



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0027134
(43) 공개일자 2017년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B09B 3/00 (2006.01) A62D 3/00 (2007.01)
B01J 20/02 (2006.01) C04B 18/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B09B 3/00 (2013.01)
A62D 3/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0123679
(22) 출원일자 2015년09월01일
심사청구일자 2015년09월01일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호
(옥동, 롯데인벤스로얄아파트)
멜렘페테 쉬나이베세
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동)
이치현
울산광역시 남구 야음로 24, 305동 1202호 (야음
동, 야음동부아파트)
(74) 대리인
특허법인다나

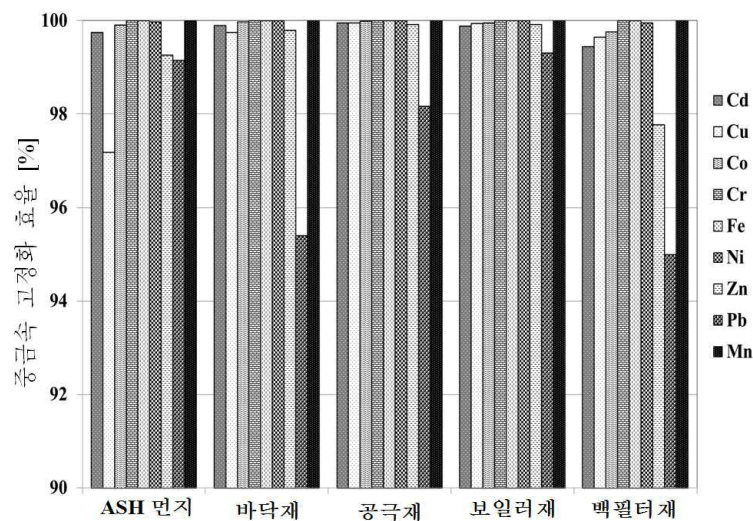
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 자동차 파쇄 잔류물 내에 존재하는 중금속의 고정화 방법

(57) 요약

본 발명은 자동차 파쇄 잔류물에 잔류하는 중금속을 칼슘을 포함하는 분산제와 알칼리 인산염을 이용하여 고정화하는 방법에 관한 것이다. 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속의 고정화하는 상기 방법은 열처리(소각)된 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단순한 공정으로 자동차 파쇄 잔류물 내에 함유하는 중금속을 효과적으로 고정화할 수 있다. 또한, 상기 방법에 의해 생성되는 복합체는 시멘트 콘크리트, 아스팔트 혼합물, 유황 바인더(sulfur polymer binder)의 골재 또는 첨가제로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 20/02 (2013.01)

C04B 18/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0193571

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 (사)한국산학연협회

연구사업명 기업부설연구소지원사업

연구과제명 나노흡착제 개발을 통한 수질 비점오염원 (유기물, 중금속) 제거 연구(1)

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2014.07.01 ~ 2015.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

자동차 파쇄 잔류물(ASR), 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단계를 포함하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

자동차 파쇄 잔류물(ASR)은 열처리된 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

자동차 파쇄 잔류물(ASR)은 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 카드뮴(Cd) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

칼슘을 함유하는 분산제는,

칼슘 원소(Ca) 100 중량부; 및

산소 원소(O) 50 내지 250 중량부를 포함하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

분산제의 평균 입도는 100 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

알칼리 인산염은 인산나트륨, 인산수소나트륨, 인산칼륨 및 인산수소칼륨으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

혼합하는 단계는,

자동차 파쇄 잔류물(ASR) 100 중량부;

칼슘을 함유하는 분산제 0.1 내지 10 중량부; 및

알칼리 인산염 0.1 내지 10 중량부를 혼합하는 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

혼합하는 단계는 볼 밀링(ball milling), 진동 밀링(vibratory milling), 롤러 밀링(roller milling), 디스크 밀링(disc milling), 제트 밀링(jet milling), 터보 밀링(turbo milling) 및 로드 밀링(rod milling)로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

혼합하는 단계는 볼 밀링(ball milling)으로 수행하는 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

볼 밀링 시,

자동차 파쇄 잔류물(ASR), 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염의 혼합물과 볼의 비율은, 10 내지 60 중량부 : 80 내지 120 중량부인 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

볼 밀링 속도는 2000 내지 4000 rpm인 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

볼 밀링 시간은 10분 내지 200분인 것을 특징으로 하는 중금속의 고정화 방법.

청구항 13

중금속을 함유하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 포함하는 코어; 및

수산화인회석(hydroxyl apatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 석회(CaCO_3) 및 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 포함하는 셸을 포함하는 복합체.

청구항 14

제13항에 있어서,

평균 크기는 100 nm 내지 1 mm인 것을 특징으로 하는 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자동차 파쇄 잔류물에 잔류하는 중금속을 칼슘을 포함하는 분산제와 알칼리 인산염을 이용하여 고정화하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차는 철, 비철금속, 플라스틱, 고무 등의 다양한 재질로 제조한 각종 부품으로 구성되어 있으며, 대체로 10년 정도의 가용연한을 지나면 폐차하게 된다. 폐자동차는 타이어, 연료/윤활유, 엔진 및 문짝 등을 해체하고 프레스(press)로 압축한 다음 파쇄(shredder) 업체로 이송되며, 이렇게 이송된 폐자동차는 파쇄 및 분리공정을 거쳐 자동차의 주요 구성물질인 철 및 비철 금속류는 거의 대부분 회수하고, 플라스틱, 고무, 섬유, 스폰지 등의 자동차 파쇄 잔류물만이 남게 된다.

[0003] 상기 파쇄 잔류물은 대부분 가연성 물질로 구성되어 있으므로 소규모 발전소 등에서 열 에너지원으로 활용되고 있다. 그러나, 상기 파쇄 잔류물의 소각 과정에서 많은 양의 소각물 구체적으로는 바탕재, 구멍재, 비산재, 보일러재 등의 재가 발생하는데, 여기에는 카드뮴, 크롬, 니켈, 납 등 인체에 유해한 중금속 물질이 다량 함유되어 있어 이를 그대로 매립 처리할 경우에는 우수나 지하수 등에 의해 중금속이 용출되어 토양과 식수를 오염시킬 뿐만 아니라 이를 이용하는 생명체에 악영향을 미치게 된다.

[0004] 이에 따라, 비산재 등의 소각물에 함유된 중금속을 고정화하기 위한 다양한 기술들이 개발된 바 있다. 그 예로서, 특허문헌 1은 토양으로부터 용이하게 흡수할 수 있는 토양 무기재료를 이용하여 소각 비산재의 중금속을 안정화하는 방법으로 개시하고 있다. 또한, 특허문헌 2는 소각재 생성단계; 물과 소각재를 혼합하는 단계; 이산화탄소 가스를 주입하여 소각재의 pH가 중성이 되도록 하는 단계; 및 건조하는 단계를 포함하는 소각재의 안정화 방법을 개시하고 있다.

[0005] 그러나, 상기 기술들은 탄화처리와 동시에, 또는 탄화처리 이후에 환원제를 이용하므로 처리비용이 높으며, 그 공정이 복잡하다. 또한, 평균 입도가 매우 작은 소각물은 환경적으로 매우 불안정하나 이를 재활용하기 어려운 한계가 있다.

[0006] 따라서, 자동차 파쇄 잔류물의 소각 시 발생하는 소각물에 잔류하는 중금속을 효과적으로 고정화할 수 있는 간단하고, 경제적인 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2001-0092829호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허 제2009-195791호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본 발명의 목적은, 자동차 파쇄 잔류물에 잔류하는 중금속을 효과적이고 경제적으로 고정화할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은, 상기 중금속 고정화 방법에 의해 생성되는 복합체를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,

[0011] 자동차 파쇄 잔류물(ASR), 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단계를 포함하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속의 고정화 방법을 제공한다.

- [0012] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0013] 중금속을 함유하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 포함하는 코어; 및
- [0014] 수산화인회석(hydroxyl apatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 석회(CaCO_3) 및 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 포함하는 셸을 포함하는 복합체를 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속의 고정화 방법은 열처리(소각)된 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단순한 공정으로 자동차 파쇄 잔류물 내에 함유하는 중금속을 효과적으로 고정화할 수 있다. 또한, 상기 방법에 의해 생성되는 복합체는 시멘트 콘크리트, 아스팔트 혼합물, 유황바인더(sulfur polymer binder)의 골재 또는 첨가제로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 칼슘을 함유하는 분산제의 입도 분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 칼슘을 함유하는 분산제를 전계 방사 주사전자현미경(FE-SEM) 분석한 결과를 도시한 이미지이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 칼슘을 함유하는 분산제의 X선 분광(EDS) 분석을 통한 성분 분석한 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 열처리한 소각물 종류별 잔류하는 중금속의 고정화 효율을 도시한 그래프이다.
- 도 5는 열처리한 자동차 파쇄 잔류물(ASR)의 중금속 고정화 전후를 전계 방사 주사전자현미경(FE-SEM) 분석한 결과를 도시한 이미지이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 중금속 고정화된 복합체의 X선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0018] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 본 발명에서 "중금속"이란, 물리적으로 비중이 상온에서 4.0 이상인 원소로서 구체적으로는 주기율표에서 6족 내지 14족에 존재하는 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 구리(Cu), 크롬(Cr), 철(Fe), 니켈(Ni), 망간(Mn), 납(Pb), 아연(Zn) 등의 금속을 들 수 있다.
- [0022] 본 발명은 열처리된 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 칼슘을 포함하는 분산제와 알칼리 인산염을 혼합하여 소각물 내에 함유된 중금속을 고정화하는 방법에 관한 것이다.
- [0023] 자동차는 철, 비철금속, 플라스틱, 고무 등의 다양한 재질로 제조한 각종 부품으로 구성되어 있으며, 대체로 10년 정도의 가용연한을 지나면 폐차하게 된다. 폐자동차는 파쇄 및 분리공정을 거쳐 자동차의 주요 구성물질인 철 및 비철 금속류는 거의 대부분 회수하고, 플라스틱, 고무, 섬유, 스폰지 등의 자동차 파쇄 잔류물만이 남게 되는데, 상기 파쇄 잔류물은 대부분 가연성 물질로 구성되어 있으므로 소규모 발전소 등에서 열 에너지원으로 활용되고 있다. 그러나, 상기 파쇄 잔류물의 소각 과정에서 많은 양의 소각물이 발생하는데, 여기에는 카드뮴, 크롬, 니켈, 납 등 인체에 유해한 중금속 물질이 다량 함유되어 있어 이를 그대로 매립 처리할 경우에는 우수나

지하수 등에 의해 중금속이 용출되어 토양과 식수를 오염시킬 뿐만 아니라 이를 이용하는 생명체에 악영향을 미치게 된다.

[0024] 이를 해결하기 위하여 현재까지 다양한 기술이 개발되었으나, 현재까지 개발된 기술들은 소각물의 탄화처리와 동시에, 또는 탄화처리 이후에 환원제를 이용하므로 처리비용이 높으며, 그 공정이 복잡한 문제가 있다. 또한, 평균 입도가 매우 작은 소각물은 환경적으로 매우 불안정하나 이를 재활용하기 어려운 한계가 있다.

[0025] 이에, 본 발명은 자동차 파쇄 잔류물을 소각하여 얻은 소각물에 포함된 중금속을 칼슘을 포함하는 분산제와 알칼리 인산염을 이용하여 고정화하는 방법을 제공한다.

[0026] 본 발명에 따른 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속의 고정화 방법은 열처리(소각)된 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단순한 공정으로 자동차 파쇄 잔류물 내에 함유하는 중금속을 효과적으로 고정화할 수 있다. 또한, 상기 방법에 의해 생성되는 복합체는 시멘트 콘크리트, 아스팔트 혼합물, 유황바인더(sulfur polymer binder)의 골재 또는 첨가제로 유용하게 사용될 수 있다.

[0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명은 일실시예에서,

[0029] 자동차 파쇄 잔류물(ASR), 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단계를 포함하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속의 고정화 방법을 제공한다.

[0030] 본 발명에 따른 상기 중금속의 고정화 방법은 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단순한 공정을 통하여 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속을 높은 효율로 고정화할 수 있다.

[0031] 이때, 상기 자동차 파쇄 잔류물(ASR)은 열처리된 형태일 수 있다. 자동차를 폐차하면 타이어, 연료/윤활유, 엔진 등을 해체하고 압축·파쇄한 후 금속류를 회수하고 남은 고분자로 구성된 고분자계 물질들이 남게 되는데, 이러한 고분자계 물질은 가연성이므로 열 에너지로 활용될 수 있다. 이에, 본 발명에서는 자동차 파쇄 잔류물(ASR)로서 고분자계 물질로 이루어지는 자동차 파쇄물을 열처리, 즉 소각하고 남은 소각물을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 소각물은 소각 시 고분자계 물질의 소각되어 잔류물이 발생되거나 쌓인 위치에 따라 바탕재, 구멍재, 비산재, 보일러재 등으로 나뉘 수 있으며, 주성분인 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO 및 Na_2O 등과 함께 인체에 유해한 중금속을 포함할 수 있다. 상기 중금속은 물리적으로 비중이 상온에서 4.0 이상인 원소로서 구체적으로는 주기율표에서 6족 내지 14족에 속하는 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 중금속은 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 카드뮴(Cd) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 분산제는 알칼리 인산염과 함께 소각물 내에 잔류하는 중금속을 캡슐화하는 역할을 수행할 수 있으며, 칼슘 원소(Ca)와 산소 원소(O)를 포함할 수 있다.

[0034] 구체적으로 상기 분산제는 칼슘과 칼슘 산화물의 분산 혼합물의 형태를 가질 수 있으며, 이에 따라 분산제는 주성분으로서 칼슘 원소(Ca)와 산소 원소(O)를 확인할 수 있다. "주성분으로 한다"란 기재 전체 중량에 대하여 90 중량부 이상, 95 중량부 이상, 96 중량부 이상, 97 중량부 이상, 98 중량부 이상 또는 99 중량부 이상 포함되는 것을 의미한다.

[0035] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 상기 분산제에 대한 성분 분석을 수행하면, 칼슘 원소(Ca) 100 중량부; 및 산소 원소(O) 50 내지 250 중량부를 포함하는 것을 확인할 수 있으며, 구체적으로는 칼슘 원소(Ca) 100 중량부; 및 산소 원소(O) 100 내지 180 중량부; 또는 칼슘 원소(Ca) 100 중량부; 및 산소 원소(O) 120 내지 160 중량부를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0036] 또한, 상기 분산제는 비정형의 입자 형태를 가질 수 있으며, 평균 입도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 100 내지 500 nm일 수 있다. 본 발명에 따른 상기 분산제는 칼슘(Ca)과 칼슘 산화물(CaO)을 기계적 외력을 가하여 혼합함으로써 나노 수준으로 균일하게 혼합된 분산 혼합물의 형태를 가져 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 잔류하는 중금속을 높은 효율로 고정화할 수 있다.

[0037] 아울러, 상기 알칼리 인산염은 공기 중의 이산화탄소 존재 하에서 상기 칼슘을 함유하는 분산제와 함께 수산화

인회석(hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)을 형성하여 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속을 고정화하는 기능을 가질 수 있다.

- [0038] 여기서, 상기 알칼리 인산염으로는 인산기(PO_4^{3-})를 갖는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 인산나트륨(Na_3PO_4), 인산수소나트륨(Na_2HPO_4 및/또는 NaH_2PO_4), 인산칼륨(K_3PO_4) 및 인산수소칼륨(K_2HPO_4 및/또는 KH_2PO_4)으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0039] 나아가, 본 발명에 따른 자동차 파쇄 잔류물(ASR), 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단계는 기계적 외력에 의해 수행될 수 있다. 하나의 예로서, 상기 혼합하는 단계는 볼 밀링(ball milling), 진동 밀링(vibratory milling), 롤러 밀링(roller milling), 디스크 밀링(disc milling), 제트 밀링(jet milling), 터보 밀링(turbo milling) 또는 로드 밀링(rod milling) 등의 방법에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로는 볼 밀링(ball milling)에 의해 수행될 수 있다.
- [0040] 본 발명은 상기 혼합하는 단계를 볼 밀링(ball milling)과 같이 기계적 외력이 가하는 방법으로 수행함으로써 자동차 파쇄 잔류물(ASR), 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 균일하게 혼합할 수 있을 뿐만 아니라, 조각된 자동차 파쇄 잔류물(ASR)의 입자를 응집 및 분쇄를 촉진할 수 있다. 이때, 상기 응집 및 분쇄는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 입자 표면을 활성화시키므로 자동차 파쇄 잔류물(ASR)에 함유된 중금속을 표면에 흡착시킬 수 있다. 또한, 혼합하는 단계에서 가해지는 기계적 외력은 공기 존재 하에서 분산제와 알칼리 인산염의 수화반응을 유도하여 수산화인회석(hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)을 형성하는데, 이렇게 형성된 수산화인회석(hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)은 중금속이 표면에 흡착된 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 입자 표면을 둘러싸으로써 내부에 존재하는 중금속을 높은 효율로 고정화할 수 있다.
- [0041] 이때, 자동차 파쇄 잔류물(ASR)의 응집 및 분쇄와; 상기 분산제와 알칼리 인산염의 수화 반응을 높은 효율로 유도하기 위해서는 적절한 에너지가 주어져야 하므로, 이를 위해 혼합물에 가해지는 에너지량, 혼합 속도, 시간 등을 최적화하는 것이 바람직하다.
- [0042] 하나의 예로서, 상기 혼합하는 단계를 볼 밀링(ball milling)으로 수행할 경우, 볼 밀링 시 자동차 파쇄 잔류물(ASR), 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염의 혼합물과 볼의 비율은, 10 내지 60 중량부 : 80 내지 120 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 20 내지 50 중량부 : 90 내지 110 중량부; 또는 30 내지 40 중량부 : 90 내지 100 중량부일 수 있다.
- [0043] 또한, 볼 밀링 속도는 2000 내지 4000 rpm일 수 있으며, 보다 구체적으로는 2500 내지 3500 rpm; 2700 내지 3200 rpm; 2900 내지 3100 rpm 또는 2700 내지 2900 rpm일 수 있다.
- [0044] 아울러, 볼 밀링 수행 시간 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염의 수화반응이 유도되는데 충분한 시간이 주어지도록 10분 내지 200분 동안 수행될 수 있다.
- [0045] 나아가, 상기 혼합하는 단계는, 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 100 중량부를 기준으로 칼슘을 함유하는 분산제 0.1 내지 10 중량부; 및 알칼리 인산염 0.1 내지 10 중량부를 혼합할 수 있으며, 구체적으로는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 100 중량부를 기준으로 칼슘을 함유하는 분산제 2 내지 8 중량부; 및 알칼리 인산염 2 내지 8 중량부 혼합할 수 있다.
- [0046] 하나의 예로서, 상기 혼합하는 단계는 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 100 중량부를 기준으로 칼슘을 함유하는 분산제 4 내지 6 중량부; 및 알칼리 인산염 4 내지 6 중량부를 혼합할 수 있다.
- [0047] 본 발명은 칼슘을 함유하는 분산제와 알칼리 인산염을 상기 범위로 함량을 제어함으로써 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속을 95% 이상의 높은 효율로 제거할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명은 일 실시예에서,
- [0049] 중금속을 함유하는 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 포함하는 코어; 및
- [0050] 수산화인회석(hydroxyl apatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 석회(CaCO_3) 및 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 포함하는 셸을 포함하는 복합체를 제공한다.
- [0051] 본 발명에 따른 복합체는 중금속을 함유하는 자동차 파쇄 잔류물을 코어로서 포함하고, 상기 코어 표면을 수산화인회석(hydroxyl apatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 석회(CaCO_3) 및 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)이 둘러싸고 있는 구조를 가

질 수 있다.

[0052] 하나의 예로서 본 발명은 상기 복합체의 X선 회절을 분석하였다. 그 결과, 상기 복합체는 석영(SiO_2 , quartz), 자철석(Fe_3O_4 , magnetite), 회장석($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, anorthite), 적철석(Fe_2O_3 , hematite), 칼슘 수산화물($\text{Ca}(\text{OH})_2$, portlandite) 및 방해석(CaCO_3 , calcite)을 포함하는 것으로 나타났다. 여기서, 상기 칼슘 수산화물(portlandite)과 방해석(calcite)은 수산화인회석($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, hydroxyapatite)에 의해 유래된 것으로, 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 입자 표면에 흡착된 중금속을 수산화인회석과 염 형태를 수산화물 및 방해석이 둘러싸고 있음을 나타낸다.

[0053] 또한, 상기 복합체의 평균 크기는 특별히 제한되는 것은 아니나, 자동차 파쇄 잔류물(ASR)에 존재하는 중금속을 고정화하는 상기 중금속의 고정화 방법에 의해 제조됨으로 약 100 nm 내지 1 mm의 평균 크기를 가질 수 있다.

[0054] 본 발명에 따른 복합체는 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하여 제조되므로 생산비용이 경제적이고, 환경 친화적이다. 또한 상기 복합체는 표면에 중금속이 흡착된 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 입자를 코어로 하여 수산화인회석(hydroxyl apatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 석회(CaCO_3) 및 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 포함하는 셸이 둘러싸고 있는 구조를 가져 표면 경도 등의 기계적 물성이 낮아 도로 포장용 골재 및 첨가제로 적합하므로 시멘트 콘크리트, 아스팔트 혼합물, 유황 바인더(sulfur polymer binder)의 골재 또는 첨가제로 유용하게 사용될 수 있다.

[0055] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0056] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 제조예 1.

[0058] 그래놀 형태의 칼슘(평균 입도: 1.0~2.5 mm, 평균 표면적: 0.43~0.48 m^2/g , Kishida chemicals, 99%)과 산화칼슘 분말(825°C에서 2시간 동안 건조, Kishida chemicals, 98%)을 2:5 중량 비율로 혼합하고 이를 유성 볼밀(Retsch 사, PM-100)을 이용하여 60분 간 볼밀링하여 칼슘을 함유하는 분산제를 제조하였다. 이때, 상기 볼밀링은 32 g의 중량을 갖는 스테인레스 강 재질의 볼을 20개 사용하였으며, 상온의 아르곤 가스 분위기 하에서 600 rpm(rotation to revolution ratio=1:2)으로 수행되었다.

[0059] 이렇게 얻은 상기 분산제를 대상으로 주사전자현미경-에너지 분산 분광(SEM-EDS) 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 1 내지 3에 나타내었다. 도 1 및 2를 참고하면, 상기 분산제는 비정형의 입자형태를 가지고, 입자의 평균 입도는 약 263 ± 10 nm로, 1 nm 내지 500 nm의 평균 입도를 갖는 입자는 전체 입자의 약 90%, 100 nm 내지 400 nm의 평균 입도를 갖는 입자는 전체 입자의 약 75%인 것을 알 수 있다.

[0060] 또한, 도 3을 살펴보면, 상기 분산제는 칼슘(Ca) 원소, 산소(O) 원소, 및 철(Fe) 원소로 구성되며, 그 함량은 각각 58.6 중량부:42.2 중량부:0.22 중량부로 혼합되어 있는 것으로 나타났다.

[0061] 실시예 1.

[0062] 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 열처리한 소각물을 폐자동차 파쇄 업체로부터 입수하였다. 상기 소각물은 소각 후 집진기로부터 얻은 ASR 먼지; 바닥재(bottom ash); 보일러재(boiler ash); 및 백필터재(bag filter ash)와 중력에 의해 공극에서 수집된 비산재인 공극재(cavity ash)로 분류되는데, 분류된 각 소각물(10 g)에 상기 제조예 1에서 제조된 칼슘을 함유하는 분산제(0.5 g)와 알칼리 인산염인 NaH_2PO_4 (0.5 g)을 첨가하여 혼합하였다. 혼합된 혼합물을 평균 직경 10 mm의 Fe 볼 10개로 30분간 2800 rpm으로, 볼밀링하여 소각물 내의 중금속을 입자 형태로 고정화하였다.

[0063] 비교예 1.

[0064] 폐자동차 파쇄 업체로부터 입수된 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 열처리한 소각물을 준비하였다.

[0065] 실험예 1.

[0066] 본 발명의 자동차 파쇄 잔류물(ASR)에 존재하는 중금속을 고정화하는 효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0067] 비교예 1의 소각물(1 g)을 250 mL 테프론 비커에 주입하고, 농도가 40 중량%인 불산(4 mL), 농도가 30 중량%인 과염소산(HClO₄, 2 mL), 농도가 60 중량%인 질산(5 mL), 농도가 60 중량%인 염산(5 mL)을 첨가한 후 150℃에서 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 교반된 혼합물을 0.1 M의 염산 용액에 희석시키고, 희석액을 분취하여 희석액 내의 중금속 성분 및 함량을 성분 분석하였다.

[0068] 이와 더불어, 상기 실시예 1에서 중금속 고정화된 소각물 내에 잔류하는 중금속의 성분 및 함량을 환경부에서 제시하고 있는 한국표준시험법에 의해 성분분석하였다. 구체적으로, 0.1 M의 염산을 이용하여 pH 5.8 내지 6.5로 조절된 용액을 제조하고, 상기 용액 과 실시예 1에서 중금속 고정화된 소각물의 비율이 10:1 (부피:중량)이 되도록 혼합하였다. 그 후 혼합물을 23±2℃에서 6시간 동안 액 200 rpm의 속도로 교반하고 20분 동안 3,000 rpm으로 원심분리하였다. 원심분리된 혼합액을 0.45 μm 분리막 필터로 여과하고, 여과된 여액을 분취하여 여액 내의 중금속 성분 및 함량을 성분 분석하였다. 이렇게 분석된 결과는 하기 표 1 및 2 및 도 4에 나타내었다.

표 1

	ASR 먼지 [mg/kg]		공극재 [mg/kg]		보일러재 [mg/kg]	
	비교예 1	실시예 1	비교예 1	실시예 1	비교예 1	실시예 1
Cd	4	0.01	31	0.015	13	0.015
Co	34	0.092	38	0.078	43	0.084
Cr	104	0.066	1079	0.004	175	0.007
Cu	1388	0.955	16400	0.019	1695	0.026
Fe	9289	0.039	18296	0.053	13140	0.057
Mn	486	0.252	456	0.013	406	0.012
Ni	93	0.095	284	0.018	155	0.015
Pb	33	0.28	127	2.33	32	0.22
Zn	3263	0.6835	14875	0.2251	9525	0.1256

표 2

	바닥재 [mg/kg]		백필터재 [mg/kg]	
	비교예 1	실시예 1	비교예 1	실시예 1
Cd	15	0.015	19	0.105
Co	92	0.08	22	0.582
Cr	409	0.0	242	0.042
Cu	18625	0.233	5423	0.076
Fe	7736	0.081	17584	0.444
Mn	938	0.013	338	0.093
Ni	522	0.013	82	0.154
Pb	44	2.02	40	2.00
Zn	37413	1.0672	14688	1.8223

[0071] 상기 표 1 및 2를 살펴보면, 본 발명에 따른 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속의 고정화 방법은 중금속을 높은 효율로 고정화하는 것을 알 수 있다.

[0072] 구체적으로, 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 열처리한 비교예 1의 소각물은 Cd, Co, Cr, Mn, Ni 등의 중금속을 높은 함량으로 포함하는 것으로 나타났으며, 특히 Cr, Cu, Fe, Mn 및 Zn은 소각물 1 kg 내에 약 300 mg/kg 이상의 높은 함량으로 포함된 것으로 확인되었다. 이와 비교하여 상기 소각물을 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염과 혼합한 실시예 1의 소각물은 중금속을 소각물 1 kg 내에 약 2.5 mg 이하의 현저히 낮은 함량으로 포함하는 것으로 나타났으며, 특히 Cr, Cu, Fe, Mn 및 Zn 함량의 경우 1.85 mg/kg 이하로 현저히 낮은 것으로 확인되었다.

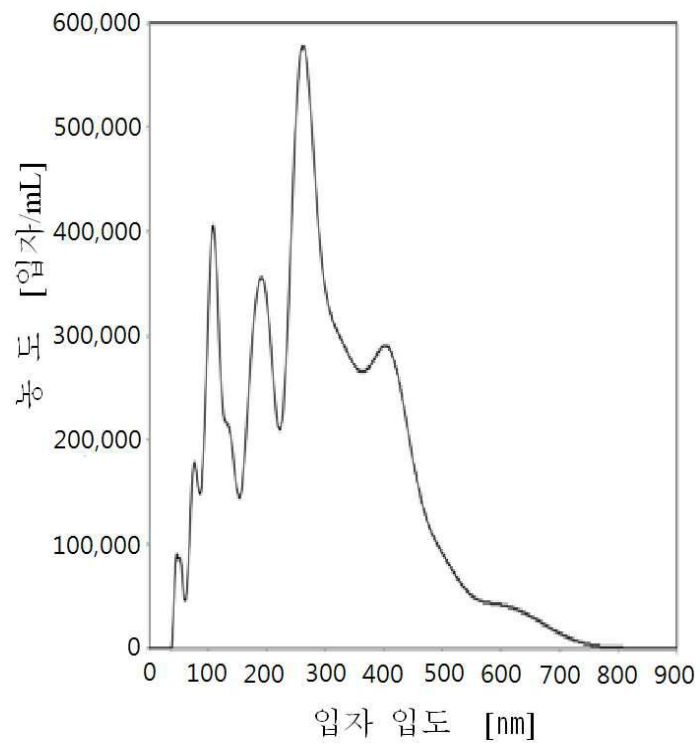
[0073] 이러한 결과는 도 4에 나타낸 바와 같이 바닥재, 보일러재 등의 소각재 종류에 상관없이 약 94% 이상의 높은 효율로 중금속을 고정화시킴을 나타내는 것이다.

[0074] 실험예 2.

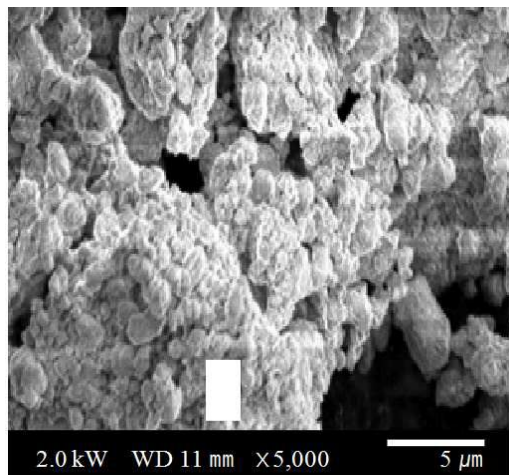
- [0075] 본 발명에 따른 중금속 고정화 방법에 의해 생성된 복합체의 구성을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0076] 먼저, 상기 실시예 1에서 중금속 고정화된 소각물과 비교예 1의 중금속이 고정화되지 않은 소각물의 입자 형태를 확인하기 위하여 대상으로 전계 방사 주사전자현미경-X선 분광(FE-SEM/EDS) 분석을 수행하였으며, 그 결과로도 5에 나타내었다.
- [0077] 또한, 자동차 파쇄 잔류물을 열처리한 소각물의 성분을 확인하기 위하여 비교예 1의 소각물을 대상으로 X선 형광 분석(기기: EDX-720, Shimadzu Co.)을 수행하였다. 이와 더불어, 실시예 1에서 고정화된 소각물로부터 중금속이 고정화된 입자를 수집하여 상기 입자를 대상으로 X선 회절 분석(XRD)을 수행하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.
- [0078] 먼저, 도 5를 살펴보면 중금속이 고정화되지 않은 비교예 1의 소각물은 비정형 입자 형태를 갖는 것으로 나타났으며, 중금속이 고정화된 실시예 1의 소각물은 약 100 nm 내지 1 μm의 평균 크기를 갖는 비정형의 입자 형태를 갖는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 소각물은 비교예 1의 소각물과 대비하여 전체적인 입자의 개수가 감소하면서 입자의 평균 크기는 커지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 자동차 파쇄 잔류물(ASR)을 열처리한 소각물과 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하면, 일정량의 중금속이 포함된 소각물을 코어로 하여 칼슘을 함유하는 분산제와 알칼리 인산염의 수화물이 들어싸고 있는 복합체 구조의 입자를 형성됨을 나타냄을 의미한다.
- [0079] 이러한 사실은 비교예 1의 소각물을 X선 형광 분석(EDX)한 결과와 실시예 1의 소각물로부터 수집된 입자의 X선 회절 분석(XRD)한 결과로부터 보다 분명히 알 수 있다. 구체적으로, 비교예 1의 소각물에 대한 X선 형광 분석(EDX) 결과, 상기 소각물은 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO 및 Na₂O 등으로 이루어진 것으로 나타났다. 이에 반해, 실시예 1의 소각물은 X선 회절 분석(XRD) 결과, 도 6에 나타낸 바와 같이 석영(SiO₂, quartz), 자철석(Fe₃O₄, magnetite), 회장석(CaAl₂Si₂O₈, anorthite), 적철석(Fe₂O₃, hematite), 칼슘 수산화물(Ca(OH)₂, portlandite) 및 방해석(CaCO₃, calcite)을 포함하는 것으로 나타났다. 여기서, 상기 칼슘 수산화물(portlandite)과 방해석(calcite)은 공기 중에서 칼슘을 함유하는 분산제와 알칼리 인산염의 수화물 형태인 수산화인회석(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, hydroxyapatite)에 의해 유래된 것으로, 볼밀링에 의해 표면이 활성화된 소각물에 중금속이 흡착되면 흡착된 중금속 상에 칼슘을 함유하는 분산제와 알칼리 인산염로부터 유도되는 수산화인회석이 형성되어 고정화시킴을 나타낸다.
- [0080] 따라서, 본 발명에 따른 자동차 파쇄 잔류물(ASR) 내에 존재하는 중금속의 고정화 방법은 열처리(소각)된 자동차 파쇄 잔류물(ASR)과 칼슘을 함유하는 분산제 및 알칼리 인산염을 혼합하는 단순한 공정으로 자동차 파쇄 잔류물 내에 함유하는 중금속을 효과적으로 고정화할 수 있음을 알 수 있다.

도면

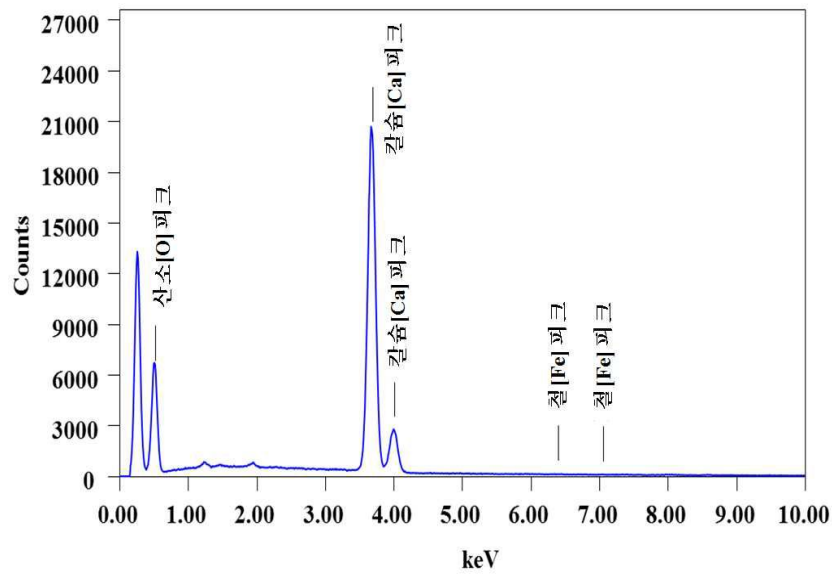
도면1



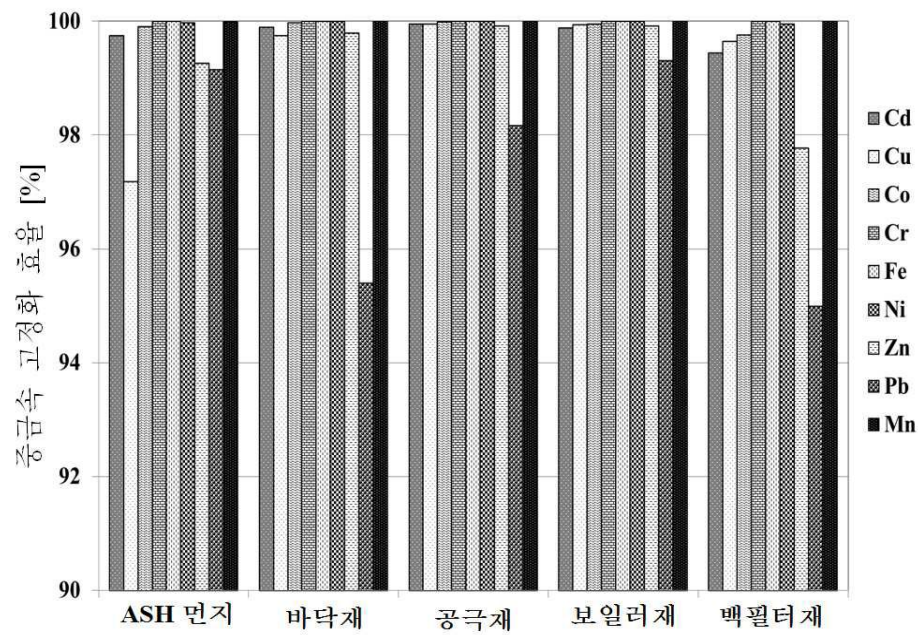
도면2



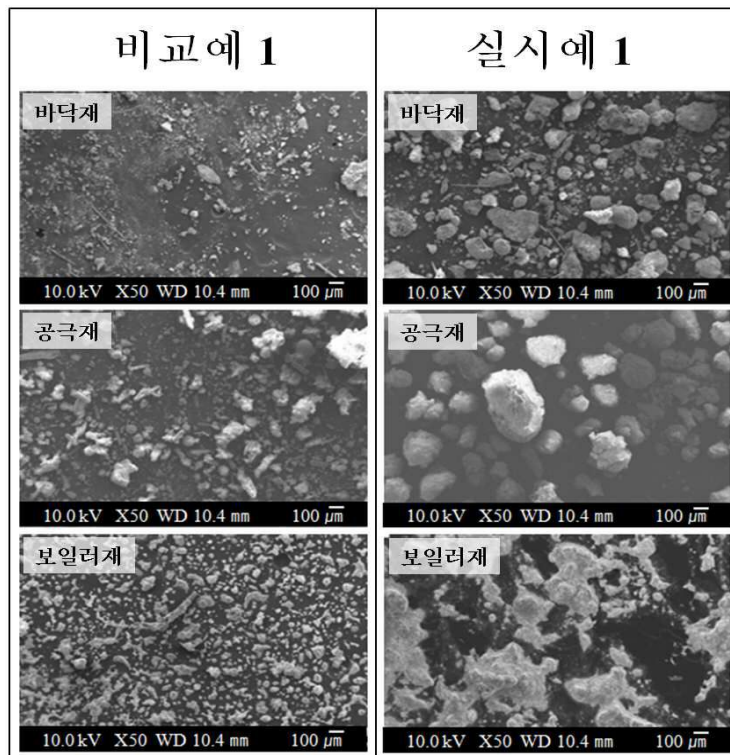
도면3



도면4



도면5



도면6

