

산업폐수슬러지를 이용한 경량골재개발에 관한 연구

고영민 · 신학기 · 우희철 · 최재욱 · 이내우

부경대학교 안전공학과 · 경남정보대학 공업화학과

1. 서론

산업현장에서 발생하는 폐수에는 여러가지 종류가 있고, 그 중에서 브라운관 및 반도체, 반도체웨이퍼, LSD계통의 회사에서는 폐수를 처리한 후에 물과 슬러지로 분리해왔다. 여기서 발생한 슬러지는 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 등이 다량으로 함유되어 있어 환경오염의 원인이 되고 인체에도 유해하다.

천연 점토의 주성분과 브라운공장에서 배출되는 슬러지를 1000°C 에서 소결한 후의 조성과 비교하면 약간의 차이가 있지만 SiO_2 함량은 비슷하다. 이와 같은 슬러지에 부족한 성분을 첨가하여 1100°C 이상의 고온으로 소성하면 경량골재의 제조가 가능하다. 여기에 인산을 세정제로 사용하는 반도체, 반도체웨이퍼, LCD에서 배출되는 슬러지도 고온으로 가열하면 아파타이트구조의 결정이 석출되므로 경량골재로 이용이 가능하다.

우리나라에서는 1971년에 구조용 경량골재에 대한 규격(KSF 2534)을 제정했고 1997년에는 국립기술품질원 제 97-74호로 개정됐고, 현재 탄광폐석, 부석, 플라이애쉬, 점토 및 광석, 석탄, 폐석 및 주물사, 석분슬러지, 정수장슬러지, 폐열경화성수지, 소다석회와 폐유리를 이용한 경량골재의 개발이 시도되고 있는 상태이다. 국내에서는 경량골재시장이 제대로 형성되어 있지 않고, 대부분 발포시멘트정도로서 사용되며, 꼭 필요한 부분에서는 수입하여 사용하고 있다.

본 연구는 산업폐기물로서 배출되고 있는 슬러지의 처리방법이 현재의 비효율적인 매립방법에서 자원재활용과 환경친화적인 방법으로 전환됨으로서 독립적으로 배출되는 슬러지의 동시처리가 가능하고 외화절약 및 자원관리에 기여하고자 함에 있다.

2. 실험 방법

2.1 경량골재의 제조

본 연구의 대상으로 한 사업장은 주로 구미나 창원지역에 있는 L전자, O전자, D통신 등에서 배출하는 무기성 슬러지를 이용하여 실험실에서 생산하였다. 사용된 슬러지는 전자기판이나 브라운관의 세척시 발생하는 물질을 산과 알카리로 중화시켜 경량골재에

필요한 슬릿지로 사용한다. 본 실험에서는 슬릿지시료를 고로에서 승온시켜 1050℃에서 3시간동안 소성시키고 3시간동안 냉각했다.

2.2 특성 분석

입자의 결정구조에 대한 특성을 조사하기 위해 XRD, XRF, SEM을 사용하여 해석하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 업체별 슬릿지의 성분분석

여러가지 사업장에서 배출되는 슬릿지의 성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 , Fe_2O_3 , K_2O 등이 함유되어있는 것으로 밝혀졌다(표 1참조). 그러나 각 업체에서 발생하는 슬릿지는 그 구성성분에서 조금씩 차이를 나타내고 있다. 전자부품업체에서 발생하는 슬릿지에는 CaO 와 P_2O_5 가 다량 함유되어 있고 SiO_2 와 Al_2O_3 는 미량이 함유되어있고 용제보조제로 사용되는 K_2O 는 함유되어 있지 않다. 브라운관유리를 제조하는 업체의 슬릿지는 SiO 와 Al_2O_3 가 다량 함유되어 있고 CaO 와 K_2O 는 미량 포함되어 있으며 인산과 질산은 포함되어 있지 않았다. 철강제조업체의 슬릿지는 CaO 와 Fe_2O_3 가 대부분이고 SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O 는 미량이 포함되어 있었다. 제지업체의 슬릿지는 가연성물질과 CaO 가 대부분이었고 나머지 성분은 미량이었다.

3.2 경량골계의 제조

원료의 조합비율에 따라 특성을 비교(표 2참조)하였고, 이 실험은 1050℃까지 승온하여 3시간동안 소성하여 냉각이 3시간동안 행해졌다. 먼저 점토가 미포함된 경우에는 건조강도가 약하고 흡수율이 크며 유리화되는 특징을 보였다. 그리고 유약이 미포함된 경우에는 용제부족으로 소결되어 미반응했으며 흡수율도 크다. 철강이 미포함된 경우는 제지중의 CaO 로 인해 흡수율이 크고 적색을 띄었으며 제지가 미포함된 경우에는 철강중에 Fe 로 인하여 비중이 크다.

3.3 XRD 분석결과

XRD를 이용하여 분석한 X선회절도를 보고 아파타이트($10\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)와 유사한 피크치를 가지는 특성을 확인하였다. 어떤 경우에는 아파타이트구조와 약간 다른 결과도 발견할 수 있는데 그 이유는 브라운관 유리를 세척할 때 H_3PO_4 와 HNO_3 로 2차세척을 하지 않았기 때문으로 사료된다.

3.4 XRF 분석결과

실험실에서 제조된 샘플A와 샘플B를 1100°C에서 XRF로 원소분석한 결과 그 함유량이 SiO₂, CaO, Al₂O₃, P₂O₅, F 순으로 많았다. 그러므로 경량골재 제조에 필요한 Ca와 P가 다량 포함되어있으므로 경량골재를 제조하는데 활용할 수 있다는 의미하고 있다.

3.5 SEM 측정결과

실험실에서 제조된 경량골재를 SEM으로 촬영한 결과에 의하면 고유의 경량골재의 구조와 비교하였을 때 거의 유사성을 가지다는 것을 파악할 수 있다.

4. 결 론

이상과 같이 경량골재의 제조공정에 적합한 공정혼합비율(wt%)은 점토(10), 유약(10), 유리(30), 웨이퍼(9), LCD(10), 반도체(10), 제지(10), 철강(10), 알루미늄(1)로 하여 성형, 건조, 소성을 거쳐 제조하는 것이다. 이렇게 제조된 경량골재를 통해 기대되는 효과는 아래와 두가지로 나누어 생각할 수 있다.

1) 환경적인 효과

- (1) 슬릿지의 처리방법이 비효율적 매립방법에서 자원재활용과 환경 친화적인 방법으로 전환이 가능하다.
- (2) 각종 사업장에서 배출되는 슬릿지의 선별처리가 가능하고, 외화질감 및 경량골재의 활용도에 기여한다.

2) 경제적인 효과

매년 슬릿지의 매립경비가 200억원 (6~7만원/톤)이 소요되고, 화산석의 수입경비는 400억원이다. 이 경비를 슬릿지를 통한 경량골재의 제조로 매립경비와 외화질감을 유도할 수 있다. 그리고 타사의 경량골재에 비해 가격이 저렴하므로 이용가치가 높다.

5.참고문헌

- 1) Suguru Suzuki, Toshifumi Fuzita, Toru Maruyama & Minoru Takahashi. Cation-Exchange Characteristics of Sintered Hydroxyapatite in the Strongly Acidic Region, J. of Am. Ceramic Science, 76(6), 1638-40, 1994.
- 2) G. Willman, Material Properties of Hydroxylapatite Ceramics, Interceramic, 42(4), 206-208, 1993.
- 3) H. Hayashi, H. Kanai, Y. Matsumura, S. Sugiyama & J. B. Moffat, Oxidation

- Processes on Stoichiometric and Nonstoichiometric Hydroxyapatites, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, 673-681, 1997.
- 4) P. Zhou, M. Hosonuma, T. Kobayashi, H. Mitsui, M. Akao & H. Aoki, Bone Ingrowth into Micropores of Hydroxyapatite Coated Titanium Plates, *Surface Engineering*, 13(4), 320-322, 1997.
 - 5) C. Jana & W. Holand, Formation and Properties of a New Apatite-Containing Glass Ceramic, *Silicate Industries*, 11-12, 215-218, 1991.
 - 6) Takashi Suzuki & Kouju Sugiyama, Application of Structure Modified HAp to Disinfectant, *Shigen to Sozai*, 111, 581-586, 1995.
 - 7) Makio Kinoshita, Mayumi Kimura, Mamoru Aizawa, Kiyoshi Itatani & Akira Kishioka, Fabrication of Porous-Apatite Ceramics from Fibrous Carbonate-Containing Hydroxyapatite, *Inorganic Materials*, 1(253), 9-13, 1994.
 - 8) 오영제, 정형진, 장감용, 수산화아파타이트의 물성 및 제조, *요업기술*, 10(5), 428-436, 1995.
 - 9) 강전택, 정기호, Apatite를 이용한 중금속 제거, *한국환경과학회지*, 9(4), 325-330(2000)
 - 10) 김종혁, XRD, 한국화학공학회 촉매부문위원회 촉매 기술연구센터(2000년도 동계 촉매강좌), 185-205(2000)
 - 11) 이정용, TEM/SEM, 한국화학공학회 촉매부문위원회 촉매기술연구센터 (2000년도 동계촉매강좌), 243-294(2000)

표1 업체별 슬러지의 성분비교 (1000℃, wt%)

원료 성분	진자부품			브라운관 유리		철강		제지	도자기류	성분의 역할													
	업체 (1)	업체 (2)	업체 (3)	업체 (1)	업체 (2)	업체 (1)	업체 (2)																
SiO ₂	2.3	2.4	4.7	46.8	45.2	1.0	3.6	8.4	참석	·경량골체의 몸체역활 ·유리질 형성, 흡수율 감소													
Al ₂ O ₃	0.8	-	8.2	21.3	14.4	0.3	0.2	4.2		참석	·환경 친화성 apatite 구조형성 ·F,Cl을 결정구조내에 고정 ·용제												
CaO	60.2	46.4	45.3	3.2	2.9	10.6	34.5	25.6			참석	·CaO와 중금속을 Ferrite화 ·고온에서 발포형성 ·용제 보조제											
P ₂ O ₅	32.2	37.5	35.8	-	-	1.5	-	1.5				참석											
Na ₂ O	-	-	0.8	-	-	0.2	2.6	0.3					참석										
K ₂ O	-	-	-	2.8	3.1	-	-	-						참석									
Fe ₂ O ₃	-	12.0	1.8	15.9	13.7	60.7	50.8	1.9							참석								
MgO	3.6	-	0.6	2.0	4.1	0.6	0.9	9.4								참석							
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	8.2	-									참석						
ZnO	-	-	-	-	-	3.8	-	-										참석					
BaO	-	-	-	7.7	-	-	-	-											참석				
TiO ₂	-	-	-	-	3.6	-	-	-												참석			
CeO ₂	-	2.6	-	-	-	-	-	-													참석		
가연성 물질	-	-	-	-	-	-	-	-														참석	· Ash로 기공형성
배출량 (톤/월)	400	2400	3000	1500	1000	800	1000	20,000															300

표2. 원료 조합 비율에 따른 특성비교

	조성	비 중	흡수 율	첨가성분 차이	비고
1	유약: 전자: 유리:철강:계지:A1 10 39 30 10 10 1	1.3	10%	점토 미포함	건조 강도 약함 흡수율 크다 (apatite 결정)
2	유약: 전자: 유리:철강:계지:A1 10 29 40 10 10 1	1.4	5%		건조강도 약함
3	유약: 전자: 유리:철강:계지:A1 20 29 30 10 10 1	1.6	0%		유리화
4	점토: 전자: 유리:철강:계지:A1 10 39 30 10 10 1	1.3	12%	유약 미포함	소결 미반응 (용계 부족) 흡수율이 크다.
5	점토: 전자: 유리:철강:계지:A1 10 29 40 10 10 1	1.4	8%		소결 미반응 (용계 부족)
6	점토: 유약:전자: 유리:철강:계지:A1 10 10 29 30 10 10 1	1.4	3%	이상적 조성	Apatite 결정
7	점토: 유약:전자: 유리:철강:계지:A1 10 10 39 20 10 10 1	1.4	3%		
8	점토: 유약:전자: 유리:철강:계지:A1 10 10 19 40 10 10 1	1.5	4%		
9	점토: 유약:전자: 유리:계지:A1 10 10 29 30 20 1	1.5	8%	철강 미포함	흡수율이 크다 (계지중의 CaO) 적색
10	점토: 유약:전자: 유리:철강:A1 10 10 29 30 20 1	1.7	5%	계지 미포함	철강중의 Fe로 인 하여 비중이 크다 자성(검정)