석탄재에 포함된 희토류 회수 연구동향

김영진 · 최문관 · 서준형 · 김병렬 · §조계홍

한국석회석신소재연구소 연구개발부

Current Research Trends for Recovery of Rare Earth Elements Contained in Coal Ash

Young-Jin Kim, Moon-Kwan Choi, Jun-Hyung Seo, Byung-Ryeol Kim and §Kye-Hong Cho

Department of Research and Development, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials

요 약

석탄재로부터 희토류 회수에 관한 연구 자료를 분석 및 검토하였다. 석탄재로부터 희토류 회수를 위해 적용된 선별 실험은 주로 PC 보일러로부터 발생된 석탄재를 대상으로 입도분리, 자력, 비중 및 부유선별법 등을 이용해 연구하였다. 선별 공정을 통해 희토류 성분의 농축 가능한 수준은 수 천 ppm 정도로 낮게 확인되었고, 선별 공정 이후 회수된 산물을 대상으로 습식 제련 공정을 통한 추가 농축 처리가 필요한 것으로 확인되었다. 침출 공정에서는 석탄재의 희토류 성분을 침출 향상을 위해 알칼리 용융과 같은 전처리 후, 침출공정에 적용하는 것이 효율적인 공정으로 확인되었다. 세계적 희토류 회수 시스템의 개발이 아직은 미흡한 것으로 확인되었으나, 석탄재에 포함된 희토류 회수 연구는 계속 진행될 것으로 보고되었다. 국내에서는 석탄재 중 희토류 회수를 위한 회수 기술이 매우 부족한 상황으로 선별, 침출 등의 기술 개발이 시급한 실정이다.

주제어 : 석탄재, 희토류, 회수, 선별, 침출

Abstract

This study aims to introduce and review on the recovery technologies of rare earth elements(REEs) from coal ash. Many researchers have been carried out by various beneficiation processes, such as particle size separation, magnetic separation, specific gravity, and flotation to recover rare earth elements from coal ash generated from Pulverized Coal(PC) boiler. Through the beneficiation process, it was confirmed that concentration of rare earth elements was much lower than the 4,700 ppm, and that additional enrichment treatment through wet process was needed for the products recovered after the beneficiation process. It was confirmed that the rare earth elements contained in coal ash were applied to the leaching process after pretreatment such as alkali-fusion to improve leaching efficiency. Although beneficiation and leaching methods have been studied, its optimum recovery technologies for rare earth elements not been confirmed up to now, research on the recovery of rare earth contained in coal ash is reported to continue. In case of Korea, the technology for the recovery of rare earth elements from coal ash and coal by-product could not been confirmed up to present. In these reasons, it is urgent to develop technologies such as beneficiation and leaching process continuously.

Key words : Coal ash, Rare earth elements, Recovery, Beneficiation, Leaching

· Received : November 18, 2020 · Revised : December 2, 2020 · Accepted : December 9, 2020

§ Corresponding Author : Kye-Hong Cho (E-mail : khcho99@kilam.re.kr)

Research and Development Office, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, 18-1, Udeok-gil, Meapo-eup, Danyang-gun, Chungcheongbuk-do 27003, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. 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.

1. 서 론

희토류(Rare Earth Elements, REEs)는 자성적, 전기적 및 화학적 안정성 우수한 특성을 가지고 있어 영구자석, 전자재료, 의료장비, 광학장비 및 무기산업 등에 활용되고 있다. 이러한 특성을 이용해 청정에너지 기술인 풍력 발전기, 태양광 발전, 전기자동차, x-ray 장비, 디스플레이 및 미사일 등의 핵심 원료로 사용되고 있다¹⁾. 세계적으로 내연기관 자동차에서 전기자동차와 같은 친환경 자동차로 전환됨에 따라 희토류의 수요 및 가격도 계속적으로 증가할 전망이다. 이에 따라 세계 희토류의 수요는 계속 증가할 것으로 예상되고 있으나, 희토류 시장은 중국이 지배하고 있으며, 대부분 중국에서 생산되고 있는 실정이다^{2,3)}. 희토류 시장은 희토류의 가격 변동 및 자원무기화 현상을 유발하고 있어, 희토류 소비가 높은 국가에서는 희토류 확보를 위한 대책을 마련하고 있다. 희토류 소비가 높은 국가에서는 심해저 광물의 개발, 폐전자기기 재활용 및 후/폐 광산의 재개발 등의 대응책을 마련하고 있으며, 산업발전과 함께 지속적으로 발생하고 있는 석탄재로부터 유용금속인 희토류를 회수하는 연구도 활발하게 진행되고 있다⁴⁻¹³⁾.

석탄재에 포함된 희토류 연구는 희토류 성분별 함량, 총 함량, 주요 물질의 화학성상, 정량 분석 및 이를 통한 경제성 검토를 수행하고 있다. 가장 활발하게 연구하고 있는 미국에서는 국가 전략적인 계획을 통해 희토류 성분의 분석, 물리적 선별 및 습식제련 등 각 분야를 분류하여 희토류 회수에 관한 연구를 진행하고 있다⁴⁻⁸⁾. 국내의 경우, 석탄화력 발전을 통해 생산되는 전력이 40% 수준으로 전력 생산과 함께 석탄재가 계속적으로 발생하고 있으나, 석탄재로부터 희토류 성분을 회수하는 연구가 매우 부족한 실정으로, 일부 연구자들에 의해서만 희토류 평가, 경제성 검토에 대한 연구가 수행되었다⁴⁾. 이에 본 연구에서는 국내외에서 수행된 석탄재 내의 희토류 성분 회수에 관한 연구를 조사하였고, 관련 연구 자료를 통해 석탄재 중 희토류 성분 분리에 관한 특성 및 문제점을 확인하여, 향후 희토류 회수에 필요한 연구부분에 대해 검토하였다.

2. 본 론

2.1. 석탄재에 포함된 희토류 성분 특성

석탄재에 포함된 희토류의 성분, 함량, 성상 및 주요 광

물과의 상관관계는 희토류 성분을 회수하기 위한 중요한 요소이다. 이러한 희토류의 특성은 발전소에서 사용하는 석탄의 종류 및 발전소의 연소 특성에 따라 성분, 함량 및 주요 광물과의 연관성이 달라질 수 있다. 석탄에서 희토류 원소는 규산염, 장석, 황화물 및 탄산염 광물과 관련이 있다고 알려져 있으며, 일부 연구원들은 고령석, 흑운모, 백운모 및 유기물질과의 연관성도 제시하였다¹⁵⁻¹⁹⁾. 석탄재의 경우에는 발전소에서 고온으로 연소된 이후 주로 유리질의 알루미노실리케이트 광물과 상관관계를 이루고 있다고 발표되었다. 기존 연구에서 대부분 이러한 결과를 제시한 이유는 현재까지 석탄재로부터 희토류 성분의 회수 및 평가를 위해 실험대상으로 사용된 대부분의 시료들이 미분탄연소 방식(Pulverized Coal, PC)의 발전소로부터 회수된 석탄재이기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 미분탄 연소 방식은 높은 연소온도(1,300~1,700 °C)로 인해 유리질의 알루미노실리케이트(Aluminosilicate)가 생성되며, 희토류 성분도 함께 용융되어 포함되는 것으로 많은 연구자들의 연구를 통해 발표되었다. 또한 PC 보일러보다 낮은 온도에서 생성된 석탄재의 경우, 알루미노실리케이트가 아닌 원래 희토류를 포함하고 있는 광물이 희토류 성분을 가지고 있을 확률이 높다고 제시하였다^{18,20-24)}. 이러한 이유로 PC 방식에 비해 상대적으로 온도가 낮은 조건으로 연소되는 순환유동층보일러(Circulating Fluidized Bed Combustion, CFBC) 발전소에서부터 발생하는 석탄재의 경우에는 희토류와 연관성이 있는 물질로 마그헤마이트(Maghemite)와 같은 합철광물 등이 일부 연구자들에 의해 발표되었다. CFBC 발전소는 유동층 연소 보일러(Fluidized Bed Combustion, FBC) 중 하나로 PC 방식에 비해 제작이 간편하고 연료의 수용 폭이 넓어 경제적 이익을 가질 수 있는 장점을 가지고 있어 미래 청정화력발전으로의 개발 가능성이 높으며, 이에 따른 연소 부산물도 계속 발생할 것으로 예상된다(Fig. 1)¹⁴⁾.

Fig. 2는 PC 발전소에서 발생된 석탄재를 대상으로 주요 광물과 희토류 성분의 상관관계를 나타낸 결과이다²²⁾. 여기서 SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 는 XRF로 분석하였고, REEs 성분은 ICP로 분석한 결과를 나타낸 것으로, 실제 광물상에는 알루미노실리케이트가 대부분인 석탄재이다. 희토류의 함량은 SiO_2 및 Al_2O_3 와 비례관계를 나타냈으나, Fe_2O_3 와는 반비례 관계를 나타내었다. Fig. 3은 연소온도가 상대적으로 낮은 보일러로부터 회수한 석탄재에 포함된

Fig. 1. Characteristics of pulverized coal combustion and circulating fluidized bed combustion.

Fig. 2. Correlations between REEs and the content of major element in CFAs from the Faer (left) and Panbei (right) power plants²²⁾.

Fig. 3. Squared Pearson's correlation coefficients between REEs and Fe₂O₃, SiO₂, and Al₂O₃ concentrations in fly ashes²⁵⁾.

주요성분과 희토류의 상관관계를 나타낸 결과로, Fe₂O₃와 희토류의 상관관계가 SiO₂ 및 Al₂O₃와 희토류의 상관관계보다 높은 값으로 확인되었다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 석탄재 중 희토류 성분의 특성에 영향을 미치는 부분이 주로 원재료로 사용되는 석탄과 발전소의 연소 온도 차이에 따른 것이기 때문으로 판단된다^{20-22,25)}. 본 논문에서는 기존 연구자들에 의해 연구가 많이 수행된 PC 방식의 보일러로부터 회수된 석탄재로부터 희토류 성분을 회수하는 연구에 대해 검토하였다.

2.2. 석탄재 중 희토류 개발 가능성

석탄재 중 희토류 성분의 개발을 위한 경제성 검토는 매우 중요한 부분으로, 총 희토류 성분의 함량 및 향후 미래에 수요가 높을 수 있는 성분에 대한 평가를 통해 개발 가능성에 대한 부분을 검토할 수 있다. 석탄재 중 희토류 함량은 발전소에 투입되는 석탄의 종류, 부재료 및 발전소 발전 방식 등에 의해 큰 차이를 나타내며, 석탄재로부터 희토류 성분의 회수를 위한 가행 최저품위는 TREO 기준 1,000 ppm으로 제시되었다¹⁴⁾. 일반적으로 희토류를 함유하는 광물의 최저 가행 품위(Cut-off grade)는 TREO (Total Rare Earth Oxides) 기준으로, 수 % 정도로 보고되어 있으며, 석탄재와의 최저 가행 품위의 기준에 큰 차이를 보인다. 이러한 이유는 광물로부터 희토류 성분을 회수하기 위해서는 광산의 개발을 위한 초기 투자비용이 높은 문제가 있으나, 석탄재는 이와 관련된 비용이 투입되지 않기 때문에 가행 최저품위의 함량에 큰 차이가 있다고 판단된다²³⁻²⁷⁾. 경제성 검토를 위한 TREO 기준 최저 가행 품위와 함께 중요한 부분으로 희토류 미래 산업에서의 필

요한 수요 및 공급에 대한 분석이 있다. 이 분석 방법은 산업에서 사용하고 있는 희토류 원소의 수요 및 공급량 변화에 따른 분류 방법으로 현재 식 (1)과 같이 계산이 가능하다. 식 (1)에 표시된 outlook coefficient는 critical(Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Er), uncritical(La, Pr, Sm, Gd), excessive (Ce, Ho, Tm, Yb, Lu) 로 분류된 그룹을 통해 계산할 수 있다. 이 값과 석탄재 중 함유된 TREO 농도 값을 이용해 향후 개발가능성에 대해 검토할 수 있으며, 현재 시점에서 3 그룹으로 분류된 물질은 산업발전에 따른 수요 및 공급 변화와 함께 그룹의 변화가 가능하다고 알려져 있다^{23,28-32)}.

$$Outlook\ coefficient = \frac{\left(\frac{Nd + Eu + Tb + Dy + Er + Y}{\sum REE} \right)}{\left(\frac{Ce + Ho + Tm + Yb + Lu}{\sum REE} \right)} \quad (1)$$

이 방법을 통해 희토류 성분의 개발 잠재 가능성에 대한 거시적 검토를 실시할 수 있으나, 보다 명확한 경제성 평가를 위해서는 시료 확보, 이동, 대규모 개발 시스템 등의 조사 및 희토류 회수를 위한 기술 개발 및 확보가 절실히 필요하다고 판단된다. 이러한 이유로 최근 미국과 같이 희토류 소비가 많은 국가에서는 산업 발전과 함께 지속적으로 발생 가능한 석탄재로부터 4차 산업 및 무기 산업에 필수적으로 요구되는 희토류 성분을 회수하기 위한 연구를 활발하게 진행하고 있다.

2.3. 석탄재로부터 희토류 회수 연구

석탄재에 포함된 희토류 성분의 회수를 위한 연구는 광물로부터 유용성분을 회수하는 연구와 같이 선별을 이용한 방법과 침출을 이용한 습식제련으로 분류할 수 있다. 국내에서는 석탄재에 포함된 희토류 성분의 함량, 분포 및 침출에 관한 연구가 일부 발표되었으나, 희토류 회수에 관한 연구는 거의 없는 실정이며, 미국 및 유럽 등의 국가에서는 자원 확보를 목적으로 석탄재 중 희토류 성분의 분석, 평가 및 회수 등 다양한 방식을 통한 연구를 하고 있다⁴⁻¹³⁾.

2.3.1. 석탄재로부터 희토류 선별

석탄재로부터 희토류 회수를 위한 선별 연구에서는 주로 입도 분급, 비중선별, 자력 선별 및 부유 선별과 같은 물리

적 선별을 이용한 회토류의 농축 연구가 확인되었다. 실험 대상으로 사용된 석탄재 종류 및 특성에 따라 포함된 회토류의 농도 차이가 확인되었고, 본 자료에서는 선별 공정에 따른 농축 특성에 중점을 두고 자료를 분석하였다^{5,8-11,13}.

석탄재를 입도 분리하여 실험한 연구는 크게 체(Sieving)를 이용한 분리 방법과 분급기(Air classifier)를 이용한 방법으로 조사되었으며, 입도크기에 따른 석탄재 중 회토류 성분의 농축특성은 동일한 경향을 나타내었다. 석탄재의 특성에 따라 입도를 분리하는 구간의 차이는 있으나, 두 종류의 방법 모두 입도가 작아짐에 따라 회토류 성분의 농도가 점차 증가하는 특성을 나타내었으며, 모두 건식방식으로 실험을 진행하였다. 입도를 분리하는 구간은 20~150 μm 까지 다양한 입도로 분리한 연구가 발표되었으며, Table 1은 건식 체 분리를 통해 회수된 산물별 주요 광물 및 회토류 성분에 대한 자료를 정리한 것이다¹³. 입도가 작아짐에 따라 회토류 성분의 함량이 점차 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 기존의 연구결과와 매우 유사한 특성을 나타낸다^{5,8-11,13}.

Fig. 4는 입도 분리에 따른 석탄재 중 회토류 성분의 회수율 및 농축 특성을 나타낸 연구결과를 나타낸 것으로, 석탄재에 포함된 초기 회토류 성분, 함량 및 입도구간의 차이가 있으나, 입도가 감소할수록 회토류 성분의 농축율이 향상되는 경향을 알 수 있다^{8,13,29}. Fig. 4(c)의 경우, 입도가 가장 작은 < 38 μm 조건에서 회수율 60% 이상, 농축율은 약 1.1까지 증가하는 것을 확인 할 수 있으며, Fig. 4(d)에서는 회토류의 함량 차이가 최대 약 300 ppm 정도로 확인되었다. 이러한 결과는 입도가 작아질수록 회토류

성분 함량이 점차 증가하는 기존 연구자들의 연구와 유사한 특성을 보였으나, 단순히 입도 분리만을 통한 회토류 성분의 농축은 매우 어렵다는 것을 알 수 있다. 이에 석탄재로부터 회토류 성분 선별을 위한 연구는 대부분 한 종류의 선별이 아닌 입도 분리 후 회수된 산물을 대상으로 자력선별, 비중선별 및 부유선별 등에 적용하여 회토류 성분의 농축율을 증가시키기 위한 연구를 실시하고 있다^{8-10,29}. 자력선별의 경우 전자석을 이용하는 방법과 습식 자력선별기를 이용하는 연구 등이 발표되었으며, 선별에 따른 자성 산물 및 비자성 산물로 분리되는 회토류 성분의 농축 비율도 유사한 특성을 보였다. 자력선별을 통해 회수된 비자성 산물에서 회토류 성분의 함량이 더 높게 나타나는 것으로 확인되었으나, 회토류의 농축율이 1.10~1.15 수준으로 매우 낮은 회토류 농축 특성을 나타냈다. Fig. 5는 자력선별을 통해 회수된 산물에 포함된 회토류 성분의 함량, 비율 및 농축율을 나타낸 것이다. 초기 회토류 함량의 차이가 있으나, 비자성 물질에 포함된 회토류 성분의 함량이 높게 나타남을 알 수 있다. 비중액을 이용하여 석탄재 비중선별을 수행한 연구도 발표되었으나, 회토류 성분의 농축 특성 확인은 어려웠다(Fig. 6)²⁹.

광물 선별 실험에도 많이 사용되고 있는 부유선별을 이용한 석탄재 중 회토류 성분의 농축 연구도 진행되고 있다. 부유선별은 광물에 포함된 회토류와 같은 유용 광물을 회수하기 위해 적용하는 주요 연구방법으로 알려져 있다³⁰. 회토류 농축 특성 실험을 위해 일반 부유선별기(Conventional flotation)와 컬럼 부유선별기(Column flotation)를 이용한 비교 연구도 실시되었으며, 부유선별

Table 1. Chemical compositions of Indramayu coal fly ash as function of size fraction(Major elements are reported in %, REEs in ppm)¹³⁾

Elements	>75 μm	75~63 μm	63~53 μm	53~45 μm	45~38 μm	< 38 μm
SiO ₂	57.7	43.5	45.5	44.3	43.9	39.8
Al ₂ O ₃	20.0	21.2	20.4	20.7	19.8	21.6
Fe ₂ O ₃	12.5	12.8	12.5	13.0	13.6	14.5
CaO	2.3	8.3	8.5	9.3	10.4	10.8
MgO	1.4	5.6	5.8	6.3	7.1	7.3
Na ₂ O	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7
K ₂ O	0.6	0.9	0.8	0.9	0.8	1.0
TiO ₂	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8
ΣREEs	143.8	215.0	215.2	226.1	240.1	249.1

Fig. 4. (a), (b) REEs concentrations and weight percent of particle-size-fractionated coal fly ash samples²⁹⁾, (c) Enrichment factor and REE recoveries of various particle size fractions of Indramayu fly ash sample¹³⁾, (d) Total REE contents, distribution and mass yield in particle size fraction⁸⁾.

Fig. 5. (a), (b) REEs concentrations and weight percent of magnetically-separated coal fly ash samples²⁹⁾, (c) Total REE contents, distribution and mass yield in magnetic fractions⁸⁾.

Fig. 6. (a), (b) REEs concentrations and weight percent of density-fractionated coal fly ash samples²⁹⁾, (c) Total REE contents, distribution and mass yield in various density fractions⁸⁾.

Fig. 7. (a) Schematic diagram of the flotation column system used for REEs recovery, (b) Schematic detailing the multistage column flotation test performed for REEs recovery (c) Effect of particle size on rare earth enrichment by froth flotation, (d) A comparison of the REEs recovery performances achieved through multiple concentration stages using conventional and column flotation cells: cumulative REEs recovery as a function of REEs content on a dry ash basis³⁰⁾.

을 실험하기 위해 원시료의 입도를 어트리션 밀(Attrition mill)을 이용해 분쇄한 후, D50을 1.1~7.3 μm 로 조절하여 실험에 투입하였다(Fig. 7(b)). Fig. 7은 석탄재로부터 희토류 회수를 위한 실험에 사용된 컬럼 부유선별기의 구성, 실험 방법 및 실험 결과를 나타낸 것으로, 기포제로 MIBC(Methyl IsoButyl Carbinol), 포수제로 디젤(Diesel)과 올레산나트륨(Sodium oleate)을 이용한 연구 결과이다. 실험은 Fig. 7(c)와 같이 단계별 부선을 통해 희토류 성분을 농축하여 초기 REEs 값이 431 ppm의 원시료를 최대 4,700 ppm까지 농축 하였으며, 회수율이 20% 이하 조건에서는 일반 부선에 비해 효과적으로 희토류 회수가 가능함을 제시하였다³⁰⁾.

현재까지 석탄재로부터 희토류 회수를 위해 적용된 선별 실험은 주로 PC 보일러로부터 발생된 석탄재를 실험 대상으로 광물 선별에서 이미 이용하고 있는 입도분리, 자력, 비중 및 부유선별 등으로 확인되었다. 석탄재에 포

함된 초기 희토류 성분의 함량 차이가 있으나, 부유선별법을 제외한 선별방법에서 희토류 성분 농축은 1,200 ppm 이하 수준으로 조사되었다. 희토류의 농축이 가장 높은 특성을 보이는 방법은 컬럼 부유선별로 확인되었으며, 이러한 이유는 희토류 성분이 포함된 석탄재의 입도가 작기 때문으로 판단된다.

2.3.2. 습식공정을 이용한 희토류 회수

석탄재로부터 희토류 성분을 회수하기 위한 제련분야는 습식공정을 이용한 연구가 주로 진행되고 있다. 석탄재에 포함된 희토류 성분을 침출하기 위해 질산, 황산 및 염산과 같은 강산 또는 강알칼리 용액을 사용하는 방법과 탄산나트륨(Sodium carbonate)과 같은 용융제를 이용해 석탄재와 알칼리 용융 후 회수된 산물을 대상으로 침출 공정에 적용하는 방법이 발표되고 있다^{4-8,10,12,33-36)}. 일반적으로 PC 발전소의 경우, 반응 온도가 매우 높기 때문에

Fig. 8. Influence of time on rare earth leaching level in two ways (HCl of 2 mol/L, S/L of 1:10, stirring speed of 200 r/min)¹²⁾.

발전소 연소 시, 석탄재에 포함된 기본 광물 물질에 대한 광물학적 변화가 발생되며 희토류 성분은 대부분 유리질 비정질 상에 분포된다¹⁶⁻²⁰⁾. 이로 인해 산 용액만 이용하는 공정에서는 침출 용액의 농도가 매우 높은 특성이 있다⁴⁻⁸⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위해 알칼리용융 방법을 이용한 침출 연구도 발표되었다. 알칼리용융 공정은 침출 전, 석탄재 시료와 용융제를 석탄재와 함께 혼합한 뒤, 900 °C 이하의 조건에서 수 시간 반응 시킨 후 회수된 산 물을 이용해 침출 공정에 적용하는 방법이다. 알칼리 용융 처리된 시료는 산 용액만을 이용하는 침출 공정에 비해 희토류 성분의 반응 속도가 빠르고, 침출용액의 농도가 낮아도 침출이 용이한 특성이 있다^{4,8,15-19)}. 이는 알칼리 용융 처리를 통해 석탄재의 주요 물질이 용해성 물질로 변화되어 나타나는 결과로, 주로 PC 보일러에서 발생된 석탄재를 대상으로 알칼리 용융 처리 실험을 진행하였다. PC 보일러에 비해 연소 온도가 낮은 CFBC 발전소에서 발생된 석탄재의 경우, 알루미늄실리케이트 상이 없기 때문에 알칼리용융 처리 없이, 산 용액만을 이용한 침출에서도 희토류 성분의 침출이 상대적으로 빠른 속도로 침출이 가능한 것으로 발표되었다^{12,34-36)}.

Fig. 8은 석탄재를 대상으로 산을 이용한 침출과 알칼리용융 처리 후 침출에 대한 비교 실험 결과를 나타낸 것이다. 비교를 위해 석탄재 중 희토류 성분 5종류(Y, La, Ce, Pr, Nd)에 대한 침출 실험(2 mol/L HCl, S/L 1:10, stirring speed 200 r/min)을 진행하였다. 알칼리 용융의 조건은 석탄재와 탄산나트륨을 1:1 mass ratio 조건으로

Fig. 9. Leaching characteristics of REEs from the fly ash and bottom ash samples⁹⁾.

860 °C에서 30 min.간 처리 후 비교 실험대상으로 사용하였다¹²⁾. 동일한 산 침출 조건 실험 결과, 알칼리 용융 처리 후 각 희토류 성분의 침출율이 2배 이상 향상하는 것으로 나타났으며, 이트륨의 경우, 최대 5.48배까지 침출율이 증가하는 것으로 제시되었다. 일반 산 침출 조건에 비해 알칼리 용융 후에 희토류 성분에 대한 침출 효율이 크게 향상되고 침출 속도도 매우 빠리지는 것으로 발표되었다. 이러한 이유는 알칼리 용융에 의해 석탄재의 주요 물질이 용해성 물질로 변화됨에 따라 산에 용해되는 특성이 향상된다고 보고하였다¹²⁾.

Fig. 9는 FBC 발전소로부터 회수된 석탄재를 실험대상으로 HCl(1.2 mol/L), 반응온도 75 °C에서 희토류 성분에 대한 침출 실험 결과를 나타낸 것으로, 알칼리 용융 처리

없이도 희토류 성분의 침출이 120 min. 기준 40~80% 수준으로 확인되었다. FBC보일러로부터 발생된 석탄재 중 희토류 성분의 침출은 PC 보일러에서 발생된 석탄재를 대상으로 한 침출에 비해 침출효율이 높게 확인되었고, 이러한 이유는 주로 발전소 연소방식 차이에 따른 희토류가 포함된 석탄재의 주요 물질 성상 차이에서 발생한다^{6,25)}.

3. 향후 석탄재로부터 희토류 회수 연구

3.1. 석탄재 종류별 희토류 회수 공정

석탄재로부터 희토류 회수를 위해 현재까지 수행된 관련 자료를 조사하였다. 석탄재로부터 희토류 성분을 회수하기 위한 선별 및 습식제련 연구는 주로 PC 발전소로부터 발생된 석탄재를 대상으로 실시하였고, 석탄재 중에서도 비산재(Fly ash)를 대상으로 연구하였다. 최근에는 PC 발전소보다 연소 온도가 낮은 CFBC 및 FBC 보일러로부터 발생된 석탄재를 대상으로 한 연구도 진행하고 있으나, 관련 연구는 부족한 실정이다. CFBC 보일러는 PC 보일러에 비해 청정 화력발전으로 알려져 있어, 미래 화력발전 사업으로 계속적으로 증가될 것으로 예상된다⁴⁾. 이러한 이유로, 현재 주로 사용하고 있는 PC 보일러형과 미래 발전 가능성이 높은 CFBC 보일러로부터 회수되는 석탄재에 대한 특성을 따로 분류하여 이에 대한 대안을 마련하는 것이 필요하다고 판단된다.

3.2. 선별과 습식제련 공정 연계

희토류 성분 선별을 위해 입도 분리, 자력 선별, 비중선별 및 부유선별을 이용한 연구가 발표되었으나, 선별 공정만으로는 희토류 성분의 농축을 증가는 낮게 나타나는 특성을 보였다. 선별에 사용되는 석탄재 중 희토류 성분의 초기 농도 차이는 있으나, 선별 공정을 통해 1,200 ppm 이상 증가하기는 어려웠으며, 컬럼 부유선별 공정에서만 약 4,700 ppm(석탄재 원시료: 431 ppm)까지 향상 가능성을 확인되었다. 하지만 부유선별의 경우 희토류 성분의 회수율이 20% 이하로 낮게 나타나는 특성을 보였다. 습식제련연구에서는 석탄재를 강산 또는 강알칼리성 용액에 직접 투입하는 방법과 알칼리 용융 처리 후, 침출 공정에 투입하는 방법으로 분류할 수 있었다. PC 발전소로부터 발생된 석탄재는 알칼리 용융 처리 후, 침출할 경우 침출 효율이 증가하는 것으로 확인되었다. 연소 온도가 낮은 발전소(FBC 및 CFBC 보일러)의 경우, 알칼리 용융 처리 없이도 침출 효율이 상대적으로 높게 나타나는 것으로 확인되었다.

Fig. 10은 PC(Fig. 10(a)) 및 FBC 보일러(Fig. 10(b))에서 발생된 석탄재로부터 희토류 회수를 위한 관련 연구자들이 제시한 공정을 나타낸 것이다^{6,8)}. 두 종류의 공정 모두 침출 공정이 주요 공정으로 나타났으며, PC 보일러 석탄재를 대상으로 한 공정도에서는 물리적 선별 및 전처리를 실시한 후 침출, 고/액분리 후 정제 순으로 제시하였다. FBC의 석탄재는 침출, 용매추출 및 정제 후 산화물 제조

Fig. 10. (a) The experimental flowsheet of the combined process⁸⁾ and (b) Schematic diagram of REEs recovery from coal using the FBC method⁶⁾.

의 순서로 제시되었으며, 각 공정은 석탄재의 특성에 따라 차이가 나는 것으로 생각된다. PC 보일러로부터 발생된 석탄재에 포함된 희토류는 알루미늄실리케이트에 분산된 상태로 포획되어 있기 때문에 물리적 선별을 통해 맥석광물을 분리한 후, 전처리를 통해 용해성 물질로 상 변화 후 침출 공정에 적용하는 방식이다. FBC의 경우, 석탄재에 포함된 희토류가 석탄 원시료에 포함된 함희토류 광물에 포획된 상태로 유지하고 있기 때문에 전처리 없이 직접 침출을 적용하는 것으로 확인되었다. 하지만, 침출 공정에 사용하는 침출용액과 맥석 간 반응에 따른 침출 효율 감소 부분에 대한 검토가 필요하며, 검토 결과에 따라 물리적 선별을 통한 맥석 광물의 분리 연구도 함께 필요하다고 생각된다.

3.3. 대규모 처리 시스템

석탄재로부터 희토류 성분 회수는 경제성 확보가 필요하며, 이를 위해 대규모 처리 능력을 가진 회수 시스템 구축 및 희토류 성분의 제품화 연구가 필요하다고 판단된다. 국내 기준, 약 800 만톤 이상의 석탄재가 발생하며, 에너지 생산을 위해 운영하는 화력발전소로부터 계속적으로 발생하는 특성이 있다¹⁴⁾. 이에 희토류 회수를 위한 지속가능한 대량 처리 시스템 구축이 필요하다고 판단되며, 경제성 확보를 위한 추가 부분(교통, 시약, 환경보호 및 최종산물)등에 대한 분석도 절실히 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

석탄재로부터 희토류 회수를 위한 선별 및 습식제련 부분의 자료를 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 제시하고자 한다. 석탄재로부터 현재까지 희토류 회수를 위해 적용된 선별 실험은 주로 PC 보일러로부터 발생된 석탄재 중 비산재를 실험대상으로 입도분리, 자력, 비중 및 부유선별법 등을 이용하여 연구하고 있다. 컬럼 부유선별을 제외한 물리적 선별을 통한 희토류 성분 농축은 1,200 ppm 이하 수준으로 낮게 조사되었고, 희토류의 농축이 가장 높은 방법은 컬럼 부유선별(최대 4,700 ppm)로 확인되었다. 선별 공정을 통해 희토류 성분의 농축 가능한 수준은 수 천 ppm 정도로 낮기 때문에, 선별 공정 이후 회수된 산물을 대상으로 습식 제련 공정을 통한 추가 농축 처리가 필요한 것으로 확인되었다. 습식제련 공정은 보일러 연소

온도범위가 다른 PC 보일러 및 FBC 보일러로부터 회수된 석탄재 중 희토류 침출에 대한 비교 분석을 실시하였다. PC 보일러로부터 발생된 석탄재에는 희토류 성분이 알루미늄실리케이트 상에 분산되어 있기 때문에 알칼리 용융과 같은 전처리 후, 침출공정에 적용하는 것이 효율적인 공정으로 제시되었다. FBC 보일러로부터 발생된 석탄재 중 희토류 성분의 침출은 PC 보일러에서 발생된 석탄재를 대상으로 한 침출에 비해 침출효율이 높게 나타났으며, 이는 석탄재 중 주요 물질의 성상 차이로부터 발생된 결과이다. 향후 석탄재로부터 희토류 회수를 위한 연구를 위해서는 발전소 배출원별 석탄재의 분류와 이에 따라 변화가 필요한 선별 공정 및 연계가 가능한 습식침출공정이 필요하다고 판단된다. 석탄재 중 포함된 맥석 광물 또는 주요 광물이 습식공정에서 문제를 야기하는 부분이 아닐 경우, 선별공정이 전체 공정에 필수적으로 포함될 필요는 없으나 희토류 이외의 물질을 재활용 또는 재이용하기 위해서는 침출 공정 이전에 선별공정을 적용하는 것이 요구된다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 정부(과학기술정보통신부, 환경부, 산업통상자원부)의 재원으로 한국연구재단-탄소자원화 국가전략프로젝트사업의 지원을 받아 수행함(NRF-2019 M3D8A2113444).

References

1. Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I. M. S. K., et al., 2020 : The story of rare earth elements(REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production, Ore Geology Reviews, 122, pp.1-17.
2. Zhou, B., Li, Z., Chen, C., 2017 : Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies, Minerals, 7(11), 203.
3. <https://www.posri.re.kr/ko/board/content/15958>
4. Taggart, R. K., Hower, J. C., Dwyer, G. S., et al., 2016 : Trends in the Rare Earth Element Content of U.S.- Based Coal Combustion Fly Ashes, Environ. Sci. Technol., 50, pp.5919-5926.
5. Zhang, W., Yang, X., Honaker, R. Q., 2018 : Association characteristics study and preliminary recovery investigation of rare earth elements from fire clay seam coal middlings,

- Fuel, 215, pp.551-560.
6. Honaker, R. Q., Zhang, W., Werner, J., 2019 : Acid leaching of rare earth elements from coal and coal ash: implications for using fluidized bed combustion to assist in the recovery of critical materials, *Energy and Fuel*, 33, pp.5971-5980.
7. Middleton, A., Park, D. M., Jiao, Y., et al., 2020 : Major element composition controls rare earth element solubility during leaching of coal fly ash and coal by-product, *International Journal of Coal Geology*, 227, pp.1-8.
8. Pan, J., Nie, T., Hassas, B. V., et al., 2020 : Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching, *Chemosphere*, 248, pp.129-139.
9. Lanzerstorfe, C., 2018 : Pre-processing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements, *Energy Reports*, 4, pp.660-663.
10. Lin, R., Stuckman, M., Howard, B. H., et al., 2016 : Application of sequential extraction and hydrothermal treatment for characterization and enrichment of rare earth elements from coal fly ash, *Fuel*, 232, pp.124-133.
11. Blissett, R. S., Smalley, N., Rowson, N. A., et al., 2014 : An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content, *Fuel*, 119, pp.236-239.
12. Tang, M., Zhou, C., Pan, J., et al., 2019 : Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion-acid, *Minerals Engineering*, 136, pp.36-42.
13. Rosita, W., Bendiyasa, I. M., Perdana, I., et al., 2020 : Sequential particle-size and magnetic separation for enrichment of rare earth elements and yttrium in Indonesia coal fly ash, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, pp.1-10.
14. Kim, Y. J., Kim, S. H., and Lee, J. R., 2019 : Economic evaluation of rare earth elements contained in coal ash, *J. of Kore Inst. of Resources Recycling*, 28(6), pp.26-35.
15. Moore, F., and Esmaceli, Ali., 2012 : Mineralogy and geochemistry of the coals from the Karmozd and Kiasar coal mines, *International Journal of Coal Geology*, 96-97, pp.9-21.
16. Folgueras, M. B., Alonso, M., Fernández, F. J., 2017 : Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements, *Fuel*, 192, pp.128-139.
17. Kolker, A., Scott, C., Hower, J. C., et al., 2017 : Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe, *International Journal of Coal Geology*, 184, pp.1-10.
18. Yang, J., Zhao, Y., Zyryanov, V., et al., 2014 : Physical-chemical characteristics and elements enrichment of magnetospheres from coal fly ashes, *Fuel*, 135, pp.15-26.
19. Zeng, T., Helble, J. J., Bool, L. E., et al., 2009 : Iron trans-formations during combustion of Pittsburgh no. 8 coal, *Fuel*, 88, pp.566-572.
20. Hower, J., Groppo, J., Joshi, P., et al., 2013 : Location of cerium in coal-combustion fly ashes: implications for recovery of lanthanide, *Coal Combustion and Gasification Products*, 3, pp.73-78.
21. Dai, S., Zhao, L., Hower, J. C., et al., 2014 : Petrology, mineralogy, and chemistry of size-fractioned fly ash from the Jungar power plant, inner Mongolia, China, with emphasis in the distribution of rare earth elements, *Energy and Fuel*, 28, pp.1502-1514.
22. Pan, J., Zhou, C., Tang, M., et al., 2019 : Study on the modes occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statics and a sequential chemical extraction procedure, *Fuel*, 237, pp.555-565.
23. Seredin, V. V., 2010 : A new method for primary evaluation of the outlook for rare earth element ores, *Geology of Ore Deposits*, 52(5), pp.428-433.
24. Ketris, M. P., Yudovich Y. E., 2009 : Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals, *International Journal of Coal Geology*, 78, pp.135-148.
25. Perämäki, S. E., Tiihonen, A. J., Väisänen, A. O., 2019 : Occurrence and recovery potential of rare earth elements in finish peat and biomass combustion fly ash, *Journal of Geochemical Exploration*, 201, pp.71-78.
26. Dai, S., Graham, I. T., Ward, C. R., 2016 : A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal, *International Journal of Coal Geology*, 159, pp.82-95.
27. Adamczyk, Z., Komorek, J., Bialecka, B., et al., 2020 : Assessment of the potential of polish fly ashes as source of rare earth elements, *Ore geology review*, 124, pp.1-17.
28. Serendin, V. V., Dai, S., 2012 : Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium, *International Journal of Coal Geology*, 94, pp.67-93.
29. Lin, R., Howard, B. H., Roth, E. A., 2017 : Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations, *Fuel*, 200, pp.506-520.
30. Zang, W., Honaker, R., Groppo, J., 2017 : Concentration of rare earth minerals from coal by froth flotation, *Minerals and Metallurgical Processing*, 34(3), pp. 132-137.
31. Jordens, A., Cheng, Y. P., Waters, K. E., 2013 : A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Mineral Engineering*, 41, pp.97-114.
32. Dai, S., Finkelman, R. B., 2018 : Coal as a promising source of critical elements: progress and future prospects, *International Journal of Coal Geology*, 186, pp.155-164.
33. Ponou, J., Doddiba, G., Ahn, J. W., et al., 2016 : Selective recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from coal power plant ash, *Journal of Environ-*

- mental Chemical Engineering, 4, pp.3761-3766.
34. Tuan, L. Q., Thenepalli, T., Ramakrishana, C., et al., 2019 : Leaching characteristics of low concentration rare earth elements in Korean (Samcheok) CFBC bottom ash samples, Sustainability, 11(9), pp.25-62.
35. Taggart, R. K., Hower, J. C., and Hsu-Kim, H., 2018 : Effects of roasting additives and leaching parameters on the

extraction of rare earth elements from coal fly ash, International Journal of Coal Geology, 196(1), pp.106-114.

36. King, J. F., Taggart, R. K., Smith, R. C., et al., 2018 : Aqueous acid and alkaline extraction of rare earth elements from coal combustion ash, International Journal of Coal Geology, 195, pp.75-83.

김영진

- 강원대학교 지구시스템공학과 공학사
- 강원대학교 지구시스템공학과 공학 석사
- 강원대학교 에너지자원공학과 공학 박사
- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발부 연구원

최문관

- 교통대학교 재료공학과 공학석사
- 교통대학교 신소재공학과 공학박사
- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발부 선임연구원

서준형

- 한양대학교 자원환경공학과 공학석사
- 광운대학교 화학공학과 박사 수료
- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발부 연구원

김병렬

- 강원대학교 지구시스템공학과 공학사
- 강원대학교 지구시스템학과 공학석사
- 강원대학교 에너지자원공학과 공학 박사 수료
- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발부 연구원

조계홍

- 인하대학교 무기재료공학과 공학사
- 인하대학교 대학원 요업공학과 공학 석사
- 광운대학교 대학원 화학공학과 공학 박사
- 현재 한국석회석신소재연구소 소장