

백상지 슬러지의 소성처리에 의한 충전제 제조

유석호, 조준형

강원대학교 제지공학과

1. 서론

국내 제지공장에서 발생하는 슬러지는 지속적인 종이 시장의 증가로 인하여 매년 그 발생량이 증가하고 있는 추세이며, 이중 대부분의 슬러지는 소각이나 매립 등의 소극적인 방법으로 처리되고 있다.

하지만, 최근 환경문제에 대한 국민들의 관심이 세부적인 처리 방식에까지 확대되어 제지 슬러지를 소각·매립 처리하는 것에 대해서도 논란이 증폭되고 있어 제지 슬러지의 보다 적극적인 처리가 요구되고 있으며, 이는 경제적인 면에서 뿐만 아니라 환경적으로 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 각 지종별 제지 슬러지를 소성 처리하여 슬러지 내에 잔존하는 유기물을 제거한 후 남은 무기물을 회수하여 재활용 가능성을 검토하고자 한다. 이와 함께 지종별 슬러지의 특성을 비교하여 가장 최적의 공정 프로세스를 설계한다. 또한 소성시킨 슬러지의 백색도 및 물성을 개선하기 위하여 일반 안료와의 혼합 개질을 통해 무기 안료를 제조하고 유동성 평가를 위한 물성값을 측정하였다.

2. 재료 및 방법

제지 슬러지는 공정상에서 유입되는 유기물과 무기물로 구성되어 있다. 유기물의 대부분은 펄프 섬유이며, 무기물로는 공정에서 사용되는 약품 및 충전제, 도공용 안료 등이 포함되어 있게 된다. 본 실험에서는 슬러지내에 잔존하는 유기물을 고온의 소성으로 제거한 후 무기물만을 회수하여 사용하려 한다.

2-1. Materials

본 실험에서 사용한 슬러지는 백상지를 생산하는 공장의 최종 슬러지를 직접 채취하여 사용하였으며, 각각의 소성 특성을 비교 평가하였다. 또한 이 후 소성 슬러지와

혼합 처리하기 위한 재료로는 일반적으로 사용되고 있는 제지용 충전제인 PCC를 사용하였다. Table. 1 에서는 위 재료의 특성을 나타내었다.

Table.1 Properties of materials

Properties	Whiteness	Particle size(μm)
commercial PCC	96 ~ 98	1.0 ~ 2.0
백상지 슬러지	68 ~ 70	10 ~ 12

2-2. Paper Sludge Incineration

백상지 공장에서 직접 채취한 최종 슬러지를 소성하기 위해 전기 회화로를 이용하여 소성하였다. 일반적으로 제지 슬러지는 고온에서 장시간 소성하면 높은 백색도를 얻을 수 있으나, 고온에서 소성할 경우 안료의 경도가 높아져 재활용할 경우 초지기 와이어 등이 마모되는 현상이 발생할 수도 있다. Table. 2에서 소성 조건을 나타내었다.

Table. 2 Sludge Incineration Condition

Temperature($^{\circ}\text{C}$)	Running Time(hr)
500	3, 6, 12
600	
700	
800	

각 조건에 따라 소성 처리한 슬러지 ash는 조건에 따라 조성분이 다르게 된다. 이를 확인하기 위해 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 원소분석을 통해 구성분을 확인하고 P-XRD(Powder X-Ray Diffractometer)을 이용하여 결과를 분석하여 최적의 소성 조건을 검토하였다.

2-3. Sludge pulverization

제지 슬러지는 배출과정에서 압착 탈수 과정을 거치기 때문에 응집상태로 존재하게 된다. 이를 소성 처리하여 무기물을 회수한다고 한다고 하더라도 무기물의 응집 때문에 소성 슬러지를 그대로 재활용하기에는 슬러지 ash의 particle size가 일정하지 않고, 미세한 powder의 형태가 아니기 때문에 이를 분쇄할 필요가 있다. 결국 최종 목표인 슬러지 ash의 제지용 충전제로의 재활용을 위해서는 particle size를 제어해야만 한다. 이를 위해 본 연구에서는 Milling machine을 이용하여 슬러지 ash를 분쇄, 분급하여 실험에 적용하였다.

2-4. Sludge Properties Test

소성, 분쇄한 시료의 제지용 충전제로의 재활용 가능성을 검토하고자 다음의 방법으로 powder 특성을 평가하였다.

2-4-1. EDS & P-XRD Test

각 조건에 따라 회수한 슬러지 ash를 EDS를 이용하여 원소 구조 분석을 통해 기본적인 물질의 존재를 확인하였으며, X선 회절방식을 이용하여 각 원소의 형태, 즉 어떤 물질로 이루어져 있는가를 확인하였다. 이를 통해 목표로 하는 충전제 회수의 최적 소성 조건을 탐색할 수 있으며, 최적 공정의 설계를 가능하고자 한다. 이 때, 목표 회수 안료는 CaCO_3 를 base로 하는 calcite의 회수에 focus를 맞추었다.

2-4-2. Powder Particle Size

위에서 분석한 시료의 입도분포를 분석, 입도 제어를 하였다. 기존에 사용되고 있는 제지용 충전제의 particle size에 근접 수준까지 분쇄를 하여 사용하였다.

2-4-3. Powder Whiteness

제지용 충전제의 백색도는 초지공정에서 원지의 백색도에 영향을 미치는 중요한 factor이며 특히 슬러지 ash의 경우 특성상 높은 백색도를 기대하기 힘들기 때문에 powder의 백색도를 개선할 필요가 있다.

2-4-4. Multi-Tester

Multi-tester(SEISHIN MT-100)를 이용하여 분체의 유동성과 분류성, 즉 Powder의 기본물성에 의해 결정되는 분체의 2차물성에 대한 측정을 하였다. 분체의 유동성과 분류성은 공정상 분체의 운반성을 간접적으로 평가하는 지표로써 이를 기존에 사용하고 있는 안료와 비교·평가하여 재활용 가능성을 검토하고자 한다.

2-4-5. Mixing the Sludge ash with General Filler

소성 슬러지는 백색도 및 여러 가지 물성에서 일반적인 제지용 충전제에 비해 떨어지는 것이 사실이다. 때문에 이를 재활용하기 위해서 공장에서 사용하고 있는 충전제와의 혼합·개질을 통해 소성 슬러지의 단점을 극복하고자 한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Paper Sludge Incineration

슬러지의 소성 처리 전에 건조단계를 거쳐 슬러지의 함수율과 소성 전·후를 비교하여 유·무기물의 함량을 조사하였다.

Table 3. Chemical components of paper sludge

Components	Moisture	Solid materials (Dry basis)		
		Inorganic compounds	Organic compounds	Etc.
Contents(%)	54	60	35	5

슬러지의 함수율은 약 54%로 소성 처리전에 완전 건조를 실시하여 실험하였다. 소성한 슬러지는 유기물이 제거되어 무기물만 회수할 수 있다.

3-2. Sludge PXRD

다음의 그래프는 백상지 공장의 슬러지를 소성한 후 PXRD분석과 EDS를 통해 분석한 결과이다. 예비실험을 통해 600℃, 12hr에서의 소성이 가장 효율적이라는 base를 바탕으로 이후의 실험을 진행하였다.

다음의 그래프는 백상지 슬러지를 2차에 걸쳐 분양받아 소성한 슬러지의 EDS를 측정한 것이다. 그래프에서 보면 Ca, C, O의 함유량이 많은 것을 알 수 있으며 그 외의 물질로는 Si, Al, Fe 등이 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 공정상에서 유입되는 것으로 판단되며 특히 Fe의 함유는 슬러지의 백색도를 저하시키는 요인으로 작용된다고 사료된다. 이로 인해 저하되는 백색도의 문제를 본 실험에서는 일반적으로 사용되고 있는 제지용 충전제와의 혼합으로 극복하고자 한다. EDS를 통해 확인한 슬러지를 PRXD분석을 행한 결과 EDS에서 나타난 원소들의 결정형을 알 수 있었다.

본 실험에 앞서 예비실험을 통한 결과 슬러지의 소성 온도는 약 600℃에서 가장 효

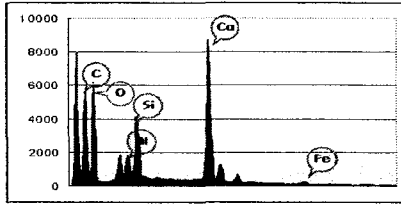


Fig. 1 EDS of Recycled Sludge

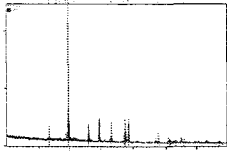


Fig. 2 백상지(3차) 600°C 12hr

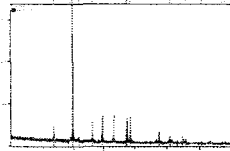


Fig. 3 백상지(2차) 600°C 12hr

올적인 소성이 일어나는 것을 확인하여 이후의 소성 온도를 고정하여 실험하였다.

다음의 그래프는 슬러지를 600°C에서 소성할 경우의 결과이다. 다른 소성 온도의 결과와 다르게 calcite의 peak가 거의 대부분을 차지하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 다른 조건의 소성 온도에서도 calcite peak가 확인되나 그 양이 적고 700°C 이상의 고온에서는 분해가 일어나 그 양이 현저히 줄어드는 것을 확인하였다. 고온의 소성일수록 백색도는 개선되지만 그 개선 정도에 비해 회수율이 낮기 때문에 600°C의 소성을 최적이라 판단하였다. 백판지와 신문용지의 경우 calcite의 성분이 많은 것으로 확인되었지만, 회수되는 안료의 순도가 낮고 질이 저하되는 단점이 생기게 된다. 따라서, 본 연구에서는 백상지 슬러지의 소성을 통해 제지용 충전제로의 재활용 가능성을 검토하였다.

3. 3 Powder Whiteness

소성 슬러지는 낮은 백색도를 가지고 있다. 이는 최종 배출단계에 있는 슬러지를 소

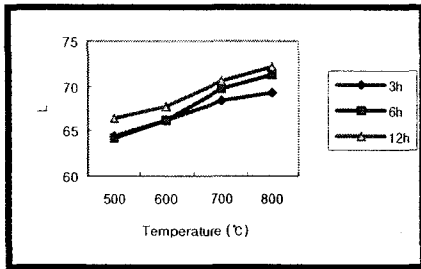


Fig. 4 Whiteness of Sludge ash

성한 결과로 생각된다. 다음의 그래프에서 확인할 수 있듯이 일반적으로 슬러지는 고온의 장시간에서 소성하는 것이 백색도를 높이는 효과를 가져오지만 일정 온도 이상에서의 소성을 오히려 calcite의 분해와 함께 비용적인 면에서 비효율적인 모순점이 생기게 된다. 또한 회수되는 양을 기준으로 생각할 때 700°C 이상에서의 소성은 calcite의 분해를 가져오기 때문에 600°C의 소성을 최적의 소성 공정으로 설계하였다.

3. 4 Powder Mixing with General Filler

소성한 슬러지의 단점인 백색도와 유동성, 분류성을 개선하고자 시판하고 있는 일반

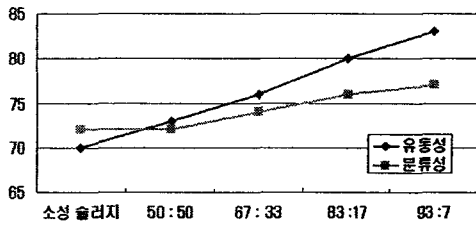


Fig. 5 Multi-tester Result

적인 제지용 충전제와의 혼합사용을 통해 단점을 극복하고자 한다. 이 때 사용되는 혼합기술은 건식 코팅 기술로 Hybridizer를 이용하여 두 시료의 혼합 효과를 극대화하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

Multi-tester를 이용하여 분체의 유동성과 분류성, 즉 기본물성에 의해 결정되는 분체의 2차물성에 대한 측정결과 소성 슬러지의 낮은 유동성과 분류성은 제지용 충전제인 PCC와의 혼합을 통해 개선되는 효과를 보인다. 더불어 혼합한 시료의 경우 PCC의 혼합으로 백색도의 개선효과를 동시에 기대할 수 있게 된다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 소성 슬러지의 혼합비가 적을수록 높은 백색도를 가지는 것을 확인할 수 있으며 약 93:7의 비율에서는 고백색도를 가지는 것을 확인하였다.

4. 결론

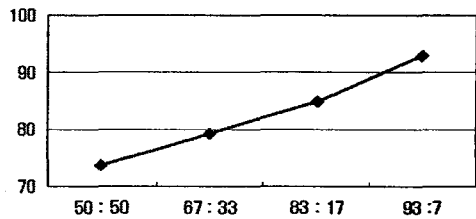


Fig. 6 Powder Whiteness

제지 슬러지 내에 잔존하는 무기물을 고온에서의 소성을 통해 회수하여 제지용 충전제로서의 재활용 가능성을 타진하였다.

4. 1 Sludge Incineration

500-800℃의 온도에서 슬러지를 소성한 결과 고온의 장시간에서의 소성일수록 높은 백색도를 얻을 수 있으나, 회수되는 안료 중 목표로 했던 calcite의 분해로 인해 600℃의 소성이 가장 높은 소성 효율을 가진다고 판단되었다. 이는 기준으로 삼은 백상지 슬러지 뿐만 아니라 비교군으로 사용한 백판지와 신문용지의 경우에도 같은 경향을 보인다는 것을 확인하였다.

4. 2 Powder Whiteness & Properties

소성 슬러지의 경우 백색도 면에서 제지용 충전제에 비하여 저하된 것을 확인하였으며, 이를 개선하기 위해 일반적으로 사용하는 PCC를 혼합하여 백색도의 개선효과를 꾀하였으며 표면 개질법으로 코팅한 결과 백색도의 개선효과와 동시에 유동성, 분류성 등 분체 물성의 개선효과도 얻을 수 있었다.

이를 바탕으로 소각 및 매립 처리하는 슬러지의 재활용 방법에 대한 가능성을 마련하고자 하는 실험을 하였으며, 추가적인 실험으로 보다 효율적인 소성 방법을 설계하고 회수되는 안료를 재활용하는 방법에 대하여 추가적인 실험이 필요하며, 최종적으로 초지과정에 적용하여 재활용 가능성을 타진하고자 한다.

참고문헌

1. “슬러지 처리 공학”, 평강정승외, 동화기술교역
2. “분체공학”, 강석호, 회중당(1995)
3. “입자응용과학”, 조준형외 9인, 학술정보(2003)
4. “유동층 소각로에서 폐슬러지 내의 CaCO_3 소성반응에 대한 연구“, 고려대대학원, 김상범(1993)