# 철도차량용 폐 복합소재에서의 탄소섬유 회수

# The Recovery of Carbon Fiber from Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites for Train Body

이석호* 이철규** 김용기** 김정석** 주창식*

**Lee, Suk-ho* Lee, Cheul-Kyu** Kim, Yong-Ki** Kim, Jung-seok*** Ju, Chang-Sik***

---

## ABSTRACT

Recently, the amount of thermosetting plastic wastes have increased with the production of reinforced plastic composites and causes serious environmental problems. The epoxy composites, one of the versatile thermosetting plastics with excellent properties, cannot be melted down and remolded as what is done in the thermoplastic industry. In this research, a series of experiments that recovers carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy composites for train body was performed. We experimentally examined various decomposition processes and compared their decomposition efficiencies and mechanical property of recovered carbon fibers. For the prevention of tangle of recovered carbon fibers, each composites specimen was fixed with a Teflon supporter and no mechanical mixing was applied. Decomposition products were analyzed by scanning electron microscope (SEM), gas chromatography mass spectrometer (GC-MS), and universal testing machine (UTM). Carbon fibers could be completely recovered from decomposition process using nitric acid aqueous solution, liquid-phase thermal cracking and pyrolysis. The tensile strength losses of the recovered carbon fibers were less than 4%.

**Keywords: Epoxy composite, Carbon fiber, Decomposition, Tensile strength.**

---

## 1. 서 론

고분자 물질을 적용하여 제조되는 복합재료에는 크게 PEEK와 같은 열가소성 수지(thermoplastic resin)를 적용한 것과 에폭시, 페놀 및 폴리에스터와 같은 열경화성 수지(thermoset resin)를 적용한 것이 있다. 가열하면 연화하여 가소성을 나타내고 냉각하면 경화되는 성질을 가진 열가소성 수지는 재활용이 용의하지만, 기계적 특성이 우수하지 못하여 그 용도가 제한적이다. 산업현장에 많이 적용되고 있는 열경화성 수지는 열가소성 수지에 비해 기계적 특성이 우수하고 재료의 가공성이 양호하여 여러 형태의 복합소재로 제조되어 널리 사용되고 있다. 높은 기계적 특성을 필요로 하지 않는 분야에 사용되는 유리섬유 강화 폴리에스터 복합재료에서 항공 우주 산업에 중요하게 사용되는 탄소섬유 보강 에폭시 복합재료에 이르기까지 유럽에서만 약 1 백만 톤의 복합재료가 매년 제조되고 있는 실정이다. 그러나 열경화성 수지의 경우 일단 고화되면 재가열하여도 연화되지 않는 특징이 있기 때문에, 열경화성 수지를 사용한 복합재료는 재활용이 매우 어려워 환경적인 부담을 피할 수 없는 실정이다.

기본적으로 가교 결합을 가진 열경화성 수지들은 용해되거나 용융되지 않기 때문에, 이들 수지들의 일반화된 재활용 방법은 현재까지 거의 없는 실정이다. 그러나 에폭시 수지는 강한 산과 알칼리에 다소 약하다는 점이 알려져 있기 때문에, 이를 이용한 복합소재의 재활용 연구는 몇 가지 방법으로 시도되고 있다.

---

*부경대학교 **한국철도기술연구원

열경화성 수지를 사용한 복합소재의 화학적 재활용 방법으로는 1) 산을 이용하는 방법, 2) 유기용매를 이용하는 방법, 3) 열분해 방법, 4) 초임계 유체를 이용하는 방법 등이 연구되고 있다.

산을 이용하는 복합소재 재활용 공정[1],[2],[3]은 복합소재를 구성하고 있는 에폭시 수지를 분해하는 공정에 대한 연구와 수지가 분해된 액상 생성물을 중화 등의 과정을 거쳐 재생수지를 제조하는 공정에 대한 연구가 동시에 진행되어 왔다. 산을 이용하는 epoxy 수지의 분해에는 주로 질산이 이용되고 있다. 고농도의 질산은 높은 온도에서 에폭시 수지를 효과적으로 분해하기 때문에, 질산 용액을 교반하지 않아도 에폭시 수지는 질산에 의해 비교적 쉽게 분해된다. 복합소재로부터 탄소섬유를 원형 그대로 회수하여야만 재활용이 용이하기 때문에, 탄소섬유 회수공정에서 기계적 교반을 하지 않는 것은 매우 중요하다. 그러나 수지가 분해되면서 발생하는 저 분자량의 기체에 의하여 밀도가 낮은 탄소섬유가 흐트러져서 원래의 형태를 잃게 되는 경우도 보고되고 있다. 산을 이용한 에폭시 수지의 분해에 사용되는 질산 수용액의 농도는 대개 4 ~ 8M 정도이고, 분해온도는 80℃ 전후가 적당한 것으로 알려지고 있다.

유기 용매를 이용하는 복합소재 재활용 공정[4],[5]에서는 tetralin, decalin 혹은 cyclohexanol 등의 유기용매와 촉매와 함께 사용하여 440℃ 정도의 고온 상태에서 가교 결합을 가진 열경화성 수지를 분해한다. 에폭시나 polycarbonate와 같은 축합형(condensation type)의 수지는 직접적인 열분해로는 단량체나 저분자량의 화합물로 분해되지 않는다. 이들 수지들은 물이나 알코올과 같은 저분자 물질들이 방출되는 축합중합을 통하여 제조되기 때문에, 안정된 저분자 물질로 분해하기 위해서는 물이나 알코올, 광유 같은 첨가제를 사용하는 것이 효과적인 것으로 알려져 있다. 유기용매를 이용하는 공정에서 분해에 필요한 고온을 유지하기 위해서는 분해 압력이 매우 높게 유지되어야 한다는 것이 단점으로 지적되고 있다.

질소나 공기 분위기에서 복합소재를 열분해 또는 소각처리 등의 열적 처리 방식으로 재활용하는 공정[6],[7],[8],[9]의 연구에도 관심이 급증하고 있다. 적절한 열적 처리 시스템은 플라스틱 폐기물 문제를 해결할 수 있을 뿐 아니라, 폐기물로부터 에너지나 연료를 얻을 수 있는 장점이 있기 때문이다. 그러나 열분해 공정은 많은 환경 유해 물질의 발생을 동반하기 때문에 앞으로 해결해야 할 과제가 많은 것으로 지적되고 있다.

초임계 유체를 이용하는 복합소재 재활용 공정[10],[11],[12]은 임계온도와 임계압력 이상에서 존재하는 초임계 유체를 이용하여 수지를 분해하는 공정이다. 초임계 공정은 매우 고압(대부분 2,000 psi 이상) 상태에서 진행되기 때문에, 장치의 제작에 많은 비용이 소요될 뿐 아니라 조작이 용이하지 않아 고부가 가치를 지닌 제품 공정에 주로 이용되고 있다. 근래에 와서 고압 장비가 많이 보급됨에 따라 고압 장비의 가격이 낮아지고 있기는 하지만, 여전히 폐기물의 재활용 공정에 적용하기는 현재로서는 다소 어려움이 있는 공정으로 판단된다. 그러나 초임계 공정을 이용하여 열경화성 수지를 함유하는 복합소재를 재활용 하려는 시도는 몇몇 보고되고 있다. Alcohol은 낮은 임계압력(대개 2.0 ~ 6.0MPa)과 높은 임계온도(200 ~ 300℃)로 인하여 고분자 물질의 분해에 많이 시용되고 있다.

탄소섬유 강화 에폭시 복합재료는 항공우주산업과 대체 산업 등 다양한 분야에서 계속해서 많이 이용될 것으로 예상되기 때문에, 이들의 재활용을 위한 연구는 환경적인 측면은 물론이고 경제적인 측면에서도 큰 의미가 있을 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 탄소섬유 강화 에폭시 복합소재를 철도산업에 확대 적용할 수 있도록 하기 위해서, 현재 적용되고 있는 탄소섬유 강화 복합소재에서 탄소섬유를 회수하여 재활용할 수 있는 친환경적이고 경제적인 공정 개발을 위한 기초 연구를 수행하였다. 질산을 이용한 분해법, 유기용매를 이용한 액상 열분해법, 기상 열분해법, 초임계 유체를 이용하는 분해법 등 대표적인 복합소재의 재활용 공정들을 사용하여 철도산업에 적용되는 탄소섬유 강화 복합소재로부터 탄소섬유를 회수하는 실험을 행하고, 각 회수 공정들의 특성과 회수되는 탄소섬유의 물성들을 비교 검토하였다.

## 2. 실　험

본 연구에서 재활용 대상 물질로 사용된 철도 차량용 탄소섬유 강화 에폭시 복합소재(이하 CFRP라 총칭)는 분자량이 430인 범용 에폭시 수지를 사용하여 제조된 것으로, 제조사 측으로부터 공급받아 사용하였다. 에폭시 수지의 경화제로는 분자량이 84인 아민계열의 경화제가 사용되었다. CFRP의 제조에는 약 43 wt%의 에폭시 수지와 57 wt%의 탄소섬유 및 유리섬유가 사용되었다.

이 CFRP 중의 에폭시 수지를 분해 제거하여 탄소섬유를 회수 재활용하기 위한 기초 연구로, 질산을 이용한 분해법, 유기용매를 이용한 액상 열분해법, 기상 열분해법 및 초임계 유체를 이용하는 분해법에 대한 확인 실험을 각각 수행하였다.

### 2-1 질산을 이용한 분해 실험

CFRP를 구성하고 있는 에폭시 수지를 고농도의 질산 수용액을 사용하여 고온에서 분해하여 탄소섬유를 회수하는 실험을 수행하였다. 분해반응은 멘틀 가열기와 응축기가 설치된 1L 분리형 4구 플라스크에서 진행되었다. 분리형 플라스크에 8 ~ 14M의 질산 수용액 500mL와 CFRP 시편 30g을 넣고, 80 ~ 100℃에서 수지를 분해하였다. 이 때 회수된 탄소섬유가 분해 과정에서 엉기는 것을 예방하기 위해서 CFRP 시편을 테플론 지지대를 사용하여 고정시켰으며, 기계적 교반은 가하지 않았다. 분해반응이 진행되는 동안 일정한 시간 간격으로 분해액의 시료를 채취하여 UV/VIS-Spectrophotometer를 사용하여 흡광도를 측정하는 방법으로 분해액의 조성 변화를 조사하였다. 분해반응이 완료되면 1~1.5 시간 정도 상온에서 냉각시키고 에탄올과 이온교환수를 사용하여 충분히 세척한 후 보관하였다.

### 2-2 유기용매를 이용한 액상 열분해 실험

유기용매를 이용한 액상 열분해 실험은 온도 조절장치가 부착된 고압 반응기(autoclave)를 이용하여 수행하였다. 고압 반응기에 테플론 지지대로 고정시킨 CFRP 시편(30g)을 넣은 후, 유기용매인 tetralin 500mL를 채운다. 고온 반응기의 온도조절 프로그램을 설정 한 후, 질소 가스를 충분히 흘려보낸다. 고압 반응기 내부가 완전히 질소 분위기가 되면 반응기의 온도를 올려 분해반응을 시작한다. 반응기 온도의 상승에 따른 압력의 변화에 유의하면서 5시간 동안 분해반응을 수행한다. 이 때 반응기의 내부 압력은 2 MPa, 온도는 400℃였다. 반응 종료되면 회수된 탄소섬유를 2~3 시간 정도 상온에서 냉각시킨 후 메탄올과 물을 사용하여 세척하였다.

DGMM(diethylene glycol monomethyl ether)를 이용하여 CFRP를 상압에서 분해하는 실험도 동시에 수행하였다. 분해 용매로 500mL의 DGMM을 사용하고, 촉매로 $K_3PO_4$ 53.07g(0.25mol)을 사용하여 상압 분위기 190℃에서 분해 반응을 수행하였다. 회수한 탄소섬유의 세척은 tetralin의 경우와 동일하게 수행하였다.

### 2-3 기상 열분해 실험

기상 열분해 실험은 질소 분위기와 공기 분위기 두 가지 조건에서 수행하였다.

질소 분위기에서의 열분해 실험은 분위기로를 사용하여 수행하였다. 본 연구에서 사용된 분위기로는 본체를 이루는 석영관, 원통형 가열장치, 분위기 가스 급-배출 장치 및 기타 부속 설비로 구성되어 있다. 분위기로의 석영관에 설치된 가스 유입구 한쪽을 열고, 준비된 CFRP 시편(20 mm x 50 mm)을 소성 pot(boat)에 넣은 다음 분위기로의 석영관 내부로 장착하였다. 시편의 장착이 완료되면 석영관의 가스 유입구를 닫고, 질소 가스를 충분히 흘려 관 내부의 산소를 완전히 제거시켰다. 분해는 500℃에서 4 시간 동안 진행되었고, 회수된 고상 시편은 동일한 방법으로 세척되고 보관되었다.

산소 분위기에서의 기상 열분해는 동일하게 준비된 CFRP 시편을 소성 pot에 넣은 다음, 전기로 속에서 분해를 수행하였다. 분해는 500℃에서 4 시간 동안 수행되었고, 회수된 탄소섬유는 상온에서 냉각시킨 후 별도의 세척과정 없이 보관하였다.

2-4 초임계 유체를 이용하는 분해 실험

초임계 유체를 이용하는 분해실험은 에탄올과 물을 사용하여 수행하였다. 본 연구에서 사용한 고압 반응기는 금속 seal로 연결된 400 mL stainless steel제 분리형 반응기로, 온도 조절용 band heater와 고압 상태에서도 사용할 수 있는 교반기가 장착되어 있다. 반응기에는 interface와 PC가 설치되어 있어 반응조 내부의 온도와 교반속도를 조절할 수 있게 설계되어 있다. 초임계 분해실험에서는 CFRP 시편 22.06g과 에탄올(혹은 물) 120 mℓ를 400 mℓ를 고압 반응기에 넣고, 질소 가스를 흘려 반응조 내부의 공기를 완전히 purge 시킨다. 완전히 질소 분위기가 되면 band heater를 가동하여 반응조 내부의 온도를 올렸다. 반응조 내부의 압력은 반응온도가 증가함에 따라 증가하여, 반응온도가 255℃가 되면 압력이 76 bar가 되어 초임계 상태에 도달하였다(에탄올의 임계온도는 240.8℃, 임계압력은 61.4bar). 이 초임계 상태에서 15분간 분해반응을 진행시키고, 분해반응이 완료되면 배출 valve를 열어 압력을 제거하였다. 회수된 탄소섬유는 동일한 방법으로 냉각 세척하였다.

## 3. 결과 및 고찰

3-1 질산을 이용한 분해

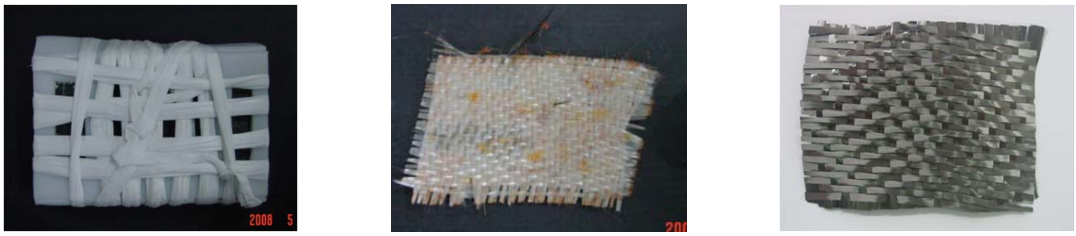
CFRP를 구성하고 있는 에폭시 수지가 고온에서 고 농도의 산에 의해 쉽게 분해된다는 사실에 근거하여 분해 실험을 수행하였다.

먼저 에폭시 수지가 고농도의 질산에 의해서 분해되는 과정을 관찰하기 위해서 beaker 실험을 수행하였다. 90℃에서 12M의 질산 수용액에 의해 CFRP 시편이 분해되는 과정을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1을 보면, 질산 수용액의 온도가 증가함에 따라 CFRP 시편의 표면이 먼저 붉은색으로 변화하고, 이어 수지의 분해 과정에서 발생되는 것으로 추정되는 기포에 의해서 탄소섬유가 엉키는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 과정으로 회수되는 탄소섬유는 원래의 직물 형태을 완전히 상실하여 재활용이 불가능한 상태가 된다.

Figure 1 : Decomposition procedure for CFRP in nitric acid aqueous solution.

회수되는 탄소섬유의 형태가 Figure 1에 나타난 것과 같이 엉키는 것을 예방하기 위해서, 테플론 지지대를 제작하여 CFRP 시편을 고정시켜 분해를 시도하였다. 지지대에 의해 고정된 CFRP 시편의 에폭시 수지는 질산 수용액의 농도가 8M 이상이고, 분해 온도가 90℃ 이상의 조건에서는 5 시간 이내에 완전하게 분해되었고, 탄소섬유는 완전한 형태로 회수 되었다. 질산을 이용하는 재활용 공정으로부터 회수된 고체 생성물은 탄소섬유와 유리섬유로 구성되어 있었다. 내부의 탄소섬유 층들을 유리섬유가 안쪽과 바깥쪽에서 감싸고 있는 형상이었다. 유리섬유는 탄소섬유와 에폭시 수지간의 약한 접착력을 보완하기 위해서 사용된 것으로 추정할 수 있다. 테플론 지지대를 사용하여 고정시킨 CFRP 시편과 회수된 탄소섬유 및 유리섬유의 사진을 Figure 2에 수록하였다.

회수된 탄소섬유의 표면 상태를 나타내고 있는 전자현미경 사진(Figure 3)을 보면, 회수된 탄소섬유의 표면은 분해되지 않은 수지 잔류물이 거의 없고 표면 손상도 없는 깨끗한 형상을 나타내고 있다. 따라서 Figure 3의 사진으로부터 CFRP 시편 중의 에폭시 수지는 질산에 의해 완전하게 분해되었다고 결론지을 수 있었다. 회수된 탄소섬유와 유리섬유를 세척 건조시킨 후 무게를 측정하여 투입한 시료의 무게와 비교한 결과 시료의 중량 감소율이 43.7%로 나타났다. 이 값은 CFRP에서 에폭시 수지가 차지하는 비율로 해석할 수 있다.



(a) (b) (c)

**Figure 2** : Photos of supported CFRP specimen and recycled fibers.
(a). composite specimen with teflon supporter
(b). recycled glass fiber sheet
(c). recycled carbon fiber sheet

(a) (b)

**Figure 3** : SEM photos of (a) virgin and (b) recycled carbon fiber.

CFRP 시편 중의 에폭시 수지가 분해되어 생성되는 물질들의 성분을 조사하기 위해서 분해 후의 액상 생성물을 GC/MS(gas chromatography mass spectrophotometer)를 사용하여 분석하여 그 결과를 Figure 4에 나타 내었다. 다양한 성분의 물질들이 검출되었으나, 2,4-dinitrophenol이 주로 생성되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 다른 연구자들의 결과와도 유사한 것이다. 이 외에 유기산 성분들이 검출되는 것은 분해 공정 과정에서 대기 중의 산소가 작용하여 생성물들을 산화시킨 결과인 것으로 해석된다.

CFRP의 제조에 사용된 탄소섬유와 질산에 의해 회수된 탄소섬유들의 인장강도를 만능재료시험기를 사용하여 측정한 결과, 두 탄소섬유들의 인자강도는 각각 335.24 kgf/mm$^2$와 325.49 kgf/mm$^2$ 인 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 질산을 사용하여 탄소섬유를 회수할 경우 인장강도의 감소율은 2.91%로 매우 양호한 것을 알 수 있었다. 특히 상해석장치가 부착된 광학현미경으로 측정한 초기 사용된 탄소섬유와 회수된 탄소섬유의 지름이 각각 7.38㎛와 7.57㎛인 것을 감안한다면 회수된 탄소섬유의 기계적 강도의 감소율은 매우 미미하다고 할 수 있다.

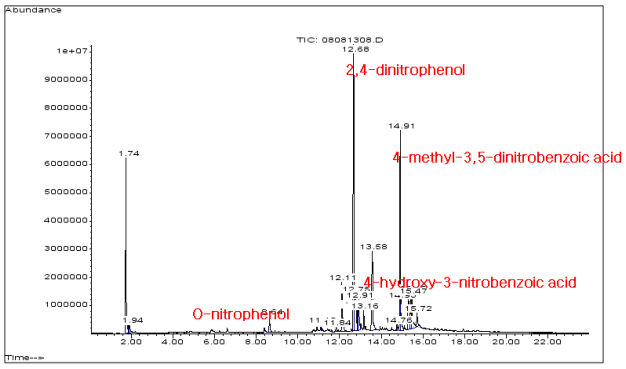



**Figure 4** : GC/MS spectrum of liquid product from decomposition of epoxy composite by nitric acid solution.

3-2 유기용매를 이용한 액상 열분해

Tetralin을 이용하는 CFRP 시편의 액상 열분해 실험은 350℃에서 5 시간 동안 수행되었고, 이때의 분해 반응조 압력은 약 2 MPa이었다. 분해 결과 CFRP 시편 중의 에폭시 수지는 거의 완전하게 분해되었고, 시편의 총 중량 감소율은 42.77%로 질산을 이용하는 공정의 총 중량 감소율(43.7%) 보다는 다소 적은 값을 보였다.

Tetralin을 사용하여 회수한 탄소섬유의 전자현미경 사진들을 Figure 5에 수록하였다. Figure 5를 보면, tetralin을 사용하여 회수한 탄소섬유는 산을 이용하여 회수한 탄소섬유에 비해서는 표면에 분해되지 않은 수지의 흔적이 다소 많은 것으로 나타나 있으나, 여전히 에폭시 수지의 분해가 잘 진행된 것을 보여주고 있다. 회수된 탄소섬유의 표면에는 균열 등의 표면 손상도 거의 나타나 있지 않은 것을 알 수 있다.

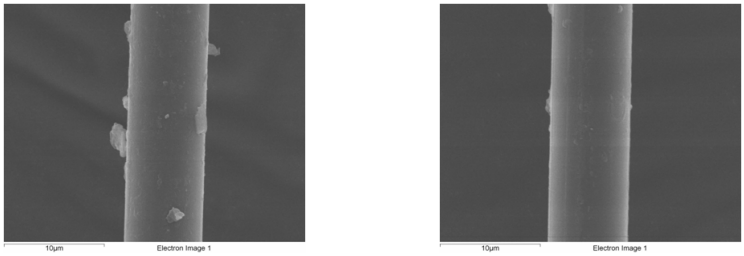


**Figure 5** : SEM photos of recycled carbon fibers from decomposition in organic solvent.

Tetralin을 사용하여 회수한 탄소섬유의 인장강도는 323.36 kgf/mm$^2$으로, 초기 사용된 탄소섬유의 인장강도 335.24 kgf/mm$^2$와 비교하여 큰 손실(인장강도 손실율 3.54%)이 없는 것을 알 수 있었다. Tetralin을 사용하여 CFRP를 액상 열분해하여 얻은 액상 생성물의 조성은 GC/MS를 사용하여 분석하였다. 액상 생성물의 GC/MS 분석결과를 나타내고 있는 Figure 6을 보면, 분해 생성물로 3-[(beta-benzylamino)ethyl] -indol, bicyclo(3,2,1)octa-2,6-diene-5-carbonitrile 등의 화합물과 phenol 계열의 물질들이 주로 생성되는 것으로 나타났다. 유기용매를 사용하여 에폭시 수지를 분해해서 얻은 분해 생성물이 산을 사용하여 분해해서 얻은 생성물과 조성이 크게 다른 것은 tetralin의 수소공여 기능이 분해과정에서 영향을 미쳤기 때문이 것으로 이해된다.

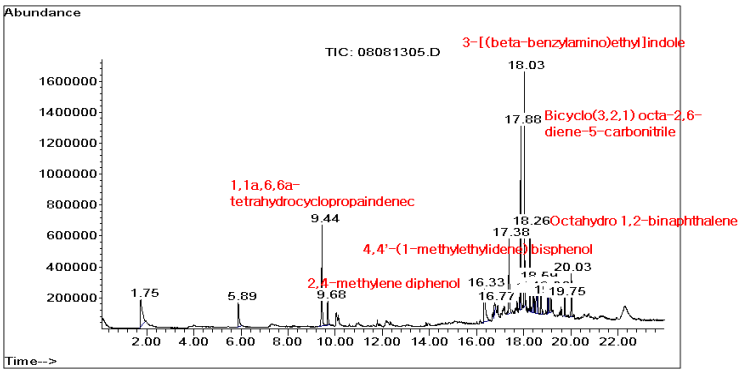



**Figure 6** : GC/MS spectrum of liquid product from decomposition of 에폭시 composite by organic solvent, tetralin.

Tetralin을 이용하는 액상 열분해 공정은 CFRP 중의 에폭시 수지를 효과적으로 분해하기는 하지만, 분해 압력(2 MPa)이 매우 높아 장치 제작에 큰 부담이 될 것으로 예상된다. 이러한 점을 감안하여 CFRP 시편을 DGMM을 용매로 사용하는 상압 액상 열분해 공정으로 분해하는 실험을 수행하였다.

액상 열분해 용매로 DGMM를 사용하고 $K_3PO_4$를 촉매로 사용하여 대기압 하에서 DGMM의 비점(193℃) 부근에서 실시한 CFRP의 분해실험에서는 분해 시간이 10 시간 이상 경과하여도 에폭시 수지의 분해는 거의 일어나지 않았다.

이러한 결과는 에폭시 등은 중합과정에서 물이나 알코올 등이 빠져나가는 축합중합과정을 거쳐 제조되기 때문에 수소를 공여할 수 있는 용매를 사용하여야만 분해가 가능하다고 보고[4]되고 있는데, DGMM은 일반적으로 고온상태를 유지하기 위해 사용되는 용매로 알려져 있을 뿐 분해과정에서 수소를 공급할 수 있는 기능이 없기 때문인 것으로 판단된다.

3-3 기상 열분해

분위기로를 사용하여 500℃의 질소 분위기에서 4 시간 동안 수행한 CFRP 시편의 기상 열분해 공정에서는 시편이 검게 탄화되는 현상이 관찰되었을 뿐 에폭시 수지는 완전히 분해되지 않았다. 이 공정에서는 총 중량 감소율이 25.5%였고, 탄소섬유는 회수할 수 없었다.

그러나 기상 열분해가 완료되고 석영관의 온도가 상온까지 낮아지면 석영관에 응축, 고형화된 분해 생성물들을 관측할 수 있었다. 이들 분해 생성물들을 methanol을 사용하여 용해, 회수하였다. 이러한 방법으로 회수된 분해 생성물들의 조성을 GC/MS 분석하여, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7을 보면, 분해 생성물들은 대부분 phenol 계열의 물질임을 알 수 있다. 이는 완전한 질소 분위기에서 에폭시 수지의 열분해가 진행되었기 때문에 분해 생성물의 산화가 최대한 억제되었기 때문인 것으로 해석할 수가 있다.

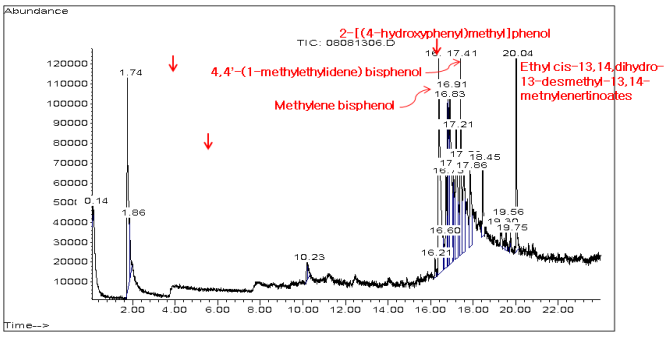



**Figure 7** : GC/MS spectrum of liquid product from pyrolysis of epoxy composite under nitrogen circumstance.

질소 분위기에서의 기상 열분해와 동일한 조건으로 행한 산소 분위기에서의 기상 열분해에서는 CFRP 시편 중의 에폭시 수지성분은 완전히 분해 제거되었고, 유리섬유와 탄소섬유만이 회수되었다. 분해가 완료된 후의 시편 총 중량 감소율은 41%였으며, 이 값은 다른 공정의 감소율과 유사한 것으로 해석할 수 있었다. 기상 열분해에 의해서 회수된 탄소섬유를 만능재료시험기를 사용하여 인장강도를 측정한 결과 인장강도는 320.67 kgf/mm$^2$로, 초기에 사용된 탄소섬유에 비하여 인장강도 감소율이 4.35%에 지나지 않는 것으로 나타났다.

3-4 초임계 유체를 이용하는 분해

초임계 에탄올이나 근임계 물을 사용하여 CFRP 시편을 분해하는 실험에서도 시편 중의 에폭시 수지가 일부 분해되는 현상이 관찰되었다. 초임계 에탄올을 사용한 경우와 근임계 물을 사용한 경우의 시편 총 중량 감소율은 각각 16.8%와 28.5%로 다른 공정에 비하여 미미한 결과를 나타내었다. 그러나 다른 공정에서와는 달리 초임계 분해가 진행되면 CFRP를 구성하고 있던 탄소섬유의 층들이 박리되고, 표면 층의 유리섬유가 크게 손상되어 색상이 검게 변하는 현상이 나타났다. 이러한 현상으로 미루어 보아 초임계 분해 과정에서 유리섬유는 물론 탄소섬유에도 손상을 주었을 것이라 추정된다. 실제 초임계 분해 공정에서 회수된 시편은 탄소섬유의 층들이 작은 힘에도 부스러져 유연성 및 기계적 강도가 크게 감소하였음을 알 수 있었다. 초임계 분해 공정에서 얻어진 고형 생성물의 형상은 Figure 8에 나타나 있다.

Figure 8 : Photos of carbon fiber composite decomposed in supercritical ethanol.

3-5 분해 공정별 특성

CFRP 중의 에폭시 수지를 분해하여 탄소섬유를 회수, 재활용하는 실험에서 얻은 결과를 Table 1에 용약, 정리하였다.

본 연구에서 실험적으로 조사한 회수 공정 중에서 질산을 이용한 분해 공정, tetralin을 이용하는 액상 열분해 공정, 공기 분위기에서의 기상 열분해 공정에서 탄소섬유를 거의 완전한 형태로 회수할 수 있었다. 회수되는 탄소섬유의 인장강도 감소율은 모든 공정이 4.5% 이하로 탄소섬유의 재활용에는 큰 문제가 되지 않을 것으로 사료된다.

탄소섬유의 회수가 가능한 공정 중 tetralin을 이용하는 액상 열분해 공정은 조작 압력이 매우 높아 장치 제작비용이 많이 소요되고 운전에도 부담이 될 것으로 예상된다. 공기 분위기에서의 기상 열분해는 일종의 소각공정으로 소각 시에 발생되는 환경유해물질의 발생 등에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

DGMM을 이용하는 상압 액상 열분해 공정은 촉매를 개선하거나 분해 시간을 증가시키면 탄소섬유의 회수가 가능할 것으로 기대된다. 초임계 유체 공정은 분해시간을 늘리면 탄소섬유 회수가 가능할 것으로 예상되지만, 현재로서는 장치 제작 등에 큰 부담이 있을 것으로 판단된다.

Table 1 : Summary of decomposition processes for CFRP recycling.

| | 분해제 | 분해온도 | 분해압력 | 분해시간 | 중량 감소율(%) | 인장강도 감소율(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 질산분해공정 | 질산 10M/L | 90℃ | 대기압 | 5시간 | 43.7 | 2.91% |
| 유기용매 (액상열분해) | Tetralin | 350℃ | 2MPa | 2시간 | 42.77 | 3.54% |
| | DGMM | 193℃ | 대기압 | 10시간 | 미미 | 탄소섬유 회수불가 |
| 기상 열분해 | 공기분위기 | 500℃ | 대기압 | 4시간 | 41% | 4.35% |
| | 질소분위기 | 500℃ | 대기압 | 4시간 | 25.5% | 탄소섬유 회수불가 |
| 초임계 공정 | Ethanol | 255℃ | 76bar | 15분 | 16.8% | 탄소섬유 회수불가 |
| | Water | 250℃ | 92bar | 15분 | 28.5% | 탄소섬유 회수불가 |

## 4. 결 론

본 연구에서는 철도 차량용 탄소섬유강화플라스틱을 분해하여 탄소섬유를 회수하는 효율적인 공정을 개발하기 위한 실험을 수행하였다. 산을 이용하는 방법, 유기용매를 이용하는 방법, 열분해 방법, 초임계 유체를 이용하는 방법 등 4가지 공정에 대한 실험적 조사를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 10M 이상의 질산 수용액을 사용하여 90℃ 이상의 온도에서 5시간 동안 분해하면 에폭시 수지가 완전하게 분해되어 초기 시편 중량의 43.7%가 감소하였다. 탄소섬유는 거의 완전한 형태로 회수되었으

며, 회수된 탄소섬유의 인장강도 감소율은 2.91%로 나타났다.

2) Tetralin을 사용하여 350℃, 2 MPa에서 2 시간 동안 CFRP를 액상 열분해하면 에폭시 수지는 완전하게 분해되었다. 이 공정에서 회수된 탄소섬유의 인장강도 감소율은 3.54%였다. 상압 조건에서 DGMM을 이용하여 190℃에서 수행한 액상 열분해에서는 10 시간 이상이 경과하여도 에폭시 수지는 거의 분해되지 않았다.

3) 500℃의 산소 분위기 하에서 CFRP를 4 시간 동안 열분해하면 에폭시 수지가 완전하게 분해되었고, 회수된 탄소섬유의 인장강도 감소율은 4.35%였다. 동일한 온도에서 같은 시간 동안 질소 분위기 하에서 열분해하면 수지는 일부만 분해되어 탄소섬유를 회수할 수 없었다. 초기 시편에 대한 중량 감소율은 25.5%였다.

4) 255℃, 76 bar의 초임계 에탄올을 이용하여 15분 동안 CFRP를 분해하면 에폭시 수지의 일부가 분해되어 16.8%의 중량 감소율을 나타내었다. 250℃, 92 bar에서 근임계 물을 이용하여 15분 동안 CFRP를 분해하면 28.5%의 중량 감소율을 얻을 수 있었다.

## 감 사

이 연구는 “복합소재의 철도차량 적용에 관한 연구”의 일부로 한국철도기술연구원의 연구비 지원을 받아 수행되었음에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. W. Dang, M. Kubouchi, S. Yamamoto, H. Sembokuya & K. Tsuda (2002), “An approach to chemical recycling of 에폭시 resin cured with amine using nitric acid”, Polymer. Vol.43.pp.2953-2958.
2. W. Dang, M. Kubouchi, H. Sembokuya & K. Tsuda (2005), "Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid", Polymer. Vol.46.pp.1905-1912.
3. Y. Liu, L. Meng, Y. Huang & J. Du (2004), "Recycling of carbon/epoxy composite", J. App. Polym. Sci.. Vol.95.pp.1912-1916.
4. Y. Sato, Y. Kondo, K. Tsujita & N. Kawai (2005), "Degradation behavior and recovery of bisphenol-A from epoxy resin and polycarbonate resin by liquid-phase chemical recycling", Polym. Degrad. & Stability. Vol.89.pp.317-326.
5. D. Braun, W. von Gentzkow & A.P. Tuidolf (2001), "Hydrogenolytic degradation of thermosets", Polym. Degrad. & Stability. Vol.74.pp.25-32.
6. K.S. Chen & R.Z. Yeh (1996), "Pyrolysis kinetics of epoxy resin in a nitrogen atmosphere", J. Hazadous Mater.. Vol.49.pp.105-113.
7. A. Torres, I de Marco, B.M. Caballerro, M.F. Laresgoiti, J.A. Legarreta, M.A. Cabrero, A. Gonzalez, M.J. CHomon & K. Gondra (2000), "Recycling by pyrolysis of thermoset composites : characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained", Fuel. Vol.79.pp.897-902.
8. A. Torres, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, M.A. Cabrero & M.J. Chomon (2000), "GC-MS

analysis of the liquid products obtained in the pyrolysis of fiber-glass polyester sheet moulding compound", J. Anal. & Appl. Pyrolysis, 58-59, 189-203.

9. Y. Liu, J.S. Xue, T. Zheng & J.R. Dahn (1996), "Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins", Carbon. Vol.34.(2), 193-200, .
10. R.P. Hernanz, J.G. Serna, C. Dodds, J. Hyde, M. Poliakoff, M.J. Cocero, S. Kingman, S. Pickering & E. Lester (2008), "Chemical recycling of carbon fiber composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions", J. Supercri. Fluids. Vol.46.pp.83-92.
11. C. Fromonteil, Ph. Bardelle & F. Cansell (2000), "Hydrolysis and oxidation of an epoxy resin in sub- and supercritical water", Ind. Eng. Chem. Res., Vol.39.pp.922-925.
12. Y.M. Gonzalez, S.T. Roux, P. De-Caro, L.H. Ochoa & Z. Mouloungui (2006), "The role of co-additive on epoxy resin pre-polymers solubilization in supercritial $CO_2$", J. Supercri. Fluids. Vol.38.pp.13-17.
13. 紫田勝司, 次期 自動車をめぐる 材料の動きと リサイクル 問題, 工業材料, 54(7), 50-53 (2006).