

제지 슬러지 소각재 소결체의 특성

홍진욱, 강승구, 이기강, 김유택, 김영진, 김정환

경기대학교 재료공학과

I. 서론

제지 공정에서 발생하는 제지 슬러지 소각재와 석탄화력발전 과정에서 부산되는 석탄회는 환경오염에 영향을 주는 폐기물로서 현재 부적절한 처리로 인해 많은 문제점을 야기시키고 있다. 최근 석탄회는 각 분야에서 광범위하게 재활용을 하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으나^{1,2)} 제지슬러지를 소각한 재는 그 처리 및 활용이 큰 문제로 대두되고 있으며 현재 매립처리에 의존하고 있다.^{3,4)} 따라서 폐기물을 원료로 재활용하여 사용합은 폐기물의 합리적 처분으로 환경을 보전할 수 있을 뿐만 아니라 유용한 대체자원으로 활용할 수 있다는 장점이 있다.

인공 경량골재나 벽돌 제조시 석탄회로 점토 대체율 70 wt%까지 가능하였던 실험에서의 같이⁵⁾ 본 연구에서는 점토에 제지슬러지 소각재(종이재, P/A)와 석탄회(F/A)를 이용하여 폐기물을 70 wt% 재활용하였고, 석탄회 - 종이재 첨가량의 상대적인 비율과 온도를 변수로 하여 소결체의 물성특성을 분석하였다.

II. 실험재료 및 방법

본 연구를 위한 전체적인 공정도는 Fig. 1에 나타내었으며 각 공정 단계별 세부사항은 다음과 같다.

1. 원료

본 연구에 사용된 원료의 화학분석을 Table. 1에 나타내었다. 점토는 경기도 이천의 백자토를 사용하였고, 석탄회는 충남보령에서 생산된 것이며, 전북 전주 한솔제지에서 생산된 종이재를 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of raw materials. (Unit : wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	L.O.I
Paper Ash	33.9	22.2	0.6	11.0	5.0	0.4	0.2	1.8	0.3	24.6
Fly Ash	65.3	22.9	3.9	0.9	0.6	0.2	0.9	0.0	0.0	5.4
Clay	63.3	24.0	1.6	1.4	0.2	0.3	1.1	0.0	0.0	8.2

2. 슬립의 제조

점토를 30 wt%로 고정하고 폐기물의 양을 70wt%로 하되, 폐기물은 P/A : F/A = (10:60, 30:40, 50:20, 60:10, 70:0)로 변화시켰다. 준비된 원료를 혼합 후 P/A의 큰 입자들의 분쇄와 슬립의 혼합을 위하여 2시간동안 볼밀링하였고, 그 후 180 μm의 표준망체를 통과 시켰다.

3. 시편 제조 및 물성 특성

제조된 슬립을 석고몰드 위에서 지름 23 mm, 높이 10 mm의 원통형 형틀에 부어 주입성형하여 건조하였고, 건조후 승온속도(10 °C/min)와 유지시간(2시간)을 고정하고 소결온도(1150, 1200, 1225, 1250, 1350 °C)를 변화시켜 소결한 후 노냉하였다.

[연락처] (우) 442-760 경기도 수원시 팔달구 이의동 산 94-6 경기대학교 재료공학과 홍진욱

Tel. : 031-249-9774, Fax. : 031-249-9775, E-mail : kics52@hanmail.net

제조된 소결체는 아르키메데스 법에 의해 비중을 측정하여 상대밀도로 나타냈고, 시편을 (diamond cutter와 sand paper를 이용하여 직육면체 모양, (중형비=1:2)으로 가공 후 압축강도를 측정하였다. 슬립체의 입도분포를 X-ray Sedimentation (Sedigraph5000ET, Micromeritics, U.S.A)법으로 측정하였고, Mercury Porosimetry(Micromeritics Autoproe II9220, U.S.A)를 이용하여 기공분포를 측정하였다. 또한 성형체와 소결체의 파단면, 절단면을 SEM(SX-30E, Topcom, Japan)으로 관찰하였다.

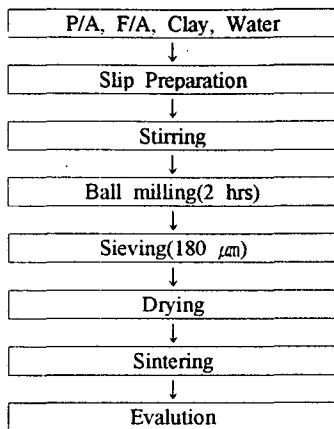


Fig. 1. Experimental procedures.

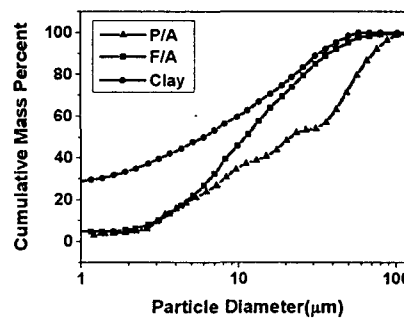


Fig. 2. Particle size distribution of raw materials.

III. 결과 및 고찰

1. 원료의 특성

본 연구에 사용된 점토와 석탄회의 화학조성은 Table. 1 에서와 보인바와 같이 Al_2O_3 와 SiO_2 의 무게비가 1:2 정도이다. 종이재에서는 Al_2O_3 와 SiO_2 가 2:3 정도이고, CaO와 MgO의 함량이 높으므로 이는 소결온도를 낮추는 용제 역할을 할 것으로 기대된다. 또한 종이재는 강열감량이 24.6 %나 되는데 이는 $CaCO_3$ 의 CO_2 와 미연탄분이 하소된 것으로 사료된다.

Fig. 2 에 각 원료의 입도분포를 나타내었다. 평균 입경은 각기 점토(6 μm), 석탄회(11 μm), 종이재(21 μm)으로 전자재 원료의 입도를 만족시키는 것으로 판단된다.

2. 물리적 특성

밀도는 Fig. 3 에서와 같이 종이재의 첨가량이 증가할수록 최대 밀도값을 나타내는 소결온도(종이재가 10 wt% : 1250 $^{\circ}C$, 30 wt% : 1225 $^{\circ}C$, 50 wt% 이상 : 1200 $^{\circ}C$)가 낮아진다. 이는 종이재 내 포함된 용제 성분 산화물 때문으로 판단된다.

1150, 1200 $^{\circ}C$ 에서는 소결한 시편은 종이재 첨가량이 증가할수록 밀도도 증가하였다. 이 또한 용제 성분에 의한 액상의 영향이라고 사료된다.

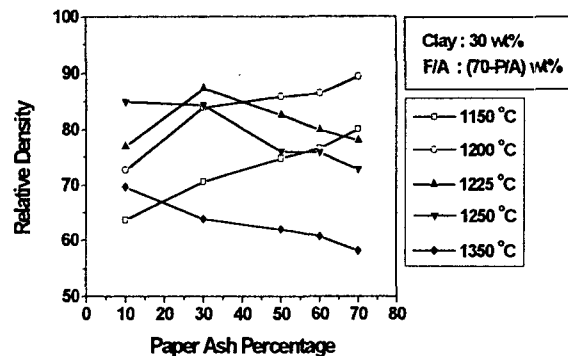


Fig. 3. Relative density for the specimens sintered at various temperatures for 2 hrs, heating rate = 10 $^{\circ}C/min$.

이 현상은 SEM으로 미세구조 관찰시 Fig. 4 에 나타나는 바와 같이 종이재 첨가량이 증가할수록 액상의 양도 증가되고, 치밀화 되어지는 것으로도 확인할 수 알 수 있었다.

Fig. 3 에서 1225 ℃로 소결 된 시편의 경우 종이재 첨가량 30 wt%에서 가장 치밀하고, 그 이상의 종이재가 첨가된 시편에서는 밀도가 감소하는 과소결 현상이 일어났으며 이는 Fig. 5 절단면 미세구조에 나타나 있다. 또한 1250 ~1350 ℃에서는 종이재 첨가량이 증가할수록 밀도가 감소하는데 이는 과소결 현상⁶⁾으로 사료된다.

또한 종이재를 첨가함으로써 종이재 내에 포함되어있는 미연탄소분과 CO₂ 등이 소결도중 증발하면서 큰 기공을 발생시키고, 이 기공이 소결 공정에서 제거되지 않고 존재함으로써 기존의 전자재 소결 밀도보다 낮은 소결밀도를 나타내었다고 사료된다.

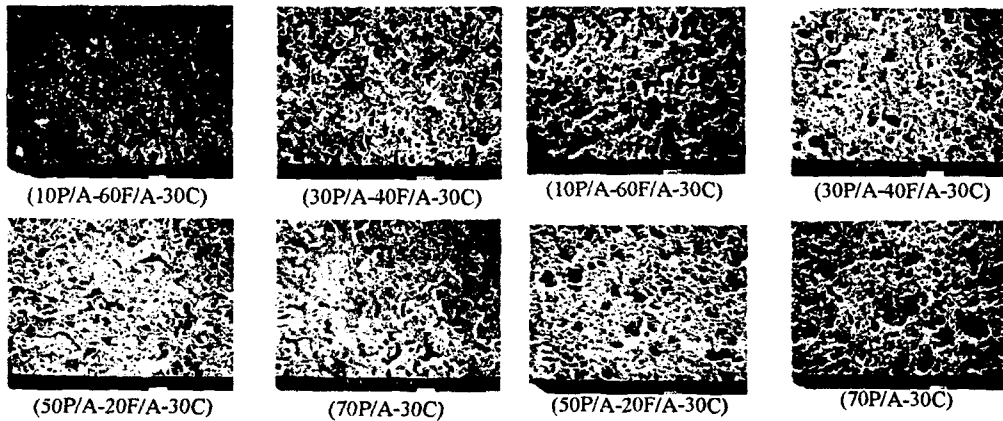


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surface sintered at 1150 ℃ / 2 hrs (heating rate = 10 ℃/min.).

Fig. 5. SEM micrographs of cutting surface sintered at 1225 ℃ / 2 hrs (heating rate = 10 ℃/min.).

P/A 70 wt% 첨가 된 시편과, 10 wt%가 첨가된 시편에 대하여 소결전후(1225 ℃/2 hrs)의 기공분포를 측정하여 나타내었다. 소결하기 전의 성형체(green body) 에서는 Fig. 6 에서와 같이 기공이 0.01 ~10 μm 범위내의 여러 미세기공이 다양하게 분포되어 있다.

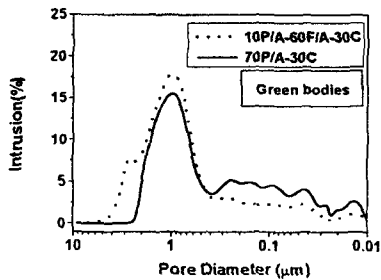


Fig. 6. Pore size distribution of green bodies.

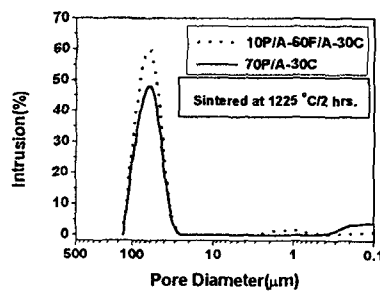


Fig. 7. Pore size distribution of sintered bodies sintered at 1225 ℃/2 hrs (heating rate = 10 ℃/min.).

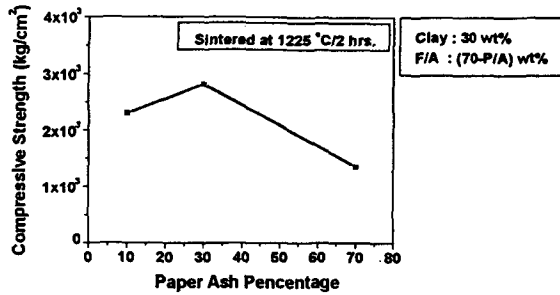


Fig. 8. Compressive strength for the specimens sintered at various temperatures for 2 hrs, heating rate = 10 °C/min.

이 시편을 1225 °C/2 hrs에서 소결체는 Fig. 7에서와 같이 60 μm의 단일 피크 기공분포를 보였으며 이는 소결시 종이재에 다량 첨가되어 있는 미연탄소에 의해 생성된 기공으로 사료된다.

압축강도는 Fig. 8에 나타난 바와 같이, 과소결된 70 wt% P/A (1400kg/cm²) 보다 10 wt% P/A의 시편(2300kg/cm²)이 높았으며 밀도가 높은 30 wt% P/A(2800kg/cm²)가 가장 높게 나타났으므로 종이재 첨가로 낮은 소결밀도에 높은 강도를 갖는 경량 전자재의 제조가 가능할 것으로 생각된다.

IV. 결론

1. 1225 °C에서는 paper ash를 30 wt% 첨가하였을 때 최대 밀도값을 나타내었고, 50 wt% 이상 첨가시 과소결 현상이 발생하여, 기공 증가인 밀도와 감소가 나타났다. 그러므로 1225 °C에서 소결시 과소결을 피하기 위하여는 종이재를 30 wt%이하로 제한해야 될 것으로 판단된다.
2. 1225 °C에서 paper ash 10 wt%첨가한 시편과 70 wt% 첨가한 시편은 비슷한 밀도값을 나타냈지만 압축강도는 10 wt% 첨가한 시편이 높았다. 이는 70 wt% 첨가한 시편에 과소결 현상이 일어난 것으로 기공분포에서도 확인 할 수 있었다.
3. 1350 °C 이상에서는 소량(10 wt%)의 종이재가 첨가된 시편에서도 과소결 현상이 일어났다.
4. 전자재 제조에 있어 폐기물 70 wt%까지 재활용이 가능하다는 것과, 석탄회와 용제로 종이재를 첨가하면 낮은 소결 밀도에 높은 강도를 갖는 다공질의 제조가 가능하였다

참고문헌

- 1) 이효진, 김동원, 이기강, 김유택, 홍성창, 이시진, '석탄회 분석', 한국결정성장학회, Vol.3, No. 2, 182-201 (1993)
- 2) 이기강, 김동원, "석탄회-점토계 벽돌 소지의 곡강도와 미세구조", 한국결정성장학회, Vol. 3, No. 1, 45-58 (1993)
- 3) 연세대학교 환경공해연구소, "주요산업 폐기물처리와 자원회수의 재이용에 관한 연구", 환경공해, 폐기물편(8), 373-400 (1991)
- 4) 한만형, "제지 산업 폐수처리와 관련 수질오염에 관한 연구", 연세대학교 산업대학원 석사학위논문 (1991)
- 5) 박천주, "석탄회-점토계 슬립의 유동학적 거동에 관한 연구", 경기대학교 석사학위논문 (1997)
- 6) 정영수, "MgO-2CaMgSiO₄계 액상소결중의 과소결 현상", 서울대학교 석사학위논문 (1985)