	0.290	4.177	0.977	0.188	0.370
	지하부	2.862	0.703	0.524	2.380	0.491	0.205	0.331
규산질비료	지상부	4.502	0.914	1.288	3.873	1.547	0.275	0.352
	지하부	2.879	0.751	1.839	2.646	0.508	0.268	0.476
FNS 고토비료	지상부	4.420	0.768	0.331	3.595	1.058	0.156	0.215
	지하부	3.150	0.765	0.569	3.273	0.533	0.179	0.387

Table 4-49. 수확기 배추의 무기성분 함량

처 리 구		T-N	T-P	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O
		(%)						
대조구	내엽	3.168	0.485	0.067	2.725	0.507	0.149	0.216
	외엽	3.209	0.451	0.223	3.172	1.332	0.189	0.412
	뿌리	1.960	0.485	0.227	1.718	0.460	0.125	0.526
FNS 토양개량비료	내엽	2.996	0.512	0.090	2.470	0.522	0.159	0.191
	외엽	3.069	0.452	0.140	3.024	1.422	0.247	0.385
	뿌리	1.861	0.587	0.176	1.781	0.494	0.131	0.530
규산질비료	내엽	3.185	0.518	0.063	2.633	0.532	0.152	0.186
	외엽	3.332	0.394	0.201	3.061	1.527	0.199	0.382
	뿌리	1.956	0.400	0.207	1.802	0.508	0.126	0.537
FNS 고토비료	내엽	3.183	0.492	0.078	2.451	0.500	0.159	0.186
	외엽	3.314	0.413	0.190	3.022	1.488	0.244	0.397
	뿌리	1.984	0.497	0.198	1.615	0.456	0.128	0.539

(2) 배추의 중금속 함량

배추의 생육기와 수확기의 중금속 함량은 Table 4-50, Table 4-51.에서 보는 바와 같다.

중금속 함량은 전체적으로 생육기보다 수확기에 감소하였다. 모든 처리구에서는 Ni 함량이 생육기보다 수확기에 감소하였으나, 대조구의 지상부에서는 증가하는 현상이 나타났다. 수확기에는 FNS 토양개량비료 처리구 뿌리의 Ni함량이 대조구 뿌리의 Ni함량보다 높지만, 내엽에서는 FNS 토양개량비료 처리구 뿐만 아니라 다른 모든 처리구에 비해서도 대조구의 Ni함량이 높게 나타났다.

Table 4-50. 생육기 배추의 중금속 함량

(*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하)

처 리 구		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Ti
		(mg kg ⁻¹)								
대조구	지상부	ND	ND	ND	7.16	ND	1.83	1.46	45.14	12.28
	지하부	0.12	0.55	9.83	6.18	ND	2.59	ND	38.35	78.16
FNS 토양개량비료	지상부	ND	ND	0.16	6.09	ND	ND	ND	66.87	19.29
	지하부	ND	0.45	12.20	23.78	ND	3.71	ND	78.00	86.08
규산질비료	지상부	0.29	0.24	0.68	3.69	ND	1.01	ND	37.65	11.58
	지하부	ND	0.89	15.18	9.77	ND	3.94	ND	48.74	118.81
FNS 고토비료	지상부	ND	0.88	1.87	3.09	ND	ND	ND	56.03	6.31
	지하부	ND	ND	8.80	9.97	ND	2.27	2.09	83.86	42.51

Table 4-51. 수확기 배추의 중금속 함량

(*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하)

처 리 구		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Ti
		(mg kg ⁻¹)								
대조구	내엽	0.40	0.05	ND	4.23	ND	3.02	14.49	32.15	1.90
	외엽	ND	0.27	0.59	4.03	ND	2.15	ND	32.46	7.47
	뿌리	ND	0.34	1.11	5.00	ND	1.52	4.49	51.24	18.81
FNS 토양개량비료	내엽	ND	ND	2.42	3.21	ND	1.37	4.72	35.67	1.31
	외엽	ND	0.27	0.59	4.03	ND	2.15	ND	32.46	7.47
	뿌리	ND	1.16	1.05	5.36	ND	3.40	ND	35.83	19.04
규산질비료	내엽	ND	0.27	ND	4.09	ND	0.91	1.88	45.37	0.77
	외엽	ND	0.47	1.18	4.16	ND	1.69	0.16	33.35	8.87
	뿌리	0.05	1.06	ND	5.00	ND	1.36	ND	38.49	23.91
FNS 고토비료	내엽	ND	ND	0.75	4.25	ND	2.23	0.52	44.03	0.93
	외엽	0.38	ND	2.46	2.43	ND	3.01	1.65	43.05	6.60
	뿌리	0.39	1.10	1.50	5.98	ND	2.15	3.72	44.77	18.52

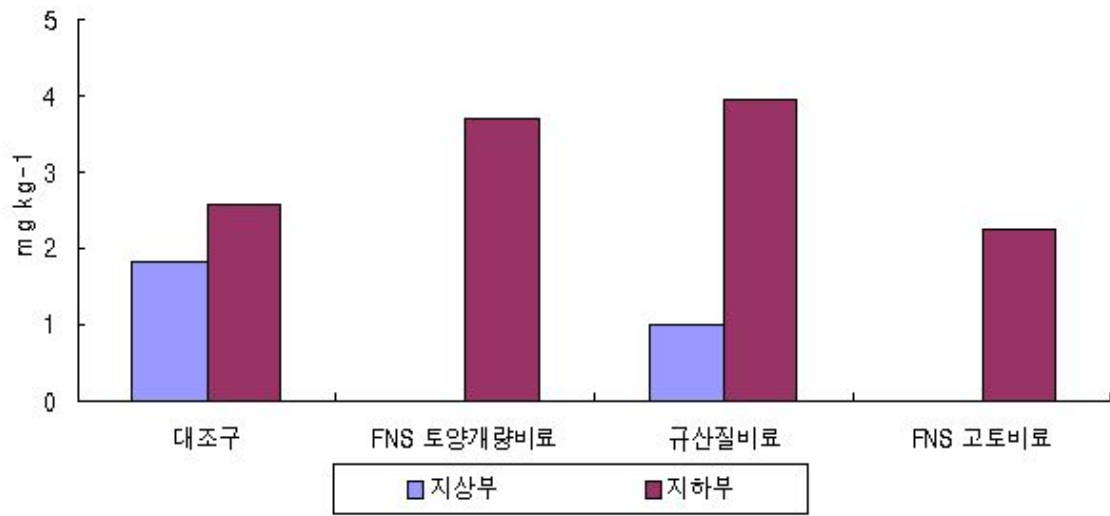


Fig. 4-35. 생육기 배추 부위별 Ni 함량

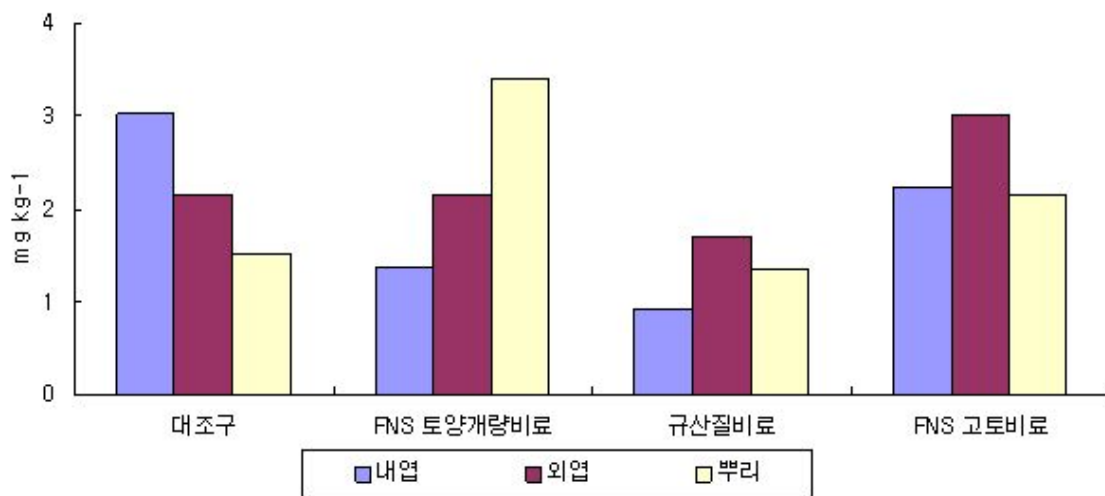


Fig. 4-36. 수확기 배추 부위별 Ni 함량

다. 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

수확기 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성은 Table 4-52. Table 4-53.에서 보는 바와 같다.

공시토양의 이화학적 특성은 생육시험 전보다 생육시험 후에 EC와 T-N이 모두 증가 하였고, CEC는 대조구에서만 증가 하였다. 중금속 함량은 대조구나 처리구 모두 유사하며, Ni함량 역시 유사하게 나타났다.

Table 4-52. 수확기 토양의 이화학적 특성

처리구	pH	EC	T-N	T-P	SiO ₂	K	Ca	Mg	Na	CEC
	(1:5)	(dS m ⁻¹)	(%)		(mg kg ⁻¹)		(cmol ⁺ kg ⁻¹)			
대조구	5.337	1.323	0.292	0.122	131.72	0.669	2.809	0.860	0.493	12.5
FNS 토양개량비료	5.127	1.167	0.286	0.138	123.18	0.571	2.903	0.372	0.11	6.09
규산질비료	5.007	1.595	0.306	0.130	198.52	0.850	0.939	12.669	0.11	6.09
FNS 고토비료	4.997	1.093	0.299	0.157	92.58	0.584	2.807	0.275	0.11	6.09

Table 4-53. 수확기 토양의 중금속 특성

처리구	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(mg kg ⁻¹)							
대조구	0.028	ND	ND	ND	0.392	27.307	ND	72.886
FNS 토양개량비료	0.013	ND	ND	ND	ND	26.079	ND	68.044
규산질비료	0.036	0.004	ND	ND	ND	27.269	ND	72.905
FNS 고토비료	0.035	ND	ND	ND	ND	26.013	ND	70.019

4. 연구결과 요약

본 시험은 배추생육에서 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료의 시비에 의한 비료효과와 비해 발생 여부 등을 조사하기 위해 실시하였고, 그 결과는 다음과 같다.

가. 생육특성

생육기, 수확기 모두 대조구에 비해 모든 처리구에서 생육이 우월하였다. 생육기의 지상부 생체중은 FNS 토양개량비료 처리구가 대조구에 비해 73.3% 증가하였다.

수확기의 주중은 규산질비료 처리구가 대조구보다 26.0% 증가하였으며, 결구긴도는 대조구보다 FNS 토양개량비료 처리구에서 21.1% 더 우월한 것으로 나타났다. 구폭, 구고 또한 대조구에 비해 FNS 토양개량비료 처리구에서 우월하게 나타났다.

나. 무기성분 및 중금속 특성

생육기에 비해 수확기에 배추의 무기성분 함량이 낮아지는 현상을 보였으나, 뿌리에서는 대조구 및 모든 처리구에서 Na_2O 가 증가 하였다.

중금속 함량도 전체적으로 생육기보다 수확기에 감소하였다. 모든 처리구에서는 Ni 함량이 생육기보다 수확기에 감소하였으나, 대조구의 지상부에서는 증가하는 현상이 나타났다. 수확기에는 FNS 토양개량비료 처리구 뿌리의 Ni함량이 대조구 뿌리의 Ni함량보다 높지만, 내엽에서는 FNS 토양개량비료 처리구 뿐만 아니라 다른 모든 처리구에 비해서도 대조구의 Ni함량이 높게 나타났다. 식물체 중금속 함량에서 대조구나 각 처리구의 비료종류에 따른 어떠한 경향을 보이지는 않았다.

다. 수확기 토양의 이화학적 특성 및 중금속 특성

공시토양의 이화학적 특성은 생육시험 전보다 생육시험 후에 EC와 T-N이 모두 증가 하였으며, CEC는 대조구에서만 증가 하였다. 중금속 함량은 대조구나 처리구 모두 유사하며, Ni함량 역시 유사하게 나타났다.

라. 비해

본 연구결과 FNS를 이용한 토양개량비료 및 FNS 고토비료는 배추재배에서 비해를 보이지 않았으며 시비효과도 양호하였다.

V. 개발된 비료의 당근에 대한 생육효과

1. 서론

국내 페로니켈슬래그(FNS)의 주요성분은 SiO_2 54%, MgO 35%으로 사문석(Serpentine)과 유사하여 농업적으로 이용가치가 높으며, 염기도가 기존의 슬래그보다 상대적으로 낮아 화학적으로 안정하기 때문에 재활용 가능성이 높은 슬래그이다. 페로니켈슬래그(FNS)의 비료성분 용출을 위하여 인광석과 소석회를 개질로 고온소성을 하여 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료를 제조하였다. 그 결과 비료성분량은 FNS 규인비료에서 가용성 규산 29.2%, 구용성 고토 14.9%, 가용성석회 29.0%, 알카리분 47.8%로 나타났고, FNS 토양개량비료에서는 가용성 규산 26.3%, 구용성 고토 9.8%, 가용성석회 22.0%, 알카리분 49.1%로 나타났다.

따라서 페로니켈(Ferro-Nickel) 제련산업의 부산물인 페로니켈슬래그(Ferro-Nickel Slag)를 이용하여 기존 규산질비료 공정규격에 만족하는 비료를 제조할 수 있을 것으로 판단되어 그에 따른 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료를 제조하고, 당근에서의 생육효과와 비해 등을 조사하고 그 결과를 나타내었다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

- (1) 공시 작물 : 당근
- (2) 공시 비료 : FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 규산질비료

나. 재배관리

- (1) 시험 재배지 : 전라남도 순천시 서면 순천대학교 부속농장내 비닐온실
- (2) 전체 포장 면적 : $75\text{m}^2(3 \times 25\text{m})$
- (3) 각 처리구 면적 : $3.5\text{m}^2(0.5 \times 7\text{m}) \times 3\text{반복}$

Table 4-54. 공시 비료의 종류 및 화학성분 함량

종류	가용성 규산	구용성 고토	알카리분	가용성 석회	구용성 인산	수용성 규산
	----- (%) -----					
대 조 구	-	-	-	-	-	-
FNS 토양개량	26.3	9.8	49.1	22.0	-	-
FNS 규인비료	28.3	11.1	-	-	13.1	-
기준규산질비료	28.3	3.5	43.9	34.5	-	-

1) 모든 공시비료는 전량 기비 처리함.

다. 시비관리

당근의 생육기간동안 필요한 시비량을 구하기 위하여, 농업과학기술원 2006년 작물별 시비처방기준(개정판 p.85)을 참고하여 표준시비량(당근-평단지기준)을 구하였고, 규산질비료의 시비량은 석회실량을 기준으로 하여 대체하였다. Table 4-55.와 같이 실제 시비량(kg/75m²)을 계산 후 살포하였다.

Table 4-55. 실제 시비량

전체면적(kg/75m ²)	기 비	추 비	비 고
N	0.6	2.2	요소
P ₂ O ₅	1.2	0.0	MAP
K ₂ O	1.3	0.7	질산칼륨
퇴구비	152		

라. 경종내용 요약

- (1) 2010년 8월 30일 : 기비
- (2) 2010년 9월 14일 : 퇴비
- (3) 2010년 9월 18일 : 파종 및 실험전 토양 Sampling
- (4) 2010년 10월 24일 : 식물체 sampling (뿌리장 : 5cm, 지경 : 0.5cm)
- (5) 2010년 12월 18일 : 1차 수확 및 토양 Sampling
- (6) 2010년 12월 30일 : 2차 수확

마. 분석방법

토양시료와 식물체시료의 채취 및 분석은 농촌진흥청의 토양화학성분 분석방법에 준하여 다음과 같이 실시하였다.

(1) 토양

토양의 화학성을 분석하기 위하여 채취한 토양시료를 그늘에서 풍건, 분쇄 후 2mm 체 통과한 것을 분석시료로 사용하였다.

pH와 EC는 풍건토 10g을 100ml 비커에 취하여 증류수 50ml을 가하여 1시간 진탕(160회/min) 시킨 후 30분간 방치한 다음 pH meter(Mettler Toledo S40)와 EC meter(Mettler Toledo S47-K)로 측정하였다.

T-N은 토양시료 0.5g을 황산염혼합분말 1.5g과 농황산(Conc. H_2SO_4) 3~5ml을 가하여 Block digester를 이용하여 시료가 무색이 될 때까지 분해한 후 분해관의 표선까지 눈금을 맞추고 질소자동분석기(Gerhardt autosampler Vapodest 50 carouse)로 측정하였다.

O.M(토양유기물)은 Tyurin법으로 토양시료 0.1g(200mesh 통과)을 250ml을 삼각 flask에 취하고 10ml의 0.4N-중크롬산칼리황산혼합용액을 가한 다음 소형 여두를 덮고 200℃ 정도의 전열판에서 가열하여 기포가 발생하기 시작 할 때부터 정확히 5분간 끓인 다음 흐르는 물에 냉각 시키고 여두에 묻어 있는 중크롬산칼리황산혼합용액을 적은 양의 증류수로 씻어 내린 다음 증류수 약 150ml을 가하였다. 약 5ml의 85% H_3PO_4 과 diphenylamine(지시약) 5~6방울을 가하고 0.2N 황산제1철암모늄용액으로 적정하였고, 액색이 주황색으로부터 남청색을 거쳐 담록색으로 될 때를 적정의 종말점으로 하였다.

Av. P_2O_5 (유효인산)는 Lancaster법으로 토양 5g에 침출액 20ml을 넣고 10분간 진탕한 후 No.2여지로 여과하였다. 표준용액과 여과한 시료액 3ml을 시험관에 넣고 조작액(Ammonium paramolybdate 혼합용액) 6ml 넣은 다음 1-amino-2-naphtol-4-sulfonic acid 용액을 가하여 잘 혼합한 다음 30℃에서 30분간 발색시켜 흡광도(UV Spectrophotometer : UV2550PC)로 파장 660nm에서 측정하였다.

풍건토양 5g을 100ml 삼각 flask에 넣고 1N- NH_4OAc (침출액, pH 7.0) 50ml을 가하여 30분간 진탕한 다음 pH를 소수점 둘째자리까지 정확히 측정하고 그 값을 계산하여 C.E.C(염기치환용량)를 구하였다.

(2) 식물체

시료 1g을 100ml 분해용 flask에 넣고 Conc. HNO₃ 5ml을 가하여 시료가 고르게 묻도록 적신 후 처음에는 서서히 가열하다가 차츰 온도를 올려 180~200℃에서 가열건조 시키고, 이것을 냉각 후 Turnary Solution(HNO₃ : H₂SO₄ : HClO₄ = 10 : 1 : 4 (v/v)) 10ml을 가하고, 다시 200℃ 전열판에서 가열하여 H₂SO₄ 및 HClO₄의 흰 연기를 어느 정도 날려 보낸 후 분해액이 백색이 되거나 갈색으로 투명하게 되면 분해를 멈추었다. 냉각시킨 후 뜨거운 물을 가해 100ml mes flask에 No.6 여지로 여과하고 뜨거운 물로 분해 flask를 policeman을 사용하여 깨끗이 씻어 여과하였다. 여액은 mes flask에 취하여 K, Ca, Mg, Na, 중금속(As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)을 유도결합플라즈마발광분석기(ICP-OES : Optima 5300DV PerkinElmer)로 측정하였다.



Fig. 4-37. 재배지 전경

3. 결과 및 고찰

가. 생육조사 결과

수확기 수량구성요소 및 생산량은 Table 4-56.과 같다. FNS 토양개량비료를 시비한 처리구에서는 근장, 평균 근중, 생산량이 높게 나오고, 규산질비료를 시비한 처리구에서는 엽수, 근장, 평균 근중, 생산량이 높게 나오는 유의성을 보였다. 그러나 엽장과 엽중에서는 유의성을 나타내지 않았다. 전체적으로 생산량은 FNS 토양개량비료 > 규산질비료 > FNS 규인비료 > 대조구 순으로 나타났으며, 처리구에서 대조구보다 높게 나타나는 경향을 보였다.

Table 4-56. 수확조사

	엽수 (ea)	엽장 ----- (cm)	근장 -----	근경 ----- (g)	엽중 -----	평균근중 ---- (kg/10a)	생산량 ---
Control	10.55	49.60	19.00	4.35*	62.25	156.45*	2404.84
FNS 토양개량	11.52	47.99	20.36*	4.22	63.90	153.34*	2590.09*
FNS 규인비료	11.41	47.72	19.59	4.17	60.40	141.93	2506.11
규산질비료	12.57*	48.26	19.95*	4.23	61.78	159.26*	2528.93*
LSD0.05	1.042	2.066	0.667	0.142	7.883	9.998	121.67

나. 무기성분 및 중금속 특성

(1) 생육시기별 부위별 식물체 무기성분 함량은 Table 4-57.~Table 4-59.과 같다. 10월 24일과 12월 18일 채취한 당근 엽의 무기성분(Table 4-57. Table 4-58.)은 유사한 경향을 나타내지만, 당근뿌리의 무기성분(Table 4-57. Table 4-58.)은 차이를 보이고 있다. 이것은 당근 뿌리의 생육상태의 격차에 의한 것으로 보인다. FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 규산질비료를 살포한 처리구와 대조구에서 식물체의 무기성분이 유사한 경향을 나타내는 것으로 보아 특이사항은 관찰할 수 없었다.

12월 18일 채취한 당근 뿌리의 무기성분 값(Table 4-59.)을 보면 껍질보다 당근 내부에서 높게 나타나는 것으로 보아 양분의 이동이 중심부로 일어나는 것을 볼 수 있었다.

Table 4-57. 당근 뿌리의 무기성분(Sampling : 10월 24일)

(%)	뿌 리				엽			
	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
Control	0.43	2.52	0.25	0.84	1.50	2.71	0.50	0.92
FNS 토양개량	0.48	2.53	0.28	0.76	1.66	2.76	0.53	0.90
FNS 규인비료	0.47	2.48	0.27	0.73	1.77	2.70	0.50	0.77
규산질비료	0.47	2.62	0.26	0.99	1.75	2.78	0.52	0.99

Table 4-58. 당근 뿌리의 무기성분(Sampling : 12월 18일)

(%)	뿌 리				엽			
	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
Control	0.28	1.52	0.13	0.25	1.53	2.16	0.39	0.87
FNS 토양개량	0.27	1.50	0.12	0.32	1.57	2.18	0.33	1.57
FNS 규인비료	0.26	1.53	0.13	0.38	1.56	3.37	0.39	1.17
규산질비료	0.25	1.51	0.12	0.43	1.46	3.16	0.46	1.45

Table 4-59. 당근 뿌리의 무기성분(Sampling : 12월 30일)

(%)	겉 질				내 부			
	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
Control	0.21	2.35	0.12	0.33	0.33	3.12	0.22	0.32
FNS 토양개량	0.23	2.35	0.11	0.25	0.43	3.36	0.24	0.40
FNS 규인비료	0.22	2.08	0.11	0.30	0.39	3.45	0.23	0.45
규산질비료	0.22	1.97	0.11	0.32	0.37	3.33	0.22	0.37

(2) 생육시험 전·후 공시토양의 특성을 알기위해 이화학적 검사 결과는 Table 4-60.과 같다. 생육시험 전·후 공시토양의 이화학적 특성변화는 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있어 특이사항은 관찰할 수 없었다.

Table 4-60. 생육시험 전·후 공시토양의 화학적 특성 분석결과

처 리 구	pH (1:5)		EC (dS/m)		Av-P ₂ O ₅ (mg/kg)		CEC (cmol+/kg)		OM (%)	
	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후
	Control	5.82	5.89	1.57	0.79	1177	1243	15.84	15.22	4.12
FNS 토양개량	6.53	6.58	2.14	1.04	1175	1242	17.78	15.51	4.52	4.33
FNS 규인비료	6.24	6.21	2.44	0.77	1830	1691	15.90	14.21	4.41	3.83
규산질비료	5.85	5.75	2.09	0.89	1159	1250	15.06	14.66	5.19	4.89

(3) 생육시험 전·후 공시토양의 중금속 함량을 알기위해 분석결과는 Table 4-61.과 같다. 생육시험 전·후 공시토양의 중금속 함량은 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다. Ni의 경우 FNS 토양개량비료와 FNS 규인비료 처리구에서 대조구 보다 높게 나타났으나 생육시험 전·후 처리구나 대조구에서 변화의 차이를 보이지는 않았다.

Table 4-61. 생육시험 전·후 공시토양의 중금속 함량

(mg/kg)	As		Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후
	Control	1.35	0	0.13	0.12	14.23	14.43	0.84	0.89	5.30	5.27	32.27
FNS 토양개량	0.45	1.02	0.04	0.13	12.83	11.60	1.18	1.04	4.81	4.36	33.77	34.03
FNS 규인비료	0.21	0.42	0.12	0.13	12.00	11.23	1.15	1.07	4.74	4.09	32.47	27.50
규산질 비료	0.21	0.52	0.14	0.11	13.53	14.67	0.93	0.97	6.58	7.08	32.73	32.80

(4) 생육시기별 부위별 식물체 중금속 함량은 Table 4-62. ~ Table 4-64.와 같다. 식물이 흡수 및 이용하는 양은 적으나 식물의 생리대사에 필수적인 무기원소에는 Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Co 등이 있으며, 보통 건조식물체에 Cu는 2~20ppm, Zn은 10~100ppm 정도 함유하고 있다. Cu와 Zn이 뿌리보다 엽에서 높게 나타났으나 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다(Table 4-62. Table 4-63.).

Table 4-62. 생육 시기별 당근 뿌리의 중금속 함량

(mg/kg)	10월 24일 (뿌리)						12월 18일 (뿌리)					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Control	0.53	0.17	11.09	2.23	0.43	48.27	0.34	0.05	6.71	1.05	0.51	24.15
FNS 토양개량	0.62	0.21	10.53	2.05	0.27	47.20	0.37	0.23	6.15	1.31	0.33	22.72
FNS 규인비료	0.48	0.20	8.61	1.15	0.39	35.64	0.40	0.03	6.31	1.31	0.51	21.89
규산질 비료	0.66	0.15	10.60	2.82	1.34	47.73	0.36	0.19	6.96	1.29	0.55	23.96

Table 4-63. 생육 시기별 당근 엽의 중금속 함량

(mg/kg)	10월 24일 (엽)						12월 18일 (엽)					
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Control	0.83	0.22	13.64	1.57	0.86	62.93	0.64	0.12	7.88	0.97	0.65	40.81
FNS 토양개량	0.81	0.25	15.63	2.16	1.01	67.33	0.55	0.12	7.55	0.91	0.47	32.37
FNS 규인비료	0.72	0.00	14.31	1.09	0.57	46.67	0.64	0.20	7.17	0.36	0.57	37.85
규산질 비료	0.80	0.00	13.63	1.18	0.55	54.40	0.64	0.10	7.97	0.67	0.05	45.87

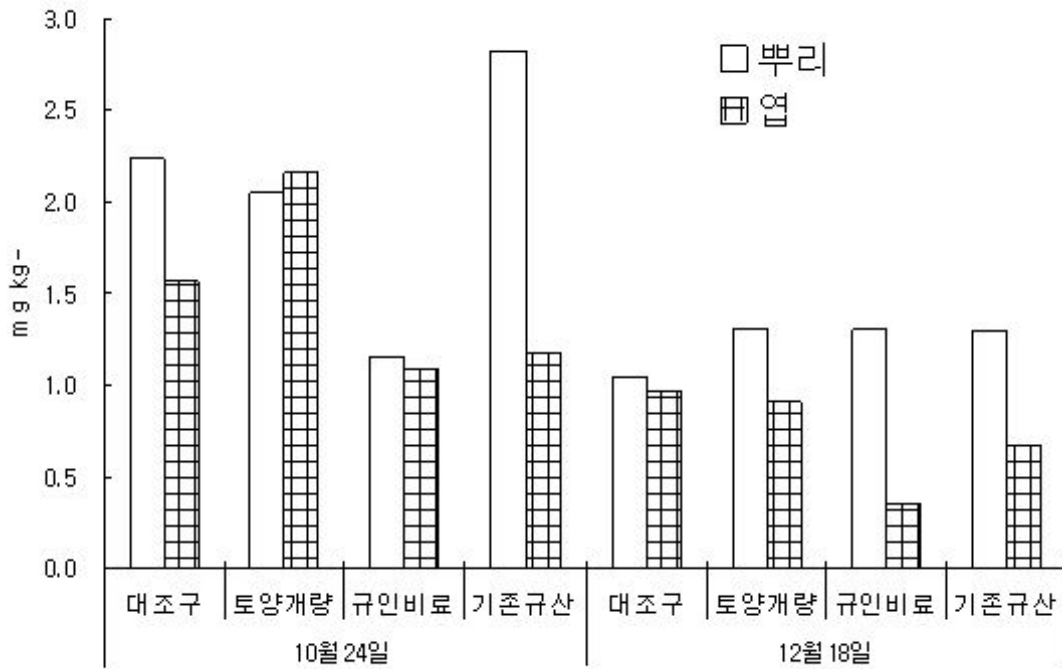


Fig. 4-38. 생육 시기별 당근 뿌리와 엽의 니켈 함량

수확기 당근 뿌리에서 Cu는 껍질에 높게 나타나고, Zn은 내부에서 높게 나타났으나 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다.(Table 4-64)

Table 4-64. 수확기 당근 뿌리의 부위별 중금속 함량(Sampling : 12월 30일)(mg/kg)

(mg/kg)	As		Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	내부	껍질	내부	껍질	내부	껍질	내부	껍질	내부	껍질	내부	껍질
Control	0.49	0.57	0.35	0.21	4.92	7.48	0.39	0.27	0.00	0.05	32.52	18.53
FNS 토양개량	0.37	0.59	0.32	0.24	4.84	9.49	0.26	0.81	0.00	0.00	30.71	23.39
FNS 규인비료	0.45	0.66	0.38	0.24	4.39	10.07	0.56	0.56	1.06	0.49	34.40	22.92
규산질 비료	0.36	0.68	0.23	0.37	4.67	8.47	0.10	0.37	0.21	0.00	27.75	21.19

4. 연구결과 요약

본 시험에서는 FNS 규인비료, FNS 토양개량비료와 기존 규산질비료를 비교하여 당근의 생육효과 및 비해 발생 여부 등을 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 당근의 생육 특성

FNS 토양개질비료를 시비한 처리구에서는 근장, 평균 근중, 생산량이 높게 나오고, 규산질비료를 시비한 처리구에서는 엽수, 근장, 평균 근중, 생산량이 높게 나오는 유의성을 보였으며, 전체적으로 생산량은 FNS 토양개량비료 > 규산질비료 > FNS 규인비료 > 대조구 순으로 나타났으며, 처리구에서 대조구보다 높게 나타나는 경향을 보였다.

나. 당근의 양분 흡수 특성

10월 24일과 12월 18일 sampling한 당근 엽의 무기성분은 유사한 경향을 나타내지만, 당근 뿌리의 무기성분은 차이를 보이고 있다. 이것은 당근 뿌리의 생육상태의 격차에 의한 것으로 보인다. 12월 18일 sampling한 당근 뿌리의 무기성분 값을 보면 껍질보다 당근 내부에서 높게 나타나는 것으로 보아 양분의 이동이 중심부로 일어나는 것을 볼 수 있었다.

FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 규산질비료를 살포한 처리구와 대조구에서 식물체의 무기성분이 유사한 경향을 나타내는 것으로 보아 결핍증상이나 과다증상 등의 특이사항은 관찰할 수 없었다. Ni의 경우 생육초기 기존규산 처리구에서 뿌리의 함량이 높게 나타났으나 처리간의 유의성은 없었다.

다. 공시토양의 특성 및 중금속 함량

생육시험 전·후 공시토양의 화학적 특성변화와 중금속 함량은 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다.

Ni의 경우 FNS 토양개량비료와 FNS 규인비료 처리구에서 대조구 보다 높게 나타났으나 생육시험 전·후 처리구나 대조구에서 변화의 차이를 보이지는 않았다.

라. 비해

Cu와 Zn이 뿌리보다 엽에서 높게 나타났으나 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다. 수확기 당근 뿌리에서 Cu는 껍질에 높게 나타나고, Zn은 내부에서 높게 나타났으나 처리구나 대조구 모두 유사한 경향을 나타내고 있었다.

본 시험에 사용된 FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 규산질비료 모두 재배시험결과 작물에 대한 어떤 비해 증상도 없었다.

VI. 개발된 비료의 상추, 갯에 대한 연작재배 특성

1. 서론

본 연구에서는 페로니켈슬래그를 이용하여 제조한 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS토양개량비료), 페로니켈슬래그 고토비료(FNS고토비료)에 대한 동일 작물의 연속 재배시 생육효과를 알아보기 위하여 상추와 갯을 대상으로 조사한 결과는 다음과 같다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

- (1) 시험 재배지 : 순천대학교 구내 실내온실
- (2) 재배 방법 : Pot(30 x 80 x 21cm)에 2mm 이하로 선별된 흙을 채우고 Pot 당 4포기씩 정식함 .
- (2) 공시 작물 : 상추(Lettuce: *Lactuca sativa L*) - (주)홍농종묘 적촉면 상추
갯 (Mustard: *Brassica Juncea L*)
- (3) 공시 비료 : FNS 토양개량비료, 기존규산질비료, FNS 고토비료

Table 4-65. 비료 성분량

(단위: %)

종 류	가용성 규산	알카리분	구용성고토	가용성 석회
FNS 토양개량	26.3	49.1	9.8	22.0
기존 규산질비료	28.3	43.9	3.5	34.5
FNS 고토비료	-	-	60	-
대 조 구	-	-	-	-

(4) 시비관리

공시 비료는 3요소 비료 시비 20일전에 밑거름으로 토양 표층(15cm)를 시비하여 잘 섞이게 하였다. 대조구는 농촌진흥청 추천 표준 시비량에 의거하여 화학비료만으로 처리하고 공시비료는 시비하지 않았다. 공시 비료와 3요소 비료는 1차 재배 시에만 처리하였다.

나. 조사방법

(1) 상추와 갯의 생육 특성

비료의 종류에 따른 상추와 갯의 생육특성을 지상부와 지하부로 나누어 조사하였으며, 생체중, 길이 및 엽수를 조사하였다.

(2) 상추와 갯의 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 상추 및 갯의 부위별 무기성분 및 중금속 특성은 지상부와 지하부로 나누어 조사하였으며, 무기성분은 T-N, T-P, SiO₂, K₂O, CaO, MgO 및 Na₂O 함량을 조사하였고, 중금속은 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb 및 Zn 함량을 조사하였다.

(3) 연속 재배시기

페로니켈슬래그를 활용하여 제조한 FNS 토양개량비료와 FNS 고토비료가 작물(상추, 갯) 연속 재배시 작물생육에 미치는 영향을 조사하기 Table 4-66.과 같이 3차에 걸쳐 시험을 하였다.

Table 4-66. 재배시기

재배시기	정식일	수확일
1차	2009년 9월 30일	2009년 10월 28일
2차	2010년 1월 2일	2010년 2월 3일
3차	2010년 3월 2일	2010년 4월 7일

(4) 분석방법

식물체 분석을 위한 시료는 dry oven 80℃에서 건조하여 40 mesh 이하로 분쇄한 후 사용하였다. 식물체 분석은 농업과학기술원의 토양 및 식물체분석법에 준하여 시료를 습식분해액으로 분해시킨 여액을 필요에 따라 회석하여 T-N은 Kjeldahl법, SiO₂는 분해 후 여과하여 여과지에 남은 성분을 회화로에 넣고, 600℃에서 향량의 무게가 될 때까지 회화시켰다. K₂O, CaO, MgO, Na₂O 및 중금속은 H₂SO₄ + H₂O₂ 법으로 습식 분해 후 Inductively coupled plasma (ICP) spectrometer [OPTIMA 5300DV (PerkinElmer)] 및 ICP-MS로 분석하였다.

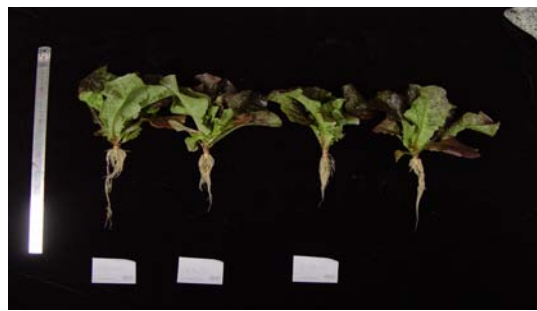
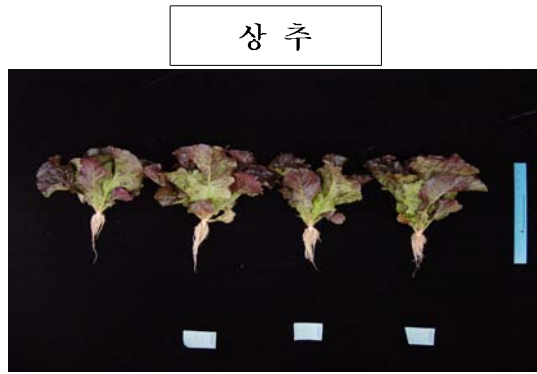
3. 결과 및 고찰

가. 상추 및 갯의 생육 특성

비료의 종류에 따른 상추와 갯의 생육 시기별 전경과 생육 비교는 Fig. 4-39. Fig. 4-40.에서 보는 바와 같다.



Fig. 4-39. 생육 시기별 갯 전경.



대조구 FNS 기준 FNS
 토양개량 규산 고토비료



대조구 FNS 기준 FNS
 토양개량 규산 고토비료

Fig. 4-40. 상추 및 갯의 생육 비교.

(1) 상추 생육 특성

비료의 종류에 따른 시기별 수확기 상추의 생육 특성은 Table 4-67.에서 보는 바와 같이 생체중은 1차 > 2차 > 3차 순으로 높았다(Fig. 4-41.). 1차 조사의 처리구별 지상부의 생체중은 규산질비료 > 대조구 > FNS토양개량비료 > FNS고토비료 처리구 순으로 많았다. 지하부의 생체중 역시 입상 규산 처리구에서 5.42 g plant⁻¹로 가장 많았다. 그러나 3차 조사에서는 FNS 토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 > 대조구 순으로 FNS토양개량비료 처리구의 지상부 생체중이 높게 나타났다(Table 4-67). 비료의 종류에 따른 지상부 길이는 3차 조사때 FNS토양개량비료 처리구에서 28.50cm로 가장 길었고, 엽수는 2차 조사때 대조구에서 13.00으로 가장 많았다.

Table 4-67. 상추의 생육특성

처리구	생체중 (g plant ⁻¹)		길이 (cm)		엽수	
	지상부	지하부	지상부	지하부		
1 차	대조구	59.83	4.38	22.05	14.70	9.50
	FNS 토양개량	53.55	5.10	22.44	14.08	9.00
	기존 규산	63.92	5.42	22.60	16.14	9.20
	FNS 고토비료	53.11	4.50	21.88	13.99	8.75
2 차	대조구	40.63	3.77	21.67	22.67	13.00
	FNS 토양개량	32.13	2.40	22.35	16.92	11.33
	기존 규산	33.64	4.18	21.00	19.20	11.40
	FNS 고토비료	37.96	3.88	21.66	16.52	9.40
3 차	대조구	24.28	3.08	22.75	24.33	8.75
	FNS 토양개량	47.88	4.06	28.50	20.50	11.63
	기존 규산	36.29	3.60	27.06	20.19	9.75
	FNS 고토비료	34.63	3.60	26.13	22.56	9.75

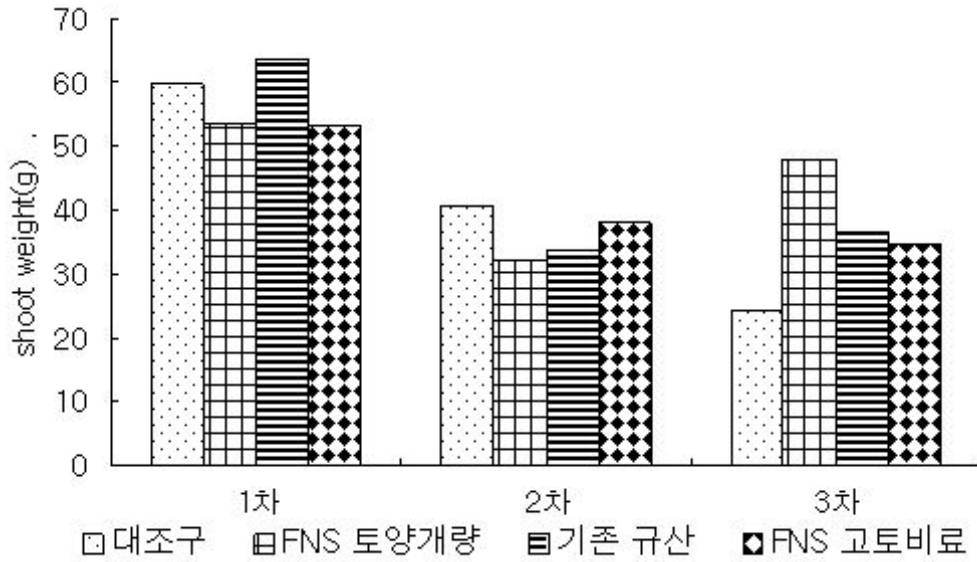


Fig. 4-41. 각 차수별 상추 지상부 생체중

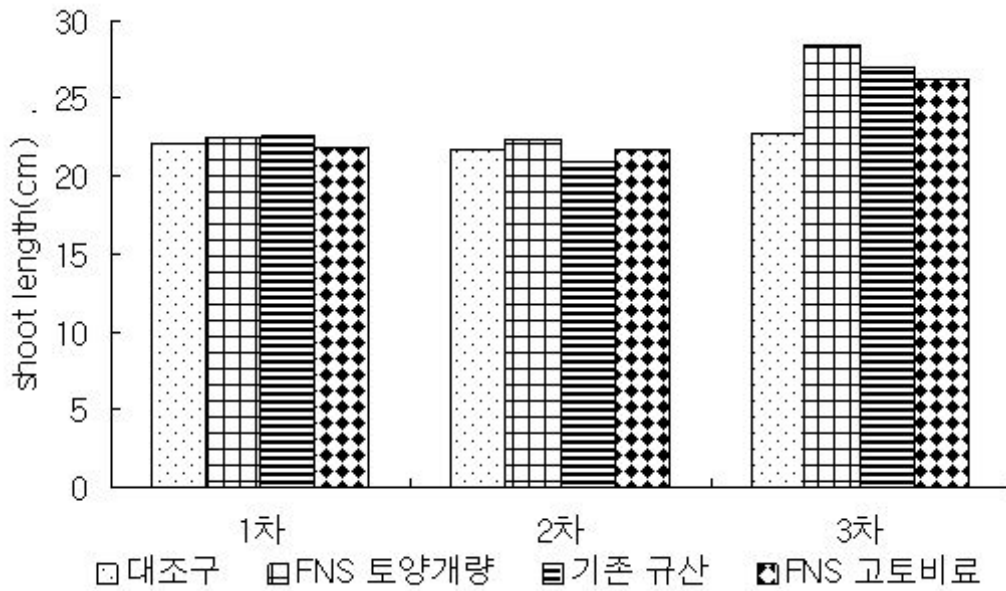


Fig. 4-42. 각 차수별 상추 지상부 길이

(2) 갯 생육특성

비료의 종류에 따른 시기별 수확기 갯의 생육특성은 Table 4-68.에서 보는 바와 같이 생체중은 상추 생육특성(Table 4-67.)과 유사한 경향으로 1차 > 2차 > 3차 재배 순으로 높았다 (Fig. 4-43.). 특히 1차 조사의 처리구별 지상부의 생체중은 80.40~92.85 g plant⁻¹로 2차·3차 조사시기에 비해 상당히 높았으며, 대조구 > FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 처리구 순이었다.

비료의 종류에 따른 지상부 길이는 비료의 종류 와 차수에 상관없이 26.58~35.79cm 범위로 큰 차이 없었으며, 2차 조사때는 대조구에서 엽수가 10.25로 가장 많았다.

Table 4-68. 수확기 갯의 생육특성

처리구	생체중 (g plant ⁻¹)		길이 (cm)		엽수	
	지상부	지하부	지상부	지하부		
1 차	대조구	92.85	4.03	34.98	15.85	7.75
	FNS 토양개량	86.76	4.64	35.79	15.28	8.13
	기존 규산	85.29	4.09	35.27	13.94	8.43
	FNS 고토비료	80.40	4.60	34.20	16.58	8.50
2 차	대조구	53.13	4.23	30.53	19.33	10.25
	FNS 토양개량	49.38	3.50	29.72	22.54	9.60
	기존 규산	46.71	3.70	30.16	16.94	9.63
	FNS 고토비료	49.48	3.60	26.58	16.98	9.60
3 차	대조구	39.43	1.20	31.75	21.25	8.00
	FNS 토양개량	35.99	1.39	30.06	18.44	8.63
	기존 규산	31.88	1.04	29.06	16.50	7.50
	FNS 고토비료	36.36	1.63	33.69	20.00	9.25

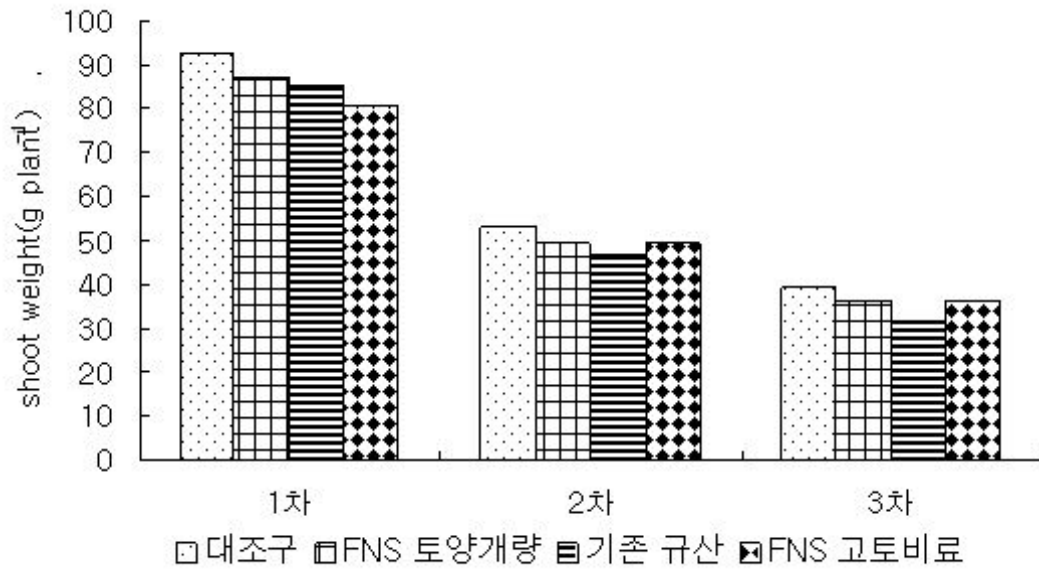


Fig. 4-43. 각 차수별 갓 지상부 생체중

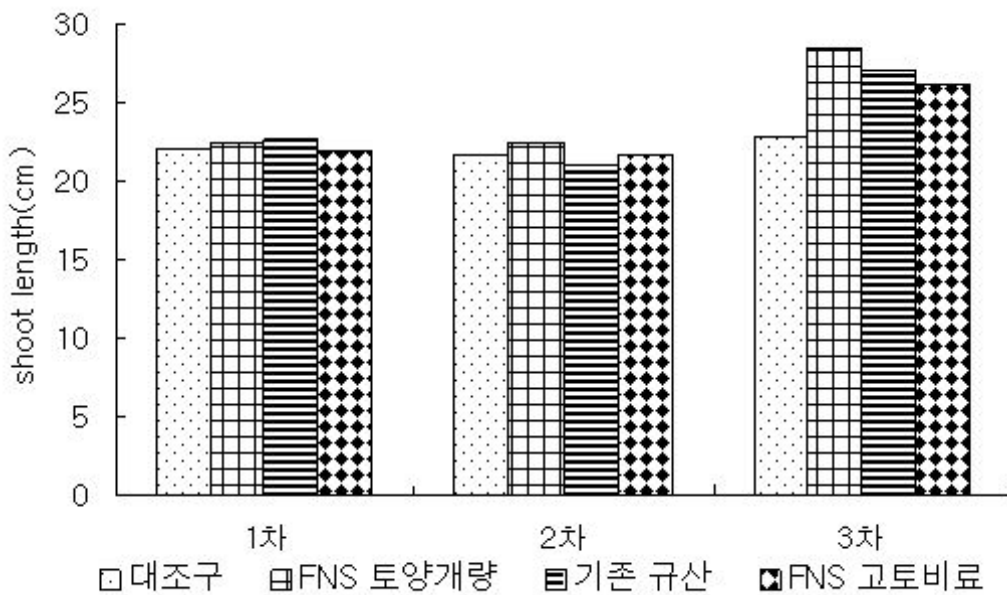


Fig. 4-44. 각 차수별 갓 지상부 길이

나. 상추 및 갖의 무기성분 및 중금속 특성

(1) 상추 무기성분 및 중금속 특성

비료의 종류에 따른 상추의 무기성분 함량은 지하부와 지상부로 나누어 조사하였다(Table 4-69.). T-N 함량의 경우 규산질비료 처리구의 지상부에서 4.01%로 처리구별 T-N 함량중 가장 높았으며, 지하부의 T-N 함량은 처리구에 상관없이 1.10~1.89% 범위였다. SiO₂의 경우 지하부가 지상부보다 높은 경향이였으며, K₂O 함량의 경우 규산질비료 > FNS고토비료 > 대조구 > FNS토양개량비료 처리구 순이었다. SiO₂를 제외한 무기성분 함량은 전체적으로 지상부의 함량이 지하부에 비해 높았다.

비료의 종류에 따른 생육기 중금속 함량은 Table 4-70.에서 보는 바와 같이 Cd 및 Hg는 검출되지 않았다. Ni는 지하부에서 검출되지 않은 경우도 있었으며, 전체적으로 유사한 함량이었다(Fig. 4-45.). 처리구별 지상부의 Zn 함량은 대조구와 규산질비료 처리구가 FNS토양개량비료 및 FNS고토비료 처리구에 비해 높은 편이었다.

Table 4-69. 2차 재배 상추의 무기성분 함량

처 리 구		T-N	T-P	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O
		----- (%) -----						
대조구	지상부	3.82	0.576	0.325	2.90	0.966	0.179	0.129
	지하부	1.68	0.528	0.512	1.65	0.334	0.121	0.132
FNS 토양개량	지상부	2.64	0.462	0.113	2.81	1.02	0.184	0.124
	지하부	1.10	0.389	0.360	1.43	0.301	0.116	0.074
기존 규산	지상부	4.01	0.526	0.153	3.04	0.909	0.160	0.132
	지하부	1.89	0.525	0.550	2.01	0.377	0.145	0.117
FNS고토비료	지상부	3.29	0.404	0.259	3.06	0.973	0.300	0.134
	지하부	1.48	0.435	0.265	1.64	0.283	0.151	0.084

Table 4-70. 2차 재배 상추의 중금속 함량

(*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하)

처 리 구		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		----- (mg kg ⁻¹) -----							
대조구	지상부	ND	ND	ND	6.96	ND	1.09	ND	37.8
	지하부	ND	ND	1.33	6.17	ND	1.26	ND	36.5
FNS 토양개량	지상부	ND	ND	0.61	5.63	ND	1.35	1.03	22.5
	지하부	ND	ND	2.65	3.52	ND	ND	ND	11.1
기존 규산	지상부	ND	ND	0.90	6.58	ND	0.79	0.09	28.1
	지하부	ND	ND	3.05	7.89	ND	0.87	ND	45.3
FNS고토비료	지상부	ND	ND	0.99	8.05	ND	0.92	0.33	19.5
	지하부	0.36	ND	2.34	3.49	ND	ND	ND	19.7

(2) 갯 무기성분 함량

비료의 종류에 따른 수확기 갯의 무기성분 및 중금속 함량은 Table 4-71. Table 4-72.에서 보는 바와 같다. 처리구별 T-N 함량은 전반적으로 비슷하였으며, 처리구에 상관없이 지상부의 T-N 함량은 4.09~4.36%, 지하부의 T-N 함량은 3.12~3.28%범위이었다. T-P 함량의 경우 처리구 및 부위별에 상관없이 0.362~0.579%로 큰 차이 없이 비슷하였다(Table 4-71).

비료의 종류에 따른 수확기 갯의 중금속 함량은 Table 4-72에서 보는 바와 같이 As, Cd 및 Hg는 검출이 되지 않았다. Ni의 경우 대조구의 지상부(0.81 mg kg⁻¹), FNS토양개량비료 처리구의 지상부 및 지하부(0.85 및 0.51 mg kg⁻¹), 규산질비료 처리구의 지하부(0.22 mg kg⁻¹)에서 검출되었고, FNS고토비료 처리구에서는 검출이 되지 않았다(Fig. 4-46).

Table 4-71. 2차 재배 갯의 무기성분 함량

처 리 구		T-N	T-P	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O
		----- (%) -----						
대조구	지상부	4.29	0.418	0.166	2.64	1.21	0.172	0.177
	지하부	3.20	0.503	0.523	2.94	0.604	0.148	0.171
FNS 토양개량	지상부	4.34	0.551	0.266	2.98	1.11	0.211	0.084
	지하부	3.28	0.362	0.379	2.98	0.719	0.174	0.128
기존 규산	지상부	4.36	0.448	0.645	3.03	1.08	0.161	0.109
	지하부	3.12	0.370	0.827	2.80	0.559	0.138	0.110
FNS고토비료	지상부	4.09	0.579	0.632	2.92	0.987	0.245	0.086
	지하부	3.22	0.361	0.606	2.95	0.495	0.180	0.114

Table 4-72. 2차 수확기 갯의 중금속 함량

(*ND: 측정값 0.05 mg kg⁻¹이하)

처 리 구		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		----- (mg kg ⁻¹) -----							
대조구	지상부	ND	ND	1.56	4.40	ND	0.81	0.25	21.7
	지하부	ND	ND	0.37	4.62	ND	ND	1.15	24.2
FNS 토양개량	지상부	ND	ND	0.69	4.19	ND	0.85	ND	37.9
	지하부	ND	ND	2.15	5.67	ND	0.51	ND	20.1
기존 규산	지상부	ND	ND	ND	3.73	ND	ND	ND	17.8
	지하부	ND	ND	1.64	10.0	ND	0.22	2.16	16.4
FNS고토비료	지상부	ND	ND	1.46	3.15	ND	ND	ND	20.4
	지하부	ND	ND	1.96	6.77	ND	ND	1.74	14.8

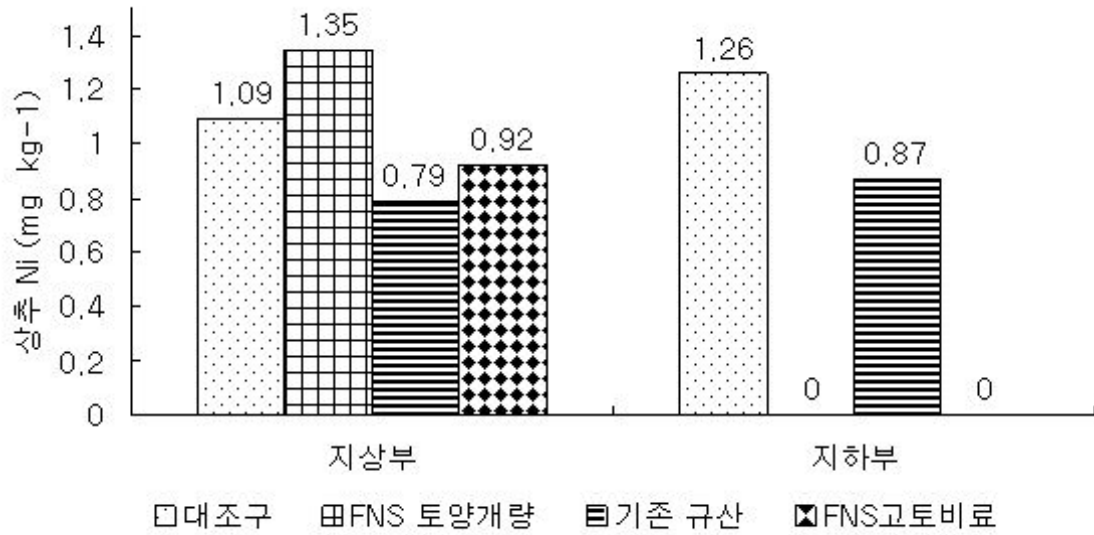


Fig. 4-45. 2차 재배 상추의 Ni 함량

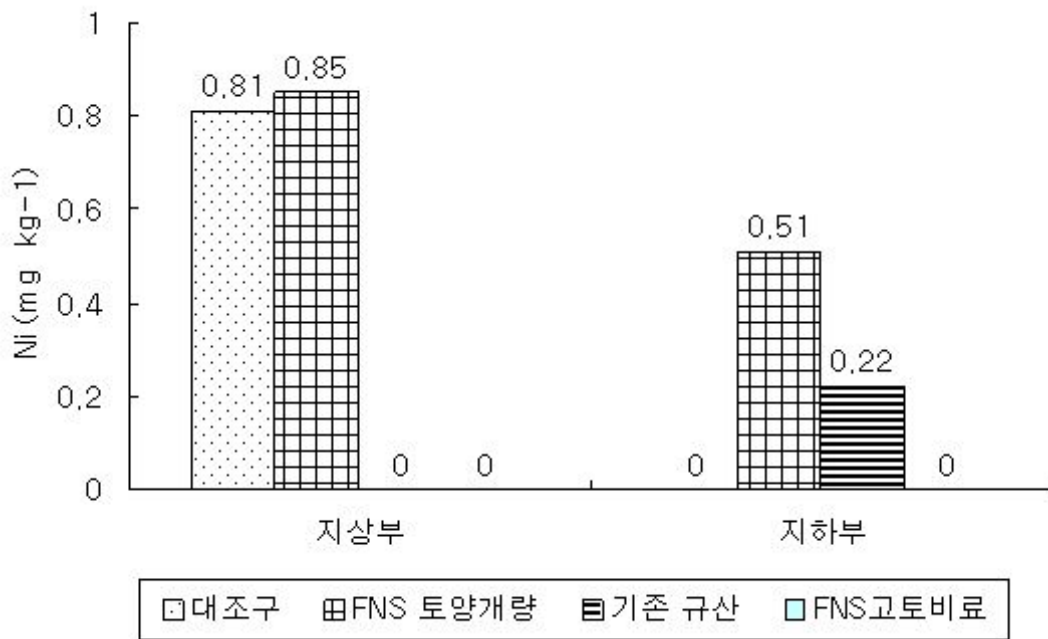


Fig. 4-46. 2차재배 갖의 Ni 함량

4. 연구결과 요약

가. 생육 특성

(1) 상추 생육 특성

수확기 상추의 생체중은 1차 > 2차 > 3차 재배 순으로 높았다. 1차 조사의 처리구별 지상부의 생체중은 규산질비료 > 대조구 > FNS토양개량비료 > FNS고토비료 처리구 순으로 많았다. 그러나 3차 조사에서는 FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 > 대조구 순으로 FNS토양개량비료 처리구의 지상부 생체중이 높게 나타났다. 비료의 종류에 따른 지상부 길이는 3차 재배 때 가장 좋았고, 이때 FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 처리구 순으로 길었다.

(2) 갯 생육 특성

수확기 갯의 생체중도 뚜렷하게 1차 > 2차 > 3차 재배 순으로 높았다. 특히 1차 조사의 처리구별 지상부의 생체중은 대조구 > FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 처리구 순이었다. 지상부 길이는 비료의 종류와 관계없이 1차와 2차 재배에는 큰 차이가 없었으나, 3차 재배에 증가하여 FNS토양개량비료 > 규산질비료 > FNS고토비료 > 대조구 순이었다.

나. 무기성분 및 중금속 특성

(1) 상추 무기성분 및 중금속 특성

상추의 무기성분 함량은 지하부와 지상부로 나누어 조사하였다. 규산질비료 처리구의 지상부에서 처리구별 T-N 함량중 가장 높았으며, 지하부의 T-N 함량은 처리구에 상관없이 유사하였다. SiO₂의 경우 지하부가 지상부보다 높은 경향이였으며, K₂O 함량의 경우 규산질비료 > FNS고토비료 > 대조구 > FNS토양개량비료 처리구 순이었다. SiO₂를 제외한 무기성분 함량은 전체적으로 지상부의 함량이 지하부에 비해 높았다.

중금속 함량에서 Cd 및 Hg는 검출되지 않았다. Ni는 지하부에서 검출되지 않은 경우도 있었으며, 전체적으로 유사한 함량이었다. 처리구별 지상부의 Zn 함량은 대조구와 규산질비료 처리구가 FNS토양개량비료 및 FNS고토비료 처리구에 비해 높은편이었다.

(2) 갯 무기성분 및 중금속 특성

갯의 무기성분 함량 중 T-N 함량과 T-P 함량의 경우 처리구 및 부위별에 상관없이 큰 차이가 없이 비슷하였다.

중금속 함량 중 As, Cd 및 Hg는 검출이 되지 않았다. Ni의 경우 대조구의 지상부, FNS토양개량비료 처리구의 지상부 및 지하부, 규산질비료 처리구의 지하부에서 검출되었고, FNS고토비료 처리구에서는 검출이 되지 않았다.

VII. 개발된 비료의 과량시비에 따른 벼의 생육 특성

1. 서론

본 연구에서는 선행연구에서 페로니켈슬래그(FNS)의 비료성분 용출을 위하여 인광석과 소석회를 개질제로 고온소성을 하여 페로니켈슬래그 규인비료(ferro nickel slag silicate phosphate fertilizer) (FNS 규인비료)와 페로니켈슬래그 토양개량비료(ferro nickel slag soil conditioner fertilizer) (FNS 토양개량비료)를 제조하였다. 그 결과 비료성분량은 FNS 규인비료에서 가용성 규산 29.2%, 구용성 고토 14.9%, 가용성석회 29.0%, 알카리분 47.8%로 나타났고, FNS 토양개량비료에서는 가용성 규산 26.3%, 구용성 고토 9.8%, 가용성석회 22.0%, 알카리분 49.1%로 나타났으며, 이는 기존 규산질비료 공정규격인 가용성 규산 25%, 구용성 고토 2%, 알카리분 40%를 만족하는 것으로 나타났다. 제조된 비료의 과량사용에 의한 작물의 피해 발생 여부를 조사하기 위하여 공시비료를 시비기준의 3배를 처리한 와그너 포트에 벼를 재배하고 그 생육을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

(1) 공시 작물 : 벼(온누리)

(2) 공시 비료 : FNS 규인비료, FNS 토양개량비료

Table 4-73. FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료의 제조 및 성분량

비료	개질제	혼합비율 (FNS + 개질제)	소성	성분량
FNS 규인비료	인광석 ($(Ca_3PO_4)_2$)	9+14	1400℃ 2시간	가용성 규산 28.3% 구용성 고토 11.1% 구용성 인산 13.1%
FNS 토양개량 비료	소석회 ($Ca(OH)_2$)	2+1	1200℃ 2시간	가용성 규산 26.3% 구용성 고토 9.8% 가용성석회 22.0% 알카리분 49.1%

(3) 공시 토양

시험 전 pot 재배에 사용 될 공시토양의 특성을 알기위해 이화학적 분석을 실시한 결과는 Table 4-74와 같다. 풍건하여 2mm 체를 통과하여 실험에 사용하였다.

Table 2. 공시토양의 화학적 특성 분석결과

pH (1:5)	EC (dSm-1)	T-N (%)	O.M (%)	Av.P ₂ O ₅ (mg/kg)	Ex.Cat.(cmol(+)/kg)				C.E.C (cmol(+)/kg)
					K	Ca	Mg	Na	
5.38	0.295	0.189	4.26	517.7	0.85	2.95	0.86	0.11	6.09

(4) 재배방법은 와그너 포트 1/2000a을 이용하여 재배하였다.

(5) 시비관리

벼의 생육기간동안 필요한 시비량을 구하기 위하여 표준시비량(벼-보통답)을 기준으로 Pot 실제 시비량(g/pot)을 구하였고, 규산질비료를 대체한 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료는 과량사용에 의한 작물 피해 발생 여부 등을 조사하기위해 그 시비량을 3배로 증가하여 시비하였다.

Table 4-75. 벼(보통답기준) - 표준시비량(kg/10a)

	기비	분얼비	수비	계(kg)
N	5.5	2.2	3.3	11.0
P ₂ O ₅	3	0	0	3.0
K ₂ O	2.1	0	0.9	3.0
규산질비료	150.0	0	0	150.0

* 농업과학기술원 작물별 시비처방기준(2006년 개정판 p.20)

(6) 시비관리

(가) 2010년 6월 15일 : 기비

(나) 2010년 6월 18일 : 이앙

(다) 2010년 6월 30일 : 분얼비

(라) 2010년 7월 21일 : 1차 생육조사

(마) 2010년 8월 9일 : 2차 생육조사

(바) 2010년 8월 26일 : 3차 생육조사

(사) 2010년 8월 30일 : 수비

(아) 2010년 10월 26일 : 수확 및 수량구성요소 조사

나. 분석방법

토양시료와 식물체시료의 채취 및 분석은 농촌진흥청의 토양화학성분 분석방법에 준하여 다음과 같이 실시하였다.

(1) 토양

토양의 화학성을 분석하기 위하여 채취한 토양시료를 그늘에서 풍건, 분쇄 후 2mm체 통과한 것을 분석시료로 사용하였다.

pH와 EC는 풍건토 10g을 100ml 비커에 취하여 증류수 50ml을 가하여 1시간 진탕(160회/min) 시킨 후 30분간 방치한 다음 pH meter(Mettler Toledo S40)와 EC meter(Mettler Toledo S47-K)로 측정하였다.

T-N은 토양시료 0.5g을 황산염혼합분말 1.5g과 농황산(Conc. H₂SO₄) 3~5ml을 가하여 Block digester를 이용하여 시료가 무색이 될 때까지 분해한 후 분해관의 표선까지 눈금을 맞추고 질소자동분석기(Gerhardt autosampler Vapodest 50 carouse)로 측정하였다.

O.M(토양유기물)은 Tyurin법으로 토양시료 0.1g(200mesh 통과)을 250ml을 삼각 flask에 취하고 10ml의 0.4N-중크롬산칼리황산혼합용액을 가한 다음 소형 여두를 덮고 200℃ 정도의 전열판에서 가열하여 기포가 발생하기 시작 할 때부터 정확히 5분간 끓인 다음 흐르는 물에 냉각 시키고 여두에 묻어 있는 중크롬산칼리황산혼합용액을 적은 양의 증류수로 씻어 내린 다음

증류수 약 150ml을 가하였다. 약 5ml의 85% H_3PO_4 과 diphenylamine(지시약) 5~6방울을 가하고 0.2N 황산제1철암모늄용액으로 적정하였고, 액색이 주황색으로부터 남청색을 거쳐 담록색으로 될 때를 적정의 종말점으로 하였다.

Av. P_2O_5 (유효인산)는 Lancaster법으로 토양 5g에 침출액 20ml을 넣고 10분간 진탕한 후 No.2여지로 여과하였다. 표준용액과 여과한 시료액 3ml을 시험관에 넣고 조작액(Ammonium paramolybdate 혼합용액) 6ml 넣은 다음 1-amino-2-naphtol-4-sulfonic acid 용액을 가하여 잘 혼합한 다음 30℃에서 30분간 발색시켜 흡광도(UV Spectrophotometer : UV2550PC)로 파장 660nm에서 측정하였다.

풍건토양 5g을 100ml 삼각 flask에 넣고 1N- NH_4OAc (침출액, pH 7.0) 50ml을 가하여 30분간 진탕한 다음 pH를 소수점 둘째자리까지 정확히 측정하고 그 값을 계산하여 C.E.C(염기치환용량)를 구하였다.

EX.Cat(치환성 양이온 : K, Ca, Mg, Na)은 C.E.C 계산을 위한 pH측정이 끝난 시료를 No.2 여지로 여과하여 그 여액을 유도결합플라즈마발광분석기(ICP-OES : Optima 5300DV PerkinElmer)로 측정하였다.

(2) 식물체

시료 1g을 100ml 분해용 flask에 넣고 Conc. HNO_3 5ml을 가하여 시료가 고르게 문도록 적신 후 처음에는 서서히 가열하다가 차츰 온도를 올려 180~200℃에서 가열건조 시키고, 이것을 냉각 후 Turnary Solution(HNO_3 : H_2SO_4 : $HClO_4$ = 10 : 1 : 4 (v/v)) 10ml을 가하고, 다시 200℃ 전열판에서 가열하여 H_2SO_4 및 $HClO_4$ 의 흰 연기를 어느 정도 날려 보낸 후 분해액이 백색이 되거나 갈색으로 투명하게 되면 분해를 멈추었다. 냉각시킨 후 뜨거운 물을 가해 100ml mes flask에 No.6 여지로 여과하고 뜨거운 물로 분해 flask를 policeman을 사용하여 깨끗이 씻어 여과하였다. 여지상의 잔사는 항량을 구한 Crucible에 담아 600℃ 전기로에서 2시간 정도 태운 후 칭량하여 조규산으로 하였고, 여액은 mes flask에 취하여 K, Ca, Mg, Na, 중금속(As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn)을 유도결합플라즈마발광분석기(ICP-OES : Optima 5300DV PerkinElmer)로 측정하였다.

T-N(전 질소)은 분쇄한 식물체 0.2g을 킬달 플라스크에 취하고 분해촉진제 약 1g을 가하고 Conc. H_2SO_4 10ml을 가하여 잘 흔든 다음 분해대에 옮겨 처음에는 서서히 가열하고 차츰 강하게 가열하여 완전히 분해시킨 후 방냉 한 다음 100ml mes flask에 옮겨 눈금까지 물을 채운 후 질소자동분석기(Gerhardt autosampler Vapodest 50 carouse)로 측정하였다.

T-P(전 인)는 Turnary Solution으로 분쇄한 분해액 10ml을 50ml mes flask에 취하고 10ml의 Ammonium metavanadate 용액을 가하고 30℃에서 15분 발색 후 흡광도(UV Spectrophotometer : UV2550PC)를 파장 470nm에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 생육조사 결과

생육시기별 초장과 분얼수, 엽색도의 생육조사 결과는 Table 4-76.과 같다. 생육조사는 2010년 7월 21일, 8월 9일, 8월 26일 3번에 걸쳐 진행하였다.

Table 4-76. 생육시기별 생육조사

		7월 21일	8월 9일	8월 26일
Culm length (cm)	FNS 규인비료	36.1±0.4	59.5±0.5	73.6±1.6
	FNS 토양개량비료	38.1±1.4	58.4±0.9	73.4±1.2
	대조구	37.5±1.5	58.3±3.3	71.3±3.3
No. of tillers (ea/pot)	FNS 규인비료	12.5±0.3	22.0±0.0	20.3±0.6
	FNS 토양개량비료	11.0±0.8	20.5±1.0	19.5±0.6
	대조구	14.5±0.5	23.0±3.0	20.0±2.0
SPDA	FNS 규인비료	39.8±0.5	33.5±0.4	31.3±0.4
	FNS 토양개량비료	40.1±0.5	35.0±1.0	31.6±0.5
	대조구	37.9±1.5	35.2±5.8	32.5±0.4

(1) 초장

처리 pot별 생육시기에 따른 초장변화는 Fig. 4-47.과 같다. 벼의 줄기 신장은 출수 전 35일 경부터 시작하여 출수기 사이에 급격히 이루어진다. 생육초기에는 처리 pot별 별다른 경향을 보이지 않았으나 출수기와 수확기에 이르러서는 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료처리구가 대조구 보다 초장이 높게 나타났다.

(2) 분얼수

처리 pot별 생육시기에 따른 분얼수의 변화는 Fig. 4-48.과 같다. 분얼수는 유효분얼기부터 증가하여 최고분얼기 이후 점차 감소하는데 FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 대조구 모두 유사한 경향을 보였다.

(3) 엽색도

처리 pot별 생육시기에 따른 엽색도의 변화는 Fig. 4-49.와 같다. 벼의 엽색과 엽록소 농도는 매우 상관관계가 높아 엽색도가 높을수록 충분한 광합성을 하여 생육이 왕성하게 된다. 생육초기에는 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료처리구가 대조구 보다 조금 높게 나타났으나, 점차 유사한 경향을 나타내었다.

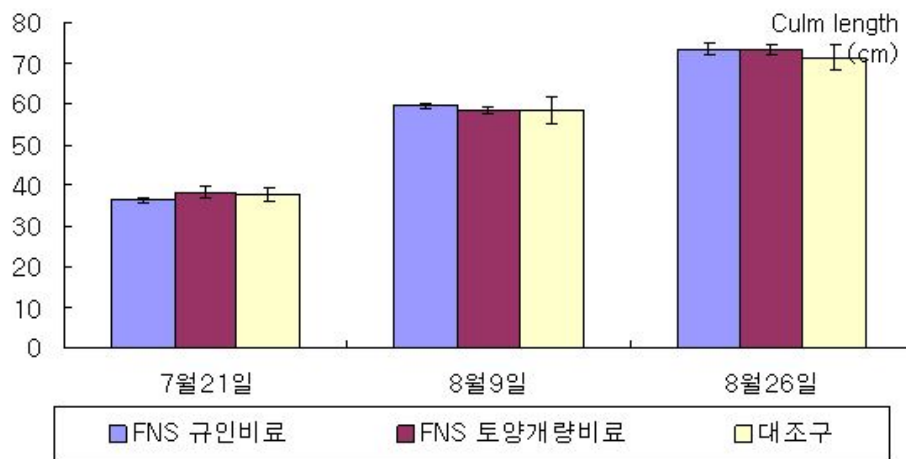


Fig. 4-47. 생육시기별 초장의 변화

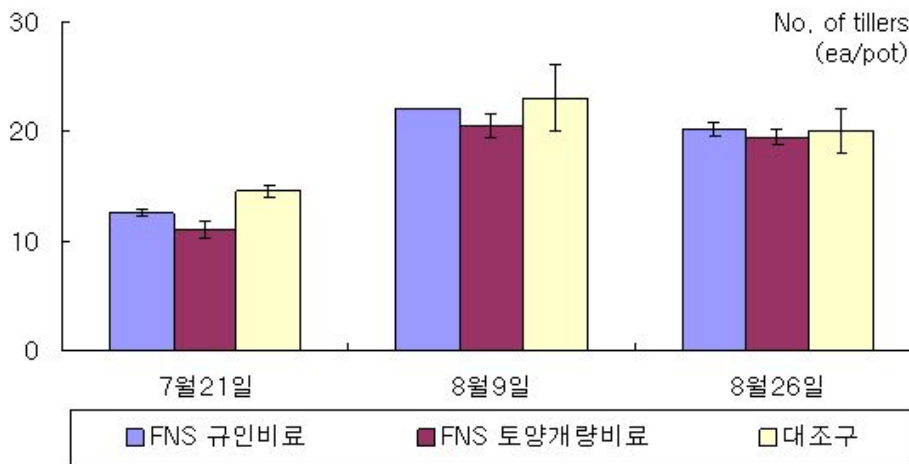


Fig. 4-48. 생육시기별 분얼수의 변화

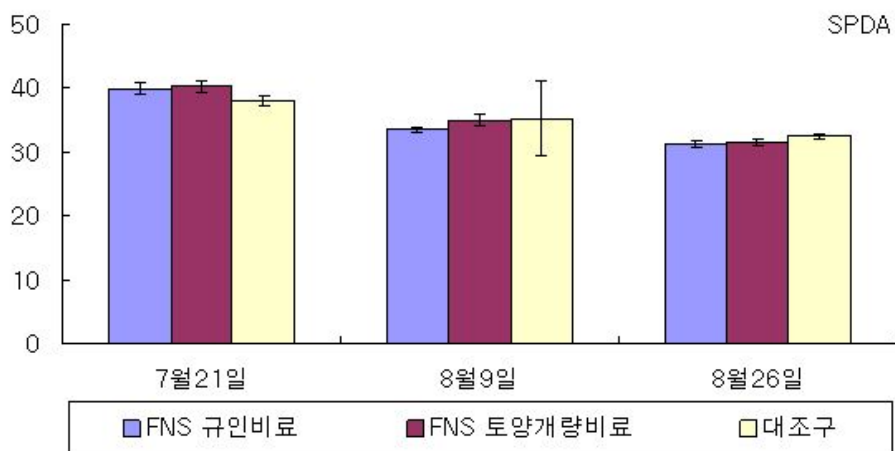


Fig. 4-49. 생육시기별 엽색도의 변화

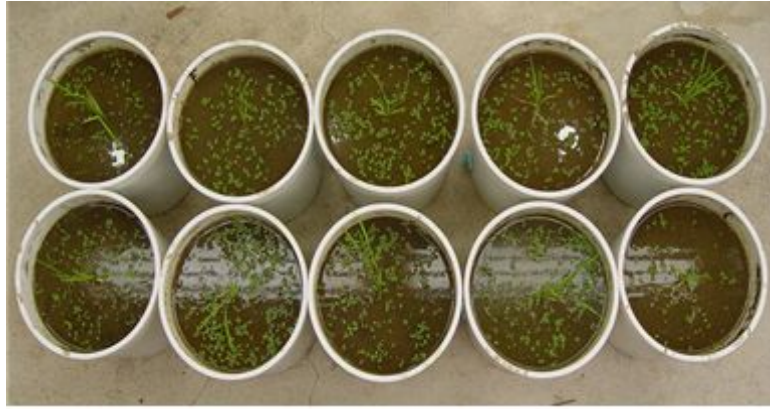


Fig. 4-50. 생육시기 변화

나. 수량조사 결과

pot 시험의 처리 pot별 수량구성요소 및 수량은 Table 4-77.과 같다. FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서 초장, 수장, 이삭수, 이삭당립수, 수확량, 등숙률, 생체중이 대조구 보다 높게 나타 났으며, 천립중은 조금 낮게 나타났다.

이삭당립수, 수확량, 등숙률, 생체중은 FNS 규인비료 > FNS 토양개량비료 > 대조구 순으로 나타나, 대조구보다 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리 pot가 수량이 더 증가되는 것을 알 수 있었다.

그리고 규산질비료를 대체한 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료의 과량사용에 의한 작물 비해 발생 및 특이사항은 관찰할 수 없었다.

Table 4-77. 수확기 초장, 수장, 이삭수, 이삭당립수, 수확량, 등숙률, 천립중, 생체중

	Culm length (cm)	Panicle length (cm)	No. of panicle (ea/pot)	No. of grain per panicle (ea/pot)	yield (g/pot)	Ripened grain (%)	1000 grain weight (g)	Shoot fresh-weight (g/pot)
FNS 규인비료	67.9±0.9	16.0±0.3	17.3±1.1	81.2	29.6	84.3	25.2	29.2
FNS 토양개량	69.3±1.1	16.0±0.3	18.0±0.7	76.1	28.9	84.2	25.1	28.3
대조구	64.8±1.3	15.5±0.4	17.0±2.0	73.1	26.6	82.4	26.2	26.7

다. 식물체 분석 결과

(1) 수확기 식물체 부위별 무기물 함량

수확기 식물체 무기물 함량을 분석한 결과는 Table 4-78.(쌀), Table 4-79.(겨), Table 4-80.(줄기+잎), Table 4-81.(뿌리)과 같다. 식물체를 분석한 결과 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서 대조구보다 Na가 높게 나타나 후속시험이 요구되지만, 모든 처리구에서 일반적인 범위의 무기원소 함량이 나타났으므로 결핍증상이나 과다증상은 관찰할 수 없었다.

Table 4-78. 수확기 식물체(쌀) 무기물 함량

쌀	SiO ₂ (%)	T-N -----	T-P -----	K (g/kg)	Ca	Mg -----	Na -----
FNS 규인비료	0.2	4.4	8.4	1.9	0.2	1.0	2.7
FNS 토양개량	0.3	3.7	3.2	1.5	0.1	0.9	2.6
대조구	0.1	3.9	4.0	1.6	0.2	0.9	0.8

Table 4-79. 수확기 식물체(겨) 무기물 함량

겨	SiO ₂ (%)	T-N -----	T-P -----	K (g/kg)	Ca	Mg -----	Na -----
FNS 규인비료	17.6	2.3	2.8	2.1	1.3	0.5	1.8
FNS 토양개량	16.8	2.6	3.2	3.0	2.0	0.6	1.9
대조구	16.6	2.6	2.6	2.7	1.8	0.6	0.4

Table 4-80. 수확기 식물체(줄기+잎) 무기물 함량

줄기+잎	SiO ₂ (%)	T-N -----	T-P -----	K (g/kg)	Ca	Mg -----	Na -----
FNS 규인비료	9.0	2.9	4.7	11.7	3.0	1.1	1.5
FNS 토양개량	8.4	2.9	4.9	11.8	2.5	1.0	1.5
대조구	7.6	3.1	5.4	12.7	3.3	1.0	1.2

Table 4-81. 수확기 식물체(뿌리) 무기물 함량

뿌리	SiO ₂ (%)	T-N -----	T-P -----	K (g/kg)	Ca (g/kg)	Mg -----	Na -----
FNS 규인비료	9.6	3.4	5.8	2.3	1.7	0.5	1.3
FNS 토양개량	8.1	3.4	5.1	2.3	1.7	0.5	1.7
대조구	10.1	3.5	5.2	1.4	1.7	0.5	1.0

2) 식물체 부위별 중금속 함량

수확기 식물체 중금속 함량을 분석한 결과는 Table 4-82.(쌀), Table 4-83.(겨), Table 4-84.(줄기+잎), Table 4-85.(뿌리)와 같다. 식물이 흡수 및 이용하는 양은 적으나 식물의 생리 대사에 필수적인 무기원소에는 Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Co 등이 있으며, 보통 건조식물체에 Zn은 10~100ppm, Cu는 2~20ppm 정도 함유하고 있다. Ni의 경우 식물체 뿌리에서 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구보다 대조구에서 높게 나타났으나, 처리구나 대조구에서 큰 차이를 보이지는 않았다.

Table 4-82. 수확기 식물체(쌀) 중금속 함량

쌀	As -----	Cd -----	Cr -----	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Hg -----	Ni -----	Pb -----	Zn -----
FNS 규인비료	ND	ND	1.3	ND	70.2	ND	ND	3.7	20.4
FNS 토양개량	ND	ND	0.7	ND	68.3	ND	1.0	1.8	18.1
대조구	ND	ND	1.3	ND	85.6	ND	0.0	0.3	19.4

Table 4-83. 수확기 식물체(겨) 중금속 함량

겨	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
	(mg/kg)								
FNS 규인비료	ND	ND	0.8	ND	82.9	ND	0.2	2.9	10.9
FNS 토양개량	ND	ND	1.8	ND	184.9	ND	0.1	4.7	15.4
대조구	ND	ND	1.6	ND	154.3	0.0	ND	1.6	18.2

Table 4-84. 수확기 식물체(줄기+잎) 중금속 함량

줄기+잎	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
	(mg/kg)								
FNS 규인비료	ND	ND	3.4	ND	340.6	ND	1.1	3.8	48.1
FNS 토양개량	ND	ND	3.9	ND	398.7	ND	1.1	3.9	62.1
대조구	ND	ND	3.3	ND	392.8	ND	1.2	1.3	59.5

Table 4-85. 수확기 식물체(뿌리) 중금속 함량

뿌리	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
	(mg/kg)								
FNS 규인비료	4.2	3.3	4.3	20.5	21101.4	ND	5.5	1.8	57.3
FNS 토양개량 비료	3.0	2.1	4.0	22.8	28700.1	ND	6.8	1.2	49.8
대조구	4.5	3.2	6.5	52.4	34410.2	ND	9.0	2.1	79.6

4. 연구결과 요약

본 시험에서 시비한 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료의 과량사용에 의한 벼의 생육과 비해 발생 여부 등을 조사한 결과는 다음과 같다.

가. 벼의 생육 특성

생육시기에 따른 처리 pot별 초장변화는 생육초기에는 별다른 경향을 보이지 않았으나 출수기와 수확기에 이르러서는 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구가 대조구 보다 높게 나타났다.

분얼수는 유효분얼기부터 증가하여 최고분얼기 이후 점차 감소하는데 FNS 토양개량비료, FNS 규인비료, 대조구 모두 유사한 경향을 보였다.

엽색도는 생육초기에 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구가 대조구 보다 조금 높게 나타났으나, 점차 유사한 경향을 나타내었다.

나. 벼의 수량 특성

FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서 초장, 수장, 이삭수, 이삭당립수, 수확량, 등숙률, 생체중이 대조구 보다 높게 나타 났으며, 천립중은 조금 낮게 나타났다.

이삭당립수, 수확량, 등숙률, 생체중은 FNS 규인비료>FNS 토양개량비료>대조구 순으로 나타나, 대조구보다 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리 pot가 수량이 더 증가되는 것을 알 수 있었다.

다. 벼의 양분 흡수 특성

수확기 식물체 무기물 함량을 분석한 결과 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료 처리구에서 대조구보다 Na가 높게 나타나 후속시험이 요구되지만, 모든 처리구에서 일반적인 범위의 무기원소 함량이 나타났으므로 결핍증상이나 과다증상은 관찰할 수 없었다.

라. 비해

본 시험에 사용된 FNS 규인비료와 FNS 토양개량비료는 기존 규산질비료 시비기준량의 3배량으로 처리하여 재배 시험을 하였으나 작물에 대한 어떤 비해 증상도 없었다.

제 5 절 페로니켈슬래그 가공 Pilot 제작 및 시제품 제작

1. 미분말화 Pilot Test

페로니켈슬래그는 냉각방법에 수재슬래그(Granulated Slag)와 피재슬래그(Air-cooled Slag)로 생성된다. 수재슬래그는 입자가 작아서 별도의 조파쇄가 필요하지 않지만, 피재슬래그의 경우는 그러하지 못하다. 본 연구에서는 슬래그의 결정상과 경제성을 고려하여 수재슬래그를 원료로 사용하였다. 이러한 수재슬래그는 천연 암석성분과 유사한 화학성분을 함유하고 있지만 물리적인 경도가 강하고 내마모성이 커서 미분말화 하는데는 어려움이 많다. 따라서 Mini-pilot test 결과를 통해서 예비 경제성을 검토하고, 미분화 공정을 간단하고 수리보수가 용이하도록 산업화를 구상하였다.

슬래그의 미분말화를 위한 1차 과정인 조분쇄 및 금속성분 자력선별 과정은 당사의 기존 슬래그 가공 공정을 이용 하는데 전혀 문제가 없었다.

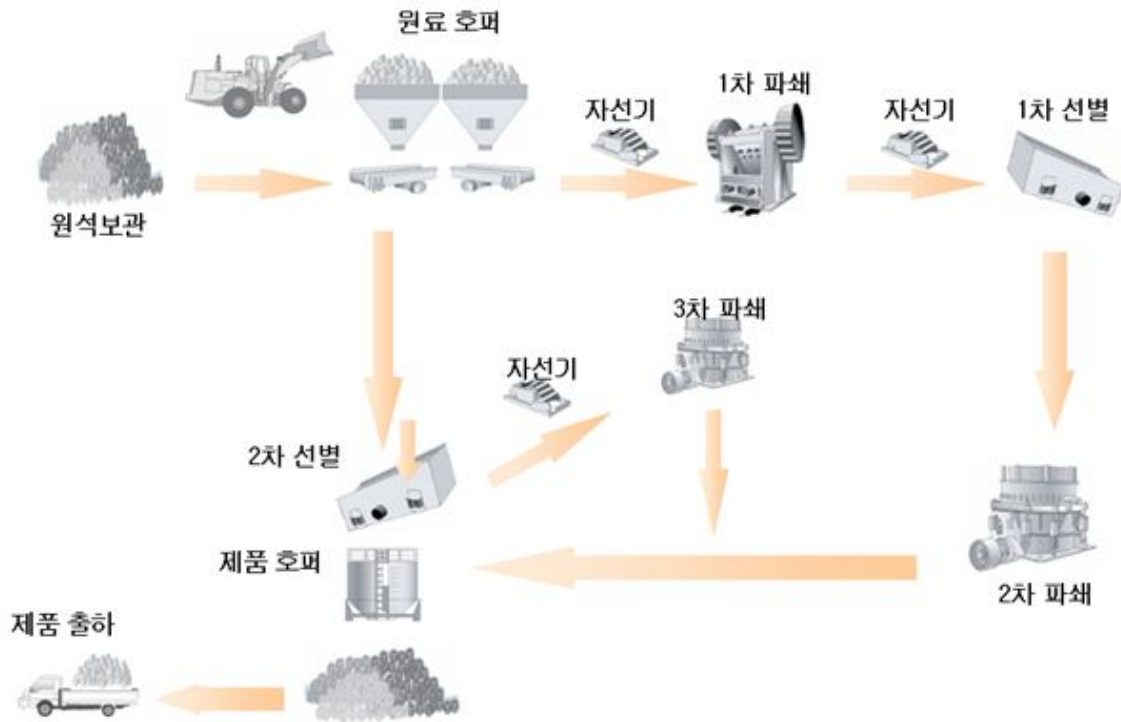


Fig. 5-1. 슬래그 1차 가공 공정 개념도

물리적인 건식방법은 분쇄 시간이 너무 길고, 장치 및 분쇄매체의 마모로 인한 2차 오염 문제가 발생하기도 한다. 하지만 습식 미분화 방식은 설비가 고가이며, 공정이 복잡하며, 특히 생산 제품의 건조 과정이 필수적이다. 대부분의 분쇄업체가 영세하여 투자 및 시설 확충을 꺼리고 있는 것이 국내 실정임을 고려하여, 건식방법으로 단순한 공정으로 연속적으로 생산이 가능하도록 하였다.

물리적인 방법으로 미분말화(74 μm 이하) 하기 위하여 선행연구 결과를 바탕으로 분쇄 및 입도 분급 실험에 따라 가장 최적의 분쇄장치를 제작하였다. 미분말화 분쇄 공정은 외부 오염을 방지하기 위하여 원료 및 제품 이송은 밀폐식 스크류 컨베이어 벨트로 제작하였으며, 밀 내부는 초경합금 재질을 사용하여 마모로 인하여 2차 오염을 최소화 하였다. 미분말의 선별 효율을 높이기 위하여 밀폐형 진동스크린(Twist screen)을 사용하였다.

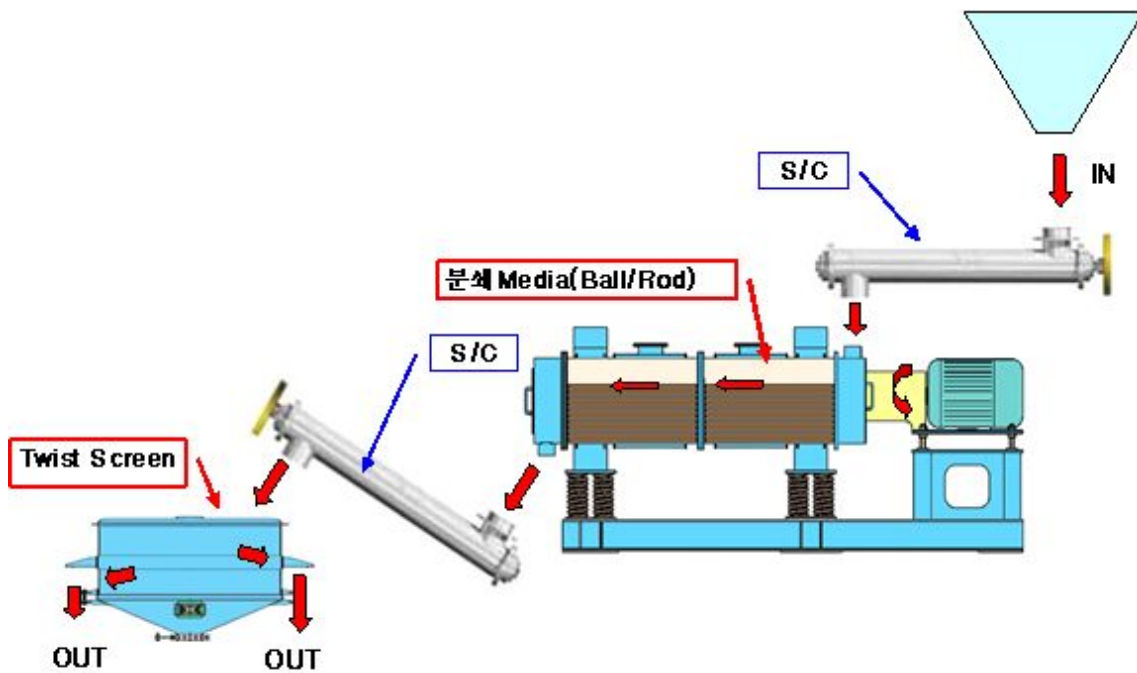
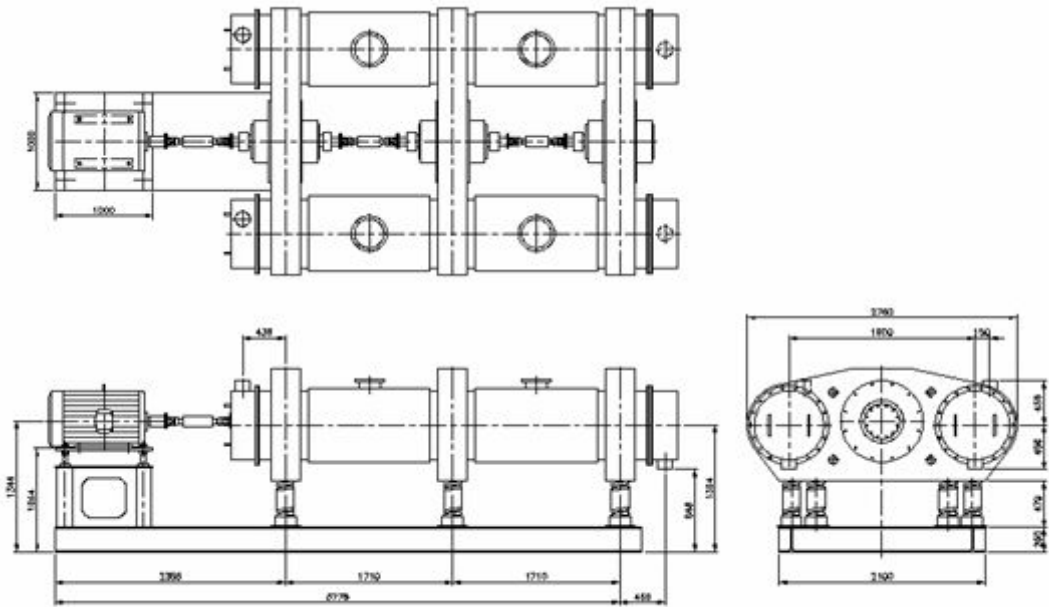


Fig. 5-2. 미분말화 가공 설비의 개념도

HORIZONTAL TYPE



SPECIFICATION							
MODEL	WCM-350						
CAPA	200~400Kg						
POWER	30 HP						
JAR SIZE	Ø850×2500L						
Full Slize (WxLxH)	950×3100×1400						
Media (70% 충전)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">Steel Ball</td> <td style="padding: 2px;">1.4 ton</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Steel Bar</td> <td style="padding: 2px;">1.8 ton</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Alumina Ball</td> <td style="padding: 2px;">740 kg</td> </tr> </table>	Steel Ball	1.4 ton	Steel Bar	1.8 ton	Alumina Ball	740 kg
Steel Ball	1.4 ton						
Steel Bar	1.8 ton						
Alumina Ball	740 kg						
Lining (SS400)	6 t						
Lubrication	Grease						
Spring	Ø16						
Revolution speed	1150 rpm/min						
Weight (Media 제외)	5.5 ton						

Fig. 5-3. 분쇄장치의 도면 및 제원

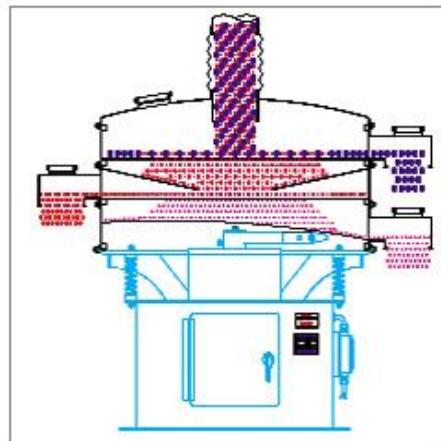
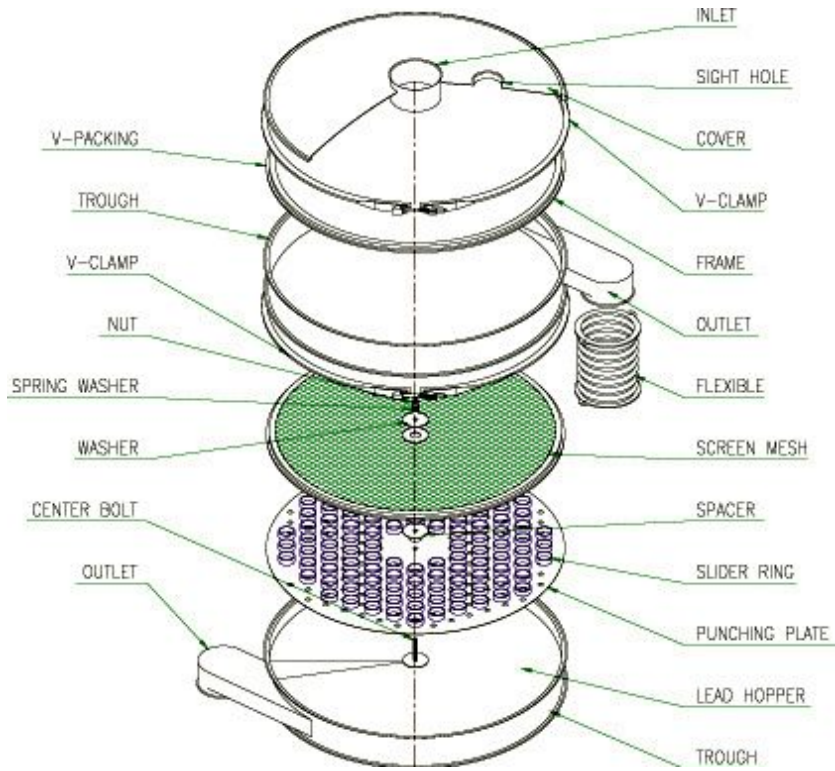


Fig. 5-4. 선별장치의 제원



Fig. 5-5. 제작중인 투입장치



Fig. 5-6. 제작중인 분쇄장치



Fig. 5-7. 제작중인 선별장치



Fig. 5-8. 제작중인 이송장치



Fig. 5-9. 페로니켈슬래그 원료 가공 Pilot 전경

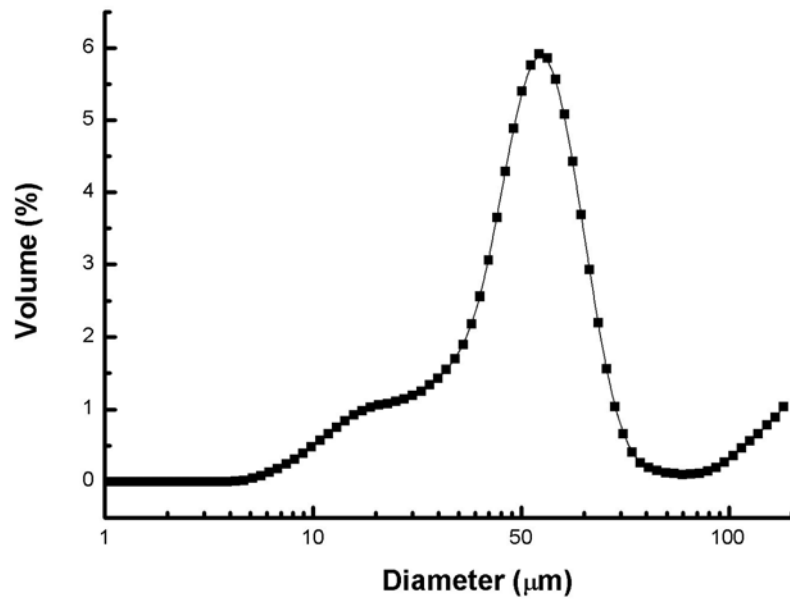


Fig. 5-10. Pilot Test 미분말의 입도분포도

2. MgO 및 SiO₂ 제조 Pilot Test

가. 도출된 최적화 공정

선행 연구에서 최적화 공정은 크게 페로니켈슬래그 원료로부터 Mg와 Si를 분리하는 1차 선택침출공정, 침출액으로부터 불순물을 제거 한 후 MgO회수공정, 잔사로부터 SiO₂회수공정으로 나눌 수 있다. 최적 공정 검토에 필요한 착안점과 각 공정에 따른 세부적인 최적 공정을 아래 그림으로 나타내었다(Fig. 5-11.).

(1) MgO 회수 착안점

- pH6.0에서 Mg의 loss없이 대부분의 불순물을 수산화물 침전으로 제거 가능
- NaOH 로 중화 침전, 온수 세척으로 Na 최소화

(2) SiO₂ 회수 착안점

- 잔사내 SiO₂외에 완전히 침출되지 Fe, Mg, Al₂O₃등이 잔존으로 정액 회수공정 필요
- NaOH 침출공정적용 : NaOH침출→CO₂ gas→SiO₂침전

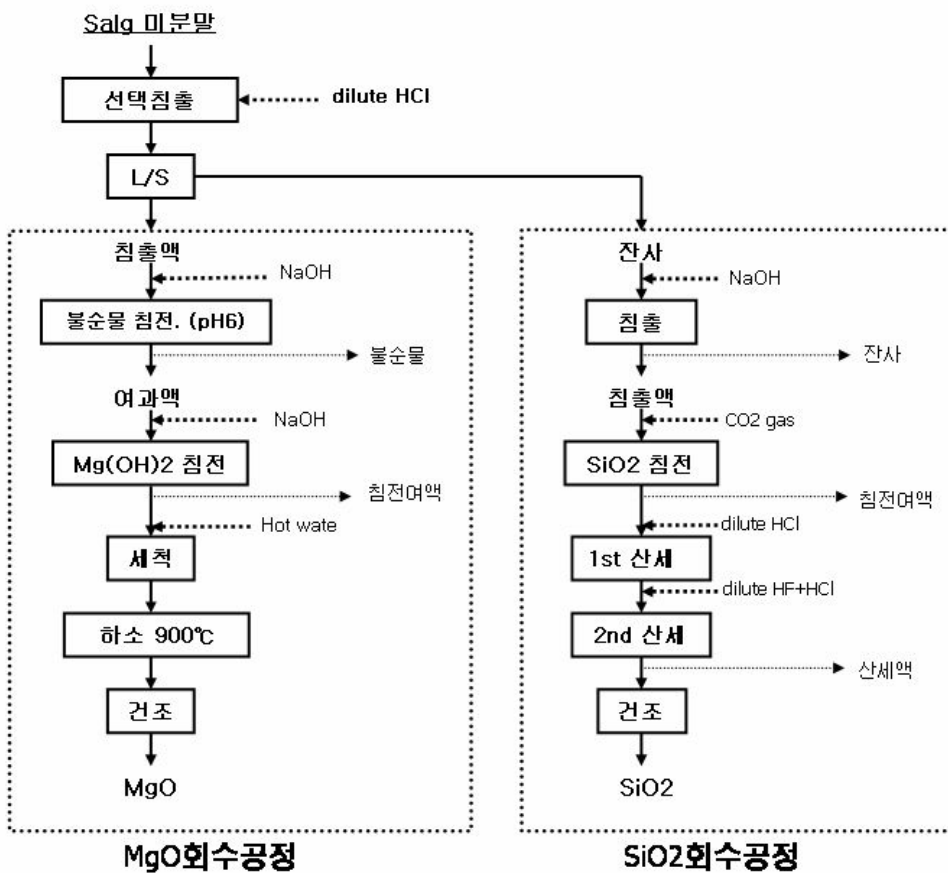


Fig. 5-11. 최적공정도

나. SiO₂ 및 MgO 분리 Pilot 제작

(1) 공정 개념도

산업화를 위한 Mini scale 공정은 간단하고 공해 발생요인을 최소화하도록 구상하였으며, 각 공정은 Batch type으로 구상하였다.

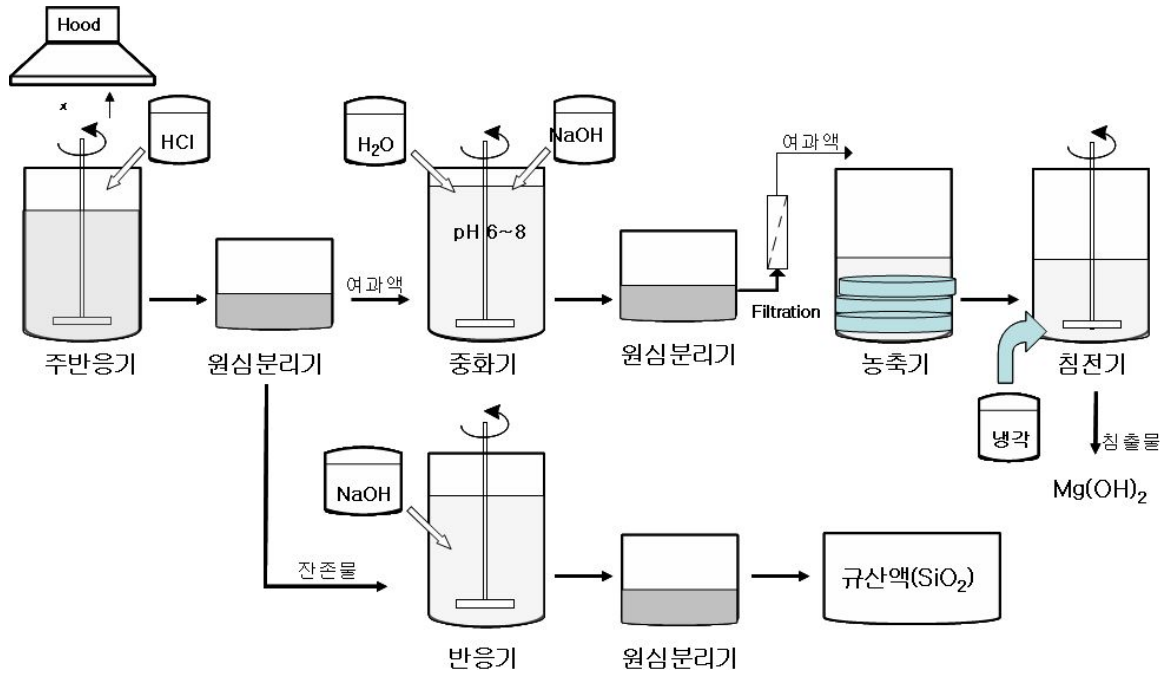


Fig. 5-12. SiO₂ 및 MgO 분리 Pilot 개념도

(2) 설치 장소

전용 공간(3m x 6.5m)에 샌드위치 판넬을 이용하여 벽체와 지붕을 연결하였다. 콘크리트 바닥에 에폭시 수지를 도포하고, 급수 및 배수, 전기, 환풍시설을 설치하였다. 특히 신속한 배수를 위하여 중앙에 별도의 하수시설을 설치하였다.




Fig. 5-13.바닥 콘크리트 작업




Fig. 5-14.완성된 Pilot 설치 공간

(3) 구매 장비 개요


가. 반응기(main reactor)

용도	
<ul style="list-style-type: none"> - 분해 : 질산, 염산, 황산 - 세척 : 잔존물 무기산 제거 - 중화 : CaO, NaOH - Body : SUS 304 - 외부 : Jacket - 내부 : 테프론 코팅 - 용량 : 50L - 수량 : 1대 - 교반기 속도 조절 가능 	


나. 농축기

용도 및 사양	
<ul style="list-style-type: none"> - 농축 : 200℃ 가열 - 결정화 : 농축, 응축, 재결정, 침전반응 - Body : SUS 304 - 외부 : Hot coil Jacket - 내부 : 테프론 코팅 - 용량 : 50L - 수량 : 1대 - 교반기 속도 조절 가능 - 온도조절 가능 	

다. 냉각기

용도 및 사양	
<ul style="list-style-type: none"> - 냉각 : Chiller 냉각수 투입 - 세척 : 잔존 무기산 제거 - Body : SUS 304 - 외부 : Jacket - 내부 : 테프론 코팅 - 용량 : 50L - 수량 : 1대 - 교반기 속도 조절 가능 	

라. 원심분리기(Centrifuge)

용도	
<ul style="list-style-type: none"> -고액분리 : 분해, 중화, 세척, 냉각 공정 후 침전물과 반응액을 분리 - Body : SUS 304 - 용량 : 50L - 속도 : 1400RPM - 수량 : 1대 - 여과포(노멕스) 	

마. 순환 냉각기(Chiller)


용도 및 사양	
<ul style="list-style-type: none"> - 농축된 용액을 냉각시켜 재결정 및 침전을 유도함 (10℃ 이하 농축) - 실험실용 장비 임대 - 온도 조절 및 자동 순환 	



Fig. 5-15. 완성된 Si 및 Mg 분리용 Pilot

다. 고로슬래그의 SiO₂ 분리

(1) SiO₂ 분리 개념

고로 슬래그는 복합적인 산화물 형태이므로 과잉의 질산 또는 염산으로 금속성분을 용출시키고 산에 용해되지 않고 발생하는 실리카는 1차 여과하고, 여과된 용액은 질산칼슘용액 및 M(NO₃)_n (M=Al, Mg, Fe, Ti, 등) 및 과잉의 질산이 혼재되어 있으며, 이 과잉의 질산을 회수 또는 처리하는 별도 공정보다는 이 용액에 CaO 또는 Ca(OH)₂를 추가로 첨가하여 질산칼슘의 수율을 높인다. 이 과정에서 용액의 pH 조절을 통해 M(NO₃)_n 물질들은 용해도적상수(solubility products)값이 작은 수산화물 침전으로 분리할 수 있게 한다. 아래에 전체 공정을 나타내었다.

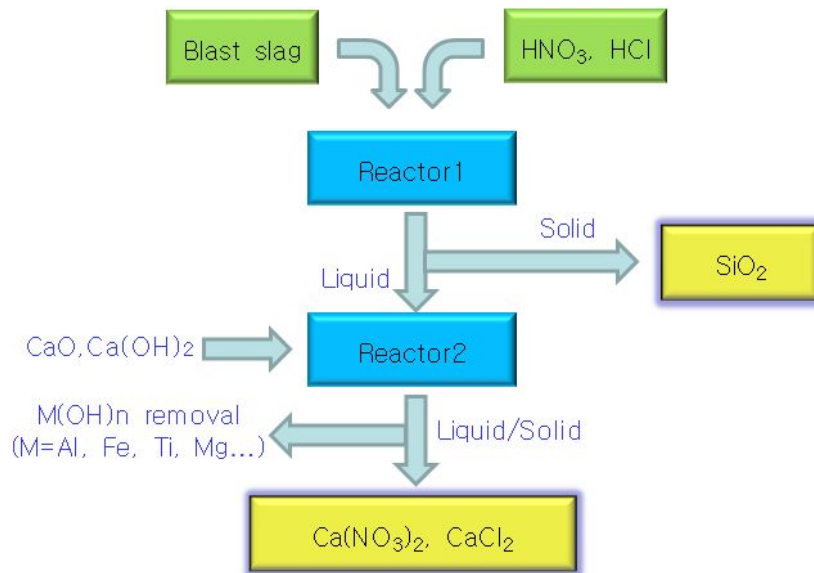
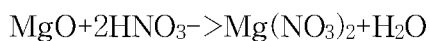
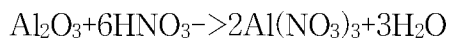
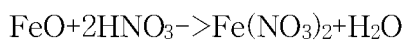


Fig. 5-16. SiO₂ 분리 개념 개념도

슬래그와 질산의 반응에 있어서 슬래그와 질산용액은 무게비 1:2로 이상으로 하고 반응시간은 20분 이상 반응시키면, 질산과의 반응을 통해 고로수재슬래그로부터 질산칼슘 4수화물이 제조 된다. 고로수재슬래그의 질산의 방출 후, 불용성인 실리카를 우선 여과 분리하면 반응용액에는 질산칼슘 외에도 고로 수재슬래그 중 소량 함유된 금속들의 질산염이 포함되어 있다.



(2) 분리된 SiO₂ 특성

슬래그 SiO₂ 분리를 위하여 사용된 산은 상대적으로 가격이 저렴한 질산을 사용하였다. 반응기 용기에 3kg의 고로슬래그와 질산 15L를 넣고, 반응기 내부의 Stirrer를 일정한 속도로 회전시켜 슬래그와 산과의 반응이 원활히 일어나도록 한다. 반응 시간은 20분, 40분, 60분 110분으로 하여 분리되는 SiO₂의 순도와 불순물의 함량을 측정하였다. 고로슬래그와 질산의 반응은 발열반응이므로 반응조건이 상온일지라도 반응초기에 많은 열이 발생하여 온도가 70℃정도 상승한다. 따라서 반응기에 별다른 가열 조건을 만들지 않고 자체 발열온도 상태로 반응을 진행시키는 것이 바람직하였다.

회수된 실리카는 슬래그 1kg을 기준으로 약 33~36%정도 회수되었다. 회수된 실리카는 수화물을 함유하고 있기 때문에 가열 건조시켜 수화물을 건조시키고 건조감량을 측정하여 표에 나타내었다. 그 결과 건조 온도는 600℃, 건조시간은 60분이 가장 효과적인 것으로 나타났다. 건조된 실리카는 색도가 향상되었으며, 수화물이 증발되면서 규소성분 표면에 많은 기공을 생성하여 비표면적이 증가됨을 알 수 있었다.

Table 5-1. 가열온도와 시간에 따른 감소량

가열온도(℃)	시간(min)	감소량(%)
200	60	6.0
400	60	8.9
600	60	11.7
800	60	12.8
1000	60	13.7
600	30	11.4
600	90	12.5
600	120	12.7



Fig. 5-17. 분리된 SiO₂ 하소온도에 따른 변화

그리고 반응시간에 따른 실리카의 순도를 측정하기 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 측정한 결과 모든 시료에서 97% 이상의 순도를 가지는 것으로 나타났다.

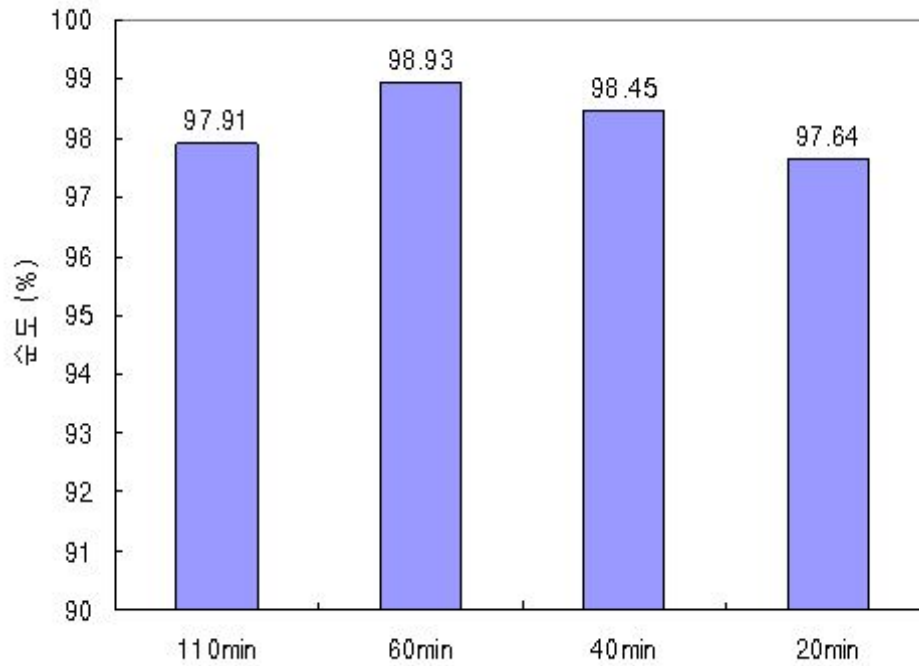


Fig. 5-18. 분리된 SiO₂ 하소온도에 따른 변화

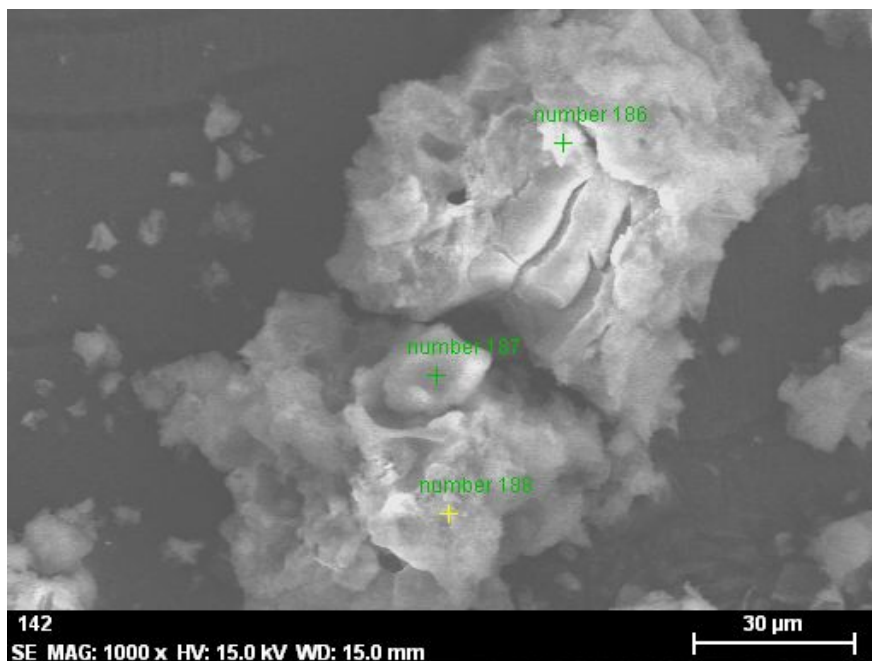
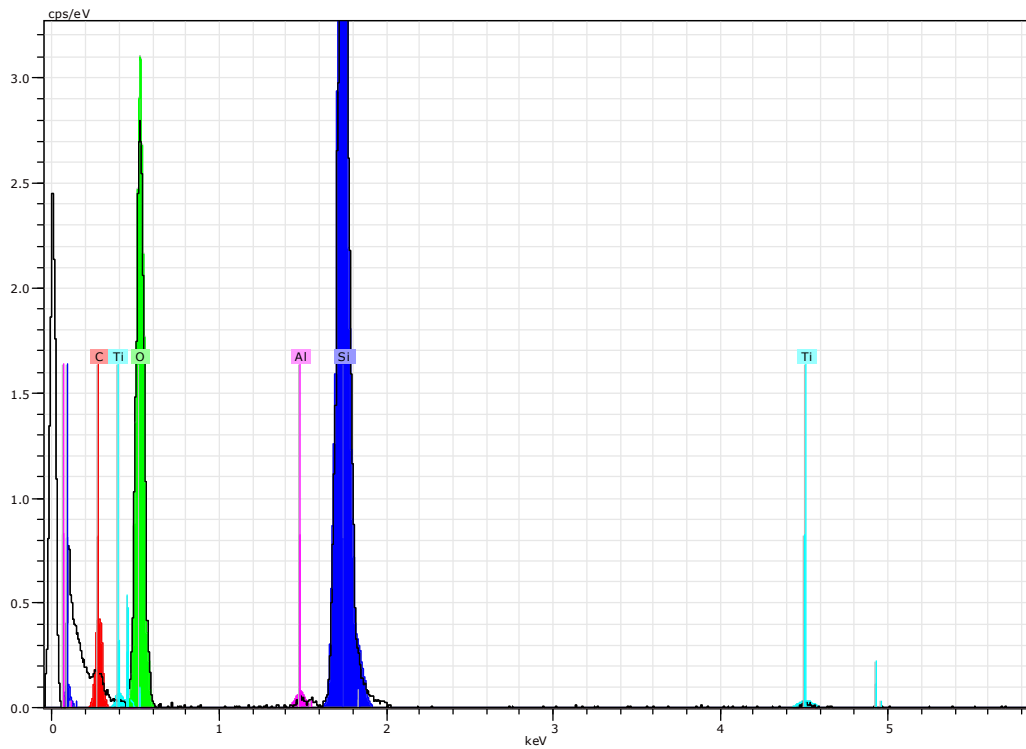


Fig. 5-19. 분리된 SiO₂ 하소온도에 따른 변화



Spectrum: number 188

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
---------	--------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------

Carbon	K-series	5.28	6.24	9.88	2.1
Silicon	K-series	32.59	38.52	26.06	2.8
Titanium	K-series	1.35	1.59	0.63	0.2
Aluminium	K-series	0.52	0.61	0.43	0.1
Oxygen	K-series	44.87	53.03	62.99	54.6

Total: 84.61 100.00 100.00

Fig. 5-20. 회수된 SiO₂의 EDS 측정결과

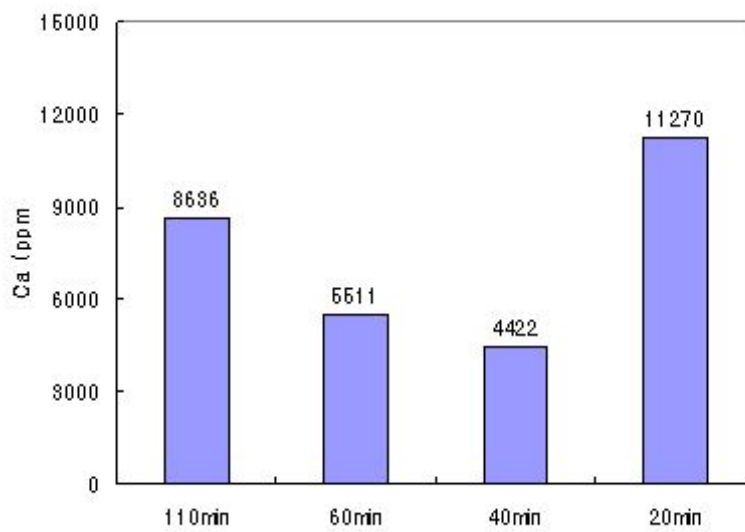
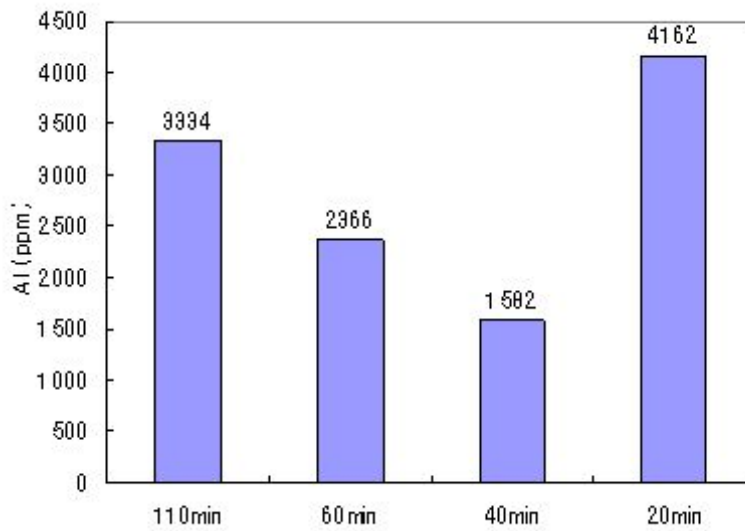
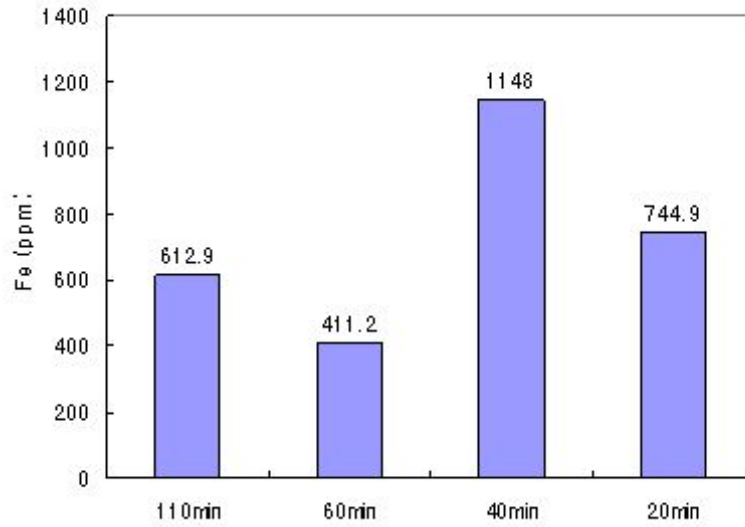


Fig. 5-21. 회수된 SiO₂ 내에 포함된 불순물 함량

라. 가용성 규산용액(물유리) 제조

(1) 물유리 제조의 개념

물유리(규산소다)의 산업적 생산은 1818년이다. 가용성 규산염(규산소다, 규산나트륨)이 일찍이 개발된 이유는 제조가 비교적 간단하기 때문이다. 대표적인 제조방법은 규사(SiO₂)를 소다회(Na₂CO₃) 또는 탄산칼륨(K₂CO₃)를 적절한 비율로 혼합한 뒤 1,100~1,200℃에서 용융시켜 가용성 규산염(M₂O · xSiO₂)을 고압 스팀과 함께 녹여 만든다. 규산소다의 반응식은 다음과 같다.



Fig. 5-22. 실리카를 소다회(Na₂CO₃)에 용해하는 방법

또 다른 방법은 110~160℃에서 압력을 가하여 실리카를 가성소다(NaOH)에 용해하는 방법이다. 가압 반응조를 이용하여 실리카 미분말을 가성소다 용액에 직접 용해함으로써 몰비(SiO₂/Na₂O) 2.0~2.65 까지의 물유리는 제조할 수 있으며, 비정질 실리카를 사용하여 높은 몰비를 같은 물유리도 제조할 수 있다.



Fig. 5-23. 실리카를 가성소다(NaOH)에 용해하는 방법

상업적으로 이용되는 가용성 규산염은 높은 몰비(SiO₂/Na₂O)를 제조하여 제품의 용도에 맞게 희석하여 사용하므로 알맞은 공정의 선택은 경제성에 의하여 좌우된다. 제조방법의 특징을 살펴보면, 첫 번째 방법은 가용성 규산염을 제조하기 위하여 실리카와 소다회를 고온에서 용융하므로 전력 및 에너지 소비량이 많다. 그리고 고온 용융과정에서 알칼리성분인 용융물의 특성상 노 내벽이 심하게 손상되는 단점이 있다. 두 번째 방법은 용융법보다 공정이 간단하고 제조비용이 저렴하나 높은 몰비의 가용성 규산염을 제조하기 어렵다는 단점이 있다.

(2) 가용성 규산염(물유리) 제조

페로니켈 슬래그로부터 가용성 규산용액을 제조하기 위하여 반응기 용기에 3kg의 슬래그 파우더와 염산 15L를 넣고, 반응기 내부의 Stirrer를 일정한 속도로 회전시켜 슬래그의 분해반응이 충분히 일어나도록 하였다. 페로니켈슬래그로부터 Si 및 Mg의 선택적 침출을 위하여 환경문제가 많은 HF, HNO₃ 등의 사용은 지양하였으며, H₂SO₄보다 침출성이 우수한 HCl을 사용하였다.

Table 5-2. 침출액에 따른 침출율 비교

구분		H ₂ SO ₄	HCl
선택침출 (%)	Si	0	0.1
	Mg	57	98

페로니켈슬래그를 HCl로 침출하면 Mg를 포함하는 구성 성분들이 추출되면서 SiO₂가 주성분인 잔존물이 발생한다. 페로니켈슬래그는 비정질화 되어 있기 때문에 침출 잔사의 SiO₂는 반응성이 좋을 것으로 판단된다. 물유리 제조에 사용한 잔존물의 화학조성은 표와 같다.

Table 5-3. 잔사의 정량분석

(단위: %)

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	Ni	Cr
52.7	15.1	0.1	0.005	1.5	0.001	0.01

[ICP-OES]

실리카 잔존물을 가성소다(NaOH)에 용해하는 방법으로 가용성 규산염을 제조하였다. 반응온도에 따른 실리카 잔존물의 용해율을 알아보기 위해 5N- NaOH를 제조하여 광액의 농도를 100g/L로 조절하고 반응시간은 30분으로 하였다. 이론적인 규산과 가성소다의 반응은 초기부터 격렬하게 발열하여 온도가 상승되어야 하나 본 실험에서는 그렇지 아니하였다.



$$\Delta\text{H} = -24.351 \text{ Kcal/mol(at 298K)}$$

$$\Delta\text{H} = -119.96 \text{ Kcal/mol(at 440K)}$$

그림에서 보는바와 같이 5N- NaOH를 제조하여 광액의 농도를 100g/L로 조절하고 반응시간은 30분으로 하였을 경우 반응온도가 80℃ 이상일 때 용해율은 80% 수준으로 유지하였다.

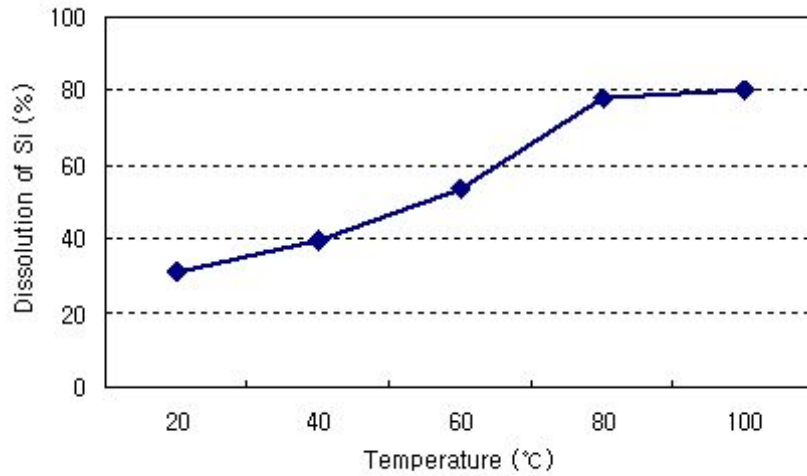


Fig. 5-24. 반응온도에 따른 실리카 용해율

다음으로 상온에서 5N- NaOH를 제조하여 광액의 농도를 100g/L로 조절하고 반응시간에 따른 실리카 잔존물의 용해율을 구하였다. 그 결과 90분정도의 반응시간이 필요한 것으로 나타났다.

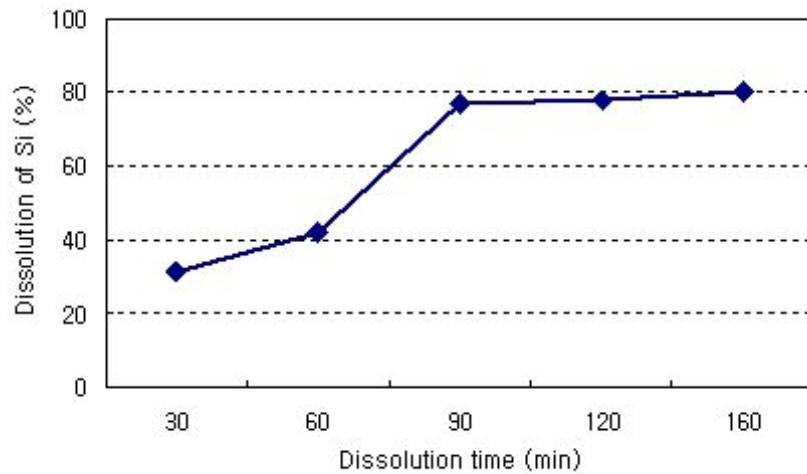


Fig. 5-25. 반응시간에 따른 실리카 용해율

실리카 잔존물의 양에 따른 용해율을 알아보기 위하여 5N- NaOH를 제조하여 반응시간 90분, 반응온도 80°C로 유지하면서 실리카 잔존물양을 100g/L, 200g/L로 300g/L, 400g/L하여 용해율을 구하였다. 그 결과는 잔사의 양에 상관없이 80%의 용해율을 나타내었다. 하지만 실리카 잔존물의 양이 증가할수록 반응액 농도가 진해져 교반하기 곤란하였다.

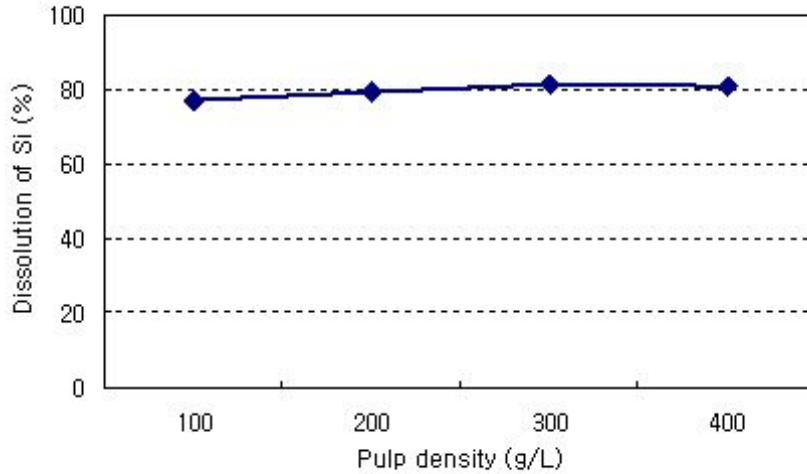


Fig. 5-26. 실리카 잔존물의 양에 따른 용해율

다음은 NaOH 농도에 따른 실리카 잔존물의 용해율을 조사하였다. 가성소다 농도를 1N, 2N, 3N, 4N로 제조하여 반응시간 90분, 반응온도 80℃로 유지하면서 실리카 잔존물량을 100g/L과 반응하여 용해율을 구하였다. 그 결과는 가성소다 농도 3N 이후부터 80%의 용해율을 나타내었다.

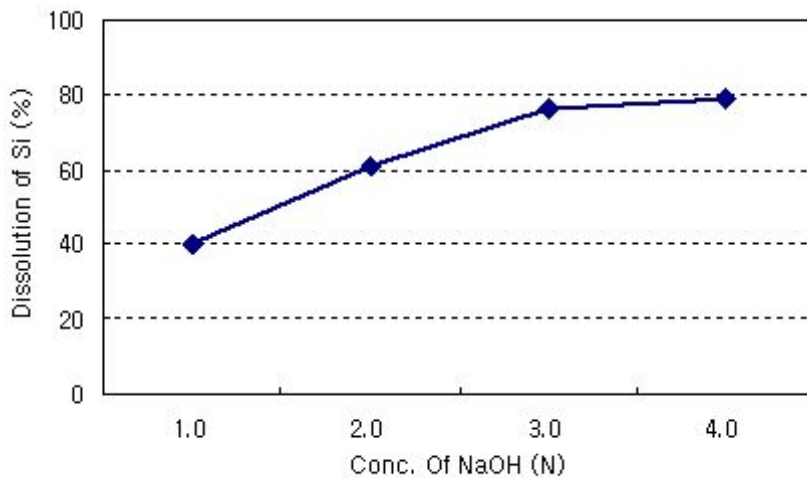


Fig. 5-27. NaOH 농도에 따른 실리카 잔존물의 용해율

국내 유통되고 있는 가용성 규산염 함유 비료의 특성과 제조법을 비교할 때 페로니켈슬래그를 이용한 가용성 규산용액을 이용한 가용성 규산염 비료의 제조가 가능할 것으로 판단 되었다.



Fig. 5-28. 실험에 사용한 규산 모습

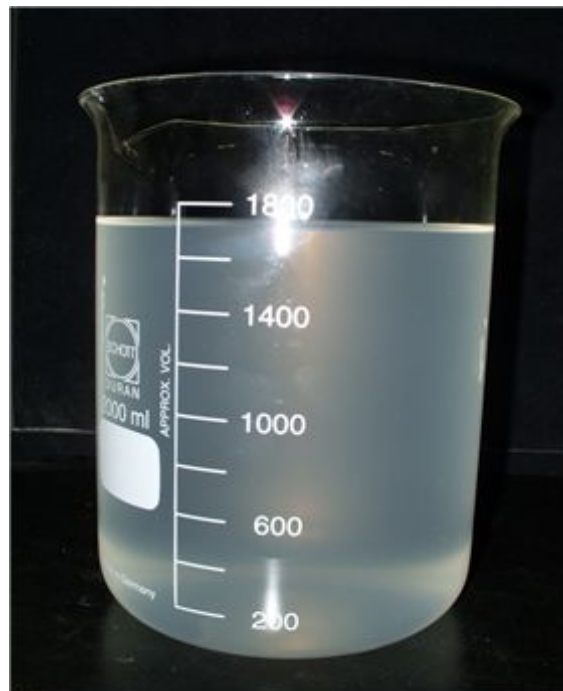


Fig. 5-29. Pilot 설비를 이용한 가용성 규산염(물유리) 모습

Table 5-4. 시중에 유통중인 규산염 및 Mg 화합물 비료

회사명	제품명	비종	제형	보증성분	용량	비고
㈜ 코리아 아그로	입상 황산 고토	가공 황산고토비료	입상	구용성 고토 27% 중 수용성 고토 21%	10kg	magnesium sulfate
㈜ 코리아 아그로	마그플러스	황산고토비료		수용성 고토 14%	1kg	아미노산고토
KAFCO	리트로살	미량요소 복합비료	액상	수용성 붕소 0.06% 수용성 망간 0.1%	500ml	붕소, 망간, 당, 비타민, 아미노산, 유기초산, 유기물, Ca/Mg
상록바이오	Si-Best	미량요소 복합비료	입상	수용성 붕소 0.06% 수용성 망간 0.1%	3kg	SiO 51%, MgO 4.5%, Fe 4%, CaO 2.5%, Zn 2.5%, K ₂ O 2% 등
㈜ 코리아 아그로	라이스부스터	제4종 복합비료 엽면 시비용	액상	수용성 인산 1% 수용성 가리 11% 수용성 붕소 0.06% 수용성 몰리브덴 0.0005%	500ml	수용성규산 18%, 아미노산
㈜ 트리렉스	강하네	제4종 복합비료	액상	수용성 몰리브덴 0.1%	500ml	강력 규산제
㈜ 한국휴바스	실라몰 (SILAMOL)	미량요소 복합비료	액상	수용성 붕소 0.15% 수용성 망간 0.1%	100ml	orthosilicic acid 2.5% (오르토규산) Si(OH) ₄
주식회사 진농산업	도복그라	제4종 복합비료	액상	수용성 인산 1% 수용성 가리 10% 수용성 붕소 0.05% 수용성 몰리브덴 0.0005%	500ml	규산 15%
KG케미칼㈜	파워규산	제4종 복합비료 (엽면 시비용)	액상	수용성 인산 1% 수용성 가리 11% 수용성 붕소 0.05% 수용성 몰리브덴 0.0005%	500ml	규산 18%, 인산 1%, 가리 11%
㈜ KOREA ASCOME	실리파-겔 (SILIPA- GEL)		결정체		800g	규산염(SiO ₂ 58~75%)
나노피아	나노천연그린	친환경농자재	액상		500ml	Si 33.2%, K 3.58%, Mg 0.62%, S 0.08%, Mn 0.03%, F 1.67%, P 0.02%, B 0.06%
㈜ 삼협	휴믹 규산 (Humic- Silicic acid)	미량요소 복합비료	입상	수용성 붕소 0.07% 수용성 아연 0.06% 가용성 규산 20%	5kg	
㈜ 삼협	아그로 실리카 (Agro-Silicic acid)	미량요소 복합비료	입상	수용성 붕소 0.07% 수용성 아연 0.06% 가용성 규산 17%	5kg	

Table 5-8. 필요설비 상세 사양 및 예상 금액(4/8)

No.	Description & Specification	Q'ty	Size	Unit Price	Amount
11	Screw Conveyor(정/역)	1Set	350Ax6000L	5,200,000	5,200,000
	- Size		350Ax6000L		
	- Capacity		15Ton/Hr		
	- Type		Pipe		
	- Material		SS400x6t		
	- Power(Inverter Con.)		5Hpx4Px1/30		
	- Housing		SGP Pipe		
	- Shaft		S45C		
	- Screw		SS400x6t		
	- Driving Unit		Chain Sprocket		
	- Bearing		SN510		
	- Finish		Painting		
12	Hopper(전동밀 투입)	2Set	2220x1000x1800H	4,700,000	9,400,000
	- Size		2200x1000x1800H		
	- Material		SS400x4.5t		
	- Type		Square		
	- Volume		1.5 m ³		
	- Frame		H-Beam 150x150		
	- Finish		Painting		
13	전동밀 투입 Screw Conveyor	4Set	250Ax1600L	3,800,000	15,200,000
	- Size		250Ax1600L		
	- Capacity		4Ton/Hr		
	- Type		Pipe		
	- Material		SS400x6t		
	- Power		3Hpx4Px1/30		
	- Housing		SGP Pipe		
	- Shaft		S45C		
	- Screw		SS400x6t		
	- Driving Unit		Chain Sprocket		
	- Bearing		UCFC212		
	- Finish		Painting		
14	전동밀(수평형)	2Set	Φ650-H	152,000,000	304,000,000
	- Capacity		5~6 Ton/hr		
	- Driving Motor		112Kwx6Px1Ea		
	- Bearing		22326C-3		
	- Driving Unit		Universal Joint		
	- Bearing Housing		분리형		
	- Lubrication		Grease Type		
	- 압축스프링		φ30		
	Sub Total				333,800,000

Table 5-9. 필요설비 상세 사양 및 예상 금액(5/8)

No.	Description & Specification	Q'ty	Size	Unit Price	Amount
	- 진동추판		55T		
	- Frame		H-BEAM 250		
	- Shaft		SCM4중		
	- 냉각 Jacket Type				
15	진동밀 Madia(Ball)	20Ton	1/2"	29,000,000	58,000,000
	- Size		Φ12.7 / Ball		
	- Material		S45C		
16	Cooling Tower & Pipe Line	1Set	40RT	5,200,000	5,200,000
	- 냉각탑		40RT		
	- 물탱크		3m ³		
	- 순환 Pump		2Hp		
	- 냉각수 배관		50A		
	- Valve류		50A/20A/15A		
	- 배관 Pipe 보온		Glass Wool 40t		
17	진동밀 배출 Screw Conveyor	2Set	300Ax4500L	4,300,000	8,600,000
	- Size		300Ax4500L		
	- Capacity		8Ton/Hr		
	- Type		Pipe		
	- Material		SS400x6t		
	- Power		3Hpx4Px1/30		
	- Housing		SGP Pipe		
	- Shaft		S45C		
	- Screw		SS400x6t		
	- Driving Unit		Chain Sprocket		
	- Bearing		UCFC212		
	- Finish		Painting		
18	진동밀 배출 Screw Conveyor	1Set	400Ax6000L	5,800,000	5,800,000
	- Size		400Ax6000L		
	- Capacity		15Ton/Hr		
	- Type		Pipe		
	- Material		SS400x6t		
	- Power		5Hpx4Px1/30		
	- Housing		SGP Pipe		
	- Shaft		S45C		
	- Screw		SS400x6t		
	- Driving Unit		Chain Sprocket		
	- Bearing		UCFC214		
	- Finish		Painting		
	Sub Total				77,600,000

Table 5-10. 필요설비 상세 사양 및 예상 금액(6/8)

No.	Description & Specification	Q'ty	Size	Unit Price	Amount
19	Bucket Elevator	1Set	600Wx800Lx11000H	18,700,000	18,700,000
	- Size		600x800x11000H		
	- Capacity		15Ton/Hr		
	- Material		SS400		
	- Type		Chain		
	- Motor		11.25Kwx4P		
	- Casing		SS400/4.5t		
	- Head 및 Casing		SS400/9t		
	- Bucket		SS400/3.2t		
	- Driving Unit		Chain Sprocket 100#		
	- Base Plate & Guide		SS400		
	- Finish		Painting		
20	Silo(분쇄품 저장)	1Set	Φ2200x3600H	24,000,000	24,000,000
	- Size		Φ2200x3600H		
	- Material		SS400		
	- Type		Round		
	- Vessel Volume		12m ³		
	- Vessel Total Weight		5Ton		
	- Vessel Plate		6t		
	- Ring Girder		12t		
	- Slide Gate		300A		
	- Rotary Valve		300A		
	- Vibrator		0.4Kw-2EA		
	- Finish		Painting		
21	Vibrating Screen	1Set	1000Wx3100x2500H	23,000,000	23,000,000
	- Material		SS400/6t		
	- Size		1000x3100x2500H		
	- Type		Vibratory		
	- Trough Size		100x3100x2500		
	- Trough Type		opened		
	- Vibration Method		Resonance Balance		
	- Inclined Angle		0도		
	- Outlet Chute		SS400/4.5t		
	- Coil Spring		16t-4EA		
	- Screen(SUS304)		30Mesh/100Mmsh(2-Deck)		
22	Sub Hopper(포장)	2Set	Φ1000x1200H	4,500,000	9,000,000
	- Material		SS400x4.5t		
	- Size		Φ1000 x 1200H		
	- Type		Round		
	- Volume		1000Liter		
	Sub Total				74,700,000

Table 5-11. 필요설비 상세 사양 및 예상 금액(7/8)

No.	Description & Specification	Q'ty	Size	Unit Price	Amount
	- Finish		Sand Blating & Painting		
23	Ton Bag Scale	2Set	1 Ton	5,000,000	10,000,000
	- Weighing Range		1000Kg		
	- Sensitivity		Weighing ±1/1000		
	- Mechanism		Load Cell Type		
	- Operator		1 person		
	- Measuring		Digital Indicator		
	- Finish		Painting		
24	Dust Collector	1Set	150CMM	52,000,000	52,000,000
	- Material		SS400/6t		
	- Filter Material		Polyester		
	- Filter Area		150 m ²		
	- Bag Size		φ156 x 2800(L)		
	- Bag Q'ty		110 EA		
	- Type		Air Pulse Jet		
	- Turbo Fan Volume		150 m ³ /min		
	- Vacuum		Max 300 mmAq		
	- Powder		20 HP x 4p		
	- Suction Size		φ300, φ150, φ100		
	- Stack		φ400		
	- Material		SGP		
	- Damper		φ200		
25	Structure 및 구조물	1식		43,000,000	43,000,000
	- CVM 투입 Silo 및 건조기, 전동밀의 구조물 및 난간				
	- 자재		H-Beam300x300x10x15		
			H-Beam400x200x8x13		
			H-Beam200x200x8x12		
			Channel 200x80x7.5x11		
			Plate 5'x20'x3.2t		
			Check plate 4'x8'x3.2t		
			Pipe 32A/25A		
			Round Bar φ19		
			Plate Bar 75x6t		
			Plate Bar 50x4.5t		
26	전기 Control Panel 및 부하공사	1식	MMI	146,500,000	146,500,000
	- Material		SS400		
	- MCC Panel	3 식	1300x450x2200H		
	- MCC Panel	1 식	900x450x2200H		
	- Control	1 식	MMI		
	Sub Total				251,500,000

나. SiO₂ 및 MgO 분리 공정 설비

(1) 설비 설치비

본 연구에서 검토한 생산비용에서는 공장부지 구입, 공장 건설비, 토목공사비 및 유틸리티 설치비 등은 제외하였다. 검토한 상업화 설비는 슬래그 월100톤 처리시 SiO₂ 30톤 및 MgO 17톤 생산 기준으로 하였다.

Table 5-13. 필요설비 예상용량 및 금액

	설비항목	예상용량 [M ³ or ton]	예상금액
1차침출	분쇄기	5	100,000,000
	1차 침출조	20	25,000,000
	원료 feeding system		20,000,000
	filter press	1	100,000,000
	건조로	3	30,000,000
SiO ₂ 회수공정	잔사침출조	30	35,000,000
	원료 feeding system		20,000,000
	filter press	1	100,000,000
	SiO ₂ 침전조	30	35,000,000
	filter press	2	150,000,000
	원료 feeding system		20,000,000
	1차 산세조	30	35,000,000
	filter press	2	150,000,000
	건조로	5	30,000,000
	milling	3	30,000,000
	2차 산세조	10	15,000,000
	filter press	1	100,000,000
	건조로	3	30,000,000
MgO회수공정	1차 침전조	30	35,000,000
	filter press	2	150,000,000
	2차 침전조	30	30,000,000
	filter press	1	100,000,000
	건조로	3	30,000,000
	하소로	3	100,000,000
	milling	3	30,000,000
기타	배관및 기타설비		500,000,000
TOTAL			2,000,000,000

(2) 생산 비용 산정

Table 5-14. 생산비용

			Need	단가	금액	portion
부재료비	침출	HCl	150ton	114,000/ton	17,100,000	81.5
		25%NaOH	250ton	200,000/ton	50,000,000	
	SiO2회수	HCl	10ton	114,000/ton	1,140,000	
		HF	2000L	4,000/L	8,000,000	
		CO2 gas	25,000L	2,000/L	50,000,000	
	MgO회수	25%NaOH	200ton	200,000/ton	40,000,000	
		소계			166,240,000	
Utility	전력	heater	60Kw*4개*8시간*20일=38,400Kw	80/Kw	7,008,000	3.9
		agitator motor	10Kw*7개*12시간*20일=16,800Kw			
		filter press	5Kw*6개*2시간*20일=1,200Kw			
건조로		30Kw*4개*8시간*20일=19,200Kw				
하소로		50Kw*1개*8시간*20일=8,000Kw				
용수	milling	25Kw*2개*4시간*20일=4,000Kw				
	공업용수	1,000ton	1,000/ton	1,000,000		
	소계			8,008,000		
감가상각	반응조 filter press 건조로 하소로 milling	15억 / 10년 / 12개월		12,500,000	8.2	
		기타설비 및 배관	5억 / 10년 / 12개월	4,166,000		
	소계		16,666,000			
인건비			6명	1,500,000/명	9,000,000	4.4
임대료			1,000평			0.0
폐수처리비			2,000ton	2,000/ton	4,000,000	2.0
TOTAL					203,914,000	

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

국내에서 시도 되지 않았던 페로니켈 슬래그에 관한 농업적 이용에 관한 기술개발과 작물재배 실험은 산업화에서 필수 불가결하게 발생하는 제련 부산물의 친환경적 이용과 대량 소비 가능이라는 산업적인 측면과 부산물의 재활용, 고부가가치 소재 개발, 천연자원대체라는 경제적인 측면에서 꼭 필요하다고 판단된다.

이를 위해 1차 년도에는 페로니켈슬래그의 성분 조사 및 특성을 본 연구를 위해 확보한 일본 페로니켈슬래그와 비교하여 조사하고, 최적의 가공 조건을 확립하기 위하여 각종 분쇄기의 원리와 특징을 검토하고 테스트 하여 최적의 가공 공정을 도출하였으며, 아울러 페로니켈슬래그의 유효성분 증대를 위하여 최적의 개질제를 선별하였고, 페로니켈슬래그의 고토와 규산성분 분리를 위한 각종 산 분해에 다른 특성을 조사하였다. 또한 페로니켈슬래그의 벼에 대한 생육효과를 위해 재배시험을 실시하였다. 2차 년도에는 선별된 개질제를 이용하여 규산, 석회 와 고토성분이 유효하게 용출되는 토양개량비료를 제조하였고, 페로니켈슬래그와 인광석과 용융 후 재결정화 시켜서 규산과 인산 성분이 혼합된 규인비료를 제조하였다. 그리고 산 분해로 분리된 규산과 마그네슘으로 액체규산비료 및 고토비료를 제조하였다. 그리고 제조된 비료를 이용하여 벼 재배 및 각종 발작물에 대한 생육효과를 살펴보았다. 마지막 3차 년도에는 개발된 비료의 작물재배효과 시험과 비료제조의 최적 프로세스 도출과 Pilot 제작 및 상업화를 위한 장치 구성 및 제작비를 산출하였다.

이상의 3년간 연구를 토대로 본 연구의 최종목표를 아래와 같이 달성 하였다(Table 4-1).

현재 페로니켈슬래그는 연간 80만톤 이상 생산되고 있으며, 대부분 부가가치가 낮은 토목 건설용으로 활용되고 있다. 본 연구과제를 통하여 농업용 비료를 제조함으로써 부산물의 유가 자원화가 가능하며, 원료를 안정적으로 공급 받게 되어, 비료원료로 사용되는 사문암을 대체하고 부존자원의 보존과 자원의 재활용측면에서 친환경적이라 할 수 있다. 아울러 부산물인 페로니켈슬래그에서 고토(MgO)를 분리함으로써 마그네슘 화합물 제품의 수입대체 효과가 매우 크고, 부산물에서 분리된 규산으로 액체규산을 제조함으로써 100% 수입되는 규산염 제품을 대체하는 효과가 매우 크다. 나아가 치열한 자원확보 경쟁 속에서 자원 보유국의 자원민족주의 정책을 지속적으로 추진하는 상황 속에서, 유가자원을 안정적으로 확보 할 수 있어 국가 경제에 기여함과 동시에 기존 비료제조회사에 기술전수를 통하여 비료원가 절감으로 비료제품 가격 인하를 통하여 농업인에게 실질적으로 혜택이 돌아 갈 것으로 기대된다.

Table 4-1. 연구 목표 달성도

연구개발의 목표	목표 달성도	연구개발의 내용 및 성과물
1) 페로니켈슬래그의 가공 기술 개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 슬래그 화학성분 분석 및 가용 비료성분 분석 완료 - 슬래그의 폐기물 및 토양오염 기준 유해성분 검사 완료 - 최적 가공 조건(선별, 파쇄, 자력선별 조건) 기술 확립 - 진동밀에 의한 페로니켈 슬래그 활성미분말 제조 완료 - Pilot 제작 및 Test 완료 - 상업화를 위한 최적 설비구성 및 비용 산출 완료
2) 토양개량비료 제조기술 및 제품 개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 철강슬래그와 비교 분석 및 문헌 조사 완료 - 일본 슬래그 종류별 가용 비료성분 분석 비교 완료 - 개질제 첨가에 따른 슬래그 특성 변화 분석 완료 - 소성가공에 의한 토양개량비료 제조기술 확립 - 개발된 토양개량비료 특성 분석 - 제품명 : 페로니켈슬래그 토양개량비료(FNS 토양개량비료)
3) 규인비료 제조기술 및 제품 개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 사문암 특성 및 부존현황 자료 분석 완료 - 인광석 특성 분석 및 제조 공정 확립 - 제조된 규인비료의 성분 분석 완료 - 제품명 : 페로니켈슬래그 규인비료(FNS 규인비료)
4) 고토 성분 분리 및 고토 비료 개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 사문암의 용출 특성 시험 완료 - 각종 산(질산, 염산, 황산 등)에 대한 성분 침출 시험 완료 - 조건에 따른 성분 침출 효과 비교 완료 - 황산에 의한 마그네슘 성분 분리 및 정제 완료 - 고순도 MgO의 특성 분석 완료 - 제품명 : 페로니켈슬래그 고토비료(FNS 고토비료)
5) 규산 성분 분리 및 규산 액체 비료 개발	100%	<ul style="list-style-type: none"> - 염산에 의한 규산 성분 분리 특성 시험 완료 - 분리된 규산 특성 분석 완료 - 고순도 SiO₂ 분리 및 순도 분석 완료 - Pilot 제작 및 Test 완료 - 상업화를 위한 최적 설비구성 및 비용 산출 완료 - 제품명 : 페로니켈슬래그 액체규산비료(FNS 액체규산비료)
6) 개발된 비료의 작물에 대한 효과검증	100%	<ul style="list-style-type: none"> - FNS 분상, FNS 사상비료의 재배 시험 완료(벼) - FNS 토양개량, FNS 고토비료, FNS 규인비료, FNS 액체규산비료의 재배 시험 완료 (벼) - FNS 토양개량, FNS 고토비료의 재배 시험 완료(상추 및 무) - FNS 토양개량, FNS 규인비료의 재배 시험 완료(당근) - FNS 토양개량, FNS 고토비료의 재배 시험 완료(배추) - FNS 토양개량, FNS 고토비료의 재배 시험 완료 (상추와 갖에 대한 연작재배 - Pot 시험) - FNS 토양개량, FNS 규인비료의 재배 시험 완료 (벼에 대한 과량시비 특성 -Pot 시험)

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절 연구개발 성과

1. 논문게재

게재 연도	논문명	교신저자	학술지명	Vol. (No.)	국내외 구분	SCI 구분

2. 학술회의 논문발표

발표 연도	논문명	교신저자	학술회의명	발표일	장소
2010	페로니켈슬래그를 이용한 토양개량 비료 제조 및 특성 평가	조주식	한국토양비료학회	2010. 7	한국
2010	Effect of soil conditioning fertilizer using ferro-nickel slag on lettuce and radish cultivation	조주식	한국토양비료학회	2010. 7	한국

○ 기업체 산업화를 위해서는 지적재산권 확보가 선행되어야 한다. 특허법상 관련 연구의 논문 발표가 선행되었을 경우, 특허 선행조사에 의해 특허 등록 불가능하다. 따라서 특허 출원이 논문 발표 보다 선행되어야 합니다.

○ 페로니켈슬래그 비료 제조 관련 기술은 현재 특허 진행 중에 준비 중에 있으며, 특허 출원이 마무리되는 데로 논문 및 학술회의 발표 예정임.

3. 특허 성과

번호	명 칭	출원일자	출원번호	출원인	비 고
1	페로니켈슬래그를 이용한 토양개량 비료 제조방법	2009.06.18	10-2009-0054244	(주)효석	
2	페로니켈슬래그를 이용한 비료의 제조방법	2010.06.15	10-2010-0056709	(주)효석	
3	페로니켈슬래그를 재활용한 주물사의 제조방법	2010.09.17	10-2010-0091847	(주)효석	
4	페로니켈슬래그를 이용한 규산 및 고토비료의 제조방법	2011.07.13	10-2011-0069520	(주)효석	

4. 기술료 징수 현황

- 본 연구과제는 기업체 주관으로서 주관기업체가 우선 사업화 여부를 검토 중에 있음.
- 따라서, 현재까지 기술료 징수 실적 없음

5. 사업화 현황

- 본 연구과제에서 개발된 페로니켈슬래그의 조분쇄 가공 기술의 일부를 페로니켈슬래그 주물사를 제조하는 공정에 도입하여 실시하고 있음.
- 본 연구과제에서 개발된 페로니켈슬래그의 비료 제조에 관한 기술은 주관기업체에서 우선으로 사업화 할 예정이며, 현재 시장조사 및 정밀 사업성 분석을 실시하고 있음.
- 농업관련 업체 및 비료관련 업체에서 사업화를 희망할 경우 적극 기술지도 예정임.

6. 인력활용/양성 성과

(1) 인력지원 성과

지원 총인원	지원 대상 (학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	대전	기타지역
6	0	2	4	-	4	2	-	-	6

- 현재 박사 2명, 석사 1명 학위 논문 심사 중에 있음.

(2) 장·단기 연수지원 성과

해당사항 없음.

(3) 산업기술인력 양성 성과

주관기업에서 연구과제 참여인력 1명 채용.

7. 경제사회 파급효과

산업지원 성과 (단위 : 건)				고용창출 성과 (단위 : 명)		
기술지도	기술이전	기술평가	합계	창업	사업체 확장	합계
1	0	0	1		3	3

- 현재 1개의 슬래그 처리 발생 업체에 기술지도 중에 있음
 - 슬래그 가공 기술지도 업체 : 포스하미메탈(2011년 말 페로알로이(망간) 생산을 위한 설비 준공 예정이며, 여기서 발생하는 부산물인 슬래그의 처리에 관한 기술지도를 실시 중에 있음.

- 규산질 비료 제조 업체 기술협의 실시 예정
 - 사업화를 위한 특허 등록이 마무리 되는 데로 국내 규산질 비료 제조 업체(한국협화, 풍농, 한일 CNS, 제철세라믹, 세기 등에 기술이전을 위해서 협의 예정임.

- 인산 비료 제조 업체 기술협의 실시 예정
 - 특허 등록이 완료되는 시점에 국내 인산질 비료(용성인비) 제조 업체인 (주)풍농 및 KG케미칼(주) 과 사문암 대체원료로서 페로니켈슬래그 공급 협의 예정임

- 규인 비료 제조업체와 공정규격 기술협의 실시 예정
 - 국내의 비료 공정 규격에 없는 용성규산인산비료(구용성인산 6%, 알카리분 40%, 가용성규산 30%, 구용성 고토 12%), 광재인산비료(구용성인산 3%, 알카리분 20%, 가용성규산 10%) 및 혼합인산비료(구용성인산 16%, 구용성인산 3%, 알카리분 15%) 등의 비료의 제조에 관한 기술협의 실시 예정임.

제 2 절 연구 성과활용 계획

1. 기대효과

가. 기술적 측면

- 국내 최초로 발생하는 페로니켈슬래그의 농업적 이용을 위한 최적의 가공기술 개발
- 기존의 슬래그 재활용 용도가 대부분 부가가치가 낮은 토목 및 건설용으로 사용되고 있었지만, 비료 원료로 활용함으로써 고부가 가치화 가능하여 부산물의 유가 자원화
- 비료원료로서 대량 발생하는 페로니켈슬래그를 활용함으로써 안정적인 비료원료 확보
- 규산, 인산, 고토 및 산성토양을 개량하는 비료로서 활용
- 비료원료로 사용되는 사문암을 대체하고 부존자원의 보존과 자원의 재활용측면에서 친 환경적
- 고순도 미분말의 제조 기술을 타 산업의 분체 제조 기술에 응용 가능
- 슬래그 가공 기술 확립으로 유사 슬래그 활용시 기술응용 가능

나. 경제·산업적 측면

- 페로니켈 슬래그의 고부가화 소재산업 기술개발을 통하여, 새로운 자원창출, 관련산업 발전에 기여 및 폐기물 처리에 드는 고비용을 낮출 수 있음.
- 부산물에서 고토(MgO)를 분리함으로써 마그네슘 화합물 제품의 수입대체 효과가 매우 큼.
(마그네슘화합물 : 10,000톤/년*0.30(회수율)*150\$/톤 = 45만\$/년)
- 부산물에서 분리된 규산으로 액체규산을 제조함으로써 100% 수입되는 규산염 제품을 대체하는 효과가 매우 큼
- 치열한 자원확보 경쟁 속에서 자원 보유국의 자원민족주의 정책을 지속적으로 추진하는 상황 속에서, 유가자원을 안정적으로 확보 할 수 있어 국가 경제에 기여함.
- 비료제조회사에 기술전수를 통하여 비료원가 절감으로 비료제품 가격 인하를 통하여 농업인에게 실질적인 혜택 부여함.

2. 활용방안

- 개발된 기술을 자체사업화 기술이전을 동시에 검토
- 기존 토양개량(규산, 석회, 고토 공급) 비료를 제조하는 회사에 우선 기술 전수
- 수도작 뿐만 아니라 밭작물까지 적용 가능한 종합 토양개량 비료로 활용
- 작물별 적정 시용법 개발로 효율적인 농산물 재배기술을 농가에 보급
- 부산물의 차별화된 유가 자원화를 통한 국가 기반산업의 활성화
- 기존 인산비료(용성인비)제조회사에 기술이전 실시(풍농, KG케미칼)

- 국내 마그네슘 화합물(MgO, Mg(OH)₂) 제조회사(포스텍, 대주정밀화학, KG케미칼 등)와 연계하여 산업화
- 고순도 규산 및 마그네슘 분리 기술을 실리카 및 금속 마그네슘 산업로 연계

3. 추가연구의 필요성

본 연구는 페로니켈슬래그 속에 함유하는 규산, 고토 성분을 효율적으로 이용하기 위해서 석회성분을 혼합하여 소성개질 시켜 만든 토양개량비료와 인광석을 넣고 용융 후 재결정시켜 만든 규인비료는 페로니켈슬래그 속에 함유하고 있는 니켈성분을 함유할 가능성이 높다. 슬래그 가공 공정에서 니켈성분을 유효하게 제거 가능하지만, 과도한 제거 공정은 제조원가 상승으로 이어지게 된다. 따라서 최종제품에 함유 가능한 니켈 성분량을 추가적으로 검토하여 제조원가를 더욱 낮추도록 해야 농업인에게 실질적인 혜택이 많이 돌아가게 된다. 그리고 페로니켈슬래그의 니켈성분의 용출 특성을 작물의 생리 작용과 연계하여 농산물의 안정성 및 약리효과 측면에서 추가적인 세부연구가 필요할 것이다. 그리고 액체 규산에 대한 작물 시용효과는 많이 보고되어 있지 않은 실정이므로, 액체규산의 다양한 작물에 대한 생육효과 실험과 흡수 기작에 관한 연구도 추가로 진행 되어한다.

또한 일본과 달리 국내의 비료 공정 규격에 없는 용성규산인산비료(구용성인산 6%, 알카리분 40%, 가용성규산 30%, 구용성 고토 12%), 광재인산비료(구용성인산 3%, 알카리분 20%, 가용성규산 10%) 및 혼합인산비료(구용성인산 16%, 구용성인산 3%, 알카리분 15%) 등의 슬래그(광재)를 이용하는 비료 종류에 대한 규격화도 추가적인 연구를 통해서 확립하여야 한다.

4. 타 연구에 활용계획

본 연구는 페로니켈슬래그를 이용하여 작물과 토양개량에 효과가 있는 제품을 개발하여 작물에 대한 효과검증을 실시하였다. 이로써 지금까지 유가자원으로써 인식이 낮은 슬래그를 고부가 자원화로 가능하게 되었다. 본 연구진은 금번 연구에서 만족하지 않고 철강 산업에 필연적 발생하는 각종 슬래그의 특징을 면밀히 살펴, 농업 분야에 활용 가능한 유가 자원을 더욱 발굴하기 위하여 다양한 적용을 할 계획이다.

그리고 본 연구 결과 분리된 고순도 규산(SiO₂)와 마그네슘(MgO)는 최근 전세계적으로 관심을 가지는 실리카 산업과 금속 마그네슘 산업과 밀접하게 연계되어있다. 현재 각종 산업에서 활용되고 있는 Fumed 실리카와 Precipitated 실리카 제조 공법을 비교하여 볼 때 충분히 사업화가 가능할 것으로 판단되었다(Fig.5-1)..

즉 본 연구에서 도출된 고순도 실리카 제조공정은 고온 고압이 없는 상온에서 이루어지고 공정이 단순하여 제조비용이 절감 될 것으로 기대된다. 따라서 이 분야에 대한 조속히 추진되어야 할 것이다.

그리고, 분리된 고순도의 규산의 입자를 더욱 분산 시켜 나노 입자화 할 경우 활용가치는 매우 높게 되고, 경제적인 파급효과 매우 클 것이다.

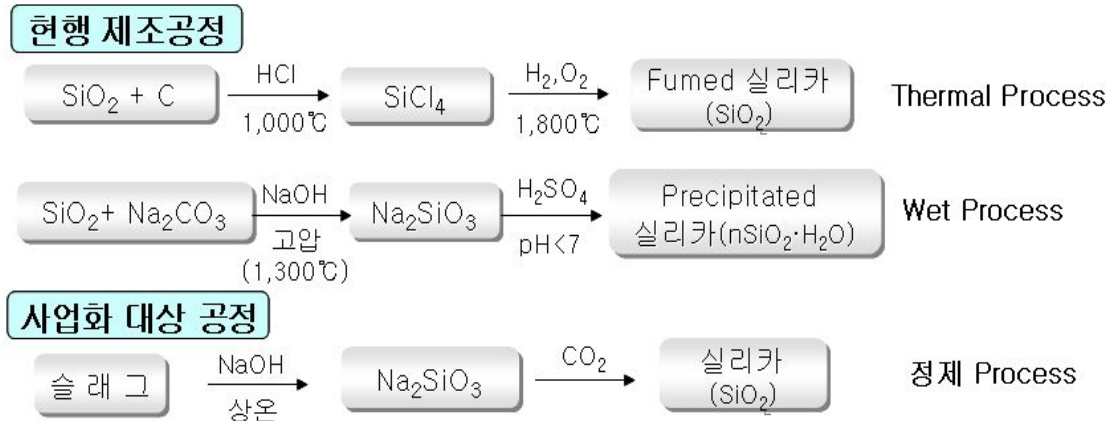


Fig.5-1. 현행 실리카 제조 공정과 본 연구에서 도출된 공정 비교

5. 실용화, 산업화 계획

본 연구과제를 총괄 수행한 주관기업체가 우선적으로 사업화 가능한 부분을 면밀히 검토 중에 있다.

- 개발된 페로니켈슬래그의 조분쇄 가공 기술의 일부를 페로니켈슬래그 주물사를 제조하는 공정에 도입하여 실시하여 설비 규모를 확대하였다.
- 페로니켈슬래그의 토양개량비료 제조에 관한 기술은 주관기업체에서 기존 토양개량비료인 규산질비료를 연간 8만톤 규모로 생산 판매하고 있으므로, 비료 제조와 판매에 대한 노하우가 상당히 축적되어 있다. 따라서 관련 법규와 시장의 상황을 판단하여 우선으로 사업화 할 예정이며, 현재 시장조사 및 정밀 사업성 분석을 실시하고 있다.
- 페로니켈슬래그 규인비료 제조에 관한 기술은 관련 특허 등록이 완료되는 시점에서 인산비료를 생산하는 업체(풍농, KG케미칼)에 기술이전 할 계획이다.
- 본 연구를 통해 그동안 4건의 특허를 출원하여 심사가 진행 중에 있다. 연계된 특허를 계속 출원하여 외국 기술에 종속되지 않고, 독자적으로 사업화가 가능 하도록 할 계획이다.

6. 교육, 지도, 홍보 등 기술확산 계획

본 연구는 국내 토양개량비료 제조회사 (9개사) 및 광물성 인산비료 제조회사(2개사)에 전략적 기술이전 협약을 실시할 계획이다. 또한 철강슬래그 가공 및 제품화에 관한 노하우와 본 연구개발 결과 도출된 최적의 미분말 제조 기술을 혼합하여 광물질을 원료로 하는 비료회사에 기술이전을 실시할 계획이다. 그리고 본 연구결과에 대한 논문 게재활동 및 학술대회 발표 활동, 슬래그에 대한 홍보 자료 발간 및 홍보물 제작, 각종 산업전시회에 참가하여 슬래그에 대한 올바른 이해를 할 수 있도록 홍보 할 것이며, 기존 규산질 비료 판매 및 영업 기반을 토대

로 농업인을 대상으로 개발된 제품의 농작물 재배 방법 등을 꾸준히 지도할 계획이다. 본 연구진은 유효 활용 가치가 높은 슬래그를 더욱 발굴하고 이에 본 과제에서 개발된 기술을 응용하여 슬래그의 유가 자원화를 더욱 촉진할 계획이다.

이로 인해 페로니켈슬래그의 판매확대와 그로 인한 비료제조 원가인하를 통해 농업인에 저렴하고 품질 좋은 비료를 공급할 계획이다.

7. 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획

본 연구를 통해 그동안 4건의 특허를 출원하여 심사가 진행 중에 있다. 비록 본 연구가 종료되었지만 본 연구진들은 관련 기술을 계속 연구하여 개량특허 및 연관특허를 계속 출원할 계획이다. 특허 출원이 종료되는 기술은 국내외 저명 학술지에 논문으로 게재하고, 국내외 학술발표에 발표하여 관련 분야의 관심을 유도하고 본 기술을 홍보하고 보급할 계획이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. 분체를 이용한 제품 개발동향

광물을 산업화 하는데 필수 공정이 분체를 만드는 것이다. 분체는 공업재료, 촉매, 도료, 의약품 등 여러 분야에서, 여러 가지 형태로 생산되고 있다. 일본의 경우 일본분체공업기술협회(APPIE)가 발족한지 올해로 40주년을 맞는다. 협회에서는 분체관련 기술의 기술개발과 보급을 위하여 산, 학, 연 중심의 다양한 활동을 하고 있으며, 특히 분체관련 기술 및 다양한 제품 홍보를 위해 매년 분체공업전시회가 도쿄와 오사카에서 매년 번갈아 가며 개최되며, 올해는 10월19일~21일간 오사카 인텍스오사카 전시관에서 개최된다. 전시회에는 분체관련 분체장비와 분체 기술에 관한 최신 동향을 파악할 수 있다. 파악된 분체관련 최신 동향은 아래와 같다.

○ 고분산성의 나노입자는 안료나 화장품, 촉매등 분야에서 금속, 금속산화물, 질화물, CdSe 등 반도체화합물이, 탄소계의카본블랙, Fullerene, 카본나노튜브등새로운나노물질이재료소재나전지 등에적극적으로이용 되고있다. 한편세라믹스에서는소결조제등첨가제로사용되기는하였으나나노입자만으로는액체중에분산하더라도성형, 건조, 소결과정에서뒤틀림이나변형및균열때문에사용이 제한되고있다.

○ 고분자재료에기능성무기나노입자를고농도로분산하면고분자재료의 전자기적, 광학적, 기계적, 열적 기능이 크게 향상 된다. 금속이나유리를매트릭스로하는것에비해복합재료의제조및가공이용이해서제조법이확립되면급속히보급되리라생각된다. 나노 입자를 고분자에 분산하는방법은유기 용매에나노입자와모노머를분산하여중합하는 방법과 중합과정에서 나노 입자를 석출시키는 in-situ 중합법이 있다.

○ 색소증감태양전지, 연료전지, 리튬전지등 2차전지에 나노입자의 이용이 늘고 있다.

○ 분체 소재로서 미립자, 나노입자의실용화는전지나복합재료분야에서시제품이나오고있으므로 더욱발전하리라믿는다. 한편 분체 제조기술은 더욱 정밀화, 고도화가 요구된다.

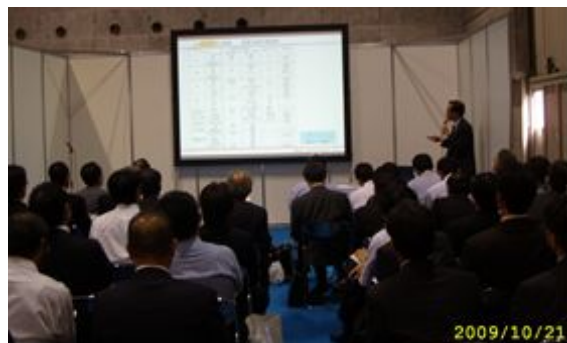
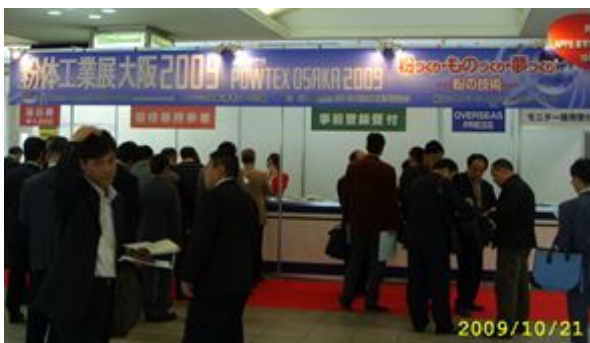


Fig. 6-1. 2009 국제 분체공업 전시회(일본 오사카)

2. 일본 슬래그 비료 제조사 및 제품 현황

가. 日之出化學工業株式會社(히노데화학공업 주식회사)

○ 회사 개요

- 주소 : 교토부 마이즈루시 쿠라타니 660번지
- 창립 : 쇼와 24년(1949년)11월 17일 -
- 자본금 : 3억엔
- 연 매출액 : 약 20억엔
- 주요제품 : 용성인비, 혼합 비료, 고규산질비료, 불화물
- 종업원수 : 약 50명
- 전화 : 0773-75-5760
- 비료영업부 : 03-3507-5252(電氣化學工業(株)肥料事業部)
- 60년 전통의 일본 토양개량 및 무기질 인산비료 회사
- 태평양 금속 페로니켈슬래그를 비료 원료로 사용함.

○ 회사 연혁

- 쇼와24년11월(1949년), 인산질비료의 일종인 「용성인산비료(상품명 ようりん)」의 생산·판매를 목적으로 설립.
- 인광석의 수입에 유리하고, 군수 공장이 있는 마이즈루시에 건설
- 쇼와33년(1958년)부터 비료 업계 전체가 불황으로 변해 비료사업만으로는 경영을 유지하는 것이 어려워져, 소형강괴의 제조등 신규사업 확장
- 쇼와40년대(1965년대)에 들어와, 미츠이계 종합 화학회사인 「덴키화학공업 주식회사」가 경영을 담당하고 회사 재건을 도모하게 되어, 비료 판매업무의 전면 위탁 실시
- 쇼와43년(1968년) 홋카이도 토마코마이시에 비료공장을 신설.
- 쇼와45년(1970년) 마이즈루 공장에서 페로니켈 제조 설비를 신설.
- 쇼와53년(1978년) 스테인레스 업계 불황으로 페로니켈 생산 중지.
- 헤세이5년(1993년) 홋카이도 토마코마이 공장 생산 중지.
홋카이도 물류센타로 운용 중

○ 대표상품

	- 용성인산비료(상품명 ようりん)				
	주 성분	인산	마그네슘	규산	알카리분
		20%	12%	20%	45%

■ 특징

- 가을 수확후 논외 지력회복(흙만들기)
- 미량요소를 보급해 양분 밸런스를 유지하여 지력회복(흙만들기)에 최적의 자재입니다.
- 밭, 과수원의 토양 개량에 사용합니다.
- 분얼수가 늘어 경엽이 딱딱해져, 병해충에 강해집니다.
- 평균 기온이 저온인 해에는 한층 더 효과가 높아집니다.
- 수도 뿐만아니라 채소, 과실, 보리, 대두, 사료작물에도 효과를 발휘합니다.

	- 실리카 인 1호(New)						
	주 성분	규산	고토	가리	인산	철분	알카리분
		25%	7%	7%	10%	3%	24%


■ 특징

- 비료 성분은 모두 구용성입니다.
- 기존 비료 절반의 양으로 해결되는 생력형의 새로운 흙만들기 비료입니다.
기존사용량은, 벼농사 100 Kg(5봉)/10a. 밭농사 80~100 Kg /10a.
- 음식맛 향상에 초점을 맞춘, 규산, 고토, 인산, 가리등을 포함한 낮은 알카리분의 새로운 흙만들기 비료입니다.

	- 용성인산비료1호(상품명 とれ太郎)				
	주 성분	구용성인산	구용성고토	가용성규산	알카리분
		6.0%	12.0%	30.0%	40.0%

■ 특징

- 작물의 규산의 흡수 이용율이 높고, 시비량, 시비노력의 경감과 음식맛 향상에 도움이 되는 완전히 새로운 흙만들기 비료입니다.
- 흙만들기 자재로서 필요한 「인산」 「고토」 「규산」 「석회」를 포함한 종합적인 흙만들기 비료입니다.
- 토양 개량과 지력 증진에 몹시 도움이 되어, 산도의 교정이 뛰어난 효과가 있습니다.
- 입상으로 뿌리기 쉽기 때문에, 기계 시비에도 매우 적합합니다.

	- 베타타카(New)						
		질소	인산	고토	규산	알카리분	산화철
	1호	2	15	10	18	45	3
2호	4	13	10	16	45	3	

■ 특징
 - 베타 부속촉진 비료 + 흙만들기 비료입니다.
 - 필요한 질소·인산·고토·규산·석회가 한 번에 살포할 수 있는 생력형 흙만들기 비료입니다.
 - 「벼유타카」는 석회질소비료와 용성인산비료(ようりん)의 입상 흙만들기 비료입니다.
 - 석회질소중의 질소, 석회분은 미생물의 증식을 도와 베타 부속을 촉진합니다.
 - 입상품이기 때문에 기계 살포에 적합합니다

○ 사진자료



Fig. 6-2. 회사 전경 및 소개 홍보물

나. 日本重化學工業株式會社(JMC)

○ 회사 개요

- 명칭 ; 日本重化學工業株式會社 Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.
- 東京都中央区新川一丁目17番25号 東茅場町有樂ビル3階
- 창립 : 1917년 8월 25일
- 자본금 : 1억엔
- 연 매출액 : 약 32,249백만 엔
- 주요제품 : 합금철 제조 판매 금속, 합금의 제조 판매 전자 부품, 자성 재료
제조 판매 자가용 전기 사업 비료 제조 판매
- 종업원수 : 약 389명,
- 전화 : 03-3523-7201 (代表)
- 비료영업부 : 03-3507-5252(電氣化學工業(株)肥料事業部)
- 日本重化學工業 (JMC)은 사업의 핵심으로 철강 생산에 필수적인 부원료의 합금철 (페로알로이) 및 니켈 수소 전지와 이차 전지의 원료 등 에너지 시스템을 개발하고 있다. 기타 합금철 제조 기술을 활용한 규산, 인산 비료 및 토양 개량 비료 등 제품의 제조와 판매를 하고있다.
- <http://www.jmc.co.jp/>

○ 회사 연혁

- 1917 년 (다이쇼 6 년) 도야마현 후시키 마을 북해 전기 공업 주식 회사로 설립
- 1918 년 (다이쇼 7 년) 후시키 공장 건설 공사 완료.카바이드, 석회 질소 및 황산 암모늄의 생산을 시작
- 1954 년 (쇼와 29 년) 규산질 및 망간 비료의 생산을 시작
- 1998 년 (1998 년) 타카 오카 공장 페로 망간 생산을 중단하고 일부 남아 프리카 공화국에서 생산 시작 규슈 공장 페로 크롬의 생산을 중지하고 짐바브웨에서 생산 시작
- 2002 년 (2002 년) 도쿄 지방법원에 회사 갱생 절차 개시를 신청 (2006 년 종료)
- 2003 년 (헤세이 15 년) 리튬 망간 생산 설비를 양도 아즈민 등 마키 공장에 관련된 비료 사업을 양도 자본금 100 % 감자와 새로운 자본금 납입
- 2008 년 (헤세이 20 년) 타카오 사업소 환경 사업 비중 환경 (주)에 주식 분할
- 2011 년 (2011 년) 해외 합금철 제조 업체 Bozel Mineracao SA 社 (브라질)와 Bozel Europe SAS 사 (프랑스)를 인수하고 두 회사를 자회사

○ 製品 목록

貝化石肥料

商 品 名	形状	保証成分 (%)	
		7%別	C-Mg
粒状貝化石	粒	35	1

混合石灰肥料

商 品 名	形状	保証成分 (%)		含有成分 (%)					
		7%別	W-B	Si	Mg	Fe	Mn	Zn	Mo
キングシェル	粒	40	0.2	13 ~16	1	1	0.05	0.004	0.001

商 品 名	形状	保証成分 (%)			含有成分 (%)					天然腐植 混合率 (%)
		7%別	C-Mg	W-B	Si	Fe	Mn	Zn	Mo	
自然貝	粒	41	10	0.2	11 ~14	1	0.05	0.008	0.003	10

水酸化苦土肥料

商 品 名	形状	保証成分 (%)
		C-Mg
50.0 粒状 水酸化苦土肥 料	粒	50

特殊肥料

商 品 名	形状	含有成分 (%)						
		Si	Ca	Mg	Fe	B	P	K
貝化石 (貝化石粉末)	粉	13 ~19	33 ~36	1 ~2	1	0.005	0.2	0.5

商 品 名	形状	含有成分 (%)			
		Si	7%別	Fe	Mn
テツエース35 (含鉄物)	粒	13	16	35	5

指定配合肥料

商 品 名	形状	保証成分 (%)			
		C-P	S-Si	7%別	C-Mg
よらりんケイカル2号	砂	7	26	47	7
	粒	7	25	44	6

商 品 名	形状	保証成分 (%)			
		C-P	S-Si	7%別	C-Mg
よらりんケイカル14号	粒	3	28	45	5

商 品 名	形状	保証成分 (%)					含有成分 (%)		アヅミン 混合率 (%)
		C-P	C-K	S-Si	7%別	C-Mg	Fe	Mn	
カリ入りスーパー腐植	粒	5	3	28	31	4.5	3 ~ 5	0.3	約 5

その他

商 品 名	形状	含有成分 (%)							pH
		Mn	Si	7%別	Mg	K	P	その他	
サンコール (融雪材)	粒	2 ~4	18 ~20	27 ~29	1 ~3	0.5 ~1	0.1 ~0.2	腐植酸	約 9

鉱さいマンガン肥料

商 品 名	形状	保証成分 (%)			含有成分 (%)				
		C-Mn			Si	Ca	Mg	Fe	その他
みつかね	粒・粉	10			18 ~22	22 ~25	5 ~7	3 ~5	ほう素、 亜鉛、 モリブデン

混合微量要素肥料

商 品 名	形状	保証成分 (%)			含有成分 (%)		
		C-Mn	C-B	N-B	Si	Ca	Mg
ミネゲン	粒・細粒	20	10	4	21 ~23	16 ~18	2 ~4

鉱さいけい酸質肥料

商 品 名	形状	保証成分 (%)		
		S-Si	7%以上	C-Mg
ケイカル	粒	30	45	4
	砂	32	48	4

商 品 名	形状	保証成分 (%)			天然腐植 混合率 (%)
		S-Si	7%以上	C-Mg	
スーパーシリカ	粒	27	38	2	5

商 品 名	形状	保証成分 (%)			含有成分 (%)		天然腐植 混合率 (%)
		S-Si	7%以上	C-Mg	Fe		
鉄入45号	粒	10	20	1	45		5

混合りん酸肥料

商 品 名	形状	保証成分 (%)					含有成分 (%)	
		C-P	S-Si	7%以上	C-Mg	C-Mn	Fe	腐植酸
パーフェクト ネオガード	粒	4	18	20	2	2	20	約5 (設計換算値)

商 品 名	形状	保証成分 (%)					含有成分 (%)	
		C-P	S-Si	7%以上	C-Mg	C-Mn	Fe	腐植酸
パワーセブン	粒	4	14	16	2	2	30	約5 (設計換算値)

商 品 名	形状	保証成分 (%)					含有成分 (%)	
		C-P	S-Si	7%以上	C-Mg	C-Mn	Fe	腐植酸
活源ユーキ	粒	6	13	15	3	2	20	約8 (設計換算値)

商 品 名	形状	保証成分 (%)				含有成分 (%)		アヅミン 混合率 (%)
		C-P	S-Si	7%以上	C-Mg	Fe		
スーパー活源	粒	5	20	38	6	6		10

商 品 名	形状	保証成分 (%)						含有成分 (%)	
		C-P	S-Si	7%以上	C-Mg	C-Mn	N-B	腐植酸	
元気なたんぼ たんぼのごはん	粒	10	18	33	7	1	0.2	約7 (設計換算値)	

商 品 名	形状	保証成分 (%)			含有成分 (%)	
		C-P	7%以上	C-Mg	腐植酸	
有機まぜ太くん	粒	4	38	8	約7 (設計換算値)	

新商品

大地のロマン

粒状



けい酸溶出量も高い!

大地のロマンは、特にけい酸29%、アルカリ分45%と高い総合土づくり肥料です!

※正味20kg(1袋)

成分				含有成分
保証成分				鉄
可溶性けい酸	<溶性りん酸	<溶性苦土	アルカリ分	3%
29%	5%	8%	45%	

特徴

1. 溶出性に優れた「けい酸」原料を使用しています。
〔分析結果〕①けい酸溶出量(分析法:純水-陽イオン交換樹脂法(加糖法))

肥料名	大地のロマン	舞ヶイカル	(単位:mg/g)
弊社分析測定値	105	32	

2. けい酸、りん酸、苦土、石灰、鉄を含んだ水稲栽培のための総合土づくり肥料です。
3. 一粒タイプなので土壌養分管理の省力化に役立ちます。

効果

1. 根の活力増進や根張りの促進に効果が期待できます。
2. 茎葉を丈夫にし、倒伏や病虫害の軽減に役立つとともに、登熟向上に役立ちます。
3. 土壌PHの矯正効果が期待できます。

使い方

1. 標準施用量 ●10アール当り 60kg ~ 100kg (3袋 ~ 5袋)
2. 施用時期 ●春耕起前、秋耕起前いずれの時期にも施用できます。

◎詳細については、JAまたは農業技術指導機関にご相談ください。

供給: **全農** / JAグループ 製造: 日本重化学工業

Fig. 6-3. 제품(대지의 로망) 소개 홍보물

新商品

土壌PH調整に最適!

(石灰類の代替)

けい酸も同時補給OK!

土づくり
肥料

土力名人

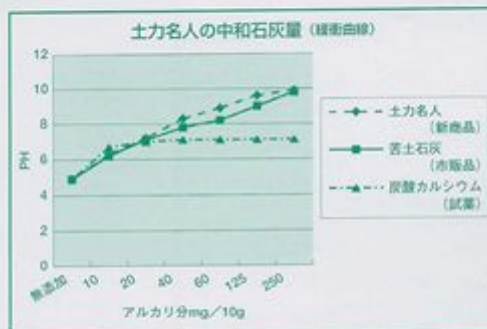
どりよくめいじん

成分

保証成分

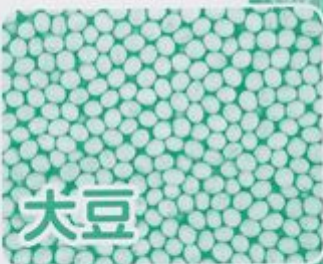
アルカリ分	＜溶性苦土	可溶性けい酸
55%	5%	20%

※正味20kg (1袋)

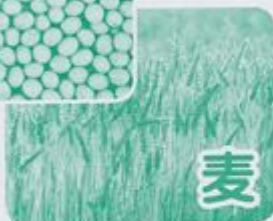


〔標準曲線での微定値正地帯検証〕
試験方法：中和石灰量(標準曲線法)の測定を実施
試験機関：財団法人 日本肥糧検定協会

米



大豆



麦

特長

- 土壌のPH矯正や塩基バランスを改良するとともに、石灰や苦土などのミネラル供給源となり、作物の健全な生育に役立ちます。
- カルシウムが48%と多く、品質向上に役立ちます。
- 吸収し易いけい酸も同時に補給出来る省力的な土づくり資材です。

使い方

- 目安施用量：10アール当り 100kg (5袋)
- <転作作物及び一般畑作物>
- 一般の石灰質肥料に準じてご使用下さい。
- <水稲>
- 春耕起前、秋耕起前いずれかの時期に全層施肥して下さい。

供給： **全農** / **JAグループ**

Fig. 6-4. 제품(토력명인) 소개 홍보물

○ 본 연구에서 개발된 비료와 관련 있는 일본 비료

비료관리법에 근거한 보통비료의 공정규격을 정한 건

1986년 2월 22일 농업수산물 고시 제 284호 시행 1986년 3월 25일 그 사이 23회 개정

2004년 4월 23일 농업수산물 고시 제 971호 시행 2004년 5월 25일

2005년 2월 7일 농업수산물 고시 제 254호 시행 2005년 3월 9일

2006년 3월 1일 농업수산물 고시 제 218호 시행 2006년 4월 1일

2007년 4월 10일 농업수산물 고시 제 486호 시행 2007년 5월 10일

2008년 2월 29일 농업수산물 고시 제 320호 시행 2008년 4월 1일

.
.

.

2 인산질비료(유기질비료 (동식물질에 한함.)을 제외)

(1) 등록의 유효기간이 6년인 것

비료의 종류	함유해야 할 주성분의 최소량(%)	함유해야 할 주성분의 최대량(%)	함유가 허용되는 유해성분의 최대량(%)	그 외의 제한사항
과(過)인산석회	가용성인산 15.0 수용성인산 13.0		가용성인산의 함유율 1.0%당 비소 0.004 카드뮴 0.00015	
중과(重過)인산석회	가용성인산 30.0 수용성인산 28.0		가용성인산의 함유율 1.0%당 비소 0.004 카드뮴 0.00015	
인산고토비료	수용성인산 45.0 수용성인산 13.0		수용성인산의 함유율 1.0%당 비소 0.004 카드뮴 0.00015	
용성(溶成)인비료	1. 구용성인산 17.0 알칼리분 40.0 구용성고토 12.0 2. 구용성인산, 알칼리분 및 구용성고토 외에 구용성규산, 구용성 망간 또는 구용성 붕소를 보증(保證)할 경우에는 1에 게재 된 것 외에 구용성규산에 대해서는 20.0 구용성 망간에 대해서는 1.0 구용성 붕소에 대해서는 0.05		구용성인산의 함유율 1.0%당 카드뮴 0.00015	2mm의 체를 전부 통과할 것
소성(燒成)인비료	구용성인산 34.0 알칼리분 40.0		구용성인산의 함유율 1.0%당 카드뮴 0.00015	212마이크로미터의 체를 90%이상 통과할 것

비료의 종류	함유해야 할 주성분의 최소량(%)	함유해야 할 주성분의 최대량(%)	함유가 허용되는 유효성분의 최대량(%)	그 외의 제한사항
부식산인산비료(석탄 또는 아탄을 질산으로 분해해, 용성인산비료, 소성인산비료, 인광석, 염기성 마그네슘 자세히는 망간 함유물 또는 붕산염 및 황산 또는 인산을 넣은 것을 말함.)	1. 구용성인산 15.0 수용성인산 1.0 2. 구용성인산 및 수용성인산 외, 구용성고토, 구용성 망간, 수용성망간, 구용성 붕소 또는 수용성 붕소를 보증(保證)할 경우에는 1에 기재된 것 외에 구용성고토에 관해서는 3.0 수용성 고토에 관해서는 1.0 구용성 망간에 관해서는 0.10 수용성망간에 관해서는 0.10 구용성 붕소에 관해서는 0.05 수용성 붕소에 관해서는 0.05		구용성인산의 함유율 1.0%당 비소 0.002 아질산 0.01 카드뮴 0.00015 니켈 0.01 크롬 0.1	석탄 또는 아탄(아갈탄)을 질산으로 분해 한 것(3.5%의 염산에 녹지 않는 것 중, 1%의 수산화나트륨액에 녹인 것을 건물(乾物) 당 70%이상 함유한 것에 한.)은 건물로써 15%이상 30%이하를 사용 할 것
용성규산인산비료(인광석, 규석, 석회석 및 염기성의 마그네슘 함유물을 혼합해, 용해한것을 말함.)	구용성인산 6.0 알칼리분 40.0 가용성규산 30.0 구용성고토 12.0		1.구용성인산의 함유율 1%당 카드뮴 0.00015 2.최대한계량 니켈 0.4 크롬 4.0	1. 2밀리미터의 체를 전부 통과 할것. 2. 구용성인산 및 가용성규산의 함유량의 합계량에 대하여 알칼리분의 함유량의 비율이 1.0이상 일것
광재인산비료(재강 슬래그를 말함)	1.구용성인산 3.0 알칼리분 20.0 가용성규산 10.0 2. 구용성인산, 알칼리분 및 가용성규산 외에 구용성고토, 구용성 망간을 보증(保證)할 경우에는 1에 기재 된 것 외에 구용성고토에 대해서는 1.0 구용성망간에 대해서는 1.0		구용성인산의 함유율 1%당 대하여 카드뮴 0.00015 니켈 0.01 크롬 0.1	4밀리미터의 체를 전부 통과 할 것.
가공 광재 인산비료(광재규산질비료에 인산을 첨가한것을 말함.)	1.구용성인산 3.0 알칼리분 20.0 가용성규산 10.0 2. 구용성인산, 알칼리분 및 가용성규산 외에 구용성고토, 구용성 망간, 구용성 붕소를 보증(保證)할 경우에는 1에 기재 된 것 외에 구용성고토에 대해서는 1.0 구용성망간에 대해서는 1.0 구용성붕소에 대해서는 0.05	수용성인산 1.0 미만	구용성인산의 함유율 1%당 대하여 비소 0.004 카드뮴 0.00015 니켈 0.01 크롬 0.1	

(2) 등록의 유효기간이 3년인 것

비료의 종류	함유하여야 할 주성분의 최소량(%)	함유할 수 있는 유해성분의 최대량(%)	그 외의 제한사항
피복인산비료(인산질 비료를 유향 그 외의 피복원료로 피복한 것을 말함.)	1.수용성인산 10.0 2. 수용성인산 외에 수용성고토, 수용성 붕소를 보증(保證)할 경우에는 1에 기재 된 것 외에 수용성고토에 대해서는 1.0 수용성붕소에 대해서는 0.05	수용성인산함유의 함유량 1.0%당 비소 0.004 카드뮴 0.00015	인산의 초기용출률은 50%이하 일 것
액체인산비료	수용성인산 17.0 수용성고토 3.0	수용성인산함유의 함유량 1.0%당 비소 0.004 카드뮴 0.00015	소의 부위를 원료로 하는 경우에는 척주(등뼈) 등이 혼합되지 않은 것으로서 농림수산대신의 확인을 받은 공정에서 제조된 것일 것
가공인산비료(인산질 비료, 용성미량요소복합비료, 인산함유물, 염기성 칼슘, 마그네슘 자세히는 망간 함유물, 광재 또는 붕산염에 황산, 인산 또는 염산을 첨가한 것을 말함.)	1. 구용성인산 및 수용성인산을 보증(保證)할 경우에는 구용성인산 15.0 수용성인산 1.0 2. 구용성인산, 수용성인산 이외에 구용성고토, 수용성 고토, 구용성망간, 구용성붕소 또는 수용붕소를 보증(保證)할 경우에는 1에 기재 된 것 외에 구용성고토에 대해서는 2.0 수용성고토에 대해서는 1.0 구용성망간에 대해서는 1.0 구용성붕소에 대해서는 0.05 수용성붕소에 대해서는 0.05	구용성인산함유의 함유량 1.0%당 비소 0.004 카드뮴 0.00015 니켈 0.01 크롬 0.1 티탄 0.04	
부산인산비료(다음에 기재 될 비료를 말함. 1. 식품공업 또는 화학공업에 있어서 부산된 것 2. 하수도의 종말처리장 그 외, 배수의 탈인산처리에서 부산된 것)	1. 구용성인산을 보증(保證)할 경우에는 구용성인산 15.0 2. 구용성인산 이외에 수용성인산, 구용성 고토를 보증(保證)할 경우에는 구용성인산 15.0 수용성인산 2.0 구용성고토 3.0	구용성인산함유의 함유량 1.0%당 비소 0.004 카드뮴 0.00015	1. 식해(식물에 해가 되는)시험의 조사에서 해가 되지 않을 것 2. 소의 부위를 원료로 하는 경우에 있어서는 척주 등이 혼합되지 않은 것으로서 농림수산대신의 확인을 받은 공정에서 제조된 것일 것

비료의 종류	함유하여야 할 주성분의 최소량(%)	함유할 수 있는 유해성분의 최대량(%)	그 외의 제한사항
혼합인산비료 (인산질비료에 인산 질비료, 석회질비료, 규산질비료, 고토비 료, 망간질비료, 붕소 질비료 또는 미량요 소복합비료를 혼합한 것을 말함)	<p>1. 구용성인산을 보증(保證)할 경우에는 구용성인산 16.0</p> <p>2. 구용성인산, 알카리분을 보증 (保證)할 경우에는 구용성인산 3.0 알카리분 15.0</p> <p>3. 구용성인산 및 알카리분 이외 에 수용성인산, 가용성규산, 구용 성고토, 수용성고토, 가용성망간, 구용성망간, 수용성 망간, 구용성 붕소, 가용성붕소 구용성고토, 수용성 고토, 구용성망간, 수용성 붕소를 보증(保證)할 경우에는 1번과 2번에 기재 된 건 외에 수용성인산에 대하여 1.0 가용성규산에 대하여 10.0 구용성고토에 대하여 1.0 수용성고토에 대하여 1.0 가용성망간에 대하여 0.10 구용성망간에 대하여 0.10 수용성망간에 대하여 0.10 구용성붕소에 대하여 0.05 수용성붕소에 대하여 0.05</p>	<p>구용성인산 및 인산이외의 보증 주성분의 합계량의 합 유율 1.0%당 비소 0.002 아질산 0.02 카드뮴 0.000075 니켈 0.005 크롬 0.05 티탄 0.02</p>	가용성 망간을 보증하 는 비료는 원료로서 가용성 망간을 보증하 는 비료를 사용한 것 일 것

7. 규산질비료

등록의 유효기간이 6년인 것

비료의 종류	함유하여야 할 주성분의 최소량(%)	함유할 수 있는 유해성분의 최대량(%)	그 외의 제한사항
규회석비료	가용성규산 20.0 알칼리분 25.0		2밀리미터의 체를 전부 통과 하며, 600마이크로미터의 체를 60%이상 통과 할 것.
광재규산질비료(제인산 잔재 또는 제철광재 등의 광재를 말하고, 붕소질비료를 혼합해서 용융 한 것을 포함.)	1. 가용성규산 및 알칼리분을 보증할 경우에는 가용성규산 10.0 알칼리분 35.0 2. 가용성 규산 및 알칼리분 외에 구용성고토, 구용성망간 또는, 구용성붕소를 보증할 경우 가용성규산 10.0 알칼리분 20.0 구용성고토에 대해서는 1.0 구용성망간에 대해서는 1.0 구용성붕소에 대해서는 0.05	1. 가용성 규산이 20% 이상일 경우에는 (1) 가용성규산의 함유율 1.0% 당 니켈 0.01 크롬 0.1 티탄 0.04 (2) 최대한도량 니켈 0.4 크롬 4.0 티탄 1.5 2. 1 이외의 경우에는 최대 한도량 니켈 0.2 크롬 2.0 티탄 1.0	1. 가용성규산이 20%이상일 경우 2밀리미터의 체를 전부 통과하며, 수쇄한 광재 이외의 경우에는 600마이크로미터의 체를 60%이상 통과 할 것 2. 1 이외의 경우에는 2밀리미터의 체를 전부통과하며, 가용성 석회를 40%이상 함유하는 광재 일 것 3. 알칼리분이 30% 미만일 경우에는 알칼리분을 30% 이상 보증하는 광재 규산질비료에 미철광을 추가한것일것
경량기포 콘크리트 분말 비료	가용성규산 15.0 알칼리분 15.0	최대한도량 티탄 1.0	4밀리미터의 체를 전부 통과 할 것.
실리카겔 비료 (규산 나트륨의 알칼리를 중화해, 겔 화 한후, 탈수 한것을 말함.)	가용성규산 80.0		1. 일본공업규격(JISZ0701)에 규정된 포장용 실리카겔 건조체로서 생산된 것일 것. 2. 75마이크로미터의 체 위에 70%이상 남을것. 3.검습제(檢濕齊)등 다른 재료를 사용한 것 및 다른 용도로 사용되는 것은 제외
실리카하이드로겔비료 (규산나트륨의 알칼리를 중화해, 겔화 시킨 것을 말함)	가용성규산 17.0		1. 섭씨 180도로 3시간 건조한 것이 일본공업규격(JISZ0701)에 규정된 포장용 실리카겔건조체에 해당 되는 것일 것 2. 검습제 등 그외의 원료를 사용한 것을 제외.

3. 마그네슘 시장 수요전망

- 염화마그네슘의 경우 식품 및 의약, 난연제, 수처리제 등을 중심으로 2009년 하반기 이후 10% 내외의 안정적인 수요 성장이 기대됨.
- 탄산마그네슘의 경우 국내에서는 주로 신발고무의 충전제로 사용되고 있으나, 국내 신발 산업이 축소됨에 따라 앞으로도 시장 규모는 더욱 축소될 것으로 전망됨. 다만 MLCC 제조용 BaTiO₃ 첨가제 등으로 사용되는 전기전자용 탄산마그네슘 수요는 소량이지만 꾸준히 성장할 것으로 전망됨.
- 수산화마그네슘의 경우 난연제와 탈황배연제, 비료 산업 등에 폭넓게 사용되며, 연간 9만톤에 가까운 물량이 사용되고 있음. 특히 친환경 난연제 및 탈황배연제, 비료 등의 원료로 각광받고 있어 향후 5년간 연간 10% 이상의 높은 수요 증가율이 기대되고 있음.
- 황산마그네슘 역시 수산화마그네슘과 더불어 고토비료로서 사용량이 꾸준히 증가하고 있고, 흡습제, 폐수처리 등 기타 수요도 경기회복 이후 회복될 것으로 보여 2009년 이후 5~7% 수요 증가가 예상됨.
- 마그네시아(MgO) 수요는 내화재 시장과 가장 밀접하게 연관되어 있는데, 내화재는 철강산업과 밀접한 연관을 맺고 있음. 2008년 하반기 이후 세계적인 경기 침체로 인해 국내외의 철강 수요가 급격하게 감소하고 있으며, 2010년 하반기 이후 경기가 활성화 되더라도 철강 산업은 이미 공급과잉 시장으로 전환되어 있어 향후에도 국내 내화재 수요는 성장 없는 정체시장이 될 가능성이 높은 것으로 전망되고 있음.
- 따라서 거의 대부분 내화재 제조용으로 사용되고 있는 사소마그네시아 및 용융마그네시아 수요 역시 정체 상태에 머무를 것으로 판단됨.
- 다만 가죽, 고무, 플라스틱, 식품, 연마, 유리, 수산화마그네슘 제조 등 폭넓은 용도를 가지고 있는 경소마그네시아의 경우 2010년 이후 연평균 7~10%의 안정적인 증가율을 나타내며, 수요량이 꾸준히 증가할 것으로 전망됨.

○ 국제 MgCl₂ 동향

World Consumption of Magnesium Chloride—2006 (thousands of metric tons, 100% MgCl ₂)									
	North America	Central and South America	Europe	CIS	Africa/ Middle East	Japan	China	Other Asia/ Oceania	Total
Magnesium Production	411	24	0	262	110	0	1,920	0	2,727
Dust Binding	117.5	0.5	32	3	3	20	5	3	184
Thawing/Deicing Agent	135	--	20	2	--	--	--	--	157
Sorel Cement	--	--	23	2	--	20	35	15	95
Food/Pharmaceutical	--	0.6	--	--	--	15	4	1	20.6
Sugar Industry	--	--	4	--	--	--	--	--	4
Animal Feed	--	--	4	--	--	--	--	--	4
Textiles	4	--	--	--	--	--	--	--	4
Other	18.5	9	14	1	1	10	1	1	55.5
Total	686	34.1	97	270	114	65	1,965	20	3,251

○ 국제 Mg(OH)₂ 동향

World Consumption of Magnesium Hydroxide—2006 (thousands of metric tons, 100% Mg(OH) ₂)							
	North America	Central and South America	Europe, CIS Africa, Middle East	Japan	China	Other Asia/ Oceania	Total
Flue Gas/Wastewater Treatment	142	0	150	350	na	na	642
Magnesia Clinker	--	--	--	167	na	na	167
Flame Retardant	23	0	12	13	na	na	48
Chemicals	35	0	5	--	na	na	40
Pharmaceuticals	18	0.5	3	--	na	na	21.5
Fertilizer	--	--	--	15	na	na	15
Pulp and Paper	13	0	--	--	na	na	13
Other	10	0	3	29	na	na	42

○ 국제 MgO 동향

World Supply/Demand for Magnesium Oxide—2006 (thousands of metric tons)									
	North America	Central and South America	Europe	CIS	Africa/ Middle East	Japan	China	Other Asia/ Oceania	Total
Annual Capacity ^a	447	378	1,603	1,120	557	300	3,300	600	8,305
Production	311	277	1,125	840	380	128	2,754	550	6,365
Imports	732	105	983	854	80	606	28	755	4,143
Exports	85	88	347	998	190	54	2,077	286	4,126
Net Trade	-647	-17	-636	144	110	-552	2,049	-469	-18
Apparent Consumption ^b	958	294	1,761	696	196	627	705	1,019	6,256

4. 실리카 시장 수요 전망

○ Fumed Silica의 경우 대부분 용도의 수요가 빠르게 증가하고 있는 것으로 나타났음. 시장 관계자들 역시 Fumed Silica 수요는 향후 5년 정도는 10% 내외의 안정적인 성장세를 유지할 것으로 바라보고 있음.

○ Fused 실리카의 경우 국내업체들이 주력으로 하고 있는 EMC 분야의 수요가 구상 실리카 등 다른 제품으로 대체될 것으로 예상됨. 또한 제일모직, KCC 등 국내 주요 EMC 생산업체의 시장점유율이 저렴한 중국산 제품에 밀리고 있는 실정이라서 앞으로 EMC용 Fused Silica 수요는 빠르게 감소할 전망이다.

○ 다만 LCD 유리 기판 등 각종 디스플레이용 Fused Silica 수요가 빠르게 늘고 있어 전반적으로 Fused Silica 수요는 현 상황에서 정체될 가능성이 높은 것으로 전망되고 있음.

○ 국제 Fumed Silica 동향

	United States	Western Europe	Japan
Capacity	50	83	27
Operating Rate (percent)	75	73	78
Production	37	61	21
Net Exports	-4	7	3
Apparent Consumption	41	54	18

○ 국제 Fused Silica 동향

	United States	Western Europe	Japan
Capacity	75	60	na
Operating Rate (percent)	72	75	na
Production	54	45	69
Net Exports	12	na	9
Apparent Consumption	42	45	60

○ 세계 업체 List

○ Fumed Silica	
<p>- . USA American Silicon Technologies (Rock Island, WA) Cabot Corporation (Midland, MI) (Tuscola, IL) Degussa Corporation (Theodore, AL) (Waterford, NY) General Electric Company (Waterford, NY)</p> <p>- . Belgium Degussa Antwerpen NV (Antwerpen)</p> <p>- . France Aerosil France SARL (Degussa) (Roussillon)</p> <p>- . Germany Cabot GmbH, Werk Rheinfelden (Rheinfelden) Degussa AG (Leverkusen) (Rheinfelden) Wacker-Chemie GmbH (Burghausen)</p> <p>- . United Kingdom Cabot Carbon Ltd. (Barry)</p>	<p>- . Japan Nippon Aerosil Co., Ltd.a (Yokkaichi, Mie Prefecture) Tokuyama Corp. (Tokuyama, Yamaguchi Prefecture)</p> <p>- . China Guangzhou GBS-High Tech & Industry Co., Ltd. (Guangzhou, Guangdong) Shenyang Chemical Co., Ltd. (Shenyang, Liaoning)</p> <p>- . India Aamaan Industries (Unspecified) Cabot Sanmar Limiteda (Unspecified) Chemplast Sanmar Ltd. (Mettur Dam, Tamil Nadu) Dineshchandra Industries (Dombivli, Maharashtra) Gayatri Silchem (P) Ltd. (Sabarkantha Dist., Gujarat) G. Chemie (Dombivli, Maharashtra)</p> <p>- . Thailand Thai Aerosil Company Ltd.b (Map Ta Phut)</p>

○ Fused Silica	
<p>- . USA C-E Minerals, Inc. (Greeneville, TN) Corning Incorporated (Canton, NY) Charleston, SC (MINCO Inc) (Midway, TN) Precision Electro Minerals Co. (Niagara Falls, NY)</p> <p>- . Austria Sico Technology GmbH (Bad Bleiberg)</p>	<p>- . France Vesuvius France (Feignies)</p> <p>- . Germany Didier-Werke (Wiesbaden) Frank and Schulte GmbH (Unspecified)</p> <p>- . United Kingdomc Saint-Gobain Quartz PLC (Newcastle-upon-Tyne)</p>

제 7 장 참고문헌

제1장

- 1) Young Sik Chu, Yoo Ree Lim, Hong Bum Park, Hun Song, Jong Kyu Lee, and Seung Ho Lee. 2010. Extraction of Mg ion and Fabrication of Mg Compound from Ferro-Nickel Slag. *journal of the korean Ceramic Society* Vol. 47, No. 6, pp. 613~617.
- 2) J.M. Soler, J. Cama, S. Gali, W. Melendez, A. Ramirez, and J. Estanga. 2008. Composition and Dissolution Kinetics of Garnierite from the Loma de Hierro Ni-Laterite Deposit, Venezuela. *Chem. Geology*, 249 191-202.
- 3) D. E. Giammar, R. G. Bruant Jr., and C. A. Peters. 2005. Forsterite Dissolution and Magnesite Precipitation at Conditions Relevant for Deep Saline Aquifer Storage and Sequestration of Carbon Dioxide. *Chem. Geology*, 217 257-76.
- 4) M. H. Oh, J. C. Lee, and S. T. Oh. 2008. Method of Water Glass and Extraction of Mg from Ni Slag. Korean Patent, 10-2008-0100235.
- 5) M. Gautelier, J. Schott, and E. H. Oelkers. 2007. An Experimental Study of Dolomite Dissolution Rates at 80°C as a Function of Chemical Affinity and Solution Composition. *Chem. Geology*, 242 509-17.
- 6) P. G. Caceres and E. K. Attiogbe. 1997. Thermal Decomposition of Dolomite and the Extraction of Its Constituents. *Mineral Eng.*, 10 101165-76.
- 7) Eric H. Oelkers. 2001. An Experimental Study of Forsterite Dissolution Rates as a Function of Temperature and Aqueous Mg and Si Concentration. *Chem. Geology*, 175 485-94.
- 8) Oleg S. Pokrovsky and Jacques Schott. 2000. Kinetics and Mechanism of Forsterite Dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 193313-25.
- 9) S. Teir, H. Revitzer, S. Eloneva, C. J. Fogelholm, and R. Zevenhoven. 2007. Dissolution of Natural Serpentinite in Mineral and Organic Acids. *Int. J. Miner. Proc.*, 83 36-46.
- 10) David W. Oxtoby and H. Pat Gillis. 2003. Principles of Modern Chemistry(in Korea). pp.403-20, A Division of Thomson Asia Pte Ltd. Press.
- 11) Kyoung Keun Yoo, Dong jin Kim, Hun Saeng Chung, Min Seuk Kim and Jae Chun Lee. 2008. Sulfuric Acid Leaching of Magnesium and Preparation of Glass Water from Serpentine. *한국지구시스템공학회지* Vol. 45, No. 3 pp. 257-264.

- 12) Han Cheol Lim, Kyung Hwan Moon, Seung Jong Jeon, Kong Man Chang and Hae Nam Hyun. 2008. Characteristics of Natural Pedo-geochemical Background for Ni, Cu and Zn in Volcanic Soils of jeju. Korean J. Soil Sci. Fert. Vol. 41. No. 3. 199-205.
- 13) Hee Chan Cho and Seok Jeong. 2005. A Characteristic Study of Ball Mill and Centrifugal Mill using Discrete Element Method. 한국지구시스템공학회지 Vol. 42, No. 4 pp. 393-402.
- 14) Han Cheol Lim, Kyung Hwan Moon, Seung Jng Jeon, Won Pyo Park and Hae Nam Hyun. 2009. Sequential Extraction of Trace Elements and Uptake by Pakchoi from Volcanic Soils in jeju Island. Korean J. Soil. Sci. Fert. Vol. 42. No. 2. 65-69.
- 15) Won Il Kim, Jin Kyoung Kim, Ji Hyock Yoo, Min Kyoung Paik, Sang Won Park, Oh Kyung Kwon, Moo Ki Hong, Jay-E Yang and Jeong Gyu Kim. 2009. Risk Assessment of As, Cd, Cu and Pb in Different Rice Varieties Grown on the Contaminated Paddy Soil. Korean J. Soil Sci. Fert. 42(1), 53-57.
- 16) Yang Yang et.al. 1991. On popout of ferronickel slag mortar. Architectural Institute of Japan. 563-564
- 17) 加藤獎. 1962. ケイカル原料としてのフェロニッケル水砕緩の溶解條件. Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition. 293-296.
- 18) 加藤直人, 尾和尚人. 1996. 土壤溶液のケイ酸濃度を決定する要因 -土壤溶液 pH, カルシウム濃度, 二酸化炭素および鋳さい施用の影響-. Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition. 655-661.
- 19) 대한민국특허청. 특허등록번호 10-0275348. 상온에서 사문암으로부터 물유리 제조방법.
- 20) 대한민국특허청. 특허등록번호 10-0336063. 사문석을 이용한 황산고토 비료의 제조방법.
- 21) 시책건의. 건의 부처 - 환경부 상하수도국 토양수질관리과. 제주토양 니켈기준 초과지역 개선방안 및 기준 재설정. 농업과학기술원 김원일.
- 22) 모니터링분석. 한국과학기술정보연구원. 희유금속 재활용에서 기대되는 분체기술. 전문연구위원 이원식.
- 23) 블로그. 2003. 묘목을 살리는 금속, 니켈. 농림수산.
- 24) 세계 각국의 토양환경기준 현황. 1999. 국립환경연구원 토양환경과 환경연구사 윤기정(농학 석사).
- 25) 도갑수, 윤우열. 1989. 제강공정의 용융 Slag중의 Fe 회수에 관한 연구. 한국폐기물학회 제 6권 제1호 1-8

제 2 장

- 1) Horacio E. Bergna, 1990. The colloid chemistry of silica. Advances in chemistry series 234. pp-5-8
- 2) Subhas G. Malghan, 1983. Ultrafine grinding and separation of industrial minerals.
- 3) Hitoshi Itoh, etc. 2007. Advanced grinding technology and applications. The Association of Power Process Industry and Engineering. Japan.
- 4) F. Saito. 1995. Mechanochemistry and processing of inorganic materials. MMIJ, Vol. 111(8), 515-522.
- 5) E.W. Barlow, S.C. Johnson, and A. Sadan. 1980. Solar Ponds as a Source of Magnesium for Electrolyte Cell, TMS Paper Section LM 80-30, TMS of AIME, New York.
- 6) Jeong Kun Yoo, Man Seung Lee, Kyung Soo Kim and Seung Hoon Choi. 2004. Recovery of High Purity Calcium Nitrate from Blast Furnace Slag. J. of Korean Inst. of Resources Recycling Vol. 13, No. 2, 33-38.
- 7) Sang Jo Lee, Sung Ho Lee, Hyun Jin Shin, Hyun Jong Cho, Bok Jin Kim and Jong Bae Chung. 2003. Effect of Mg-Sulfate and Mg-Hydroxide on Growth of Chinese Cabbage. Korean J. Soil Sci. Fert. 36(4), 218-224.
- 8) K. Morinaga. 1997. Seiko Slag no Hasseiryō Teigen to Saishigenka-Final Report of Research Group on Fundamental and Application of Steel Making Slag (The Iron and Steel Institute of Japan, Research Group on Fundamental and Application of Steel Making Slag, Tokyo, 1997) pp9-15.
- 9) H. Murata. 1997. Industrial Rare Metals No.113, pp.87-89.
- 10) Young Sik Chu, Yoo Ree Lim, Hong Bum Park, Hun Song, Jong Kyu Lee, and Seung Ho Lee. 2010. Extraction of Mg ion and Fabrication of Mg Compound from Ferro-Nickel Slag. journal of the korean Ceramic Society Vol. 47, No. 6, pp. 613~617.
- 11) Yi-Seok Jung, Bong-Chan Ban, Sung Hoon Kang. 2009. A Basic study for the manufacture of Mg compound from Fe-Ni slag. J.of Environmental & Thermal Eng. Vol.6, No.1, 2009, p77-88
- 12) Ki-Sang Lee, and Wan-Jin Kim. 2009. The development and use of fertilizer for 40 years in Korea. Korea J. Soil Sci. Fert. Vol. 42. pp195~211.
- 13) 최상근 외9인. 1999. 고기능성 충전제용 고순도 미립 실리카 분체제조. 산업자원부 연구보고서
- 14) 한국자원연구소. 1999. 사문암의 고부가가치화 기술개발에 관한 최종보고서. 산업자원부 연구보고서.
- 15) 한국지질자원연구원. 2002. 규석 초미분체 제조기술. 산업자원부 연구보고서.
- 16) 한국지질자원연구원. 2009. 2008년도 광산물 수급현황. 지식경제부.
- 17) 대한민국 특허 출원 1019990012424. 고순도 질산칼슘을 위한 제조공법 및 장치. 주식회사 동일화학.
- 18) 대한민국 특허 출원 1019810004102. 질산석회 제조방법. 김영택
- 19) 2006 肥料年鑑. 社団法人 農業統計協會


제 3 장

- 1) 산업자원 연구보고서. 2001. 도석을 이용한 충전재 생산 상용화 기술.
- 2) 일본분체공업기술협회. 2007. 첨단분쇄 기술과 응용. 성안당 출판사 45-55
- 3) 水野 憲治 : 「振動ミルの粉碎能力」 粉碎と基礎と応用セミナー (1998)
- 4) 八嶋三郎, 坂本宏, 桑原好孝, 金子貫太郎 : “最新における破碎機・粉碎機について”, 資源・素材學會粉体精製工學部門委員會, 京大會館 (1993)
- 5) 八嶋三郎 : “最新の破碎機・粉碎機 ーその分類と機つかの基礎的考察ー”, 粉体と工學, 26, 29-43 (1994)
- 6) (社)日本粉体工業技術協會編 : “粉体工學概論”, P.52-57, 粉体工學情報ンセター (1995)
- 7) 小林 慶三 : 「粉体と工業 VOL.24」 (1992)
- 8) 神保 元二 : 「振動ミルの粉碎の解析とその応用」
- 9) 심재동, 반봉찬, “금속공학에서의 슬래그”, 대광문화사, 서울, 1991.
- 10) 박경호, 손정수. “니켈의 이해와 응용”. 한국철강신문. 2006.
- 11) 산업자원부연구보고서. 2002. 폐광미로부터 고품위 광물성 채움재 및 다공성 경량흙음재 개발을 위한 환경친화적인 자원회수처리시스템 기술개발에 관한 연구.
- 12) Hogg, R. and Fuerstenau, D.W. : Trans. AIME, 252, 418 (1972)
- 13) Coghill, W.H : Trans. AIME, 85, 51 (1930)
- 14) Coghill, W.H : Trans. AIME, 112, 79 (1935)
- 15) Hukki, R.T : Trnas. AIME, 199, 728 (1954)
- 16) 박재임, 배수호, 최연왕, 이광명, 조봉석. 2011. 페로니켈 피재슬래그 골재를 활용한 콘크리트의 역학적 특성 및 내구성. 한국콘크리트학회 2011년도 봄 학술대회 논문집 : Vol.23 No.1
- 17) 최연왕;박만석;오성록;이광명;김지상;조봉석 2010. 수쇄 페로니켈슬래그 잔골재 콘크리트의 현장 적용성 평가 .한국콘크리트학회 2010년도 가을 학술대회 논문집 : Vol.22 No.2
- 18) 조봉석 , 이훈하 , 류명찬 , 백계생 , 황철원 , 이동건. 2009. 페로니켈슬래그 골재를 활용한 로반재 성능평가 . 한국폐기물자원순환학회 추계학술연구회발표논문집, 제2009권 1호 [2009] pp.267~270
- 19) J.M. Soler, J. Cama, S. Gali, W. Melendez, A. Ramirez, and J. Estanga. 2008. Composition and Dissolution Kinetics of Garnierite from the Loma de Hierro Ni-Laterite Deposit, Venezuela. Chem. Geology, 249 191-202.
- 20) D. E. Giammar, R. G. Bruant Jr., and C. A. Peters. 2005. Forsterite Dissolution and Magnesite Precipitation at Conditions Relevant for Deep Saline Aquifer Storage and Sequestration of Carbon Dioxide. Chem. Geology, 217 257-76.
- 21) M. H. Oh, J. C. Lee, and S. T. Oh. 2008. Method of Water Glass and Extraction of Mg from Ni Slag. Korean Patent, 10-2008-0100235.
- 22) Oleg S. Pokrovsky and Jacques Schott. 2000. Kinetics and Mechanism of Forstrite Dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64

- 193313-25.
- 23) Eric H. Oelkers. 2001. An Experimental Study of Forsterite Dissolution Rates as a Function of Temperature and Aqueous Mg and Si Concentration. *Chem. Geology*, 175 485-94.
- 24) Utah Deposits of Natural Resources, Bull 116(1980).
- 25) A.N. Strahler : Principles of Physical Geology, Harper and Row Publ., New York (1977)
- 26) K. Kosuge : *Chem. Mater*, 7, 2241~2246 (1995).
- 27) C. Sakamoto : *Kogyo-kagaku-zasshi*, 63, 1172~1177 (1960).
- 28) J.C. Drum, S. Tangney: *Trnas. J. Br. Ceramic Soc.*, 77(4), 10-14(1978)
- 29) 대한민국 특허 출원 1019990012424. 고순도 질산칼슘을 위한 제조공법 및 장치. 주식회사 동일화학.
- 30) 이기상, 김완진. 2009. 우리나라 비료의 개발과 이용 40년. *한국토양비료학회지* 제42권 별호. 195~211.
- 31) 한국비료공업협회. 1988. 1991. 1994. 1998. 2008. 비료연감.
- 32) 송요성, 전희중, 박우균, 정규석, 이기상. 2007. 논 토양에서 규산질비료 시용주기와 적정함량. *토양과 비료*. 제31호. 27-32.
- 33) 신제성, 성기석, 김만수. 1986. 규인비 개발에 관한 연구. *농기연 보고서*: 11-13.
- 34) 신제성, 성기석, 김만수, 1987. Fly ash비료화 연구. I. Fly ash의 광물학적 특성. *한국토양비료학회지* 20:309-314.
- 35) 성기석, 신제성, 박영대. 1986. 규산칼리비료 개발에 관한 연구. *농기연 보고서*: 13-16.
- 36) 이윤환, 박영대, 김복진, 허일봉. 1972. 수도에 대한 인산저농도 용성인비의 비효. *한국토양비료학회지* 5:1-8.
- 37) Kosuke Murai Hirota Amano Hiroshi Nabeya. 1991. フェロニッケルスラグの有効利用. *フェロアロイ* 34(1),p102~110,1991/08(ISSN 0911405X)
- 38) 송요성, 전희중, 정병간, 박우균, 이기상, 곽한강, 윤정희, 이춘수, 연병열, 김필주, 윤영상. 2007. 벼에 대한 규산질비료의 시용량 및 시용주기 결정. *한국토양비료학회지* 제40권 5호: 354-363.
- 39) 송요성, 전희중, 박우균, 정규석, 이기상. 2007. 논 토양에서 규산질비료 시용주기와 적정함량. *토양과비료* 제31호(2007.9): 27-32
- 40) 정연규. 1999. 비료의 이해와 시비. 정문사
- 41) Jung B. G., G. B. Jung, J. H. Yoon, H. J. Jun, K. R. Cho, S. J. Lim, and Y. H. Lee. 2003. Monitoring project on agri-environment quality in Korea. *National Institute of Agricultural Science and Technology*. 14-55.
- 42) Kim C. B. 2003. Determination of the optimum application rate of silicate materials based on rice yield and soil chemical properties. Ph.D. Thesis. *Kyungpook National University, Taegu, Korea*.
- 43) Song Y. S., B. G. Jung, H. J. Jun, J. H. Yoon, K. S. Lee, and H. K. Kwak. 2005.

- Study on optimal application rates and residual effect of silicate fertilizers for rice. Research report of National Institute of Agricultural Science and Technology. 248-269.
- 44) 대한민국 특허 등록 10-0829438. 토양에서 메탄가스 발생을 저감하기 위한 규산질 비료조성물 및 이를 이용하여 토양에서 메탄가스 발생을 저감하는 방법. 경상대학교 산학협력단.
- 45) 日本 特願平 4 - 1 6 2 6 4 9 . 土質改良用水硬性組成物. 学校法人大同学園.
- 46) AUDU. A A, LAWAL. A O., 2006. Variation in Metal Contents of Plants in Vegetable Garden Sites in Kano Metropolis. J. Appl. Sci. Environ. Mgt Jun, 2006. Vol. 10(2) 105-109
- 47) Russel, E. 1988. Soil Conditions and Plant growth. Allan Wild 11th edition. New York: Academic Press
- 48) R. N. Singh and R. F. Keefer. 1989. Uptake of nickel and cadmium by vegetables grown on soil amended with different sewage sludges. Agriculture, Ecosystems & Environment
- 49) Volume 25, Issue 1, January 1989, Pages 27-38
- 50) M. H. Wong, S. P. Cheung. 1980. Sewage sludge and carrot wastes as supplementary feed for the common carp cyprinus carpio. Environmental Pollution (Series A) 23 (1980)29-39
- 51) M.O. ATAYESE, A.I. EIGBADON², K.A. OLUWA and J.K. ADESODUN. HEAVY METAL CONTAMINATION OF AMARANTHUS GROWN ALONG MAJOR
- 52) HIGHWAYS IN LAGOS, NIGERIA. African Crop Science Journal, Vol. 16, No. 4, pp. 225 - 235
- 53) L. R. Varalakshmi and A. N. Ganeshamurthy. 2010. Heavy metal contamination of water bodies, soils and vegetables in peri urban areas of Bangalore city of India. 2010 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World 37. 1 -6 August 2010, Brisbane, Australia.
- 54) MUHAMMAD ALI KHAN¹, T.G. KAZI, R. ANSARI, S.M. MUJTABA, B. KHANZADA, M.A. KHAN, M.U. SHIRAZI AND S. MUMTAZ. 2007. EFFECTS OF UN-TREATED SEWAGE SLUDGE ON WHEAT YIELD, METAL UPTAKE BY GRAIN AND ACCUMULATION IN THE SOIL. Pak. J. Bot., 39(7): 2511-2517, 2007.
- 55) 이동일 외 1998. 화학공장 설계. 청문각
- 56) 김건중. 1988. 화학공학26, 261-271
- 57) 대한민국 특허 출원 1019990012424. 고순도 질산칼슘을 위한 제조공법 및 장치. 주식회사 동일화학.
- 58) 충남 환경보건연구원 2006. 충남지역토양환경오염특성연구 보고서

붙임. 1 재배시험 포장의 토양중금속 검사 성적서



순 천 대 학 교

우 540-742 전남 순천시 중앙로 413(매곡동 315)순천대학교 친환경농산물인증센터(14호관) 210호
 전화(061)750-5470,5471 / 전송(061)750-3890
 담당부서 :친환경농산물인증센터 분석팀 / 분석담당 : 박양주 / 분석책임자(분석팀장) : 강판수

■ 문서번호 : 친환경농산물인증센터 - 145 호
■ 시 행 일 : 2011.02.24

■ 받 음 : 주)효석

■ 제 목 : 토양오염물질 검사결과 통보

1. 시료내용


검사결과번호	S2011-0310	접수번호	S11-0065	접수일자	2011.01.14
신 청 단 체	(주)효석	신 청 인	강병화	시료번호	6/3-표층1
검 사 용 도	참고용	채취장소	전남 순천시 서면 죽평리 527-2		

2. 토양오염물질 검사결과

구 분	시 험 항 목	토양오염우려기준(1지역)	검 사 결 과(mg/kg)
토양오염물질	1. 카드뮴(Cd)	4	1.60
	2. 구리(Cu)	150	20.36
	3. 비소(As)	25	6.35
	4. 수은(Hg)	4	불검출
	5. 납(Pb)	200	16.27
	6. 6가크롬(Cr ⁶⁺)	5	1.30
	7. 아연(Zn)	300	81.17
	8. 니켈(Ni)	100	24.48
	9. 시안(CN ⁻)	2	해당사항 없음
	10. 유기인	10	해당사항 없음
판 정	적합	초 과 항 목	없음

위와 같이 토양환경보전법 시행규칙 제16조(검사결과의 통보) 및 농촌진흥청 시험·분석 및 검정의뢰규칙 제8조의 규정에 의하여 토양검사결과를 통보합니다.

친 환 경 농 산 물 인 증 센 터 장



[비고] 본 검사결과는 의뢰자가 제공한 시료에 대한 결과이며 시료명은 의뢰자가 제시한 것입니다.
 본 검사결과는 시험의뢰목적 이외의 광고, 선전등 상업적인 용도나 법적인 해결 용도로 사용할 수 없습니다.

주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.