

The sintering characteristics of fly ash-clay system with mine tailing

Kyung Nam Kim, Dong Myung Woo and Hyun Park[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

(Received September 8, 2011)

(Revised October 24, 2011)

(Accepted November 4, 2011)

Abstract This research was performed to stabilize heavy metals in mine tailing using fly ash and clay. Fly ash-clay-mine tailing system were investigated using XRD (X-ray diffractometer), XRF (X-ray fluorescence spectrometer), TG-DTA, SEM (Scanning Electron Microscope), Dilatometer and UTM with various mine tailing contents (~15 wt%). The fly ash used in this research was mainly composed of SiO₂ (33.01 wt%), Al₂O₃ (28.54 wt%), K₂O (3.32 wt%), Fe₂O₃ (1.47 wt%), CaO (9.97 wt%). SiO₂ and Al₂O₃ composition of the clay was over 61 wt%. And the mine tailing have high composition of SiO₂ (26.91 wt%), CaO (24.25 wt%), Fe₂O₃ (22.97 wt%). Therefore, it was estimated that fly ash-clay-mine tailing have enough sintering characteristics. The shrinkage of specimens started at around 850°C and changed little up to 1100°C, but increased markedly at above 1100°C. The shrinkage rate is strongly related to the decarbonization amount of coal fly ash. As the result of SEM, structure of the specimens with mine tailing addition showed more close than the one without mine tailing. Compressive strength of the specimens with mine tailing was highly increased to approximately 200~420 kgf/cm², it satisfied the first grade criterion for clay brick by KS L 4201. The specification of leaching characteristics of the sintered specimens were within the Korean regulation standard.

Key words Fly ash, Clay, Mine tailing

플라이애쉬-점토-광미계의 소결특성

김경남, 우동명, 박현[†]

강원대학교(삼척) 신소재공학과, 삼척, 245-711

(2011년 9월 8일 접수)

(2011년 10월 24일 심사완료)

(2011년 11월 4일 게재확정)

요약 본 연구는 석탄회(Fly Ash)와 점토를 이용하여 광미(tailing)의 중금속 안정화를 연구하였다. 플라이애쉬-점토-광미계의 특성은 여러 분석기기(SEM, XRD, XRF, TG-DTA, Dilatometer, UTM)를 이용하여 광미의 첨가량에 따른 물리·화학적 특성을 조사하였다. 플라이애쉬의 화학조성은 SiO₂가 33.01 wt%, Al₂O₃는 28.54 wt%, CaO가 9.97 wt%이고 이외에 Fe₂O₃와 알카리 성분 등을 함유하고 있으며, 강열감량은 플라이애쉬가 20.26 wt%로 나타났다. 플라이애쉬의 SiO₂와 Al₂O₃ 조성량은 점토성분이 61 wt% 이상이다. 그리고 광미의 화학조성은 SiO₂가 26.91 wt%, CaO가 24.25 wt%, Fe₂O₃는 22.97 wt%이다. 그러므로 플라이애쉬-점토-광미계에서 플라이애쉬가 점토의 원료로 대체가 가능하다. 시편의 수축은 850°C 부근에서 서서히 수축이 시작되어 1100°C 부근에서 급격하게 수축하는 것을 볼 수 있었으며 플라이애쉬의 탄화 분해 과정에 의해 영향을 받는다. 시편의 미세구조는 광미를 첨가한 시편이 치밀하였다. 열처리 온도에 따른 물리적 특성 조사를 위하여 흡수율과 압축강도를 측정하였으며 광미를 첨가한 시편의 압축강도가 높으며 약 200~420 kgf/cm²로 KS L 4201의 점토 블록 기준 내에 있다. 그리고 광미의 중금속의 안정화는 소결한 후에 한국폐기물 규격내에서 안정화한 것을 알 수 있다.

1. 서론

최근 에너지 수요가 급증함에 따라 세계적으로 매장량이 풍부하고, 가격이 저렴하며 공급원이 안정된 석탄의

수요는 꾸준히 증가하고 있다. 그러나 화력발전소에 사용된 석탄은 부산물로 석탄회(coal ash)를 발생 시키는데, 2010년에는 약 600만톤 까지 증가할 것으로 예상된다[1, 2]. 화력발전소에서 생성되는 석탄회는 보통 비산재인 fly ash(비회)와 바닥재인 bottom ash(저회)로 구분되어진다. Fly ash는 보일러 로 내에서 미연탄소 연소시 ash 성분 입자가 연소가스와 흐르면서 절탄기, 공기예열기 및 전기집진기에서 포집되는 ash를 지칭한다. Bottom

[†]Corresponding author

Tel: +82-33-570-6564

Fax: +82-33-570-6557

E-mail: hipark@kangwon.ac.kr

ash는 전체 ash 발생량의 약 1040 % 정도이며 fly ash는 전체량의 약 6080 %에 이르고 있다[3]. 석탄회의 재활용을 위한 연구는 부족한 자원의 확보 차원과 최근 환경보존 문제 및 경제적 측면에서 매우 중요시 되고 있어 석탄회가 선진국에서는 '제3의 자원'으로 고려되어지고 있다. 선진국에서는 석탄회의 재활용률이 60 %로서 시멘트분야, 골재, 토목, 건축자재 등에 광범위하게 재활용되고 있다[2, 4].

그리고 광미(tailing)는 광산 폐기물로 광석채굴시 발생하는 폐석(waste rock)과 광석광물(ore mineral)을 회수하기 위한 선광공정에서 발생하는 것이다. 휴·폐광 이후 광산폐기물에 대한 적절한 환경복원시설을 설치하지 않아 광산주변에 그대로 방치되거나 광산 및 주변지역에 매립되어 있어 집중강우 혹은 붕괴로 인해 유실, 강풍에 의해 주변지역으로 이동 분산, 중금속 용출 등으로 주변의 토양, 농경지, 지하수, 주변 수계를 오염시키고 있다[5].

광산 폐기물의 재활용으로 물질회수(materials recovery)법과 물질전환(materials conversion)법으로 분류하고 있으나 물질회수법은 유기물질 회수 차원에서는 경제적으로 유리하나 폐기물 전량을 재활용할 수 없을 뿐만 아니라 유기물질 회수공정에서 2차 오염을 발생시킬 수 있다. 따라서 광미 자체를 순환자원화하는 방안으로 고품화·안정화시켜 주변 환경영향을 최소화하기 위한 물질전환법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-8].

따라서, 이전 연구에서[9] 석탄 바닥재를 이용한 연구를 하였으며, 본 연구에서는 광미내 중금속 고정화 방안으로 플라이애쉬-광미-점토계를 이용하여 광미 첨가량에 따른 물리·화학적 특성과 중금속을 다량 함유한 광미의 용출특성 평가를 하여 환경안정성에 대하여 연구 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 실험의 출발 원료는 강원 가곡연화 광미사와 D화력발전소의 플라이 애쉬를 사용하였으며 또한 S사의 저

급 Sericite를 사용하였다. 시편의 조성은 석탄회와 점토를 20 : 80 wt%로 고정하고 광미의 첨가량을 0, 5, 10, 15 wt%로 변화시켜 각각 제조하였으며 Table 1에 나타내었다. 물리적 특성의 측정을 위해 각 시편을 1,000 psi의 압력으로 일축 가압하여 직경 10 mm, 두께 12 mm의 디스크 형태로 공시체를 제조한 후 로에서 승온속도를 분당 5°C로 1150°C까지 한 후 30분간 유지하여 로 냉 하였다.

2.2. 특성분석

광미의 유해중금속(harmful heavy metal)의 함량을 안정화 처리 후 용출 농도를 확인하고자 Microwave digestion system으로 전처리 후 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES; Vista-PRO, Varian, Australia)를 이용하여, Pb, As, Cr을 대상으로 분석하였다.

원료의 화학성분을 조사하기 위하여 X-선 형광분석기(XRF; ZSX100e, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였으며 target은 Rh을 사용하였다. 원료와 열처리 온도에 따른 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD: D/Max-2200, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 열처리 온도에 따른 열적특성을 조사하기 위하여 시차열분석기(TG-DTA, STA409PC, Luxx, NETSCH, Germany)를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 1250°C까지 Air 분위기에서 분석하였다.

시편의 치밀화 과정을 조사하기 위하여 열팽창계수 측정기(Dilatometer, Unitherm model-1161, Anter Co., USA)를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 1150°C까지 측정하였다. 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, JSM-5410, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 열처리 온도와 조성에 따른 시편의 물리적 특성을 조사하기 위하여 흡수율, 진밀도 및 압축강도를 측정하였다. 흡수율과 진밀도는 KS F 2503에 따라 측정하였으며, 압축강도는 KS L 3305에 따라 만능시험기(UTM, 8801, INSTRON, USA)를 이용 하였으며 압축강도에서 측정된 결과는 시편 5개의 평균값으로 나타내었다.

광미 및 소성 후 시편의 중금속 용출특성은 폐기물공정시험법(KSLT, Korean Standard Leaching Test)에 따라 전처리하고 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES; Vista-PRO, Varian, Australia)를 이용하여 분석하였다.

Table 1
Mixing ratio and sintering condition of raw materials (unit: wt%)

Sample	Fly ash	Clay	Tailing (%)	Sintering temp. (°C)
FCT0	20	80	0	1000, 1100, 1150
FCT5	20	80	5	
FCT10	20	80	10	
FCT15	20	80	15	

F: Fly Ash, C: Clay(Sericite), T: Tailing

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 화학적 특성

석탄회, 점토 와 광미에 대한 화학조성을 Table 2에

Table 2
Chemical composition of raw materials

Raw materials	Chemical components (wt%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Ig. loss
Fly ash	33.01	28.54	9.97	0.77	2.43	3.32	1.47	0.23	20.26
Clay	68.54	17.18	2.02	1.01	0.03	6.71	0.92	0.14	3.45
Tailing	26.91	3.42	24.25	0.86	14.39	0.59	22.97	0.06	6.55

나타내었다. 플라이애쉬 화학조성이 SiO₂가 33.01 wt%, Al₂O₃가 28.54 wt%, CaO가 9.97 wt%이며 이외에 K₂O와 알칼리성분 등이 함유되어 있으며 강열감량이 20.26 wt%이다. 일반적으로 석탄회는 Si와 Al성분을 80% 이상 함유하여 규산염광물(Aluminosilicate Minerals)과 유사한 특성을 나타내며 Ca, Mg, K, Na, Fe 및 S 등의 원소를 함유하고 있으므로, 점토의 대체 원료로서 석탄회의 사용이 가능함을 알 수 있다.

ASTM 규정에서는 산화물의 주요 성분인 SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃ 함유량으로 석탄회를 분류하는데, 3종류의 산화물이 차지하는 비율이 70 wt% 이상인 경우에는 F급으로 분류하며, 3종류의 산화물이 차지하는 비율이 50~70 wt%이며 CaO 함유량이 10 wt% 이상인 경우에는 C급으로 분류한다[9]. 일반적으로 C급 석탄회는 F급에 비하여 CaO, MgO, SO₃의 함유량이 높고 SiO₂와 Al₂O₃의 함유량이 낮다. 본 실험에서 사용하는 D사의 Fly Ash는 SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃ 함유량이 70 wt% 이하고 9.97 wt%의 CaO를 함유하고 있어 ASTM 규정에 의해 C급으로 분류할 수 있다. Na₂O와 MgO와 같은 알칼리 성분이 미량 첨가되어 있어 F급 석탄회는 반응성이 낮은 실리케이트 결정을 형성하는데 반해 CaO의 함유량이 많은 C급 석탄회는 칼슘-알루미늄실리케이트 결정체를 형성한다[10, 11].

광미의 화학적 조성은 SiO₂ 26.91 wt%, Fe₂O₃ 22.97 wt%, Al₂O₃ 3.42 wt% CaO 24.25 wt%, SO₃ 14.39 wt% 이고 강열감량은 6.55 wt%로 나타났다. 광미의 유해 중금속 함량은 우리의 이전 연구결과에 광미의 유해중금속 함량은 As 191.3 mg/l, Pb 425.6 mg/l, Cr⁶⁺ 29.2 mg/l로 나타났다[9]. 일반 토양에 비하여 Pb 약 12배 As 약 32배, Cr 약 27배가 높게 나타났다. 이것은 광미내 중금속의 오염이 심각한 것으로 판단되며 우수 및 바람 등에 의한 중금속 용출 및 비산으로 인한 주변 환경의 오염을 유발 할 가능성이 클 것으로 생각된다.

3.2. 원료의 결정상

석탄회와 점토 및 광미의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 원료물질인 플라이애쉬는 quartz, illite, muscovite, calcite가 관찰되고 있으며 이는 화학성

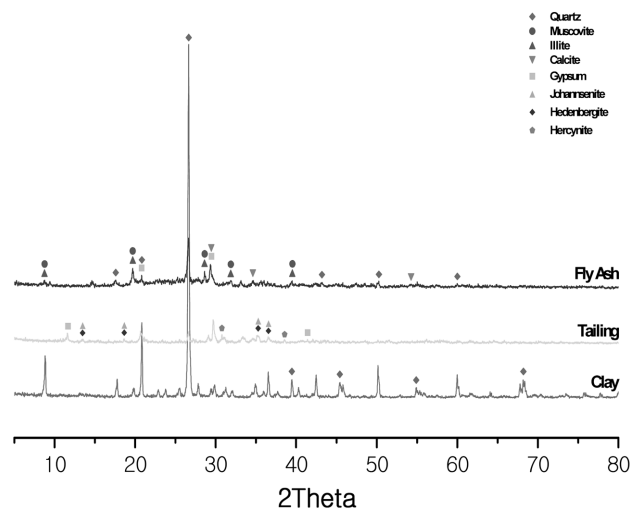


Fig. 1. XRD patterns of the raw materials.

분에서 CaO성분이 높은 것과 일치하고 있다. Clay는 주 결정상이 quartz상이고 일부 알칼리 광물상이 나타나며, 광미는 gypsum, johannsenite, gypsum, hercynite가 관찰되었다.

강원 가곡의 아연광석은 단독 광물로 산출되는 예는 거의 없고, 동, 연 등의 황화광을 수반한다. 채광된 조광은 부유선광에 의해 아연 정광으로 만들어 제련한다. 산화광물은 수용액 중에서도 대기 중에서 비교적 안정성을 보여주나 황화광물은 준안정(meta stable)한 상태이다. 즉, 대기 중이나 상온상압하의 수용액 중에서 대부분의 황화광물은 산화광이 되고 황 성분은 주위환경에 따라 그에 해당하는 황화물이나 S⁻² 또는 유리황 등으로 존재한다[12, 13]. 따라서 광미에 gypsum이 존재하며, Table 2의 화학성분에서 Fe₂O₃와 SO₃가 다량 존재하는 것과도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.3. 원료의 열적특성

석탄회와 점토의 열처리 온도에 따른 열적특성을 조사하기 위하여 열분석(TG-DTA)을 행한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. 석탄회는 80~200°C에서 흡열 피크를 동반한 중량감소와 500~800°C에서 발열피크를 동반한 중량감소가 관찰되었으며 전체 무게감량은 22 wt%

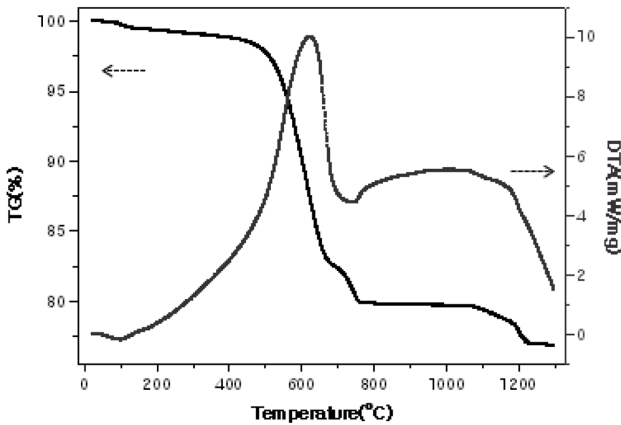


Fig. 2. TG-DTA analysis of fly ash [14].

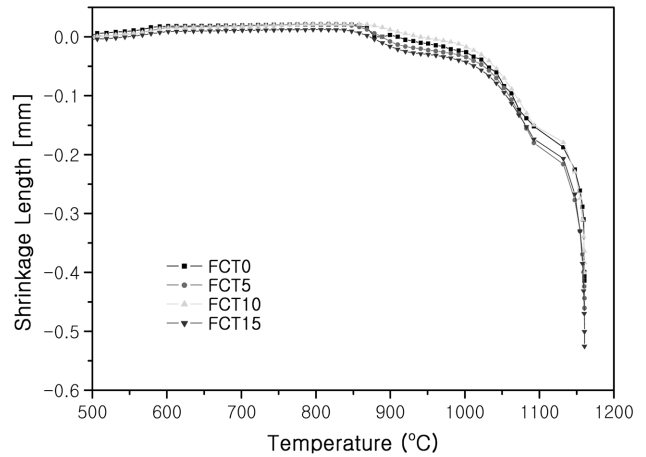


Fig. 4. Linear shrinkage as a function of temperature for the fly ash-clay-tailing systems (heating rate, 10°C/min).

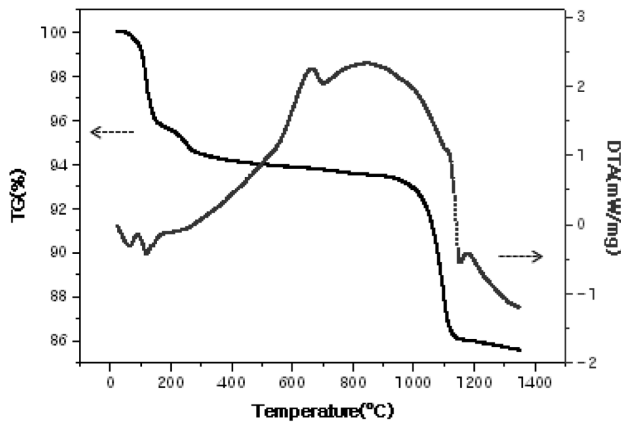


Fig. 3. TG-DTA analysis of tailing [9].

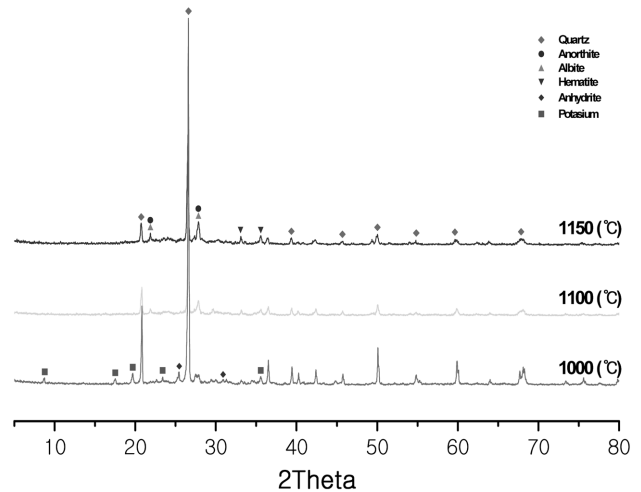


Fig. 5. XRD patterns of fly ash-clay-tailing systems heated at various temperatures.

정도이다. 전자의 흡열피크를 동반한 중량감소는 석탄회에 흡착되어 있는 흡착수의 이탈에 의한 것이며, 후자의 발열피크와 중량감소는 석탄회에 잔존한 미연탄소의 열분해에 의한 것이다[14]. 광미는 200°C 흡열피크를 동반한 중량감소와 1000°C에서의 중량감소가 관찰되었다. 전자의 흡열피크를 동반한 중량감소는 광미시표의 표면수와 흡착수가 탈수된 것이며, 600°C의 발열피크는 $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 에 의한 것으로 생각된다[9].

3.4. 시편의 수축률과 결정상

석탄회-점토계에서 광미의 첨가량에 따른 시편의 수축 결과는 일정한 승온속도 하에서 연속적인 치밀화 과정을 조사하여 각각 Fig. 4에 나타내었다. 시편은 900°C 부근에서 시작되고 있으며, 1000°C 부근에서 서서히 수축이 되어 1120°C 부근에서는 급격히 수축하는 것을 볼 수 있다. 전자의 수축은 광미내의 탄산칼슘의 분해반응에 의한 것으로 생각되며, 후자의 수축은 원료내의 알칼리 성분이 액상으로 되면서 치밀화가 급격하게 진행되는 것으로 생각된다.

소성 온도에 따른 시편의 결정상의 변화를 조사하고자 1000, 1100, 1150°C에서 30분간 열처리한 석탄회-광미-점토계(FCT15) 시료의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 주결정상은 quartz, anorthite, albite, hematite, anhydrite, potassium상이 관찰되었다. 소성온도가 증가함에 따라 quartz상의 피크 intensity가 감소하였으며, anorthite의 피크는 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 광미내의 CaO 성분이 SiO_2 와 Al_2O_3 성분과 반응하여 anorthite상이 생성되었기 때문이다[15].

3.5. 시편의 미세구조

1100°C에서 소성된 시편의 미세구조를 Fig. 6에 나타내었다. 모든 시료에서 크고 작은 기공들이 관찰되는데 이것은 원료물질인 석탄회의 미연탄소분의 열분해에 의해 발생된 gas 팽창에 의한 것으로 생각된다. 그리고 광

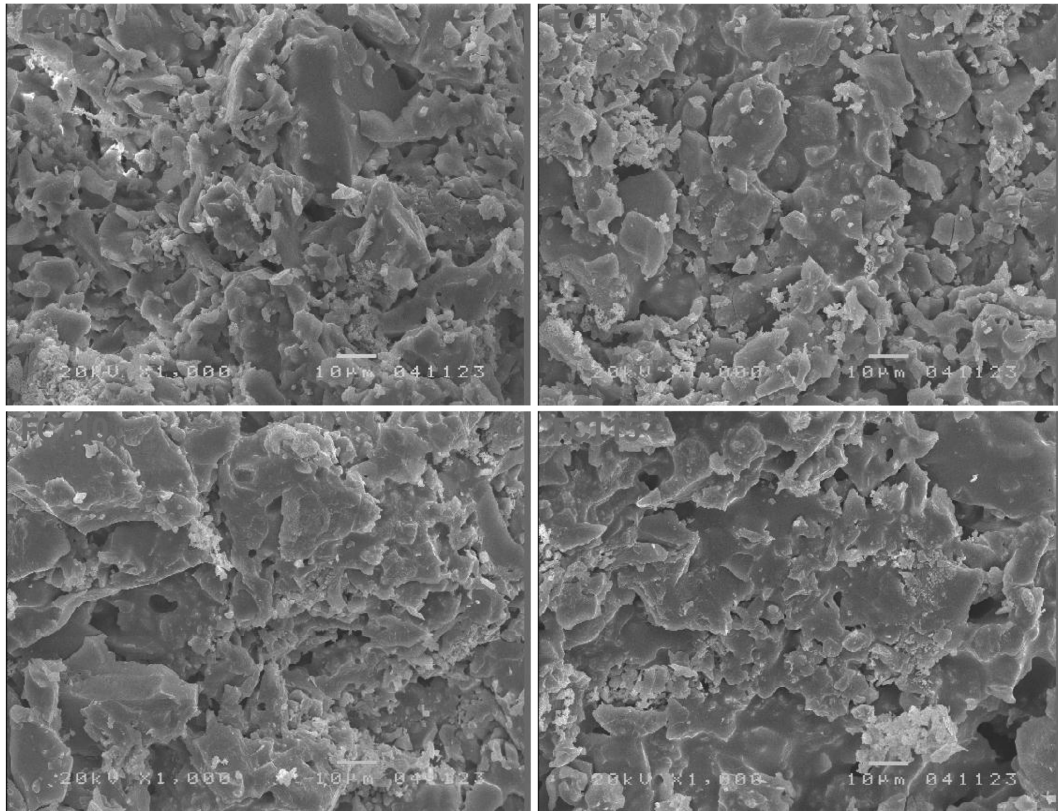


Fig. 6. SEM micrographs of the fly ash-clay-tailing systems sintered at 1100°C.

미의 첨가량이 증가와 함께 치밀화가 진행되어 기공이 소멸되거나 크기가 감소함을 관찰할 수 있으며 이는 소성시 광미의 Fe_2O_3 가 점토의 알칼리 성분과 함께 소성시 액상을 유도하여 치밀화에 기여한 것으로 생각된다.

3.6. 시편의 물리적 특성

광미의 첨가량과 열처리 온도에 따른 시편의 흡수율

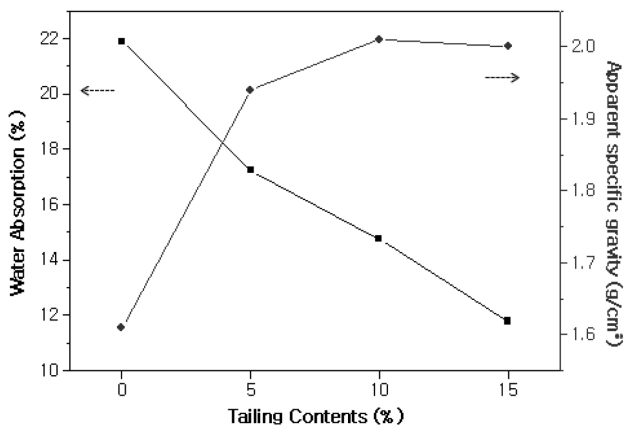


Fig. 7. Water absorption for the fly ash-clay-tailing systems sintered at various temperature with tailing contents.

(진밀도), 압축강도를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다. 흡수율과 진밀도는 광미의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타나는데 이는 광미의 성분 중 Fe_2O_3 가 용제 역할을 하여 치밀화에 기여하는 것으로 생각된다. 압축강도는 광미의 첨가한 경우 광미를 첨가하지 않은 경우에 비하여 압축 강도가 약 100~300 kgf/cm² 정도

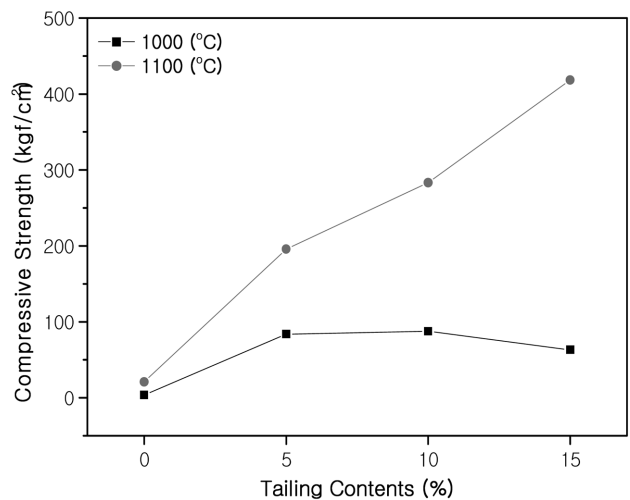


Fig. 8. Compressive strength for the fly ash-clay-tailing systems sintered at various temperature with tailing contents.

Table 3
Heavy Metal leaching concentration of specimen by KSLT (unit: mg/l)

Sintering temp.	Cr	Zn	Pb	As	Cd	Cu	Hg	Ni
1100 (°C)	0.006	0.013	0.001	0.140	ND	0.006	ND	ND
1150 (°C)	ND	0.004	ND	ND	ND	0.002	ND	ND
Permission standard	Cr ⁶⁺ 1.5	-	3	1.5	0.3	1	0.005	-

ND = Not detected

증가하는 경향이 나타났다. 소성온도가 1,000°C와 1,100°C에서의 시료는 흡수율이 높고 압축 강도가 낮은 것으로 소결이 계속 진행되는 것으로 생각된다. 시료 중 FCT15가 흡수율 11.78%, 진밀도 2.06 g/cm³, 압축강도 418.4 kgf/cm²로 가장 우수하며 이는 광미의 첨가량이 증가할수록 광미의 Fe₂O₃가 점토의 알칼리성분과 함께 소성시 용제 역할을 한 것으로 생각된다.

광미를 5% 첨가한 FCT5 시편에 대하여 1000°C와 1150°C에서 소성한 후 용출특성을 분석하여 Table 3에 나타내었다. 1150°C로 소성한 경우 Pb와 Cd은 모두 불검출되었으며, As도 1100°C로 소성한 경우 0.14 mg/l로 1150°C로 소성한 경우에도 검출되지 않았다. 그러나, 이들 모두 지정폐기물 판정기준치를 만족시켰으며, 소성과정에서 중금속들은 화합물과 액상으로 혼입되어 중금속이 용출되지 않은 것으로 생각되고 이는 이전 연구의 바닥재를 이용한 연구결과와도 일치한다[9].

4. 결 론

본 연구는 석탄회의 재활용과 광미내 중금속 고정화를 위해 석탄회-광미-점토계를 이용하여 물리화학적 특성과 중금속의 용출특성을 조사하였다.

석탄회의 화학조성은 SiO₂ 33.01 wt%, Al₂O₃ 28.54 wt% 이외에 Fe₂O₃와 알칼리성분 등이 함유되어 있다. 광미의 화학조성은 SiO₂ 26.91 wt%, Fe₂O₃ 22.97 wt%, Al₂O₃ 3.42 wt%, CaO 24.25 wt%, SO₃ 14.39 wt% 그리고 강열감량은 6.55 wt%로 나타났다.

석탄회-광미-점토계의 수축은 모든 시편이 900°C 부근에서 시작되고 있으며, 1000°C 부근에서 서서히 수축이 되어 1100°C 부근에서는 급격히 수축하는 것을 볼 수 있으며 주결정상은 quartz, anorthite, albite, hematite, anhydrite, potassium상이 관찰되었다. Fly ash와 광미의 CaO 성분에 의해 소성온도가 증가함에 따라 quartz상의 피크 intensity가 감소하고 anorthite의 피크는 증가하는 것을 볼 수 있었다.

압축강도는 광미의 첨가한 경우 광미를 첨가하지 않은 경우에 비하여 압축 강도가 약 100~300 kgf/cm² 정도 증가하는 경향이 나타났다. 시료 중 FCT15가 흡수율

11.78%, 진밀도 2.06 g/cm³, 압축강도 418.4 kgf/cm²로 가장 우수하며 이는 광미의 첨가량이 증가할수록 광미의 Fe₂O₃가 점토의 알칼리 성분과 함께 소성시 용제 역할을 한 것을 알 수 있다. 소성과정에서 중금속들은 화합물과 액상에 혼재되어 중금속이 용출되지 않은 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] N.J. Kim, H.Y. Cho, S.K. Kim, S.W. Kang, S.H. Min and T.Y. Lee, "Removal of hydrogen sulfide using porous artificial aggregates made by coal fly-ash", J. Kor. Soc. of Environ. Eng. 28(4) (2006) 407.
- [2] K.N. Kim, J.H. Kwon and D.Y. Shin, "The manufacturing of fly ash-clay system ceramic bricks", J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc. 18(5) (2001) 459.
- [3] H.Y. Park, S.I. Seo, S.C. Kim and D. S. Kang, "Reburning of bottom ash in a coal-fired power plant and its effect on the plant management", J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc. 24(5) (2007) 472.
- [4] J.T. Song, S.D. Yun, D.W. Ryou and K. S. Han, "Manufacture and properties of coal fly ash-clay body", J. of the Korean Ceramic Society 33(7) (1996) 771.
- [5] Y.S. Chu, J.K. Lee and K. B. Shim, "Preparation of lightweight aggregate using glass abrasive sludge and effects of pores on the aggregate properties", J. Kor. Cera. Soc. 42(1) (2005) 37.
- [6] KS F 2503, "Testing method for density and absorption of coarse aggregate", Korean Standards Association, Korea (2007).
- [7] KS L 3305, "Testing method for compressive strength of insulating fire bricks", Korean Standards Association, Korea (2007).
- [8] J.S. Shin, "Characterization and agricultural utilization of fly ash", Mineral and Industrial. 8(1) (1995) 10.
- [9] K.N. Kim and J.S. Park, "Stabilization of heavy metals in mine tailing using coal bottom ash and clay and its recycling", J. Korean Solid Wastes Engineering Society 27(5) (2010) 398.
- [10] ASTM C618-92a, "Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement".
- [11] K.N. Kim, J.H. Kwon and D.Y. Shin, "The manufacturing of fly ash-clay system ceramic bricks", J. Korean Solid Wastes Engineering Society 18(5) (2001) 459.
- [12] J. Leja, "Surface chemistry of froth flotation", Plenum Press, New York (1982) 228.

- [13] R.M. Garrels and C.L. Christ, "Solutions, minerals and equilibria", Harper & Row (1965) 450.
- [14] K.N. Kim, H.S. Jung and H. Park, "Preparation of Shorecrete coarse aggregate with low grade clay and coal ash", Journal of Korean Association of Crystal Growth 20(3) (2010) 147.
- [15] J.T. Song, S.D. Yoon, M.S. Ahn and K.S. Han, "Mineral Compositions of the heated coal fly ash", Journal of Korean Association of Crystal Growth 5(2) (1995) 178.