

종이/페놀수지가 주성분인 동박적층판(Copper Clad Laminate)의 열분해 특성

송재현 · 김승도[†] · 안현철* · 김경수** · 김상범** · 정재성*** · 공성호*** · 조영개****

한림대학교 환경생명공학과 열분해연구실 · *고등기술연구원 청정에너지팀
한국생산기술연구원 청정소재팀 · *한양대학교 화학공학과 · ****G·U(주)

(2007년 5월 31일 접수, 2007년 8월 28일 채택)

Pyrolysis Characteristics of CCL(Copper Clad Laminate) Based Paper/Phenolic Resin Composites

Jae-Hun Song · Seungdo Kim[†] · Hyun-Cheol Ahn* · Gyung-Soo Kim** · Sang-Bum Kim**
Jae-Sung Jung*** · Sung-Ho Gong*** · Young Gae Cho****

Department of Environment Sciences & Biotechnology, Hallym University · *Institute for advanced engineering clean energy team

**Korea institute of industrial technology Green Chemistry Team

Department of Chemical Engineering, Hanyang University · *Golden Universal Co., LTD.

ABSTRACT : Electronic wastes have increased tremendously. However, any reliable treatment methodologies have rarely been established. Electronic wastes have posed serious disposal problem due to their physico-chemical stability. This paper investigated the application possibility of pyrolysis for the purpose of recycling the p-CCL(phenol based Copper Clad Laminate). Thermogravimetric analysis(TGA) was used to investigate the thermal decomposition pattern of p-CCL. We elucidated the characteristics of pyrolysis by-products at operating temperatures of 280, 350 and 600°C. GC/MS and FT-IR were used to characterize the liquid by-products along with general characterization methods such as Ultimate Analysis, Proximate Analysis and Heating Value, whereas general characterization methods were only introduced for the solid by-products. At a heating rate of 5°C/min, TGA curves exhibited three decomposition stages: (1) low-temperature decomposition region(<280°C), (2) medium temperature region(280~350°C) and (3) high-temperature region(>350°C). The major compounds of liquid by-products at low- and medium-temperatures were accounted for by water and phenol, whereas branched phenols and furans were major compounds at high-temperatures. As the temperature increases, volatile quantities decreased but the fixed carbon increased. High heating values of solid by-products(7,400~7,600 kcal/kg) would suggest that the solid by-products could be applicable as fuel. In addition, high fixed carbon but low ash content of the solid by-products offered an implication that they are capable of being upgradable for adsorbent after applying appropriate activating process.

Key Words : Electronic Wastes, Phenol CCL, Chemical Recycling, Pyrolysis Characteristics

요약 : 본 논문의 목적은 최근 발생량이 급속히 증가하고 있으나, 적절한 처리방법이 없는 인쇄회로기판의 원자재인 페놀수지 동박적층판(Phenol Copper Clad Laminate, 이하 p-CCL)의 재활용을 위해 열분해 적용 가능성을 조사하는데 있다. 동역학 특성은 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, 이하 TGA)를 사용하였다. 또한 280, 350, 600°C의 온도에서 생성된 액체와 고체부산물에 대해서는 원소분석, 공업분석, 발열량 등의 일반적인 특성을 분석하였고, 액체부산물은 GC/MS, FT-IR를 이용하여 구성 성분을 분석하였다. TGA 결과에 의하면 p-CCL의 분해는 세 단계에 걸쳐 일어났다. 첫 번째는 280°C 이하의 저온 분해구간, 280~350°C의 중온분해구간, 350°C 이상의 고온 분해구간으로 구분할 수 있다. 저온, 중온에서의 액체부산물의 주요 성분은 수분과 페놀인 반면에 고온에서는 가지가 있는 페놀류와 퓨란류로 나타났다. 반응온도가 높아짐에 따라 휘발성분의 양은 감소하는 반면 고정탄소의 함량은 증가하였다. 고체부산물의 고위 발열량은 7,400~7,600 kcal/kg으로 연료로서의 활용 가능성이 있다고 여겨진다. 또한 고체부산물의 고정탄소 함량이 높고, 회분 성분 함량이 낮기 때문에 적절한 개질화 과정을 거친다면 흡착제로서도 활용 가능하다고 판단된다.

주제어 : 전자폐기물, 페놀 동박적층판, 화학적 재활용, 열분해특성

1. 서 론

페놀수지는 다양한 산업분야에서 폭넓게 사용되고 있는 열경화성수지 중 하나이다. 열경화성수지는 경량성, 절연성, 단

열성, 탁월한 내부식성 등의 탁월한 물성을 지니고 있을 뿐만 아니라 성형이 용이하고 첨가제를 이용하여 원하는 물성을 갖도록 변형이 가능하며 값이 저렴하여 산업전반의 기초 재료로 활용되고 있다.

최근 전기·전자산업이 발달하면서 인쇄회로기판의 사용량이 증가하고 있으며 인쇄회로기판의 기저재로 사용되는 동박적층판(Copper Clad Laminate, 이하 CCL)의 사용량도 증

[†] Corresponding author
E-mail: sdkim@hallym.ac.kr
Tel: 033-248-2153

Fax: 033-241-1536

가하고 있다. CCL은 인쇄회로기판의 원판으로 열경화성수지와 종이, 유리섬유 등의 보강제가 결합된 시트를 가열 가압하여 얻어진 적층판 단면 혹은 양면에 동박(copper foil)을 입혀 회로의 배선이 가능하도록 만들어진 적층기판이다. CCL은 에폭시 수지와 페놀수지가 주로 사용되고 있으며 원자재의 종류에 따라 에폭시를 사용하는 Glass Epoxy Laminate (GEL)판과 페놀수지를 사용하는 Paper Phenolic Laminate(PPL)판 등으로 나뉜다. 에폭시수지는 내열성과 강도, 견고성 등에서 페놀수지보다 우수하고, 비교적 최근에 적용되기 시작했다. 현재 페놀수지는 단면 CCL(회로가 한쪽 면에만 형성)과 실버스루홀기판 등에 사용되고 있고, 에폭시는 양면 CCL(회로가 위아래 모두 형성)에 사용되고 있다. 에폭시수지를 이용한 CCL제조는 경우 제조공정이 복잡하여 제조원가가 높고, 원료 자체도 에폭시가 페놀수지 보다 고가이어서 아직까지는 페놀수지가 CCL에 많이 사용되고 있다.¹⁾ 이러한 CCL은 인쇄회로기판을 제조하기 위해 사용되며, 회로도를 인쇄한 후 시트의 나머지 부분은 제거하게 되고, 이때 발생하는 scrap은 전체 수지의 약 20% 정도에 이르게 된다.²⁾ 이 scrap은 열경화성 수지로 이루어져 있다. 열경화성 수지는 용해되거나 용융되지도 않아 물질 재활용이 어려운 것으로 알려져 있다. 또한 일반적인 플라스틱과 마찬가지로 생물학적 안정화 공법인 매립으로는 처리가 불가능하고 무기물의 함량이 높아 발열량이 낮고 난연성으로 연소가 불가능하여 소각에도 적합하지 못한 물질로 인식되어지고 있다.

이러한 열경화성수지의 재활용을 위한 대안으로 열분해가 고려되어지고 있다. 열분해는 폐기물을 산소결핍상태에서 가열하여 그 내부의 유기물질을 물리 화학적으로 분해하여 연료나 화학물질로 재사용할 수 있는 액체, 고체, 가스로 전환시키는 기술이다. 열분해 연구는 도시고형폐기물, Biomass, 폐합성수지 등에 적용되어 지난 수십 년 동안 많은 연구자들에 의해서 연구 되어져 왔으며,³⁻⁸⁾ 독일, 일본, 미국 등에서 경제성을 가지는 장치개발을 위한 노력이 계속되어 왔다. 열경화성 수지의 열분해에 대한 연구⁹⁻¹¹⁾는 일부 진행되었으나 아직 초기단계에 불과하고 더욱이 인쇄회로기판의 제조공정이나 CCL제조공정 등에서 다량 발생하는 페놀수지 CCL(Phenol Copper Clad Laminate, 이하 p-CCL) scrap에 대한 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다.

본 연구의 목적은 p-CCL scrap의 반응온도에 따른 열분해 특성과 열분해 부산물의 기초특성을 조사하는데 있다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

이번 연구를 위해 사용된 시료는 D사의 p-CCL 제조 공정에서 발생하는 폐기물을 대상으로 하였다. Table 1에서 보는 것처럼 본 연구에서 사용한 p-CCL은 중량비로 볼 때 종이성분(paper) 42%, 열경화성수지인 phenolic resin 44%, 구리(copper)가 14%를 차지하고 있다. 그러나 경화제, 난연제의 종류와 함유 비율 등에 대한 정보는 제작사의 노하우로

Table 1. Physico-chemical characteristics of p-CCL used in this work

Component	wt(%)	Proximate analysis		Ultimate analysis	
Paper	42	MC ^a	1.2	C	60.1
Phenolic resin	44	VM ^b	54.6	H	6.9
Formaldehyde	< 0.01	FC ^c	27.2	O	29.5
Phenol	< 0.1	NC ^d	Cu 15.9	N	3.5
Copper	14		Ash 1.1	S	-

^a: Moisture content, ^b: Volatile matter, ^c: Fixed carbon,

^d: Non-combustible

성분과 함량이 공개되지 않은 상황이다. 공업분석결과에 의하면 수분함량은 무시할 정도로 낮고, 휘발성분이 50% 이상, 고정탄소는 25~30% 수준이고, 불연성분은 17% 정도로 다른 열경화성수지 보다는 불연성분 함량이 낮은 편이다. 불연성분 중 구리가 차지하는 비율은 93%로 대부분을 차지하고 있으며, 구리를 제외하면 수분함량은 1.4%, 휘발성분은 64.9%, 고정탄소는 32.3%, 회분은 1.3%이다. 원소분석결과에서 가연성분 중 탄소성분은 60%로 가장 높고, 그 다음은 산소성분이 30% 정도로 높은 편이며, 이는 p-CCL의 주성분이 종이와 페놀수지로 이루어졌기 때문으로 풀이된다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 열중량분석(Thermogravimetric Analysis: TGA)

p-CCL의 열적 거동을 확인하기 위해 열중량분석기(Perkin Elmer, Pyris Diamond TG/DTA)를 이용하여 1, 2, 5°C/min의 승온속도로 상온에서 900°C까지 승온 반응 시켰다. 이때 시료량은 약 7±0.5 mg이었으며, 운반기체로는 질소를 사용하였고, 부피 유량은 80 mL/min을 적용하였다.

2.2.2. 열분해 실험

이번 실험에서 사용한 열분해 실험 장치는 회분식 반응기로 개략도는 Fig. 1에서 보는 것과 같다. 열분해로의 주요 구성은 찻재, 제어부, 들째, 열분해 반응부, 셋째, 오일 응축부, 넷째, 가스포집부로 이루어져있다. 제어부는 컴퓨터에 의해 온도가 ±0.1°C 이내로 조절 가능하도록 설계되어 있다. 열분해로는 체적이 200 mL이고, 내부에 교반 시설이 설치되어 있어 반응물질의 균일성을 유지할 수 있게 설계되어 있고 질소 가스는 100 mL/min의 유량으로 반응기에 주입하였다. 한편 열분해 되어 생성된 가스와 오일은 2단계 응축 과정을 거치며 1단계 응축설비(4)는 70°C로 증유를 오일 수집 장치(5)에서 포집하고, 2단계 응축설비(6)는 circulator에 의해 0°C까지 냉각시켜 경유를 오일 수집 장치(7)에서 포집한다. 그리고 가스 포집장치(9)를 이용하여 가스부산물을 포집한다. 열분해 실험을 위한 시료투입량은 20 g, 승온률 5°C/min, 반응온도는 280°C, 350°C, 600°C이고 각 지점의 온도 구간에서 30분간 유지하며 고체, 액체, 기체 부산물 수율을 측정하였다.

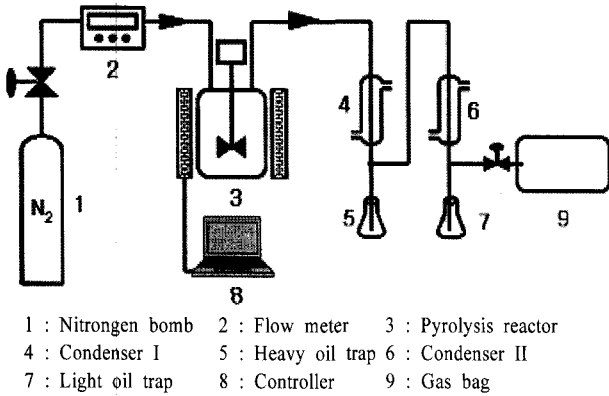


Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis batch reactor.

2.2.3. 액체부산물 분석

열분해를 통해 얻어진 액체부산물의 원소분석(FISON, EA1110 은 C, H, N, S 분석, EA1108는 O 분석)과 발열량(LECO, AC-350)을 측정하였다. 액체부산물중의 수분은 Karl Fischer Metrohm 787 Titrator를 사용하여 ASTM E 203법에 따라 분석하였다.¹²⁾ p-CCL의 열화학적 전환반응에 의한 결합의 절단 및 분해경향 확인 및 분해물질의 정성분석을 위해 FT-IR (BIO-RAD, EXCALIBER series), GC/MS(Micromass, Autospec. M363 series)를 사용하였다. 열분해 액체부산물을 99% 아세톤에 1/10로 희석하고 시료는 1 µL를 주입하였으며, GC-MS library로는 NIST와 WILY6을 이용하였다. GC/MS는 DB-5MS column(30 m × 0.32 mm × 0.25 µm)을 사용하였고, Injector의 온도는 280℃, 오븐온도는 5분간 50℃를 유지한 후 10℃/min으로 승온시켜 300℃에서 5분간 유지시키고 column flow는 1.5 mL/min으로 He를 사용하였다. MS는 scan range가 50~500(m/z)이었다. FT-IR은 400~4,000 cm⁻¹의 파장영역에서 분석하였다.

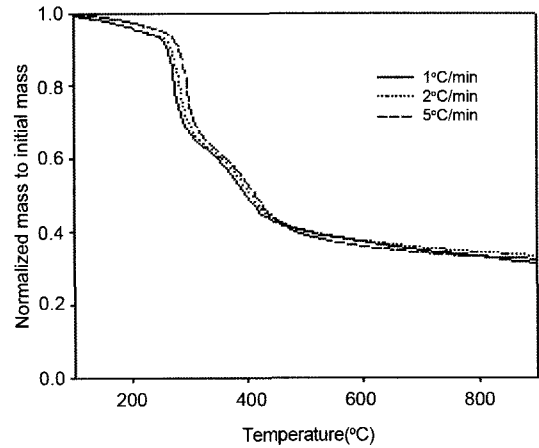
2.2.4. 고체부산물 분석

열분해를 통해 얻어진 고체부산물중 유기금속인 copper를 분리 회수 한 후 공업분석을 통해 고체부산물 내에 포함된 가연분(휘발분, 고정탄소), 회분, 수분의 함량을 결정하였다. 고체부산물의 원소분석과 발열량을 측정 하였고 고체부산물 표면의 특성을 분석하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(FESEM)을 사용하였다. 배율은 2000배에서 고체부산물을 분쇄 건조 후 시료로 사용하였다.

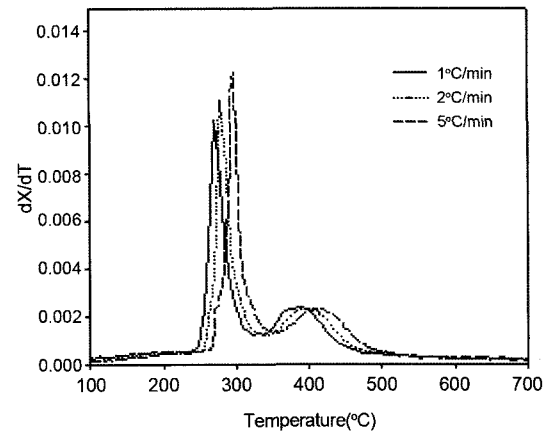
3. 결과 및 고찰

3.1. 열중량실험

Fig. 2는 승온속도가 1, 2, 5℃/min인 p-CCL의 TGA, DTG 결과를 나타내고 있으며, Fig. 2에서 보는 것처럼 p-CCL의 분해는 3단계로 진행됨을 알 수 있다. 1단계 반응은 280℃ 이전의 저온구간에서 발생되며 약 10% 정도의 질량감소가 일어난다. 이 구간에서는 수분과 미경화된 페놀이 분해된다고 판단된다.^{13,14)} 2단계 반응은 280~350℃에서 급격하게 일어



(a) TGA



(b) DTG

Fig. 2. TGA and DTG curves of thermal decomposition of p-CCL under nitrogen atmosphere at the heating rates of 1, 2 and 5℃/min.

나고 연속적으로 3단계 반응이 350~600℃에 걸쳐 일어난다. 열분해 후 잔류물질은 36% 정도로 나타났고 승온속도가 증가함에 따라 분해온도 구간이 증가하였으나 변화 정도는 크지 않았다.

3.2. 열분해 실험

Fig. 1의 회분식 열분해 반응기를 이용하여 280℃, 350℃, 600℃에서 열분해 실험을 통해 얻어진 고체, 액체, 가스부산물의 수율을 Table 2에 나타내었다. 280℃의 저온 구간에서는 고체, 액체, 가스부산물이 각각 64.2%, 23.2%, 12.6%인 반면에 600℃의 고온구간에서는 고체, 액체, 가스부산물이 각각 45.4%, 36.4%, 18.2%로 나타났다. Table 2에 나타나 있는 것과 같이 열분해 반응온도가 높아질수록 고체부산물의 수율은 감소하는 반면에 액체, 가스부산물은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 분해구간이 저온으로 갈수록 고체부산물의 수득율이 높은 이유는 열적으로 불안정한 중간생성물이 존재하기 때문으로 풀이되며, 저온반응에서 생성된 고체부산물일수록 휘발성분 함량이 높다는 것이 이를 뒷받침하고 있다. 반면에 온도가 증가하면서 액체, 가스부산물의 수율이 증

Table 2. Yields(wt%) of by-products from pyrolysis of p-CCL at the operating temperatures of 280, 350 and 600°C

Temperature (°C)	Statistics	Solid yield	Liquid yield	Gas yield	Sum
280	Average	64.2	23.2	12.6	100.0
	95% C.I.*(n=3)	±3.7	±3.5	±1.4	-
	RSD**(%)	2.3	6.1	4.4	-
350	Average	53.0	30.8	16.2	100.0
	95% C.I.*(n=3)	±2.5	±2.7	±0.7	-
	RSD**(%)	1.9	3.5	1.8	-
600	Average	45.4	36.4	18.2	100.0
	95% C.I.*(n=3)	±0.9	±6.1	±5.3	-
	RSD**(%)	0.8	6.8	11.7	-

*: Confidence Interval ** : Relative Standard Deviation

가하는 것도 동일한 맥락에서 설명할 수 있겠다. Fig. 2의 TGA결과와 비교했을 때 회분식 열분해 반응기를 통해 얻어진 실제 고체부산물의 수율과는 10% 정도의 차이를 보였다. 이는 열분해 장치에 투입된 시료의 양보다 TGA의 실험에 사용된 시료의 양이 훨씬 작았기 때문에 열전달이 효율적으로 이루어질 수 있어 동일한 온도와 승은 조건에서 분해가 활발히 이루어진 것으로 판단된다.

3.3. 액체부산물의 특성 분석

Fig. 3은 각 반응 온도구간에서 생성된 액체부산물의 FT-IR 결과이고, 각 파장에 해당되는 작용기는 Table 3에 정리하였다. 액체부산물의 FT-IR을 분석한 결과 1단계 반응이 일어나는 280°C의 액체부산물에서는 -OH기에 해당되는 파장 3,200~3,400 cm⁻¹이 관찰되었고, 이는 페놀 열경화성수지가 분해되면서 phenol류가 생성되었음을 암시하고 있다. 또한 C=O 작용기(파장 1,653 cm⁻¹)가 관찰되었으며, 이는 keton류의 출현을 뒷받침하고 있다. 반응온도 280~350°C인 2단계, 350~600°C인 3단계 반응에서는 FT-IR 결과의 큰 차이가 없음을 알 수 있으며, 이를 통해 두 반응온도 구간에서는 유사한 작용기를 갖고 있는 물질들이 출현한다고 여겨진다. 두 반응온도에서의 FT-IR 결과로부터 methyl group과 methylene group과 관련된 C-H결합이 확인 되었고(파장 2,800~3,000 cm⁻¹), phenol류나 alcohol류의 C-O결합(파장 1,242 cm⁻¹, 1,244 cm⁻¹)이 나타남을 알 수 있다. 두 결과를 종합적으로 살펴볼 때 가지 친 phenol류와 alcohol류의 출현이 예상된다.

각각의 반응 온도구간에서 생성된 액체부산물을 GC/MS를 통해 분석하였고, 그 결과는 Table 4에 정리되어 있다. 각 열분해 반응온도에서 발생된 액체부산물의 주요 성분은 벤젠고리 화합물인 phenol류이었으며, 이외에도 furan류와 ketone류를 확인 할 수 있었다. 저온에서는 순수한 phenol 성분이 대부분이지만 반응온도가 증가함에 따라 phenol성분에 methyl기나 ethyl기 등의 작용기가 붙은 phenol화합물이 발생함을 확인할 수 있었다.

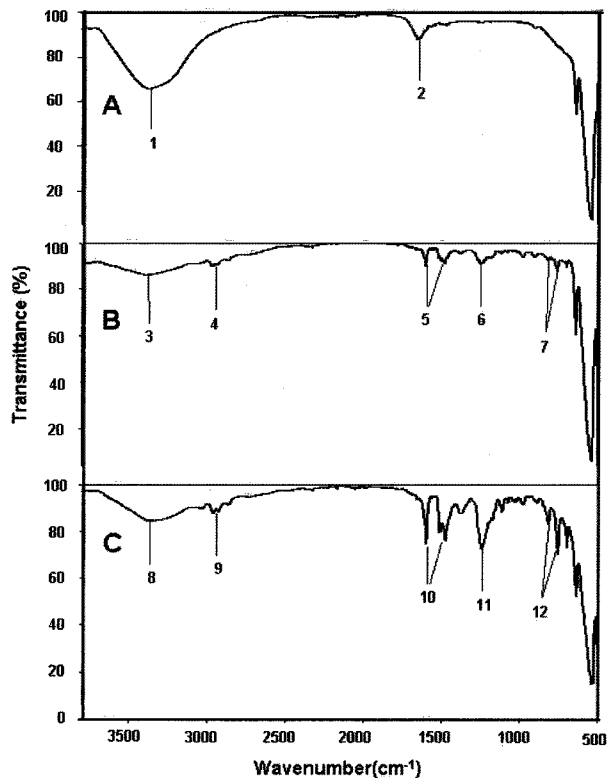


Fig. 3. FT-IR spectra of liquid by-products of p-CCL pyrolysis at the operating temperatures of 280°C(A), 350°C(B) and 600°C(C).

Table 3. Functional groups of liquid by-products of p-CCL pyrolysis

Number	Wave number(cm ⁻¹)	Functional group
1, 3, 8	3,400~3,200	O-H stretch
4, 9	3,000~2,840	C-H stretch
5, 10	1,600~1,450	C=C ring stretch
2	1,653	C=O of carbonyl structure
6, 11	1,242, 1,244	C-O stretch
7, 12	812, 754	Out-of plane C-H bend

Table 5는 각각의 온도구간에서 발생된 열분해 액체부산물의 수분분석, 원소분석, 발열량결과를 도시하고 있다. 280°C 이하구간, 280~350°C구간, 350~600°C구간에서 발생된 액체부산물 중 수분의 함유량은 90.6%, 56.2%, 30.0%로 나타났다. 이처럼 수분함량이 높은 이유는 첫째, p-CCL의 주요 성분인 종이류가 완속 열분해 되면서 카르복실산과 물이 생성되고, 둘째, p-CCL이 분해되면서 수용성물질인 phenol 등에 의한 것이 아닌가 여겨진다. 1단계 분해구간인 저온구간에서는 산소와 수소의 발생비율이 82%, 12%로 상당히 높으며 발열량은 45 kcal/kg으로 매우 낮게 나타났다. 높은 산소함량이 낮은 발열량의 한 원인이 될 수는 있으나, 이처럼 발열량이 낮은 이유는 액체부산물 중의 높은 수분함량 때문으로 풀이된다. 산소와 수소의 함량은 3단계 분해구간인 고온구간으로 갈수록 산소와 수소의 발생량이 18%,

Table 4. Chemical compositions of liquid by-products of p- CCL pyrolysis identified by GC-MS

No.	280℃	350℃	600℃
	Compounds	Compounds	Compounds
1	Phenol	Phenol	Phenol
2	4-Piperidinone	2-methyl phenol or 3-methyl phenol	2-methyl phenol
3		4-methyl phenol or p-cresol	4-methyl phenol or p-cresol
4		2-methyl Benzofuran	1-methoxy-4-methyl benzene or 1-methoxy-2-methyl benzene
5		3,5-dimethyl phenol	2,4-dimethyl phenol or 3,5-dimethyl phenol
6		2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidinone	2,3,6-trimethyl phenol
7		2-ethyl phenol or 3-ethyl phenol	3-(1-methylethyl)-phenol
8		2,4-dimethyl phenol	
9		2,4,6-trimethyl phenol	
10		2,3,6-trimethyl phenol	
11		2,3-dihydro-3,3,6-trimethyl 1H-Inden-1-one	
12		2,4-bisphenol or 2,6-bisphenol	
13		Hexadecanenitrile	
14		Heptadecanenitrile or Octadecanenitrile	

Table 5. Physico-chemical characteristics of liquid by-products of p-CCL pyrolysis

Item	Reaction Temperature(℃)		
	280	350	600
Ultimate Analysis(wt%)	-	-	-
C	5.9	40.6	72.8
H	11.6	9.6	7.8
O	81.5	48.5	18.1
N	1.0	1.4	1.4
S	-	-	-
Water Content(wt%)	90.6	56.2	30.0
High Heating Value(kcal/kg)	45	3,205	7,601

Table 6. Proximate analysis results of solid by-products of p-CCL pyrolysis

Reaction Temperature(℃)	Proximate analysis(PA)					
	Statistics	MC ^a (%)	VM ^b (%)	FC ^c (%)	Ash(%)	Sum(%)
280	Average	0.8	40.1	56.6	2.5	100.0
	95% C.I.(3)	0.1	0.4	0.5	0.8	-
	RSD(%)	3.1	0.4	0.4	12.6	-
350	Average	1.2	23.3	72.4	3.2	100.0
	95% C.I.(3)	0.0	0.6	0.9	0.7	-
	RSD(%)	0.9	1.1	0.5	9.5	-
600	Average	1.3	10.2	83.5	5.0	100.0
	95% C.I.(3)	0.1	0.6	0.6	1.0	-
	RSD(%)	3.1	2.4	0.3	8.1	-

^a: Moisture content, ^b: Volatile matter, ^c: Fixed carbon

8%로 급격히 감소하였고, 탄소의 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 그 이유는 고온 반응에서 액체부산물 중의 지탄소 alcohol 또는 H₂O가 증발 배출되기 때문으로 추측하고 있다. 높은 탄소함량으로 인해 발열량은 7,601 kcal/kg으로 매우 높게 나타났다. 고온에서 얻어진 액체부산물의 경우 바이오 연료로 사용되는 무수에탄올(7,540 kcal/kg)과 유사한 수준의 열량을 나타내 연료 및 연료 첨가제로 사용할 수 있다고 여겨진다. 하지만 액체부산물을 연료로 사용하기 위해서는 350℃ 이전의 저온에서 발생하는 다량의 수분 생성을 억제 또는 생성된 수분을 효과적으로 제거하기 위한 과정이 필요하다.

3.4. 고체부산물의 특성 분석

Table 6은 고체부산물의 공업분석 결과를 나타내고 있다. 휘발성분은 280, 350, 600℃에서 각각 40.1, 23.3, 10.2%를 나타냈으며 고정탄소의 함량은 280, 350, 600℃에서 각각 56.6, 72.4, 83.5%로 나타났다. 열분해 온도가 증가함에 따라 휘발성분은 감소하고 고정탄소의 함량은 증가하는 것을

확인 할 수 있었다. 고체부산물내의 불연성분 함량은 2.5~5.0%로 매우 낮게 나타났으며 고정탄소의 함량이 56.6~83.5%로 상당히 높아 수증기나 CO₂를 이용한 물리적 활성화나, 활성화제를 이용한 화학적 활성화를 통해 흡착제로 활용할 수 있다고 여겨진다.

Table 7은 열분해 고체부산물의 원소분석과 발열량의 결과를 도시하고 있다. 열분해 온도 280, 350, 600℃에서 가연성분 중의 탄소함량은 각각 77.2, 82.6, 90.3%로 나타났다. 온도가 증가함에 따라 고체부산물 내의 탄소함량은 증가하고 수소와 산소의 함량은 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 고체부산물의 고위발열량 측정결과는 7,400~7,600 kcal/kg으로 나타냈으며 Dulong식에 의해 산정한 발열량 결과와 유사하게 나타났다. 발열량 값이 상당히 높아 연료로 사용 가능하나, 질소함량이 높아 기준을 초과할 정도의 NO_x를 발생시킬 개연성이 있다. 따라서 연료로 활용하기 위해서는 질소 관리에 대한 고려가 필요하다.

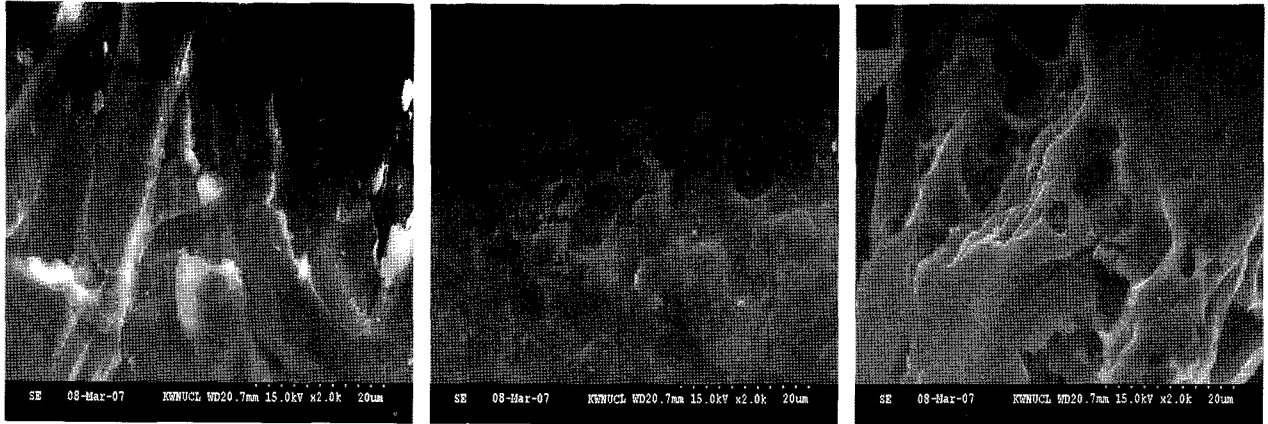


Fig. 4. SEM results of generated solid by-products($\times 2,000$).

Table 7. Ultimate analysis results and heating values of solid by-products

T ^a (°C)	Solid by-products								
	Statistics	Ultimate analysis					HHV ^b (kcal/kg)		
		C	H	O	N	S	Sum	HHV _M	HHV _c
	Average	77.2	5.4	12.7	4.8	-	100.0	7,424	
280	95% C.I.(3)	5.1	0.1	0.8	1.0	-	-	204.0	7,311
	RSD(%)	0.8	0.2	0.7	2.5	-	-	1.1	
	Average	82.6	4.2	9.0	4.2	-	100.0	7,589	
350	95% C.I.(3)	16.5	1.9	0.1	1.4	-	-	265.7	7,404
	RSD(%)	2.4	5.4	0.1	3.8	-	-	1.4	
	Average	90.3	1.9	3.7	4.1	-	100.0	7,613	
600	95% C.I.(3)	1.0	0.1	0.6	0.2	-	-	75.0	7,309
	RSD(%)	0.1	1.0	1.8	0.5	-	-	0.4	

^a: Temperature ^b: High heating value HHV_M: measured heating value HHV_c: calculated high heating value

Fig. 4는 각 반응온도에서 생산된 고체부산물의 SEM 측정결과이다. 280°C에서는 기공이 거의 형성되지 않았지만 온도가 증가 할수록 기공이 점차 확대되어 600°C의 고체부산물에서 가장 큰 기공이 형성 되었다. 이는 온도가 증가함에 따라 휘발성 유기물질이 방출량도 증가하면서 세공 형성이 보다 활발하게 이루어졌다고 판단된다.¹⁵⁾

4. 결론

p-CCL의 열분해는 3단계 반응으로 나타났다. 1단계 반응은 저온구간(<280°C)에서 발생되며, 이 구간에서 다량의 수분(90.6%)과 미경화된 폐놀의 분해가 일어나는 것이 확인되었다. 2단계반응(280~350°C)과 3단계반응(350~600°C)을 거치면서 액체 부산물내의 수분함량은 각각 56.2%, 30.0%로 감소되고, methyl기나 ethyl기 등의 작용기를 갖고 있는phenol 화합물이 발생한다고 여겨진다. 고온 반응 단계(600°C)의 액체부산물은 발열량이 7,601 kcal/kg으로 연료 및 연료 첨가제로 사용할 수 있으나, 350°C 이전에서 발생하는 다량의 수분 생성을 억제하기 위한 방법론 개발과 생성된 수분

을 효과적으로 제거하기 위한 공정 도입이 필요하다. 단계별로 생성된 고체부산물의 공업분석 결과 고정탄소의 함량은 56~84%로 나타났으며 회분의 함량은 5% 이하로 낮게 나타났다. 열분해 온도가 증가 할수록 탄소함량과 발열량은 증가하여 600°C에서 열분해한 고체부산물의 탄소함량은 ~90%, 고위발열량은 약 7,600 kcal/kg으로 나타났다. 고체부산물은 연료로서 사용 가능성이 있으나, 질소함량이 높아서 연소 시 NOx가 발생할 공산이 높기 때문에 연료로 사용하기 위해서는 질소 관리가 선행되어야 한다. 고체부산물의 고정탄소함량이 높고 회분의 함량이 낮기 때문에 활성화를 통한 개질화를 한다면 흡착제로 이용할 수 있다고 여겨지며, 고체부산물의 강도를 활성화 과정에서도 어떻게 유지할 수 있는지가 흡착제 개발의 관건이 되리라 판단된다.

사 사

본 연구는 산업자원부에서 주관하는 청정생산기술사업과 제인 “열분해/탄화 및 활성화 기술을 이용한 폐열경화성 수지로부터 고품위 탄소원 제조기술 개발”의 일환으로 진행되었으며 원활한 연구를 위해 지원해 주신 산업자원부 관계자분들께 감사드립니다.

참고문헌

1. 안현철, 김승도, 김영춘, 장은석, 이선정, 김경수, 김상범, 조영개, “경화된 폐놀이 주성분인 동박적층판(Copper Clad Laminate Scrap)폐기물의 열분해 특성에 대한 연구,” 한국폐기물학회지, **23**(8), 699~705(2006).
2. 박차철, 김종현, “PCB 폐기물 파우더 충전 열경화성수지 복합재료에 관한 연구,” 한국공업화학회지, **2**(1), 76~79(1998).
3. Wang, Y., Zhang, S., Zhang, T., Xie, H., Deng, N., and Chen, G., “Experimental studies on low-temperature pyrolysis of municipal household garbage-temperature influence on pyrolysis product distribution,” *Renew Energy*, **30**, 1133~1142(2005).

4. Sorum, L., Gronli, M.G., and Hustad, J.E., "Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes," *Fuel*, **80**, 1217~1227(2001).
5. 명소영, 엄유진, 동종인, 박영권, 강보성, 진종기, "목재로부터 분리된 바이오매스 주요성분의 열분해 특성," 한국공업화학회지, **15**(8), 896~900(2004).
6. Sensoz, S., Demiral, I., and Gercel, H.F., "Olive bagasse(*Olea europea* L.)pyrolysis," *Bioresour. Technol.*, **97**, 429~436(2006).
7. Uzun, B.B., Putun, A.E., and Putun, E., "Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions," *Bioresour. Technol.*, **97**, 569~576(2006).
8. Galvano, S., Casu, S., Casabianca, T., Calabrese, A., and Cornacchia, G., "Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: Preliminary experimental results," *Waste management*, **22**, 917~923(2002).
9. Reghunadhan Nair, C. P., Bindu, R. L., and Ninan, K. N., "Thermal characteristics of addition -cure phenolic resin," *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 251~257(2001).
10. Torres, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Legarreta, J. A., Cabrero, M. A., Gonzalez, A., Chomon, M. J., and Gondra, K., "Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained," *Fuel*, **79**, 897~902(2000).
11. Hall, W. William, P. T., "Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards," *Resour. Conserv. Recycl.*,(2006).
12. Oasmaa, A., Leppamaki, E., Koponen, P., Levander, J. and Tapola, E., "Physical Characterization of Biomass-based Pyrolysis Liquids-Application of Standard," *Fuel Oil Analyses*, **306**, VTT Publications, Vuoriniehentie(1997).
13. 김연철, 윤남균, 이형식, 예병환, 정발, "경화된 폐놀수지(SC-1008)의 열분해 반응에 관한 연구(I)," 한국복합재료학회지, **10**(1), 56~63(1997).
14. Kimberly A., Trick and Tony E., Saliba, "Mechanism of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite," *Carbon*, **33**(11), 1509~1515(1995).
15. 손동진, 김유석, 이송우, 김원호, 최연석, "RPF(Refused Plastics Fuel)를 이용한 활성탄의 제조 및 특성," 한국공업화학회지, **15**(7), 708~714(2004).