폐 젤리충진 통신케이블로부터 고순도 구리회수를 위한 대형화 방안 연구

조성수 · 이수영 · 서민혜 · 엄성현[†]

고등기술연구원 신소재공정센터

(2013년 12월 10일 접수, 2014년 1월 3일 심사, 2014년 2월 3일 채택)

A Study on the Scale-up of Highly Effective Copper Metal Recovery from Waste Jelly-filled Communication Cables

Sungsu Cho, Sooyoung Lee, Minhye Seo, and Sunghyun Uhm[†]

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin-si Gyeonggi-do 449-863, Korea
(Received December 10, 2013; Revised January 3, 2014; Accepted February 2, 2014)

폐 젤리충진 통신케이블로부터 고순도 구리회수를 위하여 실리콘계 및 톨루엔계 합성 열매유와 폐식용유를 사용하여 적용성을 평가하였다. 실리콘계 오일의 경우 모든 조건에서 분리효율이 낮은 반면, 톨루엔계 오일 및 폐식용유의 경우 처리온도 및 시간을 조절함에 따라 높은 분리효율을 얻을 수 있었다. 폐식용유를 사용하는 50 kg급 밀폐형 대용량 설비를 이용하여 300 °C에서 60 min 이상 처리할 경우 99.2% 이상의 고순도 구리화이어를 100% 회수할 수 있었다.

We examined and compared the feasibility of vegetable oils with synthetic thermal conductive oils to recover highly purified copper metal from waste jelly-filled communication cables. While polydimethylsiloxane shows relatively poor separation efficiency under entire operating conditions, dibenzyltoluene and waste vegetable oil show the high separation efficiency if the appropriate operating temperature and time were given. By running 50 kg-class equipment with waste vegetable oils, we obtained 100% copper metal recovery with 99.2% purity at 300 °C for 60 min.

Keywords: jelly-filled cables, copper recovery, recycling, scale-up, vegetable oil

1. 서 론

구리 기반 통신케이블은 케이블의 노화 및 광통신케이블로 교체에 따라 전세계적으로 발생량이 증가하고 있으며, 2008년 기준으로 국내에서만 연간 10,000톤 이상이 배출되었고, 이 중에서 젤리충진 케이블은 65%인 6,500톤 정도가 배출되는 것으로 추정된다. 폐 젤리충진 통신케이블에는 고순도 구리 성분이 약 70% 이상 포함되어 있기 때문에 회수가치가 높으며 대략적으로 재활용할 수 있는 구리의 양은 국내에서도 연간 약 4,550톤으로 추산된다. 젤리충진 통신케이블은 일반폐기물이 아닌 지정폐기물(폐기물관리법 시행령 제 3조, 폐유 5% 함유)로 분류되어 있으며, 재활용 처리해야 할 폐 젤리충진 통신케이블의 전체 물량이 약 50만톤 이상으로 추정되고 있기 때문에 향후 정확한 발생량 통계를 기반으로 광물자원 지역편중 및 자원의 무기화 등에 선제적으로 대응하며, 국가중장기발전 및 전략산업 육성 차원에서 재활용 기술을 필요로 한다.

젤리충진 케이블은 설치작업 중 훼손 또는 접속 부분에 물이나 기

타 이물질이 들어감으로써 발생하는 통화접촉 불량률 막기 위해 외피 내측을 알루미늄박막으로 싸고 있으며, 알루미늄박막의 내부에는 젤리형 물질이 구리 세선 사이사이에 투입되어 세선을 서로 엉켜 붙도록 하고 있는 구조로 이루어져 있다. 현재까지 주로 사용되는 폐전선 재활용 방법에는 열분리 혹은 열분해 등의 소각법[1,2], 와이어 절단 및 차평(chopping)에 의한 기계적 방법[3,4], 유기용매 등을 이용한 화학적 방법[5,6] 및 2종의 방법이 융합된 형태[7,8]가 있다. 소각법의 경우 소각으로 인한 유해가스 발생 및 피복제인 고분자 물질을 함유한 고형 폐기물의 처리방법으로 저온열분해나 소각공정에 대한 연구가 진행되고 있으나, 소각시 산화제를 적절히 공급하지 않고 부족한 공기 상태에서 태우는 상태가 됨으로 인해 다이옥신(dioxin)과 같은 유해가스와 맹독성 물질이 발생하는 문제가 있다. 기계적인 방법은 젤리성분이 접착제 역할을 하여 구리 와이어와 합성수지 피복제의 분리를 불가능하게 하며, 화학적인 방법은 사용하는 유기용매가 합성수지 물질을 효율적으로 분리하지만 주요 유기용매가 유해폐기물처리 대상으로, 2차 환경오염물질 처리문제를 부가적으로 해결하여야 한다.

본 연구에서는 폐 젤리충진 통신케이블로부터 고순도 구리회수를 위한 대형화 설비 개발을 위하여 종래의 합성 열매유 대비 식물성 열매유를 사용하여 적용성을 평가하였다. 더불어 저가로 수급이 가능한 폐식용유 등의 재활용 열매유의 사용 및 재순환, 그리고 밀폐 시스템을 효과적으로 적용함으로써 경제적, 환경적 이점을 극대화하고자 하였다.

[†] Corresponding Author: Institute for Advanced Engineering, Advanced Materials & Processing Center, Yongin-si Gyeonggi-do 449-863, Korea
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: laminat@hanmail.net

Figure 1. Experimental procedure of copper recovery from jelly-filled cables.

Figure 2. Photos of jelly-filled communication cables (a) (Inserts are cross-section of individual wires, ① and ②), FT-IR spectrum of copper wire's shell (b) and jelly components (c), respectively.

2. 실험

실리코네 오일(polydimethylsiloxane, GE Toshiba TSF451-1000-200K), 톨루엔계 오일(dibenzyltoluene, Matsumura BARREL THERM 400), 폐

Figure 3. Running time with respect to operating temperatures until 90% copper is recovered when using dibenzyltoluene (b), the amount of oil loss during the operations (b), respectively. Insert is liberated copper wires.

식물성 오일을 각각의 온도별로 승온시키고 시료를 투입하여 분리 실험을 실시하였다. Figure 1은 폐 젤리충진 통신케이블로 구리 금속을 회수하기 위한 분리 실험 공정을 나타낸 것이다.

분리 실험에 앞서 SEM (scanning electron microscope, HITACHI S-4300) & EDS (Energy Dispersive Spectrometer, HORIBA 6853-H), FT-IR (Fourier Transform Infra-red Spectrophotometer, JASCO FT-IR 4100)을 통해 통신케이블에 대한 성분분석을 실시하였다. 분석에 사용된 FT-IR의 분해모드는 ATR (attenuated total reflectance) mode, 분해능 4cm⁻¹, Scan 수 32이었다. Figure 2에 통신케이블 단면과 세선의 구조를 나타내었다. 케이블은 몇 가지 종류의 세선의 다발로 구성되며, 종류에 따라 구리의 구성비율이 달라지게 된다. 대략적으로 구리의 무게 비중은 80% 이상이였으며, 성분분석결과와 구리 와이어 외피는 polyethylene (PE), 외피를 둘러싸고 있는 젤리(혹은 접착제)는 poly-isobutylene으로 분석되었다.

단위처리 용량은 100 g 기준으로 오차범위 ± 5 g 미만으로 조정하였으며, 대용량 처리를 위해서는 통신케이블 약 5 kg을 사용하였다. 회수된 구리의 성분은 XRF (X-ray fluorescence spectroscopy, SHIMADZU XRF-1800)를 이용하여 정량 분석하였다.

Figure 4. Closed system for higher temperature and vegetable oils (a), and photos of copper wires liberated from the jelly-filled cables when treated with waste vegetable oils at 300 °C for 50 min (b) and 30 min (c), respectively.

Figure 5. Schematic diagram (a) and photo (b) of 50 kg-class closed system. Photo of 5 kg copper wires before/after treatment at 300 °C for 60 min (c).

3. 결과 및 고찰

먼저 극단적인 소수성 특징을 가지며, 대표적인 비휘발성 열매유인 실리콘계 오일을 사용하여 분리실험을 실시하였다. 교반속도는 60 rpm으로 고정하고, 온도와 유지시간을 변화시켜가며 분리되는 정도를 파악하였다. 최고 온도 250 °C까지 변화시키고 40 min 이상 유지시켰으나 실리콘계 오일의 경우 세션 표면에 붙어있는 젤리(접착제) 성분, 즉 poly-isobutylene을 효과적으로 분해하지 못하여 분리 효율이 50% 이하로 현저히 낮음을 확인하였다. 이는 열매유의 열전달 특성뿐만 아니라 분리하고자 하는 고분자 성분과의 화학적 반응이 중요한 인자로 작용함을 보여준다.

톨루엔계 오일을 사용하여 분리 실험한 결과를 Figure 3에 정리하였다. 실리콘계 오일에 비해 월등히 높은 분리효율을 보였으며, 250 °C 이상에서는 10 min 이하에서 99% 이상의 분리효율을 보였다. 이것은 실리콘계 오일에 비해 톨루엔계 오일의 경우 열전달 특성이 좋

으며, 점도가 낮기 때문에 세션 내부로의 침투가 용이하기 때문으로 사료된다. 또한 구리외피 성분인 PE의 경우 200~220 °C 부근에서 녹아 내리는 특성으로 200 °C 이상에서 급격한 효율증가 및 온도 유지시간 감소를 보인다[5]. 하지만, 톨루엔계 오일의 경우도 높은 끓는점에 비해 높은 휘발성으로 인해 처리공정상에 손실되는 오일의 양이 상당하다. Figure 3 (b)에 볼 수 있듯이 1 h 정도 처리했을 경우, 250 °C 이상에서 약 8% 정도의 오일 손실이 생김을 알 수 있다. 이에 따른 잠재적인 오일 손실과 대기오염의 문제를 야기할 수 있기 때문에 이와 같은 개방형 반응기는 사용할 수 없다. 또한 대용량 처리를 위해 승온 속도를 높이며, 적정압력을 인가함으로써 분리효율을 높일 수 있는 밀폐형 처리장치를 Figure 4와 같이 제작하였다.

Figure 4에서는 고가의 광물성 오일을 대신하여 저가의 폐 식물성 오일을 사용하여 공정처리비용을 절감하고자 하는 실험을 병행하였다. 이때 식물성 오일의 열전달 특성을 감안하여 처리온도는 300 °C 이상으로 조정하였다. 교반속도는 180 rpm으로 다소 높게 유지하였고, 밀폐형 반

응기의 사용함에 따라 1 bar 정도의 압력이 인가되었다. Figure 4 (b)에서 볼 수 있듯이 300 °C 이상에서 50 min 정도 유지하였을 경우 깨끗하게 분리됨을 확인할 수 있으며, 30 min 이상 유지할 경우(Figure 4 (c))에도 표면에 약간의 오일성분이 잔재하기는 하나 99% 이상의 고순도 구리가 되기 때문에 후처리 정제공정에 영향을 미치지 않을 정도로 판단된다.

Figure 5에서는 50 kg 이상의 젤리케이블 처리를 위한 대용량처리를 제작하였다. 열유체와 반응할 수 있는 반응 장치와, 반응 후 유가금속을 회수할 수 있는 회수장치, 열유체를 재투입할 수 있는 열유체 공급 순환장치가 일체화되어 설계되었다. Figure 5에서 볼 수 있듯이, 5 kg 이상의 시료를 60 min 처리하였을 경우에 육안으로도 깨끗한 99.2% 구리 와이어를 회수할 수 있음을 알 수 있다. 하지만, 이미 산화가 상당히 진행되어 있으며, 지용성 불순물이 포함된 폐 식물성 오일을 사용함에 따라 발생하는 악취문제를 해결하기 위해 향후 실증화 단계에서는 추가적인 환경설비를 고려하여야 한다. 또한 연속공정을 통한 대량생산 시스템 개발도 함께 병행되어야 경제성을 확보할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐 젤리충진 통신케이블로부터 고순도 구리회수를 위하여 50 kg급 대형화 설비를 제작 평가하였다. 실리콘계 및 톨루엔계 합성 열매유의 분리효율을 평가하고, 폐식용유를 사용에 따른 공정변수 및 설계인자를 고찰하였다. 밀폐형 대용량 설비에서 300 °C, 60 min으로 5 kg케이블을 처리하였을 경우 폐식용유를 사용하고도 99.2% 이상의 고순도 구리와이어를 100% 회수할 수 있었다. 본 실험을 바탕으로 피복재인 PE의 고형연료로의 재활용, 폐식용유의 재순환, 악취제거를 위한 경제적이고 효과적인 환경설비 추가방안을 고려한다면 보다 현실적인 실증화 단계로의 진입이 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션사업”으로 지원받은 과제임.

참 고 문 헌

1. Y. Jung, T. H. Im, and J. O. Jung, Recovery of copper from waste wire using pyrolysis, *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.*, **12**, 93-98 (1995).
2. S. K. Han and J. Y. Kim, Low temperature pyrolysis for the recovery of value-added resources from waste wire(II), *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 553-556 (2009).
3. Y. H. Lee, T. D. Park, and B. K. Kim, Recycling device for jelly filling cable and recycling method for the same, K.R. Patent 10-0943060 (2010).
4. M. C. P. B. de Araújo, A. P. Chaves, D. C. R. Espinosa and J. A. S. Tenório, Electronic scraps - Recovering of valuable materials from parallel wire cables, *Waste Manage.*, **28**, 2177-2182 (2008).
5. I. W. Sung and D. K. Min, A study on the recovery of copper from jelly cable, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **20**, 260-265 (2003).
6. D. K. Min and I. W. Sung, Evaluation of separation on the copper recovery from jelly filled type cable, *Korean J. Sanitation*, **18**, 20-26 (2003).
7. J. T. Kim, The cable insulation jelly of content washing and separation a way, K.R. Patent 10-0822639 (2008).
8. Y. J. Park and Y. C. Jang, Apparatus and method for separating jelly from jelly filled cables for communication, K.R. Patent 10-0980077 (2010).