

PG2 선박용 폐 FRP의 재활용 공정 개발

강세란*, 김영우, 황덕기¹, 김시영², 이민규, 주창식
부경대학교 화학공학부, ¹(주)태성E&C, ²부경대학교 기계공학부

1. 서 론

FRP 제품 수요치의 약 5%를 차지하고 있는 FRP 선박의 수명은 대략 15년으로, 약 20년 전부터 FRP 선박 건조를 시작한 국내에는 현재 약 10만 톤의 FRP 폐선이 있는 것으로 알려져 있다. 이들 폐선들이 전국의 해안 각지에 분산 방치되고 있어 다른 폐 FRP 제품보다 더욱 심각한 환경 문제를 일으키고 있다. 그러나, 폐 FRP 선박을 비롯하여 여러 경로에서 발생하는 각종 FRP 폐기물의 적절한 재활용 또는 처리대책이 아직까지 확립되지 못하고 있다.

본 논문에서는 선박 등 다양한 용도로 사용되고 있는 불포화 폴리에스터 수지를 매트릭스로 사용한 FRP의 재활용 공정 개발을 위한 실험적 조사를 행하였다. 다른 FRP 재활용 공정과는 달리 폐 FRP를 분쇄하지 않고 분해 재활용함으로써 유리섬유 등 유해성 분진의 발생을 크게 줄일 수 있었으며, 높은 FRP 분해율과 좋은 물성의 재생 수지를 얻을 수 있었다.

2. 실험

2.1. 폐 FRP의 전처리

폐 FRP 선체로부터 분리된 FRP를 절단기를 이용 2cm×5cm 크기의 1차 시편으로 제조 후 2종의 롤러에 적층 박리 과정을 거쳐 층 사이에 공간이 많은 최종시편을 얻는다.

2.2. 폐 FRP 시편의 분해

층이 박리된 FRP 시편 70g, propylene glycol(PG) 700ml, 그리고 촉매로 NaOH 7g을 넣고 10분간 질소로 반응기 내의 산소를 제거 후 분해온도와 분해시간을 달리하면서 시편층의 수지를 분해하였다.

2.3. 재생 불포화 폴리에스테르 수지의 제조

분해공정에서 얻어지는 분해액을 단증류 장치를 이용하여 PG를 일부 회수하고 잔여 분해액으로 합성 반응조에서 무수 말레인산과 무수 프탈산을 반응시켜 재생 불포화 폴리에스테르수지를 합성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐 FRP의 전처리

종전의 FRP 재활용 공정에서는 300mesh 이하로 분쇄하여 사용하였으나 그 과정에서

발생하는 인체에 유해한 유리분진과 조업 상 여러 가지 어려움이 따랐으나, 이러한 문제 점을 해결하고 폐 FRP를 효율적으로 분해 재활용하기 위해 시편의 적층 박리를 시도하여 층 사이에 용매가 침투 할 수 있는 충분한 공간이 생겨 분해에 용이함을 알 수 있다.

3.2. 폐 FRP 시편의 분해반응

분해반응 후 잔류물을 세척 건조 과정을 거쳐 무게를 측정하여, 원 시편중의 유리섬유 함량이 36.5%인 것을 이용하여 분해율을 계산하였다.

$$\text{분해율} \equiv \frac{T \times (1 - G) - D}{T \times (1 - G)} \times 100$$

T : 투입한 폐 FRP 시편의 총 무게

G : 폐 FRP 시편 중의 유리섬유 함량 = 0.365

D : 분해, 세척, 건조 후의 시편 무게

NaOH의 첨가량이 증가할수록 분해율이 증가하는 경향을 보였으나, 0.08이상이 되면 분해율에 거의 영향을 미치지 않았다. PG의 사용량은 시료의 6배 이상이 되면 분해율에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 분해율은 반응시간이 증가함에 따라 증가하지만 5시간 이상이 되면 거의 일정해지므로 적정시간을 5시간으로 하였다. 반응온도는 PG의 비점 이하에서는 분해율이 낮지만 온도가 증가할수록 분해율이 증가하는 것을 알 수 있다.

밀폐된 분해 반응조를 사용한 본 공정에서는 온도가 증가하면 분해조 내부 압력이 크게 증가하고 증가된 온도와 압력이 폐 FRP 시편의 분해를 촉진시키는 것으로 볼 수 있다.

3.3. 분해액의 정제 및 재생 불포화 폴리에스테르 수지의 합성

공정의 경제성을 위해 분해액을 단증류하여 60%의 PG를 분리회수하고 잔류액으로도 재생수지의 합성이 원만하게 이루어졌다.

분해공정에서 얻어진 폐 유리섬유는 재생수지 합성에 재활용할 수 있다.

4. 요 약

선박용 폐 FRP의 재활용 공정은 층 분리된 시편을 제조한 후, 촉매인 NaOH를 0.08 이상, 용매인 PG를 6.0(폐 FRP 시편 무게당)이상 사용하여 분해하였고, 최적 반응시간은 5시간, 반응온도는 250℃였다.

분해액에서 60 %의 PG를 분리한 잔여액을 사용하여도 재생 불포화 폴리에스테르 수지를 합성할 수 있었으며, 분해공정에서 배출된 폐 유리섬유는 재생수지에 혼합 사용할 수 있었다.

참 고 문 헌

Nomaguchi K., 1998, FRP Recycling in Japan, 1st Asia-Australia Conference on

- Composite Materials, Oct., Osaka, 204-1-204-4.
- Amelia T., De Marco I., Caballero B.M. & Miguel A.C., 2000, GC-MS Analysis of the Liquid Products Obtained in the Pyrolysis of Fiber-Glass Polyester Sheet Moulding Compound,
- J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 189-203 Kubota S., Ito O., Miyamoto H., 1998, Method of Recycling Cured Unsaturated Polyester Resin Waste, U.S. Patent 5,776,989.
- Tufts T.A., Tsai C.C., Hupp S.S., 1995, Glycolysis of Cured Unsaturated Polyesters for Producing a Recycle Reactant, U.S. Patent 5,420,166.
- Kubota S., Ito O., Miyamoto H., 1995, Method of Recycling Unsaturated Polyester Resin Waste and Recycling Apparatus, U.S. Patent 5,620,665.
- Ekart M.P. & Pell T.M., 1995, Process Including Glycolysis and Subsequent Purification for Recycling Polymer Materials, U.S. Patent 5,635,584.
- Raghavan D. & Egwim K., 2000, Degradation of Polyester Film in Alkali Solution, J. Appl. Polym. Sci., 78, 2454-2463.