

유리 공업에서 재활용 현황과 대책

김 병 욱
한국유리공업(주) 기술연구소
bokim@hanglas.co.kr

1. 서 론

유리생산은 대규모 장치산업인 동시에 높은 에너지 소비 산업이며, 제품생산 과정에서 다양한 종류의 폐기물이 발생되는, 환경과 밀접한 관련이 있는 산업이다. 점차 환경에 관한 많은 제약들을 규정하려는 움직임이 일어나면서 선진국들은 보다 엄격한 환경규제를 설정하고, 이에 적합한 산업 생산 체제를 구축하여 경쟁력 우위의 입장에서 다른 국가들에 대한 무역규제의 수단으로 활용하게 될 것이 예상된다.

유리공업은 유리 제조를 위해 고온을 사용하는 관계로 여러 가지 폐기물을 녹여서 균질화시킬 수 있다는 장점이 있다. 이러한 특성적인 관점에서 유리공장에서 발생하는 폐기물을 재활용하는 경우와 외부에서 발생된 부산물 또는 폐기물을 유리 공업에서 재활용하는 경우를 살펴보았다.

2. 자체 폐기물 재활용

2.1 EP dust

유리 용융로에서 발생하는 배가스에는 주로 미세분진과 SO_x, NO_x, CO 등이 포함되어 있다. 이들을 효과적으로 제거하여 배출가스 기준치에 적합하도록 방지시설이 필요하며, 범용으로 널리 이용되고 있는 것이 전기 집진기(electrostatic precipitator)이다. 전기 집진기는 발생하는 배가스의 특성에 따라 몇 가지 종류로 구분될 수 있으나, 일반적인 유리 용융로에 사용되는 설비는 반건식으로서 배출가스중의 SO_x를 제거하기 위해 NaOH 혹은 Ca(OH)₂를 이용하여 SO_x를 황산화물로 입자화시킨 후 제거하고

있다. 이때 배가스가 전기 집진기를 거치면서 제거된 분진을 전기 집진기 분진(이하 EP dust)라고 하는데, 판유리 또는 병유리 공장에서 발생하는 폐기물 중에서 상당히 큰 부분을 차지하는 편이다. Table 1에서 보는 바와 같이 EP dust는 개질제로 NaOH나 Na₂CO₃를 사용하는 경우에는 Na₂SO₄를 주성분으로 하는 dust가, Ca(OH)₂를 사용하는 경우에는 Na₂SO₄ + CaSO₄와 같은 화합물의 형태로 발생되므로 유리원료로서 재활용이 가능하다. 왜냐하면 유리공업에서는 유리 용융중에 발생하는 기포를 없애주는 청징제로서 일반적으로 망초(saltcake; Na₂SO₄) (때로는 중정석; BaSO₄을 사용)를 사용하고 있는데 이것은 원료내에 들어있는 SO₃ 성분의 역할 때문이므로 EP dust 내에 있는 Na₂SO₄ 뿐 아니라 CaSO₄ 역시 용융과정에서 SO₂ gas를 방출하기 때문에 청징제로서 투입하는 망초의 일부 또는 전부를 이러한 EP dust 로 대체하여 사용할 수 있다. 만약 이 dust를 재활용하지 않는다면 폐기물로서 외부에서 처리하기 위해서는 많은 비용을 지불하여야 하지만 망초 대신 사용하게 되면 망초의 사용량이 줄어서 원료 비용이 줄고 동시에 폐기물의 처리비용이

Table 1. Float Line에서 발생된 EP Dust 성분 (wt%)

성분	A	B
SiO ₂	0.51	0.60
Al ₂ O ₃	0.34	0.40
Fe ₂ O ₃	0.43	0.02
CaO	14.9	0.12
MgO	0.41	0.03
Cl	-	2.36
K ₂ O	0.86	0.31
Na ₂ O	29.4	45.8
SO ₃	47.6	48.7
강열감량	5.42	1.26
합 계	99.9	99.6
비 고	Ca(OH) ₂	NaOH



줄게 되므로 일석이조의 효과가 있다.

그런데 EP dust를 원료로 재활용하기 위해서는 다른 주 원료들과 혼합하는 과정이 필요하다. 그러나, EP dust들은 그 자체가 상당한 미립(수십 μm)으로 구성되어 있으며, 비중이 매우 낮기 때문에(겉보기 비중; 0.2~0.5) 업체마다 다양한 처리방법을 선택하고 있다. 또한, 대부분의 전기집진기들은 batch plant와 거리가 떨어져 있기 때문에 적절한 이송방식의 선택이 필요하다. EP dust는 기존의 원료 입자에 비해 미립이고 비중이 낮아 균질한 혼합이 이루어지기 어려우므로, 조립화하는 경우도 있다.

다양한 처리방법에 대한 내용을 Table 2에 정리하였다.

Pellet이나 flake와 같이 조립화하면, 비중이 증가하여 다른 원료와의 혼합시 편중 현상이 일어나지 않도록 할 수 있으나, 추가적인 설비가 필요하다는 단점이 있다. 한편, 일본의 N 사는 EP dust를 wet sand와 pre-mixing 개념으로 혼합하여 수분으로서 비중을 높이는 방식을 선택하였다.

전기집진기로부터 batch plant까지 EP dust를 이송하기 위한 방법은 다양하게 있으나, 공기를 매체로 미분의 EP dust를 날려보내는 pneumatic transport 방식이 효율적인 것으로 알려져 있다.

EP dust는 배출가스 처리설비로부터 배출되는 폐기물이나 비교적 재활용이 용이하여 일찍부터 관심의 대상이 되어왔다. 유리생산의 선진국인 유럽의 업체들은 오래전부터 EP dust를 청정제로 사용되는 망초의 일부로 투입해왔으며, 각종 관련 기술자료들도 많이 나와 있다.

Table 2. 국내의 유리생산업체 EP Dust 재활용 현황

업체명	조성계	재활용 방법
국내	소다 석회 유리	· 물유리를 이용한 Pelletizing 방법 → 고 운전비용 관계로 사용 중지
독일 G 유리		· 발생되는 EP dust 전량 투입 bag에 담아 수작업으로 silo에 투입 · 주성분이 CaSO ₄ 인 EP dust는 무늬유리로 사용 · Z 사 설비 이용
대만 T glass		· 수작업으로 전량 투입 · 망초 사용량의 26% 대체
독일 S공장	CRT 유리	· funnel과 panel을 분리하여 원료로 사용
프랑스 D 공장		· funnel과 panel을 분리하여 원료로 사용 검토
일본 T 공장		· Litharge 원료용으로 판매 · EP dust중의 PbO함량%/kg 165엔/kg

국내의 유리업계에서도 많이 사용하고 있는 것으로 알려져 있으며 아직 재활용하고 있지 않은 업체들도 점차 까다로워지는 환경관련 규제 및 폐기물 처리 비용 때문에 조만간 재활용 방안을 검토하여야 할 것이다.

2.2 Glass scrap from glass wool and glass fiber

단열재로 사용되는 유리단섬유(glass wool)를 생산하는 회사에서는 제품생산 과정이나 단열재로 사용한 후에 scrap이 많이 발생되고 있다. 특히, 유리섬유의 제조 과정에서 사용되는 유기 binder 때문에 scrap의 처리는 상당히 큰 문제점으로 대두되고 있다. 또한 유리 직물이나 FRP(Fiber Reinforced Plastics)를 생산하는데 사용되는 유리 장섬유를 생산하는 회사에서도 제품생산 과정에서 발생하는 로빙이나 안 상태의 폐섬유 등을 포함한 scrap이 많이 발생되고 있는데 일부는 외부로 폐기물 처리 또는 다른 용도로 판매하기도 하는데 장섬유의 원료는 비싸기 때문에 유리 용융 원료로 재활용하는 것이 가장 경제적인 방법이다. 그러나 이러한 장섬유 scrap에도 섬유 사이에 유기물이 다량 함유되어 있기 때문에 유리 용융로에서 원료로 재활용 되기 위해서는 전처리가 필요하다.

생산과정 중에 발생하는 fiber scrap은 상태에 따라 dry scrap과 wet scrap으로 나누어지는데 수분 함량이나 유기 binder 함량이 다르기 때문에 처리 방법도 약간 차이가 날 수 있다. 이러한 scrap 내에 존재하는 유기 binder의 존재로 인하여 지정폐기물이 될 수 밖에 없는데 폐기물로서 외부에서 처리를 하게되면 매우 비싼 처리비용을 부담하여야 한다. 따라서 이러한 scrap을 잘게 부수어 섬유화 공정중에 뿌려주는 방법이나 유리를 녹이는 과정에서 원료와 함께 투입하는 재활용 방법이 가능한데 두 가지 방법 모두 제품의 품질이나 유리 용융상에 문제점을 줄 수 있기 때문에 사용량의 제한이 있을 수 밖에 없는데 근본적으로 scrap의 발생을 최소화하는 방법이 가장 최선이고, 차선으로 발생된 scrap은 모두 glass wool 제조 과정에서 처리해야만 한다. Fiber scrap을 원료로 사용하게 될 경우, binder 주성분인 탄소에 의해 로 분위기 변화 등 용융상의 문제를 발생시킬 소지가

있어 주의가 요구된다. 사용량이 많아지는 경우에는 유리 원료 중에 산화제를 사용하여야 할 때도 있다. 따라서, 사전에 이론적인 검토를 통하여 투입 가능한 양을 계산하여 투입량을 제한하여야 한다.

국내의 유리섬유 생산업체들은 fiber scrap에 대한 처리를 위해 다양한 방법을 개발하여 재활용함으로써 처리비용 절감과 함께 환경문제 해결의 이점을 얻고 있는데 fiber scrap은 제품의 종류에 따라 포함되어 있는 binder의 함량에 차이가 있으며, 원료로 재활용하기 위해 용융로에 투입할 경우, 용융성에 불리한 영향을 미칠 수 있기 때문에 적절한 처리방법의 선택이 필요하다.

각각의 처리방법에 대하여 원리를 설명하고 장단점들을 Table 3에 정리하였다.

a) Mechanical recycling

Scrap을 재활용하기 위하여 처리하는 방법으로 상당수의 유럽 유리섬유 생산업체들이 채택하고 있으며, scrap을 재활용하기 위해 요구되는 다른 방식의 설비에 비하여 비교적 적은 비용이 소요되는 장점을 갖고 있다.

Mechanical recycling은 발생하는 scrap을 기계적인 분쇄만을 거친 후 수분을 건조하고 원료로 투입하게 되므로 공정의 단순화가 가능하며, 고온에서의 열처리 공정이 필요한 oxymelting 및 thermo recycling에 비해 에너지 소모량이 적고 설치 및 운영상의 어려움이 적다.

한편, Mechanical recycling은 열처리에 의해 binder를 태워버리는 공정이 없기 때문에 유리 원료로서 용융로에 재투입이 가능한 scrap의 양이 제한될 수 있으므로 유리 장섬유나 binder의 함량이 비교적 적은 단섬유에만

응용될 수 있다.

b) Thermo recycling

유리 단섬유로 만들어진 제품중에는 binder의 함량이 10%이상 포함된 경우도 있으므로 기계적인 분쇄만을 거쳐 유리 원료로 재사용할 경우에는 투입량의 한계가 있게 된다. 따라서, 기계적인 분쇄공정 후에 미분상의 scrap을 고온에서 열처리하여 binder를 제거하여 투입량의 제한을 없앨 수 있다.

Thermo recycling은 mechanical recycling 공정중에 열처리 공정을 추가하여, scrap에 포함된 binder를 약 550~700°C에서 산화시켜 가스가 되도록 하는 방법으로 유리섬유의 binder 함량에 따른 scrap 사용량의 제한을 받지 않는다. 그러나, 열처리를 위해 다량의 에너지를 사용하고 열처리 및 배출가스 처리를 위한 추가설비가 필요하므로 설치비용이 증가하는 단점이 있다.

c) Oxymelter

Scrap에 포함된 binder를 고온에서 과량의 산소와 반응시켜 태워버린 후, cullet화 되어 나오는 유리를 원료로 재사용한다는 Isover Saint Gobain의 개념으로 thermo recycling 방식과 같이 재처리된 scrap의 용융로 투입량에 제약을 받지 않는다는 장점을 갖고 있다. 또한, oxymelter내에서 binder중의 carbon이 과량의 산소와 반응하면서 발생하는 반응열을 이용하므로 온도유지를 위한 추가적인 연료의 공급이 필요없다. 그러나, scrap 분쇄기, oxymelter, 배출가스 집진기등 고가의 부대설비들이 필요하므로 설치비용이 가장 많이 소요되고 산소 공급비용, 내화물의 정기적인 보수비용, 인건비 등 제품단가의 직접적인 상승요인이 된다는 단점이 있다.

설명한 바와 같이 유리섬유 생산시 발생하는 fiber scrap의 처리에는 여러 가지 방식이 있으나, 국내의 상당수의 업체들이 mechanical recycling 방식을 이용하고 있는 것으로 파악된다. 이것은 열처리공정의 생략으로 설비단가를 낮출 수 있으면서, 기계적인 분쇄에 의해 투입시 발생될 수 있는 용융상의 문제를 해결할 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

Mechanical recycling 방식을 이용하여 fiber scrap을 재

Table 3. Fiber Scrap 처리 방법별 특징

처리방법	장점	단점	비고
Scrap 상태로 용융로에 투입	설비 불필요	투입량 제한	
Mechanical recycling	저비용	고 binder 함량의 경우 투입량 제한	Zippe (독)
Thermo recycling	투입량 제한 없음	· 고비용 · 상업적인 설치 사례 없음	Zippe (독)
Cullet화	Oxymelt	투입량 제한 없음	고비용
	외부 위탁	처리 용이	cullet 가격 상승
가공제품 개발	부가가치 높임	· 사례 없음 · 시장성 불투명	



Table 4. 유리섬유 생산업체 재활용 현황

생산품목	업 체 명	년도
Glass Wool	· Osterreichische HIAG-Werke, Fischamend (Austria)	1983
	· Pfeleiderer Dammstofftechnik, Wesel (Germany)	1981
	· FGP, Thane (India)	1987
	· Binani, Bombay (India)	1995
	· Lipex, Novo Mesto (Slovenien)	1988
	· Izocam, Mersin (Turkey)	1992
Glass Fiber	· Bayer, Antwerpen (Belgium)	1984
	· Vertex, Litomysl (Czech Republic)	1996
	· Vertex, Hodonice (Czech Republic)	1996
	· Vetrotex, Herzogenrath (Germany)	1982
	· Schuller, Wertheim (Germany)	1981
	· Keumkang (Korea)	1997
	· PPG, Hoogezand (Netherlands)	1989
	· Lipex, Moskau (Russia)	1988
	· Taiwan Glass, Taipei (Taiwan)	1989
	· Schuller, Waterville (USA)	1986
	· Schuller, Etowah (USA)	1987
	· Schuller, Cleburn (USA)	1996

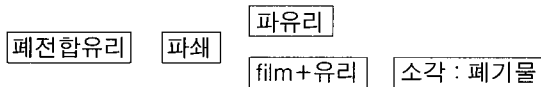


Fig. 1. 폐접합유리 처리과정.¹⁾

활용하는 주요 유리섬유 생산업체의 현황을 Table 4에 나타내었다.

2.3 자동차 안전유리

자동차 안전유리를 생산하는 업체에서 폐기물중 가장 큰 부분을 차지하고 있는 것은 폐접합유리로서, 자동차 windshield의 생산 공정 중에 발생되며, 유리와 PVB film의 분리가 용이하지 않으므로 처리에 많은 어려움이 있다. 자동차 제작업체에서는 수거되는 폐접합유리를 처리하기 위한 공정을 자체적으로 개발하여 운용중에 있는 것으로 알려져 있으며, 개략적인 처리 공정은 Fig. 1과 같다.

수집된 폐접합유리는 기계적인 파쇄를 거쳐 파유리와 일부 유리가 함께 붙어있는 film으로 분리되며, 열처리 공정이나 화학적인 공정을 거쳐 film은 제거되고, 파유리는 판유리나 병유리의 유리 용융용 cullet 으로 활용되고 있다. 일부 깨끗한 파유리는 glass bead 생산 업체에서 미분쇄된 뒤에 glass bead 로 만들어진다.

2.4 CRT 유리 제조 과정에서 발생하는 연마 sludge

CRT(Cathode Ray Tube) 유리 생산 회사에서는 모니터 및 텔레비전 CRT용 bulb 유리를 생산하고 있으며, panel과 funnel glass를 연마하는 과정에서 나오는 연마 sludge를 재활용하기 위해 다각도로 노력을 기울이고 있다.

a) Panel sludge ;

Monitor 앞면을 평활하게 연마하는 과정에서 나오는 panel sludge는 원심분리기에서 탈수 후 외부업체에 위탁하여 재생 벽돌 제조 등에 이용하고 있다. 최근에는 panel의 최종 연마재로 사용되는 CeO₂ 대신 alumina를 사용함으로써 sludge의 성분이 유리의 구성 성분과 동일하게 만들게 하려는 시도가 보고된 바 있다. 이렇게 만들어진 sludge는 유리의 원료로 소량씩 사용할 수 있게 된다.

b) Funnel sludge ;

Monitor 뒷면 유리인 funnel을 연마하는 과정에서 나오는 sludge는 다량의 Pb를 함유하고 있기 때문에 환경오염의 우려가 매우 크다. 또한 Pb를 함유한 만큼 비싼 재료가 될 수도 있다. 보통 funnel 유리는 diamond로 연마를 하기 때문에 다른 성분이 혼입되지 않는다. 따라서 funnel 유리를 녹이는 원료로 재활용이 가능하다. 재활용 방식은 sludge powder를 다른 원료와 함께 용융로에 바로 투입한 적도 있었으나 sludge가 포함된 batch를 feeding 할 때 원료가 sludge 미분 때문에 융착되는 문제가 발생하여 투입을 중지하였고, 그 대신 원심분리기에서 탈수 공정을 거친 sludge를 유리 용융로에서 녹여 funnel 유리 조성과 같은 cullet으로 만들어 원료 중 cullet의 일부를 대체하여 사용하는 방식으로 별다른 문제 없이 사용하고 있는 것으로 알려졌다.

3. 외부 폐기물 재활용

3.1 수쇄 고로 슬래к(quenched blast furnace slag)

제철소에서 철을 만든 뒤에는 용재(slag)가 많이 발생한다. 특히 고로(blast furnace)에서 철을 만든 뒤 급냉되어 나오는 slag를 특히 수쇄 고로슬래к(blast furnace

slag) 이라고 하는데 국내에서는 수년 전까지 폐기물로 취급되는 바람에 제대로 재활용되기 어렵다가 수년 전부터 부산물로 규정되면서 시멘트, 도로 포장재, 비료 등의 용도가 개발되어 예전에는 무료로 받던 것들이 이제는 제철소에 비싼 돈을 주면서 구입할 정도가 되었다. 이러한 고로슬랙은 구성 성분이 일반 소다석회 유리의 성분과 유사하고, 철의 제조 후 급냉된 상태이기 때문에 결정 상태가 아닌 glass phase이고, 환원성분인 sulfide를 다량 함유하고 있기 때문에 유리 원료로 사용하게 되면 유리 원료들의 용융성이 좋아지고, 유리 용융 시에 청징제로 사용되는 망초의 분해를 위해 사용되는 환원제를 대체하여 사용할 수 있기 때문에 외국에서는 이미 수십 년 전부터 판유리 및 병유리의 원료로 사용되어 왔다. 외국에서 대표적인 상품으로는 유럽의 Appleby Group의 'Calumite'와 이탈리아의 SIPI Srl사의 'Vitrife' 등이 오래전부터 사용되어 왔다. 요즘 국내의 몇몇 유리 업계에서도 국내에서 생산된 고로슬랙을 사용하고 있는 것으로 알려져 있다.

3.2 적니(red mud)

알루미늄 원광인 Gibbsite로부터 알루미늄을 정련하는 과정에서 다량의 sludge가 발생되게 되는데 이 성분의 50% 정도가 산화철(Fe₂O₃) 성분이고 나머지 성분들도 Al, Si, Ca, Mg, Na, K 등으로 이루어져 있기 때문에 유리의 원료로 사용 가능한 것으로 판단된다. 그러나 산화철의 함량이 50% 정도로 매우 높기 때문에 산화철을 사용하는 green 유리와 같은 color 유리의 생산에만 사용될 수 있다. 그러나 대부분의 유리 업계에서는 95% 이상의 고순도의 산화철만 사용하는 상황이므로 이러한 red mud을 사용하기 위해서는 weighing 설비나 산화철 순도면에서 특별한 품질 관리가 필요하다. 유리 외에 붉은 벽돌에도 사용 가능할 것으로 보이지만 red mud를

적절한 입도로 만들어야 하는 등의 설비가 갖추어져야 하는 문제점이 남아 있다.

4. 결 론

유리 생산 업체를 포함한 국내외 산업체들의 폐기물 처리에 대한 기본방향은 최대한 발생량을 감소시키면서, 발생된 폐기물은 발생 사업장내에서 처리(재활용, 재사용)하는 것을 전제로 진행되어야 하는데 만약 발생 사업장에서 재활용이 안 되는 경우에도 다른 산업체에서 재활용이 되도록 노력하여야 한다. 그러므로, 유리 회사들은 폐기물의 정확한 발생 현화를 파악하고 구체적인 대응방안을 마련함으로써 급속히 변화하는 환경 경영에 대처할 수 있는 능력을 배양해야 할 것이다.

참고 문헌

1. 자동차 재활용기술 workshop, 한국자동차공학회, 1997.
2. Glass wool scrap의 재활용 방안, 기연연보 98001, 한국유리 기술연구소
3. Glass Recycling Technology Symposium by Zippe (1996).

	<p style="text-align: center;">김 병 옥</p> <ul style="list-style-type: none"> · 1980년 서울대학교 무기재료공학과 학사 · 1982년 서울대학교 무기재료공학과 석사 · 1994년 서울대학교 무기재료공학과 박사 · 1982년 한국유리공업(주) 기술연구소 - 현재 수석연구원
--	---