

전기로 분진이 첨가된 유리의 중금속 안정화 특성

은희태[†] · 강승구 · 김유택 · 이기강 · 김정환
경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학과
(2004년 8월 9일 접수; 2004년 10월 20일 승인)

Stabilization of Heavy Metals in Glasses Containing EAF Dust

Hee Tai Eun,[†] Seung Gu Kang, Yoo Taek Kim, Gi Kang Lee, and Jung Hwan Kim

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received August 9, 2004; Accepted October 20, 2004)

초 록

전기로 제강분진(EAF dust)이 첨가된 규산염 유리, 붕규산염 유리 그리고 납규산염 유리 내의 중금속 안정화 특성을 독성용출 시험법(TCLP)으로 조사하였다. 또한 XRD와 FT-IR 방법을 통하여 EAF dust의 첨가량에 따른 유리의 구조변화가 TCLP 결과에 미치는 영향을 고찰하였다. 모유리에 EAF dust를 30 wt%까지 첨가하여도 규산염 유리, 붕규산염 유리, 납규산염 유리 계열의 시편 모두 결정화가 발생되지 않고 비정질을 나타내었다. TCLP법에 의한 유리시편의 중금속 용출량은 EAF dust의 첨가량과 함께 증가되었다. 중금속 용출이 가장 적은 시편은 규산염 유리 계열이었으며 납규산염 유리 계열의 시편은 붕규산염 유리 계열에 비해 중금속 용출량이 상대적으로 적었다. 단, 납규산염 유리 계열 모유리 조성에 포함되어 있는 납의 영향으로 Pb 용출은 납규산염 유리 계열시편에서 가장 많았다. Oxygen/network former ratio 값을 이용하여 같은 계열 시편 간의 화학적 내구성을 비교할 수 있었으나 다른 계열 시편 간에는 적절치 않았다. EAF dust가 첨가되면 규산염 유리 계열의 시편에서는 유리구조 내 Si-O-Si 대칭성이 감소되고 비가교 산소가 증가되어 유리의 구조를 약화시키고 화학적 내구성을 감소시켰다. 붕규산염 유리 계열 시편에서 EAF dust가 첨가되면 tetraborate group이 diborate group으로 변화되고 2차원 층상구조인 pyro-와 ortho-borate도 형성되어 결국 구조약화를 가져왔다. 3가지 계열의 유리조성 중에서 EAF dust 내의 중금속들을 안정화하는데 가장 적합한 것은 규산염 유리 계열의 시편으로 판단되었다.

ABSTRACT

The stabilizing characteristics of heavy metals in the silicate glass (SD), borosilicate glass (BD), and leadsilicate glass (PD) containing Electric Arc Furnace (EAF) dust were studied by the Toxic Characterization Leaching Procedure (TCLP) test. Also, the dependence of the amount of EAF dust upon structural changes of SD, BD, and PD glasses and the TCLP results were investigated by the XRD and FT-IR spectroscopy. In the XRD results, all of SD, BD, and PD specimens containing dust up to 30 wt% were amorphous without crystallizing. In the TCLP test, the concentration of heavy metals leached from the glasses increased with the amount of EAF dust added. The SD specimen series showed the lowest heavy metal leaching and the heavy metal leachate of the PD specimens were lower than those of the BD specimens. But, the Pb leaching from the PD specimens was the highest in the PD glass composition due to the high Pb content. The value of oxygen/network former ratio could be used to compare the chemical durability within the same glass series, but not proper to do between the different glass series. Adding the EAF dust to the SD mother glass, decreased the Si-O-Si symmetry and increased the non-bridging oxygen, which weakened the structure and decreased the chemical durability of glasses. In the BD series glasses, the addition of EAF dust caused the structural changes from tetra-borate group to di-borate group and the formation of the 2-dimensional layer structure of pyro- and ortho- borate, which decreased the chemical durability of glasses. It is concluded that SD series glass among the 3 kinds of glasses is the most effective to stabilize the heavy metals of EAF dust.

Key words : Heavy metal stabilization, EAF dust, Glass frit, TCLP test, XRD and FT-IR

1. 서 론

최근 들어 산업이 다양하게 발전하면서 이로부터 발생되는 폐기물의 양과 종류는 급격히 증가하고 다양화되고

있다. 특히 제강산업은 대량의 원료와 에너지를 소비할 뿐만 아니라 생산된 철강의 약 60%에 이르는 부산물과 폐기물을 발생시켜 환경문제를 야기하고 있다. 제강산업에서 발생하는 폐기물의 대부분은 슬래그 형태이며 이외에 슬러지, 분진, 폐유, 스케일, 산화철 등으로 구성된다. 제강 폐기물은 종래에 주로 해안의 매립 또는 복토재 등으로 처리되었으나 매립지의 부족, 환경오염, 해양투척 금지법 발효 등으로 인하여 재활용 또는 안정화 후 매립등

[†]Corresponding author : Hee Tai Eun
E-mail : eun100@hanmail.net
Tel : +82-31-249-9774 Fax : +82-31-249-9775

으로 처리방법이 변화되고 있다.¹⁻⁴⁾

제강 분진중 EAF(Electrical Arc Furnace) dust는 Fe, Pb, Zn, Cd, Cr 등의 유해한 중금속 들이 다량 함유되어 있어 국내에서 특정 폐기물로 분류되어 적절한 처리 절차 후 폐기 처분되도록 법적으로 규정하고 있다. EAF dust (이하 더스트)를 안정화시키는 방법으로서 plasma를 이용하여 고온에서 용융시켜 고형화 시키는 방법,⁵⁾ 시멘트의 원료로 첨가,⁶⁾ 또는 점토와 혼합 소결하여 적벽돌을 제조하는 방법⁷⁾ 등이 있다.

적벽돌 제조에 더스트를 첨가하는 경우에 더스트 내의 중금속은 점토가 소결되는 동안에 점토 내에서 SiO₂ 일부와 반응하여 액상을 형성하고 냉각 시 유리화되어 안정화되는 것으로 알려져 있다. 또한 최근 들어 더스트 뿐 아니라 하수 슬러지, 쓰레기 소각장 분진 등을 유리와 혼합하여 용융함으로써 폐기물 내 중금속을 안정화 시키는 연구도 활발히 진행되고 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 더스트를 안정화 시키는 데 적합한 유리조성을 규명하기 위하여 규산염 유리(SD), 붕규산염 유리(BD) 그리고 납규산염 유리(PD)의 3가치를 선정하여 각 시편의 화학적 내구성을 비교하였다. 3가지 종류의 유리 프리트에 0~30 wt%의 더스트를 첨가, 용융하여 시편을 제조한 후, XRD, FT-IR, 그리고 TCLP 분석을 행하였다. 더스트 첨가에 따른 유리시편의 구조 변화와 중금속 용출특성을 고찰함으로써 출발 유리 조성이 더스트의 안정화 거동에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. EAF Dust가 첨가된 유리의 제조

본 실험에서 Table 1에 나타난 EAF dust를 채택하였다. 더스트는 주로 ZnO, Fe₂O₃로 구성되어 있고 PbO, MnO, Cr₂O₃가 미량으로 존재함을 알 수 있다. 시편 제조에 사용된 모유리는 3가지 종류의 프리트(DC-FERRO Co., Korea)를 사용하였으며, 각 프리트 조성을 Table 2에 나타내었다.

3가지 조성의 유리 프리트에 더스트를 각각 0~30 wt% 범위에서 첨가하고 이를 알루미늄 유발에서 분쇄, 혼합한 후 알루미늄 도가니(99.8% Al₂O₃)를 이용하여 전기로에서 1300~1400°C/2 h 용융 후 상온으로 급냉하여 유리를 제조하였다.

2.2. 측정

제조된 유리의 상분석 및 구조변화는 X-선 회절 분석기(D/MAX-C, Rigaku Co.)와 FT-IR(760 E.S.P, MAGNA

Co.)를 이용하였다.

X-선 회절 분석 조건은 Cu K α 선을 이용, 2 θ =20~70° 범위에서 측정하였다. FT-IR 분석은 KBr: 시료=100:1 비율로 하여 마노유발에서 혼합한 후 투명한 pellet으로 만들어 분해능 2 cm⁻¹, scan 회수 50, 파장범위 400~4000 cm⁻¹에서 투과 스펙트라를 얻었다. FT-IR의 경우, 더스트 첨가량에 따른 피크 변화를 용이하게 관찰하고자 더스트가 50 wt% 첨가된 시편도 제조하여 측정하였다.

제조된 시편의 중금속 용출 시험은 TCLP 시험법에 따라 행하였다.¹⁰⁾ 시편크기는 9.5 mm 표준체를 통과한 것을 사용하였고, 추출액은 초산으로 pH를 5로 맞추었다. 시편을 추출액에서 24 h 교반한 후 이를 유리 filter로 걸러서 용액만을 채취한 후, 이 용액을 유도 결합 플라즈마 방출 분광기(ICPS-1000IV, Shimadzu Co.)로 분석하여 시편으로부터 용출된 중금속의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EAF Dust가 첨가된 유리의 화학적 안정성

Table 2에 나타난 3가지 조성의 유리 프리트에 더스트를 첨가, 용융하여 제조된 시편에 대한 중금속의 안정화 특성을 평가하기 위하여 TCLP 실험을 행하였다. 모유리에 첨가된 더스트의 양에 따른 시편의 Cr, Cd, Cu, Pb, Fe, 그리고 Zn의 용출농도를 ICP로 분석하여 Table 3에 나타내었다.

더스트가 포함되지 않은 시편에서는 Zn과 Pb 용출이 다른 원소에 비해 상대적으로 큰 것을 볼 수 있다. Zn은 BD-0 시편에서 25.4 ppm이 용출되었는데 이는 ZnO가 BD

Table 2. Compositions in the 3 Types of Glass Frit Powders (mol%)

Oxides	Specimen ID			
	SD	BD	PD	
SiO ₂	63.3	51.8	54.1	
B ₂ O ₃	5.7	19.2	10.4	
PbO	-	-	17.4	
Al ₂ O ₃	4.3	1.9	2.7	
CaO	12.3	5.7	9.6	
Na ₂ O	2.5	18.4	5.8	
K ₂ O	3.0	0.7	-	
ZnO	6.4	2.3	-	
MgO	1.3	-	-	
BaO	1.2	-	-	

Table 1. XRF Composition Analysis in EAF Dust

Oxides	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	ZnO	PbO	SO ₃
mol%	6.1	1.5	15.8	9.2	8.1	5.9	2.7	0.2	0.2	0.2	3.4	41.2	1.2	4.3

Table 3. Leachate Elements Concentrations Obtained by TCLP for Specimens Fabricated with 3 Different Glass Frits Containing Various EAF Dust Content (ppm)

Specimen ID	SD-0	SD-5	SD-15	SD-30	BD-0	BD-5	BD-15	BD-30	PD-0	PD-5	PD-15	PD-30
Dust content (wt%)	0	5	15	30	0	5	15	30	0	5	15	30
Element												
Cr	nd*	-**	nd	nd	nd	nd	nd	0.8	nd	nd	nd	nd
Cd	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd	0.1	nd	nd	nd	0.3
Cu	0.1	-	0.1	0.1	0.2	0.2	0.6	1.1	0.2	0.2	0.3	2.0
Pb	2.1	-	0.9	0.9	1.2	2.9	6.4	14.0	29.1	52.6	109.2	380.3
Fe	0.3	-	2.3	4.4	0.4	7.5	18.3	93.4	0.4	1.3	10.0	83.6
Zn	2.5	-	8.3	11.0	25.4	41.6	106.8	166.6	1.1	5.5	18.2	266.1

*not detectable

**not available

유리에 2.3 mol% (Table 2) 포함되어 있기 때문이다. SD-0와 BD-0 시편에서 Cr과 Cd은 검출되지 않았으나 Cu, Pb, Fe는 2.1 ppm 이하 정도로 미량 용출되었다. 순수 모 유리 조성에 포함되어 있지 않은 중금속이 극소량이 검출되는 것은 유리 프리트에 존재하는 미량의 불순물 때문으로 생각된다. PD-0 유리조성에는 ZnO가 포함되어 있지 않으나 Zn이 1.1 ppm이 용출된 결과 역시 같은 이유로 사료된다. 한편 PD-0 시편에서 Pb 용출량은 29.1 ppm으로 SD-0, BD-0 시편에 비하여 매우 큰 값인데 이는 PD 모유리에 PbO가 많이 함유되어 있기 때문이다.

모유리에 첨가되는 더스트 량이 증가되면 중금속 용출량도 함께 증가된다. 특히 Fe₂O₃와 ZnO은 더스트의 주요 성분으로 각각 15.8과 41.2 mol% 포함되어 있다. 따라서 더스트가 포함된 유리시편에서의 Fe와 Zn의 용출량은 많을 것으로 예상된다.

PD 계열 시편에서는 더스트를 15 wt%까지 첨가한 경우에는 Fe와 Zn의 용출량이 많지 않았으나 30 wt%가 첨가된 시편에서는 그 용출량이 급증되어 Fe은 83.1, Zn은 266.1 ppm으로 나타났다. 한편 BD 계열의 시편은 PD 계열에 비하여 Fe와 Zn의 용출정도가 더욱 심하였다. 예를 들어 BD-15 시편에서도 Fe는 18.3 ppm이 용출되었고 Zn은 106.8 ppm이 용출되었다. Fe와 Zn의 용출특성에 대하여 PD와 BD 계열의 유리만을 비교하면 PD 계열유리는 더스트 첨가량 15 wt%까지는 용출특성이 BD에 비해 우수하였으나 30 wt%에서는 용출량이 급증하여 BD의 용출량과 비슷하거나 더 큰 것을 알 수 있다. 그러나 BD, PD 계열 시편과는 달리 SD 계열 시편에서는 더스트를 30 wt%까지 첨가하여도 Fe과 Zn의 용출량은 각각 4.4와 11.0 ppm으로 비교적 낮았다.

Pb 용출은 SD 계열 시편에서 더스트의 첨가량이 증가하여도 그 용출량의 변화가 별로 크지 않았다. 그러나 BD 계열 시편에서는 더스트 첨가량이 15 wt%까지 Pb 용출량이 서서히 증가하다가 30 wt% 시편에서 급격히 증가하였다. 한편 PD 계열 시편에서는 PD-0 시편에서조차 Pb 용

출량이 29.1 ppm으로 다른 계열의 유리시편에 비하여 높았으며 더스트의 첨가량이 증가되면서 급격한 용출량 증가를 나타내었다. 한편 Cu, Cr, Cd은 모든 계열의 유리에 대하여 더스트 첨가량 30 wt%까지도 용출량은 2 ppm 이하로 나타났다.

유리의 성분 용출 특성은 유리의 구조와 관련하여 설명될 수 있다. 유리의 구조는 망목구조 형성 이온 당 산소이온 비를 나타내는 R 값에 관련되어 있다. 예를 들어 순수한 SiO₂ 유리에 대하여 R=(2 oxygens)/(1 silicon)=2로 계산되며, 수식 산화물이 첨가되면 R 값은 2 보다 크게 된다. R>2인 조성의 유리는 순수 SiO₂ 유리에 비하여 망목구조의 끊어짐이 발생되면서 구조가 약해지고 따라서 화학적 내구성도 저해된다.

유리 망목구조 형성 이온을 Si으로만 간주할 때 계산된 시편의 R 값을 R₁으로 표시하여 Table 4의 왼쪽 열에 나타내었다. 각 계열내의 경향을 보면 더스트가 첨가되면 R₁ 값이 증가되는데 이는 더스트의 성분 (Table 1) 대부분이 유리 망목구조 수식제로 구성되어 있기 때문이다. 시편의 R₁ 값 증가하면 중금속 용출량도 증가되는데 (Table 3) 이와 같이 동일 계열내 시편 간 화학적 내구성은 R₁ 값으로 설명할 수 있다. 그러나 다른 계열 시편간의 화학적 내구성은 R₁ 값만으로는 비교하기가 적절치 않았다. Table 4에서 나타낸 R₁ 값으로만 비교하면 유리 구조의 단단함은 BD, SD, PD 계열 순서로 나타났는데 이는 TCLP 결과 (Table 3)와 일치하지 않는다. 그 이유는 SiO₄ 사면체가 유리 망목구조의 기본 단위일 때를 전제로 R₁ 값이 계산되기 때문이다. 따라서 PbO나 B₂O₃가 첨가된 유리에서의 R 값은 경험적으로 얻은 식을 쓰기도 한다. Table 4의 오른쪽 열에 Kingery¹¹⁾가 제안한 실험식인

$$R = \frac{O}{Si+B+\frac{1}{3}Al+\frac{1}{2}Pb} \quad (1)$$

으로 계산된 값을 R₂로 표시하여 나타내었다. Kingery

Table 4. R (oxygen to network former ratio) Values for the Specimens Containing Various EAF Dust Content

Specimen ID	R ₁	R ₂ (by Kingery)
SD-0	2.202	2.366
SD-5	2.255	2.423
SD-15	2.376	2.555
SD-30	2.615	2.819
BD-0	2.065	2.121
BD-5	2.110	2.169
BD-15	2.216	2.280
BD-30	2.425	2.503
PD-0	2.248	2.112
PD-5	2.322	2.184
PD-15	2.493	2.353
PD-30	2.829	2.686

$$R_1 = \frac{O}{Si}, \quad R_2 = \frac{O}{Si+B+\frac{1}{3}Al+\frac{1}{2}Pb}$$

계산법에 의한 R₂ 값의 관점에서 보면, 가장 단단한 구조를 갖는 유리는 BD 계열이고 그 다음이 PD 그리고 SD 순이다. 그러나 R₂ 값 역시 화학적 내구성 결과(Table 2)와 연계하여 보면 다른 계열간의 유리시편의 구조를 비교하는 데는 적절치 않은 것으로 판단된다.

Table 2에서 SD 모유리는 그 성분 중에 SiO₂의 함유량이 63 mol% 정도인 전형적인 규산염 유리임을 알 수 있다. 일반적으로 SiO₂ 계열의 유리는 불산을 제외한 산 용액에 대하여 Clark¹²⁾이 제시한 제 1단계 침식기구만이 나타난다. 제 1단계 침식에서는 유리표면에서 알칼리 이온이 선택적으로 용출되고 그 표면에 SiOH 층이 형성된다. 이것이 알칼리 이온의 용출을 억제하는 보호막 역할을 하며 따라서 산 용액에 대한 규산염 유리의 화학적 내구성은 높다고 하였다.

그러나 B₂O₃나 PbO가 많이 첨가된 규산염 유리는 산 용액에서 알칼리 이온이외에 B₂O₃나 PbO도 함께 용출되므로 표면층도 천천히 용해되어 제거되는 것으로 알려져 있다.¹³⁾

따라서 SD 계열시편이 BD나 PD 계열에 비하여 TCLP 실험에서 중금속 용출량이 낮게 나타났다고 판단된다. 또한 더스트 첨가량이 15 wt% 이내에서 BD와 PD 계열 시편들을 비교해보면 PD 계열 시편이 BD 계열보다 Pb를 제외한 중금속 용출량이 높게 나타났다. 이는 각 유리 프리트의 성분 구성(Table 2)으로 부터 분석할 수 있다. 유리 망목 구조 형성제인 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, PbO를 제외한 수식제 산화물의 총량을 보면 BD-0 유리의 경우 약 27 mol%인데 반하여 PD-0는 약 15 mol%로 BD-0 유리에 더 많은 수식제가 함유되어 있다. 이로부터 본 연구에서 사

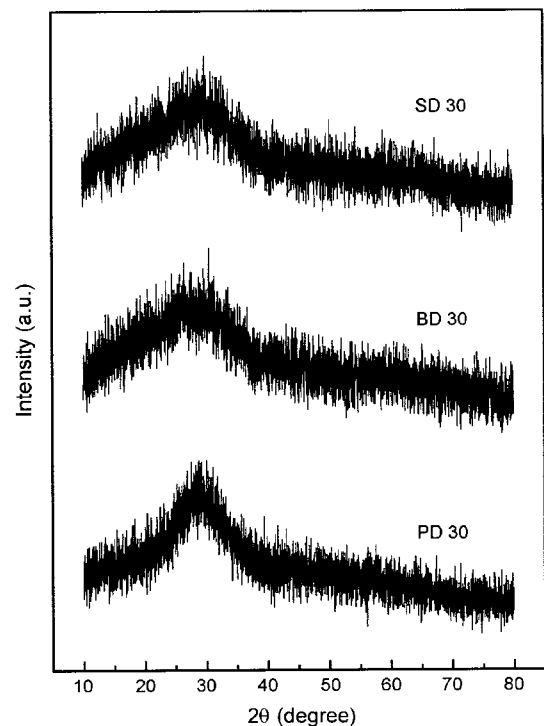
용된 BD 계열의 시편이 PD 계열 시편보다 구조적으로 더 약하고 그 결과 중금속 용출량이 더 높았다고 추측은 되나, 각 조성의 변화에 따른 화학적 내구성 분석은 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

Worrell¹⁴⁾은 PbO-SiO₂ 유리에서, PbO 첨가량이 적은 경우에 Pb 이온은 유리구조 내에서 수식제 이온으로 존재하나 PbO의 첨가량이 많은 경우에는 Pb 이온은 수식제 및 망목형성제 이온으로 동시에 작용한다고 하였다.

본 연구에서 사용된 PD 계열 시편에서 일부 PbO가 망목구조 형성제로 작용하였겠지만 일부 PbO는 수식제 역할을 하였을 것으로 판단되며 따라서 TCLP 결과에서와 같이 더스트의 첨가량에 따라 산성용액에서 PD 계열시편의 Pb 용출량이 SD나 BD 계열에 비해 훨씬 높게 나타난 것은 PD 계열 시편 내에 수식제로 존재하는 Pb 이온이 용출되었기 때문으로 생각된다.

3.2. EAF Dust가 첨가된 유리의 구조분석

유리 프리트에 더스트를 30 wt% 첨가하여 제조한 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. SD, BD, 그리고 PD의 3가지 프리트 조성으로부터 제조된 시편모두에 대하여 전형적인 비정질의 X-ray 회절 패턴을 나타내었다. Kingery¹¹⁾는 R=2~3 범위의 조성은 유리형성이 가능하다고 하였는데, 본 실험에서 제조된 모든 유리시편의 R 값은 2~3 범위 내에 있으므로 Fig. 1의 XRD 결과는 Kingery

**Fig. 1.** XRD for the 3 different specimens containing dust 30 wt%.

의 설명과 잘 일치하고 있다.

Figs. 2-4는 SD, BD, PD의 3가지 유리 프리트에 더스

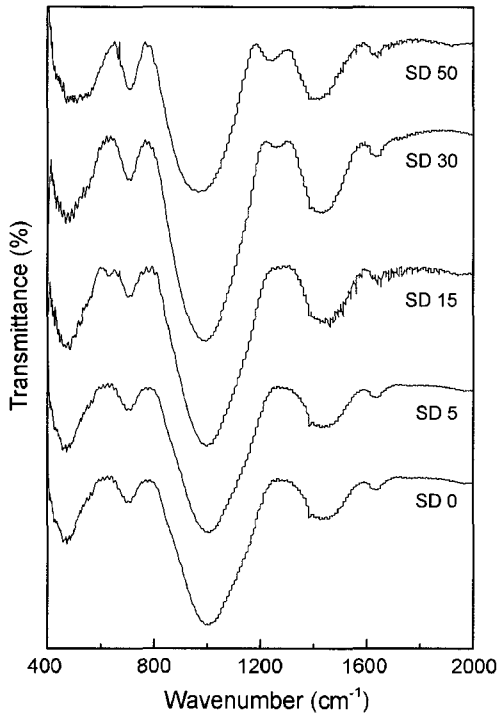
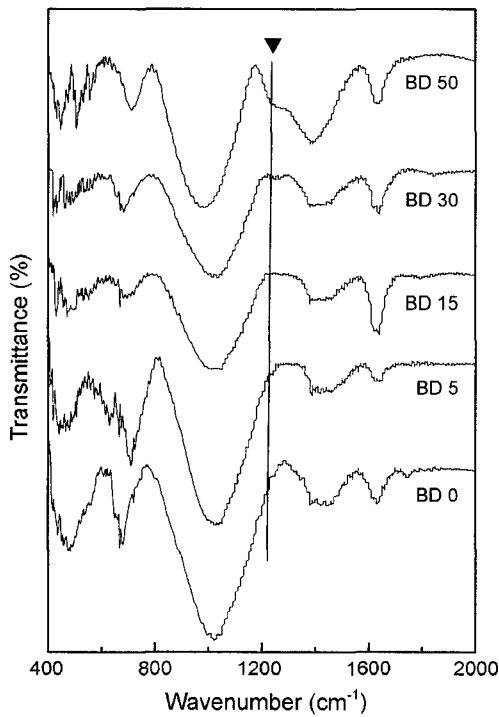


Fig. 2. FT-IR spectra of SD series specimens with various dust content.



▼ Pyro- and ortho-borate

Fig. 3. FT-IR spectra of BD series specimens with various dust content.

트를 첨가하여 제조한 시편들의 FT-IR 스펙트라를 나타내었다. Table 5에는 본 연구와 관련된 원자 결합 간 진동의 FT-IR 피크위치를 나타내었다. SD 시편(Fig. 2)에서 보이는 1000 cm^{-1} 부근의 강한 흡수 피크는 960 cm^{-1} 의 비가교 산소(nonbridging oxygen) 진동과 $1050\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ 의 가교 산소(bridging oxygen) 진동 피크가 혼합되어 나타난 것이다. 또한 $460\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 피크는 Si-O-Si의 굽힘 진동에 의한 것이다.¹⁵⁻¹⁷⁾

SD 유리에 더스트를 첨가하면, 제강분진의 조성 성분들이 대부분 유리의 수식제(network modifier)이기 때문에 Si-O-Si 결합이 끊어지고 비가교 산소가 증가하게 된다. 따라서 $1050\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ 의 가교 산소 진동 피크가 약해지고 960 cm^{-1} 의 비가교 산소 진동이 강해지면서, 그 2개 modes가 합쳐진 약 1000 cm^{-1} 부근의 피크 위치가 저파수 쪽으로 이동한다. 이러한 비가교 산소의 증가는 유리의 구조를 약화시키고 화학적 내구성을 저하시킨다. 그 결과 TCLP 실험(Table 3)에서 더스트의 첨가량의 증가와 함께 증금속의 용출량도 많아진 것으로 해석된다.

붕규산염 유리에서는 수식제의 첨가량에 따라 BO_3 가 여러 형태의 구조로 변화되는데, 본 실험에서 사용된 BD 계열의 시편에 대해서도 FT-IR 분석을 행한 결과 다양한 피크(Fig. 3)가 나타났다. BD 유리에 수식제 산화물인 R_2O 또는 RO ($\text{R}=\text{alkali or alkaline earthen metals}$)가 첨가되면 boroxol ring의 B_2O_3 구조가 penta-borate($\text{R}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$), tetra-

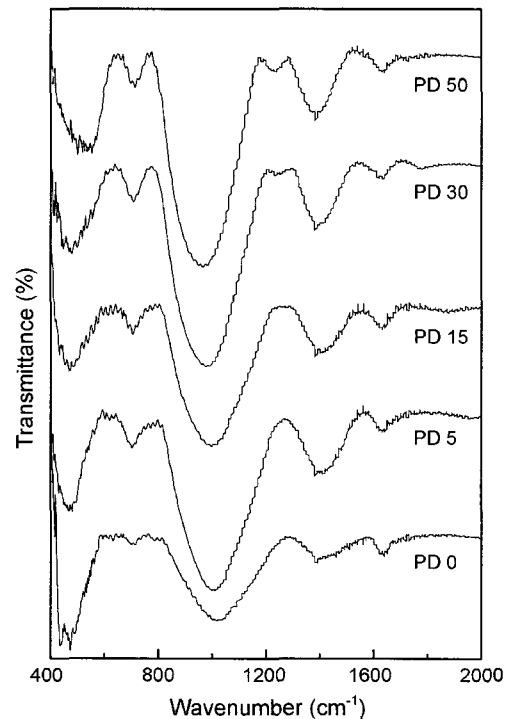


Fig. 4. FT-IR spectra of PD series specimens with various dust content.

Table 5. FT-IR Peak Positions (cm^{-1})

Vibration of bonds	Range of wave number
Si-O-Si ν_b *	460-480
Nonbridging oxygen in Silicate glasses	960
Bridging oxygen in Silicate glasses	1050-1060
Bridging oxygen between two trigonal boron atoms	690-730
Bridging oxygen between one tetrahedral and one trigonal boron atom	760-770
Diborate groups	900-1000
BO $_4$ ν_s ** (tri-, tetra-, and penta-borate groups)	1050
Pyro- and ortho-borate (BO $_3$ layered structure)	1225
BO $_3$ stretching B-O bonds	1420-1500
Pb-O-Pb ν_b	1100

*bending vibration

**stretching vibration

borate($\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$), tri-borate($\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$)을 거쳐 di-borate($\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) 구조로 변화된다. 더욱 수식제가 증가되면 유리의 망목구조는 더 이상 3차원이 아닌 2차원 구조 즉 층상구조인 pyro- 또는 ortho-borates로 변할 것이다. 이러한 구조변화는 더스트를 첨가하여도 나타날 것으로 예상되는데 이는 더스트에는 유리 망목 수식제 산화물이 다량 함유되어 있기 때문이다.

Fig. 3에 나타난 BD 계열 시편의 FT-IR 분석결과를 보면, 더스트 첨가량이 증가되면 760 cm^{-1} 부근의 피크가 감소하고 1000 cm^{-1} 부근의 주 흡수피크가 저파수 쪽으로 이동하며, 1225 cm^{-1} 피크가 형성됨을 알 수 있다.

우선 760 cm^{-1} 부근의 피크는 trigonal boron 원자들을 연결하는 산소의 진동 피크($690-730 \text{ cm}^{-1}$)와 tetrahedral과 trigonal boron 원자들을 연결하는 산소의 진동 피크($760-770 \text{ cm}^{-1}$)가 혼합되어 형성된 것이다(Table 5). 그러므로 760 cm^{-1} 부근의 피크가 감소된다는 것은 유리 망목구조 단위들을 이어주는 연결 산소들이 감소를 의미하며 이는 더스트에 포함된 수식제의 영향으로 생각된다.

1000 cm^{-1} 부근의 큰 피크는 SD 시편의 FT-IR 분석에서도 언급하였듯이 규산염 유리에서 960 cm^{-1} 의 비가교 산소 진동과 $1050-1060 \text{ cm}^{-1}$ 의 가교 산소 진동의 혼합 피크인데, 붕규산염 유리에서는 이외에도 $900-1000 \text{ cm}^{-1}$ 의 diborate group과 1050 cm^{-1} 의 BO $_4$ 신축 진동이 합쳐져서 형성된다. 이러한 4개의 피크가 서로 구별되어 나타나지는 않으나 피크가 저파수로 이동된 것은 SD 시편에서 언급된 가교 산소 \rightarrow 비가교 산소 변화는 물론, BO $_4$ 신축 진동의 감소 및 diborate group의 증가에 의한 영향도 함께 반영된 것으로 사료된다.

또한 1225 cm^{-1} 부근의 흡수 피크는 pyro와 ortho borate group의 것이다.¹⁸⁾ 1220 cm^{-1} 의 흡수 피크(▼)는 pyro-와

ortho-borate에 해당하는데 이는 3차원이 아닌 2차원의 층상구조이다. 즉 더스트 첨가량과 함께 borate 3차원 망목구조가 감소됨을 보여준다. 이러한 구조변화는 앞 절에서 분석한 TCLP 결과와 연관시켜보면 더스트 첨가로 인하여 borates 구조가 점차 약화되면서 중금속 용출량도 증가된 것으로 판단된다.

본 연구에서는 더스트 내의 중금속(Me)과 산소의 결합에 의한 Me-O 흡수 피크는 관찰할 수 없었는데 이는 Si-O 또는 B-O의 흡수 피크가 너무 크게 나타나 상대적으로 작은 Me-O 흡수피크가 구별되어 나타나지 않은 것으로 보인다. 특히 Fe-O에 의한 진동 모드는 대부분 400 cm^{-1} 이하에서 나타나는 것으로 알려져 있고¹⁹⁾ 이에 대해서는 추가적인 연구가 요구된다.

PD 계열의 유리에 대한 FT-IR 분석결과(Fig. 4)는 SD 시편의 그것과 비슷하다. Pb-O-Pb 진동 피크는 1100 cm^{-1} 에 위치하는데 Si-O-Si 흡수피크와 혼합되어 구별되어 나타나지 않는다. 더스트 첨가량이 증가되면서 1000 cm^{-1} 의 주피크가 저파수로 이동하는 것은 SD, BD 계열의 유리에서와 같은 경향이였다.

4. 결 론

3종류 조성의 유리 프리트(SD, BD, 그리고 PD)에 더스트를 첨가하여 시편을 제조한 후 이들의 중금속 용출 실험결과를 구조분석 결과와 연관시켜 고찰하였다. 유리 프리트에 더스트 첨가량이 30 wt%까지는 SD, BD, PD 시편 모두 결정화 없이 비정질 구조를 나타내었다.

제조된 시편을 산성용액에서 반응시킨 결과, 중금속의 용출량이 가장 낮은 시편은 SD 계열이였다. BD와 PD 계열 시편만을 비교하면 더스트 첨가량이 15 wt%까지는 PD 계열 시편이 BD에 비해 중금속 용출량이 더 낮았으며, 30 wt% 첨가의 경우에도 대부분의 중금속 용출량은 PD 계열 시편이 더 낮았으나 예외적으로 Zn 용출만은 더 높았다.

동일 계열의 유리시편들에서 R(oxygen/network former ratio) 값이 증가할수록 중금속 용출량이 증가하였으며 이는 유리의 망목구조가 약화되었기 때문이다. 그러나 R 값만으로는 다른 계열 유리시편 간 화학적 내구성을 비교하는 것은 적당하지 않았다. 예로 BD 계열의 시편은 SD 또는 PD 계열 시편에 비해 상대적으로 R 값이 낮았지만 중금속 용출 억제 능력은 좋지 않았다. 이는 유리망목을 구성하는 기본구조가 다르고 함유된 수식제의 종류도 다르기 때문인 것으로 생각된다.

SD 계열의 시편은 더스트가 첨가되면서 Si 이온을 연결하고 있는 가교 산소가 비가교 산소로 바뀌면서 FT-IR 스펙트럼에서 $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 의 주 흡수피크가 저파수 쪽으로 이동하였으며, 이는 유리의 화학적 내구성을 약화시킨

다는 것을 TCLP 결과로부터 확인하였다. BD 계열 유리는 더스트 첨가량이 증가되면서 tetraborate group이 diborate group을 거쳐 결국 층상구조인 pyro- 또는 ortho-borate로 변화되었다. 이 과정에서 BO_4 가 BO_3 단위로 바뀌게 되며 이는 구조 약화를 초래하여 중금속 용출을 증가시켰다. PD 유리의 FT-IR 피크는 silicate, borate 피크에 혼합되어 뚜렷이 나타나진 않았으나 더스트 첨가량이 증가됨에 따라 $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 의 주 흡수피크가 저파수 쪽으로 이동하는 것은 SD, BD 유리와 같은 경향을 나타내었다.

본 실험의 결과로부터 더스트 내의 중금속을 안정화시키기 위한 모유리로서는 SiO_2 가 다량 함유된 SD 조성이 가장 적합하였다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. P. Piscicella, S. Crisucci, A. Karamanov, and M. Pelino, "Chemical Durability of Glasses Obtained by Vitrification of Industrial Wastes," *Waste Management*, **21** 1-9 (2001).
2. J. M. Rincon, M. Romero, and A. R. Boccaccini, "Microstructural Characterization of a Glass and a Glass-Ceramic Obtained from Municipal Incinerator Fly Ash," *J. Mater. Sci.*, **34** 4413-23 (1999).
3. T. W. Cheng, "Combined Glassification of EAF Dust and Incinerator Fly Ash," *Chemosphere*, **50** 47-51 (2003).
4. S. A. Mikhail, A. M. Turcotte, and J. Aota, "Thermoanalytical Study of EAF Dust and Its Vitrification Product," *Thermochimica Acta*, **287** 71-9 (1996).
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** 485-90 (2002).
6. F. P. Glasser, "Properties of Cement Waste Composites," *Waste Management*, **16** [1-3] 159-68 (1996).
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. Ceram. Soc.*, **39** [7] 663-68 (2002).
8. A. Karamanov, M. Pelino, and A. Hreglich, "Sintered Glass-ceramics from Municipal Solid Waste-Incinerator Fly Ash-Part I; The Influence of the Heating Rate on the Sinter Crystallization," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 827-32 (2003).
9. T. W. Cheng, T. M. Ueng, Y. S. Chen, and T. P. Chiu, "Production of Glass-Ceramic from Incineration Fly Ash," *Ceram. Int.*, **28** 779-83 (2002).
10. US Environmental Protection Agency, Toxicity Characterization Leaching Procedure (TCLP), 40 CFR 268, Appendix, US Federal Register.
11. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," pp. 105, John Wiley & Sons, NY (1975).
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. Masauki, "Glasses," Translated to Korean by W. H. Kang, *et al.*, p. 77, Chungmoongak, Korea (2002).
14. C. A. Worrell and T. Henshall, "Vibrational Spectroscopic Studies of Some Lead Silicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **29** 283-99 (1978).
15. Y. I. Jialing, "Further Studies on the IR Spectra of Silicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **84** 114-19 (1986).
16. C. M. Whang, J. Lee, and I. K. Bae, "Structural Analysis of $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2$ System Glasses by FT-IR and Raman Spectroscopy," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [1] 27-34 (1988).
17. G. H. Lim, C. M. Whang, and C. Y. Kim, "Investigation on Structural and Physical Properties of Bioglasses with Various P_2O_5 Content," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [4] 559-67 (1989).
18. S. M. Abo-Naf, F. H. El Batal, and M. A. Azooz, "Characterization of Some Glasses in the System $SiO_2, Na_2O \cdot RO$ by Infrared Spectroscopy," *Mater. Chem. and Phys.*, **77** 846-852 (2002).
19. Y. S. Radchenko and I. A. Levitskii, "Processes Occurring in Synthesis of Iron-Bearing Glaze Frit," *Glass and Ceram.*, **58** [7-8] 275-79 (2001).