

Structure and chemical durability of borosilicate glass-ceramics containing EAF dust

Y. S. Ahn and S. G. Kang[†]

Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received March 21, 2007)

(Accepted March 31, 2007)

Abstract Glass-ceramics were fabricated by heat-treating a glass at 700°C/10 hr which was obtained by melting a glass frit mixed with 40~80 wt% EAF dust at 1300°C/1 hr. Dependence of crystal phase and bonding state change upon a compositional change and heat treatment condition were studied and the results was connected to the toxic characterization leaching procedure (TCLP) test data to investigate a chemical durability of the specimens. Increasing dust in a glass shifted the peak around 1000 cm⁻¹ to the lower frequency which was composed of two vibration peaks for the nonbridging oxygen at 960 cm⁻¹ and the bridging oxygen at 1050~1060 cm⁻¹. Also, the B₂O₃ structure of boroxol ring changed to a tetrahedral-, trigonal- and di-borate with dust addition. The Fe-O peaks in the glass-ceramics were observed which is consistent with XRD results of spinel formation. The surface of glass after TCLP test was severely cracked while there was no cracks on a glass-ceramics after TCLP test so the chemical durability of the glass-ceramics is superior than that of glass. The leaching concentration of Fe for the glass-ceramics containing EAF dust 80 wt% is 1/15 times lower than that of glass. The Zn leaching concentration for the glass-ceramics containing dust < 70 wt% was higher than that of glass but its trend was reversed for the specimen of dust content > 80 wt% which could be concluded as correlated with occurrence of willemite phase.

Key words EAF dust, Borate glass, Glass-ceramics, Heavy metal, Stabilization, Chemical durability, Spinel, Willemite, FT-IR

EAF dust가 포함된 붕규산염계 결정화 유리의 구조 및 화학적 내구성

안영수, 강승구[†]

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학과, 수원, 442-760

(2007년 3월 21일 접수)

(2007년 3월 31일 심사완료)

초 록 붕규산염계 유리에 EAF Dust를 40~80 wt% 첨가하고 후 용융하여 유리를 제조한 후 700°C/10 hr으로 열처리하여 결정화유리 시편을 합성하였다. FT-IR, SEM, 그리고 EDS 분석을 통하여 조성 및 열처리 조건에 따른 시편내 결정상 및 결합상태 변화를 관찰하고, 이를 TCLP(Toxic Characterization Leaching Procedure) 실험에서 얻은 결과와 연계시켜 시편의 화학적 내구성을 연구하였다. 유리에 더스트 첨가량이 증가함에 따라 FT-IR 스펙트럼 상의 가교산소 진동피크(1050~1060 cm⁻¹)와 비가교산소 진동피크(960 cm⁻¹)가 합쳐진 넓은 피크(1000 cm⁻¹ 부근)가 저파수쪽으로 이동하였다. 동시에 boroxol ring의 B₂O₃ 구조가 tetrahedral-, trigonal- 그리고 di-borate로 변화되는 것을 확인하였다. 결정화유리 시편에서 Fe-O 피크가 확인되었으며 이는 spinel이 생성되었다는 XRD 결과와 일치하였다. TCLP를 행한 유리시편의 표면은 균열이 심하였으나 결정화유리는 큰 변화가 없어, 결정상 생성이 화학적 내구성을 향상시킴을 확인하였다. Fe의 용출량은 더스트가 80 wt% 첨가된 결정화유리의 경우, 유리시편에 비하여 1/15로 감소하였다. Zn은 더스트 첨가량이 70 wt% 이하인 결정화유리에서 용출량이 유리에 비해 높았으나 80 wt% 이상 시편에서는 유리보다 감소하였고 이는 willemite 생성과 연관이 있는 것으로 사료된다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-244-8241

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

1. 서 론

산업 폐기물들을 원료로 재활용하는 순환자원화 연구는 환경보존 뿐만 아니라 유용한 대체자원의 개발이라는 장점 때문에 최근들어 관심이 집중되고 있다[1-3]. 철을 주원료로 하여 강을 생산하는 전기로 제강법은 그 용해 과정에서 고철 소비량 대비 약 1.5 wt%의 분진을 발생시키는데, 이 분진을 다른 종류의 분진과 구별해서 전기로제강분진, EAFD(Electric Arc Furnace Dust; 이하 더스트)라고 한다. 최근 철강제품의 종류가 다양화되고 고급화됨에 따라 발생하는 더스트에 포함되는 중금속 성분들도 점차 유해화 되고 있다[4]. 더스트의 안정화 처리방법으로는 유리 프리트와 혼합, 용융하여 유리화 시킨 후 열처리하여 결정화시킴으로써 결정화유리 제품을 제조하는 연구가 상당히 진행되어 있다[5-7]. 이러한 연구들은 유리에 더스트만을 혼합하여 용융하게되면 비록 유리의 망목 구조 내에 중금속들이 속박되어 안정화되지만 그 결합이 대부분 약한 2차결합이므로 산성 용액과 접촉하면 중금속들이 용출되어 나오는 위험성[8-10]이 있으므로 결정화 공정을 통하여 중금속들을 결정상 생성에 참여시켜 물리 화학적으로 안정화시키고자 하는 것이다. 본 실험에서는 기존연구에 유리 출발 원료로서 대부분 SiO₂를 주성분으로 사용한 것과 달리 대표적 유리형성제 중의 하나인 B₂O₃를 기본으로 하는 붕규산염계 유리를 출발원료로 하였다. 유리 프리트에 더스트를 첨가하고 용융하여 유리화 시킨 후 이를 다시 열처리하여 결정화시편을 제조하였고, 이 과정에서 생성되는 결정상 및 미세구조 변화를 XRD 및 SEM을 이용하여 분석하고, 이러한 결정상 변화가 시편의 중금속 용출특성에 미치는 영향을 고찰함으로써 붕규산 유리가 더스트와 함께 용융되어 결정화되었을 때 그 중금속의 안정화 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 더스트 및 유리 프리트의 조성을

Table 1에 나타내었다. 더스트는 전기로 제강분진으로 그 주성분은 ZnO와 Fe₂O₃로서 각각 32.8 wt%와 24.6 wt%로 구성되며 강열감량은 14.2 wt%이다. 모유리는 붕규산염계 조성의 프리트로서 SiO₂와 B₂O₃가 주성분으로 각각 49 wt%와 21 wt%을 차지하고 있다.

유리시편은 프리트에 더스트를 40~80 wt% 범위로 첨가한 후 30분 동안 분쇄 및 혼합한 후 알루미늄나 도가니(99.8% Al₂O₃)에 넣어 전기로에서 8.7°C/min 속도로 승온시켜 1300°C에서 1시간 동안 용융한 후 후연몰드에 부어 급랭하였다. 결정화 유리시편은 위와 같은 공정으로 제조된 유리를 5.8°C/min 속도로 승온시켜 700°C에서 10시간 동안 열처리하여 얻었다.

우리는 붕규산염계 유리 프리트에 더스트가 10~80 wt% 첨가된 유리시편은 그 T_g 영역이 500~600°C 범위에 있고 또한 더스트 첨가량이 증가할수록 T_g는 낮아지는 사실을 발표하였다[8]. 또한 일반적으로 결정성장온도는 T_g 보다 50~100°C 높은 온도로 행하여지지만, 충분한 결정성장을 위하여 결정화 온도를 700°C로 선택하였으며, 본 실험도 그와 같은 방법으로 유리시편을 결정화시켰다.

제조된 시편들의 결정상 분석은 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer; D/MAX-C, Rigaku Co.)를, 미세구조의 관찰은 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)을 사용하였다. 이때 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy; Oxford EDS 7557, Oxford Co.)를 통해서 결정상의 성분들을 분석하였다.

유리 및 결정화유리의 구조를 파악하기 위해 FT-IR(760 E.S.P, MAGNa Co.) 분석을 행하였으며, 이때 시료준비는 KBr: 시료 = 100:1의 비율로 하여 마노유발에서 혼합한 후 투명한 원통모양으로 만들어 분해능 2 cm⁻¹, scan 회수 50, 파장범위 400~4,000 cm⁻¹에서 투과 스펙트라를 얻었다. 시편의 중금속 용출실험은 미국 EPA에서 규정하는 TCLP(Toxic Characterization Leaching Procedure) 시험법[11]에 따라 행하였다. 시편크기는 9.5 mm 표준체를 통과한 것을 사용하였고, 추출액은 초산으로

Table 1
Composition of EAF dust, borosilicate glass frit and specimens (wt%)

| | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | ZnO | K ₂ O | MgO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | MnO | Fe ₂ O ₃ | PbO | SO ₃ | Ig. loss |
|-------|------------------|-------------------------------|-------------------|-----|--------------------------------|------|------------------|-----|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-----------------|----------|
| Dust | 3.6 | - | 3.5 | 5.0 | 1.5 | 32.8 | 2.5 | 3.2 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 2.4 | 24.6 | 2.6 | 3.4 | 14.2 |
| Glass | 49.0 | 21.0 | 18.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BD40* | 30.8 | 12.6 | 12.2 | 5.0 | 2.4 | 14.9 | 1.6 | 1.3 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 1.0 | 9.8 | 1.0 | 1.4 | 5.7 |
| BD50 | 26.3 | 10.5 | 10.8 | 5.0 | 2.3 | 17.9 | 1.8 | 1.6 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 1.2 | 12.3 | 1.3 | 1.7 | 7.1 |
| BD60 | 21.8 | 8.4 | 9.3 | 5.0 | 2.1 | 20.9 | 1.9 | 1.9 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 1.4 | 14.8 | 1.6 | 2.0 | 8.5 |
| BD70 | 17.2 | 6.3 | 7.9 | 5.0 | 2.0 | 23.9 | 2.1 | 2.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 1.7 | 17.2 | 1.8 | 2.4 | 9.9 |
| BD80 | 12.7 | 4.2 | 6.4 | 5.0 | 1.8 | 26.8 | 2.2 | 2.6 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 1.9 | 19.7 | 2.1 | 2.7 | 11.4 |

*'B', 'D' and 'number' of a specimen ID mean 'borate', 'dust' and 'dust content' in a glass respectively.

pH = 5로 맞추었다. 시편은 추출액에서 24 hr 교반한 후 이를 유리 필터로 걸러서 용액만을 채취한 뒤 이 용액을 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)를 사용하여 용출된 중금속의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조 및 결정분석

붕규산염계 유리 프리트에 더스트를 40~80 wt% 첨가하여 제조한 유리와, 이를 열처리하여 결정화시킨 결정화유리에 대한 기존의 XRD 분석결과를 보면(Fig. 1)[8] 유리시편의 경우 더스트 첨가량이 50 wt% 이하인 시편에서는 결정상이 발견되지 않았으나, 60 wt% 이상에서는 spinel($ZnFe_2O_4$) 결정피크가 나타나기 시작한다. 이는 더스트의 주성분이 ZnO 와 Fe_2O_3 로 구성되어 있기 때문

으로 사료된다. 또한 결정화유리 경우에는 더스트 첨가량이 40 wt% 이상인 시편부터 spinel 결정상 피크가 나타나며, 80 wt% 시편에서는 spinel과 willemite(Zn_2SiO_4) 결정상 피크가 함께 나타난다.

붕규산염계 유리 및 결정화유리의 미세구조를 비교하기 위하여 더스트가 60 wt%가 첨가된 시편들의 파단면에 대한 SEM 관찰결과를 Fig. 2에 나타내었다. 500배로 관찰된 유리시편 파단면[Fig. 2(a)]에서는 결정상이 관찰되지 않았고, 결정화 유리시편[Fig. 2(b)]에서는 glass matrix내에 수 μm 의 결정들이 존재하며, 결정입자들이 성장하면서 연결되어 긴 막대 형태를 이루는 형태도 관찰된다. 파단면 (b)에서 matrix의 'A' 부분 및 결정입자 'B'를 선택하여 EDS로 분석한 결과를 각각 Fig. 2(c) 및 2(d)에 나타내었다. Fig. 2(c)를 보면 matrix는 Si가 주성분이고 Zn, Fe, Ca, K 등의 수식제 성분 원소들이 모두 포함되어 있어 유리질로 판단되고, 결정상은 Zn와 Fe 성분이 주성분이어서 spinel($ZnFe_2O_4$) 상으로 사료된다.

유리에 수식제 산화물을 첨가하면 Si-O-Si 결합이 끊어지고 비가교 산소가 증가하게 된다. 특히 붕규산염계 유리에 수식제 산화물인 R_2O 또는 RO ($R = \text{alkali or alkaline earthen metals}$)가 첨가되면 boroxol ring의 B_2O_3 구조가 여러형태로 변화된다. 이러한 구조변화는 유리에 더스트를 첨가하여도 나타날 것으로 예상되는데 이는 더스트에는 유리 망목 수식제 산화물이 다량 함유되어 있기 때문이다. 이 현상을 확인하기 위하여 더스트가 첨가된 유리 및 결정화 유리 시편에 대하여 FT-IR 투과 스펙트라를 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

유리 프리트 시편은 $1050\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ 에서 큰 흡수피크를 보이는데 이는 가교 산소의 진동에 의한 것으로, 이 피크는 더스트 첨가량이 증가되면서 저파수 쪽으로 이동한다. 이는 더스트 첨가에 따라 더스트 내 포함되어 있는 수식제(glass network modifier) 성분들이 가교 산소를 끊어 비가교 산소를 증가시키기 때문이다. 비가교 산소진동에 해당하는 960 cm^{-1} 피크가 강해지면서 가교산소 진동 피크와 겹쳐지므로 1000 cm^{-1} 부근의 넓은 피크가 형성되고 이 피크는 더스트 함량과 함께 저파수 쪽으로 이동한다[9].

또한 유리 시편에서 더스트가 증가함에 따라 760 cm^{-1} 부근의 피크가 감소하고 1225 cm^{-1} 피크가 형성됨을 알 수 있다. 760 cm^{-1} 부근의 피크는 trigonal boron 원자들을 연결하는 산소의 진동 피크($690\sim 730\text{ cm}^{-1}$)와 tetrahedral boron($R_2O \cdot 4B_2O_3$)과 trigonal boron($R_2O \cdot 3B_2O_3$) 원자들을 연결하는 산소의 진동 피크($760\sim 770\text{ cm}^{-1}$)가 혼합되어 형성된 것이다[12-14]. 그러므로 760 cm^{-1} 부근의 피크가 감소된다는 것은 유리 망목구조 단위들을 이어주는 연결 산소들의 감소를 의미하며 이는 더스트에 포함된 수식제의 영향으로 생각된다.

$1050\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ 의 가교 산소 진동과 비가교 산소진동

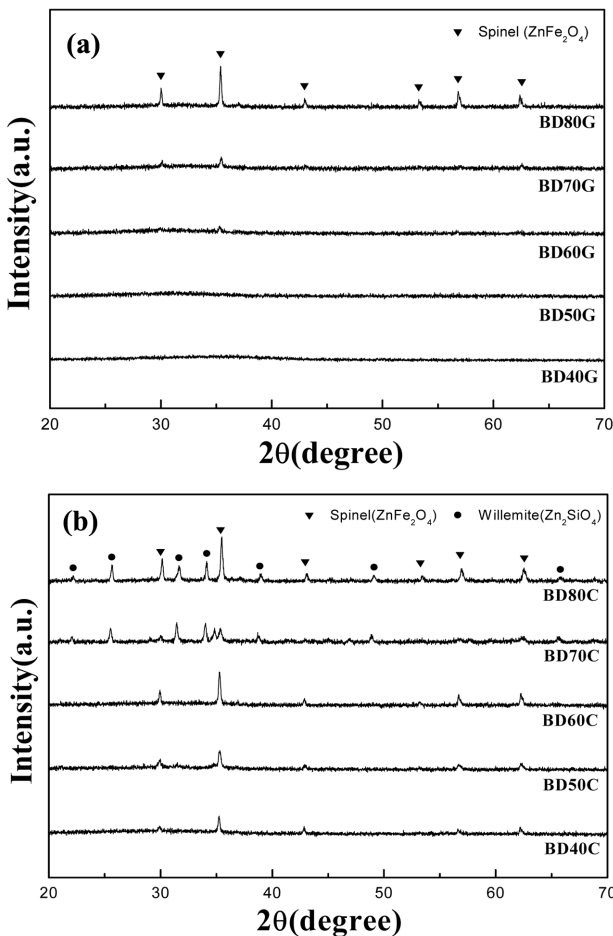


Fig. 1. XRD results of (a) borate glass and (b) glass-ceramics containing EAF dust (excerpted from reference [8]). The capital 'G' and 'C' at the rear of specimen ID mean 'glass' and 'crystal' respectively.

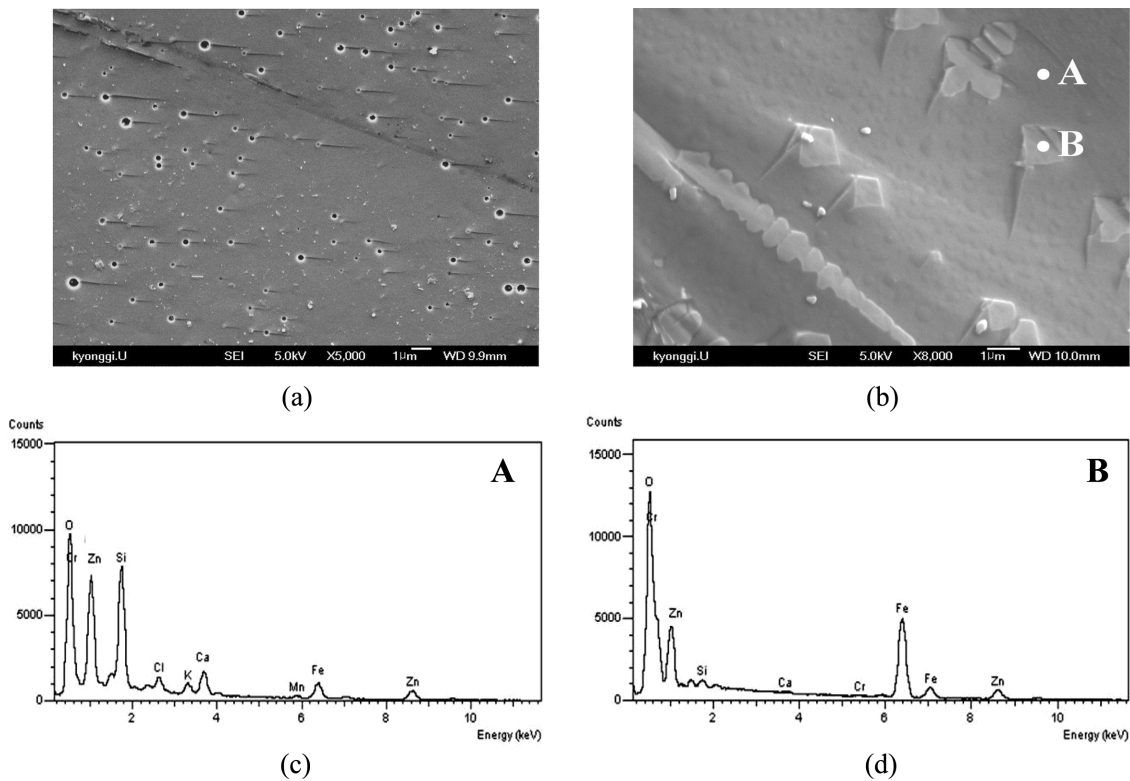


Fig. 2. SEM images of fractured surface for (a) borate glass and (b) glass-ceramics containing 60 wt% EAF dust. The EDS result of Part A and B at the picture (b) is (c) and (d) respectively.

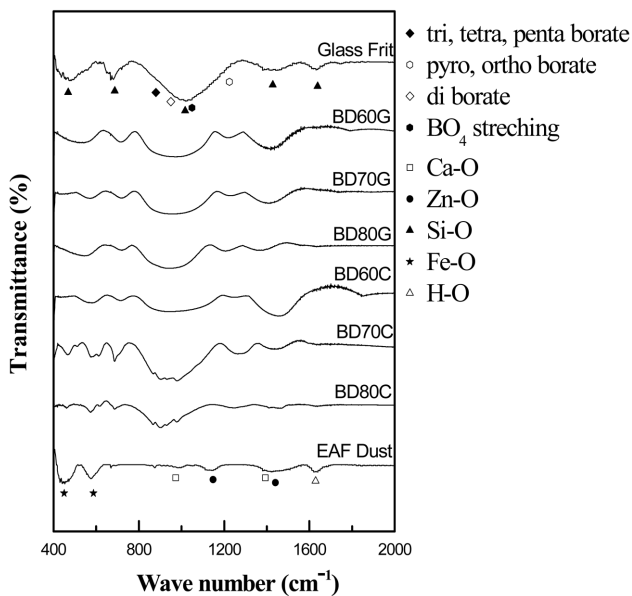


Fig. 3. FTIR spectra for glass, dust and glass-ceramics containing various dust content. The capital 'G' and 'C' at the rear of specimen ID mean 'glass' and 'crystal' respectively.

960 cm^{-1} 피크가 합쳐진 1000 cm^{-1} 부근의 넓은 피크를 좀 더 자세히 살펴보면 900~1000 cm^{-1} 의 diborate group ($\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)과 1050 cm^{-1} 의 BO_4 신축 진동까지 합쳐진

피크로 보인다. 이러한 4개의 피크가 서로 구별되어 나타나지는 않으나 피크가 저파수 쪽으로 이동된 것은 이미 설명한 바와 같이 가교 산소가 비가교 산소로 변화된 것은 물론, BO_4 신축 진동의 감소 및 diborate group의 증가에 의한 영향도 함께 반영된 것으로 사료된다.

또한 1225 cm^{-1} 부근의 흡수 피크는 pyro와 ortho borate group의 것이다[15]. pyro와 ortho borate group은 봉산염 유리에서 수식제 첨가량이 증가되면 나타나는 2차원 구조이다[16]. 즉 더스트 첨가량과 함께 borate 3차원 망목구조가 감소됨을 보여준다. 결국 봉산염유리에 더스트 함량 증가로 인하여 borates 구조가 점차 약화되고, 이는 화학적 내구성을 감소시켜 TCLP 실험에서 중금속 용출량을 증가시키는 원인이 될 것으로 예상된다.

한편 결정화 시편의 FT-IR 결과를 보면, Si 결합피크가 감소하고 900~1000 cm^{-1} 부근에 작은 흡수 피크들이 몇 개 발생한다. 이러 피크들은 새로운 상이 생성되었기 때문에 생각되나 현재의 분석결과로는 어떤 상인지 확인할 수 없었으며 따라서 향후 이에 관한 추가적인 연구가 필요하다.

결정화 시편에서 또 다른 확실한 피크는 400~600 cm^{-1} 사이에 존재하는 2개의 Fe-O 흡수피크이다. 유리 시편에서는 존재하지 않으나 결정화시킨 시편에서는 Fe-O 흡수피크가 나타났다. 이로부터 Fe는 유리상에서 강한

결합을 하고 있지 못하고 약한 2차 결합을 하고 있다고 생각되며, 결정화 시편에서는 스피넬 결정상이 생성될 때 참여하여 산소와 강한 결합을 하는 것으로 보인다. 한편 Zn-O 흡수피크는 Fe에 비하여 결정화 시편에서 강하게 나타나지 않았다. 또한 더스트 내의 Fe 이외에 다른 중금속(Me)과 산소의 결합에 의한 Me-O 흡수 피크는 관찰할 수 없었는데 이러한 현상은 Si-O 또는 B-O의 흡수 피크가 너무 크게 나타나 상대적으로 작은 Me-O 흡수피크가 구별되어 나타나지 않은 것으로 보인다.

3.2. 화학적 내구성

붕규산염계 유리 및 결정화유리의 화학적 내구성을 평

가하기 위하여 TCLP 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 유리시편(Fig. 4에서 점선으로 표시)에서 더스트의 첨가량이 증가함에 따라 중금속 용출량도 함께 증가한다. 특히 Fe의 경우 그 용출량이 40 wt% 더스트 첨가 시편에 비하여 80 wt% 시편은 10배 정도 증가되었고, Zn의 경우에는 15배 이상으로 증가되었다. 이는 Fe과 Zn가 더스트의 주성분이기 때문이며 동시에 중금속 이온과 유리구조와의 결합이 산성용액에 대하여는 쉽게 끊어지는 것으로 생각된다.

Cd과 Cr은 더스트 첨가량과 관계없이 거의 용출되지 않았다. Pb는 용출량이 더스트 첨가량과 함께 증가하였으나 그 증가율이 Fe 및 Zn에 비하여 크지 않았다. 예를 들어 40 wt% 더스트 첨가 시편에 비하여 80 wt% 첨

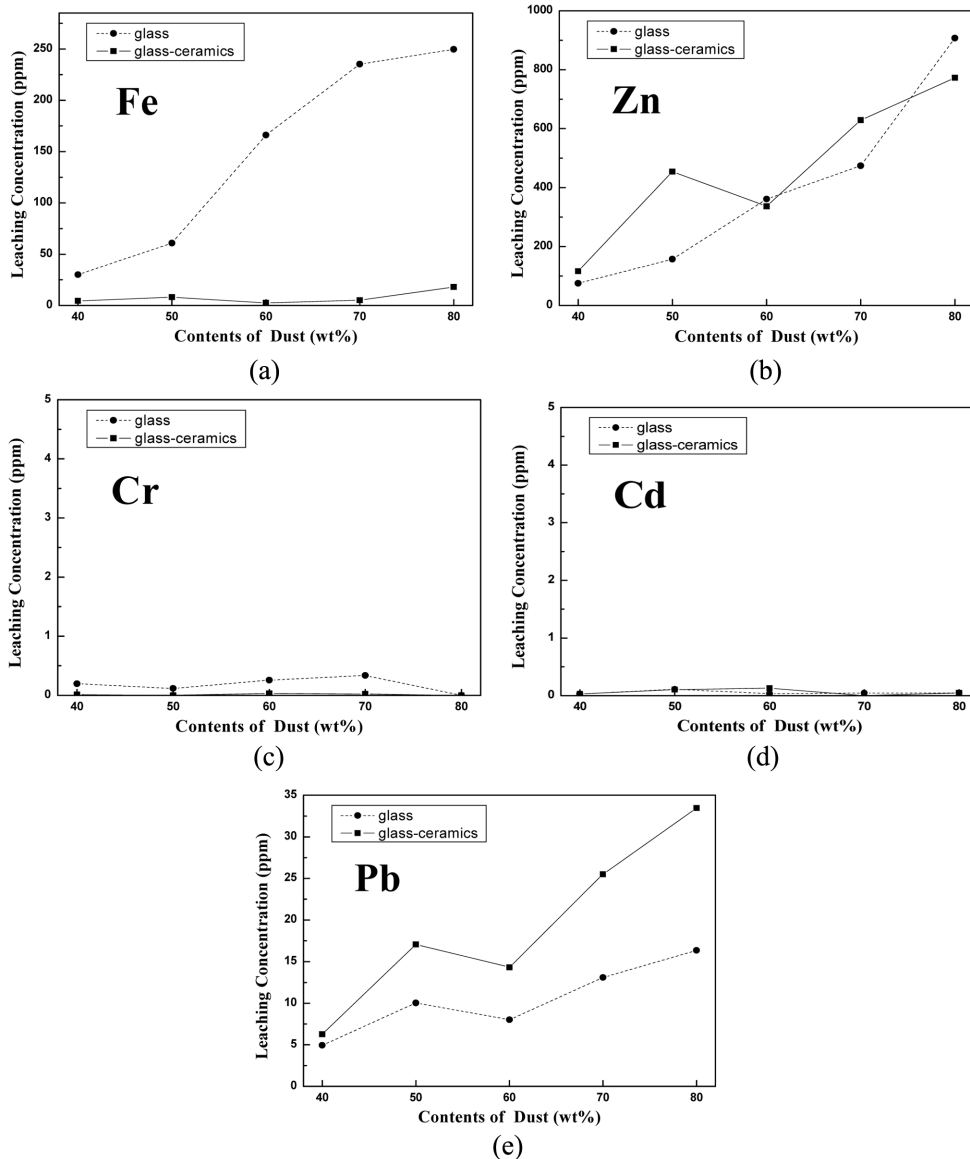


Fig. 4. Leaching element concentrations obtained by TCLP test of glass and glass-ceramics containing various EAF dust content for (a) Fe, (b) Zn, (c) Cr, (d) Cd and (e) Pb.

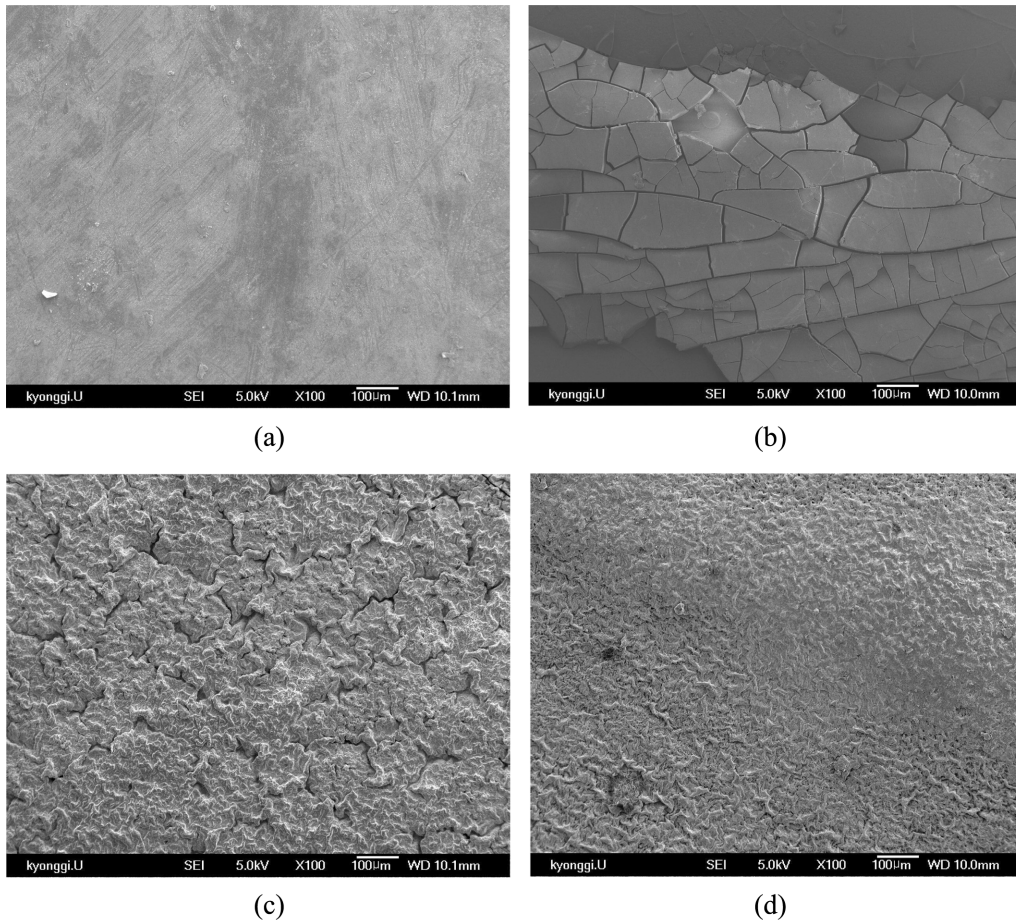


Fig. 5. SEM image of the free surface of specimens containing 65 wt% EAF dust; (a) glass as received, (b) glass after TCLP test, (c) glass-ceramics as received and (d) glass-ceramics after TCLP test.

가시편의 Pb 용출량은 3배 이하로 나타났다.

Fig. 4에서 더스트가 첨가된 결정화 유리(실선으로 표시)에 대한 용출량 변화를 보면, 유리시편에 비하여 Fe의 용출량 감소가 크게 억제된 것을 볼 수 있다. 예를 들어 더스트가 80 wt% 첨가된 경우, 유리시편의 용출량은 250 ppm인데 결정화시편에서는 25 ppm이다. 이는 망목 수식제 원소인 Zn 및 Fe가 열처리 과정에서 핵생성 및 결정성장과정을 통해 화학적 내구성이 강한 spinel ($ZnFe_2O_4$) 결정상이 생성되기 때문으로 사료된다.

한편 Zn의 경우 80 wt% 첨가된 시편을 제외하고는 결정화유리가 유리에 비하여 더 많은 용출량을 보였다. 이것은 더스트의 구성성분(Table 1)이 $Fe_2O_3 = 24.6$, $ZnO = 32.8$ wt%인 것을 고려해보면 설명할 수 있다. 스피넬 합성에 필요한 Zn:Fe 원자비 = 1/2인데 더스트에는 그 비율을 초과한다. 따라서 스피넬 결정상이 생성되는데 필요한 양 이상의 과잉 Zn은 그대로 유리 matrix에 남게 되고 이 원소들이 산성용액에 용출되어 나왔기 때문으로 사료된다. 이러한 현상은 더스트 첨가량이 70 wt% 이하인 시편에서 나타난다. 그러나 더스트가 80 wt% 첨가된 결정화 시편에서는 이러한 경향이 역전되어 유리에서의

Zn 용출량보다 결정화시편에서의 용출량이 더 작았다. 이는 결정화 시편의 XRD 결과가 나타나있는 Fig. 1에서 찾아볼 수 있다.

더스트 첨가량이 70%까지의 결정화 시편에서는 생성된 결정상이 스피넬뿐이었으나 80 wt% 시편에서는 스피넬 이외에 willemite(Zn_2SiO_4)가 생성된다. 즉 80 wt% 시편에서는 스피넬 생성에서 제외된 잉여 Zn이 willemite가 생성하는데 참여함으로써 유리 matrix에 잔재하는 Zn이 소멸된 것으로 생각된다. 더구나 willemite의 산성용액에 대한 내침식성이 스피넬보다 더 크기 때문에[17], 유리시편에 비하여 결정화시편에서 Zn 용출량이 더 낮았다고 사료된다.

유리 및 결정화 시편의 화학적 내구성을 분석하기 위하여 각 시편들에 대하여 TCLP 실험을 행한 후 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 더스트가 65 wt% 첨가된 유리시편의 100배 확대된 자유표면(a)은 평탄하였으나 TCLP 실험 후(b)에는 표면에 균열이 발생하여 유리표면이 박편으로 일부 벗겨져 떨어지는 것을 볼 수 있다. 반면 결정화 시편의 자유표면(c)은 TCLP 실험을 행한 후(d)에도, 균열 발생이 나타나지 않았다.

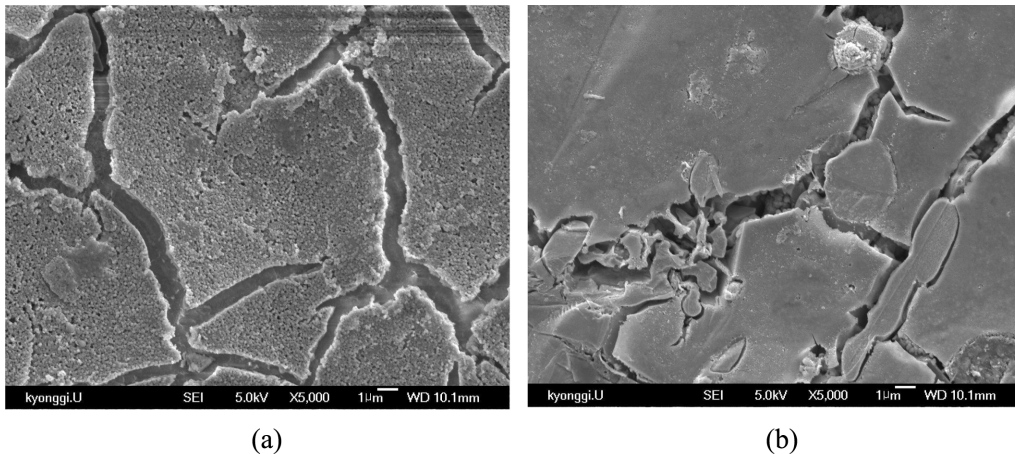


Fig. 6. SEM image of the specimens containing 70 wt% EAF dust after dipping in the HF 5 % solution for 10 sec; (a) glass and (b) glass-ceramics.

이로부터 결정화 시편의 TCLP 용액에 대한 화학적 내구성이 유리시편에 비해 크다는 것을 확인하였다.

더스트가 70 wt% 첨가된 유리 및 결정화 시편의 불산 용액에 대한 내구성을 확인하기 위하여 5 % 불산용액에 10초간 담근 후 표면 상태를 SEM으로 확인하여 Fig. 6에 나타내었다. TCLP 용액과는 달리 불산용액에 대해서는 유리 및 결정화 시편 모두 표면에 균열이 발생한다. 이로부터 결정화 유리라 하더라도 불산에 대한 내구성은 약한 것으로 판단된다.

4. 결 론

전기로 제강분진이 40~80 wt% 첨가된 붕규산염계 유리 및 결정화유리를 제조하고, FT-IR, SEM, 그리고 EDS 분석을 통하여 조성 및 열처리 조건에 따른 결정상 및 결합상태 변화를 연구하였고 이를 TCLP 실험에서 얻은 결과와 연계시켜 시편의 화학적 내구성을 고찰하였다. 더스트 첨가량이 70 wt% 이하인 결정화유리에서는 spinel($ZnFe_2O_4$)상이 생성되었고 80 wt% 이상 시편에서는 spinel과 willemite(Zn_2SiO_4)상이 동시에 생성되었다. 유리에 더스트 첨가량이 증가함에 따라 FT-IR 스펙트럼 상의 가교 산소 진동피크($1050\sim 1060\text{ cm}^{-1}$)와 비가교 산소 진동피크(960 cm^{-1})가 합쳐진 넓은 피크(1000 cm^{-1} 부근)가 저파수 쪽으로 이동하였으며, 더스트 첨가에 따라 boroxol ring의 B_2O_3 구조가 tetrahedral-, trigonal- 그리고 di-borate 로 변화되었다. 또한 결정화유리에서 $440\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 에서 2개의 Fe-O 피크가 확인되었으며 이는 spinel이 생성되었다는 XRD 결과와 일치하였다. 더스트에 존재하는 Zn, Pb, Ca 등의 금속이온과 산소와의 결합 진동 피크는 Si-O 및 B-O 결합피크와 겹쳐져서 정확히 관찰하기 어려웠다. TCLP 실험을 행한 후 유리는

표면에 상당한 균열이 발생하였으나 결정화유리에는 균열이 발생하지 않아 결정화유리의 화학적 내구성이 유리에 비해 우수한 것을 확인하였다. 특히 Fe은 더스트가 80 wt% 첨가된 결정화유리의 경우 그 TCLP 용출량이 유리에 비하여 1/15로 감소하였다. 한편 Zn은 더스트 첨가량이 70 wt% 이하인 결정화유리에서 용출량이 유리에 비해 높았으나 80 wt% 이상 시편에서는 유리보다 감소하였고 이는 willemite 생성과 연관이 있는 것으로 사료된다. Cr 및 Cd 용출은 결정화 여부에 큰 영향을 받지 않았으나 Pb 용출은 유리에 비해 결정화유리에서 더 높게 나타났다. 한편 5 % 불산용액에 대한 담금 실험으로부터 유리 및 결정화 유리 모두 불산에 대한 내구성은 낮은 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2006학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] T.W. Cheng, J.P. Chu, C.C. Tzeng and Y.S. Chen, "Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology", Waste Management 22 (2002) 485.
- [2] F.P. Glasser, "Properties of cement waste composites", Waste Management 16 (1996) 159.
- [3] T.H. Um, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang and J.H. Kim, "Properties of heavy metal adsorption of clay minerals", J. Kor. Ceram. Soc. 39(7) (2002) 663.
- [4] T.C. Son, "Recycling and soluble problem of EAF dust", Environment VIP Report 33 (1998) 1.
- [5] J.M. Rincon, M. Romero and A. R. Boccaccini, "Micro-

- structural characterization of a glass and glass-ceramic obtained from municipal incinerator fly ash", *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4413.
- [6] T.W. Cheng, "Effect of additional materials on the properties of glass-ceramic produced from incinerator fly ashes", *Chemosphere* 56 (2004) 127.
- [7] T.W. Cheng and Y.S. Chen, "On formation of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash", *Chemosphere* 51 (2003) 817.
- [8] Y.S. Ahn, S.G. Kang, Y.T. Kim, G.K. Lee and J.H. Kim, "Microstructure of borosilicate glass-ceramics containing EAF dust", *J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech.* 16(2) (2006)82.
- [9] H.T. Eun, S.G. Kang, Y.T. Kim, G.G. Lee and J.H. Kim, "Stabilization of heavy metals in glasses containing EAF Dust", *Journal of the Korean Ceramic Society* 41(11) (2004) 857.
- [10] H.S. Kim, S.G. Kang, Y.T. Kim, G.G. Lee and J.H. Kim, "Heavy metal leaching characteristics of silicate glass containing EAF dust", *Journal of the Korean Ceramic Society* 43 (2006) 136.
- [11] US Environmental Protection Agency, Toxicity Characterization Leaching Procedure (TCLP), 40 CFR 268, Appendix, US Federal Register.
- [12] Y.I. Jialing, "Further studies on the IR spectra of silicate glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 84 (1986) 114.
- [13] C.M. Whang, J. Lee and I.K. Bae, "Structural analysis of Na₂O-Ga₂O₃-SiO₂ system glasses by FT-IR and raman spectroscopy", *J. Korean Ceram. Soc.* 25(1) (1988) 27.
- [14] G.H. Lim, C.M. Whang and C.Y. Kim, "Investigation on structural and physical properties of bioglasses with various P₂O₅ content", *J. Korean Ceram. Soc.* 27(4) (1989) 559.
- [15] S.M. Abo-Naf, F.H. El Batal and M.A. Azooz, "Characterization of some glasses in the system SiO₂, Na₂O-RO by infrared spectroscopy", *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 846.
- [16] Y. Masauki, "Glasses", Translated to Korean by W.H. Kang, et al., Chungmoongak, Korea (2002) 34.
- [17] E. Bright Wilson, Jr. "Hanbook of Chemistry and Physics 74th Edition", CRC Press, USA (1993) 4-112,113,137,140.