

Microstructural analysis of sintered brick made of recycled wastes

Tae-Ho Um[†], Yootaek Kim, Ki-Gang Lee, Seunggu Kang and Jung-Hwan Kim

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

(Received April 17, 2003)

(Accepted June 17, 2003)

Abstract Microstructure and chemical analysis of sintered bricks containing recycled wastes were investigated by SEM and EDS. The recycled wastes for which substitute ceramic raw materials were EAF (electric arc furnace) dust, fly ash and stone ash. Yellowish and brownish regions on the surface and brownish and blackish regions in the inside of bricks were observed. Main component of yellowish region on the surface turned out to be Zn. No chemical difference between the black-core region and brownish matrix. Mullite crystallites of 1 μm size were distributed in the inside of bricks and enclosed by glass phases. It seems that alumino-silicate mixtures of kaolin and fly ash were transformed to mullite crystallites during the sintering. Relatively large pores of several ten μm size were observed in the black-core region in the inside of bricks. The main components of the inside of brick were Al and Si. The minor components were C, Na, Mg, K, Ca, and Fe. Particularly, the precipitates of Fe-rich crystallites were observed in the amorphous matrix. These precipitates were formed due to the local reduction atmosphere in the inside of bricks. Zn-rich covers were found on the surface of bricks because Zn diffused from the inside of bricks to the surface under the reduction atmosphere.

Key words Sintered Brick, EAF Dust, Fly Ash, Stone Ash

폐기물을 재활용한 소성벽돌의 미세구조 분석

엄태호[†], 김유택, 이기강, 강승구, 김정환

경기대학교 재료공학과, 수원, 442-760

(2003년 4월 17일 접수)

(2003년 6월 17일 심사완료)

요약 전기로 더스트, 석탄회, 석분 등 폐기물을 재활용한 소성벽돌의 미세구조 및 조성분포를 SEM과 EDS로 분석하였다. 소성벽돌 시편 중 일부에서 갈색 매트릭스 위에 노란색 영역이 발견되었고 내부에는 갈색 영역 외에 흑색 black-core 영역이 존재하였다. 표면의 노란색 영역은 Zn이 주성분이었으며 흑색 black-core 영역은 매트릭스와 조성차이는 보이지 않았다. 소성벽돌 시편의 전 부분에 걸쳐 1 μm 크기의 mullite 결정상이 분포하고 있었으며 유리질에 의해 둘러싸여져 있었다. 이는 고령토와 석탄회 내의 alumino-silicate 화합물이 소성과정에서 meta-kaolinite를 거쳐 mullite로 전이된 것으로 사료된다. 시편 외부는 산화분위기가 조성되나 내부는 석탄회 및 더스트에 함유되어 있는 미연탄소분에 의해 환원분위기가 조성되면서 발생한 가스에 의해 발포되어 흑색 black-core 영역에서는 수십 μm 크기의 구형 기공이 발견되었다. 벽돌 내부는 Al과 Si가 주성분이었고 소량의 Fe, K, Ca, Na를 포함하고 있었다. 특히 Fe는 비정질상 표면에 원판형 Fe-rich 결정상으로 석출되어 존재하고 있었다. 시편 내부에서는 상대적으로 적은 양의 Zn이 발견되었고 외부에서는 내부에 있던 Zn이 환원되면서 표면으로 확산되어 Zn-rich 결정상을 표면에 형성하여 노란색 표피층을 형성하였다.

1. 서론

전세계적으로 급속한 산업발전과 인류문명의 발달에 따른 생산활동의 다양화로 인하여 각종 환경오염물질의 종류가 계속 증가하고 있으며, 발생량 또한 급증하고 있는 추세이다. 근래에 환경오염에 대한 관심이 고조되면

서 폐기물의 처리, 처분 문제가 심각하게 대두되고 있다 [1]. 따라서 폐기물을 원료로 하여 인공경량골재, 벽돌, 담체 등의 세라믹 재료를 제조함으로써 폐기물을 합리적인 처리와 동시에 유용한 순환자원으로 활용하는 것이 요구된다.

석탄회나 석분은 주로 Si, Al, Fe, Ca 등으로 구성되어 있으며 미량의 중금속을 함유하고 있으나 전기로 더스트는 Fe 이외에 Zn, Pb, Cl 및 기타 원소 등이 함유되어 있어 지정 폐기물로 취급되어 폐기 또는 적체하고 있는 실정이다 [2]. 일반적으로 전기로 더스트에 존재하는

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-249-9774
Fax: +82-31-249-9775
E-mail: hoya2k@empal.com

Zn은 대부분 ZnO(s)이고 일부가 ZnFe₂O₄(s)로 형성되어 있으며, Fe는 Fe₂O₃(s)로 존재한다[3]. 폐기물을 원료로 한 세라믹 순환재료에서는 이러한 유해 중금속의 용출이 큰 문제가 될 수 있으나, 이는 혼합 및 성형과정에서의 이온 교환과 흡착반응에 의한 일차적 안정화와 소성 공정에서의 공용반응에 의해 이차적으로 안정화될 수 있었다[2].

전통적인 세라믹 제품의 원료성분은 물과 혼합시 가스성을 주는 점토계 광물, 성형시 비가스성 충전제와 소성시 액상을 형성하는 장석, 그리고 용융되지 않고 충전제로 작용하여 망목구조를 형성함으로써 소성과정에서 연화를 막는 역할을 하는 실리카 등의 3가지 성분으로 이루어진다. 이러한 도자기 3성분계에서 전기로 더스트, 제강 슬래그, 종이재 및 알루미늄 드로스 등은 장석에 해당하는 RO/R₂O(여기서 R은 알칼리금속 또는 알칼리토금속)군으로 분류하고, 석탄회 및 폐주물사 등은 실리카의 역할을 하는 실리카군으로 분류하는 것이 가능하며 이들 각종 폐기물을 적절히 조합하여 동시에 처리함으로써 전통적인 세라믹원료를 대체하는 것이 가능하다. 이와 동시에 폐기물 성분과 점토성분과의 공용반응을 이용한 액상소결에 의해 소결을 촉진함으로써 적절한 조합으로 혼합된 여러 가지 폐기물들을 비교적 낮은 온도범위에서 소결하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 지정폐기물인 전기로 더스트와 석탄회, 석분 등의 무기계 폐기물을 점토벽돌의 원료인 고령토와 혼합하여 소결한 소성벽돌의 미세구조를 관찰하고 조성 분포를 분석하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 원료는 지정 폐기물인 전기로 더스트와 일반 폐기물인 석탄회 및 석분과 점토벽돌의 일반적 원료인 고령토이다. 석분은 4 mm 이하로 체가름 하였고 그 외의 원료는 별도의 전처리 과정을 거치지 않았다. 모든 원료는 XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer;

Philips PW2400)로 화학조성분석을 하였고, XRD(X-ray diffractometer; Philips PW1840)로 Ni 필터가 부착된 Cu- α 선을 이용하여 30 kV, 30 mA의 조건에서 광물상을 분석하였다.

원료들은 더스트 10 : 석탄회 30 : 석분 20 : 고령토 40의 비율로 습식 혼합 후 필터프레스로 여과하여 고형물을 분리하였고 토련기를 이용한 사출성형후 건조기에서 100°C로 일주일간 건조하였다. 건조된 벽돌은 전기로에서 23시간 동안 1150°C까지 승온 후 1시간 유지하여 소결하였다. 제작된 소성벽돌은 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; JEOL JSM-6500F)을 이용하여 벽돌 표면과 내부의 미세구조를 분석하였고 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer; OXFORD 7557)로 정성 및 정량 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 원료의 화학조성을 Table 1에 나

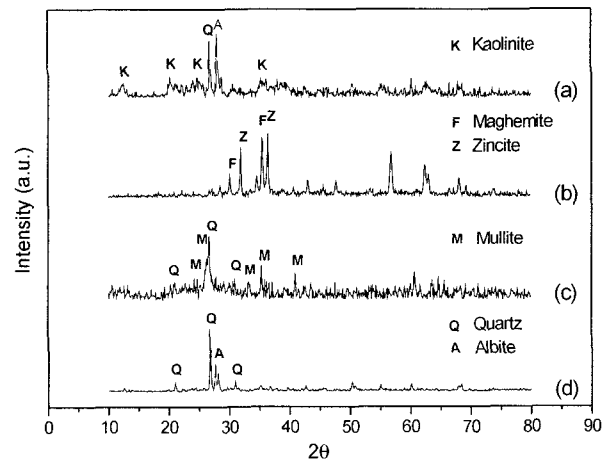


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of the raw materials : (a) kaolin, (b) EAF dust, (c) fly ash and (d) stone ash, respectively.

Table 1
Chemical composition of raw materials (wt%)

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂		
Kaolin	43.14	31.18	2.53	2.71	0.88	0.20	0.39	0.29		
EAF dust	5.45	2.67	42.74	4.21	0.95	3.28	2.31	0.17		
Fly ash	44.65	28.64	4.26	0.87	0.74	0.14	3.62	1.52		
Stone ash	66.74	14.89	2.30	1.96	1.05	3.81	5.22	0.28		
Comp.	P ₂ O ₅	MnO	C	SO ₃	ZnO	Cr ₂ O ₅	PbO	Ig.L	Total	
Kaolin	0.03	0.06	-	-	-	-	-	17.8	99.21	
EAF dust	0.23	2.25	-	1.07	9.95	0.37	1.16	22.32	99.13	
Fly ash	0.24	0.04	15.05	-	-	-	-	0.15	99.92	
Stone ash	0.11	-	-	-	-	-	-	3.57	99.93	

타내었다. 고령토는 일반 점토벽돌을 만드는데 사용하는 고령토의 성분과 같고 전기로 더스트는 Fe_2O_3 가 주성분으로 이루어져 있었고 석탄회는 SiO_2 와 Al_2O_3 가 주성분이며 미연탄소분이 약 15% 정도 포함되어 있었다. 석분의 경우에는 SiO_2 가 주성분을 이루고 있었다. XRD 분석 결과(Fig. 1), 고령토는 quartz, albite와 kaolinite, 전기로 더스트는 zincite와 maghemite, 석탄회는 quartz와 mullite, 석분은 quartz와 albite가 주광물상이었다.

Table 1에 있는 폐기물의 다양한 조합을 통하여 여러 가지 소성벽돌을 제조한 결과 일부 소성벽돌에서 갈색 표면에 노란색으로 변색된 부위가 관찰되었고 내부에는 표면과 동일한 갈색 영역과 함께 흑색인 black-core 영역이 존재하였다(Fig. 2). 표면에서 갈색과 노란색인 부분, 내부에서 갈색과 흑색인 부분을 각각 채취하여 SEM 및 EDS로 분석한 결과, 표면과 내부 모두에서 비정질상 내에 아주 작은 결정상들이 분포되어 있는 부분이 관찰되었으며 또한 부분적으로 무수히 많은 기공들이 분포하는 부위도 관찰되었다(Fig. 3). 이들 결정상은 소결과정에서 공융반응에 의해 형성된 액상에 금속산화물 성분이 용해되어 일부는 망목수식제 또는 중간제로 유리 구조에 포획되며, 계속되는 냉각과정에서 일부가 재석출 또는 결정성장된 것으로 추정된다. 내부의 갈색영역과

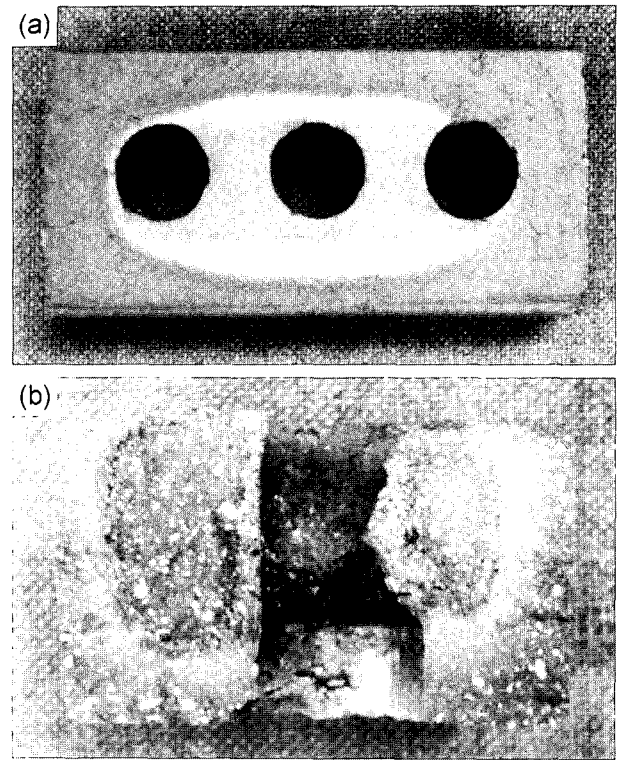


Fig. 2. Morphologies of a brick : (a) yellow region in the surface of a brick (b) black core region inside of brick.

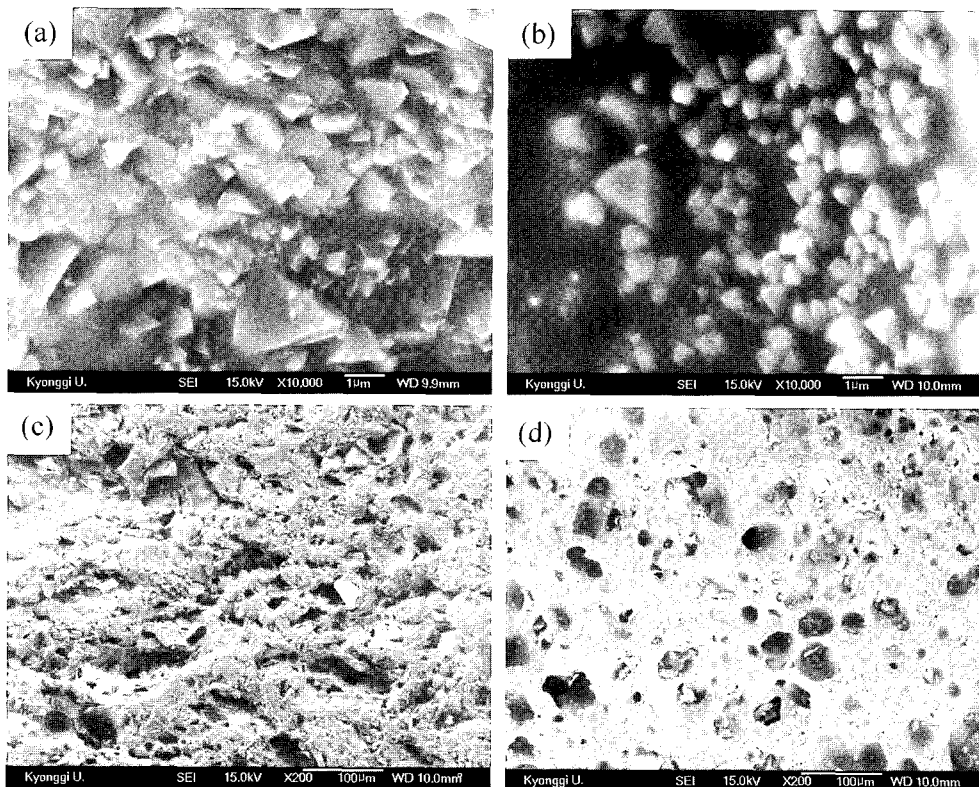


Fig. 3. Fractographies of bricks : Two different typical microstructures were observed. (a) and (b) micro-crystallites were embedded in the amorphous phases, (c) small pores were homogeneously distributed in the brownish area inside of bricks, (d) relatively large pores were observed in the black core region inside of bricks.

흑색영역 모두에서 기공이 관찰되었지만 기공의 형상과 크기는 다른 양상을 보였다[Fig. 3(c) and (d)]. 갈색 영역은 흑색 영역보다 더 치밀하고 기공크기도 작았으나 흑색 black-core 영역은 형성된 유리질 내에 수십 μm 크기의 기공들을 포함하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 흑색 영역이 생기는 이유는 산소 접촉 여부에 따라 내부는 환원분위기로, 외부는 산화분위기가 되면서 내부에서는 전기로 더스트 및 석탄회가 함유하고 있는 미연탄소에 의해 Fe_2O_3 가 환원됨으로써 흑색 영역이 생기고 이로 인해 발생한 가스가 black-core 영역에 많은 기공을 형성시키는 것으로 사료된다[4, 5]. 따라서 벽돌 소지 내부에 발포를 억제하고 흑색의 black-core 영역을 제거하기 위해서는 폐기물 원료를 전처리하거나 소성 조건을 조절함으로써 미연탄소를 제거함과 동시에 입도 조절을 통하여 소지 내부에 환원분위기가 잡히지 않도록 하여야 할 것으로 사료된다.

소성벽돌 내부는 갈색과 흑색 black-core로 영역이 구분되어 있으나 EDS 분석결과 전체적으로는 구성성분상의 차이가 없는 것으로 나타났으며, 갈색과 흑색 black-core 부분 모두 Al과 Si를 주성분으로 하고 Fe, Na, Mg, K, Ca를 소량 함유하고 있었다. 하지만 미세구조를 살펴보면 소지의 치밀화나 기공분포 등은 서로 다른 양상을 보였다. 갈색 영역은 비교적 치밀한 구조를 보이고 매우 작은 크기의 기공들만 관찰되었으며 Fig. 4에서와 같이 비정질상 내부에 수 μm 크기의 mullite 결정상이 형성되어 있음을 확인했다. 이 결정상의 형상은 침상으로

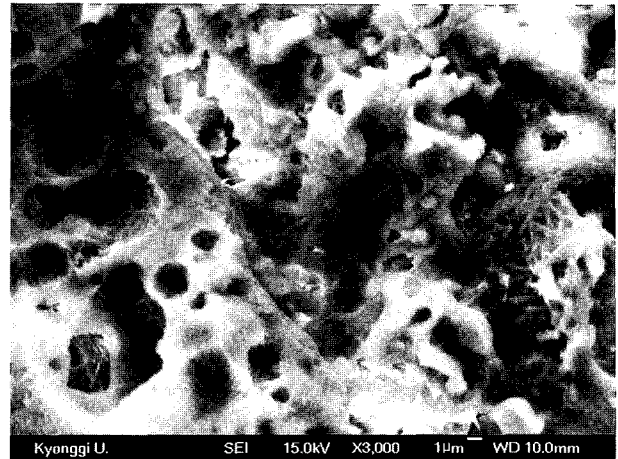


Fig. 4. Needle-like mullite crystallites were embedded in the amorphous matrix. This SEM micrograph was taken from the brownish region inside of the brick specimen.

EDS 조성 분석과 연계하여보면 mullite 결정상이 성장한 것임을 알 수 있었다. 이는 고령토와 석탄회 내의 alumino-silicate 화합물이 600°C 부근에서 결정수가 분해되어 준안정상인 meta-kaolinite로 전이되며, meta-kaolinite가 약 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열되면서 mullite로 전이된 것으로 사료된다[6]. 흑색 black-core 영역의 기공부위를 확대한 미세구조 사진(Fig. 5)에서는 유리질 표면에 원판형의 결정상이 석출된 것이 관찰되어 EDS로 비정질 매트릭스와 비교하여보았다. 비정질 표면은 Al과 Si를 주성분으로 하고 Na와 K를 소량 함유한 전형적

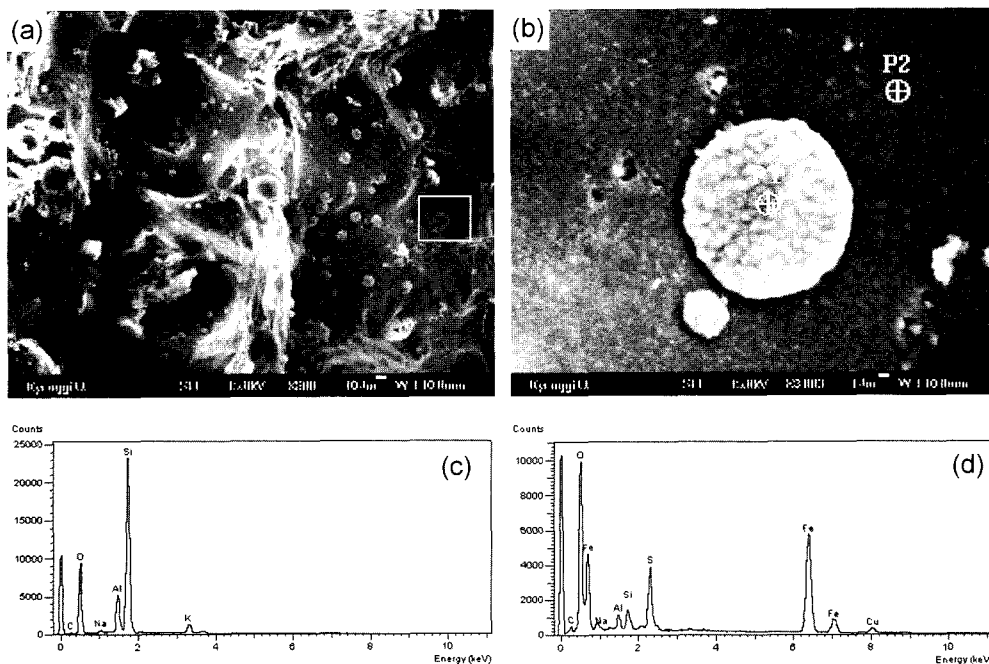


Fig. 5. Fe-rich crystallites were precipitated on the surface of amorphous matrix in the inside of brick specimens which were sintered under the local reduction condition : (a) SEM micrograph from the fracture surface, (b) enlarged image of the box in (a), (c) EDS spectrum from the matrix (P2), (d) EDS spectrum from the crystallite (P1).

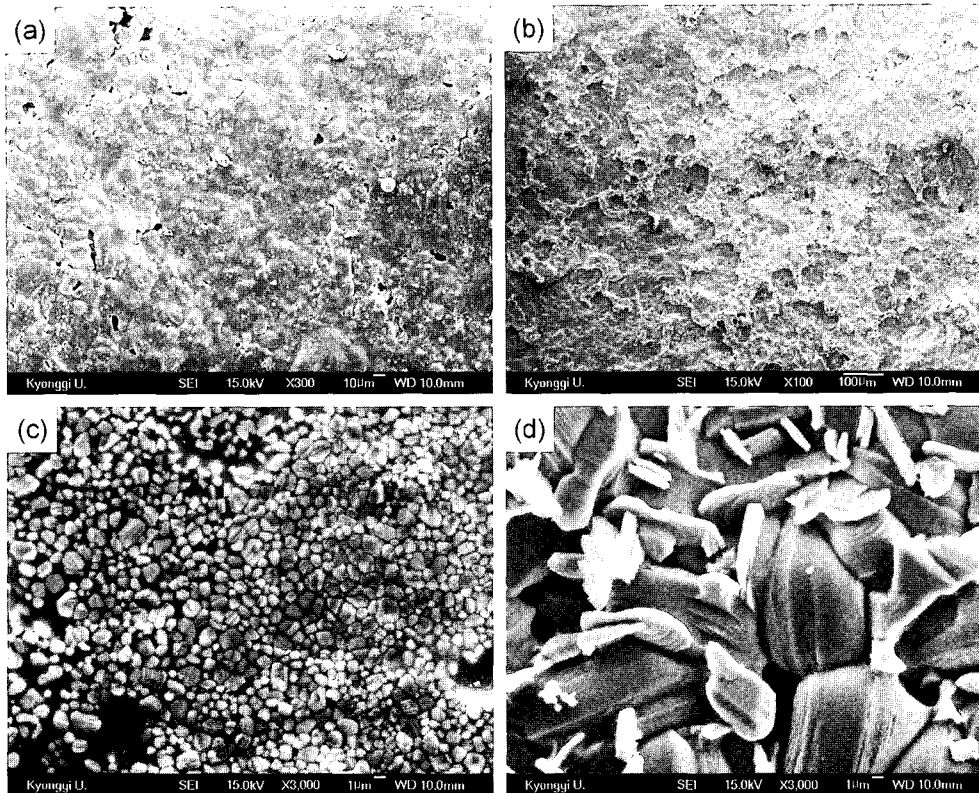


Fig. 6. SEM micrographs from the yellowish region : (a) without Zn-rich cover, (b) with Zn-rich cover, (c) enlarged image of (a), (d) enlarged image of (b).

인 비정질상이었으나 원형의 결정상은 Fe가 26.23 at%로 주성분이었고 S와 Cu가 각각 5.09 at%, 2.56 at% 포함되어 있었다. 미연탄소에 의해 환원분위기가 조성된 부위에서만 흑색 black-core 영역이 형성되었으며 black-core 영역이 존재하는 시편에서만 Fig. 5에서 보는 바와 같은 Fe-rich 석출물이 발견되었다. 이와 같은 사실로 미루어볼 때 전기로 더스트에 다량 함유되어 있는 Fe_2O_3 성분이 환원분위기하에서 환원되어 비정질 표면 외부로 석출되고 이와 함께 발생된 기체상은 작은 미세기공을 비정질 매트릭스 내에 형성시키는 것으로 판단된다.

일부 소성벽돌의 외부는 갈색 기질 위에 국부적으로 노란색 부분이 나타났다. 갈색부분은 전체적으로 비정질상에 의해 덮여 있으며 국부적으로 표면에서 mullite 결정상이 형성되어 있었다. 노란색 영역의 표면은 잘 발달된 $1\mu m$ 내외의 결정립들이 성장하여 비정질상 표면의 대부분을 뒤덮고 있었으며 [Fig. 6(c)] 특히 석출된 결정상 위에 Zn이 주성분인 표피층이 형성되었다 [Fig. 6(d)]. Fig. 6의 (c)와 (d) 두 부분에 대해 EDS로 성분을 분석한 결과 (c)에서는 Zn, Fe, Al, Si가 각각 5.11, 3.18, 3.89, 3.66 at%로 모두 많은 양이 검출되었지만 (d)에서는 Zn이 주성분으로 46.26 at%였으며 소량의 Na, C, O를 함유하고 있었다. 시편 내부에서는 Zn 성분이 거의 존재하지 않았으며 표면에 다량의 Zn이 존재하는 것으

로 보아 Zn이 환원되면서 시편 외부로 확산/농축되었음을 알 수 있었다. Zn의 환원 및 외부확산에 의한 석출을 억제하고 내부에 발포된 흑색 black-core 영역을 없애기 위해서는 원료준비 단계에서 미리 미연탄소를 제거하거나 소성 스케줄을 조절하여 소결과정 초기에 미연탄소를 제거하고 벽돌 원료의 입도를 조절하여 비표면적을 크게하여 소지 내부의 P_{CO} 를 줄여 환원분위기가 억제되도록 하거나, 산소의 충분한 공급을 통하여 로내 분위기를 항상 산화분위기로 유지하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

유해 중금속을 다량 함유한 무기계 폐기물을 원료로 한 소성벽돌의 미세구조 및 조성분포를 알아보기 위해 전기로 더스트, 석탄회, 석분과 고령토를 원료로 하여 소성벽돌을 제작한 후 SEM 및 EDS로 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 일부 소성벽돌 시편은 갈색 매트릭스 위에 노란색 영역이 관찰되었고 내부에는 갈색 영역 외에 흑색 black-core 영역이 존재하였다. 표면의 노란색 영역은 주성분이 Zn으로 구성되어 있었으며 흑색 black-core 영역은 매트릭스와 조성차이를 보이지 않았다.

2) 소성벽돌 시편의 전 부분에 걸쳐 $1\ \mu\text{m}$ 정도 크기의 mullite 결정상이 분포되어 있으며 유리상에 의해 둘러싸여져 있었다. 소결시 벽돌 시편 외부는 산화분위기가 조성되나 내부는 석탄회 및 더스트에 함유되어있는 미연탄소분에 의해 Fe_2O_3 가 환원되어 시편 내부에 흑색 black-core 영역이 생기며, 또한 환원반응시 발생한 가스에 의해 발포되어 흑색 영역에서는 수십 μm 크기의 구형 기공이 발견되어진다.

3) 벽돌 내부는 Al과 Si가 주성분이었고 소량의 Fe, K, Ca, Na를 포함하고 있었다. 특히 Fe는 일부 시편 내부에서 비정질상 표면에 원판형 Fe-rich 결정상으로 석출되어 존재하고 있었다.

4) 일부 소성벽돌 시편 내부에서는 상대적으로 적은 양의 Zn이 내포되었고 외부 표피에서 Zn이 주성분인 노란색 표피층이 형성됨을 알 수 있었다. 이 노란색 표피층은 내부에 있던 Zn이 환원분위기하에서 환원되면서 표면으로 확산되어 Zn-rich 결정상이 표면에 형성된 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단의 연구비(D-A-1) 지원으로 수행되었기에, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S.-W. Bae, C.-Y. Han, B.-J. Lee and Y.-B. Kwon, "Characteristics of cement based solidification for municipal solid waste incineration plant fly ash (in kor.)", J. Kor. Solid Waste Eng. Soc. 16(1) (1999) 67.
- [2] S. Torry, "Coal ash utilization", Noyes Data Corporation (1978) p. 5.
- [3] D.K. Xia and C.A. Pickles, "Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust", Canadian Met. Quarterly 38(3) (1999) 175.
- [4] J.R. Donald and C.A. Pickles, "Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder", Canadian Met. Quarterly 35(3) (1996) 255.
- [5] M.-S. Lee, C.-K. Na and M.-Y. Kim, "Reusability of coal fly ash as an additive for clay brick (in Kor.)", J. Kor. Waste Eng. Soc. 15(4) (1998) 342
- [6] J.-U. Lee, S.-M. Lee, H.-T. Kim, E.-S. Choi and Y.-S. Lee, "Microstructure and mechanical of the sintered kaolin block with fly ashes (in Kor.)", J. Kor. Ceram. Soc. 39(12) (2002) 1164.