

Effect of modifiers on the properties of glass-ceramics containing coal bottom ash

Seunggu Kang[†]

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

(Received January 13, 2010)

(Revised February 5, 2010)

(Accepted February 9, 2010)

Abstract The influence of CaO addition on the crystallization temperature, crystal types, and microstructure of L-A-S ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) glass-ceramics system fabricated from a coal bottom ash, produced at thermal power plant, was studied. The glass transition and crystallization temperatures were shifted to the higher temperature position with increasing CaO content in a non-isothermal analysis using a DTA. The major crystalline phases of L-A-S glass-ceramics system produced were identified as β -spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) and eucryptite (LiAlSiO_4). The glass-ceramics showed a bulk and surface crystallization behavior at a time. With increasing CaO content, the β -spodumene peak in XRD increased and some CaO-related phases were formed. The surface crystal grown from the exterior to the center in glass-ceramics showed various shapes by amount of CaO added. Some cracks were generated at the glass-ceramics containing CaO above 9 wt% due to the mismatch of thermal expansion coefficients between a β -spodumene and CaO-related crystal phases.

Key words L-A-S, Coal bottom ash, CaO, Glass-ceramics, β -spodumene

석탄 바닥재가 포함된 결정화 유리의 특성에 미치는 수식제의 영향

강승구[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2010년 1월 13일 접수)

(2010년 2월 5일 심사완료)

(2010년 2월 9일 게재확정)

요 약 화력 발전소에서 배출된 석탄 바닥재로 L-A-S($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)계 결정화 유리를 제조함에 있어 수식제인 CaO 첨가가 결정화 온도, 결정상 종류, 미세구조 등의 특성에 미치는 영향을 분석하였다. L-A-S계 유리에 CaO를 첨가하면 DTA 그래프 상의 유리 전이 온도 및 결정화 온도가 함께 높아지고 주 결정상으로 β -spodumene($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) 및 eucryptite (LiAlSiO_4)가 생성되었으며, 동시에 CaO와 관련된 미지의 상도 약간 생성되었다. 결정화 유리 시편은 표면 및 내부 결정화 거동을 함께 나타냈으며, CaO 첨가량이 증가하면 시편 내부의 결정 크기 및 분율이 높아졌다. 또한 시편의 겉에서 내부 방향으로 성장한 표면 결정은, CaO 첨가에 따라 다양한 형태를 보였으며 CaO 첨가량이 9 wt% 이상이 되면 일부 균열이 관찰되었는데 이는 β -spodumene과 CaO 관련 결정 간에 열팽창계수 차이에 의한 것으로 생각된다.

1. 서 론

석탄재는 화력 발전소에서 발생하는 폐기물로서 비산재와 바닥재로 구분된다. 이중 비산재는 석탄재의 80%를 차지하고 있으며, 활발한 연구를 통해 시멘트 보조제, 벽돌, 타일 등의 제품생산에 재활용되고 있다. 그러나 바

닥재는 불균일한 조성과 형태를 갖고 있을 뿐 아니라 10~20 wt%의 미연 탄소를 함유하고 있어 재활용율이 매우 낮은 실정이다[1, 2].

최근 들어 바닥재에 수식제를 첨가하여 용융 온도를 낮추어 유리를 얻은 후, 이를 재열처리하여 물리적 특성을 향상시킨 결정화 유리를 제조하는 연구가 시도되고 있다[3-5]. 수식제로서 Li_2O 를 첨가하여 제조된 결정화 유리는 낮은 열팽창계수를 갖는 L-A-S계 결정상을 포함하므로 내열이 요구되는 제품에 응용될 것으로 기대되지만, 불균일한 바닥재 원료 특성상 기계적 물성 등이 저

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-244-8241

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

Table 1
Composition of raw materials

	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* BL10 [†]	58.6	0.1	0.4	1.7	23.9	10.4	0.3	0.6	1.0	2.8	0.1	0
	52.7	0.1	0.4	1.5	21.5	9.4	0.3	0.5	0.9	2.5	0.1	10

*B/A = bottom ash

[†]BL10 = bottom ash containing 10 wt% Li₂O

하되는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존에 연구된 석탄 바닥재로 제조된 L-A-S(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계 유리 조성에 수식제로서 CaO를 첨가하여, 결정화 유리의 특성에 미치는 영향을 분석함으로써, 결정화 유리의 물성 향상에 기반이 되는 데이터를 확보하고자 한다. 이를 위하여 CaO 첨가량에 따른 L-A-S 계 결정화 유리의 비등온 열분석, 결정상 분석 그리고 미세구조 관찰을 수행하고 이로부터 결정성장 온도, 결정상 변화, 표면 결정의 형태 변화를 해석하였다.

2. 실험방법

연구에 사용된 석탄 바닥재는 'Y' 화력 발전소에서 발생된 것으로 미연 탄소가 약 18 wt% 잔류되어 있다. 따라서 먼저 1273 K에서 충분히 산소를 공급하면서 3시간 동안 하소하여 이를 제거하였다.

기존 연구[6]에서 바닥재 : Li₂O = 9 : 1(weight ratio)인 조성에서 주 결정상이 β-spodumene인 결정화 유리를 제조하였으나, 본 연구에서는 기존 연구 조성에 CaO를 0~12 wt% 첨가하여 결정화 유리를 제조하였다. 하소 처리된 석탄 바닥재와 CaO가 10 wt% 첨가된 조성을 Table 1에 나타내었다.

각 원료들은 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 건식불밀을 실시하였고 알루미늄 도가니를 이용하여 전기로에서 1623 K에서 20분간 용융을 실시한 후 흑연 몰드에 부어 급냉하였다.

제조된 유리의 비등온 열분석을 위하여 DTA/TG(STA 409 C/CD, Netzsch Co.)를 이용하였다. 이때 유리 시편을 45 μm 이하로 파쇄하여 백금 도가니에 넣어 293~1550 K의 온도 범위에서 15 K · min⁻¹의 승온 속도로 측정하였다.

결정화 유리는 DTA 분석 결과에서 얻어진 결정화 온도(T_p)에서 2시간 동안 열처리를 실시하였으며, 결정상 분석을 위하여 Cu Kα선을 이용한 XRD(X-ray Diffractometer, D/MAX-C, Rigaku Co.)를 이용하였다. 또한 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)을 이용하여 미세구조 분석을 행하였다.

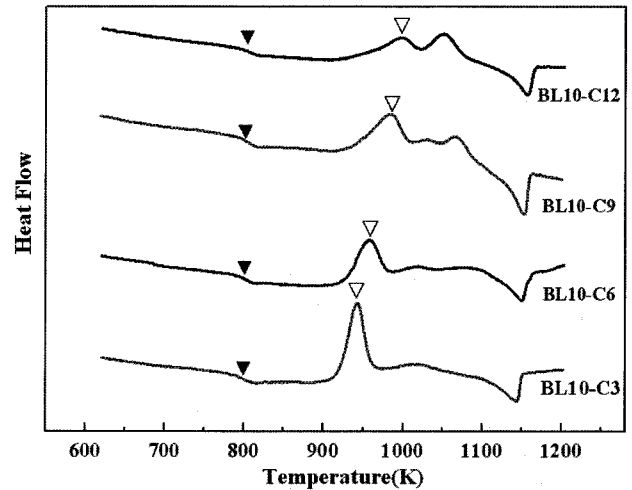


Fig. 1. DTA plot of glass containing various CaO content. The symbols, ▼ and ▽ mean a glass transition and a crystallization temperature respectively.

Table 2
Glass transition and crystallization temperature at different heating rates

	T _g (K)	T _p (K)
BL10-C3	785	941
BL10-C6	792	957
BL10-C9	795	982
BL10-C12	799	995

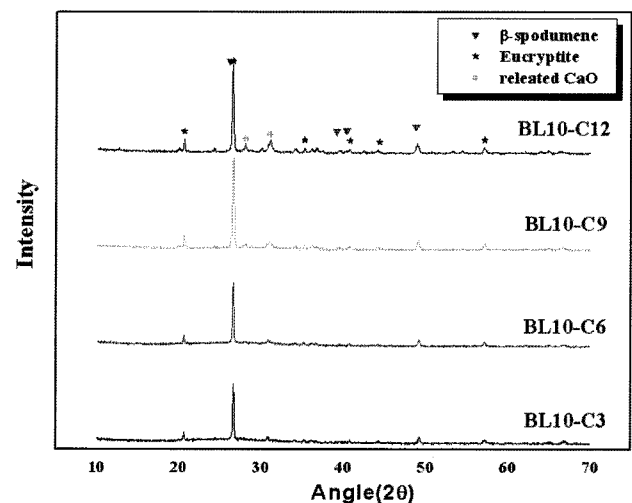


Fig. 2. XRD patterns of glass-ceramics with various CaO contents.

3. 결과 및 고찰

CaO가 3~12 wt% 범위로 첨가된 유리에 대한 DTA 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이로부터 얻어진 유리 전이점(T_g) 및 결정화 온도(T_p)를 Table 2에 나타내었다. 시편명에 있는 B는 바닥재(bottom ash), L10은 Li_2O 10 wt%, C는 CaO, 그리고 가장 마지막에 위치한 숫자는 CaO의 함유량(wt%)을 뜻한다. CaO의 첨가량이 증가함에 따라 유리전이점 및 결정화 온도는 고온 범위로 이동하였다. 또한 CaO 첨가량에 따라 결정화에 관련된 발열피크의 수가 증가하였고 주 발열 피크의 강도가 점차 약해지는 것을 알 수 있다.

CaO 첨가량에 따른 결정화 유리 시편에 대한 상분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 생성된 주 결정상은 β -spodumene과 eucryptite로 대표적인 L-A-S계 상으로 판명되었다. CaO의 첨가량이 증가할수록 각 결정 피크 강도가 증가하며, 9 wt%의 CaO가 첨가되었을 때 최대 강도를 보였다. 동시에 CaO 첨가에 의해 CaO 관련 상도 약간 생성되었음을 확인하였다.

CaO가 3 wt% 첨가된 시편은 Fig. 1의 DTA 그래프 상에 한 개의 발열 피크가 나타났는데 이는 XRD 결과로부터 β -spodumene의 생성에 의한 것임을 알 수 있다. 그리고 CaO가 12 wt% 첨가된 유리에는 1050 K 부근에서 두 번째 발열 피크가 나타났는데, 이는 CaO에

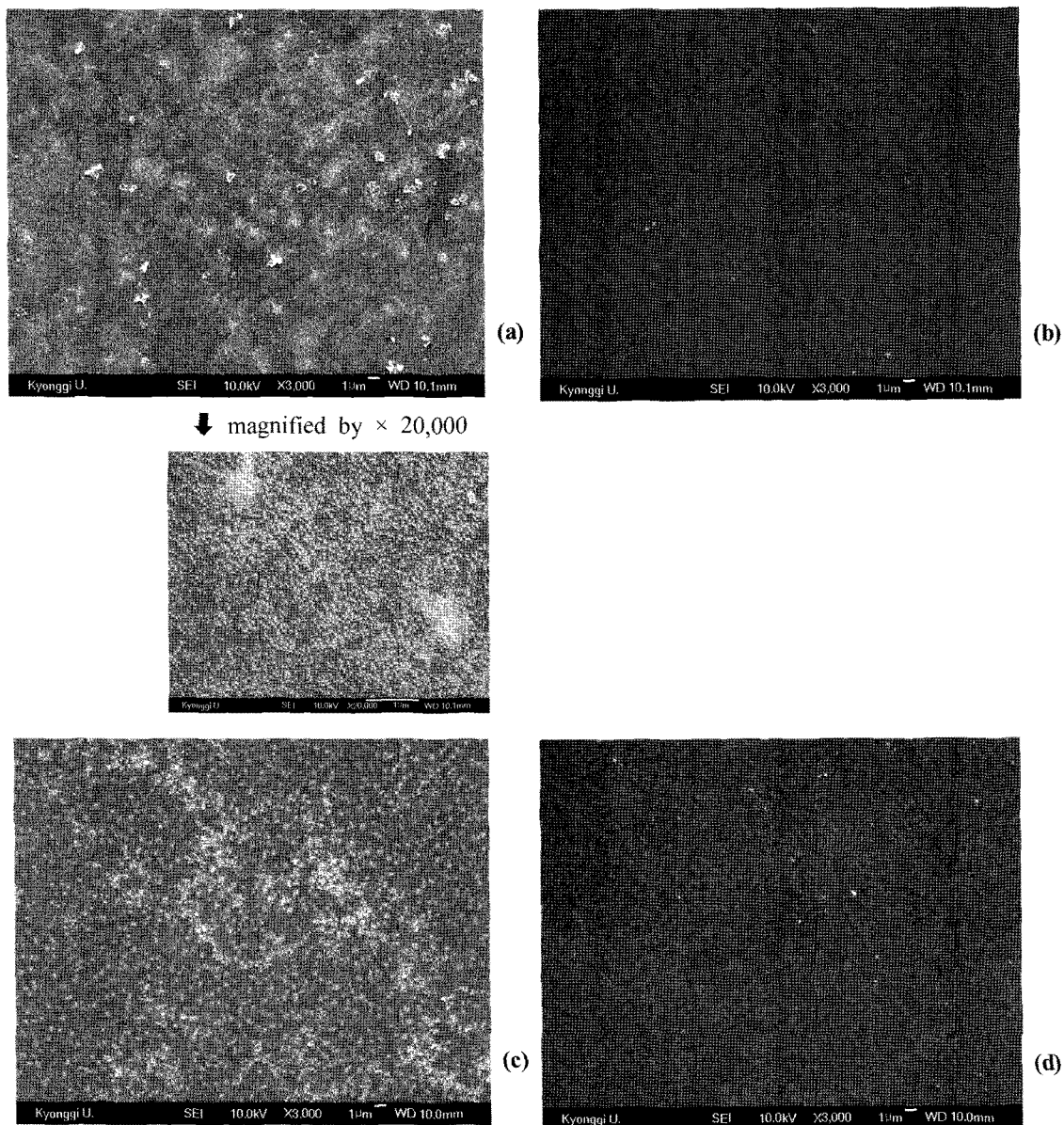


Fig. 3. Microstructural observation for the interior part of glass-ceramics containing various CaO: (a) BL10-C3, (b) BL10-C6, (c) BL10-C9 and (d) BL10-C12.

관련된 결정상의 생성에 관련된 것으로 생각된다.

CaO가 첨가되면서 결정 피크 강도가 증가하는 것은, SiO₂의 단결합 강도가 106 kcal/mol로 높은 반면, CaO는 32 kcal/mol로 낮은 것에 관련이 있다[7]. 낮은 단결합 강도를 갖는 CaO는 유리의 망목 구조(network structure)를 약화시키는데 이는 유리에서 결정상으로 전이할 때 필요한 활성화 에너지를 감소시킴으로 결국 결정상의 생성이 촉진되는 것이다.

결정화 유리의 내부 결정을 SEM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. CaO가 3 wt% 첨가된 결정화 유리(a)는

3,000배 관찰에서 눈에 띄는 결정상을 관찰하기 어려웠으나, 20,000배로 확대한 사진에서 10⁻² μm 수준의 미세한 결정립이 생성된 것을 확인할 수 있었다. CaO가 6 wt% 첨가된 시편(b)에서는 결정입자 크기가 10⁻¹ μm 수준으로 성장하였고, 동시에 결정입자의 모상 내 점유율도 함께 높아졌다. CaO 첨가량이 9 wt% 이상이 되면 결정입자의 점유율이 6 wt% 시편에 비하여 크게 높아진 것을 관찰할 수 있다.

결정화 유리의 겉에서 생성되어 내부로 성장한 표면결정을 SEM으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 표면 결

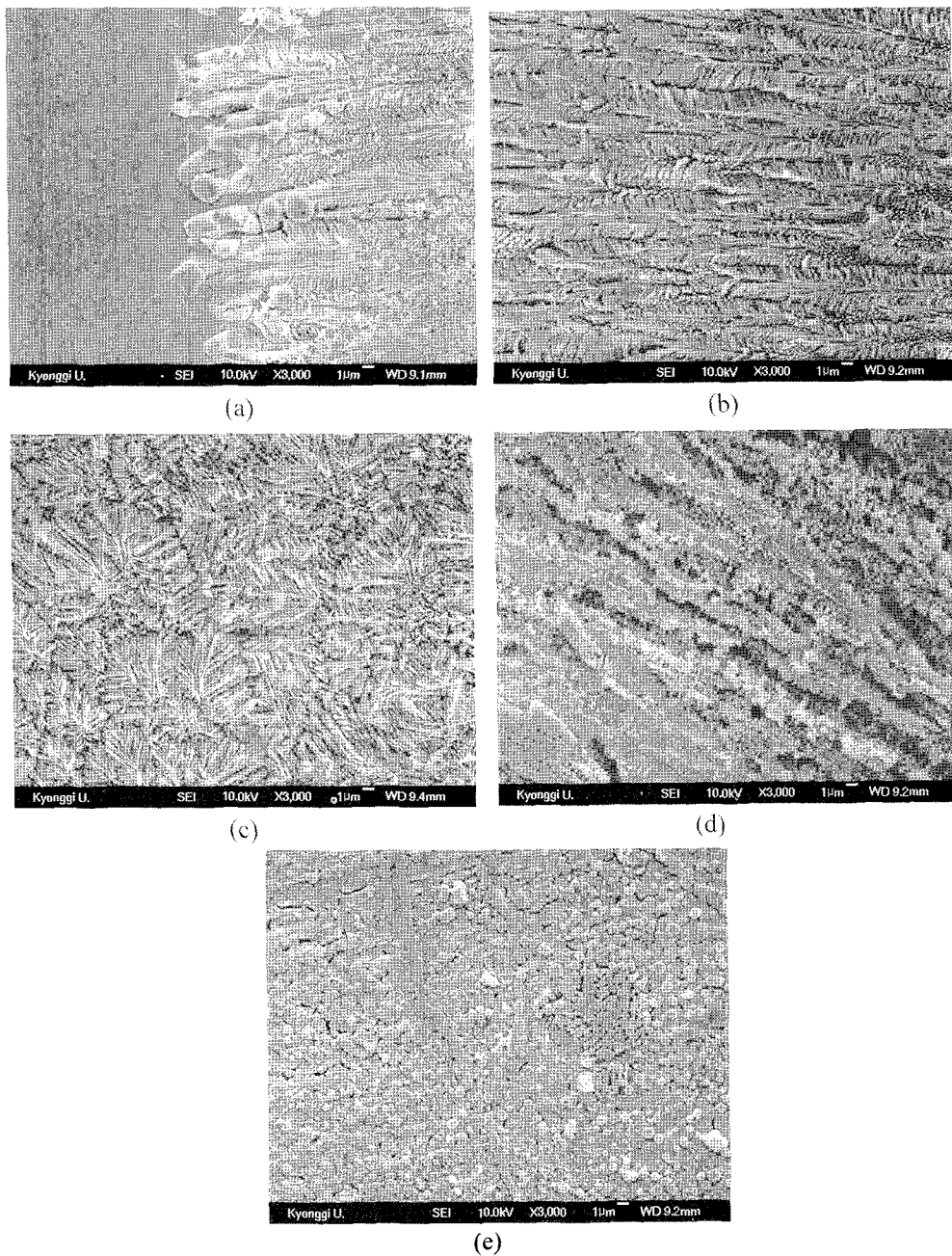


Fig. 4. Microstructural observation for the crystals grown from a surface of glass-ceramics containing various CaO: (a) BL10-C3, (b) BL10-C6, (c) BL10-C9 and, (d) and (e) BL10-C12.

정은 Fig. 3에 나타난 내부결정과는 달리 CaO 첨가량에 따라 다양한 형태를 보였다. 3 wt%의 CaO가 첨가된 결정화 유리(a)는, 표면에서부터(사진 왼쪽) 결정이 생성되기 시작하여 시편 내부(사진 오른쪽)로 나뉘어 가지 형태 즉, 수지(dendrite) 모양으로 성장하였다. 수지 상처럼 여러 가닥으로 뻗은 모양의 결정은 성장에 필요한 활성화 에너지가 낮고, 상전이 과정에 나타나는 잠열(latent heat)이 클 때 나타난다. 즉 결정 성장 속도가 매우 높고, 이에 따른 발열량이 크면, 발생된 열을 빨리 방출하기 위하여 비표면적이 넓은 수지상 결정이 생성되는 것이다[8].

CaO가 6 wt% 첨가된 시편(b)에서도 전형적인 수지상의 표면 결정이 생성되었다. 그러나 CaO 첨가량 9 wt%의 경우(c), 표면결정은 여러 방향으로 성장하였고 수지상의 길이도 약 10 μm 정도로 비교적 크지 않았다. CaO가 12 wt% 첨가된 시편의 표면결정은 부위에 따라 수지상이 길게 성장한 것(d) 또는 구상의 입자가 촘촘히 성장한 것(e) 등으로 다양하게 나타났다.

한편 본 논문에는 나타나지 않았지만, CaO가 9 wt% 이상 첨가된 시편에서 부분적으로 crack이 관찰되었다. 이는 β -spodumene, eucryptite 그리고 CaO에 관련된 결정상들 간의 열팽창 계수의 차이에 의하여 발생하는 것으로 생각된다.

이상의 분석을 통해, L-A-S 계에서 열적 특성이 우수한 β -spodumene의 점유율을 높이기 위해서 CaO 첨가가 유효한 것을 알 수 있었다. 다만, 과량으로 첨가되면, CaO 관련 상이 증대하여 β -spodumene과의 열팽창 계수 차이로 인한 균열이 일부 발생할 수 있었다. 또한 본 연구에서 제조된 결정화 유리에서는 내부결정 및 표면결정이 동시에 발생하였으므로, 표면 결정화를 피하고 균일한 내부 결정화의 분율을 높이기 위해서 향후 적절한 핵형성제가 첨가된 결정화 유리의 제조공정에 관련된 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

높은 용점을 갖는 석탄 바닥재에 Li_2O 와 CaO를 수식제로 첨가하여 비교적 낮은 온도에서 용융하여 비정질상태의 유리를 제작한 뒤, 열처리를 통해 결정화 유리 시편을 합성하였다. CaO의 첨가량이 증가하면, 유리 전이점과 결정화 온도가 고온으로 이동하였으며 주결정상으로 β -spodumene과 eucryptite 그리고 약간의 CaO 관련 상

이 생성되었다. CaO의 첨가량이 증가하면 β -spodumene과 eucryptite의 XRD 피크 강도가 높아지고 내부결정의 입자 크기 및 모상 점유율이 높아졌다. 결정화 시편의 겉에서 내부 방향으로 성장한 표면 결정은, 대부분 수지 형태를 띠었으나, CaO 첨가량에 따라 다양한 형태를 보였다. CaO 첨가량이 9 wt% 이상의 시편에서는 일부 균열이 관찰되기도 하였는데 이는 β -spodumene과 CaO 관련 결정 간에 열팽창계수 차이에 의한 것으로 생각된다. L-A-S 계 유리에 CaO 첨가와 함께 적절한 핵형성제를 혼합한다면, β -spodumene 결정을 높이면서도 균일한 내부 결정의 분율을 높일 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문의 2009년도 경기대학교 교내 일반과제 지원에 의해 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] 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.
- [3] Carlos 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.
- [4] C.T. Kniess, C.D.G. de Borba, E. Neves, N.C. Kuhn 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.
- [5] 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) s59.
- [6] S.G. Kang, "Microstructure of glass-ceramics made from bottom ash produced at a thermal power plant", Kor. J. Mater. Res. 19(2) (2009) 95.
- [7] Y. Masauki, "Glasses", Translated to Korean by W.H. Kang, et al., Chungmoongak, Korea (2002) 34.
- [8] M.F. Berard and D.R. Wider, Fundamentals of Phase Equilibria in Ceramic Systems, p.25, R.A.N., USA (1990).