

컬럼 부선에 의한 석탄회로부터 미연탄소 제거에 관한 연구

길준호[†] · 최정완 · 노갑수 · 하백현*

쌍용중앙연구소

*한양대학교 응용화학공학부

(1999년 1월 15일 접수, 1999년 5월 28일 채택)

Study on Removal of Unburned Carbon from Fly Ash by Column Flotation

Jun-Ho Kil[†], Jeong-Wan Choi, Kab-Su Noh and Baik-Hyon Ha*

Ssangyong Research Center, Yuseong, Taejeon 305-345, Korea

*School of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received 15 January 1999; accepted 28 May 1999)

요 약

본 연구에서는 국내 석탄회의 재활용을 목적으로 석탄회 중 미연 탄소분을 분리 제거하는 방법으로서, 탄소분과 회분의 표면화학 특성 차이를 이용하여 분리하는 방법인 부선법에 의한 미연탄소 분리특성 및 분리효율에 미치는 영향인자들에 대해 검토하였다. 먼저 석탄회의 종류별 분리특성을 조사하였고, 강알칼리성 석탄회의 분리효율을 향상시키기 위해 광액 pH의 조정, 계면활성제 첨가 및 동유 투입량을 변화시켜 부선 실험을 행하였다. 그 결과 pH 7의 중성영역에서 탄소분 분리효율이 가장 높은 것을 알 수 있었고, 적정량의 계면활성제 첨가는 분리효율 향상에 효과적인 것을 발견할 수 있었다. 또한 본 부선 실험에 사용한 컬럼 부선법으로 pH조정 및 적정량의 계면활성제 첨가 등에 의한 적정 부선 조건에서 미연탄소 함량 2% 이하, 수율 80% 이상의 정제회를 얻을 수 있었고, 따라서 부선 정제된 석탄회의 재활용이 가능할 것으로 사료된다.

Abstract – In this study, as a removal method of unburned carbon from fly ash for the purpose of recycling, the characteristics of separation and the effect parameters on separate efficiency were investigated by the flotation method, making use of the difference between the surface chemistry of carbon and that of ash. The separation characteristics were investigated according to fly ash type, and then the flotation experiments were done to increase the separation efficiency by the pH adjustment of pulp, the addition of surfactant and the change of kerosene amount. As a result, the separation efficiency was highest at neutral region, pH 7 and the addition of moderate amount of surfactant to kerosene was so effective to increase it. Moreover, the column flotation method produced the refined fly ash containing unburned carbon contents under 2% and yield over 80% at the optimum flotation condition made by a pH adjustment, the addition of moderate amount of surfactant etc. Therefore, it is expected that the recycling of the refined fly ash is possible.

Key words: Column Flotation, Fly Ash, Removal of Unburned Carbon, Separation Characteristics

1. 서 론

화석 연료 중 석탄은 전세계의 매장 자원 중 가장 장기간 채굴이 가능하고, 넓은 지역에 분포하고 있는 연료 자원으로서, 안정적으로 공급할 수 있는 특징으로 인해 석탄을 사용하는 발전량은 그 비중이 세계적으로 높아져 가고 있으며 우리 나라에서도 유연탄 발전이 전체 발전량의 30%를 차지하고 있다[1]. 이에 따라 국내에서도 유연탄 보일러에서 부생되는 석탄회(fly ash)의 처리 문제가 발생되고 있으며, 그 처리비용도 매년 증가 추세에 있어 재활용 방안의 확립이 절실히 요구되는 시점이라고 말할 수 있다. 이와 같이 화력발전소 및 기타 석탄 이용에 의해 대량으로 발생하는 석탄회의 재활용을 위해서

는 콘크리트 혼화재 및 시멘트 원료 등에서의 대량 사용 촉진을 필요로 하는 한편[2], 적극적으로 부가가치를 부여하는 고기능성 소재로서 활용하는 새로운 분야의 개발이 요구된다[3, 4]. 지금까지 석탄회를 대량으로 재활용하고 고부가가치화할 수 있는 분야 중 하나는 콘크리트 혼화재로서 사용하는 것이다. 그러나 이를 위해서는 석탄회의 조성을 여러 가지 처리법을 이용하여 조절할 필요가 있으며, 가장 중요한 것은 석탄회 중에 보통 수%-10% 정도 혼재되어 있는 미연탄소분을 제거하는 것이 급선무이다. 탄소분은 연소하면 완전제거가 가능하지만, 그 전 단계에서 물리적 선별법으로 가능한 낮추는 것이 경제적이다 할 수 있다.

소수성(hydrophobic)의 탄소분을 오일 및 기포에 의해 부착시켜 친수성(hydrophilic)의 무기성분으로부터 분리하는 부선법 및 오일 응집법은 석탄의 탈회법으로서 광범위하게 이용, 연구가 진행되어 석탄의

[†]E-mail : JHKIL@ssrc.ssy.co.kr

회수율 및 품질을 향상시킬 수 있음이 발견되고 있다[5, 6]. 그러나 석탄회로부터 미연탄소분을 제거하는 방법은 석탄의 탈회법과는 몇 가지 점에서 차이가 있는데[7], 첫째 석탄의 탈회에는 대개의 경우 탄분의 혼입률이 50% 정도로 많은데 비해 석탄회에는 무기성분의 비율이 압도적으로 많고, 둘째 석탄회 중의 미연탄소는 연소과정에서 잔유물로 있기 때문에 그 표면은 강하게 산화되어 있을 가능성이 크며, 셋째 석탄 중의 회분은 무기성분의 용출물이 석탄으로부터의 회분 제거에 미치는 영향이 작지만, 석탄회의 무기성분은 석탄 중의 회분이 용출하여 유리상으로 되고 석탄의 연소시 투입되는 소석회가 조성으로 들어가기 때문에 금속이온이 용출하기 쉬워 물에 현탁하면 강한 알칼리성을 띄게 된다는 점이다. 이러한 특성 차이로 미연탄소분의 함유율이 낮고 그 소수성이 약한 석탄회에서는 오일 응집법으로는 탄소분의 큰 응집체를 만드는 것이 어려울 것으로 생각된다. 또한 석탄의 탈회에서는 석탄분을 가능한 고품위로 회수하는 것을 주목적으로 하고 있는데 반해서, 석탄회에서는 미연탄소분을 제거하여 가능한 고품위의 무기성분을 회수하는 것을 목적으로 하고 있다.

따라서 본 연구에서는 오일로 탄소분 표면의 소수성을 보다 강하게 하고 탄소분을 기포에 부착시켜 부유하는 부선법을 이용하여 석탄회의 미연탄소 분리특성을 살펴보았다. 그리고 분리성능에 미치는 영향 인자들을 파악하기 위해 석탄회 종류별 분리특성, 기포제 및 포수제의 영향, 계면활성제의 영향, pH의 영향에 대해서 조사하였으며, 아울러 부선 분리한 정제 석탄회의 입도 변화 및 입도 구간별 미연탄소 함량변화 특성 등을 검토하여 부선에 의한 정제 석탄회의 재활용을 위한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

2-1-1. 시료

실험에 사용한 석탄회 시료는 국내의 A, B, C 화력 발전소에서 발생한 특성이 서로 다른 3종의 석탄회를 사용하였으며, 동일 시료의 경우도 시료 위치별 산포를 줄이기 위해 믹서로 사전에 충분히 혼합한 후 부선 실험에 사용하였다. Table 1에 실험에 사용한 각 석탄회 시료의 화학 조성, 미연탄소 함량, 평균입경, pH 분석치를 나타내었다. 화학조성은 Philips사의 X-Ray Fluorescence로 분석하였고, 미연탄소분 함량은 KSL 5405에 규정된 분석 방법에 따라 강열감량(LOI)으로 하였으며, 입도분포는 Mastersizer(MALVERN PowerMate SX/16i)로 분석하였다.

2-1-2. 시약

Table 2에 부선 실험에 사용한 시약의 종류 및 각 시약의 주성분을 나타내었다. 기포제로는 시중에 시판되고 있는 MIBC(Methyl Isobutyl Carbinol: Sigma Chemical Co.), DOW200(polygly+alkylethers: Dow Chemical Co.), DOW1063(polypropylene glycol ethers: Dow Chemical Co.)의 3종을 사용하였고, 포수제는 석유 탄화수소계 화합물인 등유를 사용하였다. 그리고 광액의 pH 조절을 위한 조절제로는 황산(H_2SO_4)을 사용하였으며, 계면활성제로는 역시 시중에 시판되고 있는 HLB가 4.3의 Span-80(sorbitan mono-oleate: Atlas Powder Co.)과 HLB가 15.0의 Tween-80(poloxethylene-sorbitan mono-oleate: Atlas Powder

Table 2. Reagents used at flotation experiments

Classification	Reagents	Main component
Frother	MIBC	Methyl isobutyl carbinol
	DOW200	Polyglycol + Alkylethers
	DOW1063	Polypropylene glycol ethers
Collector	Kerosene	Hydrocarbons complex(oil)
pH regulator	Sulfuric acid	
Surfactant	Span-80(HLB: 4.3)	Sorbitan mono-oleate
	Tween-80(HLB: 15.0)	Poltoxyethylene-sorbitan mono-oleate

Co.)을 HBL가 8.5가 되도록 일정비를 혼합하여 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 부선 실험에 사용한 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 실험장치는 크게 교반조, 부선기, 기포발생기로 구성하였으며, 본 실험에 사용한 부선기는 임펠러 회전방식의 기계식 부선기에 비해 미세기로 발생특성이 우수하고 대형화 및 대용량화가 용이하며 설치비 및 운전비 절감의 장점을 지닌 것으로 알려진[8-11] 컬럼형 부선기로 직경 10 cm, 높이 200 cm 크기로 아크릴로 제작하였다. 석탄회에 중류수를 가해 일정한 광액(pulp) 농도로 조정하고 pH 조절을 위해 일정량의 황산을 첨가하여 stirrer type의 슬러리 믹서에서 400 rpm으로 약 5분간 교반한 후, 배출 펌프의 속도를 조정하여 일정량의 슬러리를 조정기에 유입시키고 계면활성제와 등유 에멀전을 투입시

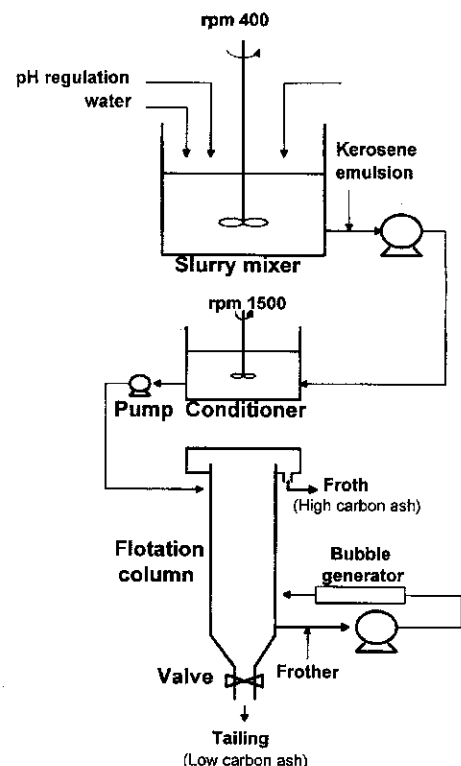


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Characteristics of fly ashes used at experiments

Fly ash	Chemical composition(%)										Ave. dia (D_{50} , μm)	pH
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	LOI		
NO1	50.2	28.4	6.0	1.7	0.7	1.3	0.8	0.7	0.6	9.2	21	6.7
NO2	46.2	27.4	5.4	8.0	1.4	1.4	1.1	0.2	0.6	8.4	32	12.6
NO3	54.9	27.6	5.5	1.7	1.4	1.3	0.1	0.3	0.7	5.9	26	7.5

켜 1,500 rpm으로 교반하면서 슬러리 펌프로 부선이 상부로 유입시켜 부선을 행하였다. 한편 부선기 하부에서는 펌프로 일정량의 광액을 흡기 형태의 기포 발생기로 순환시키면서 기포를 부선기 내부로 유입시켰다. 이때 포수제로 사용한 등유는 통상의 조건에서는 기포발생기 전단에서 순환되는 광액에 투입하였고, 특별한 경우에는 소정량의 계면활성제를 등유에 용해하여 등유 에멀전 상태로 micro-injector를 이용하여 광액에 투입한 후 조정기에서 충분히 교반하여 사용하였다. 통상의 실험조건에서는 석탄회의 공급속도를 20 kg/hr로 하고, 광액농도는 20%로 하였으며, 기포발생기의 공기 유입속도는 6 l/min으로 조정하여 부선 실험을 수행하였다. 조건별 부선 실험을 행한 후 상부로 부유하여 배출되는 부유물(froth)과 하부로 침하하여 배출되는 침하물(tailing)을 각각 전량 포집하여 105 °C에서 건조 후 다음의 방법으로 분석하였다. 이때 수율은 부선기 하부에 설치한 밸브로 조절하였다. 먼저 미연탄소분 함량은 KSL 5405에 규정된 방법에 따라 750±50 °C에서 1시간 동안 전기로에서 가열한 후 무게감량분(LOI)으로 하여 각 조건별 분리특성을 비교하였다. 분리 특성치로 한 assay(%)는 부유물, 침하물 각각에 대하여 미연탄소분 함량(%), 애쉬분 함량(%)으로 한 것이고, recovery(%)는 공급된 석탄회 중 미연탄소분, 애쉬분이 각각 부유물, 침하물로 분리된 비율을 나타낸 것으로 다음과 같이 정의하였다. 부유물 회수율은 식 (1), (2)의 방법으로 계산하였으며, 침하물도 부유물과 동일한 방법으로 계산하였다.

$$\text{Recovery(froth carbon)}(\%) = \frac{\text{froth weight}(\%) \times \text{froth carbon}(\%)}{\text{feed weight}(\%) \times \text{feed carbon}(\%)} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Recovery(froth ash)}(\%) = \frac{\text{froth weight}(\%) \times \text{froth ash}(\%)}{\text{feed weight}(\%) \times \text{feed ash}(\%)} \times 100 \quad (2)$$

한편 수율은 식 (3)으로 계산하여 구하였다.

$$\text{Yield}(\%) = \frac{\text{tailing weight}(\%)}{\text{feed weight}(\%)} \times 100 \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 기포제 종류별 미연탄소 분리특성

기포제로 사용한 MIBC, DOW200, DOW1063의 상호 분리특성을 비교하기 위해 NO3 석탄회를 사용하여 석탄회 공급속도 30 kg/h, 광액농도 20%, 기포발생속도 6 l/min, 기포제 투입량 0.6 l/T-fa, 등유 투입량 0.6 l/T-fa의 동일조건에서 부선 실험을 하였다. 각 기포제 종류별 분리특성을 Table 3에 나타내었다. 미연탄소에 대한 선택성 및 제거율이 가장 높은 기포제로는 표면이 산화된 탄소분을 부선시키는데 효과적인 DOW1063이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 따라서 기포제로는 DOW1063을 선정하여 일련의 부선 실험을 행하였다.

3-2. 석탄회 공급속도 변화에 따른 분리특성

석탄회 공급속도 변화에 따른 미연탄소의 분리특성 변화를 알아보기 위해 NO3 석탄회를 이용하여 공급속도를 각각 20, 30, 40 kg/h로 변화시키고, 광액농도 20%, 기포발생속도 6 l/min, 기포제 투입량 0.6 l/T-fa, 등유 투입량 0.6 l/T-fa의 동일조건에서 부선 실험을 하였다. 각 투입량별 분리특성을 Table 4에 나타내었다. 공급속도가 증가함에 따라 체류시간 감소에 따른 등유와 미연탄소분과의 접촉확률 감소로 미연탄소 분리효율이 저하되는 경향으로 나타났으나, 실험범위로 한 공급속도 40 kg/h에서도 부선 후 분리된 침하물의 미연탄소분 함량이 3% 이하로 낮아지는 결과를 얻을 수 있었다.

3-3. 석탄회 종류별 등유 투입량 변화의 영향

Table 3. The separation characteristics of the carbon according to frother type

Frother	Product	Wt(%)	Assay(%)		Recovery(%)	
			Carbon	Ash	Carbon	Ash
MIBC	Froth	21.2	14.5	85.5	51.3	19.3
	Tailing	78.8	3.7	96.3	48.7	80.7
	Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
DOW200	Froth	16.9	18.8	81.2	55.2	14.6
	Tailing	83.1	3.1	96.9	44.8	85.4
	Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
DOW1063	Froth	17.3	23.2	76.8	68.0	14.1
	Tailing	82.7	2.2	97.8	32.0	85.9
	Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Table 4. The separation characteristics of the carbon according to feed rate

Feed rate (kg/h)	Product	Wt(%)	Assay(%)		Recovery(%)	
			Carbon	Ash	Carbon	Ash
20	Froth	19.7	24.3	75.7	85.6	15.8
	Tailing	80.3	1.0	99.0	14.4	84.2
	Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
30	Froth	17.3	23.2	76.8	68.8	14.1
	Tailing	82.7	2.2	97.8	31.2	85.9
	Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
40	Froth	20.8	16.9	83.1	68.8	18.3
	Tailing	79.2	2.8	97.2	31.2	81.7
	Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

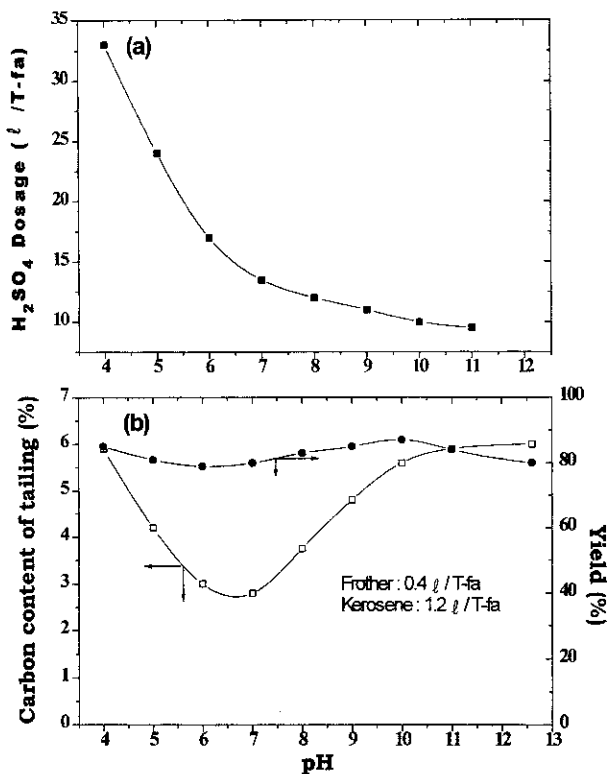
각각 미연탄소 함량 및 pH가 상이한 NO1, NO2 석탄회에 대해 등유 투입량 변화에 따른 미연탄소 분리특성을 살펴보기 위해 석탄회 공급속도 20 kg/h, 기포제 투입량 0.6 l/T-fa의 동일조건에서 등유 투입량을 각각 0.6, 2.4, 4.8 l/T-fa로 변화시켜 부선 실험을 하였다. Table 5는 각 석탄회의 등유 함량별 부선 후의 부유물, 침하물의 특성변화를 나타낸 것이다. 먼저 등유 투입량 증가에 따른 분리 특성을 살펴보면, NO1, NO2 석탄회 모두 투입량이 증가할수록 미연탄소분에 대한 선택성이 향상되어[7] 분리 제거율이 향상되는 것으로 나타났으나, 동일 등유 투입량 조건에서 비교해 보면 두 종의 석탄회간에는 분리효율에 상당한 차이가 나는 것을 알 수 있다. pH 6.7의 NO1 석탄회의 경우 부선 전 미연탄소분 함량이 9.2%로 NO2 석탄회의 8.4%에 비해 높음에도 불구하고 0.6 l/T-fa의 소량의 등유 투입시에도 부선 후 침하물의 미연탄소 함량이 1% 이하로 분리효율이 상당히 좋은 반면, NO2 석탄회의 경우는 4.8 l/T-fa의 다량의 등유 투입시에도 침하물의 미연탄소 함량이 4.5%로 NO1 석탄회와 비교하여 분리효율이 상당히 저하되는 것으로 나타났다. 동일 부선 실험 조건에서 사용한 두 종의 석탄회간 분리효율에 상당한 차이가 나는 원인으로는 화학조성, 성장 및 입도 특성 차이 등의 영향도 있을 수 있겠으나, pH를 비교해 보면 NO1 석탄회는 pH가 6.7로 중성에 가까운 반면, NO2 석탄회는 pH 12.6으로 강알칼리성을 띄고 있음을 알 수 있다.

3-4. 광액 pH의 영향

광액의 pH가 미연탄소 분리특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 강알칼리성을 띄고 있는 NO2 석탄회를 이용하여 등유 투입량을 1.2 l/T-fa로 일정하게 하고 황산을 소정량씩 첨가하여 pH를 조정후 부선 실험을 행하였다. Fig. 2(a)는 소정의 부선 pH를 얻기 위해 첨가한 황산의 양을 나타낸 것이고, Fig. 2(b)는 pH를 변화시켜 부선을 행한 경우의 침하물의 미연탄소 함량 및 수율을 나타낸 것이다. 황산을 가하지 않은 경우 광액 pH는 12.6으로 강알칼리성을 띄고 이때 부선한

Table 5. The separation characteristics of the carbon with increasing amount of kerosene(without pH adjustment)

Sample	Feed			Product	Wt (%)	Assay(%)		Recovery(%)	
	LOI (%)	pH	Kerosene (l/T-fa)			Carbon	Ash	Carbon	Ash
NO1	9.2	6.7	0.6	Froth	22.8	38.6	61.4	95.3	15.4
				Tailing	77.2	0.6	99.4	4.7	84.6
				Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
			2.4	Froth	20.9	43.1	56.9	96.7	13.1
				Tailing	79.1	0.4	99.6	3.3	86.9
				Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
			4.8	Froth	20.5	43.9	56.1	98.2	12.7
				Tailing	79.5	0.2	99.8	1.8	87.3
				Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	8.4	12.6	0.6	Froth	20.8	17.5	82.5	43.4	18.7
				Tailing	79.2	6.0	94.0	56.6	81.3
				Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
			2.4	Froth	20.2	22.3	77.7	52.8	17.2
				Tailing	79.8	5.1	94.5	47.2	82.8
				Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
			4.8	Froth	20.4	24.3	75.7	58.3	16.9
				Tailing	79.6	4.5	95.5	41.7	83.1
				Calc. head	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

**Fig. 2. (a) Addition of H_2SO_4 required for adjustment of pulp pH. (b) Effect of pH on removal of carbon from fly ash by flotation.**

침하물의 미연탄소 함량은 5.9%이었지만, 황산을 가하여 pH를 낮추면 침하물의 미연탄소 함량이 pH 7까지는 점점 감소하다가 그 이하로 하면 오히려 미연탄소 함량이 다시 증가하였다. pH 조건별 부선 결과에서 나타난 바와 같이 강알칼리성에서 미연탄소 분리 효율이 저조한 원인은 NO2 석탄회처럼 강알칼리성으로 특히 CaO 함량이 많은 경우 이온 상태로 광액에 용출한 Ca^{2+} 가 Ca 수화물 착체 $[Ca(OH)]^+$ 를

생성하여 석영 등 회분입자와 등유 유적과의 쌍방의 가교작용을 함으로써 [13-15], 미연탄소에만 흡착해야 할 등유가 회분입자와도 흡착되어 소비됨으로써 상대적으로 미연탄소의 선택성을 방해하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 탄소분 입자의 등유 유적과의 친화성은 중성 pH에서나 알칼리성 pH에서 거의 차이가 없으나, 무기성분 입자의 등유 유적과의 친화성은 중성에서보다 알칼리성에서 현저히 높다 [7]. 그러나 부선시 포수제인 등유 첨가량이 작기 때문에 소수성인 탄소분 표면으로의 등유의 부착과 Ca 수산화 착체의 가교작용에 의한 무기성분 표면으로의 부착이 상호 경쟁적으로 일어난다. 따라서 무기성분과 등유 유적과의 친화성이 높은 알칼리성에서는 등유 첨가량이 작으면 다량의 무기성분에 의한 소비로 상대적으로 탄소분 입자 표면으로의 등유 부착량이 작게 되어 충분히 소수화할 수 없기 때문에 탄소분의 부유성이 나빠게 된다고 할 수 있다. 한편 중성 pH에서는 무기성분과 등유 유적과의 친화성이 작기 때문에 등유가 탄소분 입자에 선택적으로 부착하여 부선하기 때문에 분리효율이 향상되는 것으로 생각된다.

3-5. 계면활성제의 영향

부선에 미치는 등유 유적의 에멀전화의 영향을 알아보기 위해 비이온 계면활성제인 span-80과 tween-80을 일정비율 혼합해서 친수성-친유성비를 나타내는 HLB가(hydrophile-lipophile balance)를 8.5로 맞추는 등유에 소정량씩 첨가하여 조제한 등유 에멀전을 광액에 투입하여 부선 실험을 행하였다. 먼저 등유 에멀전 투입위치에 따른 분리특성을 비교한 결과를 Table 6에 나타내었다. 등유에 계면활성제를 5% 첨가한 조건에서 (a)의 부선기의 기포발생기 전단에 투입한 경우와 (b)의 조절기 전단에 투입한 경우에 있어서 분리특성을 비교해본 결과, 동등 수준의 수율에서 조절기 전단에 투입하였을 때가 기포발생기 전단에 투입하였을 때보다 분리효율이 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 (a)의 경우는 등유 유적과 미연탄소와의 접촉확률이 충분치 못한 반면, (b)의 경우는 조절기에서 강하게 교반함으로써 등유 에멀전의 분산성이 강화되고 더욱 미세화됨으로써 미연탄소와의 접촉확률을 증가로 분리효율이 향상된 것으로 생각된다. Fig. 3은 등유에 첨가한 계면활성제 함량변화에 따른 침하물의 미연탄소 함량 및 수율을 나타낸 것이다. 계면활성제 첨가량 5% 정도까지는 첨가량 증가에 따라 침하물의 미연탄소 함량이 줄어들다가 그 이상에서는 첨가량의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 분리효율에 미치는 계면활성제의 첨가량은 5% 정도가 적정 수준인 것으로 생각된다. Fig. 4는 계면활성제를 사용하지 않은 경우와 5% 첨가한 경우에 대해 pH 조정시 분리특성 변화를 나타낸 것이다. 실험 영역으로 한 pH 범위에서 계면활성제를 첨가할 경우 분리효율이 향상되는 것을 알 수 있다. 각 pH 조건별 분리특성의 경향은 계면활성제를 사용하지 않은 경우와 거의 비슷한 양상으로 나타났으나, pH에 대한 의존성은 계면활성제를 사용하지 않은 경우에 비해 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 계면활성제 첨가에 따라 등유 유적이 미세화되고 분산성이 강화되어 미연탄소분으로의 선택적 부착특성이 향상된 결과로 생각된다. Fig. 5는 황산을 가하지 않은 경우와 황산을 가하여 pH를 7로 조절한 경우에 있어서 계면활성제를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때의 등유 함량변화에 따른 침하물의 미연탄소 함량변화와 의 관계를 나타낸 것이다. 실험 범위내 한 등유 투입량 조건에서 등유

Table 6. Effect of the feeding position of kerosene emulsion on removal of carbon from fly ash by flotation

Feeding position	Carbon content(%)	Yield(%)
(a) before bubble generator	3.2	80.2
(b) before conditioner	1.9	79.8

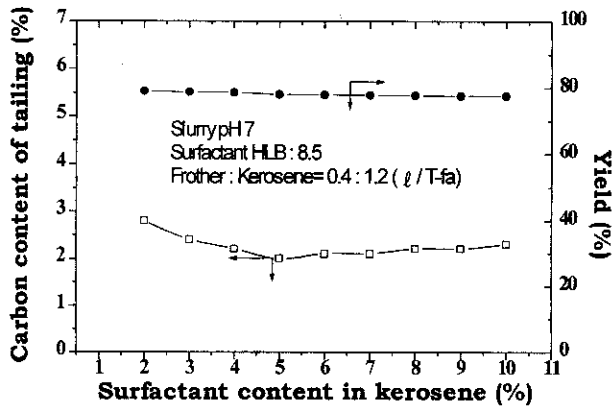


Fig. 3. Effect of surfactant content in kerosene on removal of carbon from fly ash by flotation.

함량변화에 대한 침하물의 미연탄소 감소 폭은 크지 않았으나, 동일 등유 조건에서 비교해 보면 pH를 조절하였을 때 미연탄소분이 큰 폭으로 감소하였으며, pH를 조절하고 계면활성제를 5% 첨가하였을 때는 소량의 등유 투입시에도 미연탄소분이 더욱 큰 폭으로 감소하였다. 따라서 적정량의 계면활성제 첨가는 등유 투입량을 감소시킬 수 있고 미연탄소 분리효율 향상에 효과적인 것을 알 수 있다.

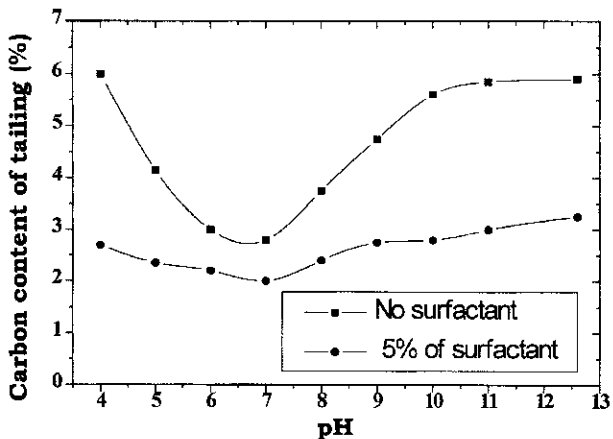


Fig. 4. Effect of pH adjustment on removal of carbon from fly ash by flotation in case of without surfactant and with 5% of surfactant.

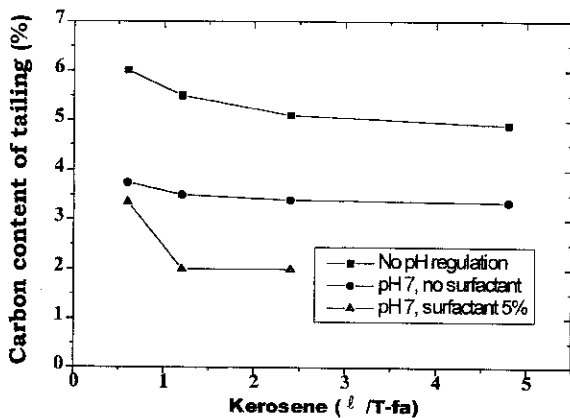


Fig. 5. Effect of kerosene amount on removal of carbon from fly ash by flotation.

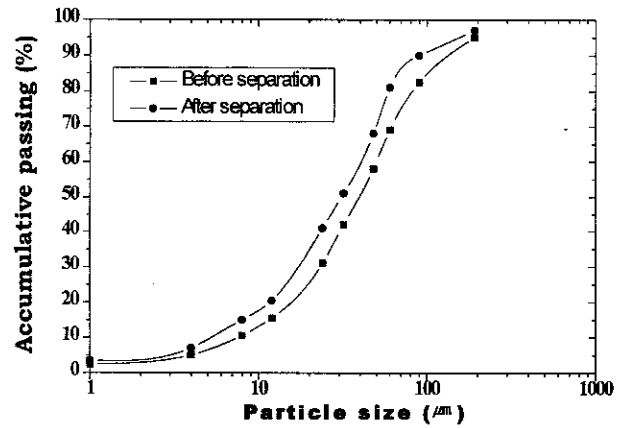


Fig. 6. Comparison of particle size distributions before and after separation by flotation.

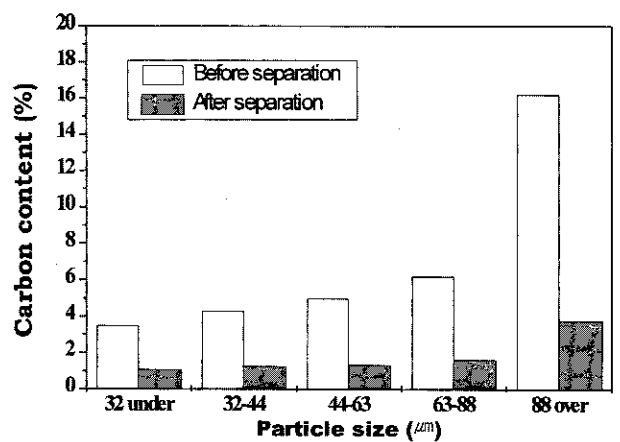


Fig. 7. Comparison of carbon content at each particle size range before and after separation by flotation.

3-6. 부선 정제된 석탄회의 입도 및 미연탄소 함량변화

Fig. 6은 Mastersizer로 측정한 부선 전후의 석탄회의 입도 분포를 나타낸 것이고, Fig. 7은 부선 전후의 각 입도 구간별 미연탄소 함량변화를 비교하기 위해 일정 입도 구간별로 체가름법으로 분리한 후 미연탄소 함량을 측정한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6의 입도 분포에서 볼 수 있듯이 부선 전의 석탄회에 비해 부선 정제된 석탄회의 입도가 미립화되는 것으로 나타나고 있으며, 이는 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 부선 전 석탄회에 혼재하고 있는 미연탄소분이 상대적으로 조립분측에 많이 존재하고 있기 때문에 부선시 부유한 입자 중 조립분측의 미연탄소분이 부유 제거됨으로써 침하물로 정제 회수된 석탄회의 입도가 미립화되어 있다고 할 수 있다. 또한 입도 구간별로 미연탄소 분리 특성을 비교해 보면 조립분측 탄소분의 분리효율이 미립분측 탄소분의 분리효율보다 높은 것을 알 수 있다. 이와 같이 조립분이 미립분보다 부유성이 좋은 이유는 미립분일수록 미연탄소-무기성분과의 해리로 응집성이 강하고 개별입자로의 단체 분리성이 나빠기 때문에 부선에 의한 선별적 분리특성이 조립분보다는 나빠기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

석탄회를 시멘트 원료, 콘크리트 혼화재로의 재활용을 위해 석탄회의 미연탄소 함량을 저감하는 방법으로서 부선법에 의한 미연탄소 분

리특성을 살펴보고, 분리제거 효율에 미치는 인자들에 대해서 검토하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 기포제 종류 및 석탄회 종류별로 분리특성에 큰 차이가 있었으며, 특히 pH 12.6의 강알칼리성 석탄회는 등유를 다량 첨가해도 부선 후 회수한 침하물의 미연탄소 함량이 4.5% 이하로는 감소되지 않았다.

(2) 강알칼리성 석탄회의 경우 광액의 pH를 조정함으로써 분리 제 거율을 향상시킬 수 있었으며, pH 7의 중성 영역에서 가장 높은 분리 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

(3) 광액의 pH를 중성으로 조정하고, 포수제로 사용한 등유에 5% 정도의 계면활성제를 첨가하여 등유를 에멀전화할 경우 분리효율이 더욱 향상되었다. 따라서 적당량의 계면활성제를 첨가하면 미연탄소 분리효율을 향상시킬 수 있고 등유 투입량을 줄일 수 있을 것으로 기대되었다.

(4) 광액의 pH 조정 및 소량의 계면활성제 사용 등 적정 부선 조건에서 미연탄소 함량 2% 이하, 회수율 80% 이상의 정제 석탄회를 얻을 수 있었으며, 입도도 부선 후 더욱 미분화되는 것을 알 수 있었다. 따라서 부선법에 의한 미연탄소의 분리특성이 우수하고 정제된 석탄회의 재활용이 가능할 것으로 기대되며, 이를 위해서는 정제된 석탄회의 활용시 품질에 미치는 영향에 대한 연구가 뒤따라야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Oh, D. G., Lee, J. S. and Chun, B. H.: *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*, **10**(2), 145(1993).
2. Harada, M.: *Shigen-to-Sozai*, Japan, **107**(2), 147(1991).
3. Shin, B. S., Lee, S. O., Kook, N. P. and Lee, H. Y.: The 2nd Int. Sym. on East Asian Resources Recycling Tech. Ed. Oh, J., The Korean Institute of Resources Recycling(Seoul), 154(1993).
4. Peng, G. W. and Wen, S. B.: The 2nd Int. Sym. on East Asian Resources Recycling Tech. Ed. Oh, J., The Korean Institute of Resources Recycling(Seoul), 168(1993).
5. Mehrotra, V. P., Sasty, K. V. S. and Morey, B. W.: *Int. J. Miner. Process*, **11**, 175(1983).
6. Liu, D. and Somasundarn, P.: *Int. J. Miner. Process*, **41**, 227(1994).
7. Nozawa, M., Suzuki, M. and Matsuoka, I.: *Shigen-to-Sozai*, Japan, **112**(2), 99(1996).
8. Dobby, G. S. and Finch, J. A.: *CIM Bull.*, **79**(889), 89(1986).
9. Mankosa, M. J., Adel, G. T., Luttrell, G. H. and Yoon, R. H.: Proceedings, The Mathematical Modeling of Metals Processing Operations, Extractive and Process Metallurgy Fall Meeting, AIME, Palm Springs, CA, Nov. 28-Dec. 2(1987).
10. Rice, R. G., Oliver, A. D., Newman, J. P. and Wiles, R. J.: *Powder Technology*, **10**, 201(1974).
11. Yoon, R. H., G. T. and Luttrell, G. H.: Proceedings, 2nd Int. Conf. on Processing and Utilization of High Sulfur Coals, Carbondale, Ill, Sept. 27-Oct. 1(1987).
12. Moon, K. S.: *CANMET Division Report ERP/MSL 82-55(1R)*, **22**, March(1982).
13. Nozawa, M., Tohji, K. and Matsuoka, I.: *Shigen-to-Sozai*, **109**(2), 95(1993).
14. Nozawa, M., Tohji, K. and Matsuoka, I.: *Shigen-to-Sozai*, **110**(2), 131(1993).
15. Li, C. and Somasundaran, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **146**, 215(1991).