

泡沫浮遊選鑛法에 의한 有煙炭 飛散灰의 未燃炭素分 除去研究

孫聖根 · 金正德 · 朴炳或*

韓國에너지技術研究所, 韓國에너지技術研究所, 韓國FLY-ASH시멘트工業(株)*

Removal of Unburned-Carbon from Fly-Ash of Bituminous Coal by Froth Flotation

Sung-Geun Son, Jung-Duk Kim, Byung-Wook Park*

Energy and Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research KOREA FLY-ASH CEMENT CO., LTD*

요 약

국내 석탄발전소에서 배출되고 있는 비산회의 재활용에 가장 큰 문제점은 비산회에 혼입되어 있는 미연탄소분이다. 본 연구는 기존 포말부유선광법으로 유연탄비산회의 미연탄소분을 제거할 때 기포제종류 및 첨가량의 영향, 포집제 첨가량의 영향을 실험하고, 여기에서 수율, 회수율, 미연분제거율, 공정효율을 구하였다. 또한 비산회정제 전후의 화학적 성분을 분석하여 성분변화를 확인하였다. 실험결과는 유연탄 비산회 중의 미연탄소분을 92.4%까지 제거할 수 있었으며, 그 결과 비산회의 순도를 99.4%까지 높일 수 있었다.

ABSTRACT

One of the most serious problems in utilizing the fly-ash produced from domestic coal-firing power plants is the unburned-carbon contained in the fly-ash. In this study, the effects of frother and collector on the yield, recovery, unburned-carbon rejection percentage, and process efficiency of product (cleaned fly-ash) were examined when conventional froth flotation was applied to reject the unburned-carbon included in the fly-ash of bituminous coal. Also, the ash analysis for both the raw and the cleaned fly-ash was conducted to review the change in the major elements of fly-ash. Experimental results showed that the rejection of the unburned-carbon of the raw fly-ash sample is available upto 92.4% using froth flotation and that the purity of the product (cleaned fly-ash) attains up to 99.4%.

1. 서 론

일반적으로 석탄을 연료로 사용하였을 때, 연소후 발생되는 滓(灰, ash)는 보일러 연소실을 거쳐 연도로 부터 집진기에 의해서 채취된 비산회(fly-ash)와 하부에 떨어진 바닥회(bottom ash)가 있다. 국내에서 회는 대부분 화력발전소 보일러에서 발생되며 보편적으로 미분탄 건식연소방식에서는 비산재가 약 85%, 바닥재가 약 15% 배출되고 있다.¹⁾

우리나라의 경우 연간 비산재 발생량은 1991년 186만톤 정도에서 1993년에는 219만톤, 1996년에는 약 400만톤 정도로 예상되며 해마다 증가하는 추세에 있다.^{2,3)} 따라서

석탄재의 처리는 심각한 문제로 부상되고 있다. 석탄연소 후 연소가스와 함께 배출되는 비산회는 가시적인 오염물로 배출시설 주변지역으로부터 가장 커다란 민원이 되나 연돌을 통한 석탄회의 배출은 집진시설을 강화함으로써 최소화시킬 수 있다. 또한 집진된 석탄회는 slurry화하여 회사장(회처리장, ash pond)에 저장된다. 이때 저장된 석탄회는 회사장의 표면에서 건조된 석탄회의 재비산에 의한 인근 지역의 오염문제와 석탄회 중의 화학성분의 침출에 의한 토양 및 수질 오염의 가능성이 제기되고 있는 실정이다.

기존 발전소의 경우 회사장이 포화되는 시점을 발전소의

Table 1. Proximate analysis of imported bituminous coals for Boryung Power Plant

Proximate Analysis Item		Unit	Value(average)*
Moisture(Inherent)		wt%	3.81
Volatile Matter			30.78
Ash			12.15
Fixed Carbon			53.28
Total			100
Total Moisture		wt%	10.53
Sulfur			0.51
Calorific Value	As-Received	kcal/kg	6,283
	Dry Basis		7,020
Grindability		HGI	55
Ash Fusion Temperature		°C	1,351
Ignition Temperature			303

Note: 1) * represents average value of the total imported bituminous coals used in the Boryung Power Station 1n 1995

2) All the data herein provided by KEPSCO

Table 2. Ultimate analysis of imported bituminous coals for Boryung Power Plant

Component	Unit	Value(average)*
Carbon	wt%	69.90
Hydrogen		4.23
Nitrogen		1.59
Oxygen		11.21
Sulfur		0.54
Ash		12.53
Total		100

Note: 1) * represents average value of the total imported bituminous coals used in the Boryung Power Plant in 1995

2) All the data herein provided by KEPSCO

Table 3. Specifications of flotation reagents

Flotation Reagent	Major Components	Mfg. Co
Kerosene [Collector]	Mixture of Petroleum H.C.	Yukong Co Ltd.
Pine Oil [Frother]	Terpen Alcohol	Kerimjungkwang*
MIBC ["]	C(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₃	Sigma Chemical Co.
Dow Forth(250) ["]	HOCH ₂ · CH ₂ · OCH ₂ CH · OC ₄ H ₉	Dow Chemical Co

* Supplier

수명으로 인정할 정도이며 신규 발전소 건설시 회사장 부지의 확보가 입지선정의 부담으로 작용하고 있으므로 석탄회의 재활용율을 높인다면 폐기물의 재활용에 의한 부가가치의 창출, 환경오염 및 발전소 부지확보 문제의 해결 등 많은 잇점이 있다.⁹⁾

석탄회의 재활용을 위해서 가장 큰 문제점은 미연탄소분(unburned-carbon), 입도, 비중문제가 있으며 이러한 문제만 해결하면 고부가가치의 중진제, 인조 제올라이트, 요업재료 등으로 사용할 수 있다.

본 연구는 석탄회의 재활용에서 가장 큰 문제점 중의 하나인 미연탄소분 제거를 위하여 포탈부유선광법(froth flotation)에 의한 정제실험을 수행하였다. 따라서, 실험은 한국FLYASH시멘트공업(주)이 제공한 한국전력공사 보령화력발전소 발생 비산회를 대상으로 부유선광시의 기포제 종류 및 적정 첨가량, 포집제의 적정 첨가량을 구하였고, 이것을 수율(yield), 회수율(recovery), 미연분 제거율(unburned-carbon rejection percentage), 공정효율(process efficiency)로 계산하여 비교하였다. 또한 비산회의 정제전후의 화학분석을 통하여 성분변화 및 문제점의 원인을 분석하였다

2. 실험방법

실험에 사용된 비산회는 보령화력에서 채취된 것이다 보령화력에서는 호주, 남아공, 중국, 캐나다, 인도네시아, 미국, 러시아 등에서 유연탄을 수입, 사용하고 있는데 이들 수입탄의 공업분석 및 원소분석 결과를 Table 1, 2에 나타내었다(1995년도 보령화력 전체수입탄의 평균치로 나타냄).

현재 보령화력발전소에서는 연소시 2층 이상의 수입탄을 혼합하여 사용하므로 성상이 일정한 비산회는 발생되지 않는다. 따라서, 포탈부유선광실험에서는 비교적 미연탄소분 함량이 높은 회분함량 92.5%의 비산회를 사용하여 기포제 종류별로 정제효과를 실험하였으며 그 결과로부터 선정된 가장 우수한 기포제를 사용하여 부선제, 즉 포수제와 기포

체의 적정 첨가량을 구하였다. 또한, 비산회 활용시의 장단점을 파악하기 위하여 원래의 비산회와 정제된 비산회의 화학적 성분 비교분석을 수행하였다. 정제 전후의 화학성분 비교분석을 위한 비산회 시료로는 회분함량 95.1, 94.5%의 두 종류를 사용하였는데, 회분함량 95.1%의 시료는 색깔이 회백색(light grey)을 띄고, 94.5%의 시료는 시멘트색(dark grey)을 보였다.

본 실험에 사용된 부선기는 Denver Sub-A형으로서 일정량의 비산회를 부선조에 넣고 일정량의 물을 넣어 농도를 조정하고 분산시킨다. 이때 포수제와 기포제를 일정량 투입하여 조건시간(conditioning time)을 유지한 후, 공기를 주입하여 비산회중의 미연분을 부유시켜 분리한다. 이때 부선기의 임펠러 회전수는 2000 rpm으로 유지하였다.³⁾

본 실험에 사용된 부선제(flotation reagent)의 종류는 포수제와 기포제로서 포수제(collector)는 등유(kerosene)를 사용하였으며 기포제(frother)는 pine oil, MIBC(Methyl Isobutyl Carbinol), Dow Froth를 사용하였다. 본 실험에 사용된 부선제의 사양(specifications)을 Table 3에 나타내었다.

비산회의 수율(yield)과 회수율(recovery)은 식 (1), (2)로써 구하였다

$$Y = \frac{FW}{OW} \times 100 \tag{1}$$

Y : 수율(%)

FW : 부선 비산회의 무게

OW : 투입 비산회의 무게

$$R = \frac{FW \times FG'}{OW \times FG} \times 100 \tag{2}$$

R : 회수율 (%)

FG : 정제후 비산회의 회재 함량

FG' : 정제전 비산회의 회재 함량

미연탄소분(unburned-carbon) 제거효과는 식 (3)과 같이 미연탄소분 제거율을 정의하여 나타내었다.

$$UR = \frac{UG - UG'}{UG} \times 100 \tag{3}$$

UR : 미연탄소분 제거율

UG' : 광의 미연탄소분함량

UG : 시료의 미연탄소분함량

부선효과는 식 (4)와 같이 공정효율(process efficiency)을 정의하여 나타낸 후 비교하였다.

$$PE = \frac{R \times UR}{100} \tag{4}$$

PE=공정효율

Table 4. Effect of frother type on unburned-carbon rejection (I)

Type of Frother	Ash Content of Feed(%)	Ash Content of Product(%)	Yield of Product (Y)	Recovery of Product (R)	Rejection Percentage of U.C. (UR)	Process Efficiency (PE)
MIBC	92.5	99.0	83.2	89.1	86.7	77.2
Pine Oil	92.5	99.0	78.2	83.7	86.7	72.6
Dow Froth	92.5	98.7	48.4	51.7	82.7	

Note: 1) Feed...Raw fly-ash

2) Product...Cleaned fly-ash

3) U.C. ...Unburned Carbon

4) Experimental conditions: Frother amount added: 8cc/kg; collector amount added : 8cc/kg

Table 5. Effect of frother type on unburned-carbon rejection (II)

Type of Frother	Ash Content of Feed(%)	Ash Content of Product(%)	Yield of Product (Y)	Recovery of Product (R)	Rejection Percentage of U.C. (UR)	Process Efficiency (PE)
MIBC	92.5	98.6	83.2	88.7	81.3	72.1
Pine Oil	92.5	98.5	92.3	87.7	80.0	70.2
Dow Froth	92.5	98.5	57.2	61.0	81.3	49.6

Note: 1) Experimental conditions :Frother amount added: 6cc/kg; collector amount added: 6cc/kg

Table 6. Effect of collector (kerosene) content on unburned-carbon rejection

Kerosene Amount (cc/kg)	Ash Content of Feed (%)	Ash Content of Product (%)	Yield of Product (Y)	Recovery of Product (R)	Rejection Percentage of U.C. (UR)	Process Efficiency (PE)
4	92.5	99.0	77.8	83.3	86.7	72.2
8	92.5	99.3	82.0	87.8	90.7	79.6
12	92.5	98.8	79.2	84.7	84.0	71.1
16	92.5	98.8	79.9	85.4	84.0	71.7

Note: 1) Experimental Conditions...pulp density : 5%; forther (MIBC) amount added : 8cc/kg

Table 7. Effect of frother (MIBC) content on unburned-carbon rejection

MIBC Amount (cc/kg)	Ash Content of Feed (%)	Ash Content of Product (%)	Yield of Product (Y)	Recovery of Product (R)	Rejection Percentage of	Process Efficiency (PE)
0	92.5	93.4	81.9	82.7	12.0	9.9
4	92.5	98.8	80.2	85.7	82.0	72.0
8	92.5	99.3	82.0	87.7	90.7	79.6
12	92.5	98.3	79.0	84.0	77.3	65.0
16	92.5	98.7	81.6	87.2	82.7	72.1

Note: 1) Experimental Conditions...pulp density : 5%; collector(kerosene) amount added : 8cc/kg

3. 실험결과

3.1 기포제종류에 의한 미연탄소분 제거효과

기포제 종류별로 시료 비산회 kg당 부선제를 각각 8cc와 6cc 첨가하였을 때의 미연탄소분 제거효과를 Table 4, 5에 나타내었다. 이때 사용된 비산회 시료(raw fly-ash)의 회분 함량은 92.5%이다.

Table 4, 5에 나타난 바와 같이, 기포제 종류에 의한 정제 실험결과 MIBC와 pine oil이 Dow Froth보다 미연탄소분 제거효과에 좋은 결과를 나타내었다.

3.2 포수제 첨가량에 의한 미연탄소분 제거효과

보령화력에서 채취된 비산회 시료를 사용하여 포수제 첨가량에 따른 미연탄소분 제거효과를 실험하여 Table 6과 같은 결과를 얻었다.

Table 6의 결과에서 나타난 바와 같이 회수된 비산회의 회분 함량은 시료 kg당 포수제 8cc를 첨가하였을 때 가장 높았다. 또한, 이때 수율, 회수율, 미연탄소분 제거율, 공정 효율도 가장 높았다.

3.3 기포제 첨가량에 의한 미연탄소분 제거효과

비산회 시료에 대하여 기포제 첨가량에 따른 미연탄소분 제거효과를 실험하였다. 이때 기포제로서 MIBC와 pine oil을

사용하였으며 실험결과를 비교하였다.

가. MIBC

부선시 기포제를 넣지 않았을 때와 MIBC첨가량을 비산회 시료 kg당 4cc에서 16cc로 변화시켰을 때의 미연탄소분 제거효과는 Table 7과 같다.

실험결과에 나타난 바와 같이 기포제를 넣지 않을 때는 미연탄소분을 제거하기 어려웠으며, MIBC를 시료 fly-ash kg당 8cc 첨가할 때 가장 좋은 효과를 얻을 수 있었다.

나. Pine Oil

Table 8은 기포제로 사용된 Pine oil의 첨가량을 0에서 16cc/kg까지 변화시켰을때의 미연탄소분 제거효과를 나타낸 것이다.

실험결과 Table 8에 나타난 바와 같이 pine oil을 넣지 않은 경우에는 미연탄소분의 제거가 어려우며, 기포제 첨가시에는 MIBC 경우와 동일하게 시료 비산회 kg당 8cc 첨가시 우수한 제거효과를 보여주고 있다.

3.4 정제 전후의 비산회의 화학분석

한국Flyash시멘트공업주식회사에서 4차에 의해 제공받은 비산회 시료에 대하여 정제실험을 수행하였으며 그 결과를 Table 9에 나타내었다.

Table 9에 나타난 바와 같이 본 실험결과 raw fly-ash내 잔존 미연탄소분을 92.4%까지 제거할 수 있었으며 이때 비

Table 8. Effect of frother (pine oil) content on unburned-carbon rejection

Pine Oil Amount (cc/kg)	Ash Content of Feed (%)	Ash Content of Product (%)	Yield of Product (Y)	Recovery of Product (R)	Rejection Percentage of U.C. (UR)	Process Efficiency (PE)
0	92.5	93.4	81.9	82.7	12.0	9.9
4	92.5	98.7	76.9	82.2	82.7	68.0
8	92.5	99.1	78.6	84.3	88.0	74.2
12	92.5	98.7	77.4	82.6	82.7	68.3

Note. 1) Experimental conditions : pulp density : 5%; collector (kerosene) amount added : 8cc/kg

Table 9. Cleaning results for the raw fly-ash samples of Korea Fly-Ash Cement Co. Ltd.

Experimental No.	Raw Fly-Ash Samples Applied	Number of Cleanings(F.F) Applied	Ash Content of Raw Fly-Ash (wt%)	Ash Cont. of Cleaned Fly-Ash (wt%)	Rejection Percent. of U.C. (%)	Remark
1	1st sample (light grey color)	1 (1st F.F. only)	95.1	99.3	85.7	sample easy to clean even by 1st F.F. only
2	2nd sample (dark grey color)	1 (1st F.F. only)	94.5	96.4	34.5	sample not easy to clean by 1st F.F. only
3	2nd sample (dark grey color)	2 (1st & 2nd F.F.)	94.5	99.3	87.3	"
4	3rd sample (dark grey color)	2 (1st & 2nd F.F.)	95.7	99.3	83.7	"
5	4th sample (dark grey color)	2 (1st & 2nd F.F.)	92.1	99.4	92.4	"

Note: 1) F.F.---Froth Flotation

2) Experimental conditions : Frother amount added : 8cc/kg; collector amount added : 8cc/kg; frothers used : MIBC for the experimental No. 1-2 and Pine Oil for the experimental No. 3-5; collector used : Kerosene; pulp density : 5% for the experimental No. 1-3 and 10% for the experimental No. 4-5.

산화(cleaned fly-ash)의 순도는 99.4%를 나타내었다. 본 실험에서 부산시의 광액농도를 5%에서 10%로 증가시켰을 때 미연 탄소분 제거효과는 크게 달라지지 않았다. 또한 회백색(light gray) 시료(1차 제공시료)는 기포제로 MIBC가 효과적이었으며 시멘트색(dark gray) 시료(2~4차 제공시료)는 pine oil이 효과적이었다.

상기 실험들중, 1,2차 실험(experimental No. 1, 2)에서 사용된 비산화 원시료(raw fly-ash)와 얻어진 정제시료(cleaned fly-ash)를 대상으로 정제전후의 화학적인 물성 변화를 분석하기 위하여 ICP를 사용한 ash성분분석이 수행되었다. Table 9의 1, 2차 실험의 원시료 및 정제시료의 화학적 성분

분석결과는 Table 10과 같다.

Table 10의 화학분석 결과를 보면 정제된 비산화는 원시료 비산화보다 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 함량은 증가하고 CaO , MgO 의 함량은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 물에 분산된 비산화중에는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 가, 부유된 포말중에는 CaO , MgO 가 더 많이 분포하여 분리되는 것을 알 수 있었다. 또한, 시료 비산화의 색깔과 성분과의 관계를 볼 때 회백색 시료는 SiO_2 함량이 높고 시멘트색 시료는 SiO_2 함량이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Table 10. Ash analysis results of raw and cleaned fly-ash from experimental No. 1 and 2 of Table 9

Component	1st Sample (Raw Fly-Ash)(%)	2nd Sample (Raw Fly-Ash)(%)	1st Sample after Cleaning (1st FF)(%)	2nd Sample after Cleanings (1st and 2nd FF)(%)
SiO ₂	63.24	53.40	65.06	56.88
Al ₂ O ₃	27.16	28.43	28.27	29.86
Fe ₂ O ₃	2.14	5.73	2.15	6.00
CaO	1.60	4.43	1.40	4.15
MgO	0.51	0.85	0.49	0.67
K ₂ O	1.37	0.99	1.40	1.01
Na ₂ O	0.36	0.34	0.42	0.35
SO ₃	Tr.	0.05	Tr.	Tr.
Ig-loss(U.C.)	3.04	4.90	0.46	0.18

1. 포말부유선풍법에 의하여 비산회의 미연탄소분을 92.4%까지 제거하여 순도를 99.4%까지 높일 수 있었다. 이는 건식공정과 비교할 때 매우 높은 정제효과인 것으로 분석된다.

2. 기포제를 넣지 않을 때 미연탄소분을 제거하기는 어려웠으며, 기포제로 MIBC와 pine oil을 썼을때 미연탄소분 제거효과가 좋았다. 또한 MIBC와 pine oil을 시료 비산회 kg당 8cc 첨가할 때 가장 좋은 효과를 얻을 수 있었다

3. 정제실험에서 부선시의 광액농도를 5%에서 10%로 증가시켜도 미연탄소분 제거효과는 크게 달라지지 않았으며, 회백색 시료(1차 제공시료)는 기포제로 MIBC가 효과적인 반면 시멘트색 시료(2~4차 제공시료)는 pine oil이 효과적이었다.

4. 시료 비산회의 정제된 비산회의 화학성분 비교분석결

과, 정제 비산회는 시료 비산회에 비하여 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 함량은 증가하고 CaO와 MgO의 함량은 감소하였다.

참고문헌

- 1 손재익 외, "유연탄 활용과 환경공해 방지대책 연구(IV)(KE-88-22)", 한국 동력자원연구소, p 106, (1988).
- 2 손재익 외, "정정석탄활용기술개발(KIER-941129)", 한국 에너지기술연구소, p 488, (1994)
- 3 문한영, "플라이애쉬 혼합콘크리트의 특성에 관한 고찰", 제 2회 Fly-Ash기술세미나. p.81, (1991).
- 4 김성현, "유연탄 회재의 활용방안 연구(I)(KE-92053G)", 한국에너지기술연구소, pp. 1-2, (1992).
- 5 김동찬 외, "저질흑연의 정제 및 윤활재 활용 연구". 한국 동력자원연구소, pp. 19-22, (1988)