

## 활성산화철계 나노촉매를 이용한 다이옥신발생을 억제하는 폴리에틸렌계 필름 개발

전승호, 장윤석\*, 최상민\*\*, T.Matsui\*\*\*, S.Tanaka\*\*\*\*  
 케미타운(주), \*포항공대 환경공학과, \*\*KAIST 기계공학과,  
 \*\*\*Toda Kogyo Corp., \*\*\*\*Okura Industrial Co

### Development of Polyethylene Film with Performance Suppressing Dioxin Formation Using Activated Iron Oxide Nano Catalyst

Seung-Ho Jeon, Yoon-Seok Chang\*, Sang-Min Choi\*\*, Toshiki Matsui\*\*\*, Suminori Tanaka\*\*\*\*  
 Chemitown Co., School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology\*, Department of Mechanical Engineering, KAIST\*\*, Toda Kogyo Corp\*\*\*.,  
 Okura Industrial Co.\*\*\*\*

#### 서론

통상 폐기물은 매립 및 소각처리되고 있는데, 심한 악취, 침출수에 의한 오염, 주민들의 반대 등으로 매립지 확보가 매우 어려워 소각처리가 급신장하고 있다. 국내 소각처리율은 1992년 고작 1.5% 수준이던 것이 2002년 현재 약 25%, 2011년에는 무려 50%에 이를 전망이다. 그런데, 소각은 다이옥신 등 인체에 치명적인 소위 환경호르몬 발생, 소각잔재에 함유된 중금속의 용출 등 매우 심각한 문제가 대두되고 있고 이미 전세계적인 규제에 들어가 있는 실정이어서 이의 해결이 절실하다. 다이옥신류의 발생의 주요인중 하나는 쓰레기에 포함된 염소(Cl)와 반응하는 것으로서, 소각로내에서 종이, 나무, 플라스틱 등 통상의 쓰레기의 불완전연소에 따라 생성되는 미연성 입자상탄소(benzene환 등)의 발생이다. 일본의 Toda공업사와 Okura사는 저가의 무독성 활성산화철계 나노촉매를 함유시킨 폴리에틸렌(PE)계 컴파운드를 사용하여 쓰레기 봉투 및 쇼핑백용에 적합하고 다이옥신발생을 억제하는 PE 필름을 개발하여 2002년 현재 일본 전역중 약250개 지자체에서 이러한 필름을 종량제 쓰레기 봉투로 채택하고 있고, 그 양도 10,000톤에 육박하고 있다. 본 발표에서는 이러한 해외연구동향 소개와 함께 일본의 Toda공업사 및 Okura사의 기술협력에 의해 이러한 제품의 국산화에 최초로 성공한 연구결과를 발표하고자 한다. 특히 본 연구에서는 PE 필름내에 나노크기의 침상 활성산화철뿐 아니라 탄산칼슘을 동시에 고도로 분산, 함유시킴으로써 다이옥신발생억제 및 소각열 감소효과도 동시에 추구하고자 하였다.

#### 실험

원료 수지로서는 고밀도폴리에틸렌(HDPE, 삼성종합화학 F120A) 및 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE, 현대석유화학 SF315)을 사용하였고, 무기첨가제로서 Toda사의 약250nm 크기의 활성산화철(goethite, 상품명 Activated Ferroixe, TIC, Fig. 1 참조) 및 탄산칼슘(스테아린산 코팅형, Omya)을 사용하였다. 먼저 LLDPE수지에 활성산화철을 30중량%로 혼합

하고, Kneader에서 Kneading하여 활성산화철 master batch를 제조하였다. 또한 LLDPE수지에 탄산칼슘을 60중량%로 혼합하고 Kneading하여 탄산칼슘 master batch를 제조하였다. HDPE 또는 LLDPE 수지에 상기 master batch를 적당량 dry blending하여 여러 가지 필름제조용 원료로 준비하였다. 필름은 Inflation 필름성형기를 이용하여 성형하였다.

각 필름 시료에 대한 DSC(Perkin Elmer) 및 TGA(Perkin Elmer)를 열적 거동을 조사하였다. TGA는 공기 기류하에서 승온속도 10°C/min하에서 분석하였다. 전자현미경(JEOL)을 이용하여 활성산화철의 분산상태를 파악하였다. 필름의 기계적 물성은 UTM(Tira)을 이용하여 평가하였다. 또한 유동성 소각로를 이용하여 다이옥신 발생량을 분석하였다. 이 실험은 일반 PE 필름, 활성산화철 또는 탄산칼슘이 함유된 PE 필름 등 PE계 필름 90 중량부에 대해 염화비닐수지(PVC, LG화학) 10중량부를 혼합한 시료를 동일 공기공급량, 공기비하의 소각조건에서 소각한 후 생성되는 다이옥신양을 비교분석하였다. 소각로의 여러 온도조건하에서 PE 필름에 함유된 활성산화철이 어떤 변화를 겪는 지를 파악하기 위해 XRD(Rigaku)를 이용하여 그 결정구조를 분석하였으며, PE 필름속에 포함된 미량의 활성산화철의 정량분석을 위해 ICP 및 XRD를 활용하였다. 또한 소각시 일반 쓰레기에 포함된 중금속과 PE필름에 포함된 활성산화철과의 특별한 반응에 의해, 소각재에 포함된 중금속의 용출방지효과가 있는지 여부를 거동을 평가하고자 하였다. 중금속으로서는 PbO, ZnO, CdO, CuO, MnO<sub>2</sub> 등이 사용되었다. 일반 PE 필름, 활성산화철 또는 탄산칼슘이 함유된 PE 필름 등 PE계 필름에 대해 염화비닐수지(PVC, LG화학) 및 상기 중금속을 적당량 혼합한 시료를 소각한 후 얻어진 소각재에 대해 물에 의한 용출실험을 실시하였고, 그 원인을 분석하고자 소각재에 대한 XRD 분석을 실시하였다.

## 결과

PE 필름이 종량제 규격 쓰레기봉투로 사용되기 위해 가장 우선시 되는 기계적 물성을 평가한 결과(표 1, 2 참조), 활성산화철이 시험한 0.5-3중량% 범위내에서 규격 기준에 모두 합격하는 우수한 물성을 보임을 알 수 있다.

표 1 HDPE계 필름에 대한 기계적 물성 평가

조성(중량%)			인장강도(MD/TD)	신율(MD/TD)
HDPE	활성산화철	탄산칼슘	Kg/cm <sup>2</sup>	%
100	-	-	662/526	413/622
99.5	0.5	-	597/559	386/687
99.0	1.0	-	528/561	320/728
98.0	2.0	-	621/570	356/674
97.0	3.0	-	651/410	350/355
89.0	1.0	10	459/293	376/272
84.0	1.0	15	353/290	268/517
79.0	1.0	20	375/236	345/276
69.0	1.0	30	274/153	445/46
종량제 봉투(20L) 규격			430 이상(MD)	360이상(MD)

표 2 LLDPE계 필름에 대한 기계적 물성 평가

LLDPE	조성(중량%)		인장강도(MD/TD)	신율(MD/TD)
	활성산화철	탄산칼슘	Kg/cm <sup>2</sup>	%
100	-	-	369/297	695/874
99.5	0.5	-	390/253	639/740
99.0	1.0	-	414/319	702/875
98.0	2.0	-	414/326	657/870
97.0	3.0	-	367/299	617/848
89.0	1.0	10	222/185	526/693
84.0	1.0	15	203/158	532/691
79.0	1.0	20	206/133	520/642
69.0	1.0	30	143/102	466/601
종량제 봉투(100L) 규격			270이상(MD)	480이상(MD)

생분해성 고분자를 30중량%를 첨가한 쓰레기봉투 경우 기계적 강도가 나빠 소비자의 불만이 매우 많아 규격이 별도로 완화되어 있다는 점을 고려할 때 본 필름은 강도상 큰 잇점이 있음을 알 수 있다. 한편 활성산화철 1중량% 함유 조건하에서 탄산칼슘 함유량을 10중량%-30중량% 변경시켜 본 바, HDPE 경우는 10중량% 경우는 규격에 합격이나, 그 이상 첨가되면 물성이 저하됨을 알 수 있고, LLDPE 경우는 10중량%만 첨가하여도 매우 나빠짐을 알 수 있다. Toda사/Okura사의 전보의 TGA의 분석결과(Fig. 2 참조)와 같이 일반 PE 필름 경우는 약 300℃부터 열분해가 시작되어 500℃ 넘어서 완전분해되는 반면 활성산화철이 첨가된 PE 필름은 400℃ 전후에서 순식간에 소각됨을 알 수 있다. 또한 Toda사/Okura사의 전보의 다이옥신 분석결과(Fig. 3 참조)와 같이 활성산화철의 첨가량에 따라 다이옥신 발생억제 효과가 우수해지며, 1중량%만 첨가되어도 그 효과가 우수함을 알 수 있었는데, 이에 대해 상세 토론될 것이다. XRD 분석에 의한 결과에 따르면 약 450℃ 전후에서 활성산화철(Geothite)가 삼산화철로 변하고 활성산소가 발생하여 완전연소를 촉진하는 것으로 판단되는데, 이에 대해서도 상세 토론될 것이다. 또한 ICP와 XRD를 이용하면 PE 필름에 함유된 활성산화철의 정량분석이 가능하여 다이옥신 발생억제 종량제 쓰레기봉투 채택시 규격제정에 보탬이 될 것으로 보인다. 한편 소각재에 대해 물에 의한 용출실험을 실시한 결과 활성산화철이 함유된 PE 필름을 사용한 경우는 중금속 용출량이 적어짐을 알 수 있다. 소각재에 대한 XRD 분석결과에 의하면 이것은 활성산화철과 중금속이 물에 불용성인 Ferrite를 형성함에 기인하는 것으로 생각되며 이에 대해서도 상세 토론 될 것이다.

## 결론

활성산화철이 1중량% 함유된 PE 필름은 기계적 물성이 우수하고, 우수한 다이옥신 발생을 억제하는 성능을 가져 종량제 쓰레기 봉투나 쇼핑백에 유용하게 사용될 수 있다. 활성산화철 1중량%, 탄산칼슘 10중량% 함유된 HDPE 필름은 기계적 물성도 우수하고, 다이옥신 발생억제는 물론 소각열 감소 효과를 보여 보다 좋은 쓰레기 봉투로 사용될 수 있다. 또한 이러한 활성산화철이 함유된 PE 필름은 소각시 일반 쓰레기에 포함된 중금속과 반응하여 ferrite를 형성함으로써 소각재의 중금속 용출을 줄여줄 수 있는 실로 환경친

화적인 획기적인 신소재이다.

**참고문헌**

1. T. Imai, T. Matsui, Y. Fujii, T. Nakai, S. Tanaka, J. Mater Cycles Waste Manag, 3, 103(2001)
2. T. Imai, T. Matsui, Y. Okita, T. Nakai, Nippon Kagaku Kaishi, 8, 541(2000)

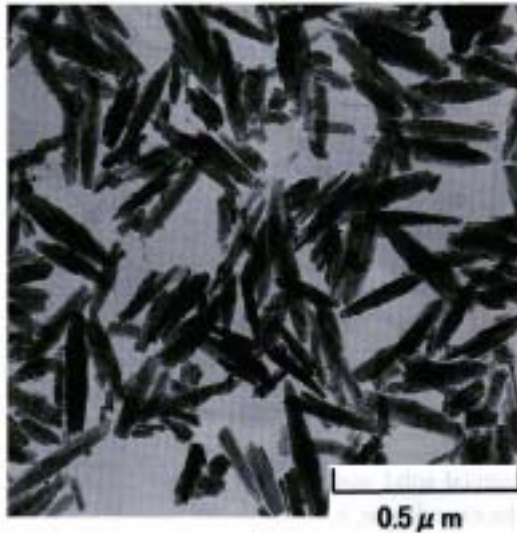


Fig. 1 활성산화철(geothite)에 대한 전자현미경(TEM) 사진

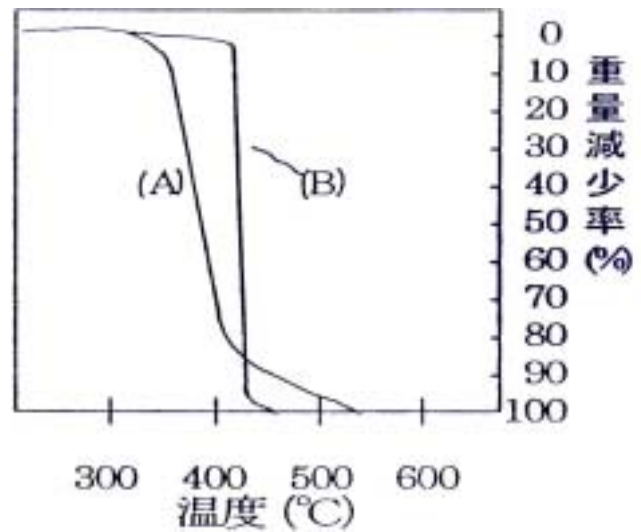


Fig. 2 활성산화철 함유 PE 필름에 대한 TGA 분석결과  
(A): 일반 PE 필름  
(B): 활성산화철 1중량% 함유 PE 필름

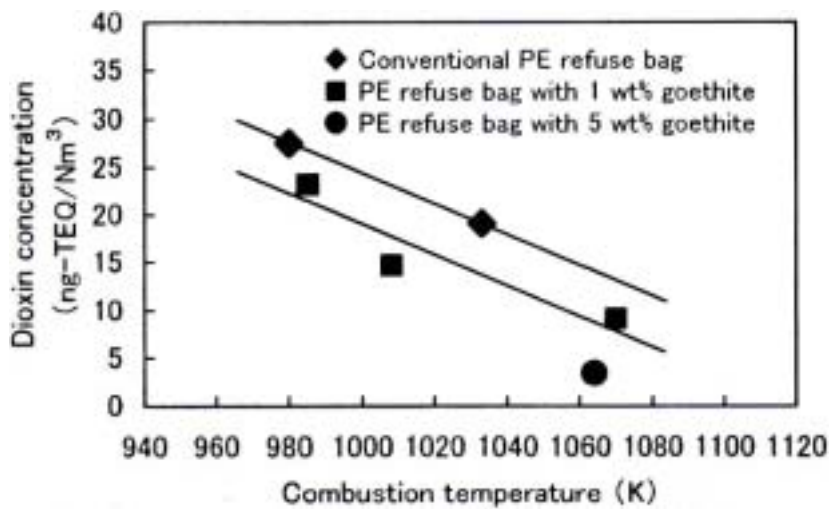


Fig. 3 활성산화철 함유 PE 필름에 대한 소각온도별 다이옥신발생량 결과