

젤리충전통신케이블의 구리회수를 위한 친환경적 분리기술평가

민달기 · 성일화
가천길대학 환경시스템과

Evaluation of Separation on the Copper Recovery from Jelly filled type Cable

Dal-Ki Min · Il-Wha Sung*

Department of Environmental system, GaChon-Gil College

Abstract

The generation of waste cable has been continuously increased as a production of electrical and communication media are extended. The current recovery methods, such as mechanical peeling, incineration, solvent extraction and pyrolysis, seems inadequate because they are either hard to apply in some cases or environmentally unacceptable.

It has been shown that copper can be effectively separated from the jelly filled type cables using a soybean oil treatment method. As a result, jelly compound is vanished from the wire by soybean oil bath and waste wires are separated copper and PE by the mechanical chipper.

This is a more environmentally friendly method than burning, and considerably faster than stripping.

Key Word : Jelly filled type cables, soybean oil bath, Oil treatment method, Copper recovery

I. 서 론

폴리에틸렌, 폴리비닐클로라이드 등의 합성수지로 피복된 동선은 전기, 통신 및 가전제품의 발달로 인해 그의 용도 및 수요가 급증하고 있으며, 이에 수반하여 폐동선의 양도 급격히 증가하여, 이의 처리가 커다란 문제로 대두되고 있다. 특히, 통신선로에 주로 사용되어왔던 젤리통신선은 설치작업 중 훼손 또는 접속부분에 물이나 기타 이물질이 들어감으로써 발생하는 통화접촉 불량을 막기 위해 외피(폴리에스테르)내측을 알루미늄박막으로 싸고 있으며, 알루미늄박막의 내부에는 젤리형 물질이 구

리 세션 사이사이에 투입되어 세션을 서로 엉켜 볼도록 하고 있으며, 젤리의 성분은 합성유, 미네랄오일, 바인더용으로 폴리스티렌계수지, 산화방지제, 유기합성물, 기타의 물질로 이루어져 있으므로 기계적인 찢김(Chopping)(전처리, 파쇄, 분쇄, 자석선별과 비중선별을 거쳐 경사진동체 등으로 처리하는 방법)과정에서 수지의 부착력 때문에 젤리 폐통신선의 파쇄, 분쇄가 불가능하다. 젤리통신선은 국내 뿐 아니라 전세계적으로 광통신케이블로 교체되고 있는 실정이며, 이 과정에서 연간 약 3,000톤정도가 배출되고 있다. 이러한 문제점 때문에 젤리통신 폐전선 재생업체에서는 몰래 불법적으로 소각처

리하여 구리를 회수하고자 하나 젤리 통신폐전선을 소각할 경우 합성유, 미네랄오일, 바인더인수지(스티렌계수지), 산화방지제, 유기합성물 등, 기타의 물질로 구성된 젤리성분으로 인해 대기오염을 유발하고 있으며, 또한 구리의 산화작용으로 구리의 순도는 97%로 낮아지며, 이에 따라 가격도 15%정도 저렴해짐으로써 재활용 가치가 떨어진다¹⁾.

현재 사용 중인 폐전선의 재활용 방법에는 소각법, 와이어 절단에 의한 기계적 방법 및 화학적 방법 등이 있다.⁴⁾ 소각법의 경우 소각으로 인한 유해가스발생 및 피복제인 고분자 물질을 함유한 고품 폐기물의 처리방법으로 열부하나 소각에 대한 연구가 활발히 진행되고는 있으나, 소각 시 불완전연소로 매연과 유독성 가스의 발생하며, 공기 중에서 열적 처리할 경우 심각한 2차 오염을 유발시킨다. 기계적인 방법은 젤리성분이 합성수지 피복제의 분리를 불가능하게 하며, 화학적인 방법으로는 사용하는 유기용매가 합성수지물질을 효율적으로 분리시키지만 유기용매가 유해폐기물처리 대상이며, 열분해는 기술적인 문제와 에너지를 사용하여야 하는 점 등으로 친환경적이지 못한 부적절한 문제점을 내포하고 있다^{2,3)}. 특히 본 연구과제의 대상물질인 젤리 충전통신케이블은 기존의 물리적인 조작만으로는 구리가 분리되지 않기 때문에 재활용의 활로가 막혀 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 젤리 충전통신케이블에서 젤리성분만을 제거하여 실용화할 수 있는 분리기술 방안을 제시하여, 합성수지는 재가공하여 높은 순도의 구리는 회수함으로써 자원을 재활용하고, 가장 경제적이면서 친환경적인 분리기술을 제시하고자 한다.

II. 연구방법

1. 전선피복제

에너지수송, 정보전선을 담당하는 통신케이블은 다양한 장소에서 이용되고 있지만 지금까지의 범용전선으로는 전선피복재로서 폴리염화비닐(PVC)가 널리 이용되고 있다. 이 PVC는 전선피복재료로서 우수한 재료이지만 회수되어 폐기소각될 때는 염화수소등의 유해가스를 발생시키며 연소조건에 따라서는 다이옥신을 발생할 가능성이 있다. 플

라스틱을 분리수거하여 재활용하는 방법에는 고분자소재로서 이용하는 방법, 연소를 통하여 열을 회수하는 방법, 화학적 처리를 통한 화학원료로의 재활용방법 등으로 구분할 수 있으며,⁶⁾ 그 중 화학적 재활용중에서도 PE, PP, PVC 등은 축중합물에서와 같이 주로 고온에서 열분해를 이용하여 모노머나 연료로 사용가능한 연료유로 회수하는 기술이 있다. 그러나 고분자 소재로 재사용하는 경우에는 물성의 열화가 필요하고, 연소 시에는 대기오염물질이 발생되고, 화학적재활용에는 고분자의 종류에 따라 제한적인 요인이 있다.

통신케이블 중에서 젤리충전형 광케이블(Jelly Filled Type Cable)은 관로 포설 또는 땅속에 직접 매설 되도록 최소의 외경을 유지하면서도 포설 후 외부로부터 받게되는 압력 및 충격으로부터 케이블을 보호하기 위하여 압축, 충격, 굴곡, 인장강도 등의 기계적 특성과 방수 특성이 우수하도록 젤리 폼파운드, 방습층 그리고 시스 구조로 제조되어 계절 변화에 따른 대지의 온도 변화에서도 안정된 광학적 특성을 나타나게 된다.

절연 젤리충전 케이블(Foam/Skin Cable)은 관로용과 직매용으로 주로 사용되며, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로 폼스킨(Foam-Skin) 절연을 하고, 절연된 심선을 2가닥씩 꼬아서 조합하여 원형의 케이블 코어를 만든다. 케이블 코어에 물이나 습기의 침투를 방지하는 jelly를 충전하고 충전 후에 폴리에스터 테이프를 감아주고 그 위에 플라스틱이 코팅된 알루미늄 테이프를 감싼 후에 흑색 폴리에틸렌으로 피복을 하면서 조장 등 필요한 내용을 인쇄한다. 이 케이블은 일반적으로 한국통신 규격 KT 6145-3282를 기본으로 하며 다양한 시스 및 외장 구조가 가능하다.

Fig. 1은 인천 시의 A 업체부지에 야적되어 있는 폐전선의 모습으로 실험에 사용한 것은 흑색의 PE를 기계적으로 절개한 후 젤리로 충전된 내부의 심선가닥을 반응기에 넣을 수 있도록 5cm길이로 파쇄하여 사용하였다.

2. 실험방법

폐전선으로부터 구리와 피복을 분리하기 위하여 물리(기계)적인 분리, 열적인 분리, 화학적인 분리



Fig.1. Photograph of waste wires.

등 3가지 분리방법을 적용하였다. 물리적인 분리방법으로는 chipper를 이용하여 구리와 PE를 분리하였으며, 열적인 방법은 TGA분석을 통하여 합성수지와 Cu의 분리도를 측정하였다^{5, 7)}. 화학적인 방법으로는 다양한 용매에 의한 분리기술을 적용하였으며, 반응장치는 Fig. 2와 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 열적분리에 의한 영향

폴리프로필렌의 열분해 및 연소반응시 TGA곡선으로부터 순수질소와 산소가 존재하는 경우 모두 한 종류의 겉보기 반응이 일어나며, 가열속도가 증가함에 따라 분해속도는 증가하며, 분해온도는 지연되는데, 이는 가열속도의 증가에 따른 열적 전달 지연현상에 의한 것으로 판단된다고 하였다. 구리를 1차적으로 피복하고 있는 플라스틱은 주로 HDPE, PP, PS등으로서 HDPE를 열분해할 때 1,000℃이상의 온도에서 메탄과 에틸렌으로 분해가 되고 있으며, 반응온도가 증가하면 1,200℃에서 메탄과 에틸렌이상의 탄화수소류의 수소로 전환이 이루어진다.

폐전선의 피복제인 합성수지만을 가지고 또 한번은 구리를 포함한 합성수지를 가지고 TGA분석을 실시한 결과 그림 3과 같이 나타났다. 실험에 사용된 폐전선은 71.27%의 구리와 27.62%의 전선 피복으로 구성되어 있으며, 최종잔류물은 71.27%의 금속물질과 1.11%의 회분으로 구성되어 있다. 따라서 폐전선으로부터 젤리성분 및 전선피복이

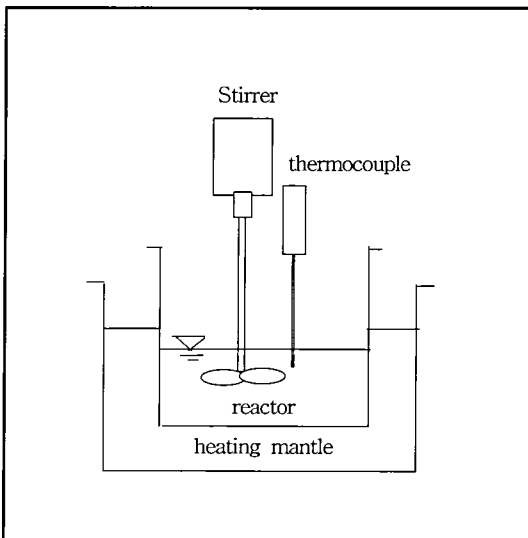


Fig. 2. The separation equipment for shield wires

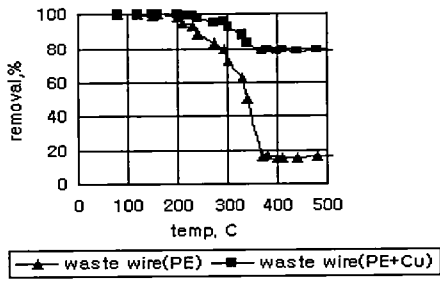


Fig. 3. Typical TGA curve for waste wire

용출되는 것은 140°C부터 진행되며 폐전선의 피복이 완전 용출되는 것은 340~360°C부근으로 판단된다.

열분해에 의해 플라스틱의 재활용과 동시에 구리회수를 위하여 정등¹¹⁾은 열분해온도 450~600°C에서 100% 구리를 회수하였고, 생성된 오일에서는 7,626~10,731cal/g과 차르에서는 2,162~4,438cal/g의 발열량을 얻었다고 하였다. 그러나 열분해실험은 많은 에너지와 기술이 필요하므로 실제적으로 부가가치가 더 높은 구리회수만을 생각할 때 경제성이 뛰어나고 간편한 방법의 친환경적인 추출방법이 필요하다. 소각법은 간편하고 경제적이고 구리회수율도 좋으나 피복제의 성분에 따라서는 대기오염문제를 배출시킴으로 금지되고 있다.

2. 유기용매에 의한 영향

폐전선에서 젤리성분을 제거하기위하여 사용되는 용매는 테트라히드로후단, 싸이크로헥산, 케톤류, 파리핀계 탄화수소, 나프텐계 탄화수소, 방향족(톨루엔), 크로루에티렌, 크로루에탄 등으로 용매의 회수가 용이하고, 추출력이 강하며, 가격이 저렴한 것을 선별하게 되며, 플라스틱의 재사용과 구리 회수의 2가지 목적을 위하여 양⁸⁾등은 톨루엔과 물을 혼합하여 폐전선의 비율은 5%로 하여 구리와 폴리프로필렌을 동시에 회수하였으며, 유기용매로 1,1,1-트리클로로에탄으로 75°C 승온시켜서 젤리를 우선적으로 용해시킨 후 동선을 회수하고 사용된 유기용매는 재사용하고 젤리와 합성수지는 재활용하는 특허를 출원하기도 하였으며,¹⁾ 성 등¹²⁾은 피복제에 붙어있는 젤리를 톨루엔과 물의 혼합비율이 50% 이내에서, 폐전선의 비율은 중량비로 20% 이내로 하여 체류시간은 10분정도에서 젤리제거능을 보였다.

Table 1에는 제시된 27종의 약품에 대한 피복제인 PE의 반응성을 살펴본 것이다. 이 중 대부분의 약품에 대해서 PE는 저항성을 나타내고 있으나, 톨루엔 < 자일렌 < 사염화 에틸렌에 대해서는 용해되는 특성을 보이고 있다. 그러나 이들 용매의 사용은 젤리의 세척력도 우수하고 사용 된 후의 유기용매를 회수하여 재사용도 가능하나 약품자체

Table 1. Reactivity effect on solvent

solvent	reactivity	solvent	reactivity
n-hexane	NR	nitrobenzene	NR
Benzene	NR	methyl iso-butyl ketone	NR
Toluene	+	acetone	NR
metyl alcohol	NR	cyclohexanone	NR
xylene	++	isopropyl alcohol	NR
ethanol	NR	HCHO	NR
ethyl ether	NR	acetic acid	NR
CCl ₄	NR	2-methy-2-propanol	NR
iso-amyl alcohol	NR	H ₂ O ₂	NR
chloroform	NR	NaOCl	NR
n-butyl acetate	NR	HClO ₄	NR
tetrachloro ethylene	+++	HCl	NR
1-butanol(n-butyl alcohol)	NR	H ₂ SO ₄	NR
2-butanol	NR		

Table 2. Boiling point of solvent property

solvent	m-xylene	toluene	paraffin oil	cyclobenzene	soy bean oil
boiling point, °C	139.3	110.6	150~160	131~132	≈180

가 유독물로 지정되어서 법적으로는 지정폐기물로 분류되는 물질이기 때문에 취급에 주의를 요하며, 용매 사용 후 폐기 시에도 주의를 요해야 하기 때문에 사용이 제한되어진다.

3. 피복제 분리실험

멘틀 등의 가열조를 이용하여 폐전선을 직접 가열하는 경우 피복성분은 용융되나 다량의 가스가 발생되어 가스 포집, 정류시설이 필요하고, 에너지가 소모되며, 가열조 내부의 온도편차를 줄이기 힘들다. 열매체를 이용하여 간접 가열하는 경우는 열매체와 내부 온도차가 약 50°C 이상이며 발생하는 가스처리와 직접 가열시보다 높은 에너지 비용 등으로 높은 비점의 열매체 선정에 어려움이 많다.

본 연구에서는 유기용매에 대한 제한성 때문에 유기용매에 상응하는 젤리 세척력을 가지고 있으면서, 친환경적이며 경제성이 있는 용매의 대안으로 광물성 및 식물성기름을 매질로 사용하였다.

Fig. 4는 석유화학에서 유래된 광물성기름인 광유 및 열매체유와 식물성 기름인 콩기름을 매질로 하여 100°C 이상의 온도 영역대에서 매 10°C씩 온도를 상승시키면서 폐전선으로부터 구리를 회수하기 위한 실험을 실시하였다. 그 결과 180°C부근에서 구리선을 덮고 있는 피복제가 식물성유는 30분,

광물성유는 15분내로 분리되었다. 이 방법은 피복제인 합성수지를 회수할 수는 없으나, 구리를 완전하게 100% 純銅상태로 회수할 수 있다는 장점이 있었으며, 동일한 온도에서 식물성유에 비해 광물성유의 반응속도가 더 2배정도 빠름을 알 수 있는데 이는 폐전선의 피복제인 합성수지가 광물성유와 동일한 석유계열에 기인하는 것으로 판단된다.

구리회수를 위한 또 다른 피복제 분리실험은 사용한 폐전선이 케이블안에 방수 등의 목적으로 싸여져있는 젤리성분의 끈적임으로 구리와 폴리프로필렌의 분리를 어렵게 하고 기계의 손실을 일으키게 하므로 제리성분만을 제거하여 구리와 피복제가 동시에 회수할 수 있는 방안으로 피복제가 용융되지 않는 온도이하를 유지하는 것이 중요하다. Table 2은 solvent에 대한 끓는 점을 나타낸 것으로⁸⁾ 유기용매, 광유, 식물성유 등 모든 용매들이 끓는점이상이면 폐전선의 피복제인 합성수지는 녹아버리게 되고 피복제의 회수가 어렵고 발화의 위험성도 있다.

따라서 광물성유가 식물성유에 비해 고가인 점을 고려하여 식물성유를 선정하였으며, 상온에서부터 온도 증가에 따른 폐동선의 젤리제거의 영향을 알아보았다. 식물성유에 용해되는 젤리의 농도측정은 불가능하여 폐동선에 남아있는 끈적임의 정도

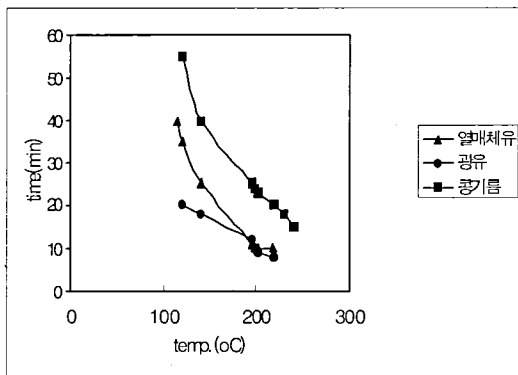


Fig.4. Effect of separation time on temperature.

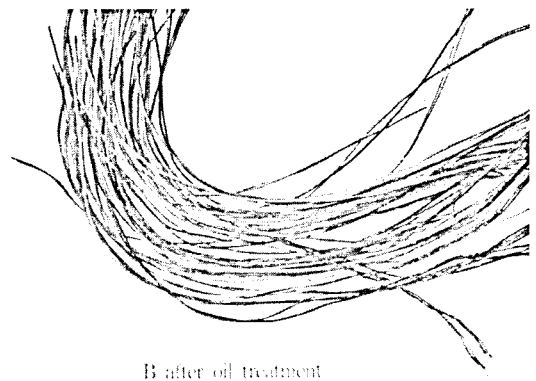


Fig. 5. Photograph of waste wire after oil treatment.

를 관능실험으로 대치 했으며, 그림 5는 젤리가 벗겨진 상태의 폐동선으로 이러한 상태는 80℃에서 10분이면 가능하였다. 이는 식물성유가 계면활성제의 역할을 한 것으로 판단되며 젤리성분의 점성측정방법과 사용된 식물성유의 정제하여 재사용하는 과정은 추후로 남겼다.

IV. 결 론

폐전선으로부터 구리를 회수하기 위하여, 기존의 방법인 물리(기계)적인 분리와 열적인 분리뿐 아니라, 용매에 의한 분리방법을 사용하였으며, 새로운 방법으로 oil에 의한 방법을 사용하여 분리하였다. 연구결과, 기존의 물리적인 방법은 기계적인 분리를 불가능하게 하였으며, 열적인 방법과 용매에 의한 방법은 2차 오염을 유발하는 등의 단점이 있었다. 따라서 본 연구에서는 폐전선의 열적인 특성을 규명하고자 TGA분석을 실시하였으며, oil를 이용하여 폐전선의 피복을 분리할 수 있었다. 사용된 oil로는 soy bean oil이 가장 탁월한 것으로 나타났고, 구리와 피복제 모두의 회수가 가능함으로써 친환경적이고 경제적인 회수임을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 장팔술, 젤리통신폐전선의 젤리 분리장치, 실용신안20-232141
2. 임태효, 열분해를 이용한 폐전선에서의 구리 회수에 관한 연구, 연세대학교 보건대학원 석사논문, 1993.
3. 정용, 임태효, 정준오, “열분해를 이용한 폐전선으로부터의 구리회수에 관한 연구”, 한국폐기물학회지, 제12권, 제1호, pp93-98, 1995.

4. 이무정, 폐전선 와이어 및 케이블 자켓의 재활용에 관한 연구, 부산대학교 대학원 석사논문, 1998.
5. I. M. Salin and J. C. Seferis, “Kinetic Analysis of High-Resolution TGA Variable Heating Rate Data”, J. Appl. Polym.Sci., Vol. 47, pp847-856, 1993.
6. 김완영, 이대수, “플라스틱의 화학적 재활용”, polymer science and technology, Vol.6, No.1, pp.16-21, 1995.
7. 전현철, 오세천, 이해평, 김희택, 류경옥, “TGA를 이용한 폴리프로필렌의 산소분위기에서의 열적 특성 연구”, 한국폐기물학회지, 제17권, 제5호, pp649-657, 2000.
8. 양정일, 오중환, 최우진, 황선국, “폐전선 재활용기술”, J.of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol.3, No.2, pp28-34, 1994.
9. 김명수, “폐전선의 열분해 및 연소특성에 관한 연구”, 한국폐기물학회지, 제17권, 제6호, pp714-724, 2000.
10. 김승수, 윤왕래, 김성현, “폐윤활유의 열분해 반응 특성 연구”, 한국폐기물학회지, 제15권, 제6호, pp685-692, 1998.
11. 정봉진, 신동준, 이흥기, “페타이어 및 페플라스틱(HDPE, PP, PS)의 공온 열분해 특성 연구”, 한국폐기물학회지, 제17권, 제4호, pp399-408, 2000.
12. 성일화, 민달기, “Jelly Cable의 친환경적 피복분리에 관한 연구”, 한국폐기물학회, 제 20권, 제 3호, pp260-265, 2003.
13. A. A. Nijkerk and W. L. Dalmijin, Handbook of Recycling Techniques, 5th ed., Nijkerk Consultancy, Netherlands, 2001.