

## 병뚜껑의 열분해에 대한 연구

황재영 · 진달샘 · 서무룡<sup>1)\*</sup>

경상대학교 자연과학대학 화학과, <sup>1)</sup>경상대학교 기초과학 연구소  
(2010년 7월 26일 접수; 2010년 11월 12일 수정; 2010년 11월 23일 채택)

### Research for Pyrolysis of Metal Caps

Jaeyoung Hwang, Dalsaem Jin, Moo-Lyong Seo<sup>1)\*</sup>

*Department of Chemistry Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea*

<sup>1)</sup>*Department of Chemistry and Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea*

(Manuscript received 26 July, 2010; revised 12 November, 2010; accepted 23 November, 2010)

#### Abstract

The application of metal caps has been continuously increased as real life are extended. Metal caps is usually made of aluminum and polyethylene(PE) as packing. Since metal caps contain 75% aluminum on a weight basis, metal caps may be a valuable source when these were properly recovered.

The recovery methods of metal caps have mechanical peeling and incineration. However these are either hard to apply in some case or environmentally unacceptable.

So in this investigation, recovery method of aluminum from metal caps was investigated using pyrolysis. The result shows that pyrolysis temperature and pyrolysis time was 450°C and 120min. respectively. Also 100% of aluminum was recovered from metal caps. Heat content of recovered oil was high enough to use as a fuel representing 7,425.0, 7,793.1, 7,583.2, 7,726.2(cal/g). Heavy metal contents in the oil were under regulatory limit indicating.

**Key Words :** Pyrolysis, Aluminum, Metal cap

#### 1. 서론

현재 우리나라에서는 기간산업의 발달과 그 기기들의 사용이 보편화되고 생활수준의 향상으로 알루미늄의 수요는 매년 증가되고 있다. 이에 따른 알루미늄의 국내 생산량은 매년 증가하고 있으나 급격히 늘어나는 수요량을 충족하지 못하여 생산량의 대부분을 수입에 의존하고 있는 실정이다(비철금속회보, 1993). 그리고 국내의 알루미늄의 수요는 대부분 건축자재와

생활용품 자재의 생산에 사용되고 있으며, 알루미늄의 생산량과 수요량의 증가에 맞추어 발생하는 폐알루미늄의 회수 및 재이용은 자원으로써 충분한 가치가 있다고 사료된다(환경처, 1991; 심, 등, 1987; 국립환경연보, 1985).

이즈음에 생활폐기물인 병뚜껑의 주성분인 알루미늄을 재활용하기 위한 연구가 필요하다. 대부분의 유리병은 내부의 내용물을 외부로부터 보호하도록 입구를 금속재의 뚜껑으로 밀폐시킨다. 이 같은 금속재의 뚜껑은 용기에 대단히 견고하게 압착되므로 별도의 도구를 사용하지 않는 한 쉽게 열리지가 않을 뿐 아니라 외부로부터의 충격에도 미세한 변형만 초래할 뿐 즉시 그 자체의 탄성력에 의해 복원되는 성질을 갖는다.

\*Corresponding author : Moo-Lyong Seo, Department of Chemistry and Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea  
Phone: +82-55-751-6023  
E-mail: mlseo@gnu.ac.kr

또한 밀폐수단으로써 금속재 뚜껑을 사용하는 경우에는 유리병이나 뚜껑이 모두 견고한 재질로써 이루어져 이들의 결합 시 기밀성이 떨어지므로 금속재 뚜껑의 내부에는 유연한 성질을 지닌 수지재 및 코르크의 패키지가 압착되어 있어 용기의 내·외부 공간 사이에 공기의 유통을 완전히 차단하게 된다.

그러나 금속병뚜껑의 내부면의 연질의 패키징재인 수지재는 금속병뚜껑의 주성분인 알루미늄 성분을 재활용하기 위하여 용융하여 회수할 때 연질의 수지재의 연소발열량에 의하여 알루미늄의 회수효율이 떨어지기 때문에 금속병뚜껑의 재활용이 어렵다는 문제점이 있다.

현재 이용되는 병뚜껑으로부터 알루미늄을 회수하기 위한 전처리 방법은 금속과 수지재의 압착물의 차이에 의한 기계적으로 벗겨내는 방법(Liu 등, 2010)과 소각처리법(Dean 등, 1988; Flagan 등, 1998) 및 건류소각법(Buekens 등, 1986) 등이 있다. 그러나 수집된 금속병뚜껑은 여러 층으로 포개어져 있거나 앞면과 뒷면의 것으로 섞여 있기 때문에 일정한 방향과 일정한 층을 요구하는 기계적 제거방법은 그 한계가 있으며, 소각하여 금속병뚜껑을 전처리하는 경우는 소각열에 의하여 병뚜껑의 알루미늄 성분의 손실이 있을 수 있고 소각할 때 발생하는 연소가스에 의한 2차 오염이 발생될 염려가 있다. 또한 경우에 따라서는 수지재에 포함되어 있는 중금속이 산화되어 배출될 수 있다(Brunner, 1991). 그리고 건류소각방식은 직접소각보다 대기오염물질의 배출은 적으나 실제 건류소각시 수지의 높은 발열량으로 인하여 직접 연소되므로 건류효과를 기대하기 어렵다.

본 연구에서는 기존의 방법의 단점을 보완할 수 있는 열분해에 의한 금속병뚜껑으로부터 알루미늄의 회수 방법을 적용하였다. 열분해는 무산소 상태에서 간접적인 열공급으로 물질의 흡열반응에 의한 경제적인 이익이 오는 오일이나 가스로 전환이 가능하며 대기오염물질의 발생이 소각법 보다 적고 알루미늄의 회수용이하다는 장점이 있다. 따라서 열분해법으로 병뚜껑의 수지성분을 제거하기 위한 수지성분의 열분해 온도, 열분해 시간, 회수량 등에 대한 조사를 하였다. 또한 회수한 재생오일의 발열량과 중금속의 포함 여부를 조사하여 재생오일이 폐기물관리법에 근거한 재생연료유로 사용할 수 있는지의 가능성을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험시료

현재 국내에서 생산되고 있는 드링크 병뚜껑(A), 소주 병뚜껑(B), 막걸리 병뚜껑(C)의 3종류의 병뚜껑을 선정하여 실험에 사용하였으며 각각에 대해서 5개씩의 sample을 채취하여 평균값을 측정하였다. 시료(D)인 경우는 시료(A), (B) 및 (C)를 각각 5개씩 선정하여 혼합한 후, 그 평균값을 나타낸 것이다. 또한 각 시료에 대한 알루미늄과 수지재의 구성 성분비를 Table 1에 나타내었으며 Table 1에 나타낸 바와 같이 각 종류의 병뚜껑 마다 금속(알루미늄) 부분과 수지재 부분의 비율은 무게대비 75% : 25%로서 일정하였다. 또한 각종 병뚜껑 1개의 평균 무게는 1.32g/개이었다.

Table 1. Composition of metal caps

| Sample                | Avg. aluminum content(%) | Avg. resin content(%) |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 드링크 병뚜껑 (A)           | 75.5                     | 24.5                  |
| 소주 병뚜껑 (B)            | 74.7                     | 25.3                  |
| 막걸리 병뚜껑 (C)           | 75.2                     | 24.8                  |
| Sample A, B, C 혼합 (D) | 75.1                     | 24.9                  |

### 2.2. 열분해 장치

본 실험을 위한 병뚜껑의 열분해 장치는 Fig. 1과 같으며 열공급장치와 열분해반응기 및 냉각수에 의한

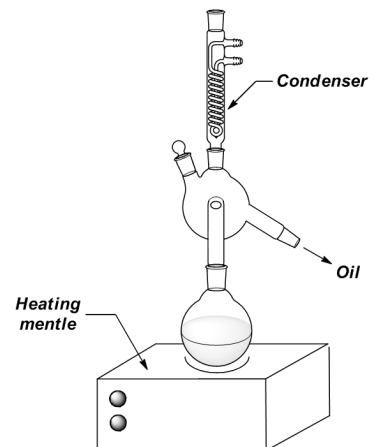


Fig.1. Pyrolysis apparatus for metal caps.

생성유 회수장치로 구성되어 있다. 열공급장치는 열분해온도의 조절이 가능한 맨틀로 구성되어 있으며, 열분해반응기는 1L 용량의 둥근 플라스크로 구성되며 냉각수에 의한 생성유 회수장치는 일련의 냉각장치로 구성된다.

2.3. 열분해 실험

시료 (A), (B), (C) 및 (D)에 대해서 각각 5개 씩을 열분해 반응용기에 투입한 후, 온도를 조절하면서 병뚜껑 내부에 밀착되어 있는 수지재를 열분해 시킨다. 본 실험에서 열분해온도는 200℃에서 500℃의 범위에서 수지재를 열분해 시켰으며, 각 열분해온도에서 120분 동안 열분해 시켰다.

또한 열분해가 끝난 후 열분해용기를 실온까지 냉각시키고 남아있는 내용물(알루미늄 병뚜껑)을 회출하여 무게를 측정하였다.

뿐만 아니라 수지재가 열분해 되어 발생된 분해가스를 냉각장치를 통과하게 함으로써 재생오일을 회수하는 폐병뚜껑으로부터 알루미늄을 회수하는 방법을 연구하였다.

또한 회수된 재생오일에 대해서 증질유와 경질유의 분리과정의 실험은 수행하지 않았으며 회수된 재생오일의 발열량은 시료 0.5~1.0 g을 달아 bomb calorimeter(Shimazu, CA-3)를 이용하여 측정하였다.

2.4. 실험 분석

열분해 반응이 완결된 후 반응조에 남아 있는 알루미늄과 카이본 성분을 분리하여 알루미늄 성분의 무게를 측정한다. 또한 PE 성분의 열분해에 의해서 생성된 분해가스로부터 회수한 오일에 대하여 발열량과 중금속 함유량 분석하였다. 이때 발열량은 시료 0.5~1.0 g을 달아 bomb calorimeter (Shimazu, CA-3)로 측정하였으며 중금속 함유량은 폐기물 공정 시험법(폐기물공정시험법, 2008)에 따라 시료를 전처리 한 후 ICP(Perkin Elmer, OPTIMA 4300DV/500DV)를 이용하여 수은(Hg), 비소(As), 납(Pb), 카드뮴(Cd) 및 크롬(Cr)의 함유량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해온도에 의한 영향

시료 (A), (B), (C) 및 (D)에 대해서 각각 5개 씩을 열분해 반응용기에 투입한 후, 200℃에서 500℃의 온도범위에서 각각의 경우에 대해서 120분 동안 병뚜껑 내부에 밀착되어 있는 수지재를 열분해시켰다.

열분해가 끝난 후 열분해용기를 실온까지 냉각시키고 남아 있는 내용물(알루미늄 병뚜껑)을 회출하여 알루미늄 성분과 카이본 성분을 분리한 후, 알루미늄 성분의 무게를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

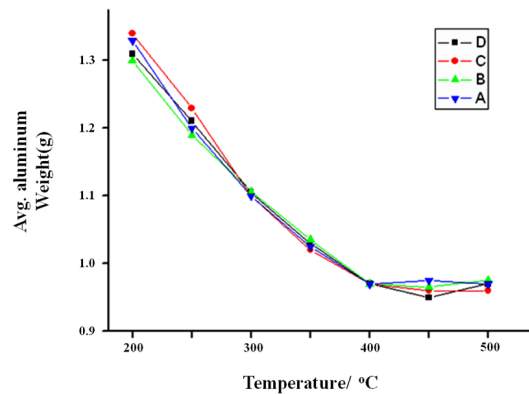


Fig. 2. Effect of pyrolysis temperature of metal caps.

Fig. 2에 나타난 데이터는 병뚜껑 1개에 대한 평균 무게로 환산하여 나타낸 것이며, Fig. 2에 나타난 바와 같이 병뚜껑 내부에 밀착되어 있는 수지재를 열분해 시키는데 필요한 열분해온도는 400℃ 이상이였다.

열분해 후 반응조에 남아있는 알루미늄은 카이본 성분으로 부터 쉽게 분리되었으며 원 시료 중 알루미늄 성분은 병뚜껑의 함량과 비교할 때(Table 1) 실질적으로 전량이 회수되었음을 보였다. 이는 병뚜껑의 알루미늄 성분은 무산소 상태에서 가해진 반응온도 범위에서 화학적으로 안정함을 나타낸다.

또한 회수한 재생오일의 회수율은 Table 1의 값과 비교할 때 다소의 감소율을 나타내었으며 이것은 mass balance를 고려할 때 저분자량의 유기탄화수소가 가스화되어 배출된 것으로 추정된다.

3.2. 열분해시간에 의한 영향

시료 (A), (B), (C) 및 (D)에 대해서 각각 5개 씩을 열분해반응용기에 투입한 후, 열분해 온도를 450℃로 고정하고 20분에서 160분의 시간범위에서 각각의 경우에 대해서 병뚜껑 내부에 밀착되어 있는 수지재를 열분해 시켰다.

열분해가 끝난 후 열분해용기를 실온까지 냉각시키고 남아있는 내용물(알루미늄 병뚜껑)을 회출하여 알루미늄 성분과 카이본 성분을 분리한 후, 알루미늄 성분의 무게를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 병뚜껑 내부에 밀착되어 있는 수지재를 열분해 시키는데 필요한 열분해 시간은 120분 이상이었다.

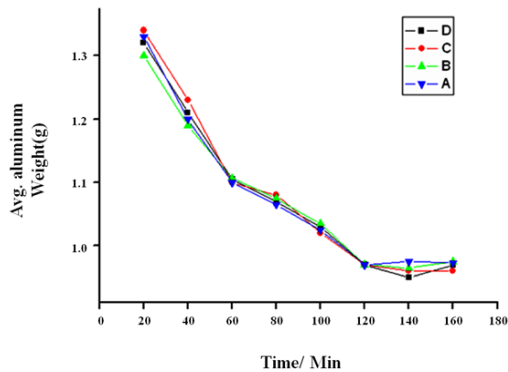


Fig. 3. Effect of pyrolysis time of metalcaps.

3.3. 시료 양에 따른 열분해 효율

본 실험에서 설계한 열분해용기를 이용하여 앞에서 조사한 열분해 온도(450℃) 및 열분해 시간(120분)의 최적조건에서 폐병뚜껑을 열분해할 수 있는 양, 즉 본 실험에서 설계한 장치를 이용하여 폐병뚜껑을 열분해할 수 있는 효율을 조사하였다. 시료 (A), (B), (C) 및 (D)에 대해서 열분해 용기에 병뚜껑의 양을 5g에

서 30 g의 범위에서 투입한 후, 각각의 경우에 대해서 앞에서 조사한 열분해의 최적 조건인 열분해 온도 450℃에서 120분 동안 병뚜껑 내부에 밀착되어 있는 수지재를 열분해 시켰다.

열분해가 끝난 후 열분해 용기를 실온까지 냉각시키고 남아 있는 내용물(알루미늄 병뚜껑)을 회출하여 알루미늄 성분과 카이본 성분을 분리한 후, 알루미늄 성분의 무게를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 데이터는 병뚜껑 1개에 대한 평균 무게로 환산하여 나타낸 것이며, Fig. 4에 나타낸 바와 같이 본 실험에서 설계한 열분해 장치를 이용하여 병뚜껑 내부에 밀착되어 있는 수지재를 효율적으로 열분해시킬 수 있는 병뚜껑의 양은 15 g까지 할 수 있었다.

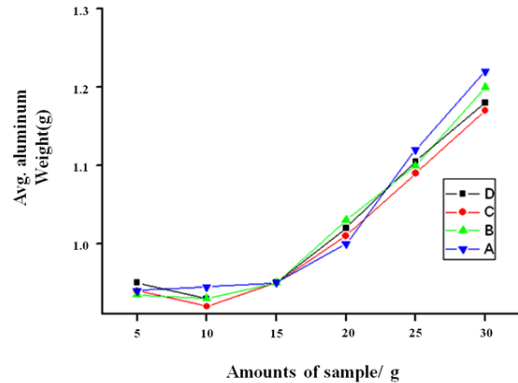


Fig. 4. Pyrolysis efficiency with amounts of sample.

3.4. 재생오일의 발열량 및 중금속 함유량

시료 (A), (B), (C) 및 (D)에 대해서 각각 5개 씩을 열분해반응용기에 투입한 후, 열분해 온도를 450℃에서 열분해 시킬때 병뚜껑의 팩킹재로 압착된 PE 성분의 수지재가 열분해 되어 발생된 분해가스를 냉각장치를 통과시켜 회수한 재생오일의 발열량 및 중금속 함유량을 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. Table

Table 2. Calorific value and heavy metal analysis of oil

| sample No.            | Calorific value(cal/g) |      | Heavy metal concentration(ppm) |      |      |      |
|-----------------------|------------------------|------|--------------------------------|------|------|------|
|                       | Oil                    | Hg   | As                             | Pb   | Cd   | Cr   |
| 드링크 병뚜껑 (A)           | 7,425.0                | ND   | 0.05                           | 0.01 | ND   | 0.03 |
| 소주 병뚜껑 (B)            | 7,793.1                | 0.07 | 0.03                           | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| 막걸리 병뚜껑 (C)           | 7,583.2                | 0.01 | 0.01                           | 0.02 | ND   | 0.07 |
| Sample A, B, C 혼합 (D) | 7,726.2                | 0.01 | 0.05                           | 0.02 | 0.03 | 0.06 |

2에 나타난 바와 같이 발열량은 각각 7,425.0, 7,793.1, 7,583.2, 7,726.2(cal/g)로서 서로 비슷한 결과를 얻었으며 이들은 병뚜껑의 팩킹재로 사용되는 수지성분이 같을 것으로 추정된다.

병뚜껑의 열분해에 의하여 생성된 재생오일의 발열량은 연탄의 4,500 cal/g보다 높으며 페타이어의 7,000~8,000 cal/g과 비슷하며 병커 C유의 10,327 cal/g보다는 낮은 편으로서 에너지원으로 사용하기에 충분한 발열량을 가지고 있다.

열분해 후 재생오일에 분포된 중금속은 합성수지 중에 포함된 가소제의 성분으로써 Table 2에서 보는 바와 같이 중금속의 함유량은 생성된 오일 중에는 모든 시료에서 비교적 낮게 검출되었다.

따라서 병뚜껑의 열분해에 의하여 생성된 재생오일은 “폐기물관리법 시행규칙 별표 5”에 규정된 재생연료유의 허용 기준치인 저위(低位)발열량: kg 당 3,500 kcal 이상, 수은 및 그 화합물: kg 당 1.5 mg 이하, 비소 및 그 화합물: kg 당 2 mg 이하, 납 및 그 화합물: kg 당 100 mg 이하, 카드뮴 및 그 화합물: kg 당 1 mg 이하, 크롬 및 그 화합물: kg 당 50 mg 이하인 조건에 합당하므로 회수된 재생오일은 별다른 처리없이 폐기물 관리법에 규정한 재생연료유로 사용 가능하리라 사료된다.

#### 4. 결론

드링크 병뚜껑(A), 소주 병뚜껑(B), 막걸리 병뚜껑(C)의 3종류의 병뚜껑과 시료 (A), (B) 및 (C)를 각각 5개씩 선정하여 혼합한 병뚜껑을 각각에 대해서 5개씩의 sample을 채취하여 열분해 실험을 통하여 병뚜껑으로부터 알루미늄을 회수하기 위한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열분해온도 450℃에서 반응은 시료 중의 알루미늄은 실제적으로 100% 회수되었다.

2) 열분해시간은 최소한 120분 이상 열분해 시켜야만 시료 중의 알루미늄은 실제적으로 100% 회수되었다.

3) 병뚜껑의 열분해에 의하여 생성된 재생오일의 발열량은 각각 7,425.0, 7,793.1, 7,583.2, 7,726.2(cal/g)로서 폐기물을 활용한 재생에너지원으로 사용하기에 충분한 발열량을 가지고 있다.

4) 열분해 후 재생오일에 분포된 중금속이 “폐기물관리법 시행규칙 별표 5”에 규정된 재생연료유의 허용 기준치 이하로 검출되기 때문에 별다른 처리없이 폐기물 관리법에 규정한 재생연료유로 사용 가능하리라 사료된다.

#### 참고 문헌

- 국립환경연구원보, 9, 365-378.  
 심응기 등, 1987, 폐기물의 재생연료화 기술개발 및 환경오염 방지대책에 관한 연구(I).  
 한국비철금속제련협회, 1993, 비철금속회보, 2, 4547.  
 환경처, 1991, 폐기물 회수 및 처리방법에 관한 규정, 환경처 고시 제 91-99호.  
 폐기물공정시험법, 2008, 동화기술, 409.  
 Brunner, C. R., 1991, Handbook of Incineration System, McCraw-Hill.  
 Buekens, A. G., Schoters, J. G., 1986, European Experience in the Pyrolysis and Gasification of Solid Wastes, Conservation and Recycling, 9, 3, 253-269.  
 Dean, R. B., 1988, Incineration of Municipal Waste, Academic Press.  
 Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., 1998, Fundamentals of Air Pollution Engineering, Prentice Hall.  
 Liu, Z., Zheng, Q., Liu, J. Z., 2010, Applied Physics Letters, 96(20).