

## 석탄화력발전소에서 발생하는 비회로부터 유용성분의 회수

김들선<sup>1</sup>, 한광수<sup>2,3</sup>, 이동근<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 화학공학과, <sup>2</sup>환경보전학과

52828 경상남도 진주시 진주대로 501

<sup>3</sup>코셈머티리얼(주)

23120 인천광역시 옹진군 영흥면 영흥남로 293번길 75

(2019년 8월 12일 접수; 2019년 9월 1일 수정본 접수; 2019년 9월 1일 채택)

## Recycling of useful Materials from Fly Ash of Coal-fired Power Plant

Dul-Sun Kim<sup>1</sup>, Gwang Su Han<sup>2,3</sup>, and Dong-Keun Lee<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering <sup>2</sup>Environment Protection, Gyeongsang National University

501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Korea

<sup>3</sup>KOSEP Material Co. Ltd.

75 Yeongheungnam-ro 293 beon-gil, Yeongheung-myeon, Ongjin-gun, Incheon, 23120, Korea

(Received for review August 12, 2019; Revision received September 1, 2019; Accepted September 1, 2019)

### 요 약

석탄화력 발전시 석탄은 석탄회로 발생하게 되는데 비회(fly ash)가 80%, 저회(bottom ash)가 20% 비율로 발생된다. 그러나 이들 대부분은 재활용되지 못하고 매립장에 전량 폐기되고 있고, 비회 및 저회를 매립하는 매립장이 포화될 경우 새로운 대체 매립장을 건설하지 못하는 한 석탄화력발전소의 운영을 중지해야 하는 경우가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 비회를 재활용하여 자원화하기 위해 습식 부유선별기술(부선과정)을 이용하여 비회 내 유용성분{미연탄소(unburned carbon, UC), 물라이트(ceramic microsphere, CM), 실리카(cleaned ash, CA)}을 회수하였으며, 회수된 유용성분들의 특성분석으로 산업 소재로 재활용 가능성을 조사하였다. 비회로부터 회수된 유용성분의 회수율은 UC 92.10%, CM 75.75%, CA 69.71%로 부선과정을 통하여 UC가 다른 성분보다 회수율이 16~22% 더 우수한 것으로 나타났다. UC의 연소가능성분(combustible component, CC)은 52.54wt%, 발열량도 4,232 kcal kg<sup>-1</sup>로 높아서 석탄 기준 C의 함량 100%일 경우 8,100 kcal kg<sup>-1</sup>로 감안할 때 산업용 연료로 사용이 가능할 것으로 사료된다. CM과 CA의 분리는 pH의 영향으로 UC 보다는 화학적 분리가 효과적이었으며, 회수된 CA의 SiO<sub>2</sub> 함량은 78.66wt%, CM의 SiO<sub>2</sub> 함량은 53.55wt%로 나타나 산업용 소재로 재활용 가능성을 확인할 수 있었다.

**주제어** : 석탄회, 비회, 습식부유선별, 미연탄소

**Abstract** : Upon the combustion of coal particles in a coal-fired power plant, fly ash (80%) and bottom ash (20%) are unavoidably produced. Most of the ashes are, however, just dumped onto a landfill site. When the landfill site that takes the fly ash and bottom ash is saturated, further operation of the coal-fired power plant might be discontinued unless a new alternative landfill site is prepared. In this study, wet flotation separation system (floating process) was employed in order to recover unburned carbon (UC), ceramic microsphere (CM) and cleaned ash (CA), all of which serving as useful components within fly ash. The average recovered fractions of UC, CM, and CA from fly ash were 92.10, 75.75, and 69.71, respectively, while the recovered fractions of UC were higher than those of CM and CA by 16% and 22%, respectively. The combustible component (CC) within the recovered UC possessed a weight percentage as high as 52.54wt%, whereas the burning heat of UC was estimated to be 4,232 kcal kg<sup>-1</sup>. As more carbon-containing UC is recovered from fly ash, UC is expected to be used successfully as an industrial fuel. Owing to the effects of pH, more efficient chemical separations of CM and CA, rather than UC, were

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: d-klee@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1782; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2019.25.3.179 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

obtained. The average SiO<sub>2</sub> contents within the separated CM and CA had a value of 53.55wt% and 78.66wt%, respectively, which is indicative of their plausible future application as industrial materials in many fields.

**Keywords** : coal ash, fly ash, wet flotation separation, unburned carbon

## 1. 서론

국내 석탄화력발전소는 대부분이 미분탄 연소방식을 채택하고 있고, 발전연료는 주로 호주, 인도네시아에서 생산되는 역청탄, 아역청탄을 사용하고 있으며 일부는 미국, 캐나다 산의 역청탄을 사용하고 있다. 석탄화력 발전시 석탄에 함유된 회분은 석탄회로 발생하게 되는데 비회(fly ash)가 80%, 저회(bottom ash)가 20% 비율로 발생된다[1,2]. 국내 10개의 화력 발전소에서는 연간 850만톤의 석탄회가 발생하고 있고, 그중 300만톤의 석탄회가 재활용되지 못하고 매립장에 폐기되고 있는 실정이다[3]. 현재 석탄 화력발전소에서는 부산물인 석탄회량이 지속적으로 증가하고 있으며, 이로 인해 발생하는 환경문제, 발전소의 회처리장 건설비 과대소요 및 매립지 부족 등 심각한 문제에 직면하고 있다.

국내의 석탄회 재활용 현황을 살펴보면 현재 철강 슬래그 및 석탄재 배출사업자의 재활용지침에 따라 총 15개 항목으로만 재활용 되고 있고, 최근 석탄회 재활용 관련 규정이 강화되어, 전체 석탄회 재활용율이 75%를 상회하고 있으나 수요가 지속적이지 않은 토목공사 매립재, 채움재 등에 일시적으로 사용되고 있어 재활용률이 감소할 것이다. 더구나 정부에서는 강화된 자원순환정책을 실현하기 위해 석탄회 매립장의 신증설을 억제하고 있어 향후 석탄회 매립장 부족현상이 나타날 것으로 예상된다. 따라서 현재 석탄회를 재활용하는 기술을 개발하여 이런 문제를 해결하려고 하는 다양한 연구가 진행되고 있으며[4-9], 석탄회를 폐기물이 아니라 자원으로 인식 전환하고 석탄회에 포함되어 있는 유용성분을 회수하여 고부가가치 산업용 소재로 재활용할 수 있는 방안을 마련하여 자원 이용의 효율성을 증대시킬 필요가 있다.

현재 석탄회를 재활용하는 상용화된 국내 기술은 다양하지 않는 실정이며, 호주에서는 석탄회에서 마그네슘을 추출하는 기술이 상용화 되었고, 미국, 일본, 유럽은 석탄회(fly ash)를 일부 사용한 SM(저강도 고유동재료), structural fills, back fill, mine fill 개발 등을 상용화하고 있다. 해외 선진국에서는 환경적인 측면에 대한 규제가 강화되는 추세로, 석탄회를 콘크리트재, 광해방지용과 제방 및 구조물로 재활용함으로써 석탄회의 상업적 가치를 상당히 인정받고 있으며, 자원으로 여겨지고 있다[4,5]. 영국의 락트론사는 원료의 70%는 매립장에서 습식선별, 30%는 발전소에서 슬러리화(농도 20%)하여 별도의 슬러리 저장탱크 없이 세노스피어 탱크에 펌프로 이송하여 사용하고 있으며, 미연탄소 제거 설비는 비회가 매우 미세함으로 덴버 Cell 타입이 아닌 독자적인 컬럼 Cell 형식을 채택하여 미연탄소를 선별하고 있다. 석탄회로부터 생산되는 제품은 총 5종으로 미연탄소, 세노스피어, 자철석, 알파(Alpha), 델타(Delta)를 생산 중에 있으며, 생산된 제품의 활용은 미연

탄소는 활성탄 및 연료로 재활용하고 있으며, 세노스피어는 우주선 내화재, 세라믹 제조, 자철석 마그네틱 필터, 전도성 폴리머 필러, 알파(Alpha)는 시멘트 혼합재(100% 레미콘사에 판매), 델타(Delta)는 경량블록, 프리캐스트 콘크리트의 용도로 사용하고 있다.

석탄회 중에서 비회는 입자가 미세하고 또한 포졸란(pozzolan) 특성을 지니고 있어 시멘트 대체재로 유용하게 사용될 수 있으며, 저회는 입자크기가 다양하여 분쇄, 채분리 공정을 거쳐 토목재, 농업용, 조정분야 등으로 활용 가능하다. 석탄회의 80%가 비회로 발생되고 있기 때문에 비회를 재활용하여 자원화 하는 것이 더욱 효과적이면서 경제적이다. 따라서 이를 자원화하기 위해서는 석탄회로부터 재이용 가능한 성분을 효율적으로 분리회수 할 수 있어야 한다. 그리고 석탄회의 대부분을 차지하는 비회는 연소조건, 보일러 형태, 연소율, 집진장치 등 여러 가지 요인에 따라 특성이 결정되기 때문에 동일 발전소에서 발생하는 비회 일지라도 석탄의 산지에 따라 서로 다른 특성을 나타낸다. 따라서 재활용의 목적으로 분리 회수하는 석탄회의 경우 품질에 대한 균일화 확보가 필요하며, 경제성이 있는 성분을 효율적으로 분리하는 재활용 기술과 제품의 상용화 방안이 마련되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 비회로부터 유용성분을 회수하기 위하여 습식 부유선별기술을 이용하였다. 습식 부유선별은 습식 선별법의 일종으로 광석을 잘게 분쇄하여, 그 현탁액 속에 포수제(collector), 기포제(frother) 등의 첨가제를 혼합하고 그 안에 다량의 공기를 불어넣을 때 어떤 종류의 광석 입자는 기포에 부착되어 표면에 떠오르고 돌 입자는 물 속에 남게 되며, 부유한 기포를 모아 정광을 얻는 기술이다. 이 기술은 비금속 광물의 선별에 넓게 적용되며, 정광 혼합물의 분별에 주로 이용되고 있고[10,11], 비회로부터 미연탄소(UC)를 회수하기 위하여 적용하기도 하였다[12-15]. 본 연구에서는 이런 부유선별 기술을 활용하여 미립의 비회가 현탁 되어 있는 슬러리에 미세한 기포를 발생시키면 소수성 표면을 가진 입자는 기포에 부착되어 수면위로 부유되고, 친수성 표면을 가진 입자는 부유되지 못하고 슬러리에 남게 되어 비회로부터 유용성분(UC, CM, CA)을 분리하게 된다. 고순도의 유용성분을 가장 효율적으로 회수할 수 있는 부유선별 운전조건을 최적화하고, 회수된 유용성분의 특성분석을 통하여 각종 산업용 소재로 재활용가능성을 알아보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료 및 실험장치

본 실험에 원료로 사용된 비회는 영흥화력발전소 비회(fly ash)를 사용하였고, 실험장치는 Figure 1과 같이 구성하였다.

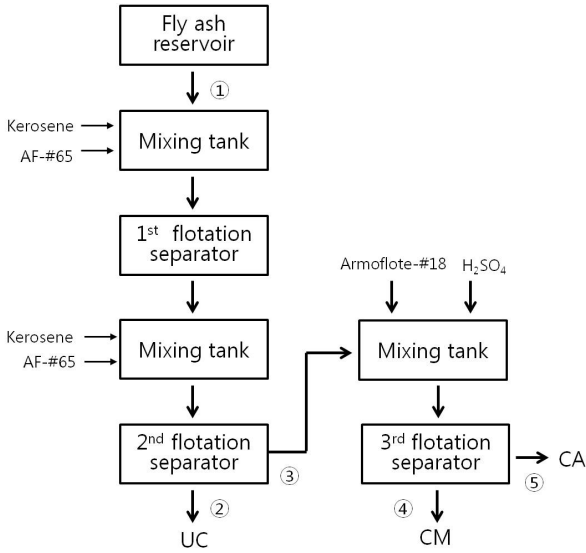


Figure 1. Experiment process of wet flotation separation.

부유선별기는 Denver sub NO.6 (6<sup>#</sup> Cell)를 참고로 자체 제작한 부선기로서, 전체 공정을 자동화하여 습식부선을 이루도록 하였다. UC 회수를 위한 1차 및 2차 부선과정의 기포제는 AF-#65를 포수제는 kerosene을 사용하였고, CM 및 CA 회수를 위한 3차 부선과정의 포수제는 Aromoflote-#18을 pH 조절제는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였다.

2.2. 실험조건 및 방법

본 실험에서는 UC 분리를 위하여 2회 부선과정을 거치며, CM과 CA 분리를 위해 1회, 총 3차례의 부선과정을 수행하였다. 1, 2차 부선시약은 보판, 유통, 구매가 용이한 kerosene을 포수제(collector)로 사용하였고 UC 입자의 부착력과 부유력을 높이기 위한 기포제(frother)로 AF-#65를 사용하여 회수율을 증가시켰다. 각 부선단계에 따른 최적의 운전조건을 알아보기 위하여 각 부선별 포수제, 기포제, 약품혼합탱크 교반시간, pH, 슬러리 농도 및 부선기 cell당 체류시간 등을 변화시켜 유용성분의 회수율을 조사하였다.

1차 부선조건은 포수제로 kerosene 7~12 mL min<sup>-1</sup>, 기포제로 AF-#65 6~10 mL min<sup>-1</sup> 투입하였으며, 약품혼합탱크의 교반시간은 13~20 min, pH는 8.5~11.5범위로 조절하고 슬러리 농도는 23~30%, cell 당 체류시간은 4~6 min 으로 하여 비회로부터 UC를 분리한 후 2차 부선을 하였다. 2차 부선조건은 포수제 kerosene 2~3 mL min<sup>-1</sup>, 기포제 AF-#65 2~3 mL min<sup>-1</sup> 투입하였으며, 부선상태에 따라서 투입하지 않은 경우도 있었다. 또한 1차, 2차 부선과정을 포함한 총 12 cell을 사용하여 다음 공정으로 넘어갈 때 UC가 정제 석탄회의 영향을 주지 않도록 하였다.

3차 부선조건은 포수제로 Armoflote-#18 (3~5 mL min<sup>-1</sup>), pH 조절제로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (18~23 mL min<sup>-1</sup>)을 투입하여 pH는 1.9~2.5 범위로 조절하였고 약품혼합탱크의 교반시간은 90~100 min으로 하였다. Armoflote-#18은 포수제의 역할을 함과 동시에 기포제의 기본적 특징을 가지고 있기 때문에 별도의

기포제는 투입하지 않아도 되며, 다만 슬러리 액상 조절을 위해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 pH 조절제로 사용하여 산성 조건하에 실험을 진행하였다.

2.3. 유용성분의 회수율 및 특성분석

유용성분 회수율 측정을 위한 시료채취 위치는 Figure 1에 표시된 ①, ③, ④이며, 유용성분 분석을 위한 시료는 ②, ④, ⑤에서 채취하였다. 부선과정을 거쳐 얻어진 유용성분(UC, CM, CA)의 회수율은 화학적 조성비율과 각 유용성분의 건조시료 무게를 측정하여 다음과 같은 계산식을 통하여 유용성분의 회수율을 도출하였다. UC의 회수율은 Equation (1), CA의 회수율은 Equation (2), CM의 회수율은 Equation (3)을 적용하였고, CM은 화학적 조성의 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2SiO<sub>2</sub>의 분자량 비(2.5:1)를 계산하여 회수율을 산출하였다. UC의 회수율 산정시 ②번의 시료를 사용하지 않은 것은 ②번의 시료에는 포수제로 사용된 kerosene이 전량 포함되어 있기 때문이다.

$$\frac{[\text{③건중량} \times \text{①CC조성비}(\text{wt}\%)] - [\text{③건중량} \times \text{③CC조성비}(\text{wt}\%)]}{\text{①건중량} \times \text{①CC조성비}(\text{wt}\%)} \times 100 \quad (1)$$

$$\frac{[\text{③건중량} \times \text{③CM 제외 SiO}_2 \text{ 조성비}(\text{SiO}_2 - \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2.5\text{wt}\%})] - [\text{④건중량} \times \text{④CM 제외 SiO}_2 \text{ 조성비}(\text{SiO}_2 - \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2.5\text{wt}\%})]}{[\text{③건중량} \times \text{③CM 제외 SiO}_2 \text{ 조성비}(\text{SiO}_2 - \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2.5\text{wt}\%})]} \times 100 \quad (2)$$

$$\frac{[\text{④건중량} \times \text{④ Al}_2\text{O}_3 \text{ 조성비}(\text{wt}\%)] + [\text{④건중량} \times \text{④ SiO}_2 \text{ 조성비}(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2.5\text{wt}\%})]}{[\text{③건중량} \times \text{③ Al}_2\text{O}_3 \text{ 조성비}(\text{wt}\%)] + [\text{③건중량} \times \text{③ SiO}_2 \text{ 조성비}(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2.5\text{wt}\%})]} \times 100 \quad (3)$$

유용성분의 회수율 산정에 필요한 화학적 조성비율은 XRF (MXF-2400, Shimadzu, Japan)로 분석하였고, 발전 연소과정에서 연소하고 남아있는 연소가능성분(combustible component, CC)의 함량은 강열감량법으로 측정하였다.

비회 및 유용성분 입자들의 표면 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) JSM-7001F (Jeol, Japan)으로 분석하였고 입도분포 특성은 Mastersizer 2000 (Malvern)을 사용하여 시료를 용액에 분산시켜서 레이저 빔의 광축을 통과시켜서 측정하는 습식측정법을 실시하였다. 그리고 광물학적 결정 구조를 파악하기 위한 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)분석은 D/Max 2200 (Rigaku)를 사용하였고 화학적 성분 분석을 위한 X선 형광(X-ray fluorescence, XRF)은 MXF-2100 (Shimadzu)를 사용하였다. UC의 발열량은 calorimeter (AC600, Leco, USA)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부유선별의 최적 운전 조건

각 부선단계에 따른 최적의 운전조건을 알아보기 위하여 각 부선별 포수제, 기포제, 약품혼합탱크 교반시간, pH, 슬러리 농도, Cell당 체류시간 등을 변화시켜 최적의 부선 효율을

**Table 1.** Optimum operating conditions of wet flotation separation system

Items	1 <sup>st</sup> flotation separator	2 <sup>nd</sup> flotation separator	3 <sup>rd</sup> flotation separator
Chemical stirring time	15 min	15 min	100 min
Collector	Kerosene : 10 mL min <sup>-1</sup>	Kerosene : 3 mL min <sup>-1</sup>	Armoflote-#18 4 mL min <sup>-1</sup>
Frother	AF-#65 : 8 mL min <sup>-1</sup>	AF-#65 : 3 mL min <sup>-1</sup>	-
pH	11	11	2
Slurry concentration	25%	25%	20%
Residence time per cell	5 min	5 min	5 min

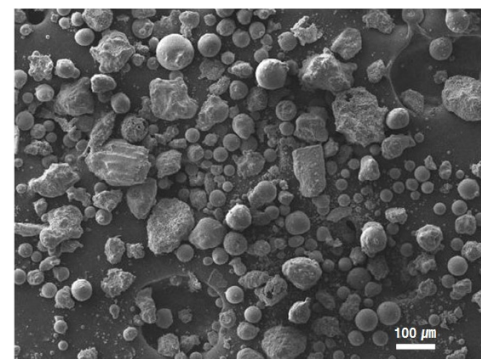
조사하였으며, 각 부선단계별 최적의 운전조건을 Table 1에 나타내었다. 1차 및 2차 부선 전에 약품 혼합탱크에서 원료물질인 비회와 포수제, 기포제 및 물과의 최적 교반시간은 15 min으로 충분하였고 1차 부선에서 포수제의 주입량은 10 mL min<sup>-1</sup>, 기포제 주입량은 8 mL min<sup>-1</sup>일 때 가장 UC의 회수율이 좋았으며, 2차 부선에서 UC를 회수하고 난 뒤의 침전물과 포수제 및 pH 조절제를 혼합하는 3차 부선전의 약품 혼합탱크의 최적 교반시간은 100 min으로 보다 긴 시간이 소요되었다. 1차 및 2차 부선을 위한 약품에는 3차 부선에서 사용하지 않는 기포제가 포함됨으로써 약품이 좀 더 빠르고 균일하게 혼합되는 것으로 여겨진다. 3차 부선에서 포수제의 최적 주입량은 4 mL min<sup>-1</sup>으로 조사되었고 pH 조절제로 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 주입량은 20 mL min<sup>-1</sup>으로 할 때 CA와 CM의 회수율이 가장 높게 나타났다.

1차 및 2차 부선단계에서 UC를 회수할 때 pH 11의 약 알칼리조건에서 더욱 효율이 좋게 나타났으며, 3차 부선단계에서 CM과 CA를 회수할 때는 강산성 조건인 pH 2에 회수율이 높게 나타났다. 이것은 CM과 CA의 화학적인 분리가 산성 조건에서 더 잘 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 1차 및 2차 부선에서 슬러리의 농도는 25%일 때 3차 부선에서는 20%일 때 부선 효과가 가장 좋은 것으로 나타났다.

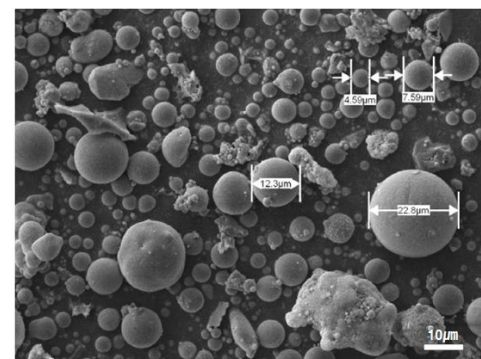
### 3.2. 비회(fly ash)의 특성분석

일반적으로 국내무연탄은 30~40% 정도 그리고 유연탄은 5~15% 정도 불연성 회분이 함유되어 있어 석탄 연소 시 석탄회가 발생되며, 발전 보일러의 연소온도, 탄종, 분쇄입도, 체류시간 등에 따라 여러 가지 물리화학적인 성질로 변화된다. 석탄회는 다공성 구형 입자와 단단한 구형입자로 이루어져 있으며, 일반적으로 1 μm에서 100 μm 정도의 크기로 이루어져 있다. 다공성 구형 입자와 단단한 구형 입자의 발생 비율은 집진장치, 석탄의 종류 그리고 연소효율에 따라 다소 차이가 있지만, 대체적으로 5:95 정도로 단단한 구형입자의 발생비율이 높게 나타난다. 본 연구의 실험 원료는 영흥화력발전소에서 화력발전 후 대부분 폐기되는 폐석탄회 중 비회(fly ash)를 사용하였다.

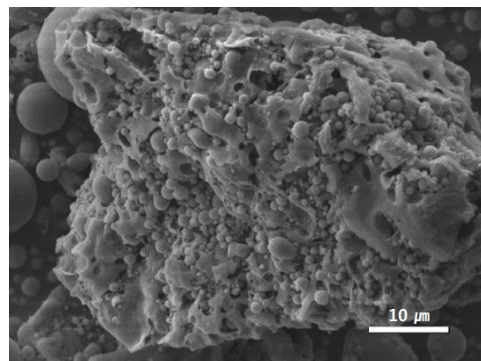
Figure 2는 원료로 사용된 비회의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다. 입자의 크기는 상이하



(a)



(b)



(c)

**Figure 2.** SEM images of fly ash as raw material; (a) × 100, (b) × 1000, (c) × 2000.

며, 거의 대부분의 입자들이 구형으로 이루어졌다. 밝은 빛의 구형입자는 미네랄 광물인 CM (플라이트), CA (실리카)

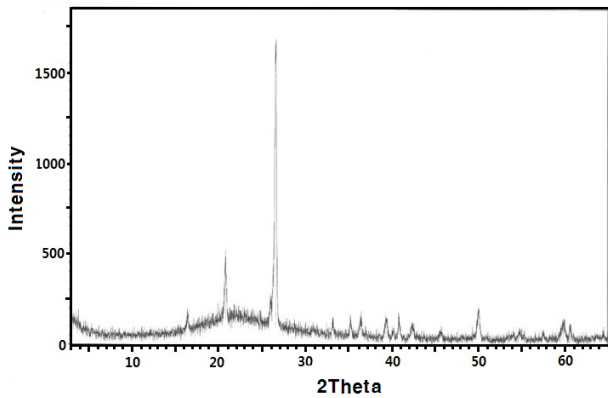


Figure 3. XRD of fly ash.

로 판단되고, 반면 검은색 입자들은 연소되지 않은 미연탄소(unburned carbon)와 철화합물로서 미연탄소의 입자형태는 불규칙적이며 다공성의 입자형태를 나타낸다. 다공성 입자의 구멍에는 5 μm 이하 입자들이 다수 흡착된 형태가 관찰되었다.

비회의 입도구성은 주로 1~100 μm 범위로 나타나 있으나, 정확한 비회 시료의 입도분포 특성을 알아보기 위하여, Mastersizer 2000 (Malvern)을 사용하여 습식측정법으로 측정 한 결과 비회 시료의 입도분포는 5 μm 이하가 평균 24.1%로 다른 크기((5~10 μm, 10~25 μm, 25~45 μm, 90 μm 이상)에 비해 가장 분포비율이 큰 것으로 조사되었다. 90 μm 이상 입자는 평균 10.7%로 조사되어 비회는 90 μm 이하의 미립자가 약 90% 존재하는 것으로 판단된다.

비회의 결정구조를 알아보기 위하여 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)분석을 하여 Figure 3에 나타내었다. 2-theta 값이 27°, 21°에서 각각 Tridymite (SiO<sub>2</sub>) 피크, Quartz (SiO<sub>2</sub>) 피크가 크게 나타났고 17°, 26°에서 Mullite (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) 피크가 주로 관찰되었으며, Gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)의 피크도 미량 확인되었다. 각 피크의 면적을 계산하여 정량화 하였으며, Tridymite가 평균 84.95wt%로 함량비가 높게 조사되었으며, Mullite 9.15wt%, Quartz 5wt% 순으로 조사되었다.

비회의 화학적 조성을 알아보기 위하여 X선 형광(X-Ray Fluorescence, XRF)분석을 하였으며, 결과는 Table 2와 같다. SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 합이 69.61~70.11wt%이고, CaO와 MgO성분이 각각 5.31~5.53wt%, 1.86~1.87wt%이며, 특히 Fe성분이 6.18~6.48wt% 정도로 비교적 높게 나타났다. 비회를 800 °C 정도의 고온으로 감량이 될 때까지 강열시키면 결정수를 제외한 미연탄소분(C, CO)이나 황(S)과 같은 성분이 제거되어 중량의 감량이 생기는데, 이를 원시료에 대한 백분율로 나타낸 것을 강열감량이라 한다. 비회의 경우 강열감량의 대부분이 발전 연소 과정에서 연소되고 남아 있는 연소가능성분(CC)의 함량이며, 5.2%인 것으로 조사되었다. 비회 중 연소가능성분은 주로 탄소성분으로 연소 환경 특히, 공기공급량이 부족하면 많이 생성되는데, 이들은 대체적으로 다공질이며, 비결정의 활성탄과 같은 성질을 지니고 있다.

Table 2. Chemical composition of fly ash as raw material

Composition	Content (wt%)			Average content (wt%)
	1 <sup>st</sup> test	2 <sup>nd</sup> test	3 <sup>rd</sup> test	
CC	4.70	5.29	5.61	5.20
SiO <sub>2</sub>	47.45	47.48	47.12	47.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.36	22.63	22.49	22.49
Fe	6.48	6.33	6.18	6.33
CaO	5.53	5.52	5.31	5.45
MgO	1.88	1.88	1.86	1.87
K <sub>2</sub> O	1.12	1.14	1.14	1.13
Na <sub>2</sub> O	1.35	1.45	1.30	1.37
TiO <sub>2</sub>	1.17	1.15	1.15	1.16
MnO	0.10	0.10	0.10	0.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.17	1.19	1.12	1.16

Table 3. The results of UC recovery rate

Test No.	Sample	Dry weight (kg)	Content of CC (wt%)	Recovery rate (%)	Average (%)
1 <sup>st</sup>	①	13.67	4.70	92.63	92.10
	③	5.45	0.87		
2 <sup>nd</sup>	①	7.52	5.29	92.83	
	③	2.13	1.34		
3 <sup>rd</sup>	①	13.66	5.61	90.83	
	③	5.45	1.29		

### 3.3. 미연탄소(UC)의 회수 및 특성분석

UC는 화력발전소의 보일러실 내부의 온도를 서서히 가열 시킬 때, fly ash 집진 과정에서 원탄이 타지 않고 남아 있는 부정형의 입자들이다. 최적의 운전조건에서 1차 및 2차 부선 과정에 의해 비회로부터 UC를 회수하였는데, UC의 회수율은 3회의 실험결과를 평균하여 산출하였고 평균회수율은 92.1%로 상당히 높게 나타났다(Table 3). 부유선별에 의해 비회로부터 UC를 제거하는 것에 대한 연구가 많이 수행되었으나 포수제로서 kerosene만 사용한 경우 미연탄소의 부유제거 능력이 크지 않았다[13,14]. 그러나 본 연구에서는 kerosene과 함께 기포제를 같이 사용함으로써 부유성과 흡착력이 향상되어 UC의 회수율을 증가 시킬 수 있었다.

회수된 UC의 화학적 성분은 XRF로 분석하여 Table 4에 나타내었다. 연소가능성분(CC)의 함량이 평균 52.54wt%로 높게 나타났고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>는 각각 20.42wt%와 11.05wt%로 나타났다. CC의 함량이 높게 나타난 것은 포수제로 사용된 kerosene의 탄소성분이 전량 포함되어 있기 때문이다. 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 함량이 다소 높게 나타난 것은 미연탄소 입자 내 공극사이에 실리카와 알루미늄이 혼재된 작은 입자들이 포획되었기 때문인 것으로 파악된다. 미연탄소의 X선 회절분석(XRD)결과 Tridymite (SiO<sub>2</sub>), Quartz (SiO<sub>2</sub>), Mullite (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)

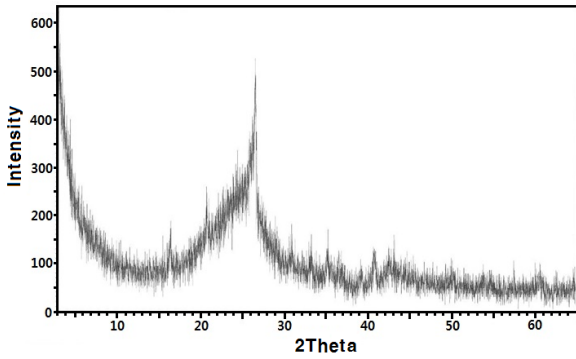


Figure 4. XRD of recovered UC.

Table 4. Chemical composition of recovered UC

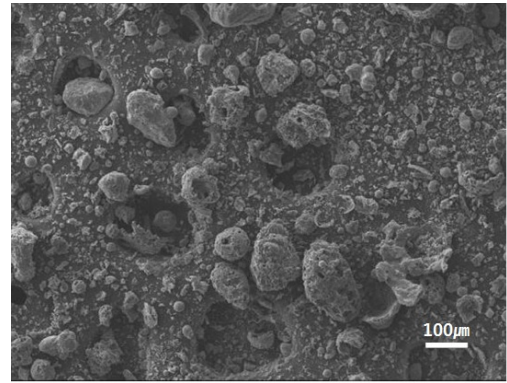
Composition	Content (wt%)			Average content (wt%)
	1 <sup>st</sup> test	2 <sup>nd</sup> test	3 <sup>rd</sup> test	
CC	55.86	52.01	49.76	52.54
SiO <sub>2</sub>	19.78	20.10	21.39	20.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.29	11.09	11.76	11.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.10	2.03	2.03	2.05
CaO	2.36	2.48	2.63	2.49
MgO	1.26	1.34	1.45	1.35
K <sub>2</sub> O	0.49	0.48	0.51	0.49
Na <sub>2</sub> O	0.49	0.58	0.62	0.56
TiO <sub>2</sub>	0.61	0.59	0.62	0.61
MnO	0.05	0.05	0.05	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.55	0.59	0.63	0.59

의 피크가 주로 관찰되었고(Figure 4), Tridymite가 평균 90.4wt%로 함량비가 높게 조사되었으며, Mullite 6.9wt%, Quartz 2.7wt% 순으로 조사되었다.

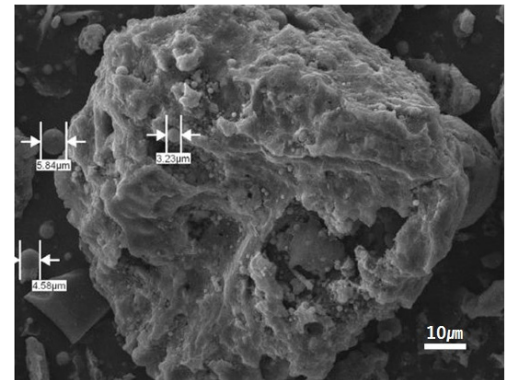
분리 회수된 UC의 SEM 이미지는 Figure 5와 같다. 대부분은 괴상 입자들과 구형 입자들이 일정부분 분포하고 있고 2000배로 확대한 사진에서는 큰 괴상 입자에 많은 기공이 있고 그 안에 수 μm의 구형 입자들이 기공에 포획되어 있는 것이 특징이다. UC의 입도분포 분석결과(Figure 6) 5 μm 이하의 입자는 평균 11.6%, 5~10 μm 8.4%, 10~25 μm 17.2%, 25~45 μm 14.8%, 45~90 μm 26.5%, 90 μm 이상은 21.5% 비율로 조사되었다. 25 μm 이하의 입자는 UC 입자의 기공에 포획되어 있는 물라이트 및 실리카 입자로 판단된다. 그리고 UC의 발열량은 최저 3,876.6 kcal kg<sup>-1</sup>, 최고 4,547.5 kcal kg<sup>-1</sup>로 측정되었으며, 평균 4,232.0 kcal kg<sup>-1</sup>로 나타났다. 석탄 기준 C의 함량 100%일 경우 8,100 kcal kg<sup>-1</sup>로 감안할 때 폐기물 연료로 인정받아 산업용 연료로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

### 3.4. 실리카(CA)의 회수 및 특성분석

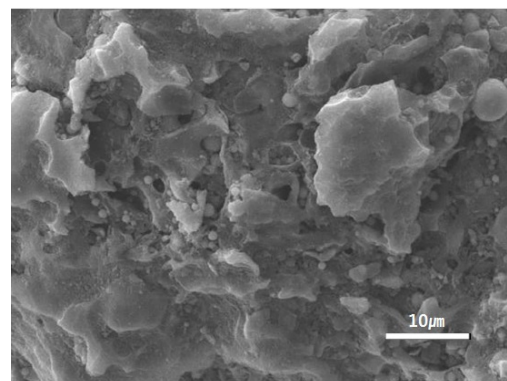
실리카는 천연에서 석영, 수정형의 결정형과 마노, 화타석, 옥수 등의 비정형, 그리고 불순한 것은 규석, 규사 등으로 산



(a)



(b)



(c)

Figure 5. SEM images of recovered UC; (a) × 100, (b) × 1000, (c) × 2000.

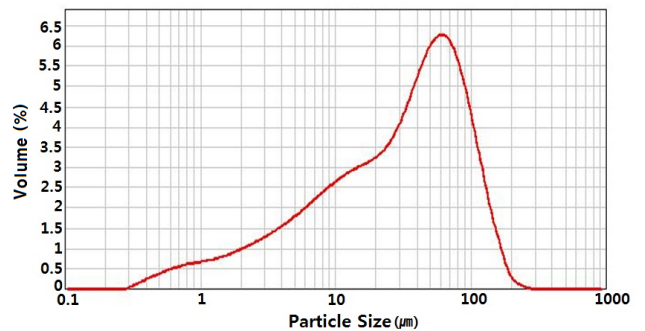


Figure 6. Particle size distribution of recovered UC.

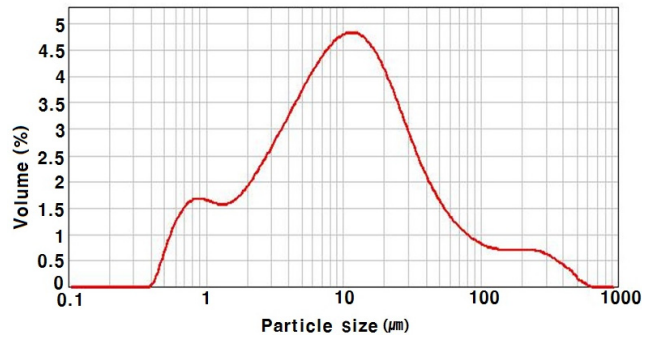
출된다. 용융된 것을 냉각하여도 원래의 결정 상태로는 되돌

**Table 5.** The results of CA recovery rate

Test	Sample	Dry weight (kg)	Content (wt%)		Recovery rate (%)	Average (%)
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1 <sup>st</sup>	③	4.97	60.06	21.09	64.58	69.71
	④	2.20	52.79	28.70		
2 <sup>nd</sup>	③	3.96	79.03	11.39	76.42	
	④	1.57	54.31	25.07		
3 <sup>rd</sup>	③	4.97	70.28	14.69	68.13	
	④	2.34	53.55	24.89		

**Table 6.** Chemical composition of recovered CA

Composition	Content (wt%)			Average content (wt%)
	1 <sup>st</sup> test	2 <sup>nd</sup> test	3 <sup>rd</sup> test	
SiO <sub>2</sub>	78.38	78.83	78.77	78.66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.56	14.88	14.40	14.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.55	1.66	1.63	1.61
CaO	0.93	0.88	0.92	0.91
MgO	0.61	0.58	0.58	0.59
K <sub>2</sub> O	0.95	0.94	0.93	0.94
Na <sub>2</sub> O	0.45	0.41	0.45	0.44
TiO <sub>2</sub>	0.66	0.67	0.65	0.66
MnO	0.03	0.03	0.03	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.07	0.09	0.09



**Figure 7.** Particle size distribution of recovered CA.

아가지 않고, 석영 유리가 된다. 실리카는 그 결정형의 차이에서 석영, 수정, 수정유리, 실리카겔로 나누어진다.

습식 부유선별 공정에 의해 비회로부터 CA는 평균 69% 이상의 회수율을 보였다(Table 5). 이는 UC의 회수율에 비해서는 다소 낮게 나타났지만 XRF 분석결과 화학성분으로 SiO<sub>2</sub> 함량이 평균 78.66wt%로 가장 높고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 14.61wt%로 대부분 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다(Table 6).

회수된 CA의 입도분포 분석결과 5 μm 이하의 입자는 평균 29.6%, 5~10 μm 19.9%, 10~25 μm 29.8%, 25~45 μm 9.9%, 45~90 μm 6.3%, 90 μm 이상은 4.4% 비율로 조사되었다(Figure 7). 90 μm 이상 입자는 평균 4.4%로 조사되어 실리카는 90 μm 이하의 미립자가 약 96wt% 존재하는 것으로 판단된다. CA를 입도별로 XRD를 분석한 결과는 Figure 8에 나타내었다. 25 μm 이하, 25~90 μm, 90 μm 이상에 대한 세 가지 시료의 광물조성 차이는 나타나지 않으나, 입자크기 25 μm 이하의 경우 25~90 μm와 90 μm 이상의 입자크기에 비해 XRD 피크의 intensity가 높게 나타났다. 입자크기 25 μm 이하의 경우 Mullite 광물의 intensity가 25~90 μm, 90 μm 이상의 입자크기에 비해 높게 나타났다.

회수된 CA는 입도선별하여 25 μm 이하, 25~90 μm, 90 μm 이상 입자로 나누어 표면형상을 알아보기 위하여 SEM

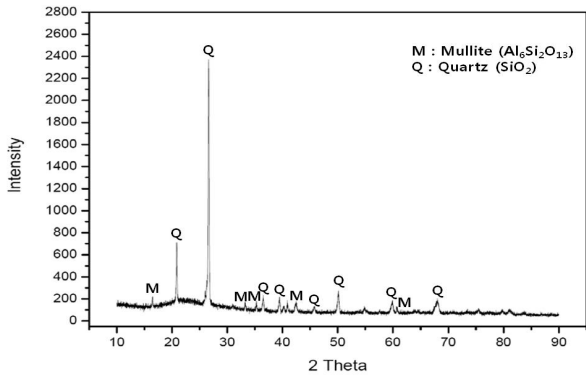
사진을 분석하였다(Figure 9). 25 μm 이하 SEM 사진은 물라이트의 특징인 구형 입자가 다수 관찰되었으며 입자 크기가 작을수록 서로 뭉쳐져 있는 것이 특징적이었다. 25~90 μm SEM 사진은 비구형의 CA로 추정되는 입자가 다수 관찰되었고, 90 μm 이상 SEM 사진은 비구형의 입자가 다수 관찰되었으나, 표면에 미세한 입자들이 달라붙어 있는 특징이 관찰되었다.

회수된 CA는 단열재로서의 사용 가능성을 확인하기 위해 열전도도 분석을 실시하였으며, 입자의 크기별 SiO<sub>2</sub>의 함량 변화 때문에 입자크기별 열전도도를 분석한 결과 모든 시료가 한국표준과학연구원 단열재의 열전도도 표준물질 인증절차에 명시되어 있는 열전도도 1 W mK<sup>-1</sup> 이하로 조사되었고, 입자크기 25 μm 이하 CA의 경우 열전도도 0.06 W mK<sup>-1</sup>으로 가장 우수한 결과를 얻었다.

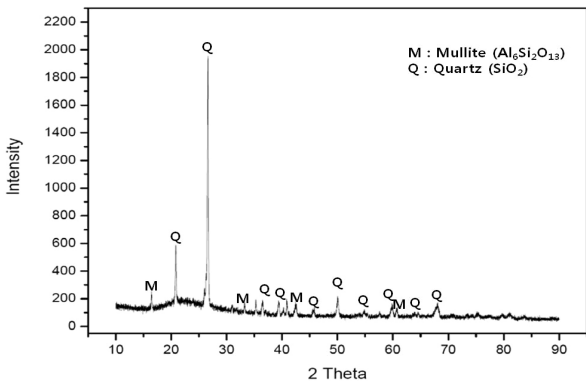
### 3.5. 물라이트(CM) 회수 및 특성분석

물라이트는 실리카·알루미나계의 내화물로서, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>의 조성을 지니며[16], 1800 °C 이상의 온도에 견디므로, 전기로의 내화재료로서 뛰어나다. 천연으로도 산출되지만, 실리마나이트를 전용합성해서 제조하는 일도 많다. 3:2 (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) 조성에서 2:1 (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) 조성 사이에 존재하기 때문에 3/2 또는 2/1 물라이트라 하며, 고온용 내화물, 석기와 자기 내의 강도를 증가시켜 주는 것으로서 사용된다.

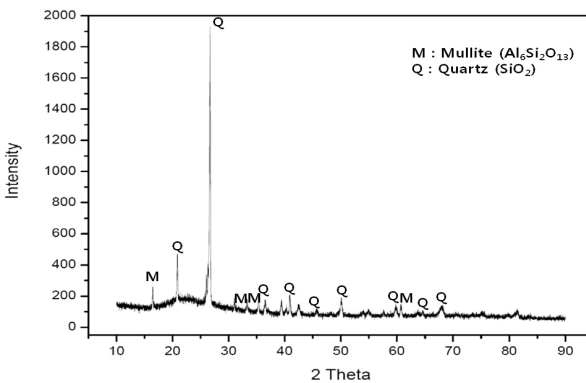
습식 부유선별에 의한 CM의 회수율은 평균 75.75%로 CA보다 높은 회수율을 나타냈다(Table 7). CM의 입도분포 분석 결과는 Figure 10에 나타내었다. 입도분포 특성을 보면 5 μm



(a)



(b)



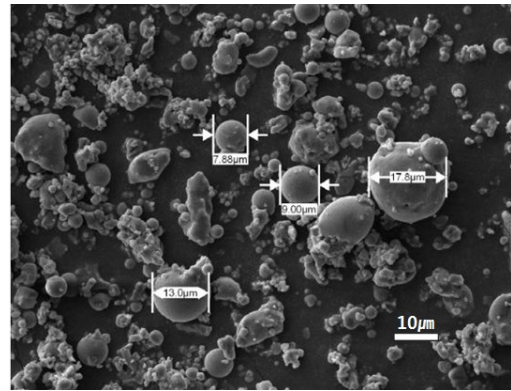
(c)

**Figure 8.** XRD of CA with various particle size; (a) Below 25 μm, (b) 25 ~ 90 μm (c) Above 90 μm.

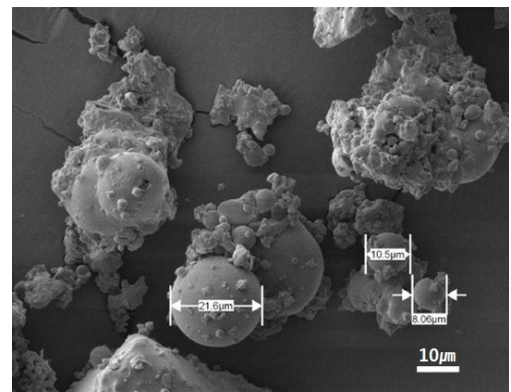
이하의 입자는 평균 29.1%, 5 ~ 10 μm 13.2%, 10 ~ 25 μm 19.2%, 25 ~ 45 μm 11.4%, 45 ~ 90 μm 16.0%, 90 μm 이상은 11.2% 비율로 조사되었다.

회수된 CM의 XRF 분석결과(Table 8) SiO<sub>2</sub> 함량이 평균 53.55wt%로 가장 높게 나타났으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 26.22wt%로 습식분리로 인하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가한 것으로 확인할 수 있었다. 또한 실리카와 달리 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 조성도 각각 평균 4.64, 3.90wt%로 증가한 것을 알 수 있었다.

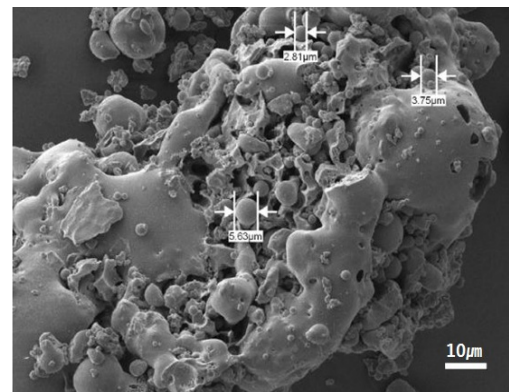
CM의 XRD 분석결과는 Figure 11에 나타내었다. 2-theta 값이 Tridymite (SiO<sub>2</sub>) 피크, Quartz (SiO<sub>2</sub>) 피크, Mullite (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) 피크가 주로 관찰되었으며, Corundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 피크가 미량



(a)

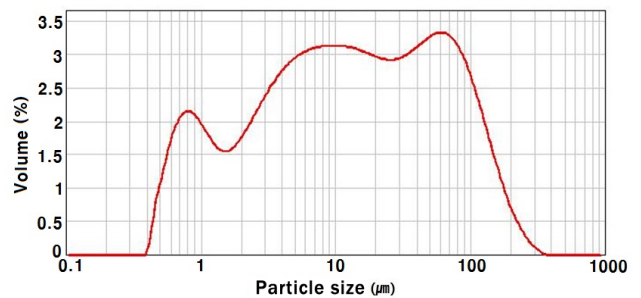


(b)



(c)

**Figure 9.** SEM images of CA with various particle size; (a) Below 25 μm, (b) 25 ~ 90 μm, (c) Above 90 μm.



**Figure 10.** Particle size distribution of recovered CM.

조사되었고, Tridymite가 평균 79.35wt%로 함량비가 높게 조

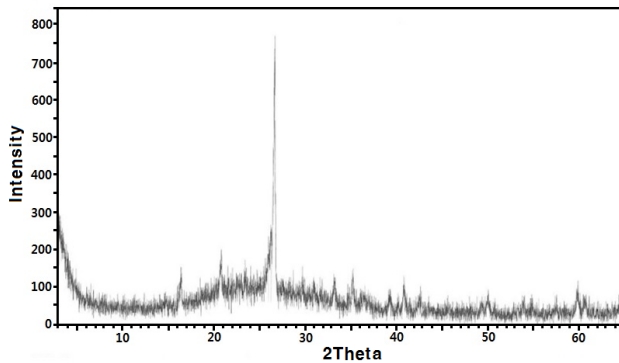


**Table 7.** The results of CM recovery rate

Test	Sample	Dry weight (kg)	Content (wt%)		Recovery rate (%)	Average (%)
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1 <sup>st</sup>	③	4.97	60.06	21.09	60.23	75.75
	④	2.20	52.79	28.70		
2 <sup>nd</sup>	③	3.96	79.03	11.39	87.16	
	④	1.57	54.31	25.07		
3 <sup>rd</sup>	③	4.97	70.28	14.69	79.86	
	④	2.34	53.55	24.89		

**Table 8.** Chemical composition of recovered CM

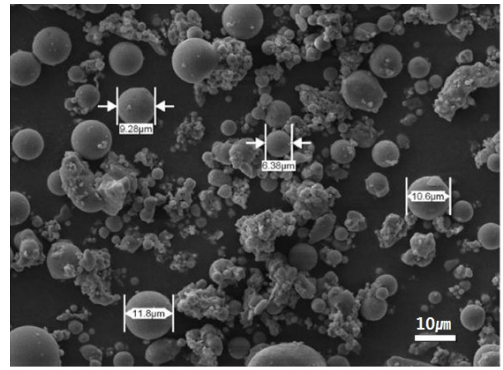
Composition	Content (wt%)			Average content (wt%)
	1 <sup>st</sup> test	2 <sup>nd</sup> test	3 <sup>rd</sup> test	
SiO <sub>2</sub>	52.79	54.31	53.55	53.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.70	25.07	24.89	26.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.63	4.73	4.54	4.64
CaO	3.01	4.05	4.65	3.90
MgO	1.28	1.53	1.60	1.47
K <sub>2</sub> O	1.29	1.25	1.24	1.26
Na <sub>2</sub> O	1.12	1.38	1.49	1.33
TiO <sub>2</sub>	1.39	1.36	1.28	1.34
MnO	0.06	0.07	0.07	0.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.70	0.89	1.12	0.90



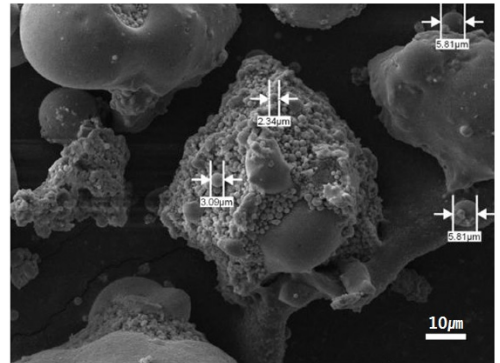
**Figure 11.** XRD of recovered CM.

사되었으며, Mullite 11.35wt%, Quartz 7.15wt% 순으로 조사되었다.

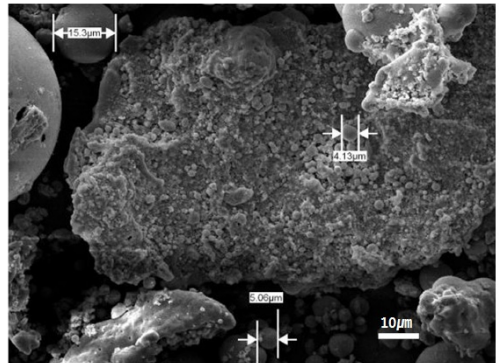
회수된 CM의 SEM 사진은 입도 선별하여 25 μm 이하, 25 ~ 90 μm, 90 μm 이상 입자크기로 나누어 나타내었다(Figure 12). 25μm 이하 SEM 사진은 CM의 특징인 구형 입자가 다수 관찰되었으며 입자 크기가 작을수록 서로 뭉쳐져 있는 것이 특징적이었고, 25 ~ 90 μm SEM 사진은 비구형의 입자가 다수 관찰되었다. 90 μm 이상 SEM 사진은 입자가 불규칙하고 표면이 울퉁불퉁한 형태로 관찰되었다.



(a)



(b)



(c)

**Figure 12.** SEM images of CM with various particle size; (a) Below 25 μm, (b) 25 ~ 90 μm, (c) Above 90 μm.

CM의 입자는 CA보다 작은 구형입자가 주를 이루고 있으며, 입자가 큰 비구형의 형태도 소량 존재하는 것으로 보인다. SEM 분석결과 부선 효과로 CA와 CM의 분리가 잘 이루어진 것으로 사료되며, CM에 가까울수록 입자의 크기가 작고, 구형인 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 습식 부유선별기술을 이용하여 비회 내 유용성분(미연탄소, 물라이트, 실리카)을 분리 및 회수하였고, 회수된 유용성분에 대한 물리·화학적 특성을 분석하였다. 비회로부터 회수된 유용성분의 회수율은 UC 92.10%, CM 75.75%, CA 69.71%로 부선과정을 통하여 UC가 다른 성분보

다 회수율이 16~22% 더 우수한 것으로 나타났다. 이는 부유선별 과정에서 포수제인 kerosene과 기포제인 AF-#65을 첨가함으로써 물 위에 부유되는 UC가 가장 효과적으로 분리된 것으로 판단되며, XRF 분석결과 연소가능성분(combustible component, CC)의 함량도 52.54wt%로 4,232.0 kcal kg<sup>-1</sup>의 발열량이 분석되었다. 석탄 기준 C의 함량 100%일 경우 8,100 kcal kg<sup>-1</sup>로 감안할 때 폐기물연료로 인정받아 산업용 연료로 사용이 가능할 것으로 사료된다. CM와 CA의 분리는 pH의 영향으로 UC보다는 화학적 분리가 더욱 효과적이었으며, CA는 69% 이상, CM은 75.75%의 회수율을 나타내었다. CM의 회수율이 CA의 회수율에 비해 우수한 것은 pH의 영향도 있지만 포수제인 Armoflote-#18의 첨가로 부유된 CM의 회수율이 높은 것으로 판단된다. 또한 XRF 분석결과 습식 분리를 통하여 CA의 SiO<sub>2</sub> 함량 78.66wt%, CM의 SiO<sub>2</sub> 함량 53.55wt%로 SiO<sub>2</sub> 함량이 25% 낮아졌으며, CA의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 14.61wt%, CM의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 26.22wt%로 12% 증가함에 따라 두 유용 성분이 잘 분리된 것을 확인할 수 있었다.

SEM 분석결과 UC는 대부분 괴상 입자로 기공과 작은 구형 입자들이 일정부분 분포하고 있었다. 1000배, 2000배로 확대한 사진에서는 큰 괴상 입자에 많은 기공이 있고 그 안에 3~25 μm의 구형 입자들이 기공에 포획되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 습식 부선과정에서 25 μm 이하의 입자는 부유되어 UC 입자의 기공에 포획된 것으로 판단되며, 이 작은 입자들은 XRF 분석결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 합이 31.47wt%로 CM 및 CA 입자인 것으로 파악되었다. 한편 CA의 SEM 분석결과에는 비정형입자가 대부분이며, 조밀한 구형의 입자는 비어 있는 곳에 흡착되어 있는 형태로 관찰되었다. CM의 경우 작고 매끄러운 구형입자로 이루어져 있으며, 습식 분리기술을 통하여 CA와 CM이 잘 분리된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 CA의 확대 SEM 사진의 경우 CM의 SEM 사진처럼 작고 매끄러운 구형이 다수 관찰됨에 따라 입도 분리에 통한 CA와 CM의 분리도 가능할 것으로 판단된다.

## References

- Zyrkowski, M., Neto, R. C., Santos, L. F., and Witkowski, K., "Characterization of Fly Ash Cenospheres from Coal-fired Power Plant Unit," *Fuel*, **174**, 49-53 (2016).
- Ahmaruzzaman, M., "A Review on the Utilization of Fly Ash," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 327-363 (2010).
- Maeng, J. H., Kim, T. Y., and Suh, D. H., "Minimizing Environmental Impact in Accordance with the Thermal Power Plant Ash Management (I)," *Korea Environ. Inst.* (2014).
- Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., and Xi, Y. Q., "A Comprehensive Review on the Applications of Coal Fly Ash," *Earth-Sci. Rev.*, **141**, 105-121 (2015).
- Cho, H., Maeng, J.-H., and Kim, E.-Y., "Studies on Expanding Application for the Recycling of Coal Ash in Domestic," *J. Environ. Impact Assess.*, **26**(6), 563-573 (2017).
- Suh, D.-H., and Maeng, J.-H., "A Study on Expanding the Recycling of Coal Ash for Minimizing Environmental Impact Imposed by the Establishment of Thermal Power Plant Ash Ponds," *J. Environ. Impact Assess.*, **24**(5), 472-486 (2015).
- Na, C.-K., and Kim, S.-B., "Reusability of Unburned Carbon Separated from Coal Fly Ash as an Activated Carbon," *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **21**(4), 328-335 (2004).
- Kim, W. Y., Ji, H. B., Yang, T. Y., Yoon, S. Y., and Park, H. C., "Preparation of Porous Mullite Composites through Recycling of Coal Fly Ash," *J. Korean Ceram. Soc.*, **47**(2), 151-156 (2010).
- Seho, S. L., Lee, Y.-S., An, E.-M., and Cho, S.-B., "Application of Unburned Carbon Produced from Seochun Power Plant," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **23**(1), 40-47 (2014).
- Jeon, H.-S., Lee, E.-S., Baek, S.-H., and Kim, B.-G., "Recovery of High Grade Molybdenite Concentrate for Lubricant Use by Froth Flotation," *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **53**(3), 219-230 (2016).
- Choi, H.-K., Kim, S.-G., Kim, B.-G., and Jeon, H.-S., "Study on the Recovery of High-grade Tin Concentrate by Froth Flotation," *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **52**(5), 469-477 (2015).
- Demir, U., Yamik, A., Kelebek, S., Oteyaka, B., Ucar, A., and Sahbaz, O., "Characterization and Column Flotation of Bottom Ashes from Tuncbilek Power Plant," *Fuel*, **87**, 666-672 (2008).
- Emre Altun, N., Xiao, C., and Hwang, J.-Y., "Separation of Unburned Carbon from Fly Ash using a Concurrent Flotation Column," *Fuel Process. Technol.*, **90**, 1464-1470 (2009).
- Zhou, F., Yan, C., Wang, H., Zhou, S., and Liang, H., "The Result of Surfactants on Froth Flotation of Unburned Carbon from Coal Fly Ash," *Fuel*, **190**, 182-188 (2017).
- Han, G., Yang, S., Peng, W., Huang, Y., Wu, H., Chai, W., and Liu, J., "Enhanced Recycling and Utilization of Mullite from Coal Fly Ash with a Flotation and Metallurgy Process," *J. Cleaner Prod.*, **178**, 804-813 (2018).
- Aksay, I. A., Dabbs, D. M., and Sarikaya, M., "Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2343-2358 (1991).