

## 제지공장의 폐재인 Sludge로 부터 합성 Board의 제조\*1

李 丙 根\*2

### The Manufacturing of Composition Board Using Waste Sludge Discharged from Paper Manufacturing Factory\*1

Byung Guen Lee\*2

#### Summary

Fiber mats were made at various density levels, using fibers from papermill sludge, ricestraw and various mixtures of the two. The papermill sludges were collected from Moorim Papermill Co. and Jeonjoo Papermill Co. They were soaked in the liquid sulfur compounds, sulfur-tall oil and sulfurpolyester compounds, and made into fiber-reinforced, sulfur-based composition board.

Under optimum conditions of fiber mat preparation and saturation with molten sulfur and modified sulfur, the Young's moduls of the manufactured fiber-reinforced composition board are superior to those of conventional wood-based composition boards.

For example, the moduli of elasticity of the composition board made from papermill sludge, with a density of  $0.40\text{gm/cm}^3$ , were greater than 1,400,000psi as compared 800,000psi for high density hardboard( $1.28\text{gm/cm}^3$ ).

The modulus of rupture of the best reinforced composition board manufactured was over 9000psi, comparable to 6000psi of high density hardboard.

The proposed Bryant and Lee's theory, "Modified Rule of Mixtures" can be applicable to the nonoriented and short fibrous composition board, when it was modified from "Rule of Mixtures" established by Paul an Jones, and supplemented by Smith and Cox's theory. In the Bryant and Lee's theory of  $E_c = \frac{1}{3} a E_f V_f + b E_m V_m$ , the constants "a" and "b" for the composition boards made from papermill sludge and the mixtures of ricestraw and the sludge were identified to be in the ranges of 3.29~3.54 and -2.47~-2.80 respectively.

\*1. 接受 4月 9日 Received April 9, 1987.

本 研究는 1985年度 韓國學術振興財團의 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 본 연구와 관련된 일 부의 실험결과는 韓國木材工學會誌 Vol. 11 No. 3, Vol. 11 No. 5, Vol. 12 No. 3, 과 韓國製紙工業 聯合會 發刊 製紙界 1985년 5월호 통권 제152호에 발표하 바 있음.

This research project was financially supported by Korea Research Foundation in 1985. Some part of the experimental results related with this research works has benn already published in the Journal of the Korean Wood Science and Technology, Vol. 11 No. 3, Vol. 11 No. 5, and Vol. 12 No. 3, and The Paper Industry Journal, Vol 152 issued by Korea Paper Manufacturers' Association.

\*2. 영남대학교 농축산대학 임학과 Dept. of Forestry, Yeungnam University, Gyeongsan 632, Korea.

## 1. 緒 論

오늘날 화학공업의 발달은 자연환경의 오염과 손상을 수반하여 심각한 사회문제로 대두된지 이 미 어제 오늘의 일은 아닌데, 이러한 화학공업중 제지공업 역시 심각한 오염을 수반하는 공업으로, 이 공업의 오염의 주범은 폐재로 나오는 sludge이다. 이 sludge의 이용을 위한 다방면의 연구가 진행중인 바 본 연구는 이 sludge로부터 유황을 비롯한 tall oil 그리고 polyester 등을 matrix로 사용하여 새로운 composition board의 제조기술을 제안하는 바이다.

Ellis<sup>1)</sup>는 이미 1912년에 유황-아스팔트를 목재에 투입시켜 목재의 기계적 강도를 증가시키는 시도를 했으며 Kobb 역시 140~150°C의 액체 유황에 목재를 침지시켜 목재의 여러 물리적 단점을 보완하는 실험<sup>2,3)</sup>을 시도하였다. 그 후 몇몇 학자들<sup>4,5,6)</sup>에 의해 심지어 종이의 방수효과를 비롯한 과열강도 등을 증가시키기 위한 시도로 종이에 액체 유황을 침투시켜 紙質을 개선하려는 노력도 시도되어 왔다.

최근 본 연구와 밀접한 관계가 있는 연구로는 Bryant<sup>7,8)</sup> 등이 pulp screening rejects를 비롯한 벗짚이나 coconut husk 등의 廢섬유를 이용하여 목재 섬유를 원료로 하는 composition board에 代替되는 임산가공품을 제조하려는 노력이 많은 성과와 동시에 결실을 보아왔다. 그러나 지금까지 이들의 연구는 순수한 액체 유황을 composite board 제조의 matrix로 사용하였으나 이 matrix는 인장강도 등의 충격에 저항할 수 있는 힘이 매우 적어, 이러한 방법에 의해 제조한 composite board는 지금까지 사용되어 온 composition board에 완전히 代替되기에는 미흡한 점이 있었다.

본 연구는 유황을 composite board의 matrix로 사용할 때 약한 인장강도 등을 개선 증가시키기 위해 새로운 유황 화합물을 합성하여 이 유황 화합물을 composite board의 matrix로 사용하는 시도<sup>9,10)</sup> 中의 한 방법이다. 일반적으로 유황의 합성수지 화합물<sup>11)</sup>이나 유황의 유기화합물<sup>12)</sup>의 인장강도<sup>13)</sup>는 유황의 인장강도<sup>13)</sup>의 3~10배에 이른다.

Composition board의 제조에 있어서 matrix로 사용하기에 적합한 이러한 유황이나 유황화합물의 물리적 성질을 이용하여 다음과 같은 실험방법으

로 새로운 composition board의 제조기술을 제안하는 바이다.

## 2. 實驗方法

### 2.1 Sludge 섬유판과 벗짚섬유판 제조

#### 2.1.1 Sludge

“무림제지”와 “전주제지”로부터 폐재인 sludge를 채취하였다.

#### 2.1.2 벗짚섬유

벗짚의 硬性을 연성으로 바꾸기 위해 1~2% NaOH 수용액에 1~2일 동안 침지시킴으로써 fiber bundle의 swelling 효과를 유도하며 이러한 벗짚을 beater나 refiner에 의해 쉽게 defibration시켜 벗짚 섬유를 얻는다.

#### 2.1.3 섬유판제조

이렇게 얻은 폐재 sludge를 비롯한 벗짚 섬유를 5% 정도의 consistency를 가지는 slurry를 deckle box를 사용하여 섬유판을 제조할 수 있으며 이때 섬유판의 두께는 사용하는 섬유의 量에 의해 결정되며 또한 섬유판의 밀도는 hot press의 pressing 정도에 의해 결정된다.

### 2.2 Impregnant(matrix)의 제조

유황, 유황과 polyethylene glycol(PEG), 유황과 polyester, 유황과 polystyrene 또는 산화알루미늄을 촉매로 alkyl polysulfides를 안정제(stabilizer)로 사용하여 sulfur-poly ethylene glycol을 비롯한 sulfur-based 합성수지를 제조하였다.

### 2.3 합성보오드의 제조

합성한 sulfur-based 樹脂를 170~180°C로 가열하여 액체상태로 만들고 hot press에 의해 결정된 여러 종류의 섬유판 밀도를 가지는 섬유판에 이 액체상태로 된 합성수지를 침지시켜 합성보오드를 제조한다.

### 2.4 합성보오드의 기계적 성질

각기 다른 섬유판밀도를 가지는 섬유판에 침지되는 impregnant의 양은 각기 다를 것이며 Instron

강도시험에 의한 이들의 Young's Modulus(Modulus of Elasticity와 Modulus of Rupture)를 측정한다.

## 2.5 Bryant와 Lee의 상수적용

위 실험결과와 Young 계수 값을 Bryant와 Lee가 제안한 가설인

$$E_c = \frac{1}{3} a E_f V_f + b E_m V_m \quad (4)$$

에 代入하여 성립 여부를 검토하고자 한다.

이때,

$E_c$  : composition board의 Young 계수

a, b : Bryant와 Lee의 상수

$E_f$  : composition board를 구성하는 섬유(섬유)의 Young 계수

$V_f$  : composition board 中 섬유가 차지하고 있는 체적

$E_m$  : composition board를 구성하는 matrix의 Young 계수

$V_m$  : composition board 中 matrix가 차지하고 있는 체적

그리고 실험결과 값을 HP 75C computer의 mathematic rom pack을 사용하여 linear regression form의 방법을 도입하여 상수 a와 b를 결정하고자

한다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1 합성보오드의 기계적 강도

합성보오드의 기계적 강도에 미치는 영향에는 여러 factor 들이 작용하고 있는데 그 예들은 composition board의 구성 요소인 섬유의 beating 정도에 따라 이 섬유가 섬유판을 형성하는 결합력은 섬유와 섬유의 접촉면적에 비례하여 증가하며, 또한 2차 세포벽 속에 있는 microfibril의 접촉각<sup>15)</sup> 역시 composition board의 기계적 강도에 직접적인 영향을 미친다.

Paul과 Jones의 Rule of Mixtures의 변형이론인  $E_c = \frac{1}{3} a E_f V_f + b E_m V_m$ 은 본 연구책임자와 Univ. of Wash.의 Professor Bryant에 의해 도출되었으며 이때 a와 b를 Bryant와 Lee의 상수로 결정<sup>15, 16, 17)</sup>한 값<sup>15, 16, 17)</sup>, (목재공학 Vol. 12(3) : 3-8, Vol. 11(3) : 3-13, Vol. 11(5) : 32-36)과 비교하기 위해 Instron tester에 의해 합성 board의 기계적 강도(Table 1, 2, 3)인 MOE(Modulus of Elasticity)를 측정하여 Hewlett Packard 75C(HP75C) 컴퓨터의 mathematic rom pack의 형식을 빌어 linear regression form을 완성한다. 이 programming의 방법은 "목재공학 Vol. 12(3) : 3-8"에 잘 나타나 있으므로 생략한다.

Table 1. MOE and volume fraction of constituents of the composition board  
Fiber source: sludge from Moorim Paper Co.  
Matrix: sulfur-PEG  
Mechanical strength unit: psi

$E_c$	$E_f$	$E_m$	$V_m$	$V_f$
$46.4 \times 10^4$	$233 \times 10^4$	$27 \times 10^4$	0.7811	0.1200
$46.9 \times 10^4$	"	"	0.7801	0.1234
$50.2 \times 10^4$	"	"	0.7779	0.1241
$51.3 \times 10^4$	"	"	0.7741	0.1254
$53.4 \times 10^4$	"	"	0.7661	0.1257
$55.3 \times 10^4$	"	"	0.7600	0.1266
$56.1 \times 10^4$	"	"	0.7532	0.1274
$57.6 \times 10^4$	"	"	0.7511	0.1282
$58.5 \times 10^4$	"	"	0.7468	0.1292
$59.6 \times 10^4$	"	"	0.7422	0.1304
$62.4 \times 10^4$	"	"	0.7384	0.1309

64.2×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7361	0.1328
66.6×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7342	0.1342
68.1×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7320	0.1366
69.6×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7301	0.1399
72.4×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7289	0.1406
78.3×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7249	0.1421
79.6×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7240	0.1466
82.4×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7194	0.1478
86.2×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7182	0.1492
88.1×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7174	0.1506
92.2×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7166	0.1522
93.3×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7149	0.1543
95.1×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7142	0.1561
96.4×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7138	0.1588
97.8×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7131	0.1620
99.2×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7128	0.1638
101.1×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7119	0.1682
104.5×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7109	0.1699
106.0×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7106	0.1703

Table 2. MOE and volume fraction of constituents of the composition board  
 Fiber source: sludge from Chunjoo Paper Co.  
 Matrix: sulfur-polyester  
 Mechanical strength unit: psi

$E_c$	$E_f$	$E_m$	$V_m$	$V_f$
55.8×10 <sup>4</sup>	233×10 <sup>4</sup>	31×10 <sup>4</sup>	0.7634	0.1218
56.4×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7626	0.1232
57.1×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7615	0.1242
58.6×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7600	0.1251
59.2×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7581	0.1262
61.0×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7542	0.1271
61.6×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7533	0.1288
62.7×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7511	0.1301
63.7×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7501	0.1321
65.2×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7482	0.1334
66.3×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7463	0.1347
67.2×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7452	0.1354
69.3×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7432	0.1370
84.2×10 <sup>4</sup>	"	"	0.7420	0.1381

Table 3. MOE and volume fraction of constituents of the composition board  
 Fiber source: sludge from Moorim Paper Co.  
 Matrix: sulfur-polystyrene  
 Mechanical strength unit: psi

$E_c$	$E_f$	$E_m$	$V_m$	$V_f$
$54.1 \times 10^4$	$233 \times 10^4$	$30 \times 10^4$	0.7596	0.1269
$55.2 \times 10^4$	"	"	0.7582	0.1276
$56.6 \times 10^4$	"	"	0.7572	0.1290
$57.6 \times 10^4$	"	"	0.7561	0.1302
$59.2 \times 10^4$	"	"	0.7552	0.1311
$62.1 \times 10^4$	"	"	0.7541	0.1322
$63.4 \times 10^4$	"	"	0.7532	0.1333
$64.2 \times 10^4$	"	"	0.7520	0.1342
$66.6 \times 10^4$	"	"	0.7510	0.1348
$67.2 \times 10^4$	"	"	0.7501	0.1355
$68.2 \times 10^4$	"	"	0.7488	0.1371
$69.3 \times 10^4$	"	"	0.7466	0.1390
$71.4 \times 10^4$	"	"	0.7451	0.1401
$72.9 \times 10^4$	"	"	0.7446	0.1413
$73.4 \times 10^4$	"	"	0.7432	0.1426

3.2 Bryant와 Lee의 상수

Table 4는 이 합성 board의 Bryant와 Lee의 상수값을 한국목재공학회지 Vol. 12(3) : 3-8에 발표한 상수(fiber source : 볏짚과 펄프 rejects) 값과의 비교값이다.

Table 4. The comparison of constants "a" and "b" of the modified rule of mixtures between ricestraw and pulp rejects composition board and sludge composition board

composition board		constants	
		a	b
rice straw,	sulfur+tall oil	3.52	-2.51
	sulfur+polyester	3.54	-2.47
pulp rejects,	sulfur+tall oil	3.27	-2.80
	sulfur+polyester	3.29	-2.61
sludge,	sulfur+polyester	3.54	-2.70
(Moorim Paper Co.)			

3.3 미지의 유황화합물 合成樹脂

한편 유황의 IR 스펙트럼을 Fig. 1에 표시하였으며 유황 polystyrene의 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 표시하지만 이 두 물질이 어떠한 화합물의 형태인지 혼합물의 형태인지는 IR 만으로 해석하는데에

는 실패했으며 아직까지 이것을 밝히는 문제는 여전히 과제로 남아 있는 셈이다.

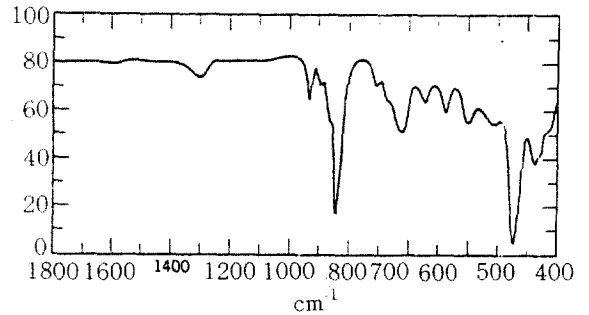


Fig. 1. IR spectrum of natural rhombic sulfur.

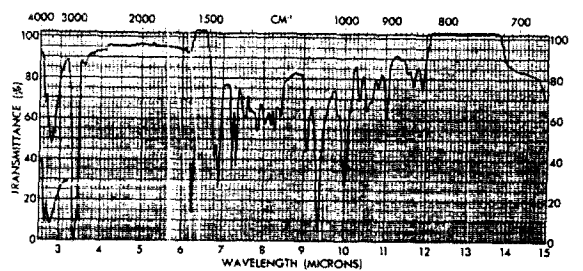


Fig. 2. IR spectrum of sulfur-polystyrene compound.

4. 結 論

첫째, 합성보오드에 적용할 수 있는 Bryant와 Lee의 가설인 변형혼합이론인

$E_c = aE_fV_f + bE_mV_m$  에서 fiber의 종류와 impre-

gnant의 종류를 달리할 때 상수 a와 b가 어떤 값을 가질까하는 과제에서 앞에서 밝힌 목재 공학회지에 발표한 결과와 이 실험결과를 비교해 볼 때, 이 값들도 역시 거의 일치된  $a=3.54$ 와  $b=-2.70$ 의 값을 가지는 것으로 보아 Bryant와 Lee의 가설은 성립한다는 사실이 다시 한번 증명되었으며 앞으로 산업적으로 이 가설을 이용하여 어떤 합성 board를 제조하는 경우, 필요로 하는 기계적인 강도( $E_c$ )를 얻기 위해 인위적으로 fiber의 양과 impregnant (matrix) 양을 조절하므로 가능하다는 사실이 밝혀졌다.

둘째, 제지공장의 폐재인 sludge로 부터 재조한 composition board의 기계적 강도는 지금까지 시중에 판매되고 있는 하이드보오드에 충분히 필적할 수 있는 實을 실험결과를 보여주고 있어 앞으로 耐燃性등의 물리적 성질을 보완하는 경우 지금까지 공해문제 등으로 많은 문제를 야기시켰던 이 sludge의 재활용은 sludge의 처리에 필요한 경비의 절감은 물론 목재자원이 부족한 우리의 현실에 목재에 대체되는 자원의 개발이라는 측면에서도 많은 중요성이 강조되는 바이다.

### 引用 文 獻

1. Ellis, C. 1912. U.S. Patent 1,020,643
2. Kobbe, W.H. 1926. U.S. Patent 1,599,135
3. Broutman, L.J. and Krock, R.H. 1967. Modern Composite Materials. Addison-Wesely Publishing Company, 581P.
4. Eyring, H. 1943. J. Am. Chem. Soc., 65, 648.
5. Jacquelin, G.J. 1974. U.S. Patent 3,787,276.
6. McKee, R.C. 1951. U.S. Patent 2,538,941.
7. Nnabuiife, E.L.C. 1981. Ph. D. Dissertation, University of Washington.
8. Bryant, B.S. and Lee, B.G. 1981. Structural, fiberreinforced, sulphur-based composites. 581. Proceedings of: Sulphur-81. Sulphur Development of Institute of Canada et.al., Calgary, Alberta, 731P.
9. Meyer, C.B. 1976. Chemical Reviews, Vol. 76, No. 3, 379.
10. Schenk, J. 1957. Physica, 23, 325. 546. 0
11. Tobolsky, A.V. 1957. J. Polymer Sci., 25, 220.
12. Tobolsky, A.V. 1966. J. Polymer Sci. Part C 12, 71.
13. Tobolsky, A.V. and Eisenberg, A. 1959. J. Am. Chem. Soc. 81, 780.
14. Lee, B.G. 1982. Ph.D. Dissertation, University of Washington.
15. 이병근 1983. 목재공학 11(3) : 3-13.
16. 이병근 1983. 목재공학 11(5) : 32-36.
17. 이병근 1984. 목재공학 12(3) : 3-8.