

고무증량재 및 플라스틱 충전재의 대체재로 UC와 CM의 재활용

한광수^{2,3}, 김돌선¹, 이동근^{1,2,*}

¹경상대학교 화학공학과
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

²경상대학교 환경보전학과
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

³코셈머티리얼(주)
23120 인천광역시 옹진군 영흥면 영흥남로 293번길 75

(2020년 11월 18일 접수; 2021년 1월 6일 수정본 접수; 2021년 1월 6일 채택)

Recycle of Unburned Carbon and Microceramics as Alternatives to Rubber Weight-Adding Materials and Polypropylene Filling Agents

Gwang Su Han^{2,3}, Dul-Sun Kim¹, and Dong-Keun Lee^{1,2,*}

¹Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University

501 Jinjudae-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Korea

²Environment Protection, Gyeongsang National University

501 Jinjudae-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Korea

³KOSEP Material Co., Ltd.

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

(Received for review November 18, 2020; Revision received January 6, 2021; Accepted January 6, 2021)

요 약

미연 탄소(unburned carbon, UC)는 대두유를 포수제로 사용하여 부유선별공정을 통해 최대 85.8 wt%까지 비산재로부터 성공적으로 회수되었다. CM (ceramic microsphere)은 부유선별공정 다음 공정인 하이드로 사이클론 분리공정으로부터 18 wt%의 수율을 얻을 수 있었고 회수한 UC와 CM을 각각 고무증량재와 플라스틱(polypropylene) 충전재의 대체재로 사용하여 산업재로 활용 가능성을 조사하였다. 입자가 큰 UC는 볼밀을 사용하여 평균입경 10.2 μm 로 작게 분쇄하였다. 분쇄된 UC를 점토 대신에 고무증량재로 사용하였을 때 인장강도와 신율이 다소 낮게 나와 고무제품의 표준조건을 만족시키지는 못하였다. 따라서 표준조건을 충족시키기 위해 UC는 고무와 보다 긴밀한 결합이 필요하였고, 이를 위한 표면 에너지를 향상시키는 추가적인 처리가 필요하였다. CM은 평균입경이 5 μm 의 구형입자로 관찰되었으며, 입자의 표면을 페놀수지, 폴리아민, 스테아린산, 올레인산으로 개질하였다. 표면 개질된 CM은 PP (polypropylene) 충전재로 사용되었다. 표면 개질된 CM을 사용한 제품은 흐름성은 양호하였으나 결합력 부족으로 충격강도 및 굴곡강도는 향상되지 못하였다. 그러나 표면 개질된 CM에 유기물과 무기물의 대표적 커플링제인 실란 1 wt%를 추가적으로 혼합함으로써 충격강도 및 굴곡강도가 크게 향상되는 효과를 얻을 수 있었다.

주제어 : 비산재, 부유선별, 고무증량재, 플라스틱 충전재

Abstract : Unburned carbon (UC) was successfully separated from fly ash by up to 85.8% in weight via froth flotation using soybean oil as a collector. An 18 wt% yield of microceramics (CM) could be achieved by employing a hydro cyclone separator located immediately after the flotation equipment. UC and CM were tested as alternatives to weight-adding material and polymer (especially polypropylene in this study) filler, respectively. Large particles of UC were broken down into smaller ones via ball milling to have an average particle diameter of 10.2 μm . When crushed UC was used as an alternative to clay as a rubber weight-adding material, a somewhat lower tensile strength and elongation rate than the allowed values were unfortunately

* To whom correspondence should be addressed.

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

doi: 10.7464/ksct.2021.27.1.24 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. In order to satisfy the standard limits, further treatment of UC is required to enhance surface energy for more intimate bonding with rubber. CM was observed in spherical forms with an average diameter of 5 μm . The surface of the CM particles was modified with phenol, polyol, stearic acid, and oleic acid so that the surface modified CM could be used as a polypropylene-filling agent. The flowability was good, but due to the lack of coupling forces with polypropylene, successful impact strength and flexural strength could not be obtained. However, when mixing the surface-modified CM with 1% silane by weight, a drastic increase in both the impact strength and flexural strength were obtained.

Keywords : Fly ash, Flotation, Rubber weight-adding material, Plastic filling material

1. 서론

국내 석탄화력발전소의 석탄재 발생량은 전력 사용량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 추세이고 이들은 대부분 재활용되지 못하고 매립처리 되고 있다[1]. 따라서 이로부터 발생하는 환경오염 문제, 발전소 회처리장 건설비 증가, 석탄재 매립장의 추가 확보 등의 문제가 발생하고 있다. 최근에는 석탄재의 재활용에 대한 관심이 집중되고 있으며 특히, 석탄재의 80%를 차지하고 있는 비산재로부터 유용성분을 회수하여 고부가가치 산업 소재로 재활용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[2-14].

Kim et al. [7]은 부유선별 기술을 사용하여 비산재로부터 유용 성분[미연탄소(unburned carbon, UC), CM (ceramic microsphere), CA (cleaned ash)]을 회수 하였다. 부유선별은 습식 선별법의 일종으로, 광석을 파분쇄 하여 물과 혼합 후 포수제(collector)와 기포제(frother)를 첨가한 뒤 광액 내 공기를 불어넣어 목적 광물을 부유시키는 방법이다. 이때 목적하는 광물이 정광일 때는 정부선, 광액 내 잔존광물이 정광일 때는 역부선으로 분류되고 있다. 부유선별은 광물 표면의 친수성-소수성 차를 이용한 선별법으로, 친수성 광물은 광액 내 잔존하고 소수성 광물은 형성된 공기방울에 부착되어 부유된다. 또한 포수제를 첨가하여 목적하는 광물만을 별도로 소수화 하는 것도 가능하다. 부유선별은 금속광물 및 비금속 광물의 선별에 전반적으로 사용되고 있으며, 거의 모든 분야에 적용 가능한 기술로서 비산재로부터 미연탄소를 회수하기 위한 방법으로도 사용되었다[11-14]. 한편 Kim et al. [7]은 포수제로 등유를 사용하였는데, 등유는 높은 휘발성으로 인하여 UC 분리설비 인근에서 악취로 작업자의 근무 환경 조성에 어려움이 있어서 Han et al. [15]은 포수제를 대두유로 대체하였다. 대두유는 식물성 포수제로 친환경적이고 취급상 유해·위험성이 적어 현장 적용에

적합하였다. 또한 CM, CA를 분리하기 위해 Pilot 설비에서는 H_2SO_4 에 의한 산성 영역에서 양이온 포수제인 Armoflote #18 (AkzoNobel)를 사용하여 직접 부유선별 하였으나, 규모를 확대한 설비에서는 산처리 등의 운영비용이 과다하게 소요될 것으로 판단되어 성분조성 변화 없이 하이드로 사이클론으로 미세·구형인 CM을 분급하는 청정공정기술을 개발하였다.

석탄재 중 비산재를 습식 부유선별 및 입도 분급하여 회수한 정제품은 UC, CM, CA로 분류할 수 있으며, 특히 CM 제품은 미립의 입자로 구성되어 플라스틱 충전재 등으로 사용 가능할 것으로 기대되고 있다. 석탄재는 주로 토양매립용이나 시멘트 등에 일부 섞어서 사용하는 저가제품에 주로 사용되어 왔으나, 고부가 가치가 예상되는 정제품을 재활용한 선행 연구는 전무하였다. CM은 구형의 형상을 띄고 있으나, 고온에서 가공되어 표면 에너지가 없는 특성 때문에 고분자와의 상용성이 없어 강도나 각종 성질의 개량과 원가절감의 측면에서 플라스틱에 첨가되는 필러로 사용하기 어려운 단점이 있다. Table 1은 형상 및 특성별로 필러를 구분한 것으로, CM은 구형으로 저가이면서 흐름성과 치수안정성이 우수하며 필러로 사용 가능성이 있었다. 구형이면서 낮은 온도에서 제작된 물질은 고온에서 제작된 물질보다 표면에너지가 높다고 할 수 있다[16](Figure 1). CM은 구형이면서 표면 에너지가 제일 낮은 물질에 속하므로 필러로 사용하였을 때 인장이나 충격강도가 약해질 수 있으며, 이러한 단점을 극복하기 위하여 표면개질제로 CM의 표면을 개질할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 비산재로부터 회수한 유용성분 중 UC 제품을 현재 사용되고 있는 고무 증량재인 점토와 탄산칼슘의 대체재로의 활용가능성을 분석 하였으며, CM 제품의 표면을 개질 적용하여 물성을 평가하고 PP 충전재로 재활용 가능성을 조사하였다.

Table 1. Summarized types and characteristics of filling materials

Types	Species	Aspect Ratio	Price	Interaction	Flowability	Characteristics
Needle	GF Wollastonite	> 20	high	high	low	Use filling materials to enhance properties in spite of relatively expensive price (Carbon black, glass fiber, etc.)
Plate	Talc, Clay	5-100				
Hexagonal	Calcium carbonate	1				Used as an incremental good to reduce costs (lime stone, clay, etc.)
Sphere	Glass bead	1	low	low	high	

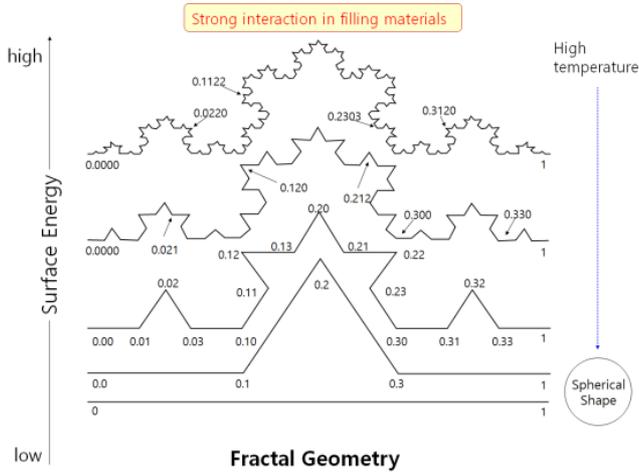


Figure 1. Variation of surface energy according to heat treatment temperature [12].

2. 실험방법

2.1. 비산재로부터 유용성분 회수

본 연구에서는 영홍화력본부에서 발생하는 비산재로부터 Han et al. [15]에서 사용한 청정부유선별 공정인 froth flotation 과 하이드로 사이클론 공정으로 UC와 CM를 회수하였다 (Figure 2). 유용성분을 회수하기 위하여 공급된 비산재는 혼합 탱크에서 물을 30 ~ 40% 농도의 슬러리로 혼합하여 포수제 및 기포제와 함께 1차 부선(roughing) 설비에 공급된다. 이때 포수제는 대두유를 사용하였으며 기포제는 AF-#65와 같이 중성 기포제로 분류되는 PPG (polypropylene glycol)를 사용하였다. 한편 비산재 내 미연탄소는 고온의 환경에서 본래의 소수성이 저하되어 자연 상태의 탄소보다 잘 부유되지 않는 특성을 지니고 있다. 따라서 공장 설비에서는 조업 상황에 따라 부선시약 사용량을 대폭 증량하여, 포수제를 최대 3.3 kg ton⁻¹, 기포제를 최대 0.6 kg ton⁻¹ 수준으로 투여하였다.

1차 부선 설비로 이송된 슬러리는 10분간 교반한 뒤 부유선별 공정을 거친다. 비산재의 부유선별 공정은 교반형 부선기 (flotation machine)가 2개의 라인으로 구성되어 총 40분간 1차 부선이 수행되며, 2차 부선설비는 scavenging 공정으로 1개의 라인으로 구성되어 20 min간 수행된다. 정선 공정은 denver type의 부선기로 구성되어 있으며, 약 10~15%의 농도에서 20 min간 총 4회의 부선이 단계별로 수행된다. 한편 pH 조절제인 황산으로 공정수(pH 9~10)를 pH 2까지 산성화할 경우 콘크리트 혼합재로 사용되는 CA는 알카리 분위기를 충족할 수 없고, 별도의 황산주입설비를 관리하는 품질과 관리상의 문제로 현장 적용이 어려워 CM 회수는 습식 하이드로 사이클론으로 입도 분급하여 미립의 산물(D₅₀ 10 μm 이하)을 회수하는 방법으로 플라스틱 충전재로 적용이 가능한 정제품을 얻었다.

회수된 정제품(UC, CM)들은 특성분석을 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) JSM-7001F (Jeol, Japan)으로 표면형상을 분석하였고, 입도분석기(Mastersizer 2000, Malvern)를 사용하여 습식측정법으로 입도분포 특성을

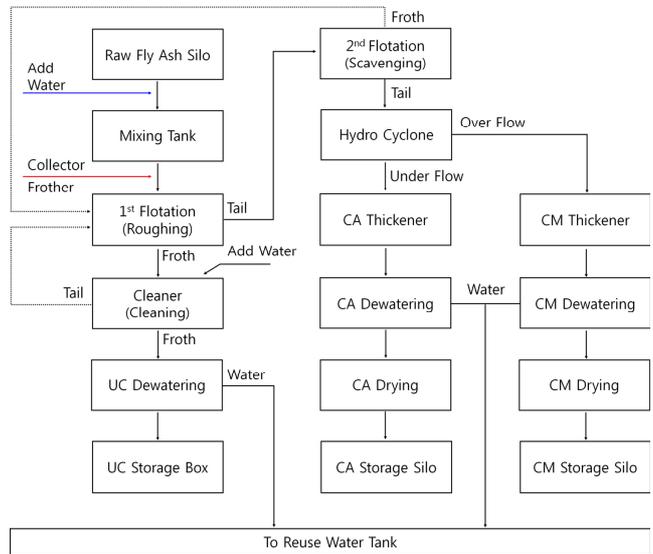


Figure 2. Clean flotation process of fly ash.

분석하였다. 그리고 화학적 성분 파악을 위하여 MXF-2100 (Shimadzu)으로 X-선 형광 분광법(X-ray fluorescence, XRF) 분석을 실시하였다.

2.2. UC와 CM의 표면개질

2.2.1. UC의 입도제어

UC 제품에 함유된 다공성의 탄소체는 흡수력이 높아 표면개질제의 고른 분산을 방해하므로 본 연구에서는 분쇄기로 물리적 충격을 가하여 탄소체를 포함한 입도가 큰 물질을 분쇄함으로써 UC 표면에너지를 증가시켰다. 볼 밀분쇄시에는 분쇄매체인 볼(10 mm)을 40 vol% 수준으로, 분쇄시료는 분쇄매체의 35 vol% 수준으로 주입하였고, 회전속도는 임계 회전수의 60%로 조절하였다.

2.2.2. CM의 표면개질

CM 제품의 표면개질은 5종류의 표면개질제(페놀수지, 고무수지, 폴릴올, 스테아린산, 올레인산)를 사용하였다. 각각의 표면개질제를 전체 CM 제품의 15% 수준으로 첨가하여 강제식 팬타입 믹서로 10분간 혼합하여 표면개질 하였으며, 혼합이 완료된 CM 제품은 120 °C의 온도에서 24 h 완전 건조하여 시료로 사용하였다.

2.3 증량재 및 충전재 적용실험

2.3.1. UC 고무증량재 적용

분쇄하여 표면에너지를 증가시킨 UC를 현재 사용되고 있는 고무증량재인 점토 대체재로 사용하여 기존 제품과의 물성을 비교하였다. 시험 시편은 실험실 표준용 밀에 배합비(Table 2)를 기준으로 점토 20%와 10.2 μm UC를 10% 혼합하여 사용하거나 점토를 10.2 μm UC로 30% 전량 대체하여 투입한 후 혼합하였으며, 소련과 혼련과정을 거쳐 압출기로 압출한 뒤 절단

Table 2. Mixing table for typical wire cladding rubber

Substances	Mixing rate (%)
CPE (Chlorinated Polyethylene)	62.4
UC	10 + 20 (clay), 30
Active agent	1.0
Antioxidant	0.6
Process oil	3.0
Co-crosslinking agent	1.0
Crosslinking agent	2.0
Total (wt%)	100

기로 성형하였다.

UC의 고무 증량재 물성 테스트를 위해 모든 시편은 24 h 동안 상온에서 보관 한 뒤 시험을 진행하였다. 굴곡시험은 ASTM D 1052 또는 KS M 6721 규격으로 측정하였고, 충격 강도는 ASTM D 256 규격으로 노치 머신을 통하여 측정하였으며, 인장 시험 및 연신율은 50 mm 지간 거리와 150 mm min⁻¹으로 측정하였다. 또한 모든 물성 테스트 결과는 최대 및 최소 값을 제외한 5개의 평균값으로 도출하였다.

2.3.2. CM 충전재 적용

표면에너지가 거의 없는 CM의 특성을 개질시킨 페놀레진 코팅 CM, 폴리에틸렌 코팅 CM, 스테아린산 및 올레인산 코팅 CM을 재생PP와 신재PP의 충전재로 사용하였고, 기존 제품과의 물성을 비교하였다. 재생PP 및 신재PP에 표면개질된 CM 복합 소재 개발을 위해 30 mm 이축 압출기를 이용하여 컴파운드 작업을 진행하였다. 이축 압출기의 가공 온도는 90, 160, 190 °C로 처음 3개의 배럴 온도를 제외하고 나머지 배럴에서 210 °C로 셋팅하여 진행하였으며, 스크류의 rpm을 250으로 시간당 생산량을 20 kg h⁻¹ 조건으로 실험하였다. 정확한 함량의 페놀 코팅 CM 공급을 위해 정량 피더를 이용하여 원료를 투입하였으며, 페놀 코팅 CM은 사이드 피더를 이용하여 투입하였다. 컴파운드된 원료를 160 ton 사출기를 이용하여 시편 사출 하였으며 이때 온도는 210 °C에서 진행하였다. 재생PP 및 신재PP에 표면개질된 CM을 충전재로 사용하여 제작한 시편의 물성을 테스트하기 위해 모든 시편은 24 h 동안 상온에서 보관한 뒤 PP제품의 대표적 품질규격인 굴곡강도, 충격강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정제품(UC, CM)의 회수율 및 특성분석

친환경 포수제인 대두유를 사용하여 부유선별로 회수된 UC의 회수율은 85%로 나타났고 CM의 회수율은 청정부유선별 공정을 사용하여 18 wt%를 얻었다[15]. 청정부유선별 공정을 이용하여 회수된 UC와 CM의 화학적 성분은 XRF로 분석하여 각각 Table 3에 나타내었다. 회수된 UC내의 연소가능성분(CC)의 함량이 평균 42.27 wt%, SiO₂와 Al₂O₃는 각각 30.69 wt%와 11.05

Table 3. Chemical composition of recovered UC and CM

Composition	UC [15]	CM
CC	42.27	-
SiO ₂	30.69	47.35
Al ₂ O ₃	11.05	22.49
Fe ₂ O ₃	2.05	6.33
CaO	2.49	5.45
MgO	1.35	1.87
K ₂ O	0.49	1.13
Na ₂ O	0.56	1.37
TiO ₂	0.61	1.16
MnO	0.05	0.10
P ₂ O ₅	0.59	1.16

wt%로 나타났다. 회수된 CM의 XRF 분석결과 SiO₂ 함량이 평균 47.35 wt%, Al₂O₃ 함량이 22.49%로 나타났으며, 원료물질인 비산재의 화학성분의 함량[7]과 일치하였다. 이와 같은 결과는 CM을 선별하는 방식의 차이 때문이다. Kim et al. [7]은 pH 2의 조건에서 CM을 양이온 포수제(Armoflot #18)로 표면 개질하여 부유선별하는 방식을 이용하였고, 본 연구에서는 하이드로 사이클론 공정으로 단순 입도 분급만 수행하였기 때문이다.

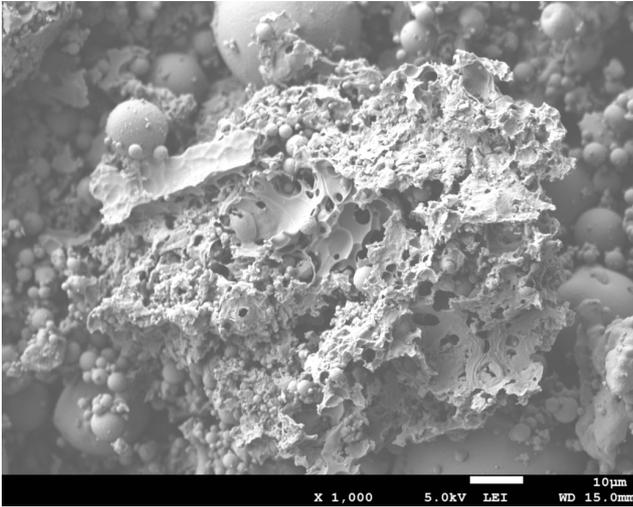
Figure 3는 원료로 사용된 비산재, 회수된 UC와 CM의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 비산재는 다공성 형상의 미연탄소와 구형의 CM과 CA로 구성되어 있고, 다공성 입자의 미연탄소 내부에는 입자가 작은 구형의 CM과 CA가 일부 흡착되어 있는 것으로 관찰되었다. 회수된 UC는 대부분 괴상의 다공성 입자들과 구형 입자들이 일정 부분 분포하고 있으며, 회수된 CM은 다양한 크기의 구형입자들이 관찰되었고 작은 구형입자들이 주를 이루고 있었다.

회수된 UC와 CM의 입도분포 분석결과(Figure 4) UC의 평균입경(D₅₀)은 35 μm, CM은 5 μm으로 나타났다. CM을 회수할 때 하이드로 사이클론을 사용함으로써 미세한 구형의 CM이 얻어진 것으로 여겨진다.

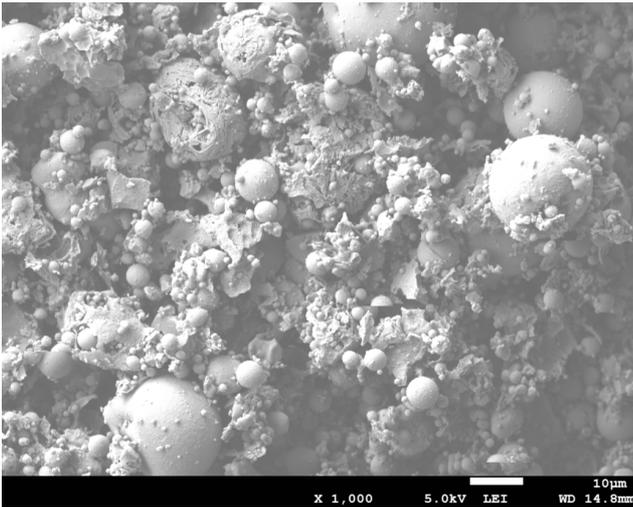
3.3. UC의 고무 증량재 적용

UC 제품은 평균 입도가 35 μm로 고무 증량재의 대체재로 사용하기에 입자가 크다고 판단되어, 먼저 제품 시험용 UC 시료는 볼밀로 분쇄하여 입도를 조절하였다(Table 4). 5 h 볼밀을 사용하여 분쇄한 경우 평균입경(D₅₀)이 30.3 μm, 10 h 볼밀은 28.7 μm, 24 h 볼밀은 10.2 μm로 나타났다. 볼밀시간이 증가할수록 입경은 줄어들었고, 볼밀하기 전에는 평균입경이 35 μm였으나 24 h의 볼밀로 평균입경을 29%의 크기(10.2 μm)로 줄일 수 있었다. 24 h 볼밀한 UC의 입도분포를 Figure 5에 나타내었다.

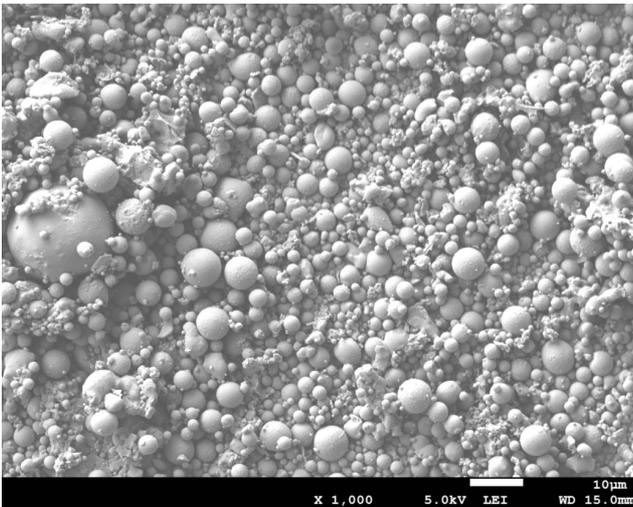
국내 고무산업은 타이어와 고무제품(mechanical rubber goods, MRG)으로 대별되며, 일반 고무제품에서는 석회석[중질탄산칼슘(중탄)] 및 경질탄산칼슘(경탄)], 탈크, 점토 등의 증량재



(a)



(b)



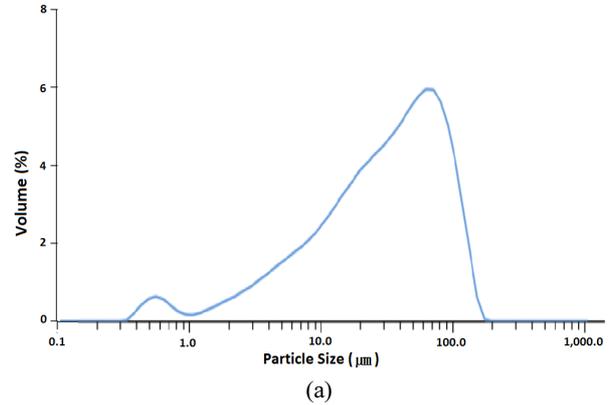
(c)

Figure 3. SEM images of fly ash (a), recovered UC (b) and recovered CM (c).

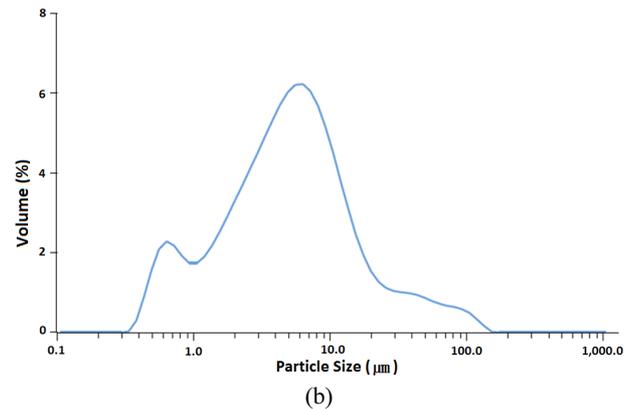
가 많이 사용된다. 이러한 사실을 기초로 본 연구에서는 CPE (chlorinated poly ethylene) 배합을 적용하여 분쇄된 UC를 현

Table 4. Crashing results of UC using Ball mill

Items		Particle sizes	
		D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
Ball mill	5 h	30.3	109.0
	10 h	28.7	91.5
	24 h	10.2	65.7



(a)



(b)

Figure 4. Particle size distribution of recovered UC (a) and recovered CM (b).

행 사용되고 있는 점토와 탄산칼슘 증량재 대체재로 사용하였다.

Table 5은 볼밀로 분쇄한 평균입경 10.2 µm인 UC 시료를 전선 피복 및 일반 제품용 배합비에 사용되는 점토, 탄산칼슘을 각 10%씩 UC로 대체 사용한 결과이다. 시료 C-0은 점토를 30%, 시료 BC-1은 볼밀로 분쇄한 UC 10%와 점토 20%, 시료 BC-2는 볼밀로 분쇄한 UC 10%와 탄산칼슘 20%를 사용한 결과이다. 평균입경이 10.2 µm인 UC의 전량을 점토나 탄산칼슘으로 대체하기는 힘들었다. 점토 대체재로 UC 10%를 사용한 경우(BC-1)는 인장강도 8.7 MPa, 신장율 320%로 나타났고 탄산칼슘 대체재로 UC 10%를 사용한 경우(BC-2)는 인장강도 9.5 MPa, 신장율 330%로 나타났다. 점토 보다 탄산칼슘의 일부를 UC로 대체한 경우 인장강도와 신장율이 조금 더 높게 나타났다. 그러나 점토만을 사용하였을 때(인장강도 10.7 MPa, 신장율 430%) 보다는 낮게 나타나서 기준치를 만족시키지는 못하였다. 이것은 UC의 입자 표면의 에너지가 낮기 때문인 것으로

Table 5. Test result of UC application to rubber weight-adding materials

Substances			C-0 (Clay only)	BC-1 (Replacement of clay)	BC-2 (Replacement of calcium carbonate)
Specific gravity		-	1.453	1.364	1.372
Normal temperature	Tensile strength	MPa	10.7	8.7	9.5
	Elongation rate	%	420	320	330
Insulation resistance		$\Omega \cdot \text{cm}$	1.6E+12	6.5E+12	2.1E+12
ML 1-125 °C	t5	min : sec	30 : 22	25 : 13	23 : 50
	Vm	-	44.3	37.3	37.7
ML (1+4) 100 °C		-	66.3	53.0	54.6
ODR @180 °C	Tmax	lb-in	29.1	28.0	27.9
	ts1	min : sec	0 : 56	0 : 49	0 : 49
	t90	min : sec	4 : 41	3 : 46	3 : 50
Hardness		Shore A	76	80	80

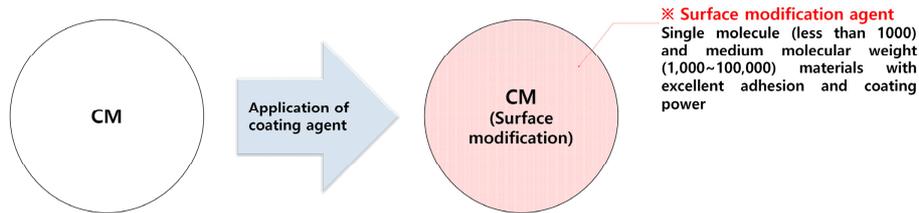


Figure 6. Surface modification of CM.

사료된다. 따라서 UC의 입자 표면 에너지를 증가시키기 위해서는 입자의 크기를 더욱 미세하게 하여 고무 배합의 물성을 증가시킬 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.4. CM의 Polypropylene 충전재 적용

3.4.1. CM 표면개질

표면개질제는 분자량이 1천 ~ 10만 정도의 단분자와 고분자 중간정도인 올리고머 물질로 접착력과 코팅력이 우수한 특징이 있어야 한다(Figure 6). 본 연구에서는 CM 표면개질제로 페놀수지, 폴리올, 스테아린산, 올레인산 등을 사용하였다.

표면개질의 효과를 알아보기 위하여 0.5%, 1.0%의 수용성 페놀수지로 CM을 표면개질 한 다음 PE film 및 고무시트에서 접착효과를 조사하였다(Figure 7). 표면개질 처리를 하지 않은 것에 비해 표면개질 한 경우 접착량이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 페놀수지의 함량이 0.5%에서 1%로 증가한 PE film에서는 흡착량이 11%, 고무시트에서는 7% 증가하였다. 부가적으로 CM에 함유된 수분의 영향을 알아보기 위해서 수분 함량을 10%와 20%로 하여 접착효과를 알아보았는데, PE film에서는 수분함량이 높은 것이 접착효과가 10% 증가하였으나 고무시트에서는 큰 차이를 보이지는 않았다. PE film에서 수분에 의해 접착효과가 증가한 것은 수분에 의해 표면의 분산성이 증가되어 개질된 CM의 표면에너지가 증가했기 때문으로 사료된다. 표면에너지는 분산에너지와 비분산에너지로 분류하고 일반적으로 분산에너지는 어떠한 매질에 자연적으로 섞이려는

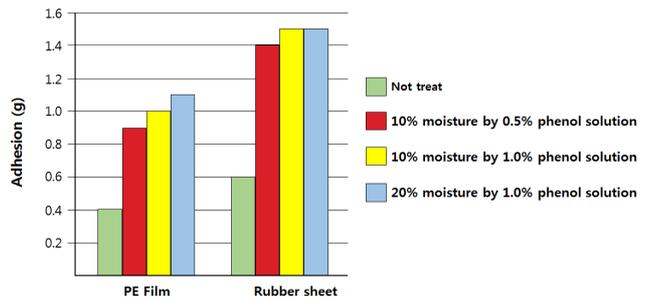


Figure 7. Bar chart revealing adhesion changes with surface modification of CM.

힘이 있다는 것을 의미하고 비분산에너지는 매질과 성질의 차이가 많아 잘 섞이지 않는 힘을 말한다. 따라서 분산성이 증가하면 표면에너지를 증가시킬 수 있어 표면 개질제를 적용할 때 분산성을 높일 필요가 있다는 것을 알 수 있었다.

3.4.2. 페놀 표면개질 CM의 재생PP 충전재 적용

페놀수지 수용액을 15%의 조건으로 CM을 표면 개질한 다음 재생PP (Table 6) 및 신재PP (Table 7)의 충전재로 각각 적용한 결과 재생PP의 경우 굴곡강도는 373.2 kgf cm⁻²에서 390.4 kgf cm⁻²로 나타났으며, 표면 개질로 인해 굴곡강도는 17.2 kgf cm⁻² 만큼 크게 증가 하였으나 충격강도는 0.1 kgf cm⁻² 정도 작게 증가하였다. 신재PP의 경우 굴곡강도는 표면개질 한 CM를 사용한 경우 18.73 kgf cm⁻² 더 크게 증가하여 재생PP의 경우와

Table 6. Test results of surface modified CM with phenolic compound application to reused polypropylene

Items	Reused PP 100%	CM 15%	CM 15% modified by phenol	CM 15% modified by phenol with silane 1%
Flexural strength (kg _f cm ⁻²)	403.4	373.2	390.4	411.5
Impact strength (kg _f cm ⁻²)	6.6	3.2	3.3	4.6
Flowability (g min ⁻¹)	0.50	0.50	0.52	0.52

Table 7. Test results of surface modified CM with phenolic compound application to new polypropylene

Items	New PP 100%	CM 15%	CM 15% modified by phenol	CM 15% modified by phenol with silane 1%
Flexural strength (kg _f cm ⁻²)	468.7	439.34	458.07	478.07
Impact strength (kg _f cm ⁻²)	11.0	6.9	7.6	8.6
Flowability (g min ⁻¹)	0.80	0.93	0.95	0.95

증가량이 유사하게 나타났다. 그러나 신재PP에서 충격강도는 0.7 kg_f cm⁻² 만큼 증가하여 재생PP 보다 더욱 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 재생PP의 경우에는 기 사용된 필러들이 혼재되어 있어 비교가 어렵지만 신재PP의 경우 페놀수지로 표면 개질된 CM을 적용하였을 때 물성이 크게 개선되었다. Park [18]는 실리카/고무 복합재료의 계면 물성을 향상시키기 위하여 실란 커플링제로 표면처리하였다. 따라서 본 연구에서도 계면의 활성을 증가를 위하여 실란 화합물을 첨가하였는데, 실란 화합물을 1% 추가로 첨가한 결과 재생PP의 경우 굴곡강도는 실란 화합물을 첨가하지 않은 표면개질 CM의 경우(390.4 kg_f cm⁻²)에 비해 21.1 kg_f cm⁻²만큼 더 증가하였고, 기존제품인 100% 재생PP (403.4 kg_f cm⁻²)보다 8.1 kg_f cm⁻²만큼 더 증가하여 411.5 kg_f cm⁻²로 나타났다. 충격강도는 실란 화합물을 첨가하여 1.3 kg_f cm⁻² 증가하여 4.6 kg_f cm⁻²로 나타났으나 기존제품인 100% 재생PP (6.6 kg_f cm⁻²)에는 미치지 못하였다. 신재PP에서도 실란을 첨가한 경우 굴곡강도는 실란화합물을 첨가하지 않은 표면개질 CM의 경우보다 20 kg_f cm⁻² 증가하였고, 기존제품인 100% 신재PP 보다 9.37 kg_f cm⁻² 증가하였다. 충격강도는 재생PP와 유사한 경향을 보였다. 따라서 실란을 첨가하여 표면개질된 CM를 사용할 경우 굴곡강도와 충격강도 등의 기계적 계면 물성이 상승하는 것을 알 수 있었다. Dai and Hung [19]의 연구에서도 점토-고무 합성물에 실란화합물을 첨가할 때 점토의 표면과 실란화합물의 결합 능력이 향상되었고 실란을 포함한 점토미립자가 고무와 점토사이의 호환성을 증가시켜 고무의 특성이 더욱 강화되었다고 하였다.

3.4.3. 폴리올 개질 CM의 신재PP 충전재 적용

폴리올로 표면개질된 CM을 신재PP에 적용한 결과 굴곡강도와 충격강도가 각각 423.8 kg_f cm⁻², 5.3 kg_f cm⁻²으로 기존제

Table 8. Test results of surface polyolated CM to new polypropylene

Items	New PP 100%	Polyolated CM	
		CM 15%	CM 15% with silane 1%
Flexural strength (kg _f cm ⁻²)	458.7	423.8	459.7
Impact strength (kg _f cm ⁻²)	10.5	5.3	7.8

품 100% 신재PP에 비해 낮아지는 경향을 보였으나, 실란 화합물을 1% 사용하였을 때 굴곡강도는 459.7 kg_f cm⁻²으로 실란 화합물을 사용하지 않은 것에 비해 크게 향상되었고 100% 신재PP (458.7 kg_f cm⁻¹)와 거의 유사하게 나타났다(Table 8). 이와 같은 결과는 페놀결과와 같이 폴리올에 실란 화합물을 적용하였을 때 CM과 PP의 표면 결합력이 더 향상되어 물성이 증가한 것으로 판단된다.

3.4.4. 스테아린산과 올레인산 개질 CM의 재생PP 충전재 적용

스테아린산과 올레인산은 지방산으로 이루어져 있어 CM 표면을 소수성으로 변화시켜 재생PP에 적용 시 우수한 결과가 도출될 것으로 기대되었다. 그러나 스테아린산(Table 9) 및 올레인산(Table 10)으로 표면 개질된 CM을 재생PP에 적용한 결과 굴곡강도와 충격강도는 각각 353.3 kg_f cm⁻², 3.4 kg_f cm⁻²로 기존제품인 100% 재생PP를 사용했을 때 보다 낮게 나타났는데, 이것으로부터 소수화된 CM과 PP의 결합만으로 충격강도와 굴곡강도를 향상시킬 수 없음이 확인되었다. 따라서 파레트용으로 적용하기 위해서는 CM을 유기물로 표면 개질하여 단독 사용하는 것은 어렵고 실란 화합물을 함께 적용해야만 본래의 성능 발현이 가능할 것으로 사료된다.

5종류의 표면 개질제를 사용한 CM을 적용한 재생PP와 신재

Table 9. Test results of surface modified CM with stearic acid application to reused polypropylene

Items	Reused PP 100%	Stearic acid modified CM	
		CM 15%	CM 15% with silane 1%
Flexural strength (kgf cm^{-2})	366.8	353.3	387.1
Impact strength (kgf cm^{-2})	6.7	3.4	4.2

Table 10. Test results of surface modified CM with oleic acid application to reused polypropylene

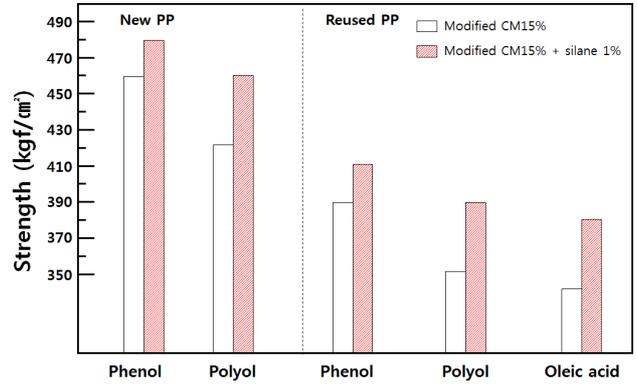
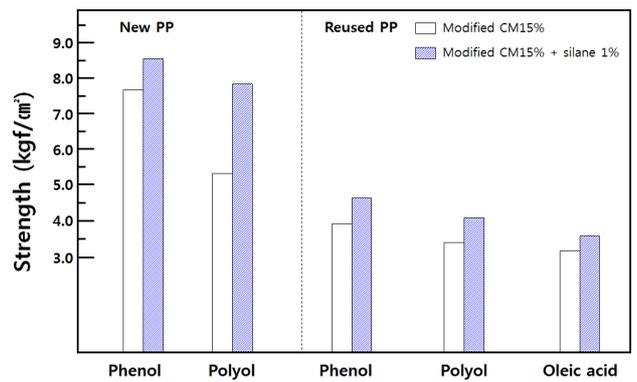
Items	Reused PP 100%	Oleic acid modified CM	
		CM 15%	CM 15% with silane 1%
Flexural strength (kgf cm^{-2})	366.8	345.8	382.6
Impact strength (kgf cm^{-2})	6.7	3.2	3.6

PP의 굴곡강도(Figure 8)와 충격강도(Figure 9)를 비교해본 결과 페놀로 표면개질된 CM의 경우 다른 것에 비해 충격강도와 굴곡강도가 강장 크게 나타났고 개질 CM만 사용하는 것 보다 실란 화합물 1%를 같이 사용할 때 물리적 특성을 향상시킬 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 석탄화력발전소에서 발생하는 비산재 입자 표면의 친수성-소수성 차를 이용하여 보일러내에서 완전히 연소되지 못한 미연탄소(UC)를 부유선별하고, 미연탄소가 제거된 슬러리를 하이드로 사이클론으로 입도 분급하여 미세구형 입자(CM)를 별도로 회수하는 습식 공정을 적용하였다.

UC 회수를 위한 포수제로 식물성 포수제인 대두유를 사용하였고 UC의 회수율 85%를 얻었고, 청정분리공정인 하이드로 사이클론을 사용하여 CM를 분리하여 수율 18 wt%를 얻었다. 회수된 UC와 CM은 고무증량재 및 플라스틱 충전재로 사용하였다. UC는 고무증량재로 사용하기에 입도가 너무 굵어 불밀로 평균입경(D_{50})을 $10.2 \mu\text{m}$ 로 분쇄하였다. 그러나 고무제품에 요구되는 인장강도 및 신율에 미치지 못하는 못하였다. 따라서 UC의 입자를 $10.2 \mu\text{m}$ 보다 더욱 작게하여 표면에너지가 증가시켜 고무와의 결합력을 증가할 필요가 있었다. CM은 평균입경(D_{50})이 $5 \mu\text{m}$ 의 구형입자이며 보일러내에서 고온으로 용융되어 표면이 매끄러운 유리질이므로 플라스틱 충전재로 사용하기에는 표면에너지가 낮은 단점이 있어 페놀수지, 폴리올, 스테아린산, 올레인산으로 각각 표면 개질하여 플라스틱(polypropylene) 충전재로 적용한 결과, 제품의 흐름성은 양호하였지만 표면 개질한 CM의 결합력 부족으로 충격강도, 굴곡강도를 향상시키지는 못하였다. 그러나 페놀로 표면개질된 CM의 경우 다른 것에 비해 충격강도와 굴곡강도가 각각

**Figure 8.** Flexural strength of new and reused polypropylene with silane modified CM.**Figure 9.** Impact strength of new and reused polypropylene with silane modified CM.

$478.07 \text{ kgf cm}^{-2}$, 8.6 kgf cm^{-2} 으로 재생 PP에서 가장 크게 나타났고 개질 CM만 사용하는 것 보다 실란 화합물 1%를 같이 사용할 때 강도를 향상시킬 수 있었다.

따라서 본 연구의 결과로 UC를 고무 증량재로 이용하기 위해서는 $10.2 \mu\text{m}$ 보다 미세하게 분쇄하여 표면에너지가 증가시킬 필요가 있었고, CM은 표면개질제로 실란을 혼합할 경우 더욱 뚜렷하게 강도가 증가하였으므로 실란 등의 표면개질제를 혼합하여 고무증량재 또는 플라스틱 충전재로 적용 가능성을 확인하였다.

References

- Maeng, J. H., Kim, T. Y., and Suh, D. H., "Minimizing Environmental Impact in Accordance with the Thermal Power Plant Ash Management (I)," Ministry of Environment, Korea Environment Institute (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).
- 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).

4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. 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**(6), 666-672 (2008).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. Han, G. S., Kim, D.-S., and Lee, D.-K., "Clean Flotation Process to Recycle useful Materials from Fly Ash," *Clean Technol.*, **26**(3), 177-185 (2020).
16. Donnet, J.-B., Bansal, R. C., and Wang, M.-J., *Carbon Black*, 2nd ed., Science and Technology, New York (1993).
17. 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**(1-2), 42-50 (2008).
18. Park, S.-J., "Filler-elastic Composite Material," *Elastomers Compos*, **38**(1), 3-18 (2003).
19. Dai, J. C., and Huang, J. T., "Surface modification of clays and clay-rubber composite," *Appl. Clay Sci.*, **15**(1-2), 51-65 (1999).