

## 나노카본블랙과 제지 슬러지를 이용한 전도성 복합보드의 제조에 대한 연구

김용렬<sup>†</sup> · 손민일<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>대진대학교 공과대학 화학공학과, <sup>\*</sup>명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2008년 5월 29일 접수 ; 2008년 9월 17일 채택)

### Manufacture of Conductive Complex Board Using Nano-Carbon Black and Paper Sludge

Yong-Ryul Kim<sup>†</sup> · Min-II Son<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon, 487-711, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, 449-728, Korea

(Received May 29, 2008 ; Accepted September 17, 2008)

**Abstract :** In the present work, the choice of the nano carbon black and optimum mixed ratio and effectiveness of the mixed carbon black to get a raw data for a manufacturing method of conductive complex board. Optimum mixed ratio of paper sludge & water was 1 : 2.5 for reformations. HB-41-Y was cheaper than Super-P with the single carbon black. Also electric conductivity of HB-41-Y( $6.406 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^{-1}$ ) was about 6.5 times higher than Super-P( $9.741 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}^{-1}$ ) at 20 wt% carbon black. This time optimum mixture ratio of the paper sludge and the carbon black to be about 15 wt%, optimum mixed ratio HB-41Y and Graphite about 3:1 and its electric conductivity was  $5.824 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^{-1}$ .

**Keywords :** nano carbon black, complex board, paper sludge, electric conductivity.

### 1. 서론

최근 국내의 폐기물 발생량은 매년 약 7% 정도 증가하는 추세에 있으며 이에 따라 매립에 의한 처리량도 해마다 증가하고 있는데, 2005년도 기준으로 생활 폐기물은 하루 48,398톤, 산업 폐기물은 하루 112,419톤, 그리고 건설 폐기물은 하루 129,000톤에 이르고 있으며, 이 중에서 폐기물의 11.5%는 주로 매립하고 5.5%는 소각하며 79%는 재활용되고 있다. 특히,

산업 폐기물의 경우에는 현재 약 20%정도는 매립에 의존하고 있는 실정이며, 이에 따라 매립지 확보가 새로운 사회문제로 부각되어 새로운 폐기물 처리기술이 절실히 요구되는 시점에 이르렀다[1,2].

현재 펄프 및 제지공장에서 배출되는 슬러지는 연간 약 100 만톤에 이르고 있으나 처리기술의 부족으로 주로 매립에 의존하고 있고 일부 공장에서는 소각하고 있으며, 처리비용도 전국적으로 수십억에 달하고 있다. 세계적으로 매립과 소각에 의한 방법 이외의 제지공장 폐기물의 처리방법으로는 라아균법, 혐기적 분해

<sup>†</sup> 주저자 (e-mail : yrkim@daejin.ac.kr)

방법, 토양에 뿌리는 방법 등의 방법들이 제시되어 왔으나 실제로는 이러한 방법들을 적용시키기에는 많은 문제점들이 지적되고 있다[3]. 일본의 경우에는 제지 슬러지로부터 제지원료로의 섬유소 회수, 비료화, 토양 개량제, 혐기발효를 통한 메탄 가스화, 건축용 텍스나 스테이트화, 그리고 지렁이 양식 등에 이용하는 것으로 밝혀졌으며[4,5], 미국의 경우에는 1968년부터 펄프 및 제지 슬러지의 활용방안을 소각에 의한 폐열이용과 소각재의 이용, 유연탄 보일러의 보조연료로의 이용, 토양에 직접사용 및 토양 안정제 등의 다양한 각도에서 연구하기 시작하였다[6,7]. 국내의 경우에는 연료화, 퇴비화, 그리고 건축용 자재 등으로의 활용성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔는데, 제지 슬러지의 퇴비화는 국내의 비료생산에 대한 대체 뿐만 아니라 토양에 대한 개량효과를 고려할 수 있다는 반면에 퇴비화를 위한 숙성기간이 길고 퇴비화를 위한 공간이 마련되어야 하므로 연속적인 공정으로 퇴비화를 할 수 없다는 단점이 있다[2]. 그러나 건축용 자재로의 개발은 기존의 골판지를 생산하고 있는 생산시설에 적용하기도 용이하며, 제지 슬러지의 재활용으로 인한 환경 오염방지, 건축용 자재의 제조를 위한 목재 등의 대체효과 및 기존의 물품보다 비용의 절감효과와 제조시 물품의 경량화로 운반 및 설치가 편리하다.[8,9] 또한 제지 슬러지의 대부분이 셀룰로오스 화이버(60%)와 무기질(40%)로 구성되어 있는 점에 착안하여 건축용 보드류의 원료로 사용할 경우, 섬유 보강효과 및 내구성 향상 등과 같은 무기질 원료의 장점을 동시에 획득할 수 있기 때문에 실용화 가능성이 높을 것으로 전망된다[11]. 특히, 전기 전도성 슬러지는 전자파의 차폐효과와 저항을 높여 발열 등의 기능을 가질 수 있어서 각종 기능성 건축자재를 생산하는데 응용될 수 있다. 발열기능을 활용하면 온돌장판, 벽지, 커튼, 텐트, 대형 기름탱크 벽면, 비닐하우스 커버 등을 생산할 수 있다. 또한 전자파 차폐용으로는 벽지, 커튼은 물론 전자파 노이즈 제거용 기판, 특수 군용장비 커버에도 사용된다. 이밖에 전기 저항성 센서와 건축물 소재, 환경 오염물 처리시스템, 기능성 금속이 첨가된 원적외선 발열체 등으로도 응용이 가능하다[12-16]. 따라서 본 연구는 종래 기술의 문제점을 해결하고자 제지과정에서 발생하는 슬러지를 재활용하여

환경오염 문제를 근원적으로 해결하며, 전기 전도성의 건축 내·외장재 및 가구재 등으로 사용할 수 있도록 하기 위하여 제지 슬러지를 이용하여 전도성 유·무기 복합보드 및 그 제조 방법을 개발하기 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 제지 슬러지의 수분 함량측정

본 연구에서는 (주) 국일제지의 제지 슬러지를 사용하여 슬러지의 수분함량을 측정하였다. 실험은 80 °C에서 72시간 동안 건조기에서 10.0 g의 제지 슬러지를 진공건조시킨 후, 건조전과 건조 후의 질량을 측정하여 제지 슬러지가 함유한 수분량을 산출하였다. 또한, 상온에서의 수분 증발속도를 측정하기 위하여 25 °C에서 분쇄한 1.00 g의 제지 슬러지를 전자식 지지대를 이용하여 시간에 따른 수분 증발량을 측정하였으며 이때 사용한 분쇄기는 (주) 대성아트론의 후드 믹서기를 사용하였다. 그리고 제지 슬러지가 단위 질량당 최대로 함유할 수 있는 수분함량을 측정하기 위하여 80 °C에서 72시간 건조시킨 분쇄시료를 티백(Tea bag)에 1.00 g의 시료 15개를 준비한 후, 이것을 75 mL 증류수가 담긴 비이커에 넣고 시간에 따른 증류수의 질량과 티백의 질량을 측정하였다. 이때 대조군으로 빈 티백을 동시에 측정하여 티백이 흡수하는 물의 양을 측정하여 순수한 분쇄 슬러지의 최대 함유율을 측정하였고, 제지 슬러지의 회분을 측정하기 위해 800 °C에서 72시간 동안 Electric Muffle Furnace에서 1 g의 분쇄 슬러지를 태운 후, 태우기 전과 태운 후의 질량을 측정하여 제지 슬러지가 함유한 회분함량을 측정하였다. 또한 제지 슬러지의 비표면적(BET)을 측정하기 위하여 80 °C에서 72시간 동안 건조시킨 분쇄 슬러지 0.2669 g의 비표면적을 BET측정기(Quantachrom Co., Model Autosorb-1)를 이용하여 측정하였다.

### 2.2. 제지 슬러지의 재생형 실험

제지 슬러지와 물과의 최적 혼합비를 위하여, 분쇄한 제지 슬러지를 용도에 따라 재생형할 때 2차 환경오염을 방지하기 위하여 용매로는 물을 선택하였으며 물과의 혼합 후 재생형에

적당한 최적의 농도를 선택하기 위하여 80 ℃에 72시간 동안 건조된 제지 슬러지를 분쇄한 후, 총량이 1,200 g이 되도록 슬러지와 증류수의 혼합비를 각각 1:1, 1:2, 1:3, 3:1, 2:1로 혼합한 후 분쇄기를 이용하여 재분쇄한 후 각각의 성상을 비교하여 적당한 혼합비율을 선택하였다. 그리고 슬러지와 물과의 단순한 혼합에 의한 재성형 시에는 표면과 공극이 비교적 불균일하므로 이러한 단점을 개선하기 위하여 물과 혼합시 제지 슬러지의 분산도를 증가시키기 위하여 초음파기(Bransonic Co., Model 1200R-4)를 이용하여 60 Hz에서 혼합한 시험군과 초음파 처리를 하지 않은 대조군의 성상을 SEM (Philips Co., Model XL30ESEM)과 분광기 (Falcomedax Co., Model FALCOM CDU)를 이용하여 비교하였다.

### 2.3. 전기 전도성 제지 슬러지의 제조실험

제지 슬러지에 전기 전도성을 부과하기 위해서는 전기 전도성이 우수하며, 가격이 저렴한 카본블랙(Carbon Black)과의 혼합이 필요하다. 따라서 제지 슬러지와 카본블랙과의 최적 혼합비를 선택하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 카본블랙은 아세틸렌블랙(Acetylene Black) 계열의 상품명 Super-P와 퍼니스 블랙(Furnace Black)의 일종인 상품명 HiBLACK-41Y((주)세원I&C사)를 사용하여 선택·비교하였다. 실험은 제지 슬러지의 양을 50 g으로 일정하게 유지시키고 Super-P와 HiBLACK-41Y(이하 HB-41Y라 한다)를 각각 10, 5, 3, 1, 0.5 g씩 혼합하여 재성형하였으며, 80 ℃에서 진공건조시킨 후 전기 전도도(창민주식회사, Model CMT-SR1000N)를 측정하였다. 또한, 카본블랙과 Graphite(준세이사 시약용 제품)의 최적 혼합비를 위하여 단일 카본을 사용했을 때와 카본과 Graphite를 혼합했을 때를 비교하여 복합카본의 경우에 대한 전기 전도성 효율을 비교하고자 제지 슬러지 50 g과 HiBLACK-41Y와 Graphite의 혼합비가 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1, 4:1인 10 g의 혼합카본을 혼합하여 재성형하였으며, 80℃에서 진공건조시킨 후 전기전도도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 제지슬러지의 수분에 관한 특성

제지슬러지의 건조중량 및 수분증발속도에 관한 특성을 알아보기 위하여 수분의 함수율을 실험한 결과 제지공장에서 배출된 제지슬러지에는 27 wt%의 순수 슬러지와 73 wt%의 수분이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 또한 수분의 증발속도를 측정한 결과는 Fig. 1과 같으며 결과식은 다음과 같다. 이와 같은 실험의 결과로 수분의 증발속도는 시간에 정비례함을 알 수 있다.

$$V(\text{증발속도, g/sec}) = 0.99948 \times \text{Time(sec)} - 4.87372 \times 10^{-5}$$

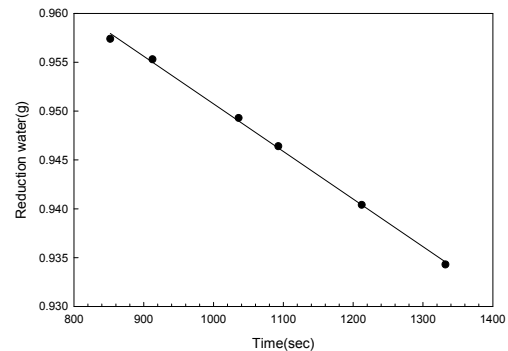


Fig. 1. Reduction weight of steam gas with time at 25°C. (Relative Humidity 62%, Paper sludge : 1g)

### 3.2. 분쇄슬러지의 수분함수율 및 회분함량

제지슬러지가 단위 질량당 최대로 함유할 수 있는 수분의 함량을 측정하기 위하여 80℃에서 분쇄슬러지를 티백에 1.00 g씩 담아 티백이 흡수하는 물의 양을 측정한 결과 약 4분만에 평형상태에 도달하였으며, 그 결과는 Fig. 2와 같으며 분쇄슬러지의 최대 함수율은 약 320%였다. 이러한 결과는 대기중에 노출된 슬러지의 수분 함유량(270%)보다는 많은 양으로서, 최대 함수율 보다는 약 50% 작은 결과를 나타내고 있다. 또한 800 ℃에서 1 g의 분쇄슬러지를 사용하여 회분실험을 수행한 결과 제지슬러지가 함유한 회분의 함량은 0.08%였다.

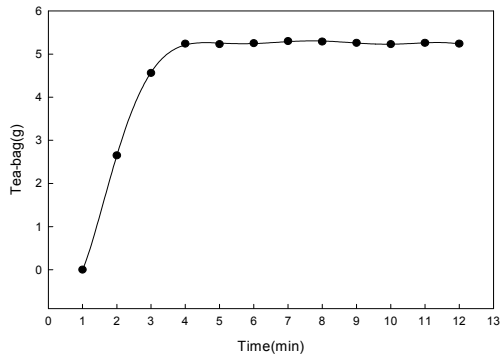


Fig. 2. Absorption quantity of water with time at 25°C. (Relative Humidity 62%, Paper sludge : 1g, Tea bag : 0.87g)

### 3.3. 비표면적(BET) 측정

80 °C에서 72시간 동안 건조시킨 분쇄슬러지의 BET측정 결과는 Table 1과 같으며, 평균 비표면적은 5.903 m<sup>2</sup>/g이었다. 실험에 따른 비표적이 다른 이유는 분쇄한 제지슬러지의 성상이 일정하지 않은 것과는 연관이 있으므로 균일한 성상의 슬러지를 만들기 위하여 초음파를 이용하여 분쇄 슬러지를 재처리하였다.

### 3.4. 제지슬러지의 재 성형을 위한 최적조건

분쇄한 제지슬러지와 물과의 최적혼합비는 제지슬러지의 용도에 따라 재 성형할 때 물과의 혼합 후 재 성형에 적당한 최적의 농도를 선택하기 위하여 80°C에 72시간 동안 건조된 제지슬러지를 분쇄한 후, 총량이 1,200 g이 되도록 슬러지와 증류수의 혼합비를 1:1, 1:2, 1:3, 3:1, 2:1로 각각 혼합한 후 분쇄기를 이용하여 재 분쇄한 후 각각의 성상을 비교한 결과 혼합비가 1:3인 경우가 가장 좋은 성상을 형성하였다. 이것은 수분이 너무 많으면 건조에 막대한 지장을 초래하며, 수분이 적으면 재성형시에 원

하는 모양을 만들 수 없기 때문이다. 따라서 이러한 혼합비는 측정 기준을 만들기가 어려우므로 육안과 재성형시의 편리성 그리고 증발속도 등을 고려하여 적당한 혼합비를 선택하였다.

### 3.5. 슬러지와 물과의 혼합시 초음파의 영향

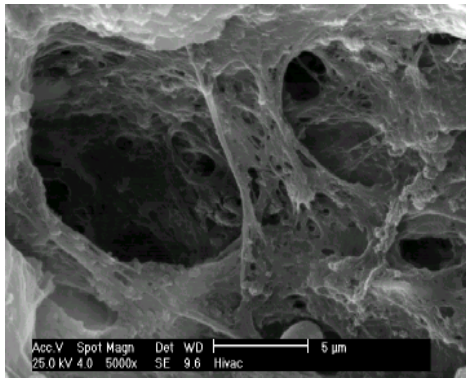
제지슬러지를 단지 물만을 혼합하여 재 성형 시에는 표면과 공극이 비교적 불균일하므로 이러한 단점을 개선하기 위해서는 제지슬러지의 분산도를 증가 시킬 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 초음파를 이용하여 분산도를 증가시켜 혼합한 실험군과 초음파 처리를 하지 않은 대조군의 성상을 SEM을 이용하여 비교한 결과, Fig. 3과 같이 초음파 처리를 한 실험군이 초음파 처리를 하지 않은 대조군 보다 좋은 형상을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 결과로 초음파 처리가 된 제지슬러지에 여러 가지 물성 증가를 위한 첨가물을 첨가하더라도 비교적 균일한 흡착을 유도 할 수 있기 때문에 건축 재료에 적용할 경우 좋은 결과를 나타낼 것으로 판단된다.

### 3.6. 전기전도성 제지슬러지의 제조

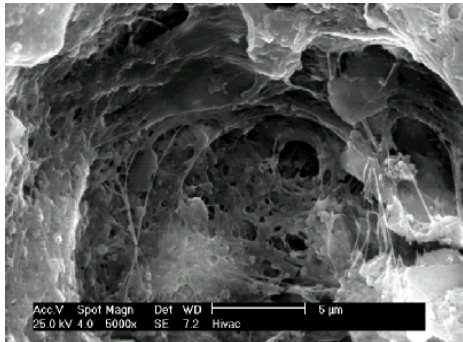
제지슬러지와 카본블랙(Carbon Black)과의 최적혼합비는 제지슬러지에 전기전도성을 부과하기 위해서는 전기전도성이 우수하며, 가격이 저렴한 카본 블랙과의 적절한 혼합이 필요하다. 따라서 제지슬러지와 카본블랙과의 최적 혼합비 및 카본블랙의 선택을 위하여 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다. 우선 가격은 Super-P가 40,000원/kg인데 반하여 HB-41-Y는 2,000원/kg으로 훨씬 저렴할 뿐만 아니라, 전도도는 카본블랙의 함량이 20 wt%일 때 Super-P는  $9.741 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^{-1}$ 이었고 HB-41Y는  $6.406 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^{-1}$ 으로 HB-41Y가 Super-P보다 약 6.5배 가량 높게 측정되었다. 따라서 전도도 측면에서 뿐만 아니라 가격 면에서도 아세틸렌블랙계열의 Super-P보다 HB-41Y가

Table 1. Results of BET analysis.

No.	Sample(g)	Absorbate	Analysis Time(min)	BET(m <sup>2</sup> /g)
1	0.3225	Nitrogen	238	5.209
2	0.2669	Nitrogen	187	6.666
3	0.5234	Nitrogen	32	5.833



(a) No-treatment



(b) Supersonic treatment

Fig. 3. SEM Photographs for No-treatment(a) and Supersonic Treatment(b).

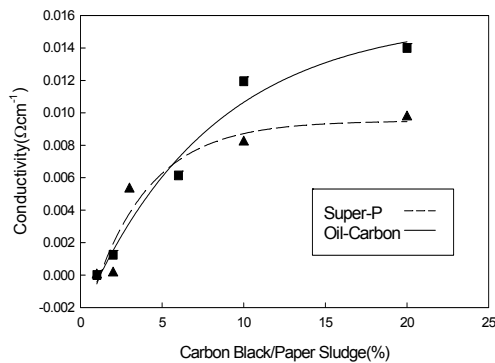


Fig. 4. Conductivity of Paper Sludge with Mixing Ratio of Carbon Black. Carbon Black : 20 wt%, Paper Sludge : 80wt% Paper Sludge Weight : 50 g.

월등함을 알 수 있었다. 또한 최적혼합비는 약 15 wt%로서 Super-P와 HB-41Y는 비슷한 경향을 나타내고 있다. 이 때 카본블랙의 함량을 실험에서 첨가한 양 이상으로 증가시키면 그 이상의 전도도를 얻을 수 있으나, 20 wt%이상 함유 시키게 되면 제성형된 제지슬러지의 결합력이 떨어지게 되어 성장면에서 문제점을 일으키므로 본 연구에서는 최적혼합비를 위한 실험에서 그 이상의 혼합비는 측정하지 못하였다.

### 3.7. 카본블랙(Carbon Black)과 Graphite의 최적혼합비

단일 카본을 사용하는 경우보다는 다른 종류의 카본블랙 또는 Graphite를 혼합했을 때를 비교하고자 가격면에서 값이 저렴한 Graphite를 사용하여 제지슬러지 50g과 HB-41Y와 Graphite의 혼합비가 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1, 4:1 인 10g의 혼합카본을 혼합하여 실험을 수행한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. HB-41Y와 Graphite의 최적 혼합비는 약 3 : 1이었으며, 이 때 전기전도도는  $5.824 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^{-1}$  이었다. 또한 HB-41Y의 함량이 증가할수록 전도성 제지슬러지의 전도도가 크게 증가함을 알 수 있는데, 이것은 HB-41Y의 전도도가 Graphite의 전도도보다 크기 때문으로 사료되며, 전도성 제지슬러지의 기능성을 위하여 다른 종류의 카본블랙을 첨가시에는 이점을 고려해야 할 것이다.

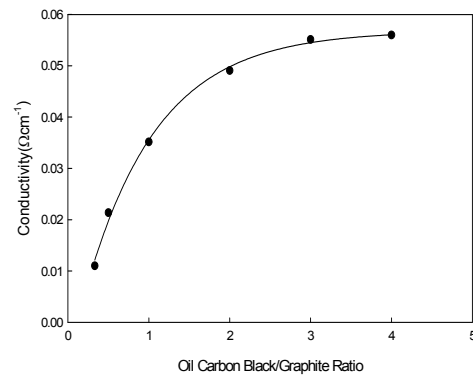


Fig. 5. Conductivity with Mixing Ratio(Oil Carbon Black/Graphite). Mixed Carbon Black : 20 wt%, Paper Sludge : 80wt% Paper Sludge Weight : 50g

#### 4. 결론

본 연구에서는 제지 슬러지를 재활용하여 전기 전도성의 건축 내·외장재 및 가구재 등으로 사용할 수 있는 전도성 유·무기 복합보드 및 그 제조방법에 대한 기초자료를 얻고자 하였다. 이를 위하여 전도성 제지 슬러지의 제조방법과 전도성을 부여하기 위하여 혼합하는 카본블랙의 선택 및 최적 혼합비, 그리고 혼합 카본블랙의 유효성 등에 대한 연구를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 제성형을 위한 제지 슬러지와 증류수의 최적혼합비(질량비)는 1 : 2.5 이다.
2. 전기 전도도는 카본블랙의 함량이 20wt% 일 때 HB-41Y가  $6.406 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^{-1}$ 으로 Super-P의  $9.741 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}^{-1}$  보다 약 6.5 배 가량 높게 측정되었다. 또한 단일 카본블랙으로는 HB-41-Y가 2,000 원/kg으로 Super-P의 40,000 원/kg 보다 훨씬 저렴하다. 따라서 전도도와 가격면에서도 HB-41Y가 아세틸렌 블랙계열의 Super-P 보다 월등함을 알 수 있었다.
3. 제지 슬러지와 HB-41Y의 최적 혼합농도는 약 15 wt%(HB-41Y)이다.
4. 혼합 카본블랙의 경우 HB-41Y와 Graphite의 최적 혼합비는 약 3 : 1이었고 이때 전기전도도는  $5.824 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^{-1}$ 이었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2008학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Korea Environment & Resources Corporation, "Monthly Market Survey on Recyclable Materials", **62**, 13(2007).
2. E. G. Son and H. T. Development of Energy Recovery Technology from Waste (I), *Korea Institute of Energy Research*, 338 (1995).
3. S. H. Lee, W. K. Bang, C. E. Kim, A Study on the Utilization of Industrial Wastes, *Waste Recycling and Management Research*, **12**(3), 253 (1995).
4. K. Furuno, A Case of Waste Consumption by Earthworms, *Sanyo Kokusaku Pul.*, 1045 (1981).
5. J. S. Oh, Cellulose Separation from Sludge of Paper Manufacture (1), *Waste Recycling and Management Research*, **12**(1), 139 (1995).
6. J. N. McGovern, J. G. Berbee, and J. G. Bockhein, Characteristics of Combined Effluent Treatment Sludge from Several Types of Pulp and Paper Mill, *Tappi Journal*, 115 (1983).
7. M. I. Groves, K. M. Staiger, R. M. R. Branion, and S. J. B. Duff, Use of a Laboratory-Scale Vertical Sludge Press to Optimize Polymer-Enhanced Dewatering of Pulp Mill Waste-Activated Sludge, *Journal of Pulp and Paper Science*, **22**(12), 464 (1996).
8. S. C. Hong, J. I. Lee, and D. S. Doh, Calcination  $\text{CaCO}_3$  of Waste Paper Sludge in a Fluidized Bed Incinerator, *Environmental Engineering Research*, **17**, 461 (1995).
9. Y. S. Jo, Process Development for Water Resource Conservation and Utilization to Overcome Process and Production Methods (PPMs) Convention, Korea Institute of Science & Technology (2001).
10. C. S. Lim, J. H. Park, and S. C. Park Biodegradation of Solid Vegetable Waste and Paper Mill Sludge using Rumen Microbes and Mesophilic Acidogenic Bacteria (Research Paper : 1), *Environmental Engineering Research*, **23**(3), 10 (2001).
11. J. W. Moon, Bio-Board's Surface Coating Processing Technology that Add Charcoal, *Journal of the Korean Housing*

- Association*, **187**(1), (1999).
12. Cheil Synthetics Inc, Format of conductive plastic materials manufacturing methods, Korea Industrial Property Office, Registration Number 1995-0014773 (1995).
  13. The Dow Chemical Company, Antielectrification Site Material, Packaging and Their Manufacturing Methods, Korea Industrial Property Office, Registration Number 1991- 0001296 (1991).
  14. J. D. Buckley, and D. D. Edie, "Carbon-Carbon Materials and Composites", Noyes Publications, New Jersey, 1993.
  15. Hood, Protective containerboard, United States Patent 4,711,702, Dec. 8 (1987).
  16. Lambuth et al., Electrically conductive lignocellulose particle board, United States Patent 4,906,484, March 6 (1990).