

열가소성 수지를 이용한 유해 폐기물의 고형화에 관한 연구

Application of Thermoplastic to the Solidification of Hazardous Wastes

정준오* · 정 진**

목 차

I. 서 론

III. 결과 및 고찰

II. 실험재료 및 방법

IV. 결 론

요 약

유해 폐기물의 고형화는 폐기물을 고화제와 혼합하여 물리 화학적으로 안정화시켜 유해물질의 외부로의 이동을 감소시키는 방법으로 최근 유해폐기물의 고형화에 대한 관심은 날로 증가하고 있다. 본 연구에서는 열가소성 수지를 고화제로 이용하여 중금속 함유 폐기물과 혼합 용융하여 단일체로 고형화하고 그에 따른 밀도, 압축강도 등의 물리적 특성시험과 용출시험을 실시하여 열가소성 수지의 고화제로서의 이용가능성을 검토하였다.

조제시료와 제철분진을 폐기물시료로 하여 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS)과 혼합비율을 0~70%로하여 고형화 하였을때 고화체의 겉보기 밀도는 폐기물 시료의 혼합비율이 증가할 수록 점차 증가하였으며, 압축강도는 혼합후 시료와 합성수지의 특성에 따라 폐기물시료의 혼합비율이 증가할수록 다소 낮아지거나 큰변화를 보이지

* 환경공학과 조교수

** 환경공학과

않았으며 PS 고화체의 경우 가장 높은 강도를 보여 최고 80MPa 이상으로 콘크리트의 강도 20MPa을 훨씬 상회하였다. 입경 5mm 이하의 고화체를 대상으로 하는 용출시험은 폐기물 시료의 혼합비율이 증가함에 따라 중금속의 용출농도도 대체로 증가하였으나 카드뮴을 제외하고 납, 크롬, 구리는 모두 용출기준 농도보다 낮았다. 용출시험을 제작시편을 대상으로 할 경우 중금속의 용출농도는 현저히 낮아 질것으로 예상되어 열가소성수지의 고형화는 충분한 가능성이 있는 방법으로 판단된다.

I. 서 론

산업화에 따라 필연적으로 발생하는 유해 폐기물은 적절한 처리를 통하여 환경에 영향을 미치지 않도록 관리되어야 한다. 유해 폐기물의 처리는 매립, 소각, 혹은 기타 전처리 과정을 거쳐 최종적으로 매립 처분되고 있으나, 적절한 매립장 관리가 이루어 지지 않을 경우 유해 폐기물에 의한 토양, 지하수 오염가능성은 높아지게 된다. 유해 폐기물의 고형화는 유/무기 고화제(binder)와 폐기물을 혼합, 성형, 양생을 거쳐 단일체로 조성하여 유해물질의 독성을 감소시키고 이동을 최소화하는 방법으로 현재 유해폐기물의 처리방법으로서 가장 잘 입증된 처리방법(best demonstrated available technology)으로 인정받고 있다.(1)

고형화는 첨가되는 고화제에 따라 시멘트 고형화, 포졸란법, 열가소성 수지법, 유기중합체법, 유리화법 등으로 분류된다. 일반적으로 고형화는 포틀랜드 시멘트와 무기폐기물을 혼합, 양생하여 고형화하는 시멘트 고형화와 비산재, 슬래그, kiln dust 등 규소를 다량 함유하는 물질을 석회 수화반응으로 고형화하는 포졸란법이 보편적으로 사용되고 있다. 그러나 시멘트 고형화, 포졸란법은 고화제로 사용되는 시멘트, 석회의 가격이 비교적 저렴하고 처리과정이 간단하며, 수분을 다량 함유한 폐기물의 처리에 적합한 장점이 있는 반면, 유기화합물을 함유하는 경우 시멘트의 수화반응을 방해하고 오랜시간 후 내구성을 감소시켜 고화제와 폐기물의 혼합 고형화 처리에 제약이 따른다(2). 열가소성 수지를 이용한 고형화는 열가소성 유기고화제를 이용하여 주로 건조 폐기물과 혼합하여 고화제의 용융점까지 가열후 실온으로 냉각시켜 단일체로 고형화시키는 방법이다. 이 처리법은 수분을 다량 함유한 폐기물의 경우 건조과정을 거쳐야하며 고화제의 용융을 위한 열에너지의 공급이 필요하고 수지의 가격이 시멘트 기초법보다 비싸다는 단점이 있다. 그러나 용융된 고화제에 의하여 폐기물 입자를 개별적으로 캡슐화 시킴으로서 고화제와 폐기물간의 화학반응을 배제하여 다양한 형태의 폐기

물과 반응이 가능하고 고형화 기간이 상대적으로 짧으며 고화체의 부피, 질량이 상대적으로 낮아 고형화 후 취급이 용이한 장점이 있다.

현재 우리나라의 폐합성수지 발생량이 1993년에 170만톤이었으며, 1994년도 발생량은 197만톤으로 매년 약10%의 증가추세를 보이고 있고, 그에 따른 재활용율은 1993년 8.1%에서 1994년 10.2%로 증가하는 추세이나 회수되지 못한 대부분의 폐합성수지가 매립이나 소각등에 의하여 처리되고 있는점을 감안할 때 폐합성수지를 고화제로 활용할 경우 폐기물의 처리나 경제적인 측면에서 바람직 하다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 유해폐기물의 처리와 폐합성수지의 활용방안으로 열가소성 합성수지 중 국내 생산량이 많은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS)을 사용하여 유해폐기물과 혼합, 용융하여 고화체의 물리적 특성시험과 용출시험을 통하여 합성수지의 고화제로서의 적용 가능성을 모색하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 폐기물 시료와 합성수지의 선정

연구대상 시료는 유해 폐기물로 분류될 가능성이 큰 폐기물로 중금속 함량이 높아 용출시험시 용출경향이 뚜렷한 폐기물로 중금속산화물과 수산화물의 시료를 선정하였다. 용출특성 파악을 위한 중금속 분석항목은 납, 카드뮴, 크롬과 구리이다. 중금속 산화물시료는 H철강의 전기 집진기에서 포집된 제철분진이며 중금속 수산화물시료는 S전자의 전자기판의 etching 공정에서 발생한 폐산을 중화, 건조시킨 폐기물에 중금속을 첨가하여 실험조건에 따른 용출특성이 뚜렷하도록 하였다. 중금속 수산화물 시료의 조제는 용출시험 기준치의 약 600배 농도가 되도록 각 중금속을 취하여 폐기물 공정시험법의 표준액 제조법에 따라 (1+1)질산용액으로 용해시킨후 1N Ca(OH)₂로 pH 10이 되도록 조절하여 수산화물로 침전물을 형성시켰다. 이 침전물을 폐기물과 균일하게 혼합후 건조시켜 0.85mm 표준체에 거른후 분석시료로 사용하였다.

합성수지는 생산량과 함께 폐기물 발생이 증가추세에 있는 열가소성수지로 HDPE, PP, PS를 선정하여 생산제품의 원료가 되는 bead를 사용하였다. 이는 폐합성수지를 이용할 경우 세척, 불순물 제거, 파쇄 등의 전처리가 필요하고 제품의 용도에 따라 첨가되는 가소제,

안료, 기타 첨가제를 포함하고 있어 실험의 편의와 균일성의 확보를 위함이었다.

2. 실험방법

본 연구에서는 폐기물 시료와 합성수지의 고화체에 대한 적절한 혼합비를 도출하고, 고형화의 효과를 검토하기 위하여 고화체의 겉보기 밀도, 압축강도, 용출시험을 통한 고화체의 물리 화학적 특성시험을 실시하였다.

시편의 제작은 물리적 특성 시험(밀도, 압축강도 등)을 위한 원통형 시편과 용출시험을 위한 pellet으로 하였다. 시편은 먼저 일정질량의 합성수지를 가열 용기에 넣고 합성수지에 따라 가열판에서 190~230℃로 용융시킨후 폐기물 시료를 질량비로 20, 30, 40, 50, 60, 70%가 되도록 첨가하여 균일하게 혼합한다. 혼합물은 시편 제작용 몰드에 옮겨 50kg/cm²로 가압하여 시편내부의 공극을 줄인후 냉각시켜 제작하여 직경 4cm, 길이 8-12cm로 하였다. 용출시험용 pellet은 물리적 특성시험의 시편과 같은 방법으로 혼합하여 바닥이 4mm 구경으로 뚫린 몰드에 옮겨 압출, 냉각시킨후 절단하여 폐기물 용출시험법의 시료 규격인 5mm이하가 되도록 제조하였다.

고화체로 제작된 시편의 밀도는 질량과 부피를 측정하여 g/cm³로 나타냈고, 압축강도는 폴리머 시멘트 모르타르의 강도 시험 방법(KS F2477)(3)에 준하여 만능재료시험기(MTS 810, Material Test System)를 사용하여 일축압축 강도를 측정하였다. 용출특성은 폐기물 용출시험법(4)에 따라 염산 용액을 사용하여 용출용매의 pH를 6으로하여 항온 진탕기(SI 900R, Jeo Tech)에서 200rpm으로 6시간 용출하여 여과한후 항목별 시험방법에 따라 원자흡광광도계(Z-6100, HITACHI)로 농도를 분석하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 폐기물 시료의 물리 화학적 특성

각 시료의 분석대상 중금속의 총량과 pH, 고형물 함량을 표 1에 나타내었다. 중금속 함량은 건조 시료 1kg당 질량(mg)으로 표현하고 pH의 측정은 폐기물 공정시험법을 따랐다. 폐기물 시료의 총량분석은 U.S. EPA 총량분석법의 Method 3050(5)에 의하여 분석하였다. 조제시료의 경우 표 1에 나

타난 바와 같이 카드뮴을 제외한 납, 크롬, 구리가 주입량 보다 각각 2120.0, 1053.3, 1995.3 mg/kg 으로 다소 높은 양을 나타내었는데 이는 폐산 슬러지 자체에 존재하는 중금속 때문인 것으로 판단된다. 제철분진의 경우는 특히 납의 함량이 21742.2 mg/kg으로 극히 높는데 이는 폐철을 원료로 이용하는 관계로 폐철중 용접, 납땀이나 도금 처리한 불순물이 다량 포함된 것으로 보인다. 각 폐기물 시료의 pH는 7.02, 7.89로 모두 중성에 가까우며 고형물의 함량이 96%이상으로 건조시료라고 볼수 있다.

Table 1. Heavy Metal Content and Other Physical and Chemical Properties of Samples.

Analysis Sample	Pb(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Cr(mg/kg)	Cu(mg/kg)	pH*	% Solid
Synthetic	2120.0	160.0	1053.3	1995.3	7.02	96.28
Refinery	21742.2	148.7	2053.3	3372.2	7.89	96.88

*폐기물 공정시험법에 의함.

2. 합성수지 고화체의 겉보기 밀도

고화체의 겉보기 밀도는 질량과 부피의 비율로 비중과 수분 함유율 측정과 함께 물질의 다공성을 측정하고 고화체의 최종처분에 대하여 요구되어지는 공간을 결정하기위한 자료로 이용된다. 폐기물 시료의 합성수지와와의 혼합비 조절에 따른 겉보기 밀도의 변화를 그림 1에 나타냈다. 그림에 나타난 바와 같이 조제시료와 제철분진 모두 시료의 혼합비가 증가함에 따라 겉보기 밀도가 증가하였다. 이는 폐기물시료의 밀도가 합성수지보다 높아 폐기물시료의 혼합량이 증가할수록 혼합체의 밀도가 증가하기 때문이다. 이러한 증가는 대부분 금속산화물로 구성된 제철분진의 경우 더욱 뚜렷하여 조제시료보다 고화체의 밀도가 더욱 높았다. 또한 겉보기 밀도의 혼합비에 따른 증가는 두폐기물시료 모두 HDPE, PS와 혼합할 경우 대략 선형의 증가를 보이나 PP는 지수적 증가를 나타냈다. 이는 합성수지의 용융시 휘발에 의한 질량의 감소로 인하여 실제로 비휘발성인 폐기물의 혼합율은 증가하므로 상대적으로 시료의 혼합비율이 증가할수록 합성수지의 비율이 낮아 휘발손실이 많은 PP의 경우 그 영향이 뚜렷하게 나타난 것으로 사료된다.

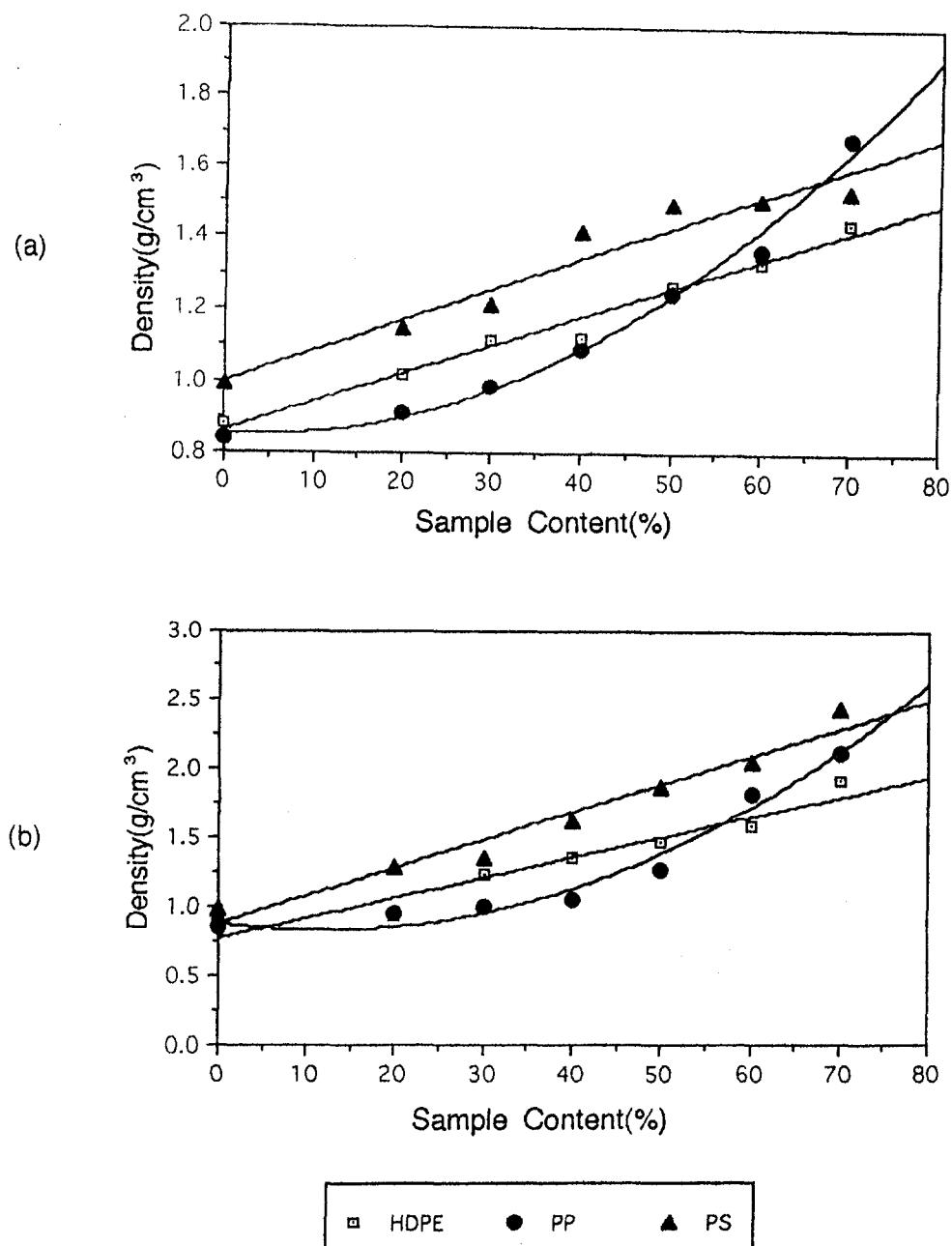


Figure 1. Density of Sample/Plastic Cylinders.

(a) Synthetic Sample, (b) Refinery ESP Ash Sample.

3. 일축 압축강도 시험

고화체는 매립 혹은 다른 용도로 활용시 장시간 높은 압력을 받을때 고화체가 파괴되어 유해 물질이 외부로 노출되지 않도록 적절한 강도를 가져야 한다. 따라서 일축 압축강도는 축방향 부하에 대응한 재료의 강도를 측정하는 것으로 본 연구에서는 각각의 합성수지와 폐기물 시료의 혼합비율에 따른 압축강도를 측정하여 고화체의 고형화 효과를 평가하였다.

폐기물시료의 혼합비에 따른 압축강도는 그림 2에 나타난 바와 같이 그 경향이 다소 파동적(fluctuating)으로 변화하는데 이는 시편제작시 시편내에 존재하는 조절 불가능한(uncontrollable) 미세공극이 압축강도에 영향을 미친 것으로 사료된다. 그러나 대체로 그 변화 경향은 조제시료와 PS를 혼합한 경우 시료 혼합율이 증가함에 따라 압축강도가 감소하는 경향을 제외하고 HDPE, PP 고화체 모두 혼합율과 관계없이 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. 또한 두폐기물시료 모두 PS와 혼합할 때 가장 높은 압축강도를 나타내 제철분진의 경우 80MPa이상이었고 HDPE, PP는 시료조성, 시료 혼합율과 관계없이 약 20MPa의 압축강도를 보였다. 이러한 강도는 일반적으로 콘크리트의 압축강도 20MPa(6)과 비교할 때 충분한 압축강도임을 알수 있다.

4. 고화체의 용출특성

유해 폐기물의 고형화는 고화체에 의한 유해물질의 고정으로 외부여건(용매와의 접촉, 온도, 압력의 변화)에 의하여 물질의 누출을 최소화함이 목적이므로 고형화의 적절성 판정은 유해물질의 용매에 대한 용해정도가 가장 중요한 기준이 된다. 이에따라 유해물질의 이동성 판정 시험법인 폐기물 용출시험법에 따라 고화체의 입경을 5mm이하로 하여 용출시험을 행하였다.

표 2는 폐기물 시료의 혼합비에 따른 분석항목별 용출시험 결과이다. 표에서 보는바와 같이 조제시료 제철분진 모두 모든 항목별 분석에서 대체로 시료 혼합비율이 증가함에 따라 용출농도가 증가하였는데 이는 단순 폐기물 시료의 증가와 혼합율의 증가에 따라 상대적으로 고화체 비율이 감소하여 폐기물 입자의 캡슐화 정도가 낮아진 것에 기인하는 것으로 사료된다. 조제시료의 경우 항목별로는 구리의 용출이 합성수지의 종류와 관계없이 가장 높았으며 납은 거의 용출되지 않아 폐기물 시료의 높은 함량(표 1 참조)을 고려할 때 고형화 효과가 매우 우수한 것으로 판단된다. 고화체의 종류에 따른 용출농도의 비교는 대체적으로 PS가 용출이 낮고 고화체의 압축강도(그림 2 참조)와 밀접한 관계가 있음을 보였다. 제철분진의 경우 항목별 용출농도가 대체로 조제시료보다 높게 나타났는데 총량 분석에서 보는바와 같이 중금속함량이 조제시료보다 많아 시료의 특성에 따른 고형화 효과의 차이로

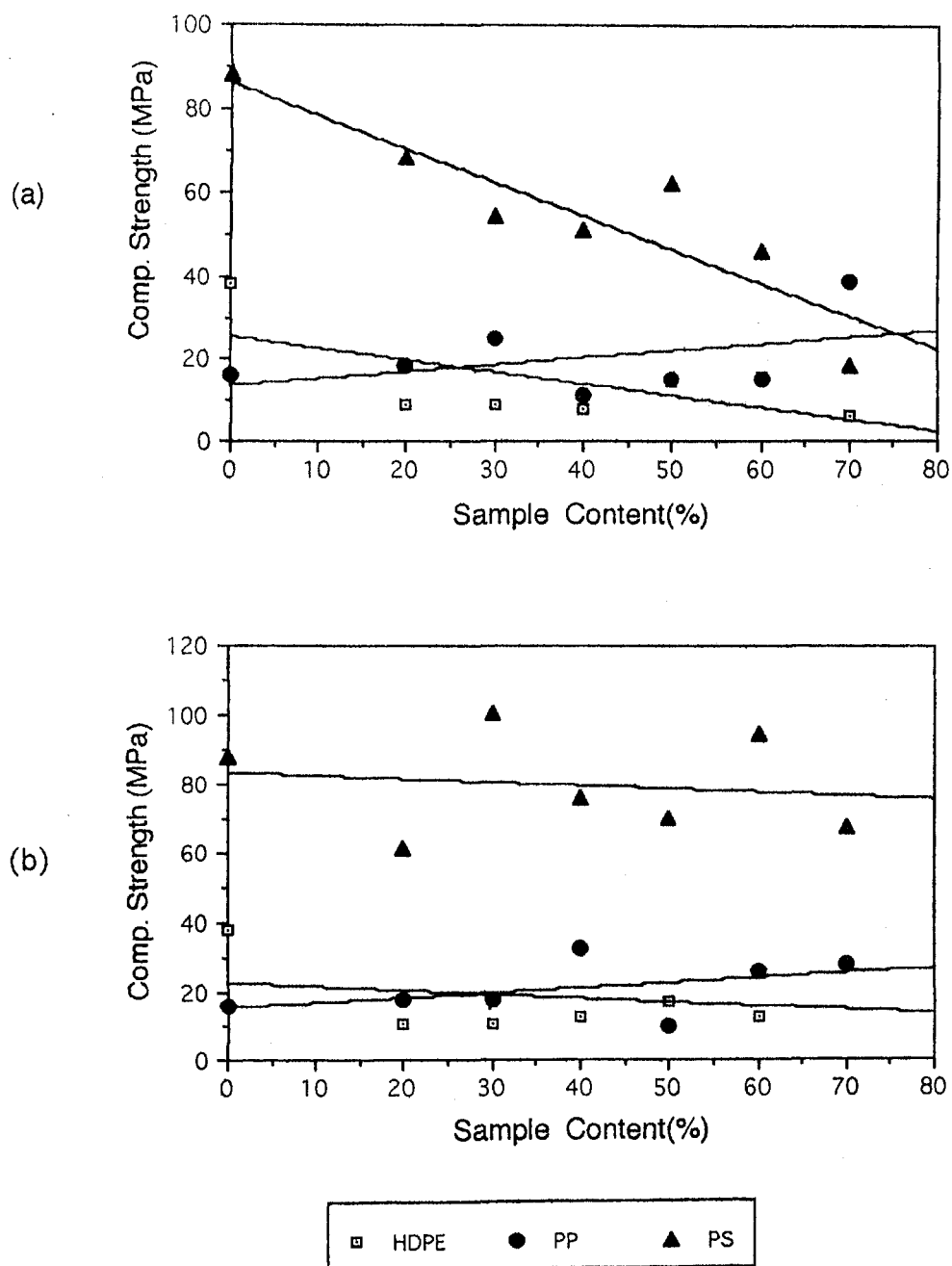


Figure 2. Compressive Strength of Sample/Plastic Cylinders.

(a) Synthetic Sample, (b) Refinery ESP Ash Sample

표현하기는 곤란할것으로 판단된다. 항목별 용출허용 농도가 납, 카드뮴, 크롬, 구리가 각각 3.0, 0.1, 1.5, 3.0mg/l인 것을 고려할 때 HDPE, PP, PS는 조제시료, 제철분진 모두 납, 크롬, 구리에 대하여는 폐기물 시료의 혼합율과 관계없이 고형화 효과가 뛰어나나 조제시료에서 카드뮴은 HDPE를 고화제로 사용할 경우 폐기물 시료 50%이상, PP는 60%이상에서 용출허용농도를 초과했으며 제철분진은 모든 고화제에서 대부분 용출기준을 초과하여 고형화 효과가 낮음을 보였다. 그러나 유해물질의 용출은 시료의 입경(표면적)과 밀접한 관계가 있어 사용한 시료의 입경(0.85mm이하)을 고려할 때 매우 가혹한 조건에서 용출이 이루어 졌으며 또한 폐기물 용출시험법에 맞추기 위하여 고화체의 입경을 5mm이하로 조절하였으나 고화체를 제작하고 다시 분쇄하여 매립 또는 기타 용도로 사용하는 경우가 실제 존재하지 않으므로(고형화의 취지에 부합하지 않음) 고형화 시편을 이용하여 용출할 경우 용출농도는 현저히 낮아 질것으로 보인다.

Table 2. Leaching Characteristic of Heavy Metals for Synthetic & Refinery Samples.

중 금 속			Pb(mg/ℓ)	Cd(mg/ℓ)	Cr(mg/ℓ)	Cu(mg/ℓ)
시료 혼합비율(%)						
HDPE	조 제 시 료	20	N.D*	N.D	N.D	0.18
		30	N.D	0.02	N.D	0.47
		40	N.D	N.D	N.D	0.53
		50	0.02	0.31	0.02	1.93
		60	0.02	0.34	0.32	3.09
		70	N.D	0.27	0.44	2.97
PP		20	N.D	N.D	N.D	0.19
		30	N.D	N.D	0.04	0.28
		40	N.D	N.D	N.D	0.12
		50	N.D	0.02	0.08	0.61
		60	N.D	0.21	0.48	2.35
		70	N.D	0.09	1.13	2.39
PS		20	N.D	N.D	N.D	0.11
		30	N.D	N.D	0.05	0.16
		40	0.09	N.D	N.D	0.13
		50	N.D	N.D	0.31	0.26
		60	N.D	N.D	1.05	0.81
		70	N.D	N.D	1.00	0.51

HDPE	제 철 분 진	20	0.36	0.18	0.03	0.14
		30	0.97	0.57	0.02	0.10
		40	0.11	0.36	0.03	0.07
		50	0.52	0.68	0.03	0.11
		60	0.73	1.28	0.03	0.14
		70	0.62	1.74	0.03	0.10
PP		20	0.26	0.10	N.D	0.07
		30	0.17	0.13	N.D	0.05
		40	0.06	0.62	N.D	0.06
		50	N.D	0.33	N.D	0.03
		60	0.64	0.53	N.D	0.10
		70	0.41	0.55	0.02	0.06
PS		20	N.D	0.03	N.D	0.02
		30	N.D	0.30	N.D	0.02
		40	N.D	0.18	N.D	0.01
		50	N.D	0.37	N.D	0.04
		60	0.41	0.63	0.03	0.05
		70	0.64	1.61	0.04	0.10

*N.D: Not Detected

V. 결 론

본 연구에서 나타난 결과를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성수지 고화체의 겉보기 밀도는 폐기물 시료의 혼합비율이 증가할 수록 점차 증가하는 경향을 나타내며, 폐기물 시료의 특성에 따라 밀도의 증가율도 변화하였다.
2. 고화체의 일축 압축강도는 합성수지 자체의 압축강도보다는 다소 낮은 값을 보이나, 대체로 폐기물 시료의 혼합비가 증가되어도 압축강도의 변화는 크지 않음을 알 수 있고, 폐기물 시료와 합성수지 고화체에 대하여 PS이 가장 높은 압축강도를 나타냈다.
3. 폐기물 시료와 합성수지의 고화체에 대한 용출시험결과 폐기물 시료의 혼합비율이 증가함에 따라 중금속의 용출농도는 대체로 증가하였으나 카드뮴을 제외하고 납, 크롬, 구리는 용출기준 농도보

다 낮았다.

4. 고화제의 종류에 따른 용출농도의 비교는 대체적으로 PS가 용출이 낮아 HDPE, PP보다 고형화 효과가 높았다.

참고문헌

1. Means, J. , Smith, L. , Nehring, K. , Brauning, S. , Gavaskar, A. , and Sass, B. , 1995, The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials, Lewis Publishers.
2. U.S. Environmental Protection Agency, 1989, "Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes : Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening, and Field Activities," EPA/625/6-89/022.
3. 국립기술품질원, 1997, "폴리머 시멘트 모르타르의 강도시험방법," F2477.
4. 환경부, 1996, "수질오염, 폐기물, 토양오염 공정시험법," 환경부 고시 제96-32호.
5. EPA Method 3050, 1986, "Acid Digestion of Sediments, Sludge, and Soils," Chapter 3, Part I, Test Methods for Evaluating Solid Waste, EPA.
6. 정정조, 박상숙, 김환기, 1996, "소각재를 충전한 재생플라스틱의 재료특성에 관한 연구," 한국폐기물 학회지, Vol. 13, No. 2, pp. 247~255.