

다량 Cl성분이 함유된 플라이 애쉬로부터 유리화 및 결정화 현상

김재명·김형순[†]

순천대학교 재료·금속공학과

Crystallization Phenomina and Vetrification From a Fly Ash With Large Content of Cl

Jae-Myung Kim and Hyung-Sun Kim*[†]

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Suncheon, 540-742

(2002년 9월 26일 받음, 2002년 12월 13일 최종수정본 받음)

Abstract To recycle waste materials, this work was focused on development of glass-ceramic from incinerator fly ash with a large content of Cl and its physical property was evaluated. In the process, water washing as a pre-treatment before melting the fly ash was used to remove large amount of Cl component in the ash and to reduce melting temperature. As a result, glass was obtained at below 100°C compared to the melting temperature before washing the ash. Also, internal crystallization occurred under single stage heat treatment (at 850-950°C for 20-340min) without adding other materials into the ash. It was shown that the glass-ceramic was composed of four crystals, diopside, anorthite, akermanite, and unknown phase. Hardness of 8.3GPa was found in the glass-ceramic, which is a high value compared to reported others. Thus, the present process suggests that a good glass-ceramic produced from an incinerator ash could be applicable for structural materials in terms of economic and environmental points.

Key words : fly ash, glass-ceramic, crystallization

1. 서 론

도시소각재는 사회의 발전과 함께 생활쓰레기의 배출도 날로 증가되고 있으며, 또한 소각장의 설치도 증가하는 추세이다. 늘어나는 소각장의 수만큼 이로 인하여 발생하는 환경문제는 더욱 심각하다. 소각장에서 쓰레기를 처리하는 소각법은 처리방법에 따라 다르나 일반적인 전처리를 통하여 선별 후 소각로에서 소각되어 처리된다. 이때 부산물로 집진기에 모이는 비산재와 소각로 하부에 바닥재가 생성된다. 최근 이러한 재를 처리하는 방법이 환경측면과 경제적인 측면에서 많은 관심을 갖고 있다.^{1,2)}

소각장에서 배출되는 소각재의 비산재는 지정폐기물로 분리되어서 시멘트 고화 및 약제처리를 통한 화학적 안정화, 산 추출처리 및 배기가스 중화처리와 같은 산등의 용매에 의한 안정화, 용융고화를 통한 열적 안정화 방법으로 처리되고 있다.³⁾ 이중 화학적 처리법의 경우, 과도한 약제사용에 의한 처리비용의 증가와 중간처리 시 매립지에서 산성비의 영향으로 재 용출되어 2차 오염 유발, 그리고 매립 완료 후에도 다이옥신류가 그대로 축적되는 문제를 안고 있다.⁴⁾ 한편 용융법은 반응로 내로 투입된 소각재를 약 1400°C 정도의 고온에서 열분해 용융되어 조직이 매우 치밀하고 무해한 슬래그(slag)로 배출되며 이 슬래그는 건축자재 등으로 재활용할 수 있고, 열원 발생방법에 따라 전기저항, 아크용융, 플라즈마 및 연료 용융처리 고화로 구분된

다.^{5,6)} 이 용융법은 고온에서 처리하기 때문에 처리비용 등의 문제시되나, 매립지의 확보가 어려워 철저한 감량이 요구되는 경우와 소각재의 비산 및 중금속의 용출방지 등의 안정화가 필요한 경우에 적용될 수 있는 방법이다. 용융고화법은 용융설비를 이용하여 충분히 용융, 고화시키고 소각재를 고온에서 가열함에 따라 용융안정화 처리된 슬래그로 만드는데, 소각재중의 중금속류는 슬래그의 망상구조 내에서 안정화되어 유리질로 된다. 이 방법은 처리비용이 고가이어서 재활용이 되어야만 널리 보급될 수 있는 기술로 알려져 있다. 그러나 이렇게 제조된 용융 고화법을 이용하는 기술로 소각재의 조성을 변화시켜서 결정화유리를 제조하는 기술에 관심을 갖고 있다.⁷⁾ 최근 유럽 및 일본에서는 결정화유리를 건축자재용으로 사용될 수 있는 분야로 가능성을 시사하고 있다. 용융법에 의해서 제조된 유리 및 결정화유리의 중금속의 용출에 대해서 매우 안정화한 것으로 최근 연구결과에서 보고되고 있다.⁸⁾ 그러나, 이러한 상황에서 소각재의 재활용의 가능성으로 용융법에 의하여 유리로부터 결정화유리의 전환은 결정화를 유도하기 위하여 첨가제에 의한 소각재의 조성 변화를 시도하였다.⁹⁾ 또는 장시간 핵생성의 열처리에 의한 이단계의 공정을 수반하기도 한다.^{10,11)} 그러나 이러한 비경제적인 공정에 의한 결정화유도는 궁극적으로 크게 높지 않은 결정화의 물리적특성을 지배하는 결정상들을 생성시켰다.

본 연구에서는 Cl 성분이 다량 함유된 플라이 애쉬 (또

[†] E-mail: hskim@sunchon.ac.kr

는 비산재)를 경제적인 공정을 시도하여 용융상태로부터 결정화를 유도하고자한다. 또한 결정화유리에 대하여 열처리조건에 따른 물리적특성을 조사하여 재활용성이 높은 고강도, 내마모성의 구조용의 재료로 활용할 수 있는 기초물성 자료를 제시하고자 유리화 및 결정화현상을 규명하고자한다.

2. 실험 방법

원료인 도시소각재는 배출시 염소성분이 다량으로 함유되어 용융과정 중 염소가스형태로 배출될 수 있어 2차 오염원이 될 수 있다. 따라서 소각재 내에 포함되어 있는 염소성분의 제거를 위해 수세의 방법을 선택하여 증류수로 48시간 이상 수세 후, 100℃의 건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 소각재는 Pt 도가니를 이용하여, 1450℃의 전기로에서 3시간 동안 용융한 후 상온으로 냉각하여 유리를 제조하였다.

제조된 유리를 분말로 파쇄한 후 212~425 μm의 입도 크기를 갖는 조세 분말을 이용하여 열분석기 (DTA, DTA-TA 1600, 미국)로 결정화처리 온도를 측정하였다. 이때 열분석기의 승온 속도는 10℃/min으로 대기 중에서 1450℃까지 가열하였다. 유리의 결정화를 위하여 괴상의 유리를 제조한 후 최대발열 시작온도 근처에서 열처리하여 각 시험편에 대한 결정화 상태(내부, 표면 결정화)를 조사하였다. 소각재의 수세 전과 후의 조성변화 관찰을 위해 X-선 형광분석기(XRF, PW 2400, Philips, 네덜란드)를 사용하였으며, 제조된 결정화 유리는 분말 X-선 회절법(XRD,

X'Pert APD system, Philips, 네덜란드)을 이용하여 결정상 분석을 하였다. XRD 분석에서는 Cu Kα타겟을 사용하고, 주사속도: 2°/min, 회절각(2θ)은 10~70°의 범위까지 측정하였다. 결정화유리의 결정상과 결정화도 측정은 XRD 2000 프로그램 (XProcess Program, SoftDisc, Korea)을 사용하였다. 결정화유리의 결정상 관찰을 위하여 연마한 시험편을 2% HF 수용액에서 1분간 부식한 후 다시 15% HCl 수용액에서 1분간 후처리 한 후 수세하여 주사전자현미경 (SEM, S-3500N, Hitachi, 일본)을 이용하여 표면을 관찰하였다. 유리 및 결정화유리의 밀도측정은 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 경도측정은 비커스 경도계 (Vickers Hardness Tester, MVK-E3, Akasi, 일본)를 사용하였다. 이때 경도계의 하중은 300g으로 하였으며, 하중의 유지시간은 15초를 유지하였다.

3. 결 과

도시소각재의 주성분은 CaO, Cl, Na₂O 등 이었으나 수세 후에는 SiO₂, Al₂O₃, CaO 등 이었다. 수세방법과는 별도로 소각재의 용융 후의 조성은 SiO₂(약 20~30wt%), Al₂O₃(약 5~10wt%), CaO(약 25~30wt%) 등으로 삼원계 주조성을 나타냈으며, 또한 MgO, P₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃, ZnO 등이 3~10wt% 포함되었다(Table 1). 수세 후에는 소각재에 포함된 K₂O, Na₂O, Cl 등이 현저히 감소되었다. 소각재를 XRD로 분석한 결과, 소각재의 결정상들은 NaCl, KCl, CaSO₄로 주로 구성되어 있었으며 미량의 CaCl₂, CaCl₂Ca(OH)₂H₂O가 나타났다(Fig. 1). 소각재

Table 1. Comparison of composition of fly ashes and glass (molten fly ash) before and after washing with water

(in wt%)

Sample Composition	incinerator fly ash	glass prepared without washing fly ash	after water washing, incinerator fly ash	glass prepared with washing fly ash
Na ₂ O	13.07	2.22	2.09	1.95
MgO	2.61	7.19	8.21	6.86
Al ₂ O ₃	3.20	10.96	9.54	13.02
SiO ₂	7.30	23.36	21.65	25.77
P ₂ O ₅	1.72	4.29	5.68	5.24
SO ₃	9.76	0.14	11.93	0.05
Cl	21.98	0.08	0.77	0.05
K ₂ O	11.21	0.25	0.84	0.29
CaO	19.50	36.11	25.88	33.04
TiO ₂	2.77	6.50	3.75	5.68
MnO	0.24	0.70	0.48	0.52
Fe ₂ O ₃	1.39	3.36	2.05	2.89
ZnO	3.02	3.60	4.66	3.57
PbO	-	0.06	1.13	0.20
Total	100	98.82	98.66	99.13

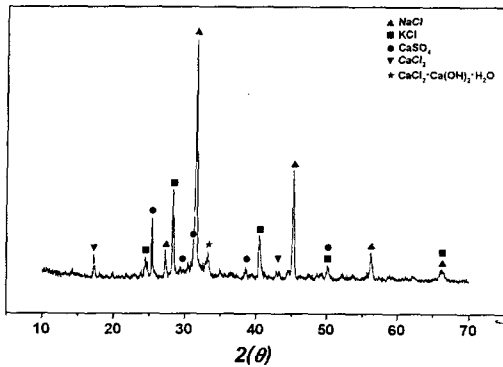


Fig. 1. XRD patterns of fly ashes (as-received)

는 고온에서 매우 불안정하였다 (Fig. 2). 수세 전 원료는 1000°C 까지 가열 시에 무게감량이 35% 정도 나타났는데 특히 800°C 부근에서부터 심하게 열적으로 불안정하였다. 그러나 수세 후의 경우는 (Fig. 2(b)) 1000°C 까지 약 5% 감소 후 다시 급격히 감소하여 1200°C까지 20% 감소 후 약간 안정한 경향을 1400°C까지 보였다.

Fig. 3(a), (c)는 소각재의 수세처리 전과 후의 열분석 (DTA) 결과로서 수세 후의 용점은 약 100°C의 저하를 가져왔다. 즉, 수세 전의 용융점은 1350°C 이었으나 수세 후에는 1250°C로 약 100°C 정도 낮았다 (Fig. 3, Table 2). 그러나 소각재를 용융하여 유리화된 재료를 열분석하는 경우에는 (Fig. 3(b), (d)) 수세 전처리방법과는 관계없이

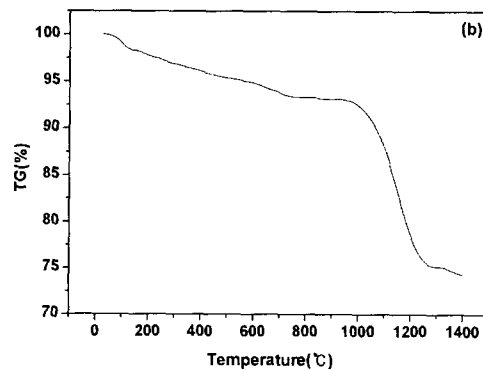
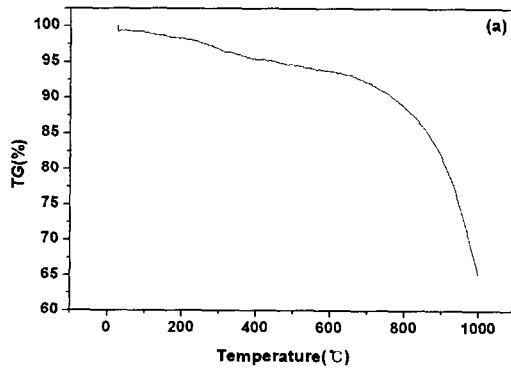


Fig. 2. TG of fly ash (a) before and (b) after washing with water

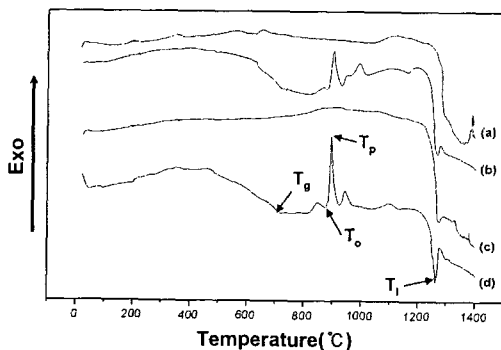


Fig. 3. Result of DTA (a,b) before and (c,d) after washing ash with water (a) before washing ash(as-received fine powder), (b) glass without washing process(-75~45 μm powder), (c) after washing ash(as-received fine powder), (d) glass with washing process (-75~45 μm powder)

비슷한 발열반응을 800~1000°C 구간에서 관찰할 수 있었다. 그러나 Fig. 3(d)에서 발열반응은 매우 큰 발열반응으로 내부 결정화현상을 시사하였다. Fig. 3의 열분석 결과로 용융온도를 확인하여 소각재를 완전용융 상태의 유리로 만들기 위해 그 보다 높은 온도인 1450°C에서 3시간 이상 전기로에서 유지함으로써 균질한 상태의 유리를 제조하였다. 용융 후 제조된 유리를 조세분말로 하여 승온동안에 발생한 열변화가 수세 전과 후의 경우에 동일한 결과로 3개의 발열반응을 나타냈다 (Fig. 3). 처음의 발열피크는 표면결정화를 나타냈으며 세 번째의 발열피크는 이차상의 결정성장을 추측한다. 그러나 본 연구에서는 내부결정화를 유도하고자 두 번째의 발열반응이 내부결정화임을 주시하고 발열반응 시작온도인 885°C 근처에서 결정화열처리를 하였다.

용융 소각재를 온도와 시간을 달리하여 열처리하여 결정화상태를 관찰하였다. 열처리 전 유리의 표면색은 검은색을 띄었으나 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 시편표면의 색깔 변화를 가져왔다 (Fig. 4). 각 온도에서 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 표면은 연한 노란색을 나타냈으나 950°C에서는 과도한 결정화로 인하여 재료표면에 심한 균열이 일어났다 (Fig. 4(f)). 이는 물성적, 기계적, 열적특성에도 영향을 줄 것으로 예상되었다.

열처리 후 내부결정화를 나타낸 결정화유리에 대하여 결정상 분석을 조사한 결과 Fig. 5에서처럼 850°C에서 미지상이 주상의 결정상으로 나타났으며, 열처리온도가 증가하

Table 2. Thermal analysis result of glasses prepared by different process (before and after washing ash)

Samples	Temperature (°C)			
	T _g	T _{o2}	T _{p2}	T _l
(a) before washing ash	×	×	×	1350
(b) glass without washing process	700	886	895	1266
(c) after washing ash	×	×	×	1250
(d) glass with washing process	700	885	895	1263

*where T_g means the glass transition temperature, T_{o2} the onset of crystallisation peak (2nd) temperature, T_{p2} the exothermal peak (2nd) temperature, and T_l the liquidus temperature.

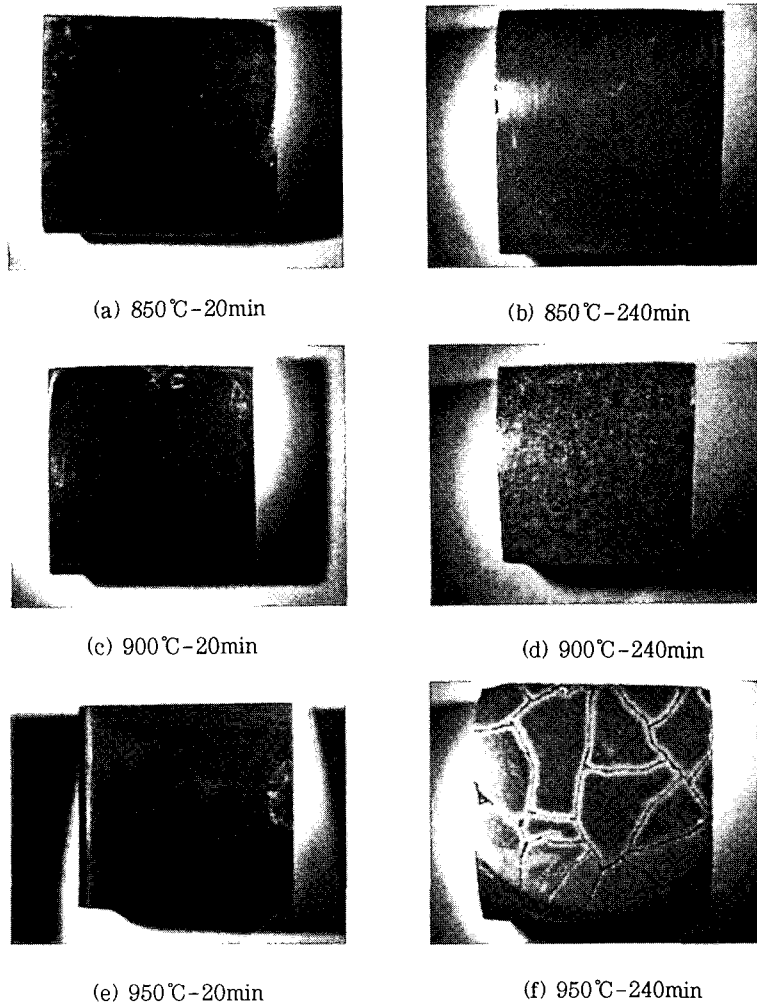


Fig. 4. Surface morphology of cast glasses heat treated at 850~950°C for 30~240 min

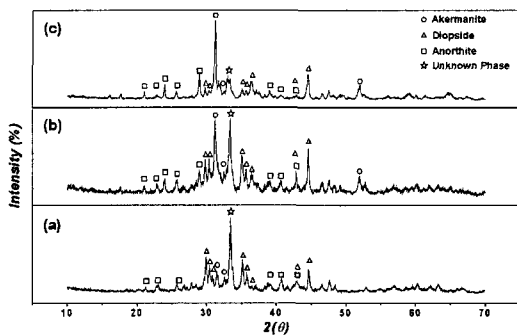


Fig. 5. XRD result of glass-ceramic as a function of temperature (a) 850, (b) 900, (c) 950°C for 60min

여 900°C가 되면 결정상이 온도 의존성을 보이는 akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)가 미지상과 함께 혼재되어 주상의 결정상으로 나타났다. 그러나 950°C가 되면 초기 결정상인 미지상은 감소하고 온도의존성을 보이는 akermanite가 주상의 결정상으로 나타났다. 또한 이때 각 시편에 대한 결정상 분석을 바탕으로 결정화정도를 관찰한 결과 각 온도에서 1시간 열처리하였을 경우 결정화도는 80~90% 정도였다.

결정화유리의 미세조직을 관찰한 결과로 열처리 온도 820°C에서는 결정상끼리 약한 결합을 보이고 있었으며, 잔류유리가 에칭된 형태로 관찰되었다 (Fig. 6(a)). 그러나 열처리 온도가 증가됨에 따라 결정상은 보다 치밀한 조직을 나타내고 결정상들이 응결되어 있는 상태로 전환하였다 (Fig. 6(b), (c)).

결정화유리의 밀도는 열처리온도에 따라 큰 변화는 없었으나 장시간 (4시간) 열처리경우에 900°C 이상에서 감소하는 경향을 나타냈다 (Fig. 7). 이것은 열처리 후에 나타난 결정상인 akermanite ($\rho=2.979 \text{ (g/cm}^3\text{)}$), diopside ($\rho=3.291 \text{ (g/cm}^3\text{)}$)와 anorthite ($\rho=2.76 \text{ (g/cm}^3\text{)}$) 등의 생성으로 (Fig. 5)의 영향이며, 열처리 전의 유리 ($\rho=3.02 \text{ (g/cm}^3\text{)}$)에서 결정화유리 ($\rho=3.10 \sim 3.33 \text{ (g/cm}^3\text{)}$)로 높게 나타난 것은 diopside와 미지상의 밀도가 높은 이유로 예측된다 (Fig. 7). 그러나 장시간의 열처리인 240min 경우의 낮은 밀도는 Fig. 4에서 보듯이 높은 결정화도에 의한 미세 균열의 발생에 의한 결과로 본다.

Fig. 8은 각 온도와 시간에서 열처리 된 시편에 대한 미세 비커스경도를 측정된 결과이며, 열처리 후 결정상, akermanite, diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), anorthite, 미지상의 생성으로 경도는 열처리 전의 유리 (6.3GPa) 보다 열처리

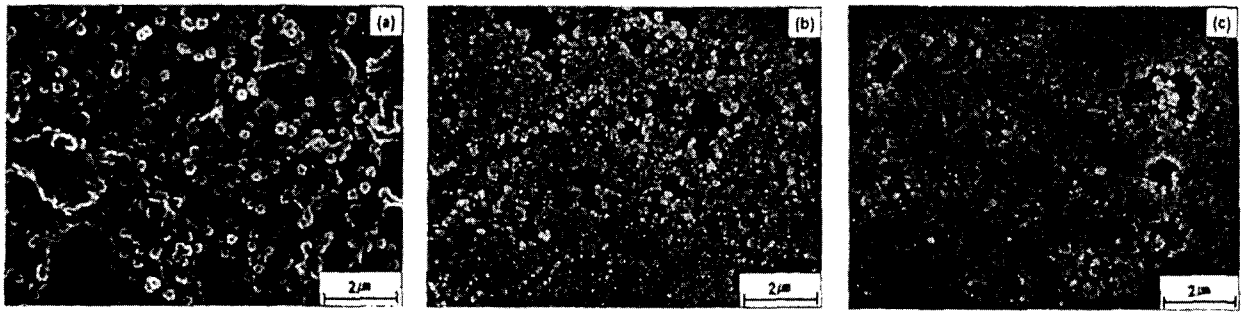


Fig. 6. Microstructure of glass-ceramic heat treated at different temperature (a)820, (b)850, (c)920 for 60min

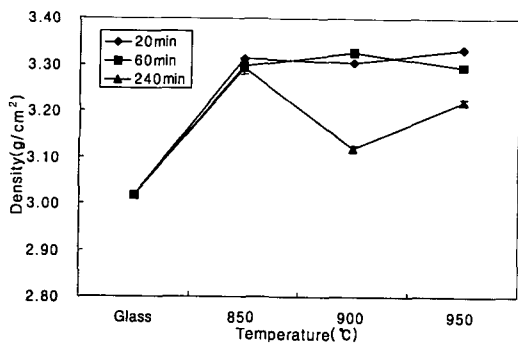


Fig. 7. Density of glass-ceramics produced under several heat treatment conditions, at different temperature for 20~240min

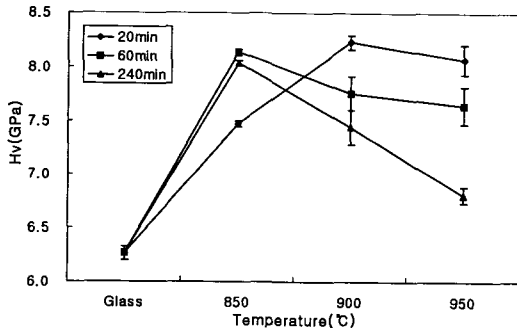


Fig. 8. Hardness of glass-ceramics before and after crystallization at (a) 950 (b) 1000 (c) 1050°C for different holding time

후 결정화유리 (850 °C 에서 60min 경우, 8.3GPa) 의 경도가 크게 증가하였다. 850 °C 에서 유리로부터 열처리온도가 증가함에 따라 경도는 20분 이상에서 열처리하였을 경우, 경도는 크게 증가하였으나 이후 1시간 이상이 되면 그 변화 추이는 감소하는 경향을 보였다. 이는 열처리 시간이 길어짐에 따른 결정상의 크기와 양의 변화에 의한 영향으로 예상되어지며, 950 °C 에서 1시간 이상 열처리 되게 되면 결정상의 과다 출현으로 표면에 균열이 발생하고 내부에 기공의 생겨 오히려 경도를 감소시키는 요인으로 작용하였다.

4. 고 찰

도시소각재로 부터 경제적인 공정을 통하여 결정화유리를 제조하기 위해서는, 소각재의 용점을 저하시키거나, 결정화를 위하여 또는 안정한 유리제조를 위하여 여러가지 첨

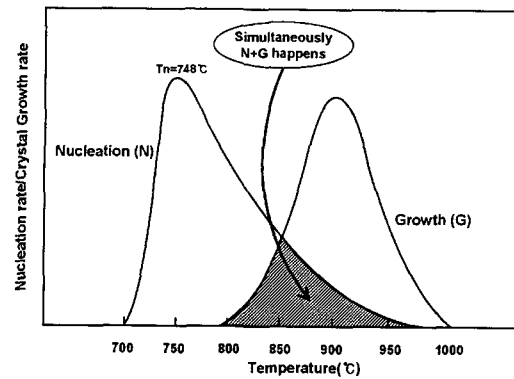


Fig. 9. A schematic diagram representing overlapping nucleation rate (N) and crystal growth rate (G) curves leading to one stage heat treatment

가제를 사용하며 또는 결정상을 유도하기 위하여 오랜 시간 동안 핵생성 그리고 결정성장 단계를 갖는 2차 적인 열처리 공정 등이 연구되어 왔다.¹²⁾ 그러나 본 연구에서 사용한 소각재의 처리방법은 일 단계의 열처리조건, 첨가제 없는 조성으로 열처리 전 전처리를 통하여 매우 짧은 열처리 시간에 우수한 내마모성을 갖는 결정화유리를 유도할 수 있었다.

소각재의 수세의 영향으로 수세 전과 후에 Na 성분과 K 성분이 수세 중에 소각재 내에서 NaCl과 KCl의 형태로 용해되었으며, 소각재 중 CaO의 함량이 많아 고온에서 점도가 낮다는 것과 고온영역에서 유리화가 용이할 것으로 예측할 수 있다 (Table 1). 따라서 수세방법의 적용에 따라 소각재의 용융온도는 약 100 °C 정도 낮아 저온에서 캐스팅이 가능하였다 (Table 2). 소각재의 유리화과정에서 무게감량은 수세 전과 수세 후에서 조성의 영향을 뚜렷이 나타냈다. Fig. 2(a) 의 600 °C 이하에서와 600 °C 이상에서 현저한 무게감량은 다음과 같은 설명으로 볼 수 있다. 우선 고온에서, 수세 전의 800 °C 에서 현저한 감량은 NaCl (mt=804 °C) KCl (mt=779 °C) 의¹³⁾ 용점이후에 급격히 휘발하여 무게감소를 유발시킨다. 따라서 Table 1 의 수세 전의 다량의 Cl은 K, Na와 염소화합물로 구성되어 800 °C 에서 용융 후 급격히 상의 변화를 일으킨다 (Fig. 2). 그러나 수세 후의 열변화는 1000 °C 까지 큰 변화없이 약 5%의 소각재 무게감소는 이미 염화물이 제거된 이유이다. 또한 수세 전, 후의 두 경우에, 저온에서 수분의 증발과 동시에 485 °C 에

Table 3. Comparison of the physical properties of glass-ceramics obtained by recycling incinerator fly ash

Crystalline phases	Density (g/cm ³)	Heat treatment condition (Temperature/time)	CTE*($\times 10^{-6}/K$)	Hardness (GPa)	References
Pyroxenes	2.89	950-1000°C/1-10h	6.5	7.9	3
Akermanite	2.95	1050°C/15min	9.7	5.1	11
Diopside	2.76	870°C/1-16h	8.95	6.7	12
Diopside, Akermanite	3.33	850-950°C/0.3-4h	10-11	8.3	Our Work

*CTE : Coefficient Thermal Expansion

서 Ca(OH)₂의 분해와 689°C에서 CaCl₂Ca(OH)₂H₂O 분해는 1000°C까지의 5%의 감량으로 결과로 나타났다.

무엇보다도 내부결정화 현상에 의한 용융소각재의 결정화기구는 실제 공정에서 큰 이점이다. 본 조성에서 나타난 내부 결정화현상은 승온과정 동안에 핵생성과 결정성장이 동시에 일어나는 반응에 의한 결과이다. Fig. 9은 Tammann 곡선을 나타낸 것으로 핵생성의 속도와 결정성장의 속도가 짧은 온도구간에 (약 800~950°C) 겹쳐서 결정화현상이 발생하였다. 여기에서 최대 핵생성 속도의 온도(Tn)는 $T_n = T_g + 2/3(T_d - T_g)$ 의 실험관계식¹⁴⁾과 $T_g < T_n < T_g + 30$ 경험식¹⁵⁾에 의해서 계산된 결과로서 실제 Tn은 748°C의 전후에 놓여 있을 것으로 예측된다. 결정핵은 Table 1의 조성에서 수세 후 용융된 유리의 조성에서 천이 원소의 산화물인 5.68wt% TiO₂, 2.89wt% Fe₂O₃, 5.24wt% P₂O₅가 동시에 관여된 것으로 보인다. 즉, 결정핵을 유발하는 결정화제로 핵생성 시너지효과를 갖어 일단계의 열처리에 의하여 내부핵 생성을 출현하는 원인으로 볼 수 있다. 이와 같은 결정화 기구는 일찍이 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 계인 슬래그를 활용한 결정화현상에서 나타났다.¹⁶⁾ 그러나 결정핵의 성분조사 및 결정상은 규명되지 않아 차후 이루어질 예정이다.

Table 3의 결과는 본 연구에서 측정된 경도 및 기타특성을 관련하여 다른 연구 결과와 비교한 것이다. 물리적인 특성의 하나인 경도는 강도, 탄성계수와 비례관계를 갖고 있으므로 높은 경도는 고 내마모성과 높은 강도의 재료를 예측할 수 있다. 도시소각재의 조성은 나라별, 지역별, 그리고 계절별에 따라 조성이 변화하여 최종적인 유리의 성분 또한 다르다. 그 예로, 국내의 소각재를 사용한 결정화유리의 결정상은 diopside로 보고되어 있으나¹²⁾ 이 경우에는 이상을 의도적으로 생성시키기 위하여 SiO₂, MgO, TiO₂를 첨가하여 두 단계의 열처리(핵생성 : 720°C/1.3h, 결정성장 : 870°C/10h) 결정화를 일으켰다. 그러나 측정된 경도는 6.7GPa로 본 연구에서 나타난 경도보다 낮게 나타났다. 따라서 장시간 열처리에 의한 내부결정화는 물리적 특성에 큰 효과를 주지 못했다고 본다.

6. 결 론

국내에서 발생하는 도시소각재중 비산재는 유리화가 용이한 천이산화물들이 내포되어 있으며 첨가제 없이도 용융하여 유리화가 가능하였다. 그러나, 소각재에 Cl이 다량으로 내포되어 있어 소각재에 수세 방법을 도입하여 용융 전

처리를 수행하였다. 이 결과로 800~950°C 사이에서 유리를 일단계 열처리할 경우, 균질한 내부결정화를 유도 할 수 있었으며, 이 때 생성된 결정상은 akermanite, diopside, anorthite, 미지상이었다. 물성측면에서 나타난 높은 경도는 기계적인 특성을 높게 갖는 재료 특성을 제시하였다.

참 고 문 헌

1. L. Barbieri, A. Corradi, and I. Lancellotti, J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 1637 (2002).
2. M. Romero, J. Ma. Rincon, R.D. Rawlings, and A.R. Boccaccini, Materials Research Bulletin, **36**, 383 (2001).
3. A.R. Boccaccini, J. schawohl, H. Kern, B. Schunck, J.M. Rincon and M. Romero, Glass Technol., **41** (3), 99 (2000).
4. V. Albino, R. Cioffi, L. Santoro and G.L. Valenti, Waste Management & Research, **14**, 29 (1996).
5. M.S. Hernandez-Crespo and J. Ma. Rincon, Ceramics International, **27**, 713 (2001).
6. T. Uchida, I. Itoh and K. Harada, Waste Management, **16**, 475 (1996).
7. M. Ferraris, M. Salvo, F. Smeacetto, L. Augier, L. Barbieri, A. Corradi, and I. Lancellotti, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 459 (2001).
8. K. Nishida, Y. Nagayoshi, H. Ota, and H. Nagasawa, Waste Management, **21**, 443 (2001).
9. S. Stucki and A. Jakob, Waste Management, **17** (4), 231 (1997).
10. P. Rocabois, J. N. Rontoire, J. Lehmann and H. Gaye, J. Non-Cryst. Solids, **282**, 98 (2001).
11. M. Romero, R.D. Rawlings and J. Ma. Rincon, J. Non-Cryst. Solids, **271**, 106 (2000).
12. Y.J. Park and J. Heo, J. Hazardous Materials, **2783**, 1 (2001).
13. J.W. Ahn, H.S. Kim, K.S. Han and H. Kim, Proceeding of the 3rd ISEPD, 97 (2002).
14. V.K. Marghussian and M.H. Niaki, J. Eur. Ceram. Soc., **15**, 343 (1995).
15. P.F. James, in Glass and Glass-Ceramics, ed by M.H. Lewis, Chapman and Hall, London, 1989, 59
16. P.S. Rogers and J. Williamson, Glass Technol., **10**, 46 (1969).