

무기충전제로서 저회의 적용특성 평가

오민택 · 성용주[†]

접수일(2012년 10월 11일), 수정일(2012년 10월 18일), 채택일(2012년 10월 20일)

Evaluation of Applicability of Bottom Ash as Inorganic Filler

Min-Taek Oh and Yong Joo Sung[†]

Received October 11, 2012; Received in revised form October 18, 2012; Accepted October 20, 2012

ABSTRACT

The disposal of the bottom ash originated from a thermoelectric power plant which used the pulverized coal, has been an important issue of the power plants. In order to find the possible way of recycling of the bottom ash, the applicability of the bottom ash as an inorganic filler for papermaking was investigated in this study. The pretreatment with acid were applied for upgrading the properties of bottom ash. The effects of the addition of the bottom ash to the different pulp stocks, Sw-BKP, DIP(Deinked Pulp), Sw-UBKP were evaluated in terms of the change in paper properties. The brightness and tensile strength decreased as the increase of the amount of the bottom ash addition. The bulk and the opacity were increased by the addition of bottom ash. The pretreatment of bottom ash resulted in the increase of improvement of the brightness and the strength properties comparing with those of untreated bottom ash.

Keywords : filler, bottom ash, bulk, pretreatment, brightness

1. 서론

미분된 석탄을 사용하는 화력발전소에서 석탄의 연소 후에 많은 양의 석탄재가 발생한다. 이러한 석탄재는 크게 전기집진기에 포집되는 비회(Fly Ash)와 자중

에 의해 보일러 하부에 발생하는 저회(Bottom Ash)로 나뉘지며 전체 석탄회 발생량 중에 저회는 보통 약 20-40% 정도를 차지한다.¹⁾

발생되는 석탄재 중 물성이 상대적으로 우수한 비회의 경우 대부분이 시멘트 제조 원료, 콘크리트용 혼화

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

[†] Corresponding author: yosung17@cnu.ac.kr

재 등의 건축자재와 다양한 상업에서 재활용 되고 있으나 품질이 떨어지는 일부 비회와 물리화학적 성질이 일정하지 않으며 입도의 분포가 광범위하여²⁾ 재활용이 어려운 저희의 경우에는 세계적으로 대부분이 매립되어지고 있다. 국내의 경우 전국적으로 10개 화력발전소에서 연간 약 600만 톤의 석탄회가 발생되는데 이중 약 42%는 인근 석탄회 매립장에 매립 처리되고 있는 실정이다.³⁾ 이러한 상당한 양의 석탄재의 지속적인 매립으로 인해 매립지의 포화 문제와 토양 및 수질오염 등의 환경파괴의 문제로 저희의 올바른 처리와 재활용 방법의 해결이 시급한 실정이다.⁴⁾ 실제 석탄회의 무분별한 매립 및 이에 따른 환경오염을 저감시키기 위하여 저희의 재활용을 위한 다양한 연구가 진행되어 왔는데 성토재료로서의 활용에 관한 연구,⁵⁾ 온난화가스 저감을 위한 저희의 토양처리에 관한 연구⁶⁾ 및 저희를 활용한 인공경량골재⁷⁾ 개발연구 등 많은 연구개발이 이루어지고 있다.

한편 최근 제지산업은 고에너지 사용, 환경문제의 대두, 산림보호를 위한 국가 간의 협약, 국제 정세의 불안으로 인한 원료수급의 불균형 등의 어려움으로 한정된 자원의 효율적인 이용 및 에너지절감이 절실히 요구되는 상황에 직면하고 있다. 이에 따라 목재섬유의 사용량 최소화 및 무기성 충전제의 사용량증대 등을 통해 원료를 절감하고 에너지 사용을 줄이기 위한 노력들을 지속해오고 있는 실정이다. 특히 무기성 충전제의 적용은 목재펄프의 사용을 감소시키고, 종이의 벌크적 특성을 개선함으로써 건조에너지의 절감을 가져오는 등 여러 가지 장점을 가지고 있지만⁸⁾ 종이의 강도적 특성 저하 및 공정 트러블 유발 등 극복해야 할 많은 제한적인 요소들도 가지고 있다.⁹⁾ 현재 탄산칼슘, 클레이, 탈크 등 다양한 무기충전제가 여러 지종에서 적용되고 있는데 본 연구에서는 폐기성 자원의 재활용을 통한 제지공정의 경제성을 강화하고 제지산업의 환경 친화적 특성을 강화하기 위하여 무기충전제로서의 저희 적용성을 평가하였다. 특히 탄산칼슘 등의 무기충전제보다 상대적으로 백색도가 낮은 특성 등을 고려하여 저급인쇄용지 또는 산업용지 등에 대한 적용가능성을 고려하였고, 저희의 품질을 개선하기 위한 전처리를 실시하고 이에 따른 적용특성 변화 등도 비교 평가함으로써 향후 저희의 활용성을 증가시키기 위한 방안을 모색하여 보았다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용한 저희 시료는 충남 보령화력발전소의 저희(Bottom Ash)를 분양받아 사용하였다. 입자 사이즈 분포를 비교적 균일하게 하기 위해 저희 시료를 분쇄한 후 400 Mesh로 분급하여 공시재료로 사용하였으며 국내 S사에서 분양받은 SwUKP와 SwBKP, H사에서 분양받은 DIP를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 저희의 특성 분석

저희의 형태적 특성을 평가하기 위하여 냉전계형 장방출 주사전자현미경(Cold type Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi/S-4800)을 사용하였으며 유도결합플라즈마질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, PerkinElmer/NexION 300X)를 이용하여 저희 내에 존재하는 미량 원소의 정량분석을 실시하였다. 또한 나노입도분석기(Nano Particle Size Analyzer, Sympatec GmbH/NANOPHOX)를 사용하여 입자 사이즈를 측정하였다.

2.2.2 저희의 전처리

저희는 다양한 물질로 구성되어 있는데 특히, Fe 성분 등의 금속성분들은 저희의 색도 등에 영향을 미치기 때문에 이러한 금속성분 함량의 감소를 위하여 전처리를 실시하였다. 화학적 방법으로 유기물과 Al, Fe, Mg, Zn, Au, Cu, 등의 금속 불순물을 제거하기 위해 실리콘 웨버의 세정에 주로 사용되는 RCA 세정법중의 SC2(Standard cleaning2)법¹⁰⁾을 이용하여 저희의 전처리를 실시하였다. 이를 위해 저희 시료를 HCl, H₂O₂, H₂O 를 각각 1: 1: 5의 비율로 희석한 용액에 투입한 후, 온도 80℃에서 20분간 교반한 후, 세척하고 건조하였다. 기존의 저희시료와 산 처리 후 저희시료의 성분변화를 분석하였고 이후 각각 충전제로 적용하여 수초지를 제조하고 종이특성의 변화를 비교 분석하였다.

2.2.3 수초지 제조

저희의 첨가가 종이 품질에 미치는 영향을 평가하기

위해 실험실용 원형 수초지기를 이용하여 TAPPI standard T205 om-88에 의거하여 평량 80g/m²으로 수초하였다. 실험실용 Valley beater를 이용하여 Sw-UBKP는 여수도 630 mL CSF, Sw-BKP 650 mL CSF의 지료를 제조하여 사용하였으며, H사에서 분양받은 탈묵펄프 지료를 사용하였다. 분쇄하여 400mesh 이하로 분급 처리한 저회 시료를 각각 5, 10, 15, 20% 첨가하여 수초지 시료를 제조하였다. 또한 모든 조건에서 저회의 보류를 위하여 양이온성 PAM 보류제를 0.1% 첨가하여 수초지를 제조하였다.

2.2.4 물리적 성질 측정

제조된 수초지는 TAPPI standard Methods(T402 standard method sp 03)에 따라 온도 23±1 °C, 상대습도 50±2%로 조습처리 한 후에 따라 강도측정용 시편을 제작 (T220 standard method sp01)하여 인장강도 (T494 standard method om 01)를 측정하였고, 수초지의 광학적 특성 관찰을 위한 Brightness(T452 standard method om 02), Opacity(T425 standard method om 01)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 저회의 특성평가

비회에 비해 저회는 입도의 분포가 광범위한 특징을 가지고 있으며 본 실험에 사용한 저회의 기본 특성을 파악하고자 입도를 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 0.5-61 μ m의 다양한 입자사이로 분포되어있으며 약 90%가 32 μ m 이하의 사이즈로 분포하고 있음을 확인하였다.

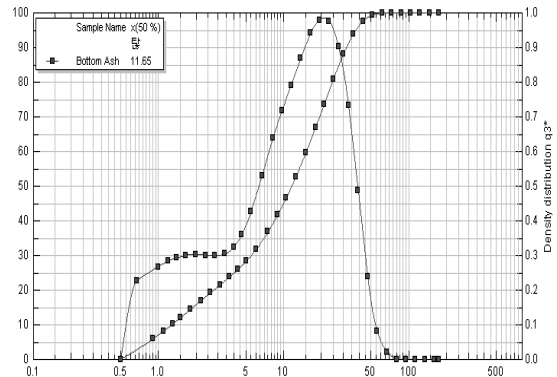


Fig. 1. Particle size distribution of bottom ash.

Fig. 2의 (a)는 저회를 SEM으로 관찰한 이미지를 보여주고 있는데 실제 저회는 다양한 형태의 불균일한 입자들로 구성되어 있음을 관찰할 수 있다. 확대한 이미지인 (b)를 보면 저회는 조직표면 및 내부에 많은 미세공극이 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 실제 저회를 첨가하여 수초지를 제작할 시에 불균일한 입자사이와 거대 입자들의 존재로 인해 종이의 지합 및 섬유간 결합 등에 악영향을 미칠 것으로 판단되어 저회의 적용은 분양받은 저회 시료를 분쇄하여 400 mesh로 걸러서 거대입자를 제거한 미세분(c)을 사용하였다.

석탄회의 주성분으로는 실리카(SiO₂ 43-65%), 알루미늄(Al₂O₃ 16-26%), 산화제이철(Fe₂O₃ 4-12%), 산화칼슘(CaO 0.6-18%)등으로 구성⁵⁾되어있다고 알려져 있는데 본 실험에 사용한 저회시료의 구성 조성을 분석한 결과는 Table 1과 같다.

유도결합플라즈마 질량분석기를 이용하여 저회의 정량분석을 실시한 결과 규소와 알루미늄, 알칼리 금속 및 철 성분을 많이 함유하는 것을 관찰할 수 있었다. 산 산처리를 실시한 결과 알칼리 금속 및 철 성분 등이

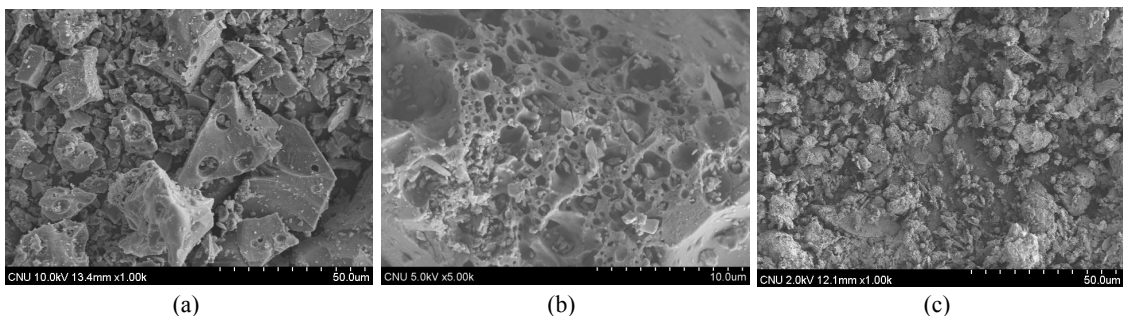


Fig. 2. SEM image of bottom ash.

Table 1. Chemical compositions of bottom ash and pretreated bottom ash.

Element	Bottom ash		Pretreated bottom ash	
	mg/kg	%	mg/kg	%
Fe	46205.40	12.429	30095.40	8.084
Cu	59.16	0.016	31.96	0.009
Ca	40976.87	11.022	21571.94	5.795
Mn	396.91	0.107	306.85	0.082
Pb	13.72	0.004	ND	ND
Cr	77.95	0.021	71.38	0.019
K	3679.88	0.990	5081.53	1.365
Al	37977.05	10.215	36727.09	9.865
B	458.76	0.123	275.38	0.074
Mg	1751.24	0.471	789.33	0.212
Na	3820.08	1.028	2785.45	0.748
Li	78.27	0.021	62.28	0.017
Ni	84.74	0.023	76.48	0.021
Co	55.60	0.015	55.73	0.015
Zn	40.73	0.011	43.34	0.012
Si	228159.61	61.373	267039.22	71.731
Ti	5762.97	1.550	5549.24	1.491
P	2162.40	0.582	1716.17	0.461

감소되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 저회 첨가에 따른 SwBKP 수초지의 특성 변화 관찰

SwBKP에 무처리 저회와 금속성분의 제거를 위해 산 처리한 저회를 각각 5, 10, 15, 20% 첨가하여 제조한 수초지의 저회 함량 변화에 따른 특성을 살펴보면 다음

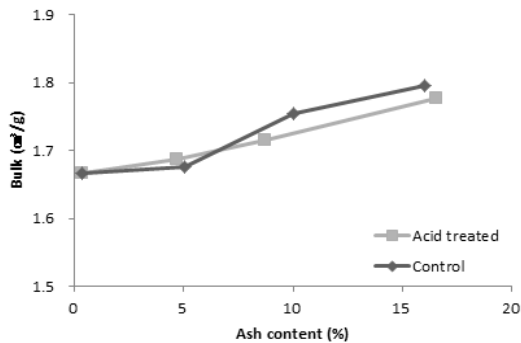


Fig. 3. Effects of bottom ash addition on the bulk of SwBKP handsheets.

과 같다. Fig. 3은 저회의 첨가량 증가에 따른 수초지의 벌크 변화를 나타낸 그래프이다. 수초지의 저회 첨가량이 증가할수록 종이의 벌크적 특성이 비례적으로 증가하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

그러나 Fig. 4에 나타난 강도적 특성을 관찰해 보면 종이내의 저회 함량이 증가할수록 수초지의 인장강도는 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있는데, 이는 수초지내의 저회 입자들이 차지하는 부피가 증대됨에 따라 섬유간 결합에 방해요인으로 작용하여 섬유간의 결합 가능한 면적이 감소하게 되며 그로인해 종이의 강도감소에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

수초지의 광학적 특성을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 다른 지료에 비해 상대적으로 높은 백색도를 가지는 SwBKP 펄프에 저회를 첨가함으로써 나타나는 광학적 특성은 저회의 첨가량과 반비례하여 첨가량이 증가할수록 종이의 백색도는 감소하는 특성을 관찰할 수

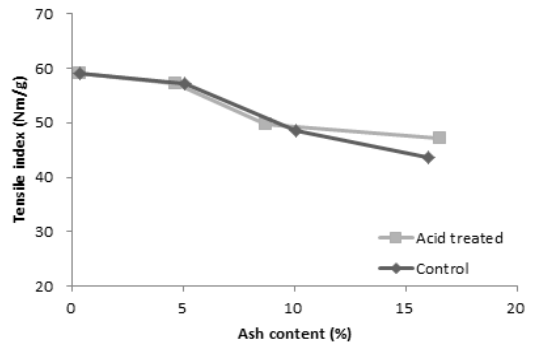


Fig. 4. Effects of bottom ash addition on the tensile strength of SwBKP handsheets.

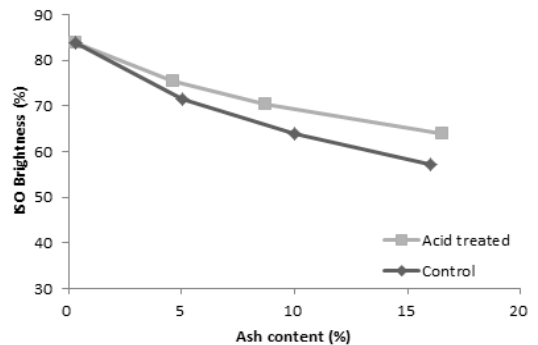


Fig. 5. Effects of bottom ash addition on the brightness of SwBKP handsheets.

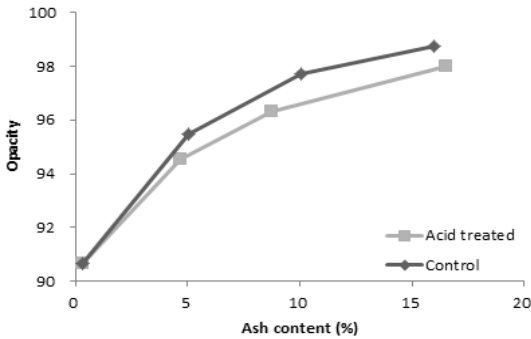


Fig. 6. Effects of bottom ash addition on the opacity of SwBKP handsheets.

있다. 또한 저회의 전처리하는 짙은 색을 나타내는 금속 성분의 제거를 통해 무처리 저회를 처리한 수초지보다 다소 높은 백색도를 나타내는 것을 볼 수 있다.

저회 첨가량이 증가함에 따라 수초지의 불투명도는 증가하는 경향을 나타내었으며 무처리 저회의 경우 전처리 저회보다 불투명도의 증가가 더욱 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 인쇄용지로 주로 활용되는 표백 펄프의 경우에는 저회의 첨가에 의한 백색도의 감소폭이 큼에 따라 불투명도의 증가 등을 고려하여도 실제 적용은 다소 어려울 것으로 판단되었다.

3.3 저회 첨가에 따른 DIP 수초지의 특성관찰

탈목펄프를 사용하여 제조된 종이의 품질에 저회의 첨가가 미치는 영향을 평가하고자 표백펄프의 경우와 마찬가지로 무처리, 전처리 저회를 각각 5, 10, 15, 20% 첨가하고 각각의 수초지를 제조하여 그 특성을 평가하

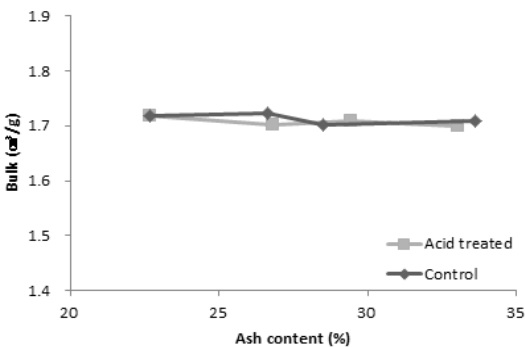


Fig. 7. Effects of bottom ash addition on the bulk of DIP handsheets.

였다. 실제 탈목펄프의 경우 기존에 회분이 많이 함유되어 종이의 구조가 과밀화되기 쉽고 강도적 성질이 좋지 않은 단점을 가지는데 본 저회의 첨가를 통해 벌크 특성의 개선 가능성 등을 알아보려고 본 실험을 실시하였다. 그러나 실제 BKP의 경우와는 달리 Fig. 7에서 보여지듯이 저회의 첨가량이 증가하여도 탈목종이로 제조된 수초지의 벌크적 특성에서는 큰 변화가 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 탈목펄프 내에 이미 20% 이상의 회분이 존재하고 있음에 따라 추가적인 회분의 첨가에 따라 벌크 향상 효과가 나타나지 않게 나타나지 않는 것으로 판단된다. 특히 고회분 탈목펄프의 벌크 변화특성은 탈목펄프의 압착탈수 메카니즘과도 관계가 깊은 것으로 판단되어 향후 추가적인 메카니즘의 규명이 필요할 것으로 판단된다.

수초지의 강도적 특성을 평가한 결과 표백펄프에 대

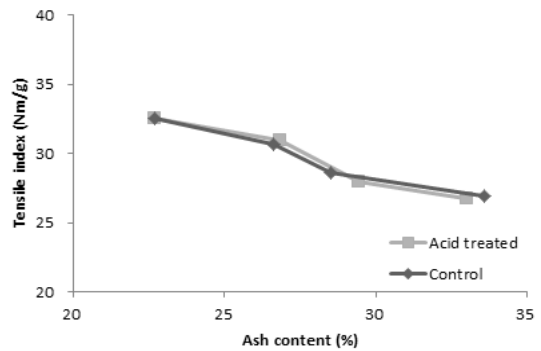


Fig. 8. Effects of bottom ash addition on the tensile strength of DIP handsheets.

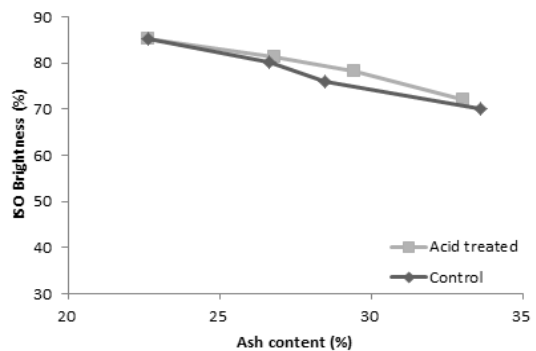


Fig. 9. Effects of bottom ash addition on the brightness of DIP handsheets.

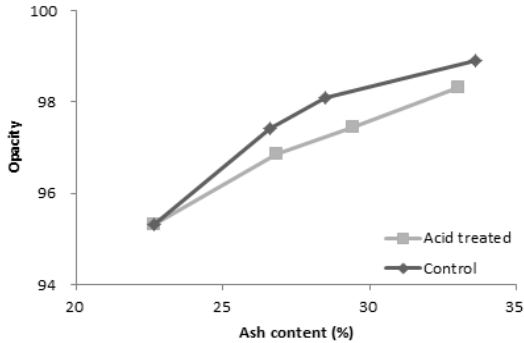


Fig. 10. Effects of bottom ash addition on the Opacity of DIP handsheets.

한 적용시험과 마찬가지로 종이내부의 충전제가 섬유간 결합을 감소시킴에 따라 강도가 감소되는 것을 확인할 수 있다.

탈묵펄프의 백색도에 미치는 영향을 평가한 결과 Fig. 9에서 보이는 바와 같이 백색도의 감소가 미처리와 처리 모두에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 그 백색도의 감소정도는 표백펄프에 적용했을 때와 비교해볼 때 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있었다.

저회의 첨가에 따른 벌크의 변화가 거의 발생하지 않음에도 저회 첨가량이 증가할수록 불투명도는 다소 향상되는 것을 볼 수 있었다. 탈묵펄프 자체의 회분함량이 높은 영향으로 전체적인 불투명도가 높게 나타났다. 특히 저회 첨가에 따라 수초지내 회분함량이 증가되고 수초지 전체 백색도가 저하되는 현상 등에 의해 실제 불투명도는 저회 첨가량에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다.

3.4 저회 첨가에 따른 SwUKP 수초지의 특성 관찰

미표백펄프에 대한 저회첨가 영향을 평가한 결과 종이의 벌크는 Fig. 11에 나타난 것처럼 첨가량에 비례하여 증가하는 것을 볼 수 있고 실제 표백펄프 및 탈묵펄프로 제조된 수초지에 비해 상대적으로 높은 벌크값을 나타내는 것으로 볼 수 있었다.

종이의 강도적 특성은 SwBKP, DIP, SwUKP 모든 펄프에서 저회의 첨가량 증가에 따른 강도감소를 초래하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 실제 저회를 제지용 필러로서 사용할 경우에는 5% 미만의 적은 양을 적용

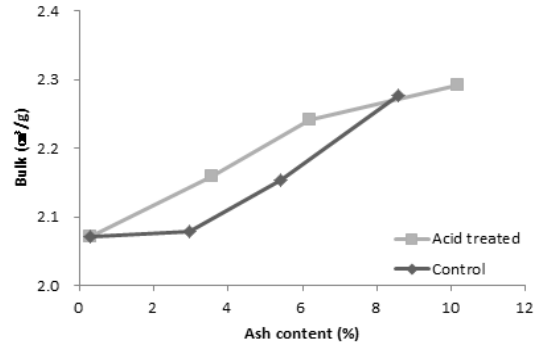


Fig. 11. Effects of bottom ash addition on the bulk of SwUKP handsheets.

하게 될 것으로 예상되고 이에 저회의 첨가에 따른 실질적인 강도감소 폭은 상대적으로 크지 않을 것으로 판단된다. 또한 Fig. 12에서 확인 가능하듯이 전처리를 실시한 저회로 제조된 수초지의 경우 상대적으로 높은

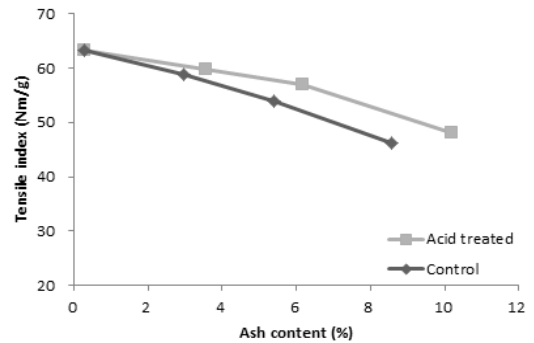


Fig. 12. Effects of bottom ash addition on the tensile of SwUKP handsheets.

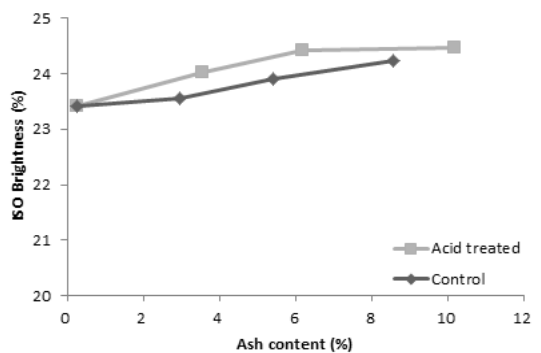


Fig. 13. Effects of bottom ash addition on the brightness of SwUKP handsheets.

강도를 나타내는 것으로 볼 수 있었다.

수초지 시료의 백색도는 앞에서 나타낸 두 종류의 시료와는 달리 저회 첨가량이 증가함에 따라 다소 증가하는 결과를 나타낸다. 이는 SwBKP와 DIP에 비해 백색도가 상대적으로 낮은 SwUKP에 있어서 종이의 백색도는 다소 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

미분탄을 연료로 사용하는 화력발전소에서 대량으로 발생되고 있는 폐기성 석탄재 중 특히 그 활용성이 낮아 매립지나 처리시설의 확보가 어려워 큰 문제가 되고 있는 저회의 활용방안을 모색하기 위하여 저회의 충전제로서 적용가능성을 평가하여 보았다. 본 실험에 사용한 저회 시료는 0.5-61 μ m의 다양한 입자사이즈로 분포되어 있었으며 약 90% 가량이 32 μ m 이하의 사이즈로 존재하고 있었다. 또한 정량분석을 실시하여 저회의 조성을 관찰하였으며 금속성분의 감소를 위해 전처리를 실시하고 구성성분의 변화를 관찰하였다. 산처리 저회와 무처리 저회를 SwBKP, DIP, SwUKP 펄프에 각각 첨가, 수초지를 제작하여 그에 따른 특성을 관찰하였다.

저회의 첨가량 증가에 따라 종이의 벌크적 특성은 SwBKP와 SwUKP펄프에서는 증가하는 경향을 나타내었으며 자체의 무기물 함량이 높은 탈목펄프는 벌크 특성의 변화가 나타나지 않았다. 강도적 특성은 모든 펄프에서 저회첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으나 실제 제지용 충전제로써 적용 시에 5% 미만의 낮은 첨가를 실시한다면 그 영향은 상대적으로 크지 않을 것으로 판단된다. 저회에 따른 광학적 특성 변화를 평가한 결과 백색도는 SwBKP와 DIP펄프에서 저회 첨가로 인해 감소하는 결과를 관찰하였다. 이러한 백색도의 감소 등을 해결하기 위하여 산처리 이외의 추가적인 저회 전처리 방법의 개발이 향후 필요할 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 ‘지식경제부 한국에너지기술평가원 에

너지기술개발과제(과제명: 에너지저감을 위한 탈수 압착기술개발)’의 지원을 받아 수행되었음.

인용문헌

1. Chun, B-S., and Yeoh, Y-H., A Study on the Recycling of Coal Ash as Structural Backfill Materials, J. of Korea Soc of Ocean Eng, 14(1):74-79 (2000).
2. Park, H.Y., Seo, S.I., Kim, S.C., Kang, D.S., Reburning of bottom ash in a coal fired powder plant and its effect on the plant management, J. Korea Solid Wastes Eng. Soc., 24(5):472-481 (2007).
3. Shin, Woonggi., Lim, Daesung., Chun, Byungsik., A Study on Self-Hardening Characteristics of Coal Ash by Mixing Ratio of Fly Ash and Bottom Ash, J. Korea Geo-environmental soc, 11(6):85-91 (2010).
4. Kim, K.D., and Kang, S.G., Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal bottom ash and clay, J. Korea Cryst. Tech. 17(6):277-282 (2007).
5. Jung, S-H., Choe, M-J., Lee, B-C., Choi, Y-J., An Experimental Study on Bottom Ash for Utilization of Subbase Materials, J. Korea Recycled Construction Resource Institute, 5(4):89-98 (2010).
6. 백충현, 심영배, 고미연, 정덕영, 한광현, Bottom ash 처리에 의한 지구온난화 가스 발생 저감 및 탄소 저장량 증대 효과 규명, 2010 한국토양비료학회 춘계 학술발표회 논문 초록집, pp. 255 (2010).
7. Kim, K.D., Kang, S.G., Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal bottom ash and clay, J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 17(6):277-82 (2007).
8. Kim, C-H., Lee, J-Y., Lee, H-J., Gwak, H-J., Study on Fly Ash as a New Raw Material in Paperboard Process, J. Korea TAPPI, 42(4):78-83 (2010).
9. Choi, S-H., Kim, B-Y., Stock Preparations for the Opacity Improvement of Printing Paper, J. Korea TAPPI, 32(1):1-9 (2000).
10. Kern, W., and Puotinen, D.A., Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology, RCA rev., 31:187-205 (1970).