

Characterization of colloid/interface properties between clay and EAF dust

Jee-Young Lee[†], Ki-Gang Lee, Yootaek Kim, Seunggu Kang and Jung-Hwan Kim

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

(Received December 26, 2005)

(Accepted January 11, 2006)

Abstract The leaching behavior of heavy metal ions with pH and colloid/interface property was analyzed by ICP and SEM. The heavy metals in EAF dust are 'amphoteric metal' and the heavy metal ions leached a little at pH 10. And the leaching concentrations of heavy metals at pH 12 were higher than the that at pH 8. The leaching concentrations of heavy metal ion were decreased with adding the clay to the EAF dust. Especially, the leaching concentrations of heavy metal ion were effectively decreased at pH 12. The observation of colloid/interface properties shows that the soluble silicon hydroxide from clay at pH 12 was precipitated at the surface of the heavy metal and clay particles. This silicon hydroxide precipitates were named the PSHP. The leaching concentrations of heavy metal ion were effectively decreased by the formation of PSHP when adding the clay to the EAF dust and controlling the pH of the slurry at 12.

Key words Colloid/interface property, Heavy metal, Sedimentation height, PSHP

점토와 전기로 제강분진의 콜로이드/계면 특성 분석

이지영[†], 이기강, 김유택, 강승구, 김정환

경기대학교 재료공학과, 수원, 443-760

(2005년 12월 26일 접수)

(2006년 1월 11일 심사완료)

요약 중금속 이온의 용출거동은 콜로이드/계면 성질에 의존하는데, 이를 알아보기 위해 ICP와 SEM 분석을 하였다. 전기로 제강분진에 포함된 중금속은 '양쪽성 금속'으로 pH 10에서 중금속이 가장 적게 용출되는 것을 알 수 있었고, pH 8 보다 pH 12에서 중금속 이온이 상당량 용출되어 나왔다. 그리고 전기로 제강분진에 점토를 첨가함으로써 중금속 이온의 용출이 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히 pH 12의 경우에 pH 8에 비해서 중금속 이온의 용출이 큰 폭으로 감소하였으며, 콜로이드/계면 성질 관찰 결과, 점토의 경우 pH 12에서 점토에서 녹아나온 Si 수화물이 점토 입자표면을 둘러싸고 있음을 관찰할 수 있었다. 전기로 제강분진과 점토의 혼합슬러리에서 pH 8의 경우보다 pH 12에서 중금속 이온의 농도가 크게 감소한 것은 PSHP의 형성에 의한 것으로 사료된다.

1. 서 론

전기로 제강분진은 고철을 용해시켜 제강하는 과정 중 발생하게 되는 분진으로 용융공정 시 장입 고철 무게의 약 1.5 wt% 정도가 발생하고, 연간 30만 톤이 발생한다. 그리고 약 30만 ppm의 다량의 Pb, Zn, Cd 등과 같은 인체에 유해한 중금속 물질들이 함유되어 있는 지정폐기물로서 분진의 매립 또는 폐기처분 시 중금속들이 외부로 용출되어 지하수나 주변의 환경을 크게 오염시킬 우려가 높기 때문에 최근 들어 큰 문제가 되고 있다. 이런

환경에 대한 높은 유해성 때문에 전기로 제강분진은 국내에서 지정폐기물로 분류되어 적절한 처리절차 후 폐기처분되도록 법적으로 규정하고 있다[1].

전기로 제강분진을 재활용하는 방법은 분진 중에 포함되어 있는 유가자원을 회수하여 재활용하는 방법과 회수하지 않고 재활용 하는 방법이 있다. 전기로 제강분진으로부터 유가자원을 회수하는 방법은 경제적 측면에서 볼 때 유가금속 함량이 높은 경우에 선택할 수 있으며 전기로 제강분진의 경우 Zn 함량이 최소한 15% 이상은 되어야 한다고 알려져 있다. 유가금속을 회수하는 방법으로는 습식법과 건식법으로 나눌 수 있는데 습식법의 경우 황화배소 또는 염화배소 후 침출하는 방법 등이 있으며 건식법의 경우 주로 환원, 휘발의 원리를 이용한 Waelz 법과 플라즈마법이 있다[2]. 그리고 유가자원을 회수하지

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9762

Fax: +82-31-244-5012

E-mail: gglee@kyonggi.ac.kr

않고 안정화하는 방법으로는 제올라이트 등을 사용하여 이온 교환 특성에 의해 중금속을 제거하거나 적니를 중금속 흡착제로 사용하여 중금속을 제거하는 방법, 점토를 화학적 고정제로 이용하여 중금속을 고정화 시키는 방법, 그리고 Ferrox 공정을 이용하여 중금속을 흡착시키는 방법 등이 있다[3-6].

이제까지 중금속 이온의 흡착 및 이온 교환에 대한 연구가 중점적으로 이루어져왔고 중금속 안정화에 대한 연구는 중금속 이온의 흡착이나 이온 교환에 의해 제거되는 것으로 알려져 있지만 300,000 ppm의 다량의 중금속이 존재하는 전기로 제강분진에서는 이러한 공정은 효율이 떨어져 처리비용의 증가와 오염물질의 발생이 우려된다. 그러나 중금속 입자들의 계면화학적 변수 조절을 통하여 효과적으로 중금속 이온이 용출을 조절할 수 있다. 본 연구에서는 전기로 제강분진과 점토의 용출거동을 분석하였고, 이에 따른 슬러리의 pH 조절을 통해 콜로이드/계면 성질을 분석함으로써 중금속 이온의 농도 감소와의 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. pH에 따른 중금속 이온의 용출거동 실험

2.1.1. 전기로 제강분진

전기로 제강분진 내에 존재하는 중금속 이온의 pH에 따른 용출거동을 분석하였다. Table 1에 나타난 전기로 제강분진(D사)을 고액비 1:50으로 1시간 동안 자석식 교반기에서 습식혼합 하였다. 이때 pH는 acetic acid와

1 N의 NaOH를 사용하여 4, 6, 8, 10, 12로 조절하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 1 μm 의 여과지에 거른 후 중금속이 용출된 용액을 ICP-AES(ICP-1000IV, Shimadzu, Japan) 분석을 하였다[7].

2.1.2. 전기로 제강분진-점토

전기로 제강분진에 적점토(C사)를 첨가한 뒤 pH에 따른 중금속 이온의 용출거동을 분석하였다. 전기로 제강분진 대 점토 비를 40:60, 80:20으로 하여 고액비 1:2로 1시간 동안 자석식 교반기에서 습식혼합을 하였다. 이 때 pH는 1 N의 NaOH를 사용하여 8, 10, 12로 조절하였다. 이렇게 제조한 슬러리는 5 μm 의 여과지로 걸러낸다. 여액은 ICP-AES(ICP-1000IV, Shimadzu, Japan) 분석을 하였다.

2.2. 콜로이드/계면 성질 분석

Table 1에 나타난 건조된 적점토(C사)와 전기로 제강분진(D사)을 사용하여 콜로이드/계면 특성을 분석하기 위해 침강높이실험을 하였다. 시료의 슬러리 제조를 위해 점토에 전기로 제강분진의 함량을 0, 20, 40, 60, 80, 100 wt%씩 첨가하고 고액비를 1:2로 하여 1시간 동안 자석식 교반기에서 습식 혼합하였다. 습식 혼합을 시작한 15분 뒤 1 N의 NaOH를 이용하여 pH를 8, 10, 12로 조절하였다. 그리고 이렇게 제조된 슬러리를 메스실린더에서 3일 동안 침강시키면서 높이를 관찰하였다. 이 때, 가라앉은 입자를 높이별로 채취하여 SEM(FESEM, field emission scanning electron microscope; JEOL JSM-6500F) 및 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer; OXFORD7557) 분석을 하였다.

Table 1
Chemical compositions of clay and EAF dust

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

3. 결과 및 고찰

3.1. pH에 따른 중금속 이온의 용출거동

3.1.1. 전기로 제강분진

전기로 제강분진 내에 존재하는 중금속 이온의 pH에 따른 용출거동을 알아보려고 실험한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그래프를 보면 Zn과 Pb의 경우, 산성영역에서 급격한 용출을 보였고 pH 10에서는 용출이 거의 없었으며 pH 12에서 다시 용출되기 시작했다. Cr의 경우, 마찬가지로 산성영역에서는 큰 용출을 보였고 pH 6~8에서는 거의 용출되지 않았으나 pH 10 이상의 영역에서 다시 용출되는 것을 볼 수 있었다. 마지막으로 Cd의 경우, 산성영역에서 알칼리영역으로 갈수록 용출량이 대폭 감소하는 것을 알 수 있다.

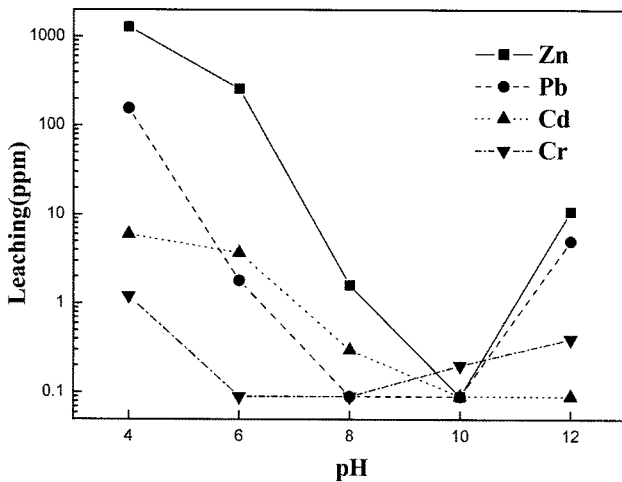


Fig. 1. Leaching concentrations of heavy metals in EAF dust with various pH.

이러한 결과로 보았을 때, 전기로 제강분진은 Zn과 Pb이 다른 중금속에 비해 상당히 많은 양이 용출되어 나오는 것을 알 수 있었고 중금속 이온은 산성영역으로 갈수록 급격한 용출 거동을 나타내며 알칼리영역에서도 산성영역에 비해 작지만 중금속 이온의 용출을 볼 수 있었다. 또한 대부분의 중금속 이온은 pH 10에서 거의 용출되지 않는 것을 알 수 있었다. 이렇게 전 pH 영역에서 중금속 이온이 용출되지만 pH 10에서 가장 적게 용출되는 이유는 Zn, Pb 등의 중금속이 '양쪽성 금속'이기 때문이다. 이 '양쪽성 금속'은 중금속이 가장 적게 용출되는 pH를 기준으로 pH가 낮아지고 높아짐에 따라 용출량이 증가하는 금속을 말한다[7, 8].

이처럼 산성영역에서는 중금속 이온이 많이 녹아나와 전해질의 농도가 매우 높아져 전기이중층이 축소되어 응집이 발생하게 되고 따라서 제타포텐셜에 의한 정전기적 반발력보다 전해질의 농도가 지배하는 조건이므로 중금속 이온 농도가 상대적으로 작은 알칼리영역인 pH 8~12에서 이온교환능과 흡착의 성질을 이용하여 중금속 이온 농도 감소에 이용되는 점토를 전기로 제강분진에 혼합하여 pH 변화에 따른 점토-전기로 제강분진계의 계면화학적 성질이 중금속 이온 농도 감소에 미치는 영향을 관찰하였다.

3.1.2. 전기로 제강분진-점토

점토에 전기로 제강분진을 40, 80 wt%를 첨가하였을 때 pH에 따른 Zn과 Pb의 용출거동을 분석하였다. Table 2를 보면, pH 8~12에서 전기로 제강분진이 100 wt%일 때(Fig. 1) 보다 전체적으로 중금속 용출량이 대폭 감소한 것을 알 수 있었다. 그리고 전기로 제강분진을 40 wt%를 첨가한 후 습식혼합한 여액에서는 Zn과 Pb가 용출되어 나오지 않았고, 80 wt% 전기로 제강분진, pH 8

Table 2

Leaching concentrations of heavy metals in the EAF dust-clay slurry with pH

	Zn (ppm)			Pb (ppm)		
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 8	pH 10	pH 12
Dust 100 wt%	40	nd	270	nd	nd	125
Dust 80 wt% *	32	nd	216	nd	nd	100
Dust 80 wt% + Clay 20 wt% ⁶	nd	nd	0.21	nd	nd	nd
Dust 40 wt% *	16	nd	108	nd	nd	50
Dust 40 wt% + Clay 60 wt% ^{0.93}	nd	nd	0.13	nd	nd	nd

* : Calculated value, nd : not detect.

의 조건에서만 Zn이 3.5급수 기준치인 5 ppm 이상인 6 ppm이 나왔다. 또한, pH 10에서는 전기로 제강분진을 100 wt%로 실험한 결과와 마찬가지로 Zn과 Pb 모두 용출되어 나오지 않은 것을 확인할 수 있었다.

그리고 전기로 제강분진만으로 실험한 결과, Zn의 경우 pH 12에서 pH 8보다 6~7배 정도 더 용출되었다. 하지만 점토를 첨가해 주면서 첨가하지 않은 결과와 대조적으로 pH 12보다 pH 8에서 7~28배 정도 더 많은 용출을 보였으며, Pb의 경우도 마찬가지로 전기로 제강분진만으로 실험한 것 보다 점토를 첨가해줌으로써 Pb의 용출량이 감소하였고, 특히 pH 8로 조절한 것보다 pH 12로 조절하여 습식혼합한 여액에서 용출량이 더 효과적으로 감소한 것을 알 수 있었다.

이 결과 전기로 제강분진에 점토를 첨가하고 pH 12로 습식혼합한 여액이 pH 8로 조절한 여액에 비해 더 큰 폭으로 중금속 이온의 용출량이 감소한 것을 알 수 있었다.

3.2. 콜로이드/계면 성질

전기로 제강분진에 점토를 첨가하고 pH 12로 조절함으로써 중금속 이온의 농도가 큰 폭으로 감소하였는데, 이렇게 전기로 제강분진과 점토의 콜로이드/계면 성질이 달라짐에 따라 중금속 이온 농도가 감소한 이유를 분석하기 위하여 점토-전기로 제강분진 슬립의 침강높이 실험을 하였다. 우선 점토만을 가지고 pH에 따른 침강높이 실험을 하였을 때의 침강높이를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 나타난 것처럼 pH 8에서는 시간이 지날수록 침강높이가 낮아지는 것을 알 수 있는데 이는 점토입자들이 응집되어 응집체를 형성하면서 가라앉아 초기 침강높이가 높으나 시간이 지남에 따라 응집체들이 점차 가라앉아 침강높이가 낮아지는 현상이라고 할 수 있다. 반면에 pH 10과 pH 12에서는 시간이 지날수록 침강높이가 높아졌는데 이는 콜로이드 성질을 가지는 미세한 점토입자의 분산으로 큰 입자들만이 먼저 가라앉기 때문에 초기 침강높이는 낮았으나 시간이 지나면서 분산되었던

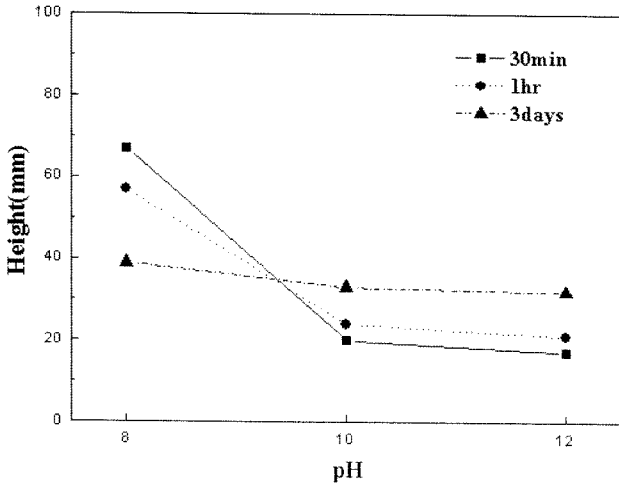


Fig. 2. Sedimentation heights of clay slip with pH.

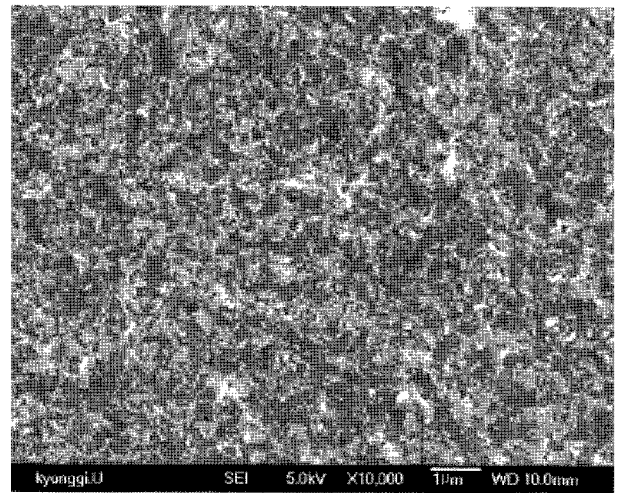


Fig. 4. Micrographs of SEM for the particles in the supernatant of clay slip at pH 12.

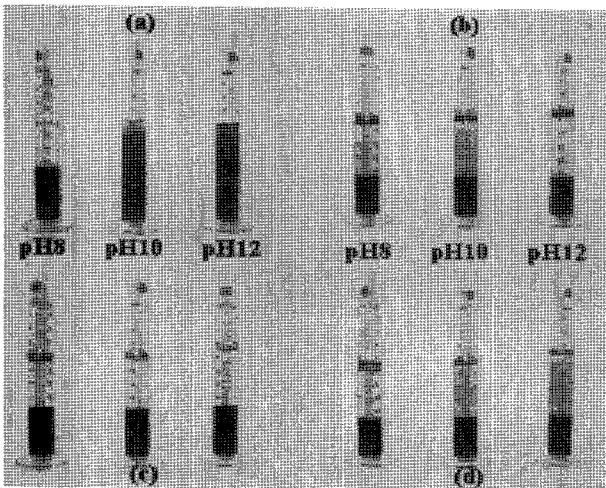


Fig. 3. Photographs of sedimentation with pH. (a) clay 100 wt%, (b) dust 100 wt%, (c) dust 40 wt%, (d) dust 80 wt%.

미세한 입자들이 서서히 가라앉게 되면서 침강높이가 높아진 것으로 사료된다.

Fig. 3(a)는 점토 100 wt%로 침강실험한 사진이다. pH 8의 경우, 상등액이 투명한 것으로 보아 점토입자들의 응집으로 인하여 분산된 콜로이드 입자의 관찰이 불가능했고, pH 10, 12의 경우 상등액이 황토빛의 불투명한 상태이며, 이는 미세한 점토입자의 분산에 기인한 상태이며 이 상등액을 채취하여 SEM 관찰한 결과 수십~수백 나노미터 크기의 점토입자가 관찰되었다(Fig. 4).

Fig. 5는 점토를 pH 12 조건에서 침강시킨 뒤 침강체의 표면부위를 채취하여 SEM/EDS 분석한 결과이다. 침강체의 표면부위는 수 마이크로 크기의 점토입자들(Fig. 5(B))과 입자들을 연결시키는 막(Fig. 5(A))의 형상을 보이는데 이를 EDS 분석하여 보면 (A)부분이 (B)부분보다 Si가 월등히 많은 것을 알 수 있었다. 이는 Lee[9] 등이 플라이트의 계면성질에서 발표한 Si 수산화물(poly silicon hydroxo precipitate, 이하 PSHP)과 일치하는 결과로서, 점토를 구성하는 Si-사면체 중의 SiO₂가 pH 12에서 물에 용해되어 Si 수화물을 형성하고 이 Si 수화물들은 다

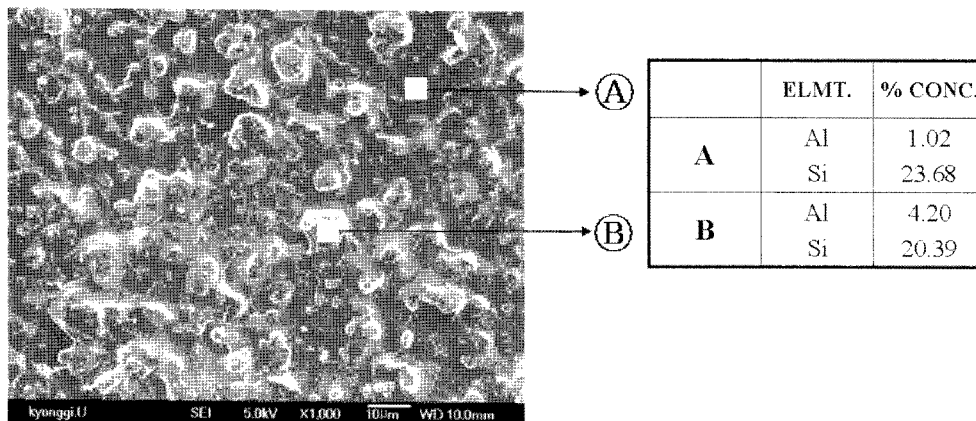


Fig. 5. Micrographs of SEM and EDS for the surface region of sediment of clay slip at pH 12.

시 점토입자에 흡착하여 형성된 것이다. 따라서 pH 12에서 콜로이드의 점토입자들은 PSHP와 서로 연결된 구조를 보이게 되며 Fig. 5과 같은 미세구조를 갖게 된다 [10, 11].

Fig. 3(b)은 전기로 제강분진 100 wt%로 침강실험한 사진이다. 전기로 제강분진의 경우 pH에 따른 침강높이 변화가 없었는데 이것은 전기로 제강분진 내에 다량의 전해질(Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- 등)을 함유하고 표면의 수화반응이 크며 비중 자체가 매우 커 쉽게 응집체를 형성하였기 때문이다. 이렇게 침강시킨 입자를 채취하여 건조시킨 뒤 10000배 이미지로 SEM 분석한 결과 수십~수백 나노미터 크기의 구형의 중금속 입자들을 볼 수 있었다(Fig. 6).

Fig. 3(c, d)는 점토에 전기로 제강분진을 40, 80 wt% 첨가시켜 침강높이실험한 사진이다. pH에 따른 침강높이의 변화는 관찰할 수 없었으며 이는 전기로 제강분진에 함유된 다량의 전해질에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 전기로 제강분진이 적게 첨가될수록 점토에서 보이는 계면화학적 성질을 보이게 되는데 특히 pH 12로 조절한 것에서 분산된 점토 콜로이드로 인해 용액이 노란 빛을 띠는 것을 볼 수 있었다. 그리고 전기로 제강분진

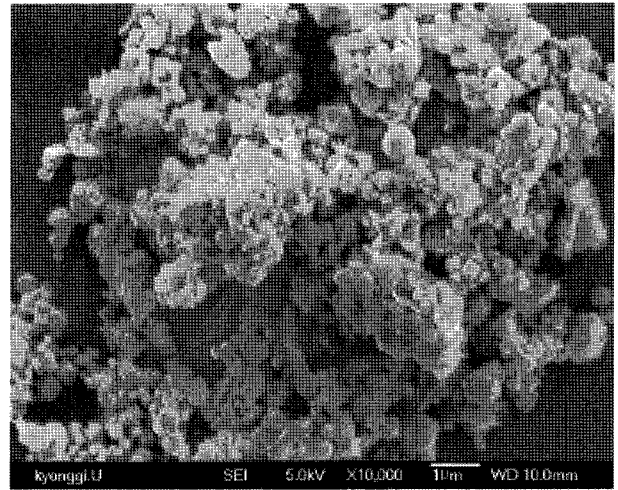


Fig. 6. Micrographs of SEM for EAF dust particles.

을 40 wt%를 첨가시켜 침강시킨 입자를 pH별로 채취하여 건조시킨 뒤 SEM 분석을 하였다. pH 8의 경우(Fig. 7(a, b)), 점토 및 중금속 입자들이 응집/흡착되어 있는 것을 알 수 있었다. Fig. 8은 점토와 ZnO의 제타포텐셜 그래프이다. 전기로 제강분진 내에 다량 포함되어 있는 ZnO의 제타포텐셜을 대상으로 점토의 제타포텐셜과 비교

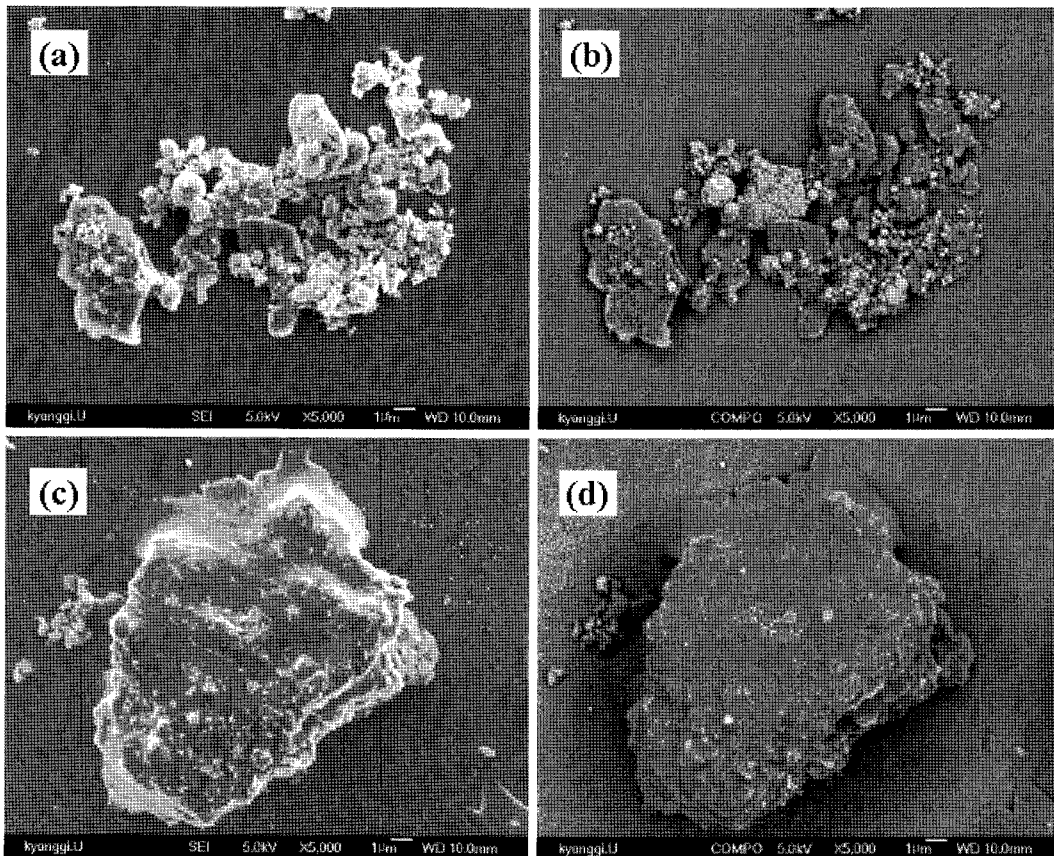


Fig. 7. Micrographs of SEM for the particles of 40 wt% EAF dust-60 wt% Clay. (a) pH 8-SEI, (b) pH 8-RBEI, (c) pH 12-SEI, (d) pH 12-RBEI.

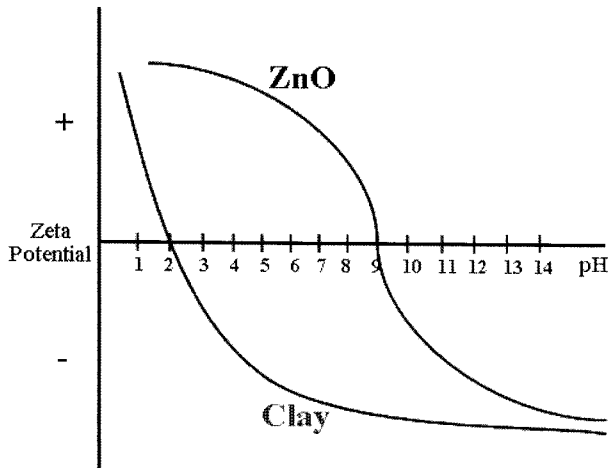


Fig. 8. Schematic representation of Zeta potential of Clay and ZnO with pH.

해 보면 다음과 같다. pH 8에서는 ZnO 입자는 (+)charge를 띠고 점토 입자는 (-)charge를 띠는 것을 알 수 있다. 이런 이유로 pH 8에서는 점토와 중금속 이온들이 흡착되면서 점토의 경우와 마찬가지로 응집체를 형성하여 중금속 이온 농도를 감소시킨 것으로 생각된다[12, 13]. pH 12의 경우(Fig. 7(c, d))는 PSHP가 재흡착 하여 점토 및 중금속 입자를 덮고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 Campbell[10]나 Yates[11]에 의하면 PSHP가 전기로 제강분진에 용출된 중금속 이온과 착이온을 형성해 킬레이트 화합물을 형성하거나 중금속 입자에 얇은 막을 형성하여 불용성염을 형성한다는 것과 잘 일치하며, 따라서 중금속 이온 농도가 급격한 감소를 보인다고 사료된다.

4. 결 론

전기로 제강분진과 전기로 제강분진에 점토를 첨가하였을 때의 중금속 이온의 용출거동을 분석하였고, 이에 따른 콜로이드/계면 성질을 알아보았다.

전기로 제강분진에 포함된 중금속은 ‘양쪽성 금속’으로 pH 10에서 중금속이 가장 적게 용출되는 것을 알 수 있었고, pH 8보다 pH 12에서 Zn의 경우 6~7배, Pb의 경우 약 50~100배 이상 더 용출되어 나왔다. 그리고 전기로 제강분진에 점토를 첨가함으로써 중금속 이온의 용출이 감소하는 것을 알 수 있었고 특히 pH 8에서 보다 pH 12에서 중금속 이온의 용출 큰 폭으로 감소한 것을 알 수 있었다. 그리고 콜로이드/계면 성질 관찰 결과, 점토에서 pH 10과 12로 조절하였을 때, 점토에서 녹아나온 Si 수화물이 점토 입자에 재흡착하여 형성한 PSHP

를 관찰할 수 있었다. 이 PSHP의 영향으로 pH에 따른 전기로 제강분진과 점토 슬러리에서의 중금속 이온의 농도는 pH 8보다 pH 12에서 더 효과적으로 감소한 것으로 사료된다.

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).
- [2] 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.
- [3] K.S. Choi, “Removal of heavy metal ions from wastewater by ion exchange”, *J. of KSEE* 10(2) (1988) 25.
- [4] 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.
- [5] Bae Hae R. and Cho Soon H., “Colidification of heavy metal wastes using clay”, *J. of KSEE* 14(3) (1992) 233.
- [6] 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.
- [7] Y.-S. Shim, S.-W. Rhee and W.-K. Lee, “Comparison of leaching characteristics of heavy metals from bottom and fly ashes in Korea and Japan”, *Waste Management* 25(5) (2005) 473.
- [8] Constantino F. Pereira, Miguel Rodriguez-Pinero and Jose Vale, “Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash Analysis of the stabilization process”, *J. of Hazardous Materials* B82 (2001) 183.
- [9] H.N. Cheong, K.G. Lee and H.M. Jang, “Effects of colloid/interface variables on slip properties and densification behaviors of mullite”, *Ceramic Transactions* 12 (1990) 395.
- [10] L.E. Campbell, U.S. Pat. 3,715,224. Corning Glass Works (1973).
- [11] P.C. Yates. U.S. Pat. 3,637,775. Du Pont (1972).
- [12] Janes S. Reed, “Principles of ceramics Processing (Second Edition)”, John Wiley & Sons, Inc. (1995).
- [13] K.G. Lee and D.W. Kim, “Bending strength and microstructure of brick body from fly-ash and clay mixture”, *Journal of Korean Association of Crystal Growth* 3(1) (1993) 45.