

연마슬러지 재활용을 위한 처리기술개발

조성백*, 김상배*, 조건준*, 장희동*, 박천호**
한국지질자원연구원*, 지오콘 머테리얼**

Processing technique for recycling of abrasive sludge

Sung-Baek CHO*, Sang-Bae KIM*, Keon-Joon CHO*, Hee-Dong Jang, Cheon-Ho Park**
Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources*, Geocon Material**

서론

일반적으로, TV 브라운관과 같은 초자류는 원자재를 고온 용융시켜 일정한 형틀에 용융액을 주입, 고화시켜 일정한 형태의 제품이 생산된다. 형틀에서 탈리된 제품의 표면은 평활하지 못하다. 그리하여, TV 브라운관 생산공정에서는 필수적으로 표면의 평활도 향상과 광택유지를 위하여 각종 무기 연마재를 사용하여 연마 및 광택을 향상시킨다. 연마의 공정은 조연마, 미세연마 그리고 광택과정 등 3단계 공정으로 나뉘어 지고 있다. 각 공정은 목적이 상이하므로 사용되는 연마재의 종류 역시 상이하다. 국내에서 주로 사용하는 단계별 연마재는 조연마재로 화산재(pumice) 가루가 사용되고, 미세연마재로는 석류석(garnet) 가루를 사용하며, 광택공정에서는 회토류 광물인 루즈(rouge) 가루가 사용되고 있다. 각 연마재는 입도의 차이는 있으나 대부분이 초자류의 표면 긁힘 현상 방지를 위하여 미세하게 입도를 조절하여 사용하고 있다. 또한, 연마공정에서 연마재는 일정량을 지속적으로 공급하며, 먼저 공급된 연마재는 유리 스크랩과 함께 슬러지로 배출된다. 이러한 배출된 슬러지는 농축 및 탈수과정을 거쳐 케이크 상태로 배출되어 폐기물로 매립 처리되거나 일부 시멘트 부 원료로 사용하여 왔다. 그러나, 종전에는 물리적인 방법으로 분리, 회수하는 기술의 미비로 슬러지를 매립 폐기 또는 시멘트 부 원료로 사용하기 때문에 매립하는 경우 매립지 확보 및 이에 소요되는 경비 등 여러 가지 문제점을 안고 있으며, 재활용이 가능한 원료의 매립 처분으로 국가적 차원에서 많은 손실이 발생하게 되었다. 또한, 시멘트 부 원료 역시 부가가치 향상이 가능한 재활용이라기보다는 단순히 매립하지 않는 정도로 부가가치 창출은 기대가 곤란한 기술이라 할 수 있다. 이와 같이 국내에서는 연마 슬러지 재활용을 위한 기술개발은 전혀 시도되지 못하였다. 특히, 루즈 분말은 사용량이 적어 슬러지에 혼입된 비율이 매우 낮고, 입자 크기가 작아 물리적인 방법으로 재활용은 곤란하다. 국내에서 연마 슬러지 재활용을 위하여 시도된 기술은 루즈 재활용 기술이다. 루즈의 재활용을 위하여 화학적 침출방법으로 루즈 입자를 시약을 사용하여 이온화시킨 후 재결정 방법으로 재활용을 위한 기술 개발이 시도되기도 하였으나, 전체 슬러지의 5% 이하 수준인 루즈의 재활용을 위하여 나머지 95% 정도되는 다른 슬러지 역시 특수 산에 침적시킨 후 농축, 탈수, 건조시켜야 하는 공정상 매우 불합리하여 상용화가 거의 곤란한 공정이다. 그러므로 지금까지 국내외에서 브라운관 연마 슬러지 재활용을 위한 물리적 처리기술의 개발은 전혀 시도되지 못하였다. 본 연구에서는 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 연마 후 농축, 탈수 과정을 거쳐 케이크 상태로 폐기되는 통상의 연마재 슬러지를 임팩트 밀로 선택분쇄한 후, 해쇄된 연마재를 공기를 이용한 분급기에서 입도와 비중 등의 물리량 차이에 의해 종류별로 분리·선별하는

기술을 개발하고자 하였다. 또한 폐기되는 자원의 재활용이 가능케 하여 수입에 의존하는 연마재와 특수 시멘트 원료의 수급에 기여할 수 있는 정밀건식 분급법에 의한 브라운관 연마재 슬러지의 재활용 방법을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

실 험

TV 브라운관의 표면 연마를 위하여 조연마, 미세연마 및 광택연마 과정에서 회수되어 재활용되지 못하고 세척액과 함께 침전조에 모여져 침전, 필터프레스에 의한 케이크화를 시킨 슬러지 원광을 출발 원료로 하였다. 이 필터 프레스한 슬러지에는 약 30wt.% 전후의 수분이 함유되어 있어 105°C의 건조기에 24시간 이상 넣어 충분히 건조시켰다. 건조한 시료는 수분 증발과 함께 미립자의 응집현상이 일어나 단단하게 되었으므로 먼저 슬러지 속에 포함되어 있는 연마재끼리의 단체분리를 위해 임팩트 밀로 선택분쇄를 하였다. 선택분쇄한 시료는 지그재그 타입의 정밀공기분급기(laboratory classifier 100MZR, Alpine, Germany)를 사용하여 건식 정밀분급을 행한 후 회수된 산물의 특성을 평가하였다. 평균입도는 입도분석기를 사용하여 측정하였으며, 결정상의 평가는 XRD를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

건조, 해쇄된 슬러지 입자를 공기 분급기를 사용하여 회수한 가네트와 퍼미스 연마재의 특성 분석을 위하여 입도분석 및 X-선 회절 분석을 하였다. 연마재로 사용되는 각각의 원료의 조암광물 확인을 위하여 X-선 회절 분석 결과, 가네트 원광에는 가네트의 조암광물인 Majorite와 불순물인 Quartz가 함유되어 있었으며, 퍼미스 원광은 비정질로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 또한, 가네트 원료의 평균 입경은 11.18 μm 이었으며, 퍼미스 원료의 평균 입경은 85.74 μm 임을 알 수 있었다.

이러한 연마재 원료를 사용하여 브라운관 표면을 연마 후 침강조로 배출되어 배출된 슬러지 원료와 이 슬러지 원료로부터 건식정밀분급 방법에 의해 회수한 각 산물의 특성을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 브라운관 표면을 연마하고, 배출된 슬러지 원료의 평균 입경은 10.92 μm 으로 나타났다. 회수된 가네트의 평균 입경은 11.16 μm 으로 나타났다. 이는 원료와 거의 유사한 크기이었다. 이러한 원인은 가네트는 경질의 광물이기 때문에 연마과정에서 입자의 손상이 거의 일어나지 않았기 때문으로 판단된다. 이에 비하여 회수된 퍼미스 평균 입경은 53.13 μm 로 원료에 비하여 약간 작게 나타났다. 이러한 원인은 퍼미스는 비교적 연질의 광물로 연마과정에서 입자 손상이 일어났기 때문으로 판단되었다. 이러한 현상은 광학 현미경 관찰에서도 확인이 가능하였다. 또한 조암광물로는 회수된 가네트는 Majorite와 Quartz이었고, 회수된 퍼미스는 비정질과 Majorite로 두 원료가 약간 혼입되어 있었으나 원료와 거의 유사한 광물로 구성되어 있음이 확인되었다. 입도분석과 조암광물 분석 그리고 광학 현미경 관찰 결과, 본 발명은 연마 슬러지로부터 재활용이 가능한 연마재의 회수가 가능한 기술임을 알 수 있었다.

Table 1. 연마슬러지와 회수된 연마재의 특성비교

산물명	생산율(wt.%)	평균입경(μm)	조암광물	비고
원료	100.00	10.92	Majorite, Quartz, 비정질	
가네트	16.10	11.16	Majorite, Quartz, Calcite	
퍼미스	12.81	53.13	Majorite, 비정질	
미립자	70.99	2.71		
이물질	0.10	70.27		폐기

회수된 가네트와 퍼미스는 연마재로 재활용하며, 나머지 미립자의 재활용을 위하여 미세 균열 부분 차단용 특수 시멘트 용으로 활용 가능성을 검토하였다. 미세균열의 차단을 위하여 필수적인 사항은 미립일수록 미세균열까지 침투가 가능하기 때문에 최대한 미립자를 사용하여야 하며, 일정시간 동안 겔 상태를 유지하여야 한다. 따라서 기존의 첨가제는 동일한 비율로 첨가하고 본 연마 슬러지와 유사한 원료의 일부를 대체하고자 하였다.

시험방법은 특수 시멘트 시험방법을 적용하였다. Gel-time은 KIG-1, 모호겔 압축강도는 KIG-2, 분말도는 KIG-3에 의하여 시행하였다. 현재 사용하는 원료는 A, B, C 3 종류를 사용하여 특수 시멘트를 제조하고 있다. 따라서 슬러지 미립자 사용을 위하여 혼합비를 변화시키면서 물리적 특성을 검토하여 다음 Table 2에 기재하였다.

슬러지를 전혀 첨가하지 않은 경우 겔화시간이 52초 정도이었으며, 배합비에 따라 상이하지만 최장 62초까지 연장되었으며, 초기 압축강도는 현행 배합비에 비하여 상당히 향상되었으며, 경화가 거의 완료되는 7일 후에도 기존의 제품과 거의 유사 또는 우수한 결과를 나타내었다. 특히, 슬러지를 첨가한 원료의 분말도가 첨가하지 않은 경우보다 훨씬 높은 것으로 나타났다. 분말도가 높고, 겔화시간이 연장된다는 결과는 미세한 균열에 시멘트 입자가 침투가 가능하여 균열의 제거에 효과가 우수할 것이라는 결과를 예측 가능하게 한다. 특히, 슬러지는 시멘트 색상이 시멘트와 유사하여 제품의 색상에도 유리하게 나타나 특수 시멘트 원료로서 우수한 특성을 나타내었다.

이상과 같은 결과로부터 건식 정밀분급 방법을 이용하면 현재까지 전량 폐기처분되던 TV 연마재 슬러지로부터 연마재를 회수할 수 있으며, 회수된 시료의 특성에 맞는 용도개발이 가능함을 알 수 있었다.

Table 2. 슬러지로부터 회수된 미립자를 이용한 특수 시멘트 제조 결과

원료의 배합 (A:B:C:미립자)	gel-time		압축강도(kg/cm ²)			분말도 (cm ² /g)	비고
	온도 (°C)	시간 (sec)	1일후	3일후	7일후		
7.0:3.0:1.5:0.0	18.5	52	3.0	6.9	15.8	7920	현행배합
6.0:3.5:1.5:0.5	17.5	60	5.0	11.8	18.6	8150	
5.5:3.5:1.5:1.0	18.5	52	6.3	10.2	15.4	8240	
4.0:4.0:1.5:2.0	18.0	57	5.0	9.7	12.0	8440	
4.5:3.5:1.5:2.0	18.0	62	5.0	10.1	16.5	8390	