

초임계 유체를 이용한 페페놀수지로부터 카본입자 재활용 연구

조항규 · 임종성[†]

서강대학교 화공생명공학과
04107 서울특별시 마포구 백범로 35
(2016년 9월 23일 접수, 2016년 12월 21일 수정본 접수, 2016년 12월 22일 채택)

Recycling of Carbon Particle from Phenol Resin Waste using Supercritical Fluid

Hang-Kyu Cho and Jong Sung Lim[†]

Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, 35, Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul, 04107, Korea
(Received 23 September 2016; Received in revised form 21 December 2016; accepted 22 December 2016)

요 약

본 논문에서는 전기절연판이나 접착제로 널리 사용되는 페놀수지를 초임계 유체를 이용하여 카본입자로 재활용 하는 방법을 연구 하였다. 페페놀수지는 불용/불용 특성으로 대부분 매립하거나 소각처리하고 있으며, 환경오염 방지차원에서 페놀수지의 새로운 재활용 기술 개발이 매우 필요한 실정이다. 페페놀수지를 재활용하기 위해 다양한 아/초임계 용매 (에탄올, 아세톤, 물, 메탄올)를 선정하여 처리하였다. 그 결과 기존의 카본입자의 제조 방법들 보다 훨씬 낮은 온도 조건(350~380 °C)에서 카본입자를 제조할 수 있었다. 본 연구에서는 재활용된 카본입자의 FT-IR, XRD, TGA, SEM, EDS 분석을 통하여 반응용매에 따른 카본입자의 특성을 고찰하였으며, 모든 용매에 대해 동일한 화학구조 및 비정질 구조를 가지는 카본입자를 제조 할 수 있었다.

Abstract – In this study, we investigated a new recycling method of phenol resin, which is widely used to make electric insulation boards and adhesives, into carbon particles by using supercritical fluids. Because phenol resin is insoluble and infusible, most of the phenol resin wastes are buried in the ground or incinerated, which leads to environmental pollution. Therefore, development of a new method to recycle phenol resin waste is an urgent issue. In this study, phenol resin waste was treated with four sub/supercritical solvents: ethanol, acetone, water, and methanol. For all the sub/supercritical solvents, the phenol resin wastes were broken down into carbon nano particles at much lower temperatures than that required in the existing carbon particle manufacturing processes. We investigated the difference of morphologies and physical properties of recycled carbon particles according to the use of various solvents. As a result, carbon nano particles with the same amorphous structure were obtained from phenol resin waste with the usage of various sub/supercritical solvents at much lower temperature.

Key words: Supercritical fluid, Phenol resin waste, Carbon particle, Recycle

1. 서 론

페놀(Phenol)과 포름알데히드(Formaldehyde)의 축합반응에 의해 합성되는 페놀수지는 열경화성수지로서 이를 이용한 성형품이 개발되면서 오늘날 베이클라이트(Bakelite)라는 상품명으로 개발되어 널리 사용되고 있다[1,2]. 또한, 페놀수지는 상업적으로 이용된 최초의 합성 수지로서 기계적 강도, 내약품성, 내열성, 전기절연성 및 난연성이 우수하여 전기, 전자, 통신, 자동차산업, 건축재료, 칠장 등의

다양한 분야에 사용되고 있다[3,4].

일반적으로 페놀수지는 합성하는 방법에 따라 산 촉매를 이용한 노블락과 알칼리 촉매에서 생성되는 레졸로 구분되며, 실온에서는 보통 안정하지만 가열하거나 산을 사용하면 가교(closed linked)되어 3차원 망상구조가 되면서 불용/불용 상태로 경화된다[5-8]. 이를 열경화성수지라고 하는데, 일반적으로 열경화성수지는 분해되지 않아 매립 처리가 불가능하고 무기물의 함량이 높아 발열량이 낮고 난연성으로 인해 연소가 불가능하여 소각에도 적합하지 않아 재활용이 어렵다. 따라서 대부분 분쇄하여 플라스틱 복합체와 시멘트의 충전제(filler)로 사용되고 있으나 이 또한 미세화가 어려워 그 용도가 한정되어 있다. 또한, 고로(blast furnace)의 환원제로 사용되거나 열을 이용한 에너지회수는 거의 불가능하다는 단점이 있다. 따라서, 기존의 문제점을 개선한 새로운 재활용 기술이 매우 필요한 실정이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: limjs@sogang.ac.kr

‡이 논문은 고려대학교 김성현 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다. 근래 들어 열경화성수지 중 페놀수지의 재활용 방법으로 페놀수지를 가열하여 그 내부의 유기물질을 물리 화학적으로 분해하여 연료나 화학물질로 재사용할 수 있도록 액체, 고체, 가스로 전환시키는 열분해 방법[9]과 초임계 유체 기술을 이용한 재활용 방법[10,11]이 일부 연구된 바 있지만 낮은 수율 및 용도개발 제한으로 상업적으로 이용하지 못하고 있다.

기존의 카본입자 제조방법의 경우 시작물질은 다르지만 대부분 2200 °C까지의 고온에서 가열하여 카본입자를 제조하기 때문에 많은 에너지를 필요로 한다[12-14]. 본 연구에서는 초임계 유체를 이용한 페페놀수지의 재활용 연구를 수행하므로써 최근 이슈가 되고 있는 환경문제를 해결함과 더불어 기존의 생산조건 보다 훨씬 낮은 온도 조건에서 다양한 분야에 사용 가능한 카본입자를 제조할 수 있는 공정을 개발하고자 한다. 또한 메탄올, 에탄올, 아세톤, 물 등의 다양한 초임계 용매로부터 제조된 카본입자를 분석하며 용매에 따른 입자의 특성을 고찰 하고자 한다.

2. 실험

2-1. 재료

페페놀수지는 베크라이트판(YW-BA-PB)을 유원(주)에서 공급 받았으며, 이를 절단하여 0.5~0.7 mm 크기의 펠렛 형태로 제조하여 실험에 사용하였다. 용매로는 메탄올(99.5%, Sanchun Chemical), 에탄올(99.5%, Sanchun Chemical), 아세톤(99.5%, Sanchun Chemical), 증류수(HPLC Grade, J.T Baker)를 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

초임계유체를 이용하여 페페놀수지를 재활용하기 위해 내용적 500 mL, SUS316 재질의 회분식 고압 반응기를 제작하였다. 이 반응기는 최대 500 °C, 700 MPa까지 사용이 가능하며, 실험장치에 대한 전체 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. 펠렛 형태로 절단된 페놀수지와 일정량의 용매(메탄올, 에탄올, 아세톤, 물)를 반응기내에 넣고 가열하여 일정온도, 일정압력에서 반응 하였다. 반응 시간은 반응기 내부의 온도가 원하는 반응 온도에 도달한 후부터 냉각이 시작될 때

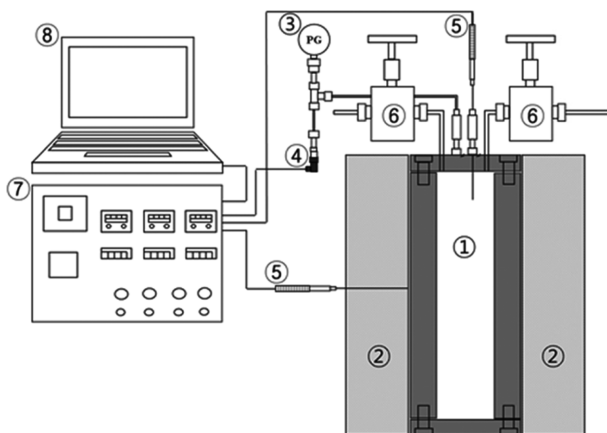


Fig. 1. Schematic of a batch reactor for supercritical fluid treatment.

- | | |
|---------------------|------------------------------------|
| 1. Reactor (SUS316) | 5. Thermometer |
| 2. Heat jacket | 6. Valve |
| 3. Pressure gauge | 7. Temperature/Pressure controller |
| 4. Thermometer | 8. Computer |

까지로 정의하였으며, 반응기 내부의 온도와 압력은 반응기 내부에 장착된 온도 센서(K-type, 준경계전) 및 온도측정기(DTB4848, DELTA, USA, accuracy $\pm 0.1\%$)와 압력 센서(PR-21Y, KELLER, Switzerland, accuracy $\pm 0.25\%$) 및 압력측정기(DTB4824, DELTA, USA)를 이용하여 측정하였다. 반응이 끝난 후 반응기의 외벽과 내벽 사이에 설치된 water jacket을 통하여 냉각수를 순환시켜 반응기 내부 온도를 빠른 속도로 일정하게 냉각시키면서 카본입자를 제조하였다.

2-3. 분석방법

페페놀수지를 초임계유체 분위기하에서 분해하여 얻어진 카본입자 생성물의 특성을 조사하기 위해 Perkin Elmer사의 Spectrum GX를 사용하여 FT-IR (Fourier transform-infrared spectroscopy) 분석을 수행하였다. 페페놀로부터 회수된 카본과 KBr을 혼합하여 펠렛 형태로 시편을 제조하였고, 주사범위 500~4000 cm^{-1} 에서 32회 측정하였다. 결정화 구조를 확인하기 위해 Rigaku사의 Miniflex를 사용하여 XRD (X-ray diffraction) 분석을 수행하였으며, 5°에서 60°까지 1°/min으로 회전하여 측정하였다. 제조된 카본입자의 열중량분석을 위해 Du pont사의 TA 2950을 사용하여 TGA (Thermogravimetry analysis) 분석을 수행하였다. 재활용된 카본입자 10 mg을 질소 분위기하에서 700 °C까지 10 °C/min으로 승온하면서 측정하였다. 또한, JEOL사의 JSM-6010LA를 사용하여 SEM (Scanning electron microscope)과 EDS (Energy dispersive x-ray spectroscopy) 측정을 통하여 카본입자의 표면분석과 원소분석을 함께 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

페페놀수지를 초임계유체 하에서 분해하여 카본입자로 제조하는 실험을 수행하기 위해 메탄올, 에탄올, 아세톤, 물 등의 다양한 용매를 선정하여 초임계유체로 사용하였다. 적절한 실험온도 선정을 위하여 메탄올 용매를 70 g으로 고정하여 반응 온도를 280 °C, 330 °C, 380 °C, 420 °C로 변화시켜 예비 실험을 수행하였으며, EDS 원소분석을 통한 반응 후 생성물의 카본함량과 TGA 분석을 통한 700 °C에서의 잔존 카본 중량비(%)를 Table 1에 나타내었다. TGA 결과를 통해 반응 온도가 높을수록 열에 안정적인 것을 알 수 있었으며, 원소분석을 통해 380 °C까지는 카본함량이 증가하나 380 °C 이상에서는 카본이 감소하여 본 연구에서는 적절한 실험온도를 380 °C로 선정하여 실험을 수행하였다. 또한 용매와 페놀수지의 양에 대한 예비 실험을 통하여 용매와 페놀수지의 양을 각각 100 g과 10 g으로 고정하였다. 일반적으로 탄소재료의 흑연화는 사용하는 출발원료에 크게 영향을 받으며, 열경화성수지로부터 탄소화될 때 고체상태에서 생기는 열분해탄소는 난흑연화성이며, 액체상태와 기체상태에서 생성되는 열분해탄소는 탄소화가 쉽다고 알려져 있다[15]. 또한 페놀수지를 열처리 할 경우 1200 °C 이상의 고온에서 탄소가 생성되지만 초임계 용매를 이용하면 350 °C 이상의 비교적 저온에서 탄소가 생성되었으며, 각각의 사용 용매에 따른 결과를 비교하기 위해 380 °C의 동일한 온도 조건에서 실험하였다.

Fig. 2에는 페놀수지를 380 °C에서 다양한 용매(메탄올, 에탄올, 아세톤, 물) 100 g을 주입하여 초임계 반응을 통해 생성된 샘플과 반응 전 페놀수지(a)의 외관 형상을 비교하였다. 반응용매 별로는 380 °C에서 메탄올(c)은 223 bar, 에탄올(d)은 177 bar, 아세톤(e)은 125 bar, 물(f)은 219 bar에서 흑연화가 일어나 검정색을 띄고 있는

Table 1. EDS and TGA analysis of phenol resins after treated with methanol at various reaction temperatures (methanol: 70 g, phenol resin: 10 g)

Solvent	Reaction Temperature (°C)	Reaction Pressure (bar)	EDS	TGA
			Mass percent of carbon (%)	Residual carbon at 700 °C (%)
Methanol	280	98	73.23	33.80
Methanol	330	139	77.33	52.70
Methanol	380	171	81.50	52.95
Methanol	420	206	78.97	71.70

**Fig. 2. Photographs of phenol resin after treated with various supercritical solvents; (a) raw phenol resin (b) methanol, 280 °C, 147 bar (c) methanol, 380 °C, 223 bar (d) ethanol, 380 °C, 177 bar (e) acetone, 380 °C, 125 bar (f) water, 380 °C, 219 bar.****Table 2. EDS analysis of phenol resins after treated with various supercritical solvents (solvent: 100 g, phenol resin: 10 g)**

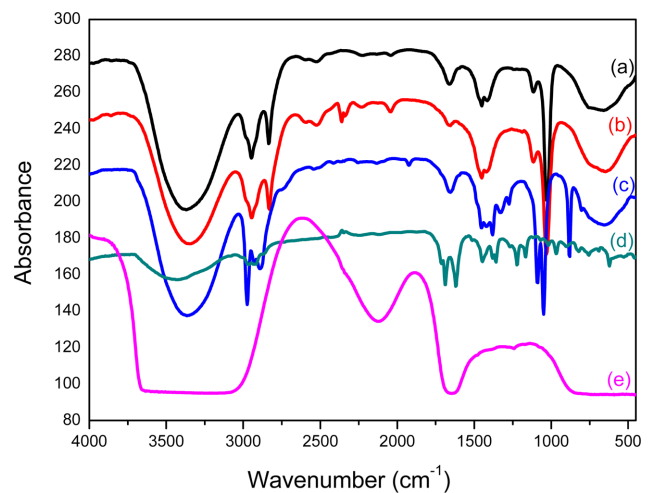
Solvent	Reaction Temperature (°C)	Reaction Pressure (bar)	Chemical	Mass percent of carbon (%)
Methanol	380	223	C	89.90
			O	10.10
Ethanol	380	177	C	81.05
			O	18.95
Acetone	380	125	C	85.67
			O	14.63
Water	380	219	C	85.79
			O	6.91
			Al	7.3

것을 외관상으로 확인하였으며, 280 °C, 147 bar의 메탄올(b)에서 반응한 샘플의 경우 낮은 반응 조건에 의해 흑연화가 일어나지 않아 페놀수지와 비슷하게 갈색을 띠고 있는 것을 확인 하였다.

페놀수지로부터 제조된 카본입자의 흑연화 정도를 확인하기 위한 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 페놀수지를 카본입자로 제조하기 위해 용매를 각각 100 g 넣고 380 °C에서 반응 하였으며, 반응 후 생성물의 원소분석 결과값은 mass %로 나타내었다. 초임계 반응에 의해 제조된 생성물은 대부분 탄소와 산소임을 확인하였으며, 메탄올을 이용한 반응에서 탄소의 함량이 가장 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

페놀수지로부터 제조된 카본입자의 각 파장에 대한 작용기를 확인 하기 위해 각각의 반응용매 (메탄올, 에탄올, 아세톤, 물)로부터 생성된 카본의 FT-IR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 비교를 위하여 반응전의 페놀수지도 함께 나타내었으며, 모든 시료는 2870~3020 cm^{-1} 에서 CH_3 , $=\text{CH}_2$, $=\text{CH}-$ bending이 나타났고, 1400~1440 cm^{-1} 에서 $-\text{CH}_2-\text{CO}$, $-\text{CH}_2-\text{N}$ bending이 동일하게 나타났으며, 사용한 모든 초임계 용매에 의해 흑연화가 진행된 것을 확인 할 수 있었다[16].

Fig. 4는 초임계 유체 반응을 통해 처리된 페놀수지의 흑연화에 따른 구조변화를 확인하기 위한 XRD 그래프이며, 비교를 위하여 반응전의 페놀수지와 함께 나타내었다. 초임계 반응전의 페놀수지와 280 °C 미만의 낮은 온도에서 메탄올로 처리한 페놀수지의 경우는

**Fig. 3. FT-IR patterns curves of phenol resin after treated with various supercritical solvents at 380 °C; (a) raw phenol resin, (b) methanol (c) ethanol (d) acetone, (e) water.**

모두 유사한 결정성을 보였으나, 350 °C 이상에서 초임계 용매로 처리한 페놀수지의 경우는 모두 분해되어 결정성이 없는 비정질 (Amorphous)의 카본입자가 만들어 짐을 확인하였다[17,18]. 일반적으로 기존의 고온 열분해 공정에 의해 흑연화된 탄소재료의 경우를

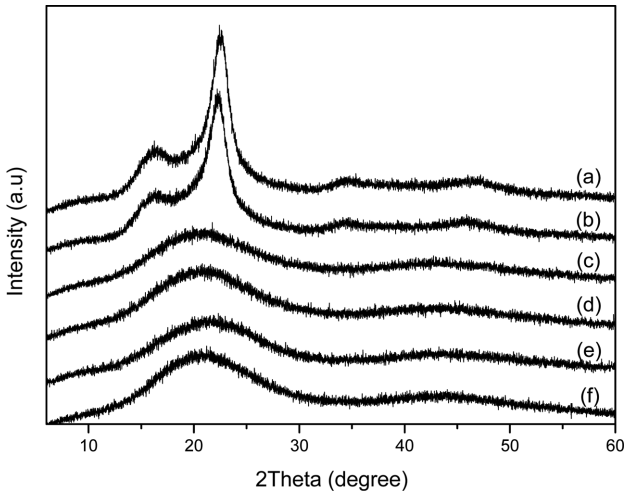


Fig. 4. WAXS patterns curves of phenol resin after treated with various supercritical solvents; (a) raw phenol resin (b) methanol, 280 °C (c) methanol, 380 °C (d) ethanol, 380 °C, (e) acetone, 380 °C (f) water, 380 °C.

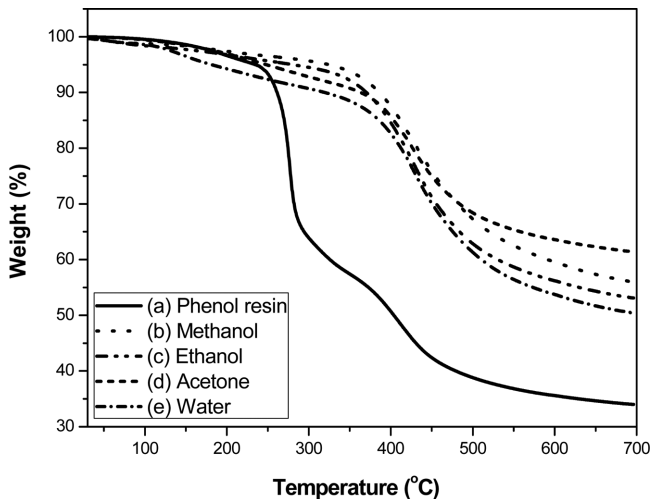


Fig. 5. TGA curves of phenol resin after treated with various supercritical solvents at 380 °C; (a) raw phenol resin, (b) methanol (c) ethanol (d) acetone, (e) water.

이흑연화탄소(soft carbon)라고 하며 이는 대부분 비정질 탄소이다. 그러나 열경화성수지를 고온에서 열분해하여 흑연화하면 결정질의 난흑연화탄소(hard carbon)가 생성된다. 본 연구에서는 초임계 반응을 통해 열경화성수지인 페페놀수지로부터 기존의 온도보다 훨씬 낮은 조건에서 비정질의 카본이 생성되는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 초임계 용매에 의한 반응 후 생성물의 TGA 그래프이다. 페페놀수지는 약 200 °C 이후부터 분해되기 시작하여 700 °C에서는 중량이 35 wt% 남았으며, 초임계 반응에 의해 생성된 카본입자는 700 °C에서 대부분 중량이 50 wt% 이상 남는 것으로 나타나 열적 안정성이 높고 흑연화 수율이 향상된 것을 확인 할 수 있었다. 예비 실험을 통해 초임계 반응온도가 높을수록 카본의 함량은 증가하는 것을 확인하였으며, 아세톤과 메탄올을 용매로 하여 생성된 카본의 경우 TGA 분석을 통해 700 °C에서 잔존 카본 중량비(%)가 높은 것을 확인하였다. 초임계 용매에 의해 페페놀수지로부터 회수된 카본들은 열적 안정성이 상당히 높아 수증기나 이산화탄소를 이용한 물리적

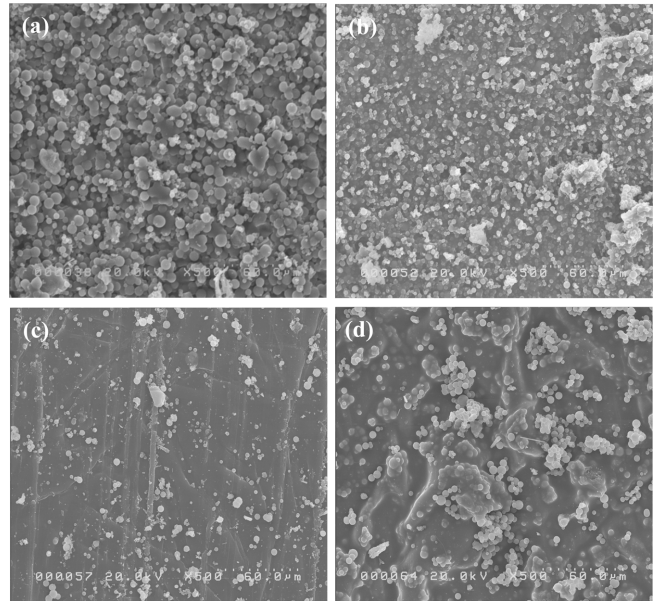


Fig. 6. SEM images of phenol resin after treated with various supercritical solvents; (a) methanol 380 °C, 223 bar (mean particle size 2.84 μm) (b) ethanol, 380 °C, 177 bar (mean particle size 2.12 μm) (c) acetone, 380 °C, 125 bar (mean particle size 1.95 μm) (d) water, 380 °C, 219 bar (mean particle size 2.47 μm).

활성화제와 화학적 활성화제로 사용 할 수 있다.

Fig. 6은 초임계 용매에 의한 반응 후 표면분석 결과를 SEM 이미지를 통하여 나타내었다. 초임계 에탄올을 이용할 경우 직경 2.12 μm와 초임계수를 이용할 경우 직경 2.47 μm 입자가 생성되었다. 또한 아세톤을 이용할 경우 직경 1.95 μm의 가장 작은 입자가 생성되었으며, 메탄올의 경우 직경 2.84 μm의 가장 큰 입자를 생성하였다. 이 결과로부터 초임계 용매반응에 의해 페페놀수지로부터 생성된 카본입자는 기존의 열분해공정을 통하여 생성된 카본입자(약 5~100 μm)에 비해 비교적 작은 크기의 카본이 생성되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 초임계 반응에 의해 생성된 카본입자들은 대부분 구형의 입자를 형성하였으며, 이러한 구형의 카본입자는 고밀도 탄소체의 원료, 탄소섬유 원료, 액체 크로마토그래피의 충전재, 흡착제 등에 이용 될 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 재활용 하기 어려운 페페놀수지를 재활용 하기 위하여 초임계 유체를 이용하여 카본입자로 제조하였다. 또한 기존의 카본입자 제조 공정보다 낮은 온도 조건에서 카본입자를 제조하기 위한 방법으로 다양한 초임계 용매에 의한 카본입자 생성에 대하여 제시하였다. 초임계 용매로 메탄올, 에탄올, 아세톤, 물을 이용하여 380 °C에서 카본입자를 생성할 수 있으며, 기존의 카본 제조공정인 고온열처리 공정에 비해 초임계 용매를 이용할 경우 작은 카본입자(1.95~2.84 μm)를 가지는 것을 확인하였다. 또한 대부분 구형형태의 비정질 카본입자가 생성되는 것을 알 수 있었다. 초임계 유체를 이용한 페페놀수지의 재활용 기술은 기존 재활용 기술의 문제점들을 해결하고 고온에서 생성된 카본입자를 저온에서 생성 가능하여 에너지를 절감할 수 있으며, 구형형태로 생성된 카본은 다양한 분야에 사용할 수 있다.

감 사

이 논문은 2013년도 교육과학기술부 일반연구자지원사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원해 준 교육과학기술부에 감사 드립니다.

References

1. Bakelite, L. H., *Ind. Eng. Chem.*, **5**(6), 506-511(1913).
2. Gould, D. F., Phenolic Resins., *New York* (1959).
3. Voss, D., "Plastics Recycling: New Bottles for Old," *Chem. Eng. Prog.*, **5**(10) 62-67(1989).
4. Sato, O. and Saito, N., "Decomposition of Plastics with Supercritical Fluids," *Nippon Enerugi Gakkaishi.*, **76**(9), 861-867(1997).
5. Campanelli, J. R., Kamal, M. R. and Cooper, D. G., "Kinetics of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Melts," *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**(11), 1731-1740(1994).
6. Yoshioka, T., Sato, T. and Okuwaki, A., "Hydrolysis of Waste PET by Sulfuric Acid at 150 °C for a Chemical Recycling," *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**(9), 1353-1355(1994).
7. Oku, A., Hu, L. C. and Yamada, E., "Alkali Decomposition of Poly(Ethylene-Terephthalate) with Sodium-Hydroxide in Non-aqueous Ethylene-Glycol - A Study on Recycling of Terephthalic Acid and Ethylene-Glycol," *Appl. Polym. Sci.*, **63**(5), 595-601(1997).
8. Lee, H. S., Jeong, H. J., Hong, S. M., Koo, C. M., Cho, H. K. and Lee, Y. W., "Recycling of Crosslinked Polypropylene and Crosslinked Polyethylene in Supercritical Methanol," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(1), 88-92(2012).
9. Song, J. H., Ahn, H. C., Kim, G. S., Kim S. B., Jung, J. S., Gong, S. H., Cho, Y. G. and Kim, S. D., "Pyrolysis Characteristics of CCL (Copper Clad Laminate) Based Paper/Phenolic Resin Composites," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**(9), 1013-1019(2007).
10. Chen, J. Y., Ou, C. F., Hu, Y. C. and Lin, C. C., "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Resin Under Pressure," *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**(6), 1501-1507(1991).
11. Adschiri, T., Sato, O., Machida, K., Sato, N. and Arai, K., "Recovery of Terephthalic Acid by Decomposition of PET in Supercritical Water," *Kagaku Kogaku Ronbunsh.*, **23**(4), 505-511(1997).
12. Tokunaga, K., Yoshida, N., Noda, N., Sogabe, T. and Kato, T., "High Heat Load Properties of Tungsten Coated Carbon Materials," *J. Nucl. Mater.*, **258**(1), 998-1004(1998).
13. Lee, S. M., Kim, J. H., Jeong, E. G. and Lee, Y. S., "The Preparation and Property of Carbon Foams from Carbon Black Embedded Pitch Using PU Template," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 268-273(2016).
14. Kousaalya, A. B., Kumar, R. and Packirisamy, S., "Characterization of Free Carbon in the as-thermolyzed Si-B-C-N Ceramic from a Polyorganoborosilazane Precursor," *J. Adv. Ceram.*, **2**(4), 325-332(2013).
15. Shakeel, A., Faizur, R., Ali, A. D., Fahad, A. M. and Abdullah, A., "Decomposition of Hydrocarbons to Hydrogen and Carbon," *Appl. Catal. A-Gen.*, **359**, 1-24(2009).
16. Sato, Y., Kodera, Y. and Kamo, T., "Effect of Solvents on the Liquid-Phase Cracking of Thermosetting Resins," *Energy Fuels.*, **13**(2), 364-368(1999).
17. Goto, M., "Chemical Recycling of Plastics Using Sub- and Supercritical Fluids," *J. Supercrit. Fluids.*, **47**(3) 500-507(2009).
18. Kim, D. J. and Kim, K. S., "Preparation of Nanoparticles by Gas Phase Processes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(6), 536-546(2007).