

발포유리 제조원료로서 폐 LCD유리의 물리화학적 특성

이철태[†] · 이진수 · 장문호 · 이선영

단국대학교 화학공학과
(2009년 2월 4일 접수, 2009년 3월 30일 채택)

Physical and Chemical Properties of Waste LCD Glass as Raw Materials for the Production of Foamglass

Chul-Tae Lee[†], Jinsoo Lee, Moonho Jang, and Sunyoung Lee

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 448-701, Korea
(Received February 4, 2009; accepted March 30, 2009)

폐 LCD유리를 대상으로 발포유리제조용의 원료로 적용가능성 여부를 타진하기 위해서 폐 LCD유리의 물리화학적 특성을 조사하였다. 이를 위해서 폐 LCD유리의 화학적 성분분석, 시차열분석, 고온에서 점도 조사를 통한 유변학적 검토, 열팽창계수 등을 조사하였으며, 아울러 피상 형태와 구상 형태의 발포체 제조 실험도 시도하였다. 모든 검토 결과 폐 LCD유리는 발포유리의 제조 원료로서 충분히 사용 가능하며, 발포화 공정은 폐 LCD유리의 효과적인 재활용방안이 될 수 있음을 보여 주었다.

Physical and chemical properties of waste LCD glass were investigated to test the feasibility of feed materials for the production of foamed glass. For this study, chemical analysis, thermal analysis, rheological consideration with the viscosity change under high temperature and thermal expansion coefficient were carried out and the trial production of foamed glass as; in spherical and block type also attempted. All results showed waste LCD glass would be a good feed material for the production of foamed glass and foaming technology of LCD glass would be an effective recycling alternative.

Keywords: waste LCD glass, recycling, foaming, foamed glass

1. 서 론

영상매체기술의 급속한 발달은 디스플레이용 모니터를 기존 CRT에서 LCD로 빠르게 대체시키고 있다. 그 결과 관련 폐기물인 LCD용 폐유리의 발생속도가 더욱 빨라지고 있다. Display기술 강국인 우리나라의 경우, 현재의 시점에서 LCD관련 제품이 보급초기단계로 폐제품의 발생은 거의 없으나 LCD제품의 생산 증대로 인해 생산 공정라인에서 발생하는 폐 LCD유리의 발생량만 해도 연간 30,000톤 이상에 이르고 있다. 그리고 제품 공급 후 불용되어 폐기 발생하는 순환시기 역시 3~4년 이내에 도래할 것이므로 폐 LCD유리의 발생량은 더욱 급속하게 증대될 것이 틀림 없으며, 이 폐 LCD유리는 당연히 재활용되어야 하고 친환경적으로 처리 되어야 한다.

현재 이 폐 LCD유리의 처리는 경제성을 감안한 특별한 재활용 기술의 미흡으로 소각 또는 매립에 의해 처리하고 있다. 그러나 이러한 소각 및 매립방식의 처리로는, 특히 폐 LCD유리의 높은 비중으로 제품구성 요소 중 상대적 중량이 높기 때문에 회수율 75% 이상, EPR 법적재활용율 65% 이상이라는 EU의 WEEE 규정을 준수하기 어렵기 때문에 제품생산 업체나 국가의 국제 경쟁력의 강화를 위해서는 효과

적인 재활용 방안은 매우 중요한 사안이다[1,2].

이에 여러 가지 형태로 폐 LCD의 재활용에 대한 방안이 제안된바 있다. VICOR사는 폐 LCD로부터 액정을 회수하는 재활용 방법[3]을 제안한 바 있으나 LCD유리 자체 이용에 대한 언급은 없다. 그러나 액정을 회수하는 이 방법은 액정회수 과정에서 다이옥신이 발생되며 경제성이 매우 낮아 실용화되지 못하였다. Sharp사는 공기가 차단된 상태에서 450~650 °C 온도범위의 LCD 패널 속에 존재하는 유기물, 분광관, 칼라필터 등의 물질을 회수하는 공정을 제안[4]하였다. 또한 LCD 패널로부터 액정을 회수한 후 LCD유리를 파쇄한 다음 유리 기판에 붙은 박막을 제거한 후 최종적으로 회수된 유리를 LCD유리의 제조에 부분적으로 첨가 사용하는 방안을 제시하는 일련의 특허[5-7]도 제안한 바 있다. 유리의 재활용에 중점을 둔 이들 특허는 회수된 유리표면이 오염되어 있으며 또한 유리를 1000 °C의 용융온도를 갖는 STN LCD유리(Super Twisted Nematic LCD)와 1300 °C의 용융온도를 갖는 붕규산유리 조성의 TFT LCD (Thin Film Transistor LCD)를 구분하여 회수하는 것은 매우 큰 단점이다. 일본의 Densho사[8]는 LCD유리를 일차적으로 LCD유리의 용융 온도 부근에서 가열하여 발생된 기상의 폐기물을 활성탄흡착, 초임계수 처리 등으로 제거하고 남아있는 고상의 폐기물은 별도의 물리적 처리기술을 사용하여 제거하고 남

[†] 교신저자 (e-mail: chult823@dankook.ac.kr)

은 유리를 샌드블라스트 처리, 세정 분쇄하여 최종적으로 LCD유리를 회수하는 공정을 제안한 바 있다. 이들은 공히 유리를 재사용하는 경우의 방법이다. Merck사[9]는 소각로 벽의 부식을 막아주는 라이닝제 및 야금공정에 필요한 실리카 또는 주물사 대체재료 또는 환원제로서의 석탄 대체 재료로서의 방안을 제안하였으나 이는 재활용의 개념이 아니고 물질 회수의 공정이라고 볼 수 있다. 2005년 Sharp사는 폐 LCD로 타일을 제조하고 인듐을 회수하는 방안을 보고[10]하였다. JEITA[11]는 2004년 Merck사의 제안과 비슷한 방안으로 아연정련공장에서 실리카 대체품으로 건축 토목용 세라믹에서 용융슬래그의 첨가제로서 사용 방안을 제안한 바 있다. 독일의 Roland Martin은 2004년 Merck사의 연구[9]의 연장선에서 LCD유리를 900~1700 °C 온도 범위에서 진행되는 용융공정, 야금공정, 소각공정 등의 공정에 부분적인 첨가물 또는 대체물로 사용하는 이른바 물질 회수의 방안[12]을 제안하였다. 국내에서도 와이엔드비소재테크(주)는 폐 LCD유리를 파쇄, 체질, 자력선별, 세척, 건조공정 등에 의하여 불순물을 제거하고, 적정 입도를 확보하여 유리를 재사용하는 방안을 제안[13]한 바 있다. 그러나 상기한 바와 같이 아직까지 국내외를 비롯하여 실용화된 재활용 방안이나 공정이 보고된 바 없는 상황이다.

폐 LCD유리와 같은 유리질 계통의 폐기물들이 자체가 지니는 물리화학적 특성으로 재활용의 높은 가능성을 지니고 있는 물질임에도 불구하고 효과적인 재활용 방안이 이루어지지 못하고 있는 이유는 유리를 제조하는 원료 물질 자체가 값이 싸지만 재활용을 위한 전처리 비용은 높아 재활용에 의한 고부가가치 창출이 매우 어렵기 때문이다. 이러한 여건 하에서 폐유리의 재활용에 의한 효과적이고 가능성 있는 고부가가치 창출의 한 가지 방안이 바로 폐유리를 이용한 발포유리의 제조이다[14]. 발포유리는 유리질의 고체상과 기체상의 복합체로 된 고급 단열제이다. 이의 제조 원리에 따르면 유리분말에 발포제를 첨가하여 일정온도에서 소성시키면 발포제를 둘러싼 유리가 녹게 되고 동시에 그 속에 들어있는 발포제가 기체를 발생하게 되며 그 자체가 고정화, 안정화 되면 발포유리가 제조 될 수 있다.

그러므로 이러한 공정원리에 따라 폐 LCD유리를 발포유리의 원료로서 재활용을 시도한다면 매우 기대되는 재활용방안이 될 것으로 사료된다. 폐 LCD유리를 발포유리의 원료로 사용하는 경우에는 기존의 발포유리 제조 원료로 사용되는 소다석회유리와는 커다란 차이가 있다. LCD유리는 융점이 1100~1300 °C로서 500 °C 정도의 소다석회에 비해 융점이 매우 높다. 이 높은 융점의 차이는 LCD유리를 발포유리의 원료로 사용하는데 있어 가장 큰 장애 요소가 될 것이다. 그러나 이러한 고융점 발생의 원인은 유리의 구성성분 차이로부터 발생하며 이 성분의 차이는 제조 공정상 큰 장애를 줄 수도 있다. 그러나 기존의 소다석회로 제조된 발포유리와 달리 높은 경도, 압축강도, 굽힘강도 등 기계적 특성이 강화될 수 있어, 낮은 기계적 특성으로 인해 제한되었던 기존의 소다석회로 제조된 발포유리의 용도를 넘어서는 소재가 될 수 있을 것이다.

따라서 본 연구는 세계 1위 디스플레이 강국인 우리나라가 시급히 해결해야 할 당면과제인 디스플레이용 폐유리의 재활용 방안을 찾고자 하는 일련의 연구로서, 본보에서는 이 폐 LCD유리의 화학적 조성 분석, 열팽창특성을 비롯한 열적분석, 점성 등을 통한 유변학적 분석을 통하여 폐 LCD유리를 발포유리제조용 원료로서 사용 가능성 및 그 방향을 진단하고자 하였다.

2. 시료 및 실험

2.1. 폐 LCD 유리 시료

대상으로 하는 폐 LCD 유리의 물리화학적 물성 및 특성조사를 위한 모든 분석은 KS규격, ISO규격에 준하는 바에 따라 실시하였다. 그 외의 일반적 분석 및 제시된 물성치는 통상의 과학적 분석방법 및 이론적 계산에 준하여 시행하였다.

본 연구에서 사용된 폐 LCD 유리는 한국전자산업환경협회가 삼성 SDI 제공 파쇄된 폐 LCD유리와 LG디스플레이 제공 폐 LCD유리를 수합하여 제공한 것이다. 폐 LCD 유리를 무기질 다포체 즉 발포유리 제조의 지속적인 공업원료로 사용하기 위해서는 기존의 폐기물 발생처인 삼성, LG 등 생산공장의 재활용 시스템과의 균형을 이루는 것이 바람직하다. 물론 차후 LCD로 된 TV, 모니터, 노트북, 휴대폰 등이 사용 후 재활용되는 시점에서 발생하는 폐 LCD유리의 경우에 대한 연계는 별도로 고려해야 할 일일 것이다. 그러나 다행히 폐 LCD유리는 기존의 소다석회유리와 같이 색상별 구분이나 별도의 전처리가 요구되지 않으며, 발생되어 수거되는 전체의 폐 LCD유리가 물리화학적으로 거의 동일한 상태이기 때문에 유리의 재활용에서 가장 문제가 되고 있는 전처리과정이 크게 요구되지 않을 것으로 고려된다.

2.2. 폐 LCD 유리 시료의 준비

본 연구에서 사용된 폐 LCD 유리는 전술한 바와 같은 이유로 분리 세척 등 별도의 전처리 과정 없이 회수 수거된 그 상태를 그대로 파쇄하고 분쇄하여 연구의 시료로 사용하였다. 샘플로 입수한 폐 LCD의 구체적인 형상에 대한 설명은 제조사의 공정 기술과 연관될 수 있는 바 생략한다. 본 연구과정에서 직접 시료로 사용된 모든 시료는 attrition mill을 사용하여 필요한 양을 분쇄하여 사용하였으며 본 연구에서 사용된 모든 폐 LCD유리는 -325 mesh가 되도록 분쇄하여 사용하였다.

2.3. LCD 유리 발포체의 제조

준비된 폐 LCD유리 분말을 사용하여 구상 및 괴상 형태로 발포유리제조 실험을 시도하였다. 괴상 발포체는 분말을 거푸집에 담아서 발포 소성하여 제조하였으며, 구상 발포체는 카오린분말을 성형결합제로 첨가한 혼합분말을 성형기에서 성형하여 건조한 다음 로타리 키른에서 발포 소성하여 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐 LCD 유리 시료의 화학조성

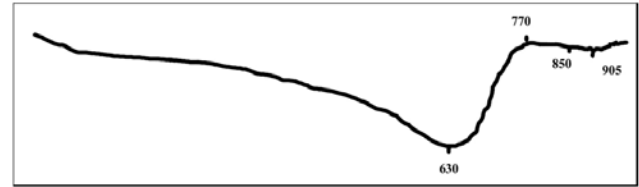
유리에서 화학적 조성은 내구성을 비롯하여 유리의 연화점, 점성, 열팽창계수 등 유리의 주요한 물리적 특성에 직접적인 영향을 미치는 근본적인 요소이다. 그러므로 폐 LCD유리의 조성을 통하여 연구하고자 하는 LCD유리의 발포 공정상의 문제점을 정성적으로 예측하고 그에 따른 방안을 고려할 수 있다. 본 연구에서 사용된 폐 LCD유리는 샘플용으로 여러 차례 공급을 받았기에 그 때마다 약간의 화학조성에 차이가 있을 수 있을 것으로 생각할 수 있으나 현재 국내에서 폐 LCD유리가 발생될 수 있는 곳은 지극히 제한되어 있고 거의 유사한 특성의 규격을 유지해야 하므로 샘플공급에 따른 화학적 조성은 큰 차이가 없을 것으로 판단된다.

다음의 Table 1은 본 연구에서 사용된 폐 LCD유리의 화학적 조성을 나타낸 것이다.

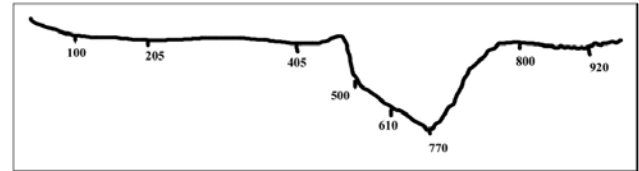
Table 1. Chemical Analysis of the Waste LCD Glass in this Study

Component	Composition (wt%)		
	Dankook's results (%)	A comp's MSDS	B comp's MSDS
SiO ₂	64.4	< 30 as Si	< 30 as Si
Na ₂ O	0.47		
K ₂ O	0.56		
CaO	4.83	< 10 as Ca	< 10 as Ca
MgO	1.32		
Al ₂ O ₃	16.2	< 10 as Al	< 10 as Al
Fe ₂ O ₃	0.11		
BaO	6.32		
B ₂ O ₃	3.41	< 10 as B	< 10 as B
TiO ₂	0.03		
SrO ₂	1.53		
SnO ₂	0.213		
MoO ₃	0.016		
In ₂ O ₃	0.021		
As ₂ O ₃	-	< 1 a As	

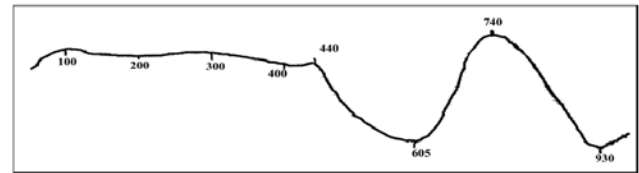
Table 1의 분석치 중 A사와 B사의 분석치는 LCD유리 제조사가 제시한 MSDS의 분석결과이다. A사의 경우는 As성분이 포함되어 있지 않고 B사의 경우는 As성분이 포함되어 있다. As성분은 LCD유리의 투명성을 높이기 위해 첨가되는 것이나 유리 제조기술의 발달로 이미 일부 제조사에서는 As성분을 포함하지 않은 유리를 생산[15]하고 있는바 향후는 As성분이 전혀 포함되지 않을 것으로 전망된다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구에서의 분석결과에 따르면 시료로 사용한 폐 LCD 유리는 B₂O₃를 포함하여 Al₂O₃가 16.2%로 매우 높다. 그러므로 폐 LCD 유리는 소다석회유리가 아닌 aluminoborosilicate 유리이므로 붕규산 발포유리라고 칭할 수 있을 것이다. 이러한 결과를 현재 미국의 P사에서 소다석회유리를 원료로 하여 생산되고 있는 건축용 단열재 발포유리의 조성인 SiO₂ 63.5~71.5%, Al₂O₃ + Fe₂O₃ + TiO₂ 3.5~4.5%, CaO + MgO 7.5~8.5%, R₂O 13~14%와 비교하면 폐 LCD유리를 발포유리 원료로 사용하는 경우 생길 수 있는 문제점을 예측할 수 있다. 소다석회유리를 사용하는 경우 발포소성의 온도는 850 °C 미만에서 이루어진다. 그러나 폐 LCD유리는 Al₂O₃ 함량이 매우 높아 연화점이 높아 질 수 있음을 알 수 있으며 아울러 발포소성의 온도도 소다석회유리와 비교하여 훨씬 높아져야 할 것으로 예측할 수 있다. Al₂O₃는 안정한 산화물의 일종으로서 상 분리와 결정화를 억제하며 또한 화학적 내구성을 증대시키는 역할을 한다. 그러므로 폐 LCD 유리를 사용하여 수처리용 담체 또는 여재로서 개발되는 경우 높은 내마모성을 발현할 수 있을 것이다. 그러나 과량의 Al₂O₃는 점도를 증가시키므로 기술적으로는 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 붕규산유리에서 필요한 Al₂O₃의 양은 SiO₂의 증가에 따라, Na₂O 및 알칼리 금속류의 증가에 따라 감소한다. 때로는 Al₂O₃의 공급원으로 카올리나이트(Kaolinite[Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O])를 사용할 수도 있다. 이 경우 SiO₂도 첨가되며 특히 철분이 존재하게 되고 이 철분도 유리화가 쉬우므로 주의해야 하나 발포유리의 제조를 위해서는 좋은 원료로 될 수 있을 것으로 본다. 또한 폐 LCD 유리는 BaO의 함량이 높는데 이는 CaO와 같은 용제로서의 작용성을 가지는 성분이다. 이는 산소의



(a) Sample No.1



(b) Sample No.2 - common losses of weight 0.42%



(c) Sample No.3 - common losses of weight 0.40%

Figure 1. Thermal analysis of LCD glass included various additives.

친화력이 다른 알칼리들 금속에 비해 낮아 붕규산 유리에서 상 분리의 원인이 되는 CaO의 대체산화물로서 사용되므로 발포공정에 큰 장애가 되지 않을 것으로 판단된다.

발포유리의 제조과정에 있어 이들 화학적 구성성분들은 연구자의 전보[14]에 소개한 바와 같이 각각의 기능성을 갖도록 이루어져 있으며 해당 성분은 균일한 다공성을 가진 양질의 발포유리로 제조되기 위해서 각각 일정량 이상 원료유리 속에 존재해야 한다. 특히 발포유리 제조용 원료로서 화학성분상으로 갖추어야 할 조건의 하나는 적당량의 산소공급 성분을 함유하여야 하는 것이다. 이는 유리의 팽창 능력에 영향을 주므로 필요한 경우에 적당한 청정제를 사용함으로써 가능하다. 그러므로 폐 LCD유리를 이용하여 발포유리를 제조하는 경우 이상과 같은 성분의 조절을 위해서는 사용대상의 폐유리의 화학적 성분을 확인하고 사용 가능한 폐유리를 선정하는 것이 바람직하다. 만약에 폐유리 속에 그 성분이 없는 경우에는 때로는 해당 성분을 반드시 보충해주어야 양질의 발포유리를 제조할 수 있다. 이 LCD유리의 경우 소다석회유리에 비해 망목 구성성분인 SiO₂의 함량이 상대적으로 낮기 때문에 SiO₂의 추가적인 공급은 발포화에 유리하게 작용될 수도 있을 것으로 생각되며 양질의 발포체의 제조를 위해 산소공급성분으로서 황산염이나 탄산염 등을 첨가해보는 시도는 바람직할 것으로 사료된다.

3.2. LCD 유리의 시차열 분석

유리가 발포유리의 원료로 사용되기 위해서 갖추어야 할 여러 조건 중 가장 중요한 요인은 발포제의 작용과 직접적인 관계가 있는 연화점과 소성온도가 낮아야 하는 것이다. 유리의 연화점이 높을수록 높은 분해온도를 갖는 발포제를 사용해야 하며 그러한 발포제의 선정도 어렵지만 이 경우 에너지의 손실이 크게 된다. 유리의 연화 이전에 발포제가 작용하는 경우 부풀음이 나쁘고 균일한 조직이 얻어지지 않는다. 유리질의 온도상승에 따라 진행되는 물리적 변화과정 중 열 출입을 조사하기 위해 시차열분석기가 이용되고 있다. 그러므로 폐 LCD

Table 2. The Characteristics of Glasses by Results of DTA

No.	Sample	Low temp. of glassing (°C)	High temp. of glassing (°C)	Softening temp. of Littleton (°C)	Thermo-effects
1	LCD glass + Carbon + Additive A	630 °C	770 °C	905 °C	-
2	LCD glass + Carbon + Additive (A + B)	610 °C	770 °C	920 °C	Exo-effect at the temp. 450 °C
3	LCD glass + Carbon + Additive (A + B + C)	605 °C	740 °C	930 °C	Exo-effect at the temp. 440 °C

유리도 열분석을 통해 유리질의 결정화 온도, 연화 온도를 비롯한 주요한 물리적 특성을 예측할 수 있다. 이의 결과를 통해 폐 LCD유리의 발포 공정 및 특히 서냉, 열처리 공정 등 주요 공정 변수의 초기 조건을 예측 및 접근의 기준을 잡을 수 있다. 그러나 알려진 바와 같이 LCD유리는 그 연화점이 기존 발포유리제조의 원료가 되는 소다석회의 경우에 비해 상대적으로 200~700 °C 정도의 매우 높은 연화온도를 갖고 있는 바 발포유리 제조의 원료로서 사용하기에는 가장 적절하지 못한 조건을 갖고 있다고 볼 수 있다.

이에 따라 Figure 1은 폐 LCD유리와 이 LCD유리의 발포화에 필요할 것으로 예측되는 기본적인 발포제인 탄소재로서 카본블랙과 보조 발포제로서 탄산칼슘, 황산바륨 및 황산칼륨 세가지 첨가물을 각각 일정량씩 첨가하여 폐 LCD유리의 시차 열분석을 시행하여 발포화에 대한 기준 조건을 검토하였다.

먼저 Figure 1(a)의 경우는 LCD 유리에 기본적인 탄소재로서 동양 제철화학에서 생산되는 Carbon Black을 1.0 wt%, 발포제로 예측되는 탄산칼슘을 5.0 wt% 가하여 시차 열분석한 결과이다. Figure 1(b)는 Figure 1(a)의 경우와 동일 조건에 황산바륨 5.0 wt%를 추가 첨가한 것이며, Figure 1(c)는 Figure 1(b)의 경우와 동일 조건에 황산칼륨 5.0 wt%를 추가 첨가한 것이다. 이러한 3가지 경우의 시차열분석에 대한 전체적인 결과는 Table 2에 나타난 바와 같다.

이러한 결과를 통해서 첫째, LCD 유리의 발포화를 위한 소성온도의 조건을 고려할 수 있다. 대상 시료 a, b, c의 경우 공히 낮은 유리화 온도는 600~630 °C에서 나타나며, 특히 연화온도가 900~930 °C로서 알려진 LCD유리의 연화온도보다 훨씬 낮은 온도가 얻어질 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 유리화 온도가 한 가지 발포제를 가한 경우에 비해 오히려 세가지 발포제를 모두 가한 경우 낮아지는 경향을 나타내는 바와는 달리 연화온도는 한가지 발포제를 가한 경우에 비해 오히려 세가지 발포제를 모두 가한 경우가 높아지는 현상을 보였다. 세가지 실험조건인 경우 공히 이러한 경향성은 3가지의 발포 첨가제는 유리의 발포제로서의 기능 외에도 유리의 열적특성에 영향을 미치고 있음을 나타내는 것이다. 여기서 중요한 사항은 이러한 유리의 연화온도의 결과는 LCD유리를 원료로 하여 발포유리를 제조하기 위해서는 최소한 각각의 연화온도 이상 즉 각 조건에 따라 다를 수 있으나 900~930°C 이상 되어야 할 것이며 LCD의 액화온도가 1000 °C 이상에 이르는 경우 발포소성온도는 900~1000 °C 또는 930~1000 °C 사이에 이를 것으로 예측된다.

둘째로 중요한 조건은 발포화가 이루어진 이후 이 상태를 안정화시키는 것이다. 발포 공정이 이루어지기 위해서는 일단 유리의 연화가 이루어져 액체 상태에 거의 근접한 상태의 유리들이 발포제를 둘러싸게 되고 이 둘러싸인 내부에 존재하는 발포소제에 의해 기체가 생성되게 되며 이 때 연화된 유리에 부풀음이 생기게 된다. 그리고 이 부풀음 상태를 그대로 안정화시키기 위해서는 부풀은 그 상태를 유지한

채 기체가 연화된 유리부분을 빠져나가기 전에 그대로 급냉 시켜야 한다. 이 과정에서 연화된 유리의 고체화가 진행되어야 하고 이 고체화 과정에서 유리 내에 부분적인 결정화가 진행되는 것이다. 조사된 각각의 조건에 따른 시차 열분석 결과 각각의 저온 유리화 조건이 600 °C 이상이며 고온 유리화조건이 740~770 °C인 점을 고려하여 이 온도범위 내에서 안정화를 시도하는 것이 발포화 소성공정에 받은 열충격을 해소하면서 안정화가 이루어 질 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 발포화가 이루어진 이후 기포를 가진 다공의 상태로 안정화시키기 위해서는 Figure 1(a)의 경우는 630 °C, Figure 1(b)의 경우 610 °C, Figure 1(c)의 경우 605 °C로 급냉 시켜야만 고체화가 진행되고 발포된 유리상의 안정화가 이루어질 수 있다. 특히 결정 입자의 핵생성 온도로 내려주는 경우 더욱 빠른 안정화가 이루어질 것이다.

3.3. LCD 유리의 고온 점도

유리의 고온 물성 중에서 발포유리의 원료로서 갖추어야 할 조건의 하나는 발포소성온도 부근에서 온도변화에 따른 점성 변화율이 작아야 한다는 것이다[14]. 즉, 유리가 연화에 이른 후 핵심 공정인 발포화되는 단계에서 유리의 상태는 고점성의 액체로서 이들의 움직임은 그때의 점도에 따라 크게 좌우되므로 발포소성 온도 부근에서 점도의 커다란 변화가 생기는 경우는 발포화 조건의 조절을 매우 어렵게 하므로 바람직하지 않다. 또한 발포화 이후 액상에서 과냉각 액체상태를 지나 고상의 안정화단계에 이르기까지 주요한 물성은 점성이다. 그러므로 유리의 점성과 온도와의 관계, 유리전이온도, 서냉 하한점, 서냉 상한점 등의 조건은 발포유리의 제조 공정에서 유리의 발포화 이후 이어지는 서냉 및 열처리 공정에서 가장 핵심이 되는 특성치들이다.

그러므로 폐유리를 발포유리 제조의 직접적인 원료로서 사용 가능성을 조사하기 위해서는 발포소성 부근 온도에서 대상 폐유리의 점성 측정은 주요한 기준치가 될 수 있다. 그러나 실제 발포화 공정이 이루어지는 것으로 예측되는 800~900 °C 사이의 온도에서 유리의 점도 측정은 결코 용이하지 않다. 이에 따라 Figure 2는 유리의 화학적 조성을 이용하여 점도를 계산하는 Vogel-Fulcher-Tammann 모델식[16]을 바탕으로 점성에 큰 영향을 미치는 5개 성분을 이용한 Lakatos 식[17]을 사용하여 앞서 폐 LCD유리의 열분석 결과에 따라 예측되는 유리화 단계, LCD유리의 연화단계 및 발포소성 온도로 예상되는 온도 범위인 600~1100 °C의 조건하에서 대상 폐유리의 화학분석결과에 따른 화학조성으로부터 정성적으로 계산하여 도시한 것이다. 점도와 화학조성간의 관계는 밀도, 열팽창 특성 등과의 관계보다 훨씬 더 복잡하지만 유리 제조에서 유리 배치를 변경하는 경우의 점도를 구하는데 유용하게 사용되고 있기 때문에 등식으로서의 물리적 의미는 크지 않지만 발포유리 제조시 발포단계의 물성을 이해하는 데는 도움이 될 수 있으리라 판단된다.

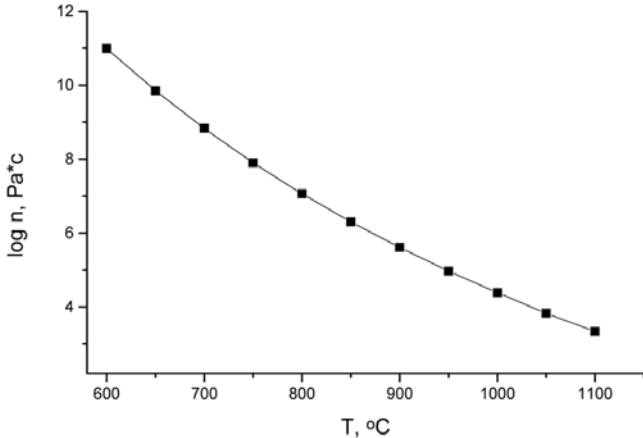


Figure 2. Viscosity of waste LCD glass in this study.

Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구 대상의 폐 LCD유리는 발포소성이 가능할 것으로 예측되는 900~1000 °C 온도범위 내에서 갑작스러운 점도 변화는 나타나지 않는 것으로 확인할 수 있다. 그러므로 대상의 폐 LCD유리의 유변학적 특성이 발포화에 큰 장애나 문제점을 주지 않을 것으로 판단되며 아울러 타 용도의 유리가 혼입되지 않은 폐 LCD유리의 단일상으로서의 발포유리의 원료로 사용에 문제점이 되지는 않을 것으로 확인되었다.

3.4. LCD 유리의 열 팽창 특성

유리의 열팽창 계수도 발포유리의 제조 원료로 사용될 원료유리가 갖춰야 할 조건의 하나로서 가급적 낮은 것이 좋은 것으로 보고[14] 되고 있다. 이 열팽창계수는 완성된 발포유리의 특성에 중요한 영향을 주어 용도에 제한성을 줄 수도 있으나 제조공정상에도 영향을 미친다. 본 연구에서 폐 LCD유리의 발포화에 의해 제조될 발포유리를 무기질 다포체로서 수처리용 여재 등의 용도로 사용하는 경우 이 폐 LCD유리의 열팽창 특성은 그다지 커다란 문제가 되지는 않는다. 그러나 발포유리로서 무기질 다포체는 폐기공을 형성하고 있으므로 매우 훌륭한 보온 단열재로서의 특성을 가지며 이 경우 고온에서 열팽창은 매우 중요한 특성이다. 일반적으로 단열재는 열변화의 영향을 그대로 받기 때문에 재료자체의 팽창과 수축은 단열재의 외형변화와 왜곡이 생기게 한다. 그러나 발포유리의 경우는 열팽창계수가 발포플라스틱류의 약 1/10로 팽창, 수축에 의한 변형과괴가 일어나지 않기 때문에 화력발전소의 연돌 내부의 라이닝재료로 많이 쓰이고 있다. 그러므로 발포유리의 선팽창 계수는 이러한 특성을 발현해야 하므로 매우 중요한 인자이며 특히 발포유리가 심한 온도변화 공정의 장치나 시설에 사용되는 경우 특히 중요한 인자가 된다. 이와 같이 폐 LCD 유리의 열팽창계수는 발포체로서 최종제품의 용도와 연관성이 있으나 이의 제조공정과도 연관성이 높다. 폐 LCD유리가 발포유리 블록으로 생산되기 위해서는 폐 LCD분말이 거푸집에 담긴 상태로 발포화 공정을 거치게 되며 발포화 이후 안정화 과정 및 서냉 과정을 거쳐야 한다. 안정화 과정과 서냉 과정에서 발포체는 열팽창계수에 따라 수축하게 되는 데 이때 거푸집 재질의 열팽창계수와 LCD유리의 팽창계수에 차이가 큰 경우 거푸집의 냉각에 따른 수축력으로 인해 완성된 발포유리블록의 기계적인 파손 등 심각한 공정상의 문제가 발생하게 된다. 그러므로 소다석회유리로 된 발포유리는 발포공정 이후 안정화 과정을 거친 즉시 거푸집과 발포유리를 분리시킨 다음 냉각과정에 도

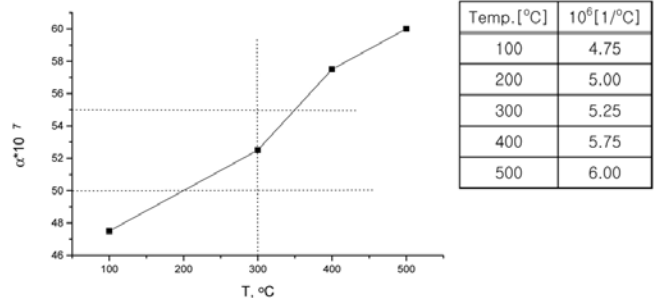


Figure 3. Coefficient thermal expansion of waste LCD glass in this study.

입하여 제품을 생산하는 과정을 사용해야 한다. 또한 유리의 발포화 이후 유리질 내에 형성된 기공으로 인한 단열성의 증대로 발포체의 표면부분과 내부부분은 심한 열적편차가 생기며 서냉 과정에서 서냉 속도가 빠를 경우 선팽창계수의 큰 변화로 인해 발포체 내에 균열을 발생시켜 정상적인 제품생산을 어렵게 하는 등, 심각한 문제를 야기한다. 그러므로 폐 LCD유리를 사용하여 소정의 선팽창 특성을 지닌 발포유리의 제조 여부 및 제조 공정상의 열팽창 및 수축으로 인한 문제에 대한 대책을 위해서 대상 원료인 폐 LCD유리의 선팽창계수 등 열팽창 특성을 알아야 한다.

이에 따라 폐 LCD유리에 대해 100~500 °C 범위에서 열팽창 특성을 조사하였으며 Figure 3은 그 결과를 종합한 것이다. 이들의 측정범위를 이와 같이 정한 이유는 이들 유리의 저온 유리화 온도가 600 °C 이상이기 때문에 이 이상의 온도는 의미가 없기 때문이다. 조사된 폐 LCD유리의 선팽창계수는 100~300 °C 범위의 경우 평균적으로 5.00 × 10⁻⁶ K⁻¹이고 300~500 °C 범위에서는 5.75 × 10⁻⁶ K⁻¹로서 소다 석회유리의 경우인 (8.0~8.3) × 10⁻⁶ K⁻¹ 측보다 적고 화학공정용으로 사용 가능한 부규산 발포유리의 열팽창계수의 값으로 확인되었다. 즉 폐 LCD유리를 원료로 사용하여 제조된 발포유리는 건축용 보온단열재로 사용될 수 있음은 물론 상대적으로 고가인 화학공정용 발포유리로 사용될 수 있는 고품질의 발포유리가 될 수 있음을 알 수 있었다.

그러나 소다석회유리의 경우 보다 낮은 열팽창계수 값은 앞서 언급한 바와 같이 발포유리 제조공정상 서냉 공정에서 많은 주의를 요할 것으로 예측된다. Figure 3에 나타난 바와 같이 폐 LCD유리의 열팽창 계수의 값은 팽창과 수축의 변화가 300~500 °C 범위가 100~300 °C 범위에서 보다 더 크다는 점이다. 이 경향성은 폐 LCD 유리를 원료로 하여 구형상의 비드를 제조하는 경우 그 직경이 10~20 mm의 범위의 크기로서 열팽창 및 수축에 따른 발포체의 변형이 최종적인 물성에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 예상되나 그 보다는 매우 큰 규모인 괴상의 발포체를 제조하는 경우 열팽창 및 수축에 따른 열적특성이 최종제품에 미치는 영향이 매우 클 것이다. 그러므로 폐 LCD유리를 원료로 하여 괴상의 발포체를 제조하는 경우는 발포소성이후 냉각과정에서는 반드시 서냉을 하여야 하지만 300~500 °C 범위에서의 냉각속도보다 100~300 °C 범위에서 더욱 느리게 해야 할 것이다.

3.5. LCD 유리의 강열시 입자 형태의 변화.

Figure 4는 또 하나의 유변학적 특성을 조사한 결과로서 이는 온도 변화에 따라 시료들의 열적 거동을 shadow-light-temperature microscopy로 측정된 결과이다. Figure 4에 나타난 그림들은 해당 유리 물질을 백금 위에 놓고 열을 가하면서 그 형태의 변화 거동을 고온현미

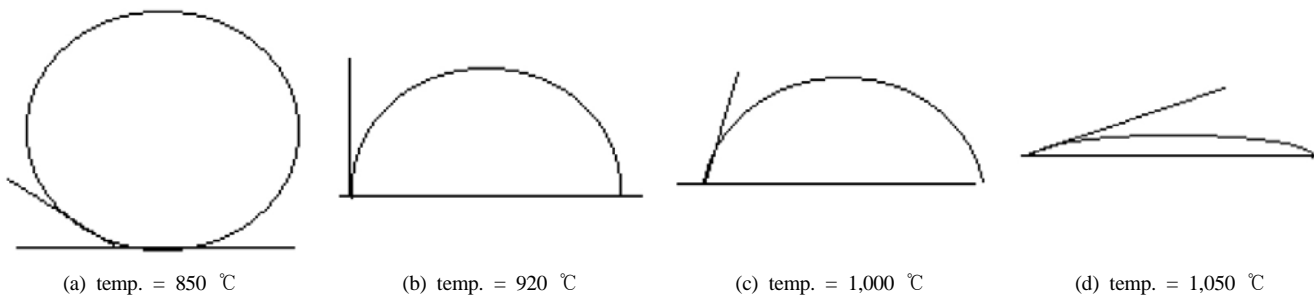


Figure 4. The thermal behavior of waste LCD glass in ambient light (shadow microscope).



Figure 5. Photographs of the foamed LCD glass block.

경으로 연속 촬영하여 얻어진 결과이다. 일반적으로 고온 가열 하에서 유리입자의 형태는 5단계로 구분하여 설명 가능하다. 첫째로 T1은 유리입자에서 액상성이 나타나기 시작하는 온도이며 T2는 유리입자가 액적 모양으로 형성되는 온도로서 유리의 발포를 위해서는 최소한 이 온도 이상이 바람직하다. 그리고 T3은 Wetting angle (θ)이 90°가 되는 온도이며 T4는 $\theta = 45^\circ$ 그리고 T5는 기질 위에 유리가 퍼지는 온도이다. 그러므로 이러한 5단계로 나누어 볼 때 Figure 4(a)는 T1에 해당되며, Figure 4(b)의 경우는 T3의 경우로서 발포화를 위해서는 920 °C 보다 낮은 온도에서도 가능할 것으로 본다. 그리고 Figure 4(c)의 경우는 T4를 초과한 상태이며 Figure 4(d)의 경우는 T5에 해당되는 온도이다. 그러므로 폐 LCD유리를 원료로 사용하는 무기질 다포체인 발포유리를 제조하는 경우 발포 소성온도를 T5 이상으로 소성온도를 유지하는 것은 결코 바람직하지 않으므로 1050 °C 이하의 조건에서 가능할 것으로 진단할 수 있다.

따라서 상기의 유변학적 검토를 통하여 폐유리를 사용하여 발포유리를 제조하는 경우 발포소성온도는 연화온도 이상에 이르고 T5 이하의 조건을 적용하는 경우 예상되는 발포 소성 온도는 905~1050 °C 조건이 적절할 것이며 발포 소성 후 발포체의 안정화를 위한 급냉 온도는 605~630 °C 조건이 적절하고, 안정화 단계 이후 열처리를 위한 서냉 조건은 100~300 °C 범위보다 300~500 °C 범위가 더욱 서냉이 잘 이루어지도록 할 것으로 예측된다.

3.6. 발포체의 제조에 적용

3.6.1. 괴상 발포체의 제조

시료의 준비에서 언급한 바와 같이 -325 mesh가 되게 분쇄하여 준비된 폐 LCD유리 분말 시료 일정량에 시차열분석에서 사용한 탄소발포제로서 카본블랙 1 wt% 및 탄산칼슘, 황산바륨 및 황산칼륨을 추가

적인 발포조제로 각각 10 wt%씩 첨가하여 ball-mill로 1 h 동안 혼합한다. 혼합된 분말 시료를 100 mm × 100 mm × 50 mm 크기의 뚜껑이 있는 거푸집 일정한 형틀에 넣고 먼저 600 °C에서 30 min간 예열한 다음 바로 950 °C로 조절된 소성로에 넣고 일정시간 소성 발포시킨다. 발포소성공정이 끝나면 바로 로에서 꺼내어 발포체를 600 °C로 조절된 로에 넣어 안정화시킨 다음 거푸집을 제거하고 서냉로(爐)에서 500 °C에서 40 °C (또는 상온)까지 서서히 냉각하여 괴상 발포유리를 제조하였다.

Figure 5는 상기의 실험방법에 따라 수차례의 시행착오에 의해 얻어진 LCD 유리로 된 발포체를 사진 촬영한 것이다. Figure 5에서 볼 수 있는 바와 같이 폐 LCD유리를 원료로 하여 무기질 다포체, 구체적으로는 괴상 발포유리를 성공적으로 제조할 수 있었다. 그러나 제조된 발포유리는 괴상체 전체에 걸쳐 기포조직의 균일성이 좋지 못하며 부분적인 과포화가 나타나고 있다. 이러한 기공구조로서는 결코 양질의 발포유리를 만들 수 없으나 다양한 발포제의 선정과 발포 온도조건 조사 등 보다 다양한 형태의 추가적인 연구를 통하여 충분히 고품질의 상품성 있는 발포유리의 제조가 가능하며 나아가 효과적이고 부가가치가 높은 폐 LCD유리의 재활용 방안을 마련할 수 있을 것이다.

3.6.2. 구상 발포체의 제조

괴상의 발포체의 제조와 마찬가지로 폐LCD유리를 -325 mesh가 되게 분쇄한 폐 LCD유리 분말 시료 일정량에 성형결합제로서 -325 mesh의 입도를 갖는 카오린 분말을 20 wt% 되게 혼합하고 이 혼합 중량에 대해 탄소발포제로서 카본블랙 1 중량부 및 탄산칼슘, 황산바륨 및 황산칼륨 등을 추가적인 발포조제로 각각 10 중량부씩 첨가하여 ball-mill로 1 h 동안 혼합한다. 괴상 발포체를 제조하기 위해서는 성형 결합제는 필요하지 않으나 목적하는 최종 목적이 수처리



Figure 6. Photographs of the spherical foamed LCD glass.

미디어의 용도 등 구형 발포체의 제조시 성형결합계의 첨가가 필요하다. 이 혼합된 분말을 구형성형기에서 직경이 5~10 mm 되게 구형상태로 성형하고 건조한 다음 이를 로타리 키른에서 10 min간 소성 발포시킨다. 구상 발포체는 피상 발포체와 같이 별도의 열처리 과정을 거치지 않았으나 기계적 특성에 특별한 문제점은 발생되지 않았다.

Figure 6은 상기의 실험 방법에 따라 수차례의 시행착오를 거쳐서 제조된 구상 발포체를 관찰한 것이다. Figure 6에서 볼 수 있는 바와 같이 구상 발포체는 균일한 구형체를 이루고 있으며 표면상으로도 다공성의 균일도가 높은 다포체로 이루어 졌음을 알 수 있다.

4. 결 론

- 1) 폐 LCD유리들에 대한 물리화학적 특성의 분석 결과 화학적 조성으로 900 °C 이상의 발포온도가 필요하며 열팽창특성, 유연학적 특성 등이 발포유리의 제조에 문제를 주지 않는 것으로 검토되었다.
- 2) 이 분석결과를 근거로 폐 LCD유리를 원료로 발포체의 제조시험

을 시도한 결과 균일한 다공구조를 갖지는 못하였으나 성공적으로 피상 발포체 및 구상 발포체를 제조할 수 있었다.

- 3) 폐 LCD유리는 발포유리제조용의 원료로 충분한 사용가능함을 알 수 있으며 이는 폐 LCD유리의 효과적인 재활용방안이 될 것이다.

참 고 문 헌

1. K. Ranerup, B. Letcher, G. Lundholm, M. O. M. Edwards, and H. Nyman, *Electronics Goes Green*, EGG2008, Berlin (2008).
2. B. Kopacek, Proc. of the 19th Waste management conference of the IWMSA., ReLCD: Recycling and Re-Use of LCD Panels (2008).
3. R. Ackermann and G. Fleischer, EDV, *Elektronikschrott, Abfallwirtschaft*, 231 (1993).
4. Japan Patent, 2000-024613 (2000).
5. Japan Patent, 2001-305501 (2001).
6. Japan Patent, 2001-305502 (2001).
7. Japan Patent, 2001-337305 (2001).
8. Japan Patent, 2002-346505 (2002).
9. R. Martin, B. Simon-Hettich, and W. Beckedr, *Proc. Int. Disp. Workshops*, **11**, 583 (2004).
10. T. Honma, *Sharp Tech. Journal*, **92**, 17 (2005).
11. LCD Industries Research Committee, Japan Electronics and Information Technology Industries Association: Recycling of LCD Panel, <http://home.jeita.or.jp/device/lirec/english/enviro/recycle.htm>.
12. U.S. Patent, 2007/0193414 A1 (2007)
13. Korea Patent, 10-2004-0076706 (2004).
14. C. Lee, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **3**, 1 (2000).
15. <http://www.sustainabilitymatters.net.au/news/13902-Recycling-friendly-LCDglasssubstrate>
16. P. Rob, *Recycling data - Techniques and Trends*, Duales System Deutschland GmbH (1996).
17. M. B. Volf, *Technical Approach to Glass*, Elsevier, NewYork (1990).