

## 폐기 무기 부산물의 제지용 충전제로의 활용성 평가 연구

이지영 · 이은규<sup>1</sup> · 이도엽<sup>1</sup> · 윤경태<sup>1</sup> · 성용주<sup>2\*</sup> · 최재성 · 김다미 · 김병호 · 임기백  
접수일(2012년 2월 6일), 수정일(2012년 2월 18일), 채택일(2012년 2월 21일)

### Study on the Application of Inorganic Byproduct from Fertilizer Manufacture Process as an Alternative Filler

Ji-Young Lee, Eun-Kyu Lee<sup>1</sup>, Do-Yeob Lee<sup>1</sup>, Kyeong-Tae Yun<sup>1</sup>, Yong Joo Sung<sup>2\*</sup>,  
Jae-Sung Choi, Da-Mi Kim, Beong-Ho Kim and Gi-Baek Lim

(Received February 6, 2012, Received February 18, 2012, Accepted February 21, 2012)

#### ABSTRACT

In this study, we investigated the possible use of a new inorganic material as alternative filler in the paper industry. The inorganic material is a mineral composed of calcium sulfate, that is generated when manufacturing phosphate fertilizer. The inorganic material was dehydrated by the thermal treatment to 200 °C, 500 °C, 700 °C, and 900 °C to prepare white filler powders. Their basic properties, including color, particle shape, elements, and average particle size were identified. To determine the effect of new inorganic filler on paper's physical properties and strength, handsheets were prepared from HwBKP, SwBKP, and thermal treated inorganic fillers. Handsheets' ISO brightness, opacity, bulk, breaking length, and stiffness were measured. Results confirmed that thermal treated inorganic filler could be beneficial to the bulk and opacity of paper while maintaining higher level of breaking length and stiffness that is achieved using talc.

**Keywords** : phosphate fertilizer, calcium sulfate, inorganic filler, thermal treatment, color

---

• 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Sciences/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)  
1 에스엘  
2 충남대학교 환경소재공학과  
3 교신저자(Corresponding author)\* : E-mail : yosung17@cnu.ac.kr

# 1. 서론

석회석은 토건재료의 기본인 시멘트의 주원료로서 뿐만 아니라 다양한 산업분야에서 광범위하게 사용되는 중요한 산업재이다. 환경적 측면에서 석회석은 발전소 배출가스의 배연탈황을 목적으로 이용되어 배출가스 중의 유황 성분과 반응하여 배연탈황석고나, 인산비료공업의 부산물인 인산석고 등으로 변형되어 석고 보드 등의 재료물질로 재활용된다. 석고는 천연광물 상태로 산출되는 천연석고와 공업 부산물인 화학석고로 분류할 수 있는데, 인산석고는 대표적인 화학석고로서 인산비료공업의 공정에서 부산물로 생산된다.<sup>1)</sup>

인산석고는 인광석을 원료로 하여 인산비료를 추출하는 과정에서 발생하는 석고이다. 발생한 인산석고의 처리방법은 크게 재활용처리와 재활용되지 못한 잉여분을 적치장에 매립 처리하는 2가지로 나눌 수 있다. 우리나라에서 국내 비료업체 A사의 경우 매년 재활용하지 못한 잉여분이 발생해 2009년도 기준 약 530,000m<sup>2</sup> 부지에 2,000만 톤에 달하는 양이 적치장에 적치되어 있다. 연간 적치장 운영비가 연간 40억에 달하며, 지역 환경단체 및 언론으로부터 적치장 운영에 따른 주변의 환경문제 유발 우려에 대해 계속해서 지적되고 있다.<sup>2)</sup>

기존의 인산석고의 처리방안에 관한 많은 연구가 있었으나 시멘트 부원료나 석고보드, 토지개량 등의 활용 등 제한적인 용도로의 활용에 관한 연구로만 검토되어 왔다.<sup>3)</sup> 따라서 충전제, 안료와 같은 무기물질을 첨가제로 사용하고 있는 제지산업에서 인산석고를 사용할 수 있는 방안이 도출된다면 환경적인 측면과 제지산업의 원가경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 폐기되는 인산석고를 높은 온도에서 가열하여 백색도가 개선된 무기 충전제를 제조하고 신규 충전제로써 기본특성과 종이에 미치는 영향에 대해 분석하기 위해 제지용 충전제인 탈크와 비교를 실시하였다.

# 2. 재료 및 방법

## 2.1 공시재료

신규 충전제를 제조하기 위해 국내 비료업체 A사에서 인산석고를 분양받았다. 신규 무기 충전제의 대조군

으로 국내 제지업체 H사에서 분양받은 제지용 충전제인 탈크(talc)를 사용하였다. 신규 무기 충전제와 탈크를 함유하는 수초지를 제조하기 위해 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)와 침엽수 표백 크라프트펄프(SwBKP)를 혼합하여 사용하였다. 또한 충전제의 보류를 위해 C사의 양이온성 PAM을 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 백색도가 개선된 신규 무기 충전제를 위한 열처리 방법

상온에서 존재하는 인산석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)는 Fig. 1과 같이 외부에서 가해지는 온도에 따라 탈수가 일어나고 각형이 변형되게 된다.<sup>4)</sup> 인산석고가 80-150℃에 노출될 경우 탈수가 일어나 β-CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O가 되며, 105-240℃ 사이에서 2차 탈수를 일으켜서 III형 CaSO<sub>4</sub>가 된다. 이후 더 높은 온도에 의해 열처리가 되면 다른 각형을 가지는 CaSO<sub>4</sub>로 된다.

본 연구에서는 석고의 각형보다는 석고의 색상에 주목하였다. 상온의 인산석고는 회색을 띠고 있으나 열처리를 통해 탈수를 유도하면 CaSO<sub>4</sub>가 생성되고 이 CaSO<sub>4</sub> 분말은 흰색을 띠기 때문에<sup>5)</sup> Fig. 1을 고려하여 200, 500, 700, 900℃로 열처리를 진행하였다. 열처리 는 전기로(WiseTherm, DAIHAN-Science, Korea)에서 충분히 탈수가 진행되도록 2시간동안 진행하였다. 열처리 이후 막자(mortar)를 이용하여 분쇄를 실시하였고 200 mesh 표준체를 통과하는 신규 무기입자를 충전제로 획득하였다.

### 2.2.2 열처리된 무기 충전제의 기본특성 측정 방법

신규 무기충전제 입자의 형태를 파악하기 위해 주사전자현미경(JSM-6701F, JEOL, Japan)으로 이미지를

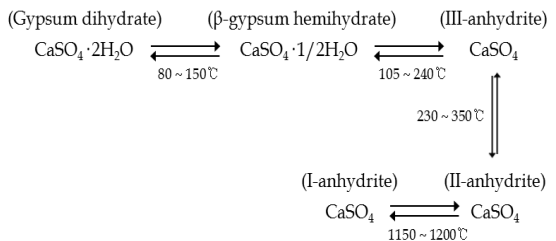


Fig. 1. Gypsum dehydration as a function of heating temperature.

촬영하였고 EDS로 성분분석을 실시하였다. 무수석고 충전제의 크기를 측정하기 위해 입도분석기(LS230, Beckman Coulter, USA)를 사용하여 평균입도를 분석하였다.

### 2.2.3 지료조성 및 수초지 제작

HwBKP와 SwBKP를 실험실용 Valley beater를 이용하여 여수도 450±10 mL CSF로 고해시킨 후 80:20의 비율로 혼합하였다. 그리고 최종농도를 0.5%로 하여 수초지 제작에 사용하였다. 본 연구에서는 온도별로 열처리된 신규 무기충전제와 탈크를 투입하여 평량 100±4 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조하였다. 무기충전제와 탈크를 전건섬유대비 10, 20, 30%로 펄프슬러리에 투입한 후 600 rpm 조건으로 교반을 실시하면서 보류제로 양이온성 PAM을 전건섬유대비 0.1%를 투입하였다. 보류제를 투입하고 600 rpm 조건으로 2분간 교반을 실시한 후 수초지를 제조하였다. 제조된 수초지는 345 kPa의 압력조건에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 건조시켰다.

### 2.2.4 수초지의 물리적 특성 측정

제조된 수초지를 조습처리한 후 lab 캘린더에서 소프트 롤에 의해, 0.15 × 100 kN 압력으로 통과시켜 캘린더링 처리를 실시하였다. 캘린더링 처리된 수초지의 광학적 특성인 백색도, 불투명도를 측정하기 위해 분광광도기(Elrepho, L&W, Sweden)를 이용하여 측정하였다. 또한 수초지의 물리적·강도적 특성을 분석하기 위해 TAPPI Test Methods에 의거하여 평량, 두께, 인장강도, 힘강성, 회분함량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열처리된 신규 무기충전제의 기본특성 측정 결과

열처리된 무기충전제의 색상은 육안으로 파악하였고 이미지를 일반 디지털 카메라로 촬영하였다(Fig. 2). 상온의 인산석고는 다소 어두운 회색을 띠고 있었고 열처리가 진행됨에 따라 무기충전제의 색상은 흰색에 가까워졌다. 대조군인 탈크와 비교해 보면 200℃로 처리

된 무기충전제는 다소 어두운 색을 띠고 있었고 500, 900℃로 처리된 무기충전제가 가장 흰색에 가까운 색을 나타내었다. 그리고 700℃로 처리된 무기충전제는 다소 붉은색이 가미된 색상을 나타내었다. 따라서 충전제의 특성 중에서 가장 중요한 색상을 고려하면 열처리 온도는 500, 900℃가 가장 유리한 것으로 판단된다. 인산석고와 무기충전제의 형태를 파악하기 위해 주사전자현미경으로 이미지를 촬영하였고 Figs. 3~4에 도시하였다. 인산석고는 큰 입자 주위에 미세한 석고결정들이 묻쳐있는 형태를 가지고 있었고 대조군인 탈크는 판상의 입자로 구성되어 있었다. 인산석고에 포함되어 있는 원소를 분석하기 위해 EDS로 분석한 결과 Table 1과 같이 석고를 구성하는 Ca, S, O가 검출되었고 중금속들은 검출되지 않았고 이 결과는 다른 연구<sup>3)</sup>에서도 동일한 결과를 나타내었다. 열처리를 통해 탈수된 무기충전제 입자의 형태는 열처리 온도에 관계없이 특별한 변화가 관찰되지는 않았다. 전체적으로 살펴보면 큰 입자에 미세한 입자들이 묻쳐져서 하나의 입자를 형성하고 있음을 볼 수 있었다. 500-700℃에서 제조된 무기충전제와 탈크 입자의 평균입도를 Table 2에 나타내었는데 전체적으로 무기충전제의 평균입도가 탈크에 비해 더 낮았지만 무기충전제와 탈크의 형태가 다르기 때문에 절대적인 비교는 힘들었다. 그러나 실험실에서 제조된 신규 무기입자가 제지용 충전제로 사용될 만큼의 미세한 입자크기를 가지고 있다고 판단하였고 수초지 제조시 그대로 사용하였다.



Fig. 2. Images of gypsum and heat treated inorganic fillers.

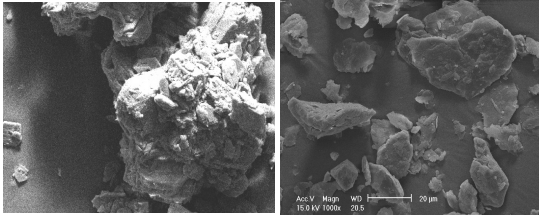


Fig. 3. Scanning electron micrographs of gypsum (left) and talc (right).

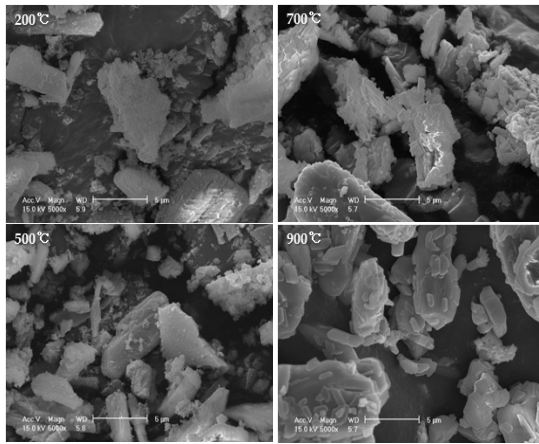


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the new organic fillers.

Table 1. Mean particle size of fillers

Filler	Mean particle size ( $\mu\text{m}$ )
Talc	19.3
Inorganic filler (500°C)	11.4
Inorganic filler (700°C)	17.1
Inorganic filler (900°C)	17.5

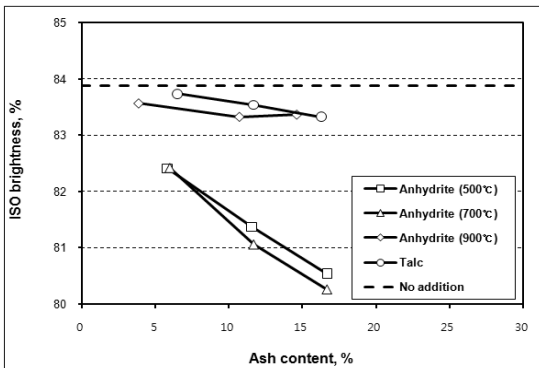


Fig. 5. ISO brightness of handsheet depending on the dosage of the inorganic fillers.

Table 2. Element analysis of gypsum

Element	Weight (%)
O	24.65
S	26.63
Ca	48.72

### 3.2 신규 무기충전제를 함유하고 있는 수초지의 광학적 특성

충전제가 사용되는 가장 중요한 목적은 종이의 광학적 특성을 향상시키는 것이다.<sup>6)</sup> 광학적 특성은 여러 종류가 있지만 지중에 따라 요구되는 광학적 특성은 다소 차이가 있다. 신규 무기충전제와 탈크가 첨가된 수초지의 백색도를 Fig. 5에 도시하였다. 탈크나 무기충전제가 투입되면 충전제가 투입되지 않은 수초지에 비해 전체적으로 백색도는 감소하는 경향을 나타내었고 탈크와 무기충전제를 비교했을 때 900°C로 열처리된 무기충전제가 탈크와 유사한 백색도를 나타내었다. 그러나 나머지 무기충전제는 탈크에 비해 백색도가 떨어지는 결과를 보여주었다. 불투명도는 Fig. 6에 나타내었는데 500, 700°C로 열처리된 무기충전제와 탈크가 충전제가 투입되지 않은 수초지에 비해 더 높은 불투명도를 나타내었고, 500, 700°C로 열처리된 무기충전제가 가장 높은 불투명도를 나타내었다. 그러나 무기충전제 중 가장 높은 백색도를 나타낸 900°C로 열처리된 무수석고가 가장 낮은 불투명도를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 탈크가 사용되는 지중에 신규 무기충전제를 사용할 경우 불투명도는 다소 증가할 것으로 생각되나 백색

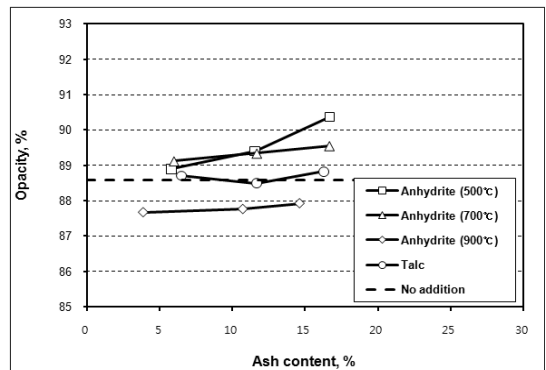


Fig. 6. ISO opacity of handsheet depending on the dosage of the inorganic fillers.

도는 다소 감소할 것으로 판단된다.

### 3.3 신규 무기충전제를 함유하고 있는 수초지의 물리·강도적 특성

신규 무기충전제와 탈크를 함유하고 있는 수초지의 벌크를 Fig. 7에 도시하였다. 탈크를 충전제로 사용할 때 투입량이 증가하게 되면 벌크가 감소하는 경향을 보여주고 있지만<sup>8)</sup> 무기충전제를 충전제로 사용하면 충전제를 포함하고 있지 않은 수초지보다 더 높은 벌크를 나타내었다. 충전제 함량이 증가함에도 불구하고 벌크가 유지 혹은 상승하는 현상은 경질탄산칼슘을 충전제로 사용할 때도 확인할 수 있는데 이는 충전제의 형태와 관련이 있는 것으로 판단된다. 탈크는 판상구조를 가지고 있어 섬유와 섬유사이의 간격을 넓혀줄 수 있는 능력이 없지만 무기충전제는 종류에 따라 차이는 있지만 미세한 입자들이 뭉쳐져 있는 형태를 가지고 있어 scalenohedral 타입 경질탄산칼슘과 같이 섬유사이에 위치하면서 섬유간의 간격을 넓혀주기 때문에 벌크가

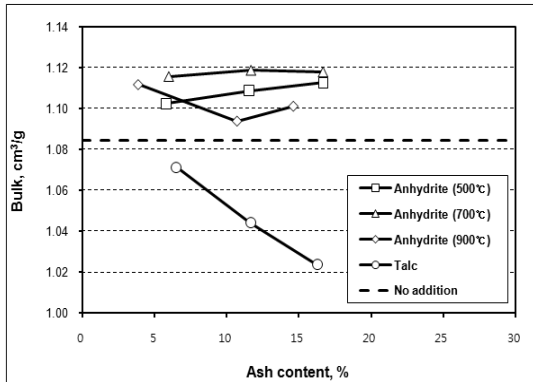


Fig. 7. Bulk of handsheet depending on the dosage of the inorganic fillers.

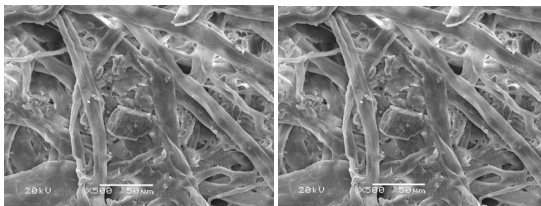


Fig. 8. Scanning electron micrographs of filler distribution on paper surface by talc(left) and inorganic filler treated to 500°C(right).

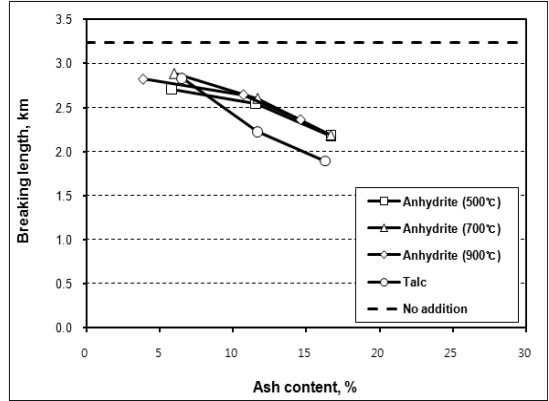


Fig. 9. Breaking length of handsheet depending on the dosage of the inorganic fillers.

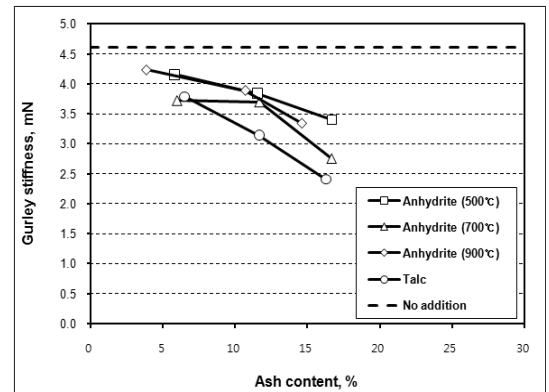


Fig. 10. Stiffness of handsheet depending on the dosage of the inorganic fillers.

상승하게 되는 것으로 판단된다.<sup>7-8)</sup> 이는 Fig. 8에서 확인할 수 있는데 무수석고는 경질탄산칼슘과 같이 미세한 입자들로 구성된 입자가 섬유와 섬유사이에 위치하면서 이들의 간격을 넓혀주고 있음을 볼 수 있다.

수초지의 열단장과 휨강성을 Figs. 9-10에 나타내었는데 충전제가 투입됨에 따라 열단장과 휨강성은 감소하는 경향을 보여주고 있고 회분함량 상승에 따른 강도저하는 다른 문헌에서도 확인할 수 있었다.<sup>8-10)</sup> 그런데 탈크에 비해 무기충전제를 함유하고 있는 종이의 열단장과 휨강성이 다소 높은 현상을 볼 수 있었는데 이는 판상구조를 가지고 있는 탈크가 종이의 강도에 미치는 영향이 더 크기 때문이라고 판단된다.<sup>11)</sup>

## 4. 결론

본 연구에서는 인산비료공업에서 비료 추출과정에서 발생하는 인산석고를 열처리하여 색상을 개선한 신규 무기충전제의 기본특성과 제지용 충전제로 사용할 때 얻을 수 있는 효과에 대해 조사하였다. 회색을 띠고 있는 인산석고는 큰 결정에 작은 미세한 입자들이 묻쳐져 있는 형태를 가지고 있었고 성분분석을 한 결과 석고를 구성하고 있는 성분이의 중금속은 검출되지 않았다. 인산석고를 탈수시키기 위해 200, 500, 700, 900℃로 열처리를 실시한 후 200 mesh 표준체로 분급하여 충전제를 제조하였다. 제조된 무수석고 충전제는 200℃로 열처리를 한 무수석고 이외 다른 온도에서 열처리된 무기충전제의 백색도가 많이 개선됨을 확인할 수 있었다. 무기충전제를 충전제로 투입하여 종이를 제조한 결과 백색도는 탈크에 비해 낮았으나 불투명도는 다소 높은 결과를 나타내었다. 종이의 물리적 특성 중에 중요한 특성인 벌크는 무기충전제가 투입됨에 따라 탈크에 비해 더 높은 결과를 나타내었고 열단장, 힘강성의 경우에도 탈크에 비해 무기충전제가 더 높은 결과를 나타내었다. 따라서 열처리를 통해 제조한 무기충전제의 제지용 충전제로 사용가능성은 확인하였으나 무기충전제의 결정성 등과 같은 분석과 제지공정에 미치는 영향에 대한 연구가 추가로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는(주)에스엘의 지원에 의해 수행되었습니다.

## 인용문헌

1. Jeon, C. W., Lee, S. W., Bang, J. H., Song, K. S., and Jang, Y. N., Reaction characteristics of mineral carbonation by residual-gypsum and ammonium carbonate for the purpose of CO<sub>2</sub> capture, *Applied Chemistry* 14(1):81-84 (2010).
2. 김계훈, 폐석고의 재활용중간가공물 품질인증 기준 설정 연구, 한국환경공단 (2010).
3. 박운경, 인산부생 폐석고로부터 결정질 이수석고 제조에 관한 연구, 산업자원부 (2005).
4. 이의학, 전준영, 김진욱, 유창진, 석고 형태 및 첨가량이 시멘트 경화제의 품질에 미치는 영향성 검토, 한국시멘트협회 연구자료 (2001).
5. 오중근, 공민호, 조상영, 정근호, 정상진, 정재영, 건출물 벽체용 문양거푸집 개발을 통한 의장콘크리트의 표면광택 특성, 한국건축시공학회지 3(1): 131-138 (2003).
6. Smook, A. G., Non-fibrous additives to papermaking stock, In *Handbook for pulp & paper technologists*, Ch. 15, Angus Wilde Publications Inc., Vancouver, p. 218 (2002).
7. Laufmann, M., Forsblom, M., Strutz, M. and Yeakey, S., GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper, *TAPPI J.* 83(5) (2000).
8. Krogerus, B., Fillers and pigments in papermaking chemistry, *Papermaking Science and Technology*, Vol. 4, Ch. 5, TAPPI Press, Atlanta, p. 116 (1997).
9. Bown, R., Physical and Chemical Aspects of the Use of Fillers in Paper, *Paper Chemistry*, 2nd Ed., Ch. 11, Blackie Academic & Professional, London, p. 194 (1996).
10. Kim, C. H., Lee, J. Y., Gwak, H. J., Chung, H. K., Back, K. K., Lee, H. J., Kim, S. H., Kang, H. R., Improvement of Paper Strength using Pretreated Precipitated Calcium Carbonate (PCC), *J. Korea TAPPI* 42(1):41-47 (2010).
11. Hubbe, A.M. and Gill, A.R., Filler Particle Shape vs. Paper Properties - A Review, 2004 Paper Summit, Spring Technical & International Environmental Conference (2004).

1. Jeon, C. W., Lee, S. W., Bang, J. H., Song, K. S., and Jang, Y. N., Reaction characteristics of mineral carbonation by residual-gypsum and ammonium carbo-