

## 淨選에 의한 石炭灰中 未燃炭素粉 除去에 관한 研究

\*裊光賢 · 梁政一 · 全鎬錫

韓國資源研究所 資源活用素材研究部

### Removal of Unburned Carbon from Fly Ash by Froth Flotation

\*Kwang-Hyun Bae, Jung-Il Yang and Ho-Suk Cheon

Korea Institute of Geology, Mining & Materials

#### 요 약

석탄회로부터 미연탄소분을 제거하기 위한 처리방법으로 습식부유선별법을 적용하였고 이에 사용된 포수제는 한국자원연구소에서 개발한 "Carbon zero(C.Z)" 서 기초실험 및 Pilot 실험을 하여 미연탄소분 함량이 0.1%, 실수를 72%wt.와 Pilot 실험은 미연탄소분 함량이 0.1%, 실수를 73%wt.을 얻었다

주제어: 석탄회, 미연탄소분, 부유선별, 포수제 카본제로

#### ABSTRACT

The purpose of this study was to develop a process for removal of unburned carbon from fly ash by froth flotation. "Carbon zero (C.Z)" developed by KIGAM, gave the best results, producing cleaned fly ash containing about 0.1% F.C with 72% yield. Based on the results of batch flotation tests, the pilot-scale tests were conducted. The result showed that cleaned fly ash with 0.1% F.C could be recovered by about 73% yield.

Key words: Fly ash, unburned carbon, flotation, collector, carbon zero

#### 1. 서 론

석탄회의 환경적 문제를 해결하고, 폐기되고 있는 석탄회의 재활용을 위한 노력은 세계적 관심사임은 더 이상 언급할 필요가 없다. 따라서 세계적으로 이러한 목적을 달성하기 위하여 각종 기술 및 시설 등이 개발되어 이들을 적용하며, 또한 현재도 끊임없는 기술 개발의 노력을 시도하고 있음을 볼 수 있다.

국내에서도 이미 잘 알려진 바와 같이 석탄발전소들에서 폐기되고 있는 석탄회의 양이 지난 1997년도 기준으로 약 320만톤 정도였으며,<sup>1)</sup> 이중 약 27% 정도만이 재활용되고, 그 나머지는 폐기되고 있는 실정<sup>2)</sup>으로 알려져 있다. 그러나 석탄회의 재활용을 위해서는 미연탄소분의 함량이 3% 이하로 낮추는 것이 무엇보다 중요

하다.<sup>3,3)</sup> 따라서 한국 FLY ASH 시멘트공업(주)는 석탄회의 재활용 촉진을 위하여 석탄회중 미연탄소분을 보다 획기적으로 제거할 수 있는 각종 기술 및 시설 등을 개발하는 중에 있으며, 그 중 석탄회의 미연탄소분 제거를 위한 습식 처리방법을 개발하기 위하여 부선을 통한 정제 석탄회 회수 가능성을 검토하였다.

본 연구에서는 미연탄소분이 없는 정제 석탄회의 부가가치 향상 방안의 하나로서 각종 산업용 충전제로서의 활용 가능성을 검토함으로써, 정제석탄회를 저가 대량으로 사용하는 것을 원칙으로 하되, 일부 정제 석탄회는 소량 다품종의 고부가가치화하여 수익성을 제고하는 방안을 제시하였다.

#### 2. 시료의 특성

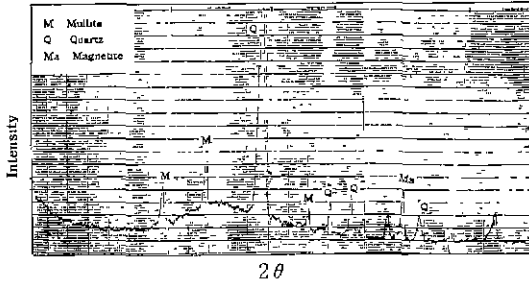
본 연구에서 수행한 실험은 Batch 실험과 Pilot 실험

\* 1999년 7월 24일 접수, 5월 3일 수리

\* E-mail: khbae@kigam.ic.kr

**Table 1.** Proximate analysis and chemical assay of the fly ash sample.(unit : wt %)

Components	Unburned Carbon(% F.C)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Grader(%)	6.8	62.29	24.47	5.14	3.27	1.09	1.21	0.40	1.31	0.04	0.30



**Fig. 1.** XRD pattern of Boryung fly ash.

으로 구분하며, 본 실험을 위하여 사용한 미정제 석탄회 시료는 한국 FLY ASH 시멘트공업(주)가 제공한 미정제 석탄회이며, 특히 Pilot 실험을 위해 약 1.000 kg 정도 공급받아 실험을 수행하였다.

**2.1. 시료 특성**

미정제 석탄회 시료중 미연탄소분 함량을 알아보고져 제공된 석탄회 시료들에 대하여 TGA 분석기를 사용하여 분석하였으며, 석탄회의 화학적 특성을 알아보기 위하여 화학분석을 의뢰하고, 그 결과는 다음 Table 1과 같다.

**2.2. 시료의 광물학적 특성**

각 미정제 석탄회 시료들의 광물학적 특성을 조사하기 위하여 제공된 미정제 석탄회의 XRD 분석을 하여, 그 결과를 다음 Fig. 1에 나타내었다.

일반적으로 석탄을 연소전에 광물학적으로 분석하여 보면, 탄소분외에 주로 석영, 장석, 고령토, 운모, 산화철, 유화철 등으로 구성되어 있으나,<sup>4)</sup> 석탄을 강한 열로 연소 시킨후에는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 대부분 물라이트화 상태이고, 그밖에 석영 및 자철석으로 나타남을 알 수 있다.

**2.3. 시료의 입도분포 특성**

석탄회의 입도구성은 주로 1~100 μm 범위로 나타나 있으나,<sup>5)</sup> 제공된 석탄회 시료의 입도분포 특성을 알아보기 위하여, 실험실용 Tyler standard sieves 중 170 mesh (90 μm), 325 mesh(43 μm) 채와 Rotap Sieve Shaker를 사

**Table 2.** Particle size distribution of the fly ash sample

Size(mesh)	Wt.(%)	L. O 1 (wt.%)	Distribution of unburned carbon(wt.%)
+170	15.1	22.3	51.70
-170+325	12.8	4.3	8.45
-325	72.1	3.6	39.85
Total	100.0	-	100.0

**Table 3.** Size distribution of -325 mesh products classified by air classifier

Condition (r.p.m.)	Product	Wt. (%)	Particle size d <sub>50</sub> (μm)	LOI (wt.%)	Distribution of unburned carbon(wt.%)
15,000	Over Flow	3.6	2.83	4.8	4.77
13,000	"	5.6	4.24	5.3	7.36
11,000	"	4.8	5.57	5.5	7.28
9,000	"	8.0	6.47	5.4	11.92
7,000	"	9.6	7.37	4.1	10.86
5,000	"	13.2	9.43	3.9	14.20
3,000	"	18.7	9.43	3.2	16.51
1,000	"	15.2	15.04	3.1	13.00
1,000	Under Flow	21.3	25.08	2.4	14.10
Total		100.0			100.0

용하여 제공된 시료를 일정량 취하여 사분 실험을 실시하여 그 결과를 다음 Table 2에 기재하였다. 또한 325 mesh 이하 미립산물은 실험실용 건식 Air Classifier의 회전수를 1,000~15,000 rpm의 변화를 주어 각 입단산물로 분류하였고, 그 결과는 다음 Table 3에 기재하였다.

이상과 같이 미정제 석탄회 시료의 입도분포 특성을 보면 170 mesh 이상 약간 굵은 산물의 함유량이 약 15 wt.% 정도로 분포되어 있음을 알 수 있으며, 반면에 325 mesh 이하 미립산물의 함유량은 약 72 wt.% 정도의 분포상태를 나타내고 있다. 각 입단산물의 미연탄소분 함유상태는 입단이 굵을수록 많이 함유되고 있으나, 미립산물(325 mesh 이하)에도 적지 않은 양의 미연탄소분이 함유되어 있음을 알 수 있다.

또한 325 mesh 이하의 미립산물을 가지고 Air Classifier를 사용하여 각 입도별로 분급한 실험결과를 검토하여 보면, 공기분급기의 회전속도를 높이는 경우 입단산물의 입도( $d_{50}$ )가 약 2  $\mu\text{m}$ 까지 작아지지만, 미연탄소분의 함량은 오히려 높아지는 경향을 나타내었다. 따라서 석탄회중에 함유된 미연탄소분은 굵은 입단에 주로 함유되지만, 반면에 아주 미립자 상태로도 수반되고 있음을 알 수 있었다.

### 3. 실험기기 및 방법

본 연구에서 사용한 실험기기는 실험실용 Denver sub-A 형의 Batch 식 부유선별기기를 사용하였으며 Pilot 실험에서는 6구의 셀을 연속적으로 연결하여 최종 6번구에서 부유선별된 최종산물을 정제석탄회로 회수하였다. 이의 산물을 Drum filter에 이송하여 수분을 제거한후 Dryer로 건조하는 공정으로하여 실험을 하였으며, 이의 개략적인 공정도는 Fig. 2와 Pilot실험의 그림은 Fig. 3과 같다.

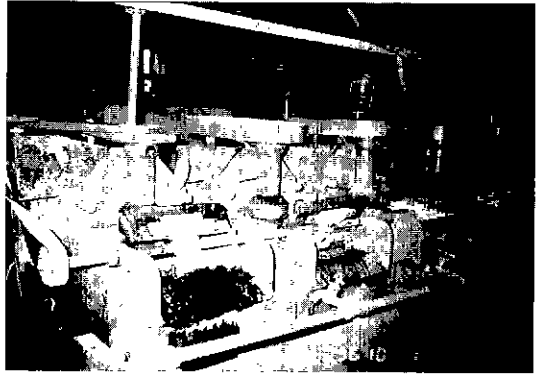


Fig. 3. Pilot-scale flotation cell.

#### 3.1. 실험실용 Batch 부유선별 실험

일반적으로 부유선별의 시료 입단은 석탄회시료 처럼 미립자일 경우 부선하기가 쉽지 않으나, 본 연구에서는 카본제로인 포수제의 개발로 석탄회의 미립자를 일반적인 Denver sub-A형 부유선별기를 사용하여 실험하였다. 실험방법은 부유선별기 셀(cell)에 미정제 석탄회를 장입하고, 물과 시약을 첨가하여 부유선별기를 가동시킨다. 부유선별기 샤프트 하부에 있는 임펠러가 회전하면서 셀내 광액의 교반에 의해 각 물질이 시약과 반응하도록 조건시간을 부여하였다. 부유선별기의 공기유입 밸브를 열면 공기가 임펠러쪽으로 흡입되면서 광액의 기포를 형성시키며, 시약에 포수된 미연탄소분은 기포에 부착하여 수면위로 부유되고, 셀내에 침착된 산물은 정제된 석탄회로서, 이를 탈수-건조후, 정제 석탄회를 회수하였다. 이러한 방법으로 각 시약들의 특성 비교, 광액농도 비교, 시약 첨가량 비교 등의 실험실 실험을 수행하였다.

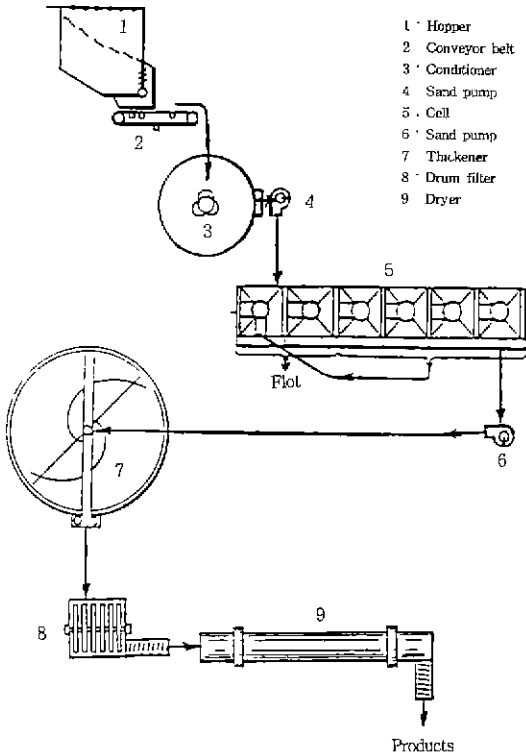


Fig. 2. Flowsheet of pilot-scale flotation process.

#### 3.2. Pilot Scale 부유선별 실험

Pilot 규모 실험은 Fig. 2의 공정과 같이 전체 공정을 자동화하여 습식부선을 이루도록 하였으며 먼저 건조조에서 석탄회와 포수제 시약을 일정량 혼합한 후, 펌프로 이송된 시료를 6개의 부선구내에서 부유선별을 하게 된다. 이때 부유되어 나온 미연탄소분과 침전되어 하부로 나오는 정제 석탄회를 각각 분리하였고, 정제석탄회의 탈수를 위해 침전조에 일단 운반한후, 하부로 모여진 산물을 펌프로 다시 드럼필터에 옮겨서 거의 탈수를 한뒤 최종적으로 건조기에서 완전히 건조된 정제 석탄회를 회수하는 Pilot 규모의 실험을 수행하였다.

### 4. 실험결과 및 고찰

#### 4.1. Batch 부유선별 실험

##### 4.1.1. 포수제 비교실험

본 습식 부유실험에서는 석탄회중 미연탄소분을 부유 제거하기 위하여 일반적으로 비금속 광물 또는 석탄의 부유선별 실험에서 사용하고 있는 시약류중 Armac, Oleate acid, Kerosene 등을 중성광액 조건에서 사용하였으며, 특히 이들과 비교하기 위하여 한국자원연구소에서 특허 출원중인 Carbon zero(C.Z) 시약을 사용하였다.

실험을 위해서 먼저 1 kg 정도의 미정제 석탄회 시료를 부유선별기 cell 내에 장입하고, 광액의 고체농도가 25% 되게 한후, 각 시약류들의 시약량을 3 kg/T 정도로 첨가하되 3회 분할 첨가하도록 하였다. 각 단계별 시약 첨가후 약 3분간 조건 반응후 부유선별기를 가동하여 부유되는 미연탄소분 포말을 제거하였으며, 부유제거된 미연탄소분의 산물과 부유선별기 썰내에 남아있는 정제 석탄회 산물을 각각 탈수·건조시켜, 각 산물을 분석하여 실험 결과를 비교하였다. 이때 실험결과를 다음 Table 4에 기재하였다.

Table 4의 시약류 비교 실험결과에서 보는 바와 같이 Carbon zero(C.Z) 시약은 다른 포수제보다 현저한 미연탄소분 제거 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 차후실험에서는 C.Z만을 사용하였다

##### 4.1.2. C.Z 첨가량 변화실험

실험은 부유선별 실험시 광액의 고체농도를 25% 정도로 하고, 여기에 C.Z 시약의 첨가량을 1 kg/t, 2 kg/t,

Table 4. Flotation results of using various reagents

Reagents	Products	Yield (%wt.)	LOI (wt.%)	Distribution of unburned carbon(wt %)
Armac	Float	13.5	12.5	24.9
	Sink	86.5	5.9	75.1
	Total	100.0		100.0
Kerosene +MIBC	Float	19.5	14.6	41.8
	Sink	80.5	4.9	58.2
	Total	100.0		100.0
Oleate Acid	Float	25.0	20.8	76.8
	Sink	75.0	2.1	23.2
	Total	100.0		100.0
C.Z	Float	27.9	24.1	98.9
	Sink	72.1	0.1	1.1
	Total	100.0		100.0

Float; Unburned Carbon, Sink; Cleaned fly ash

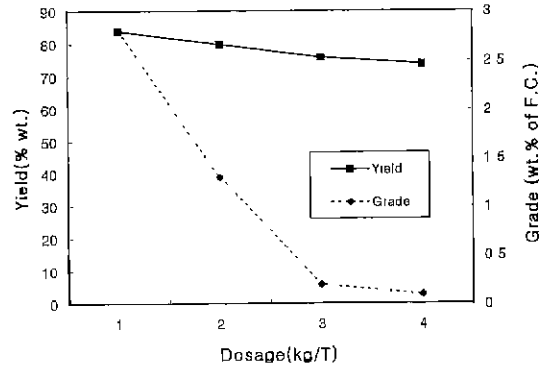


Fig. 4. Effect of the reagent dosages on the batch flotation yield and grade.

3 kg/t 및 4 kg/t으로 각각 증가 시키가면서 석탄회중의 미연탄소분 제거 효과를 검토하였으며, 실험결과는 다음 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이, C.Z 시약량의 첨가량이 약 3 kg/t 정도 증가되면서, 회수된 정제 석탄회 중에 미연탄소분을 거의 모두 제거할 수 있음을 알 수 있다 따라서 실험실 규모 부유선별 실험에서는 C.Z 시약 첨가량을 약 3 kg/t 정도가 최적임을 알 수 있었다.

##### 4.1.3. 광액농도 변화 실험

본 실험은 부유선별시 미정제 석탄회와 물의 혼합 비율에 따라 만들어지는 광액이 고농도 또는 저농도의 조건에 따라 미연탄소분 제거 효율의 변화가 있기 때문에, 이러한 영향을 조사하고자 일정량의 시료를 4개 준비하여 물의 첨가량을 각각 변경시켜 광액의 농도를 10 wt%, 20 wt%, 30 wt% 및 40 wt%로 각각 준비하였

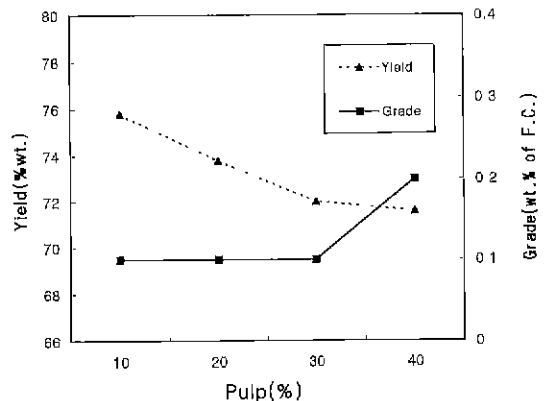


Fig. 5. Results of batch flotation as a function of pulp density.

다. 각각 다른 농도의 4가지 시료에 대하여 각각 부유선별 실험을 실시하되 실험조건은 앞에서 실시한 실험 조건과 동일하게 하여 부유선별 하였고, 부유 제거된 미연탄소분 산물과 침하되어 있는 정제 석탄회 산물을 각각 탈수·건조하여 각 산물들의 중량 측정 및 미연탄소분 함량 분석 등을 수행하고, 그 결과를 다음 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5의 부유선별 광액 농도의 변화에 따른 미연탄소분 제거 효율을 보면 광액의 농도가 10 wt%에서 30 wt%까지는 양호하여, 정제 석탄회에 함유된 미연탄소분이 거의 함유되지 않고 있으나, 광액 농도가 40 wt% 이상 되면서 정제 석탄회에 함유된 미연탄소분 함유량이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 따라서 부유선별 광액 교체농도는 30 wt% 정도로 하는 것이 타당할 것으로 본다.

4.1.4 부유선별 시간 변화 실험

본 실험은 부유선별기의 셀(cell)내에 담겨져 있는 광액중에 C.Z 시약으로 포수된 미연탄소분이 광액중에 발생된 기포중에 부착되어 광액의 표면으로 부유될 때, 이를 시간별로 제거하여 각 시간별 부유산물의 특성을 파악하며, 이때 적절한 부유선별시간을 아울러 파악할 수 있었다. 부유되는 미연탄소분은 30초, 60초, 90초, 120초, 150초, 180초로 각 단위 시간별로 회수제거 하였으며, 마지막 부유선별기 셀내에 담겨진 마지막 산물이 정제 석탄회 산물로 정하였으며, 7가지 각 시료를 탈수·건조·분석하여 그 결과를 다음 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6의 부유선별 시간별 변화 실험결과에 의하면, 1 kg 정도의 시료를 사용한 실험실 규모 부유선별 시간은 약 3분 정도이면 거의 미연탄소분이 부유 제거됨을

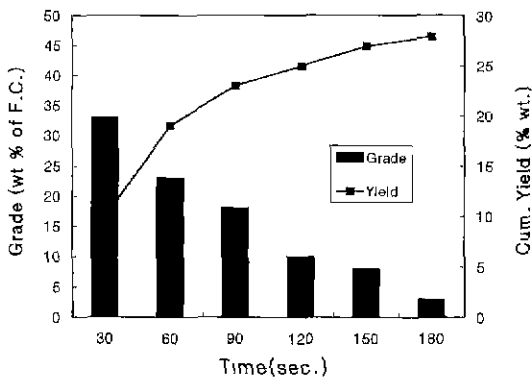


Fig. 6. Results of batch flotation as a function of floating period of unburned carbon.

알 수 있다. 구체적으로 조사하여 보면 제일 처음 회수되는 미연탄소분의 품위는 약 30% FC 이상 되는 산물이 부유되다가 마지막 부유되는 산물의 미연탄소분은 극히 적음을 알 수 있다. 이러한 부유 특성은 부유초기에는 미연탄소분이 부유하고 차츰 부유시간이 경과함에 따라 미연탄소분과 석탄회가 결합되어 있는 입자들까지도 부유시키는 현상으로 보아 본 실험에서 사용한 C.Z 시약의 강력한 포수능력을 나타내는 결과로 볼 수 있다.

이상과 같이 석탄회 시료를 가지고 실험실 규모의 습식 부유선별 실험을 수행하여 미정제 석탄회중의 미연탄소분을 효과적으로 회수제거할 수 있는 적정 조건들을 규명하였다.

4.1.5. 최적 Batch 부유선별 실험

앞의 여러 가지 기초적인 최적조건에 따라 C.Z 첨가량 3 kg/t, 광액농도 30 wt% 및 부유 시간은 3분으로 정하여 실험하여 얻은 산물의 입도 분포를 다음 Table 5에 기재하였다.

Table 5에서 보듯이 -325 mesh의 산물이 74.7 wt.%로 미립의 산물이 대부분을 차지하고 있었으며, 미연탄소분 함량도 0.08 wt.% FC로 양호하게 미연탄소분이 제거된 것을 알 수 있었다. 이는 Table 2의 -325 mesh 산물의 72.1 wt.%와 거의 비슷하게 나타난 결과로 볼 때 미립의 미연탄소분을 제거하는데는 보다 효과적인 포수제라고 할 수 있다. 또한 +170 mesh의 산물도 정제 전의 중량 15.1 wt.% 보다는 크게 감소될 것으로 예측되었으나, 본 실험을 위해 제공받은 시료의 특성상 미연탄소분이 고르게 입단에 함유된 것으로 사료된다.

2. Pilot 규모 부유 선별실험

본 실험은 앞에서 수행한 실험실 규모 부유선별실험 결과를 근거로 하여, 앞의 Fig. 2와 같은 처리공정에 따라 각 Pilot 규모 시설들을 배치하고, 부유선별실험을 실시하였으며 그때의 미정제 석탄회의 처리규모는 시간당 약 200 kg 정도였다. 최종적으로 회수한 정제 석탄

Table 5. Particle size distribution of cleaned fly ash products

Sample	Size (mesh)	Wt. (%)	LOI (wt.%)	Distribution of unburned carbon(wt.%)
Products	+170	14.4	0.2	29.0
	-170+325	10.9	0.1	10.9
	-325	74.7	0.08	60.1
Total		100.0		100.0

**Table 6.** Results of pilot scale flotation

Product	Yield (% wt.)	LOI (wt %)	Distribution of unburned carbon (wt % of F.C)	Remarks
Float	27.5	23.6	99.3	C.Z dosage; 3 kg/T
Sink	72.5	0.06	0.7	30% solid
Total	100.0		100.0	

Float; unburned carbonSink; cleaned fly ash

**Table 7.** Particle size distribution of the cleaned fly ash

Size(mesh)	Wt (%)	LOI (wt.%)	Distribution of unburned carbon(wt.%)
+170	15.4	0.1	24.6
-170 +325	9.9	0.1	15.8
-325	74.7	0.05	59.6
Total	100.0		100.0

회 산물과 미연탄소분 산물을 각각 품위 분석 및 입도 분포 특성을 측정하였으며, 회수된 정제 석탄회 산물은 다시 한국 FLY ASH 시멘트공업(주)에 송부하여 용도에 따른 물성을 검토하도록 하였다. Pilot 규모 부유선별 실험 결과는 다음 Table 6에 기재하였으며, 정제 석탄회의 입도분포 결과는 다음 Table 7에 기재하였다.

Table 6과 Table 7의 Pilot 규모 부유선별 처리된 결과를 보면, 앞의 실험실 Batch 실험 결과와 유사한 석탄회중 미연탄소분 제거 효과를 나타내고 있다.

**5. 결 론**

1. 본 연구에 제공된 석탄회 시료는 미연탄소분 함유량 LOI는 약 6.8% 정도이며, 화학 조성은 SiO<sub>2</sub> 62%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5% 정도이다.
2. 미정제 석탄회 시료의 광물학적 특성은 대부분 물라이트, 석영, 자철광으로 구성되어 있으며, 석탄

회 입자의 입도분포 특성은 170 mesh 크기 이상 입단은 약 15%wt.,-325 mesh 크기 이하 미분산물은 약 72%wt. 정도이다. 특히 325 mesh 이하 미분산물중 10µm 이상 산물이 약 40%wt. 정도이고, 5µm 이하 입단 산물은 약 9%wt. 정도 함유되어 있음을 확인 하였다.

3. 석탄회중 미연탄소분의 제거를 위하여 습식부유선별을 적용하였으며, 실험실 습식 부유선별 실험중 최적조건은 한국자원연구소가 개발한 부유선별 시약인 Carbon Zero(C.Z)의 사용이 효과적이었으며, 부유선별시 팽액의 농도는 30 wt% 정도가 효과적이었다. 이때 C.Z 첨가량은 약 3 kg/t 정도였다.
4. 실험실 부유선별 실험의 최적조건을 근거로하여, Conditioner-Flotator-Thickner-Filter로 구성되어 있는 Pilot 규모 부유선별 실험시설로 석탄회 시료를 시간당 약 200 kg 정도의 처리규모로 처리한 결과, 정제 석탄회 생산율은 약 73%wt 정도이며, 이 정제 산물의 LOI는 약 0.1% 정도이었다.정제산물의 입도분포 특성은 170 mesh 이상 산물은 약 15% wt., 325 mesh 이하 산물은 약 75%wt. 정도임을 확인하였다.

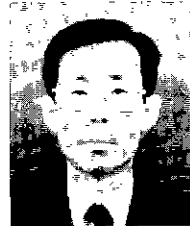
**참고문헌**

1. 이종훈 : “석탄회 이용가치와 재활용 기술” 한국전력공사, pp. 91-93 (1994)
2. 노갑수, 문광순, 최광호 : “Fly Ash에서 미연탄소분의 제거방법”, 석탄회 활용 국제 워크샵, 한국전력공사, pp. 63-84 (1996).
3. 조희찬, 김제관, 이종복, 박운영 : “석탄회중 미연탄소 저감기술”, pp. 125-153 (1997)
4. 박병욱 : “정제 Fly Ash 기술 세미나” 한국 Fly Ash 시멘트공업(주), p 37 (1994).
5. 임남용 : “석탄회(Fly Ash)의 산업용용 타당성 검토” 중앙대학교 건설산업기술 연구소, pp. 26-27 (1995).



**배 광 현**

- 1983년 상지대학교 자원공학과 공학사
- 1985년 인하대학교 자원공학과 공학 석사
- 1994년 인하대학교 자원공학과 공학 박사
- 현재 한국자원연구소 활용연구부 선임 연구원



**양 정 일**

- 1972년 한양대학교 광산공학과 공학사
- 1974년 한양대학교 대학원 광산공학과 공학석사
- 1981년 영국 Leeds 대학 대학원 광산공학과 Post gradate diploma
- 현재 한국자원연구소 활용연구부 책임 연구원