

# 제지슬러지로 제조된 제지애쉬의 고도활용을 위한 기초연구 I - 특수지 생산공정에서 발생한 제지슬러지로 제조된 제지애쉬 특성 평가 -

이연희<sup>1</sup>, 조해민<sup>1</sup>, 김수호<sup>1</sup>, 이지영<sup>2†</sup>

접수일(2020년 5월 18일), 수정일(2020년 6월 12일), 채택일(2020년 6월 16일)

## Fundamental Study of the Production of Paper Ash Made from Paper Sludge I - Evaluation of the Characteristics of Paper Ash Made from Paper Sludge in a Specialty Paper Mill -

Yeon Hui Lee<sup>1</sup>, Hae Min Jo<sup>1</sup>, Su Ho Kim<sup>1</sup>, Ji Young Lee<sup>2†</sup>

Received May 18, 2020; Received in revised form June 12, 2020; Accepted June 16, 2020

### ABSTRACT

Paper ashes were manufactured from paper sludges collected from a specialty paper mill at different incineration temperatures, and their characteristics (particle size, zeta potential, particle shape, and chemical composition) were analyzed. As the incineration temperature increased, the ash content of the paper sludge decreased, as did the particle size and zeta potential of the paper ash. The paper ash particles were not separated individually but formed agglomerates. The chemical elements Al, Si, and Mg were observed to exist as dioxides. In addition, the properties of the paper ash did not show significant differences according to the type of paper sludge; the ash content alone showed a difference. Therefore, it is important to control the incineration temperature to approximately 700°C or less and to select high-ash paper sludge in order to acquire high paper ash yields.

**Keywords:** Paper ash, paper sludge, high-utilization, incineration temperature, ash content

<sup>1</sup> 경상대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University), 학생

<sup>2</sup> 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr (Address: Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

## 1. 서론

펄프 및 종이 생산하는 제지공정에서는 셀룰로오스로 구성된 목질계 섬유를 주원료로 지중에 따라 요구되는 물성을 지닐 수 있도록 여러 종류의 첨가물을 첨가하여 제품을 생산한다. 제지공정은 크게 지료조성공정, 초지공정, 안정공정, 폐수처리공정 등으로 구성되어 있으며<sup>1)</sup> 각 단위공정에서는 이물질, 폐수, 미보류 첨가제 등의 다양한 폐기물이 생성된다.<sup>2)</sup> 이 중 폐수 처리 과정에서 발생하는 고형분 폐기물을 제지슬러지라고 한다.<sup>3)</sup> 제지슬러지는 주로 미보류된 섬유와 같은 유기계 폐기물 및 무기계 충전제 등으로 이루어져 있고,<sup>4)</sup> 크라프트지 폐수처리 공정에서 발생하는 1차 슬러지의 경우 섬유계 유기물과 충전제에서 비롯한 높은 애쉬함량을 가지는 것으로 나타났다.<sup>5)</sup>

국내 주요 제지회사에서 발생하는 제지슬러지의 양은 연간 131만 톤 이상으로,<sup>6)</sup> 한국제지연합회에서 발표한 통계자료에 따르면 이는 제지공정에서 발생하는 폐기물 양인 261만 톤의 절반 이상을 차지하는 양이다. 일반적으로 제지슬러지는 폐기성 물질로 취급되어 매립, 소각, 해양투기 등의 방법으로 처리되어 왔으며 주로 육상처리에 비해 상대적으로 저렴한 해양투기 처분방식이 사용되었다. 그러나 2003년 7월부터 제지슬러지의 직매립이 금지되었고, 국제적으로 폐기물 투기로 인한 해양오염을 방지하기 위하여 2006년 정식 발효된 런던 협약에 따라서 해양수산부에서는 해양오염방지법 시행규칙을 개정하였으며<sup>7)</sup> 2014년부터 모든 종류의 폐기물의 해양배출이 법으로 금지되어<sup>8)</sup> 제지슬러지의 처리 및 재활용에 관한 관심이 높아지고 있다. 이처럼 제지슬러지의 매립과 배출이 금지되는 상황에서 제지산업은 환경친화적이고 경제적인 제지슬러지 처리 방법에 대해 고민하고 있지만 아직까지 제지슬러지의 고부가가치화 방안은 제시되지 않은 상황이다. 제지슬러지는 부패와 오염을 일으키는 유기물질을 포함하고 있기 때문에, 안전한 처리 및 재활용에 관한 연구가 시급하다고 할 수 있다.

일부 공장에서는 제지슬러지의 처리 방안으로 소각 열처리를 실시하고 있고<sup>9)</sup> 소각로에서는 폐열,<sup>1)</sup> 제지애쉬와 같은 부산물이 발생한다. 이때 발생하는 제지애쉬도 제지슬러지와 마찬가지로 재활용되지 못해 실용화에 도달하지 못하고 있으며 대부분 매립지에 매립되는 실정이다.<sup>9)</sup> 따라서 제지애쉬의 재활용방안이 도출된다면 제지

슬러지를 보다 원활하게 처리할 수 있을 뿐만 아니라 제지애쉬를 이용한 새로운 형태의 사업을 통해 수익원을 창출할 수 있을 것으로 생각된다. 이에 본 연구에서는 제지슬러지의 활용방안을 모색하고자 특수지 생산공정에서 발생하는 두 종류의 제지슬러지를 수집하여 소각온도 별로 제지애쉬를 제조하고 주요 물성을 측정하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구에서는 제지애쉬 제조를 위하여 N사에서 제공받은 유리간지 슬러지와 크라프트지 슬러지를 사용하였다. 건조되지 않은 상태의 슬러지를 제공받았으며, 유기물에 의한 부패를 방지하기 위해 4℃에서 냉장 보관하였다. 슬러지를 각각 Sludge G, K로 칭하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 제지슬러지의 물성 및 섬유 특성 분석

제지애쉬를 제조하기 이전 제지슬러지의 주요 물성을 분석하였다. 제공받은 제지슬러지의 고형분함량을 알아보기 위해 함수율 측정기(MB45, OHAUS, Korea)를 이용하여 함수율을 측정하였고, 섬유의 형태학적 특성을 분석하기 위해 실험실용 고속해리기를 이용하여 제지슬러지를 회전횟수 10,000회로 해리하였다. 이어서 슬러지를 광학현미경(BX-51, OLYMPUS, Japan)을 이용하여 섬유 이미지를 촬영하였고, 섬유장 측정기(FQA-360, OpTest Equipment, Canada)를 이용하여 섬유장과 섬유폭을 측정하였다.

#### 2.2.2 소각 온도에 따른 제지애쉬 제조

제지애쉬를 제조하기 위해 실험실용 건조기(WOF-W155, Wids, Korea)를 이용하여 105±3℃에서 제지슬러지를 24시간 이상 건조시켜 사용하였다. 건조된 제지

Table 1. Paper sludges obtained in this study

Paper sludge	Sampling position of sludge
Sludge G	Production line of glass-supporting paper
Sludge K	Production line of kraft paper

슬러지를 실험실용 전기로(Therm FP-14, Wisd, Korea)에서 소각을 실시하였다. 소각온도는 T 211 om-07과 T 413 om-06에 의거하여 525℃와 900℃를 우선적으로 선정하였고 이들 온도의 중간값인 700℃를 추가하여 3종류의 온도조건에서 제지애쉬를 제조하였다. 소각온도와 관계없이 5시간으로 고정하였고 소각 전, 후의 무게를 측정하여 제지애쉬의 회분함량을 계산하였다.

### 2.2.3 제지애쉬의 주요 물성 측정

제지슬러지 종류별, 소각온도별로 제조된 제지애쉬의 주요 물성을 측정하기 위해 막자사발을 이용하여 분쇄를 실시한 후 200 mesh 스크린을 통과하는 제지애쉬를 수집하여 분석을 실시하였다. 제지애쉬의 평균 입자 크기를 측정하기 위해 입도측정기(1090LD, CILAS, France)를 이용하여 평균 입도를 측정하였고, 제타전위 분석기(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 제타전위를 측정하였다. 제지애쉬의 입자형태를 관찰하기 위해 FE-SEM(JSM-7610F, JEOL, Japan)으로 이미지를 촬영하였고 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 통해 제지애쉬의 성분분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 제지슬러지의 물성 및 섬유 특성 평가

제지슬러지의 주요 물성과 섬유 특성을 분석하기 위해 함수율, 섬유장 및 섬유폭을 측정하였고 그 결과를 Figs. 1-3에 도시하였다. 제지슬러지의 고형분함량은 Sludge G는 79.7%, Sludge K는 78.0% 수준을 나타내었다. 평균 섬유장을 비교해 보면 Sludge G는 1.15 mm, Sludge K는 1.13 mm로 나타났고, 평균 섬유폭은 Sludge G와 Sludge K가 각각 31.6, 31.1 μm로 나타나 큰 차이를 보이지 않았다. 광학현미경 관찰 결과를 Figs. 4-5에 나타내었고 Sludge G와 Sludge K 모두 주로 섬유로 구성되어 있으며 무기물 응집체 등은 관찰되지 않았다. 따라서 슬러지 주요 물성에서 생산 지중에 따른 차이는 크게 나타나지 않는 것으로 판단된다.

온도별로 제조된 제지애쉬 함량을 Fig. 6에 도시하였다. Sludge G가 더 높은 회분 함량을 나타냈고 소각온도가 상승함에 따라 전체적으로 회분 함량은 다소 감소하

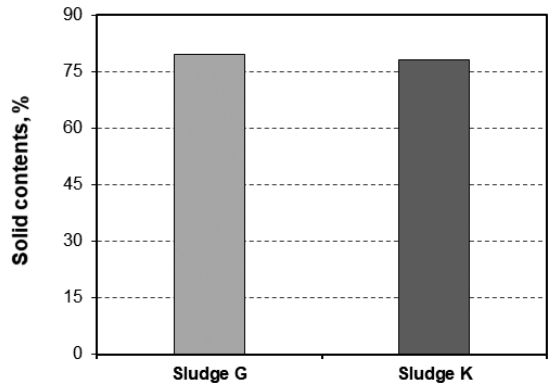


Fig. 1. Solid contents of Sludge G and K.

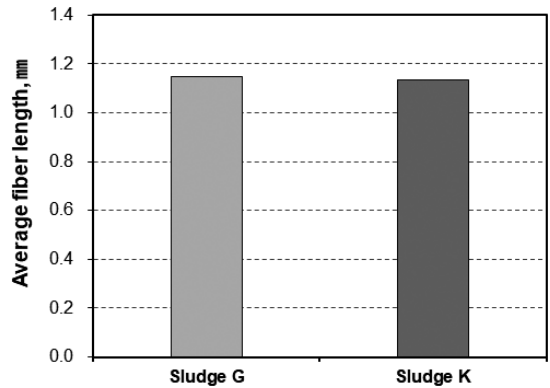


Fig. 2. Average fiber G length of Sludge G and K.

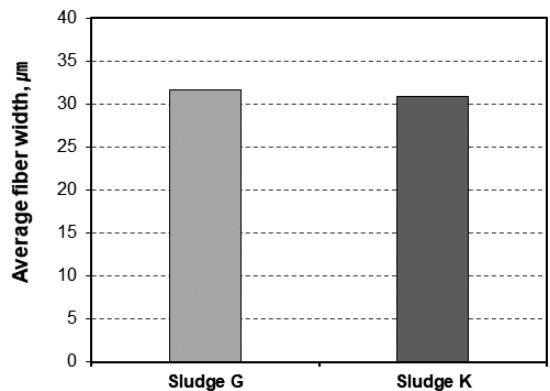


Fig. 3. Average fiber width of Sludge G and K.

는 경향을 나타내었다. 따라서 제지애쉬의 수율을 고려하면 소각온도를 700℃ 이하로 유지하는 것이 중요하다고 판단된다.

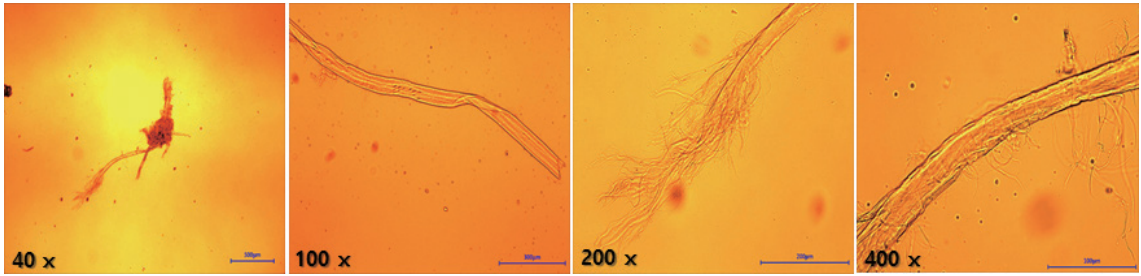


Fig. 4. Optical microscope images of sludge G.

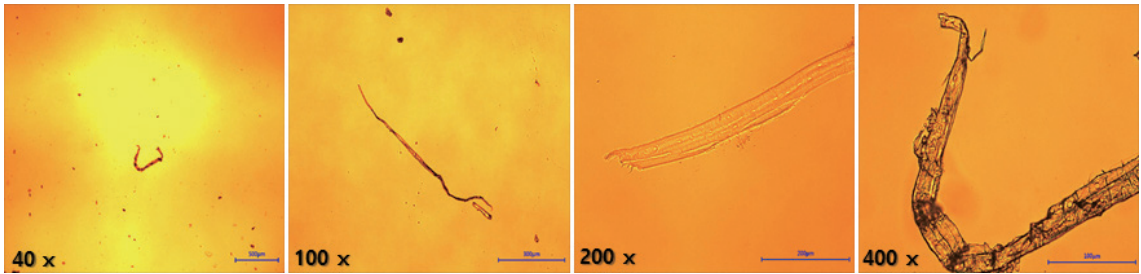


Fig. 5. Optical microscope images of sludge K.

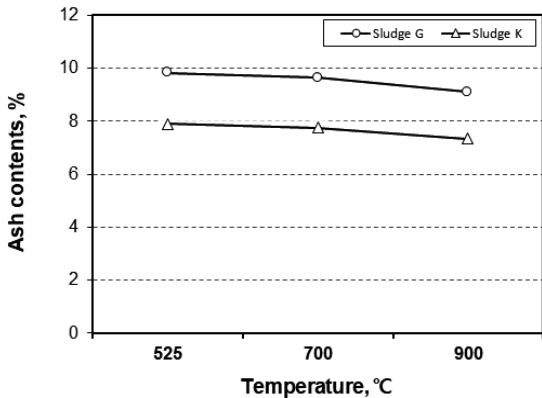


Fig. 6. Ash contents of Sludge G and K by temperature.

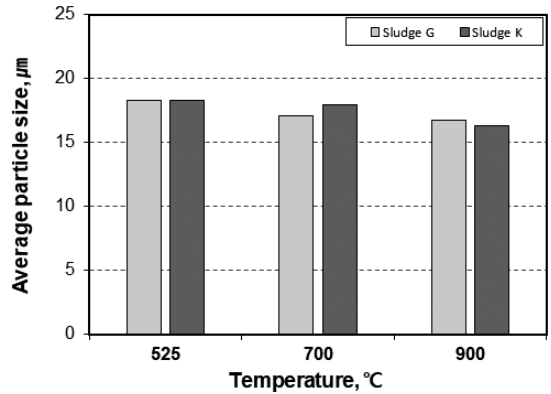


Fig. 7. Average particle size of ash made from Sludge G and K by temperature.

### 3.2 제지애쉬의 입도와 제타전위 분석

온도별로 제조된 제지애쉬의 평균입도 및 제타전위를 Figs. 7-8에 도시하였다. 525°C 조건에서 Sludge G로 제조된 제지애쉬의 평균입도는 18.3 μm로 나타났고 온도가 상승함에 따라 평균입도는 다소 감소하여 900°C 조건에서는 평균입도가 16.8 μm의 값을 나타내었다. Sludge K로 제조된 제지애쉬의 평균입도 또한 소각온도가 증가함에 따라 18.3 μm에서 16.3 μm로 입자 크기가 감소하였다. 제지애쉬의 입자크기는 제지슬러지의 종류보다는 소각온도와 분급공정에서 영향을 받은 것으로 판

단된다. Sludge G, K로 제조된 제지애쉬는 슬러지의 종류와 소각온도에 관계없이 제타전위의 값은 음으로 나타났다. 소각온도가 증가함에 따라 제타전위가 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 유리간지와 크라프트지 제조 공정에서 사용되는 탈크의 정전기적 특성 및 분해온도와 관련이 있는 것으로 판단된다. 탈크는 산성조건에서 0에 가까운 제타전위 값을 나타내고<sup>10)</sup> 분해 온도는 850°C 이상인 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 때문에 소각온도가 낮을수록 제지애쉬에 탈크 잔류량이 높아 높은 제타전위 값을 나타내고 소각온도가 증가함에 따라 탈크가 분해되기 때문

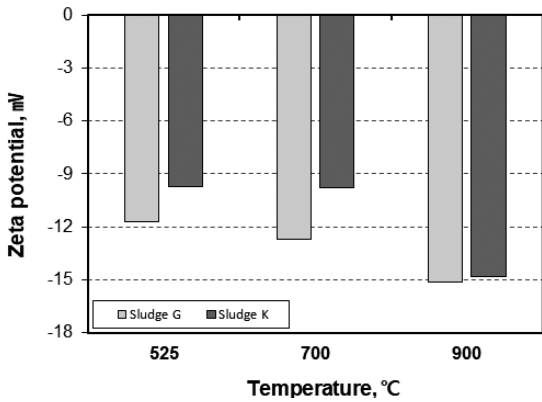


Fig. 8. Zeta potential of ash made from Sludge G and K by temperature.

에 더 낮은 제타전위 값을 나타내는 것으로 판단된다. 제지애쉬 종류에 따른 정전기적 특성은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단된다.

### 3.3 제지애쉬의 형태 및 성분 분석

온도별로 제조된 제지애쉬의 입자 형태 및 분석 결과를 Figs. 9-10 및 Tables 2-3에 나타냈다. 제지슬러지 종류와 소각온도에 따른 제지애쉬의 형태를 분석해 보면 슬러지 종류와 소각온도 상승에 따른 입자 형태에 큰 차이를 보이지 않았으며 소각 열처리 및 분급 공정을 통해 제지애쉬가 제조되었지만 입자별로 분리되지 않고 서로 응집체를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. EDS 분석을 통해 제지애쉬의 성분을 분석한 결과 슬러지의 종류와 관계없이 Al, Si, Mg이 관찰되었고 소각과정에서 이들 금속성분들이 산화물을 형성하고 있다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 국내 제지산업에서는 충전제로 탄산칼슘을 이용하지만 N사는 산성 초지 공정을 이용하기 때문에 공정상 탄산칼슘의 적용에 한계가 있다. 탄산칼슘 이외에 많이 사용되는 충전제로는 탈크가 있는데 이는 Mg, Si로 구성되어 있기 때문에 분석결과로 보아 N사에서는

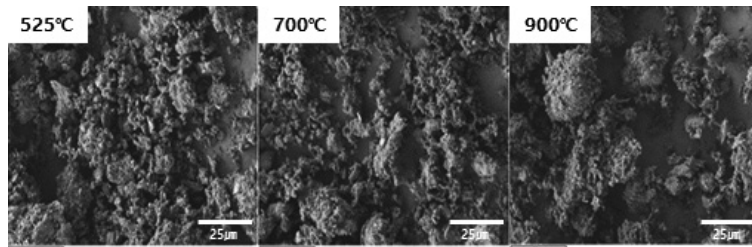


Fig. 9. FE-SEM images of Sludge G ash by temperature.

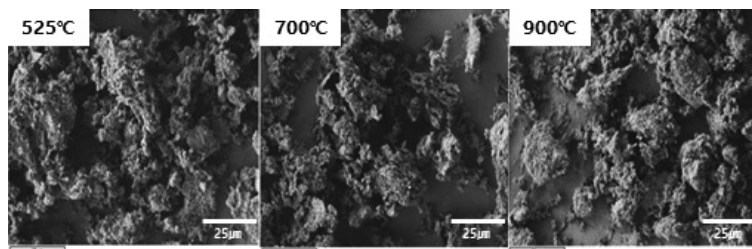


Fig. 10. FE-SEM images of Sludge K ash by temperature.

Table 2. Chemical composition of the ash from Sludge G as varied incineration temperature

Wt%	C	O	Al	Si	Mg
525°C	11.20	34.48	28.80	18.28	7.22
700°C	11.89	32.98	25.57	18.77	7.80
900°C	12.07	31.82	28.66	17.90	9.54

Table 3. Chemical composition of the ash from Sludge K as varied incineration temperature

Wt%	C	O	Al	Si	Mg
525°C	10.72	36.33	34.11	15.16	3.68
700°C	12.68	35.53	31.77	16.01	4.00
900°C	13.08	34.14	34.88	13.74	4.15

유리간지와 크라프트지 제조 공정에서 탈크가 사용되는 것으로 판단된다. 또한 AI이 관찰된 것을 보면 산성 초지 공정에서 사용되는 알람이 제지애쉬에 포함되어 있는 것으로 사료되며, 결과적으로 살펴보면 탈크와 알람이 제지애쉬의 주성분인 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 제지공정에서 발생하는 제지슬러지의 활용을 위한 기초연구로 제지슬러지로부터 제지애쉬를 제조하고 주요 물성을 평가하였다. 제지슬러지는 특수지 생산업체에서 수집하였는데 유리간지 생산공정과 크라프트지 생산공정에서 발생하는 2종류의 제지슬러지를 수집하였고 소각온도별로 제지애쉬를 제조하였다. 제조된 제지애쉬의 입도, 제타전위, 입자형태, 성분 등을 측정하였다.

소각온도가 증가함에 따라 제조된 제지슬러지의 회분함량이 감소하였고 제지애쉬의 입도와 제타전위도 감소하는 경향을 나타냈다. 제지애쉬의 형태를 분석한 결과 제지애쉬 입자들은 서로 분리되지 않고 응집체를 형성하고 있었고 성분으로는 Al, Si, Mg이 관찰되었으며 산화물 형태로 존재하였다. 이러한 결과로 볼 때 특수지 생산공정에서 사용되는 충전제인 탈크와 알람이 제지애쉬의 주성분인 것으로 판단된다. 또한 제지슬러지 종류에 따른 제지애쉬의 물성은 큰 차이를 보이지 않고 회분함량만이 차이를 나타냈다. 따라서 특수지 생산공정에서 발생하는 제지슬러지로부터 제지애쉬를 제조하기 위해서는 소각온도를 약 700℃ 이하로 조절하고 회분함량이 높은 제지슬러지를 선정하는 것이 중요한 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회 맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

#### Literature Cited

1. Yeon, J. M., Chung, D., Um, N. I., Jeong, M. J., Kim, K. H., and Shin, S. K., Hazard assessment for recycling of paper sludges, *Journal of Korea Society of Waste Management* 34(6): 571-581 (2017).
2. Skinner, H. J., Waste problems in the pulp and paper industry, *Industrial and Engineering Chemistry* 31(11):1331-1335 (1939).
3. Boni, M. R., D'Aprile, L., and De Casa, G., Environmental quality of primary paper sludge, *Journal of Hazardous Materials* 108(1-2):125-128 (2004).
4. Jung, J. H., Seo, S. K., and Chu, Y. S., A Study on pretreated paper sludge ash for cement admixture, *Journal of Korean Inst. of Resources Recycling* 25(6):58-64 (2016).
5. Wang, L., Wang, J. G., Littlewood, J., and Cheng, H. B., Co-production of biorefinery products from kraft paper sludge and agricultural residues: Opportunities and challenges, *Green Chemistry* 16(3):1527-1533 (2014).
6. Lee, J. Y., Kim, C. H., Lee, G. S., Jo, H. S., Nam, H. G., Park, H. H., and Moon, S. O., Physico-chemical characteristics of biodegradable seedling pots made of paper mill sludges, *Journal of Korea TAPPI* 46(5):9-18 (2014).
7. Ko, J. C., Kim, S. H., Park, Y. K., Jeon, J. Y., Kim, J. H., and Park, J. S., Pyrolysis characteristics of sludge discharged from paper mill process, *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association* 17(1): 80-87 (2009).
8. Ochoa de Alda, J. A. G., Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries, *Resources, Conservation and Recycling* 52(7):965-972 (2008).
9. Kim, Y. M., Kim, H. T., Park, S. G., and Lee, S. S., Strength characteristic of non-cement

- matrix using paper ash, Proceedings of the Korea Institute of Building Construction Fall Conference 13(2):196–197 (2013).
10. Burdukova, E., Laskowski, J. S., and Bradshaw, D. J., Surface properties of talc and their effect on the behaviour of talc suspensions, Proceedings of the XXIII International Mineral Processing Congress (IMPC 2006), Promed Advertising Ltd., Istanbul, Turkey, pp. 904–910 (2006).
  11. Ewell, R. H., Bunting, E. N., and Geller, R. F., Thermal decomposition of talc, Journal of Research of the National Bureau of Standards 15:551–556 (1935).