

폐타이어의 흡착특성 및 TiO_2 코팅에 의한 NOx 제거에 관한 기초적 연구

이용두 · 이기호 · 고득영

제주대학교 해양과학부 토목환경공학전공

Studies of adsorption characteristics of Discarded automobile tire and removal of NOx by coated with TiO_2

Yong-Doo LEE, Ki-Ho Lee and Deuk-Young Ko

Major of Civil & Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

Currently Discarded tires the year for about 30 full blooms occur from Jeju island and 5 year for yearly 1.7% (5,130 things) they are increasing recently. That it occurs with like this tendency, if it says and to 2011 with the fact that year for 339,239 things will occur. Occurs like this Discarded tire the provincial re-application product (the pavement block) from the demand back part to be controlling, that outside amount of material transfer is the actual condition which it is controlling at the land vice- cement manufacture factory. It was a hazard each Disxard tires which examines the heavy metal absorption quality of the tire and Urethan the powder and the Urethan powder an absorption quality poem of the pH4, pH5, pH6 where the heavy metal is included it put in and it examined. It mixed a coating cadence zero Na_2SiO_3 from the test TiO_2 in the tire block coating and manufactures the TiO_2 coating solution the test which with the fact that the TiO_2 coating solution of degree comes to become disturbance, it did the result it was in advance produced phyey the tire block medicine 350 g it appeared. To be like this it becomes coating and position Discarded tires block use NOx removal test result about 85% removal ratio it seems and a possibility of knowing an efficient suitability in NOx removal (public test result about 30%, ultraviolet rays conditions and 2 hours in reaction time) there is.

Key Words : Waste tire, Adsorption, Heavy metal, TiO_2 , NOx

1. 서 론

오늘날 자동차 문화의 발달로 우리나라에도

매년 수백만 개의 폐타이어가 발생하고 있어 이
의 처분에 많은 문제점들이 야기되고 있으며,
이들 폐타이어를 자원으로 재활용하기 위한 대

책 마련이 시급한 실정이다. 페타이어는 그 구성 성분이 주로 고무로서 자연 상태에서는 잘 분해되지 않아 환경오염을 유발 시킬 뿐만 아니라 부존자원이 부족한 우리나라로서는 이를 자원으로 재활용 시 폐기물량 감소 및 에너지원으로서의 가치가 무한하다고 하겠다. 자동차 산업의 발달로 페타이어의 발생량이 매년 2백만 개 이상씩 증가하고 있는데 반해 이를 적정하게 처리 또는 재활용할 수 있는 시설이 없어 발생된 페타이어가 무단방치 및 단순소각 등으로 환경오염과 자원낭비를 가져옴으로써 사회적인 문제로 부각되고 있다. 특히, 처리되는 양의 대부분이 군부대 진지구축용으로 단순 이용되고 있는 실정을 감안할 때, 발생량이 증가되고 있는 페타이어의 재활용은 국가 경제적으로나, 환경적으로 무척 중요하다 하겠다. 이런 문제는 큰 도시뿐만 아니라 제주도의 경우도 문제로 대두되고 있다. 제주도의 경우 자동차의 증대로 대기오염이 심화되며 또한 폐기물로서 페타이어가 양산되고 있다. 도서지역의 특성상 운반처리의 어려움과 불법처리가 만연하며, 도심에서의 대기오염은 갈수록 심화되고 있다. 따라서 폐기물 처리 및 대기오염저감을 동시에 할 수 있는 일거양득인 접근방법이 필요하다.

본 연구는 페타이어를 활용하여 페타이어 분말의 고유의 특성인 흡착 능력을 활용함과 동시에 산화촉매제로 다양하게 활용되고 있는 기능성 소재인 광촉매를 페타이어에 성형, 코팅하여 폐기물로서 처분이 곤란한 페타이어의 처분과 함께 실내주차장, 도로 사면 등에 시공하여 자동차 배기가스인 대기오염물질을 저감 및 수질오염을 저감시키는 재료를 만들어 쾌적한 환경의 소재의 일부를 생산함과 동시에 페타이어의 경우 중금속을 선택적으로 흡착하는 기능을 가지므로 이의 기작을 파악함으로써 활용도를 높일 수 있는 방안을 검토 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 페타이어와 우레탄은 기계식 파쇄방법으로 파쇄 분말화 하였으며, 3회 이상 세척 후 건조하여 사용하였다. 중금속 흡착 시험에 사용된 페타이어분말은 1mm~5mm 크기의 분말과 우레탄을 이용 하였으며 중금속 시료 원액은 중금속 1000 ppm standard 용액을 증류수에 희석하여 사용하였다.

2.2 Batch test

pH에 따른 흡착능을 평가하기 위하여 조제한 중금속 원액에 1N-염산용액과 1N-수산화나트륨 용액을 이용하여 4.0±0.1, 5.0±0.1, 6.0±0.1이 되도록 pH를 조정하였다. 흡착제로는 입자상 페타이어 3종과 우레탄 1종을 이용하였다. 각각의 페타이어와 우레탄을 500 ml 비이커에 100 ml 씩 담은 후 pH를 달리한 중금속 원액용액을 각각 100 ml 씩 담아 흡착제에 침적시켰다. 이때 페타이어 3종은 비중이 물보다 가벼워 부상하여 스틸러를 이용하여 약 1분가량 저어준 후 30분간 방치하면서 흡착이 되도록 하였다. 30분간 방치 후 흡착제에 침적된 처리수 에는 페타이어에서 탈리되어 나온 많은 부유물질이 있어 이를 제거하기 위하여 5종B여과지를 이용하여 여과된 처리수를 ICP를 이용하여 중금속을 분석하였다.

2.3 Column test

중금속 흡착실험을 위한 칼럼은 내경 0.8cm, 길이 30cm의 유리 칼럼을 사용하였으며, 흡착제는 3.5~4.5g을 충전하였다. 이 때 칼럼의 막힘과 흡착제의 떠오름을 방지하기 위해 상·하부에 5cm 높이에 유리구슬로 흡착제 고정 및 channeling 현상을 방지 하고, 흡착제 충전 높이

는 20 cm로 하였다. 흡착제 층의 부피는 4.8~5.6 ml이며, 본 칼럼의 1 pore volume(PV)에 해당한다. 중금속 용액 시료로는 Cu, Cd, Pb 각각 초기 농도 5 mg/l, pH : 4이며 연동식 펌프(peristaltic pump, KMC-1303P2)를 이용하여 0.8±0.05 ml/min의 일정한 유속으로 DAT충전 칼럼에 상향류로 공급하였으며, 칼럼의 연결은 Teflon tube를 이용 하였다. 칼럼을 통과한 유출수는 일정 시간간격으로 채취 한 후, 5B를 이용하여 여과 하였으며 여액에 존재하는 중금속 이온의 농도를 AAS기를 이용 하여 분석 하였다. 모든 과과 실험은 모델식의 적용을 통한 해석의 정확성을 기하기 위하여 유입수 대비 유출수의 중금속 농도비(C_i/C_f)가 0.8이상인 지점 까지 실시하였다.

2.3 TiO₂ 코팅

실험에 사용된 고무 블록 은 가로 30 cm, 세로 30 cm 두께 2.5 cm로, 두께 중 1.8 m는 분말 크기 5 mm 이고 표면은 약 0.7 cm로 분말 크기 약 1 mm로 제작된 고무판을 3회 이상 세척 후 건조기(105~110℃)에서 24시간 건조 후 다시 실온에서 24시간 방치한다. 그 후 TiO₂ 50 g에 증류수 1 L 및 코팅의 효율성을 높이기 위해 Na₂SiO₃ 500 mL를 첨가 하여 2시간 이상 교반 시킨 TiO₂ 코팅용액을 제조한다. 다음, 이 코팅

용액에 고무 블록을 1차로 약 10분 이상 담근 후 2차로 에어 스프레이를 사용 고르게 스프레이 한 후 건조기에서 24시간 2차 건조 후 다시 실온에 방치 하여 보관 하였다.

시험을 하기 위해 측정 장치를 만드는데 사용된 재료는 아크릴판으로 두께가 10 mm인 것을 사용하여 높이×세로×가로 가 각각 600 mm×600 mm×600 mm인 정사각형 측정 장치를 만들어 쓰며 정사각형 위부분에 지름이 400 mm인 크기의 원모양의 뚜껑을 만들어 시제품을 넣을 수 있도록 함과 동시에 가스의 주입과 흡입을 할 수 있는 밸브를 설치하였다. 그리고 온·습도계와 광원을 설치 할 수 있도록 하였다. NO_x 분해 실험은 광촉매 코팅된 블록과 일반 페타이어블록을 자외선 조건과 일반 형광등 조건의 두 가지 환경에서 실험 하였으며, 측정 중 다른 외부의 광을 차단하기 위해 측정 장치 외부를 검은색 천으로 덮었다. 실험에 사용된 질소 가스의 농도는 506.6 μmol/mol이며 측정 장치 내부의 초기농도는 5±0.25 ppm으로 조절 하였으며, NO_x 분석에 사용된 분석기기로는 Chemiluminescence NO_x Analyzrt- Model200E 를 사용하였다. 실험 중 NO_x 농도는 측정은 총 2시간에 걸쳐 20분 간격으로 측정 하였다. 광원으로 사용되어진 UV Lamp는(E29105, 주파장 365 n, 1.0 mW/cm², 80 photon μmol/m²·S)와 20 W인 남양전구(EFTR20EX-D 제품, 20 photon μmol/m²·S)의 형광등을 사용하였다.

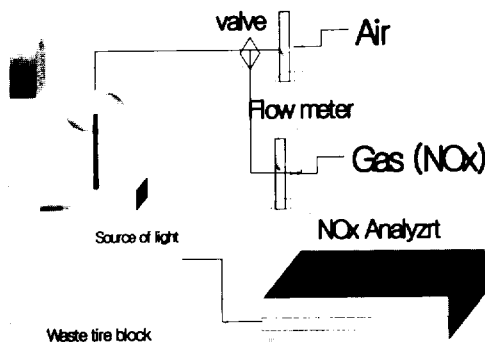


Fig.2.1. Measuring equipment if NO_x.

3. 결과 및 고찰

3.1 Batch test

페타이어와 우레탄의 중금속 흡착 특성을 알아보기 위해 각각의 페타이어 분말과 우레탄 분말을 중금속이 들어있는 pH4, pH5, pH6의 시료에 넣어 흡착특성을 알아보았다. pH4~6인 시

료들에서의 흡착특성 대부분의 중금속흡착은 비교적 양호한 제거효율을 보이고 있지만 보론과 Hg은 바탕원수보다 다소 높은 값을 보이고 있고, 특히 Zn은 바탕원수보다 아주 높은 농도를 보이고 있다. 바탕원수보다 높은 농도를 보이고 있는 중금속들은 시험과정에서 페타이어와 우레탄에서 용출된 것으로 사료된다. Fig 3-1 ~3은 pH를 4, 5, 6으로 조절한 시료수에 보론등 12항목의 혼합중금속 시료수에 페타이어와 우레탄을 이용하여 30분간 흡착 후 시료수 중에 잔류한 중금속의 잔류율을 나타낸 것으로 페타이어와 우레탄은 알루미늄, 크롬, 철, 구리, 비소, 셀레늄, 카드뮴, 납 등에 대해서는 제거 효과가 있었다. 시료수의 pH 변화에 따라서 중금속 제거율은 큰 차이를 보이지 않았지만 시료수 pH 4보다는 pH6인 경우 미미하나 잔류율이 낮은 것으로 나타나 pH가 높을수록 흡착효율이 증가되는데 이는 pH가 높아질수록 중금속의 용해도가 낮아져 입자성 형태의 중금속이 생성이 증가하여 페타이어나 우레탄에 흡착이 용이하게 된 것으로 보인다. 페타이어의 입자별 중금속 흡착능을 비교하면 입경이 클수록 잔류하는 중금속 비율이 증가하는데 이는 입경이 클수록 동일 흡착제인 페타이어 부피당 비표면적이 줄어들었기 때문으로 판단된다. 우레탄의 경우 페타이어에 비하여 중금속흡착능이 우수한 것으로 나타났

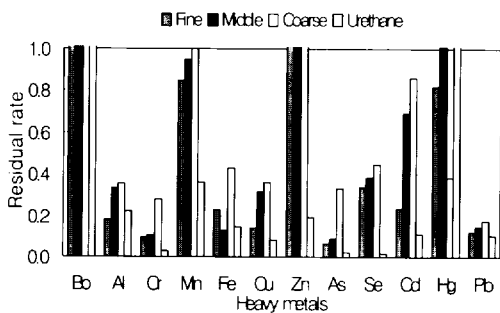


Fig. 3.1. Remaining heavy metal consistency distribution after tire and Urethan absorption at pH4.

다. 특히 유해 중금속인 크롬, 카드뮴, 납 등에 대하여 페타이어 보다 훨씬 높은 흡착능력을 가지고 있는 것으로 나타났고, 페타이어에서 제거되지 않는 아연도 우레탄에서는 80%이상 제거 가능한 것으로 나타났다.

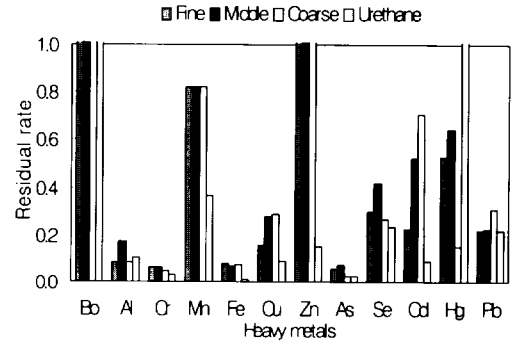


Fig. 3.2. Remaining heavy metal consistency distribution after tire and Urethan absorption at pH5.

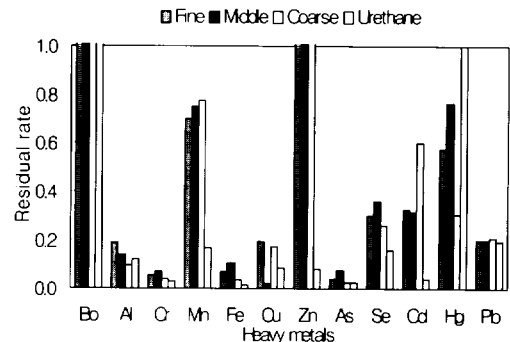


Fig. 3.3. Remaining heavy metal consistency distribution after tire and Urethan absorption at pH6.

3.2 Column test

연속 흐름에서 DAT충진 칼럼의 중금속 제거 능력 평가를 위하여 삼성분 혼합중금속 용액 (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+})을 대상으로 파과 실험을 실시하였다. 그 결과로 얻어진 각 중금속 이온의 파과곡선(Breakthrough curves)의 변화를 Fig.3-4

에 제시 하였다. 그림에서의 1 pore는 약 7ml이며 이는 약 8min에 해당된다. 전처리 전인 DAT를 충전 한 칼럼의 경우 20 pore 내외에서 파과 점을 나타내었는데, 특히 Cd²⁺의 경우 약 40분, 즉 5 pore 만에 파과 점을 나타내었다. 그 후에는 전혀 제거 되지 않음을 관찰 할 수 있었으며, Cu²⁺와 Pb²⁺인 경우 처음 실험 시작 후 급격히 제거율이 증가 하다가 15pore 이후에는 전혀 제거가 안되는 것을 볼 수 있다. 이는 회분식 실험 때와 흡착 평형에 도달하는 시간이 짧기 때문이라 보여 진다. 또한 파과점을 관찰 한 시간은 실험 시작 후 약 150분 이었다. DAT 충전 칼럼을 사용한 연속 흐름 실험을 통해 얻은 결과는 Thomas에 의해 제안된 동역학 모델(Thomas model)을 사용하여 해석하였고 그 결과를 Table 3-1에 나타내었다. 또한 Tomas Plot은 Fig. 3-5 에서 확인 할 수 가 있다.

Table 3.1. Thomas model parameters for removal of metal ions on DAT

	Heavy metal	K (ml/mg · min)	q ₀ (mg/g)
DAT	Cu	6×10 ⁻¹	26.8
	Pb	4.5×10 ⁻¹	56.8
	Cd	2.3×10 ⁻³	25.2

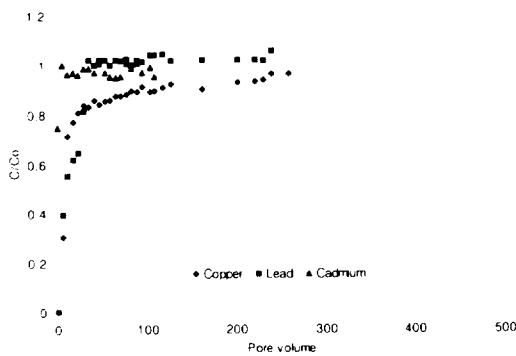


Fig. 3.4. Breakthrough curve for metal ions on DAT at pH 4.

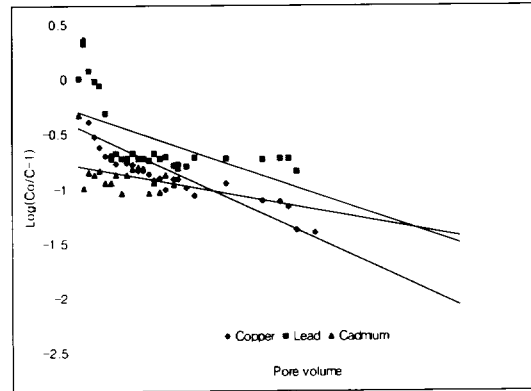


Fig. 3.5. Thomas model plots for the adsorption of metal ions on DAT.

3.3 TiO₂ 코팅

미리 세척된 고무 블록을 이용하여 가로 4 cm, 세로 4 cm, 두께 약 1cm로 절단 후 코팅 전 후의 무게 차를 이용하여 코팅 량을 추정 하였으며 이를 바탕으로 보드블록 1개당 코팅 량을 산정 하였다. 실험은 7회에 걸쳐 실행 하였으며 그 평균값을 사용하였다. Fig 3-6, 3-7 페타이어 블록의 TiO₂ 부착 형태를 주사전자 현미경(SEM : Scanning Electron Microscope, S-2460N Hitachi)으로 1000배 확대 하였을 때의 그림이다. 코팅전(Fig.3-6)와 코팅후(Fig.3-7)를 비교해 보면 광촉매가 표면에 부착되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 본 실험에 사용된 TiO₂ 분말의 크기는 1.3~3.3 μm 범위이다.

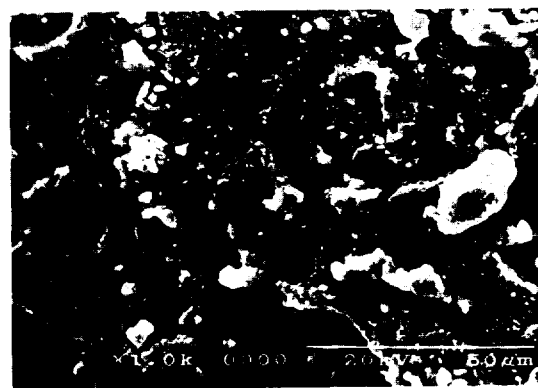


Fig. 3.6. SEM photogram of Discarded tires.

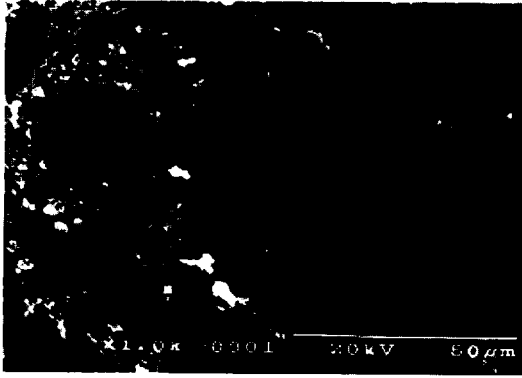


Fig. 3.7. SEM photograph of Discarded tires with coated TiO₂.

3.4 NO_x 제거 시험

공실험 결과 제거율은 약 27.7%로 나타났으며, 실험 시간 초기에 약간의 제거 반응이 일어 난후 약 1시간 후 부터는 전혀 NO_x에 대한 제거가 나타나지 않는 것으로 보여 진다. 이 실험에서의 NO_x 제거는 페타이어 블록의 단순 흡착 반응과 자외선과의 반응에 의해 제거 된다고 사료 된다. 자외선 조건에서 총 제거율은 86.7%로 분석 되었으며, 초기 40분에 약 50%의 높은 제거율을 보였다. 공실험과 비교 시 확실한 TiO₂의 효율을 볼 수 있었으며 일반 페타이어 블록에 비하여 약 60% 이상의 NO_x 제거 효율이 있다고 보여 진다. 형광등 조건에서의 일반 페타이어 블록의 총 제거율은 20%이며 이는 자외선 조건에서의 실험과 비교 해 볼 때 아주 낮은 제거율이라 보여 진다. 또한 페타이어 블록의 단순 흡착에 의한 NO_x 제거율이라 보여 진다. 형광등 조건에서의 TiO₂로 코팅된 페타이어 블록의 NO_x 제거시 공실험과 비교 하여 NO_x 제거율이 약 30% 가량 더 높았으며 자외선 조건과 비교시 제거율이 낮은 것으로 분석된다. 이는 TiO₂ 성분이 자외선 하에서 더 높은 효율을 가진다고 볼 수 있다.

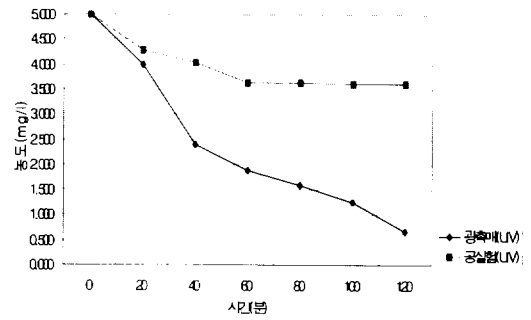


Fig. 3.8. It became coating at ultraviolet rays conditional hour TiO₂, discarded tire block NO_x removal efficiency.

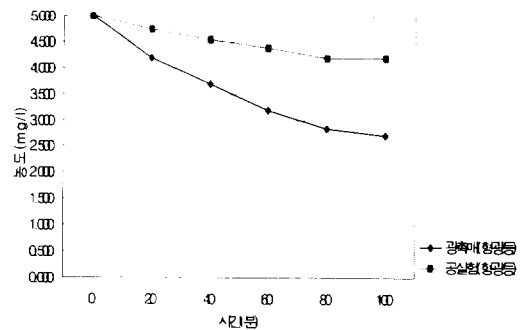


Fig. 3.9. It became coating at fluorescent lamp conditional hour TiO₂, discarded tire block NO_x removal efficiency.

4. 결 론

본 연구를 통하여 페타이어 고유의 특성인 흡착능을 활용함과 동시에 산화 촉매제로 다양하게 활용되고 있는 기능성 소재인 광촉매를 페타이어에 성형, 코팅 하여 폐기물로서 매년 늘어가는 페타이어의 재활용 방안을 제시 할 수 있었으며, 각각의 실험 결과는 다음과 같다.

- 1) 페타이어의 중금속 흡착 특성은 Cr>Al >Fe>As>Cu>Pb>Cd 순으로 선택적 흡착이 이루어짐을 볼 수 있었다.

- 2) Column test를 통한 각 중금속 이온의 파과 곡선(Breakthrough curves)은 약 5 pore 만에 파과 점을 나타내었고, Tomas plot로부터 최대 흡착량을 산출한 결과 Pb²⁺ 56.8 mg/g, Cu²⁺ 26.8 mg/g, Cd²⁺ 25.2 mg/g으로 나타났다.
- 3) TiO₂를 코팅한 페타이어블록을 이용한 NO_x 제거 실험에서는 자외선 조건에서 NO_x의 총제거율은 86.7%를 보였고, 형광등 조건에서는 약 49.0%의 제거됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 권용태 · 김영진. 1999. 용액상과 기체상에서의 TiO₂종들의 여러현상과 광촉매 활성에 대한 기준 제안. 인하대학교 석사학위논문. 22~37.
- 박상현 · 이재영 · 최상일. 2003. 파쇄페타이어를 이용한 반응벽체에 관한 연구. 농업기반공사. 한국지하수토양환경학회지. 9(1). 37~44.
- 류성필. 1999. TiO₂ 광촉매를 이용한 Diazinon의 광분해에 관한 연구. 제주대학교 석사학위논문. 25~54.
- 정연규 · 민달기 · 오현제. 1986. 페타이어에 의한 공장폐수 내의 중금속 제거에 관한 연구. 대한토양학회논문집. 6(4) 25~28.
- A. Safa Ozcan and Adnan Ozcan. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. Journal of Colloid and Interface Science. 276. 39~46.
- E. Manchon-Vizuete, A. Macias-Garcia, V. Gomez-Settano. 2004. Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of waste tire. Journal of Hazardous Materials. 16(2). 77~81.
- Li, X. Z., Zhang, M., 1996. Decolorization and Biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂-sensitized photo-oxidation process. Water. Sci. Technol. 34(9) 49~55.
- Nadhem K.Hamadi, Xiao dong chen. Mohammed M. Farid, Max G.. O. Lu, 2001, Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, Chemical Engineering Journal. 84, 95~105.
- S. R. Shukla, Roshan S. Pai, Amit D. Shendarkar,. 2006. Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres. Separation and Purification Technology 47. 141~147.
- Thomas. 1948 H.G., Chromatography : a problem in kinetics, acad. sci., 49, 161~182.