

石炭 飛散灰로부터 黃酸과 CaF₂에 의한 알루미늄의 抽出

具汝貞* · 李在天** · 尹人主** · 鄭鎮己** · 林南雄*

*中央大學校, **韓國資源研究所

Extraction of Aluminum from Coal Fly Ash with Sulfuric Acid and Calcium Fluoride

H. J. Koo*, J. C. Lee**, I. J. Yoon**, J. K. Jeong** and N. W. Lim*

*Chung-Ang University, **Korea Institute of Geology, Mining, and Materials

요 약

국내에서 발생하는 석탄 비산회로부터 H₂SO₄과 CaF₂을 침출제로 사용하여 알루미늄을 추출하는 연구를 수행하였다. H₂SO₄과 CaF₂를 반응시켜 비산회의 주성분인 mullite를 분해하는 HF를 생성하여 효과적인 알루미늄의 추출을 유도하였다. H₂SO₄과 CaF₂ 농도, 반응온도 및 반응시간 등의 실험변수가 알루미늄의 침출에 미치는 영향을 조사하였으며 광액농도 5%, 106°C에서 4 M H₂SO₄와 0.5 M CaF₂의 조건으로 10시간 침출하여 최고 97%의 알루미늄 추출율을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The extraction of aluminum from coal fly ash was studied using H₂SO₄ and CaF₂ as leachants. Aluminum was effectively extracted by HF formed from the reaction of H₂SO₄ and CaF₂ which decomposed the mullite in fly ash. The effects of H₂SO₄ and CaF₂ concentration, reaction temperature, and reaction time on aluminum extraction were investigated. 97% of aluminum was extracted by 4 M H₂SO₄ and 0.5 M CaF₂ at 106°C for 10 hours.

1. 서 론

국내 석탄화력발전소에서 발생하는 석탄회의 양은 1994년에 248만톤, 1995년에 268만톤, 1996년에 313만톤으로 매년 증가하는 추세를 보이고 있으며 앞으로 2005년에는 그 양이 약 570만톤에 이를 것으로 추정되고 있다.^{1,2)} 석탄회는 채집위치에 따라 비산회(fly ash), 바닥회(bottom ash) 및 보일러 슬래크(boiler slag) 등의 세 종류로 구분되며 구성비는 각각 70~85%, 10~25% 그리고 5% 정도로서 비산회가 대부분을 차지하고 있다.³⁾ 따라서 해마다 막대하게 배출되어 심각한 환경문제를 발생시키고 있는 석탄회의 효율적인 처리에 대한 연구도 당연히 발생량이 가장 많은 비산회에 초점이 맞추어져 왔으며 i) 시멘트 원료, 시멘트 밀크, 아스팔트 filler, 노 반재(road base)등과 같이 비산회를 직접 이용하는 방법, ii) 인공경량골재, 인공모래, 비료, 건식탈황제 등과 같이 비산회를 다른 물질과 혼합, 처리하여 자원화

하는 방법들이 중점적으로 개발되어 왔다.¹⁾ 그러나 이에 비해 비산회로부터 알루미늄과 같은 유가금속을 추출, 회수하는 방안에 대한 연구는 매우 부진한 실정이다. 비산회는 주성분으로 SiO₂가 40~65%, Al₂O₃가 20~30% 그리고 Fe₂O₃가 3~10% 정도 함유되어 있으며 따라서 알루미늄의 2차 자원으로 활용할 수 있는 가치가 높다 이와 관련하여 Clements는 비산회로부터 소규모 단위로 유가금속을 회수하는 것이 기술적으로나 경제적으로 충분히 가능한 것으로 보고한 바도 있다.³⁾

비산회로부터 알루미늄을 회수하는 방법은 소결-침출법 그리고 산 또는 알칼리에 의한 직접 침출법 등 크게 2가지로 나뉜다. 소결-침출법^{3,4)}은 비산회에 CaCO₃ 또는 CaCO₃+Na₂CO₃ 등을 첨가하여 1200°C이상의 고온으로 소결한 후 알칼리 또는 산으로 침출하는 방법이다. 이 방법은 소결과 정에서 3Al₂O₃·2SiO₂의 mullite 구조가 분해되어 알루미늄의 추출이 용이하게 되므로 회수율이 높은 특징이 있다. 그

러나 소결공정에 요구되는 에너지량이 많고 투입되는 CaCO₃ 또는 CaCO₃+Na₂CO₃의 양도 적지않은 단점이 있다. 산 또는 알칼리에 의한 직접 침출법은^{4,7,9} 장치가 간단하고 조업도 저온에서 이루어지므로 에너지 소비가 적은 장점이 있다. 그러나 비산회의 mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂) 구조가 거의 분해되지 않기 때문에 알루미늄의 침출율이 매우 낮으며 8M H₂SO₄로 6시간 침출하였을 때 알루미늄의 회수율은 57% 정도에 불과하였다.⁴

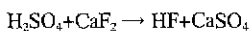
따라서 직접 침출법에 의해 효과적으로 알루미늄을 회수하기 위해서는 mullite 구조의 3Al₂O₃ · 2SiO₂ 규산염을 분해할 필요가 있다.¹⁰ 보통 규산염의 분해제로는 플루오르화물을 사용하는데 1905년에 Gibbs는 황산을 H₂SiF₆과 함께 사용하여 난용성 규산염으로부터 알루미늄등 유가성분을 회수하였다 또한, 고온에서 H₂SO₄에 CaF₂를 첨가하거나¹² 염산에 H₂SiF₆를 첨가하여¹³ 규산염으로부터 알루미늄을 추출하는 연구도 오래 전부터 시도되었다. 이외에 Bremner 등은¹⁰ HCl-H₂SiF₆을 사용하여 anorthosite로부터 알루미늄을 90% 정도 추출하였으며 최근에는村上 遠 등^{14,15}이 HCl-HF를 사용하여 비산회로부터 알루미늄 등의 유가금속 및 SiO₂을 회수하는 파일럿 플랜트 연구를 실시하였다.

본 연구에서는 국내에서 발생하고 있는 비산회로부터 산 침출법에 의해 알루미늄을 회수하는 기초실험을 수행하였다. 규산염을 분해하기 위한 F원으로는 국내에서 조달이 쉽고 가격이 저렴한 CaF₂를 사용하였다. 침출액의 H₂SO₄ 농도, CaF₂의 투입량, 침출시간, 침출온도 등의 침출조건이 알루미늄의 추출에 미치는 영향을 조사하였으며 최종적으로 알루미늄을 회수하기 위한 효과적인 산침출 조건을 도출하였다.

2. H₂SO₄와 CaF₂에 의한 알루미늄의 침출반응

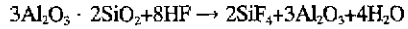
비산회의 알루미늄 추출율을 높이기 위해 H₂SO₄에 F-원으로 CaF₂를 첨가하여 침출하는 경우 발생하는 세부 반응들은 다음과 같다

1) H₂SO₄와 CaF₂의 반응에 의한 HF 생성.

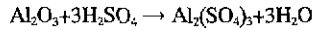


2) HF와 비산회 mullite 성분인 SiO₂의 반응으로 mullite

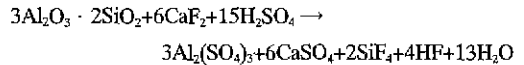
구조 분해 및 SiF₄ 가스생성.



3) Mullite 분해에 의해 분리된 Al₂O₃의 H₂SO₄에 의한 침출.



상기 세부 반응식들을 종합하여 비산회로부터 H₂SO₄와 CaF₂로서 알루미늄을 추출하는 총괄반응식을 나타내면 다음과 같다.



3. 실험

3.1. 시료

본 실험에서는 보령화력발전소에서 발생한 비산회를 시료로 사용하였다. 비산회의 주성분은 SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃로서 함량은 각각 65.4%, 21.1% 및 3.4%였으며 이외 기타 성분들을 포함한 세부 화학조성은 Table 1과 같다.

3.2. 비산회의 특성조사

비산회의 결정상을 조사하기 위해서 타겟으로 CuKα를 사용하여 X-선 회절실험(Rigaku사의 RTP 300)을 하였다. 또한, 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)과 에너지분산분석기(EDX, Energy Dispersive X-ray analysis)를 이용하여 비산회의 형태와 미세구조를 관찰하였으며 정성적인 분석을 하였다. 비산회의 입도분포는 표준체를 사용하여 측정하였다.

3.3. 침출실험

침출실험에는 온도조절이 가능한 가열팬틀과 응축기를 부착한 1L 삼구 플라스크를 사용하였다. 침출액과 비산회의 양은 각각 500 ml와 25 g(광액농도; 5%)으로 일정하게 하였다. 침출액의 H₂SO₄ 농도는 실험전에 조정하였으며 비산회와 CaF₂는 침출액의 온도가 실험 설정온도에 도달한 뒤에 투입하였다. 반응물의 교반속도는 400~450 rpm의 범위였다.

침출실험은 H₂SO₄ 농도, 반응온도, CaF₂의 첨가량, 반응 시간 등을 변수로 수행하였다. H₂SO₄와 CaF₂의 농도는 각

Table 1. Chemical composition of fly ash from Boreong power plant

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO
wt (%)	65.40	21.14	3.42	1.82	1.04	0.96	0.58	0.39	0.30	0.03

각 2.5M~5 M, 0~1 M 범위로 변화시켰으며 반응온도는 90°C와 침출액의 비등점에 근접한 106°C 두 조건으로 실험하였다. 반응은 10시간으로 하였으며 일정시간 간격으로 시료를 채취하고 알루미늄의 농도를 분석하여 시간에 따른 추출율을 산정하였다. 성분분석에는 유도결합플라즈마분석기(ICP, Inductively coupled plasma)를 이용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 비산화의 특성

실험에 사용된 비산화의 입도분포와 이에 따른 알루미늄의 분포는 Fig. 1과 같다. 비산화는 대부분 150 μm의 입자들로 구성되어 있으며 45 μm 이하의 입자들이 70% 정도를 차지하고 있는 것으로 조사되었다. 비산화의 입도분포곡선과 알루미늄의 분포곡선은 유사한 경향을 나타내었으며 알루미늄의 분포가 특정 크기의 입자에 한정되어 있지 않아서 분급에 의한 알루미늄의 농축은 불가능하다.

X선 회절실험의 결과는 Fig. 2와 같다. 그림에 나타난 바와 같이 보령발전소의 비산화는 다른 비산화와 유사하게¹⁷⁾ mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)와 Quartz(SiO₂) 결정으로 구성되어 있다.

Fig. 3는 비산화를 구성하고 있는 입자들의 SEM 사진(A)과 EDX 분석결과(B)를 나타낸 것이다. 입자들은 대부분 구형이었으며 일부는 막대형 또는 불규칙한 형을 나타내었다. 성분분석 결과 a, b, d 입자들은 주로 Si 및 Al로 구성되어 있는 mullite 구조인데 조성에 약간씩 차이가 있다. c 입자는 Si peak가 크게 나타난 것으로 보아 SiO₂ 입자로 판단된다.

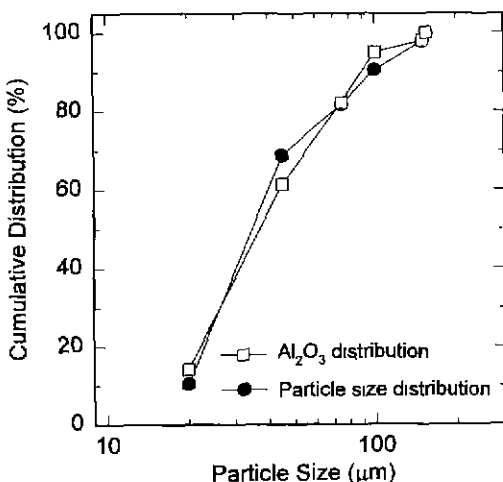


Fig. 1. Particle size and Al₂O₃ distributions of Boreong fly ash.

다. 그리고 a, b, c 입자에는 Fe, Ti, Ca, Cu, Zn 및 Mg 성분이 존재한다. d 입자에는 mullite의 성분인 Si 및 Al 이외의 성분들은 거의 존재하지 않았으며 a와 b 입자에 비하여 Al/Si 비가 높았다. 이러한 결과로부터 본 연구에 사용된 비산화는 입자형태가 Cenosphere이고 일부 glass phase도 존재하는 안정한 알루미늄 실리케이트 화합물임을 알 수 있다.

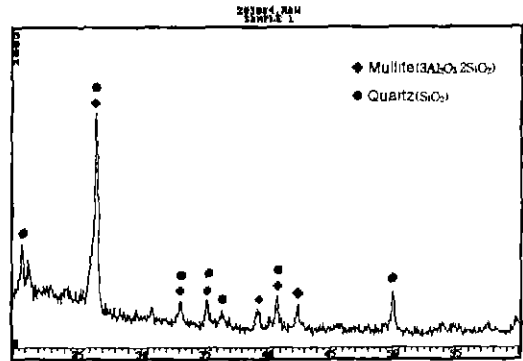
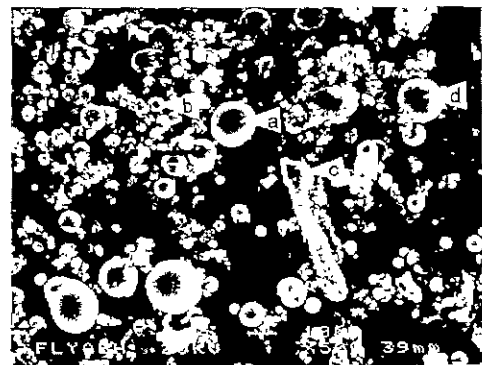
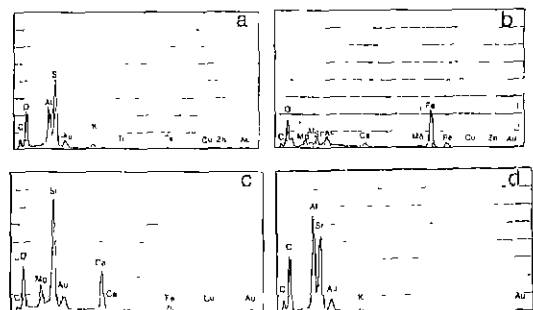


Fig. 2. XRD analysis of Boreong fly ash.



(A)



(B)

Fig. 3. SEM photograph of Boreong fly ash.

4.2. H₂SO₄에 의한 알루미늄의 침출

Fig. 4는 4M H₂SO₄ 용액만으로 90°C와 106°C의 온도에서 알루미늄을 침출한 결과이다. 10시간 침출하였을 때 90°C 및 106°C에서 알루미늄의 추출율은 각각 5.5%, 10%로서 추출율은 두 경우 모두 매우 저조하였다.

Fig. 5는 H₂SO₄ 농도를 변화시키며 106°C에서 알루미늄을 추출한 결과이다. H₂SO₄ 농도 4 M까지는 농도 증가에 따라 알루미늄의 추출율이 증가하였지만 이상의 조건인 5M H₂SO₄ 용액에서는 오히려 추출율이 감소하였다. 이러한 침출특성은 Seeley 등⁴⁾의 연구에서도 유사하게 나타났는데

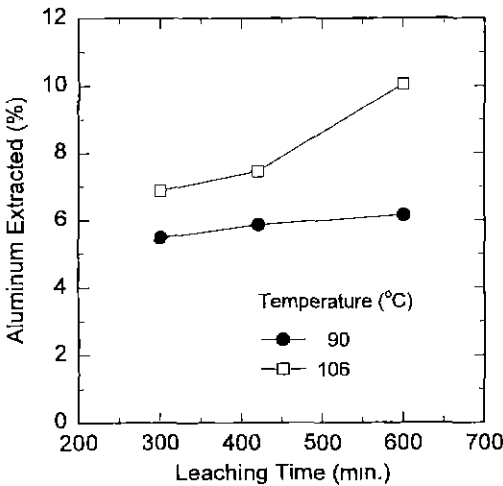


Fig. 4. Effect of reaction temperature on Al extraction by 4.0M H₂SO₄ (Pulp density: 5%).

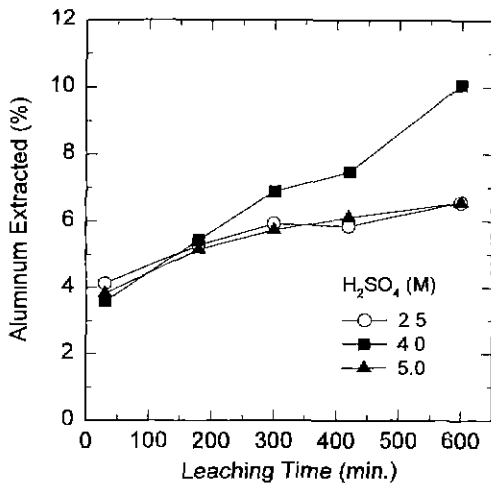


Fig. 5. Effect of H₂SO₄ concentration on Al extraction (Pulp density: 5%, leaching temp.: 106°C).

H₂SO₄의 농도가 어느 한계 이상으로 높아지면 Al₂(SO₄)₃의 용해도가 감소하기 때문으로 추정된다. 결과적으로 H₂SO₄ 단독으로는 비산화를 구성하는 주요 결정인 mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)가 분해되지 않으며 따라서 효과적인 알루미늄의 추출은 곤란한 것으로 확인되었다.

4.3. H₂SO₄과 CaF₂에 의한 알루미늄의 침출

Fig. 6은 CaF₂ 첨가량을 변화시키며 2.5 M과 4 M H₂SO₄ 용액으로 알루미늄을 침출한 결과로서 CaF₂ 첨가에 따라 알루미늄의 추출율이 급격히 증가하는 것을 보여주고 있다. 알루미늄의 추출율은 CaF₂를 첨가하지 않았을 때 약 10% 수준에서 F/Al 몰비로 3.6을 첨가하였을 때에는 97.5%까지 증가하였다. 따라서 CaF₂ 첨가에 따른 비산화 mullite 결정의 분해효과로 효과적인 알루미늄의 추출이 가능함을 알 수 있다. 한편, F/Al 몰비가 mullite의 분해에 필요한 양론적인 수치보다 크게 상회하는 것은 F가 mullite 결정외에 다량으로 존재하는 Quartz(SiO₂)와 반응하여 소모되기 때문으로 해석된다

Fig. 7은 4M H₂SO₄ 용액으로 106°C에서 알루미늄을 침출하였을 때 반응시간에 따른 알루미늄의 추출율을 나타낸 것이다. 반응초기에 추출속도가 매우 빠른 것으로 나타났으며 약 4시간까지 80% 정도의 알루미늄이 추출되었다. 이후 추출속도는 점차 감소하여 약 10시간이 경과한 후에는 더 이상의 추출 효과가 없는 것으로 밝혀졌다.

Fig. 8은 F/Al 몰비=3.6의 CaF₂를 첨가하는 조건하에서 반응온도와 H₂SO₄ 농도의 영향을 실험한 결과이다. 그림에

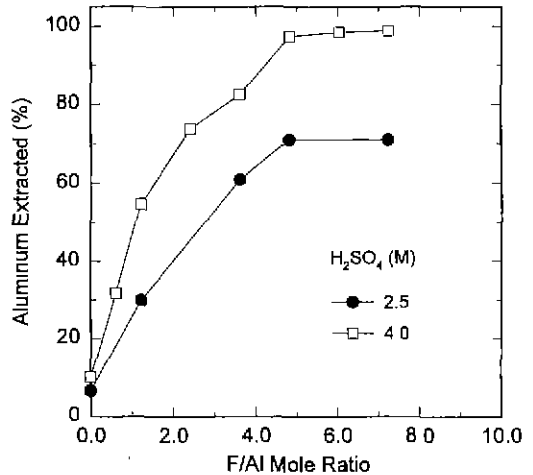


Fig. 6. Effect of CaF₂ concentration on Al extraction by H₂SO₄ and CaF₂ (Pulp density: 5%, leaching temp.: 106°C, leaching time: 600 min.).

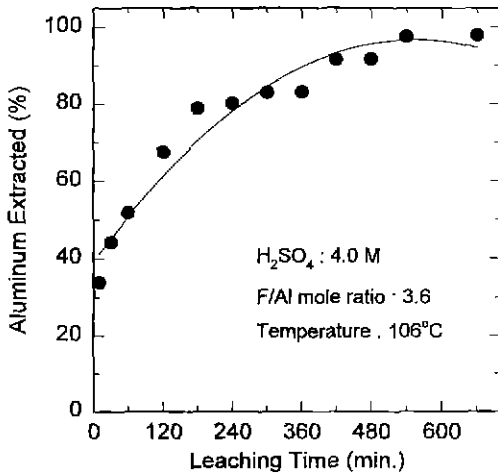


Fig. 7. Effect of reaction time on Al extraction by H₂SO₄ and CaF₂ (Pulp density: 5%).

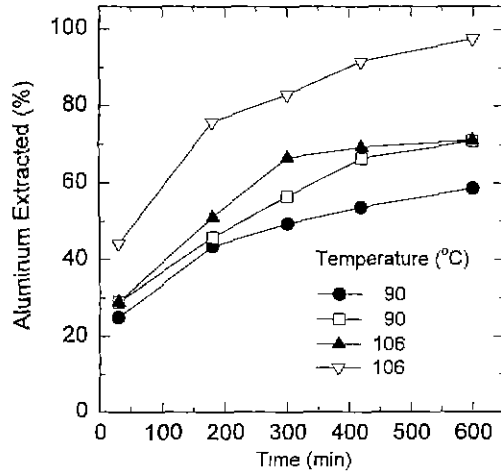


Fig. 8. Effect of reaction temperature and H₂SO₄ concentration on Al extraction by H₂SO₄ and CaF₂ (● ▲; 2.5 M H₂SO₄, 0.5 M CaF₂, □ ▽; 4.0 M H₂SO₄, 0.5 M CaF₂).

서 알 수 있는 바와 같이 CaF₂의 첨가시에도 이 두가지 조건이 여전히 추출율에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 주목되는 것은 반응초기에 90°C, 4 M H₂SO₄ 용액보다 106°C, 2.5 M 용액으로 침출하였을 때 추출속도가 더 빠르게 나타난 것이다. 이 점은 CaF₂와 H₂SO₄의 반응에 의한 HF의 생성속도가 반응온도에 민감하여 온도가 높을수록 크게 빨라지는 특성에 기인한다. HF의 생성속도는 곧 mullite의 분해속도와 직결되므로 이러한 결과로부터 CaF₂의 첨가 시에 반응온도의 영향이 더욱 커짐을 알 수 있다.

본 연구에서는 106°C, 4 M H₂SO₄ 용액에 F/Al 몰비 ≈ 3.6의 CaF₂를 첨가하여 97.5%의 알루미늄을 추출하는데 10시간이 소요되었다. 그러나 HCl-HF를 사용한 村上 達 등의 연구^{14,15)}에서는 유사한 추출율을 달성하는데 5~6 시간만이 소요되었다. 이러한 차이는 HF 생성반응이 200~250°C에서 가장 빠르게 반응한다는¹⁶⁾ 점을 감안할 때, 본 실험의 침출온도 106°C가 CaF₂와 H₂SO₄의 반응에 의해 효과적으로 HF를 생성하기에는 충분히 높지 않기 때문이다.

5. 결 론

국내 보령화력발전소에서 발생하는 비산회로부터 CaF₂ 첨가하여 H₂SO₄ 용액으로 알루미늄을 추출하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1 보령발전소의 비산회는 대부분 -150 μm의 mullite (3Al₂O₃·2SiO₂)와 Quartz(SiO₂) 결정 입자들로 구성되어 있으며 45 μm 이하의 입자들이 70% 정도를 차지

하고 있다. 알루미늄은 입자크기가 작은 비산회에 주로 분포하지만 입도차이에 의한 물리적 방법의 알루미늄 농축은 적합치 않다.

- 2 비산회로부터 CaF₂의 첨가없이 H₂SO₄만으로 알루미늄을 침출하였을 때 최고 추출율은 4 M H₂SO₄, 106°C 조건에서 10%였다.
- 3 H₂SO₄ 용액에 의한 알루미늄의 침출시 CaF₂를 첨가하면 알루미늄의 추출율이 현저히 증가하였다. 광액농도 5%, 침출온도 106°C, 4 M H₂SO₄ 용액에 F/Al 몰비 ≈ 3.6의 CaF₂를 첨가하여 10시간 침출하므로 최고 97.5%의 알루미늄을 추출하였다.
- 4 상기(3)의 침출시간은 침출온도를 높게하여 HF 생성속도를 빠르게 함으로서 단축할 수 있을 것으로 추정된다.

참고문헌

- 1 박경호 "폐석탄회 및 중유회", 자원리사이클링의 실제, 한국자원리사이클학회, 244. 동화기술 (1994).
- 2 오성원: "석탄회 처리현황과 대책". 석탄회 활용 국제 워크숍, 4, 한국전력공사 (1996)
- 3 J.L. Clements: "Recovery of Metals from Coal Fly Ash, Technological Challenge or Uneconomical Dream?", Recycle and Secondary Recovery of Metals, Ed. by P.R. Taylor, H.Y. Sohn and N. Jarrett, International Symposium on Recycle and Secondary Recovery of Metals,

- 754~761, Fort Landerdale, Fla. (1985).
4. F.G. Seeley, R.M. Canon and W.J. McDowell : "Recovery of Resource Materials from Coal Ash", Proceedings of the 5th International Ash Utilization Symposium, METC/SP-79/10, 165-192, U.S. Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center, Morgantown, West Virginia (1979).
 5. R.C. Gabler, Jr., and R.L. Stoll : "Removal of Leachable Metals and Recovery of Alumina from Utility Coal Ash", RI 8721, U.S. Bur. Mines. (1983).
 6. J.A. Eiselo and D.J. Bauer : "Evaluation of Technology for The Recovery of Metallurgical-Grade Aluminum from Coal Ash". RI 8791, U.S. Bur. Mines (1979)
 7. B. Verbann and G.K.E. Louw : "A Mass and Energy Balance Model for the Leaching of Pulverised Fuel Ash in Concentrated Sulphuric Acid", Hydrometallurgy, 21, 311~316 (1989).
 8. A.D. Kelmers, B.Z. Egan, F.G. Seeley, and G.D. Campbell. : "Direct Acid Dissolution of Aluminum and other Metals from Fly Ash", TMS Paper Selection A81-24, presented at the 110th AIME Annual Meeting, Chicargo, Ill., February 22-26 (1981).
 9. Izumi Tsuboi, Shugetami Kasai, Eiichi Kunugita, and Isao Komosawa : "Recovery of Gallium and Vanadium from Coal Fly Ash", Journal of Chemical Engineering of Japan, 24(1), 16~17 (1991).
 10. P.R. Bremmer, J.A. Eisele and D.J. Bauer : "Aluminum Extraction from Anorthosite by Leaching with Hydrochloric Acid and Fluoride", RI 8694, U.S. Bur. Mines (1982).
 11. W.T. Gibbs : "Improvements in the Art of Decomposing Refractory Silicates", British Pat. 23,473, Mar. 9 (1905).
 12. H.B. Bishop : "Aluminum Compound", U.S. Pat. 1,480, 928, Jan 15 (1924).
 13. G. Muth : "Process for Making Aluminum Compounds", U.S. Pat. 1,661,618, Mar. 6 (1928).
 14. 村上 達, 小野田 守 : "石炭灰中の 有 物回收基礎試験(第 3 回)", 研究報告書, 石炭技術研究所, 278~282 (1988).
 15. 村上 達, 小野田 守 : "石炭灰中の 有 物回收基礎試験(第 4 回)", 研究報告書, 石炭技術研究所, 201~208 (1988).
 16. C. Vanleughenaghe, G. Valensi and M. Pourbaix : "Fluorine", Encyclopedia of Chemical Technology, 3th edition, Volume 10, Martin Grayson. 707~715, John Wiley & Sons, New York (1980).
 17. 김문영 등 : "석탄회 광물조성 연구", 과학기술처 (1995).

광 고

本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽 價格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽 價格 : 15,000원
- 학회지 합본집(1996) 價格 : 30,000원
(1992~1994년 까지의 학회지를 합본, 통권 제1호~제10호)
- 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽 價格 : 30,000원
- 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽 價格 : 15,000원
- 자원리사이클링 총서I (1997년 1월) 311쪽 價格 : 18,000원