

폐 FRP 선박에서 분리하여 얻은 F섬유의 염기성 용액에서의 강도저하

이승희¹ · 김용섭² · 윤구영^{3,†}

¹홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과

²홍익대학교 과학기술대학 조선해양공학과

³홍익대학교 과학기술대학 기계정보공학과

Strength Loss of F-Fiber Obtained from Recycling FRP Ship in a Basic Solution

Seung Hee Lee¹, Yong Seop Kim² and Koo Young Yoon^{3,†}

¹Department of Chemical System Engineering, Hongik University, Jochiwon, Chungnam 339-701, Korea

²Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Hongik University, Jochiwon, Chungnam 339-701, Korea

³Department of Mechano-Informatics and Design Engineering, Hongik University, Jochiwon, Chungnam 339-701, Korea

요 약

FRP 선박에서 발생하는 폐FRP를 처리하는 방법으로 분쇄하지 않고 판상으로 박리(剝離)하는 것을 제시한 바 있다. 폐 FRP에서 분리한 층상의 로빙층으로부터 얻은 F섬유는 FRP 제조시 사용하였던 수지를 포함하여 원 유리섬유에 비해 그 인장강도가 우수하다(90% 이상). F섬유의 SEM 이미지로 많은 수지의 존재를 확인하였다. F섬유의 활용성을 건축자재에서의 대체물로 가정하고 염기성 용액(NaOH+KOH)에서의 강도를 측정하였다. 이 때 일어날 수 있는 반응 메커니즘은 유리섬유의 Si-O-Si 결합 조직을 수산기 이온(OH⁻)이 공격하는 것으로 보았다. 측정된 인장강도 변화에 대해 $r^2=96\%$ 로 맞추어 얻은 시뮬레이션 그래프로 반응 메커니즘을 추정할 수 있었다. 반응 초기에는 속도적인 반응에 의해 급격한 강도저하를 보이거나 30일 이후에는 수산기 이온의 확산에 의존하는 패턴으로 강도가 저하되었다. 이는 앞서 보고된 AR 유리에 대한 강도저하와 유사한 결과이며, 그래프를 외연하여 F섬유의 수명을 예측할 수 있다.

Abstract – It has been reported that FRP (fiber reinforced plastic) can be recycled by separating into layers instead of crushing into powder. F-fiber obtained from roving layer separated from FRP, has bigger tensile strength than the bundle of glass fibers of which FRP was made (more than 90%). SEM image of F-fiber shows the presence of some resin. Under the proposition of usage of F-fiber in the concrete material, tensile strength is examined after soaking in a basic solution (NaOH+KOH). The reaction mechanism of strength loss may be considered as an attack of hydroxide ion (OH⁻) on a chemical bond of Si-O-Si of glass fiber. The simulation graph of the strength loss data implies certain reaction mechanism. While in the early stage kinetically controlled reaction results in a fast drop of tensile strength, after 30 days dispersion rate of hydroxide ion plays a major role in strength loss. This result is similar to the one for the AR glass. An extrapolation of the graph would make an assumption about the life time of F-fiber possible.

Keywords: waste FRP(폐섬유강화플라스틱), FRP-Recycling(폐FRP재활용), Glassfiber(유리섬유), F-fiber(F섬유), FRC(섬유강화콘크리트)

1. 서 론

섬유강화플라스틱(FRP)은 그 유래가 1907년 페놀수지를 개발한 이후 목분, 종이, 면포등에 수지를 함침시켜 얻은 복합재료부터 시

작한다. 1940년대에 들어 유리섬유가 견딜 수 있는 저압, 상온에서 경화하는 불포화폴리에스테르 수지가 개발되었고 비로소 유리섬유를 이용한 FRP의 실용화가 급속도로 발전하게 되었다. FRP는 수지와 강화재, 첨가제를 포함하며 FRP의 성형은 Fig. 1의 (a)에서 보이는 바와 같이 로빙층과 매트층을 번갈아 쌓고 수지를 함침시

[†]Corresponding author: kyyoon@hongik.ac.kr

킨 후 표면층으로 마무리 한다. FRP는 철보다 강하고 알루미늄 보다 가벼운 성질을 가지므로, 기존의 금속, 세라믹 재료들을 대체하고 있다. 가볍고 내구성, 내마모성, 내충격성이 우수하며 녹슬지 않고 열에 쉽게 변형되지 않으며 가공이 쉽다는 장점을 가지고 있으나 고온에서 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이러한 물리적, 화학적 특성으로 인해 건축자재, 보트의 몸체, 스키용품, 욕조, 헬멧 등에 많이 쓰이나 유리성분이 많이 포함되어 있어 파쇄하거나 소각처리가 어렵다. 따라서 환경오염의 문제를 발생하고 있는 실정이다.

2005년 말 우리나라 총 어선 척 수(9만 1000여척)의 70%를 FRP 어선이 점유하고 있는 실정이며, 5톤 급 FRP 폐선 처리시 약 220만 원이 소요되어 어민의 부담을 무시할 수 없는 상황이다(이은재 등 [2007]). 폐FRP의 활용으로 파쇄하거나 얇은 판상의 파편으로 만들어 시멘트 모르타르에 5%까지, U자형 홈에는 10%까지 첨가하여 경량화된 제품으로 재활용할 수 있음이 실증된 바 있다. 이 외에 파쇄하여 매립하거나 연료로 이용하거나, 유화하여 원료로 다시 사용하는 방법 등이 연구된 바 있으나 경제성의 이유로 난항을 겪고 있다.

본 연구 팀에서는 폐FRP 선박을 분쇄하지 않고 박리(剝離)하는 방법에 대해 보고한 바 있다(윤구영[2007]). 이 방법의 장점은 기계적으로 강한 FRP를 적은 힘을 들여 재활용할 수 있는 형태의 재료로 변환시킨다는 것이다. 오랫동안 사용되어 왔던 섬유 강화 콘크리트에 이러한 폐자원을 이용하여 원하는 강도를 적은 비용으로 얻을 수 있다면 이는 폐자원 활용과 함께 경제성을 높이는 방법이라 하겠다. 그러나 콘크리트 제품은 수명이 길어야 하며 시멘트의 환경이 알칼리성이므로 내화학적도 고려하여야 한다. 유리섬유를 이용한 FRC에 대한 연구는 많이 되어 왔다(Bentur *et al.*[1985], Purnell *et al.*[2000], Orlowsky *et al.*[2005]). FRC에서의 유리섬유는 몇 가지 이유에서 약화되는 것으로 알려졌다(Majumdar and Laws[1991], Raupach and Rockman[2002]): (1) 수화된 물질 즉 수산기 이온에 의한 공격으로 유리의 Si-O-Si 간 결합이 끊어지거나, (2) 섬유와 콘크리트 접촉면에서 수화물이 발생하여 유리섬유의 굵기가 가늘어지거나, (3) 제품 제조시 생성된 결함에 피로도가 쌓임으로 열화될 수 있다.

이러한 이유로 알칼리에 강한 유리섬유를 이용한 FRC를 연구

해 왔으나(Bentur *et al.*[1985], Purnell *et al.*[2000]), 수지를 포함하고 있는 유리섬유, 특히 폐FRP에서 얻은 섬유에 대한 연구는 전무하다.

F섬유는 원래의 유리섬유와는 다른 특성을 갖는다. 우선 초기 강도가 원 유리섬유에 비해 90% 이상 우수하다(윤구영 등[2007]).

본 연구진은 폐FRP에서 나온 로빙층을 유리섬유의 짜임을 따라 잘라 재활용이 가능한 섬유를 얻었고, 이를 'F섬유'라 부르겠다(윤구영 등[2007]). 장기적인 연구를 위해 F섬유의 물리적 특성을 정립하는 것이 무엇보다 우선이라 하겠다.

2. 사용 재료 및 방법

2.1 사용 재료

폐선박으로부터 두께가 7 mm 이상의 FRP 부분을 이용하였다. 선체 부분의 FRP는 표면 매트층(surface mat)과 로빙층(roving cloth), 매트층(fiber glass mat)으로 이루어져 있다(Fig. 1(a)). 폐FRP는 25 cm의 폭으로 절단하여 기계에 넣어 로빙층(Fig. 1(b))과 매트층, 수지가루(c)로 분리하였다. 이 때 많은 양의 수지가 분말의 형태로 분리되었으며 분쇄된 수지와 작은 유리섬유 가루들을 분리하고 분말의 날림을 방지하기 위해 물로 수지 분말을 제거하였다.

이렇게 얻은 로빙층을 세단기에 넣어 한 쪽 방향의 섬유 가닥을 얻었다(Fig. 1(d)).

2.2 실험 방법

2.2.1 F섬유의 물리적 특성 측정

SEM은 탄소 코팅한 후 Nikon EPIPHOT300 Video test 4.0 IMT를 이용하여 이미지를 얻었으며, 밀도는 Alfa Marage Co.의 SD-200L 비중계를 이용하여 얻었다. 수지 함유량은 F섬유를 연소시킨 후 그 질량차로부터 얻을 수 있었다.

2.2.2 F섬유의 화학적 내구성 측정

NaOH(12.8 mM)와 KOH(27.6 mM) 용액에 F섬유(10 cm)를 1일, 3일, 7일, 14일, 30일, 60일 동안 50 °C 하에서 담근 후 인장

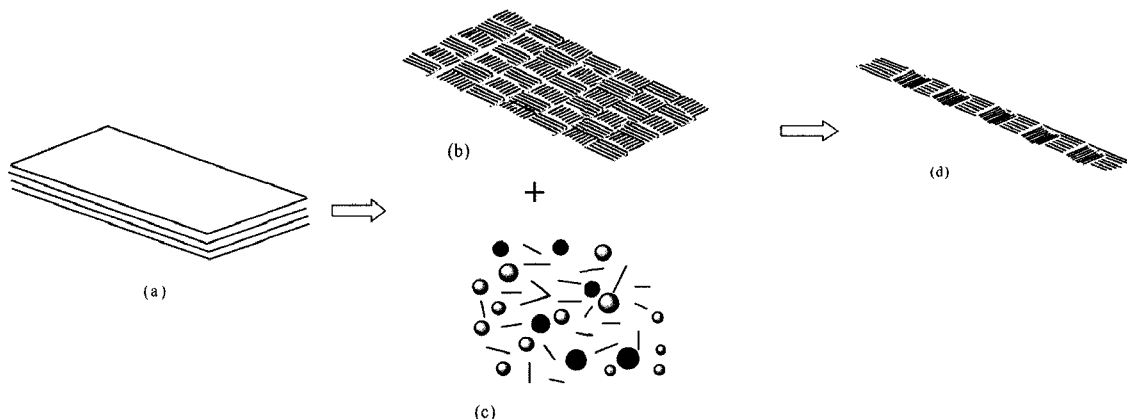


Fig. 1. Process of separation of FRP layers: (a) layers of FRP, (b) roving layer, (c) powder made of mat layer and resin, (d) F-fiber obtained by cutting a roving layer

강도의 변화를 살폈다. 각각 10개의 샘플을 사용하여 평균값을 얻었다. 각 샘플은 예정된 시간에 염기성 용액에서 꺼내어 증류수로 세척하여 공기 중에서 24시간 이상 건조시킨 후, 두 장의 아크릴 판(두께 1 mm, 2.5 cm×2.5 cm)에 고정시켜 만능재료시험기(SGA-LPC)로 인장강도를 측정하였다.

3. 실험 및 고찰

3.1 F섬유의 인장강도 변화

기존에 발표한 방법(Orlowsky *et al.*[2005])을 근거로 포틀랜드 시멘트의 주성분과 유사하도록 염기성 용액을 제조하고-Ca(OH)₂의 침전을 염려하여 Ca²⁺ 염은 첨가하지 않았다. 반응을 가속시키기 위해 50 °C의 온도를 유지하였다. 이 용액의 pH는 12.5로 염기성을 유지하였다. 섬유의 강도감소율은 아래와 같이 표현하였다.

$$\chi = 1 - \frac{f_t}{f_0} \quad (1)$$

χ 는 강도감소율이며, f_0 는 F섬유를 염기성 용액에 담그기 전의 인장강도이며, f_t 는 일정 시간용액에 담근 후 시간 t 가 지난 후 측정된 강도이다. 결과는 아래 Fig. 2와 같으며 50 °C의 고온에서 섬유의 강도감소가 가속화되었음을 확연히 보여주고 있다.

Orlowsky *et al.*는 알칼리 강화 유리(VETROTEX)를 사용하여 총 0.2 M의 NaOH와 KOH 혼합용액을 사용하였는데, 45일 이후 거의 60%의 강도를 잃었다. 이러한 강도감소의 원인을 분석하기 위한 실험으로 두 가지를 수행하였다: (1) 직경이 14 μ m와 24 μ m인 유리섬유에 대한 강도감소 비교, (2) 강도감소와 단면적의 관계에 의한 논리적 추론. 우선 직경에 상관없이 강도감소의 정도는 유사했으며, 60%의 강도를 잃고는 5 μ m의 직경이 감소해야 하는 것으로 계산되나 관찰 결과 그 정도의 손실은 확인되지 않았다. 따라서 저자는 강도감소가 유리섬유의 표면에서 일어나는 화학적 공격에 의해 단면이 좁아져 일어나는 것이 아니라고 결론지었다. 수지가 완벽히 떨어져 나가지 않은 F섬유도 수산기의 공

격으로 인해 단면적이 줄어들지 않았을 것으로 보며, 30일 이후 강도감소가 심하게 일어나지 않음을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 이러한 현상은 초기에 급격한 강도감소 이후 수산기의 확산속도에 의존하는 공격 메커니즘에 의한 영향을 받는 것으로 볼 수 있다(Orlowsky *et al.*[2005]).

3.2 F섬유의 강도감소에 대한 모델링

유리섬유가 염기성 조건하에서 강도가 저하하는 메커니즘은 수산기에 의한 것이며 유리섬유의 결합 부분에서 가속화된다고 가정한다면 결합의 크기는 아래 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다(Orlowsky *et al.*[2005]).

$$a = a_0 + X \quad (2)$$

a_0 는 초기의 결합 크기이며, a 는 시간이 지난 후 결합 크기이다. 시간이 지남에 따라 결합이 커지는데, 그 메커니즘을 수산기 이온의 충돌 속도에 따른 부분과 확산에 의한 부분으로 나누어 생각한다면 아래 식 (3)과 같은 관계식을 얻는다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{X}{k_2}} \quad (3)$$

k_1 은 충돌 속도에 따른 반응속도상수이며, k_2 는 확산적인 부분의 반응속도상수를 뜻한다.

식 (3)을 $t=0$ 에서 t 까지, $X=0$ 에서 X 까지 적분하여 아래 식 (4)를 얻는다.

$$\left(\frac{X}{k_1} + \frac{X^2}{2k_2}\right) - t = 0 \quad (4)$$

이렇게 얻은 X 의 값을 식 (2)에 대입하고 강도감소율을 결합에 의한 식 (5)로 얻을 수 있다.

$$\chi = 1 - \frac{a_0}{a} \quad (5)$$

이렇게 얻은 그래프가 Fig. 2의 실선이며, 실험값과는 $r^2=0.96$ 의 일치율을 보이고 있다. Orlowsky *et al.*는 걸 표면처리된 한 유리섬유에 대해 0.2 M의 염기성 용액에서의 강도감소율을 측정하였다. 섬유결합에 의한 강도감소에 대해 시뮬레이션을 한 결과는 $a_0=15$, $k_1=80$, $k_2=50$, $r^2=0.97$ 이었다. 이 결과는 재활용한 F섬유가 의도적으로 코팅한 알칼리 강화 유리섬유와 그다지 큰 강도감소율의 차이를 보이지 않는다는 것이다.

3.3 F섬유의 외형적 변화

F섬유의 밀도는 1.4~1.5 g/cm³으로 박리하는 샘플에 따라 다소 차이를 보였다. 수지의 양도 샘플에 따라 달랐으나(24-30%) FRP 자체의 수지양(약 70%) 보다는 적었다.

아래 사진(Fig. 3)은 F섬유를 염기성 용액에 담근 후 섬유의 변

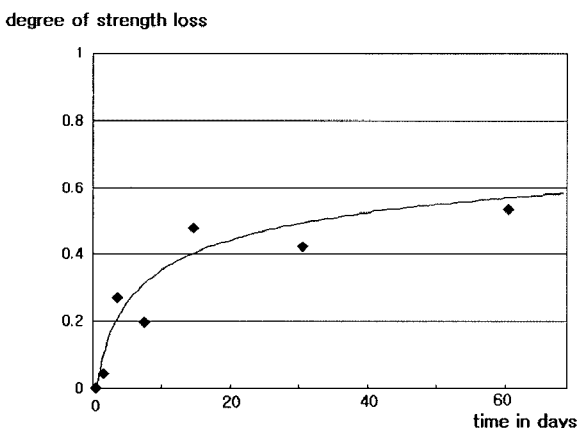


Fig. 2. Degree of tensile strength loss by time (days) after storing in basic solution of pH 12.5 at 50 °C. Solid curve was obtained from equation (5): $a_0=15$, $k_1=4$, $k_2=50$, $r^2=0.96$.

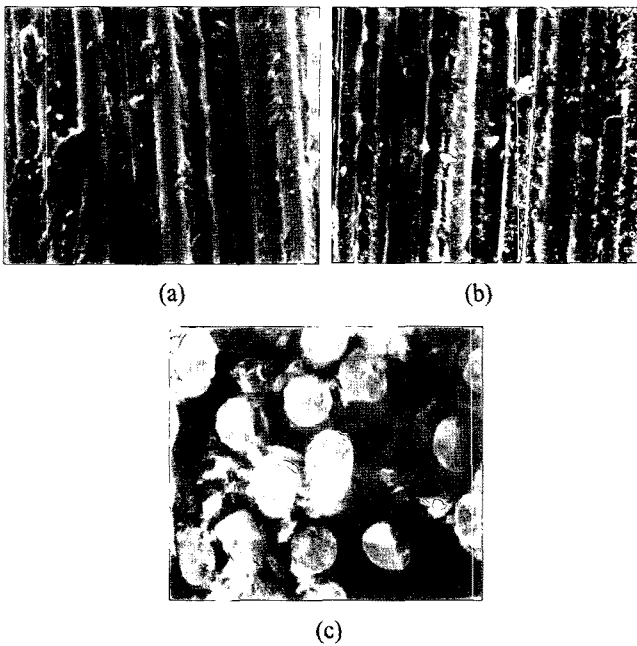


Fig. 3. SEM images of F-fiber (a) side view of F-fiber after 7 days in the basic solution, (b) side view of F-fiber after 30 days in basic solution, and (c) cross-section of F-fiber after 7 days.

형정도를 보기위한 SEM 이미지이다.

염기성 용액에 일주일 동안 담겨져 있던 F섬유는 아직도 수지에 의해 다발로 뭉쳐져 있었고(Fig. 3(a)) 한 달이 지난 후에도 유리섬유의 표면에 심각한 결합이 보이지는 않았다(Fig. 3(b)). 그러나 단면을 자르는 힘에 의해 다발로 뭉쳐져 있던 F섬유는 쉽게 날개의 유리섬유로 흩어지면서 유리섬유가닥 사이에 공간을 보이는 현상을 보였다(Fig. 3(c)). 이는 시간이 지남에 따라 하나의 다발로 형태를 유지하던 F섬유가 시간이 지남에 따라 날개의 유리섬유 특성을 보일 것으로 추정할 수 있게 한다.

4. 결 론

FRP 선박에서 발생하는 폐FRP는 처리하는 방법이 한정되어 있다. 환경문제와 경제적 가치를 고려해 볼 때 재활용해야하며, 그 방법은 FRP의 수직 강도로 인해 분쇄하는 것이 아니라 판상으로 박리(剝離)하여 층상으로 존재하는 로빙층을 분리하는 것이 보다 적은 에너지를 이용하게 되므로 유리하다.

FRP로부터 얻은 F섬유는 FRP 제조 시 사용하였던 수지를 포함하여 원래의 유리섬유와는 다른 특성을 갖는다. F섬유의 SEM 이미지에서 보였듯이 각 층을 분리하였음에도 불구하고 아직도 많은 수지가 존재하며 이 수지가 염기성 용액에서의 강도를 유지하게 하는 것임을 알 수 있다. F섬유의 활용도를 건축자재에서의 대체물로 가정하고 염기성 용액에서의 강도를 측정하였다. 앞서 발표한 F섬유 인장강도 실험과는 달리 본 연구에서는 높은 온도(50°C)에서 시간에 따른 인장강도 변화를 살펴보았다. 측정된 인장강도 변

화를 반응 속도식에 맞추어 그래프를 얻은 결과 $r^2=96\%$ 로 반응 메카니즘을 추정할 수 있었다. 반응 초기에는 충돌속도에 의존하는 반응에 의해 급격한 강도감소를 보이나 30일 이후에는 수산기 이온의 확산에 의존하는 패턴으로 강도가 저하되었다. 이는 앞서 보고된 알칼리 강화 유리에 대한 강도감소와 유사한 결과이며, 그래프를 외연하면 F섬유의 수명을 예측할 수 있다. 본 연구 결과로 F섬유를 FRC의 소재로 사용할 수 있음을 보였다.

폐기 처리 문제를 야기하고 있는 폐FRP 선박으로부터 로빙층을 분리하고 이로부터 F섬유를 얻어내는 경우 많은 양의 유리섬유가 회수되므로, 수지를 다량 포함하는 부분의 재처리 또한 쉬워질 수 있다.

후 기

본 연구는 환경부 과제인 “차세대 핵심 환경 기술 개발 사업 (2007)”와 “2006학년도 홍익대학교 학술진흥비” 지원을 받아 수행 되었음을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] 길상인, 윤진한, 성홍근, 진태병, 정노택, 김선동, 강창구, 2005, “폐 FRP 선박 용융안정화 처리기술 개발”, 한국해양환경공학회 추계학술대회 논문집, 194-200.
- [2] 윤구영, 2007, “FRP 선박의 재처리시스템과 활용성 연구”, 한국해양환경공학회지, Vol. 10, No. 3, 181-186.
- [3] 윤구영, 김용섭, 이승희, 2007, “폐FRP 선박의 로빙층에서 분리한 유리섬유의 재활용 I: 섬유강화 모르타르의 물성에 관한 연구”, 한국해양환경공학회지, Vol. 10, No. 2, 102-106.
- [4] 이은재, 정노택, 김선동, 진태병, 2007, “폐 FRP 선박처리 현황 및 관련 법제도 고찰”, 한국해양과학기술협의회 공동학술대회, 2711-2719.
- [5] Bentur, A., Ben-Massat, M. and Schneider, D., 1985, “Durability of glass-fiber-reinforced cements with different alkali-resistant glass fibers”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, No. 4, 203-208.
- [6] Majumdar, A. J. and Laws, V., 1991, “Glass fiber reinforced cement”, BSP Professional Books, London.
- [7] Orłowsky, J., Raupach, M., Cuyper, H. and Wastiels, J., 2005, “Durability modelling of glass fiber reinforced in cementitious environment”, Mat. Str., Vol. 38, 155-162.
- [8] Purnell, P., Short, N. R., Page, C. L. and Majumdar, A. J., 2000, “Microstructural observations in new matrix glass fibre reinforced cement”, Cement and concrete res., Vol. 30, 1747-1753.
- [9] Raupach, M. and Rockmann, J., 2002, “Investigations of the durability of textile reinforced concrete: chemical and mechanical treatment of textiles made of glass fibers”, Benton 52, No. 2, 72-74, 76, 78-79.

2007년 12월 17일 원고접수

2008년 2월 14일 수정본 채택