

碩士學位論文

송이 및 현무암 석분을 이용한 탄성포장재의
중금속제거에 관한 연구



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

土木工學 專攻

金 成 殷

2008

碩士學位論文

송이 및 현무암 석분을 이용한 탄성포장재의
중금속제거에 관한 연구

指導教授 南 正 萬



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金 成 殷

2 0 0 8

송이 및 현무암 석분을 이용한 탄성포장재의

중금속제거에 관한 연구

指導教授 南 正 萬

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2008年 7月 日

濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科 土木工學專攻

金 成 殷

金成殷의 工學 碩士學位論文을 認准함.

2008年 7月 日

委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

A study on the removal of heavy metal of elastic
pavement materials through scoria and powdered
basalt sludge

Seng-Eun Kim

(Supervised by Professor Jung-Man Nam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Master of Engineering

2008. 7.

This thesis has been examined and approved.

Department of Construction and Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL OF INDUSTRY
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

목 차	i
List of Tables	iv
List of Figures	v
I. 서 론	1
1. 연구배경 및 목적	1
2. 연구내용 및 범위	3
3. 페타이어 칩 현황	4
3.1 페타이어 발생 및 재활용 현황	4
3.2 페타이어 칩을 활용한 탄성포장재	7
3.3 탄성포장재의 문제점	8
II. 실험방법	9
1. 화학성분	9
1.1 XRF분석	9
1.2 XRD분석	13
1.3 SEM분석	20
2. 용출 실험	22
2.1 용출실험의 정의	22
2.2 용출실험의 영향인자	23
2.3 우리나라의 용출 실험법	23
2.4 KSPL 용출실험 방법	24
3. 흡착실험	26
3.1 흡착실험의 정의	26
3.2 흡착현상의 일반적 원리	26
3.3 물리흡착과 화학흡착	27

3.4 연속식흡착 실험	28
3.5 회분식 흡착실험	29
3.5.1 흡착평형	29
3.5.2 등온흡착 실험	32
4. 인장강도 및 신장률실험	33
4.1 실험 장치	33
4.2 실험편	33
4.3 실험방법	37
4.3.1 실험조건	37
4.3.2 조작방법	38
4.4 인장강도 및 신장률의 계산	38
4.4.1 인장강도	38
4.4.2 절단시 신장률	39
4.4.3 인장 응력	39
4.5 실험결과의 맺음법	40
Ⅲ. 실험재료 및 특성	41
1. 페타이어칩	41
1.1 페타이어칩의 정의	41
1.1.1 타이어 구조	41
1.2 페타이어칩의 화학적 성질	46
1.2.1 XRF 분석	46
1.2.2 XRD 분석	47
1.2.3 SEM 분석	47
1.2.4 페타이어의 중금속 용출	49
2. 안료	50
2.1 안료의 정의	50
2.1.1 무기안료	50
2.1.2 유기안료	51

2.2 안료의 화학적 성질	51
2.2.1 매염(媒染)안료의 XRF분석	51
2.2.2 매염안료의 XRD분석	52
2.2.3 매염안료의 중금속 용출	53
3. 첨가제	54
3.1 송이(Scoria)	54
3.1.1 송이의 정의	54
3.1.2 제주도내 송이의 분포 및 채취지역	55
3.1.3 송이의 화학적 성질	57
3.2 현무암 석분슬러지(Powdered basalt sludge)	59
3.2.1 현무암 석분슬러지의 발생 과정 및 현황	59
3.2.2 현무암 석분슬러지의 화학적 성질	62
IV. 실험결과 및 고찰	64
1. 용출실험	64
1.1 탄성포장재의 용출실험	64
2. 회분식 흡착실험	65
2.1 등온흡착실험	65
2.2 흡착실험	68
3. 인장강도 및 신장률실험	74
4. 고찰	76
V. 결론	77
참고문헌	78

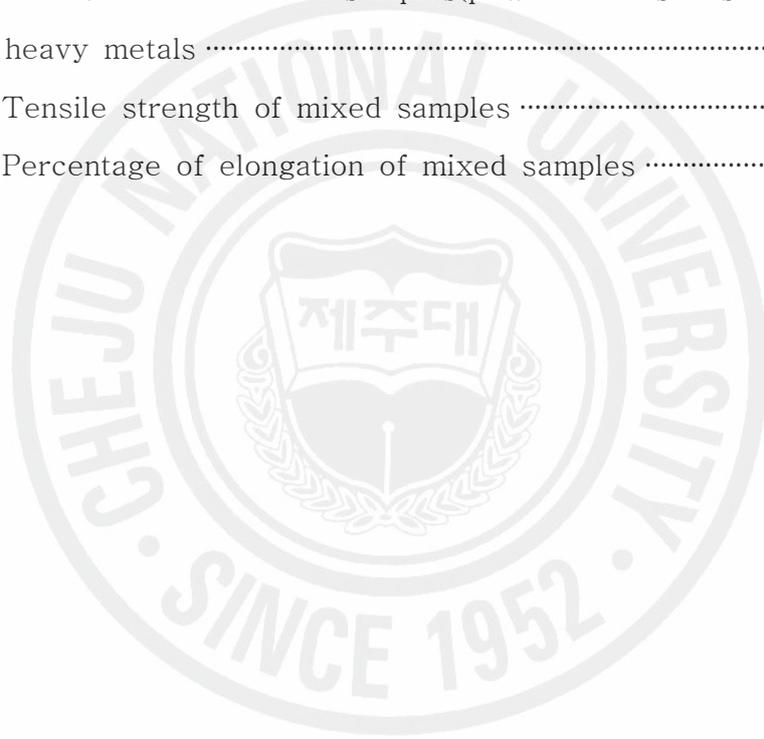
List of Tables

Table 1.1 A mount of production and recycling of the waste tires (KTMA)	4
Table 1.2 The present situation of recycling of the waste tires (KTMA)	5
Table 1.3 The application with the sizes of rubber chip	6
Table. 1.4 The current status of elastic pavement construction in Jeju	7
Table. 2.1 Dimensions of test specimens	35
Table. 2.2 Dimensions of Cutting machines	36
Table. 3.1 Composition ratio according to the use purpose	44
Table. 3.2 Total concentration of discarded automotive tires	47
Table. 3.3 The result according to leaching test of the waste tire chips	49
Table. 3.4 Chemical composition of mordant dyes	51
Table. 3.5 The result according to leaching test of mordant dyes ..	53
Table 3.6 The sampling location and each colors of scoria	56
Table. 3.7 Chemical composition of scorias	57
Table. 3.8 The current status of the stone sludge production amount and treatment expenses	60
Table. 3.9 The present status of the scrapped stone material disposal	61
Table. 3.10 The production amount of the Powdered basalt sludge ..	61
Table. 3.11 Chemical composition of Powdered basalt	62
Table. 4.1 The result according to leaching test of elastic pavement materials	64
Table. 4.2 Criteria of hazardous material with the solid waste leaching test	64

List of Figures

Fig. 1.1 The basic section of elastic pavement	7
Fig. 2.1 XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer)	12
Fig. 2.2 XRD(X-ray Diffractometer)	19
Fig. 2.3 The various electrons created by collisions bet ween soil and electron	20
Fig. 2.4 SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)	21
Fig. 2.5 Diagram by the KSLP	25
Fig. 2.6 Dimensions and forms of test specimens	34
Fig. 2.7 Forms of Cutting machines	36
Fig. 3.1 General structure of the tire	42
Fig. 3.2 Structure of carbon black	45
Fig. 3.3 X-ray diffractogram of Discarded automotive tires	48
Fig. 3.4 SEM photogram of Discarded automotive tires	48
Fig. 3.5 X-ray diffractogram of mordant dyes	52
Fig. 3.6 Colorific Distribution of Scorias in Jeju	55
Fig. 3.7 The sampling location of scorias	56
Fig. 3.8 SEM results of each colors of scoria	58
Fig. 3.9 The Flow chart of the Powdered Basalt Sludge Production	59
Fig. 3.10 SEM results of Powdered basalt sludge	63
Fig. 4.1 Adsorbed amount of Cu(copper) with samples	66
Fig. 4.2 Adsorbed amount of Pb(lead) with samples	66
Fig. 4.3 Adsorbed amount of Cd(cadmium) with samples	67
Fig. 4.4 Adsorbed amount of Cr(chrom) with samples	67
Fig. 4.5 Remove rate of Cu(copper) with mixed samples	69
Fig. 4.6 Remove rate of Pb(lead) with mixed samples	69
Fig. 4.7 Remove rate of Cd(cadmium) with mixed samples	70
Fig. 4.8 Remove rate of Cr(chrom) with mixed samples	70

Fig. 4.9 Remove rate of mixed samples(reddish brown scoria) with heavy metals	71
Fig. 4.10 Remove rate of mixed samples(black scoria)with heavy metals	71
Fig. 4.11 Remove rate of mixed samples(yellowish brown scoria) with heavy metals	72
Fig. 4.12 Remove rate of mixed samples(dark gray scoria) with heavy metals	72
Fig. 4.13 Remove rate of mixed samples(powdered basalt sludge) with heavy metals	73
Fig. 4.14 Tensile strength of mixed samples	74
Fig. 4.15 Percentage of elongation of mixed samples	75



Summary

This research thesis has made the research on the removal of heavy metal of elasticity pavement through waste tire chips. To do it, this thesis has analyzed the removal effect of heavy metal iron(Cu, Pb, Cd, Cr)with the mixture of Scoria 4 Powdered Basalt Sludge 1 with elasticity pavement, in an effort to have the removal effect of heavy metal pollution source to arise from raindrop-runoff of elasticity pavement.

This result reveals that heavy metal iron have had the tendency of being removed in order of Pb>Cd>Cu>Cr. Additives have been analyzed of having the removal rate in order of yellowish brown scoria > dark gray scoria>black scoria>reddish brown scoria> powdered basalt sludge.

And, adsorption rate has suffered from the changes, which gradually increased up to 5wt% with the rising input of adsorbent, and remained point of reflection, with slant decreasing at 5~20 wt%.

It is deemed that the optimum mixing ratio would accounts for 5~10wt%, if factors, such as elasticity, strength and color that the existing elasticity pavement has, are kept at right scope.

With respect to additive scoria, yellowish brown, black and dark gray scoria is difficult to use, owing to a few of reserves. And, it would be effective to use reddish brown scoria containing the most reserves. Also, the recycling of powdered basalt sludge would contribute to using adsorbents to simultaneously reduce materials and cost involving environment preservation and waste disposal.

I. 서론

1. 연구배경 및 목적

우리나라 자동차산업의 급격한 발달로 국내의 자동차 보유대수는 '97년 7월에 천만대를 돌파 하였으며, '99년에는 1,164만대, '2001년에는 1291만대 이상이 되었다. 이에 발생하는 폐타이어의 양 또한 지속적으로 증가 하는 추세이며, 근래에는 매년 27만톤 이상의 폐타이어가 발생하고 있다.(대한타이어공업협회지 2005) 이는 여러 가지 환경적 문제점을 야기 시키고 있으며, 효과적인 폐타이어 처리에 대한 대책이 절실히 필요한 실정이다.

폐타이어는 원형으로 이용하는 방법과 조각에 따른 발생열을 이용하는 방법 및 분말가공 방식을 통한 재활용방법 등이 있다. 원형 이용방법으로는 폐타이어를 재생하여 재활용하는 방법, 어초나 사방공사 등에 이용하는 방법 등이 있으며, 조각방법으로는 폐타이어의 직접소각 방법, 열분해 방법 등으로 발생하는 열을 회수하여 활용하는 방법이 연구되고 있다. 또한 시멘트 및 제지공장의 연료로 활용되기도 한다. 분말가공 이용방법으로는 폐타이어를 분쇄하여 분말화된 고무입자를 가공하여 보도블럭이나 고무벽돌 등을 제조하여 건설자재로 이용되거나 고속도로 등의 아스팔트 포장에 이용되는 고무아스팔트 등에 이용하는 방법이다. 대량으로 발생하는 폐타이어의 처리방법에 있어 매립방식은 최근 심각한 매립지 부족현상과 환경오염 및 매립지 지역주민의 기피 등으로 문제점이 많으며 소각처리 방식에 있어서도 대규모 소각시설에서 다량의 폐타이어를 소각처리 시킬 수 있고 발생하는 폐열을 활용할 수 있는 장점이 있으나 시설비가 높고 대기 오염 등 2차 환경오염 등이 유발되는 문제점이 있다.(박주량, 2004)

근래에는 폐타이어를 이용한 여러 가지 가공품을 생산, 재활용함으로써 부가가치를 창출하는 하나의 자원으로서 그 인식이 바뀌어 가고 있으며, 이에 걸맞게 2003년부터 시행된 자원의 절약과 재활용촉진에관한법률(생산자책임재활용제도)에 따라 환경부는 폐타이어의 재활용 의무량을 산정·고시 하게 이르렀으며, 우리나라 50여개의 폐타이어 재활용업체를 활용하여 환경부의 물질회수 재활용 정

책방향에 맞추어 보다 부가가치가 높은 재활용제품 및 신제품의 개발 등을 통해 가공이용 비중을 높여 매년 발생하는 폐타이어를 자원으로써 활용하고 있다.(고득영, 2007)

최근 폐타이어의 재활용방법으로 보편화된 폐타이어칩을 이용한 탄성포장재는 폐타이어의 수량은 줄일 수 는 있으나 우수유출시에는 우수가 혼합물질의 용매 재로서 역할을 하여 Cu, Pb, Cd, Cr등의 중금속화합물이 지표면과 지하수로 유입되어 2차적인 환경오염발생의 원인이 될 우려가 있다. 또한 탄성포장재의 착색제로서 사용되는 안료는 Cu, Pb, Cd, Cr등의 중금속화합물을 주원료로 하여 만든 것이며, 이 또한 2차적인 환경오염발생의 원인으로 근본적인 해결책이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 현재 사용되고 있는 폐타이어칩을 활용한 탄성포장재의 원재료인 폐타이어 및 안료에 대한 화학적 특성을 조사하고, 제주도에 많이 분포하고 있으며, 중금속 제거능력이 우수한 것으로 알려진 천연재료(송이)와 현무암 석재 가공 공정에서 발생하는 부산물인 현무암 석분슬러지를 폐타이어칩과 혼합하여 자원의 재활용과 석분의 흡착제로서의 긍정적 대체효과 및 우수유출시 발생할 수 있는 중금속오염원을 저감시키는 친환경적인 탄성포장재에 대하여 연구하고자 한다.

2. 연구내용 및 범위

본 연구에서는 현재 사용되고 있는 페타이어칩을 활용한 탄성포장재의 원재료인 페타이어칩과 안료에 대한 XRF, XRD, SEM분석 및 함유되어 있는 유해성분(Cu,Pb,Cr,Cd 등)들의 용출 및 흡착 특성을 조사하고, 이후 첨가제(송이4종, 석분)를 혼합하였을 때의 용출 및 흡착 특성 변화를 분석 하였다.

다음과 같은 범위의 연구를 수행 하였다.

- (1) 페타이어 및 첨가제의 화학적특성 분석
 - 페타이어 및 첨가제(송이4종, 석분)의 XRF분석
 - 페타이어 및 안료의 XRD분석
 - 페타이어 및 첨가제(송이4종, 석분)의 SEM분석
- (2) 용출실험
 - 페타이어 및 안료의 용출실험
 - 탄성포장재의 용출실험
- (3) 회분식 흡착실험
 - 중금속이온의 농도 변화에 따른 등온흡착실험
 - 탄성포장재 및 첨가제를 혼합한 탄성포장재의 흡착실험

3. 폐타이어 칩 현황

3.1 폐타이어 발생 및 재활용 현황

자동차 보급대수의 증가로 폐타이어의 발생량은 꾸준히 증가하고 있으며, ‘자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률’에 따라 재활용 실적은 폐타이어 발생량 증가율을 상회하며 증가하고 있다(남명식, 2006) 국내의 폐타이어 발생량 및 재활용량은 다음의 Table.1.1과 같다.

Table 1.1 A mount of production and recycling of the waste tires(KTMA)

Section	'04	'05	'06	'07
waste tires(ton)	260,266	275,072	282,990	294,200
recycling(ton)	246,101	267,351	272,066	299,546
Ratio(%)	94.5	97.2	96.1	101.8

이용방법별 재활용 현황은 Table.1.2와 같이 나타내었다. 주종이 열 이용이며 2007년 전체 재활용 방법 중 65.3%를 차지하였고, 그 밖에 고무 칩이나 밧줄을 만드는 가공이용이 17%, 폐타이어를 그대로 사용하는 원형이용이 3.2%, 그리고 기타 이용이 16.3%를 차지하였다. 이 가운데 폐타이어 고무 칩의 활용현황은 지속적으로 증가하여 2007년도 기준 46,835ton 약 17% 정도를 보이고 있다.

폐타이어 고무 칩 활용분야가 향후 폐타이어의 가공 이용 시장에서 주도적인 역할을 할 것으로 예상되지만 전체의 폐타이어 발생량에 대해서는 여전히 한계가 있을 것이며, 외국처럼 폐타이어 고무 칩 시장의 고무가 가치의 상품 개발이 전제되면 활용처가 급격히 늘어날 것으로 예상된다.

Table 1.2 The present situation of recycling of the waste tires(KTMA)

구 분		2004		2005		2006		2007		
		중 량 (ton)	구성비 (%)							
협 회 재 활 용 실 적	가공 이용	고무 칩	20,629	7.9	25,008	9.1	33,092	11.7	46,835	15.9
		뱃 줄 등	1,156	0.5	1,396	0.5	2,538	0.9	3,201	1.1
		소계	21,785	8.4	26,404	9.6	35,630	12.6	50,036	17.0
	열 이용	시멘트 킬른	152,392	58.6	170,521	62.0	173,299	61.2	188,161	64.0
		건류 소각	8,625	3.3	5,425	2.0	5,922	2.1	3,744	1.3
		소계	161,017	61.9	175,946	64.0	179,221	63.3	191,905	65.3
	원형 이용	매립장	5,275	2.0	7,939	2.9	7,075	2.5	6,553	2.2
		공사용								
		수출	2,414	0.9	2,862	1.0	1,762	0.6	2,993	1.0
		소계	7,689	2.9	10,801	3.9	8,837	3.1	9,546	3.2
	합계		190,491	73.2	213,151	77.5	223,688	79.0	251,487	85.5
	기 타	재생타이어	24,054	9.2	26,445	9.6	23,759	8.4	23,693	8.0
중고차수출장차		31,556	12.1	27,755	10.1	24,619	8.7	24,366	8.3	
합계		55,610	21.3	54,200	19.7	48,378	17.1	48,059	16.3	
총재활용량		246,101	94.5	267,351	97.2	272,066	96.1	299,546	101.8	
미확인량		14,165	5.5	7,721	2.8	10,924	3.9	-	-	
발생량		260,266	100	275,072	100	282,990	100	294,200	100.0	

한편 선진국에서는 폐타이어 고무 칩을 재활용하는 기술을 각 회사별로 꾸준히 개발하고 있으며 대표적인 예로 미국, 일본, 독일, 네덜란드 등에서 볼 수 있다. Table.1.3 는 선진국에서의 고무 칩이 활용되는 용도를 고무분말 크기별 활용도로 나타낸 것이다.

Table 1.3 The application with the sizes of rubber chip

고무 칩 크기	용 도
4~10mesh	승마장 표면, 운동장 표면, 고무 아스팔트
10~20mesh	산업 및 소비재 몰드, 고무아스팔트, 경기장 표면, 카펫갈개, 비피로 매트
20~30mesh	자동차 매트, 접착제 지붕, 고무 아스팔트
30~40mesh	플라스틱/ 고무 제품, 크랙접착제, 카펫갈개
40~60mesh	경화방지, 고무/플라스틱 압출, 브레이크 패드, 고무제품의 고급 확장재, 고무 아스팔트, 카펫갈개
60~80mesh	플라스틱 주입몰딩, 경화방지, 고무제품용 고급 확장재, 표면처리고무
80mesh이하	타이어 제조, 플라스틱 주입몰딩, 경화방지, 고무제품용 고급 확장재, 표면처리고무, 스프레이 코팅



3.2 페타이어 칩을 활용한 탄성포장재

본 연구대상인 페타이어칩을 활용한 탄성포장은 노상, 투수콘크리트, 프라이머, 탄성포장의 순서로 시공되어지며 Fig.1.1은 탄성포장공법의 기본단면이다. 탄성포장은 구조체의 특성상 큰 하중을 지지해야하는 지역의 포장으로 이용하기에는 적절하지 않으나 탄성을 가지고 있기 때문에 사람의 보행 시 피로도가 적고 여러 가지의 색상을 선택할 수 있어 어떤 공간에서도 자유로운 연출이 가능하다. Table.1.4는 제주도내 탄성포장시공현황을 나타낸 것이며 인도, 공원 산책로, 학교 체육시설, 골프장 카트도로, 어린이 놀이터 등 이용성이 매우 다양하다. 사용되는 장소가 인체와의 접촉이 직접적으로 이루어질 수 있는 곳이므로 인체에 유해성이 없어야하며 환경적인 측면에서 또한 우수유출로 인해 발생할 수 있는 오염원들을 제거할 수 있다면 활용적인 측면에서 우수한 제품이 되리라 사료된다.

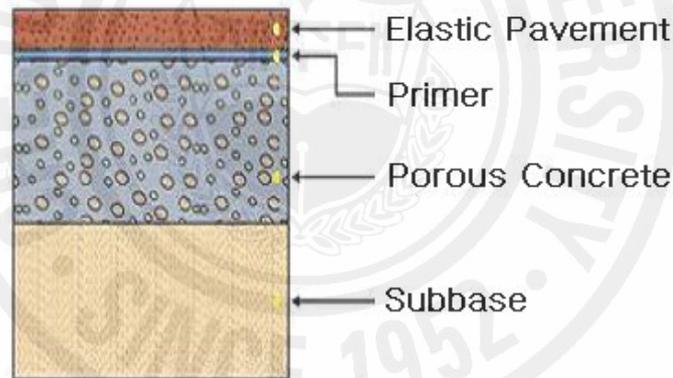


Fig. 1.1 The basic section of elastic pavement

Table. 1.4 The current status of elastic pavement construction in Jeju

Constituent	School	Nursery	Golf course	Other
Total (Place)	264	394	20	-
construction (Place)	80	119	15	500

3.3 탄성포장재의 문제점

최근 폐타이어의 재활용방법으로 보편화된 폐타이어칩을 활용한 탄성포장재는 폐타이어의 수량은 줄일 수 는 있으나 우수유출시에는 우수가 혼합물질의 용매재로서 역할을 하여 Cu, Pb, Cd, Cr등의 중금속화합물이 지표면과 지하수로 유입되어 2차적인 환경오염발생의 원인이 될 우려가 있다. 또한 탄성포장재의 착색제로서 사용되는 안료는 Cu, Pb, Cd, Cr 등의 중금속화합물을 주원료로 하여 만든 것이며, 이 또한 2차적인 환경오염발생의 원인으로 근본적인 해결책이 필요한 실정이다.



II. 실험방법

1. 화학성분

1.1 XRF분석

1.1.1 XRF분석 원리

진공중에서 고속의 전자를 대음극에 충돌시킬 때 방출되는 일차 X-선을 시료에 조사하면 시료의 구성원소의 원자로부터 2차 X-선이라고 하는 전자파가 발생된다. 이 형광 X-선은 각 원소의 고유의 에너지를 갖고 일정 파장으로 나타나는데 분광계에 의해 각각의 파장을 분리하여 각도에 따른 강도를 측정함으로써 원소별로 Be₄~U₉₂까지 정성 및 정량 분석이 가능하고 ppm~100%범위의 신속한 분석이 가능하다.

(1) 연속 X-선

시료 중 원소의 특성 X-선을 얻기 위하여 연속적인 1차 X-선을 사용하는데 연속 X-선은 Coolidge 관으로 잘 알려진 진공관을 이용하여 얻는다. Coolidge 관은 음극의 필라멘트가 가열되어 방출되는 열전자가 양극의 금속 과녁을 때려 줄 때 원소의 전자이동 뿐 아니라 원자핵과의 충돌에 의한 전자에너지의 전부 또는 부분적인 손실이 일어나므로 나오는 X-선과 제동복사라 부르는 연속적인 것이 얻어진다.

(2) X-선관

보통 Coolidge 관을 개량하여 사용하는데 음극은 텅스텐 필라멘트로 열전자를 방출시키고 양극인 과녁 물질로는 W, Cr, Cu, Mo, Pt, Ag, Fe, Co를 사용하고 근래에는 Rh를 많이 사용하고 있다. W는 용융점이 높고 열전도도가 커서 냉각수로 식히기가 용이하고 무거운 원소로서 세기가 큰 1차 스펙트럼을 낼 뿐 아니라 내열성이나 기계적인 성질이 매우 좋고 높은 전압, 큰 전기 용량을 견어줄 수

있어서 원자 번호가 큰 무거운 원소들의 특성 X-선 발생에 적당한 광원으로 이용된다. 파장이 긴 X-선을 방출하는 작은 원자번호의 가벼운 원소들을 여가 시키기 위하여 내열성, 기계적인 성질 때문에 제한 받기는 하지만 장파장대의 세기가 큰 연속 X-선을 내주는 Cr을 많이 사용하고 있다. Rh는 단파장에서 장파장까지 큰 연속 X-선을 내므로 W과 Cr 을 교대로 사용하는 대신 많이 사용하고 있다. 열적, 기계적 성질이 좋으며 무거운 원소와 가벼운 원소가 공존되어 있는 다량의 시료를 신속히 분석할 경우에 많이 이용된다.

(3) 특성 X-선

특성 X-선은 전자, X-선 광자, 높은 에너지의 양자가 원자를 때려 내부 궤도에 있는 전자를 빼내고, 원자 내부의 재조정이 일어나 비어있는 전자 궤도가 바깥궤도에 있는 전자로 채워지면서 두 궤도 사이의 전자에너지 차에 해당하는 X-선 광자를 동시에 방출하면서 얻어진다.

(4) 분광기

시료에서 방출된 특성 X-선들을 분리시켜 주는 방법에는 파장 분산법과 에너지 분산법이 있다. 보통 Bragg의 회절식이 적용되는 파장 분산형의 하나인 단결정법이 널리 사용되고 있다. 결정에서 층간의 거리 즉 d 값이 회절될 수 있는 입사 스펙트럼의 입사각을 파장에 따라 결정하여 주고 파장차에 대한 회절각 간의 차를 나타내는 분산능을 조정하여 주는 역할을 한다. d 값이 큰 결정은 장, 단파장 모두를 회절 시킬 수는 있지만 분산능력 과 회절 효율이 적으므로 스펙트럼의 파장에 따라 적당한 d 값을 갖는 결정을 선택하는 것이 바람직하다.

(5) 검출기

X-선등과 같은 높은 에너지의 전자기 복사선을 검출하는 방법에는 사진 에멀전의 흑화도를 이용한 사진 필름법, x-선이 기체에 흡수되었을 때 생기는 이온 전류를 측정하는 Geiger-Muller관을 측정하는 방법, 반도체에 의한 방법 등으로 생각할 수 있다.

1.1.2 XRF분석 방법

X-ray Fluorescence Spectrometer(XRF, SHIMADZU, XRF-1700)은 Fig.2.1과 같다. 화학성분 분석에 사용된 Glass bead 시편은 100℃의 온도에서 건조시킨 시료 0.5g과 용제(Li2B5O7, lithium tetraborate) 5g을 혼합하여 제작하였으며, 검량선을 작성하여 정량하였다. L.O.I(Loss of Ignition)은 950℃의 온도에서 시료를 태운 후의 무게를 측정하여 950℃의 온도에서 태우기 전의 무게에서 얼마나 감소하였는지에 대한 무게 퍼센트로 아래의 식을 사용하여 계산하였다.

$$L.O.I = \frac{[(\text{도가니} + \text{시료})L.O.I_{\text{전}} - (\text{도가니} + \text{시료})L.O.I_{\text{후}}]}{\text{시료무게}} \times 100 \quad (\text{식 3.1})$$

(1) 검정 곡선

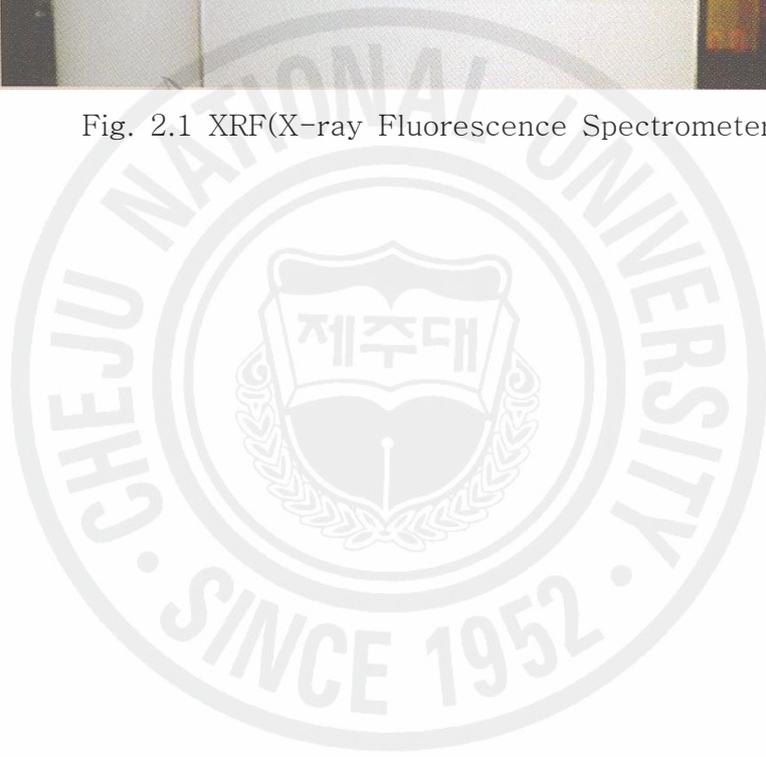
표준물질을 이용하여 알고 있는 함량에서의 형광 x-선 세기를 측정하고 이 세기를 함량에 대하여 검량선을 작성한다. 세기를 표시할 때 몇 가지 방법으로 하는데 직접 해당원소와의 x-선 세기, 순수한 원소와 해당원소의 x-선 세기의 비, 또는 모든 표준 시료와 미지 시료에 일정량씩 첨가하여 준 적당한 원소의 x-선 세기와의 비 등으로 하여 준다.

(2) 수학적 방법

실험적계수법과 기본 매개 변수법이 있다. 실험 계수법은 한 원소에 대한 공존하는 다른 원소들이 매트릭스 영향을 표시하여 주는 계수를 표준물질에서 실험적으로 구한 다음 이 계수를 시료에 적용하여 함량을 계산한다. 기본 매개 변수법은 실험적으로 계수를 구하는 것이 아니라 X-선 형광세기에 미치는 변수들 즉, 질량 흡수 계수와 형광 수득율 등과 같은 매개 변수들로부터 매트릭스 영향을 보정하는 방법이다.



Fig. 2.1 XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer)



1.2 XRD분석

1.2.1 XRD분석 원리

X-Ray Diffraction은 재료의 정량적인 구조 분석을 위해서는 결정을 회전시켜 원하는 결정의 회전 피크의 강도를 검출기를 이용하여 측정하는 방법이 널리 사용되고 있다. 이와 같은 장치를 포괄적으로 X선 회절기(diffractometer)라고 하며 시편과 검출기들의 위치를 회절조건에 맞추기 위해 측각기(gonimeter)를 사용하게 되는데 주로 많이 사용하는 종류로 분말로 된 시편이나 다결정 시편의 회절 실험에는 결정과 검출기를 각각 회전시키는 2-회전축 측각기(2-Circle Gonimeter)를 사용한다. 단결정의 실험을 위해서는 4-회전축 측각기를 사용하는데 4-회전축 측각기의 회전축 중 세 개는 결정을 회전시키기 위한 것이고, 나머지 한 축은 검출기를 회전시킨다. 이번 실험에 사용된 회절기는 2-회전축 측각기로 데이터는 2θ 의 변화에 따른 Intensity의 값이다. X-선 회절은 재료에 입사된 X-선이 산란하며 나타내는 회절 패턴을 분석하는 장비이고 회절 조건을 만족 시키는 빔만이 패턴으로 나타난다. 그 원리를 간단히 설명하면 다음과 같다. 회절은 입사광의 파장과 같은 간격으로 규칙적으로 배열되어 있는 산란 중심부에 의해서 입사광이 산란되기 때문에 일어나는 것이다. 예를 들면 $1\mu\text{m}$ 간격으로 평행하게 그어져 있는 줄은 가시광선(파장이 $1\mu\text{m}$ 에 약간 못 미치는 전자파)을 회절시킨다. 이러한 회절격자(diffraction grating)는 빛을 산란시켜서 몇 개의 특정한 방향으로 강한 세기가 나타나도록 한다. 관찰된 산란의 정확한 방향은 회절격자에 있는 선들 간의 간격의 함수이다. 원자와 이온은 대체로 크기가 0.1nm 정도이다. 그래서 결정 구조를 나노미터 이하 규모의 회절격자로 생각할 수 있다. 이와 같은 영역의 파장을 갖는 전자기 스펙트럼은 X-선이다. 그래서 X-선 회절은 결정 구조를 직접적으로 알아낼 수 있는 방법이 된다. X-선에서 산란의 중심은 원자들이다. 산란의 특별한 메커니즘은 원자의 궤도 전자와 전자기 입사파의 광양자 사이의 상호작용에 의해 일어난다. 결정구조는 3차원 회절격자이다. 연속적으로 쌓여 있는 결정면을 평행하게 그어진 선과 마찬가지로 적용한다. 간단한 결정격자에서 회절이 일어나기 위한 조건은 이웃한 결정면에서 산란된 X-선은 같은 위상을 가지고 있어야 한다는 것이다. 그렇지 않은 파는 상쇄간섭을 일으켜 산란된 파는 관찰되지 않는다. 이러한 조건을 수식화한 것이 Bragg's law이며

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots (\text{식 } 3.2)$$

여기서 d 는 인접한 결정면 사이의 거리이고 θ 는 산란각이다. 2θ 는 회절각이라 하는데 그 이유는 실험적으로 이 각을 측정하기 때문이다. 면각 간격의 크기 d 는 면에 대한 MILLER지수의 직접적인 함수이다. 입방계에 대해서 이 관계식은 매우 간단하다. 인접한 hkl 면들간의 간격은 다음과 같다.

$$d_{hkl} = a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots (\text{식 } 3.3)$$

이 법칙은 단순 단위정(primitive unit cell)에 대한 회절 조건을 정의하는 것이다. 물질의 결정면에서 엑스선이 회절 산란되는 성질을 이용한 것으로 회절패턴, 피크의 위치, 면간거리, 피크의 강도 등을 이용하여 고체 및 액체의 결정구조를 분석하는 기기이다. 엑스선 회절도형은 물질마다 고유한 것이므로 이것을 해석하면 물질을 구성하는 원소가 어떠한 화합물로 되어 있는가, 또는 어떤 모양으로 만들어져 있는가를 알 수 있고, 또한 엑스선 회절에 의한 정량분석이 가능하다.

(1) Microstrain의 의미

외부하중상태에서 파괴기구 발생의 실제 기여응력에 직접적인 영향을 미치는 재료내부의 잔류응력은 높은 안정성을 가진 소재의 개발을 위해 연구되고 있다. 잔류응력은 재료가 불균일한 소성변형을 받았을 때 외부하중의 제거 후에 재료 내부에 남게 되는 응력을 말하는데 가공, 상변태, 열처리, 석출 등과 같은 재료의 일반적인 처리과정에서 다양한 형태로 발생한다. 잔류 응력은 재료 일부를 제거함으로써 발생하는 변형량을 이용하여 잔류응력 상태를 측정하는 방법(deflection method)이 있으나 시편의 형태에 대한 제약과 정확도가 떨어진다. X-선 회절에 의해 면간거리의 변화를 측정하여 잔류응력을 측정하는 방법은 비파괴검사일 뿐만 아니라 측정의 정확도가 높고 여러 형태의 응력상태에 대한 측정이 가능하다. 금속 내부의 응력상태는 X-선 회절에 대해서 다음의 두 종류로 분류할 수 있다.

① 거시응력(macro-stress)

시편 전체 혹은 X-선에 의해 측정되는 부위에 대해 균일한 응력이 금속 내부 결정립에 존재하여 격자상수가 일정하게 변화되어 있는 상태를 뜻한다. 따라서 응력에 대하여 같은 방향을 가진 결정면의 면간거리의 변화는 결정립마다 동일하며 회절피크의 위치에 변화를 가져오게 된다.

② 미시응력(micro-stress)

거시응력과는 달리 미시적인 관점에서 응력상태가 위치에 따라 다른 경우가 있는데 이런 상태는 미시응력상태로 부른다. 미시잔류응력은 다상재료의 석출물과 기지사이에 발생하는 불균일한 소성변형과 같이 미시적으로 불균일한 탄성계수를 가진 소재가 소성변형을 받았을 때 발생한다. 미시응력은 X-선 회절피크의 폭을 넓게 하고 X-선에 의해 측정되는 부위의 평균응력은 회절피크의 위치 변화를 주게 된다. 이런 평균응력을 가거시응력(pseudo macro-stress)이라고 한다. 실제 금속의 경우는 위의 두 종류 응력상태가 함께 존재하기 때문에 회절피크는 위치 이동과 폭의 넓어짐이 동시에 일어난다. 이번 실험에서 중점을 둔 사항은 세 가지로 각각의 공정에서 얻어진 시편을 XRD로 분석해 얻어진 Diffraction Pattern의 특성을 관찰하고 Texture의 형성과정과 각 공정을 거친 시편들의 Micro-Strain의 분포양상을 확인하는 것이다.

● Texture의 형성과정은 Fe-3%Si의 JCPDS Card상의 데이터와 XRD를 통해 얻어진 그래프상의 Peak의 Intensity를 이용해 확인할 수 있는데 그 분석법은 다음과 같다.Texture coefficient의 경우 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$\delta_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)ex}}{I_{(hkl)th}} = \frac{I_{(hkl)ex}}{\sum_{(hkl)} \frac{I_{(hkl)ex}}{I_{(hkl)th}}} \dots\dots\dots (식 3.4)$$

- Volume Fraction은 전체 조직에서 Texture의 분포도를 나타내는 지표로 Texture의 형성을 확인할 수 있는 직접적인 자료이며, Texture coefficient * 100으로 구할 수 있다.

- Micro-Strain의 경우 XRD Peak를 완만하게 하고 이 사실을 이용해 그 존재 양상을 파악할 수 있다. 그 분석법은 다음과 같다.

$$B = 2*(\Delta d/d)*\tan\theta \dots\dots\dots (식 3.5)$$

$$\text{strain} = \Delta d/d = B / (2\tan\theta) \dots\dots\dots (식 3.6)$$

1.2.2 XRD분석 방법

시료 분말의 결정 구조를 알아보기 위해 Fig.2.2의 X-ray Diffractometer(XRD, PHILIPS X'pert-MPD System)을 통하여 알아보았다. 시료들의 최적의 입도와 균질성을 위해서 막자사발을 이용하여 시료를 분말상태로 준비하였다. 분석은 구리 X-선 튜브(CuK α)를 사용하였고, 가속 전압은 40Kv에서 2°/min의 속도로 연속 주사하는 방법을 사용하였다.

(1) XRD 시편준비

①분말시료: 결정성이 좋은 미세한 입자가 모든 방향으로 균일하게 분포하고 있는 시료가 적당하며, 시료의 입경은 10-30mm 정도가 되도록 한다. 시료의 입경이 크면 회절에 기여하는 결정의 수가 감소해서 회절강도의 재현성이 나쁘게 된다. 표면이 거칠어서 선흡수 계수가 크면 반사각이 작은 회절선은 시료 표면에서 흡수되므로 측정 회절빔이 매우 약해진다. 따라서 분말은 표면이 매끈하고 미세한 압분체를 사용해야만 정확한 회절선의 상대강도를 구할 수 있다.

②관상시편과 박막시편: 관상시편의 경우 이상적인 시편은 깨끗하고 매끄러운 평판 상이어야 한다. 시료 표면에 큰 요철이 없도록 polishing 한다. 한편 박막 시편은 5×5 mm이상의 크기이면 측정이 가능하다. 그러나 한 변의 길이가 40mm미만인 박막시편 준비시에는 시편면이 X-선원-시료표면-수광 슬릿의 일직선상에 놓이게 하기 위해 측정하고자 하는 박막시편과 높이가 같은 plate2를 준비하여야 한다. 정확한 data를 얻기 위해서는 시료 준비시 세심한 주의가 필요하다. X-선원-시료표면-수광 슬릿이 모두 일직선상에 놓여 있어야 하므로 홀더표면과 일치하도록 하여야 한다. 장치가 잘 조정되어 있더라도 시료 면이 휘어져 있거나, 또는 홀더면 보다 높거나 낮으면 정확한 data를 얻을 수 없게 된다.

(2) XRD 실험준비

① 주사회전축(Scan axis) 선택

- ▷ $\theta/2\theta$ 축 : 가장 보편적으로 사용되는 방법으로 X-선원이 고정되어 있는 상태에서 시료는 θ 로, 카운터는 2θ 로 회전하며 측정하는 방법이다.
- ▷ 2θ 축 : θ 를 고정(시료고정)하고 카운터만 2θ 로 회전하며 측정하는 방법 측정시 시료면에 대해서 작은 각도 α (보통 $0.5-3^\circ$)로 X-선을 입사 시켜 X-선의 침투깊이를 감소시킴으로써 표면에서의 회절빔을 효과적으로 검출하기 위해 사용된다.
- ▷ θ 축 : Rocking-curve 측정시 사용되며, 2θ 를 고정(카운터 고정)하고 시료만 θ 로 회전하며 측정하는 방법이다.

② 주사방법(Scan type) 선택

- ▷ 연속적 주사(Continuous scan) : 입력된 주사속도에 맞춰 카운터가 움직이면서 회절 강도를 계수하는 방법. 일반적 측정방법이다.
- ▷ 단속적 주사(Step scan) : 정해진 각도 위치마다 카운터가 고정되어 몇 초 내지는 몇 십초 동안 회절 강도를 측정하는 방법. 회절빔이 아주 작은 경우나, 아주 정확한 회절 도형을 찾고자 할 때 적합하나 측정시간이 많이 소요되는 단점이 있다.

③ 주사범위 (Scan range) 선택

- ▷ 시료의 종류, 측정목적에 따라 필요한 각도 범위로 주사한다.
- ▷ 어떤 물질인지 알고 있을 때는 JCPDS Card를 이용하여 측정범위를 결정한다.
- ▷ 미지시료의 경우는 넓은 범위($2\theta=5-140^\circ$ 정도)를 빠른 속도로 측정하고, 특정 peak 위치를 정확히 측정하고자 할 때는 특정 peak 위치의 좁은 구간 ($2-3^\circ$ 정도)을 천천히 측정한다.
- ▷ Wide angle goniometer의 경우 측정가능한 범위는 $2\theta=3-145^\circ$ 이다.

④ 주사속도(Scan speed) 선택

분단측정각도로 나타내며, 보통 $4^\circ-5^\circ/\text{min}$ 이 많이 사용된다. 격자상수 측정과 같은 정밀한 측정에서는 $0.25^\circ-5^\circ/\text{min}$ 의 속도로 낮추고, 일반적인 동정에는 빠른 속도($8^\circ/\text{min}$)로 측정한다. 그밖에 결정성과 background를 고려하여 결정한다.

⑤ 계수간격(Sampling interval) 선택

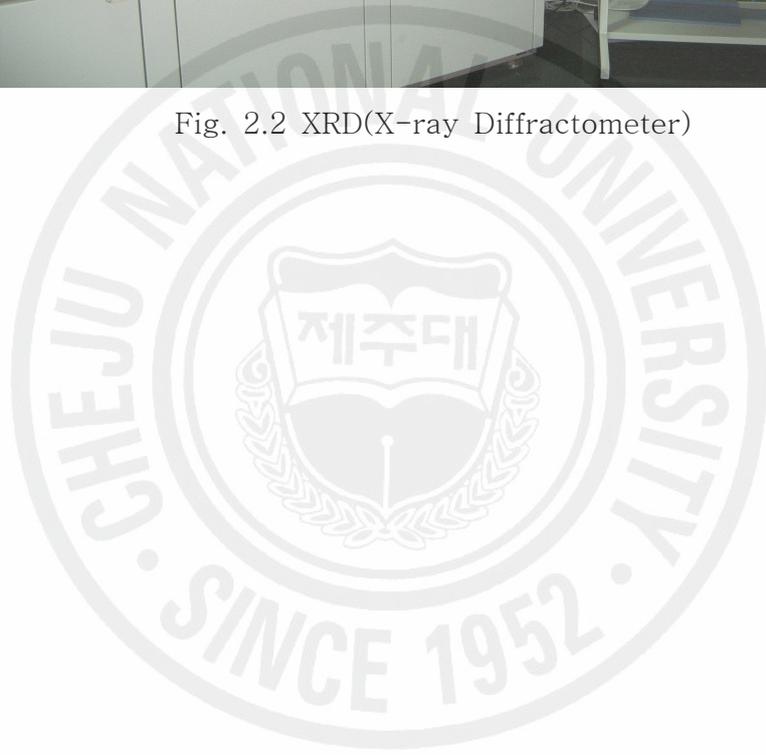
회절빔의 강도 계수 간격(Step width)을 말한다. 보통 0.05° 간격으로 측정한다. 0.05° 간격으로 측정할 경우 1° 측정시 20개의 data가 생기게 된다.

⑥ 튜브 전압과 전류(Power) 선택

특정 X-선의 강도는 튜브 전압이 낮은 영역에서는 튜브 전압의 제곱에 비례하지만, 튜브 전압이 여기전압의 4-5배가되면 강도의 증가율은 저하된다. 튜브 전류에 대해서는 거의 비례해서 증가한다. Cu 튜브의 경우 30-50 kV가 적당하고, 필요이상으로 전압을 높이면 background도 같이 높아진다. 회절빔이 너무 약하거나 소량으로 첨가된 물질을 확인하고자 할 경우 등은 튜브 출력 허용 범위에서 보통의 경우보다 높여 사용할 수 있다. 일반적으로 튜브 전압과 전류를 높여 측정하면 peak와 background의 구별이 용이해지고, 좀 더 매끄러운 회절도형을 얻을 수 있다.



Fig. 2.2 XRD(X-ray Diffractometer)



1.3 SEM분석

1.3.1 SEM분석 원리

주사전자현미경은 전자총(Electron gun) 부분의 Filament에 전원을 가하여 방출된 전자를 높은 전압으로 가속하여(10~40kV) 집속 렌즈로 모아서 동기화 된 일차전자(Primary electron)를 시료 표면에 조사 하여, Fig.2.3과 같이 시료와 전자빔과의 충돌시에 시료에서 방출되는 여러 가지 전자(Secundary electron, Auger electron, Back scattered electron, X선, 가시광선 , 투과전자, 회절 전자, 흡수 전자 등)들 중 이차 전자(Secundary electron)만을 검출하여 영상을 만드는 것이 주사전자현미경이다. 입사빔이 시편에 충돌하면서 발생하는 이차전자들은, 이차전자들과 접촉하면 빛을 방출하는Scintillation counter에 모아지고 이 빛의 신호들이 광증배관(Photomultiplier)에 의해 증폭된 다음 확대된 영상을 스크린 혹은 CRT에 보여주게 된다.

전자총에는 전자를 생성하는 방법에 따라 두 가지 형태가 있다. 하나는 Filament를 고온으로 가열하여 Filament 표면으로부터 자유전자가 진공 중으로 방출되도록 하는 형태이고, 다른 형태는 고진공 중에서 필라멘트 표면에 고압의 전위차를 걸어 주어 전자가 방출되도록 하는 형태이다. 앞의 형태를 열전자라 하고, 후자를 전위차계전자(Field emission electron)라고 한다.

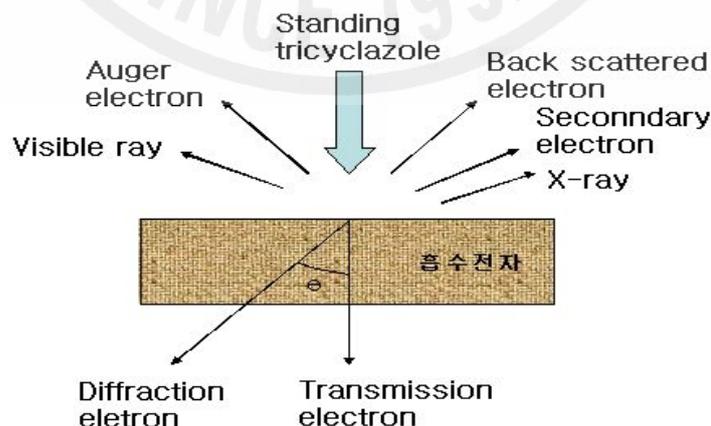


Fig. 2.3 The various electrons created by collisions bet ween soil and electron

1.3.2 SEM분석 방법

시료 분말의 입자 모양과 상태를 살펴보기 위하여 Fig.2.4의 장방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM JSM-6700F JEOL Co.Ltd)사진을 통해 관찰 하였다. 세포처럼 도전성이 낮은 것을 분석하는 경우, 시료에 초기도전성 성질의 백금, 금, 카본 등으로 코팅하여 높은 진공의 2차원법으로 고가속 전압을 걸어 주어야 한다. 이것은 2차원전자를 효율 좋게 방출하고, 시료 대전에 의한 노출 over와 상의 왜곡을 방지하기 위해, 전자선의 검출 에너지를 없애지게 하여 시료표면의 파손을 최소한도로 지키기 위함이다.



Fig. 2.4 SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)

2. 용출 실험

2.1 용출실험의 정의

용출실험은 어떤 폐기물이 위생매립지에 처분되었을 때 중금속 등 유해물질이 침출되는 것을 시뮬레이션하기 위해 고안된 방법이며, 실제 상황을 가정하였을 때 오염물질이 장·단기간에 배출되는 양을 예측하는데 있어 재현성 있게 정형화하고자 제안한 방법이다. 하지만 실제적으로 처분환경에 있어서 오염물질의 이동 및 거동 경로, 피폭자의 위해성 등이 반영되지는 못하고 있는 실정이다. 용출실험은 크게 회분식 용출실험(batch test)과 칼럼식 용출실험(column test)으로 구분할 수 있으며, 실험 시간의 제약을 고려할 때 법적 구속력을 갖는 대부분의 각국 용출실험 방법은 회분식 용출실험 방법을 채용하고 있다.

폐기물에 의한 환경오염을 미연에 방지하기 위한 용출실험은 미국에서 1971년에 칼럼식(Column)이 최초로 적용된 이래 여러 차례에 걸쳐 용출실험방법의 개정이 있었다. 용출실험상의 여러 가지 인자에 따라 상이하게 나타날 수 있으며, 미국의 경우 1980년대 중반까지 EPT(Extraction Procedure Toxicity Test)방법을 주로 이용했으나, 최근 들어 ZHE(Zero Headspace Extraction)용기를 이용하여 EPT에서 규제하는 8가지 중금속과 6가지 무기물질 이외에 추가적으로 휘발성 및 반휘발성 유기물의 용출이 가능한 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)방법으로 전환되고 있는 추세이다. 일본에서는 1973년에 "산업폐기물에 함유되는 금속 등의 검정방법"이라는 용출실험이 고시된 이래 수회에 걸쳐 개정 되어 현재에 이르고 있으며 용출용기에 대한 규정이 없다는 것 이외에는 우리나라 용출실험방법과 유사하다. 우리나라는 '91년에 용출실험방법이 고시되어 더욱 명확하고 재현성 있는 실험을 위한 연구가 계속되었으며, 94년에 일부 개정하여 현재에 이르고 있다.

2.2 용출실험의 영향인자

용출실험의 영향인자로는 용출액의 화학적 조성, 교반방법, 교반시간, 실험 대상 고형물의 표면적, 용출 후 고액 분리방식, 용출 용기 등이 있다. 용출액의 화학적 조성은 용출액의 pH, 이온강도 등을 말하며, 실험 대상 고형물의 표면적은 분쇄여부, 분쇄된 입자의 크기 등이 있다. 용출 용기는 용기 자체에서 용해되거나, 용기에 침전(흡착)될 수 있으며, 특히 유기화학물질 계통에 대한 용출실험의 경우 zero head space 상태에서의 실험이 필수적이다.

2.3 우리나라의 용출 실험법

우리나라에서 시행되고 있는 폐기물 관리법에서 지정폐기물은 “사업장 폐기물 중 폐유, 폐산등 주변 환경을 오염시킬 수 있거나 감염성 폐기물 등 인체에 위해를 줄 수 있는 유해한 폐기물로서 대통령령이 정하는 폐기물을 말한다.” 라고 정의하고 있다. 또한, “폐기물로 인한 위해성의 판단 및 폐기물의 처리 방법의 결정에 필요한 기초 자료가 되는 폐기물의 성상 및 오염 물질의 배출 등을 분석함에 있어서 그 분석의 정확과 통일을 기하기 위해 폐기물 공정 실험 방법을 정하여 공표하였다”라고 되어있다(환경부, 1991). 즉, 광재, 분진, 폐주물사, 폐사, 폐내화물, 도자기 편류, 소각잔재물, 안정화 또는 고형화 처리물, 폐촉매, 폐흡착제, 폐흡수제, 오니에 함유되어 있는 유해 물질은 공정실험방법에서 명시되어 있는 실험 방법을 통해 그 유해성이 평가된다.

우리나라 용출 실험법은 1991년에 제정되어 고시 후, 1994년에 일부 개정되어 현재 이용되고 있다. 또한, 용출 실험을 위한 시료는 전처리하여, 난분해성의 착화합물이나 착이온 상태로 존재하는 물질들은 필히 제거되어야한다. 한편, 유기염소계물질에 대한 우리나라 용출 실험법상의 기준이나 항목은 존재하지 않으며, 다만 유기인, TCE, PCE에 관한 기준은 존재할 뿐이다. 참고적으로 Eldrin, Lindane등의 유기염소계물질 즉, 내분비계장애물질에 대한 국제적 동향에 관하여 별첨에 수록하였다.

2.4 KSPL 용출실험 방법

우리나라 폐기물 관리법에서 정하고 있는 용출 실험법은 다음과 같다. 시료를 100g이상 정밀히 측정하여 용출 용매(D.W + HCl : pH 5.8 ~ 6.3)와의 비율을 1:10으로 하여 혼합하는데, 총 부피가 500ml이상 되게 한다. 이것을 2L추출 용기에 넣어 6시간 동안, 매분 200회정도, 진폭이 4~5cm된 상태를 유지하여 진탕한다. 이것을 여과하여 그 상등액을 이용하여 측정하거나, 여과가 어려울 경우 3000rpm이상, 20분정도 원심 분리하여 그 상등액을 가지고 검액으로 이용한다. 용출 실험에서는 시료를 원료물질로 한 흡착제 이용을 위한 기본실험으로 일반 시료의 화학적 조성을 조사하고 시료 자체의 중금속 함유량을 분석(AAS: Atomic Absorption Spectrometer)하였다. 폐기물 및 이를 원재료로 재활용할 경우 수용액과 접촉시 고려되는 환경유해성을 조사하기위한 국내 폐기물 공정실험법에 따른 용출실험(KSLP)은 Fig.2.5와 같다.

KSLP(용출실험)

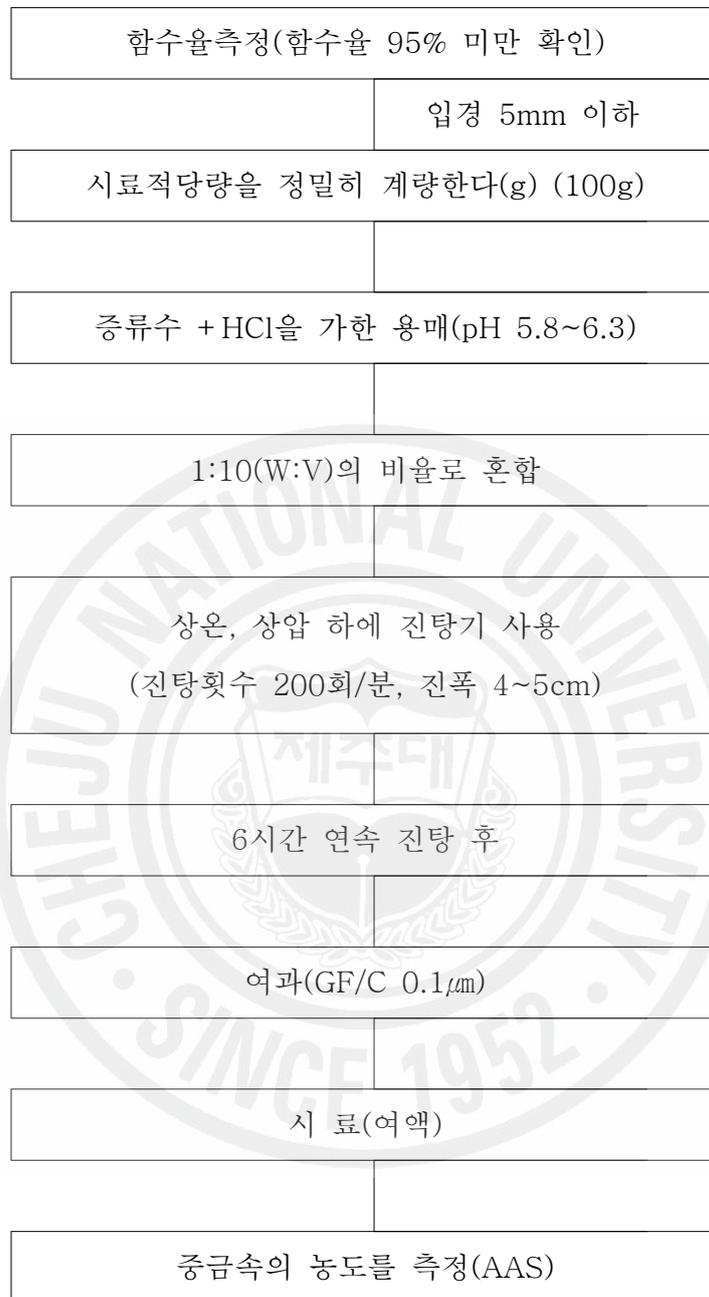


Fig. 2.5 Diagram by the KSLP

3. 흡착실험

3.1 흡착실험의 정의

흡착(adsorption)은 표면이 가지고 있는 중요한 성질이다. 이 술어는 어떤 특정 물질이 그것의 내부 농도보다도 높은 농도로 액체 또는 고체표면에 존재할 때를 표현하는데 사용한다. 고체에 사용할 경우에는 “흡착”과 “흡수(absorption)”를 구별 할 필요가 있다. 즉, 전자는 표면의 과대농도를 말하고, 후자는 고체 내부에 어떤 물질이 비교적 균일하게 투입하는 것을 말한다. 흡착은 어떤 표면에서나 모두 일어난다고 할 수 있지만 흡착현상(adsorption phenomena)을 연구하는 목적에서는 일정질량에 대하여 큰 유효면적을 가지고 있는 다공성(porous) 물질을 취급하는 것이 편리하다. 따라서 단순히 흡착이란 유체 분체가 고체표면에 접촉하여 부착되는 현상을 말하며 흡착현상을 이용하여 기체나 액체 또는 고체의 농도가 극히 낮을 경우라도 일정한 흡착제를 사용하면 선택적으로 제거할 수 있기 때문에 각종 산업분야 및 환경방지설비 등에 널리 활용되고 있다.

어떤 물질의 흡착상태를 결정하는데 있어서 표면의 크기도 중요하지만 흡착의 정도 및 견고성은 흡착매(흡착제) 및 흡착되는 물질(substance adsorption, absorption)의 성질과도 관련이 크다.

3.2 흡착현상의 일반적 원리

붉은 잉크로 착색한 물에 미리 가열하여 냉각한 목탄(charcoal)을 넣고 가끔 흔들어 주면서 관찰하고 있으면 물의 붉은 색이 점차적으로 옅어져 가는 것을 알 수 있으며, 이것은 잉크의 색소가 목탄에 의해 제거되기 때문이라는 것을 알 수 있다. 또 과자상자나 약병 속에 흡사 흰 모래와 같은 것이 들어있는 작은 봉지를 볼 수가 있다. 그 모래 같은 것은 실리카겔(silica gel)이라고 부르는 물질로서, 이것이 그 안의 습기를 제거해 주는 역할을 한다. 이때 제거된 색소나 수증기는 목탄이나 실리카겔의 표면에 부착하고 있다. 이와 같이 액상이나 기상으로부터 용질이나 기체분자가 고체표면으로부터 제거되는 현상을 흡착(adsorption)이라 하

고, 고체의 표면이 아닌 내부에서 제거될 때에는 흡수(absorption)라고 한다.

수소가스와 팔라듐(Pd) 분말을 접촉시키면 흡수와 흡착이 동시에 일어난다. 이와 같은 경우에 수착(sorption)이 일어난다고 말하며, 흡착 또는 수착하고 있는 물질이 기상 또는 액상으로 되돌아오는 것을 탈착(desorption, 또는 탈리라고도 함)이라고 한다.(일반적으로 목탄이나 실리카겔에 대한 증기흡착을 수착이라고 부르는 경우도 있으나 최근에는 대체로 무시되고 있다).

흡착은 고체표면에 일어나는 상태만이 아니고 액체표면이나 용액계면에서도 일어나는 현상이다. 알콜이나 지방산의 수용액표면에는 알콜이나 지방산분자가 모이는 경향이 있다. 벤젠과 물과 같은 서로 섞이지 않는 액체를 뒤섞게 하면 두 상으로 분리하여 계면(interface)을 만든다. 여기에 알콜을 가하면 두 상으로 용해하지만 계면에는 더욱 많이 모인다. 따라서 어떤 성분의 농도가 계면 부근과 상(phase) 내부와도 달라져 있을 때 성분의 흡착이 일어나고 있다고 한다. 계면 부근의 농도가 상 내부보다 클 때는 정흡착(positive adsorption), 반대의 경우를 부흡착(negative adsorption)이라고 한다. 그러나 일반적으로 정흡착을 간단히 흡착이라고 하기 때문에 여기에서는 정흡착이라는 말은 따로 쓰지 않는다. 그리고 부흡착은 무기염류 수용액에 있어서 용액표면에서의 흡착의 경우를 제외하고는 실제로 문제가 되는 일은 매우 드물다.

3.3 물리흡착과 화학흡착

흡착열이 항상 정(+)이기 때문에 온도가 낮을 때일수록 흡착량이 많고 온도가 높을 때일수록 흡착량이 적다는 것을 알 수 있다(Le Chatelier의 평형이동의 원리에 의해서). 목탄이나 실리카겔에 대한 증기의 흡착 등에서 흡착등압선은 온도와 더불어 감소할 뿐이다. 그러나 금속에 대한 수소가스라든가 질소가스 등의 흡착에서 저온측에서는 분명히 등압선은 내려가지만 상온 이상에서는 다시 흡착이 일어나고 다른 등압선이 나타난다. 저온측의 흡착은 흡착열이 적고 고온측의 흡착은 흡착열이 높다. 저온측의 흡착은 금속의 종류가 달라도 또는 산화물은 변화해도 존재하지만 고온측의 흡착은 결합한 대로 일어나지 않는 것도 있다.

종합적으로 판단해서 저온측 흡착은 기체분자와 고체표면과의 물리적 인력이 원인으로 인하여 일어나고, 고온측 흡착은 화학적 인력이 원인으로 하여 생긴다

고 볼 수 있다. 이때 전자를 물리흡착(physical adsorption, physisorption), 후자를 화학흡착(chemical adsorption, chemisorption)이라 한다. 물리흡착은 특정한 가스 증기와 고체표면의 결합에 한해서 일어난다고 할 수 없고 모든 결합에서 일어난다. (어떤 종류의 흡착제(예로서 molecular sieve)에서는 특정 가스의 흡착이 일어난다. 이것은 강한 흡착력이 원인이 아니고 다른 원인이다)

3.4 연속식흡착 실험

연속식 실험을 위한 칼럼은 내경 0.8 cm, 길이 30 cm의 유리 칼럼을 사용하며, 흡착제는 3.5 ~ 4.5 g 정도를 충전한다. 칼럼의 막힘과 흡착제의 떠오름 방지를 위해 상·하부에 5 cm 높이의 유리구슬로 흡착제를 고정, channeling 현상을 방지 하고, 흡착제 충전 높이는 20 cm로 한다. 이때의 흡착제 층의 부피는 4.8 ~ 5.6 ml이며, 이는 본 칼럼의 1 pore volume(PV)에 해당한다. 혼합 중금속 용액의 초기 농도는 5 mg/l, pH 4 이며 연동식펌프(peristaltic pump, KMC-1303P2)를 이용하여 1.0 ± 0.05 ml/min의 일정한 유속으로 칼럼에 상향류를 공급하며, 칼럼의 연결은 Teflon tube를 이용한다. 칼럼을 통과한 유출수는 일정 시간간격으로 채취 한 후, 5B 여과지로 여과 하며 여액에 존재하는 중금속 이온의 농도를 AAS 기로 분석 한다. 실험은 모델식의 적용을 통한 해석의 정확성을 기하기 위하여 유입수 대비 유출수의 중금속 농도비(C_i/C_f)가 0.8 이상인 지점 까지 실시하여야 한다.

3.5 회분식 흡착실험

3.5.1 흡착평형

(1) 일반적 이론

흡착에 관한 많은 자료는 대체로 흡착평형상태에서 측정된 것이다. 흡착현상의 해석에 따라 제안된 흡착이론을 확인하기 위해서 이들 평형시의 자료가 응용된다. 기상흡착(gas-phase adsorption)과 액상흡착(liquid-phase adsorption)에서는 피흡착성분(adsorbate, 흡착질)의 종류, 크기 및 구조 등이 현저히 다르다는 것 외에 확산속도(diffusion velocity)에 큰 차이를 볼 수 있다. 또 액상흡착의 경우, 점도가 높은 액체에 있어서 물질이동을 촉진할 목적으로 교반하거나, 온도를 올린다거나 분말상에 가까운 흡착제가 사용되는 것이 일반적이다. 액상흡착에 사용되는 흡착제의 세공구조(pore structure)는 기상흡착에 사용하는 것에 비해서 병진세공(transitional pores) 및 마이크로 세공(micropores)이 발달해왔다. 기상흡착에서는 분자가 독립해서 자유로이 운동하기 때문에 분자간의 상호작용은 무시할 수가 있고 취급은 훨씬 간단해진다.

(2) 흡착평형식

활성탄을 냉장고속에 넣을 경우, 초기에는 냄새나는 물질을 흡착하는 능력이 크지만 시간이 경과함에 따라 탈착능력이 점차로 감소하고 결국에 흡착성능은 거의 소실된다. 고도로 분한한 고체가 어느 일정 압력하에 밀폐용기 속에서 기체 또는 증기와 접촉하면 흡착이 시작된다. 빠른 속도의 초기 흡착이 일어나고 그에 따라서 기체압력이 서서히 감소하고 고체의 중량은 증가해간다. 어느 시간을 경과하면 압력은 일정하게 되고 중량은 증가하지 않게 된다. 이 시점에서 온도를 변화시키면 흡착 또는 탈착이 일어나고 재차 그 온도에서의 평형에 도달한다. 이와 같은 평형상태를 흡착평형(adsorption equilibrium)이라 하며, 그 때의 흡착량을 평형흡착량이라 한다. 이 관계는 액상흡착의 경우에서도 동일하다. 흡착평형의 일반식을 다음의 식 3.7 과 같이 표현할 수 있다.

$$f(V,P,T) = 0 \dots\dots\dots (3.7)$$

단위중량당 고체의 흡착량 V 는 식 3.8 에 나타낸 바와 같고 기체 및 고체의 종류에 따라서 변화한다.

$$V = f(P,T, \text{gas, solid}) \dots\dots\dots (3.8)$$

- 단 V : 흡착량
- P : 평형압
- T : 절대온도

흡착식의 일반형은 식 3.7 에서 어떤 기체로 일정 온도하에서 어느 고체에 흡착시켰을 경우, 그 때의 흡착량과 평형압과의 관계를 도식한 것을 흡착등온선(식) (adsorption isotherm)이라 하고, 이것의 일반적 평형식은 식 3.9 과 같이 표현한다.

$$V = f(P)_T \text{ T=일정} \dots\dots\dots (\text{식 3.9})$$

또 어떤 기체가 일정 압력하에서 어떤 고체에 흡착된 경우, 그 때의 흡착량과 온도와의 관계를 플로트한 것을 흡착등압선(식)(adsorption isobar)이라 하고, 이것의 일반적 평형식은 식 3.10 과 같이 표현한다.

$$V = (T)_P \text{ P=일정} \dots\dots\dots (\text{식 3.10})$$

그리고 흡착량이 일정한 경우, 온도와 분압(또는 농도)과의 관계를 플로트한 것을 흡착등량선 (식) (adsorption)이라 하고, 이것의 일반적 평형식은 식 3.11 과 같이 표현한다.

$$P = f(T)_V \text{ V= 일정} \dots\dots\dots (\text{식 3.11})$$

이들 흡착평형식은 각각 공업적으로 중요한 역할의 결과이다. 흡착등압선은 어느 1개의 흡착현상에 대한 온도의 영향을 나타내는 것이며, 또 흡착등량선은 흡착열의 계산에 응용된다.

흡착은 발열현상이며 온도가 낮은 쪽이 흡착에 좋은 조건이라는 것은 열역학적으로 밝혀졌다. 기체나 용질이 계면에 접촉하여 흡착이 일어나는 경우, 흡착되는 분자는 흡착 전에는 3차원 공간을 자유로이 운동하고 있는 예이지만 흡착 후에는 2차원의 평면상이라든가 또는 그 부근의 좁은 공간에 포착된다. 흡착의 열역학적 표현을 사용하면 엔트로피(entropy)의 큰 상태에서부터 엔트로피가 작은 상태로 이동한 것이 되며, 이러한 것으로부터 흡착은 발열현상(exothermic phenomena)이라는 것을 입증할 수가 있다.

(3) 흡착평형 실험

흡착실험에 적용할 흡착제와 용액과의 교반시간을 결정하기 위하여 흡착제를 이용하여 흡착평형 실험을 실시한다. 흡착평형실험은 항온교반기를 이용하여 25℃의 일정 온도에서 수행하였으며 동일한 조건으로 흡착제와 용액을 교반시킨 후 일정한 시간 간격을 두고 용액 내에 남아 있는 중금속의 농도를 측정 한다.

실험은 시료별로 1g을 각각 만들어 250mL 삼각 플라스크에 취하고 5mg/L의 각 금속용액 25mL를 가해 200rpm에서 120분 교반하며, 교반 후 10mL를 취하여 여과지를 사용하여 흡착제 입자를 여과시킨 후 중금속의 잔류농도를 원자흡광분광계(AAS: Atomic Absorption Spectrometer)를 사용해 측정한다. 흡착률(%)의 계산은 식 3.12 , 흡착량(mg/g)은 식 3.13 을 사용한다.

$$\text{흡착률(\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots (\text{식 3.12})$$

C_i = 중금속 초기농도(mg/L)

C_f = 잔류 중금속 농도(mg/L)

$$\text{흡착량(mg/g)} = \frac{V(C_i - C_f)}{M} \dots\dots\dots (\text{식 3.13})$$

C_i = 중금속 초기농도(mg/L)

C_f = 잔류 중금속 농도(mg/L)

V = 중금속이온의 부피(L)

M = 시료중량(g)

3.5.2 등온흡착 실험

등온흡착실험은 시료의 양을 일정하게하여 수행하며, 각각의 중금속 초기농도를 5mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 30mg/L 등의 여러 농도로 만든 혼합 중금속용액 25mL에 흡착제 투입하여 200RPM에서 2시간 교반한다. 흡착이 끝난 후 분취한 현탁액을 5B 여과지를 사용하여 흡착제 입자를 여과시킨 후 중금속의 잔류 농도를 (AAS: Atomic Absorption Spectrometer)로 측정한다.



4. 인장강도 및 신장률실험

4.1 실험 장치

- ① 실험기의 구조: 실험기는 최대 인장력을 지시하는 장치를 갖추고 아령형 실험편에 대해서는 자동적으로 죄는 물림구를, 고리형 실험편에 대해서는 실험편을 잡아당기면서 회전시키는 장치를 갖추어야 한다.
- ② 실험기의 칭량: 실험기의 칭량은 실험할 때 최대 인장력이 그 칭량의 20~80%의 범위에 있는 것을 사용하여야 한다.
- ③ 실험기의 인장 속도: 실험기의 인장 속도는 실험편 물림구의 이동 속도가 6.1d)에 적합한 것이어야 한다.
- ④ 풀리 지름: 고리형 실험편을 설치할 때의 풀리(pulley) 지름은 다음과 같다.
 - 고리 1호형 실험편: 지름 25mm
 - 고리 2호형 실험편: 지름 4.5mm
- ⑤ 실험기의 허용차: 실험기의 인장력 눈금의 허용차는 각 지시값의 $\pm 1\%$ 로 한다.

4.2 실험편

- ① 실험편의 모양 및 치수: 실험편의 모양 및 치수를 Fig.2.6 및 Table.2.1에 따른다.
- 비고: ㉠ 아령형 실험편 가운데 3호형 실험편 및 5호형 실험편을 표준 실험편으로 한다. 1호형 실험편은 신장률이 작은 시료에, 2호형 실험편은 인장 강도가 작은 시료에, 4호형 실험편은 순수 고무 배합 시트용에, 6호형 실험편은 폭이 좁아서 표준 시료를 채취할 수 없는 시료에, 7호형 실험편은 미세한 시료용에 각각 적합하다. 고리 모양 실험편에서는 1호형 실험편을 표준 실험편으로 한다. 2호형 실험편은 표준 실험편을 채취할 수 없을 때 사용한다.
- ㉡ 실험편의 모양 및 치수가 다르면 반드시 같은 데이터를 얻을 수 있다고는 할 수 없으므로 비교 실험의 경우에는 같은 형의 실험편을 사용하여야 한다.

단위:mm

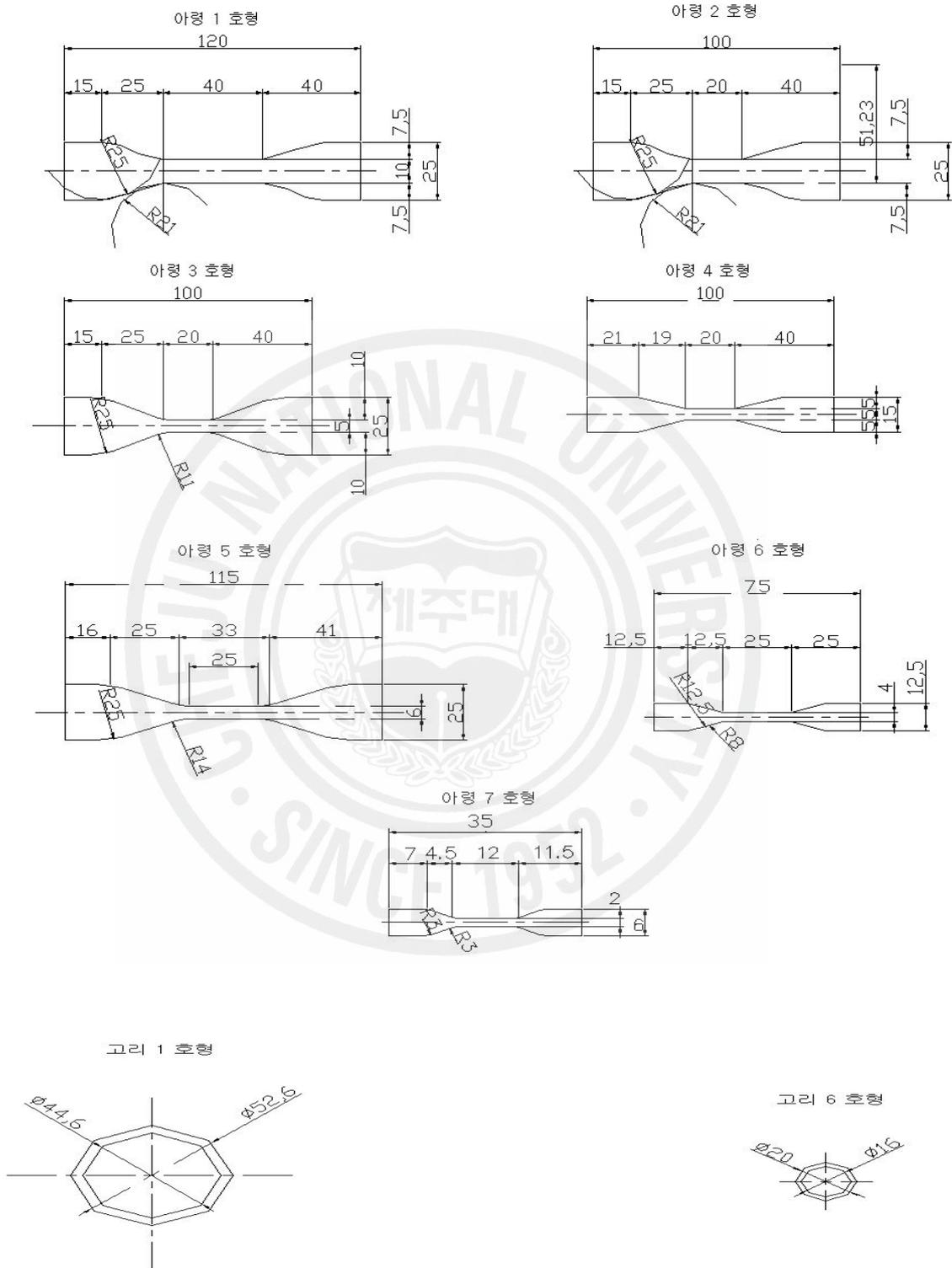


Fig. 2.6 Dimensions and forms of test specimens

Table. 2.1 Dimensions of test specimens

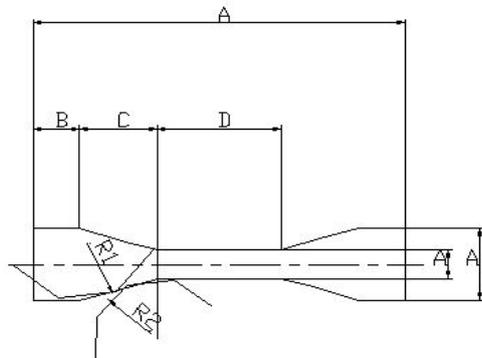
(Unit: mm)

모 양	주요 부분의 치수			눈금 사이의 거리
	평행 부분의 나비	평행 부분의 길이	평행 부분의 두께	
아령 1호형	10±0.1	40	2.0±0.2	40
아령 2호형	10±0.1	20	2.0±0.2	20
아령 3호형	5±0.1	20	2.0±0.2	20
아령 4호형	5±0.1	20	1.0 이하	20
아령 5호형	6	33	2.0±0.2	25
아령 6호형	4±0.1	25	2.0±0.2	20
아령 7호형	2±0.1	12	1.0±0.1	10

모 양	바깥지름	안 지 림	나 비	두 께	실험편의 안둘레
고리 1호형	52.6	44.6	4.0±0.2	4.0±0.2	70
고리 2호형	10.0	8.0	1.0±0.1	1.0±0.1	12.6

- ② 실험편의 채취: 실험편의 채취 제작은 위의 조건에 따른다. 이령형의 실험편은 원칙적으로 고무의 결(그레인) 방향과 평행하게 채취한다.
- ③ 실험편의 수: 실험편의 수는 3개 이상으로 한다.
- ④ 실험편의 커트기: 커트기로 제작하는 실험편은 Fig.2.7 및 Table.2.2와 같은 모양의 커트기로 제작하여야 한다. 고리형 실험편에 대해서는 회전 날을 사용해도 무방하다.

아령형 시험편



고리형 시험편

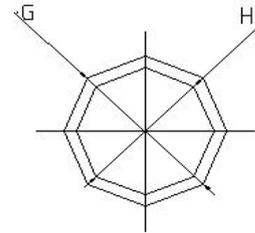


Fig. 2.7 Forms of Cutting machines

Table. 2.2 Dimensions of Cutting machines

(Unit : mm)

모양	치수 측정 위치							
	A	B	C	D	E	F	R ₁	R ₂
아령 1호형	120			40±2				
아령 2호형		15	25		10.0±0.1	25.5±0.5	25.5±2.0	21±2.0
아령 3호형	100			20±2				11±1.0
아령 4호형		21	19		5.0±0.1	15.0±0.5	-	40±2.0
아령 5호형	115	16	25	33±2	6.0±0.4	25±1.0	25±2.0	14.0±1.0
아령 6호형	75	12.5	12.5	25±1	4.0±0.1	12.5±1.0	12.5±1.0	8.0±0.5
아령 7호형	35	7.0	4.5	12±0.5	2.0±0.1	6.0±0.5	3.0±0.1	3.0±1

모양	치수 측정 위치		
	G	H	I
고리 1호형	52.6	44.6	4.0±0.2
고리 2호형	10.0	8.0	1.0±0.1

⑤ 실험편의 두께 및 나비의 측정 실험을 하기 전에 실험편의 두께 및 나비를 측정한다. 실험편의 두께 및 나비의 측정은 위의 조건에 따라 측정한다. 실험편의 단면적(A)은 다음과 같이 산출한다.

아령형 실험편인 경우 : 두께(mm) × 평행부의 나비(mm)

고리형 실험편인 경우 : 두께(mm) × 나비(mm)

⑥ 실험편의 신장률 측정용의 눈금 아령형 실험편에는 다음 방법으로 신장률 측정용의 눈금(이하 눈금이라 한다.)을 부여 한다

a) 눈금간 거리는 표 .1과 같다

b) 눈금은 실험편의 평행 부분에 그 중앙 부분을 중심으로 정확하고 선명하게 그어야 한다.

⑦ 실험편의 선별 아령형 실험편에서는 평행 부분, 고리형 실험편에서는 전체에 대하여 두께 및 나비가 0.1mm이상 틀리는 것, 이물이 섞여 있는 것, 기포가 있는 것 및 흠이 있는 실험편은 실험에 사용해서는 안 된다.

4.3 실험방법

4.3.1 실험조건

인장속도는 다음과 같다.

1) 아령형 실험편 1~6호형: 500 ± 50 mm/min

아령형 실험편 7호형: 100 ± 10 mm/min

2) 고리형 실험편 1호형: 300 ± 30 mm/min

고리형 실험편 2호형: 100 ± 10 mm/min

비고: 인수·인도 당사자간의 협정에 따라 규정 이외의 인장 속도를 사용해도 무방하다.

4.3.2 조작방법

a) 실험편의 부착 실험편은 실험 중에 뒤틀리거나 물림구 고장, 그 밖의 지장이 생기지 않도록 정확하게 물림구에 부착하여야 한다.

비고: 4호형 실험편의 경우는 활석이나 스테아린산 아연 같은 활제를 실험편 물림부에 도포하는 것이 좋다.

b) 인장 강도 및 절단시 신장률의 측정 인장강도의 측정은 실험 장치로 실험편이 끊어질 때까지의 최대 하중을 읽는다. 절단시 신장률의 측정은 아령형 실험편의 경우는 적당한 방법으로 절단할 때의 눈금간 거리를 측정한다. 고리형 실험편의 경우에는 절단할 때 물림구 거리를 측정하고 눈금간의 거리에 해당하는 것을 구한다.

c) 인장 응력의 측정 인장 응력의 측정은 아령형 실험편의 경우는 적당한 방법으로 눈금간 거리가 규정의 길이에 이르렀을 때의 인장력을 읽는다. 고리형 실험편의 경우에는 물림구의 거리가 소정의 길이에 이르렀을 때의 인장력을 읽는다.

4.4 인장강도 및 신장률의 계산

4.4.1 인장강도

인장 강도는 다음 식 3.14 및 식 3.15에 따라 산출한다.

아령형 실험편: $T_B = \frac{F_B}{A}$ (식 3.14)

고리형 실험편: $T_B = \frac{F_B}{2A}$ (식 3.15)

여기에서 T_B : 인장강도(MPa)

F_B : 최대 인장력(N)

A : 실험편의 단면적(mm²)

4.4.2 절단시 신장률

절단시 신장률은 다음 식 3.16 및 식 3.17에 따라 산출한다.

아령형 실험편: $E_B = \frac{L_1 - L_0}{L_0} * 100$ (식 3.16)

여기에서 EB : 절단시 신장률(%)

L0 : 눈금간 거리(mm)

L1 : 절단시 눈금간 거리(mm)

고리형 실험편: $E_B = \frac{I_1 - I_0}{I_0} * 100 = \frac{2I + I_2 - I_0}{I_0} * 100$ (식 3.17)

여기에서 EB : 절단시 신장률(%)

I : 절단시 폴리의 중심 이동 거리(mm)

I_0 : 실험편의 초기 안둘레 (mm)

I_1 : 절단시 실험편 안둘레 (mm)

I_2 : 폴리의 원둘레 (mm)

4.4.3 인장 응력

인장 응력은 다음 식 3.18 및 식 3.19에 따라 산출한다.

아령형 실험편: $M_n = \frac{F_n}{A}$ (식 3.18)

고리형 실험편: $M_n = \frac{F_n}{2A}$ (식 3.19)

여기에서 $M_n(2)$: n% 신장시켰을 때 인장 응력(MPa)

$F_n(2)$: n% 신장시켰을 때 인장력(N)

A : 실험편의 단면적(mm²)

M_n , F_n 의 n 은 특정한 신장률 n(%)의 수치를 나타낸다. 보기를 들면 M300, F300은 각각 신장률 300%일 때의 인장응력, 인장력을 나타낸다.

4.5 실험결과의 맺음법

① 실험편의 수 실험편의 수는 4개로 한다. 다만, 4개를 채취할 수 없을 때는 3개 또는 2개로 한다. 이 때에는 실험편의 수를 기록하여야 한다.

② 실험 성적

a) 인장 강도 및 신장률은 측정값이 큰 것로부터 차례로 놓고 각각 $S_1 > S_2 > S_3 > S_4$ 로 하여, 다음 식에 따라 계산한 것으로 표시한다.

- 실험편이 4개일 때

$$T_B \text{ 또는 } E_B = 0.5S_1 + 0.3S_2 + 0.1(S_3 + S_4)$$

- 실험편이 3개일 때

$$T_B \text{ 또는 } E_B = 0.7S_1 + 0.2S_2 + 0.1S_3$$

- 실험편이 2개일 때

$$T_B \text{ 또는 } E_B = 0.9S_1 + 0.1S_2$$

b) 인장 응력은 측정값의 산술 평균값으로 표시한다.

Ⅲ. 실험재료 및 특성

1. 페타이어칩

1.1 페타이어칩의 정의

1.1.1 타이어 구조

공압식 타이어는 고성능의 고분자 복합체이며, 그것은 도로주행 능력과 도로에 대한 탄성력 그리고 도로에서 핸들링 능력을 동시에 가지는 유연한 멤브레인 압력용기의 특성을 가지고 있다. 이와 같은 타이어의 복합적인 성능을 최대화하기 위해서는 타이어에 함유된 각 성분의 성질들이 복잡한 체계의 상호작용으로 공존하고 있다. 타이어는 카카스를 구성하는 코드가 타이어의 원주방향에 대해 직각으로 즉 타이어의 측면에서 보면 원의 중심에서 방사상(radial)으로 비드에서 비드를 직각 원주 방향에 가까운 각도로 코드를 배치한 벨트로 단단히 조여져 있다. 강성을 높이고 있는 것과 카카스 코드가 래디알 구조인 것에 의해 고속타이어로서의 성능을 발휘한다. 공압식 타이어는 타이어의 전체 성능을 최적화하기 위해 여러 종류의 고무성분으로 이루어져 있다. 고무화합물은 hardness, 신율, 탄성률, 굴곡도(flex property) 그리고 내구성과 같은 요구되는 물성에 따라 제조된다. 공압식 타이어의 일반적인 제조방법은 잘 알려져 있으나 배합조성은 타이어 제조회사의 기술력에 따라 다양하다고 알려져 있다. 최소의 성분으로 간단하게 경화하여 타이어를 제조하는 것이 가장 합리적이지만 더 나은 내구성, 핸들링, 승차감과 같은 요구 조건은 타이어 제조회사로 하여금 타이어의 구조에 점점 더 복잡한 체계를 갖도록 하고 있다. 승용차에 사용되는 래디알 타이어의 가장 일반적인 단면구조는 Fig.3.1와 같다. 구조를 살펴보면 트레드(tread), 사이드월(sidewall), 카카스(carcase), 비드(bead), 벨트(belt), 캡플라이(capply), 숄더(shoulder), 그루브(grove), 에이펙스(apex), 체파(chafar) 그리고 인너라이너(inner liner)로 구성 되어 있다(나대엽, 2000).



Fig. 3.1 General structure of the tire

1) 트레드(tread)

트레드는 타이어의 여러 고무 성분 중 도로면과 직접 접촉하는 주요한 타이어 구조의 한 성분이다. 이것은 도로면에서 가해지는 충격과 전단력으로부터 타이어 몸체를 보호하기 위하여 질기면서도 탄성을 지녀야 한다. 대부분의 승용차 트레드는 styrene-butadiene rubber(SBR), 천연고무 그리고 비닐기를 많이 가지고 있는 polybutadiene으로 구성되어 있다. 트레드는 높은 마모성과 내커팅성이 양호해야 하며 외부 충격에도 견딜 수 있고 발열이 적어야 한다. 따라서 최적의 성능을 가지기 위해서는 적당한 고분자 블렌드를 선택하는 것이 중요하다.

2) 사이드월(sidewall)

사이드월은 타이어의 옆 부분을 지칭하는 것으로 카카스를 보호하고 굴신운동을 통해 승차감을 좋게 한다. 타이어의 사이드월에서 직접적으로 상호 작용하는 요소는 브레이크 쿠션(breaker cushion), 블랙사이드월(black sidewall), 차퍼(chaffer) 또는 림플렌지(rimflange)등의 세요소로 구성되어 있다.

브레이크 쿠션은 와이어 브레이크 하에서 와이어가 고무에 접촉하는 것을 방지하고 블랙사이드월은 내마모성, 내오존크래킹성 그리고 좋은 유연성을 갖게 하며 차퍼 또는 림플렌지는 타이어에 안정성을 부여하고 비드차핑에 대해 내마모성을 갖게 한다. 외부 환경에 드러나 있는 사이드월과 림플렌지의 성분은 오존

이나 산화에 의한 분해 등에 견딜 수 있는 물질들로 이루어져 있다. 사이드월과 림플렌지 속에는 내오존 크래킹성을 높이기 위해 소량의 6PPD와 IPPD와 같은 alkyl aryl paraphenylene diamine이 블렌드 된 왁스 속에 사용되어진다. 일반적으로 사이드월은 천연고무와 cis-BR이 블렌드 되어 있다. 이것은 유연성을 제공하기 위해 탄성율을 낮추어주고 낮은 온도에서의 내커팅성과 히스테리시스를 개선한다.

3) 기타요소

카카스는 타이어 내부의 코드층을 가리키는 것으로 하중을 지지하고 충격을 흡수하는 역할을 하므로 주행 중 굴신운동에 대한 내피로성이 강해야 한다.

그리고 비드는 코드의 끝부분을 감아주어 타이어를 림에 장착시키는 역할을 하며 비드와이어(강성)와 코아고무 등으로 구성되어 있고 벨트는 스틸와이어 또는 직물 섬유로 구성되며 주행시 노면 충격을 감소시키고 노면에 닿은 트레드 부위를 넓게 하여 주행안정성을 좋게 하는 역할을 한다. 캡플라이는 벨트위에 부착되는 특수코드지로 주행시 성능을 향상시켜주며 벨트의 이탈현상을 방지하고 트레드에 패인 홈을 지칭하는 그루부는 조종 안정성, 견인력, 제동성을 높이는 기능을 한다. 그리고 에이펙스는 비드의 흐트러짐(분산)을 최소화 할 수 있도록 하며 비드가 받는 충격을 완화시켜 준다. 인너 라이너는 튜브대신 타이어 안쪽에 붙어 있는 것으로 공기가 통하기 어려운 특수 고무층을 가리키며 체과는 림과 코드간의 직접 접촉을 방지하며 코드를 보호하는 기능을 한다.

타이어의 조성은 제조회사에 따라 다르고 배합비와 타이어의 용도에 따라 변화하며 화학 성분에서 부분적인 차이가 있을 수 있다. 가장 일반적으로 사용되는 타이어고무는 styrene-butadiene 공중합체(SBR)이며, butadiene과 styrene을 약 3:1비로 혼합하여 중합한다. 천연고무(NR)와 IR 고무 그리고 BR 고무등이 SBR 고무와 다양한 조성으로 타이어 제조에 사용되며 용도에 따른 조성을 Table.3.1에 나타내었다.

Table. 3.1 Composition ratio according to the use purpose

(나대엽, 2000)

Tire type	Composition(wt%)	
	Synthetic rubber	Natural rubber
Passenger vehicle	55	45
Light truck	50	50
Race car	65	35
Heavy-duty truck	20	80
Aircraft	0	100

황성분은 인접한 고무 분자의 이중결합과 반응하며 이러한 것을 가황(vulcanization)이라 한다. 그것은 탄성체 분자 골격사시의 가교를 일으켜 탄성체의 성질을 좌우한다. 승용차 타이어의 트레드 화합물은 마찰저항과 회전저항을 최적화하고 글루브 현상을 방지하기 위해 일반적으로 SBR-BR 블렌드를 사용한다. 승용차 사이드월은 굴신율, 내커팅성, 내오존성에 잘 견디어야 하므로 사이드월은 원칙적으로 SBR을 많이 함유한다. 그리고 주행 중 굴곡운동에 대한 내피로성이 강해야 하는 카카스는 천연고무를 반드시 사용하여야 한다. 코드의 끝부분을 감아주어 타이어를 림에 장착시키는 역할을 하는 비드 부분에서는 SBR과 NR을 함께 사용한다. 카본블랙은 타이어의 중요한 부분이며 탄성율, 내마모성, 인열강도 등을 증가시킨다. Fig.3.2은 carbon black의 화학구조를 나타내고 있다. 보통 20~30 μm 의 미립자가 내마모성과 인열강도를 높이기 위해 트레드에 사용되고 50~100 μm 의 비교적 큰 입자들이 비용을 줄이기 위해 그 외 부분에 사용되고 있다. Extender oil은 고무를 부드럽게 하는 일차적인 기능을 가진 방향족 탄화수소 화합물로서 대체로 고무의 작업성을 좋게 하고 zinc oxide는 고무를 딱딱하게 하는데 일찍부터 사용되어 왔으며 여전히 타이어 제조에 널리 사용되고 있다. 그리고 accelerator는 2-mercaptobenzothiazole 같은 organic 화합물로서 가황공정의 촉매로 사용된다. zinc oxide 와 stearic acid 는 고무의 물리적 성질을 향상시키는 것 외에도 가황공정을 제어하기 위해 accelerator와 함께 사용된다.

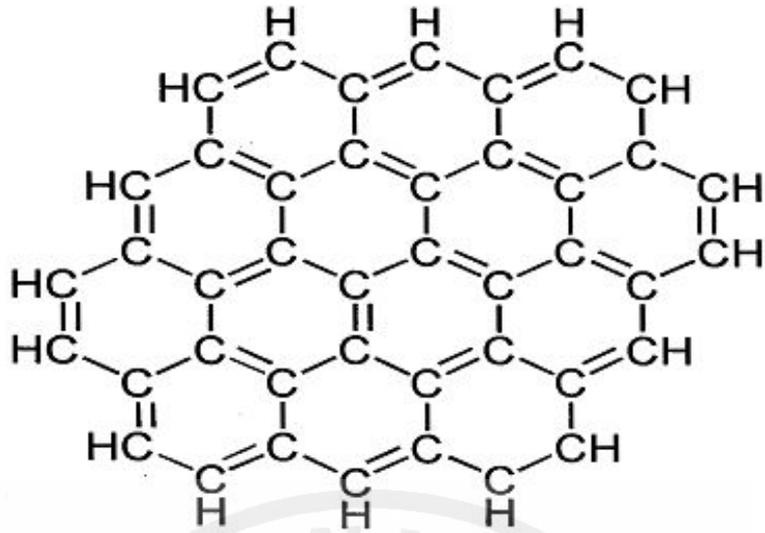


Fig. 3.2 Structure of carbon black

1.1.2 페타이어 분말 제조방법

1) 상온 분쇄(Ambient Process)

가장 오래된 분쇄 방법으로 생산된 고무 분말의 입도는 대략 6mm~0.6mm (30mesh)이고, 수율은 50~65%로 다른 고정에 비해 비교적 낮다. 생산된 분말은 비교적 순도가 낮고, 고무 분말이 마찰열에 의한 열 변성을 겪게 되므로 물리적 특성이 변하는 등의 단점이 있으나 시설 투자비가 상대적으로 저렴한 장점이 있다.

2) 냉동 분쇄(LN2 Cryogenic Process)

비교적 최근에 상용화된 기술로 생산되는 고무 분말의 입도는 대략 50mesh 이하이고, 수율은 70~80%정도로 상온분쇄의 경우보다 미세한 분말을 얻을 수 있다. 사용되는 냉각열원은 액체질소로 페타이어 1kg을 분쇄시키는데 약 0.5~1kg 정도가 소비된다. 이 방법은 1977년에 오사카가스(주)에서 개발되었으며 공정의 특징은 액체질소를 사용하기 때문에 분쇄 시 열 발생에 의한 고무의 물리적 성질 변화를 억제할 수 있을 뿐 아니라 냄새 및 가스등의 공해물질이 발생하지 않는다. 냉동분쇄기술은 최근에 실용화되었지만 과도하게 사용된 액체질소를 다시 회수할 수 없기 때문에 시설운영비가 많이 드는 단점이 있다.

3) 공랭식 분쇄

러시아에서 개발된 기술로서 최근 국내에 소개되었으며 공랭식 분쇄 고무 분말 제조기술은 찬 공기로 페타이어를 $-60\sim -90^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시킨 후 페타이어의 취성을 이용하여 분쇄하는 기술이다. 페타이어를 냉각시키기 위해 공랭식 터빈 냉각기 TXM1-25P와 연속가동 냉각실을 이용하는 기존의 액화질소를 사용하는 것보다 에너지비용이 2~3배 절감된다. 현재 기술적 단계는 실험실 수준을 넘지 않은 것으로 상용화까지는 시간이 필요하다.

4) LNG 냉열이용 분쇄

K건설에서 개발한 기술로 LNG의 유효에너지를 페타이어의 동결열원으로 이용하는 공정으로 페타이어를 유리전이온도 이하로 냉각하여 분쇄하는 동결분쇄 공정과 분쇄된 페타이어로부터 철분, 섬유 등 이물질 제거하는 선별공정, LNG로부터 냉열을 회수하는 열교환 및 열교환매체 순환공정으로 이루어진다.

1.2 페타이어칩의 화학적 성질

본 실험에서 사용된 페타이어는 기계식 파쇄방법으로 1~2mm, 2~5mm크기로 파쇄된 두 타입의 페타이어 분말을 액체질소를 이용해 잘게 부순 뒤 체로 쳐서 0.3mm이하의 페타이어 분말을 사용하였다.

1.2.1 XRF 분석

페타이어 분말의 X-Ray Fluorescence Spectrometer(XRF, SHIMADZU, XRF-1700)로 화학성분 분석 결과는 Table.3.2와 같다. Glass bead 시편은 100°C 의 온도에서 건조시킨 시료 0.5g과 용제(Li₂B₅O₇, lithium tetraborate) 5g을 혼합하여 제작하였으며 검량선을 작성하여 정량하였다.

Table. 3.2 Total concentration of discarded automotive tires

Element	Zn	Cl	D	Ca	Fe	Si	Br	K	Ti	Co	Ni	Al	Cu
Ratio(%)	47.36	33.74	5.81	4.76	4.48	1.35	0.49	0.44	0.44	0.31	0.28	0.27	0.24

분석결과 탄소(C)가 전체 성분의 약 83%를 차지하고 있으며 그 외에 수소(H) 7.0%, 산소(O) 2.5%가 차지하고 있다. 또한 Ash부분을 따로 분석한 결과 아연(Zn)이 47.4%, 염소(Cl) 33.74%로 대부분을 차지하고 있으며, 그 외에 황(S) 5.8%, 철(Fe) 4.5%, 칼슘(Ca) 4.8%를 차지하고 있다. 이 외에도 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 코발트(Co)도 아주 낮지만 페타이어 구성성분으로 분석되었다.(고득영, 2007)

1.2.2 XRD 분석

페타이어칩의 결정 구조를 알아보기 위해 X-Ray Diffractometer(XRD, PHILIPS X'pert-MPD System)을 통하여 알아보았다. 시료들의 최적의 입도와 균질성을 위해서 액체질소를 이용하여 분말상태로 준비 하였고, 분석은 구리 X-선 튜브(CuKa)를 사용하였고 가속 전압은 40Kv, 가속전류 주사 방법은 2°/min의 속도로 연속 주사방법을 사용 하였다.

그 결과 Fig.3.3과 같다. 페타이어칩은 주로 Zinc Oxide(Zno) 와 Iron(Fe)으로 구성된 구조임을 알 수 있으며, 비결정질 상태인 것으로 볼 수 있다.

1.2.3 SEM 분석

페타이어칩의 입자 모양과 상태를 살펴보기 위하여 장방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM JSM-6700F JEOL Co.Ltd)사진을 통해 관찰한 결과는 Fig.3.4와 같다. 그림에서 보는 것과 같이 페타이어 표면은 매우 불규칙하며 또한 기공이 고루 분포하지 않은 것으로 관찰되었다.

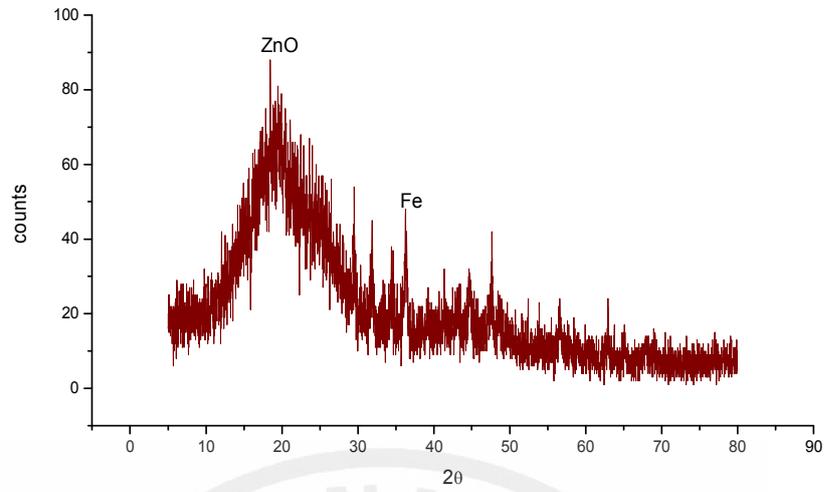


Fig. 3.3 X-ray diffractogram of Discarded automotive tires

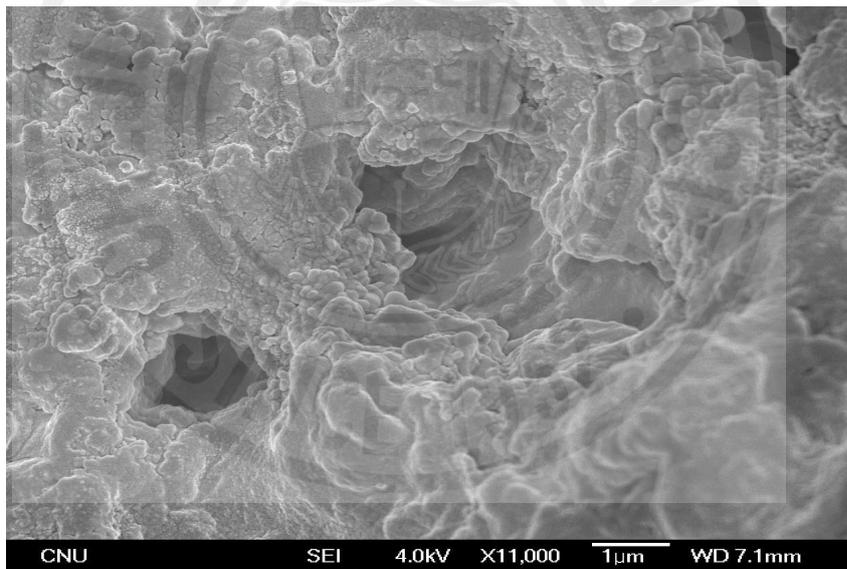


Fig. 3.4 SEM photograph of Discarded automotive tires

1.2.4 페타이어의 중금속 용출

기계식 파쇄방법으로 1~2mm, 2~5mm크기로 파쇄된 페타이어칩을 액체질소를 이용하여 동결시킨 후 잘게 분쇄 하였다. 이렇게 분쇄된 0.3mm이하의 페타이어분말 1g에 Ph5~6인 증류수 25mL를 가하여 2시간 교반 후 중금속(Cu, Pb, Cr, Cd) 함유량을 분석(AAS: Atomic Absorption Spectrometer) 하였으며, 그 결과는 Table.3.3 과 같다.

Table. 3.3 The result according to leaching test of the waste tire chips

Element	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn
Concentration (mg/L)	0.1690	0.2060	0.0013	0.0369	4.1560

페타이어의 중금속 용출실험결과 Zn이 4.156mg/L로 다량 검출되었으며, 이것은 XRD분석결과에서 주 구성성분이 아연인 것으로 관찰된 것과 일치 하는 것이다. 이외에 Cu, Pb, Cr, Cd은 0.1690mg/L, 0.2060mg/L, 0.0013mg/L, 0.0369mg/L의 중금속 이온이 검출되었다.

2. 안료

2.1 안료의 정의

안료(Pigments)란 물 또는 그 밖의 용매에 녹지 않는 입자로 이루어진 물질로 물리 화학적으로 안정하며 주로 색채 물질로 사용된다. 항부식성(anticorrosion)이나 magnetic pigments 같은 특별한 목적을 위해 사용되기도 한다. 안료는 색, 화학구조, 형태, 용도 등 다양한 기준에 따라 나뉘지는데, 화학구조에 따라서는 무기안료(inorganic pigments)와 유기안료(organic pigments)로 나눌 수 있으며, 그 기원(origin)에 따라 천연안료(natural pigments)와 합성안료(synthetic pigments)로 나눌 수 있다(이기만, 1995; Volz, 1995). 용도에 따라 도료용, 플라스틱용, 화장품용, 요업용, 제지용, 문구용, 고무용, 건축용, 기타(피혁, 안료수지프린트 등)로 나뉜다.

2.1.1 무기안료

무기안료(inorganic pigments)는 화학적으로 무기질(inorganic matter)인 안료를 가리키는데 광물성 안료라고도 한다. 천연광물 그대로, 또는 이것을 가공 분쇄하여 만드는 것과 아연, 티탄, 납, 철, 구리, 크롬 등의 금속화합물을 원료로 하여 만드는 것이 있다.

유기안료(organic pigments)에 비해 일반적으로 불투명하고 농도도 불충분하지만, 내광성 내열성이 양호하고 유기용제(organic solvent)에 녹지 않는다. 또 가격이 저렴하고 사용량도 많다. 여러 가지의 종류가 있으며 색별로 나누면, 백색 안료(산화아연, 산화티탄, 연백 등), 적색안료(벵갈라, 버밀리온, 카드뮴레드 등), 황색안료(황연, 황토, 카드뮴옐로 등), 녹색안료(에메랄드록, 산화크롬녹 등), 청색안료(프러시안블루, 코발트청 등), 자색안료(망간자, mars자 등), 흑색안료(카본블랙, 철흑 등), 투명성 백색안료(체질안료라고도 한다. 실리카백, 알루미나백, 백토, 탄산칼슘 등)가 있다. 도료, 인쇄잉크, 회화용 크레용, 고무, 통신기계, 건축재료, 요업제품, 합성수지 등 그 용도가 넓다.

2.1.2 유기안료

유기안료(organic pigments)는 물에 녹지 않는 금속화합물의 형태로 한 레이 크안료와 물에 녹지 않는 염료를 그대로 사용한 색소안료로 크게 구별된다. 유기안료는 유기합성 화학의 발달과 함께, 특히 제2차 세계대전 후에 출현하였다.

유기안료는 무기안료에 비해서 빛깔이 선명하고 착색력도 크며, 임의의 색조를 얻을 수 있으나 내광성·내열성이 떨어지고, 유기용제에 녹아 색이 번지는 것이 많다. 종류는 수백 중 있으나, 공업적으로 제조되는 것은 이 중에서 수십 종에 지나지 않는다.

유기안료를 그 원료인 염료와 화학구조에 따라 분류하면 용도 중에서 가장 큰 것은 인쇄잉크이고, 다음으로 도료·섬유수지·염(염료의 염색성을 이용하는 대신 염색성이 없는 합성수지의 작용으로 섬유에 고착시키는 방법)·플라스틱 착색 등이 주요한 것들이다. (두산백과사전)

2.2 안료의 화학적 성질

2.2.1 매염(媒染)안료의 XRF분석

X-Ray Fluorescence Spectrometer(XRF, SHIMADZU, XRF-1700)로 화학성분 분석 결과는 Table.3.4와 같다. Glass bead 시편은 100℃의 온도에서 건조시킨 시료 0.7g과 용제(Li₂B₅O₇, lithium tetraborate) 7g을 혼합하여 제작하였으며 검량선을 작성하여 정량하였다.

Table. 3.4 Chemical composition of mordant dyes

Constituent	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>MnO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>LOI</i>
Contents (%)	-	0.37	0.08	0.66	0.50	0.68	1.70	-	-	0.01	-

분석결과 일반원소에 대한 전체 성분중 Al_2O_3 (0.37%) , TiO_2 (0.08%), Fe_2O_3 (0.66%), MgO (0.50%), CaO (0.68%), Na_2O (1.720%), P_2O_5 (0.01%)를 차지하고 있으며, 이것은 전체 성분의 4%를 차지하고 있는 것으로 아주 낮은 안료의 구성 성분으로 분석되었다.

2.2.2 매염안료의 XRD분석

안료의 결정 구조를 알아보기 위해 X-Ray Diffractometer(XRD, PHILIPS X'pert-MPD System)을 통하여 알아보았다. 시료들의 최적의 입도와 균질성을 위해서 막자사발을 이용하여 분말상태로 준비 하였고, 분석은 구리 X-선 튜브(CuK α)를 사용하였고 가속 전압은 40Kv, 가속전류 주사 방법은 2°/min의 속도로 연속 주사방법을 사용 하였다. 그 결과는 Fig.3.5과 같다. 안료는 주로 Pb로 구성된 구조임을 알 수 있으며, 비결정질 상태인 것으로 볼 수 있다.

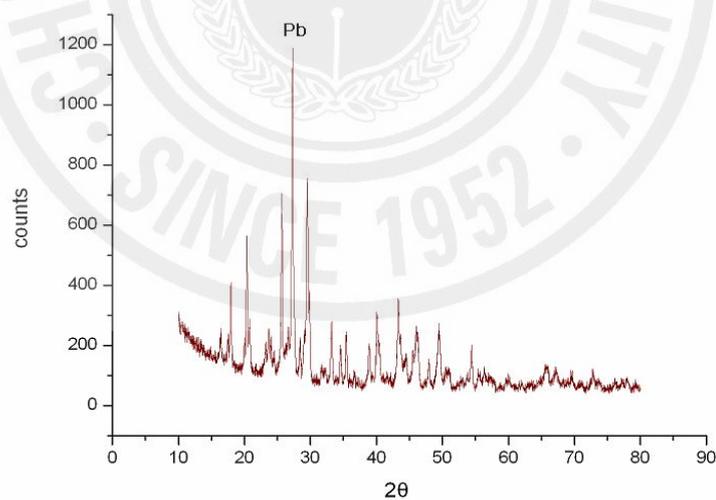


Fig. 3.5 X-ray diffractogram of mordant dyes

2.2.3 매염안료의 중금속 용출

현재 탄성포장에 사용중인 안료는 대부분이 중금속을 주원료로 하는 안료가 사용되고 있으며, 본 연구에서는 탄성포장재의 착색제로 주로 사용되고 있는 유기안료 중 납(Pb)을 주원료로 하는 매염안료를 사용하여 실험 하였다.

탄성포장에 사용되고 있는 매염안료 1g에 Ph5~6인 증류수 25mL을 가하여 2시간 교반 후 중금속(Cu, Pb, Cr, Cd) 함유량을 분석(AAS: Atomic Absorption Spectrometer) 하였으며, 그 결과는 Table.3.5와 같다.

Table. 3.5 The result according to leaching test of mordant dyes

Element	Cu	Pb	Cr	Cd
Concentration (mg/L)	0.1202	294.7735	0.1288	0.1255

안료의 중금속 용출실험 결과 Pb이 297.7735mg/L로 다량 검출되었으며, 이것은 XRD분석결과에서 주 구성성분이 Pb인 것으로 관찰된 것과 일치 하는 것이다. 이외에 Cu, Cr, Cd은 0.01202mg/L, 0.1288mg/L, 0.1255mg/L의 중금속 이온이 검출되었다.

3. 첨가제

3.1 송이(Scoria)

3.1.1 송이의 정의

화산분출물 중 다공질이며 암색(검정, 적갈색, 암회색 등)인 암괴(岩塊)로 암재라 한다. 마그마가 대기 중으로 방출되어 그 속의 휘발성 성분이 빠져나가 많은 기공(氣孔)이 생긴 것으로 부석(浮石)보다 무겁고, 염기성 또는 중성의 마그마에서 유래된 것을 스킨리아(scoria)라 한다. 이러한 암재를 제주도방언으로 “송이”라 한다. 한라산 화산체의 국부적인 지형의 특징은 중심 화산의 활동이 정지된 후 그 주변의 틈을 이용하여 분출 생성된 360여개의 기생화산과 깊은 관련이 있다. 제주도에 기생화산이 널리 분포되어 있으며 장축과 일치하는 방향으로 집중적으로 배열되어 있고 제주도에서는 이를 “오름”이라 한다. 이러한 기생화산은 현무암구(Basalt cone)와 분석구(Cinder cone)의 두 종류로 크게 분류할 수 있으며, 전자는 성산층 및 화순층 퇴적기에 형성된 화산구(Volcanic cone)로서 10여개에 불과하고 대부분은 후기 화산활동 후에 형성된 분석구이다.

화산의 화구로부터 분출되는 암편과 화산회를 총칭하여 화산쇄설물이라고 하는데, 그 중 직경이 32mm 이상인 것이 화산암괴(Volcanic block)라 하며, 이 중 어느 정도 둥글거나 방추형으로 생긴 것을 화산탄(Volcanic bomb)이라고 하며 이는 용암이 공중에서 회전하면서 냉각되어 만들어진 것이다. 모양이 불규칙하고 직경이 4~32mm 사이에 있는 것을 화산력(lapilli) 또는 분석(cinder)이라고 하고, 4mm 이하의 세편을 화산회(Volcanic ash), 0.25mm 이하의 가루를 화산진(Volcanic dust)이라 하며 이러한 화산쇄설물이 낙하하여 퇴적되어 있는 지층을 스킨리아(Scoria)층이라 한다. 스킨리아로 구성된 분석구는 분출 퇴적 범위는 수 km이며, 분화구에서 3km 지점에는 1cm 크기의 스킨리아가 10cm 두께로 층을 이룬다고 한다. 스킨리아로 구성된 분석구 분포지역은 스킨리아의 물성에 좌우된다. 스킨리아는 기공의 함량이 높고 각력상으로 산출된다. 이러한 조립질층 상위에는 미립질 스킨리아가 협재되어 층리를 형성하고 있다.

3.1.2 제주도내 송이의 분포 및 채취지역

송이는 색상에 있어서 검정색, 적색, 황색등으로 크게 세 가지로 구별하고, 적갈색(Redish-Brown), 황갈색(Yellow-Brown), 흑색(Black) 및 암회색(Dark-Grey) 등으로 세분할 수 있으며 송이는 원 지반이 크고 많은 기공을 가지고 있는 연속체인 덩어리로 되어있어 채취 시 다양한 입도로 분해되므로 흙으로 분류되기에는 다소 문제를 내포하고 있으나 흙으로 간주하여 이에 대한 물리·화학적 특성 등에 대한 연구를 한다. 제주도내 송이의 분포는 문헌(윤정수, 1995)을 참고하였다. Fig.3.6은 북제주군 지역을 위주로 하였지만 일반적으로 적갈색 송이가 20개 지역으로 가장 많이 분포하는 것으로 나타났으며 이들은 특히 중산간 지역에 많이 있는 것으로 나타났다. 다음으로는 황갈색 송이가 9개 지역, 흑색 송이가 5개 지역 그리고 암회색 송이가 6개 지역에 분포하는 것으로 나타났으며 암회색 송이는 주로 해안 지역에서 분포하고 있는 것으로 나타나고 있다.

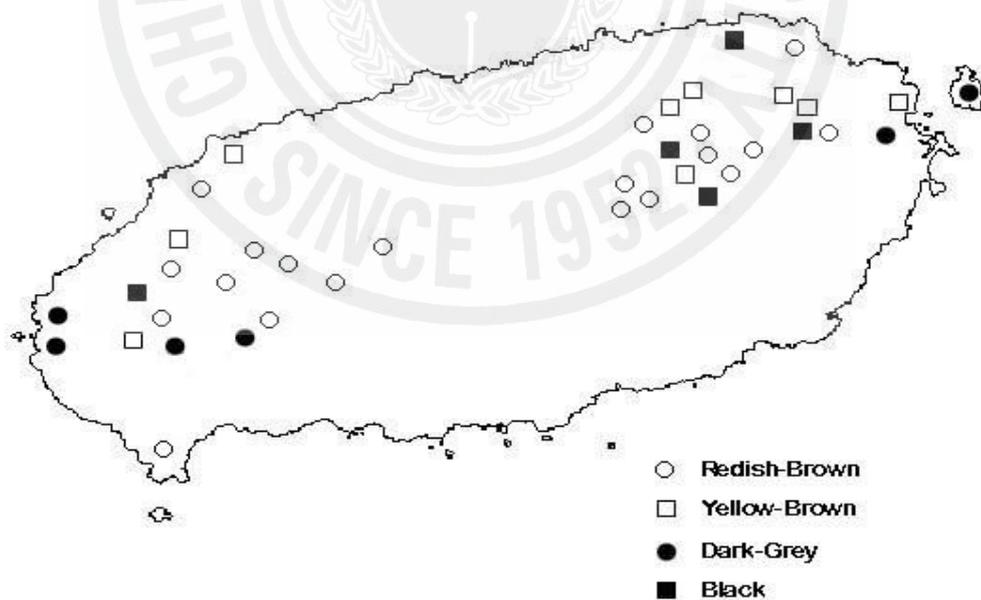


Fig. 3.6 Colorific Distribution of Scorias in Jeju(윤정수, 1995)

본 연구에서 사용된 송이의 채취장소별 색상은 Table.3.6와 같고, 대표적인 네 가지의 색상 적갈색(Redish-Brown), 황갈색(Yellow-Brown), 검정색(Black) 그리고 암회색(Dark-Grey)을 한 가지 씩 채취하여 사용하였으며 Fig.3.7은 연구에 사용된 송이의 채취위치이다.

Table 3.6 The sampling location and each colors of scoria

No.	Color	Place
①	Dark gray	지미봉
②	Black	월랑봉 (A)
③	Reddish brown	월랑봉 (B)
④	Yellowish brown	월랑봉 (C)



Fig. 3.7 The sampling location of scorias

3.1.3 송이의 화학적 성질

본 실험에서 사용된 송이는 기계식 파쇄방법으로 0.3mm이하 크기로 파쇄 된 송이분말을 사용하였다.

3.1.3.1 XRF 분석

X선 형광분석기(X-Ray Fluorescence, XRF)를 이용해 화학분석을 실시한 결과 Table.3.7와 같다. 여기서 단위는 무게의 비(Ratio of Weight)이며, LOI(Loss of Ignition)는 950도의 온도에서 시료를 태운 후의 무게를 측정하여 950도의 온도에서 태우기 전의 무게의 비이다.

Table. 3.7 Chemical composition of scorias

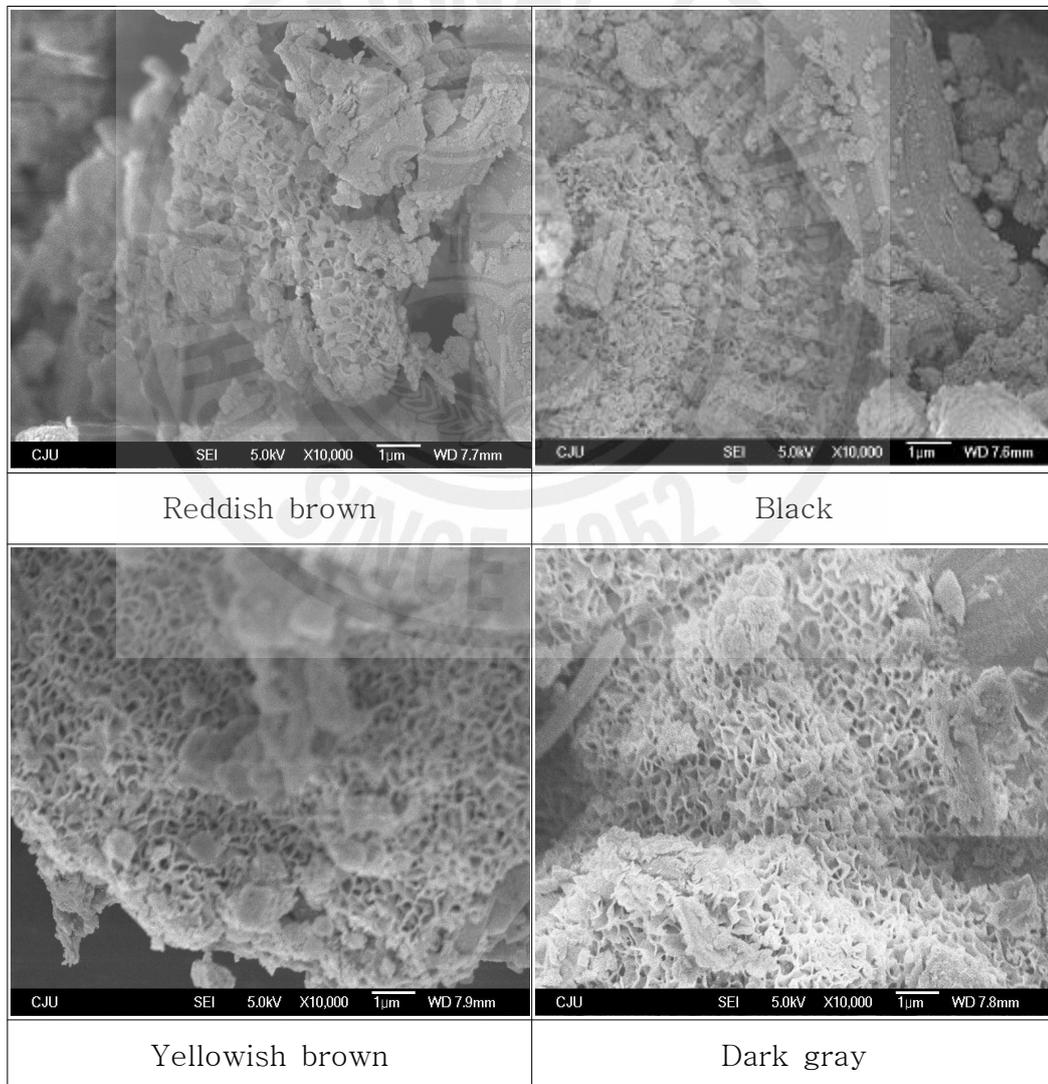
Constituent	SiO ₂ wt(%)	Al ₂ O ₃ wt(%)	TiO ₂ wt(%)	Fe ₂ O ₃ wt(%)	MgO wt(%)	CaO wt(%)	Na ₂ O wt(%)	K ₂ O wt(%)	MnO wt(%)	P ₂ O ₅ wt(%)	LOI wt(%)	Total wt(%)
Reddish brown	48.60	14.28	2.38	12.30	7.46	8.21	3.02	1.63	0.15	0.52	0.83	99.37
Black	48.99	14.53	2.42	12.27	7.93	8.73	2.67	1.33	0.15	0.45	0.14	99.62
Yellowish brown	43.45	15.63	2.79	14.62	8.25	6.99	1.42	0.58	0.18	0.49	5.82	100.22
Dark gray	43.51	20.82	2.87	12.61	4.06	5.32	2.12	1.68	0.19	0.48	6.24	99.90

주성분은 SiO₂+ Al₂O₃+ Fe₂O₃로 함량이 약 75%에 달하며, 색상에 따른 산화물의 조성비를 보면 SiO₂는 검정색과 적갈색 송이가 높은 함량을 보이며, Al₂O₃는 암회색, Fe₂O₃는 황갈색, CaO는 검정색과 적갈색, MgO는 황갈색, Na₂O는 적갈색, K₂O는 암회색, TiO₂는 암회색 송이가 각각 높은 함량을 보인다. SiO₂는 흡착제로 Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO는 응집제로 작용할 수 있으며, 색상에 따른 Al₂O₃+ Fe₂O₃+ MgO의 조성비를 보면 적갈색송이가 34.04%, 검정색송이가 34.73%, 황갈색송이가 38.5%, 암회색송이가 37.49%로 황갈색송이>암회색송이>검정색송이>적갈색송이>현무암석분슬러지의 순으로 함량을 보인다.

3.1.3.2 SEM 분석

송이4종의 입자 모양과 상태를 살펴보기 위하여 장방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM JSM-6700F JEOL Co.Ltd)사진을 통하여 관찰한 결과는 Fig.3.8과 같다. 그림에서 보는 것과 같이 송이의 표면은 매우 거칠고 불규칙하며, 일부분에서 $0.25\sim 0.33\mu\text{m}$ 크기의 아주 조밀한 기공을 가지고 있는 것으로 관찰되었다. 기공의 분포는 황갈색송이>암회색송이>검정색송이>적갈색송이의 순으로 넓게 분포되어 있는 것으로 나타났다.

Fig. 3.8 SEM results of each colors of scoria



3.2 현무암 석분슬러지(Powdered basalt sludge)

3.2.1 현무암 석분슬러지의 발생 과정 및 현황

석재 가공과정에서 발생하는 석분슬러지는 기계의 냉각수로 사용되는 물과 절삭 및 연마시 발생하는 석분이 혼합되어 현탁액으로 분출되는데 원폐수인 현탁액이 기계하부의 수로와 공장내부에서 외부로 보내지는 수로를 통해 이동하여 1, 2, 3차 침전지와 저수조 중화 및 응집조, 농축 및 침전조를 거친 후 탈수과정 이후 석분슬러지가 발생하게 된다. Fig.3.9은 계통에 따라 처리과정에서 석분슬러지가 발생하는 과정이다.

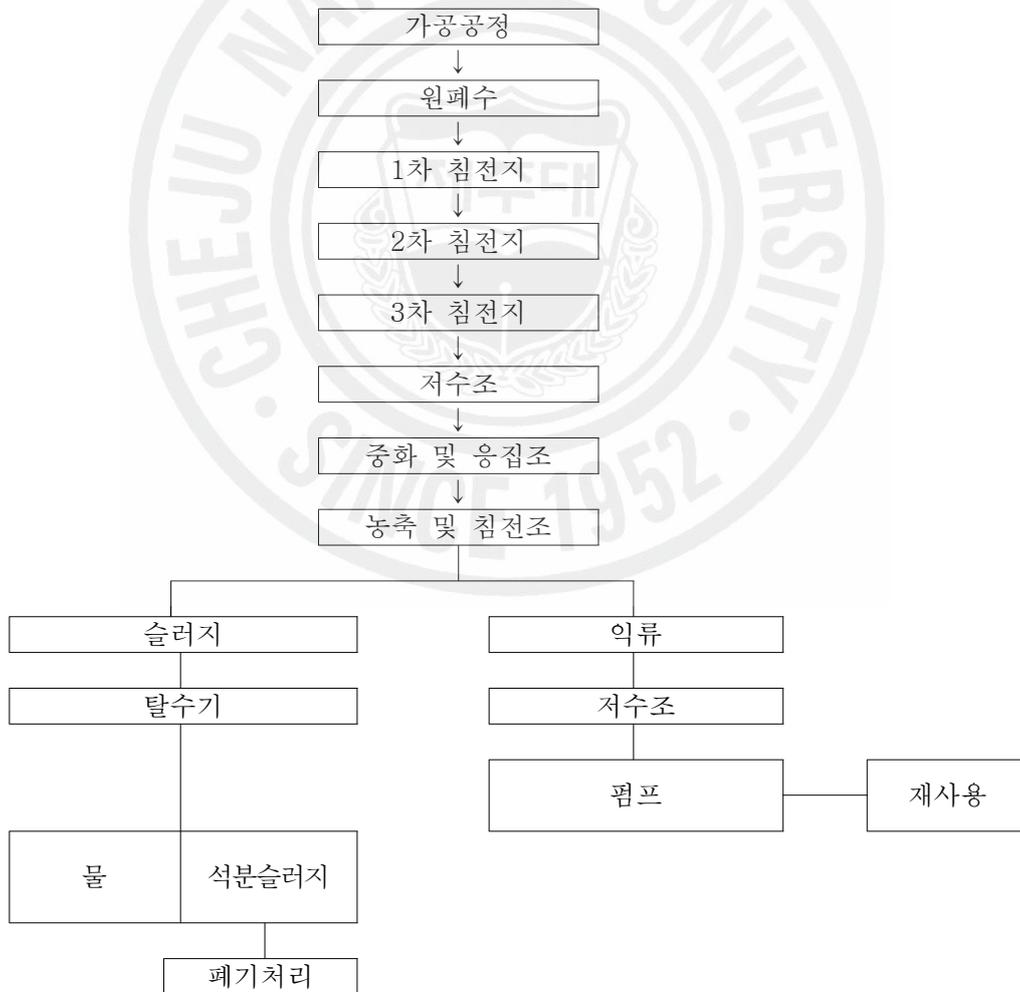


Fig. 3.9 The Flow chart of the Powdered Basalt Sludge Production

전국적으로 석재 가공과정에서 발생하는 석분슬러지의 연간 발생량 및 처리비용은 Table.3.8에 나타내었다. 석분슬러지 발생량은 2003년을 기준으로 약 80만톤(톤당 처리 비용 15,000원)으로 계산할 때 연간 처리 비용은 약 120억원 정도 소요되고 있다.

Table. 3.8 The current status of the stone sludge production amount and treatment expenses (김기영, 2007)

Section	'97	'99	'00	'01	'02	'03	Note
Stone Sludge (ton)	987,200	983,800	780,000	733,500	790,300	787,800	
Cost of Disposal (one hundred million won)	148	147.6	117	110	118.5	118.2	15,000 won/ton

전국적으로 발생하는 석분 슬러지의 발생량에 비해 제주도에서 발생하는 석분 슬러지양은 현재 정확한 집계가 어려워 폐기물을 처리하는 업체에서 입고된 폐기물의 양을 근거로 추정하여 산출하였다. 제주도내 석재 가공 공장에서의 발생량을 추정하면 Table.3.9와 Table.3.10과 같다.

Table. 3.9 The present status of the scrapped stone material disposal
(김기영, 2007)

Section	'03	'04	'05	'06. 9	Note
Amount of Construction Wastes (ton)	169	4,380	6,524	2,493	①
Amount of Basalt Stone Sludge Wastes(ton) (two plants)	68	1,752	2,610	997	About 40% of ①
Amount of Production per Industry (ton)	34	876	1,305	499	
Amount of Estimated Production (ton)	442	11,388	16,965	6,481	13 Plants

Table. 3.10 The production amount of the Powdered basalt sludge
(김기영, 2007)

Section	'03	'04	'05	'06. 9	Note
Basalt Stone Sludge(ton)	442	11,388	16,965	6,481	
Cost of Disposal (one million won)	6.6	170	254	97	15,000 won/ton

석분슬러지의 발생의 추정은 '03년도부터 조사가 되었으나, '03년도의 조사는 신뢰성이 없으며, '04년도와 '05년도의 발생량을 표에서 보는 것과 같이 50%정도가 늘어났다. 실제 폐기물처리 업체를 통해 처리되는 석분슬러지는 1년에 약 15,000톤으로 추정되지만, 2005년도 관급자재와 사급자재 생산량을 기준으로 산출한다면 생산량 45,530톤의 40%정도로 약 18,000톤 이상이 발생하는 것으로 추정되어진다.(김기영, 2007)

3.2.2 현무암 석분슬러지의 화학적 성질

3.2.2.1 XRF 분석

X선 형광분석기(X-Ray Fluorescence, XRF)를 이용해 화학분석을 실시한 결과 Table.3.11과 같다. 주성분은 $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 가 78.39%로 주종을 이루고 있는 것으로 나타났다. 현무암 석분슬러지의 pH는 약 8.67로 나타나 약알카리성을 띠고 있다. pH 상승물질인 CaO 와 MgO , K_2O , Na_2O 가 약 18%를 차지하고 있어 이들의 가수분해 작용에 의해 생성된 2 mole 의 OH^- 에 의해 알카리성 상태를 나타내는 것으로 판단된다.

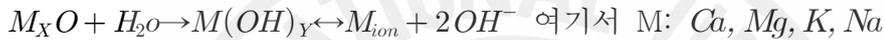


Table.4.11은 XRF를 통해 현무암 석분에 대하여 분석한 현무암 석분슬러지의 화학적 조성 분석결과를 나타내었다. 화학적 조성을 보면 실리카성분인 SiO_2 의 함량이 52.66%로 나타나 가장 많은 비율을 나타내었으며 CaO 의 함유율은 8.31%로 Al_2O_3 가 14.67%, Fe_2O_3 가 11.06%로 나타났다.

Table. 3.11 Chemical composition of Powdered basalt

constituent	Sample	Contents(%)
SiO_2		52.66
Al_2O_3		14.67
TiO_2		1.93
Fe_2O_3		11.06
MgO		6.33
CaO		8.31
Na_2O		2.84
K_2O		0.98
MnO		0.14
P_2O_5		0.34
LOI		-
total		99.26

* LOI : Loss of Ignition

3.2.2.2 SEM 분석

현무암석분슬러지의 입자 모양과 상태를 살펴보기 위하여 장방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM JSM-6700F JEOL Co.Ltd)사진을 통해 관찰한 결과는 Fig.3.10과 같다. 그림에서 보는 것과 같이 현무암석분슬러지의 표면은 매우 불규칙하며 또한 기공이 고루 분포하지 않은 것으로 관찰되었다.

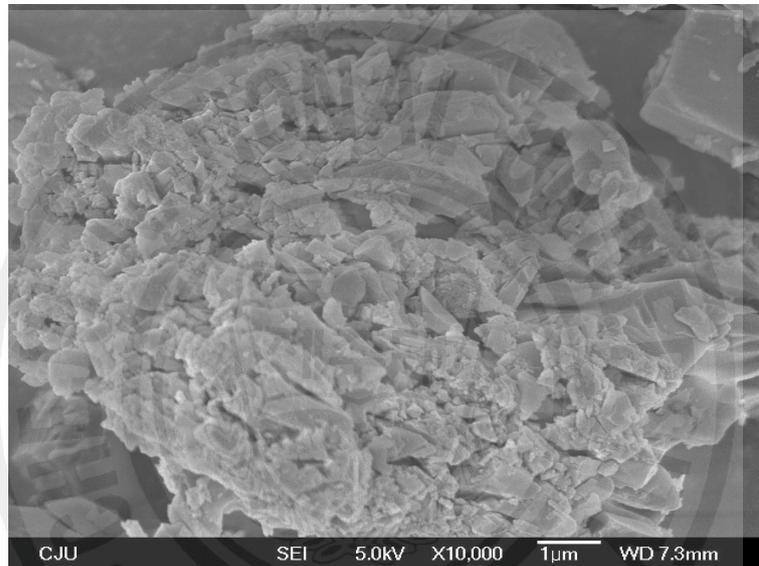


Fig. 3.10 SEM results of Powdered basalt sludge

IV. 실험결과 및 고찰

1. 용출실험

1.1 탄성포장재의 용출실험

탄성포장재 자체에서 발생하는 환경유해성을 조사하기 위해 국내 지정 폐기물 공정 실험법에 따른 용출 실험 (KSLP)을 통해 중금속 함유량을 분석(AAS: Atomic Absorption Spectrometer)하였다. 탄성포장재의 용출 실험 결과와 각 국의 지정폐기물 용출 기준을 Table.4.1, Table.4.2에 나타내었다.

Table. 4.1 The result according to leaching test of elastic pavement materials

(Unit : mg/L)

Constituent	Cu	Pb	Cr	Cd
KSLP	0.2012	5.8460	0.0843	0.0945

Table. 4.2 Criteria of hazardous material with the solid waste leaching test (Unit : mg/L)

Constituent	Cu	Pb	Cr	Cd	As	Se	Zn	Ba
Korea	3	3	1.5	0.3	1.5	-	-	-
Japan	-	3	1.5	0.3	1.5	0.3	-	-
U.S.A	-	5	5	1	5	1	-	100

Pb의 경우 5.8460mg/L로 지정폐기물 용출기준 이상으로 검출됐으며, 이것은 안료의 구성성분이 Pb을 주원료로 하는 유기안료 중 매염안료를 사용했기 때문인 것으로 사료 된다. 그 외에 지정폐기물 항목들인 Cu, Cr, Cd는 KSLP에서 0.2012mg/L, 0.0843mg/L, 0.0954mg/L으로 검출한계 이하의 값으로 검출되었다. 이와 같이 중금속을 주성분으로 하는 안료를 사용한 경우 중금속이 검출 될 것이라는 가정 하에 지정폐기물 용출기준 항목 중 As를 제외한 Cu, Pb, Cr, Cd에 대하여 중금속 흡착실험을 행하였다.

2. 회분식 흡착실험

2.1 등온흡착실험

첨가제의 초기중금속이온 농도에 따른 영향을 살펴보기 위해서 첨가제(적갈색송이, 검정색송이, 황갈색송이, 암회색송이, 석분)의 양을 1g으로 고정시키고 중금속이온의 농도를 5, 10, 20, 30mg/L로 증가시켜 보았으며, 중금속혼합용액(Cu, Pb, Cr, Cd)의 초기농도가 높을수록 첨가제의 단위 무게당 흡착량은 증가함을 알 수 있었다. 중금속 농도에 따른 흡착량은 Fig.4.1~Fig.4.4에 나타내었다.

이 때 Pb는 모든 첨가제에서 90%이상의 중금속 이온이 흡착되었으며, $Pb > Cd > Cu > Cr$ 의 순으로 흡착 하는 경향을 보이고 있다. 이는 수화 이온의 반경이 작아지는 순서와 대체로 잘 일치하였으며, 일반적으로 수화 이온 반경이 작아짐에 따라 이온 흡착량이 커지며 수화 이온의 반경이 커짐에 따라 3차원 구조 내로 들어가지 못하고 표면에서만 흡착이 일어남으로써 제거율이 낮아지는 것으로 사료된다.(Volesky,1990)

초기중금속이온의 농도가 높아질 경우에 흡착제 단위 무게당 중금속 이온의 흡착량이 증가 하는 결과는 용액내 중금속 이온이 증가함에 따라 물질 전달의 구동력(driving force)이 되는 농도차가 상대적으로 높아짐에 따른 결과 로 보여지며 또한 음전하를 띤 첨가제의 표면에 양전하를 띤 중금속 이온의 농도가 증가함에 따라 확산 이중층으로 두께가 얇아지고 각 중금속 이온들은 가동수분층(Mobile layer, Helmholtz double layer) 표면 가까이 접근 하여 상호간의 정전기적 인력이 증가하여 흡착이 용이 하게 되며, 이에 따라서 중금속 농도가 증가할수록 흡착량 역시 증가 하게 되는 것으로 판단된다.(고등영, 2007)

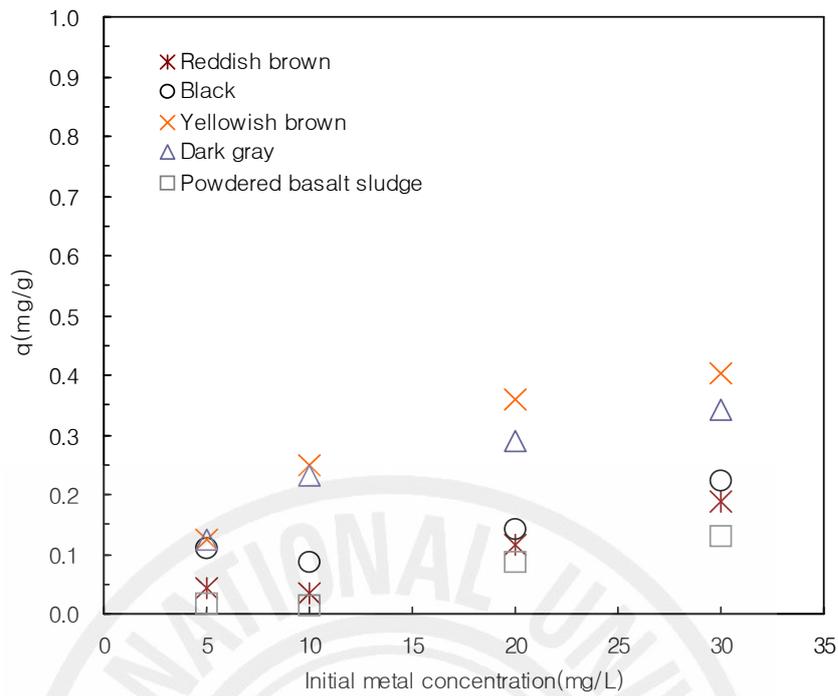


Fig. 4.1 Adsorbed amount of Cu(copper) with samples

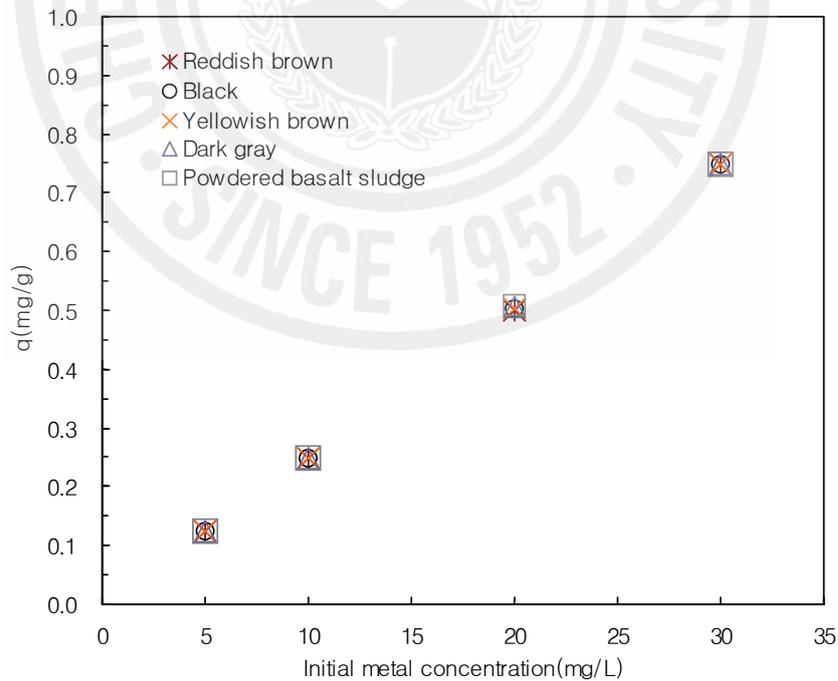


Fig. 4.2 Adsorbed amount of Pb(lead) with samples

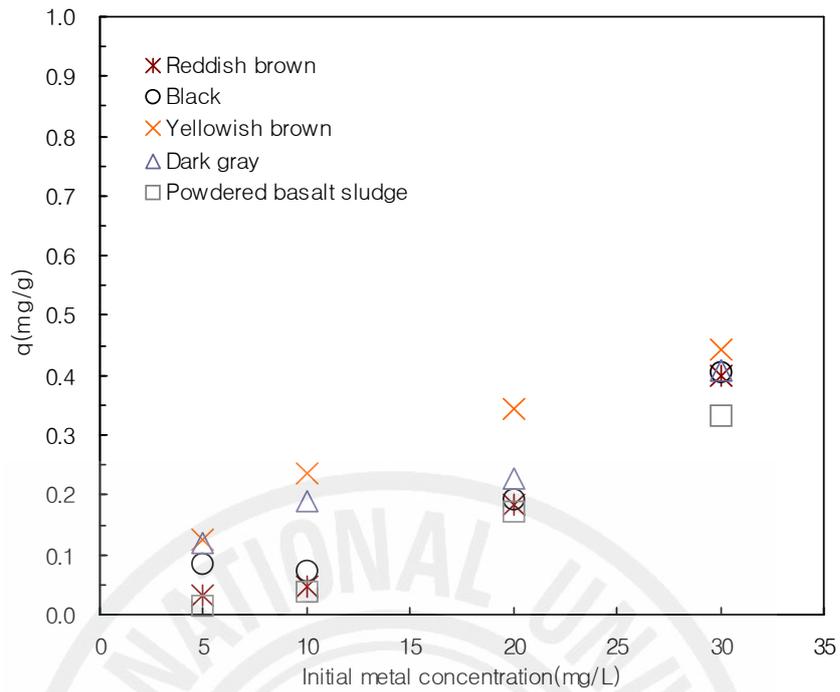


Fig. 4.3 Adsorbed amount of Cd(cadmium) with samples

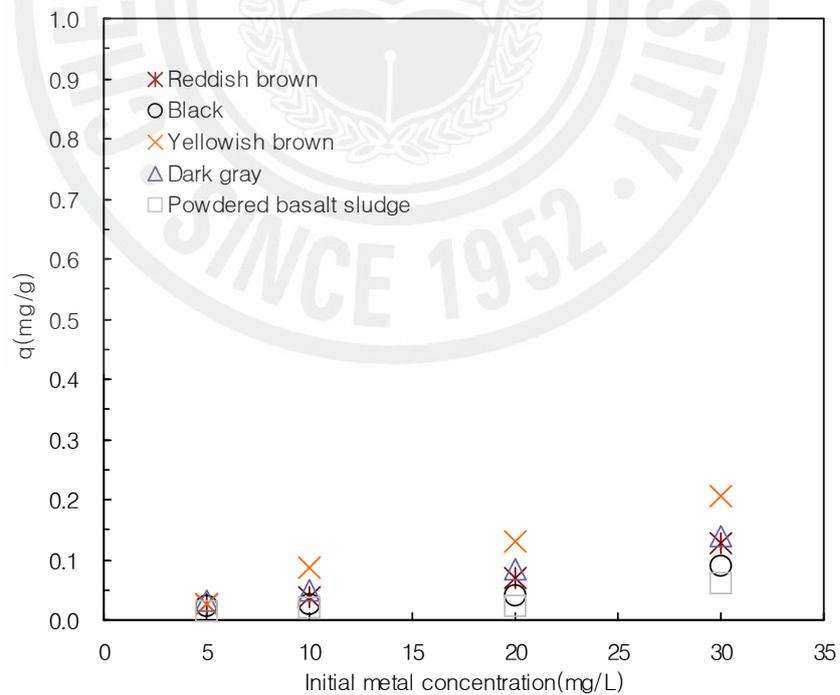


Fig. 4.4 Adsorbed amount of Cr(chrom) with samples

2.2 흡착실험

첨가제를 혼합한 탄성포장재의 첨가제(송이4종, 현무암 석분슬러지1종) 혼합량에 따른 영향을 살펴보기 위해서 전체투입량 1g중 첨가제를 wt%(weight percent)별로 0, 2, 5, 10, 20, 30%까지 단계적으로 변화시키면서 혼합 성형한 탄성포장재를 액체 질소를 이용하여 동결시킨 후 0.3mm이하로 분쇄된 시료를 5mg/L농도의 중금속용액 25mL에 투입하여 흡착률을 구하였으며, Fig.4.5~Fig.4.13에 나타내었다. 실험 결과 모든 첨가제의 혼합량이 증가할수록 흡착률도 증가하였다. 이는 Gadd와 de Rome(1988)이 흡착제의 양이 많아질수록 정전기적 인력이 높아져서 중금속 이온이 더 많이 흡착된다고 한 가설과 같은 결과를 보이고 있다.

흡착률이 혼합량의 초기 0~5wt%까지는 일정하게 증가하다 5~10wt%사이에서 기울기가 줄어들어 변곡점을 형성하고 있다. Cu, Pb, Cd, Cr의 흡착실험결과에서 황갈색송이>암회색송이>검정색송이>적갈색송이>현무암석분슬러지의 순으로 흡착률을 보이고 있으며, 황갈색송이와 암회색송이는 혼합량 10wt%에서부터 Cr을 제외한 모든 중금속이온의 흡착이 80%이상 되고 있다. 이것은 III.장 실험 재료 및 특성에서 XRF분석결과 황갈색송이와 암회색송이에 응집제로 작용하는 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 의 함량과 조밀한 기공이 상대적으로 많이 분포되어 있기 때문에 응집작용과 비표면적의 영향으로 다른 첨가제에 비하여 흡착이 잘되는 것으로 사료된다. 또한 SiO_2 는 흡착제로 작용하며, 석분이 SiO_2 의 함량은 많으나 송이보다 흡착률이 낮은 것은 SEM분석결과에서 표면이 매우 불규칙하며 기공이 분포하지 않기 때문인 것으로 사료된다.

Fig.4.5~Fig.4.8에서와 같이 각 중금속 이온의 제거율은 Pb의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으며, 흡착률은 $Pb > Cd > Cu > Cr$ 의 순으로 나타났다. Pb의 경우 5종의 첨가제 모두가 혼합량 5wt%에서 90%이상의 흡착률을 보였으며, 이외에 Cd은 혼합량 10wt%에서 50%이상의 흡착률을, Cu는 석분을 제외한 모든 시료에서 50%이상의 흡착률을, Cr은 10%미만의 흡착률을 보이고 있다. 이것은 등온흡착에서 언급한 것과 같이 수화 이온의 반경이 작아지는 순서와 대체로 일치하는 것이며, 이온반경이 작을수록 흡착이 잘되는 것으로 사료된다.

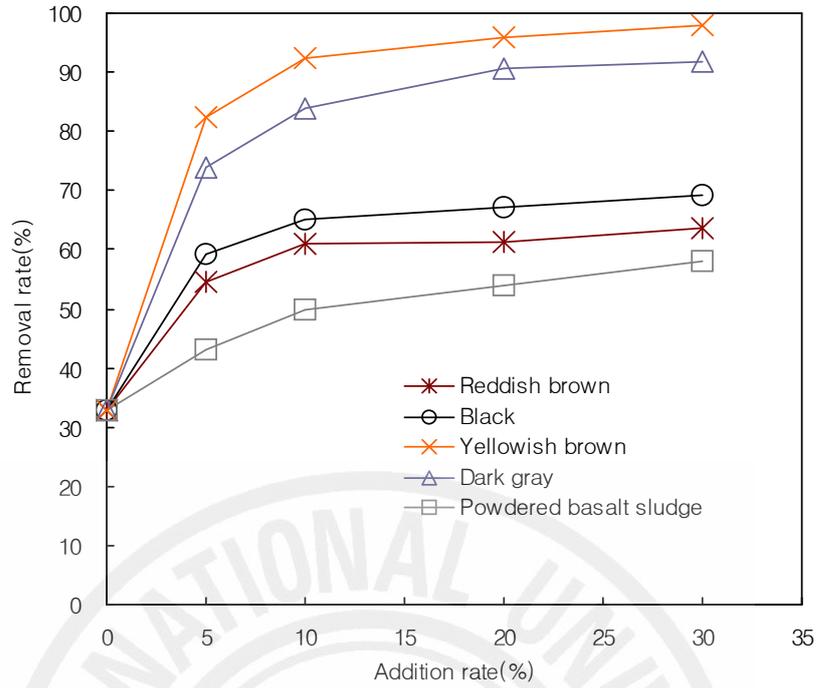


Fig. 4.5 Remove rate of Cu(copper) with mixed samples

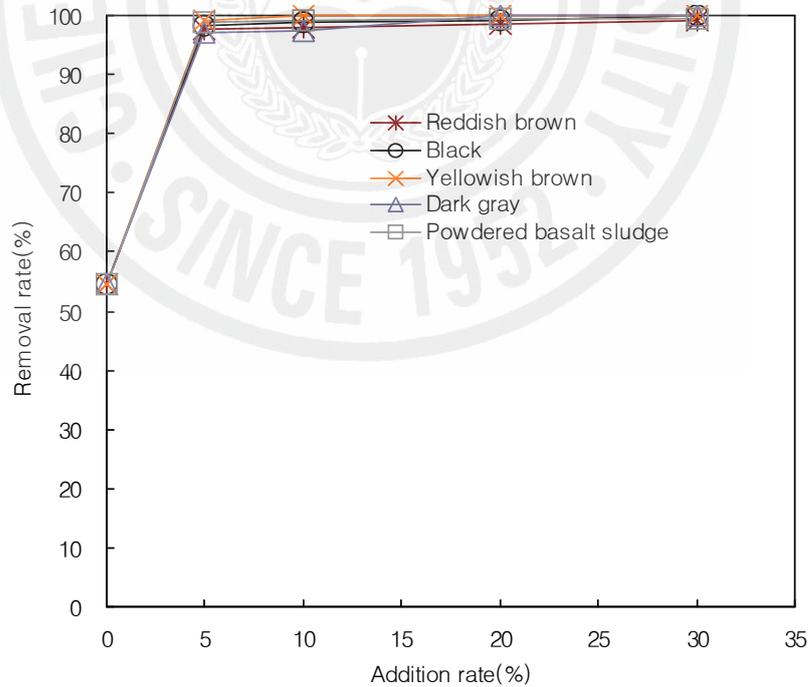


Fig. 4.6 Remove rate of Pb(lead) with mixed samples

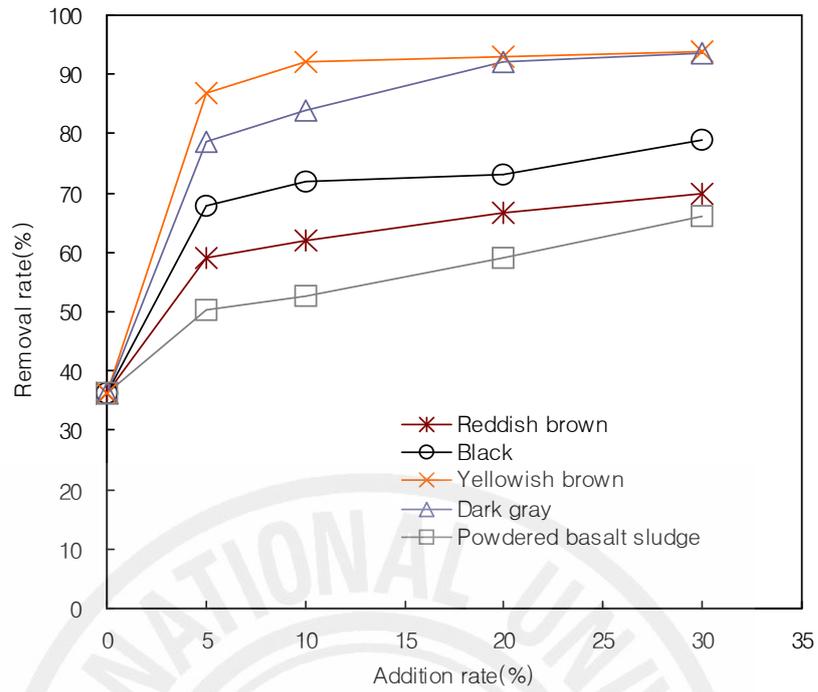


Fig. 4.7 Remove rate of Cd(cadmium) with mixed samples

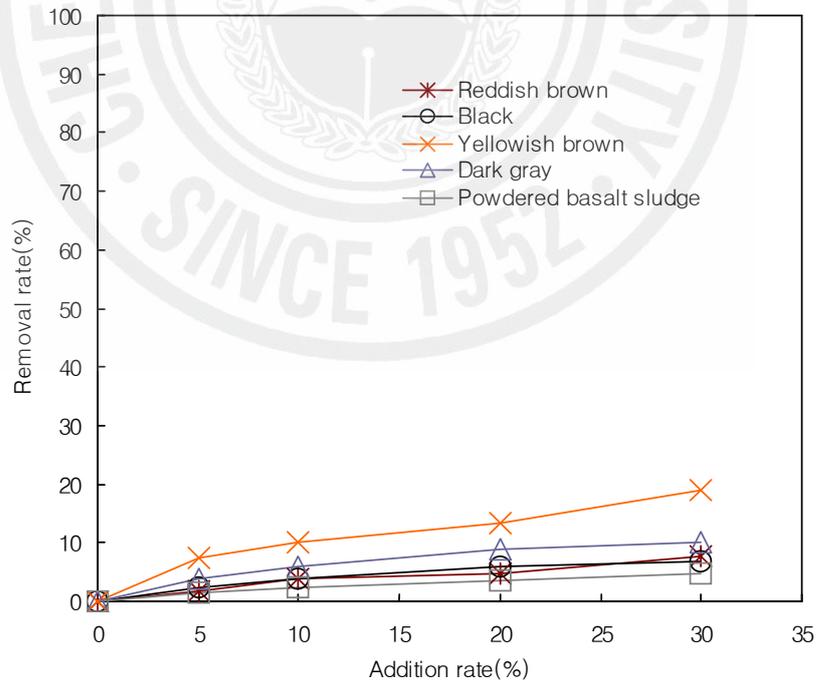


Fig. 4.8 Remove rate of Cr(chrom) with mixed samples

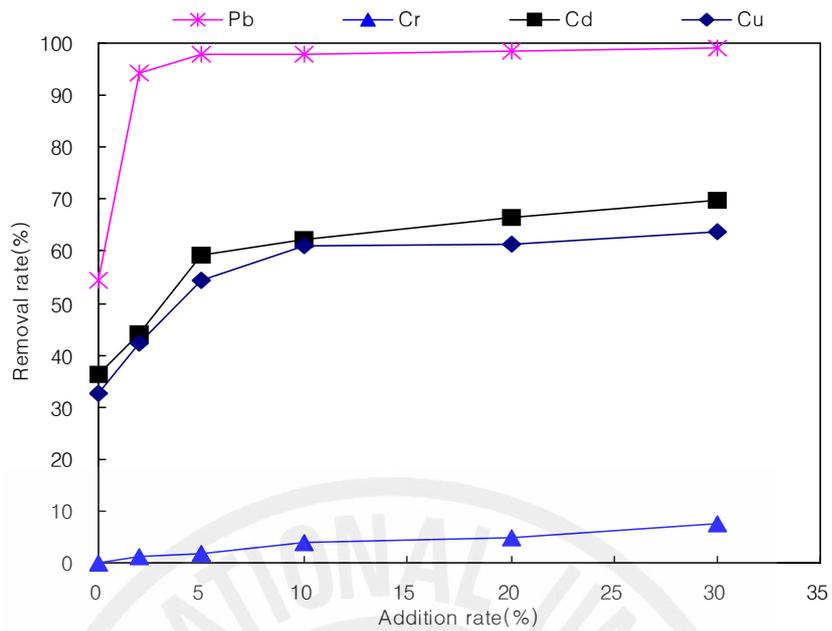


Fig. 4.9 Remove rate of mixed samples(reddish brown scoria) with heavy metals

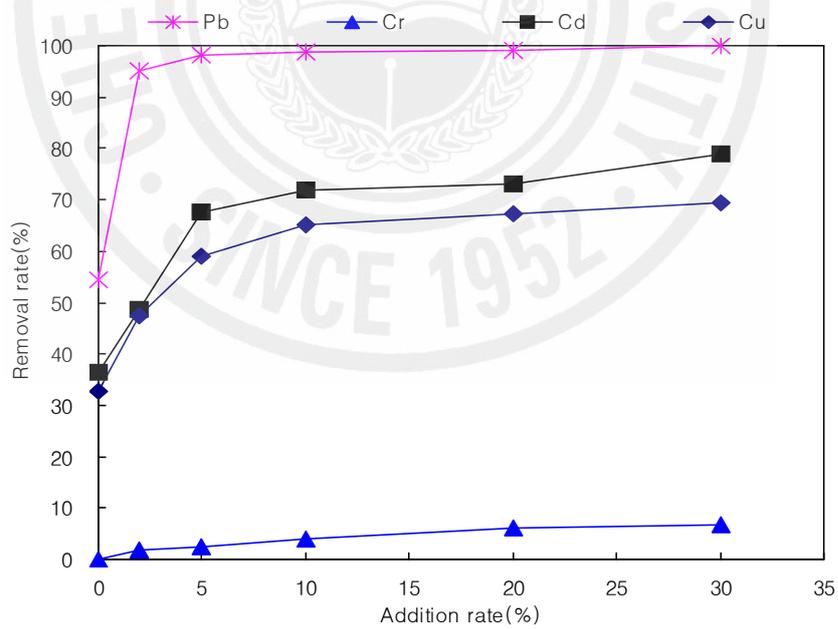


Fig. 4.10 Remove rate of mixed samples(black scoria) with heavy metals

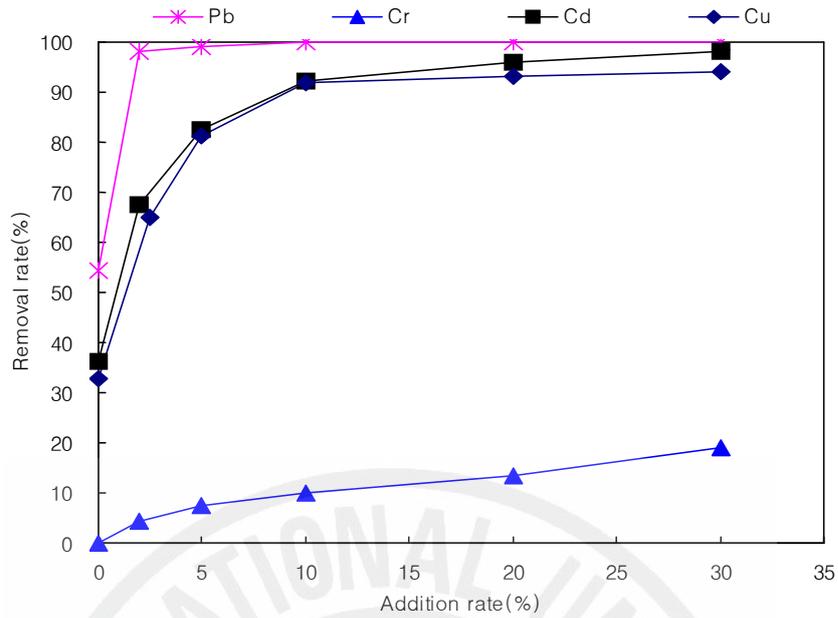


Fig. 4.11 Remove rate of mixed samples(yellowish brown scoria) with heavy metals

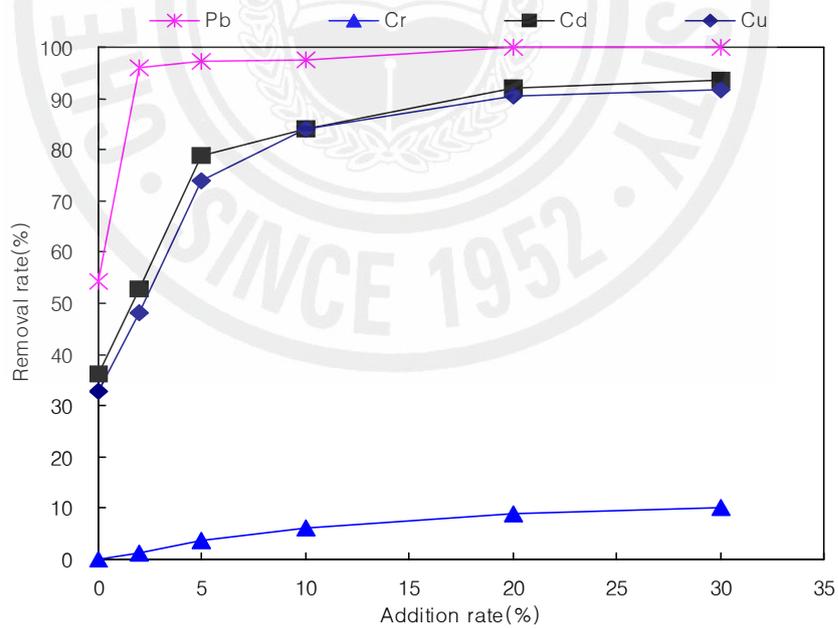


Fig. 4.12 Remove rate of mixed samples(dark gray scoria) with heavy metals

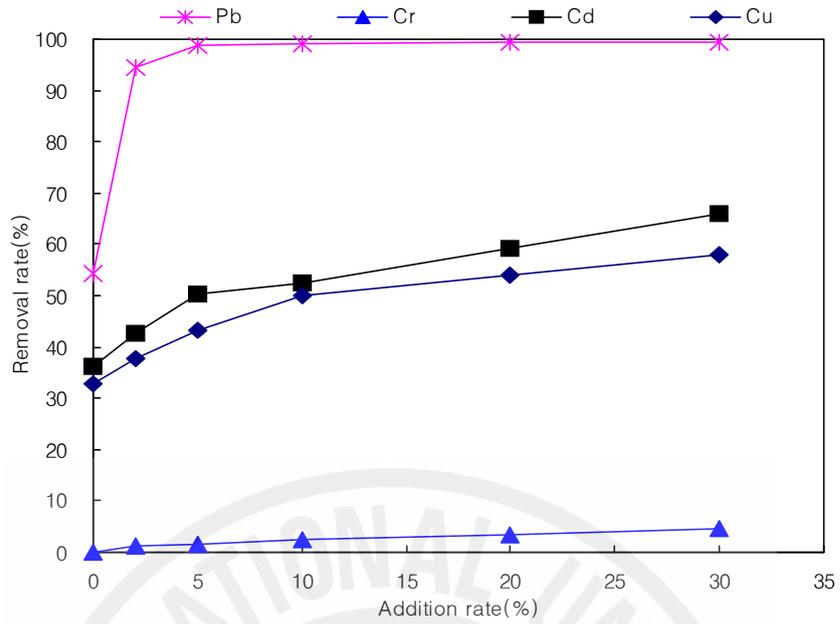


Fig. 4.13 Remove rate of mixed samples(powdered basalt sludge) with heavy metals

3. 인장강도 및 신장률실험

탄성포장재의 일반적인 인장강도는 0.35MPa, 신장률은 30%로 ‘2007년 스포츠복합탄성바닥재 성능 및 품질 평가 기준 제정에 관한 연구’ 기준을 적용하여 실험 하였다. 이러한 기준에 적용한 탄성포장재의 결과는 Fig.4.14~Fig.4.15와 같다.

- ① 시편 종류 : 직사각형 (180×30×15mm)
- ② 인장 속도 : 50±2.5mm/min
- ③ 시편 제작시 압력 : 62.5±0.5kgf/m²

적갈색송이와 현무암 석분슬러지를 wt(%)별로 0, 5, 10, 20, 30%를 혼합한 결과 혼합률의 5wt%이전부터 탄성포장재의 인장강도 기준치인 0.35MPa를 넘었으며 혼합량이 증가할수록 인장강도 역시 증가하는 경향을 보였다. 신장률의 경우는 혼합률 5%까지는 기준치인 30%를 만족하였으며 혼합량이 증가할수록 신장률은 낮아지는 것으로 나타났다.

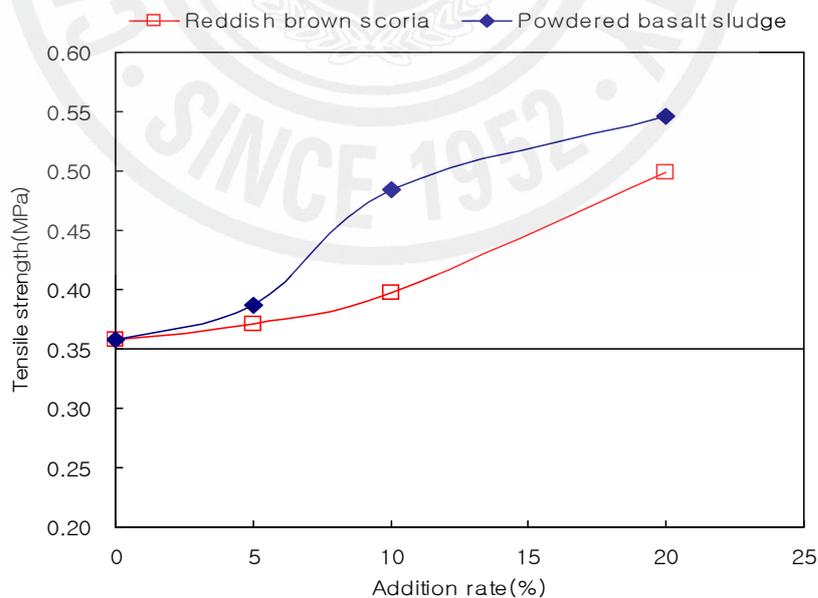


Fig. 4.14 Tensile strength of mixed samples

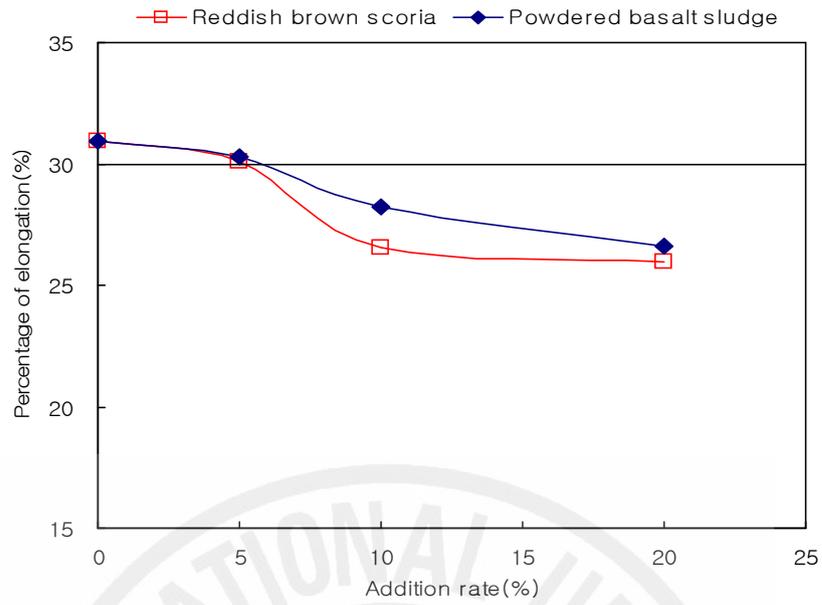
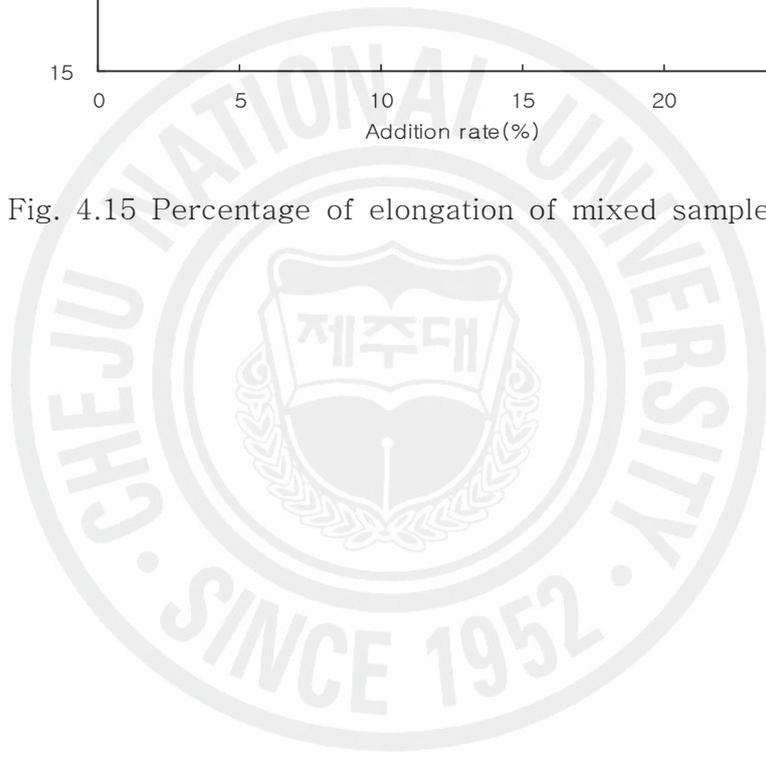


Fig. 4.15 Percentage of elongation of mixed samples



4. 고찰

기존의 탄성포장재는 페타이어칩과 바인더 및 안료의 적정혼합에 의한 것이며, 본 연구에서는 탄성포장재의 환경적인 측면을 고려해 종이(적갈색종이, 검정색종이, 황갈색종이, 암회색종이) 4종과 현무암 석분슬러지를 혼합 성형하여 우수유출시 발생할 수 있는 탄성포장재의 중금속오염원의 제거에 관하여 연구하고자 하였다.

등온흡착실험에서 첨가제 5종의 투입량을 1g 으로 고정시키고 중금속이온의 농도를 5, 10, 20, 30mg/L로 증가시켰을 때 Pb는 모든 첨가제에서 90%이상의 중금속 이온을 흡착하였고, $Pb > Cd > Cu > Cr$ 의 순으로 흡착 하는 경향을 보였다.

흡착실험에서 첨가제를 전체투입량 1g중 wt%별로 0, 2, 5, 10, 20, 30%로 변화시켜 혼합 성형한 후 중금속 Cu, Pb, Cd, Cr들에 대한 흡착능을 확인한 결과 Fig.4.5~Fig.4.13에서 보는 바와 같이 흡착제의 양이 많아질수록 중금속이온이 더 많이 흡착되었으며, 시료마다 각각의 중금속에 대하여 다른 흡착률을 보였다.

황갈색종이와 암회색종이는 혼합량 10wt%에서 Cr을 제외한 모든 중금속 이온의 흡착률이 80%이상으로 대단히 우수한 결과를 보였다. 흡착률은 황갈색종이 > 암회색종이 > 검정색종이 > 적갈색종이 > 석분의 순으로 나타났으며, 흡착률의 변화는 일반적으로 흡착제의 투입량 증가에 따라 0~5wt%까지는 점차적으로 증가하고 5~10wt%에서는 기울기가 줄어들어 변곡점을 보였다.

첨가제에서 종이의 경우 황갈색종이, 검정색종이, 암회색종이는 매장량이 많지 않아 활용하기가 어렵고 가장 많은 매장량을 가지고 있는 적갈색계열의 종지와 폐기물로 처리되고 있는 현무암 석분슬러지를 사용하는 것이 효과적이라 판단된다. Fig.4.14~Fig.4.15에서 보는 바와 같이 적갈색종이와 현무암 석분슬러지의 인장강도는 혼합량이 증가할수록 인장강도 역시 증가 하였으며, 신장률은 혼합률 5%미만에서 기준치를 만족하였다. 또한 Fig.4.9와 Fig.4.13에서 보는 바와 같이 중금속 제거율이 혼합률 5%에서 Pb는 95%이상 Cd와 Cu는 40%이상 흡착 되는 것으로 나타났다. 따라서 기존 탄성포장이 가지고 있는 탄성, 강도 등을 저해하지 않으며 제거율을 만족하는 최적의 혼합비는 5wt%라 판단되어진다. 또한 현무암 석분슬러지를 활용함에 따라 폐기물처리로 인한 비용절감효과와 재료비 절감 및 폐기물을 재활용함으로써 환경보전과 중금속오염원 제거효과를 동시에 갖는 재료로 활용 될 수 있다고 사료된다.

V. 결론

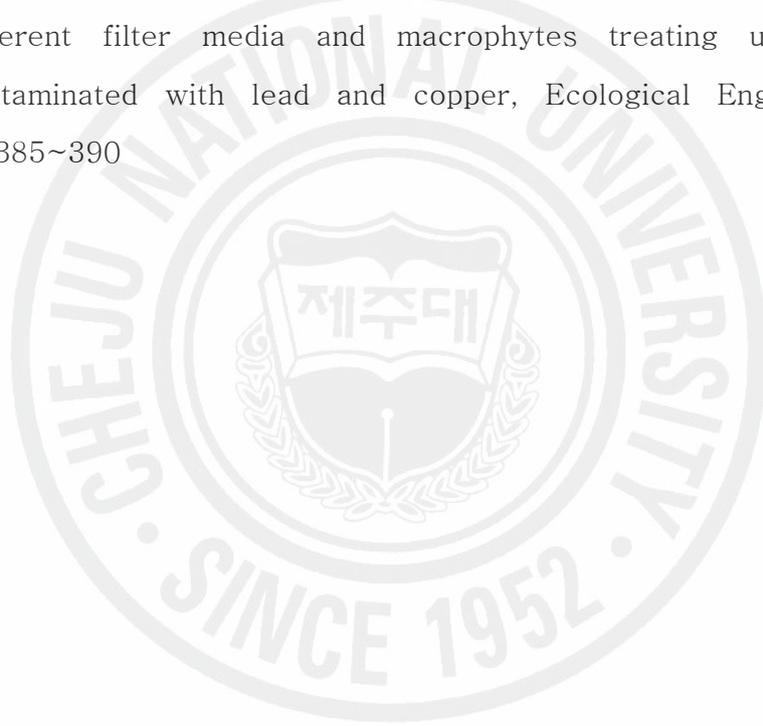
본 연구에서는 페타이어칩을 활용한 탄성포장재의 우수유출시 발생될 수 있는 탄성포장재내의 중금속 검출을 실험을 통하여 확인하였고, 탄성포장재의 구성 재료로 송이 및 현무암 석분 슬러지를 첨가하여 중금속(Cu, Pb, Cd, Cr) 제거효과를 분석하였다.

1. 본 실험에 사용된 일반 탄성포장재에서 Pb이 지정폐기물 기준 이상으로 용출되었으며, 용출특성은 Pb>Cu>Cd>Cr 순으로 용출되는 경향을 보였다.
2. 실험에 사용된 송이 4종과 현무암 석분 슬러지는 모두 중금속 용액 Cu, Pb, Cd, Cr에 대해 Pb>Cd>Cu>Cr의 순으로 흡착률이 높아지는 경향을 보였다.
3. 실험에 사용된 중금속 용액 Cu, Pb, Cd, Cr에 대하여 시료별 흡착률은 황갈색송이 > 암회색송이 > 검정색송이 > 적갈색송이 > 현무암 석분 슬러지의 순으로 분석되었다.
4. 실험에 사용된 송이 4종과 현무암 석분 슬러지는 Cr을 제외한 Cu, Pb, Cd에서 흡착이 우수하여 흡착제로 활용이 가능 하다고 판단된다.
5. 적갈색송이와 현무암 석분슬러지는 흡착제로서 가장 활용성이 높고 강도 또한 만족하여 탄성포장의 흡착제로 활용할 경우에 경제성과 환경적인 측면까지 만족하는 우수한 제품이 될 수 있다고 판단된다.

참고문헌

- 강기원, 2007, 스포츠복합탄성바닥재 성능 및 품질 평가 기준 제정에 관한 연구, 국민 체육 진흥 공단 체육과학연구원, pp
- 고득영, 2007, 페타이어 표면에 형성되는 Functional group을 이용한 중금속 (Cu,Cd, Pb)제거에 관한 연구, 제주대학교 석사학위논문, pp.
- 김기영, 2007, 현무암석분슬러지의 공학적 특성 및 활용방안 연구, 제주대학교 박사학위논문, pp.
- 김덕수, 2005, 전처리에 의한 제올라이트의 중금속 이온 제거능 개선, 제주대학교 기초 과학연구소, Vol. 18, No. 2, pp.129-143
- 김승범, 2006, 현무암 석분슬러지의 공학적 특성 및 활용 방안 연구, 제주대학교 석사학위논문, pp.20-21
- 김승현, 2008, 투수성 탄성 포장재의 투수성 향상 및 친환경적 개발에 관한 연구, 제주대학교 석사학위논문, pp.36-37
- 김인석, 2004, 송이의 쉼석다짐말뚝에 대한 재료 적합성 연구, 제주대학교 석사학위 논문, pp.33-35
- 나대엽, 2000, 페타이어 분해에 대한 아임계 및 초임계유체의 영향, 부산대학교 석사학위논문, pp.
- 남명식, 2006, 페타이어 미세분말을 이용한 개질아스팔트 혼합물의 성능평가에 관한 연구, 서울산업대학교 석사학위논문, pp.
- 박주량, 이수구, 2004, 페타이어 재활용을 위한 GRT/PE 복합체에 대한 연구 (IV), 환경관리학회지, Vol,10, No.3, pp.
- 성은, 김동수, 2001, 미역을 생물흡착제로 이용한 카드뮴 흡착 특성에 관한 연구, 대한환경공학회지, Vol, 23, No. 12, pp.2065~2075
- 이기만, 1995, 안료 입문, 한국플라스틱 기술정보, pp.
- 이민규, 서근학, 1996, 제주(송이)를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 한국환경학회지, Vol, 5, No. 2, pp.195~201
- 이민규, 서정호, 감상규, 이동환, 오영희, 1997, 해양 갈조류를 생물흡착제로 이용한 납 흡착 특성 연구, 한국환경공학회지, Vol,6, No.5, pp.531~539

- 임 평, 2004, 흡착공학과 과학, 두양사, pp.
- 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 보고서, 북제주군, pp.
- 윤정수, 1995, 제주도 북사면의 기생화산체에 관한 연구, 제주대학교 해양과환경 연구소, Vol. 19, pp.25-38
- 한국자원재생공사, 1998, 폐기물 재활용 통계, 폐타이어 발생 및 재활용 현황 , pp
- 현성수, 2000, 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속제거에 관한 연구, 제주대학교 석사학위논문, pp.
- Miklas Scholz, Jing Xu, 2002, Comparison of constructed reed beds with different filter media and macrophytes treating urban stream contaminated with lead and copper, Ecological Engineering 18, pp.385~390



감사의 글

이 논문이 완성되기까지 항상 세심한 지도와 배려로써 학문적 정신적으로 깊은 가르침을 베풀어 주신 남정만 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다.

그리고 논문 심사과정에서 세심한 배려와 조언을 아끼지 않으신 양성기 교수님, 김남형 교수님, 이병걸 교수님, 박상렬 교수님, 김상진 교수님, 이동욱 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

또한 대학원 생활 중 서로 격려를 해주었던 선배님, 동기여러분, 후배님께 감사드리며 앞으로 많은 발전과 건강을 진심으로 기원합니다.

그리고 논문이 완성될 때까지 논문 편집 및 인쇄 등 여러 방면으로 도움을 준 지반공학 연구실 강영민 학생에게도 깊은 감사를 드리며, 김승현, 김도형, 홍종완, 김태건, 이창선 학생에게도 감사의 마음을 전합니다.

이 논문이 끝이 아니고 다시 시작이라는 생각으로 더욱더 정진하여 미력이나 마 토목분야에 작은 초석이 되어 더욱 발전 할 수 있도록 최선의 노력을 다하겠습니다.

마지막으로 사랑하는 가족에게 감사의 마음을 전하며, 도움을 주신 모든 분들과 이 기쁨을 함께 나누겠습니다. 감사합니다.