

The control of liquid phase behavior during sintering of Clay/EAF dust bodies

Abstract The electrical arc furnace (EAF) classified as a special waste contains many flux components producing melts during a sintering process, so it decreases the sintering temperature and improves the mechanical properties of specimens. Increasing dust content in a clay-dust system brick, however, may cause the fraction defective higher due to the excessive liquid produced. To control the liquid behavior produced during sintering process for the clay-dust system specimens, the Al₂O₃ was added and the physical properties were analyzed. The microstructure for the clay-dust system body sintered with Al₂O₃ became homogeneous and the overall size of pores decreased. Adding Al₂O₃ to clay-dust system body increased the mechanical properties and the temperature of maximum strength increased as much as 50°C, and the apparent density increased and the absorption decreased. The mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) was produced during sintering process by reaction of Al₂O₃ and SiO₂ which could participate to liquid-producing-process and the viscosity of melts increased which was proved by measuring a critical viscosity temperature (T_{cv}) therefore, the refractoriness of specimens were improved to lower the fraction defective.

Key words EAF dust, Liquid phase sintering, Flux, Al₂O₃, Critical viscosity temperature
Clay/EAF dust계 시편의 소결과정 중 액상거동 제어

김광수, 강승구

요 약 지정 폐기물인 electrical arc furnace(EAF) 더스트에는 액상을 형성하는 flux 성분이 많이 포함되어있어, 점토와 혼합하면 시편의 소결온도를 낮춰주고 기계적 강도를 향상시키는 장점이 있다. 그러나 더스트-점토 계 벽돌 제조시 더스트 첨가량을 증가시키면 소결과정에서 과도한 액상이 생성되어 제품 불량률이 높아진다. 점토-더스트 계 시편의 소결과정 중에 발생하는 액상을 제어하기 하기위하여 Al₂O₃를 첨가하고 물리적 특성 변화를 분석하였다. Al₂O₃가 첨가된 더스트-점토 계 소결체는 기공크기가 감소되면서 미세구조가 균일해졌다. 이에 따라 기계적 강도가 증가되었고 동시에 최대강도가 나타나는 온도가 높아졌다. 또한 겉보기 밀도가 증가되었고 흡수율은 감소하였다. 첨가된 Al₂O₃는 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)를 생성함으로써, 액상형성에 참여할 SiO₂를 소모시키고 동시에 액상의 점도를 높여, 소결체의 내화도를 증진시키고 따라서 소결과정에서 시편 불량률을 낮출 것으로 분석되었다.

1. 서 론

그동안 대부분의 산업 폐기물은 매립으로 처리되어 왔으나 매립지 확보의 한계성과 침출수로 인한 토양 및 지하수의 오염 등의 문제점을 갖고 있다. 이를 인식하여 최근 국내외적으로 산업 폐기물을 안정화시켜서 순환 자원화하는 기술에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[1-4]. 특히 중금속을 다량 함유하고 있는 전기로의 분진(electric arc furnace dust : EAF dust, 이하 더스트로 칭함)은 지정 폐기물로서 ZnO, Fe₂O₃ 등 용제(flux) 성분이 다량 함유되어 있다. 더스트를 점토와 혼합하여 소결하면 액상소결이 유도되어 소결온도를 낮춰주고 소결체의 강도를 향상시키는 잇점이 있다[5, 6]. 특히 더스트와 점토를 매우 균일하게 혼합하면, 더스트의 중금속 성분들이 점토내 규산질 용액에 함께 용융되면서 궁극적으로 중금속 성분들이 망목구조의 규산염 유리 내부에 결합되어 안정화되는 장점이 있다[7]. 그러나 flux가 많은 시편은 그만큼 소성온도가 높아지므로, 비교적 큰 온도구배를 갖는 연속 로를 사용하여 대량생산을 할 경우, 제품의 불량률이 높아지는 문제점이 있다. 따라서 시편내 더스트의 첨가량을 높이려고 할 경우, 소결과정 중에 발생하는 액상의 거동을 적절히 제어하여야 한다.

본 연구에서는 더스트-점토 계 시편에 Al₂O₃를 첨가하여, 소결시 생성되는 액상의 특성을 제어하고자 하였다. 이를 위하여 각 시편의 미세구조, 겉보기 밀도, 흡수율, 압축강도 등의 물리적 특성 등을 분석하였다. 고온에서의 제품 형상 불량은 내화도에 의존하고 이는 소결과정에서 생성되는 액상의 량, 점도 등에 크게 좌우되므로 제조된 시편의 내화 및 용융온도를 측정하고 이를 XRD 결과와 연계하여 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제조

실험에 사용된 적점도와 더스트의 성분비율을 Table 1에 나타내었다. 폐기물인 dust와 적점도는 4분법으로 채취하여 40 mesh 이하의 미분으로 분쇄하여 사용하였다. 시편내 더스트의 함량은 5~10 wt%, Al₂O₃ 첨가량은 5~ 15 wt%로 변화시켰다. 제조된 시편의 조성을 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용된 Al₂O₃는 시약급으로 순도 99 % 였다. 시편은 150 MPa의 압력으로 일축 성형하였다. 성형된 시편의 건조 조건은 90oC/24 h이며, 소결 조건은 승온 속도 10oC/min로 1100~1300oC에서 2 hr 동안 유지한 후 로냉하였다.

2.2. 시편 물성평가

제조된 시편의 겉보기 밀도와 흡수율을 archimedes method로 측정하였다. 결정상 확인은 X-선(D/MAX 2500/PC)회절 분석을 사용하였다. 측정 조건은 Cu-ka선, 40 kV/40 mA, scan speed = 0.1o/sec, 그리고 측정 범위는 10o < 2q < 80o이었다. 압축강도는 직경 10 mm, 높이 10 mm의 원통형 시편을 제조하여 측정하였으며 5개 시편에 대하여 평균값을 구하였다. 미세구조는 SEM(JSM-5600, JEOL Co.)으로 관찰하였으며 이때 관찰이 용이하도록 연마 시편을 10 % 불산(HF)용액에서 1 sec 동안에 에칭하였다.

2.3. 성분 조성에 따른 내화도 실험

시편이 고온에서 형상이 무너지거나 부분적으로 용융되는 등의 불량 발생하는 것은 내화도와 관련있으므로, 시편의 내화 및 용융실험을 수행하였다. 내화 및 용융 관련 연구는 많이 수행되어 있으며[8-10], 본 연구에서는 ASTM D-1857-87에 의거하여 콘(cone) 모양의 시편을 제작하여 실시하였다. 콘 시편의 크기는 변의 길이가 6.4 mm인 정삼각형을 밑변으로 하고, 높이를 19.0 mm 로 하였다. 콘 시편은 지지대 몰드 위에 80o 또는 90o 각도로 세워 고정하였다. 지지대의 재질은 알루미늄과 적점도를 7 : 3 비율로 하여 콘과의 반응을 최소화 하였다.

본 실험에서 측정된 내화도 관련 온도들은 4가지 종류이다. 80o로 세워진 콘이 휘기 시작하는 온도를 T₁, 80o 콘이 휘어져 바닥에 닿는 온도를 TR(내화온도), 수직으로 세운 콘이 용융되어 높이가 밑변의 2배가 되는 형상의 반구가 되었을 때의 온도를 TS, 그리고 수직 콘이 용융되어 높이가 변의 길이와 같은 형상의 반구가 되었을 때 온도를 TH라고 한다[10]. 이러한 내화 관련 온도들은 로의 벽면에 설치된 석영창을 통하여 고온 관측용 보안경을 착용하여 측정하였다. 본 실험에서 승온속도는 5oC/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 관찰 및 물리적 특성

더스트를 10 %, Al₂O₃를 0~15 wt% 범위로 첨가시켜 1200oC/2 h로 소결시킨 시편들의 미세구조를 광학현미경으로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 점토 100 %인 시편의 미세구조에 비하여 더스트가 10 % 첨가된 10D-0A 시편에는 크기가 150 mm 정도의 거대기공을 비롯하여 다양한 크기의 기공이 존재하며, 불균일한 미세구조를 갖고 있다. 더스트가 첨가된 시편이 불균일한 미세구조의 다공성인 이유는 더스트에는 flux 성분이 많아 소성과정에서 액상을 발생시키고, 이 액상이 시편을 감싸면서 시편 내부를 환원분위기로 만들기 때문이다. 시편 내부가 환원되면 Fe₂O₃가 산소가스를 방출하게 되며 동시에 이를 생성된 액상이 포획하여 미세구조를 다공성으로 만들게 된다.

그러나 10D 계열 시편에 Al₂O₃를 첨가하면 거대기공은 소멸하고 미세구조도 균일하게 된다. 특히 Al₂O₃가 15 % 첨가된 10D-15A 시편의 미세구조가 매우 균일함을 알 수 있다(Fig. 1(e)).

5D 계열 시편에서 Al₂O₃를 0~15 wt% 범위로 첨가시켜 1250oC/2 h와 1300oC/2 hr로 소결시킨 시편들의 겉보기 밀도와 흡수율을 Fig. 2에 나타내었다. 겉보기 밀도는 Al₂O₃ 첨가량이 증가할 수록 함께 증가된다. 한편 시편내 Al₂O₃ 첨가량이 증가하면 흡수율이 감소하며 이 효과는 1300oC에서 확실히 보여진다(Fig. 2(b)). 이러한 결과는 Fig. 1의 미세구조에서도 확인하였듯이 Al₂O₃가 첨가되면 거대기공이 감소되고 치밀한 미세구조로 변화되기 때문이다.

10D 계열 시편의 온도 및 조성에 따른 압축강도를 Fig. 3에 나타내었다. Al₂O₃가 첨가되지 않은 10D-0A 시편은 소결온도와 함께 압축강도가 증가되며 1150oC에서 최고 강도값을 갖는다. 예로 1050oC에 비하여 1150oC로 소결된 시편의 강도가 200 % 증가되었다. 그러나 그 이상의 소결온도에서는 오히려 압축강도

가 저하된다. 이는 1150°C가 적절한 액상의 발생으로 소결의 치밀화가 일어나는 온도이며 그 이상의 높은 온도는 내부기공이 포획되어 외부로 빠져나가지 못하기 때문에 다공성의 미세구조를 갖게 되고 따라서 압축강도가 저하된 것으로 생각된다.

Al₂O₃가 첨가된 시편은 최고의 압축강도가 나타나는 온도가 Al₂O₃가 첨가되지 않은 시편에 비해 50°C 증가된 1200°C임을 확인할 수 있다. 또한 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 최고압축강도 역시 증가한다. 예로 1200°C로 소결된 시편중에서 10D-0A 시편에 비하여 10D-15A 시편의 압축강도가 330 % 증가되었다. 적절한 온도 범위 내에서는 소결온도 증가에 의해 강도가 증가되는 것이 일반적이지만, 1150°C에서 최고 강도가 나왔다는 것은 그 이상의 온도에서 내부 기공들이 발포(bloating)되어 시편이 경량화되면서 강도가 낮아진 것으로 보인다. 그런데 Al₂O₃가 첨가된 시편은 그 발포온도가 증가된 것을 볼 수 있다.

3.2. Mullite 상의 생성

10D 계열 시편에 대하여 1100°C와 1275°C에서 소결한 뒤 XRD 분석을 하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1100°C의 낮은 소결온도에서는 Al₂O₃를 첨가하여도 quartz와 Al₂O₃가 상호 반응하지 않고 각각의 상으로 존재한다. 하지만 1275°C 소결온도에서는 Al₂O₃가 첨가된 시편의 quartz가 사라지고 hercynite(FeO·Al₂O₃)와 mullite (3Al₂O₃·2SiO₂)가 합성된다. 즉 첨가된 Al₂O₃가 quartz와 FeO를 소모시켰음을 알 수 있다. 한편 Al₂O₃가 첨가되지 않은 시편은 1275°C에서 quartz가 동질이상을 일으켜 cristobalite로 전이한다.

Al₂O₃가 첨가된 시편의 물라이트 상 합성은 SEM으로도 확인된다. 10D 계열 시편에 Al₂O₃를 15 % 첨가하고 1200°C에서 소결한 시편의 미세구조를 Fig. 5에 나타내었다. 시편내 침상의 결정은 전형적인 mullite 입자 모양으로 상당량 생성되었음을 알 수 있다.

3.3. 내화도 시험 결과

시편의 액상이 과다 생성되면 시편 형상이 변형되는 등의 결함이 발생한다. 일반적으로 용융액을 이루는 산화물은 염기(base)성 산화물과 산성(acid) 산화물로 구분된다. 염기성 산화물은 금속원소 산화물로 유리 형성시 network modifiers 역할을 하고, 산성 산화물은 비금속원소 산화물로 network formers 역할을 한다. 따라서 용융액내에 염기성 산화물이 많으면 용융액의 점도는 감소된다.

용체의 염기도(basicity)는 다음과 같이 정의된다[10];

$$\text{Basicity} = \text{base/acid ratio} \\ = (R_{2O} + R_{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) \quad (1)$$

여기서 R = 1족 또는 2족 원소로서 예로 Na₂O, K₂O, CaO, MgO가 된다. 식(1)에 의하여 시편들의 basicity를 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 이를 보면 더스트의 첨가량이 큰 시편이 염기도가 크며, 각 시편계열에서 Al₂O₃가 첨가되면 염기도가 낮아진다. 즉, 더스트는 소지의 염기도를 증가시키며, 따라서 발생하는 액상의 정도를 감소시킨다. 한편 Al₂O₃는 소지의 염기도를 감소시키므로 발생하는 용융액의 정도를 증가시킬 것으로 예상된다.

20D 계열 시편에 대하여 수행된 내화도 및 용융 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 (a)는 Al₂O₃ 첨가량에 따른 각 내화도 또는 용융온도를 나타낸 것이다. T₁, T_R, T_S 그리고 T_H에 관한 정의는 < 2.3. 성분 조성에 따른 내화도 실험 > 절에서 설명하였다. Al₂O₃가 첨가되면 일부 T₁ 온도를 제외하고는 모든 내화 및 용융온도는 증가됨을 보여준다. 그림에서 (b)는 10D와 20D 계열시편에 대하여 T_R 온도를 Al₂O₃ 첨가량에 대하여 나타낸 것이다. 더스트 첨가량이 큰 시편계열이 더 낮은 내화온도를 갖는다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 내화온도, T_R은 10D 계열이 20D 계열 시편보다 높다는 것을 알 수 있다. 또한 같은 계열 내 시편에는 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 T_R 값이 높았다. 즉 Al₂O₃의 첨가는 단지 고내화도 물질의 첨가에 의해 시편 내화도가 높아진 것이 아니며, 더스트에 의해 생성된 용융액의 양을 줄이고(Fig. 4의 XRD), 점도를 높였기 때문에 시편 형상이 고온까지 무너지지 않고 견딘 것으로 해석된다.

용융체의 정도는 온도에 대하여 반비례 관계를 갖으며, 그림으로 나타낸 것이 Fig. 8이다. 본 연구에 사용된 모든 시편에 대하여 여러 내화 및 용융온도 간의 관계는 T₁ < T_R < T_S < T_H임을 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 용융체의 온도 vs 점도 그래프에서 임계점도 온도, T_{cv}는 Fig. 8에 정의된 바와 같으며, 보통 T_{cv} > T_S이다 [10]. 이 온도에서 용체는 Bingham plastic에서 Newtonian flow 로 특성이 전이된다. 시편내 형성된 액상의 정도가 시편형상에 불량을 주지 않을 정도의 높은 점도 즉, Bingham plastic 특성을 갖는 최고온도인 T_{cv}는 Al₂O₃ 첨가량과 함께 증가한다. Al₂O₃가 첨가되면 시편 형상 변화가 발생

하는 온도가 높아진다는 의미이다. 또는 그 이하 온도에서는 정도가 충분히 높아서 시편의 형상불량이 발생하지 않는다는 의미이다. 내화온도를 보면 Al₂O₃ 증가에 의해 10D에서 1290oC에서 1600oC까지 높아진다. 20D 계열 시편에서는 Al₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 내화도가 1230oC에서 Al₂O₃ 첨가에 의해 증가되면 특히 15 % 첨가된 시편은 1450oC까지 높아진다.

4. 결 론

더스트-점토 계 시편에 소결시 생성되는 액상 거동을 제어하고자 Al₂O₃를 첨가하고 소결한 후, 각 시편의 미세구조, 겉보기 밀도, 흡수율, 압축강도, 내화온도, XRD 등을 분석하였다. 시편내 Al₂O₃의 함량 증가는 고온에서 생성되는 액상의 양을 감소시켜 고온에서 시편의 내화도를 향상시켰다. 액상량이 감소되는 현상은 저온에서 존재하던 quartz 상이 고온에서 Al₂O₃와 반응하여 mullite를 합성함으로써 액상 생성에 참여할 SiO₂를 소모시키기 때문인 것으로 분석되었다. 동시에 Al₂O₃의 첨가는 생성되는 액상의 정도를 증가시킴으로서 고온에서 시편의 형상 유지 능력을 향상시켰다. Al₂O₃의 첨가와 생성되는 액상의 점성과의 관계는 내화도 및 용융실험에서 얻어진 임계점도 온도(T_{cv})의 증가로부터 간접적으로 확인하였다. 더스트-점토 계 시편에 Al₂O₃를 첨가함으로써 물리적 특성이 크게 변화되었다. 즉, 시편의 밀도가 증가되고 흡수율은 낮아지고, 기계적 강도가 증진되었다. 특히 최대 압축강도가 발현되는 온도가 Al₂O₃가 첨가됨으로서 그렇지 않은 시편에 비하여 50oC 이상 높아졌으며, 강도 증진율은 최고 330 %를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 경기대학교 교내 연구비지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] T.H. Um, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang and J.H. Kim, 열적 특성과 중금속 흡착 특성의 점토 광물? J. Kor. Ceram. Soc. 39[7] (2002) 663.
- [2] H.T. Eun, S.G. Kang, Y.J. Kim, K.G. Lee and J.H. Kim, 중금속 용출 특성의 EAF dust를 함유한 유약? Materials Science Forum 486-487 (2005) 382.
- [3] J.H. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim and S.G. Kang, 열적 특성과 용출 특성의 EAF dust-점토 시스템? Materials Science Forum 486-487 (2005) 105.
- [4] J.H. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim and S.G. Kang, 열적 특성과 용출 특성의 EAF dust-점토 벽돌? Materials Science Forum 449-452 (2004) 241.
- [5] K.S. Kim, S.G. Kang, K.G. Lee, Y.J. Kim, Y.J. Kim and J.H. Kim, Al₂O₃의 첨가 효과에 대한 EAF dust-점토 시스템의 소결 온도 범위? J. Kor. Ceram. Soc. 40[5] (2003) 494.
- [6] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang, J.H. Kim and M.S. Park, 중금속 용출 특성의 점토/회분/첨가제 시스템의 팽창 메커니즘? J. Kor. Ceram. Soc. 38[9] (2001) 811.
- [7] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang and J.H. Kim, 중금속 용출 특성의 EAF dust-점토 시스템의 다양한 소결 조건에서의 안정화 거동? J. Kor. Ceram. Soc. 39[8] (2002) 728.
- [8] T.F. Wall, R.A. Creelman, R.P. Gupta, S.K. Gupta, C. Coin and A. Lowe, 석탄 회분 용융 온도-새로운 특성화 기술, 그리고 슬래깅과 오염의 함의? Progress in Energy and Combustion Science 24 (1998) 345.
- [9] S.K. Gupta, T.F. Wall, R.A. Creelman and R.P. Gupta, 석탄 회분 용융 온도와 석탄 회분 입자의 슬래그로의 변환? Fuel 56 (1998) 33.
- [10] S. Vargas, F.J. Franadsen and K.D. Johansen, 고온에서의 석탄 회분 및 기타 실리케이트의 열적 특성? Progress in Energy and Combustion Science 27 (2001) 237.