

폐 선박의 FRP를 재활용 과정에서 용이한 기계적 조작을 위한 화학적 처리 방법에 관한 연구

이승희¹ · 김용섭² · 윤구영^{3,†}

¹홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과

²홍익대학교 과학기술대학 조선해양공학과

³홍익대학교 과학기술대학 기계정보공학과

A Study on the Chemical Treatments Suitable for the Simple Mechanical Manipulation During the Recycling Process of FRP Waste from Ships

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

¹Dept. Chemical System Engineering, Hong-Ik Univ. Jochiwon, Chungnam 339-701, Korea

²Dept. Naval Architecture & Ocean Engineering, Hong-Ik Univ. Jochiwon, Chungnam 339-701, Korea

³Dept. Mechano-Informatics Engineering, Hong-Ik Univ. Jochiwon, Chungnam 339-701, Korea

요 약

중소형 폐 선박으로부터 생성되는 FRP를 재활용하기 위한 방법으로 층상으로 배열된 로빙층과 매트층을 분리하는 것은 에너지 면에서나 환경적인 면에서 많은 장점을 가지고 있다. 비록 로빙층과 매트층은 그 비율은 다르나 모두 수지와 유리를 포함한다는 유사성과 로빙층은 매트층에 비해 얇은 두께로 존재한다는 이유로 인해 로빙층을 매트층과 분리할 때 기계가 자동적으로 층간의 차이를 인식하기는 어렵다. 본 연구에서는 유리의 구성비가 다른 두 층의 화학적 성질의 차를 이용하여 광학적으로 층간 인식이 가능한 방법을 모색하였다. FRP에 대해 (1) FRP의 층 사이에 존재하는 수지를 녹이는 진한 황산, 또는 (2) 유리를 녹이는 염기성 용액(KOH의 메탄올과 아이소프로판올 용액), (3) 유리의 SiO₂와 반응하는 플루오르산(HF) 용액, (4) HF 용액으로 처리한 후 수용성 염료를 도포한 경우, 각각 두 층간의 차별화가 일어났다. 이 결과를 이용하여 폐 FRP의 분리 공정이 단순화될 수 있을 것이다.

Abstract – As one of the methods for recycling the FRP from the small and medium waste ships, separation of roving layer from the mat has some merits in a sense of the recycling energy and the environmental effects. Similar characteristics, however, between the roving and the mat even with different ratio of the resin and the glass and the thickness of the roving, much thinner than the mat, make the mechanically automatic differentiation difficult. In this study spectrochemical differentiation between the two layers has been made using (1) boiling concentrated sulfuric acid which can dissolve the resin in the FRP layer, (2) methanol and isopropanol solution saturated with KOH which can dissolve the glass, or (3) hydrogen fluoride(HF) solution which can reacts with SiO₂ fragments of the glass. Furthermore coloring water-soluble dye following the HF treatment makes the roving layer more distinguishable photo-physically.

Keywords: Waste FRP(폐FRP), FRP-Recycling(FRP재활용), Roving layer(로빙층), Sensor(센서), Photo-physical(광물리학적), Chemical treatment(화학적처리)

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

1. 서 론

폐 선박으로부터 발생하는 섬유강화 플라스틱(Fiber reinforced plastic, FRP)은 주로 유리섬유와 수지로 이루어져 있다. 이것은 복합재료로서 강도가 매우 커서 재활용하기 위해 분쇄하는 경우 많은 에너지를 소비해야 한다. 또한 분쇄 시 발생하는 분진은 환경 오염을 야기할 수도 있다. 소각하여 열에너지로 얻는 경우(권영배 등[1992], 황택상 등[2000])는 수지가 소각되고 소각로에 잔존하게 되는 유리섬유 덩어리를 제거해야 하는 번거로움이 따른다. FRP로부터 유지성분을 얻어내는 방법(Amelia *et al.*[2000]), 화학적인 방법으로 수지를 녹여 재활용하는 방법(강세란 등[2003], Kubota *et al.*[1998], Tufts *et al.*[1995]), 초임계 용매를 이용하여 수지를 녹이는 방법(Tsutomu *et al.*[2001])도 있다. 유지성분을 얻어내는 방법도 유리 서분의 분리와 에너지 효율의 문제를 가지며, 용매를 이용한 수지의 재활용 문제는 유기 용매로 인한 새로운 환경문제를 야기하므로 적절하지 못하고, 초임계 상태의 물을 이용하는 경우는 고압과 고온(380°C)을 유지해야 하는 단점이 있다. 본 연구진은 환경적인 문제나 에너지 소비적인 면을 고려하고 재활용 가능성을 고려하여 FRP를 분리하고자 하였다(김용섭 등[2006], 윤구영 등[2007]). FRP의 형태적인 특성을 이용하여 층간을 분리하여 유리섬유가 70% 이상인 로빙층과 수지가 대부분인 매트층을 얻는 방법에 대해 연구하였으며 본 실험은 일련의 과정 중 공정의 단순화와 자동화를 꾀하는 과정에서 두 층을 쉽게 인식할 수 있도록 하기 위한 목적을 가지고 있다.

FRP는 Fig. 1의 도식화 그림과 같이 유리 섬유가 산발적으로 흩어져 있는 형태인 매트층과 유리 섬유가 씨줄과 날줄의 형태로 짜여져 있는 로빙층이 교대로 수지에 의해 접합되어 있는 복합소재이다. 보통의 소형과 중형의 폐선에서 사용한 FRP는 약 두 층의 로빙층을 가지며, 로빙층의 두께는 매트층의 약 1/7의 두께를 이룬다.

본 연구진은 이 두 층을 기계적으로 썰기처럼 칼날을 이용하여 층 사이를 분리하는 실험을 수행하여 왔다. 물리적으로 촘촘하게 유리섬유 가닥들이 짜여져 있는 로빙층과 그렇지 않은 매트층은 쉽게 분리가 되었다. 그러나 기계적으로 칼날이 두 층의 약한 틈을 찾아 파고드는 것은 자동적으로 이루어지지 않았다. 또 다른 단점은 선박에 사용하는 FRP에 정해진 규격이 없음으로 인해 로

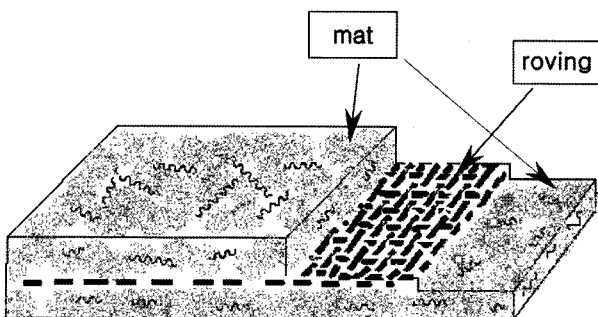


Fig. 1. Structure of FRP containing the mat and the roving layers.

빙층의 개수, 로빙층과 매트층의 두께가 개체 마다 다르다는 것이다. 표준화되지 않은 시편을 자동화 시스템에 적용한다는 것은 인위적인 기준을 필요로 한다.

따라서 두 층의 물리적 또는 화학적 특성의 차이점을 이용하여 구별할 수 있도록 하여야 한다. 우선 매트층은 대부분이 유기고분자인 수지이고, 로빙층은 SiO₂로 대표할 수 있는 유리 섬유 가닥들이 주를 이루므로, 수지를 녹이거나 유리를 녹이면 두 층 사이의 물리적인 변화와 함께 형태의 변화를 유발할 수 있을 것이다. 보통 선박에 사용하는 수지는 섬유 강화플라스틱용 액상 불포화 폴리에스테르 수지인데 보통 사용되는 유기용매에는 전혀 녹지 않았다. 따라서 에폭시 수지를 녹일 수 있는 고온의 진한 황산을 이용하였고, 유리를 녹일 수 있는 플루오르수소산(HF) 용액을 사용하였다. 광학 센서를 이용할 수 있는 염료도 사용하였다.

2. 사용 재료 및 방법

2.1 사용 재료

로빙층이 두 개 들어있는 FRP(0.7 mm 두께)를 5×5 cm의 시편으로 준비한다. 진한 황산(98%)과 HF(40%, 만도체용)는 구입한 그대로 사용하였다. 광학적 센서를 이용하기 위해 수용성 염료를 사용하였다. 시편을 촬영하기 위해 Sometech의 Video Microscope System SV-55를 사용하였다.

2.2 실험 방법

진한 황산은 가열하여 끓는 온도 300°C로 유지하고 시편을 담근 후 1시간, 2시간, 4시간, 6시간의 경과 시간별로 꺼내어 증류수로 충분히 세척하고 건조시켰다. 또 다른 시편들은 실온에서 HF 용액에 담근 후, 1시간, 2시간, 4시간, 6시간 경과 후 세척하고 건조시켰다. 이들 간 건조시킨 시편들은 형태의 변화를 관찰하기 위해 단면을 촬영하였다.

또한 HF 용액에서 처리된 시편을 수용성 염료 용액(4% v/v)으로 처리한 후 남아있는 물기를 제거한 후 단면을 촬영하였다. 화질을 개선하기 위해 광원을 후면과 측면으로 옮겨가며 촬영하였고 로빙층의 유리섬유 변화를 보기 위해 100 배로 확대한 것 이외에는 실물을 그대로 촬영하였다.

3. 실험 및 고찰

3.1 진한 황산의 처리에 의한 결과

진한 황산 용액은 끓인 지 10분 만에 불순물에 의해 진한 갈색을 띠었다. 여기에 담근 FRP는 황산에 의해 1시간 안에 층상 구조의 형태가 풀어져 Fig. 2(a)의 모양으로 수지가 검게 변하였다. 반면 매트층과 로빙층에 존재하는 유리섬유는 수지의 코팅이 벗겨진 채 유리섬유 가닥이 그대로 나타났다. 흰색의 유리섬유가 밀려 있는 부분이 로빙층이고 틈성틈성 유리섬유 가닥이 보이는 층이 매트층이다. Fig. 2(b)는 황산으로 처리한 FRP의 단면으로 매

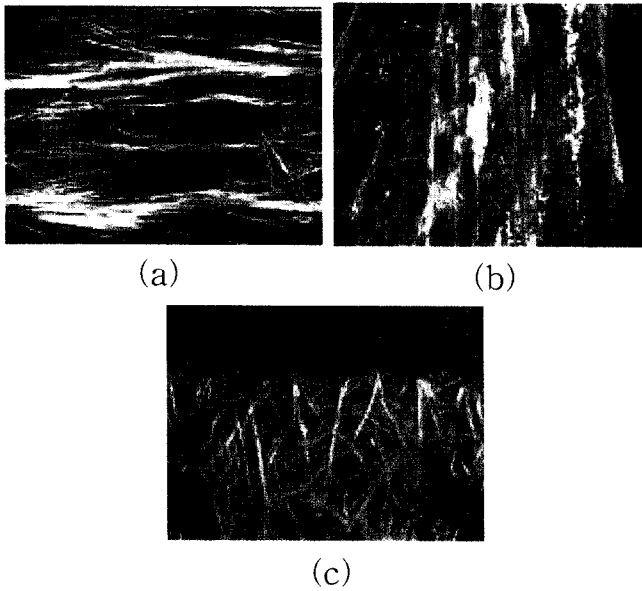


Fig. 2. FRP treated with boiling concentrated sulfuric acid. (a) Cross section of FRP which was simmered in sulfuric acid where the dense parts with glass fibers are the roving layer. (b) FRP was cut to show the cross section of bundle of glass fibers as black ovals. (c) Side view of FRP where the glass fibers in the mat layer appear as white fibers with the resin dissolved.

트층의 씨줄로 존재하던 유리섬유 단면이 나란히 선을 이루고 있는 것이 보인다. Fig. 2(c)는 측면의 사진이며, 바깥쪽의 매트층의 수지가 녹아 뭉치 형태로 수지에 의해 결합되어 있던 유리섬유 가닥이 보인다. 위쪽의 황산에 직접 닿지 않았던 FRP와 황산에 의해 녹은 아래쪽이 확연히 구별된다. 수지가 녹음에 따라 단단히 결합되어 있던 FRP는 마치 물에 불은 합판과 같은 형태가 되었다.

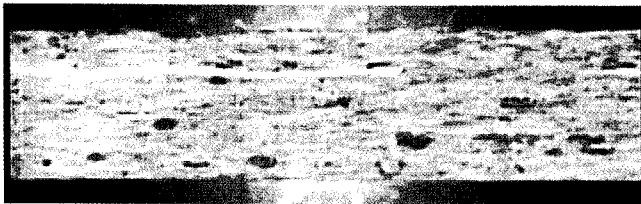


Fig. 3. Cross section of FRP treated with methanol and isopropanol mixed solution saturated with KOH.

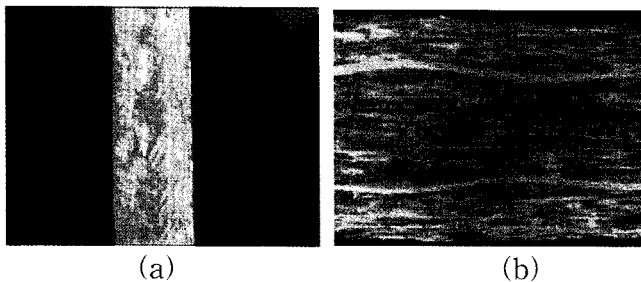


Fig. 4. Cross section of FRP. Pictures were taken without light. (a) Before treating. (b) After treating with HF solution. Two lines of glass fibers in the roving layer are differentiated from the resin in the mat layer.

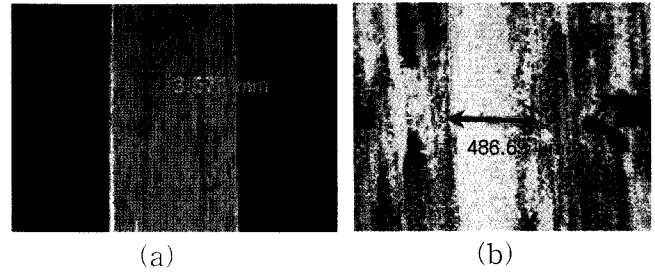


Fig. 5. Cross section of untreated FRP. (a) Distance between two roving layers (3.571 mm). (b) Thickness of a bundle of glass fibers in the roving layer.

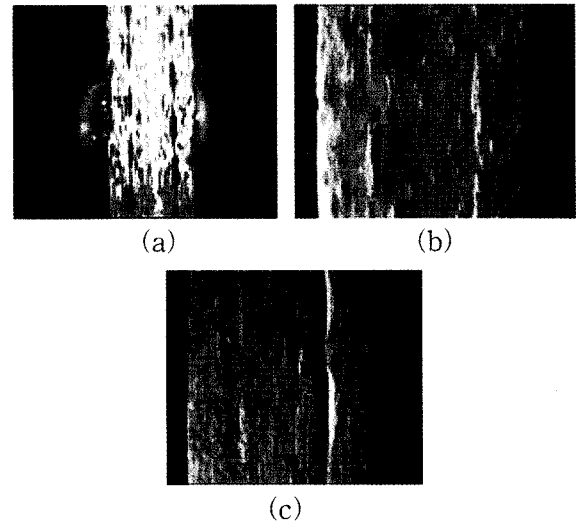


Fig. 6. Cross section of FRP treated with HF solution for 1 hour followed by aqueous dye solution. (a) Picture taken with rear light. (b) Picture taken with side light. (c) Roving layer was scratched by hard tip of the pen.

time (min.)	cross section
0	
0.5	
1	
5	
10	

Fig. 7. Cross section of FRP treated with HF solution followed by aqueous dye solution. Pictures were taken with the side light indirectly. Simmering time has been changed: 0.5, 1, 5, and 10 minutes. 0 min. implies not-treated FRP.

수지가 녹아 층간의 결합이 약해진 것은 기계적 조작을 수월하게 할 수 있을 것이라 본다.

3.2 염기성 용액의 처리에 의한 결과

알코올류인 메탄올과 이소프로판올을 1:1로 섞은 용매에 KOH를 포화시켜 만든 염기성 용매에 FRP를 6일 담근 후 그 표면을 관찰하였다. 유리를 녹이는 것으로 알려진 이 용액에서 FRP의 단면에 드러난 유리 섬유는 Fig. 3에서 보이는 바와 같이 녹아 작은 구멍들로 나타났다. 그러나 이 구멍들은 로빙층의 유리만이 아니라 오히려 매트층의 유리섬유 간면들에 의한 것으로 두 층을 구분하는 데 사용할 수 없다.

3.3 HF 수용액의 처리에 의한 결과

약산인 HF 용액으로 처리한 FRP는 1시간 이후 원래의 FRP에 비해 로빙층이 쉽게 구별될 수 있는 정도의 변화를 보였다. Fig. 4(a)는 아무런 처리를 하지 않은 FRP의 단면으로 2 개의 로빙층을 구별하기 힘들다. 그러나 (b)의 사진은 HF 용액에 1시간 담근 후 그 단면을 근접 촬영한 것으로 두 줄의 로빙층이 확연히 나타나 있다.

Fig. 5에서 보이는 것은 FRP 단면에서 보이는 로빙층 간의 거리 즉 매트층의 두께와 로빙층의 유리섬유 두께이다. HF 용액에 담근 후 눈으로 보이는 차이점 이외의 물리적 변화를 관찰하였으나 유리섬유 다발의 두께로 볼 수 있는 팽창이나 표면 상 이차원적인 변화를 관찰할 수 없었다. 단 삼차원적으로 다소 불룩하게 튀어나온 것을 관찰할 수 있었으나 그것은 기기로 측정하기 힘들었다.

3.4 HF 수용액과 수용성 염료의 처리에 의한 결과

HF 수용액으로 처리한 경우 눈으로 유리섬유의 밀도를 비교하여 로빙층을 판단할 수 있으나 광학적 센서를 이용하여 보다 정확하게 로빙층을 인식하게하기 위해 염료를 사용하고자 하였다. 수지의 경우는 소수성이고 유리섬유는 친수성이므로 친수성 염료를 사용하여 HF로 처리한 유리섬유를 착색하였다. 수용성 녹색 염료의 용액을 HF로 처리한 면에 붓으로 두 번 도포한 결과 Fig. 6에 보이는 결과를 얻었다. Fig. 6(a)는 HF 용액에 1시간 담근 후 염료를 칠한 FRP에 후광의 광원을 비친 후 촬영한 것으로 뚜렷하게 두 줄의 로빙층이 관찰된다. (b)의 사진은 광원을 옆에 두었을 때 로빙층의 유리섬유 다발들이 불룩하게 튀어나온 현상을 보이고 있다. 이것은 HF 용액만으로 처리하였을 때 눈으로 관찰된 것을 가시적으로 표현한 것이다. (c)는 (b)에서 불룩하게 튀어나온 유리섬유 단면들을 단단한 펜끝으로 긁었을 때 쉽게 꺾이는 현상을 보인 것이다. 즉 HF 용액으로 처리한 경우 유리섬유가 녹아 약해져 있다는 것을 의미한다.

HF로 처리하지 않은 FRP에 대해 수용성 염료를 그대로 사용한 경우는 염료의 착색이 이루어지지 않고 HF로 처리한 이후에만 착색이 잘 되는 것으로 보아, HF가 FRP 단면의 유리섬유에 대한 친수성을 보장하는 것으로 결론지을 수 있다. 위의 결과로 염료의

농도를 기준으로 광학적 센서를 이용하면 매트층과 로빙층을 구별할 수 있을 것이다.

더 나아가 FRP의 층간 분리 공정을 자동화하기 위한 과정에 HF 용액과 염료를 사용하기 위해서는 HF 용액에 담그는 적절한 시간에 대해 알아볼 필요가 있다. HF 용액에 30초, 1분, 5분, 10분을 처리한 후 염료를 도포하여 확인한 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. 이 때 HF 용액에 담갔던 부분에 대해 측면의 광원을 간접 조명으로 이용하여 촬영하였다. 비교한 결과 5분 정도는 지나야 HF가 로빙층과 매트층을 차별화시킬 수 있음을 알았다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐 선박의 FRP를 재활용하기 위한 방법으로 층상 분리를 추진하는 과정에서 발생하는 기계적 단순화 및 자동화 시스템 구현을 위한 일환으로 매트층과 로빙층의 구별화에 대한 기작 메커니즘을 연구하였다. 특히 유리섬유와 수지의 화학적 차이점을 이용하려 하였다.

수지를 녹이기 위해 사용할 수 있는 방법은 많지 않으며, 유기 용매 또는 진한 황산을 사용하는 것이다. 저탄소 실험을 추구하고 환경오염을 배제하고자 하는 본 연구에 유기용매의 사용은 적절하지 않으며, 에폭시 수지인 경우 그 용해도가 매우 떨어지므로 적절한 용매를 찾기도 어렵고 녹인 후의 수지 용액의 처리가 어렵다는 부작용도 가지고 있으므로 수지의 용해는 적절치 않다고 판단된다. 진한 황산을 사용하는 경우 위험하다는 점 외에 저급 황산의 경우 검게 변하는 성질로 인해 작업환경 및 외관상 추천할 만하지 않다.

로빙층의 유리섬유는 5분 이상의 시간 동안 HF 용액으로 처리하고 수용성 염료로 도포하면 매트층과 구별될 수 있으며 이 결과를 광학적 센서와 함께 자동화 공정에 이용할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 이 방법은 매우 간단한 공정이면서도 유리섬유가 주를 이루는 로빙층과 수지가 주를 이루는 매트층을 분리할 때 환경오염을 덜 발생시킬 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 환경부 과제인 “차세대 핵심 환경 기술 개발 사업 (2008)”과 2008학년도 홍익대학교 학술연구진흥비 지원을 받아 수행되었음을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] 강세란, 김영우, 황덕기, 김시영, 이민규, 주창식, 2003, “선박용 폐 FRP 수지의 재활용 공정 개발”, 한국해양과학기술지, 제12권, 제6호, 635-641.
- [2] 권영배 외 10인, 1992, “고분자 폐기물 연속 건류 소각과 폐열 회수 및 건식 가스처리 기술개발”, 동력자원부 연구보고서.

- [3] 김상현, 반석호, 2002, “친환경형 FRP폐선 처리 시스템 기술에 관한 동향”, 한국해양환경공학회 춘계학술대회, 47-53.
- [4] 김용섭, 윤구영, 이승희, 2006, “섬유강화콘크리트 및 제품 개발에 의한 폐FRP 자원화 기술”, 환경부 연차보고서.
- [5] 윤구영, 2007, “FRP 선박의 재처리시스템과 활용성 연구”, 한국해양환경공학회지, 제10권, 제3호, 181-186.
- [6] 이은재, 정노택, 김선동, 전태병, 2008, “폐 FRP선박 처리방법에 따른 비용분석”, 한국해양과학기술협의회 공동학술대회, 2905-2914.
- [7] 황택상, 박진원, 이철호, 2000, “폐 FRP/석물 슬러지 충전 복합재의 제조 및 기계적 물성에 관한 연구”, 폴리머(Korea), 제24권, 제6호, 829.
- [8] Amelia T., De Marco I., Caballero B.M. and Miguel A.C., 2000, “GC-MS analysis of the liquid products obtained in the pyrolysis of fiber glass polyester sheet moulding compound”, J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 58-59, 189-203.
- [9] Kubota, S., Ito, O. and Miyamoto, H., 1998, “Method of recycling cured unsaturated polyester resin waste”, U.S. Patent 5,776,989.
- [10] Tufts, A.T., Tsai, C.-C. and Hupp, S.S., 1995, “Glycolysis of cured unsaturated polyesters for producing a recycle reactant”, U.S. Patent 5,420,166.
- [11] Tsutomu, S., Shoji, N., Katsuto, O. and Takeshi, S., 2001, “Supercritical fluid in polymer science and technology. I. Decomposition of fiber reinforced plastics using fluid at high Temperature and pressure”, Japanese J. of Poly. Sci. and Tech., Vol 58, No. 10, 557-563.

2009년 1월 23일 원고접수

2009년 2월 9일 심사완료

2009년 2월 10일 수정본 채택