

제지용 신규원료 플라이애시의 적용 가능성 평가

김철환 · 이지영[†] · 이희진 · 곽혜정
(2010년 12월 1일 접수: 2010년 12월 21일 채택)

Study on Fly Ash as a New Raw Material in Paperboard Process

Chul-Hwan Kim, Ji-Young Lee[†], Hui-Jin Lee, Hye-Jeong Gwak

(Received December 1, 2010: Accepted December 21, 2010)

ABSTRACT

In this study, the possibility of the use of a new raw material in paperboard industry was investigated. Fly ash is one of the residues generated in the combustion of coal and generally captured from the chimney of coal-fired power plant. This material is utilized in many industries including cement, soil stabilization, composite etc., but it is not used in paper industry. Three types of fly ashes were collected from Hadong, boryeong and Seocheon steam power plants and we investigated their properties by scanning electron micrographs and particle size distribution. Papers were manufactured with KOCC and fly ashes, and the physical properties such as bulk, tensile strength, internal bond strength and ISO brightness were measured to identify the effects of fly ash on the paper properties.

Keywords : paperboard, fly ash, particle size, bulk, tensile strength, internal bond strength

1. 서론

국내 제지산업에서는 큰 비중을 차지하는 산업용지는 주로 국내에서 발생하는 고지를 원료로 하여 생산되고 있어 환경 친화적인 지류의 대명사라 할 수 있다. 이는 우리나라의 고지 재활용률이 세계 최고수준으로서 제지산업 규모 상위 10개국 가운데 지류재활용 비율이 72%로 가장 높다는 사실과 골판지 원지는 주로 국산 산

업 용지를 주원료로 제조되고 있다는 사실로부터 확인 할 수 있다¹⁾. 산업용 포장재의 주원료로서 이용되고 있는 국산 골판지고지(KOCC)는 반복적인 재활용으로 인하여 섬유장이 짧고 매우 각질화된 상태이며, 펄프 내 미세분 함량이 50% 이상에 달하고 있다. 또한 섬유의 표면이 인쇄잉크, stickies 및 각종 이물질로 오염됨에 따라, 섬유자체가 보유하고 있는 섬유간 결합 능력이 저하된 상태이다²⁾. 이러한 고지 재활용에 따른 문제

• 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Sciences/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

† 주저자(Corresponding author) : E-mail : paperyjy@gnu.ac.kr

를 해결하기 위하여 수많은 연구들이 진행되고 있다^{3,5)}. 산업용지 생산공정에서 현재 직면하고 있는 가장 큰 문제는 고지의 원료수급과 가격의 안정성이 떨어지고 있는 것이다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 제지산업에 적용이 가능한 신규 원료 발굴이 시급하다고 할 수 있다. 신규 원료는 우선적으로 펄프 원료를 대체할 수 있어야 하거나 부원료 사용함에 따라 펄프 원료를 절감하고 건조에너지를 절약할 수 있는 기능을 가지고 있는 것이 가장 필요하다고 할 수 있다. 그러나 제지산업에서는 다양한 원료에 대한 연구와 적용을 진행하여 왔고 다양한 주·부원료를 발굴하였기 때문에 새로운 원료를 찾기 위해서는 새로운 패러다임이 필요한 것으로 사료된다.

플라이애시는 국내·외에서 콘크리트의 장기적 내구성 향상을 위한 포졸란(pozzolan) 재료로 많이 사용되고 있다⁶⁾. 화력발전소에서 부산물로 발생하는 석탄재의 일부인 플라이애시는 폐기물 재활에 따른 부가가치의 창출, 환경오염방지에 기여할 수 있으며 몇 십년 동안 콘크리트산업과 시멘트 제조시의 증량제, 시멘트 저감용 혼화재로서 많이 사용되고 있으며, 또한 콘크리트의 특성 개선, 콘크리트 제품의 가격 저감 및 내구성 개선, 수화열 감소 등의 장점 등으로 인해 많이 사용되고 있다⁷⁾. 시멘트나 건설분야 이외에도 농업분야에서 플라이애시의 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다⁸⁾. 플라이애시는 K, Na, Zn, Ca, Mg, Fe을 많이 함유하고 있기 때문에 토양개선제나 비료로 사용하는 연구들이 진행되었고 플라이애시를 무기비료로 사용될 경우 작물의 수율이 상승하는 결과를 나타내었다. 그러나 산업폐기물인 재활용하기 위해서는 환경 유해성에 대한 평가가 우선적으로 진행되어야 하는데 Park 등은 플라이애시가 포함되어 있는 숯크리트의 환경유해성을 평가하였는데 환경정책기본법, 폐기물관리법, 토질환경보전법, 먹는물관리법 및 지하수법을 모두 만족하는 결과를 보였고 미국의 TCLP에도 만족하는 결과를 나타내었다고 보고하였다⁹⁾. 그러나 다양한 분야에서 많은 연구가 진행됨에도 불구하고 제지산업에서는 플라이애시의 활용에 대한 연구가 거의 진행되지 못하고 있다. 펄프와 고지 원료의 공급과 가격의 안정성이 저하되고 있는 현실 속에서 다른 산업분야에서 발생하는 부산물인 플라이애시를 효율적으로 활용할 수 있다면 대체원료의 발굴과 동시에 새로운 재활용분야를 개척함으로

써 융복합 시대의 흐름에 부합하고 타 산업폐기물의 재활용 기술개발의 모델이 될 수 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 판지의 부원료로 플라이애시의 사용가능성을 확인하고 플라이애시를 사용함에 따라 얻을 수 있는 이점에 대하여 조사를 진행하였다. 이를 위해 지역별(하동, 보령, 서천) 화력발전소에서 플라이애시를 분양받아 입자의 특성 및 성질에 대해 비교하였고 KOCC 슬러리에 투입하여 수초지를 제작하여 물리적 특성을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용된 원료는 판지제조업체 D사에서 분양받은 KOCC를 사용하여 수초지를 제작하였고 플라이애시는 하동, 보령, 서산지역의 화력발전소에서 분양받아 사용하였다. 입도 분석시 대조군으로 중질탄산칼슘(GCC)과 탈크를 사용하였다. 또한 보류제로는 C사에서 분양받은 양이온성 PAM을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 플라이애시의 분석

플라이애시의 입자형태를 분석하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6701F)을 사용하여 관찰하였다. 또한 입도분석기인 M사의 Mastersizer 2000을 이용하여 평균입도와 입도분석을 실시하였다.

2.2.2 지료조성

KOCC를 18시간동안 물에 침전시켰다가 약 10% 농도로 고속해리기를 이용하여 약 30분간 해리시킨 후 섬유가 뭉침 없이 완전히 분산된 것을 확인하고 지료로 사용하였다. 해리가 된 지료는 농도 0.5%로 희석을 실시한 후 사용하였다.

2.2.3 수초지 제작

본 연구에서는 평량 $100 \pm 4 \text{ g/m}^2$ 의 수초지를 제작하였다. 지역별로 분양받은 플라이애시를 전건섬유대비 0.3, 0.6, 0.9%로 펄프슬러리에 투입한 후 600 rpm 조건으로 교반을 실시하면서 보류제로 양이온성 PAM을 전

건섬유대비 0.1%를 투입하였다. 보류제를 투입하고 600 rpm 조건으로 2분간 교반을 실시한 후 수초지를 제조하였다. 제조된 수초지는 345 kPa의 압력조건에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 건조시켰다.

2.2.4 수초지의 물리적 특성 측정

제조된 수초지를 조습처리한 후 랩 캘린더에서 소프트 롤, 0.15 × 100 kN 압력으로 통과시켜 캘린더링 처리 후 TAPPI Test Methods에 의거하여 벌크, 인장강도, 내부결합강도, 백색도, 회분함량을 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 플라이애시의 특성 분석

신규 원료로 제안한 플라이애시의 형태를 알아보기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 이미지를 촬영하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 플라이애시 입자는 전체적으로 구형을 띠고 있는 것을 알 수 있었고 입자들의 크기가 다양한 것을 볼 수 있었다. 또한 입자 내부는 공기로 채워진 빈 공간으로 되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2에서는 하동, 보령, 서천지역의 화력발전소에

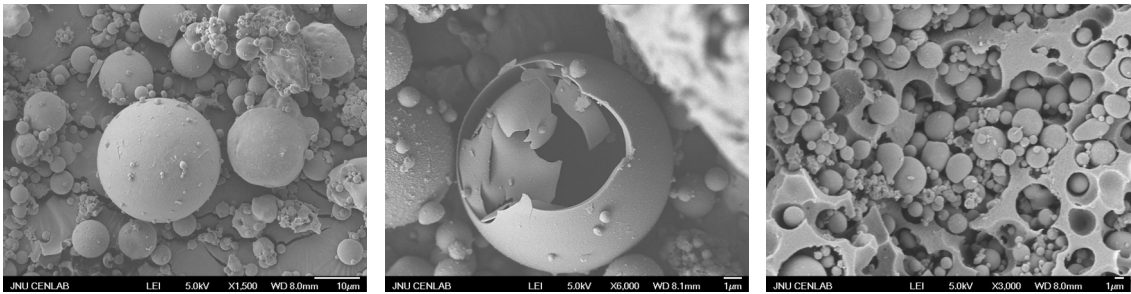


Fig 1. Scanning electron micrographs of fly ash (Hadong).

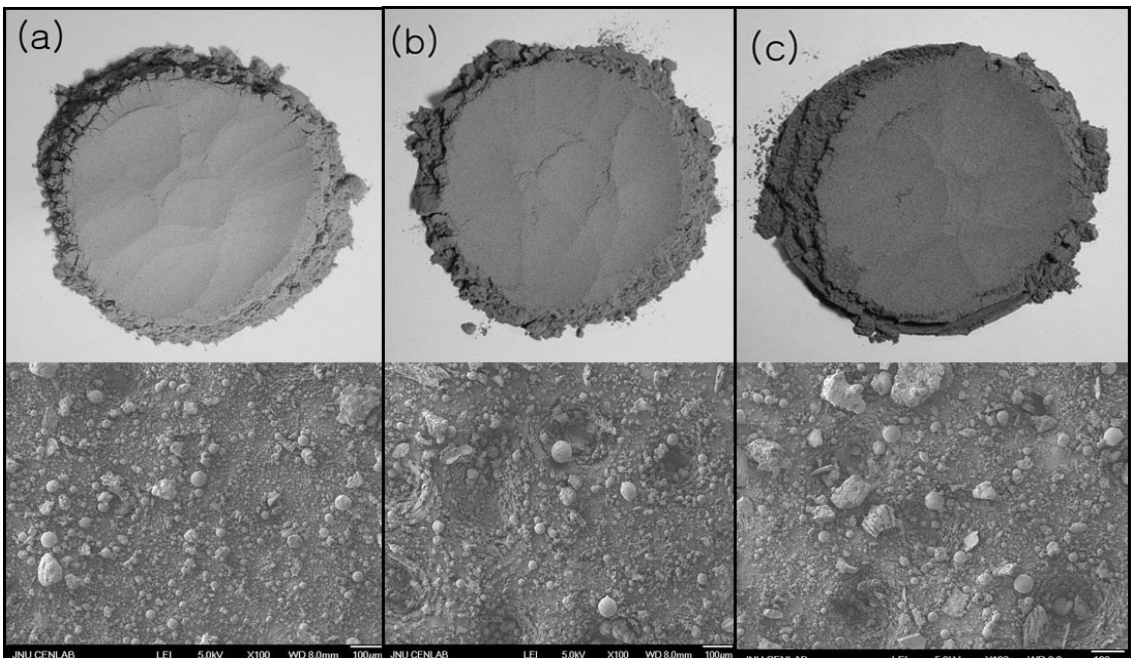


Fig 2. Scanning electron micrographs of fly ashes collected from Hadong (a), boryeong (b), Seocheon (c).

서 생산되는 플라이애시를 관찰하였다. (a)는 하동 화력발전소에서 분양받은 플라이애시로 색깔이 밝은 황토색을 띠며 입자가 고르고 균일하게 나타났다. (b)는 보령 화력발전소에서 분양받은 플라이애시는 입자크기는 비교적 균일하나 상대적으로 형태가 불균일한 입자들이 다량 포함되어 있었다. (c)는 서천 화력발전소에서 분양받은 플라이애시로 색깔이 회색에 가까우며 상대적으로 가장 어두운 색상을 나타내었고 입자의 크기는 다른 두 군데의 플라이애시에 비해 불균일하고 굵은 형태의 입자들이 다량 함유되어 있었다.

플라이애시의 평균입도와 입도분포를 Table 1과 Fig. 3에 나타내었다. 입도분석을 할 때는 하동 화력발전소에서 분양받은 플라이애시를 사용하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 평균입도는 GCC나 탈크에 비해 큰 입도를 나타내었으나 탈크와 비교했을 때 거의 유사한 평균입도를 나타내었다. 입도분포의 경우에는 GCC에 비해서는 크기가 큰 영역분포를 나타내나 탈크와 비교했을 때 유사한 입도분포를 보여 주었다.

따라서 플라이애시의 색상은 다른 제지용 충전제에 비해 낮은 백색도를 나타내나 플라이애시의 평균입도가 현재 내첨용으로 사용되고 있는 탈크 수준을 나타내고 있고 입도분포도 탈크와 유사한 것으로 볼 때 판지생

Table 1. Mean particle size of fly ash (Hadong), GCC and talc

Materials	D(0.5), μm
Fly ash	13.8
GCC	1.6
Talc	12.6

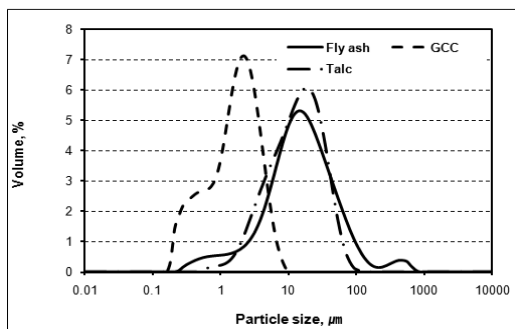


Fig. 3. Particle size distribution of fly ash (Hadong), GCC and talc.

산공정에서 내첨용 부원료로 사용가능할 것으로 판단된다.

3.2 플라이애시를 내첨한 수초지의 물리적·광학적 특성 평가

3.2.1 벌크, 인장강도 평가

일반적으로 중질탄산칼슘이나 클레이와 같은 충전제의 투입량이 상승하면서 종이의 회분함량이 증가하게 되면 종이의 두께가 감소하고 강도가 저하되는 현상을 나타낸다고 보고되었다¹⁰⁾. 하지만 특별한 구조 (scalenohebral)를 갖는 경질탄산칼슘(PCC)의 경우 투입량이 증가함에 따라 종이의 두께는 증가하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다¹¹⁻¹²⁾. 종이의 두께가 상승할 경우 판지생산공정에서 재생펄프를 절감할 수 있고 특히 재생펄프의 사용량이 감소함에 따라 건조에너지를 절감할 수 있기 때문에 신규원료는 종이의 두께를 상승할 수 있는 능력을 가지고 있는 것이 중요하다고 할 수 있다.

플라이애시를 내첨으로 투입하여 제조된 종이의 벌크를 Fig. 4에 나타내었다. 종이의 플라이애시 함량이 증가함에 따라 종이의 벌크가 상승함을 볼 수 있었는데 하동과 보령 화력발전소에서 수집한 플라이애시의 경우 회분함량이 12% 이상으로 상승함에 따라 벌크가 다소 감소하는 경향을 나타내었으나 서천 화력발전소에서 수집한 플라이애시의 경우 다른 두 군데 플라이애시에 비해 낮은 벌크를 나타내었다. 또한 세 종류의 플라이애시 모두 플라이애시를 포함하지 않는 수초지에 비해 더 높은 벌크를 나타내었다. 이로 볼 때 플라이애시는 종이의 두께를 향상시키는 능력을 가지고 있고 하동

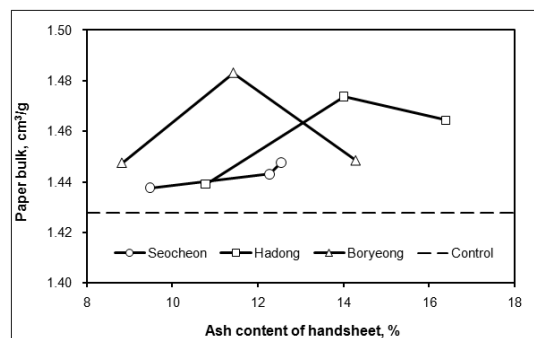


Fig. 4. Bulk as a function of ash content.

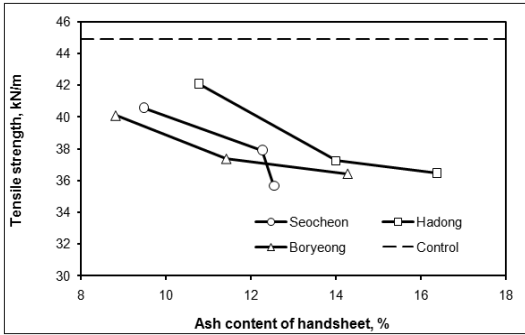


Fig. 5. Tensile strength as a function of ash content.

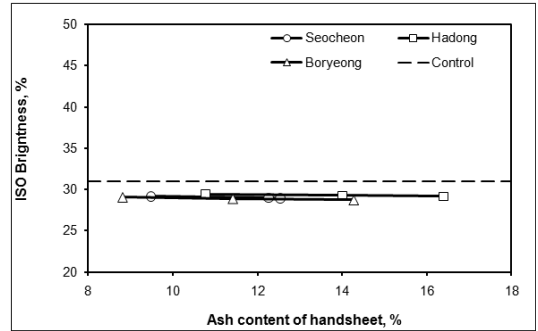


Fig. 7. ISO brightness as a function of ash content.

과 보령 화력발전소에서 수집된 플라이애시가 우수한 벌크상승 효과를 나타내었으나 투입량이 높아지면 벌크가 감소하기 때문에 적절한 투입수준을 유지하는 것이 중요하다고 판단된다.

플라이애시의 투입에 따른 인장강도는 Fig. 5에 도시하였다. 플라이애시가 투입됨에 따라 종이의 두께는 상승하게 되면 종이의 밀도는 감소하게 되기 때문에 인장강도는 저하되는 경향을 나타내었다¹³⁾. 동일한 회분 함량에서 인장강도를 살펴보면 보령의 플라이애시가 가장 낮은 인장강도를 나타내었고 하동의 플라이애시가 가장 높은 인장강도를 나타내었다. 하지만 하동의 경우에는 서천의 플라이애시보다 높은 벌크를 나타내었으나 인장강도는 더 높은 결과를 나타내는 것을 볼 수 있었는데 이는 서천의 플라이애시에는 하동의 플라이애시에 비해 크기가 불균일한 입자들이 다수 포함되어 있기 때문이라고 판단된다. 또한 플라이애시가 투입됨에 따라 플라이애시가 포함되지 않은 수초지에 비해 인

장강도가 감소함으로 볼 수 있었다.

3.2.2 내부결합강도, 백색도 평가

Fig. 6에서는 수초지의 내부결합강도를 도시하였다. 플라이애시를 포함하지 않는 수초지에 비해 플라이애시가 포함된 수초지가 더 낮은 내부결합강도를 나타내었다. 지역별 플라이애시를 비교해보면 인장강도 결과와 같이 하동에서 수집한 플라이애시가 가장 높은 내부결합강도를 나타내었다. 판지는 강한 내부결합강도가 요구되며 다층 판지 역시 충분한 강도를 내기 위해서는 각 층 사이에 좋은 내부결합을 가져야 한다. 따라서 플라이애시를 내첨으로 사용할 경우 양성전분의 사용과 같은 내부결합강도를 향상시킬 수 있는 방안이 추가적으로 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 백색도는 플라이애시를 투입하면서 다소 감소하였으나 지역별로 분류한 플라이애시의 백색도 차이는 거의 나타나지 않는 것을 볼 수 있었다. 이는 플라이애시 특성상 어두운 색을 띠고 있기 때문에 백색도가 다소 감소하는 것으로 판단된다. 하지만 판지생산공정에서는 백색도가 중요한 물성이 아니고 감소폭이 크지 않기 때문에 이는 큰 문제점이 아니라고 판단된다.

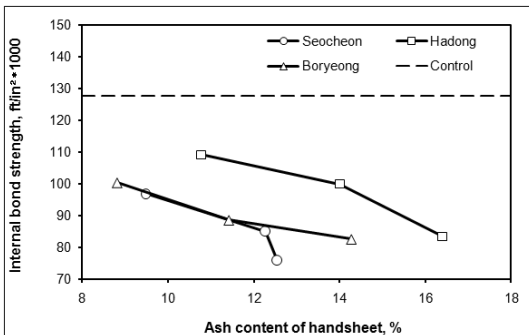


Fig 6. Internal bond strength as a function of ash content.

4. 결론

화력발전소에서 발생하는 산업부산물인 플라이애시의 내첨용 충전제로서 사용가능성 여부를 판단하기 위해서 국내 3군데 화력발전소에서 플라이애시를 수

집하여 입자를 분석하고 내침처리를 하여 수초지를 제작한 후 물성을 평가하였다. 플라이애시는 구형의 입자를 나타내고 입자크기와 입도분포는 내침용 충전제인 탈크 수준을 나타내었다. 플라이애시를 내침으로 첨가하여 수초지를 제조한 결과 3종류의 벌크가 모두 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 판지공정에서 플라이애시를 부원료로 사용한다면 원료절감에 따른 생산원가를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 플라이애시는 무기물이기 때문에 건조에너지 절감에도 유리할 것으로 판단된다. 하지만 플라이애시를 사용함에 따라 인장강도와 내부결합강도가 다소 저하되는 현상을 확인하였는데 양성전분의 사용과 같이 강도저하를 방지할 수 있는 방안이 필요한 것으로 사료된다.

인용문헌

1. Lee, H.L., Yoon, H.J., Lee, S.G., Kang, T.Y., Heo, Y.D., Analysis of Disintegration Characteristics of OCC, J. of Korea TAPPI, 36(4): 1-8 (2004).
2. 최병수, 류정용, 김용환, 신종호, 송봉근, 국산 골판지 고지를 재활용한 골판지 원지 의 강도 극대화 기술, 한국펄프종이공학회 2001년 학술발표논문집, p. 158-158 (2001).
3. Yulin Zhao, Dongho kim, David White, Turin Deng, Timothy Pattersons, Phil Jones, Eddyturner, Arrthur J., Developing a new paradigm for linerboard fillers, TAPPI J., 7(3): 3-7 (2008).
4. Jihn M. HAWES and Mahendra R. Doshi, The contribution of different types of fines to the properties of handsheets made from recycled paper, In Recycled Paper Technology, TAPPI Press, p. 253-262 (1994).
5. Parel, M and Trivedi R., Variations in strenght and bonding properties of fines from filler, fiber and their aggregates, TAPPI J, 77(3): 185-192 (1994).
6. Jeon, S.I., Nam, J.H., Lee, J.B. and Kwon, S.A., Development of Rapid-Setting Concrete Using Ultra-Fine Fly Ash, J. of the Korean Society of Civil Engineers, 57(2): 19-23 (2009).
7. Cho., H.D. and Jaung, J.D., An Experimental Study on Strength Development of Micro Grinding Fly-ash Mortar, J. of the Korean Institute of Construction, 10(1): 39-47 (2010).
8. Singh, P.R., Gupta, K.A., Ibrahim, H.M. and Mittal K.A., Coal fly ash utilization in agriculture: its potential benefits and risk, Rev Environ Sci Biotechnol, 9(4): 345-358 (2010).
9. Park, C.W., Sim, J.S., Kang, T.S. and Park S.E., Environmental Assessment of Shotcrete Using Recycled Industrial By-Products (Fly Ash) and Silica Fume, J. of the Korean Society of Civil Engineers, 30(3C): 159-165 (2010).
10. Krogerus, B., Fillers and pigmentes in Papermaking Chemistry, Papermaking Science and Technology, Vol. 4, Ch. 6, TAPPI PRESS (1997).
11. Laufmann, M. and Forsblom, M., GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper, TAPPI J., 83(5): 1-13 (2000).
12. Hubbe, A.M. and Gill, A.R., Filler Particle Shape vs. Paper Properties - A Review, 2004 Paper Summit, Spring Technical & International Environmental Conference (2004).
13. Niskanen, K. and Kärenlampi, P., In-plane tensile properties in Paper Physics, Papermaking Science and Technology, Vol. 16, Ch. 5, TAPPI PRESS (1997).