

## 저온열분해조건에서 LDPE, PS, ABS의 열분해생성물 생성특성

\*차왕석<sup>1)</sup>, \*\*장현태<sup>2)</sup>

### Characteristics of low temperature pyrolysis of LDPE, PS, ABS plastics

Wang-Seog Cha<sup>1</sup>, Hyun-Tae Jang<sup>2\*</sup>

**Key words** : ABS, TG, microreactor, liquid product, pyrolysis

**Abstract** : 열중량반응기와 미분반응기를 이용하여 ABS의 열분해 및 생성물분포 특성을 연구하였으며 미분반응기를 이용한 실험의 열분해온도는 410 ~ 450°C이었다. 각 상의 열분해생성물의 수율은 무게측정을 통해 얻었으며 액상생성물의 탄소수분포는 GC-SIMDIS 방법을 통해 측정하였다. 열중량 분석실험에서는 측정할 수 없었던 다량의 고상잔류물의 생성을 회분식 미분반응기실험을 통해 확인할 수 있었다. 반응온도와 시간이 증가할수록 액상생성물의 수율과 평균분자량은 감소하였으나 액상생성물 중의 스티렌노머의 생성은 두드러지게 증가하였다. ABS 열분해 반응에서 말단절단의 속도계수인 활성화에너지 값은 54.1kcal/mole이었다.

### 1. 서론

플라스틱은 낮은 열 및 전기전도성을 가지고 있으며 가볍고 내구성이 뛰어난 다양한 물질로 쉽고 값싸게 제조할 수 있어 광범위하게 사용되고 있다. 이와 같은 사용상의 장점으로 인해 플라스틱 소비가 점차 증가하나 아직까지 마땅한 처리방법이 없어 상당량이 단순 소각이나 매립 처분되고 있으며, 단순소각처리의 경우 다이옥신 등의 2차 오염물 발생, 매립처분의 경우 높은 난분해성으로 인해 안정화 저해 등의 환경적인 문제를 야기시키고 있다.

유기물질과 에너지 함량이 높은 폐플라스틱의 에너지자원화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4]. 폐플라스틱을 재자원화하는 방법에는 물질재활용과 화학적재활용 방법이 있으며 물질재활용은 주로 순수하게 분리된 플라스틱이 주 대상이어서 적용에 한계가 있으나, 화학적 재활용방법에는 PMMA(polymethylmethacrylate), PS(polystyrene), PTFE(polytetrafluoroethylene), PTFE(polytetrafluoroethylene) 등을 열분해시켜 모노머 형태의 원료물질로의 회수[5,6], PE(polyethylene) 등을 분해하여 저분자 형태의 액체연료화[7,8], polyester와 polyamide를 강산 또는 강알칼리 조건에서 가수분해시켜 원료 물질로의 회수하는 방법[9] 등이 있으며 이 중에서 액체연료화 방법은 PE 등 올레핀계를 포함한 다양한 플라스틱에 거의 제한없이 폭넓게 적용될 수 있어 가장 활발하게 연구되고 있다. 올레핀을 포함한 다양한 종류의 플라스틱 열분해반응은 주쇄 및 측쇄가 불규칙하게 분해되며 다양한 종류와 크기를 갖는 라디칼이 생성되어 결합의 무작위 절단과 분해된 일부 생성물간의 재조합이 일어나는 라디칼 반응이며 이러한 라디칼 반응은 다양한 크기 및 분포를 갖는 생성물이

얻어진다[10,11]. 열분해반응의 속도론 연구에 주로 이용되고 있는 방법은 열중량변화곡선을 이용하는 방법[12]과 생성물의 분자량분포곡선을 이용하는 방법[13]을 들 수 있다. 무게변화를 통한 열분해특성을 비교적 간편하고 신속하게 처리할 수 있다는 장점으로 인해 열중량분석법이 가장 널리 이용되나 1)열중량반응기의 특성상 수 mg 정도의 시료만이 주입되어 분해과정 중의 반응메카니즘, 주생성물인 액상생성물의 조성 및 수율 등에 관한 자료를 제공하지 못하는 문제점이 있다. 미분반응기의 각 열분해 생성물의 분자량분포곡선을 이용하는 방법은 각 반응 조건에 대한 생성물의 분자량분포에 대한 자료와 분자량분포로부터 얻은 평균분자량, 0차 모멘트, 1차 모멘트에 대한 자료를 얻음으로써 저온열분해반응 및 생성물 생성특성 그리고 반응 속도를 해석할 수 있다[14]. 따라서 본 연구에는 LDPE, PS, ABS를 대상으로 회분식 미분반응기를 사용하여 열분해반응 중 생성되는 액상과 기상생성물의 수율, 조성 그리고 분자량분포를 포함한 열분해특성을 조사하였으며, 또한 각 반응조건별 기상생성물 수율과 액상생성물의 탄소수 분포결과를 연속분포속도식에 적용하여 열분해반응의 속도론적 연구도 수행하였다.

1) 군산대학교 토목환경공학부

E-mail : wscha@kunsan.ac.kr

Tel : (063)469-4765 Fax : (063)469-4764

2) 한서대학교 화학공학부

E-mail : htjang@hanseo.ac.kr

Tel : (041)660-1423 Fax : (041)660-1119

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

ABS의 열적특성곡선은 열중량분석기(Setaram사, TG 92)를 이용하여 얻었다. 4개의 미분반응기가 설치된 열분해실험장치를 이용하여 액상생성물을 비롯한 각 생성물의 수율과 조성을 얻었으며, 실험장치의 개략도는 <그림 1>과 같다.

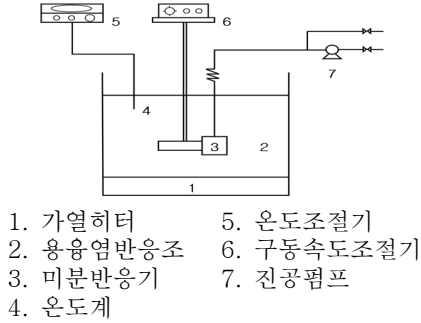


그림 1. 열분해 실험장치의 개략도

실험장치는 가열 및 냉각부, 열분해반응부, 시료 가스채취부, 전기제어부로 구성되어 있으며, 알칼리 금속계 용융염을 사용하여 미분반응기를 원하는 열분해온도까지 상승시켰으며 알칼리 금속계 용융염은 질산칼륨과 질산칼슘으로 구성되어 있으며 구성비는 무게비로 56 : 44이었다[15].

4개의 미분반응기는 동일한 크기이며 반응기의 체적은 직경 2.54cm, 길이 15.5cm, 용량 40ml이다. 액상생성물의 각 탄소수에서의 무게분포는 기체크로마토그래프를 사용한 ASTM D2887방법에 따라 모사증류하여 끓는점 분포를 측정한다. HP사에서 제공한 탄소수와 끓는점 간의 자료를 이용하여 얻었다. 기상생성물의 조성은 기체크로마토그래프(Varian, CP-3800, HP-1 Colum, FID)를 이용하여 분석하였다.

### 2.2 실험방법

10g 내외의 ABS플라스틱 시료를 4개의 미분반응기에 주입한 후 용융염 반응조의 온도가 적정 열분해온도에 도달하면 미분반응기를 용융염에 잠기게 한 후 반응물이 원활히 혼합될 수 있도록 전후방향으로 분당 60회전의 속도로 구동시켰다. 열분해반응 종료 후 각 생성물의 수율을 파악하기 위해 각 실험마다 실험 전후로 미분반응기의 무게를 측정하였다. 또한 반응기내 잔류물을 노르말헥산으로 추출하는 방법으로 액상생성물의 수율과 탄소수에 따른 무게분율을 측정하였으며 추출장치는 Millipore사의 압력여과장치이며 사용필터의 제원은 직경 12cm, 기공직경 0.45 $\mu$ m이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열중량분석법을 이용한 열분해특성 해석

<그림 2>는 2 $^{\circ}$ C/분의 속도로 승온되는 질소분

위의 열중량분석기에서 얻은 ABS플라스틱의 열적무게감량곡선을 PS와 LDPE플라스틱의 열적무게감량곡선과 비교한 그림이다.

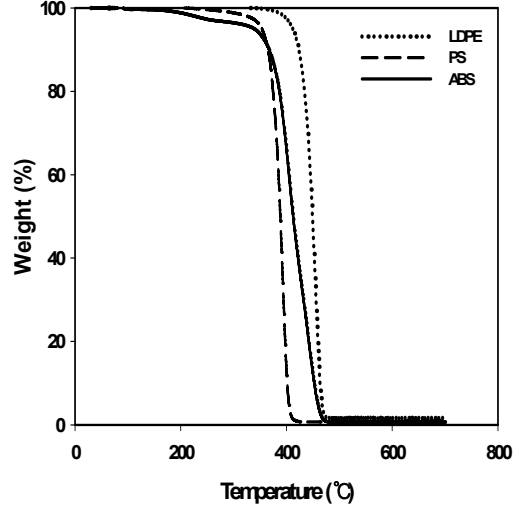


그림 2. LDPE, PS 그리고 ABS플라스틱의 열적무게감량곡선

그림에서 PS플라스틱의 경우 350 $^{\circ}$ C부터 해중합반응의 시작으로 급격한 무게감량이 일어나고 약 410 $^{\circ}$ C에서 열분해가 종료되는 형태, LDPE플라스틱의 경우 410 $^{\circ}$ C에서 활발한 불규칙 절단이 일어나 470 $^{\circ}$ C에서 분해반응이 종료되는 형태, 즉 단지 약 60 $^{\circ}$ C의 온도차를 제외하고 유사한 형태의 무게감량곡선을 보이고 있다.

이에 반해 ABS플라스틱의 경우 약 350 $^{\circ}$ C부터 열분해반응에 의해 심한 무게감량 현상이 발생하여 465 $^{\circ}$ C에서 열분해가 종료되어 초기 주입고분자가 소멸되는 형태의 무게감량곡선을 보이고 있다.

## 4. 결론

1. 열중량분석기의 열적무게감량곡선을 통해서 얻은 수 없었던 반응조건에 따른 고상잔류물 수율변화에 대한 결과를 미분반응기를 이용한 실험에서는 얻을 수 있었으며 이로부터 실제적인 공정설계 및 공정조건 확립을 위해서는 미분반응기를 사용한 열분해특성실험이 필요함을 확인할 수 있었다.

2. ABS의 미분반응기를 이용한 열분해실험에서 반응온도와 시간이 증가할수록 고상잔류물과 기상생성물의 수율은 증가하였으나 액상생성물의 수율은 감소하였다.

3. ABS의 열분해반응은 무작위절단반응과 해중합반응이 동시에 일어나며, 반응온도와 시간이 증가할수록 저분자 물질의 생성이 보다 더 증가함을 알 수 있었다.

4. Arrhenius plot으로부터 얻은 ABS 열분해반응의 활성화에너지는 54.1kcal/mole이었다.

### 참고 문헌

- [1] 김동찬·우제경·노남선, “폐플라스틱의 열분해/축매분해에 의한 생성오일의 품질평가”, 한국폐기물학회지, 제22권, 제18호, pp. 765-773, 2005.
- [2] 김기전·여정선·윤지영·김준호, “테레프탈레이트계 폴리에스터의 열분해 거동에 관한 연구”, 한국섬유공학회지, 제42권, 제14호, pp. 228-234, 2005.
- [3] 오세천·정명옥·김희택, “ZnO를 첨가한 PVC와 PS 혼합물의 열분해 특성에 관한 연구”, 공업화학, 제16권, 제14호, pp. 513-518, 2005.
- [4] M. Brebu, T. Bhaskar, K. Murai, A. Muto, Y. Sakata and M. A. Uddin, "The effect of PVC and/or PET on thermal degradation of polymer mixtures containing brominated ABS", Fuel, 83, pp2021-2028, 2004.
- [5] 이봉희·유홍정·김대수, “열분해에 의한 내충격 폴리스티렌 해중합 생성물의 분포 특성”, 고분자, 제29권, 제1호 pp. 64-68, 2005.
- [6] Y. Liu, J. Qian and J. Wang, "Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction", Fuel Processing Technol., 63, pp. 45-54, 2000.
- [7] 김영민·김승도·박영권·김지만·전종기, “Si-MCM-41과 SI-MCM-48상에서의 HDPE의 축매열분해”, 한국폐기물학회지, 제22권, 제6호, pp. 556-562, 2005.
- [8] A. E. S. Green and S. M. Sadrameli, "Analytical representations of experimental polyethylene pyrolysis yields", J. Anal. Appl. Pyrolysis, 72, pp329-335, 2004.
- [9] 정종모·양수경, “폴리이미드의 구조분석 : 가수분해 및 반응형 열분해법 응용”, 고분자과학과 기술, 제16권, 제1호, pp. 93-100, 2005.
- [10] Y. Kodera and B. J. McCoy, "Distribution kinetics of plastics decomposition", J. Jpn. Petro. Inst, 46, pp. 155-165, 2003.
- [11] M. Brebu, T. Bhaskar, K. Murai, A. Muto, Y. Sakata, and M. A. Uddin, "Removal of nitrogen, bromine, and chlorine from PP/PE/PS/PVC/ABr-Br pyrolysis liquid products using Fe- and Ca-based catalysts", Polymer Degradation and Stability, 87, pp225-230, 2005.
- [12] 장은석·김승도·신대현·이경환, “미분열중량곡선의 극점 특성치를 이용한 HDPE 열분해 동력학 변수결정에 관한 연구” 화학공학, 제42권, 제3호, pp. 280-287, 2004.
- [13] M. Wang, J. M. Smith and B. J. McCoy, "Continuous kinetics for thermal degradation of polymer in solution," AIChE J., 41, pp. 1521-1533, 1995.
- [14] A. S. Naime, W. S. Cha, J. M. Smith and B. J. McCoy, "Polyethylene pyrolysis: theory and experiments for Molecular-Weight-Distribution kinetics", Ind. Eng. Chem. Res., 37, pp. 2582-2591, 1998.
- [15] 김상훈, 장현대, 차왕석, “회분식 미분반응기를 이용한 PE계 플라스틱의 열분해특성 연구”, 한국산학기술학회논문지, 제8권, 제3호, PP632-638, 2007.