

## 비산재로부터 유용성분을 회수하는 청정부유선별공정

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

<sup>1</sup>경상대학교 화학공학과

<sup>2</sup>환경보전학과

52828 경상남도 진주시 진주대로 501

<sup>3</sup>코셉머티리얼(주)

23120 인천광역시 옹진군 영흥면 영흥남로 293번길 75

(2020년 7월 8일 접수; 2020년 8월 19일 수정본 접수; 2020년 8월 19일 채택)

## Clean Flotation Process to Recycle useful Materials from Fly Ash

Gwang Su Han<sup>2,3</sup>, Dul-Sun Kim<sup>1</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 Jinjudae-ro, 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 July 28, 2020; Revision received August 19, 2020; Accepted August 19, 2020)

### 요 약

본 연구에서는 석탄화력발전소에서 전량 폐기되고 있는 석탄재의 재활용 방안으로 석탄회의 80%를 차지하고 있는 비산재로부터 유용성분을 회수하고 이를 산업재로 활용하기 위한 청정부유선별 공정을 개발하였다. 비산재로부터 미연탄소(unburned carbon, UC)를 회수하기 위해 비이온성 포수제인 등유 대신에 친환경 식물성 오일인 대두유를 사용하여 등유로부터 악취 발생을 예방하였고 부유선별 후 잔류물로부터 CM (ceramic microsphere)과 CA (cleaned ash)를 분리하기 위해 황산용액을 사용하지 않고 hydro-cyclone를 사용함으로써 산성폐수를 발생시키지 않고 미립의 CM를 회수할 수 있었다. 등유를 포수제로 사용하여 UC를 분리할 때 보다 대두유를 포수제로 사용하였을 때, 대두유의 높은 점성으로 인한 UC의 흡착성 증가와 대두유에 포함된 리놀레산에 의해 부유성 향상으로 UC의 회수율이 85.8%로 높게 나타났다. 회수된 UC에 포함된 연소가능 성분(combustible component, CC)은 모두 탄소성분으로 대두유를 사용하였을 때 탄소의 함량이 높게 나타났으며, 회수된 UC는 표면이 거칠면서 기공이 많아 분쇄가 쉬워 미립화로 산업용 소재로 활용할 수 있을 것이다. Hydro-cyclone을 이용한 입도 선별 청정분리공정에 의해 회수된 CM과 CA는 구형 형상으로 입자들이 서로 뭉치지 않고 뚜렷하게 분리되었으며 입자의 평균직경(D<sub>50</sub>)은 5 μm로 미세하여 공정변경에 의한 CM의 미립화를 구현할 수 있었다.

주제어 : 비산재, 청정부유선별 공정, hydro-cyclone, 대두유

**Abstract :** All coal ash, generated from coal-fired power plants, is entirely dumped onto a landfill site. As coal ash contains 80% fly ash, a clean floating process was developed in this study to recover useful components from coal ash and to use them as high value-added industrial materials. When the unburned carbon (UC) was recovered from the fly ash, soybean oil, an eco-friendly vegetable oil, was used as collector instead of a non-ionic kerosene collector to prevent the occurrence of odor from the kerosene. After the UC was separated by flotation, particulate ceramic microsphere (CM) was recovered, without generating acidic wastewater, through hydro-cyclone instead of sulfuric acid solution in order to separate ceramic microsphere (CM) and cleaned ash (CA) from the residue. By utilizing soybean oil as a collector, the recovery rate of UC turned high at 85.8% due to the increased adsorption of UC, the high viscosity of soybean oil, and the increase in floating properties caused by the linoleic

\* To whom correspondence should be addressed.

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

doi: 10.7464/ksct.2020.26.3.177 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.

acid contained in soybean oil. All of the combustible components contained in the recovered UC were carbon components, with the carbon content registering high when soybean oil was used. The recovered UC had many pores with a rough surface; thus, it could be easily ground and then used as an industrial material for its fine particles. The CM and CA recovered by the clean separation process using hydro-cyclone had a spherical shape, and the particles were clearly separated without clumping together. The average diameter ( $D_{50}$ ) of the particles was 5  $\mu\text{m}$ , so it was possible to realize the atomization of CM through a process change.

**Keywords** : fly ash, clean flotation process, hydro-cyclone, soybean oil

## 1. 서론

석탄화력발전소에서 발생하는 석탄재는 일반적으로 비산재(fly ash) 약 80%, 바닥재(bottom ash) 약 20%를 함유하고 있으며[1,2], 국내에서 발생하는 대부분의 석탄재는 재활용되지 못하고 매립 처리되고 있는 실정이다[3]. 전력 사용량의 증가에 따라 석탄재의 발생 또한 지속적으로 증가하는 추세로 석탄재 매립장의 추가 확보 등의 문제에 직면하고 있다. 이를 해결하기 위해 석탄재의 재활용에 대한 관심이 높아지고 있으며, 석탄재에 포함되어있는 유용성분을 회수하여 각종 소재 등으로 재활용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[4-12].

비산재는 0.1~25% 범위의 탄소를 함유하고 있으며[13,14], 최근 비산재로부터 탄소를 회수하기 위해 부유선별(froth flotation) 공정을 이용하는 연구가 진행되고 있다[15-18]. 부유선별은 습식 선별법의 일종으로, 비산재를 분쇄하여 물과 혼합한 후 포수제(collector)와 기포제(frother)를 첨가한 뒤 공기를 불어 넣어 목적 성분을 부유시켜 분리하는 방법이다. 비산재 표면의 친수성-소수성 차이를 이용한 방법으로 친수성 성분은 혼합액 내 잔류하고 소수성 성분은 형성된 공기방울에 부착되어 부유된다. 부유선별은 금속광물 및 비금속 광물의 선별에 전반적으로 사용되고 있으며, 비산재내에 포함된 UC(미연탄소)를 회수하기 위한 방법으로도 사용되었다[20-24]. Niewiadomski et al. [19]은 air sparged hydro-cyclone에서 경유(diesel oil)를 포수제로 사용하여 비산재로부터 UC를 회수하였으며 35%의 탄소 함량을 지닌 UC를 비산재로부터 54% 회수할 수 있었고, Hurst and Styron [20]은 포수제로 등유(kerosene)를 사용하여 70~80%의 UC를 회수하였다. Gray et al. [21]은 비산재로부터 UC를 회수하기 위해 triboelectrostatic separation, ultrasonic column agglomeration, column flotation 방법들을 사용하였고, 그 중 column flotation이 가장 효과적인 것으로 나타났다. 이를 통해 61%의 탄소 함량을 지니는 UC 62%를 회수할 수 있었다.

부유선별과정에서 소수성을 향상시키기 위하여 포수제로 비이온성 석유화학계 오일인 등유[22,23]와 경유[19,22]가 주로 사용되어 왔고, 이전의 연구[23]에서도 비산재로부터 UC를 회수하기 위해 등유를 포수제로 이용하였다. 그러나 이들의 휘발성으로 인하여 UC 분리설비 인근에서 악취가 발생하여 추가적인 환기시설 및 탈취 설비가 요구되었다. 따라서 이를 대체하여 현장의 작업환경 기준을 만족시킬 수 있는 친환경적이고 취급상 유해성과 위험성이 낮은 포수제로 대체할 필요가 있었

다. 대부분의 석유화학계 오일은 휘발성이 강하여 냄새를 유발하게 되므로 휘발성이 낮으면서 특정 성분을 소수화시킬 수 있는 식물성 포수제를 검토하게 되었으며 그 중 대두유(soybean oil)가 가장 뛰어난 효율을 보인 것으로 나타났다. 식물성 유지인 대두유는 친환경적이며 취급상 위험성이 낮고 악취를 유발하지 않아 현장 적용에 적합하였다.

Kim et al. [23]은 비산재로부터 UC를 회수하고 난 후 잔류물로부터 CM과 CA를 효율적으로 부유선별하기 위해 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )에 의한 산성 영역에서 양이온 포수제인 Armoflote#18(AkzoNobel)을 사용하였다. 그러나 황산을 사용함으로써 황산주입설비가 필요하였고 산성폐수가 다량 발생하게 되며, 잔류물로 남는 CA를 콘크리트 혼합재로 사용하고자 할 경우 알칼리 조건을 충족시킬 수 없는 어려움이 있었다. 따라서 산성폐수가 발생하지 않고 CA를 알칼리화 시키는 추가적인 공정이 필요치 않는 새로운 청정 분리공정의 개발이 필요하게 되었다. 이를 위하여 황산을 사용하지 않는 hydro-cyclone을 이용한 입도선별공정을 도입하여 미립의 구형 CM과 CA를 분리하였다. 대두유를 포수제로 이용하는 습식 부유선별공정으로부터 비산재 중의 UC를 일차적으로 회수하고 잔류물은 hydro-cyclone으로 물리적 입도 분리를 통하여 CM과 CA를 이차적으로 회수할 수 있었다. 특히 CM은 hydro-cyclone 분리공정을 거쳐 보다 미립의 입자로 구성될 것으로 기대되었다.

본 연구에서는 비산재로부터 유용성분인 UC를 회수하기 위해 비이온성 포수제인 등유 대신 친환경적 식물성 오일인 대두유를 사용하여 악취 등의 유발을 예방할 수 있는 부유선별 공정을 도입하였다. 부유선별 후 잔류물로부터 미립의 CM 입자와 CA를 분리하기 위해 황산 용액을 사용하지 않고 hydro-cyclone을 이용하여 입도 선별하는 청정분리공정을 개발하게 되었다. 도입된 청정분리공정으로 등유에 의한 악취 발생 문제를 해결하였고 황산 용액을 사용하지 않음으로써 산성 폐수를 근원적으로 발생시키지 않게 되었다. 이와 함께 각 유용성분을 효율적으로 회수하였고 특히 CM 입자의 미립화를 구현함으로써 고부가가치 제품으로의 재활용을 기대할 수 있게 되었다.

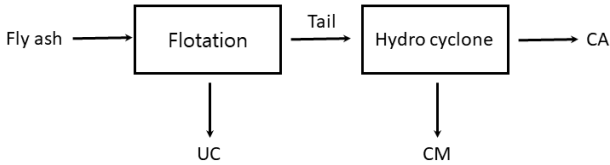
## 2. 실험방법

### 2.1. 실험장치

본 실험에서는 국내 석탄화력발전소에서 발생하는 비산재(fly ash)로부터 대두유를 포수제로 사용하는 부유선별과 hydro-cyclone system을 활용한 청정부유선별공정을 사용하여 유용성

**Table 1.** Hazard of kerosene and soybean oil in MSDS (Material Safety Data Sheet) by Korea Occupational Safety and Health Agency

Kerosene	Soybean oil
- Skin corrosivity & irritability - Carcinogenicity - Long term toxicity to a specific target (anesthetic action, respiratory system stimulation) - Inhalation hazard - Chronic harmfulness of aquatic environment	No health risks reported
CAS No: 8008-20-6	CAS No: 8001-22-7



**Figure 1.** Clean flotation process of fly ash.

분(UC, CM, CA)을 회수하였다(Figure 1). 일차적으로 부유선별 공정에서 대두유를 포수제로 이용하고 기포제는 AF-#65와 같이 중성 기포제로 분류되는 PPG (polypropylene glycol)를 사용하여 비회 중의 UC를 회수하고 잔류물은 hydro-cyclone에서 물리적 입도 분리를 통하여 CM과 CA를 회수하였다.

2.2. 실험조건 및 방법

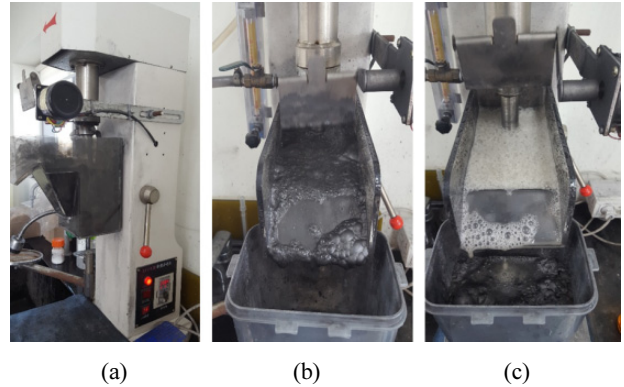
2.2.1. UC 회수를 위한 포수제 선정

Kim et al. [23]은 비산재로부터 UC를 부유선별하기 위하여 포수제로 등유를 사용하였으나 휘발도가 높아 냄새 유발로 인한 작업환경의 악화로 현장에 적용하기가 어려웠다. 직접 관능법으로 악취도를 측정한 결과 UC 분리설비 인근에서 악취도 3, 실험실 내부에서 악취도 2로 나타났다. 따라서 친환경적이고 쾌적한 작업환경을 조성하기 위하여 휘발도가 높아 냄새를 유발하는 비이온성 석유화학계 오일의 포수제 대신에 식물성 오일의 포수제를 검토하였으며, 여러 식물성 오일 포수제 중 가장 보편적이고 구하기 쉬운 친환경적 식물성 오일인 대두유를 포수제로 사용하였다. 등유와 대두유의 특성은 Table 1에 나타내었으며, 다양한 유해성을 나타내는 등유에 반하여 대두유의 유해성은 현재까지 보고되지 않았다.

UC 회수를 위한 선별분리 장치로 XFDII Flotation machine (Nanchang Liyan Mining Metallurgy Co., Ltd)를 사용하였으며 (Figure 2) 부유선별 실험 조건은 Table 2에서와 같이 슬러리의 농도는 30 wt%, 교반시간 10 min, 부유시간(flotation time)은 15 min으로 진행하였다. 포수제(등유, 대두유)와 기포제(polypropylene glycol, PPG)는 사전 실험을 거쳐 정해진 최적 투입 조건에 맞추어 각각 2 g kg<sup>-1</sup> 및 0.5 g kg<sup>-1</sup> 투입하여 UC 회수율을 비교하였다.

2.2.2. 비회로부터 유용성분 회수

본 연구에서는 대두유를 포수제로 사용하는 부유선별



**Figure 2.** Photographs of XFD II Flotation machine employed in this study; (a): conditioning, (b): before UC flotation, (c) : after UC flotation.

**Table 2.** Experimental conditions employed in this study for the wet flotation separation of UC from fly ash

Items	Conditions
pH	9
Slurry Concentration	30 wt%
Conditioning time	10 min
Flotation time	15 min
Dosage of collector	Kerosene 2.0 g kg <sup>-1</sup> Soybean oil 2.0 g kg <sup>-1</sup>
Dosage of frother	Polypropylene glycol (PPG) 0.5 g kg <sup>-1</sup>

(flotation separation)과 황산 용액을 사용하는 부유선별 공정을 대체한 hydroro-cyclone 분리 공정을 도입하였다. 비산재와 물을 혼합하여 30% 농도의 슬러리가 되도록 한 뒤 포수제인 대두유를 투입하여 10분간 조건부여 한다. 조건부여가 완료된 슬러리 내 기포제인 polypropylene glycol을 부유선별 장치에 투입하고 UC 부유선별을 수행한다. 비산재 내 UC는 800 ℃ 이상의 고온 조건에서도 미연소된 성분이기때 탄소 본래의 습윤성(wettability)이 향상되어 자연 상태의 탄소보다 상대적으로 부유성이 낮은 특성을 보인다[24].

Kim et al. [23]은 CM, CA를 분리하기 위해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 산성 영역에서 양이온 포수제인 Armoflote #18을 사용하였으나, 작업환경 문제와 산성폐수 처리비용의 과다로 성분조성 변화 없이 hydro-cyclone으로 미세·구형인 CM을 분급하도록 공정을 개



Figure 3. Photographs of hydro-cyclone in this study; (a): feed pressure, (b): under flow.

선하였다. Hydro-cyclone 공정은 원심력에 의해 입자를 분리하는 설비로서 미세입자는 cyclone 상부로 방출되고(CM), 조대입자는 하부로 방출된다(CA)(Figure 3). 본 연구에서 사용된 hydro-cyclone 설비는 feed chamber 직경 75 mm, vortex finder 직경 20 mm, apex valve 직경은 22 mm이었다(Figure 4). 설비 운전 시에는 물을 추가 투여하여 슬러리 농도를 10 wt%까지 하향조정 하였으며, feeding 압력은 0.7 MPa를 유지하였다. 또한 hydro-cyclone 설비에서 평균입경(D<sub>50</sub>) 10 μm 이하의 미세입자(양질의 CM 입자)를 얻는 것을 목표로 하였다.

### 2.3. 특성분석

포수제로 사용된 등유와 대두유의 특성을 알아보기 위하여 적외선 분광기(FT-IR spectrometer, Thermo Fisher (IS50))로 각 성분의 관능기를 분석하였다. 비회 및 회수된 UC의 탄소 성분 함량은 미량 자동원소분석기(micro automated elemental analyzer, LECO (TruSpec Micro))로 분석하였다. 회수된 유용 성분(UC, CM, CA)들의 표면 특성분석을 위하여 주사전자현

미경(scanning electron microscopy, SEM) JSM-7001F (Jeol, Japan)으로 표면형상을 분석하였고, 입도분석기(mastersizer 2000, Malvern)를 사용하여 습식측정법으로 회수된 유용성분의 입도 분포를 조사하였다. 그리고 화학적 성분을 파악하기 위하여 MXF-2100 (Shimadzu)으로 XRF (x-ray fluorescence) 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 비회의 특성

본 연구의 실험 원료는 Kim et al. [23]에서와 같이 영흥화력발전소에서 화력발전 후 대부분 폐기되는 폐석탄재 중 비산재를 사용하였다. Kim et al. [23]에 따르면 비산재의 특성으로 국내무연탄은 30 ~ 40% 정도, 유연탄은 5 ~ 15% 정도 불연성 회분을 함유하고 있어 발전 보일러의 연소온도, 탄종, 분쇄입도, 체류시간 등에 따라 다양한 물리화학적 성질로 변화된 석탄회가 발생하게 된다. 석탄회는 1 ~ 100 μm 정도의 크기의 다공성이며 단단한 구형 입자로 이루어져 있다. 미네랄 광물인 mullite가 주성분인 CM과 quartz가 주성분인 CA는 구형 입자로 되어 있고 연소되지 않은 미연탄소의 입자형태는 불규칙적인 다공성의 입자형태를 나타내었다. 비회의 입도분포는 5 μm 이하가 평균 24.1%로 가장 높은 분포를 나타내었고, 90 μm 이상은 평균 10.7%로 나타났다. 비회의 화학적 조성(Table 3)으로는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 합이 69.61 ~ 70.11 wt% 이고, CaO와 MgO성분이 각각 5.31 ~ 5.53 wt%, 1.86 ~ 1.87 wt%이며, 특히 Fe성분이 6.18 ~ 6.48 wt% 정도로 비교적 높게 나타났다.

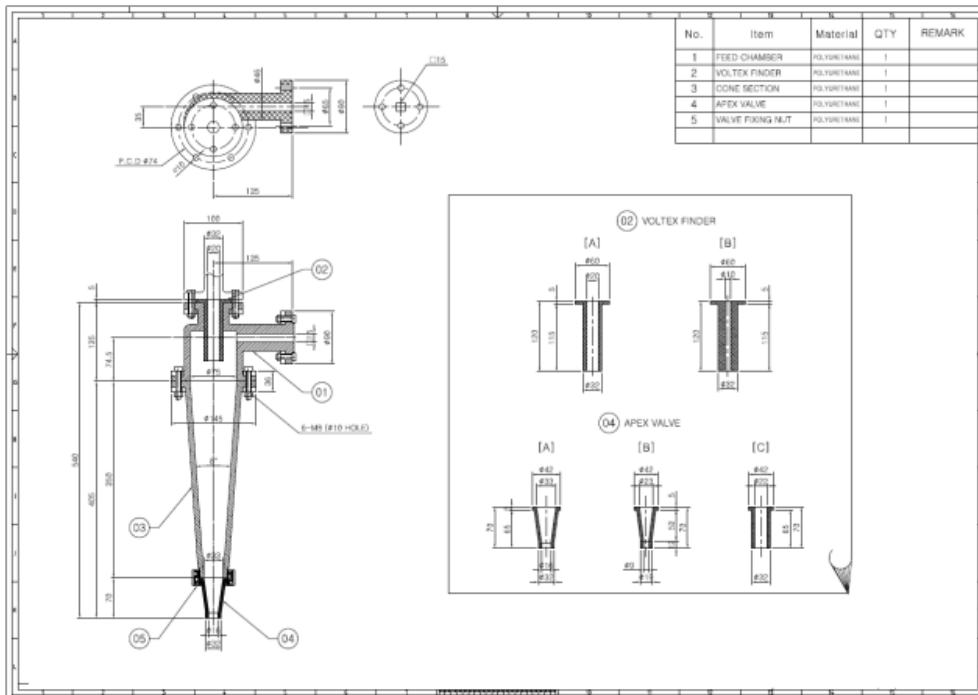


Figure 4. Diagram of hydro-cyclone in this study.

**Table 3.** Chemical composition of fly ash and recovered UC

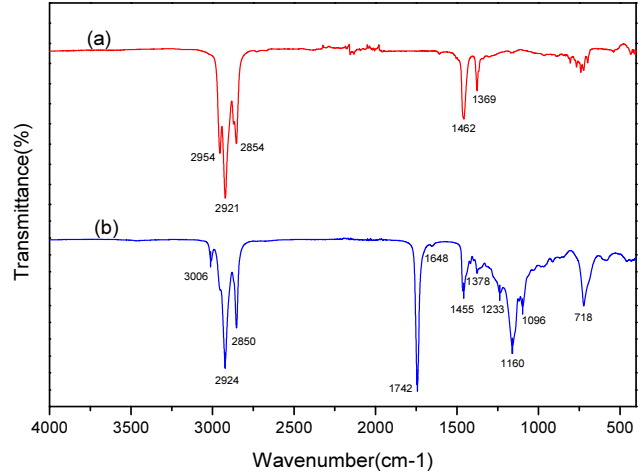
Composition	Fly ash [23]	UC-K [23]	UC-S
CC	5.2	52.54	<b>42.27</b>
SiO <sub>2</sub>	47.35	20.42	30.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.49	11.05	11.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.33	2.05	2.05
CaO	5.45	2.49	2.49
MgO	1.87	1.35	1.35
K <sub>2</sub> O	1.13	0.49	0.49
Na <sub>2</sub> O	1.37	0.56	0.56
TiO <sub>2</sub>	1.16	0.61	0.61
MnO	0.1	0.05	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.16	0.59	0.59

**3.2. 포수제에 따른 UC 회수율**

등유와 대두유를 사용하여 부유선별 공정에 의해 비산재로부터 얻어진 UC의 회수율(recovery ratio)을 Table 4에 나타내었다. UC의 회수율은 다음의 식으로 정의한다.

$$\begin{aligned}
 & Recovery(\%) \\
 &= \frac{(\text{회수된 UC의 건중량} \times \text{회수된 UC의 CC조성})}{(\text{비회의 건중량} \times \text{비회의 CC조성})} \times 100
 \end{aligned}$$

UC는 화력발전소의 보일러실 내부의 온도를 서서히 가열시킬 때, fly ash 집진 과정에서 원탄이 타지 않고 남아 있는 부정형의 입자들이다. 3회의 실험결과를 평균하여 산출하였다. 등유를 포수제로 사용하여 회수된 UC (UC-K)의 평균 회수율은 73.4%, 대두유를 사용하여 회수된 UC (UC-S)의 평균 회수율은 85.8%로 나타나 포수제를 등유에서 대두유로 대체함으로써 보다 높은 UC 회수율을 얻을 수 있었다. 대두유에 의한 UC의 회수율이 높게 나타난 것은 등유의 점도가 10 cP, 대두유의 점도가 80 cP로 대두유가 등유에 비해 점성이 8배 더 높아 이런 대두유의 높은 점성으로 인하여 부유선별 될 때 UC의 흡착성이 증가되기 때문인 것으로 사료된다. 등유는 원유를 분별증류해서 얻어지는 석유의 일종으로 탄소수가 C<sub>9</sub>~C<sub>18</sub>인 포화 탄화수소의 혼합물이나, 대두유는 유지의 불포화도를 나타내는 요오드값에 따라 반건성유에 속하며, 대두유 100 g 당 포화지방 16 g, 단일 불포화지방 23 g 및 다중 불포화지방 58 g을 포함하고 있다. 더구나 대두유는 다중 불포화 알파-리놀렌산(C-18:3) 7~10%, 리놀레산(C-18:2) 51%, 단일 불포화 올



**Figure 5.** FT-IR spectrum of kerosene (a) and soybean oil (b).

레산(C-18:1) 23% 등의 다양한 불포화 지방산을 함유하고 있다[25]. Brandao et al. [26]은 인광석의 부유선별공정에 식물성 오일을 포수제로 사용하였다. 이들은 microflotation 테스트에서 포수제로 리놀레산과 올레산의 지방산을 사용하였는데 리놀레산을 사용할 때 부유성이 더욱 크게 향상되어 효과적인 포수제 역할을 하는 것으로 확인되었고, bench scale flotation에 적용할 때는 식물성 유지 중에서 리놀레산이 가장 풍부한 대두유를 포수제로 사용할 때 가장 효율이 좋은 것으로 보고하였다. 따라서 본 연구에서 등유보다 대두유를 포수제로 사용하여 UC의 회수율이 증가한 것은 대두유에 함유되어 있는 다양한 불포화 지방산에 의해 UC의 부유성이 향상된 것으로 여겨진다.

본 연구에서 사용한 등유와 대두유 포수제의 특성성분 확인을 위하여 FT-IR 분석을 하였다(Figure 5). Figure 5(a)의 등유 FT-IR 피크에서는 2954, 2921, 2854 cm<sup>-1</sup>에서 alkane의 C-H 결합을 나타내었고 1462와 1369 cm<sup>-1</sup>에서 메틸그룹의 C-H 결합을 나타내었다. Figure 5(b)의 대두유는 포화탄화수소의 C-H 결합 (3006, 2924, 2850 cm<sup>-1</sup>) 이외에 불포화탄화수소의 C=C 결합 (1718 cm<sup>-1</sup>)이 나타났고 1742 cm<sup>-1</sup>의 C=O 결합과 1160 cm<sup>-1</sup>에서의 C-O 결합이 나타났는데, 이 피크들은 주로 리놀레산의 FT-IR 피크와 일치하였다[27]. 따라서 대두유를 사용할 때 대두유에 포함된 리놀레산에 의한 부유성 향상으로 비회로부터 UC의 회수율이 증가한 것으로 사료된다. 포수제를 등유 대신에 대두유를 사용함으로써 UC의 회수율을 증가시켰을 뿐만 아니라 등유에 의한 악취 발생 문제를 해결할 수 있었다.

**Table 4.** Dependence of UC recovery ratio on the two different collectors (kerosene and soybean oil)

	UC recovery ratio with kerosene (UC-K), %	UC recovery ratio with soybean oil (UC-S), %
1 <sup>st</sup> test	74.6	85.4
2 <sup>nd</sup> test	72.3	84.8
3 <sup>rd</sup> test	73.2	87.2
Average	<b>73.4 ± 1.62</b>	<b>85.8 ± 1.25</b>



**Table 5.** The Results of CM yield ratio

Flotation separation		Hydro cyclone classification	
Feed	300 g	Feed	500 kg
Froth (concentrate)	30 g	over flow (concentrate)	90 kg
Tail	270 g	under flow	410 kg
Yield	10 wt%	Yield	18 wt%

**3.3. 청정분리공정에 의한 CM의 회수율**

부유선별공정에 의해 UC 부유선별 후 잔류물로부터 미립의 CM 입자와 CA를 분리하기 위해 황산 용액을 사용하지 않고 hydro-cyclone을 이용하여 입도 선별하는 청정분리공정을 이용하였다. Table 5는 황산에 의한 산성영역에서 CM을 직접 부유하던 이전 방식과 황산용액을 사용하지 않는 hydro-cyclone 공정에서의 수율(yield)을 비교하였다. CM의 수득율은 다음의 식으로 산출하였다.

$$Yield(\%) = \frac{\text{회수된 정광의 무게}}{\text{급광의 무게}} \times 100$$

급광 : UC를 분리하고 난 후 hydro-cyclone에 주입된 유입물  
정광 : 정제된 CM 유출물

직접 부유선별 하여 회수한 CM의 수율은 10 wt%, 청정분리공정에 의해서는 18 wt%를 나타내었다. 황산용액을 사용하는 부유선별 공정을 사용하지 않아도 높은 수율을 얻을 수 있었다. 따라서 청정분리공정을 사용하여 CM를 회수함으로써 황산 용액 사용으로 인한 산성 폐수 발생을 근원적으로 해결할 수 있었고 높은 CM의 수율도 얻을 수 있었다.

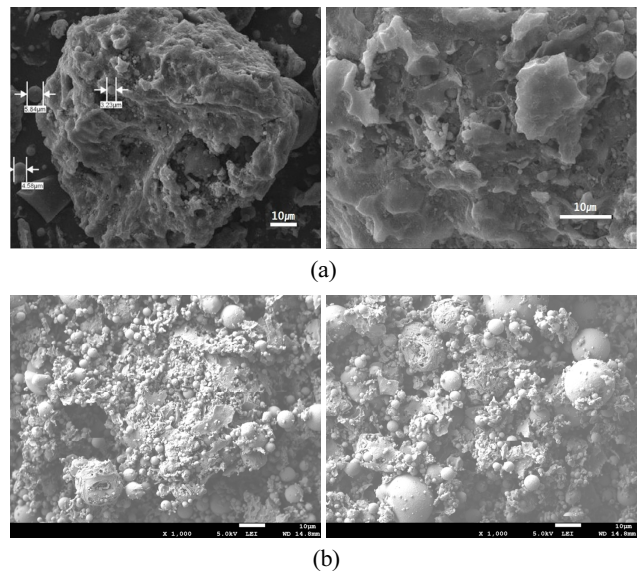
**3.4. 회수된 UC의 탄소함량**

대두유를 포수제로 사용하여 회수한 UC와 Kim et al. [23]에서 등유를 포수제로 사용하여 얻어진 UC의 화학적 성분을 XRF로 분석하여 Table 3에 비교하여 나타내었다. 회수된 UC의 연소가능성분(combustible component, CC) 함량은 등유를 포수제로 사용하여 회수한 UC-K의 경우 52.54 wt%, 대두유를 포수제로 사용하여 회수한 UC-S의 경우 42.27 wt%로 등유를 사용하였을 때 CC의 함량이 10% 더 높게 나타났고, SiO<sub>2</sub>는 각각 20.42 wt%와 30.69 wt%로 대두유를 사용하였을 때 10% 더 높게 나타났다. 이것은 대두유를 포수제로 사용하여 회수한 UC에 일부 제거되지 못한 CA가 일부 남아 있어서 총량에서 SiO<sub>2</sub>의 함량비가 다소 높게 나타나는 것으로 파악된다. 비회 및 회수된 UC의 CC의 성분원소를 알아보기 위하여 미량 자동

원소분석기로 탄소, 수소, 질소 및 황의 함량을 분석하여 Table 6에 나타내었다. 탄소의 함량은 비산재가 4.37%, UC-K는 4.45%, UC-S는 4.6%로 대두유를 사용한 경우(UC-S) 탄소함량이 다소 높은 것으로 조사되었다. 수소의 함량은 UC-K와 UC-S가 거의 비슷하였고, 가연성분인 황은 존재하지 않는 것으로 분석되었다. 따라서 CC는 모두 탄소성분이고 UC-S의 CC 함량이 UC-K에 비해 다소 낮았지만 CC의 구성성분인 탄소의 함량은 오히려 높게 나타났다.

**3.5. 회수된 유용성분의 특성분석**

Figure 6는 원료로 사용된 비산재로부터 등유와 대두유를 포수제로 사용하여 회수한 UC의 SEM 이미지이다. 등유를 포수제로 사용해서 회수한 UC 입자는 괴상과 구형의 입자가 서로 엉켜 큰 덩어리를 형성하고 있고 입자 표면은 단단하면서 매끄럽고 기공이 일부 형성되어 있었다. 대두유를 사용한 경우 UC



**Figure 6.** SEM images of recovered UC with kerosene (a)[23] and soybean oil (b).

**Table 6.** Chemical element composition of combustible compound within fly ash and recovered UC

Sample	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)
Fly ash	4.37	N.D	N.D	N.D
UC-K	4.45	0.0265	N.D	N.D
UC-S	4.60	0.0264	N.D	N.D

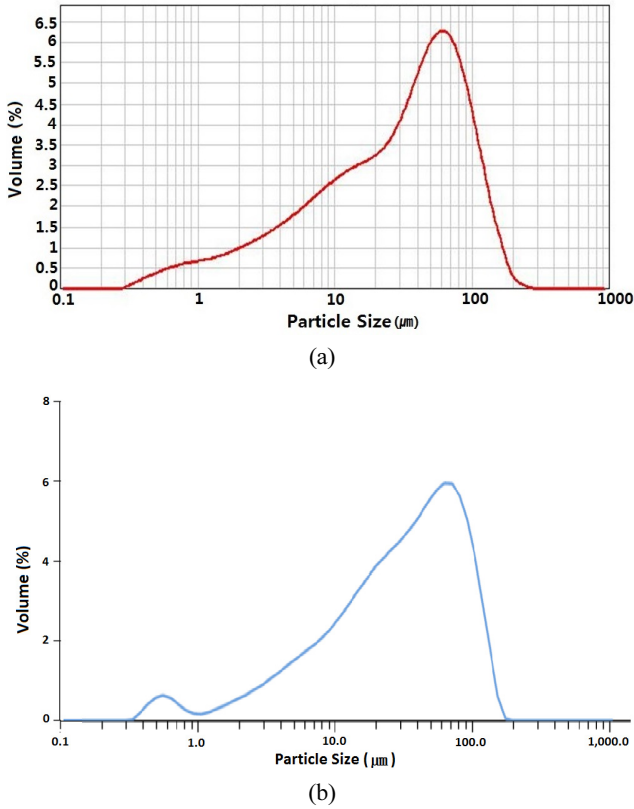


Figure 7. Particle size distribution of recovered UC with kerosene (a)[23] and soybean oil (b).

는 다양한 크기의 구형과 괴상을 형성하고 있고 표면이 거칠면서 기공이 많이 형성되어 있으며, 입자들이 서로 엉켜 덩어리를 형성하지 않고 잘 분리되어 존재하였다. 두 종류의 포수제를 사용하여 회수한 UC의 입도분포 분석결과 평균입경( $D_{50}$ )은  $35\ \mu\text{m}$ 로 서로 유사하였다(Figure 7). 회수된 UC를 고무 증량재로 이용할 경우 UC의 입자크기가 작을수록 이용도가 증가하게 되는데, 대두유를 포수제로 사용하여 회수한 UC는 표면이 거칠면서 다공성이라 분쇄하여 미립의 입자로 만들기 쉽기 때문에 산업용 소재로 활용도가 더욱 증가할 것으로 여겨진다.

Hydro-cyclone 공정에 의해 회수된 CM과 CA의 SEM 사진은 Kim et al. [23]에 의해서 분리한 CM과 CA의 SEM 자료와 같이 비교하여 각각 Figure 8과 Figure 9에 나타내었다. Kim et al. [23]에서 분리된 CM (Figure 8(a))은 입자의 크기가 크고 다양하며 작은 입자들이 서로 뭉쳐져 분리가 잘 이루어지지 않은 것을 볼 수 있었고 CA (Figure 9(a))는  $25\ \mu\text{m}$  이하 작은 구형의 입자가 다수 관찰되었으나 대부분  $25\sim 90\ \mu\text{m}$  크기의 비구형의 입자들로 물라이트의 특징인 구형이 형상이 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 그러나 청정분리공정을 이용해서 회수한 CM (Figure 8(b))은 대부분 입자크기가 작은 구형의 형상이 뚜렷하게 관찰되었고 입자들이 서로 잘 분리 되어진 것으로 관찰되었고 CA (Figure 9(b))는 CM보다는 입자크기가 큰 구형으로 입자들이 서로 뚜렷하게 분리되어 관찰되었다. 이 결과는 Figure 10의 입자크기 분포 특성에서도 확인되었다. 이전공정에 의해 회수된 CM에서  $5\ \mu\text{m}$  이하의 입자는 29.1%,  $5\sim 10$

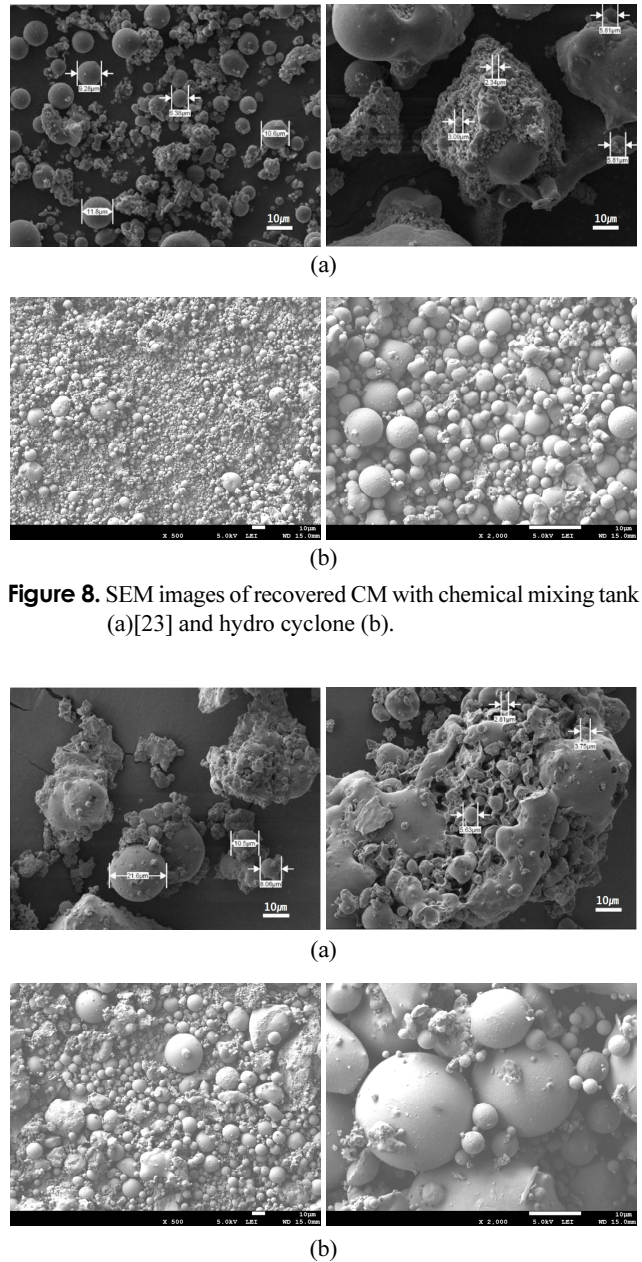


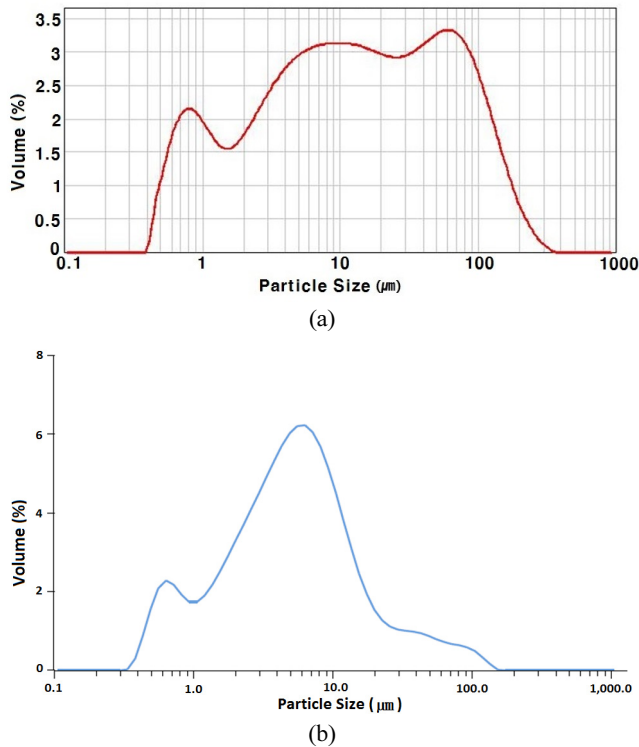
Figure 8. SEM images of recovered CM with chemical mixing tank (a)[23] and hydro cyclone (b).

Figure 9. SEM images of recovered CA with chemical mixing tank (a)[23] and hydro cyclone (b).

$\mu\text{m}$  13.2%,  $10\sim 25\ \mu\text{m}$  19.2%,  $25\sim 45\ \mu\text{m}$  11.4%,  $45\sim 90\ \mu\text{m}$  16%,  $90\ \mu\text{m}$  이상이 11.2%로 입자들이 다양하게 분포하였고  $10\ \mu\text{m}$  이상의 입자분포는 58%를 차지하였다. 그러나 청정분리공정에 의해 회수된 CM은 입자의 평균직경( $D_{50}$ )은  $5\ \mu\text{m}$ 로 미세하였고,  $10\ \mu\text{m}$  이상은 20%를 넘지 않았다. 따라서 공정변경에 의한 CM의 미립화를 구현할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 석탄화력발전소에서 발생하는 석탄재 입자 표면의 친수성-소수성 차를 이용하여 보일러내에서 완전히 연소되지 못한 UC를 대두유를 포수제로 하여 부유선별하고, 미



**Figure 10.** Particle size distribution of recovered CM with chemical mixing tank (a)[23] and hydro cyclone (b).

연탄소가 제거된 슬러리를 hydro-cyclone으로 입도 분급하여 CM를 별도로 회수하는 청정부유선별공정을 적용하였다. UC를 회수하기 위해 악취를 유발하는 비이온성 포수제인 등유 대신 친환경적 식물성 오일인 대두유를 사용하였는데, UC 회수율은 85.8%로 높게 나타났다. 이것은 대두유의 점성이 등유보다 8배 높아 UC의 흡착성이 향상되었고, 대두유에 포함된 리놀레산에 의해 UC의 부유성이 향상되었기 때문이다. 회수된 UC에 포함된 CC는 모두 탄소성분이고 대두유를 포수제로 사용하여 회수한 UC의 CC 함량이 등유를 사용하였을 때보다 다소 낮았지만 CC를 구성하는 탄소의 함량은 오히려 높게 나타났다. 대두유를 포수제로 사용하여 회수한 UC는 표면이 거칠면서 다공성이라 분쇄하여 미립의 입자로 만들기 쉬워 산업용 소재로 활용할 수 있을 것이다.

UC 부유선별 후 잔류물로부터 미립의 CM 입자와 CA를 분리하기 위해 황산 용액을 사용하지 않고 hydro-cyclone을 이용하여 입도 선별하는 청정분리공정을 사용하였는데, 황산을 사용하여 이전연구에서 회수한 CM은 입자들이 서로 엉켜 잘 분리가 되지 않았으나 본 연구에서 회수한 CM은 대부분 입자크기가 작은 구형의 형상으로 입자들이 서로 잘 분리되었고, 입자의  $D_{50}$ 도 5 μm로 미세하여 공정변경에 의한 CM의 미립화를 구현할 수 있었다.

## References

- Ahmaruzzaman, M., "A Review on the Utilization of Fly Ash," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 327-363 (2010).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Lee, E.-S., Back, S.-K., Cho, S.-J., Kim, K.-H., and Seo, Y.-C., "Estimation of Stability of Mercury Compounds in Fly Ash from Waste Incinerator by Deriving the Correlation between Mercury Content and Concentration in Leachate," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **36**(7), 624-631 (2019).
- Choi, J.-H., and Oh, S. C., "Removal of Chlorine from Municipal Solid Waste Fly Ash by using Acid and Alkaline Solution," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **36**(5), 471-479 (2019).
- Song, O.-Y., and Jung, J.-O., "Recovery of Carbonic Matter from Municipal Solid Waste Fly Ash using Oil Agglomeration," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **36**(2), 146-153 (2019).
- Vassilev, S. V., and Vassileva, C. G., "Mineralogy of Combustion Wastes from Coal-fired Power Stations," *Fuel Process. Technol.*, **47**, 261-280 (1996).
- Hower, J. C., Senior, C. L., Suuberg, E. M., Hurt, R. H., Wilcox, J. L., and Olson, E. S., "Mercury Capture by Native Fly Ash Carbons in Coal-fired Power Plants," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 510-529 (2010).
- 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).
16. 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).
  17. 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).
  18. 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).
  19. Niewiadomski, M., Hupka, J., Bokotko, R., and Miller, J. D., “Recovery of Coke Fines from Fly Ash by Air Sparged Hydrocyclone Flotation,” *Fuel*, **78**, 161-168 (1999).
  20. Hurst, V. J., and Styron, R. W., “Coal Fly Ash Beneficiation process,” US patent 4121945, (1978).
  21. Gray, M. L., Champagne, K. J., Soong, Y., Killmeyer, R., Maroto Valer, M. M., and Andrésen, J. M., “Physical Cleaning of High Carbon Fly Ash,” *Fuel Process. Technol.*, **76**, 11-21 (2002).
  22. Yang, L., Zhu, Z., Li, D., Yan, X., and Zhang, H., “Effects of Particle Size on the Flotation Behavior of Coal Fly Ash,” *Waste Manage.*, **85**, 490-497 (2019).
  23. Kim, D.-S., Han, G. S., and Lee, D.-K., “Recycling of Useful Materials from Fly Ash of Coal-fired Power Plant,” *Clean Technol.*, **25**(3), 179-188 (2019).
  24. Jena, M. S., Biswal, S. K., and Rudramuniyappa, M. V., “Study on Flotation Characteristics of Oxidised Indian High Ash Sub-bituminous Coal,” *Int. J. Miner. Process*, **87**, 42-50 (2008).
  25. Ivanov, D. S., Lević, J. D., and Sredanović, S. A., “Fatty Acid Composition of Various Soybean Products,” *Journal of the Institute for Food Technology in Novi Sad.*, **37**(2), 65-70 (2010).
  26. Brandao, P. R. G., Caires, L. G., and Queiroz, D. S. B., “Vegetable Lipid Oil-based Collectors in the Flotation of Apatite Ores,” *Miner. Eng.*, **7**(7), 917-925 (1994).
  27. Abdullah, B. M., Salih, N., and Salimon, J., “Optimization of the Chemoenzymatic Mono-epoxidation of Linoleic Acid Using D-optimal Design,” *J. Saudi Chem. Soc.*, **18**(3), 276-287 (2014).