

Characteristics of micronized blue ceramic pigments using electric arc furnace dust

Hye-Jin Kim^{*,**}, Kyu-Sung Han^{*}, Kwang-Taek Hwang^{*}, Sahn Nahm^{**} and Jin-Ho Kim^{*,†}

^{*}Ceramic Ware Technology Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

^{**}Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received 23 May 2019)

(Revised 3 June 2019)

(Accepted 11 June 2019)

Abstract Electric arc furnace dust (EAFD), which is a dust waste generated in the steel manufacturing process, contains heavy metals. Recently, researches of recycling a large amount of valuable metals such as zinc and iron in EAFD are being actively carried out. In this study, EAFD is used as a substitute for cobalt in blue ceramic pigments without any pretreatment. Then, the synthesized blue ceramic pigment using EAFD was micronized and formulated as a ceramic ink for inkjet printer. The particle size distribution, crystal structure and color characteristics during the micronization process were investigated for the development of ceramic ink. $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic pigments showed excellent blue coloric properties and monomodal distribution through micronization process. The average particle size of $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic pigments after 3 hours of milling was $0.271\ \mu\text{m}$, which is smaller than $0.303\ \mu\text{m}$, which is the average particle size of CoAl_2O_4 ceramic pigments without EAFD after 5 hours of milling. Especially, it was confirmed that $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic pigments showed a color difference (ΔE_{ab}^*) value of 5.67, which smaller than ΔE_{ab}^* value of CoAl_2O_4 during micronization. These results show that EAFD can be used as a raw material for a blue ceramic pigment by replacing expensive cobalt without any pretreatment.

Key words Electric arc furnace dust, Ceramic pigments, Micronization, Coloring property, Raw material

제강분진을 활용한 청색 세라믹 안료의 미립화 거동에 관한 연구

김혜진^{*,**}, 한규성^{*}, 황광택^{*}, 남산^{**}, 김진호^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원 도자기기술융합센터, 이천, 17303

^{**}고려대학교 신소재공학부, 서울, 02841

(2019년 5월 23일 접수)

(2019년 6월 3일 심사완료)

(2019년 6월 11일 게재확정)

요약 제강분진(Electric arc furnace dust)은 제강공정에서 발생하는 분진폐기물로서 중금속을 다량 포함하고 있어 관리가 매우 중요하다. 제강분진은 아연, 철 등의 유기금속을 다량 함유하고 있기 때문에 최근 이를 재활용하는 연구가 활발하게 진행 중이며, 본 연구에서는 전처리 과정 없이 제강분진을 청색 계열의 세라믹 안료의 코발트를 대체할 수 있는 원료로 사용하였다. 또한 합성된 청색 세라믹 안료를 잉크젯 프린팅용 세라믹 잉크로 개발하기 위해 미립화 과정에서의 입도 분포, 결정 구조 및 발색 특성 변화에 대해 고찰하였다. 제강분진이 첨가된 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 세라믹 안료는 우수한 청색 발색 특성을 보이며, 어트리션 밀링(Attrition Milling)을 이용한 미립화 공정을 통하여 단정(monomodal) 분포의 입도를 확보할 수 있었다. 3시간 밀링 후 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 세라믹 안료의 평균 입도는 $0.271\ \mu\text{m}$ 로 제강분진이 첨가되지 않은 CoAl_2O_4 세라믹 안료의 5시간 밀링 후의 평균 입도인 $0.303\ \mu\text{m}$ 보다 더욱 작은 것을 확인하였다. 특히, $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ 세라믹 안료는 미립화 공정 중 발색 변화(ΔE_{ab}^*) 값이 5.67로 CoAl_2O_4 보다 작아서 더 우수한 발색 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 분진폐기물인 제강분진을 어떠한 전처리 과정 없이 고가의 코발트를 대체하여 청색 계열의 세라믹 안료의 원료로 사용할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

[†]Corresponding author

E-mail: jino.kim@kicet.re.kr

1. 서 론

산업 폐기물의 종류는 매우 광범위하며, 그 중에서 분진 형태로 배출되는 고상폐기물은 화력발전소와 제철소 등에서 막대한 양이 배출되고 있다. 그 중에서 제강분진(Electric arc furnace dust, EAFD)은 철강에서 불순물을 제거하는 제강(製鋼) 공정에서 발생하는 분진으로 유해 중금속을 포함하고 있기 때문에 관리가 더욱 중요한 고상폐기물이다. 일반적으로 제강분진은 납(Pb), 수은(Hg) 등 중금속 물질이 포함된 지정폐기물로 매립·폐기 과정에서 높은 처리 비용이 발생되고 있는 실정이다. 반면에, 제강분진은 아연(Zn), 납, 철(Fe) 등의 다량의 유기금속을 함유하고 있다는 특성으로 적절한 재활용 기술이 개발된다면 높은 수익을 창출할 수 있기 때문에, 제강분진에 대한 재활용 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 현재 제강분진에서 아연과 같은 유기금속을 회수하는 재자원화 방법은 환원로, 플라즈마 등을 이용하는 고온 분리기술과 산 혹은 알칼리로 아연을 침출·회수하는 습식 분리 기술 등이 보고되고 있으나, 대용량 설비 구축 및 복잡한 공정 문제와 더불어 마그네슘(Mg), 납 등의 중간생성물 분리를 위한 재처리 단계를 거쳐야 하는 문제점이 있다[1-5]. 따라서 최근에는 제강분진을 전처리 과정 없이 직접 세라믹 안료나 글라스세라믹(glass-ceramic)의 원료로 활용하는 연구가 보고되고 있다[6-9].

산화물을 이용하여 1000°C 이상의 고온에서 제조하는 세라믹 발색 안료는 우수한 특성(내열성, 내화학적, 내광성 등)으로 다양한 제품의 착색제로 사용되고 있다. 최근 디지털 잉크젯 프린팅을 이용한 건축도자타일 제작이 급증하면서 고온발색 세라믹 잉크에 대한 수요가 크게 증가하고 있다[10-12]. 일반적으로 디지털 잉크젯 프린팅용 세라믹 잉크는 미세한 세라믹 안료 입자의 사용이 요구되며, 이는 수~수십 마이크로(μm) 크기의 기존 세라믹 안료가 미세 액적을 형성하는 잉크젯 프린터 노즐의 막힘(clogging) 현상을 발생시키기 때문이다. 따라서 수~수십 마이크로 크기의 세라믹 안료를 노즐 구경의 50분의 1 이하의 크기, 즉 수백 나노(nm) 크기로 미립화하여 사용해야 한다[13]. 이와 같은 미립화 세라믹 안료는 세라믹 잉크의 분산안정성과 상대적으로 큰 비표면적 특성으로 이용효율을 가능하게 하는 장점이 있다. 또한 많은 반사점으로 우수한 산란 특성을 확보할 수 있어 향상된 광학적 특성을 보이고 있다[14, 15].

본 연구에서는 제강분진을 전처리 공정 없이 고온발색 세라믹 안료를 제조하는 고상반응법(Solid state reaction method)의 원료로 사용하여 청색(blue) 계열의 세라믹 안료를 합성하였다. 청색 계열의 세라믹 안료는 디지털 잉크젯 프린팅에 필수적으로 요구되는 디지털 4원색 중의 하나이며, 기존 청색 세라믹 안료에는 고가의 코발트

(Co)가 사용되기 때문에, 본 연구에서는 코발트 일부를 제강분진으로 대체하는 연구를 진행하였다. 제강분진을 사용하여 고상합성법으로 제조한 세라믹 발색 안료는 미립화 공정을 진행하여 입도 분포, 결정구조, 발색 특성 변화에 대하여 분석하여 디지털 잉크젯 프린팅용 세라믹 잉크의 안료로서 적용 가능성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

제강분진을 사용한 청색 계열의 세라믹 안료는 고상합성법으로 제조하였으며, 기본 조성은 스피넬(spinel) 구조의 CoAl_2O_4 조성에 코발트를 일부 제강분진으로 대체하여 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(EAFD)_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 의 조성으로 제조하였다. 청색 계열의 세라믹 안료에서 코발트를 대체하는 원소는 아연(Zn)이며, 사용하는 제강분진에 포함된 아연의 함량을 고려하여 조성 변화를 진행하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 제강분진의 성분 분석 결과와 청색 계열 세라믹 안료의 조성변화를 보여주고 있다. 고상합성법에 사용된 출발원료는 코발트 산화물(CoO , 99%, Aldrich Co.), 알루미늄(Al_2O_3 , 99%, Aldrich Co.)이다. 제강분진을 포함하여 출발 원료를 칭량한 후 직경 10 mm 알루미늄과 불과 함께 플라스틱 통에 넣어서 에탄올과 함께 12시간 밀링(milling) 후 건조기(evaporator)를 사용하여 에탄올을 증발시켜 분말을 얻을 수 있었다. 이후에 1300°C(승온속도 5°C/min, 유지시간 1시간)에서 열처리하여 청색 계열의 세라믹 안료를 얻을 수 있었으며, 합성된 세라믹 안료의 미립화 공정은 어트리션 밀(attrition mill, 고려소재개발, KMD-1S)을 사용하여 진행하였다. 어트리션 밀링은 직경 1 mm 지르코니아 볼을 BPR(ball to powder ratio) 100:1로 사용하였으며, 800 rpm의 속도로 에탄올과 함께 5시간 동안 습식분쇄 공정으로 진행하였다.

미립화된 청색 계열 세라믹 안료의 미세구조는 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JEOL, JSM-6390)으로 분석하였으며, 미립화 시간에 따른 안료 입도 분포 거동은 Particle size analyzer(PSA, HORIBA, LA-950V2)로 측정하였다. 세라믹 안료의 결정구조 분석은 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, D-Max 2500)을 사용하였으며, 조성 분석은 Ionized coupled plasma(ICP,

Table 1
ICP result of electric arc furnace dust

Composition	ppm	Composition	ppm
SiO_2	18,300	ZnO	48,000
Al_2O_3	5,080	K_2O	1,250
Fe_2O_3	9,680	Na_2O	1,100
MgO	1,190	PbO	460

OES 5300DV, RF power 1300W)로 측정하였다. 또한 미립화 공정 전후의 색도 변화를 분석하기 위하여 Spectrophotometer(Konica, CM-700D)를 사용하여 국제조명위원회(CIE: Commission international de l'eclairage) 표색계의 값($L^*a^*b^*$)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 제강분진은 ICP 분석(Table 1) 결과 아연산화물(ZnO)과 실리카(SiO_2)가 전체의 66 wt% 포함되어 있으며, 그 외에 알루미늄(Al_2O_3)과 산화철(Fe_2O_3) 등 산화물이 포함된 것으로 확인되었다. Perez-Bernal와 Son 등은 $CoAl_2O_4$ 조성의 세라믹 안료에 고가의 코발트 대신에 아연을 치환하여 청색 계열의 세라믹 안료를 얻을 수 있었다는 보고를 하였다[9, 16]. 따라서 제강분진에 다량 포함된 아연산화물의 함량을 근거로 조성 설계를 하였으며, 이 때 아연은 2가 화합물(Zn^{2+})로서 $CoAl_2O_4$ 의 코발트 이온(Co^{2+})을 대체할 수 있다. 또한 Fig. 1(a)의 제강분진에 대한 XRD 분석 결과에서 아연산화물(ZnO)이 주상(main phase)으로 관찰되고 있으며, 실리카(SiO_2)와 산화철(Fe_2O_3)이 확인되었다. 결과에서 단독 산화물 이외에서 복합 산화물의 존재는 확인되지 않았다. 또한 XRD 분석에서 확인된 아연산화물의 결정성이 매우 높은 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 제강분진이 청색 계열의 세라믹 안료의 출발 원료로 적합하다는 것을 보여주고 있다. Fig. 1(b)에서 제강분진에 대한 FE-SEM 분석결과, 제강분진은 수 μm 크기의 입도를 갖는 것으로 확인되었으며, 제강분진에 대한 확대 사진에서는 수십~수백 nm 크기의 침상(needle) 형태의 입자들의 조합으로 구성되어 있음을 알 수 있다. Lee 등의 보고에 따르면 고상합성법을 이용하여 세라믹 안료 제조시 출발 원료의 입도가 최종 합성 화합물의 입도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있으며, 따라서 수십 nm 크기의 침상 형태의 조합으로 이루어진 제강분진이 청색 계열 세라믹 안료의 최종 입도에 영향을 줄 것으로 예상할 수 있다[17].

Fig. 2는 고상합성법으로 제조한 $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ 세라믹 안료의 제강분진 함량에 따른 발색 거동을 보여주고 있다. 제강분진이 포함되지 않은 $CoAl_2O_4$ 세라믹

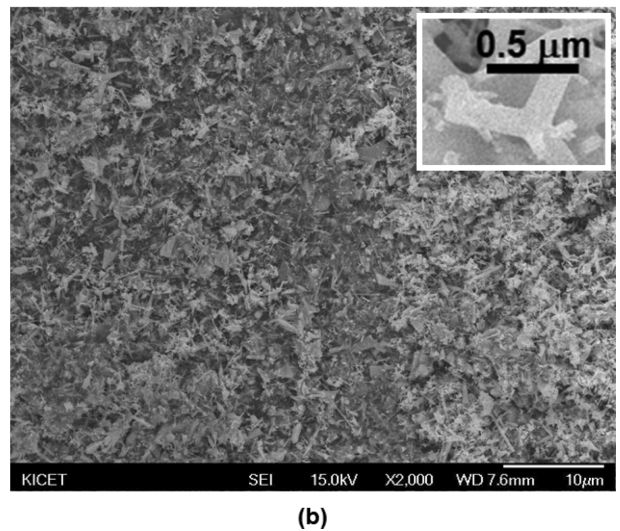
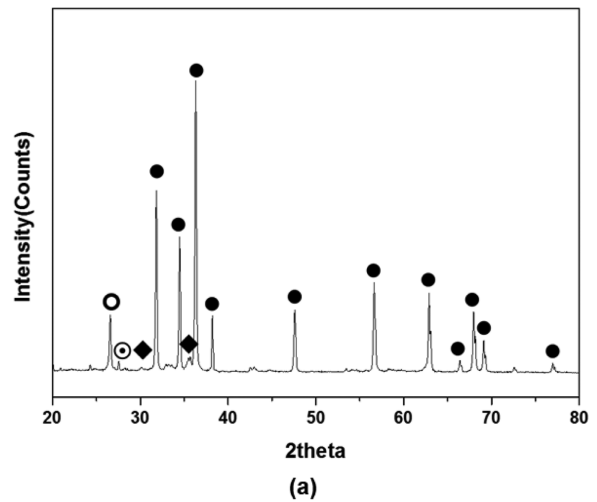


Fig. 1. (a) XRD pattern (●: ZnO, ○: SiO_2 , ⊙: Quartz, SiO_2 , ◆: Fe_2O_3) and (b) FE-SEM image of Electric arc furnace dust.

안료는 선명한 청색을 확인할 수 있으며, 제강분진 함량이 증가함에 따라 $X = 0.25$ 에서는 선명한 청색 컬러가 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다. 반면에 제강분진 함량이 $X = 0.5$ 이상에서는 청색을 유지하는 것으로 확인되지만, 전체적으로 짙은 청색(deep blue) 혹은 청록색(blue green)의 색상을 보이는 것을 알 수 있다. Table 2에서 제강분진이 첨가된 $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ 세라믹 안료의 CIE Lab 결과를 보여주고 있다. CIE $L^*a^*b^*$ 색공간에서 L^* 은 밝기를 의미하며, 0은 흑색, 100에 가

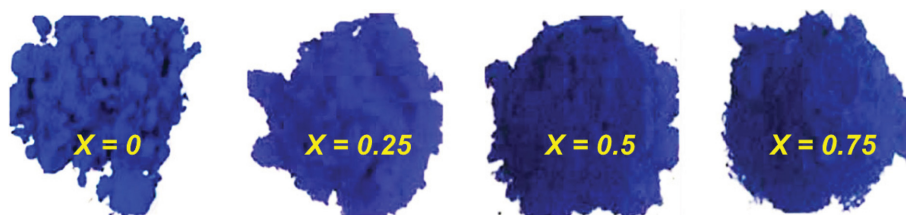


Fig. 2. $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ ceramic pigments synthesized by solid state reaction method ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75$).

Table 2
CIE $L^*a^*b^*$ colourimetric parameters of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic pigments ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75$)

	L^*	a^*	b^*
$X = 0$	26.6	-5.3	-27.5
$X = 0.25$	23.3	-0.9	-28.6
$X = 0.5$	24.5	-9.9	-20.0
$X = 0.75$	27.8	-12.7	-20.0

가을수록 백색을 의미한다. a^* 은 음(-)이면 녹색, 양(+)이면 적색을 나타내고, b^* 은 음(-)은 청색을 양(+)은 황색을 나타내게 된다. 결과에서 제강분진이 첨가되지 않은 $X = 0(\text{CoAl}_2\text{O}_4)$ 에서 L^* 은 26.5, a^* -5.3, b^* -27.5이며, 제강분진이 $X = 0.25$ 첨가 결과에서 L^* 23.3, a^* -0.9, b^* -28.6으로 관찰되었다. 청색을 보여주는 b^* 은 $X = 0.25$ 에서 제강분진이 포함되지 않은 $X = 0$ 의 결과보다 더 선명한 청색을 보여주는 것을 알 수 있으며, 이

후에 제강분진의 함량이 더욱 증가($X = 0.5$ 이상)할수록 b^* 은 증가, 즉 황색으로 변하는 것을 알 수 있다.

청색 세라믹 안료의 미립화 거동을 관찰하기 위하여 위의 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 안료 조성에서 $X = 0$ 과 청색 발색이 우수한 $X = 0.25$ 의 조성을 선택하여 어트리션 밀링을 진행하였다. 세라믹 안료의 미립화 공정은 입도 감소와 동시에 입자의 계면 증가 및 빛의 산란이 증가되어 발색 특성에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다[18]. Fig. 3은 고상합성법으로 제조된 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0, 0.25$) 세라믹 안료의 형상과 밀링 시간에 따른 미세구조 변화에 대한 FE-SEM 측정 결과를 보여주고 있다. $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0, 0.25$) 세라믹 안료는 모두 미립화 이전에 수~수십 μm 크기의 입도를 갖고 입자의 형상 또한 불규칙한 미세구조를 보이는 것을 알 수 있다. 미립화 과정에서 제강분진이 첨가되지 않은 CoAl_2O_4 ($X = 0$)는 밀링 시간 증가에 따라 입자 크기가

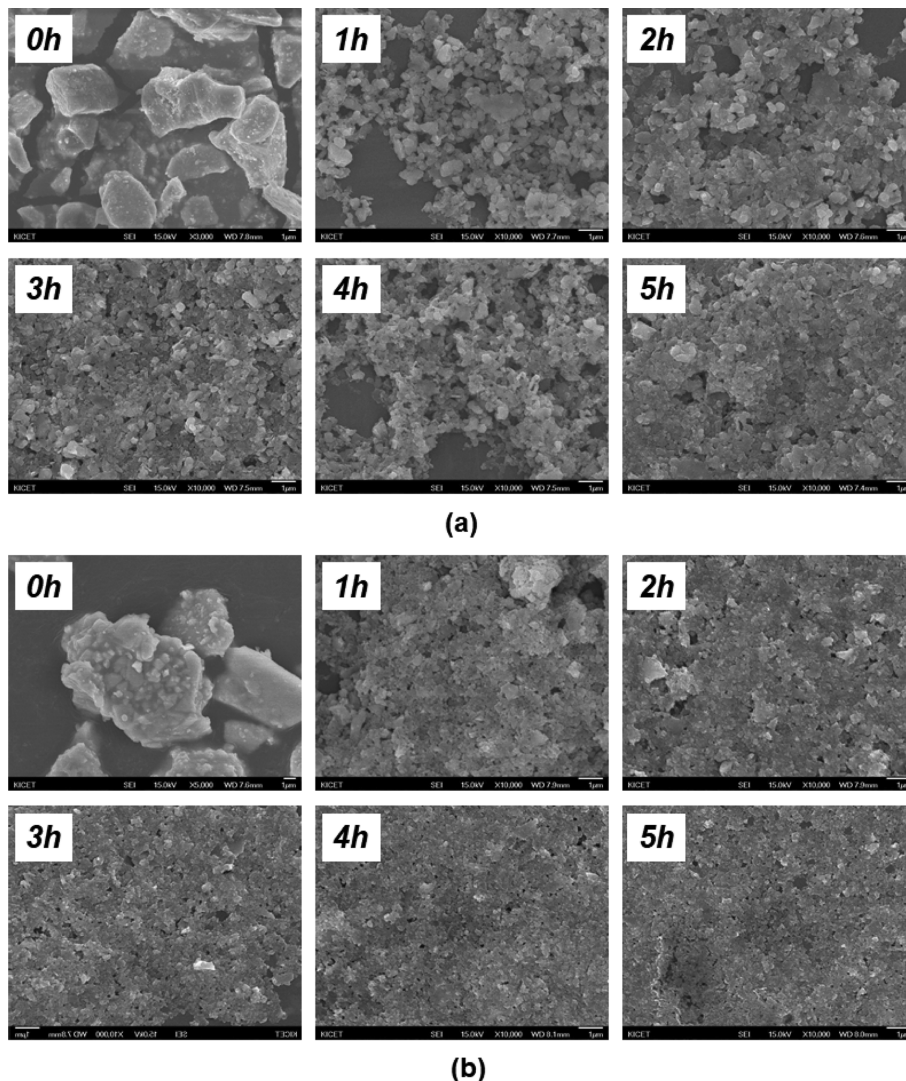


Fig. 3. FE-SEM images of micronized $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic pigments: (a) $X = 0$, (b) $X = 0.25$.

감소하며, 약 4시간 이후에 대부분의 세라믹 안료의 입도가 400 nm 이하로 관찰되었다. 반면에 제강분진이 첨가된 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X=0.25$)은 밀링 1시간 이후에 급격하게 입도가 감소하고 2시간 후부터 400 nm 이하의 입자들이 상대적으로 많이 관찰되고 있다. 이와 같은 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X=0, 0.25$) 세라믹 안료의 미립화 거동 차이는 출발 원료인 제강분진에 의한 것으로 판단되며, 앞서 제강분진의 미세구조 분석 결과(Fig. 1)에서 수십~수백 nm 크기의 침상 구조를 갖는 제강분진 첨가로 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X=0.25$)는 수십~수백 nm 크기의 미세한 입자가 관찰되고 있다. Fig. 3(a)에서 제강분진이 첨가되지 않은 CoAl_2O_4 ($X=0$) 안료의 표면은 매끈한 반면에, Fig. 3(b)의 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X=0.25$)의 표면은 수백 nm 크기의 1차 입자가 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 미세 입자의 응집 형태를 보이는 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X=0.25$) 세라믹 안료는 밀링 과정 초기부터 효과적으로 분쇄 과정이 진행된 것으로 판단할 수 있다.

밀링 공정에 의한 세라믹 안료의 미립화 거동을 보다 자세하게 관찰하기 위하여 입도분석을 진행하였다. Fig. 4는 밀링 공정에 따른 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X=0, 0.25$) 세라믹 안료에 대한 레이저 회절 방식의 PSA 측정 결과를 보여주고 있다. Fig. 4(a)의 CoAl_2O_4 ($X=0$) 세라믹 안료의 입도 분포는 밀링 전 평균 입도가 3.982 μm

이며, 입도 분포는 단정 곡선 형태를 보이고 있다. 이후에 밀링이 진행됨에 따라 입도 감소가 일어나며, 2시간 밀링 조건에서는 1.121 μm 와 0.467 μm 영역에서 피크가 관찰되는 이중 곡선 형태의 입도 분포가 관찰되었다. 이후에 밀링이 더욱 진행되면서 지속적인 입도 감소가 관찰되었으며, 입도 분포는 단정 곡선 형태로 변화하였다. 밀링 5시간 이후에 평균 입도는 0.303 μm 이며, 단정 곡선 형태를 보이고 있다. Fig. 4(b)에서 CoAl_2O_4 ($X=0$) 세라믹 안료의 D10, D50, D90은 밀링 1시간 이후에 급격하게 입도 감소가 관찰되었으며, 밀링 시간이 증가함에 따라 입도가 지속적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 밀링 5시간 후 제강분진이 첨가되지 않은 CoAl_2O_4 ($X=0$) 세라믹 안료의 D10, D50, D90은 각각 0.162 μm , 0.303 μm , 0.653 μm 로 측정되었다. Fig. 4(a)에서 제강분진이 첨가된 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X=0.25$) 세라믹 안료는 초기 2.050 μm 의 평균 입도(D50)에 3.112 μm 와 0.452 μm 영역에서 피크를 보이는 이중 곡선(bimodal curve) 형태를 보이는 반면에, 밀링 1시간 후에는 평균입도가 0.503 μm 로 감소하며 단정 곡선(monomodal curve) 형태를 보이고 있다. 이후에 밀링 시간이 증가함에 따라 세라믹 안료의 입도는 3시간에서 가장 낮은 0.271 μm 를 보이고, 이후에 4시간과 5시간 후에 평균 입도는 각각 0.349 μm 와 0.327 μm 로 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 때 입도 분포는 여전

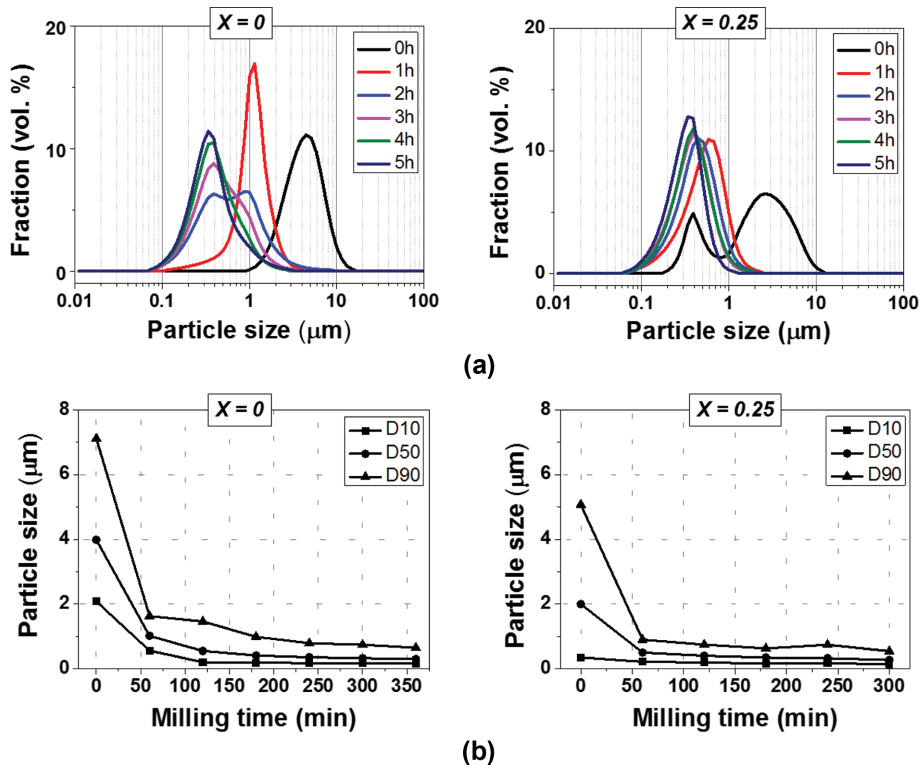


Fig. 4. (a) Granulometric curves and (b) particle size percentile of micronized $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic pigments ($X=0, 0.25$).

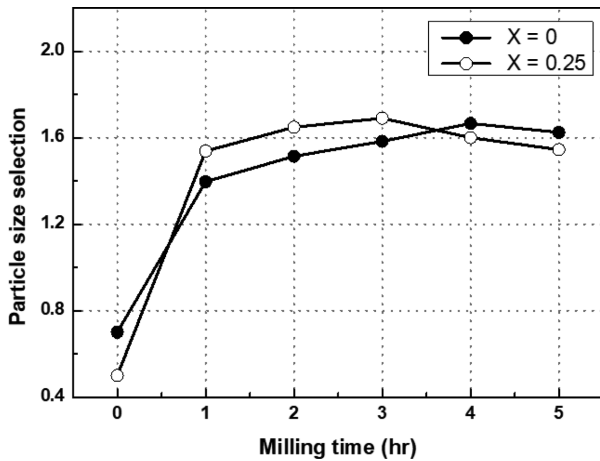


Fig. 5. Particle size selection of micronized $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic pigments ($X = 0, 0.25$) as function of milling time.

히 단정 곡선 형태를 보이는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)에서 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0.25$) 세라믹 안료는 D50, D90은 밀링 1시간 후 급격히 감소한 반면에, D10은 큰 변화가 관찰되지 않았다. 또한 밀링 2시간 이후에는 모든 입도 영역에서 감소 폭이 크게 둔화되는 것을 알 수 있다. 이처럼 제강분진이 첨가된 세라믹 안료의 경우 밀링 전 단계부터 미세한 입도가 많이 분포하고, 밀링이 진행되면서 짧은 시간 내에 미립화가 효과적으로 이루어지는 것을 알 수 있다.

$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0, 0.25$) 세라믹 안료의 미립화 효과를 구체적으로 확인하기 위하여 밀링 시간에 따른 particle size selection을 아래의 식(1)으로 계산하여 Fig. 5에 나타내었다.

$$\Phi = 1/(\log_{10}(\text{D90}) - \log_{10}(\text{D10})) \quad (1)$$

식(1)에서 Φ 값이 클수록 좁은 입도를 나타내며, Φ 값이 작아질수록 입도가 넓어지는 것을 의미한다[19]. 밀링 이전에 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0, 0.25$) 세라믹 안료의 Φ 값은 각각 0.7과 0.5로 측정되었다. 이후 밀링이 증가하면서 Φ 값은 증가하며, 제강분진이 첨가되지 않은 CoAl_2O_4 ($X = 0$) 세라믹 안료는 4시간 이후에 Φ 1.6이 확인되었다. 제강분진이 첨가된 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0.25$)은 밀링 3시간 이후에 Φ 값이 1.7이며, 이후에는 조금씩 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 Φ 값의 감소는 분쇄 과정에서의 재응집 거동에 의한 것으로 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0.25$) 세라믹 안료는 밀링 3시간에서 분쇄 효과가 가장 효과적이었으며, 이후 밀링이 더 진행되면서 미립화 입자간의 응집이 발생한 것으로 판단되었다.

Fig. 6은 미립화 전후의 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0, 0.25$) 세라믹 안료의 결정구조 변화에 대한 XRD 측정 결과이다. Fig. 6(a)에서 CoAl_2O_4 ($X = 0$) 세라믹 안료는

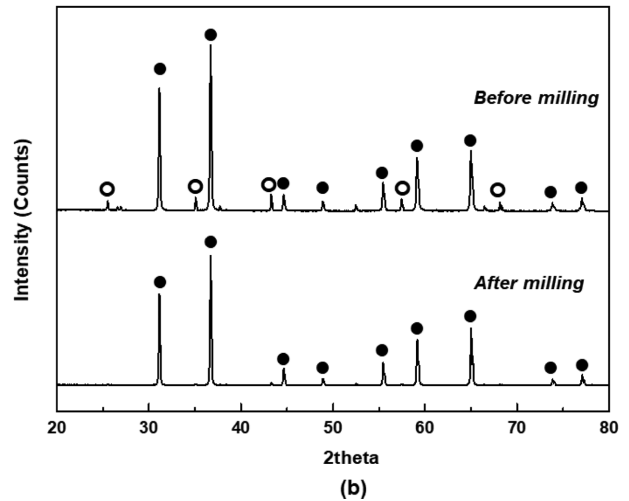
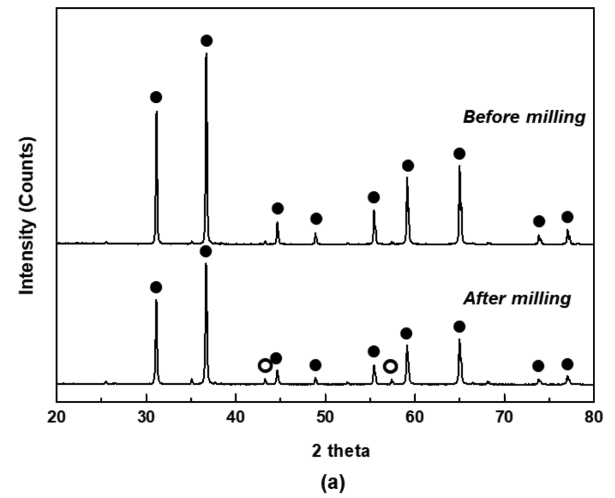


Fig. 6. XRD patterns of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{EAFD})_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ceramic pigments before and after milling: (a) $X = 0$, (b) $X = 0.25$ (●: CoAl_2O_4 , ○: Al_2O_3).

스피넬(spinel, AB_2O_4) 구조의 단일상으로 관찰되었으며, 밀링 공정 5시간 이후에도 동일한 상이 관찰되었으며, 안료의 미립화로 인하여 XRD 피크의 반가폭(FWHM, full width at half maximum)은 증가하고 피크의 강도는 크게 감소하는 것으로 확인되었다. 결과에서는 밀링 5시간 이후에 약한 강도의 알루미나(Al_2O_3) 피크가 43도와 57도 영역에서 관찰되고 있으며, 이러한 원인은 밀링 공정으로 주상의 회절강도가 크게 감소하면서 상대적으로 낮은 강도를 갖는 제 2상(알루미나)이 관찰되는 것으로 판단할 수 있다. Fig. 6(b)에서 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0.25$) 세라믹 안료는 스피넬 구조의 주상으로 관찰되었으며, 합성 과정에서 고용되지 못한 것으로 예상되는 알루미나(Al_2O_3)가 제 2상으로 관찰되었다. 앞서 CoAl_2O_4 ($X = 0$)에서는 알루미나 제 2상이 거의 존재하지 않은 것으로 확인되었다. 따라서 $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}(\text{EAFD})_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($X = 0.25$) 세라믹 안료에서 제 2상(알루미나)의 존재는 제강분진에 포함된 알루미나(5.1 wt%) 2020에 의한 것이며, 세라

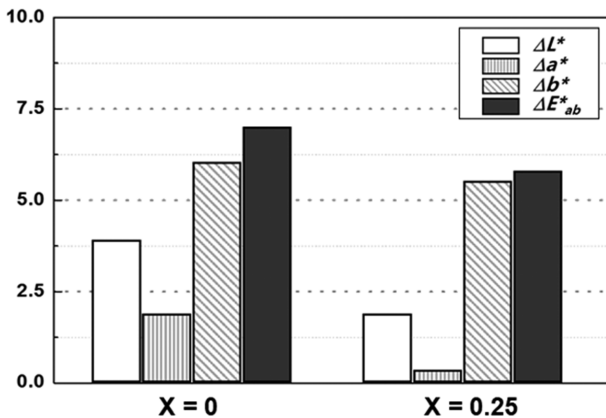


Fig. 7. Colourimetric parameters (L^* , a^* , Δb^* , ΔE^*_{ab}) of micronized $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ ceramic pigments ($X = 0, 0.25$).

믹 안료 합성에서 제강분진에 의해 AB_2O_4 조성 대비 과량의 알루미늄이 첨가되었기 때문이다. 평균 입도가 가장 낮고, 입도 분포가 가장 균일한 조건인 밀링 3시간 이후에는 입자 미립화로 XRD 피크의 강도는 감소하고 반가폭은 증가하는 것을 알 수 있다. 이상의 XRD 분석 결과에서 밀링 공정으로 미립화가 진행된 $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ ($X = 0, 0.25$) 세라믹 안료는 XRD 회절 강도가 감소를 통한 반가폭 증가가 관찰되지만, 주상의 변화 및 새로운 결정상의 형성과 같은 결정 구조의 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다.

미립화에 따른 세라믹 안료의 결정 구조의 큰 변화는 없지만, 발색 특성에 미치는 영향에 대하여 확인하였다. Fig. 7은 밀링 공정에 따른 $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ ($X = 0, 0.25$) 세라믹 안료의 CIE $L^*a^*b^*$ 측정값과 색상 변화를 보여주고 있다. 세라믹 안료의 미립화에 따른 색상의 변화는 아래의 식(2)를 이용하여 ΔE^*_{ab} 로 표현할 수 있다[21].

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

결과에서 $CoAl_2O_4$ ($X = 0$) 세라믹 안료의 밀링 이전과 5시간 밀링 후에 ΔL^* 은 -3.8, Δa^* 1.8, Δb^* 5.9로 측정되었다. 또한 $Co_{0.75}Zn(EAFD)_{0.25}Al_2O_4$ ($X = 0.25$) 세라믹 안료는 밀링 이전과 3시간 밀링 이후에 ΔL^* 은 -1.4, Δa^* 0.2, Δb^* 5.5로 측정되었다. 청색 계열의 세라믹 안료는 미립화에 따라 밝기(L^*)가 감소하고, b^* 값은 양(+)으로 증가하는 거동을 보이고 있다. ΔE^*_{ab} 는 값이 클수록 색도 변화가 크고, 반대로 값이 작을수록 색도 변화가 작은 것을 의미한다. 결정구조 내 원자간의 거리는 천이금속 이온들의 색상 특성에 영향을 미치며, 원자간 거리 증가는 전자들 사이의 상호 작용을 감소시키고 전자 여기를 약화시키기 때문에 미립화로 인한 세라믹 안료의 ΔE^*_{ab} 변화는 결정 구조 변화의 정도 차이로 판단된다[20]. $CoAl_2O_4$ ($X = 0$) 세라믹 안료의 ΔE^*_{ab} 는 7.24이며, 제강분진이 첨가된 $Co_{0.75}Zn(EAFD)_{0.25}Al_2O_4$ ($X =$

0.25)의 ΔE^*_{ab} 는 5.67으로 측정되었다. 따라서 제강분진 첨가를 통하여 짧은 밀링 시간에서 동일한 미립화 효과를 얻게됨으로서 발색 변화를 최소화한 것으로 확인되었다. 또한 이러한 결과는 청색 계열 세라믹 안료 합성에서 고가의 코발트를 대신하여 첨가된 제강분진이 우수한 발색 특성과 미립화 특성을 가져오는 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

제강 공정에서 발생하는 분진폐기물인 제강분진(Electric arc furnace dust)을 이용하여 잉크젯 프린팅용 청색 세라믹 안료를 합성하고, 어트리션 밀링 공정을 통한 미립화 과정에서의 결정구조 및 발색 특성 변화에 대한 연구하였다. 기존 청색 세라믹 안료인 $CoAl_2O_4$ 에서 고가의 코발트(Co)를 제강분진에 다량 함유된 아연(Zn)으로 대체하였으며, $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) 조성에서 $X = 0$ 과 $X = 0.25$ 에서 가장 우수한 청색 발색을 나타내는 것을 확인하였다. 청색 발색이 가장 우수한 2가지 조성($X = 0, 0.25$)에 대한 밀링 공정을 진행하였으며, 제강분진이 첨가되지 않은 $CoAl_2O_4$ ($X = 0$) 안료는 최초 $3.982 \mu m$ 의 평균 입도에서 5시간 이후에 $0.303 \mu m$ 로 가장 낮은 입도가 확인되었다. 이 과정에서 입도가 단정(monodal) 분포에서 이정(bimodal) 분포로 변화 후 5시간 밀링 공정 후에는 다시 단정 분포를 보이고 있다. 반면에 제강분진이 첨가된 $Co_{0.75}Zn(EAFD)_{0.25}Al_2O_4$ ($X = 0.25$) 안료는 초기 $2.050 \mu m$ 평균 입도에서 밀링 3시간 이후에 가장 낮은 입도인 $0.271 \mu m$ 를 보이고, 입도 분포는 밀링 이전에 이정 곡선 형태를 보이다가 밀링이 진행되면서 단정 곡선 형태로 변화하는 것이 확인되었다. 이처럼 제강분진이 첨가된 세라믹 안료가 상대적으로 짧은 밀링 시간에 입도 미립이 진행되는 원인은 출발 원료로 사용된 제강분진이 수십~수백 nm의 침상 형태를 갖으며, 이로 인하여 $Co_{0.75}Zn(EAFD)_{0.25}Al_2O_4$ ($X = 0.25$) 안료가 미립 분말로 합성되었기 때문으로 판단되었다. $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ ($X = 0, 0.25$) 세라믹 안료에 대하여 가장 낮은 입도를 갖는 조건인 5시간과 3시간 밀링 이후에 XRD 관찰 결과에서는 회절강도의 감소와 반가폭의 증가는 관찰되었지만, 스피넬 구조의 $CoAl_2O_4$ 주상이 여전히 관찰되고, 새로운 상의 형성을 관찰되지 않았다. 또한 밀링 전후의 발색 변화에서는 $Co_{1-x}Zn(EAFD)_xAl_2O_4$ ($X = 0, 0.25$)에서 각각 ΔE^*_{ab} 가 7.24와 5.67로 측정되었으며, 결과에서 제강분진 첨가 세라믹 안료는 더욱 작은 입도($0.271 \mu m$)로 미립화되었음에도 불구하고, 밀링 공정 시간이 감소(3시간)함에 따라 더 우수한 발색 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 이상의 결과로부터 분진폐기물인 제강분진을 어떠한 전처리 과정 없이 고가의 코발트

를 대체하여 청색 계열의 세라믹 안료의 원료로 사용할 수 있다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 “신가치도자 산업기반구축” 사업(BUS010025000)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] N. Menad, J.N. Ayala, F.G. Carcedo, E.R. Ayucar and A. Hernandez, “Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbotheraml treatment of EAF dust”, *Waste Manag.* 23 (2003) 483.
- [2] F.Q. Xu, S.B. Huang, W.T. Liao, L.C. Wang and G.P. Chang, “Submerged arc furnace process superior to the Waelz process in reducing PCDD/F emission during thermal treatment of electric arc furnace dust”, *Sci. Total Environ.* 466-467 (2014) 598.
- [3] X. Lin, Z. Peng, J. Yan, Z. Li and T. Jiang, “Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust”, *J. Cleaner Production* 149 (2017) 1079.
- [4] A. Zabett and W.K. Lu, “Thermodynamical computations for removal of alkali halides and lead compounds from electric arc furnace dust”, *Calphad.* 32 (2008) 535.
- [5] P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, A. Katsiapi and S.A. Leonardou, “Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid”, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1.
- [6] C.M.F. Vieira, R. Sanchez, S.N. Monteiro, N. Lalla and N. Quaranta, “Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic”, *J. Mater. Res. Technol.* 2 (2013) 88.
- [7] R.M. Khattab, M.M.e. Seleman and M.F. Zawrah, “Assessment of electric arc furnace dust: Powder characterization and its sinterability as ceramic product”, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12939.
- [8] A. Nazari, A. Shafyei and A. Saidi, “Recycling of electric arc furnace dust into glass-ceramic”, *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 436.
- [9] B.R. Son, J.H. Kim, K.S. Han, W.S. Cho and K.T. Hwang, “Synthesis and characteristics of blue ceramic pigments using electric arc furnace dust”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 51 (2014) 184.
- [10] G.L. Gungor, A. Kara, D. Gardini, M. Blosi and C. Zanelli, “Ink-jet printability of aqueous ceramic inks for digital decoration of ceramic tiles”, *Dyes Pigments* 127 (2016) 148.
- [11] J.H. Kim, H.G. Noh, U.S. Kim, W.S. Cho, J.H. Choi and Y.O. Lee, “Recent Advances in the Ink-Jet Printing Ceramic Tile using Colorant Ceramic ink”, *J. Korean Ceram. Soc.* 50 (2013) 498.
- [12] J.W. Kwon, J.H. Lee, K.T. Hwang, J.H. Kim and K.S. Han, “Formulation and evaluation of glass-ceramic ink for digital ink-jet printing”, *Korean J. Mater. Res.* 27 (2017) 583.
- [13] J.H. Lee, H.J. Hwang, J.W. Kwon, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, “Micronization of ceramic pigments for digital ink-jet printing process”, *Korean J. Mater. Res.* 27 (2017) 82.
- [14] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo and G. Baldi, “Colour performance of ceramic nano-pigments”, *Dyes Pigments* 80 (2009) 226.
- [15] D.H. Jang, D.G. Kim and J.H. Moon, “Influence of fluid physical properties on ink-jet printability”, *Langmuir* 25 (2009) 2629.
- [16] M.E. Perez-Bernal, R.J. Ruano-Casero and V. Rives, “Effect of added zinc on the properties of cobalt-containing ceramic pigments prepared from layered double hydroxides”, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2566.
- [17] K.C. Lee, J.W. Yoon, J.H. Kim, K.S. Han and K.T. Hwang, “Preparation and characterization of CoAl₂O₄ blue ceramic nano pigments by attrition milling”, *J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 255.
- [18] G. Buxbaum, “Industrial Inorganic Pigments”, Wiley-VCH, Germany (1998) 289.
- [19] G.L. Gungor, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini and M. Dondi, “Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution”, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6498.
- [20] H. Yungevis and E. Ozel, “Effect of the milling process on the properties of CoFeO₄ pigment”, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5503.
- [21] R.S. Berns, “Billmeyer and Saltzman’s Principles of Color Technology”, 3rd ed. (John Wiley & Sons, USA, 2000). p. 72.