

## Leaching and stabilization of the heavy metals with pH in EAF dust-clay system

Jee-Young Lee, Ki-Gang Lee, Yootaek Kim, Seunggu Kang and Jung-Hwan Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received December 26, 2005)

(Accepted March 31, 2006)

**Abstract** To recycle the electric arc furnace (EAF) dust as a ceramic raw materials, the leaching concentrations of heavy metals (Zn, Pb, Cr, Cd) were analysed with various pH and mixing ratios for EAF dust and EAF dust-clay mixtures. The evaporation amounts of the some heavy metals were evaluated by measuring their total concentrations in the sintered bodies of EAF dust-clay mixtures with various mixing ratio and sintering temperature. Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) test was conducted for evaluating the chemical stabilities of the heavy metal elements. Leaching concentrations of heavy metal ions shows minimum leaching concentration at the pH 10. Evaporation amount of heavy metals in the sintered bodies were evaluated for the mixtures of pH 10 dependng on mixing ratio and sintering temperature. Evaporation of heavy metal components were increased with increasing the sintering temperature and contents of the EAF dust. 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.

**Key words** EAF dust, Recycling, Heavy metal, Leaching, Evaporation

## EAF 더스트-점토계의 중금속 용출 및 안정화에 미치는 pH의 영향

이지영, 이기강, 김유탉, 강승구, 김정환<sup>†</sup>

경기대학교 재료공학과, 수원, 443-760

(2005년 12월 26일 접수)

(2006년 3월 31일 심사완료)

**요 약** 유해한 중금속을 다량 함유하는 EAF(electric arc furnace) 더스트를 세라믹 원료로 재활용하기 위해서 EAF 더스트, EAF 더스트-점토에 대해서 pH와 혼합비에 따른 중금속 용출농도의 변화를 분석하였다. 소성과정 중에서 발생하는 중금속의 휘발량을 소지 내의 중금속 이온의 총량을 측정하여 평가하였으며 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure) 분석을 통해 중금속 이온의 안정화 정도를 평가하였다. EAF 더스트-점토 슬러리의 pH를 10으로 조절하였을 경우에 습식 혼합 여액중의 중금속 이온의 농도가 가장 낮은 값을 가졌다. pH 10의 슬러리에 대해서 혼합비와 소성온도에 따른 소지 내 중금속 이온의 총량을 측정한 결과 소성온도와 EAF 더스트의 함량이 증가할수록 중금속의 휘발이 증가하였으며, 점토의 혼합비가 증가할수록 중금속 이온의 휘발이 억제되었다. TCLP 분석결과 점토의 혼합비와 소성온도가 증가할수록 중금속의 용출은 감소하였으며 중금속의 용출농도는 기준치 이하로 안정화되었음을 확인할 수 있었다.

### 1. 서 론

EAF(electric arc furnace) 더스트는 전기로 제강과정 중에 발생하는 분진의 일종으로 용융과정 시 장입 고철 무게의 약 1.5 wt% 정도가 발생하며 국내에서는 연간 약 30만 톤이 발생한다. EAF 더스트에는 Pb, Zn, Cd,

Cr 등의 유해한 중금속 물질들이 다량 함유되어 있어 지정폐기물로 분류되며, 매립 또는 폐기처분 시 중금속 성분이 외부로 용출되어 지하수나 주변의 환경을 오염시킬 우려가 높기 때문에 최근 들어 큰 문제가 되고 있다[1]. 이와 같이 환경에 대한 높은 유해성 때문에 EAF 더스트는 국내는 물론 국외에서도 유해폐기물로 분류되어 반드시 적절한 처리 절차 후 폐기처분되도록 법적으로 규정하고 있다[2, 3].

EAF 더스트는 유가금속 또한 다량 포함되어 있어 자원 재활용의 관점에서도 주목을 받고 있다. 특히 Zn의

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-244-5242

Fax: +82-31-244-5012

E-mail: jungkim@kyonggi.ac.kr

최대 40 wt% 정도가 포함되어 Zn 회수를 통한 순환자원화 및 무해화 기술에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며 일부 기술의 경우 실용화되어 있다[4]. 그러나 Zn의 함량이 15% 이하인 경우 Zn 회수에 대한 경제성이 없으며, 주로 안정화 처리 후 매립하거나 소성공정을 거쳐 벽돌과 인공골재 등의 전자재를 제조함으로써 세라믹 원료로 재활용하기 위한 연구가 이루어져 왔으며 일부 기술의 경우 실용화 단계에 접어들고 있다. 그러나 EAF 더스트는 전기로 제강과정 중에 고철 중에 포함된 높은 증기압을 갖는 성분이 다량 포함되어 있는 분진으로 소성공정 적용 시 중금속의 휘발이 문제점으로 지적되고 있다[5, 6]. EAF 더스트와 점토를 습식 혼합할 경우 EAF 더스트 내에 존재하는 중금속 화합물 중 수용액에 대한 용해도가 큰 염화물과 황화합물이 수세효과에 의해 제거되며 점토입자에 의한 중금속 이온의 흡착 및 이온교환 효과에 의해 중금속 이온의 용출농도가 낮아지며 소성과정에서 휘발되는 중금속의 양이 감소한다[7-9]. 습식혼합에 사용된 여액 속에는 다량의 음이온과 알칼리, 알칼리 토금속 이온에 존재하며 각종 중금속 이온에 용출되어 있다. 이러한 중금속 이온의 제거에는 제올라이트 등을 사용하여 이온 교환 특성에 의해 중금속을 제거하거나[10, 11], 적니를 중금속 흡착제로 사용하여 중금속을 제거하는 방법[12], 점토를 화학적 고형체로 이용하여 중금속을 고정화 시키는 방법[13], 그리고 Ferrox 공정을 이용하여 중금속을 흡착시키는 방법[14] 등이 있다. 이와 같은 중금속 이온의 안정화 방법은 대부분 수십 ppm 정도의 비교적 낮은 중금속 농도에 대해서 효과적이며 재활용 공정의 경제성 확보에 부담이 된다.

본 연구에서는 EAF 더스트-점토계 슬러리의 pH에 따른 습식혼합 여액 중의 중금속 이온 용출량을 분석한 후 슬러리의 pH 조절을 통해 공정여액과 소지 중의 중금속 이온의 농도를 조절하고자 하였으며, 소지 내 중금속의 농도변화가 소성과정 중의 중금속 휘발에 미치는 영향을 소지 내 중금속 총량 측정을 통해 분석하고 중금속 이온의 안정화정도를 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure) 시험을 통해 평가함으로써 소성공정을 이용한 EAF 더스트의 재활용 기술의 친환경성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

EAF 더스트 내에 존재하는 중금속의 pH에 따른 용출 거동을 분석하기 위하여 Table 1에 나타난 EAF 더스트(D사)를 고액비 1:50으로 1시간 동안 자석식 교반기에서 습식 혼합하였다. 일반적으로 습식혼합 시 1:2의 고액비가 적당하지만 중금속의 용출을 최대화하기 위하여

Table 1  
Chemical compositions of clay and EAF dust

Composition	Clay (wt%)	D Dust (wt%)
Ig.loss	6.13	14.32
SiO <sub>2</sub>	64.83	5.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.68	2.67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.23	42.74
CaO	0.19	3.05
MgO	0.71	0.95
Na <sub>2</sub> O	0.23	2.40
K <sub>2</sub> O	1.84	2.31
Ti <sub>2</sub> O	1.08	0.18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.37
MnO	-	2.25
SO <sub>3</sub>	-	1.07
ZnO	-	9.95
PbO	-	1.16
C	-	10.90
Total	100.00	100.00

이와 같이 높은 고액비를 사용하였다. 이때 pH는 acetic acid와 1 N의 NaOH를 사용하여 4, 6, 8, 10, 12로 조절하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 1 μm의 여과지에 거른 후 중금속이 용출된 용액을 ICP-AES(ICP-1000IV, Shimadzu, Japan) 분석을 하였다.

적점토와 EAF 더스트를 80 mesh의 체로 거른 뒤, 점토에 EAF 더스트를 각각 0, 20, 40, 60, 80, 100 wt% 첨가한 후 습식혼합 공정에서 이용되는 1:2의 고액비로 1시간 동안 자석식 교반기에서 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 5 μm의 여과지로 걸러낸 후 ICP-AES(ICP-1000IV, Shimadzu, Japan)를 이용하여 여액중의 중금속 이온의 농도를 측정하였다. 여과된 고형체를 직경 10 mm 크기의 구형으로 성형한 후 120°C에서 48시간 이상 향량이 되도록 건조하였다. 이렇게 제조된 시편을 1100°C로 소성시켰다.

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 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

EAF 더스트 내에 존재하는 중금속 이온의 용출량과 pH와의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. Zn, Pb의 경우 pH 4에서 용출량이 가장 높았으며, pH 6, 8에서는 용출량이 급격하게 감소하여 pH 10에서는 거의 용출이 없었으며 pH 12에서 다시 용출되기 시작했다. Cr의 경우에도 산성영역에서는 큰 용출을 보였고 pH 6~8에서는 거의 용출되지 않았으나 pH 10 이상의 영역에서 다시 용출이 시작되는 것을 볼 수 있었다. Cd의 경우, 산성영역에서 알칼리 영역으로 갈수록 용출량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과로 보았을 때 EAF 더스트 내에 가장 많이 존재하는 Zn, Pb의 순으로 용출농도를 나타내었으며, Cd와 Cr의 경우에는 10 ppm 이하의 용출량을 나타내었다. Cr을 제외한 중금속 성분의 pH 10에서 거의 용출되지 않는 것을 알 수 있었다. 이렇게 전 pH 영역에서 중금속이 용출되지만 pH 10에서 가장 적게 용출되는 이유는 Zn, Pb, Cr 등이 ‘양쪽성 금속’의 성질을 갖기 때문이다. 이 ‘양쪽성 금속’은 중금속이 가장 적게 용출되는 pH를 기준으로 pH가 낮아지고 높아짐에 따라

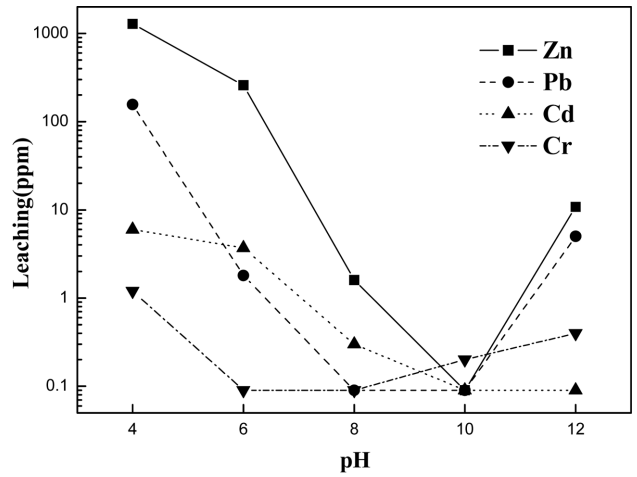


Fig. 1. Leaching concentrations of heavy metals in D dust with pH.

용출량이 증가하는 금속을 말한다.

이상에서 살펴본 바와 같이 EAF 더스트 내에 존재하는 대부분의 중금속 성분은 양쪽성 금속의 성질을 나타내며, 특히 산성영역에서 용출량이 큰 것으로 나타났다.

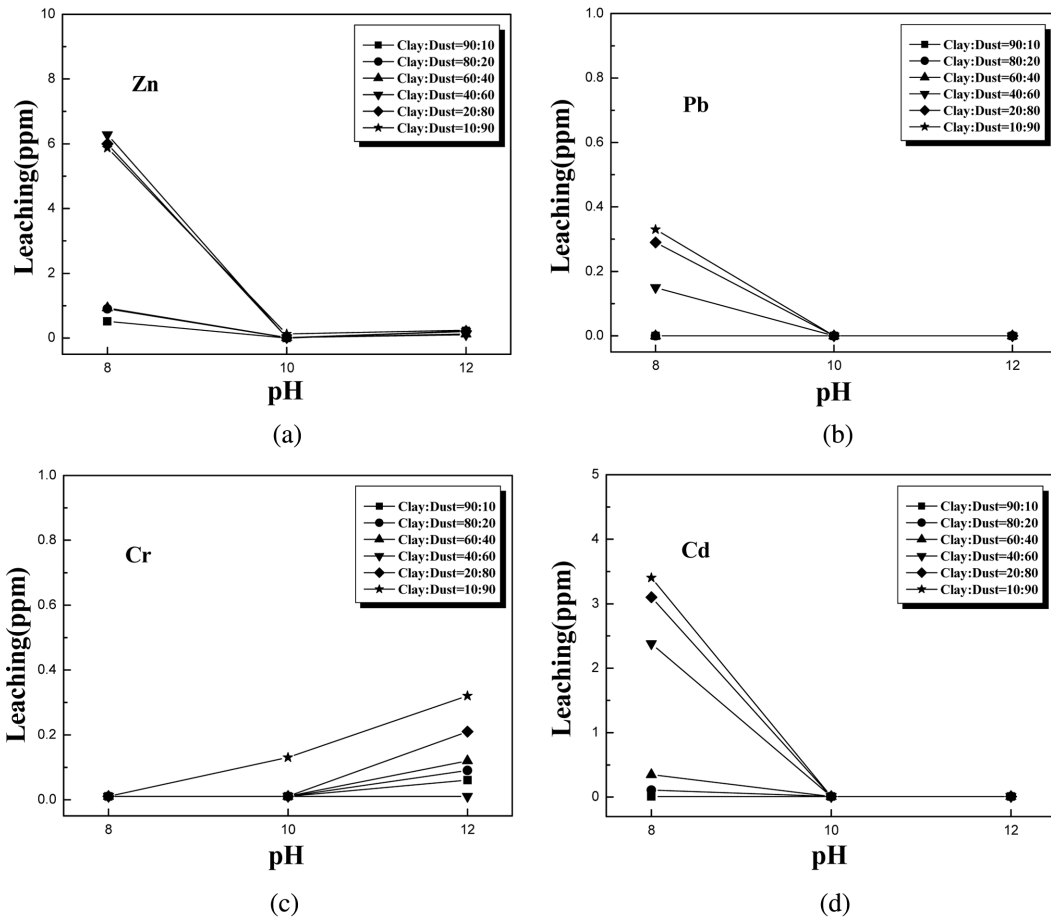


Fig. 2. Leaching concentrations of heavy metals ((a) Zn, (b) Pb, (c) Cr, (d) Cd) in EAF dust-clay slurries with various pH and mixing ratios.

유기금속의 회수를 목적으로 하는 경우에는 강산 또는 강알칼리의 pH 조건에서 유기금속의 용출을 최대화하는 것이 유리하다. 그러나 본 연구에 사용된 D사의 더스트와 같이 ZnO 성분의 함량이 15% 이하인 경우에는 유기금속의 회수에 대한 경제성이 없는 경우에는 중금속 성분의 안정화 및 재활용이 가장 적절한 처리 방법이 될 수 있다.

EAF 더스트와 점토를 혼합하여 소성과정을 거쳐 안정화 재활용하고자 하는 경우 전체 재활용 공정에서 2차 오염의 발생이 없어야 한다. 습식혼합 공정을 이용하는 경우 유해중금속이 포함된 폐수는 적절한 처리가 필요하며, 습식혼합 여액중의 중금속 이온의 용출을 최소화함으로써 혼합공정에 따른 환경오염 및 폐수처리 공정을 최소화할 수 있다. 따라서 EAF 더스트-점토계 슬러리의 pH를 8, 10, 12로 조절하여 중금속의 용출농도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Zn, Pb, Cd의 경우 pH 10 이상에서는 거의 검출되지 않았으며, Cr의 경우에는 pH 12에서 용출량이 다소 증가하였다.

습식혼합 시 고액비는 1:2로 하였으며, 이는 실제 공정조건과 동일한 조건에서 중금속의 용출량을 측정하기 위한 것이었으며, EAF 더스트 용출실험의 경우에는 중금속 용출량을 최대화하기 위하여 1:50의 고액비 조건에서 실험하였다. 이와 같은 고액비의 차이로 인해 습식혼합 여액중의 중금속 이온의 농도는 25배 농축되어 있는 것으로 볼 수 있으며 Table 2에 Zn와 Pb에 대해서 Fig. 1의 용출농도를 25배하여 EAF 더스트와 EAF 더스트-점토계 슬러리의 용출농도를 비교하여 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 점토와의 습식혼합에 의해 중금속의 용출농도는 크게 감소함을 알 수 있으며 이는 점토입자에 의한 중금속 흡착 및 이온교환 효과에 의한 것으로 보여진다[11]. Zn와 Pb의 경우 pH 10에서는 중금속

속 이온의 용출농도 자체가 작기 때문에 거의 0에 가까운 값을 나타냈으며 pH 8보다는 pH 12에서 점토 첨가에 의한 중금속 이온 감소효과가 큰 것으로 나타났다.

이상에서 살펴본 바와 같이 pH 10의 조건에서는 여액중의 중금속이온의 농도가 거의 0에 가까우며 따라서 습식혼합 및 여과과정에서 더스트 중의 중금속 성분의

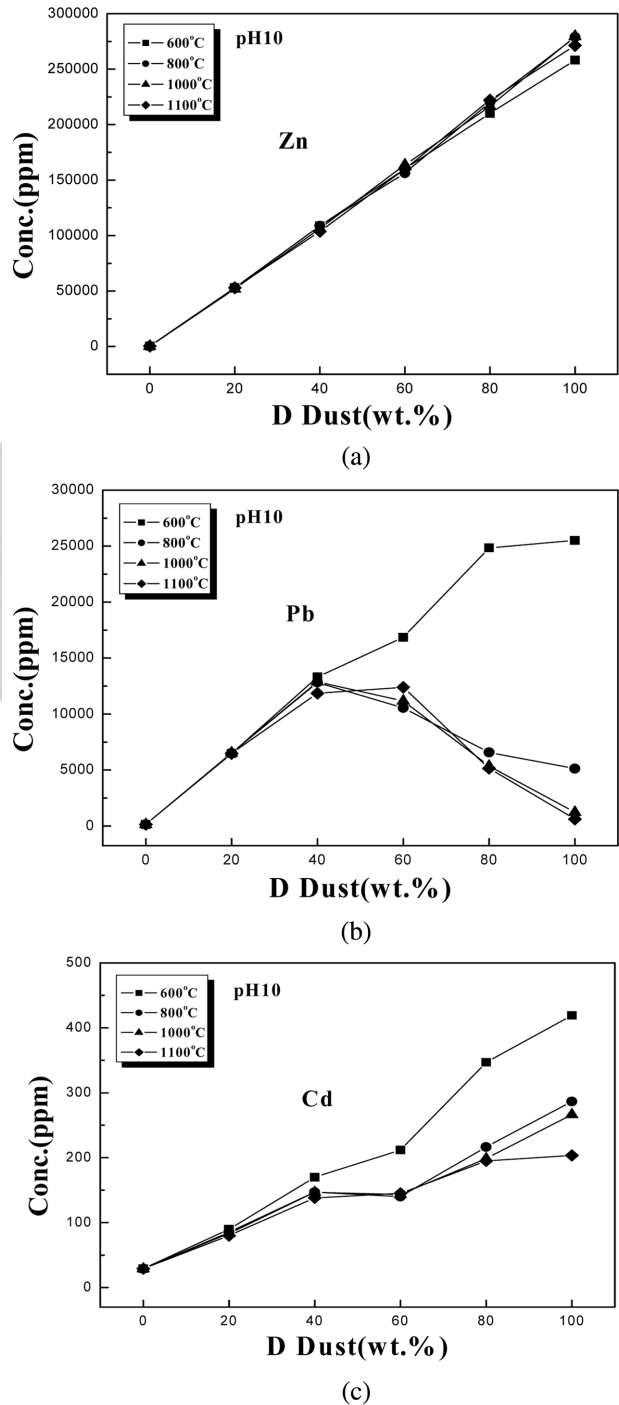


Table 2  
Leaching concentration (ppm) of Zn and Pb in EAF dust and EAF dust-clay slurries with various pH and mixing ratios

	pH	100%D	EAF dust-clay (content of EAF dust in wt%)						
			10D	20D	40D	60D	80D	90D	
Zn	8	meas.	1.6	0.52	0.90	0.93	6.28	6.00	5.87
		calc.	40	4.00	8.00	16.00	24.00	32.00	36.00
	10	meas.	0.09	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.13
		calc.	2.25	0.23	0.45	0.90	1.35	1.80	2.03
	12	meas.	10.8	0.22	0.20	0.13	0.10	0.21	0.24
		calc.	270	27.00	54.00	108.00	162.00	216.00	243.00
Pb	8	meas.	0.09	0.00	0.00	0.00	0.15	0.29	0.33
		calc.	2.25	0.23	0.45	0.90	1.35	1.80	2.03
	10	meas.	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		calc.	2.25	0.23	0.45	0.90	1.35	1.80	2.03
	12	meas.	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		calc.	125	12.50	25.00	50.00	75.00	100.00	112.50

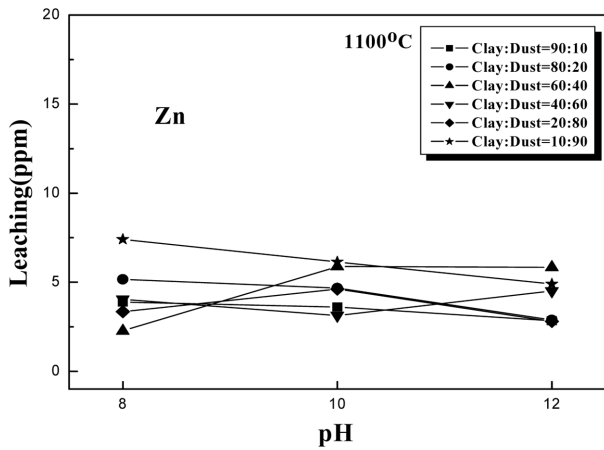
Fig. 3. Total quantity of heavy metals ((a) Zn, (b) Pb, (c) Cd) in EAF dust-clay bodies with various sintering temperature and mixing ratios.

유출이 거의 없이 EAF 더스트-점토 소지 중에 분포하게 됨으로서 공정여액에 의한 환경오염 물질의 배출이 최소화 될 수 있다.

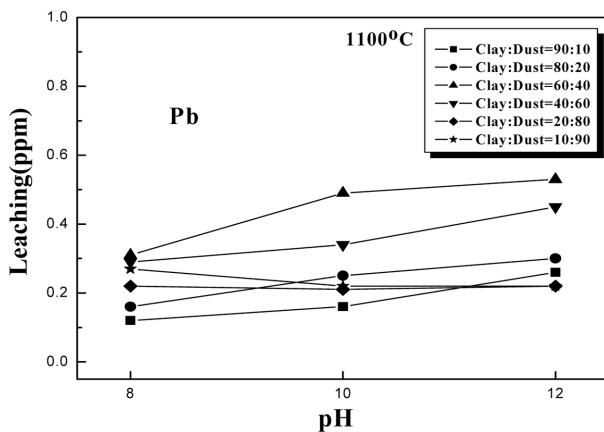
EAF 더스트-점토계에서 최종적인 중금속 안정화를 위해서는 소성이 필요하며 이 과정에서 높은 증기압을 갖

는 중금속 이온의 휘발 가능성을 확인하기 위하여 중금속이 가장 많이 함유되어 있는 pH 10의 조건에서 습식 혼합 한 시편을 각 소성온도에서 2시간 유지한 후 중금속 총량을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 중금속의 휘발이 거의 없는 600°C 열처리 온도에서의 중금속 총량을 기준으로 열처리 온도 및 혼합비에 따른 소지 내 중금속 총량을 비교한 결과로부터 소성온도가 높고 점토의 혼합비가 낮을수록 중금속의 휘발이 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 점토의 SiO<sub>2</sub> 성분과 EAF 더스트의 알칼리, 알카리토금속 및 중금속 성분과의 반응에 의한 액상형성에 의한 중금속 안정화기구를 나타내는 것으로 보여진다.

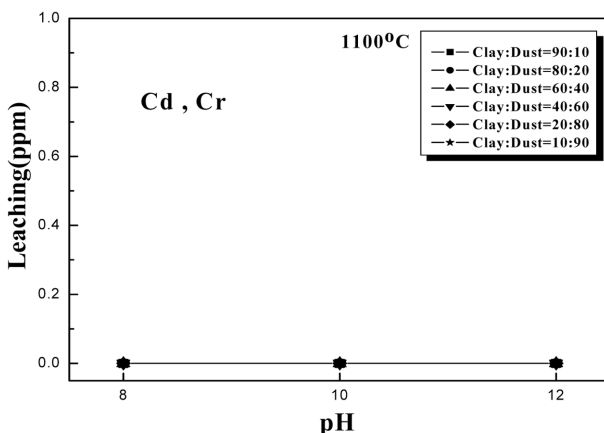
pH에 따른 조성별 TCLP 분석 결과(Fig. 4) Zn의 경우, EAF 더스트가 40 wt%까지 첨가되었을 때까지 안정화되어 거의 용출되지 않았음을 볼 수 있었다. Pb의 경우 EAF 더스트가 40, 60 wt%인 시편에서 용출농도가 가장 큰 것으로 나타났으며 EAF 더스트의 혼합비가 증가할 경우 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 3(b)에 나타낸 바와 같이 혼합비에 따른 Pb 총량 측정결과로 설명이 가능하다. 즉, EAF 더스트 40 wt% 이상의 혼합비에서는 Pb 성분의 휘발량이 증가하여 소지내의 Pb 농도는 오히려 감소하며 그 결과 용출농도가 감소한 것으로 보여진다. 한편, Fig. 4에 나타낸 Zn, Pb, Cd, Cr의 용출량은 모두 국내 중금속 용출 기준치를 넘지 않음을 확인할 수 있었으며 중금속이 효과적으로 안정화되었음을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Leaching concentrations of heavy metals ((a) Zn, (b) Pb, (c) Cd, Cr) for EAF dust-clay bodies prepared with various pH of slurries.

#### 4. 결 론

유해 중금속이 다량 포함된 EAF 더스트를 점토와 습식혼합하여 소성함으로써 중금속을 안정화시키고 벽돌, 인공골재 등으로 재활용하기 위하여 슬러리의 pH와 혼합비에 따른 중금속 성분의 거동을 분석한 결과는 다음과 같다.

EAF 더스트에 다량 포함된 Zn, Pb와 미량 포함되어 있는 Cr, Cd 등은 pH 10에서 용출농도가 가장 작았으며, EAF 더스트와 점토를 습식혼합하는 경우 점토입자의 중금속 흡착 및 이온교환 효과에 의해 여액 중의 중금속 이온의 농도는 더욱 감소하였다. 이와 같이 중금속 성분의 용출이 거의 일어나지 않는 pH 10의 조건에서 제조한 EAF 더스트-점토계 소지의 경우에 EAF 더스트의 혼합비가 20 wt% 이하인 경우 점토와 중금속 성분과의 반응에 의해 중금속의 휘발이 억제됨을 관찰할 수 있었으며 TCLP 실험결과 Zn, Pb, Cd, Cr 등의 중금속 용출은 기준치 이하로 효과적으로 중금속이 안정화되었음을 확인할 수 있었다.

## 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) 397.
- [ 2 ] Y.-H. Lee and J.-H. Lee, "The Behaviors of Zinc, lead and chlorine in the pyrometallurgical process for electric arc furnace steel dust", *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.* 35(9) (1997) 1190.
- [ 3 ] K.-H. Hong, S.-K. Park and N.-W. Lim, "Leaching characteristics of the heavy metals contained the EAF dust, after fixed with OPC", *J. of the Korea Society for Environmental Analysis* 1(2) (1998) 149.
- [ 4 ] J.-S. Hwang, C.-H. Oh and C.-T. Lee, "Leaching of valuable metal and separation of Zn component from the solid waste EAF dust", *J. Kor. Solid Wastes Engineering Society* 13(1) (1996) 96.
- [ 5 ] E.A. Domlnquez and R. Ullmann "Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants", *Applied Clay Science* 11 (1996) 237.
- [ 6 ] 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) 199.
- [ 7 ] S.A. Mikhail, A.M. Turcotte and J. Aota, "Thermoanalytical study of EAF dust and its vitrification product", *Thermochimica Acta* 287, 71 (1996) 71.
- [ 8 ] J.H. Kim, K.G. Lee, Y.T. Kim and S.K. Kang, "Thermal and leaching behaviors of EAF dust-clay systems", *Mat. Sci. Forum Vols.* (2005) 486.
- [ 9 ] W.J. Bruckard, K.J. Daveya, T. Rodopouloa, J.T. Woodcocka and J. Italianob, "Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking bag-house dusts", *Int. J. Miner. Process.* 75 (2005) 1.
- [10] K.S. Choi, "Removal of heavy metal ions from wastewater by ion exchange", *J. of KSEE* 10(2) (1988) 25.
- [11] Y. Kim, J.H. Kim, K.G. Lee and S.G. Kang, "Adsorption behavior of heavy metal ions in the solutions of clay minerals undervarious conditions", *J. of Cer. Pro. Res.* 6(1) (2005) 25.
- [12] J.-S. Kim, J.-R. Lee, S.-W. Han, I.-G. Hwang and J.-H. Bae, "Preparation of inorganic coagulants using red mud", *J. of KSEE* 22(11) (2000) 2085.
- [13] Bae Hae R. and Cho Soon H., "Solidification of heavy metal wastes using clay", *J. of KSEE* 14(3) (1992) 233.
- [14] M.A. Sorensen, E.P.B. Mogensen, K. Lundtorp, D.L. Jensen and T.H. Christensen, "High temperature co-treatment of bottom ash and stabilized fly ashes from waste incineration", *Waste Management* 21 (2001) 555.