

## Heavy Metal Leaching Characteristics of Silicate Glass Containing EAF Dust

Hwan Sik Kim, Seung Gu Kang,<sup>†</sup> Yoo Taek Kim, Gi Gang Lee, and Jung Hwan Kim

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

(Received December 30, 2005; Accepted February 1, 2006)

### 전기로 제강분진이 첨가된 규산염계 유리의 중금속 용출 특성

김환식 · 강승구<sup>†</sup> · 김유택 · 이기강 · 김정환

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학과

(2005년 12월 30일 접수; 2006년 2월 1일 승인)

#### ABSTRACT

The stabilizing behavior of heavy metals in the silicate glass containing Electric Arc Furnace dust (EAF dust) were studied by the Toxic Characterization Leaching Procedure (TCLP) test, and the change of crystalline phase and glass network structure were investigated as a function of EAF dust content added. The glass containing EAF dust of 30 wt% an oxygen/network former ratio(R) of 2~3 allowing a fairly stable network structure thus showed much lower heavy metal leaching concentration than that for containing EAF dust above 50 wt% at TCLP test. For the glass containing EAF dust 50~60 wt%, however, the R was over 3, which weakened the glass network structure and increased the heavy metals leachate. Adding the EAF dust to a glass decreased the degree of Si-O-Si symmetry and increased the number of non-bridging oxygen, which decreased the chemical durability of glasses. When the dust content in a glass was over 70 wt%, the Zn and Fe ions reacted to form the spinel crystal rather than to bind to network structure of glass and leaching concentration of those ions from the specimen decreased, so the spinel phase could be attributed to lowering a heavy metal leaching.

**Key words :** Silicate glass frit, EAF dust, TCLP test, Spinel, FT-IR

#### 1. 서 론

급속한 산업발전과 인류문명의 발달에 따른 생산 활동의 다양화로 인하여 각종 환경오염물질의 종류 및 발생량이 세계적으로 계속 증가하고 있는 추세이다. 우리나라에서도 환경오염 문제에 대한 관심이 고조되면서 폐기물의 처리 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이에 따라 폐기물들을 원료로 재활용하는 순환자원화 연구는 환경보존뿐만 아니라 유용한 대체자원의 개발이라는 장점 때문에 최근들어 관심이 집중되고 있다.<sup>1-3)</sup>

산업폐기물 중 고철을 주 원료로 하여 강을 생산하는 전기로 제강법에서는 용융과정 중 장입 고철의 약 1~2 wt% 정도가 분진으로 발생하여 이를 다른 종류의 분진과 구별해서 전기로 제강분진(Electric Arc Furnace dust: EAF dust)이라고 한다. EAF dust는 다량의 중금속(Fe, Zn, Pb, Cr, Cd 등)을 포함하고 있어서 국내에서는 특정 폐기물로 분류되어 적절한 처리 절차 후 폐기 처분되도록 법적으로 규정하고 있다.<sup>4)</sup>

중금속을 프리트와 함께 유리화시키는 방법은 물리 화학적 견고성이 우수한 유리 구조에 중금속을 결합시키는 것으로 반영구적으로 안정한 환경친화적 처리기술이다.<sup>5,6)</sup> 최근에는 유리화 시편을 다시 열처리 공정을 통하여 결정화시킴으로서 기계적 강도가 우수한 결정화 유리제품(glass-ceramics)를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>7,8)</sup> 이러한 연구들을 요약하면 EAF dust가 포함된 유리 또는 결정화 유리의 화학적 내구성은 유리 망목구조의 변화, 비가교 산소의 증감, 용출액의 종류에 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 규산염계의 glass frit와 더스트를 혼합하여 유리화 시킨 후 그 화학적 내구성을 분석함에 있어, 유리망목구조의 변화 및 결정상 생성의 영향을 고찰하였다. 또한 더스트 첨가량에 따른 유리시편의 미세구조를 관찰함으로써 생성되는 결정의 조성 확인과 TCLP 실험에 의한 표면 손상형태를 함께 연관시켜 연구하였다.

#### 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 EAF dust(이하 더스트) 및 유리 프리트의 조성을 Table 1에 나타내었다. 더스트는 전기로 제강분진으로 ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 주성분으로 구성되어 있고, 모

<sup>†</sup>Corresponding author : Seunggu Kang  
E-mail : sgkang@kyonggi.ac.kr  
Tel : +82-31-249-9767 Fax : +82-31-249-9775

**Table 1.** Compositions of Silicate Glass Frit and EAF Dust (wt%)

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	MgO	BaO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	SO <sub>3</sub>	Ig. loss
EAF 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 frit	58.3	6.1	2.4	10.6	6.7	7.9	4.3	0.8	2.9	-	-	-	-	-	-	-	-

유리는 주성분이 SiO<sub>2</sub>이며 MO 그룹 수식제 산화물이 약 22%, M<sub>2</sub>O 그룹 산화물이 약 7% 정도 포함되어 있는 규산염계 프리트를 사용하였다. 유리 시편은 프리트에 더스트를 0~100 wt% 범위로 첨가하고 습식분말로 분쇄 혼합한 후 알루미늄 도가니를 이용해 전기로에서 1350°C/2 h 용융하여 제조하였다. 시편 명명에서 시편 ID 뒤에 붙은 숫자는 첨가된 더스트의 wt%를 의미한다. 제조된 유리의 상분석 및 구조변화는 XRD(X-Ray Diffractometer; D/MAX-C, Rigaku Co.)와 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer; 760 E.S.P., Magna Co.)를 이용하였다. 제조된 유리 시편의 표면 미세구조 관찰은 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)을 사용하였고, 이때 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer; Oxford EDS 7557, Oxford Co.)를 통해서 상의 성분들을 분석하였다. 중금속 용출실험은 미국 EPA에서 규정하는 TCLP 시험법<sup>9)</sup>보다 더 가혹한 조건에서 시행하였다. 즉 TCLP의 규정 시편인 9.5 mm 통과분 보다 더 작은 1.4~4.0 mm 범위의 크기로 시편을 분쇄한 후 시행 함으로서 중금속 용출량의 변화를 극대화 하여 분석이 용이토록 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 중금속 용출특성

모 유리인 규산염계 유리 프리트와 EAF dust를 여러 조성으로 혼합한 후 용융하여 제조된 시편에 대한 중금속의 안정화 특성을 평가하기 위하여 TCLP 실험을 행하였다. 더스트의 첨가량에 따른 시편의 Cr, Cu, Cd, Pb, Fe 그리고 Zn의 용출농도를 ICP-AES로 분석하여 Table 2에 나타내었다. 더스트가 첨가되지 않은 모 유리(SD-00)에서

는 Cr 및 Cd는 검출되지 않았으나 Cu, Pb, 그리고 Fe 성분들은 소량 검출되었는데, 이는 프리트 내에 들어있는 미량의 불순물 때문으로 사료된다. Zn는 10.4 ppm 검출되었는데 이는 유리 프리트에 7.9 wt%(Table 1) 포함되어 있는 ZnO 때문이다.

더스트의 구성성분은 유리망목구조를 약화시키는 수식제 양이온이 대부분이므로, 더스트가 첨가된 유리에 첨가하면 중금속 용출량이 증가하게 된다. 특히 ZnO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 더스트 성분에서 각각 32.8 및 24.6 wt%를 차지하고 있어서 Zn과 Fe의 용출량은 다른 성분보다 매우 크게 나타난다. SD-30의 TCLP 결과를 보면(Table 2), 모 유리인 SD-00에 비하여 Pb, Fe, 그리고 Zn의 용출량이 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 SD-50에 비하여는 모든 중금속의 용출량이 낮았다.

유리의 용출특성은 유리의 구조와 관련하여 설명될 수 있다. 유리의 구조는 망목구조 형성이온 당 산소이온의 비를 나타내는 R 값에 관련되어 있다. 순수한 SiO<sub>2</sub> 유리의 경우에는 R=(2 oxygens)/(1 silicon)=2로 계산되며, SiO<sub>2</sub>에 망목수식 산화물이 첨가되면 R>2가 된다. R>2인 조성의 유리는 순수 SiO<sub>2</sub> 유리에 비하여 비가교 산소가 많으므로 망목구조의 연결성이 낮으며, 그 결과 구조가 약하고 화학적 내구성이 낮다. 유리 망목구조 형성이온을 silicon으로만 간주할 때 계산된 시편의 R값을 Table 3에 나타내었다.

**Table 3.** R(Oxygen to Network Former Ratio) Value for the Silicate Glass Containing Various EAF Dust Content

Specimen ID	SD-00	SD-30	SD-50	SD-60	SD-70
R	2.21	2.61	3.13	3.54	4.18

**Table 2.** Result of Leaching Tests by TCLP. The Specimen Size is 1.4~4.0 mm which is Much Smaller Than a Standard Size, 9.5 mm, Specified by EPA. The Number in a Specimen ID Means the Dust Content Added (ppm)

Element	Specimen ID						EAF dust
	SD-00	SD-30	SD-50	SD-60	SD-70		
Cr	nd*	0.2	1.1	nd	nd	0.2	
Cd	nd	nd	0.2	0.3	0.2	10.7	
Cu	0.3	0.5	0.6	nd	5.2	17.4	
Pb	1.7	6.5	43.7	44.2	54.9	460.9	
Fe	0.4	35.2	446.3	653.7	540.4	0.57	
Zn	10.4	93.0	783.4	2067.0	1150.9	5073.8	

\*nd : not detected.

SD-30 시편은 R=2.61로서 SiO<sub>4</sub> 사면체가 연속적인 2차원적 결합<sup>10)</sup>을 하고 있으므로 비교적 안정된 구조이다. 그러나 SD-50 시편의 R=3.13으로 SiO<sub>4</sub> 사면체가 1차원적으로 연결되는 구조<sup>10)</sup>이므로 SD-30 유리에 비하여 매우 약한 구조이다. 따라서 약화된 망목구조에 속박되어 있던 중금속 이온들은 쉽게 용출될 것으로 사료된다.

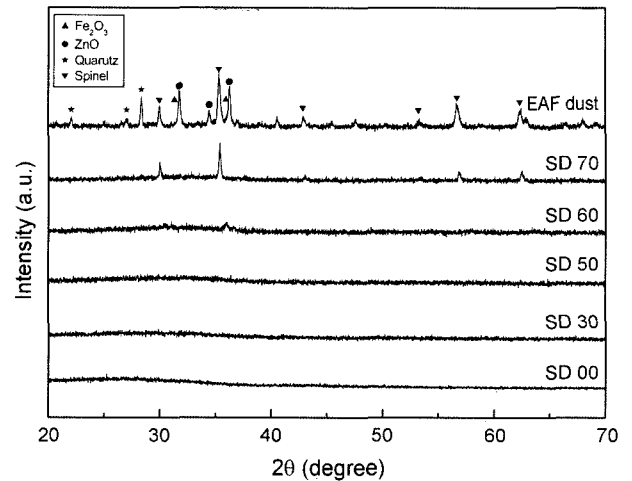
SD-60 시편은 모든 시편 중에서 Fe 및 Zn의 용출량이 가장 많았다. SD-60의 R=3.54로서 SD-50 보다 구조가 약하며 따라서 중금속을 속박하는 능력이 적어 용출량이 많은 것으로 생각된다. SD-70 시편은 SD-60과 비교하여 Pb 용출량은 증가하는 반면에, Fe와 Zn의 용출량은 오히려 감소한다. Dust 첨가량이 증가함에도 Fe 및 Zn의 용출량이 감소한 이유는 결정상 생성에 관련이 있다.

소량의 Zn과 Fe 이온이 유리 망목구조에 속박되어 있으면 안정한 상태이지만, 과도한 량일 경우, 망목구조가 약화되어 용출이 쉽게 일어날 수 있다. 그러나 SD-70의 경우처럼, Zn과 Fe 이온이 망목구조에 속박되지 않고, spinel과 같은 결정상을 생성하게 되면, Zn과 Fe 이온의 용출 거동은 유리 망목구조의 특성보다 생성된 결정상의 화학적 내구성에 의존하는 것으로 판단된다. SD-70의 XRD 결과(Fig. 1) spinel상이 생성되었음을 알 수 있다. Spinel 결정상은 약산성 용액에 대해 잘 녹지 않으므로<sup>11)</sup> SD-70의 용출량이 SD-60보다 낮았던 것으로 보인다. 그러므로 열처리를 통해 spinel 결정상을 증가시킨다면 화학적내구성이 더 좋아질 것으로 사료된다.

또한, SD-70의 화학적 내구성이 SD-60 보다 높다는 것은 TCLP 실험 후 용액의 pH를 측정하여 알 수 있다 (Table 4). TCLP 실험에 사용되는 용액의 초기 pH=2.84 인데 실험 후 용액의 pH는 모든 시편의 경우 증가하였다. 이는 유리망목구조에 속박되어 있던 중금속 이온들이 용출되어 용액 내 H<sup>+</sup> 이온과 교환됨으로서 용액의 pH가 증가하였기 때문이다.<sup>12)</sup> 그런데 SD-70의 경우 SD-60 보다 pH가 낮았으며 이는 중금속 용출이 SD-60 보다 낮았음을 나타낸다.

**Table 4.** The pH of Solution after TCLP. The Initial pH of TCLP Solution = 2.84

Specimen ID	SD-00	SD-30	SD-50	SD-60	SD-70	EAF dust
pH	2.92	3.42	4.20	4.94	4.26	6.36

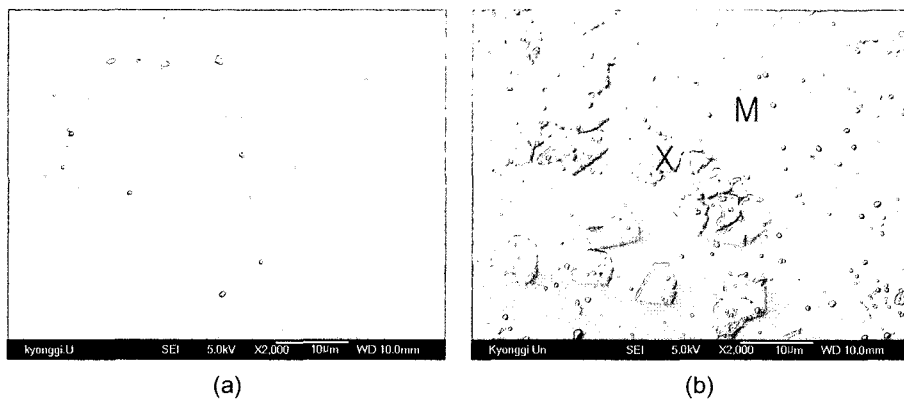


**Fig. 1.** XRD data of the silicate glass containing various EAF dust content.

**3.2. 결정상 및 구조 분석**

유리프리트에 더스트를 0~100 wt% 첨가하여 제조한 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. EAF dust, 즉 SD-100 시편을 보면 주상은 spinel 구조인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite)와 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(franklinite)이며 ZnO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 함께 존재한다. 더스트 첨가량이 0~50 wt%까지의 시편들은 전형적인 비정질 패턴을 나타낸다. SD-60 시편에서는 약한 결정피크가 생성되었으나 정확히 어떤 종류의 상인지는 판별할 수 없었고 SD-70 시편에서는 spinel 결정피크가 확연히 나타났다.

XRD 결과에서 비정질로 판명되었던 SD-50 시편과 spinel 결정상이 검출되었던 SD-70 시편의 미세구조를 SEM으로



**Fig. 2.** Microstructure of the silicate glass containing EAF dust of (a) 50 wt% and (b) 70 wt% observed by SEM.

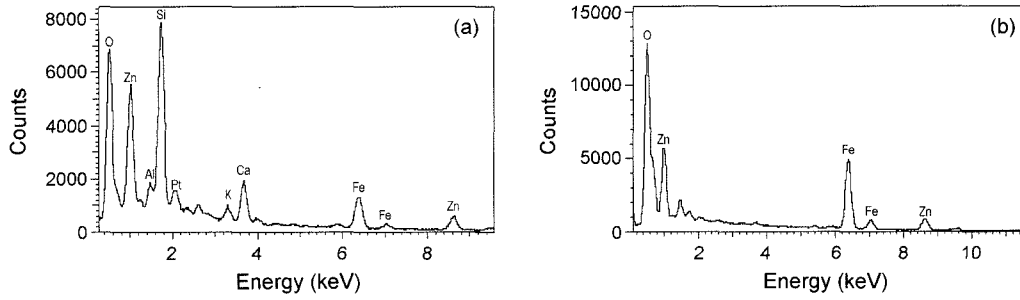


Fig. 3. EDS data of SD70 of (a) glass matrix M and (b) crystal X captured from Fig. 2(b).

관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. SD-50시편 (a)에서는 결정상이 관찰되지 않았으나, SD-70시편 (b)은 matrix 내에 결정상이 존재한다. Fig. 2(b)의 matrix 부분(M)과 결정상 부분(X)에 대해 EDS 분석을 행하여 각각 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 3(a) 결과를 보면 matrix 부분은 Si가 주 성분이고 Zn, Ca, Fe 등이 포함되어 있으므로 Si-O 망목구조 내에 수식이온들이 속박된 유리상으로 판단된다. 한편 Fig. 3(b)에는 Si 성분은 없으며 Zn와 Fe이 주성분인 것으로 보아 spinel 결정상임을 알 수 있다.

유리내 비가교 산소 증가는 망목구조를 약화시켜 중금속 용출을 증가시킨다. 이러한 경향은 FR-IR 분석으로 규명이 가능하다. 규산염계 유리 프리트에 더스트를 첨가하여 제조한 시편들의 FT-IR 분석 스펙트럼 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Table 5에는 본 연구와 관련된 원자 결합 간 진동의 FT-IR 피크위치를 나타내었다. 주 피크인  $1000\text{ cm}^{-1}$

Table 5. FT-IR Peak Positions in Silicate Glass ( $\text{cm}^{-1}$ )

Vibration of bonds	Range of wave number
Si-O-Si bending vibration	460-480
Nonbridging oxygen in silicate glass	960
Bridging oxygen in silicate glass	1050-1060

부근의 강한 흡수 피크는  $960\text{ cm}^{-1}$ 의 비가교 산소 진동과  $1050-1060\text{ cm}^{-1}$ 의 가교 산소 진동 피크가 혼합되어 나타난 것이며 또한  $460-472\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수피크는 Si-O-Si의 굽힘 진동에 의한 것이다.<sup>13-15)</sup>

더스트 조성성분들이 대부분 유리의 수식제 역할을 하기 때문에 규산염계 유리에 더스트를 첨가하면 Si-O-Si의 결합이 끊어지고 비가교 산소가 증가하게 되므로  $1050-1060\text{ cm}^{-1}$ 의 가교 산소 진동 피크가 약해지고  $960\text{ cm}^{-1}$ 의 비가교 산소 진동이 강해지면서 그 2개의 modes가 합쳐진 약  $1000\text{ cm}^{-1}$  부근의 피크 위치가 저파수 쪽으로 이동한다. 결국 더스트 첨가량이 0~60 wt% 범위로 증가되면 중금속 용출량이 증가된 이유는 비가교 산소의 증가 때문임을 알 수 있다.

TCLP 실험 후의 시편들의 표면 미세구조를 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. SD-30 시편까지는 유리의 망목구조가 안정하여 산 용액에 대해서 큰 영향을 받지 않았지만, SD-50 시편(d)과 SD-60 시편(e)에서는 flaking 현상이 일어난다. SD-60 시편에서는 flaking 현상과 동시에 결정입자들이 matrix 내에 분포돼 있는 것을 볼 수 있고, 그 결정들은 TCLP 용액에 침식되지 않았음을 확인할 수 있다. SD-70 시편은 대부분 결정입자들로 이루어져 있고 SD-60 시편에 비해서 미세한 flaking 현상을 볼 수 있다.

4. 결 론

규산염계 유리 프리트에 EAF dust를 첨가하였을 때 중금속 용출실험 결과를 생성된 결정상과 유리망목구조의 변화를 연관시켜서 고찰하였다. 더스트가 30 wt%까지 첨가된 시편은 oxygen/network former ratio,  $R=2-3$ 을 갖고

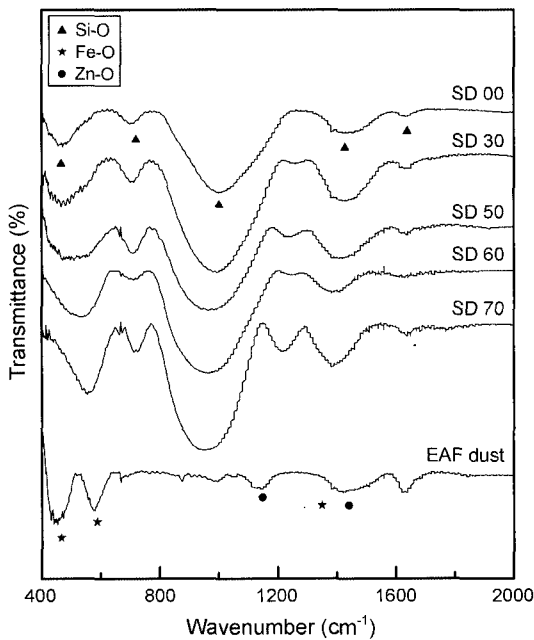
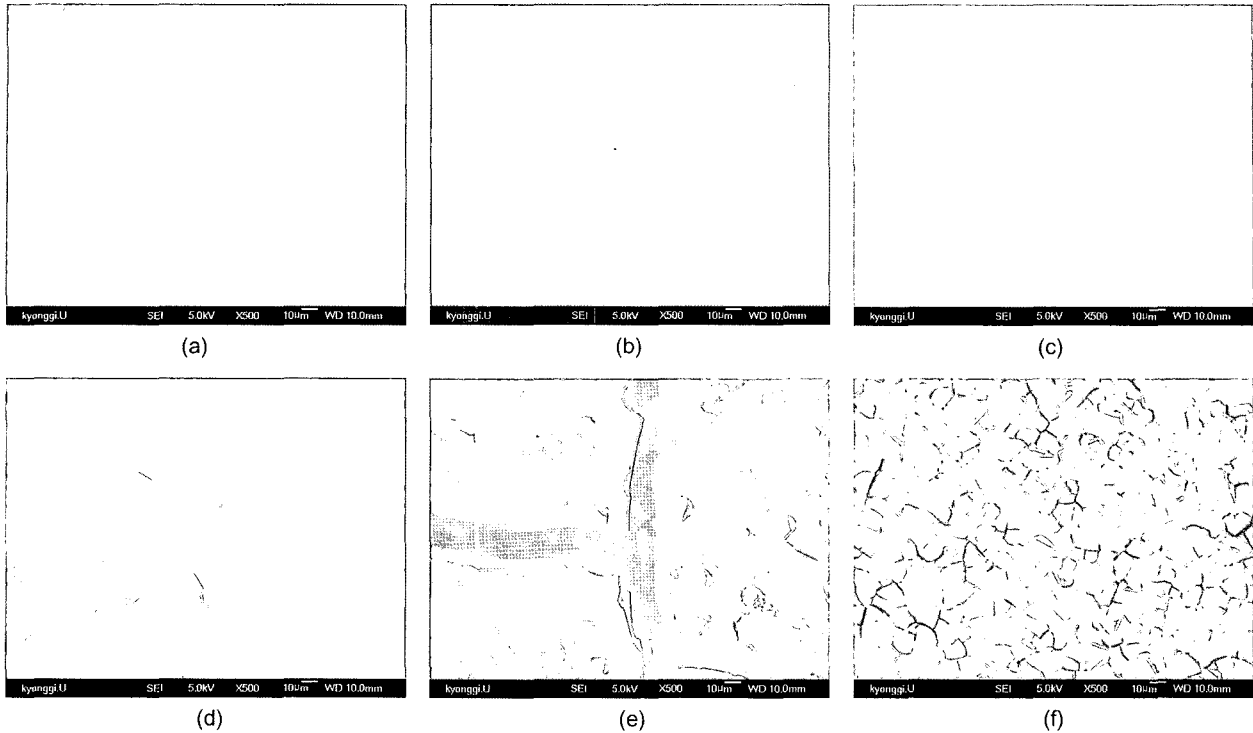


Fig. 4. FT-IR spectra of the silicate glass containing various EAF dust content.



**Fig. 5.** Microstructure of free surface after TCLP experiment for the silicate glass containing various EAF dust content observed by SEM; (a) SD00, (b) SD10, (c) SD30, (d) SD50, (e) SD60, and (f) SD70.

전형적인 비정질의 X-ray 회절 패턴을 보이며 안정한 유리 망목구조를 갖는다. 그러므로 첨가된 중금속 성분들은 이 구조내에 갇혀서 TCLP 용액에 의한 용출이 억제되었다. 하지만 더스트 첨가량이 50~60 wt%인 시편의 경우, XRD 결과에서 비정질의 회절패턴을 보였지만, R 값은 3 이상이어서 그 망목구조의 연결성은 매우 낮을 것으로 예상되며, 그 결과 중금속 용출량이 더스트 첨가량 30 wt% 시편에 비해 매우 높았다. 유리에 EAF dust 첨가량이 증가하면 유리구조내 Si-O-Si 대칭성이 감소되고 비가교 산소가 증가됨을 FT-IR 결과로부터 확인하였고 이러한 유리 구조 약화는 화학적 내구성 감소의 원인이 되므로 더스트 첨가량이 증가하면 중금속 용출량도 함께 증가하는 TCLP 결과를 설명할 수 있었다. 더스트 첨가량이 70 wt%인 시편의 경우 Zn 및 Fe 이온들이 망목구조에 속박되지 않고 spinel 결정상을 생성하였고 중금속 용출량이 더스트가 60 wt% 포함된 시편보다 낮게 나타남으로서 유리내 spinel 결정상이 생성되면 시편의 중금속 용출량을 억제하는데 기여하는 것으로 나타났다.

#### Acknowledgment

본 연구는 21C 프런티어사업, 산업폐기물 재활용기술 개발사업단의 연구비(2D-A-1-1) 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

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** 485-90 (2002).
2. F. P. Glasser, "Properties of Cement Waste Composites," *Waste Management*, **16** [1-3] 159-68 (1996).
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(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 663-68 (2002).
4. S. W. Bae, S. Y. Han, B. J. Lee, and Y. B. Kwon, "Characteristics of Cement Based Solidification Process for Municipal Solid Waste Incineration Plant Fly Ash," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **16** [1] 67-72 (1999).
5. P. Pisciella, S. Crisucci, A. Karamanov, and M. Pelino, "Chemical Durability of Glasses Obtained by Vitrification of Industrial Wastes," *Waste Management*, **21** 1-9 (2001).
6. S. A. Mikhail, A. M. Turcotte, and J. Aota, "Thermoanalytical Study of EAF Dust and Its Vitrification Product," *Thermochimica Acta*, **287** 71-9 (1996).
7. J. M. Rincon, M. Romero, and A. R. Boccaccini, "Microstructural Characterization of a Glass and Glass-Ceramic Obtained from Municipal Incinerator Fly Ash," *J. Mater. Sci.*, **34** 4413-23 (1999).
8. T. W. Cheng, "Effect of Additional Materials on the Properties of Glass-Ceramic Produced from Incinerator Fly Ashes," *Chemosphere*, **56** 127-31 (2004).
9. US Environmental Protection Agency, Toxicity Character-

- ization Leaching Procedure (TCLP), 40 CFR 268, Appendix, US Federal Register.
10. Y. Masauki, "Glasses(*in Korean*)," Translated to Korean by W. H. Kang, *et al.*, pp. 60-61, Chungmoongak, Korea (2002).
  11. E. B. Wilson, Jr., "Hanbook of Chemistry and Physics 74th Edition," pp. 4-112, CRC Press, USA (1993).
  12. D. E. Clark, C. G. Pantano Jr., and L. L. Hench, "Corrosion of Glass," pp. 2, Published by Books for Industry and the Glass Industry, NY (1979).
  13. Y. I. Jialing, "Further Studies on the IR Spectra of Silicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **84** 114-19 (1986).
  14. C. M. Whang, J. Lee, and I. K Bae, "Structural Analysis of Na<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System Glasses by FT-IR and Raman Spectroscopy(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [1] 27-34 (1988).
  15. G. H. Lim, C. M. Whang, and C. Y. Kim, "Investigation on Structural and Physical Properties of Bioglasses with Various P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Content(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [4] 559-67 (1989).