

# 백상지 슬러지의 소성처리에 의한 재활용에 관한 연구

조준형<sup>†</sup> · 최윤성 · 박규현

(2010년 2월 1일 접수: 2010년 3월 9일 채택)

## Studies on the recycling of sludge originated from a copy paper mill by calcination

Jun-Hyung Cho<sup>†</sup>, Yun-Sung Choi, Kyo-Heoun Park

(Received February 1, 2010: Accepted March 9, 2010)

### ABSTRACT

Paper industry in Korea produces 14 million tons of paper and 1.3 million tons of sludge per year. Most of them has been treated by incineration, landfilling or ocean dumping. The sludge recycling to minimize the impact on the environment, so its importance is highlighted. In this study, in order to develop a new way of recycling the sludge, it was calcined and the recycled ash was tried to use as papermaking filler. Concerning the yield of calcium carbonate and the brightness and the rheology of the recycled calcination sludge, the optimum calcination conditions were found to be 600°C and 12 hours. The sludge ash itself was not suitable for papermaking due to its color and low brightness. Thus the ash from the sludge was first mixed with a commercial filler and then utilized for papermaking. The effect of the increased hardness after high temperature treatment on wire abrasion was confirmed.

**Keyword** : Paper sludge, incineration, recycle, filler, ash, brightness, hardness, abrasion.

## 1. 서론

제지 슬러지는 종이 시장의 성장과 함께 매년 그 발생량이 증가하고 있는 추세이다. 이러한 제지 슬러지는 대부분 소각이나 매립, 해양배출 등의 방법으로 처리하고 있지만, 최근 환경문제에 대한 관심이 세부적인 처

리 방식에까지 확대되고, 정부차원에서 소각처리의 규제 및 육상 직매립 금지조치, 해양배출규제의 강화 같은 일련의 환경규제정책은 각 업체로 하여금 환경오염원의 배출 및 후처리에 더 큰 관심을 갖게 한다.<sup>1)</sup> 이런 이유로 제지 슬러지를 보다 적극적으로 처리할 필요가 있다. 현재 제지 슬러지의 일반적인 재활용 공정에서는

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of paper Science and Engineering, College of Forest Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): e-mail: jhcho@kangwon.ac.kr

백상지 슬러지인 경우, 현재 시멘트 부원료로 가장 많이 사용되고 있으나 시멘트 생산에 첨가제로 사용할 정도의 대량생산은 불가능하다.<sup>2)</sup> 이 밖에도 육묘용 토양 개량제로의 재활용 방안도 다각도로 연구되고 있으나 제지 슬러지는 그 해당 품질이 뛰어나지 않기 때문에 많은 양을 사용, 생산하기가 힘들다. 또한 제지 슬러지의 소각, 매립 처리는 결국 2차 환경오염원의 배출로 연결되며, 수생태계에 커다란 영향을 미치고 있는 해양배출은 2012년부터 법으로 금지될 예정으로 있어 제지 슬러지의 처리 및 재활용에 관한 많은 연구가 절실히 필요할 실정이다.<sup>3)</sup>

본 논문에서는 제지 슬러지의 소성방법을 통해 무기안료인 PCC(경질탄산칼슘)을 회수하여 재활용 가능성을 검토하기 위한 실험을 행하였다. 특히, 제지 슬러지로부터 제지용 무기안료를 회수하려면 펄프 단섬유나 잉크 성분 등을 최대한 분리하여 제거하여야 하며, 현재 상품으로 판매되고 있는 제지용 무기안료와 비교하여 상대적으로 높은 백색도를 나타내고, 제지 기계 등에 손상을 주지 않는 미립자상으로 가공하는 것이 필요하다. 그러나 제지 슬러지는 그 특성상 금속 물질과 다량의 화학물질을 함유하고 있기 때문에 슬러지로부터 소성 회수한 제지용 무기안료는 상품 시료와 비교하여 동일한 품질을 기대하기는 어렵다.<sup>4,5)</sup> 따라서 제지 슬러지의 소성온도에 따른 무기안료의 회수방법 및 물성을 조사하여, 소성 Ash의 문제점인 백색도, 유동성 저하 및 실제 공정에 적용할 경우, 종이 제조과정에서의 마모도와 종이 물성 저하 등의 문제점을 보완, 개선하고자 하였다. 이를 위하여 제지 슬러지와 제지공장에서 사용하고 있는 PCC와의 일정 혼합비율에 따른 시료를 제조하고, 수초지를 제작하여 종이물성을 조사함으로써, 재활용 무기안료로서 제지 공정에서의 적용 가능성을 검토 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 실험에 사용한 슬러지는 백상지를 생산하는 A사의 폐기물 처리장에서 제지 슬러지를 채취하여 공시재료로 사용하였다. 일반적으로 백상지를 생산하는 과정에서 탄산칼슘 등의 무기안료를 다량으로 사용하고 있

**Table 1. Components of copy paper sludge**

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

어, 해당 슬러지를 소성할 경우 무기안료의 회수가 가능할 것으로 판단하였다. Table 1에서는 백상지 공장에서 채취한 슬러지의 화학적 구성분을 나타내었다. 슬러지의 함수율은 60% 정도로 다량의 수분이 존재하고 있었고 무기물질의 양이 약 65%, 유기물질의 양이 약 35%정도, 기타물질이 약 5%정도를 나타내고 있다. 이중 유기물은 공정에서 손실되는 미세 섬유소와 각종 유기물질을 비롯한 이물질 등이며, 무기물질의 대부분은 제지용 충전제라고 할 수 있다. 슬러지 수집 당시의 공정에서 충전제로 PCC와 Talc를 50:50의 비율로 첨가되고 있었다. 수집된 슬러지는 105℃로 조절된 건조기에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 슬러지의 소성

전기 회화로(Electric Furnace, 산생(주), SCEF-301)를 사용하여 슬러지 내 잔존 목재섬유와 유기물을 제거하였다. 슬러지의 무기안료물질은 PCC로 이는 825℃ 이상의 고온에서 분해가 진행되기 때문에 본 실험에서는 800℃이하에서의 조건에서 소성 처리를 하였다.<sup>5,7)</sup> 소성온도와 소성시간이 회수되는 슬러지 ash의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Table 2에 나타난 조건으로 소성 처리하였다.

#### 2.2.2 소성된 슬러지 ash의 성분 분석

EDS(Energy Dispersive Spectroscopy, HITACHI, S-4300)와 PXRD (Powder X-ray diffraction, Bruker, D5005)를 통해 슬러지 ash의 구성 성분을 측정하였다.

**Table 2. Sludge calcination condition**

Run time(hr)	3, 6, 12
Temperature(℃)	500, 600, 700, 800

소성처리 후에 회수되는 CaCO<sub>3</sub>는 소성 온도와 소성시간에 따른 슬러지 ash의 성분분석을 통해 가장 높은 회수율을 나타내는 최적조건을 조사하였다.

2.2.3 슬러지의 분쇄

제지 슬러지는 탈수과정에서 응집제의 사용 및 배출과정에서 압착 탈수를 하기 때문에 응집상태로 존재하게 된다. 이를 소성 처리하여 무기물을 회수하더라도 무기물의 응집 때문에 슬러지 ash의 입자크기가 일정하지 않기 때문에 이를 분쇄할 필요가 있다. 결국 최종 목표인 슬러지 ash를 제지용 충전제로 재활용하기 위해서는 입자크기를 제어해야만 한다. 입자크기의 제어를 위해 Milling machine(Ball mill)을 이용하여 슬러지 ash를 분쇄, 분급하였다.<sup>7,8)</sup>

2.2.4 슬러지 ash의 분체특성 분석

고온에서 소성 처리하여 회수한 슬러지 ash는 백색도, 유동성 저하, 보류도 및 종이 물성저하 등의 문제점이 있다. 이러한 문제점들은 제지용 충전제와의 혼합사용으로 보완, 개선하고자 하였다. Table 3에 슬러지 ash와 시판 PCC의 혼합비를 나타내었다. 분체물성측정기인 Multi-tester(SEISHIN MT-100)을 이용하여 혼합한 분체의 유동성과 분류성 측정을 하였다.<sup>9-11)</sup> 유동성 판정기준으로 안식각, 압축도, 균일도, 응집도 및 Spatular 각을 측정하여 평가하였고, 분류성은 유동성 지수와 붕괴각, 차각, 분산도를 기준으로 평가하였다. 분류성은 퇴적된 분체 층이 갑자기 무너져 내리는 현상을 나타내는 기준으로 외력에 대한 분체 퇴적층의 동적 불안정의 정도를 나타내는 척도로 사용된다.

2.2.5 와이어 마모도 측정

마모도 측정 장치는 Abrasion tester (Niton Falcon Co. LTD)를 사용하였다.<sup>12)</sup> 마모도를 비교하기 위하여

Table 4. Particle size of various filler

Materials	Particle Size[ $\mu$ m]
Sludge ash(600 $^{\circ}$ C, 12hr)	2.02
PCC	2.86
Talc	4.48
PCC : Talc ( 1 : 1 )	3.43

백상지 공장에서 사용하는 충전제를 직접 수거하여 동일조건에서 실험하였다. 와이어 마모가 심할수록 그 수치는 높게 나오며, Table 4에 마모도 측정에 사용한 슬러지 ash와 백상지공장에서 직접 채취한 시판용 충전제의 입경을 나타내었다.

2.2.6 종이의 제조 및 특성 분석

소성처리 슬러지 ash와 시판 PCC를 혼합한 분체를 충전제로 사용하여 수초지를 제조하였다. Table 5의 조건으로 제조한 수초지의 광학적 특성을 비교하기 위해 분광광도계(Photoelectric Spectrophotometer, Elrepho 3300, USA)를 이용하여 불투명도와 백색도를 측정하였으며, 인장강도(ISO 1924.2-1985), 파열강도(ISO 2758/1983)를 측정 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소성 온도와 소성시간이 슬러지의 성분에 미치는 영향

Fig. 1은 슬러지의 소성온도와 소성시간변화에 따른 분말 X-선 회절분석기(PXRD)에서 측정된 CaCO<sub>3</sub>값을 도표로 나타낸 그림이다. 여기서 수치가 높을수록 CaCO<sub>3</sub>의 함량이 높은 것을 의미한다. 500 $^{\circ}$ C, 600 $^{\circ}$ C에서는 시간이 길어질수록 수치가 증가하였으며, 700 $^{\circ}$ C

Table 3. Mixing ratio of sludge ash and paper filler

Sample number	Sludge ash : Commercial PCC
1	50 : 50
2	67 : 33
3	83 : 17
4	93 : 7

Table 5. Conditions for handsheet

ITEM	Condition
LBKP : NBKP	8 : 2
Pulp : Filler	100 : 20
PAM (on Pulp)	0.1%
Paper Weight	75.0 g/m <sup>2</sup>

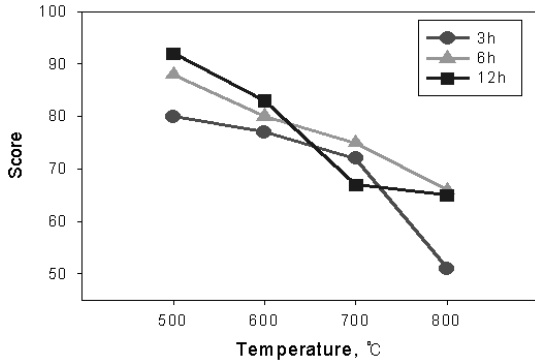


Fig. 1 Effect of calcination condition on calcite by PXRD.

에서는 시간이 길어질수록 CaCO<sub>3</sub>의 수치가 감소하고, 800°C에서는 CaCO<sub>3</sub>의 존재를 확인할 수가 없었다. 이는 800°C 이상에서는 CaCO<sub>3</sub>의 분해가 진행되기 때문이라 판단된다. 이 결과를 통해서 CaCO<sub>3</sub>의 회수율은 500°C에서 12시간동안 소성하는 것이 가장 높다는 것을 알 수 있었다. Fig. 2는 500°C, 600°C에서 12시간동안 소성한 슬러지ash를 EDS로 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 600°C, 12시간 조건에서 대부분의 성분이 CaCO<sub>3</sub>인 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 슬러지 Ash 및 혼합 시료의 분체 물성 평가

혼합조건에 따른 분체 물성의 특성은 슬러지 ash의 양이 적고, 시판용 PCC의 혼합비가 클수록 분체물성이 개선되는 것으로 관찰되었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이

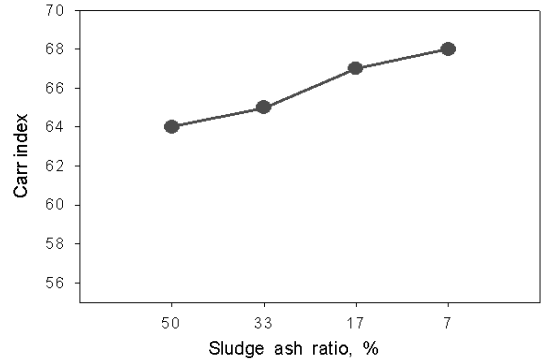
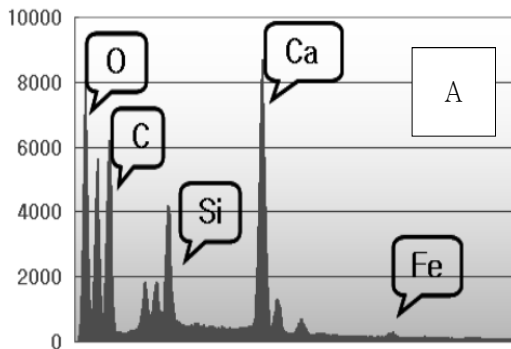


Fig. 3 Effect of sludge ash content on flowability.

분체물성의 개선효과는 93:7일 때 가장 좋은 유동성 평가지수를 나타내었다. 슬러지 ash의 분체 물성이 양호하지 않기 때문에 제지용 충전제로서 재활용하기 위해

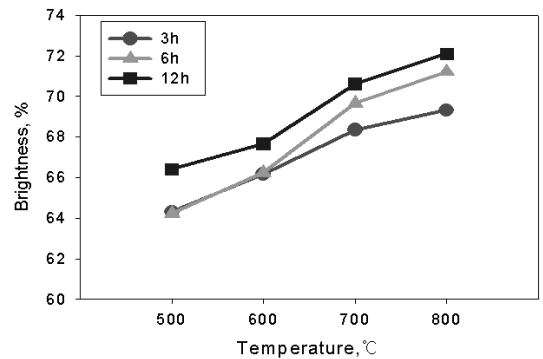


Fig. 4 Effect of calcination condition on brightness of sludge ash.

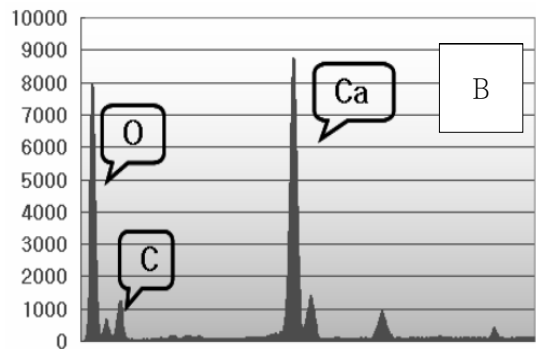


Fig. 2 EDS graph of printingpaper sludge calcination at 500°C(A) and 600°C(B),12hours.

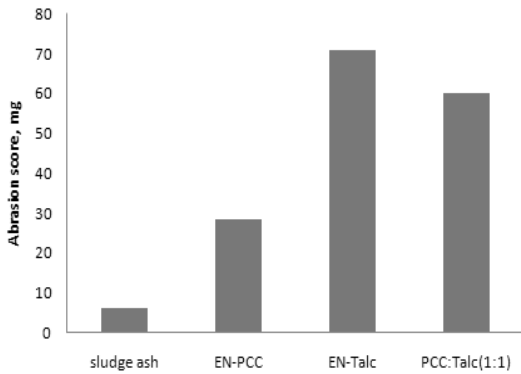


Fig. 5 Abrasion of various filler.

서는 시판용 충전제와의 혼합사용을 통해 분체 물성을 보완하는 것이 필요할 것으로 판단된다. Fig. 4에서 온도가 일정할 때 슬러지 ash의 백색도는 시간이 길어질수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 장시간의 소성을 통해 이물질이 분해되어 나타난 결과로 사료된다.

### 3.3 충전제로서의 소성 슬러지

Fig. 5에서는 와이어 마모도에 대한 결과로 슬러지 ash의 와이어 마모도 상승은 없는 것을 알 수 있다. 슬러지는 고온에서 회수하게 될 경우 슬러지 ash의 경도가 높아지기 때문에 재활용하게 될 경우 초지기 와이어의 손상을 가져올 수 있다. 최적 조건에서 회수한 슬러지 ash의 마모도를 측정된 결과, 시판되고 있는 충전제와 비교하여 우수한 마모도를 보이고 있어, 실제 재활용에

의한 초지기 손상은 거의 없을 것으로 사료된다.

### 3.4 슬러지 ash 재활용 종이 특성

Fig. 6에서 슬러지 ash 자체의 백색도가 원지 백색도에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었고, 슬러지 ash를 첨가한 수초지의 백색도는 낮게 나온 반면에 불투명도의 경우는 슬러지 ash 자체의 백색도가 가장 낮은 백상지 슬러지를 첨가한 경우가 가장 높은 불투명도를 보였다. 제작한 수초지의 인장강도와 파열강도를 Fig. 7에서 나타내었다. 강도적인 성질은 슬러지 ash의 함량에 따라 큰 차이를 보이지 않았고 슬러지 ash를 이용한 수초지의 경우가 시판용 충전제만을 사용한 수초지와 비교하여 약간 높은 강도를 보이는 것으로 나타났다.

슬러지 ash의 충전제 재활용과 관련하여 백색도는 슬러지 특성상 백색도의 저하는 불가항력인 점을 고려, 시판되는 충전제와의 혼합을 통해 개선하는 방법이 필요하다. 반면, 수초지의 강도에 있어서는 슬러지 ash의 첨가로 인한 강도저하 현상이 없어 충전제로 재활용하기에 문제가 없을 것으로 판단된다.

## 4. 결론

제지용 백상지 슬러지의 소성조건에 따른 실험결과 는 다음과 같다. 슬러지 소성에 따른 EDS와 PXRD의 분석결과를 통해 높은 온도와 장시간에서 대체적으로 무기안료회수율이 높은 것을 알 수 있었으나, 소성온도가 700℃ 이상에서는 CaCO<sub>3</sub>의 분해가 시작되어 회수

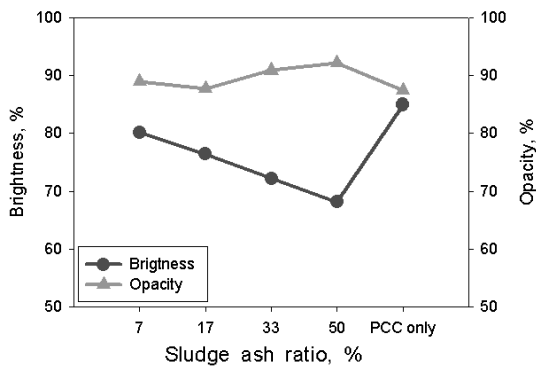


Fig. 6 Effect of sludge ash content on brightness and opacity of handsheet.

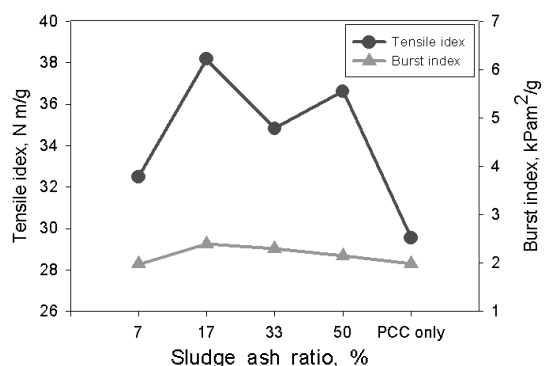


Fig. 7 Effect of sludge ash content on tensile index and burst index of handsheet.

율이 감소하기 때문에, 소성온도 600°C가 슬러지 소성의 최적의 온도라 사료된다. 또한 12시간의 소성에서 불순물제거가 가장 좋았고 슬러지 ash의 백색도가 높게 나타났다. 회수한 슬러지 ash의 백색도는 장시간 처리하는 것이 유리하다고 할 수 있다.

위 결과를 종합해 볼 때, 슬러지를 재활용 목적으로 소성할 경우 가장 높은 효과를 발생시키는 최적의 조건은 온도 600°C에서 12시간 동안 소성 처리하는 것이며, 이 조건에서 회수된 슬러지 ash는 경도 상승에 의한 와이어 마모도를 가중시키지 않는 것으로 판단된다. 하지만 소성 처리를 통해 회수한 슬러지는 백색도가 낮고 분체 유동성이 저하되어 있으며 입도분포가 불규칙하기 때문에 슬러지 ash만으로 충전제의 역할을 수행하는 것은 어렵다. 따라서 시판 PCC와 혼합 사용함으로써 낮은 백색도와 분체 유동성 저하를 보완 할 수 있을 것으로 사료된다.

## 사 사

이 논문은 2008년도 산학협동재단의 지원을 받아 수행된 연구임(C1003645-01-01).

## 인용문헌

1. 한국제지공업연합회, 제지산업 폐기물 발생 및 처리 현황 보고서(2007)
2. S.Y. Ju, A study on the reusability of incinerated paper mill sludge ash as cement additive, Journal of Korean society for environmental sanitary engineers, vol 18 no 2, 34:41 (2003)
3. Y.B. Seo, Environmentally Friendly Use of Paper Mill Sludge, Journal of Korea Tappi vol 29 no 2 (1997)
4. Use of paper sludge ash as paper filler and pigment, Daio Paper Co., J-Tappi (2005)
5. 한국제지공업연합회, 제지슬러지 소각재에서 도공용 안료의 재생, 제지계, 제 353호
6. S.B. Kim, Calcination of paper sludge wastes containing CaCO<sub>3</sub> in a Fluidized Incinerator, Korea university (1993)
7. J.H. Cho, S.H. Yoo, Y.W. Lee, Inorganic pigment recovery by using the incineration of the paper sludge, Proceeding of 2006 KSIEC Fall Meeting, Applications Chemical and Engineering., 609:612 (2006)
8. S.H. Lee, T.J. Lim, J.H. Cho, Study on the improvement of paper sludge dewatering by adding waste-paper powders, Journal of Korea Tappi vol 34 no 2 (2002)
9. J.H. Cho, D.J. Min, Surface Modification of pigment for papermaking by hybridizer, Theories and Applications of Chemical Engineering. 19(2):13, (2001)
10. J.H. Cho, D.J. Min, J.M. Lee, and Hamada K., Fluidity consideration by surface modification of inorganic pigment, Theories and Applications of Chem. Eng 6(2):3569, (2000)
11. J.H. Cho, D.J. Min, Ushijima, T.I. Yoo, Powder surface modification technology, Workshop Series of Chem. Eng (2001)
12. J.H. Cho, S.H. Lee, K.H. Park, 제지슬러지 소성처리에 따른 마모도값 측정, 한국펄프종이공학회 2009년 춘계학술발표논문집, 251:254 (2009)