

Microstructure of borosilicate glass-ceramics containing EAF dust

Y.S. Ahn, S.G. Kang*, Y.T. Kim, G.K. Lee and J.H. Kim

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

(Received December 30, 2005)

(Accepted March 2, 2006)

Abstract Glassy specimen was obtained by melting and quenching a borosilicate glass frit mixed with 10~80 wt% EAF dust. The glass transition temperature, T_g of glassy specimen was measured around 550°C from the DTA curve and the heat treatment condition to crystallize a glassy specimen was selected as 700°C/1 hr. The spinel crystal peaks were found in XRD analysis for the glass containing dust > 70 wt%. For the glass-ceramics, however, the spinel peaks in a specimen containing dust > 40 wt%, and the spinel and willemite peaks in dust > 80 wt%. The crystals of several tens of nanometer with aspect ratio of 0.7~1.0 were observed at a glassy specimen containing dust > 40 wt% by SEM which was not found by XRD analysis. For the glass-ceramics, the crystals were found in a specimen containing dust of even 10 wt% by SEM. The feature and distribution of crystals observed through the specimen for a glass-ceramics were diverse and not uniform. The crystals found in the glass-ceramics containing 70 wt% dust were hexahedral with an aspect ratio of around unity.

Key words Microstructure, Borosilicate, Glass-ceramics, EAF dust, Glass transition temperature, Crystallization, Spinel, Willemite, EDS, XRD

EAF dust가 함유된 붕규산염계 결정화 유리의 미세구조 분석

안영수, 강승구*, 김유택, 이기강, 김정환

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공, 수원, 442-760

(2005년 12월 30일 접수)

(2006년 3월 2일 심사완료)

초 록 붕규산염계 유리 프리트에 중금속이 다량 함유된 전기로 EAF dust(전기로 제강분진, 이하 더스트)를 10~80 wt% 범위로 첨가한 후 용융하여 유리 시편을 얻었다. 제조된 유리의 DTA 분석 결과로부터 유리전이온도, T_g 가 550°C 부근임을 확인하였고 이로부터 결정화에 필요한 열처리 조건을 700°C/10 hr으로 정하였다. 더스트 첨가량이 70 wt% 이상인 유리시편은 XRD 분석 결과 spinel 결정 피크만이 나타났으며, 결정화 시편의 경우, 더스트 첨가량이 40 wt% 이상부터 spinel 결정이, 80 wt%부터는 spinel과 willemite 피크가 함께 검출되었다. XRD 분석으로는 결정상이 검출되지 않았던 조성의 유리시편에서도 aspect ratio = 0.7~1.0인 수십 nm 크기의 결정상 존재가 SEM으로 확인되었고 결정화 시편에서도 더스트 함량이 10 wt%부터 결정상이 관찰되었다. 결정화 시편에서 관찰된 결정상은 그 형태와 분포가 첨가량에 따라 다양하고 비균일 하였으나 더스트 첨가량이 70 wt%인 시편에서는 aspect ratio가 1에 가까운 6면체 형상을 나타내었다.

1. 서 론

최근 산업이 다양화 되고 급속히 발전함에 따라 발생되는 폐기물의 양과 종류가 급격히 증가하고 있으며 특히 철강에 대한 수요가 증가함에 따라 관련 폐기물 또한 증가하고 있는 추세이다. 이중 EAF dust(전기로 제강분진, 이하 더스트)는 전기로에서 철을 제조하는 공정 중에 나오는 부산물로서, Fe, Zn, Pb, Cr, Cd 등 중금

속을 다량 함유하고 있는 분진이며 국내에서는 특정 폐기물로 분류되어 적절한 처리 절차 후 폐기처분 되도록 법적으로 규정하고 있다[1]. 제강분진 폐기물의 발생량은 미국의 경우 650~700 kt/year, EU의 경우 1000 kt/year 그리고 국내의 경우 약 300 kt/year 발생하고 있고[2, 3], 발생량이 점차 증가 추세에 있어 미국과 EU에서는 환경기준치를 정하여 용출량을 제한하고 있다[2, 4].

제강분진 폐기물의 처리방법은 plasma를 이용하여 고온에서 용융시켜 고형화 시키는 방법[5], 안정화처리 후 매립, 습식처리공정으로 안정화 시킨 후 점토와 혼합 소결하여 전자재를 제조하는 방법[6-8] 등이 있다. 최근에

*Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-249-9775

E-mail: sgkang@kyonggi.ac.kr

는 유리 프리트와 함께 혼합, 용융하여 유리화 시킨 후, 열처리하여 결정화 시킴으로서, 고강도의 결정화 유리 제품(glass-ceramics)을 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. Pelino는 SiO₂를 주성분으로 하는 유리에 제강 분진을 첨가한 후 열처리 하였을 때 spinel상이 생성됨을 관찰하였고[2], Cheng은 제강분진과 fly ash가 혼합된 유리를 결정화하여 akermanite, augite, donate 상 등을 관찰하였다[9]. 또한 Cheng은 더스트가 포함된 유리를 결정화시키면 중금속 용출이 감소되는데 이는 중금속 이온이 다른 이온을 대체해 유리 구조에 속박되기 때문이라고 발표하였다[10]. 기존의 발표 논문들을 정리하면 더스트를 포함한 유리 및 결정화 유리의 중금속 용출 안정성은, 유리내 생성되는 결정상의 종류, 형상, 분율 등에 의존하는 것으로 판단된다.

본 실험에서는 EAF dust를 붕규산염 유리와 함께 용융하여 유리화하고 이를 다시 열처리를 통해 결정화 시키는 과정에서, 시편의 조성 변화에 의해 생성되는 결정상 등을 확인하고 그 형상과 분포를 고찰하고자 미세구조를 관찰하여 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 EAF dust는 ZnO가 32.8 wt%, Fe₂O₃가 24.6 wt% 함유된 K사 Dust를 사용하였으며, 모 유리는 붕규산염계 조성의 프리트를 사용하였다. EAF dust와 유리 프리트의 조성을 Table 1에 나타내었다.

유리 프리트에 첨가한 EAF dust는 10~80 wt% 범위에서 10 wt% 단위로 변화시켰고 그 혼합분말을 30분 동안 분쇄 및 혼합한 후, 알루미늄 도가니(99.8% Al₂O₃)에 넣어 전기로에서 8.7°C/min 속도로 승온시켜 1300°C에서 1시간 용융한 후 흑연 몰드에 부어 급랭하였다. 결정화 유리시편은 제조된 유리를 5.8°C/min 속도로 승온시켜 700°C에서 10시간 동안 열처리하여 얻었다.

제조된 시편의 결정상 분석은 X-선 회절 분석기(D/MAX-C, Rigaku Co.)를 이용하였으며, Cu K α 선을 이용하여 5°/min 속도로 2 θ = 20~70° 범위에서 측정하였다. 유리의 열적 거동은 시편을 45 μ m 크기로 분쇄한 뒤 열시차 분석기(DTA)로 측정하였고, 시편의 미세구조 관찰은 SEM(JSM-6500F, JEOL Japan)을 이용하였다.

Table 1
Composition of EAF dust and borate glass frit (wt%)

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	PbO	SO ₃	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	49	21	18	5	3	3	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

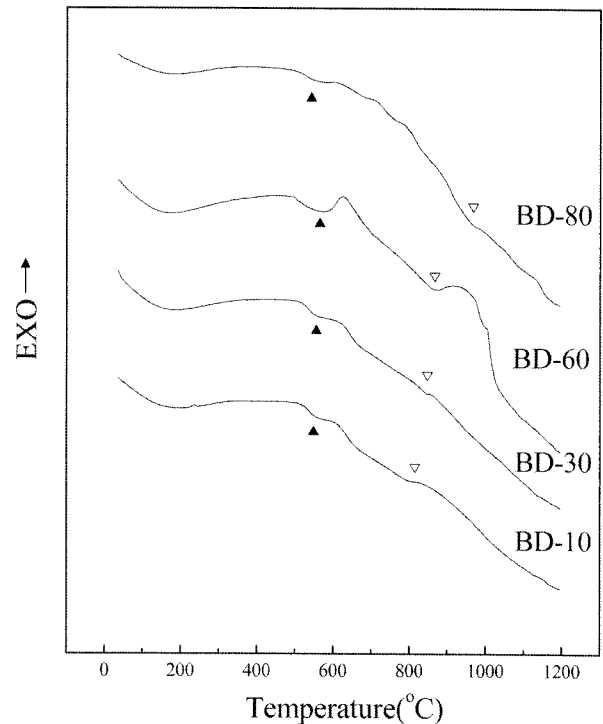


Fig. 1. DTA traces of borate glass with EAF dust (\blacktriangle = glass transition temperature, T_g and ∇ = crystallization temperature, T_c).

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 특성

유리의 열적거동을 분석한 DTA 결과를 Fig. 1에 나타내었다. DTA 곡선상에서 저온에서의 흡열피크는 유리전이 온도, T_g 를 나타낸다 [11]. 본 실험에서 제조된 유리시편의 T_g 는 500~600°C 범위에 있으며, 첨가된 더스트의 양이 증가할수록 저온으로 이동함을 알 수 있다. 일반적으로 유리 내 망목수식 산화물양이 증가하면 유리구조가 약해지면서 T_g 값이 낮아진다. 더스트에는 유리구조를 약화시키는 수식양이온들이 다량 포함되어 있으므로 유리에 더스트 첨가량을 증가시키면 T_g 값이 낮아질 것으로 예측되며 이는 Fig. 1의 DTA 결과와 일치한다. 통상 유리를 결정화 시킬 때의 열처리온도는 T_g 보다 50~100°C 높은 온도를 선택하지만[12] 본 실험에서는 결정을 충분히 생성시키기 위하여, 결정화온도를 700°C로 정하였다.

3.2. 결정상 분석

유리 프리트에 더스트를 첨가하여 제조한 유리시편과, 이를 결정화시킨 시편에 대한 XRD 분석결과를 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 유리시편의 경우 더스트 첨가량이 60 wt% 이상인 경우부터 spinel 결정상($ZnFe_2O_4$)이 관찰되었다. 더스트는 Zn와 Fe를 주 성분으로 하고 있으며, 두 성분의 결정형태는 spinel 구조의 $ZnFe_2O_4$ 또는 Fe_3O_4 로 알려져 있다[13]. 본 실험에서 제조한 유리시편은 1300°C/hr 로 용융한 것이므로, 더스트에 존재한 spinel이 1300°C 에서도 분해되지 않았음을 알 수 있다.

유리시편을 700°C/hr 조건으로 열처리하여 결정화시켰을 경우 더스트의 첨가량이 40 wt% 첨가된 시편에서

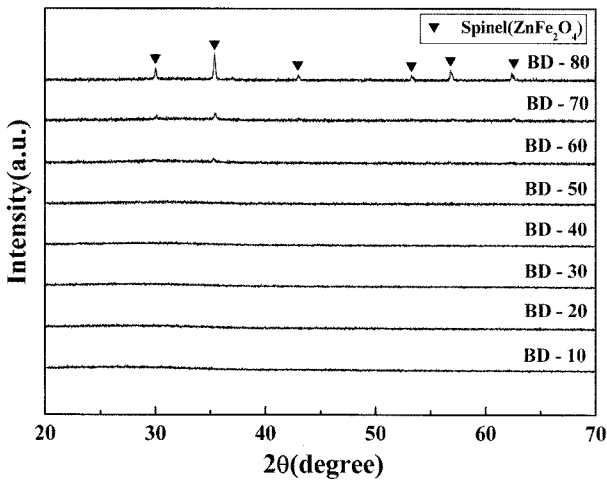


Fig. 2. XRD result of borate glass containing EAF dust (10~80 wt%).

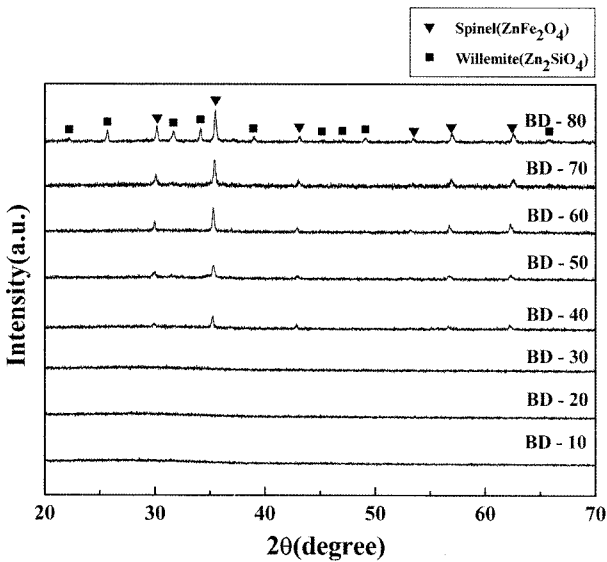
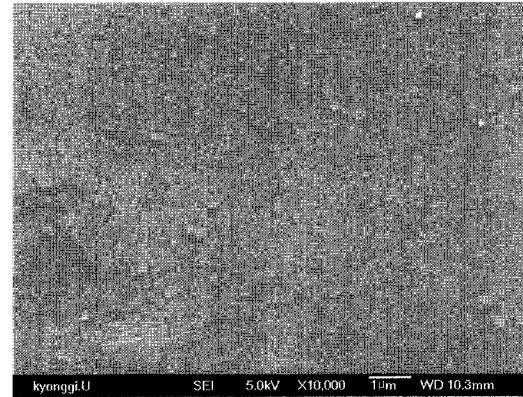
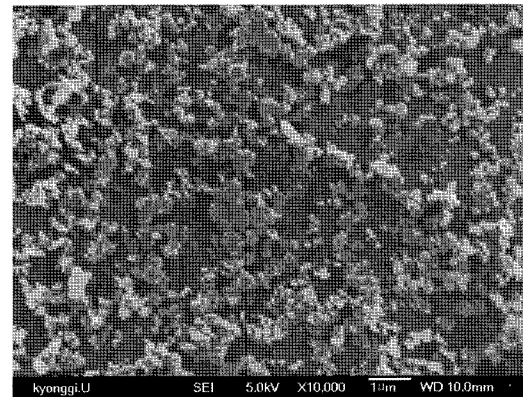


Fig. 3. XRD result of glass-ceramics containing EAF dust (10~80 wt%).

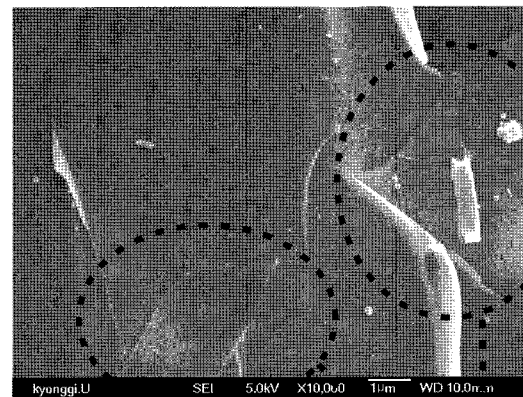
부터 결정피크가 관찰되었으며(Fig. 3), 주상은 spinel 상이었다. 더스트 첨가량이 증가함에 따라 spinel 상 피크가 증가하는 경향을 나타냈으며 80 wt% 이상의 시편에서는 spinel상 이외에 willemite(Zn_2SiO_4)상이 생성되



(a)



(b)



(c)

crystal

Fig. 4. SEM images of fracture surface for borate glass containing EAF dust of (a) 40 wt%, (b) 60 wt%, and (c) 70 wt%. Especially, the image (b) is obtained by etching the fracture surface for 1 sec in 0.1 % HF solution.

었다(Fig. 3).

3.3. 결정상 관찰

유리 및 결정화 시편의 파단면에 대한 미세구조를 Fig. 4 및 5에 나타내었다. 더스트가 40 wt% 첨가된 유리시편의 파단면을 보면 (Fig. 4(a)), 수십 nm의 미세한 결정 입자들이 낮은 밀도로 존재하고 있다. 유리시편에 대한 XRD 분석 결과(Fig. 2)에서 더스트 함유량이 60 wt% 이상인 경우부터 spinel 결정상이 존재하는 것으로 나타났으나, SEM 관찰 결과 더스트 함유량이 40 wt% 이상인 시편에서도 결정상이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 4(b)의 사진은 더스트가 60 wt% 첨가된 유리의 파단면인데 결정상의 뚜렷한 형태를 확인하기 위하여, 다른 시편과는 달리 0.1% HF 용액으로 1 sec 동안 에칭한 후 관찰한 것이다. 결정 입자크기는 수백 nm이고, 형태는 aspect ratio가 0.7~1.0 정도의 다면체임을 알 수 있다. 더스트 함유량이 70 wt%인 유리의 경우에 존재하는 결정상 크기는 수~수십 μm 임을 확인할 수 있다(Fig. 4(c)). 이는 더스트 함유량이 증가함에 따라 유리 형성 성분(network former)이 감소하여 더스트에 존재하던 결정이 그대로 남아있는 것으로 보여지며, 실제 제조과정에서 더스트 함유량이 70 wt% 이상이 되면 용융이 쉽지 않았다.

열처리를 통해 결정화시킨 시편의 경우, 더스트 첨가

량이 40 wt%부터 XRD 결정피크가 관찰되었지만 SEM을 통하여 관찰한 결과 더스트 함유량이 10 wt%인 경우부터 결정상이 관찰되었다(Fig. 5). 더스트가 10 wt% 첨가된 시편을 보면 결정상 중 일부는 침상형태임을 알 수 있다(a). 더스트가 50 wt%가 첨가된 시편에서 관찰되는 결정상은 갈매기 형태이며 크기는 수 μm 정도이고(c), 60 wt%가 첨가된 시편에는 결정상들이 비교적 균일한 크기와 분포를 보였으며(d), 70 wt% 첨가시편에서는 aspect ratio가 1에 가까운 6면체 모양의 결정상이 나타났다(e). 이는 더스트의 첨가량이 증가함에 따라 spinel(ZnFe_2O_4) 결정상에서 willemite(Zn_2SiO_4) 결정상으로 변화가 발생함을 알 수 있다.

유리와 결정화 시편의 미세구조를 비교하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6 사진은 더스트가 60 wt% 첨가된 시편의 표면을 관찰한 것으로, 유리시편 (a)에 존재하는 결정은 크기가 0.1~0.3 μm 인 반면, 열처리된 시편 (b)에는 0.5 μm 이상의 결정들이 생성됨을 알 수 있다.

더스트의 함유량이 70 wt%인 유리시편의 EDS를 통한 상분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. XRD 결과에서 검출된 결정상은 오직 spinel 뿐이었으나, EDS 분석을 통해 국부적으로 willemite도 존재함을 확인할 수 있었다. Fig. 7(a)의 경우 Zn, Si, O가 주 성분으로 나타났으므로 결정상은 Zn_2SiO_4 로 추정되며, Fig. 7(b)의 경우에는 Zn, Fe, O가 주성분이므로 결정상은 spinel 구조의 ZnFe_2O_4 로 추정된다.

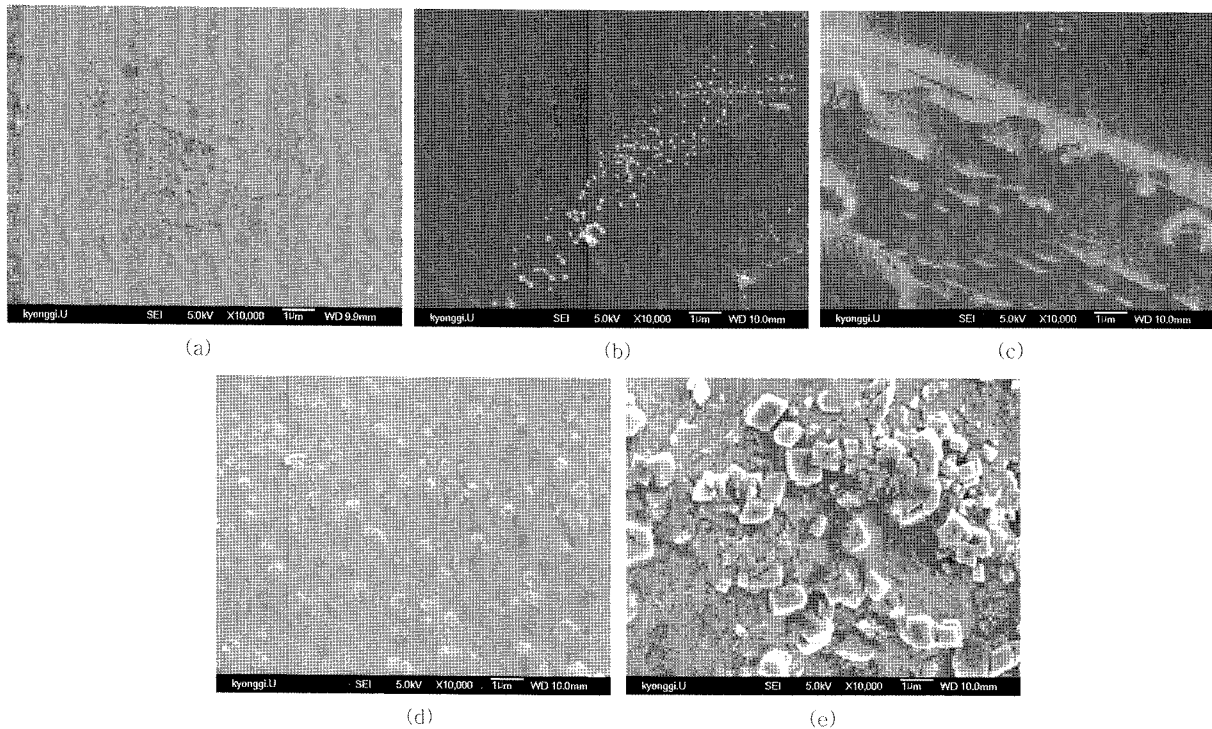


Fig. 5. SEM images of fracture surface for glass-ceramics containing EAF dust of (a) 10 wt%, (b) 40 wt%, (c) 50 wt%, (d) 60 wt% and (e) 70 wt%.

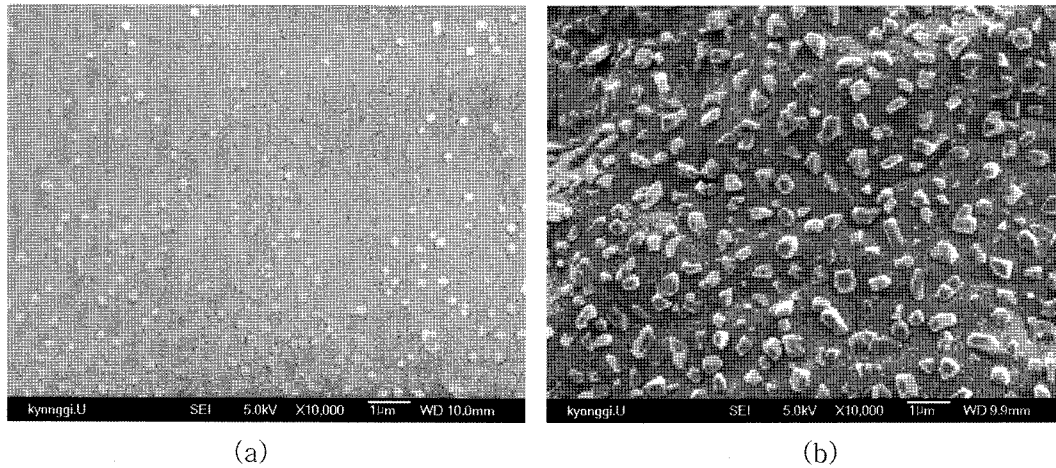


Fig. 6. SEM images of free surface for (a) glass and (b) glass-ceramics containing EAF dust of 60 wt%.

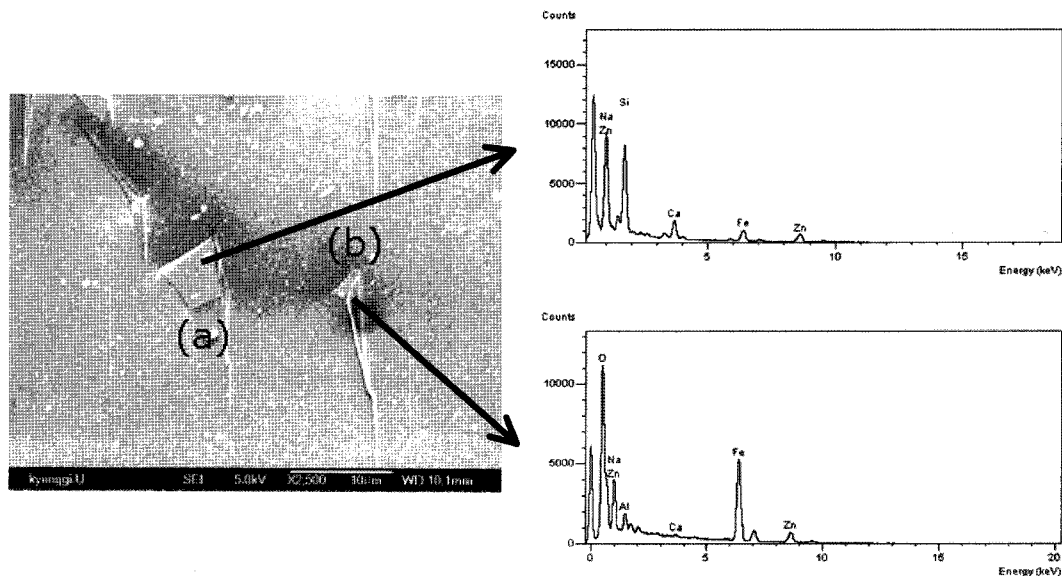


Fig. 7. EDS image of fracture surface for glass containing EAF dust 70 wt%.

4. 결 론

Zn, Fe, Mn, Pb 등 중금속이 다량 함유되어 있는 제강분진을 붕규산염 유리와 함께 용융하여 유리화시켰으며, 제조된 유리를 다시 700°C에서 10시간 동안 열처리하여 결정화 유리를 얻은 후, 각 시편의 결정구조 및 미세구조를 관찰하였다.

급랭하여 얻은 유리 시편의 T_g 값은 550°C 부근이었고 이로부터 결정화 열처리 온도를 700°C로 선택하였다. 유리 및 열처리 시편에서 검출된 결정상은 spinel과 willemite 이었으며 더스트의 첨가량이 증가함에 따라 결정상의 크기 및 분율이 증가하였다.

유리 시편의 경우 XRD와는 달리 SEM 분석에서는 더스트 첨가량 40 wt% 이상부터 결정상이 관찰되었고

그 크기는 수십~수백 nm이고, aspect ratio = 0.7~1.0 이었다. 또한, 열처리를 통하여 결정화시킨 시편의 경우 더스트 첨가량이 10 wt%인 경우부터 결정상이 관찰되었으며 더스트 첨가량이 40 wt% 이하인 경우는 결정 크기가 수십 nm 수준이었으나 그 이상 첨가된 시편부터는 수 μ m의 결정입자가 비교적 시편 전체에 균일하게 분포하였다.

감사의 글

본 연구는 21C 프린터 사업, 산업폐기물 재활용 기술 개발 사업단의 연구비(2D-A-1-1) 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang and J.H. Kim, "Stabilization behavior of heavy metals in the EAF dust-clay body mixtures at various sintering conditions", *J. Kor. Ceram. Soc.* 39(8) (2002) 728.
- [2] M. Pelino, A. Karamanov, P. Pisciella, S. Crisucci and D. Zonetti, "Vitrification of electric arc furnace dusts", *Waste Management* 22 (2002) 945.
- [3] T.C. Son, "Recycling of electrical arc furnace dust and its problems", *Environmental VIP Report*, 33, Hyundai Environment Research Institute (1998) 1.
- [4] P. Pisciella, S. Crisucci, A. Karamanov and M. Pelino, "Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes", *Waste Management* 21 (2001) 1.
- [5] 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 (2002) 485.
- [6] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang, J.H. Kim and M.S. Park, "Lightweight aggregate bloating mechanism of clay/incinerated ash/additive system", *J. Kor. Ceram. Soc.* 38(9) (2001) 811.
- [7] 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", *J. Kor. Cer. Soc.* 39(7) (2002) 663.
- [8] J.O. Hong, S.G. Kang, K.G. Lee, Y.T. Kim, Y.J. Kim, J.H. Kim and M.S. Park, "Characteristics of sintered bodies made from the system of paper sludge ash-fly ash-clay", *J. Kor. Ceram. Soc.* 38(10) (2001) 908.
- [9] T.W. Cheng, "Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash", *Chemosphere* 50 (2003) 47.
- [10] T.W. Cheng, "Effect of additional materials on the properties of glass-ceramic produced from incinerator fly ashes", *Chemosphere* 56 (2004) 127.
- [11] Y. Masauki, "Glasses", Translated to Korean by W.H. Kang, *et al.*, p. 34, Chungmoongak, Korea (2002).
- [12] T.W. Cheng and Y.S. Chen, "On formation of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash", *Chemosphere* 51 (2003) 817.
- [13] D.S. Kim, H.J. Jang, H.G. Kim, M.Y. Jo and G.W. Nam, "Recovery of Zinc-rich component from steel-making process dust by triboelectrostatic separation", *Korean Society of Environmental Engineers* (2003) 1674.