

Evaporation and stabilization of the heavy metals in EAF dust-clay bodies

J.H. Kim[†]

Dept. of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received November 8, 2005)

(Accepted November 21, 2005)

Abstract The evaporation amounts of volatile Cd, Pb and Zn were characterized by measuring their total concentrations in the EAF dust-clay bodies with various mixing ratio and heat treatment temperature. TCLP test was conducted for evaluating the chemical stabilities of the heavy metal elements. Evaporation amounts and leaching concentrations of heavy metal components were strongly dependent on the mixing ratio and heat treatment temperature. The evaporation of the heavy metal components in EAF dust was effectively suppressed by increasing the clay content. The leaching concentrations of heavy metal components were decreased with increasing clay content and temperature. 20 wt% EAF dust-80 wt% clay sample shows nearly zero evaporation and leaching concentrations of heavy metal components. XRD analysis showed that peak intensities of major crystalline phases such as franklinite and quartz were decreased with increasing the heat treatment temperature which means that the stabilization mechanism of the heavy metals was related with the vitrification process of the SiO₂ in the clay.

Key words EAF dust, Heavy metal, Stabilization, TCLP

EAF 더스트-점토계 소지의 중금속 휘발 및 안정화

김정환[†]

경기대학교 재료공학과, 수원, 442-760

(2005년 11월 8일 접수)

(2005년 11월 21일 심사완료)

요약 EAF 더스트-점토계 소지에서 혼합비와 열처리 온도에 따른 소지 내의 중금속 총량을 측정하여 높은 증기압을 갖는 Cd, Pb, Zn 등의 중금속 성분의 휘발량을 분석하였으며 TCLP 분석을 통해 소지 내 중금속 성분의 안정화에 대해 평가하였다. 중금속 성분의 휘발은 EAF 더스트-점토의 혼합비와 열처리 온도에 크게 영향을 받으며 점토의 혼합비가 증가할수록 휘발이 효과적으로 억제되었다. 중금속 성분의 용출은 점토의 혼합비와 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으며 안정화 효과가 큰 것으로 나타났다. EAF 더스트 20 wt%-점토 80 wt%의 혼합비를 갖는 소지의 경우 중금속의 휘발과 용출이 거의 없었으며 XRD 분석 결과에 의하면 점토의 혼합비와 열처리 온도가 증가할수록 EAF 더스트-점토계 소지의 주결정상인 (Zn·Fe)Fe₂O₄ 상과 quartz 상의 회절강도가 감소하였으며, 이는 중금속의 휘발 억제 및 안정화 기구가 점토의 SiO₂ 성분에 의한 유리화 과정에 의한 것임을 나타내는 것으로 보여진다.

1. 서론

EAF(electric arc furnace) 더스트는 전기로 제강공정에서 발생하는 분진으로 고철의 용융공정 중의 장입 고철 무게의 약 1~2 wt% 정도의 비율로 발생한다. EAF 더스트는 Pb, Zn, Cd 등과 같은 인체에 유해한 중금속 물질들이 다량 함유되어 있는 유해폐기물로서 분진의 매립 또는 폐기처분 시 중금속들이 외부로 용출되어 지하

수나 주변의 환경을 크게 오염시킬 우려가 높기 때문에 최근들어 큰 문제시 되고 있다. 이와 같이 EAF 더스트가 가지는 환경에 대한 높은 유해성 때문에 EAF 더스트는 대부분의 국가에서 지정폐기물로 분류되어 적절한 처리절차 후 폐기처분되도록 법적으로 규정하고 있다[1]. EAF 더스트의 재활용은 다량 포함되어 있는 Zn 성분을 회수하는 방안과 유가자원을 회수하지 않고 재활용을 하는 방법으로 크게 나눌 수 있으며, Zn 성분의 함유량이 작을 경우 Zn를 회수하지 않고 재활용하는 방법의 경제성이 보다 높은 것으로 알려져 있다[2]. 재활용 기술이 실용화되기 위해서는 제조공정 중에 2차 오염물질의 발생이 없어야 하며, 중금속이 화학적으로 안정화되어 최

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-244-5242

Fax: +82-31-244-5012

E-mail: jungkim@kyonggi.ac.kr

종 제품에서 중금속의 용출이 없어야 한다. EAF 더스트의 재활용은 주로 가소성을 갖는 점토와 혼합하여 성형 후 소성함으로써 중금속 성분을 안정화시키고 동시에 건자재를 제조하는 기술에 대한 연구가 많이 이루어져 왔으며, 소성과정에서 증기압이 높은 중금속 성분의 휘발에 의한 2차오염 가능성이 있다는 것이 문제점으로 지적되어 왔다[3, 4].

EAF 더스트와 점토를 혼합하여 소성하는 경우 중금속의 성분의 휘발량이 감소하며 습식혼합 공정을 적용할 경우 낮은 온도에서 휘발되는 중금속 염화물과 황화물의 제거가 가능하다는 연구결과가 TG/DTA 분석과 용출실험 등을 통해 보고된 바 있다[5-7]. 그러나 TG/DTA의 분석의 특성상 소량의 시편에 대한 결과였으며 실제 휘발되는 중금속의 종류와 양을 확인하지는 못하였다.

본 연구에서는 EAF 더스트-점토계 소재에 대해서 혼합비와 열처리 온도에 따른 소지 내 중금속량을 측정하여 중금속 성분의 휘발거동을 비교분석하였다. 또한 독성용출 시험법(toxic characterization leaching process, TCLP)에 의한 중금속 용출실험을 통해 중금속 성분의 화학적 안정성을 평가하고 X-선 회절분석을 통해 중금속의 안정화 기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 EAF 더스트(국내 D사)와 점토의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 적점토와 EAF 더스트를 80mesh의 체로 거른 뒤, 점토에 EAF 더스트를 각각 0, 20, 40, 60, 80, 100 wt% 첨가한 후 고액비를 1:2로 하여 1시간 동안 자석식 교반기에서 습식 혼합하였다. 이

Table 1
Chemical composition of clay and EAF dust

Composition	Clay (wt%)	D Dust (wt%)
Ig. loss	6.13	14.32
SiO ₂	64.83	5.82
Al ₂ O ₃	17.68	2.67
Fe ₂ O ₃	7.23	42.74
CaO	0.19	3.05
MgO	0.71	0.95
Na ₂ O	0.23	2.40
K ₂ O	1.84	2.31
Ti ₂ O	1.08	0.18
P ₂ O ₅	0.08	0.23
MnO	-	2.25
SO ₃	-	1.07
ZnO	-	9.95
PbO	-1.16	
C	-	10.90
Total	100.00	100.00

렇게 혼합된 슬러리를 5 μm의 여과지로 걸러내어 여과된 고형체를 직경 10 mm 크기의 구형으로 성형한 후 120°C에서 48시간 이상 향량이 되도록 건조하였다.

중금속의 총량을 분석하기 위한 시편은 각각 600, 800, 1000, 1100°C 온도에서 2시간 유지하여 휘발이 충분히 일어날 수 있도록 하여 혼합비와 열처리 온도에 따른 휘발량의 차이를 비교하였다. 상온에서 제조한 시편은 미연탄소의 존재 때문에 총량분석이 불가능한 관계로 이를 제거하기 위해서 최저 열처리 온도를 600°C로 하였으며 이 온도에서 중금속 성분의 휘발은 거의 없을 것으로 예상된다. 열처리된 시편은 200 mesh 이하의 크기로 분쇄하여 60°C에서 12시간 건조시키고, 강산으로 완전히 용해시킨 뒤 이를 희석하여 ICP 분석을 통해 중금속의 총량을 측정하였다.

700, 800, 1100°C에서 15분간 열처리한 시편을 TCLP 법에 따라 용출시킨 후 여액 중의 중금속 농도를 ICP-AES(ICP-1000IV, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정 하였으며, 각각 800, 900, 1000, 1100, 1200°C로 온도에서 15분간 유지한 시편에 대한 XRD(RINT-8100H/PC, Rigaku, Japan) 분석을 통해 열간 결정상의 변화를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

EAF 더스트-점토의 혼합비와 열처리 온도에 따른 소지 내의 Cd 총량 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다. 중금속 총량 측정 시 더스트 내의 C 성분을 제거하기 위하여 최저 열처리 온도는 600°C로 하였으며 이때의 중금속의 농도를 기준으로 휘발량의 변화를 비교하였다. 600°C 열처리 조건에서는 더스트의 함량 증가에 따라 소지내의 Cd 양이 거의 선형적으로 증가하였으며, 열처리 온도가 높아짐에 따라 휘발량이 증가하여 소지 내 Cd 농도가

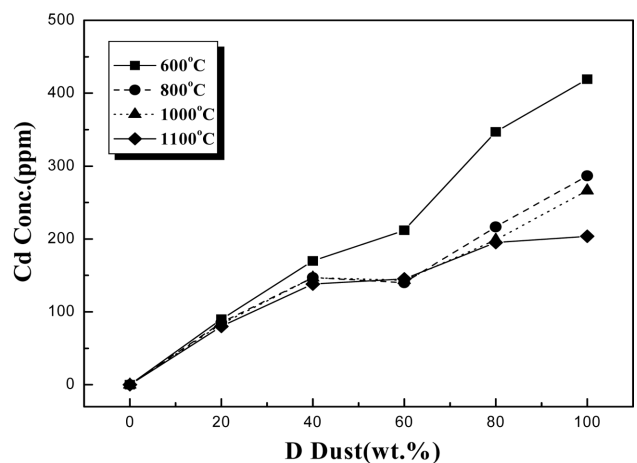


Fig. 1. Total concentration of cadmium in the EAF dust-clay bodies.

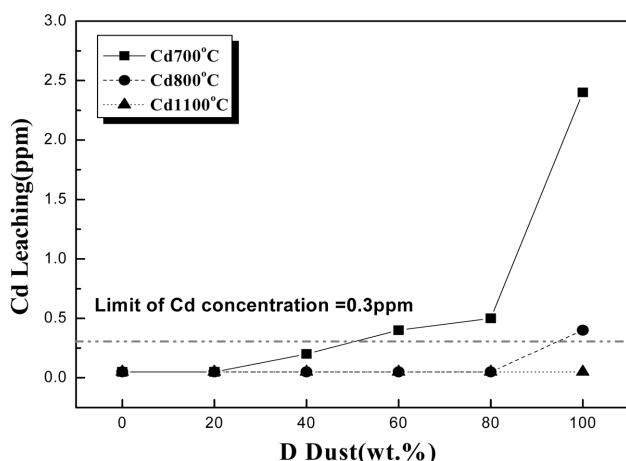


Fig. 2. TCLP leaching test results for cadmium in the EAF dust-clay bodies.

감소하였다. EAF 더스트의 혼합비가 증가함에 따라 휘발량이 증가하였으며, EAF 더스트 20 wt%-점토 80 wt% 조성에서는 모든 열처리 온도에서 휘발이 거의 일어나지 않았다. 한편, 800, 1000, 1100°C의 열처리 온도에서도 Cd의 휘발량은 조성에 크게 의존하는 것으로 나타났다.

TCLP법에 의한 Cd의 용출량 측정결과를 나타낸 Fig. 2로부터 800°C 이상의 열처리 온도에서는 더스트의 혼합비 증가에 따라 소지 내 Cd의 양이 증가함에도 불구하고 Cd의 용출은 거의 일어나지 않으며 안정화됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 Pb에 대한 총량분석 결과로서 EAF 더스트 20 wt%-점토 80 wt%의 조성에서는 휘발이 거의 일어나지 않았으나 더스트 함량의 증가함에 따라 휘발량이 증가하였으며 점토가 혼합되지 않는 더스트 100 wt% 시편에서는 1000°C 이상의 열처리 온도에서 거의 모든 Pb가 휘발됨을 알 수 있었다. 한편 같은 혼합비의 경우 열처리 온도가 높아짐에 따라 휘발량이 증가하는 경향을 나타내었다.

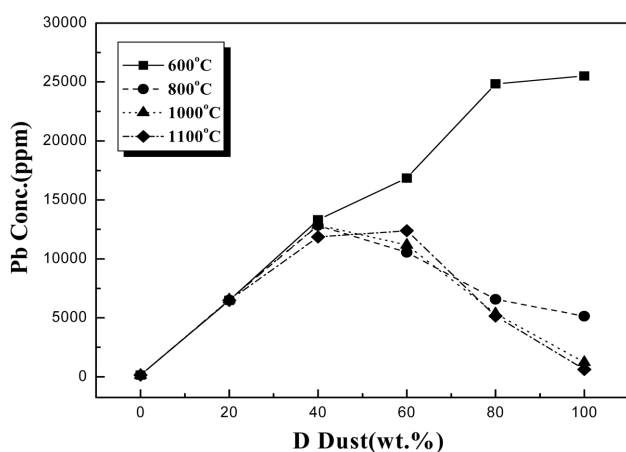


Fig. 3. Total concentration of lead in the EAF dust-clay bodies.

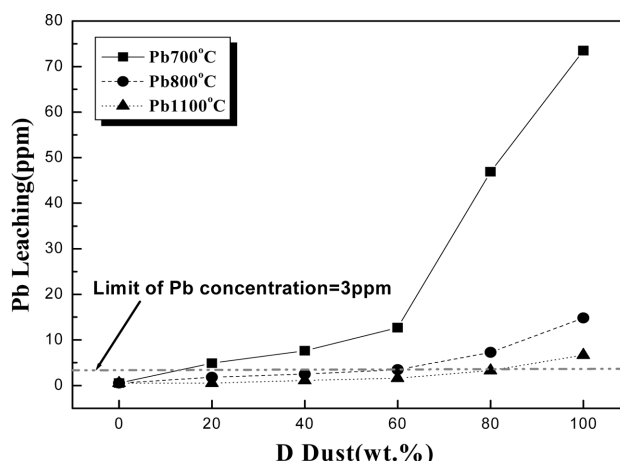


Fig. 4. TCLP leaching test results for lead in the EAF dust-clay bodies.

1100°C에서 열처리한 소지의 Pb 용출량은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 더스트 60 wt% 조성까지도 폐기물 관리법에 정한 용출한계 5 ppm 이하로 나타났으며 효과적으로 안정화되었음을 보여준다. Fig. 3과 4에 나타낸 시편 중에서 소지 내 Pb의 농도가 거의 비슷한 4종의 시편에 대해 조성과 열처리 온도에 따른 용출량 비교를 Table 2에 나타내었다. 모든 소지에 대해서 Pb 농도는 큰 차이가 없지만 혼합비와 열처리 온도에 따라 Pb 용출량은 큰 차이를 나타내었으며 점토의 혼합비와 열처리 온도가 높을수록 Pb의 용출농도가 낮으며 안정화 효과가 큰 것으로 나타났다.

더스트 내에 다량으로 존재하며 높은 증기압을 갖는 Zn의 경우 열처리 온도가 소지 내 Zn 총량에 미치는 영향이 크게 나타나지 않았으나 전반적으로 휘발량이 증가하는 양상을 나타내었으며, 소지 내 Zn의 양은 더스트 함량에 거의 선형으로 비례함을 알 수 있다. Zn 성분의 TCLP 용출량은 EAF 더스트 40 wt%-점토 60 wt%의 혼합비까지는 1100°C 열처리 조건의 소지가 가장 낮은 값을 보였으나 EAF 더스트의 양이 80 wt% 조성에서는 1100°C에서 열처리된 소지의 용출량이 급격히 증가함을 보여준다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 휘발된 Zn 성분이 시편표면에 응축되어 Zn-rich 상을 형성하여 Zn의 용출 농도가 증가하는 것으로 보여진다[4].

Table 2
Total and leaching concentrations of lead in EAF dust-clay bodies

	EAF dust 20 wt%-Clay 80 wt%	EAF dust 80 wt%-Clay 20 wt%		
	Total Pb in body [ppm]	Leaching conc. of Pb [ppm]	Total Pb in body [ppm]	Leaching conc. of Pb [ppm]
800°C	6515	1.8	6484	7.3
1100°C	6565	0.5	5161	3.3

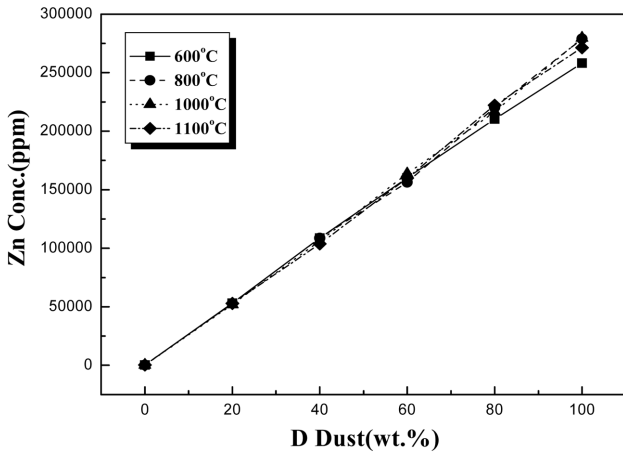


Fig. 5. Total concentration of zinc in the EAF dust-clay bodies.

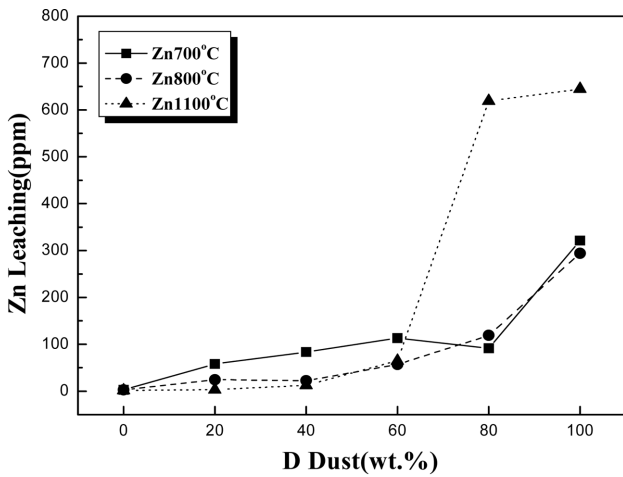


Fig. 6. TCLP leaching test results for zinc in the EAF dust-clay bodies.

이상의 EAF 더스트-점토계 소지 중의 중금속 총량분석과 TCLP 실험결과로부터 더스트 중의 중금속 성분의 휘발은 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가하지만 점토의 혼합비가 충분히 클 경우 효과적으로 억제됨을 알 수 있었다. 이는 점토의 SiO₂ 성분과 EAF 더스트 중의 알칼리, 알칼리 토금속 성분, 중금속 성분 간의 반응에 의해 형성된 액상에 휘발성분이 용해되어 휘발이 억제되는 것으로 보여지며 SiO₂ 액상에 대한 용해도가 큰 Pb의 경우에 그 효과가 가장 큰 것으로 보여진다.

Fig. 7에 1100°C에서 열처리된 소지의 XRD 분석결과를 혼합비별로 나타내었다. 주결정상은 (Zn·Fe)Fe₂O₄ (franklinite)와 SiO₂(quartz)였으며 농도가 낮은 Pb와 Cd 화합물의 결정상은 관찰되지 않았다. EAF 더스트 40 wt%-점토 60 wt%, EAF 더스트 60 wt%-점토 40 wt%의 혼합비를 갖는 소지의 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과를 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다. EAF 더스트 40 wt%의 혼합비를 갖는 소지의 경우 점토의 quartz 상과 더스트

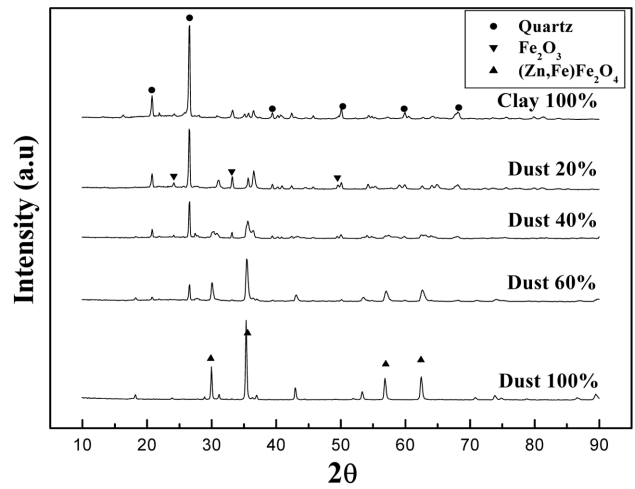


Fig. 7. XRD analysis with D dust variation on sintering temperature of 1100°C.

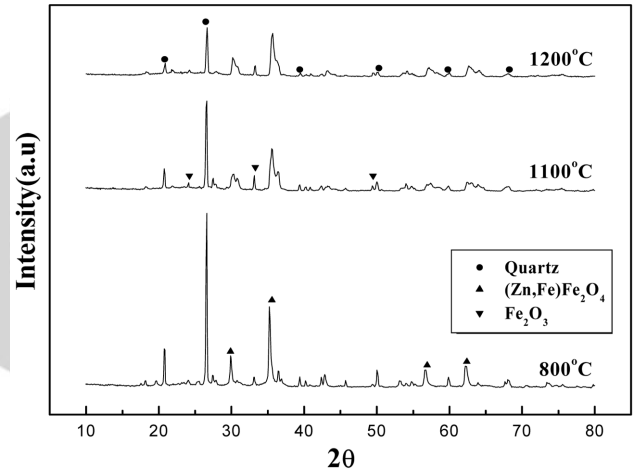


Fig. 8. XRD curves of 40 wt%EAF dust-60 wt% clay bodies with heat treatment temperature.

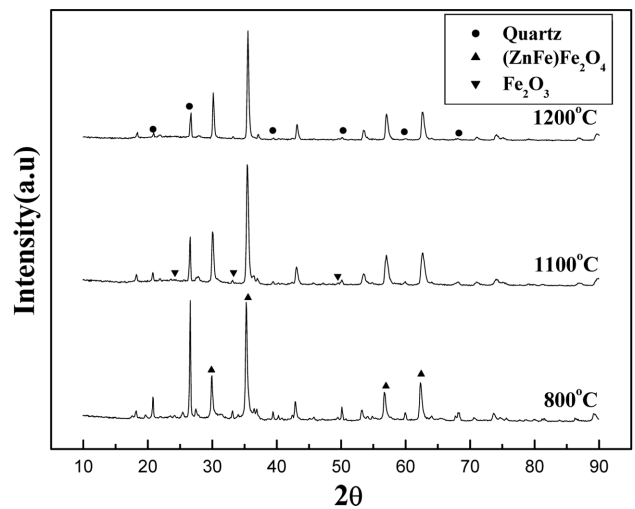


Fig. 9. XRD curves of 60 wt% EAF dust-40 wt% clay bodies with heat treatment temperature.

의 $(Zn \cdot Fe)Fe_2O_4$ 상의 회절피크가 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하며, 특히 $(Zn \cdot Fe)Fe_2O_4$ 상의 회절강도 강도가 크게 감소되는 것이 관찰되었다. 한편 EAF 더스트의 혼합비가 60 wt%인 소지의 경우 quartz 상의 회절강도는 크게 감소하였으나 $(Zn \cdot Fe)Fe_2O_4$ 상의 회절강도는 크게 감소하지 않았음을 알 수 있다. 따라서 XRD 패턴 상에서는 관찰되지 않지만 Cd, Pb 등의 경우에도 SiO_2 성분의 액상형성 및 유리화에 의한 휘발억제와 안정화를 위해서는 충분한 양의 SiO_2 가 필요하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

유해한 중금속을 다량 포함하는 EAF 더스트를 세라믹 원료로 재활용하기 위해서는 소성공정 시 중금속의 휘발 억제 및 소성제품의 중금속 안정화가 요구된다. 혼합비와 열처리 온도에 따른 EAF 더스트-점토계 소지의 중금속 휘발 및 안정화 거동에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) EAF 더스트-점토계 소지의 중금속 총량 측정결과 증기압이 높은 Cd, Pb, Zn의 휘발량은 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가하였으나 점토의 혼합비가 충분할 경우 중금속의 휘발을 효과적으로 억제할 수 있었다.

2) 중금속 성분의 용출실험 결과 EAF 더스트-점토계 소지의 중금속의 용출은 소지에 존재하는 중금속 농도에 관계없이 점토의 혼합비와 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하였다.

3) EAF 더스트-점토계 소지에 대한 XRD 분석결과 열처리 온도 증가 시 유리화에 의해 주 결정상인 $(Zn \cdot Fe)Fe_2O_4$ 와 quartz의 회절강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 SiO_2 성분의 액상형성 및 유리화에 의한 것으로 보여진다.

4) 중금속 성분의 휘발억제 및 안정화를 위해서는 충분한 양의 SiO_2 가 함량을 갖는 혼합비가 요구되며, 이러

한 조건을 만족하는 EAF 더스트 20 wt%-점토 80 wt% 혼합비를 갖는 소지의 경우 1100°C 열처리 온도에서 중금속 성분의 휘발과 용출의 거의 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 산업폐기물재활용기술개발사업단의 연구비(2D-A-1-1) 지원으로 수행되었기에, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J.R. Conner and S.L. Hoeffner, "Critical review of stabilization/solidification technology", Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 28(4) (1998).
- [2] A.D. Zunkel, "Electric arc furnace dust management: a review of technologies", Iron and Steel Engineer 79(3) (1997).
- [3] E.A. Domínguez and R. Ullmann, "Ecological bricks' made with clays and steel dust pollutants", Applied Clay Science 11 (1996).
- [4] T.H. Um, Y. Kim, K.G. Lee, S.G. Kang and J.H. Kim, "Microstructural analysis of sintered brick made of recycled wastes", J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech., 13(4) (2003).
- [5] S.A. Mikhail, A.M. Turcotte and J. Aota, "Thermoanalytical study of EAF dust and its vitrification product", Thermochemica Acta 287 (1996) 71.
- [6] J.H. Kim, K.G. Lee, Y.T. Kim and S.K. Kang, "Thermal and leaching behaviors of EAF dust-clay systems", Materials Science Forum 486-487 (2005).
- [7] W.J. Bruckard, K.J. Daveya, T. Rodopoulos, J.T. Woodcock and J. Italianob, "Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts", Int. J. Miner. Process. 75 (2005).
- [8] M. Pelino, A. Karamanov, P. Pisciella, S. Crisucci and D. Zonetti, "Vitrification of electric arc furnace dusts", Waste Management 22 (2002).