

폐전선으로부터 유가자원 회수를 위한 저온열분해(I)

한성국 · 김재용[†]

충북대학교 환경공학과
(2009년 2월 24일 접수, 2009년 3월 9일 채택)

Low Temperature Pyrolysis for Valuable Resources Recovery from Waste Wire (I)

Seong-Kuk Han and Jae-Yong Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Chungbuk University, Cheong-ju 361-763, Korea
(Received February 24, 2009; accepted March 9, 2009)

본 연구에서는 기존 소각방법의 단점을 보완할 수 있는 열분해를 통해 폐전선을 처리하고 부가적으로 생성되는 구리 및 합성연료유의 회수를 그 목적으로 하고 있다. 폐전선의 열분해 공정을 거쳐 구리를 회수하고 쉽게 오일로 분해될 뿐 아니라 오일의 유용성이 매우 크기 때문에 아주 고가의 유효자원을 회수할 수 있다. 폐전선 열분해를 위한 최적 온도를 결정하기 위하여 350, 450, 550 °C에서 열분해를 실행하였다. 700 °C까지 TG/DTA를 실행하였으며 온도상승률은 분당 5 °C로 하였다. 그 결과 PVC의 염화수소제거를 위한 최적 온도 범위가 PE나 PP보다 낮은 영역인 280~350 °C임을 보였다. 실질적으로 폐전선으로부터 95% 이상의 구리금속과 발열량이 8027 kcal/kg인 합성연료유를 회수할 수 있었다.

In this study, we investigated the recovery of copper and synthetic fuel from the waste wire by low temperature pyrolysis which can overcome problems of the recent incineration methods. Through thermal decomposition process of waste wire, we achieved the big advantage of getting usable resources as the forms of copper and fuel with a very high value. The TG/DTA and small-scale reaction experiments were carried out to determine an optimum temperature for waste wire pyrolysis. And the pyrolysis was done at 350, 450, and 550 °C, respectively, and heating rate of the TG/DTA was 5 °C/min until 700 °C. The result shows that the optimum temperature range for dehydrochlorination of PVC was 280~350 °C, as a lower temperature range than 400~550 °C of PE and PP. Practically over 95% of copper metal and synthetic fuel, which has the 8027 kcal/kg as a calorific value, were recovered from the waste wire samples.

Keywords: low temperature pyrolysis, Cu metal, recovery, waste wire, synthetic fuel oil

1. 서 론

현재 이용되는 구리의 회수방법은 기계적으로 외피를 벗겨내는 방법, 소각처리법, 건류소각법 등이 있다. 그러나 대부분의 경우 전선은 그 용도에 따라 구리선의 두께, 외피의 두께가 각각 다르고 구리선 자체도 단선으로 되어 있거나 여러 가닥의 선이 묶음으로 되어 있으며 수집된 폐전선은 여러 종류가 각기 다른 길이로 뒤엉켜 있어 균일한 직경과 일정길이를 요구하는 기계적 외피제거방법은 그 적용에 한계가 있다. 외피를 소각하여 구리를 회수하는 방법은 외피의 재질에 따라 염화물, 황화가스, 검댕 등의 오염물질을 배출할 수 있고 특히 PVC 등을 소각 할 때는 염화물의 불완전 연소에 의하여 Dioxin 등의 발암 물질이 발생된다[1]. 소각의 경우 합성수지 중에 포함되어 있는 가스 성분인 중금속이 산화되어 배출될 수 있고[2], 구리 자체가 고온에서 용해되어 로벽면에 부착되어 회수가 어려운 경우도 발생한다[3].

본 연구에서와 같이 기존의 방법의 단점을 보완할 수 있는 열분해

는 무산소 상태에서 간접적인 열공급으로 물질의 흡열반응에 의한 경제적 이익이 있는 오일이나 가스로 전환가능하며 소각시 발생하는 오염물질을 줄일 수 있다[4]. 실제 배선용으로 사용되는 폐전선을 대상으로 특정 온도 및 무산소 조건에서 촉매를 활용한 저온 열분해의 특성 연구를 수행하였다[5].

본 실험에서 사용한 장치는 폐전선 및 석유화학의 합성고분자 계의 폐기물을 무산소 상태의 저온 열분해(450 °C)방식을 이용하여 열분해 내부 로에 일괄 투입(또는 연속식)한 후 산소를 차단하고 간접 가열하는 방식으로 무산소 상태를 유지하여 건류 가스화 하는 방법으로 간접 열분해 된 가스는 대부분 탄화수소계의 물질로서 GAS를 연소하지 않고 중화 및 응축 환원하여 연료나 원료 물질로 회수하는 장치이다[6,7]. 폐전선 및 폐플라스틱의 소각은 다이옥신, 퓨란 등 대기오염 물질이 배출되고 빠른 연소 속도로 인하여 불완전 연소의 가능성이 높다. 반면에 화학적 재활용 중의 하나인 열분해는 무산소 조건에서 유기성 물질을 열로 환원 분해시켜 연료로서의 가치가 탁월한 오일 및 타르를 생성하는 공정이다[8].

한편, 무촉매 소각 과정에서 열에너지가 충분 공급되지 않으면 높은

[†] 교신저자 (e-mail: jykim4@korea.com)

Table 1. Analytical Condition of GC-MS

Column	OV-101 fused silica glass column (0.3 mm × 20 m)
Temperature	Injection port 260 °C/270 °C Detector 70 °C/5 min 5 °C/min 250 °C
Carrier gas	He
Ion source pressure	2.3×10^{-6} torr
Electron energy	70 eV
Mass range	30~500 amu
Transfer line temp.	280 °C
Ionizer temp.	250 °C

탄소수의 왁스가 생성된다. 이러한 왁스 부산물의 생성은 PE, PP, PVC의 소각 과정에서 문제가 되고 있어 무촉매의 단점을 해결하기 위해 반응온도를 낮추고 반응속도를 증가시킬 수 있는 촉매 열분해를 택하였다. 또한, 소각로 및 열분해 가스화 연소 방식은 로 내부를 일 단예열 후 고온 소각해야 하지만 저온 열분해는 간접 가열 방식으로 내부온도를 500 °C까지의 범위를 유지 할 때 대상 폐기물은 탄소만 남게 되고 잔재하고 있던 금속은 산화되지 않은 상태로 회수하여 자원화 할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료의 성분 분석

폐전선의 피복은 대부분이 PC, PP, PVC류와 종이, 절연유 등으로 이루어져 있다. 종이를 제외하고는 대부분 석유화학제품인 합성수지로서 열가소성이다. 열가소성 수지는 가열하면 부드럽게 되며, 온도가 높아짐에 따라 녹는 성질이 있다. 본 실험에서는 폐전선 열분해 처리를 위한 운전조건을 알아보기 위해 피복제로 가장 많이 사용되고 있는 PE, PP, PVC의 공업분석 및 원료분석을 실시하였다. 공업분석은 ASTM MVA method를 사용하였으며 항목으로는 Moisture, Volatile material, Ash, Fixed Carbon 등의 비율을 알아보았다.

2.2. PE, PP, PVC의 TG/DTA 실험

열분해의 속도론적 연구를 수행하기 위하여 Thermogravimetric Analyzer (TGA)를 이용한 온도의 증가에 따른 질량감소 실험을 하였다. 또한 DTA 실험도 실시하였다. 이는 물질과 기준물질의 온도를 프로그래밍에 따라 변화시켜 가면서 그 물질과 기준물질과의 온도차를 온도의 함수로서 측정하는 방법이다. 700 °C까지 승온속도(Heating Rate)를 5 °C/min으로 하여 온도별로 각각의 시료의 온도에 따른 감량 변화를 살펴보았다.

2.3. 열분해 온도에 따른 회수율 실험

저온 열분해장치(GTPK-001)가 Pilot Scale로 커서 다량의 시료를 투입했다. 그래서 폐전선 및 통신선 등을 무작위로 열분해처리 시켰다. 샘플의 양은 50 kg으로 동일하게 하였고, 열분해 최종온도를 350, 450, 550 °C로 변화시켜가면서 세 차례 실시하였다.

2.4. 가스상 생성물의 성분분석

시료를 열분해 장치로 열분해시켜 샘플러에 얻어진 기상물질을 Flame Ionization Detector가 장비된 Varian 4600 Gas Chromatograph로 분석하였다.

Column은 OV-101 fused silica glass (0.3 mm × 20 m)를 사용하여 100 °C에서 1 min간 유지한 후 250 °C까지 5 °C/min로 프로그래밍 하

Table 2. Proximate Analysis of PE, PP and PVC

Weight fraction (%)	PE	PP	PVC
Moisture	0.02	0.02	0.07
Volatile material	99.86	99.90	99.87
Fixed carbon	0.12	0.08	0.06
Ash	0.00	0.00	0.00

Table 3. Elemental Analysis of PE, PP and PVC

Weight fraction (%)	PE	PP	PVC
Nitrogen	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Carbon	77.59 ± 0.08	64.09 ± 0.21	40.55 ± 0.71
Hydrogen	14.05 ± 0.04	9.23 ± 0.14	5.13 ± 0.05
Oxygen	9.28 ± 0.02	8.92 ± 1.42	7.26 ± 0.09
Sulfur	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00

였다. 운반기체는 1 mL/min의 유속으로 inert gas인 순수질소를 사용하였다. 열분해 생성물질의 확인은 GC-MS로 하였다. GC-MS의 조건은 Table 1과 같다.

2.5. 열분해 후 회수된 연료유와 최의 분석

이 실험에서는 폐전선을 저온 열분해시킨 후 생성된 오일과 최를 회수하여 발열량을 검사하였다. 열분해 반응이 완결된 후 반응로에 남아있는 최(Char)와 중화조에 회수된 오일(Oil)의 양을 각각 측정하고 오일과 최에 대하여 발열량 분석을 행하였다. 발열량은 시료 0.5~1.0 g을 달아 Bomb Calorimeter (Shimadzu, CA-3)로 측정하였다.

2.6. 다이옥신(Dioxin) 분석

저온열분해 처리시 발생 배기가스 중 다이옥신(Dioxin)의 검출량을 알아보기 위해서 주식회사 L업체에 (다이옥신 측정 분석)시험 의뢰를 하였고, 다이옥신 분석은 대기오염공정시험방법과 EPA 1613법에 준하여 이루어졌다.

3. 결과 및 토론

3.1. PE, PP, PVC의 공업분석 및 원료분석 결과

ASTM MVA method를 사용하여 Table 2와 같은 Moisture, Volatile material, Ash, Fixed Carbon의 비율을 알 수 있었다. 폐전선의 피복제나 절연제로 많이 사용되고 있는 PE, PP, PVC의 99% 이상이 휘발성 물질로 이루어졌다. 그리고 원소분석기를 이용하여 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 황(S), 성분 및 산소(O)에 대하여 분석한 결과로 Table 3에서 보는 바와 같이 PE, PP, PVC 대부분이 C, H, O의 화합물로 이루어 졌음을 알 수 있다. PVC의 C와 H의 함량이 PE, PP보다 훨씬 적음을 보이는데, 이것은 PVC에 연소에 방해되는 염소(Cl)성분이 포함되어 있기 때문이다.

3.2. PE, PP, PVC의 TG/DTA 실험 결과

0~700 °C까지 온도 상승률을 5 °C/min로 하여 가열하였고, 열분해 조건을 맞추기 위해서 25 mL/min으로 N₂ gas를 흘려주어 열적 감량을 측정하였다. Figures 1~3까지를 살펴보면 Figure 1에서 PE는 400 °C가 넘어서면서 급격한 감량이 시작되어 550 °C 근처에서 종결되고, Figure 2에서 PP의 경우는 370 °C에서 500 °C사이에서 일시에 거의 모두가 분해되고 있다. 그러나 Figure 3에서 PVC의 경우는 이보다 낮

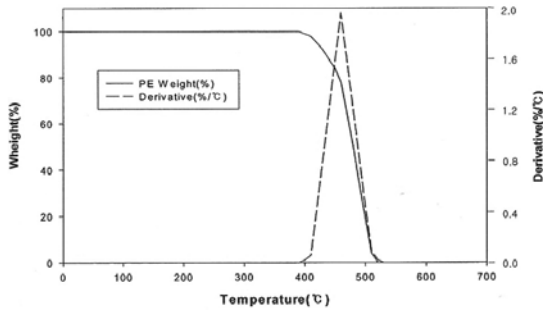


Figure 1. TG/DTA Curves of PE (Heating rate : 5 °C/min).

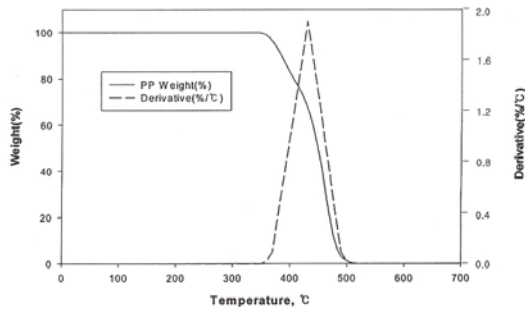


Figure 2. TG/DTA Curves of PP (Heating rate : 5 °C/min).

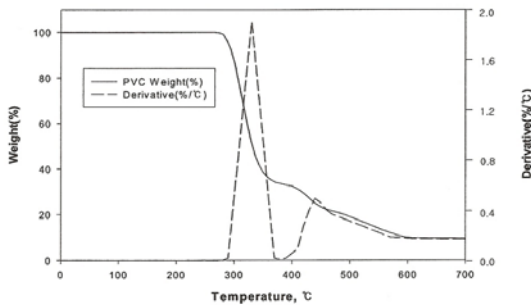


Figure 3. TG/DTA Curves of PVC (Heating rate : 5 °C/min).

은 온도인 280~350 °C에서 한차례 급격한 감량이 일어난다. 이 구간에서 PVC속에 많이 함유되어 있는 염소의 탈염소화 반응(초기질량의 약 58% 정도 감소)이 일어나는 것으로 보인다. 그리고 이 후에 2단계 감량(Polyene 분해반응: 초기질량의 약 20% 정도)을 하는 것으로 보였고, 약 10% 내외의 Fixed Carbon이 남았다. 결과적으로 보통의 플라스틱은 500 °C 이내에서 대부분의 감량이 진행됨을 보인다. 다만 PVC는 이보다 낮은 온도인 280 °C 이후부터 감량이 시작됨을 알 수 있다. Figure 4는 PE, PP, PVC의 TGA 결과를 한 그래프에 넣어 그 결과를 한눈에 나타낸 것이다.

3.3. 열분해 온도에 따른 회수를 실험 결과

열분해 후 열분해로에 남아있는 구리(Cu)는 찌꺼기(Char)로부터 쉽게 분리가 가능하다. 소각로의 경우는 구리표면에 피막형성이 되는데 열분해는 이러한 것이 없다. 그리고 로내의 상태가 무산소 상태여서 금속의 산화가 거의 없으므로 회수율이 99% 이상이라고 볼 수 있다. 즉 전량이 회수 가능하다. Table 4를 살펴보면 열분해 최종온도가 올라갈

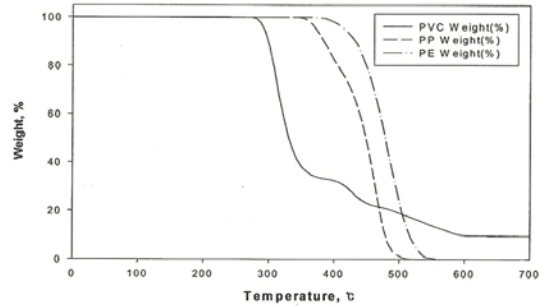


Figure 4. TG Curves of PE, PP and PVC (Heating rate : 5 °C/min).

Table 4. Thermal Decomposition of Waste Wire by Temperature

	Temperature (°C)	Sample weight (Kg)	Weight distribution (%)				
			Cu	Oil	Char	Gas	Total
1	350	5	71.9	8.15	9.82	(10.13)	89.87
2	450	5	71.3	8.56	9.44	(10.07)	89.30
3	550	5	71.7	9.12	9.10	(11.08)	88.92

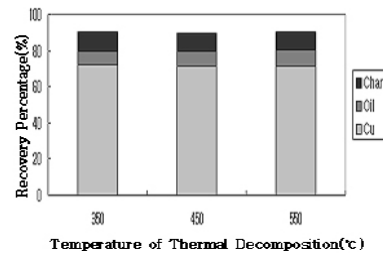


Figure 5. Recovery percentage of copper, oil, char after thermal decomposition.

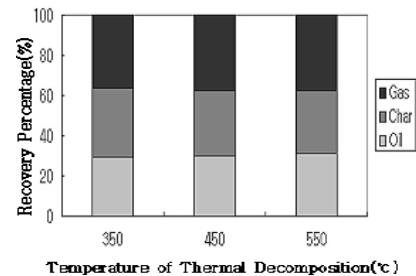


Figure 6. Composition ratio of oil, char and gas after thermal decomposition.

수록 오일의 양은 점차 많아지고, 찌꺼기의 양은 조금씩 감소됨을 보인다. 물질의 전체 회수율이 88~90% 정도로 Mass Balance를 고려 시 10~12%가 가스화 되어 배출된 것으로 추정 가능하다.

Figure 5는 위에서 나타난 열분해 후 구리, 오일, 찌꺼기의 회수량을 그래프로 나타낸 것이다. Figure 6은 구리의 회수량을 제외한 오일, 찌꺼기, 가스를 고려하여 구성비를 나타낸 것이다. 구성비가 최종온도가 상승함에 따라 오일량은 약 29%에서 31%까지 증가하고, 찌꺼기의 양은 약 35%에서 31%까지 감소함을 보인다. 이는 최종열분해 온도가 올라갈수록 분해가 많이 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

Table 5. Measurement of Exhaust Gas after Thermal Decomposition

시험항목	단위	소각시설 기준	측정결과	시험항목	단위	소각시설 기준	측정결과
Smoke	도	2도	0	Phenol	ppm	10	1.95
Dust	mg/Sm ³	100 (12)	47.68	Benzene	ppm	50	불검출
SOx	ppm	300 (12)	10.60	Br	mg/Sm ³	5	불검출
CO	ppm	600 (12)	8.00	As	mg/Sm ³	3 (12)	불검출
NOx	ppm	200 (12)	43.28	Ni	mg/Sm ³	20	0.08
HCl	ppm	50 (12)	3.70	Cd	mg/Sm ³	1 (12)	0.03
HF	ppm	3 (12)	2.12	Pb	mg/Sm ³	5 (12)	.038
HCN	ppm	10	불검출	Cr	mg/Sm ³	1 (12)	0.32
H ₂ S	ppm	15 (12)	불검출	Cu	mg/Sm ³	10	0.04
CS ₂	ppm	30	불검출	Zn	mg/Sm ³	10	0.18
HCHO	ppm	20	0.82	Hg	mg/Sm ³	5 (12)	불검출
NH ₃	ppm	100	불검출				

Table 6. Calorific Value Analysis of Oil and Char

Sample No.	Calorific value (kcal/kg)	
	Oil	Char
Sample 1	7,662.0	2,534.0
Sample 2	8,005.3	3,019.0
Sample 3	8,415.3	2,262.3
Ave.	8,027.5	2,605.3

3.4. 가스상 생성물의 성분분석 결과

소각로의 배출기준치와 비교하여 얼마나 환경적으로 유해한 물질이 많이 나오는지 검토하기 위하여 저온열분해시 굴뚝으로 배출되는 가스를 포집하여 그 성분을 분석한 결과 Table 5에서 보는 바와 같이 대부분의 항목에서 소각로 기준치보다 낮게 검출되거나, 불검출 항목도 많이 존재한다.

3.5. 열분해 후 생성된 오일과 쇄의 발열량

오일의 발열량을 보면 7662.0~8415.3 cal/g으로 비교적 균일하게 나타났고, 쇄의 발열량은 오일보다는 많이 낮은 2262.3~3019.5 cal/g를 보였다. Table 6의 결과에서 나온 것을 토대로 살펴보면 폐전선으로 부터 저온 열분해에 의해 생성된 오일의 발열량은 연탄 4500 cal/g 보다 훨씬 높으며 페타이어 처리시 발생하는 오일(7000~8000 cal/g)과 비슷하며 벙커 C유의 10327 cal/g보다는 다소 낮게 나왔다. 이 결과는 폐전선을 저온 열분해 처리 후 회수한 오일이 에너지원으로써 사용하기에 충분한 발열량을 가지고 있음을 보인다.

3.6. 다이옥신(Dioxin)측정 결과

대기오염공정시험방법과 EPA 1613법에 준하여 2, 3, 7, 8위치 치환체 다이옥신 및 퓨란류(PCDD/DFs) 총 17 이성체(GC/HRMS)의 분석을 의뢰한 결과 0.70 ng-TEQ/Sm³의 수치를 나타냈다.

4. 결 론

폐전선으로부터 유가자원 회수를 위한 저온 열분해 시스템 개발에 관한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 폐전선의 피복제나 절연제로 많이 사용되고 있는 PE, PP, PVC의 99% 이상이 휘발성 물질로 이루어졌다.

2) TG/DTA 분석결과 PE, PP는 400 °C 이후 열감량이 급격히 진행되는 반면, PVC는 PE, PP보다 낮은 온도인 280~350 °C에서 급격한 감량이 이루어졌다. PVC는 열적감량이 2단계로 이루어지는데 이것은 초기질량의 60% 정도가 탈염소반응으로 감량되고, 이후 폴리엔(Polyene) 분해반응으로 약 20%가 감소되고, 나머지 10% 내외는 Fixed Carbon으로 남는다.

3) 폐전선 시료를 저온 열분해로 처리시 열분해 온도 350 °C, 450 °C, 550 °C에서의 반응에서 구리회수율은 95% 이상이다.

4) 폐전선 시료의 열분해 후 생성된 연료유의 양은 열분해 온도가 높아질수록 약간씩 늘어나고, Char의 양은 감소됨을 보였다.

5) 혼합연료유 발열량은 8027 kcal/kg였다.

6) 다이옥신 분석결과 0.70 ng-TEQ/Sm³으로서 환경기준치 5.00 ng-TEQ/m³에 훨씬 못미치는 좋은 결과를 나타내었다.

7) 폐전선을 저온 열분해처리 후 발생하는 배기가스 검사 결과, 소각로의 대기오염가스를 기준치로 비교했을 때, 환경기준치보다 적게 배출되거나 전혀 배출되지 않는 항목이 많음으로 해서 환경친화적 공정이다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2008).

참 고 문 헌

1. R. B. Dean, Incineration of Municipal Waste, Academic Press, London (1993).
2. R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, Fundamental of Air Pollution Engineering, Prentice Hall, New Jersey (1988).
3. A. G. Buekens and J. G. Schoters, *J. of C & R.*, **9**, 253 (1986).
4. J. Leidner, Plastics Waste Recovery of Economic Value, Marcel Dekker, New York (1981).
5. W. M. Shaub and W. Tsang, *Environ Sci Technol*, **17**, 721 (1983).
6. N. J. Jung, *J. of KSWM*, **3**, 15 (1986).
7. H. J. Yu, Ph. D. Dissertation, Chungbuk National University, Cheong-ju, Korea (2003).
8. W. Kaminsky, C. Simon, and B. Schlessmann, *J. of AAP*, **58**, 117 (2001).