

Microstructural analysis of coal bottom ash- Na_2O - Li_2O system glass-ceramics

Seunggu Kang[†]

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

(Received December 29, 2008)

(Accepted January 12, 2009)

Abstract The glass-ceramics composed of coal bottom ash produced from a thermal power plant, Na_2O and Li_2O as a flux agent and TiO_2 as a nucleation agent were fabricated and its microstructures were analyzed. The nepheline was a major crystal phase in the glass-ceramics fabricated and its amount increased with TiO_2 addition. The glass-ceramics without TiO_2 addition had the thick surface crystals induced by a surface-crystallization mechanism and no crystal in the interior matrix. The surface crystallization, however, was restrained and the interior matrix was completely crystallized showing dendrite shape spread with fine particles $< 1\ \mu\text{m}$ when added with TiO_2 above 4 wt%. For the glass-ceramics containing 6 wt% TiO_2 , the $5\ \mu\text{m}$ -long dendrite crystals were interlocked each other which could suppress the crack propagation effectively at the external loading applied.

Key words Coal bottom ash, Glass-ceramics, TiO_2 , Nepheline, Bulk crystallization, Surface crystallization

석탄 바닥재- Na_2O - Li_2O 계 결정화 유리의 미세구조 분석

강승구[†]

경기대학교 재료공학과, 수원, 443-760

(2008년 12월 29일 접수)

(2009년 1월 12일 심사완료)

요 약 화력발전소로부터 발생된 석탄 바닥재(coal bottom ash)에 용제로 Na_2O 및 Li_2O 를, 핵 형성제로 TiO_2 를 첨가하여 결정화유리를 제조한 뒤 그 미세구조를 분석하였다. 시편내 주결정상은 nepheline이었고, TiO_2 가 첨가됨에 따라 nepheline 결정상 분율이 증가되었다. TiO_2 가 첨가되지 않은 시편은 표면결정화 기구에 의해 수지(dendrite) 형태의 결정상이 성장되었으며, 내부 모상에는 결정이 거의 생성되지 않았다. 그러나 TiO_2 첨가량이 4 % 이상으로 증가되면, 표면결정화 기구는 억제되어 표면결정층의 두께가 얇아졌고 내부 모상은 결정질로 전이되었으며 동시에 $1\ \mu\text{m}$ 이하 크기의 미립자도 함께 생성되었다. 특히 6 %의 TiO_2 가 첨가된 결정화유리 내부에는 길이가 $5\ \mu\text{m}$ 인 수지상 결정들이 서로 얽혀진 형태를 보였으며, 이러한 미세구조는 외부로부터 하중을 가해졌을 때 발생하는 균열의 전파를 효과적으로 억제할 수 있을 것으로 예상된다.

1. 서 론

매년 화력 발전소로부터 발생하는 석탄재는 6백만 톤에 이르며, 이중에서 80 %를 차지하는 비산재의 경우 대부분이 순환 자원화되고 있지만, 바닥재는 미연탄소의 존재, 균일하지 못한 조성 및 형태로 인하여 응용에 어려움을 겪고 있다[1-3]. 최근 10여년 간 바닥재를 이용, 결정화 유리를 제조하여 인조대리석이나 건축재료에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다[4-8]. 저자의 연구팀에서는 석탄바닥재에 Na_2O , CaO , Li_2O 등의 수

식재를 복합 첨가하여 주 결정상이 β -spodumene 또는 nepheline인 결정화 유리들을 제조하는 공정 및 상분석에 관한 연구결과를 발표한 바 있다[9, 10].

본 연구에서는 석탄바닥재- Na_2O - Li_2O 계 결정화유리를 제조함에 있어, 핵형성제인 TiO_2 첨가량을 0~6 % 범위로 하여 시편내 미세구조를 여러 배율로 관찰하고 그 결정들의 성장거동을 분석함으로써, 석탄 바닥재를 결정화 유리 제품으로 순환 자원화 하는데 필요한 데이터 구축에 일조하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 석탄 바닥재는 인천시 소재 'Y' 화력

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-244-8241

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

Table 1

Composition of coal bottom ash and glass-ceramics. The component oxides are classified base on glass-networking ability as a former, intermediate and modifier (wt%)

Oxide group	Network Former				Intermediate				Network Modifier				Nucleation agent
	SiO ₂	P ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	MnO	Li ₂ O	
Calcined B/A *	58.6	0.1	0.4	1.7	23.9	10.4	0.3	0.6	1.0	2.8	0.1	0	-
Glass-ceramics	47	0.1	0.3	1.4	19.2	8.3	14	0.5	0.8	2.2	0.1	6	0~6

*B/A = Bottom Ash

발전소에서 발생한 것으로, 바닥재에 포함된 미연탄소의 제거를 위해 1,000°C에서 3시간 동안 하소하여 사용하였다. 하소된 석탄 바닥재로 유리 및 결정화유리를 제조하기 위하여 수식제로 Na₂CO₃ 및 Li₂CO₃를, 또한 핵형성제로 TiO₂를 0~6 wt% 범위로 첨가하였다. 사용된 석탄 바닥재의 조성과 결정화유리 시편의 조성을 Table 1에 나타내었다.

시편 조성표 대로 준비된 배치(batch) 분말은 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 건식으로 ball milling 하였다. 이후 분말을 알루미늄 도가니에서 1,350°C/20분 조건으로 용융시킨 후, T_g 보다 약 20°C 높은 550°C로 예열된 흑연 몰드에 부어 20분간 유지한 후 상온으로 서냉하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 선행연구에

서 수행된 DTA 결과로부터 얻어진 첫 번째 결정화 온도, 618°C에서 2시간 열처리하여 결정화시켰다. 이와 같은 공정으로 제조된 결정화유리의 미세구조는 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저배율 SEM 관찰(× 150)

결정화유리의 미세구조를 거시적으로 분석하기 위하여

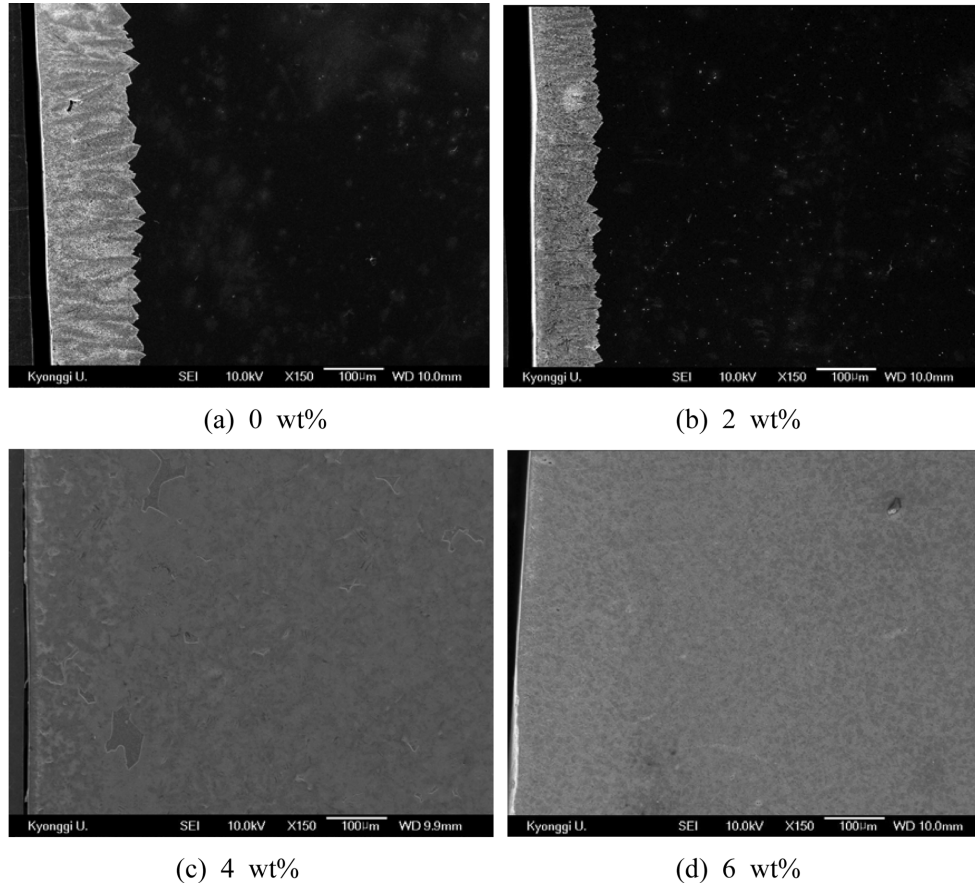


Fig. 1. Low magnification (× 150) view of cross section for the bottom ash-Na₂O-Li₂O glass-ceramics with various TiO₂ content.

시편단면을 150배의 저배율로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. TiO_2 가 첨가되지 않은 시편의 경우(a), 표면(사진 왼쪽 부분)에서부터 시작된 결정층이 $150\text{ }\mu\text{m}$ 이상으로 매우 두껍게 성장하였고, 모상(사진 오른쪽 부분)에는 결정이 거의 존재하지 않는 것을 볼 수 있다. TiO_2 가 2 wt%의 첨가된 시편은(b), 표면 결정층이 $100\text{ }\mu\text{m}$ 정도로 TiO_2 가 첨가되지 않은 시편에 비해 약 30 %의 두께 감소를 나타냈다. 한편 모상에는 결정이 거의 존재하지 않았으나 드문드문 미립 결정이 관찰되었다. TiO_2 가 4 wt% 첨가된 경우(c), 표면 결정층 두께가 약 $15\text{ }\mu\text{m}$ 정도로 매우 얇아졌고, 내부 모상은 모두 결정화되었다. TiO_2 가 6 wt% 첨가된 경우(d), 표면 결정층 두께는 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이하로 크게 줄었으며 내부 모상은 모두 결정화되어 그 경향이 TiO_2 4 % 첨가시편과 유사하였다. 그러나 회색과 흰색으로 이루어진 모상 내 결정의 형태가 4 % 시편에 비해 더 조밀하게 나타났다.

선행연구에서 TiO_2 가 첨가되지 않은 석탄 바닥재- Na_2O - Li_2O 계 유리를 열처리하면 nepheline 결정상이 생성되며, 또한 TiO_2 를 첨가하면 nepheline 결정상의 분율이 증가함과 동시에 소량의 LiSiO_3 도 생성됨이 밝혀졌다[9]. 이러한 선행 실험결과를 Fig. 1의 미세구조 관찰 결과에 연관시켜보면, (a) 및 (b) 시편의 표면에 발생된 결정층은 nepheline 상으로, 또한 (c) 및 (d) 시편의 내부 모상에 생성된 결정은 nepheline과 LiSiO_3 로 구성된 것으로 판단된다.

더불어 Fig. 1로 부터 TiO_2 가 첨가되지 않은 석탄바닥재- Na_2O - Li_2O 계 시편은 표면 결정화가 우세하게 나타나지만, TiO_2 첨가에 따라 표면 결정화가 억제되고 내부 결정화가 진행됨을 알 수 있었다. 선행연구에서 석탄바닥재- Na_2O - Li_2O 계 유리의 Avrami 상수는 DTA 분석으로부터 약 1.0임을 밝혔으며[9], 이는 결정화 유리의 Avrami 상수 값이 1에 가까우면 표면 결정화가 우세하

다는 이론과 본 연구의 미세구조 관찰 결과가 일치함을 보여준다[11].

3.2. 표면 결정층 미세구조

TiO_2 를 첨가하지 않은 결정화유리의 표면 결정층의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 1,000배로 확대된 사진을 보면(a), 표면 결정층이 표면(왼쪽)에서 내부(오른쪽)방향으로 성장된 것을 알 수 있다. 이를 3,000배로 확대하면(b), 수지(나뭇가지; dendrite) 형상임을 확연히 알 수 있다. 일반적으로 나뭇가지 형태로 뻗은 모양의 수지상은 결정성장에 필요한 활성화 에너지가 낮고, 상전이에 따른 잠열(latent heat)이 클 때 나타나는 것으로 알려져있다. 즉 결정성장 속도가 매우 높고 이에 따른 발열량이 클 때, 계는 결정성장을 계속 진행하기 위하여 발생한 열을 외부로 빠르게 방출하려고 하며 그 결과, 비표면적이 넓은 결정을 생성하게 된다[12].

TiO_2 함유량이 2 %인 결정화유리 시편의 표면결정층을 확대하여 Fig. 3에 나타내었다. 1,000배 확대된 사진을 보면(a), 표면결정층이 표면(왼쪽)에서 내부의 모상(오른쪽)으로 성장하는 것을 볼 수 있고, 이를 3,000배로 확대한 사진에서는(b) 표면 결정층이 수지 형태임을 관찰할 수 있다. 또한 이를 10,000배로 확대하면(c), 수지상 결정이 매우 규칙적으로 성장된 것을 알 수 있다.

TiO_2 함유량이 4 %인 결정화유리 시편의 표면결정층을 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 1,000배로 확대된 사진을 보면(a), 표면에서 성장이 시작된 약 $15\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 표면결정층과 완전히 결정화된 내부 모상을 동시에 관찰할 수 있다. 표면결정화 기구에 의해 성장된 표면 결정층과 내부결정화 기구에 의해 성장된 모상내 결정과의 경계 부분에는 불산 처리 과정에서 더 많이 부식

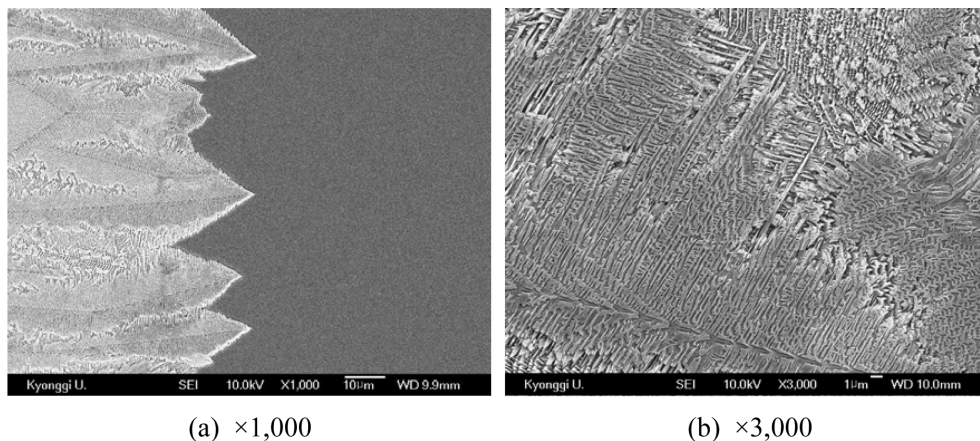


Fig. 2. Magnified pictures of surface crystals grown by a surface-crystallization mechanism for the bottom ash- Na_2O - Li_2O glass-ceramics without TiO_2 content.

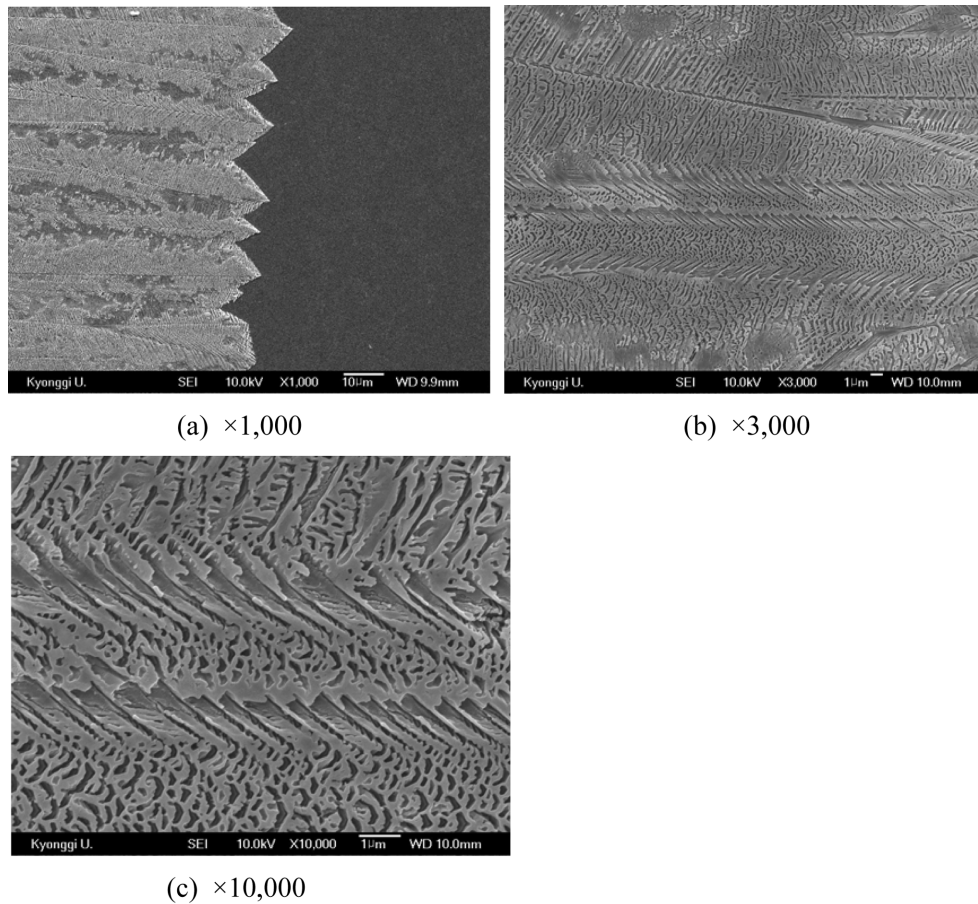


Fig. 3. Magnified pictures of surface crystals grown by a surface-crystallization mechanism for the bottom ash- Na_2O - Li_2O glass-ceramics containing 2 % TiO_2 content.

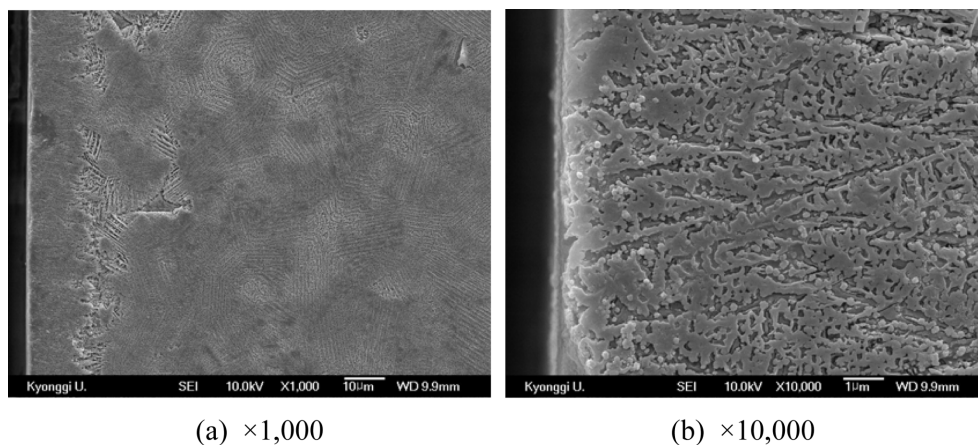


Fig. 4. Magnified pictures of surface crystals grown by a surface-crystallization mechanism for the bottom ash- Na_2O - Li_2O glass-ceramics containing 4 % TiO_2 content.

된 흔적이 나타났다(실험방법에서 기술하였듯이 시편의 단면을 관찰하기 전에 2 % 불산 용액으로 30초간 에칭함). 이 현상은 표면결정과 모상결정이 만나는 경계에서는 서로의 결정성장 방향이 어긋나고, 따라서 결정화되지 못한 유리질이 다른 부분보다 더 많이 존재하기 때문

이다. 즉 유리질이 결정질에 비해 화학적 내구성이 약하므로 불산 처리시 더 많이 용출된 흔적이 나타난 것이다.

표면결정층을 10,000배 확대된 사진(b)을 보면 표면(왼쪽)으로부터 내부로 수지상이 발달된 것을 알 수 있다. 또한 표면 결정층이 2차원으로 성장되었는데 이런

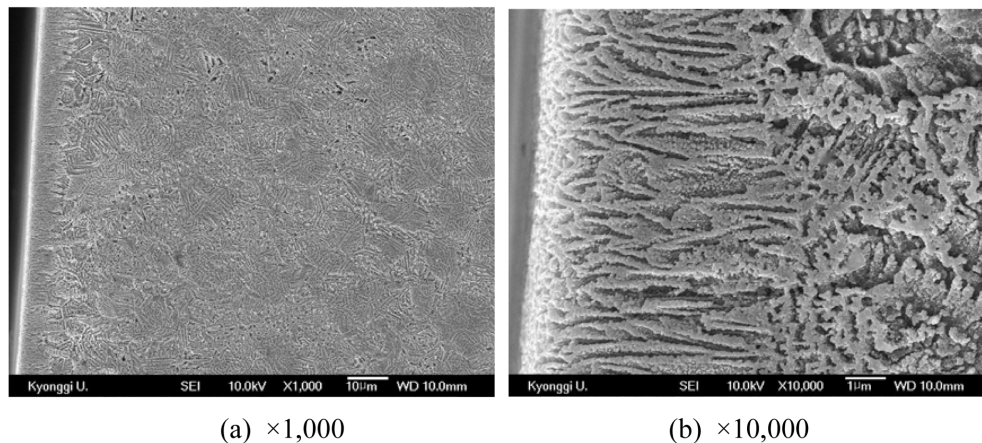


Fig. 5. Magnified pictures of surface crystals grown by a surface-crystallization mechanism for the bottom ash- Na_2O - Li_2O glass-ceramics containing 6 % TiO_2 content.

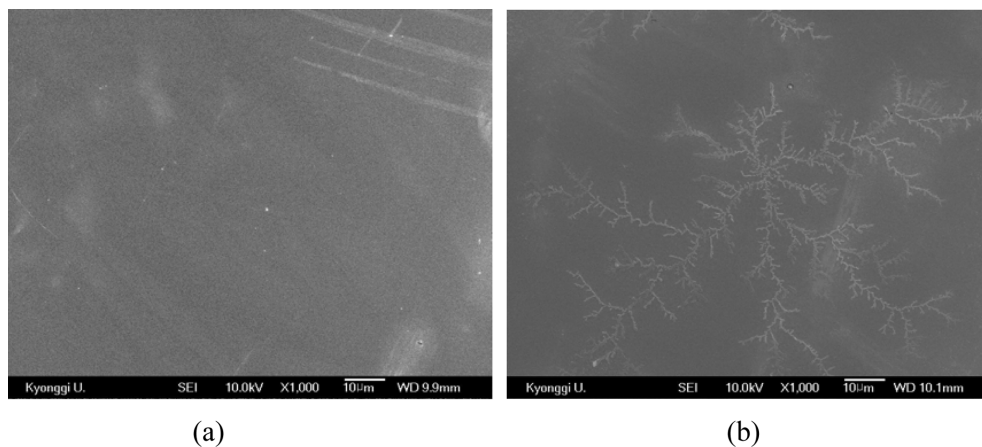


Fig. 6. Magnified ($\times 1,000$) view of internal matrix for the bottom ash- Na_2O - Li_2O glass-ceramics without TiO_2 content.

경향은 TiO_2 함유량이 0 % 또는 2 % 첨가된 시편들과 유사하지만, 수지상 결정 틈새에 나노미터(nanometer) 크기의 결정 입자들이 생성된 것을 볼 수 있다. 이것은 표면결정화 기구에 의해 수지상 결정이 성장함과 동시에, 첨가된 TiO_2 에 의해 유도된 결정핵으로부터도 결정이 성장되었기 때문으로 보인다.

TiO_2 함유량이 6 %인 결정화유리의 표면결정층을 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 1,000배 확대사진에서(a), 매우 얇은 표면결정층과 완전히 결정화된 내부 모상이 함께 관찰된다. 이를 10,000배로 확대하면(b), 표면결정층은 수지형태로 왼쪽에서 오른쪽으로 곧게 성장되었음을 볼 수 있다. 또한 표면결정층 곳곳에 미세한 나노미터 크기의 결정입자들이 붙어있다. 이런 형상은 TiO_2 가 4 % 첨가된 시편과 유사하지만 미세 입자의 크기가 더욱 작아졌고 또한 더 많이 발생되었다. 이것은 전술한 바와 같이, 표면결정이 성장함과 동시에 TiO_2 가 유도한 내부결정화기구에 의한 결정성장도 함께 발생하였기 때문이다.

3.3. 내부 모상(matrix)의 미세구조

TiO_2 를 첨가하지 않은 결정화유리의 내부 모상 부분을 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. 모상의 대부분은 사진(a)와 같이 결정이 발견되지 않았으며 따라서 모상은 유리질임을 알 수 있다. 그러나 국부적으로 모상 일부에서는(b) 어떤 한 점에서 시작하여 사진 평면의 여러 방향으로 가지를 뻗어 성장된 결정이 관찰되기도 하였다. 이것은 형상과 조성이 배치(batch) 마다 균일하지 않은 석탄 바닥재에 우연히 핵형성을 일으키는 성분이 포함된 경우로 생각된다.

TiO_2 함유량이 2 %인 결정화유리 시편의 표면결정층과 모상 간 경계 부분을 5,000배로 확대하여 Fig. 7에 나타내었다. 모상에 $1\mu\text{m}$ 이하의 미립자들이 관찰되며, 그 모양은 입방정 형태를 갖는다. 선행연구에서 수행된 XRD 분석에서 TiO_2 가 첨가된 바닥재- Na_2O - Li_2O 계 결정화유리에는 주 결정상이 nepheline이고 부수적으로 소량의 LiSiO_3 결정이 생성됨을 밝혔다[9]. 그런데 nepheline

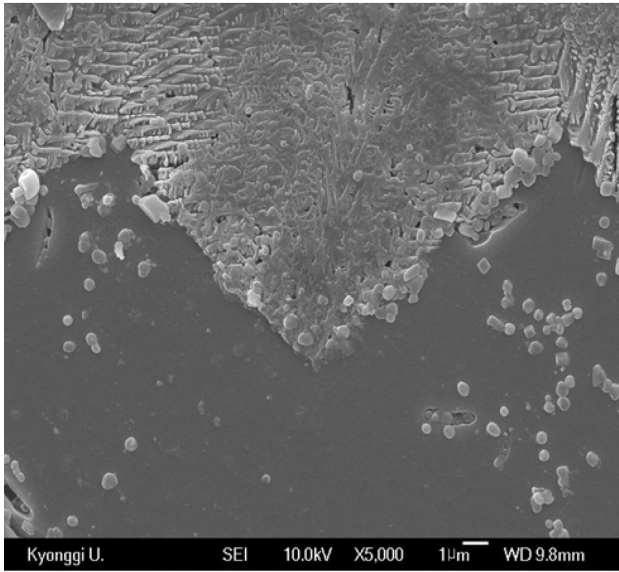


Fig. 7. Magnified ($\times 5,000$) view of internal matrix for the bottom ash- Na_2O - Li_2O glass-ceramics containing 2 % TiO_2 content.

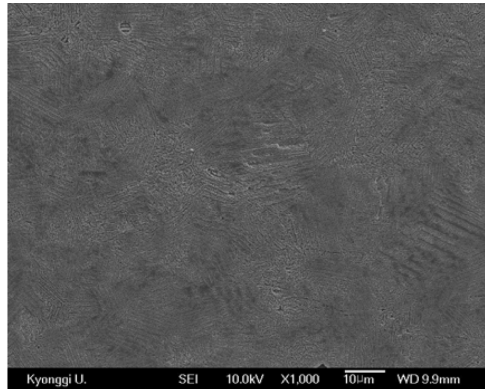
은 육방정계에 속하는 결정이므로 Fig. 7에 나타난 소량의 입방정 결정은 LiSiO_3 결정상으로 판단된다.

TiO_2 함유량이 4 %인 시편의 내부 모상을 관찰하여

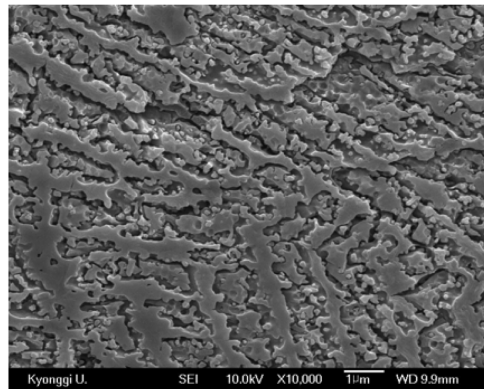
Fig. 8에 나타내었다. 이 경우 TiO_2 함유량이 2 %인 시편의 모상과는 확연히 다른 미세구조를 보였다. 즉 2 % 첨가시편의 모상에는 입방정의 미립자가 뿌려진 듯 성장되었지만(Fig. 7), TiO_2 4 % 시편은 1,000배 확대된 사진(a)에서 볼 수 있듯이, 모상 전체가 결정화되었다.

이를 10,000배 확대하면(b), 여러 방향으로 성장된 수지 형태 결정들이 관찰된다. 두터운 나뭇가지 형태의 결정은 사진 면에 수평으로 성장된 것이고 그 사이에 드문드문 보이는 결정은 사진 면에 다른 각도로 성장된 결정들이다. 20,000배 확대된 미세구조를 보면(c), 사진 면에 수직으로 성장된 결정들의 단면이 관찰된다. 또한 나노미터 크기의 미세한 결정입자도 여기저기 생성된 것을 볼 수 있다. 이러한 미립자는 전술한 바와 같이 LiSiO_3 결정상으로 판단된다.

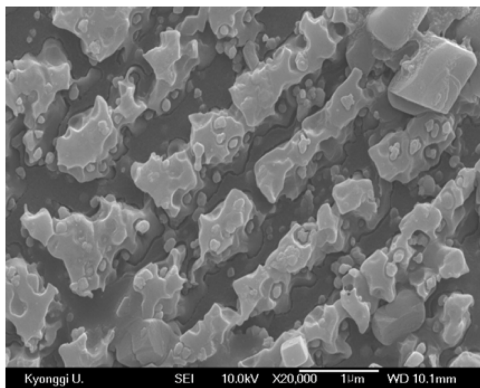
Fig. 8(c) 사진을 자세히 관찰하면, 결정줄기 주위에 미세한 균열이 발생된 것을 볼 수 있다. 모상에 생성된 결정과 유리질의 모상 간에는 열팽창계수 또는 몰부피 등의 물성이 다르므로 시편을 가열 및 냉각하는 과정에서 결정-모상 경계에 열응력이 발생하여 균열이 일어날 수 있다. 석탄 바닥재- Li_2O - CaO 계 결정화유리에는 주 결정상이 β -spodumene이며, 이 경우 수지상의 표면결정-



(a) ($\times 1,000$)



(b) ($\times 10,000$)



(c) ($\times 20,000$)

Fig. 8. Magnified view of internal matrix for the bottom ash- Na_2O - Li_2O glass-ceramics containing 4 % TiO_2 content.

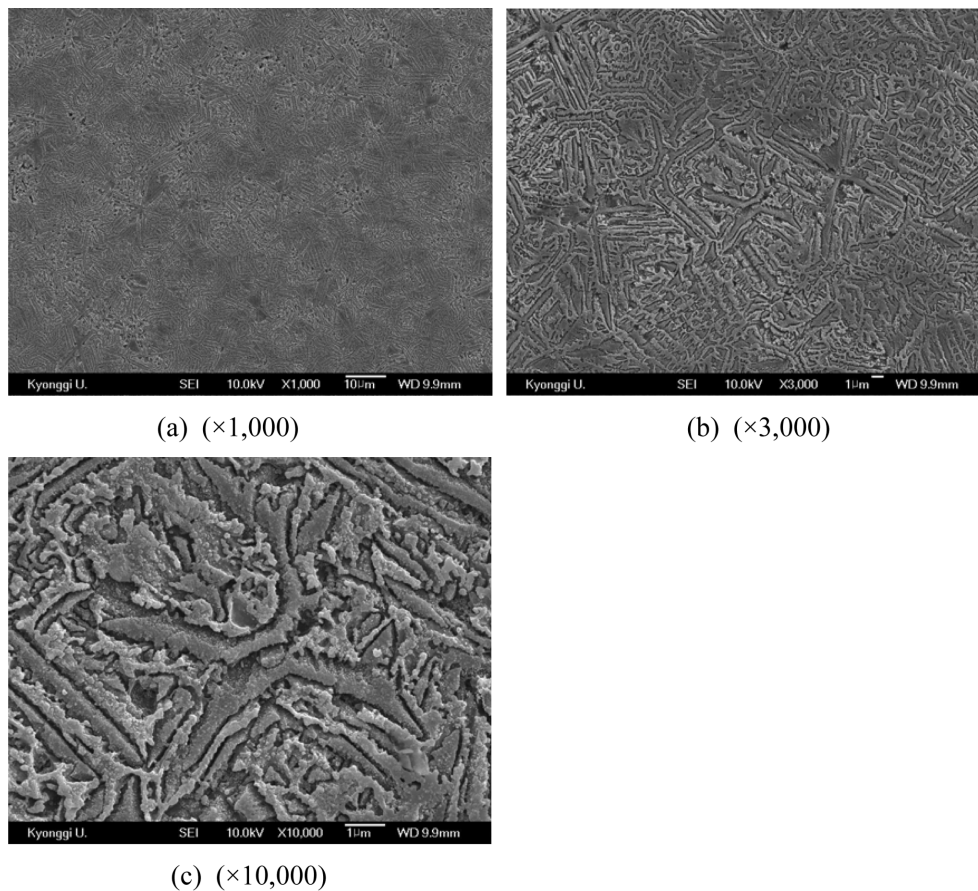


Fig. 9. Magnified view of internal matrix for the bottom ash- Na_2O - Li_2O glass-ceramics containing 6 % TiO_2 content.

모상 간 경계선을 따라 또는 수지상에 수직방향으로 균열이 자주 발생된다고 보고되었다[10]. 이에 비해 본 연구에서 제조된 결정화유리는 주상이 nepheline이고, 수지상의 표면결정 주변에는 균열 발생이 발견되지 않으며, Fig. 8(c)처럼 내부 결정상 주변에만 매우 미세한 균열이 약간 관찰되었다. 따라서 석탄바닥재에 수식제를 첨가하여 결정화유리를 제조함에 있어 nepheline 결정상을 형성시키는 것이 시편의 기계적 특성 향상에 유리할 것으로 생각된다.

TiO_2 함유량이 6 %인 결정화유리 시편의 내부 모상을 관찰하여 Fig. 9에 나타내었다. 1,000배 확대된 사진을 보면(a), 모상은 완전히 결정화된 것으로 나타났다. 이를 3,000배 확대하면(b) 길이가 약 $5\ \mu\text{m}$ 정도인 수지 형태 결정들이 여러 방향으로 성장하면서 서로 맞붙어서 얽혀진(interlocking) 구조가 관찰된다.

이렇게 크기가 작은 수지형태 결정들이 서로 얽혀진 구조는 시편에 하중이 가해질 때 균열 전파를 억제하는데 효과적인 것이므로 기계적 강도를 향상시킬 것으로 생각된다. 이를 10,000배 확대하면(c), 서로 얽혀진 수지상 결정들 표면에 나노크기의 미세한 결정입자들이 붙어서 생성된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

화력발전소로부터 발생된 석탄 바닥재(coal bottom ash)를 순환 자원화시키기 위하여 용제로 Na_2O 및 Li_2O 를, 핵 형성제로 TiO_2 를 첨가하여 유리를 제조한 뒤 이를 $618^\circ\text{C}/2\ \text{h}$ 조건으로 열처리하여 결정화유리를 제조하였다. 제조된 결정화유리에 생성된 주 결정상은 nepheline 이었고, TiO_2 가 첨가됨에 따라 nepheline 결정상 분율이 증가함과 동시에 $1\ \mu\text{m}$ 이하 크기의 미립자도 생성되었다. TiO_2 가 첨가되지 않은 시편은 표면결정화 기구가 우세하여 내부 모상에는 결정이 거의 생성되지 않은 반면, 표면결정이 두텁게 생성되었으며 그 형상은 수지상이었다. 그러나 TiO_2 첨가량 증가와 함께 표면결정화 경향은 억제되어 표면결정층의 두께가 얇아졌고 내부 모상은 유리질에서 결정질로 전이되었다. 첨가된 TiO_2 함량이 4 % 이상부터는 시편내 모상이 완전 결정화되었으며 표면결정층은 TiO_2 가 첨가되지 않은 시편에 비해 현저히 축소되었다. 특히 6 %의 TiO_2 가 첨가된 결정화유리는 길이가 $5\ \mu\text{m}$ 인 수지결정들이 서로 얽혀진 형태를 보였으며, 따라서 외부 하중이 가해질 때 발생하는 균열이 전파되는 것을 억제하는데 효과적인 미세구조일 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 21C 프린티어 사업, 자원재활용 기술개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] S.U. Shin, S. Kumar, T.U. Jung and B.W. Shin, "The strength and characteristic of PCC bottom ash", J. Kor. Geo-Environ. Soc. 8(2) (2007) 57.
- [2] I. Kula, A. Olgun, V. Sevinc and Y. Erdogan, "An investigation on the use of tincal ore waste, fly ash, and coal bottom ash as portland cement replacement materials", Cement and Concrete Research 32 (2002) 227.
- [3] D.U. Lee and Y.S. Kim, "A study on the strength properties of concrete containing bottom ash as a part of fine aggregate", J. Architectural Institute of Korea 22(6) (2006) 79.
- [4] C.T. Kniess, J.C. de Lima, P.B. Prates, N.C. Kuhnien and H.G. Riella, "Dilithium dialuminium trisilicate phase obtained using coal bottom ash", J. of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 4819.
- [5] C.P. Bergmann, "Sinterability study of ceramic bodies made from a mixture of mineral coal bottom ash and soda-lime glass cullet", Waste Manage Res. 25 (2007) 77.
- [6] C.T. Kniess, C.D.G. de Borba, E. Neves, N.C. Kuhnien and H.G. Riella, "Obtaining and characterizing $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics using bottom ash as raw material", Interceram 51 (2002) 140.
- [7] J. Zhang, W. Dong and J. Li, "Utilization of coal fly ash in the glass-ceramic production", J. of Hazardous Materials 149 (2007) 523.
- [8] X. Querol, A. Alastuey, N. Moreno, E. Alvarez-Ayuso and A. Garcia-Sanchez, "Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash", Chemosphere 62 (2006) 171.
- [9] S.J. Jang and S.G. Kang, "Microstructural analysis for hybrid materials composing of nepheline crystal and glass matrix fabricated from coal bottom ash", J. Ceram. Proc. Res. 10(1) (2009) *in press*.
- [10] S.G. Kang, "Microstructure of glass-ceramics made from bottom ash produced at a thermal power plant", Kor. J. Mat. Res. 19(2) (2009) *in press*.
- [11] W. Holand and G. Beall, "Glass Ceramic Technology", The American Ceramic Society, USA (2002) p. 53.
- [12] M.F. Berard and D.R. Wider, "Fundamentals of Phase Equilibria in Ceramic Systems", R.A.N., USA (1990) p. 25.