

# 비가열 제조법에 의한 BP슬러지의 반건조 제조공정 개발에 관한 연구

## Study on Semi-Dry Process Development of BP's Sludge by Non-Heating Manufacture Method

김병기\* · 김재환<sup>1</sup> · 강석표<sup>2</sup> · 강혜주<sup>2</sup>

Byeong-Ki Kim<sup>1\*</sup> · Jae-Hwan Kim<sup>1</sup> · Seok-Pyo Kang<sup>2</sup> · Hye-Ju Kang<sup>2</sup>

(Received December 5, 2015 / Revised December 21, 2015 / Accepted December 21, 2015)

This study relates to an investigation into semi-dry manufacturing process of BP sludge based on non-heating production method. In this study, we conducted a research into reduction of water content ratio which arose from mixture of BP by-products of high water content ratio(50% or higher) with industrial by-products to use such BP by-products as construction materials in large quantity. We measured the reduction rate of water content ratio at the feeding ratio of water content reduction agent(1:0.5) in BP by-products. The results showed that water content ratio was the lowest with 18.5% in the mixture of PA+CFA(1:0.5). Moreover, water content ratio ranged between approximately 9.2% and 11.4% at the age of 1 day to 2 days at the aging temperature of 20-30°C, suggesting that the water content ratio was in the range within 10% which was a level suitable for use as construction material in this study. Meanwhile, we compared and evaluated the physical properties of non-heated BP by-products based on post-aging pulverization method. The results showed that there was no significant difference, depending on pulverization method. When production efficiency and economic feasibility were taken into consideration, it was found desirable to use fine particle pulverizer or pin mill enabling continuous production.

**키워드** : BP슬러지, 산업부산물, 비가열 제조법, 반건조 제조

**Keywords** : BP sludge, By-products, Non-heating manufacture method, Semi-dry process

## 1. 서론

BP(Bayer Process)부산물(이하, BP부산물)은 보오크사이트로부터 수산화알루미늄/알루미나( $Al(OH)_3/Al_2O_3$ ) 제조과정에서 부산물로 발생하는 산업폐기물이다. 제조공정인 Bayer process 특성 상  $Al_2O_3$  1톤을 생산하면 대략 2톤의 BP부산물이 발생된다. BP 부산물은 주성분인  $Fe_2O_3$ 로 인한 적색의 칼라로 국내에서는 연간 약 20만톤의 BP부산물이 발생되고 있다.

2010년 통계에 따르면 생활폐기물과 건설폐기물을 포함한 산업장 폐기물의 총발생량(364,267톤/일) 중 재활용은 83.5%인데 비하여 매립은 9.4%, 소각 5.3%에 불과하고, 나머지는 해역으로 배출되었다. 해양투기는 국제간의 분쟁이 될 수 있으며 관련 국제협약(런

던협약)에 가입함으로써 그 비율은 점점 낮아질 것이다. 소각처리 역시 고비용의 처리법으로 소각이후 최종 매립 처리하는 방식으로 효율성이 낮다(Pan Zhihua et al. 2003; Ikeda 1985).

지금까지 국내외에서 BP부산물을 재활용하고자 다양한 연구가 수행되었다. 무기응집제 개발과 함께 산업폐수처리 활용·포졸란 재료로서의 활용, 그리고 시멘트 재료로 활용하는 연구 등 다양한 재활용 방안에 대하여 연구가 진행되었지만, BP부산물 발생량에 비하여 재활용되는 양은 매우 적은 편이다. 정부가 강력히 추진하고 있는 생산, 유통, 소비단계에서의 폐기물 감량화와 자원화 정책에 힘입어 폐기물의 재활용이 증가하면서 매립은 감소하고 있다.

이러한 추세에도 불구하고 산업부산물인 BP부산물의 처리방안으로 대부분 매립처리 해 왔다. 매립처리는 폐기물의 최종처리 방

\* Corresponding author E-mail: kimbigo@nate.com

<sup>1</sup>(주)에이엠에스 엔지니어링(AMS Engineering, Daejeon, 987-1, Korea)

<sup>2</sup>우석대학교 건축·인테리어디자인학과(Department of Architecture-interior design, Woosuk University, Jeollabuk-do, 53338, Korea)

법으로서 우리나라의 폐기물처리는 주로 이 매립방법에 의존해왔다. 그러나 매립에 의한 2차 토양 오염 및 지하수 오염 유발은 사회적으로 큰 문제로 대두되고 있다.

우리나라는 부존자원이 많지 않은 자원빈국임에도 불구하고 경제규모에 비하여 자원과 에너지 소비가 비교적 큰 나라이다. 따라서 국민 1인당 소비압력지수 및 국토환경부하가 높아 환경과 생태계에 미치는 영향이 커지고 있다. 그러므로 국토환경오염의 사전예방을 위해서는 무엇보다 녹색생산·유통·소비체계의 정착을 통하여 소비압력을 최소화하는 것이 중요하다. 이를 위해서는 환경산업을 지식기반사업으로 확대하고, 환경친화기업을 적극 육성하여 제품의 생산·유통 등 모든 과정에서 환경 오염배출을 최소화해야 할 것이다.

이에 본 연구에서는 BP부산물을 대량으로 활용 할 수 있는 건설재료로의 활용을 극대화 하기 위해 저비용의 비가열 제조법에 의한 BP부산물을 제조하여 역학적 특성을 검토하였다.

## 2. 실험 계획 및 방법

### 2.1 실험계획

본 연구는 BP슬러지로부터 비가열법에 의해 분말형의 BP부산물을 제조하는 공정으로 실험계획은 다음과 같다. Table 1은 혼합

공정, Table 2는 에이징공정, Table 3은 분쇄공정으로 이루어진다.

비가열 BP부산물의 생산을 위하여 설비 내에서는 혼합성능, 배출용이성, 이송 등의 설비 적용성이 요구되고 있으며, 고함수율(50% 이상)의 BP부산물을 함수율을 낮추기 위한 요구조건을 성립하기 위하여 함수저감제로 활용하기 위한 각종 산업부산물의 적정 투입량을 선정하기 위한 배합비율에 따른 비가열 BP부산물의 함수율 저감에 관한 평가를 하고, 후처리 공정으로 에이징(건조)공정과 분쇄공정에 따른 함수저감율을 평가하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 사용재료

고함수율의 BP부산물은 야적 위치나 날씨 등 많은 요인으로 인한 야적상태에 따른 함수율의 편차가 있다. 야적된 BP부산물을 채취하여 고함수율(50% 이상)의 BP부산물을 동일한 조건에서 실험을 진행하기 위해 함수율을 50%로 맞추어 준비하여 실험을 진행하였으며, PA(페이퍼애시)는 J사의 것을 사용하였고, CFA(고칼슘플라이애시)는 열병합발전소의 K사, BFS(고로슬래그미분말)는 제철공장 P사, CaO(생석회)는 T사, RGF(부산물석고)는 발전소 K사의 것을 사용하였다. 재료의 화학적 성질은 Table 4와 같다.

Table 1. Experimental plan of mixture proportion conditions

BPS(%)	Water reduction materials(WRM)			Evaluation items
	Type	Mixing ratio	Input ratio(%)	
50 (Water content 50 wt.)	PA : BFS	1.0 : 1.0 1.0 : 0.5 0.5 : 1.0 (50%)	25 50 75 100	<ul style="list-style-type: none"> <li>Water content ratio(%) : After 2 hours mixing</li> <li>Reducing ratio of water content(%)</li> </ul>
	PA : CFA			
	PA : RGF			
	BFS : CFA			
	BFS : RGF			
	CFA : RGF			

※ BPS : BP Sludge, PA : Paper ash, BFS : Blast furnace slag, CFA : High-calcium fly ash, RGF : Recycle gypsum

Table 2. Experimental plan of the aging process conditions

Type	Temperature (°C)	Humidity (%)	Mixing conditions	Hour	Evaluation items	Standard
No.1	5	60	Optimal blending of Table 1	2	Water content ratio (%)	October-December : The average temperature and humidity
No.2	10	60		12		February-March : The average temperature and humidity
No.3	20	60		24		April-May : The average temperature and humidity
No.4	30	60		48		June-September : The average temperature and humidity
				72		
			96			
			120			

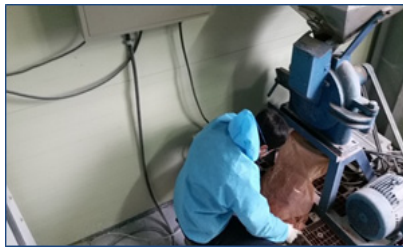
Table 3. Experimental plan of milling process

Type	Standard	Production system	Mixing ratio	Temperature	Evaluation items
Pin mill	1,000~2,000R.P.M/14in	Continuous system	BP(100%) + PA(70%) + CFA(30%)	20~30℃	· Water content(%) · After crushing appearance · After crushing temperature(℃) · Fineness(cm <sup>2</sup> /g)
Particle crusher	3,000R.P.M/13in	Continuous system			
Ball mill	10~60R.P.M/Lab(1kg)	1 Time			

※ Non-heat of BP by-product conducted using a sample of one day after the aging mixture(water content: 11.2wt%)

Table 4. Chemical properties of materials

Type	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> O
PA	4.05	9.83	17.0	1.18	0.237	59.7	0.388	0.074	6.77	0.273	ND
CFA	4.40	13.1	29.7	1.24	0.996	41.2	0.568	0.071	8.71	0.019	ND
BFS	3.95	14.2	30.0	0.791	0.420	49.1	0.477	0.493	0.619	0.005	ND
RGF	9.20	4.67	7.02	1.97	0.256	75.9	ND	0.103	0.864	0.011	ND



(a) Pin mill



(b) Particle crusher



(c) Ball mill

Fig. 1. Types and shapes of crushing equipment

### 2.2.2 실험방법

본 연구의 실험방법으로 BP부산물의 혼합에 사용된 믹서는 실험용 믹서인 asphalt mixer를 사용하였으며, 규격은 용량 20L, 속도 34~108rpm까지 조절이 가능한 혼합믹서를 사용하였다. 실험 조건은 BP부산물을 동일한 조건의 실험진행을 위하여 함수율을 50%로 고정하여 준비하였으며, 산업부산물의 배합비율에 따라 투입비를 변경하여 총 72개의 배합조건에 대하여 검토하였으며 실험 조건은 Table 1과 같다.

배합순서는 BP부산물 계량·투입 ▶ 부산물혼합바인더 계량·투입 ▶ AP믹서를 이용 총 4분간 믹싱을 실시하며, 혼합된 BP부산물을 혼합 2시간 경과 후에 각 평가 항목에 따라 함수율, 함수율 저감비를 분석하였다. 함수율과 저감율 평가는 다음과 같은 식으로 수행하였다.

$$\text{함수율} = \frac{(\text{건조전중량} - \text{건조후중량})}{\text{BP부산물 건조전 중량}} \times 100 \quad (1a)$$

$$\text{저감률} = 100 - \frac{\text{혼합 후 함수율}}{\text{BP부산물 함수율}} \quad (1b)$$

함수율 변화특성을 확인하기 위한 실험으로 이전 실험 중 함수율이 높게 저감된 배합을 선택하여 항온함습장치를 통하여 2~120 시간동안 분기별 평균 온도 및 습도를 가정하여 에이징(건조) 공정 조건에 함수율 변화특성을 확인하였다. 실험조건은 Table 2와 같다.

마지막 공정인 분쇄공정에서의 영향을 검토하기 위해 3종류의 분쇄기를 사용하였으며 분쇄기의 모습은 Fig. 1과 같다. 1일간 에이징을 실시하여 분쇄 후 BP부산물에 대해 함수율, 외관성상, 분쇄시 혼합물의 온도특성 및 분말도를 측정하였으며, 실험조건은 Table 3과 같다.

## 3. 실험결과 및 분석

### 3.1 배합조건에 따른 영향

Fig. 2는 BP부산물에 함수저감재(1:1)의 투입비율에 따라서 함수

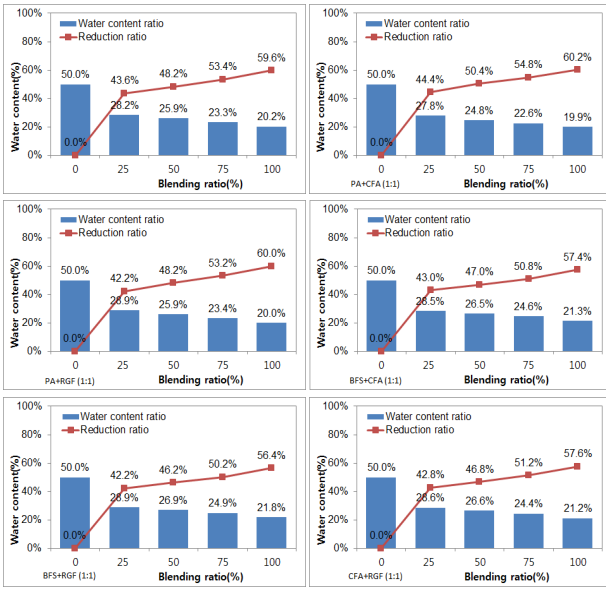


Fig. 2. Water content ratio and reducing ratio of BP by-product(BPS : WRM = 1:1)

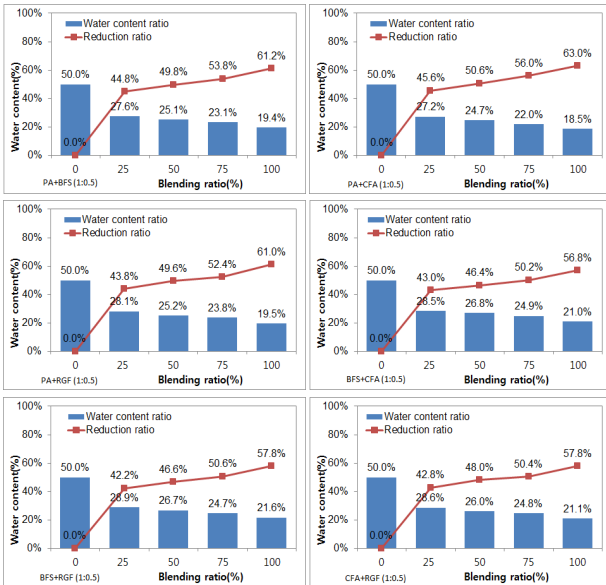


Fig. 3. Water content ratio and reducing ratio of BP by-product(BPS : WRM = 1:0.5)

율과 저감율은 비슷한 경향을 나타낸 것으로, 함수저감재 25% 투입 시 기존 50%에서 약 43%정도 함수율이 저감되는 반면 100%혼입 시 56~60% 저감되어 함수율은 약 20~22%범위로 나타났다.

Fig. 3은 BP부산물에 함수저감재(1:0.5)의 투입비율에서 함수저감율을 측정결과를 나타낸 것으로, PA+CFA(1:0.5)배합에서 함수율이 18.5%가장 낮게 나타났으며, BFS+RGF(1:0.5) 21.6%로 높게

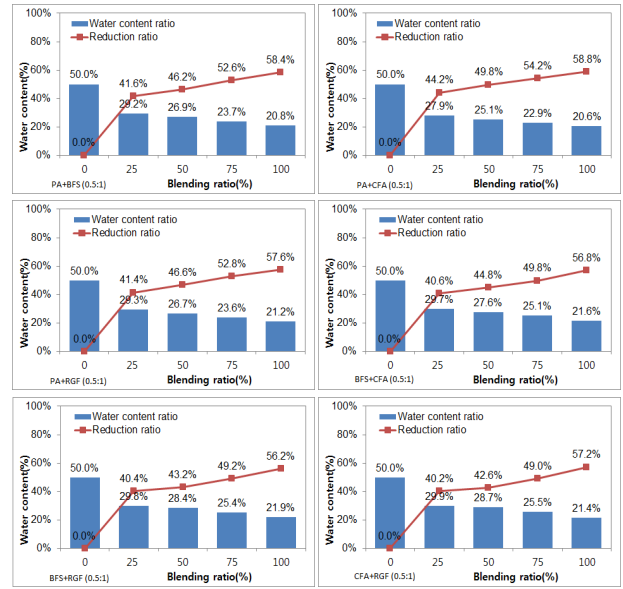


Fig. 4. Water content ratio and reducing ratio of BP by-product(BPS : WRM = 0.5:1)

나타났다.

Fig. 4는 BP부산물에 함수저감재(0.5:1)의 투입비율에서 함수저감율을 측정결과를 나타낸 것으로, 함수율은 20~22%이내로 측정 이 되었으며, 저감율은 56~59%이내로 비슷한 경향이 나타났다.

### 3.2 에이징 공정조건에 따른 영향

에이징 공정조건에 따른 함수율 측정결과 Fig. 5~6에 나타난 바와 같으며, 직후 함수율은 18.5%에서 대부분 에이징 기간 및 온

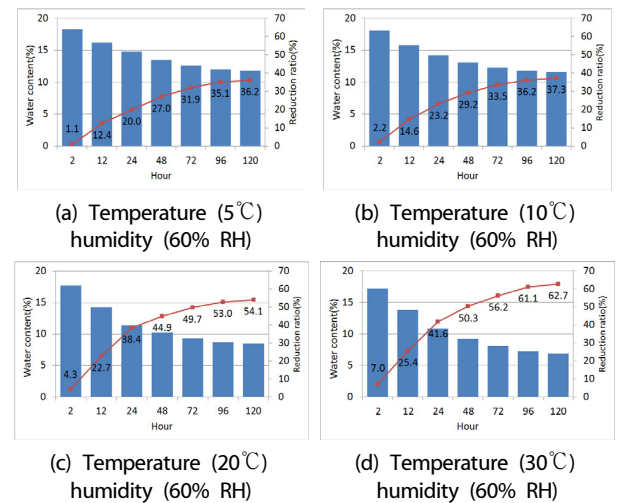


Fig. 5. Water content ratio of BP by-product according to the aging process conditions

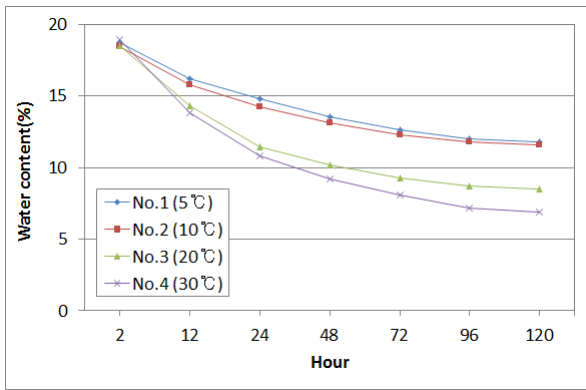


Fig. 6. Reducing ratio of water content with aging time and temperature

Table 5. Water content ratio of BP by-product according to the aging process conditions

Hour	No.1	No.2	No.3	No.4
2	18.3	18.1	17.7	17.2
12	16.2	15.8	14.3	13.8
24	14.8	14.2	11.4	10.8
48	13.5	13.1	10.2	9.2
72	12.6	12.3	9.3	8.1
96	12.0	11.8	8.7	7.2
120	11.8	11.6	8.5	6.9

도가 높을수록 함수율이 낮게 나타났다. 에이징 온도조건 5°C와 10°C에서는 거의 유사한 함수율 저감 패턴을 나타냈으며, 2시간 후 함수율은 약 18.3~18.1%, 5일 경과후의 함수율은 약 11.8%~11.6%로 나타나 약 36.2~37.3%의 함수저감율로 비교적 낮게 나타났다. 반면, 에이징 온도조건 20°C 이후부터 급격한 차이를 나타냈는데, 2시간 후 함수율은 약 17.7%로 저온 5~10°C조건보다 다소 감

소하였으나, 5일 경과 후의 함수율은 약 8.5%로 나타나 약 54.1%의 함수저감율을 나타내 온도가 20°C 이상의 환경에서 급격한 수분증발효과를 나타내는 것으로 판단된다. 또한, 에이징 온도조건 30°C에서는 5일 경과후의 함수율은 약 6.9%로 나타나 약 62.7%의 함수저감율을 나타내 함수율은 온도의 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 대체적으로 대부분 에이징 초기에는 함수율 저감비율이 높으나, 시간이 지날수록 비교적 완만하게 나타났으며, 이는 내부에 포함된 CaO성분이 반응생성물을 발생시키기 위해 수분입자(H<sub>2</sub>O)를 포집하였기 때문으로 판단된다.

Table 5는 에이징 공정조건에 따른 함수저감곡선을 나타낸 것으로서 저온(5~10°C)보다 상온(20~30°C)조건에서의 함수율이 대폭 저하하였으며, Fig. 5와 같이 에이징 1~2일 기간에 약 9.2~11.4%의 함수율이 나타났으며, 함수율이 약 10%에 근접한 결과를 보였다. 따라서, 본 연구에서 건설재료로 활용 할 수 있는 내부함수율 10% 이내에 만족하기 위해서는 상온조건(20~30°C)에서 약 1~2일 정도의 에이징 기간을 설정해야 할 것으로 판단된다.

### 3.3 후처리(분쇄)공정에 따른 영향

Table 6은 분쇄방법에 따른 BP부산물의 물성평가결과를 나타낸 것으로, 분쇄직후 토출된 BP부산물의 내부발열온도는 미립자분쇄기(Max. 40~50°C)>핀밀(Max. 40~50°C)>볼밀(Max. 30~40°C)로 나타나 미립자분쇄기 및 핀밀 내부에 미세다단계 로터로 인한 마찰열 때문인 것으로 판단된다. 분쇄 후 약 60~70%의 함수율이 저감되었다. 분쇄기의 종류에 관계없이 비슷한 성상을 나타냈으며, 분말도는 일반 포틀랜드시멘트 분말도 3100~3200cm<sup>2</sup>/g에 동등하게 나타났다. 또한, 핀밀과 미립자 분쇄기의 경우 연속생산(투입→분쇄→토출)이 가능하나, 볼밀은 1연식 생산방식(투입→설치→

Table 6. Physical properties of BP by-product with the milling process type

Type	Pin mill	Particle crusher	Ball mill
After crushing appearance			
Material temperature	62.3°C	76.1°C	44.6°C
Water content ratio	7.9%	7.4%	8.7%
Fineness	3,159cm <sup>2</sup> /g	3,192cm <sup>2</sup> /g	3,204cm <sup>2</sup> /g

분쇄→해체→토출)이라 효율이 낮은 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구는 비가열 제조법에 의한 BP부산물의 제조특성에 관한 실험 연구로 고함수율의 BP부산물을 건설 재료로의 대량 활용하기 위한 실험 결과로 함수저감재 혼합에 따른 함수율 저감에 관한 실험을 진행하였는데, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. BP부산물에 함수저감재(1:1)의 투입비율에 따라서 함수율과 저감율은 비슷한 경향을 나타냈으며, 함수저감재 25% 투입시 기존 50%에서 약 43%정도 함수율이 저감되는 반면 100%혼입시 56~60% 저감되어 함수율은 약 20~22%범위로 나타났다.
2. BP부산물에 함수저감재(1:0.5)의 투입비율에서 함수저감율을 측정결과 PA+CFA (1:0.5)배합에서 함수율이 18.5%가장 낮게 나타났다.
3. 혼합 과정에서 수분이 50% 이상 함유된 BP부산물은 부산물혼입 바인더와 혼합시 수분이 탈수되는 과정에서 응집하여 불 형태로 구성되어 있는 부분은 분쇄과정을 거쳐 미분화 하는 공정이 필요 할 것으로 판단된다.
4. 에이징에 필요한 적정온도는 20~30℃로 나타났으며, 에이징 시간 및 온도가 높을수록 함수율 저감폭이 큰 것으로 나타났으나 점차 시간이 경과함에 따라 비교적 완만한 함수저감율을 나타냈다.
5. 에이징 온도조건 20~30℃일 경우 에이징 기간 1~2일 사이에 약 9.2~11.4%의 함수율을 나타내 본 연구에서 건설재료로 활용하기 위한 10% 이내의 함수율 저감에 근접함에 따라 그 이상의 에이징 기간은 불필요한 에너지 소모를 감안하여 생략 가능할 것으로 보이고, 적정 에이징 기간은 생산 효율을 고려할 경우 20~30℃ 기준으로 1~2일 적당할 것으로 판단된다.
6. 에이징 공정 이후 분쇄방법에 따른 비가열 BP부산물의 물성을 비교·평가한 결과, 분쇄방식으로는 생산효율 및 경제성을 고려할 경우 미립자분쇄기 또는 핀밀을 사용하는 것이 적합할 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 환경부의 환경산업선진화기술개발사업(과제번호 : 2014000150011)에서 지원받았습니다.

#### References

- Buck, A., Burkes, J.P. (1981). "Characterization and reactivity of silica fume," Proceedings, 3rd International Conference on Cement Microscopy, Houston, International Cement Microscopy Association, Duncanville, Texas, 279-285.
- Chida, S. (1982). Dry Jet Mixing Method, State-of-the-Art on Improvement Methods for Soft Ground, Japan Society of Soil Mechanics and Foundation Engineering, 69-76.
- Croft, J.B. (1967). The influence of soil mineralogical composition on cement stabilization, *Geotechnique*, **17**, 63-80.
- Felt, E.J. (1955). Factors Influencing Physical Properties of Soil-Cement Mixtures, Bulletin 108, Highway Research Board, Washington, D.C., 138-162.
- Ikeda, K. (1985). Utilization of red mud as a new type of cement, Proc. Beijing Inter. Symp. Chem. Cem. Concr., 595-607.
- Kim, H.J. (2007). Study on the Chemical Property and Application of Red Mud, Master's Thesis, Chonnam National University [in Korean].
- Lee, Y.W. (2014). Effects of Alkali-activated soil stabilizer binder based on recycling BP by-products on soil improvement, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **2(2)**, 158-165 [in Korean].
- Ministry of Land (2006). Construction of Slope Design Criteria, Chapter 4 Building a slope design, 101-138.
- Ministry of Land (2011). Construction of Slope Design Criteria, Chapter 4 Building a slope design, 19-36.
- Mun, G.J. (2004). Properties of Non-Sintered Cement and Concrete Recycled with Industrial Waste, Ph.D Thesis, Chonbuk National University [in Korean].
- Pan, Z. (2003). Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material, *Cement and Concrete Research*, **33**, 1437-1441.
- Pan, Z., Cheng, L., Lu, Y., Yang, N. (2002). Hydration products of alkali-activated slag-red mud cementitious material, *Cement and Concrete Research*, **32(3)**, 357-362.
- Pan, Z., Li, D., Yu, J., Yang, N. (2003). Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material, *Cement and Concrete Research*, **33(9)**, 1437-1441.
- Park, S.G. (2008). Experimental Study on Soil Mixed Pavement

with Red Mud and Fly Ash, Master's Thesis, Andong National University [in Korean].

Tsakiridis, P.E., Agatzini-Leonardou, S. (2004), Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker, *Journal of Hazardous Materials*, **116(1)**, 103–110.

#### 비가열 제조법에 의한 BP슬러지의 반건조 제조공정 개발에 관한 연구

본 연구에서는 비가열 제조법에 의한 BP슬러지의 반건조 제조공정 개발에 관한 연구로 고함수율(50% 이상)의 BP부산물을 건설 재료로의 대량 활용하기 위하여 산업부산물과 혼합에 따른 함수율 저감에 관한 연구를 수행하였다. BP부산물에 함수저감제(1:0.5)의 투입비율에서 함수저감율을 측정결과 PA+CFA(1:0.5) 배합에서 함수율이 18.5%로 가장 낮게 나타났다. 또한, 에이징 온도조건 20~30℃일 경우 에이징 기간 1~2일 사이에 약 9.2~11.4%의 함수율을 나타내 본 연구에서 건설재료로 활용하기 위한 10% 이내의 함수율 저감에 근접하였다. 에이징 공정 이후 분쇄방법에 따른 비가열 BP부산물의 물성을 비교·평가한 결과, 분쇄방식에 따라서 차이는 많이 발생하지 않았으며, 생산효율 및 경제성을 고려할 경우 연속생산이 가능한 미립자분쇄기 또는 핀밀을 사용하는 것이 적합할 것으로 나타났다.