

FRP폐기물 재활용을 위한 미생물 담체 제조 기술 개발

김용섭^{†*}

홍익대학교 조선공학과^{*}

A Manufacturing Technology Development of Microbe Carrier

Yong-Seop Kim^{†*}

Dept. of Naval Architecture & Ocean Engineering, Hong-ik Univ.^{*}

Abstract

The purpose of this paper is to obtain the data for manufacturing of microbe carriers as a method of FRP waste recycling technology. Since FRP waste is polymer, the experiment of the thermogravimetry analyzing was carried out to find thermal behavior. After that, microbe carriers were prepared from waste FRP powder, which had been decomposed, milled, and mixed with clay as a binder and CaCO₃ as a flux and a foaming agent, respectively. Finally it was made by firing of the sample up to 1,050°C. It was investigated how the variation of the additives and firing temperature effect apparent density, water absorption and micro structure.

※Key words: FRP waste recycle(FRP 폐기물 재생), Microbe carrier(미생물 담체), Firing

1. 서론

FRP는 그 재료의 물리적 화학적 특성 때문에 1970년대 중반부터 소형어선 건조에 많이 활용되어 왔다. 최근 인접국과의 어업협정 체결에 의한 어선의 감척, 잡는 어업에서 기르는 어업으로의 어업형태의 변화 그리고 선박의 노후 등으로 인하여 폐선대상 선박이 급증하고 있다. 그러나 열경화성 수지인 FRP로 제조되어 있어서 기존과 같은

소각에 의한 폐선처리는 소각처리의 장점임 감량 효과가 매우 낮다.

따라서 소각 후 매립에 소요되는 비용이 많이 발생하고 기존과 같은 소각 처리 시 처리업체는 경제성이 없으므로 처리를 기피하게 된다. 이로 인해 방치되고 있는 항구내의 선박 때문에 일어나는 환경오염 및 안전사고로 발생하는 손실이 점차 증가하고 있어서 이에 대한 대책이 절실하다.

FRP폐선 처리를 활발하게 하기 위해서는 폐기물 재활용에 대한 경제성이 먼저 확보되어야 하는데 이에 대한 주요 연구동향을 살펴보면 다음과 같다. FRP 폐기물을 적절한 크기로 파쇄한 다음 폴리머 시멘트 몰타로 재활용하는 방법(김용섭

접수일: 2003년 12월 23일, 승인일: 2004년 1월 11일

†주저자, E-mail: yoskim@hongik.ac.kr

Tel: 041-860-2546

2002), (김용섭 2003) 폐FRP를 열분해 하여 첨가제를 넣고 성형한 다음 소성시켜 경량골재로 재활용하는 방법(김용섭/심수만 2003) 등이 있다. 한편, FRP폐기물을 폐수처리용 미생물 담체 제조에 사용하기 위한 시도는 아직 조사되지 않았지만 Kawase(1989) 등은 세라믹스를 이용하고 Johns(1986) 등은 무기입자를 이용하여 표면적이거나 표면조도를 크게하는 방법을 이용하여 미생물 담체를 제조하는 연구를 하였다. 이들이 사용한 재료들은 FRP의 주원료인 유리섬유와 화학적 조성이 유사하므로 이 연구 결과로부터 FRP 폐기물을 이용한 미생물 담체 제조가 가능한 것으로 볼 수 있다. 이렇게 세라믹으로 제조된 미생물 담체의 물리적, 화학적 특성은 실험 결과 우수한 것으로 나타났다(이태경 등 2002).

본 연구에서는 FRP폐선 처리장에서 수거한 폐기물을 10mm~20mm 크기로 파쇄한 다음 열분해하여 분쇄한 후 정도와 CaCO_3 등을 첨가하여 미생물 담체 시편을 성형하고 로터리 킬른 노속에 넣어 소성하여 만든 시편에 대하여 소성온도와 CaCO_3 첨가율 변화가 기공형성과 함수율 등과 같은 담체 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이 결과로부터 FRP 폐기물을 재활용하여 부가가치가 높은 생산품을 개발하여 폐선 처리를 활성화시키기 위한 가능성을 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

FRP폐기물 시료를 사용하여 미생물 담체 시편을 제작하는 공정은 Fig. 1과 같이 폐선처리장에서 가져온 FRP판을 적절한 크기로 파쇄한 다음 이를 로터리 킬른에 넣어 5000C~6000C에서 열분해하여 수지 성분을 먼저 제거한다. 수지 성분이 제거되고 노에서 배출된 FRP폐기물은 약간의 차아(char)가 함유된 유리섬유가 대부분인데 성형을 용이하게 하기 위하여 분쇄한 다음 결합제로 점도를 혼합하고, 기공률을 높이기 위하여 탄산칼슘 등 첨가제를 섞은 후 구형으로 성형하여 건조시킨다. 건조된 시편을 다시 로터리 킬른에 넣어 1,1000C 정도에서 소성하여 완성한다.

시편 제작에 앞서 미리 열중량계를 사용하여 시

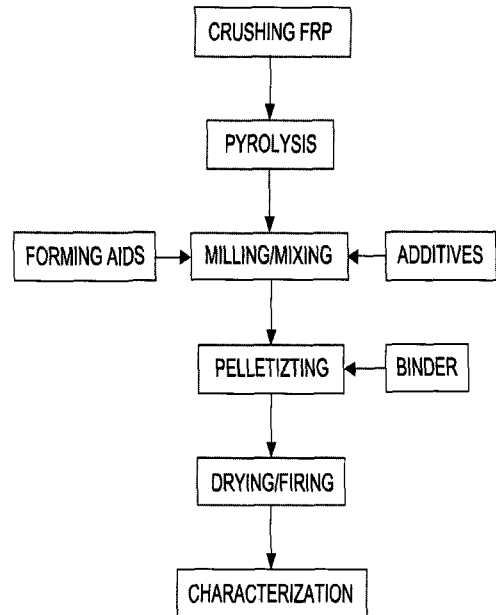


Fig.1 Process diagram

료에 대한 열중량 특성을 파악하여 열분해 조건을 설정하였으며, 이렇게 제작된 시편을 밀도계, 비표면적계 전자현미경사진 등을 이용하여 첨가제의 비율과 소성온도 등이 담체의 특성을 결정하는 요소에 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig. 2는 FRP폐기물 중의 수지 성분을 제거하기 위하여 열분해를 하고 성형된 시편을 소성할 때 사용한 실험용 로터리 킬른 노를 나타낸 것이다. 사진의 왼쪽 위 부분에 전동기에 의하여 작동되는 나선형 폐기물 공급 장치와 있고 중앙부에 직경 60mm, 길이 1,000mm의 전기로가 있는데 이것은 경사 각도를 임의로 조절할 수 있으며, 회전수 또한 수십 rpm 범위 내에서 조절할 수 있고 가열 온도는 1,100°C이다.

열분해에 의하여 발생한 가스를 쉽게 배출시키기 위하여 폐기물 공급기 우측에서 배출구 방향으로 공기 혹은 질소를 주입할 수 있도록 주입용 관과 밸브가 장착되어있는데 주입 공기 혹은 질소 유량은 유량계를 이용하여 측정한다. 열분해 가스는 유인 펌프에 의하여 강제로 외부로 배출되는데 중간에 연소로를 설치하여 소각시킴으로서 공해 발생 물질의 배출을 최소화하였다. 노의 회전부와



Fig. 2 Photography of the rotary kiln used at pyrolysis and firing.

고정부가 연결되는 부분에는 냉각수를 공급하여 가열시 팽창에 의한 변형으로 가스가 누설되는 일이 없도록 설계하였다. 장치의 아래 부분에는 폐기물 공급 속도, 노의 회전수와 가열온도, 등을 조절하기 위한 제어판이 설치되어 있다.

3. 결과 및 고찰

파쇄된 FRP폐기물의 합성수지 성분을 제거하기 위하여 열분해를 하는데, 열분해란 공기가 거의 없는 상태에서 고분자 물질을 가열하여 액체 혹은 고체 고분자 물질을 가스 상태의 저분자 물질로 분해하는 것을 말하며 이 때 주공정에 앞서 열분해 특성을 파악하기 위하여 열중량 특성 실험을 하는데 Fig. 3은 FRP폐기물의 열중량 특성을 나타낸 것이다. 그래프의 위 곡선은 노 내의 온도가 증가함에 따라서 폐기물이 열분해 되어 질량이 감소하는 정도를 나타낸 것으로 종축 좌표축의 왼쪽에 눈금을 표시된 값이다. 아래쪽 곡선은 각 온도 구간에서 감소된 질량을 초기질량으로 나눈 값으로 종축의 오른쪽에 눈금을 표기하였다. 이것을 살펴보면 400°C이하의 온도에서는 거의 열분해가 발생하지 않다가 400°C이상이 되면서 급격하게 열분해가 일어나서 질량이 현저하게 감소하다가 450°C 이상에서는 온도가 상승하여도 질량이 더 이상 감소하지 않음을 알 수 있는데 이 때 질량 감소율은 56.6wt%였음을 알 수 있다.

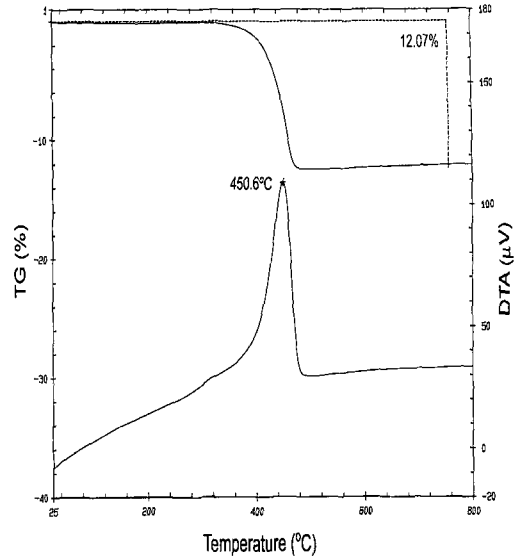


Fig. 3 Thermal decomposition curve of FRP waste.

또한 최대 열분해가 많이 발생하는 온도 범위는 그래프 아래쪽 곡선으로부터 450°C임을 알 수 있다.

Fig. 4는 소성온도 및 CaCO_3 첨가 비율이 겔보기 밀도에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

이것을 살펴보면 소성온도가 높아지고 CaCO_3 첨가율이 증가할수록 겔보기 밀도가 감소하는 것을 알 수 있다. 겔보기밀도의 감소는 시편의 기공이 증가하였기 때문이며 미생물 담체의 성능을 높이기 위해서는 비표면적을 증가시키는 기공의 생성이 많을수록 좋다. 소성온도가 800°C에서 850°C로 높아지면 겔보기 밀도는 최대 0.5g/cm³까지 떨어지지만 그 이후 소성온도가 900°C로 증가하면 겔보기 밀도 감소율은 매우 둔화하고 1000°C로 소성온도가 더욱 증가해도 겔보기 밀도는 거의 변화가 없다. 그 이유는 CaCO_3 가 950°C 근처에서 분해반응이 거의 종료되어 기포조직의 활성화가 더 이상 일어나지 않기 때문으로 볼 수 있다. 또 유리의 연화점이 900°C이므로 이보다 낮은 소성온도에서는 유리질의 정도가 여전히 높아 표면과 내부의 입자들을 완전히 감싸지 못하므로 CaCO_3 의 분해로 생성된 CO_2 가스가 쉽게 빠져나

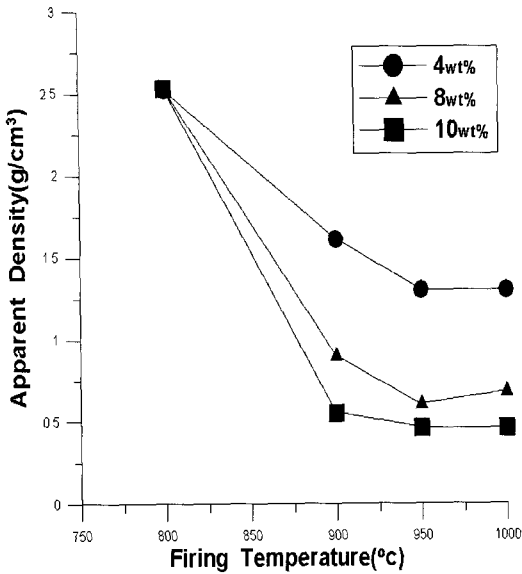


Fig. 4 Effect of firing temperature and CaCO₃ concent variation for apparent density.

가서 독립 기공 보다는 연속기공의 형성이 더 활발할 것으로 생각된다.

또 CaCO₃ 첨가비율이 4%에서 8%로 증가하면 모든 소성온도에서 겉보기 밀도가 크게 감소하나 10%로 첨가비율이 증가하면 겉보기 밀도 감소율은 둔화됨을 알 수 있다. 결과적으로 CaCO₃ 첨가에 의하여 시편 내에 기공형성을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 시편을 절단하여 내부를 찍은 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 이것을 살펴보면 기공조직이 시편의 각 부분에 골고루 형성되어 있음을 알 수 있다. 사진이 2차원 평면상에 있으므로 기공이 독립기공인지 연속기공인지는 판별할 수 없으나 앞에서 겉보기 밀도 고찰에서 나타난 결과 처럼 밀도 감소가 단순히 기공형성에 의한 부피 증가 때문만은 아니고 내부에서 CaCO₃가 분해하여 발생한 가스가 외부로 빠져나간 것도 밀도 감소의 한 가지 원인으로 볼 수 있으므로 기공은 독립기공과 연속기공이 서로 함께 형성된 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 6은 소성온도 변화가 기공의 평균 크기 변

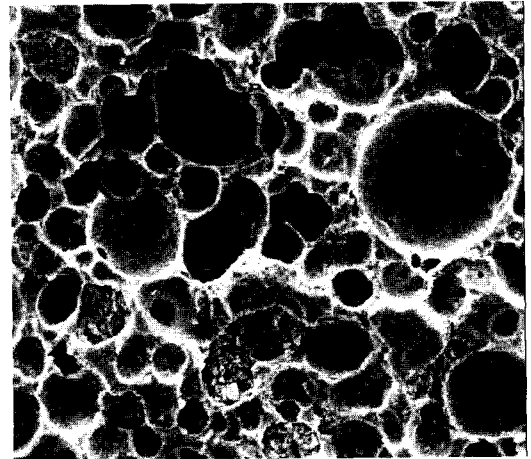


Fig. 5 SEM photography of porous

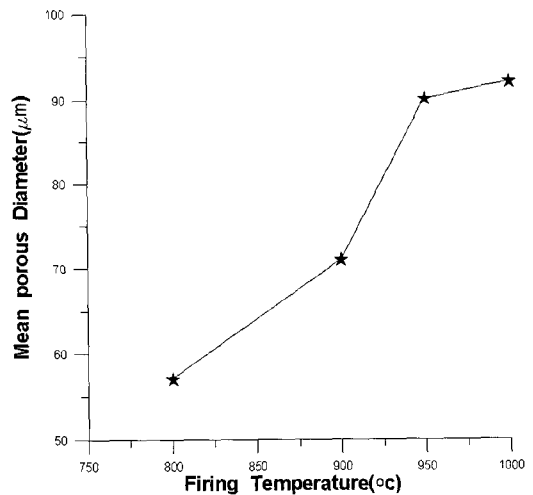


Fig. 6 Effect of firing temperature to mean porous diameter.

화에 미치는 영향을 나타낸 것으로 CaCO₃가 10%함유된 경우를 나타낸 것이다. 이것을 살펴보면 소성온도가 증가할수록 기공의 평균 지름은 점점 증가하고 950°C까지 증가율이 급격하게 일어나다가 950°C를 초과하면서 점점 그 소성온도 증가에 대한 기공 크기의 증가가 감소하여 1,000°C에서는 약 90μm로 나타난 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 앞에서 살펴 본 것처럼 CaCO₃가 900°C 전후까지 그 분해작용이 활발하고 그 이상에서는 분해가 종료되어 기공형성이 잘 되지 않았기

때문으로 볼 수 있다.

Fig. 7은 소성온도 변화와 CaCO₃ 첨가율의 변화가 흡수율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이것을 살펴보면 흡수율은 소성온도가 증가할수록 증가하고 CaCO₃ 첨가율이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 소성온도가 800℃에서 900 사이에 변화할 경우에는 흡수율의 증가는 소성온도의 영향은 받지 않고 CaCO₃ 첨가율의 영향만 받는 것으로 나타났다. 이것은 이 구간에서 기공의 지름이 10μm정도로 매우 작아서 물이 잘 침투할 수 없었기 때문인 것으로 볼 수 있고, 소성온도 950℃ CaCO₃ 첨가율 10%에서 흡수율이 100%정도로 나타난 것은 최근 일본에서 미생물 담체에 요구되는 물성 중에서 흡수율을 150%이상으로 제시하고 있어서(박재구 등 2000) 아직 이 기준에는 다소 미달되고 있어서 이 부분에 대한 개선이 요구된다.

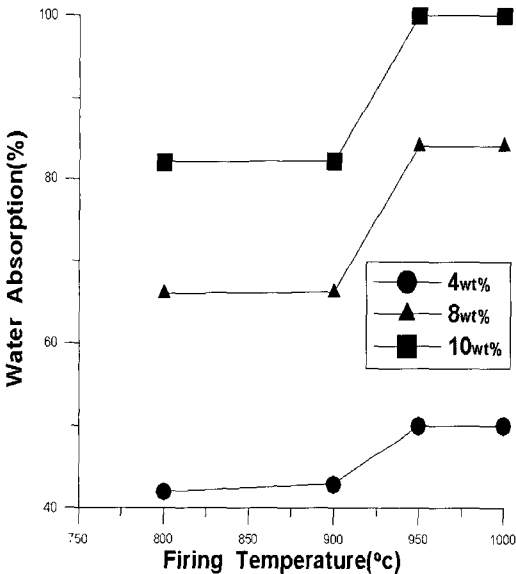


Fig. 7 Effect of firing temperature and CaCO₃ content to water absorption.

4. 결론

FRP폐선을 처리하여 그 폐기물을 재활용하기 위한 방법의 하나로서 미생물 담체를 제조하기 위

한 기술 개발을 실험을 통해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) FRP폐기물의 열분해가 가장 활발하게 일어나는 온도는 약 450℃부근이며 질량비로 약 50%정도를 열분해할 수 있었다. 즉 유리섬유와 합성수지 성분이 각각 50%전후로 구성되어 있는 복합재료인 것을 고려하면 수지 성분은 거의 분해가 가능한 것으로 볼 수 있다.
- 2) 미생물 담체 소성온도는 950℃정도가 적당하며 CaCO₃ 첨가율은 10%가 적절한 것으로 나타났다.
- 3) 흡수율은 최대 100%로 나타났는데 최소 권장기준 150%에는 미치지 못하지만 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 2003학년도 홍익대학교 연구지원금에 의하여 수행되었으므로 학교 당국에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김용섭, 2002, "FRP폐기물 재활용을 위한 폴리머 시멘트 몰타르 제조 기술," 대한조선학회추계학술대회 논문집, pp. 175-181.
- 김용섭, 2003, "물성조사와 폴리머 시멘트 몰타르 제조를 통한 FRP 폐기물의 재활용 기술개발," 대한조선학회 논문집, 제40권, 제1호, pp. 55-62.
- 김용섭, 심수만, 2003, "폐FRP로 제조된 경량골재의 소성 특성," 대한조선학회 추계학술대회논문집, pp. 134-139.
- 박재구, 이태경, 정 영, 2000, "폐수처리용 세라믹 담체," 세라미스트, 2000, 제3권, 제6호, pp. 12-19.
- 이태경, 박재구, 한기봉, 2002, "세라믹 담체를 이용한 고정생물막 공정에서의 동시 질산화 및 탈산화," 대한환경공학회지, Vol. 24, No. 6, pp. 1105-1115.
- Johns, A., Wood, D. N., Eazniewska T. and

Gaucher, G. M., 1986, "Continuous Production of Penicillin-G by Penicillin Chrysogenum Cells Immobilized on Celite Biocatalyst Support Particles," Can. J. Chem. Eng., 64, pp. 547-552.

- Kawase, M., Nomura, T. and Majima, T., 1989, "An Anaerobic Fixed Bed Reactor with Porous Ceramic Carrier," Wat. Sci. Tech., 21, pp.77-86.



< 김 용 섭 >