https://doi.org/10.14190/MRCR.2019.14.4.040

칼슘계 제지애시의 전처리 방법 및 전처리 제지애시를 이용한 접착모르타르 개발

Pre-Treatment Method of Calcium-Based Paper Ash and Development of Tile Adhesive Mortar

서성관 Sung-Kwan Seo
한국세라믹기술원 선임기술원
E-mail : ssk@kicet.re.kr

추용식 Yong-Sik Chu
한국세라믹기술원 수석연구원
E-mail : yschu@kicet.re.kr

1. 서론

국내의 제지산업은 종이·판지 생산량 세계 5위 규모로써 고도의 성장을 지속하고 있다.[1] 제지 제조공정은 목질계 자원인 셀룰로오스 섬유를 주원료로 하고 다양한 유·무기계 충전제를 첨가하여 제품을 생산한다. 아울러 제지 제조공정은 초지공정, 완정공정, 폐수처리공정으로 분류할 수 있으며, 각 단위공정에서 다양한 고형분 폐기물이 발생한다.

고형분 폐기물 중 폐수처리 과정에서 발생되는 폐기물을 제지슬러지라 하며, 과거에는 매립, 해양투기 등의 방법으로 처리되는 것이 일반적이었다.[2] 하지만 폐기물관리법 시행규칙 개정에 따라 2003년부터 제지슬러지의 매립이 금지되었고, 2006년 런던 산업폐기물의 해양투기 금지협약에 따라 2012년 폐기물의 해양투기가 전면적으로 금지되었다. 따라서 현재에는 유기물에 의한 부패방지 및 매립지 토양 오염 방지를 위해 대체로 소각 등과 같은 열처리 방법으로 제지슬러지를 처리하고 있다.[3]

국내 제지슬러지 발생량은 연간 160만 톤 수준으로써, 제지슬러지를 소각한 후 발생하는 제지애시는 충전제 등의 무기물질 종류에 따라 일부 고화재로 사용되고 있으나, 대부분 취급이 어려워 매립되고 있는 실정이다. 따라서 제지관련 업체들은 경제적이고 효과적인 제지애시 처리 및 재활용 기술에 관심을 기울이고 있으며, 이의 일환으로 제지애시를 시멘트 혼합재로 재활용하는 연구가 진행되었다.[4),5)] 하지만 제지애시는 초지방식에 따라 무기물질에 차이가 발생하고, 애시에 함유된 일부 미연 섬유 및 급결성 광물로 인하여 시멘트의 작업성과 강도특성을 확보하는데 어려움이 존재한다.

본 기술기사에서는 제지애시를 시멘트 혼합재로 적용하기 위해 제지애시의 결정특성 및 수화특성 제어방법을 소개하고, 전처리 제지애시를 적용한 타일 접착 모르타르 제품에 대하여 기술하였다.

2. 제지애시 특성 및 전처리 방법

2.1 제지애시

제지공정에서는 종이의 광학적 특성과 물리적 성질을 향상시키기 위해 무기계 충전제가 첨가된다. 일반적으로 가장 많이 사용되는 충전제에는 석회석(Calcium carbonate), 탈크(talc), 이산화티탄, 백토(clay) 등이 있다. 또한 제지슬러지 소각시 발생하는 제지애시의 주요성분은 무기계 충전제의 종류에 따라 칼슘계 제지애시와 실리카계 제지애시로 대분할 수 있다. 본 기사에서는 국내 A 에서 발생하는 칼슘계 제지애시를 입수 검토하였다.

[표 1]에서와 같이 제지애시의 주요 화학성분은 CaO, SiO_2, Al_2O_3 등이며, Fe_2O_3, Na_2O, SO_3 등이 미량 존재한다. CaO 함량은 54.2%, SiO_2 함량은 15.8 % 수준이며, 특히 강열감량은 12.2 %로써 이는 석회석의 탈탄산 및 유기 섬유의 열분해에 의한 것으로 분석된다. <그림 1>은 제지애시와 제지애시에 존재하는 유기 섬유를 분리한 일례이다. 일반적으로 제지슬러지는 800~900 ℃의 소각로에서 2~3초 정도 체류하며 연소되는데, 짧은 슬러지 체류시간으로 인하여 미연 셀룰로오스 섬유가 제지애시 내에 일부 잔존하게 된다. 제지애시를 시멘트 혼합재로 일정량 이상 사용할 경우, 상기 섬유에 의해 모르타르 또는 콘크리트 등의 작업성이 하락할 것으로 사료된다.

<그림 2>에서와 같이 제지애시의 주결정상은 $CaCO_3$, CaO 및 $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) 등이며 이외에도 quartz 및 $Ca(OH)_2$ 피크도 확인할 수 있다. 미세하게 검출되는 $Ca(OH)_2$ 피크는 제지애시에 존재하는 CaO가 대기 중의 수분과 반응하여 생성된 수화물이라 사료된다.이에 따라, 발전소 부산물의 활용용도 및 품질, 적정한 가격 형성으로 인한 품질·경제성이 확보되어야 재활용이 활성화 될 수 있을 것이다. 이를 위해 기존 기술의 보완뿐만 아니라 관련 규격 제·개정 등에 대한 지속적 연구개발이 필요하다. 또한, 품질이 우수하고 가격 경쟁력이 높다 하더라도, 재활용 제품에 대한 사회적 인식이 부정적이면 자원의 활성화를 기대하기 어려울 것이므로 사용자 및 이해관계자의 인식 전환이 필요하다.

상기의 문제점들을 보완하여 석탄회의 재활용 촉진을 위한 사회·정책적 기반 마련을 통해 발전소 부산물이 순환 자원으로서 건설 산업에 기여하는 바를 점차 확대해야 할 것이다.

[표 1] 칼슘계 제지애시의 주요 화학성분 [단위 : wt%]

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	LOI
15.8	9.29	1.22	54.2	3.42	0.89	0.27	0.72	12.2

(a) 제지애시 (b) 섬유

그림 1. 제지애시 및 섬유 일례

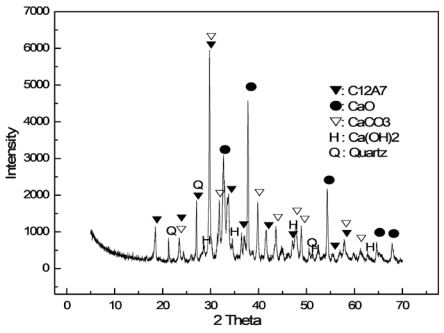


그림 2. 제지애시의 XRD 패턴

2.2 칼슘계 제지애시의 전처리 방법

2.2.1 급결특성 제어(Prehydration)

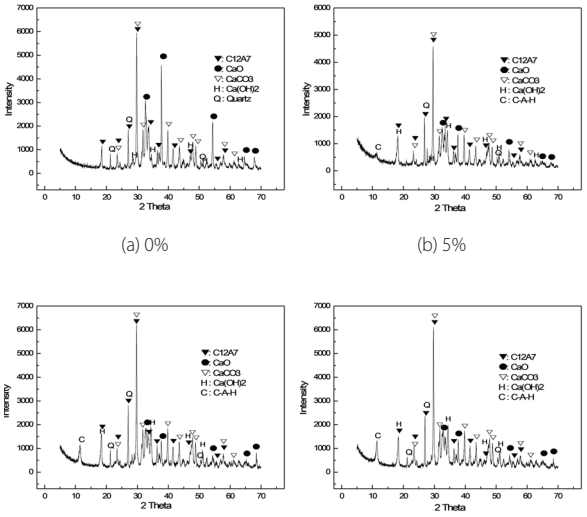
제지애시 내에 존재하는 CaO와 $C_{12}A_7$은 혼합수와 반응하여 급격히 수화하는 특징이 발현되며, $CaCO_3$는 수화반응이 거의 발생치 않는 물질이다. 따라서 제지 애시 적용 시 CaO와 $C_{12}A_7$는 미리 수화 반응(prehydration)을 진행시켜 모르타르 또는 콘크리트 적용과정에서 급결 및 물성저하 현상이 발생치 않도록 제어되어야 한다.

<그림 3>은 제지애시의 급결성을 제어하기 위해 수화수 함량을 제지애시 기준 5 %, 8 % 및 12 %로 변화시켜 CaO 및 $C_{12}A_7$결정들의 수화특성을 나타낸 것이다. 수화수 처리된 제지애시의 주요 수화물로는 $Ca(OH)_2$와 C-A-H ($CaO-Al_2O_3-H_2O$)등이며 수화수 함량 증가에 따라 피크 강도는 더욱 커지는 것을 확인할 수 있다. 더불어 11 °부근의 C-A-H 피크 강도도 수화수 증가에 따라 지속적으로 높아지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 수화수 함량이 15 %를 초과할 경우 제지애시가 다량의 수화수에 의해 입자들이 엉겨 붙어 덩어리지는 현상이 발생하게 되며, 따라서 제지애시의 급결성 제어를 위한 최적 수화수량은 12 %가 적합한 것으로 판단할 수 있다.

2.2.2 수화특성 제어

제지애시 결정상 중 $C_{12}A_7$은 혼합수와 반응하여 C-A-H 결정을 생성한다. C-A-H 결정은 초기 수화과정에서 빠르게 생성되는 대표적 수화물이지만 C-A-H를 구성하는 각각의 성분비율에 따라 강도 발현기능은 다른 것으로 알려져 있다.[6] CA (CaO Al_2O_3)는 강도 발현이 우수하나, C_3A및 $C_{12}A_7$등은 CA 보다 불량한 것으로 알려져 있다. 따라서 C-A-H 결정을 변화시켜야 하며, 결정변화를 위한 방법들 중 석고와 반응시키는 방법을 들 수 있다.[7] 즉 C-A-H 결정을 석고와 반응시켜 에트링자이트 (C_3A $3CaSO_4$ $32H_2O$)를 생성하도록 유도하는 것이다. 에트링자이트는 대표적 시멘트 수화물 중의 하나이며, 초기 강도 증진을 위해 도입하는 방법이기도 하다.

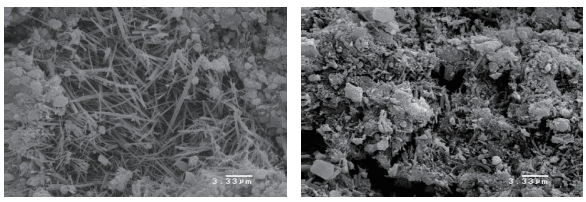
<그림 4>는 무수석고를 혼합한 제지애시 수화물의 양생일별 미세구조 사진이다. 양생일별 제지애시 수화물의 미세구조 사진에서 침상 수화물인 에트링자이트를 관찰할 수 있으며, 양생일 증가에 따라 에트링자이트 생성량도 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉 제지애시는 무수석고와 수화반응이 가능하며, 충분히 에트링자이트를 생성할 수 있을 것으로 분석된다. <그림 5>는 무수석고 혼합 제지애시 수화물의 양생일별 XRD 패턴으로써, 9 °부근의 에트링자이트 피크는 무수석고 함량이



(a) 0% (b) 5%

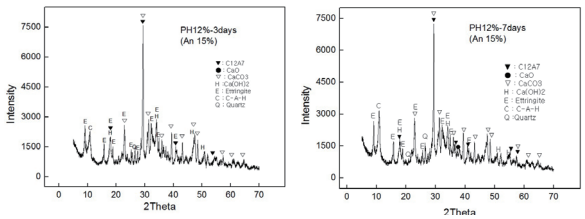
(c) 8% (d) 12%

그림 3. 수화수 혼합비율별 제지애시의 XRD 패턴



(a) 3일 (b) 7일

그림 4. 무수석고 혼합 제지애시 수화물의 미세구조

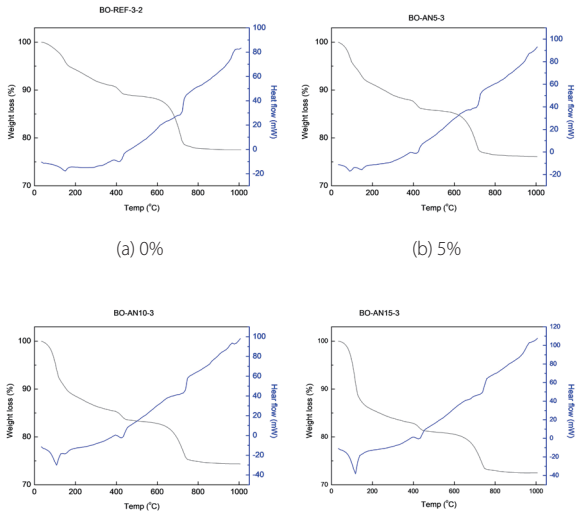


(a) 3일 (b) 7일

그림 5. 무수석고 혼합 제지애시 수화물의 양생일별 XRD 패턴

증가할수록 피크 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 양생일 증가에 따라서도 에트링자이트 함량은 증가되는 것을 확인할 수 있다.

<그림 6>은 무수석고 혼합 비율별 제지애시 수화물의 3일 양생 TG-DSC 곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 에트링자이트, $Ca(OH)_2$ 및 $CaCO_3$는 각각 110 ℃, 460 ℃, 750 ℃ 부근에서 흡열피크(endothermic peak)가 발생한다. 무수석고를 첨가하지 않은 제지애시 수화물의 열분석 결과를 살펴보면 150 ℃에서 C-A-H의 흡열피크가 나타난다. 450 ℃ 부근에서는 $Ca(OH)_2$의 흡열피크가 관찰되며, 750 ℃ 부근에서는 석회석의 탈탄산 반응 ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$)으로 인한 흡열피크가 나타난다. 무수석고를 5 %, 10 % 혼합한 수화물의 경우 100 ℃ 부근에서 추가적인 흡열피크를 관찰할 수 있으며, 이는 무수석고 혼합에 따른 에트링자이트 생성에 기인하는 것으로 분석된다. 또한 150 ℃ 부근의 C-A-H 피크는 무수석고를 10 % 치환한 경우부터 점차 감소하며, 15 % 치환 조건에서는 에트링자이트 피크만 관찰된다. 따라서 C-A-H가 모두 에트링자이트로 변화되기 위해서는 제지애시 기준 10 % 이상의 무수석고를 치환하는 것이 적절한 것으로 판단할 수 있다.



(a) 0% (b) 5%

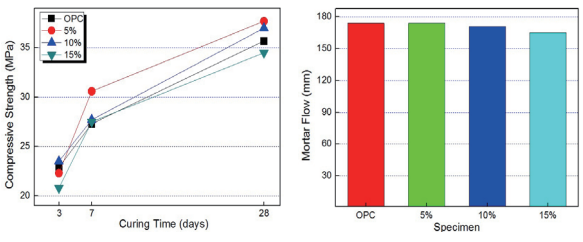
(c) 8% (d) 15%

그림 6. 무수석고 혼합비율별 제지애시 수화물의 TG-DSC 곡선(3일 양생)

2.3 전처리 제지애시 혼합 모르타르 물성

<그림 7>은 전처리 제지애시 혼합 비율별 모르타르의 물리특성을 나타낸 것이다. <그림 7>(a)에서와 같이 OPC의 압축강도는 3일 22.9 MPa, 7일 27.3 MPa 및 28일 35.7 MPa이다. 아울러 제지애시 5~10 % 혼합조건에서 OPC 대비 동등 이상의 압축강도가 발현되었으나, 15 % 혼합 조건에서의 압축강도는 OPC 대비 91 % 수준으로 나타난 것을 확인할 수 있다. <그림 7>(b)는 전처리 제지애시 혼합시멘트의 모르타르 플로우를 나타낸 것이며, OPC의 플로우는 174 mm이다. 전처리 제지애시 혼합량 증가에 따라 모르타르 플로우는 소폭 감소하는 것을 확인할 수 있다. 특히 전처리 제지애시 15 % 혼합조건에서의 모르타르 플로우는 165 mm이었으며, 이는 OPC 대비 95 % 수준인 것으로 분석된다. 그러나 전처리 제지애시 5 % 및 10 % 혼합시 플로우는 97~100 % 수준으로, OPC 플로우와 유사한 결과를 나타낸 것을 알 수 있다.

일반적으로 모르타르의 건조수축을 저감하기 위해 생석회 또는 석고 계열의 원료를 혼합 사용한다. 이는 생석회의 CaO 성분이 혼합수와 반응하여 $Ca(OH)_2$를 생성하고, 이때 부피팽창이 발생하기 때문이다. 또한 칼슘알루미네이트 성분과 석고가 반응하여 에트링자이트가 생성되는 과정도 부피팽창을 동반한다.[8] 즉, 전처리 제지애시 혼합시멘트의 경우 OPC 대비 양호한 건조수축 저항 특성을 발현할 것이라 추정할 수 있다. <그림 8>는 전처리 제지애시 혼합 모르타르의 재령일별 길이 변화율을 나타낸 것이며, 모든 모르타르 시편에서 양생일 증



(a) 압축강도 (b) 플로우

그림 7. 전처리 제지애시 혼합 모르타르의 물리특성

가에 따라 수축률은 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 수축률은 OPC 모르타르에서 가장 높게 나타나며, 전처리 제지애시를 혼합할 경우 OPC 대비 양호하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 전처리 제지애시가 수화 반응함에 따라 에트링자이트가 더욱 많이 생성되며 건조수축 저항성이 개선된 것으로 분석된다.

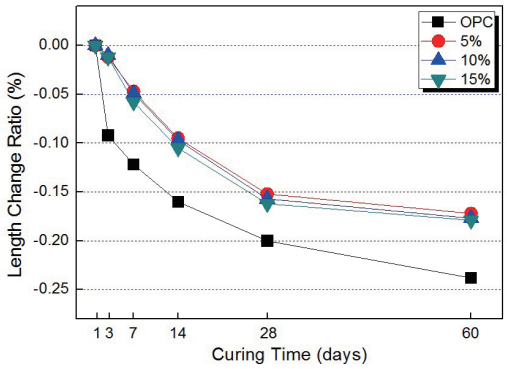


그림 8. 전처리 제지애시 혼합시멘트의 재령일별 길이변화율

3. 전처리 제지애시 혼합 타일시멘트 모르타르

타일(tile)은 외관상의 미려함, 시공의 편리성, 위생성, 건물의 청소 및 유지 관리의 편의성 등으로 인해 오래전부터 건축용 마감재로서 널리 사용되어 왔으며, 최근 그 사용량이 점차 증가하는 추세이다. 타일을 벽체나 바닥에 부착시키기 위한 타일 접착제는, 주요 결합재의 종류에 따라, 시멘트 모르타르계 접착제, 레진계 접착제 및 에멀젼계 접착제로 구분되는데, 이들 중 경제성 및 사용의 편리성 등으로 인하여 시멘트 모르타르계 접착제가 가장 널리 사용되고 있으며, 이러한 시멘트 모르타르계 접착제는 통상 타일시멘트 모르타르로 지칭된다. 타일시멘트 모르타르에 요구되는 주요 특성은 접착강도, 경화시간 및 건조수축 저항성 등이 있다. 특히 건축물 마감재로 대면적 타일의 사용이 점차 증가함에 따라 접착강도 및 건조수축 저항성의 중요성이 더욱 강조되고 있다.

B社(모르타르 전문 제조업체)에서는 상기의 건조수축 저항성 및 접착강도 개선을 위해 전처리 제지애시 혼합 시멘트를 사용하여 타일시멘트 모르타르 제품을 제조하였으며, 오피스텔 건축현장 등에 적용하였다. <그림 9>은 개발 제품(제품명 : 파워접착몰탈, RN-15000) 일례를 나타낸 것이며, <그림 10>는 개발 제품 현장 시공 일례를 나타낸 것이다.

그림 9. 파워접착몰탈 제품

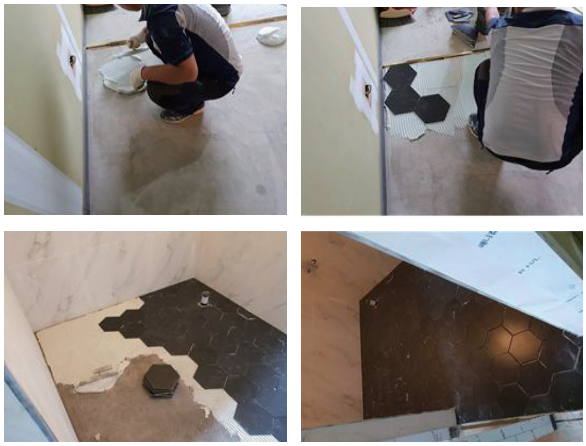


그림 10. 타일 접착 모르타르 현장 시공 일례

4. 맺음말

제지애시의 경제적이고 효과적인 처리 및 재활용 기술개발을 위해 다수의 연구가 수행되었으나, CaO, $C_{12}A_7$ 결정 등에 의한 급결성 및 강도특성 작업성 저하 문제 등으로 재활용에 한계가 있었다. 제지애시를 시멘트 혼합재로 적용하기 위해서

는 결정특성 및 수화특성 제어가 수행되어야 한다. 아울러 결정특성 및 수화특성 제어는 수화수 혼합을 통한 prehydration 및 석고 혼합을 통해 가능하다. 전처리 제지애시 혼합 시멘트의 경우 OPC 대비 강도특성 및 작업성이 유사하게 발현되며, 특히 건조수축 저항성이 월등히 개선되는 것을 확인할 수 있다. 또한 건조수축 저항성이 주요 특성으로 강조되는 대면적 타일 부착용 타일시멘트 모르타르로 제품화할 경우 안정적인 시공이 가능한 것을 확인하였다. 뿐만 아니라 제품 현장 맞춤형 전처리 및 배합설계 기술개발을 통해 제지애시의 활용범위가 확장될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Korea Ministry of Environment, 2015: *"Gneration and Trearment Status of the National Solid Waste Year of 2014"*, pp. 718–1222, Korea.
2. M. C. Monte and E. Fuenta, *"Waste Management from Pulp and Paper Production in the European Union"*, Waste Management, 29, pp.293–308, 2009.
3. A. G. Jesus, *"Feasibility of Recycling Pulp and Paper Mill Sludge in the Paper and Board Industries"*, Resources Conservation and Recycling, 52, pp.965–972, 2008.
4. Moon, K.J., Kim, J.S., Soh, Y.S. 2001: *Manufacturing of Sintered Lightweight Aggregate using Paper Mill Sludge Ash*, Journal of the Korea Concrete Institute, 13(2), pp. 114–122.
5. Goni, S. et al., 2013: *Decalcification of Activated Paper Sludge – Fly ash –Portland Cement Blended Pastes in Pure Water*, Cement and Concrete Composites, 40(1), pp. 1–6.
6. A.J. Majumbar, B. Singh, and R.N. Edmonds, *"Hydration of Mixture of C12A7 and Granulated Blast Furnace Slag"*, Cement and Concrete Research, 19, pp.848–856, 1989.
7. I.G. Richardson, *"The Calcium Silicate Hydrates"*, Cement and concrete Research, 38, pp.137–158, 2008.
8. H.G.Choi, H.S.Choi, M.K.Lim, T.Noguchi, R.Kitagaki,*"Modeling of volume changes of concrete mixed with expansive additives"*, Construction and Building Materials, 75, pp.266–274, 2015.

담당 편집위원 : 조형규(한국세라믹기술원)

●● 학회 특별회원사 동정 안내

Magazine of RCR(한국건설순환자원학회지)은 계간으로 발행되어 회원을 비롯한 관련 업계, 학계, 유관기관 및 단체 등에 배포되고 있습니다. 특별회원사의 최신 정보 및 기술현황 등의 홍보사항을 학회지에 무료로 게재하여 널리 홍보하고자 하오니 관심 있는 특별회원사는 아래 사항을 참조하여 원고를 송부하여 주시기 바랍니다.

1. 특별회원사 홍보내용

   특허, 신기술, 신제품, 수상실적, 세미나 및 시연회, 사회공헌 등

2. 원고 분량

   A4 2~4매 내외이나 특별한 제한이 없음(그림 또는 사진포함 가능)

3. 보내실 곳

   한국건설순환자원학회 오경숙 과장(E-mail : rcr@rcr.or.kr, Tel.02-552-4728)