

## 페스티렌계수지와 제지슬러지 Blend의 열분해에 관한 연구

설수덕 · 김남석 · 왕석주 · 나상도  
동아대학교 화학공학과

### Kinetics of Thermal Degradation of Waste styrene compound and Paper Sludge Blend

Soo-Duk Seul, Nam-Seok Kim, Seok-Ju Wang, and Sang-Do Na  
Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan, Korea

#### ABSTRACT

The thermal decomposition of the paper sludge with poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) was using a thermal analysis techniques in the stream of nitrogen gas of 30ml/min at various heating rates from 4 to 20°C/min.

The mathematical, derivative and integral method were used to obtain values of activation energy of decomposition reaction.

1. The values of activation energy evaluated by derivative and Intergral method were consistent with each other very well.
2. The maximum value of heat of decomposition evaluated by DSC method was 10.120cal/g at weight ratio of paper sludge/ABS=20/80.
3. The thermogravimetric trace curve agreed with the theoretical equation.

#### I. 서론

국토가 좁고 자원이 빈약한 우리나라는 최근의 급속한 경제성장으로 산업장, 공업단지 및 도시에서 다량의 폐기물이 배출되고 있으며 그 배출되는 폐기물의 구성 성분도 다양하다.<sup>1~3)</sup>

이 중 플라스틱은 J. W. Hyatt가 1865년에 발명한 celluloid, L. H. Baekeland가 1907년에 만든

phenol수지에 의하여 여러 종류의 플라스틱이 발명되어 오늘날의 산업과 국민생활에 있어서 빼 놓을 수 없는 주요 소재로서의 역할을 차지하고 있다.<sup>1, 4, 5)</sup>

특히 석유화학의 눈부신 발전에 의하여 개발된 여러 종류의 플라스틱은 이들이 지닌 내식성, 내부패성, 내변질성, 내후성, 내산성, 내열성 등의 뛰어난 특성 때문에 대량소비되고 있으나, 대부분의 플라스틱 폐기물은 매립할 경우 부패되지 않기 때문에 폐기물의 처리,

처분을 곤란하게 하는 등 심각한 환경오염 문제를 제기시키고 있다.

그러나 우리나라와 같이 자원을 대부분 외국에 의존하고 있는 국가에서는 플라스틱 폐기물의 처리에 있어서 가능한 재자원화하는 방향으로 연구 개발되어야 할 것이며 자원의 절약뿐만 아니라 폐기물에 의한 환경에의 악 영향을 최소로 하기 위해서도 매우 중요하고 긴급한 실정이다.

따라서 공해 문제를 유발하지 않는 처리기술 개발의 필요성과 아울러 세계적인 에너지 위기와 자원난에 봉착한 현실에 비추어 새로운 자원으로 개발하고자 하는 연구가 많이 진행되어 오고 있다.<sup>6~12)</sup>

플라스틱 폐기물은 다른 폐기물보다도 재자원화의 기능과 재이용가치가 높다고 사려되기 때문에 일상생활에서 가장 많이 접하고 있는 플라스틱 폐기물들의 시료를 취하여 적외선 분석,<sup>13~15)</sup> 열중량 분석,<sup>16)</sup> 물성실험<sup>17,18)</sup> 등의 연구로 대개 400-500°C에서 열분해됨을 확인하였다.

현재 국내 제지공장에서 배출되는 제지슬릿지는 연간 60만톤 이상이며, 그 성분은 주로 섬유질이고 건조시 발열량이 높아 에너지로서의 잠재가치가 매우 높다. 최근에 와서 폐기물의 효율적인 이용이라는 가치에서 슬릿지의 재이용에 대한 연구가 활발히 진행중이다. Hiraoka<sup>19)</sup>는 슬릿지에 포함되어 있는 가연성 물질의 소각처리에 대해 연구하였으며, Masaharu와 Kenzo<sup>20)</sup> 등은 슬릿지의 연료적 가치를 높이는 방법으로 미분탄을 첨가하여 탈수한 후 건조해서 사용할 경우 슬릿지에 대한 미분탄의 첨가율은 200% 정도가 가장 적당하다고 보고하였다.

열중량법에 의한 열분석방법은 시료의 질량변화율은 온도의 함수로서 기록한 것이다. 열중량법에는 등온열중량법과 동적열중량법이 있으며, 전자는 일정한 온도에서 시료무게가 온도의 함수로서, 후자는 일정한 가열속도로 시료를 가열할 때의 시료의 무게가 시간의 함수로서 기록된다. 특수한 경우를 제외하고는 대부분의 열중량법은 동적열중량법이다.

열중량법은 고도의 정밀성으로 짧은 시간에 간편하게 시료가 분석되므로<sup>21,22)</sup> 고분자물질의 열분해에 있어서 열중량법은 필수적으로 인정되고 있다. 즉, 열중량법으로 얻은 곡선의 모양에 따라 반응기구 특성치인 분해반응상수, 활성화에너지, 반응차수 및 빈도계수를 결정할 수 있고 이러한 특성치는 고분자물질의 열화메카니즘<sup>23)</sup>이나 열안정성<sup>24,25)</sup>에 중요한 역할을 한다. 수학적 처리방법은 미분과 적분법에 의한 2가지가 있다.

동적 열분석법으로 Cooney 등<sup>25)</sup>이 섬유재료인 polyethylene terephthalate를 가열속도 0.1-100°C/min, 질소기류 유량 50ml/min의 조건으로 활성화 에너지를 계산하였으며, 이것을 문헌치와 비교검토하여 가장 신뢰성있는 값을 얻을 수 있는 것은 Freidman법<sup>26)</sup>과 Ozawa법<sup>27)</sup>이었음을 확인하였다.

본 연구는 연소시 발열량이 큰 스티렌계인 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS)의 페플라 스틱과 제지슬릿지의 혼합비를 변화시킨 각 시료를 열중량법으로 일정한 유량의 질소기류하에서 가열속도와 분해온도를 변화시켜 얻은 열중량곡선으로부터 미분법(Friedman법), 적분법(Ozawa법)으로 분해반응기구 특성치를 구하여 각 수학적 처리방법을 상호비교하였으며, 이론적 감량곡선식을 유도하여 실험에 대한 정확성을 확인함으로써 수학적 처리방법의 타당성을 검토하였다. 또한 DSC곡선에서 시료가 열분해 할때의 열량을 계산하여 분해활성화에너지, 발생열량 등의 산출값으로 산업폐기물의 에너지화에 필요한 최적의 반응조건 설정으로 산업화를 연구목적으로 한다.

## II. 이 론

### 1. 미 분 법

#### 1.1 Friedman법

열분해가 n차 반응이라면, 전환율의 시간적 변화는 다음과 같이 표현된다.

$$dc/dt=k(1-c)^n \quad (1)$$

분해 속도의 의존 의존성은 식(2)와 같다.

$$k=A\exp(-E/RT) \quad (2)$$

식(1)과 식(2)로 부터 분해반응의 특성치를 구하는 기본식(3)이 얻어진다.

$$dc/dt=A(1-c)^n\exp(-E/RT) \quad (3)$$

식(3)을 가열속도와 연관시켜 대수를 취하면 식(4)을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln(dc/dt) &= \ln[A(1-c)^n\exp(-E/RT)] \\ &= \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \end{aligned} \quad (4)$$

식(4)에서 고정된 전환율(c)에 대해서 가열속도를 매개변수로 한  $\ln(dc/dt)$ 와  $1/T$ 의 관계로 부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

## 2. 적분법

### 2.1 Ozawa법

식(3)에 가열속도( $\beta$ )를 대입하면 식(5)가 얻어진다.

$$\frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) dT \quad (5)$$

식(5)를 주어진 가열속도에서 적분형으로 나타내면 식(6)과 같다.

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (6)$$

Ozawa는 A, c, n 및 E가 T에 무관하다고 가정하여 우편을 F(c)로 두고 적분한다.

$$F(c) = \int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (7)$$

$$= (AE/\beta R) [(p(x)-p(x_0))] (x=E/RT) \quad (8)$$

$$\text{여기서 } p(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_x^\infty \exp(-x)x^{-1} dx \quad (9)$$

식(9)을 일정한 전환율에서 미분하면 식(10)을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} d\log\beta/d(1/T) &\cong (0.4567/R)E \\ \text{혹은, } E &\cong -4.35d\log\beta/d(1/T) \end{aligned} \quad (10)$$

따라서, 주어진 전환율에 대하여 log 와  $1/T$ 의 관계로 부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

## III. 실험

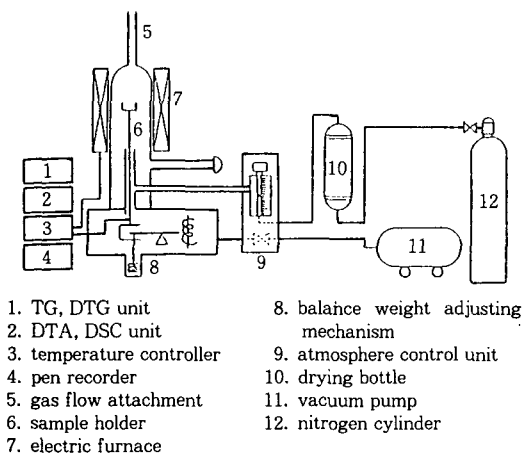
### 1. 시료

실험에 사용된 제지슬릿지는 00제지회사의 탈수 공정 후 발생하는 제지슬릿지와 일반적인 페ABS수지( $\bar{M}_w:5X105$ )이다.

제지슬릿지를 수일간 건조기에서 80℃로 건조시킨 후 마노절구로서 200mesh의 미세한 분말이 될 때까지 간다. 이것을 페ABS수지와 중량비를 100/0~0/100으로 변화시켜 클로로포름용액에 녹여 다시 건조기로서 수일간 건조시켜 1mm 필름으로 만든다. 이 시료를 마노절구로 미세한 분말이 될 때까지 갈아 열분석 실험을 하였다.

### 2. 실험장치

열화 실험에 사용된 열분석장치는 Fig. 1과 같다. Rigaku사제(model Ptc-10A) TG-DSC를 이용



1. TG, DTG unit
2. DTA, DSC unit
3. temperature controller
4. pen recorder
5. gas flow attachment
6. sample holder
7. electric furnace
8. balance weight adjusting mechanism
9. atmosphere control unit
10. drying bottle
11. vacuum pump
12. nitrogen cylinder

Fig. 1. Schematic diagram of thermogravimetric analyzer.

Table 1. Thermal degradation conditions.

Sample weight	8 ± 0.1mg
Heating rate	4 ~ 20 °C
Isothermal temperature	500 °C
Atmosphere	N <sub>2</sub> gas 30ml
TG range	10mg
DSC range	16mcal/sec
DTA range	25 μV

하여 열분해 특성치인 활성화 에너지, 반응치수 등을 구하였다. 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

### 3. 실험방법

직경 0.5cm의 알루미늄 시료접지에 시료(8 ± 0.1 mg)를 얹고 유량 30ml/min의 질소기류하에서 가열속도를 4 ~ 20 °C/min으로 변화시켜서 열분해곡선을 얻고, 컴퓨터를 열분석기에 연결하여 시물레이션한 자료로부터 열분해반응 특성치를 구하였다.

## IV. 결과 및 고찰

혼합비를 변화시킨 각 시료에 대하여 질소유량 30cc/min, 가열속도 20 °C/min으로 고정시킨, 비등온 열분해과정에서 구한 열중량곡선을 Fig. 2에 나

타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 일정한 온도에서 분해율은 슬러지/폐ABS=100/0일 때 최저이고,

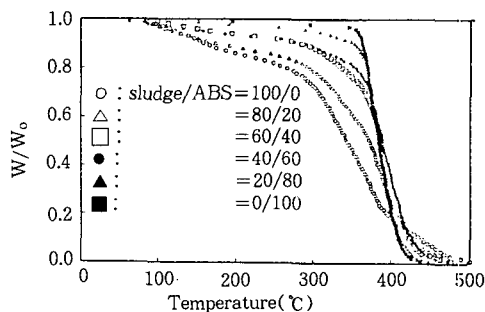


Fig. 2. Variation of TG curves of weight ratio of sludge/ABS degraded in the stream of nitrogen gas at the heating rate of 20 °C/min.

Table 2. Variation of initial decomposition temperature for various weight ratio of sludge/waste plastics.

Heating rate (°C/min)	Weight ratio sludge/ABS	initial decomposition temperature(°C)	Final decomposition temperature(°C)
20	100/0	81.1	425.6
	80/20	86.6	474.4
	60/40	85.6	471.1
	50/50	71.6	475.3
	40/60	118.2	469.4
	20/80	144.3	444.7
	0/100	183.5	425.5

슬러지/폐ABS=0/100일 때 최대값을 나타내므로, 폐ABS의 함량이 감소할 수록 분해율이 증가되어 열분해성이 증가됨을 알 수 있었다. 각 시료의 초기 및 최종분해온도 값의 분포는 Table. 2에 나타나 있다.

표에서 보는 바와 같이 폐ABS의 함량증가에 따라 초기분해온도(T<sub>i</sub>)는 81 °C ~ 183 °C 범위에 있으며, 폐ABS의 함량이 감소할수록 초기분해온도가 점차 낮아짐을 알 수 있고, 이는 Fig. 2에서 나타난 열중량곡선의 현상과 거의 일치됨을 알 수 있다. 그러나 최종분해온도(T<sub>f</sub>)는 폐플라스틱의 함량변화에

관계없이 일정한 값을 유지하므로 반응기 설계에서 최종잔류물을 얻기 위한 반응온도 조절문제에 어려움이 없는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 미분법인 Friedman법을 각 전환율별로

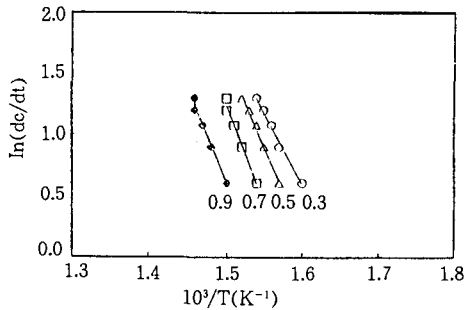


Fig. 3. Friedman plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition at weight ratio of Sludge/ABS=20/80.

Table 3. Thermal properties of various weight ratio of sludge/waste plastics by TG.

Method	Weight ratio sludge/waste plastics	Activation energy E(Kcal/mol)	Reaction order (n)
Derivation	100/0	23.3	2.5
	80/20	45.1	2.0
	60/40	58.2	2.5
	50/50	55.6	1.8
	40/60	46.7	1.5
	20/80	64.5	2.0
	0/100	54.6	1.4
Integral	100/0	35.3	
	80/20	52.9	
	60/40	53.8	
	50/50	55.1	
	40/60	42.1	
	20/80	58.0	
	0/100	57.4	

식(4)의  $\ln(dc/dt)$ 와  $1/T$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 기울기로부터 구한 활성화에너지 및 식(4)에서  $\ln(dc/dt)$ 와  $n \ln(1-c)$ 의 관계에서 기울기로부터 구

한 반응차수는 Table 3에 나타내었다.

Fig. 4는 적분법인 Ozawa법을 각 전환율별로  $\log \beta$ 와  $1/T$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 각 전환율별의 활성화에너지는 Table 3에 나타내었다.

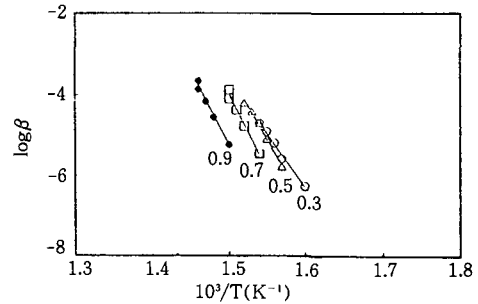


Fig. 4. Ozawa plots at the following weight losses for the the thermal decomposition at weight ratio of Sludge/ABS=20/80.

Table 3에서 보는 바와 같이 미분법에 의한 활성화에너지는 23~64kcal/mol로 페플라스틱 s의 함량에 따라 대체로 증가하는 경향을 나타내지만, 이 중 슬러지/페ABS의 중량비 20/80이 64.5kcal/mol로써 슬러지와 페ABS의 활성화에너지의 가성성에 비하여 상당히 높은 에너지값을 나타내었다.

적분법은 활성화에너지가 35~57kcal/mol로 미분법과 유사한 값을 나타내고 있으며, 이 중에도 슬러지/페ABS의 혼합비 20/80이 58kcal/mol로 미분법과 유사하게 높은 활성화에너지 값을 나타내었다.

Fig. 5는 가열속도 20°C/min에서 슬러지와 페플라스틱의 중량비 60/40, 40/60, 20/80에 대한 시차주사열량분석곡선(DSC)으로, 이 곡선으로부터 최대발열 온도점을 구할 수 있다.

그림에서 보는 바와 같이 유리전이온도는 페플라스틱의 함량이 증가할수록 113~134°C까지 증가되었으나, 최대발열온도는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 슬러지/페ABS=20/80에서 최대발열온도인 410.5°C를 나타내어서 이 조성에서 가장 연소가 잘됨을 알 수 있다.

Table 4는 Fig. 5의 DSC 곡선을 이용하여 구한 발열량을 나타낸 것이다.

표에서 보는 바와 같이 발열량은 5,200~10,120cal/g의 범위로 나타났으며, 이 중 슬러지/폐ABS=20/80에서 거의 최대치를 나타냄으로서, 이

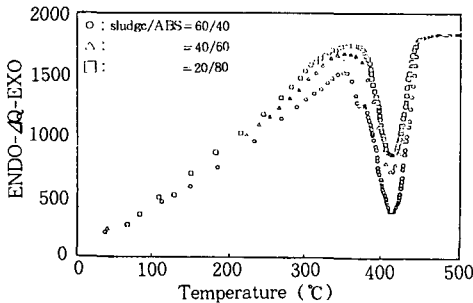


Fig. 5. DSC trace for the weight ratio of sludge/ABS at 20°C/min heating rate in the stream of nitrogen gas.

Table 4. Heat of decomposition various weight ratio of sludge/ABS by TG.

Weight ratio sludge/ABS	Heat of decomposition (cal/g)
100/0	5,200
80/20	5,445
60/40	9,270
50/50	7,385
40/60	6,860
20/80	10,120
0/100	9,630

값들이 Fig. 5의 DSC곡선의 결과와 거의 일치됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 가열속도 20°C/min에서 슬러지/ABS=20/80에 대하여 이론열중량곡선식을 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 열중량법으로 구한 분해반응속도특성치를 이용한 이론열중량곡선식과 실제 실험으로 구한 실제열중량곡선식이 상관관계 0.91로 거의 일치되므로 분해반응속도자료의 정확성을 확인할 수 있었다.

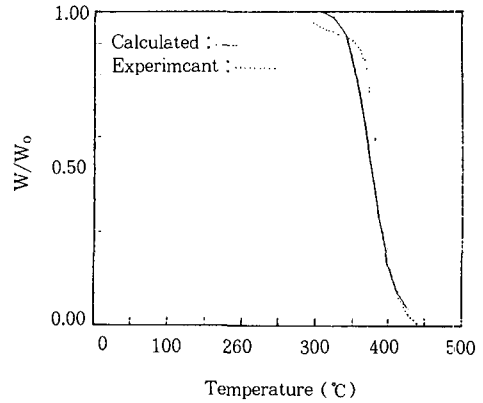


Fig. 6 Experimental and calculated TG curve for the 20°C/min heating of weight ratio of sludge/ABS=40/60(correlation coefficient:0.912)

## V. 결 론

제지 sludge와 폐ABS수지의 함량을 100/0~0/100으로 변화시킨 각 시료를 가열속도 4~20°C/min, 질소유량 30cc/min에서 열분해시켜 열분해속도를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열중량법중 미분법에 의한 활성화에너지는 sludge/ABS가 23~65kcal/mol, 적분법은 sludge/ABS가 35~58kcal/mol이다.

이 중 sludge/폐ABS의 중량비 20/80에서 높은 활성화에너지 값을 얻을 수 있었다.

2. 시차주사열량법에 의한 발열량은 sludge/ABS가 5,200~10,120cal/g이었다. 이 중 sludge/폐ABS의 중량비 20/80에서 높은 발열량이 얻어졌다.

3. 열중량법으로 구한 분해반응속도 특성값을 이용한 이론 열중량곡선식과 실제열중량곡선식은 거의 일치되었다.

## 참 고 문 헌

1. 권숙표, 김정현, "폐기물처리공학", 형설출판사, 1982.

2. 김현수, 유의로, 이승무; "아파트단지에서 배출되는 도시폐기물의 성분 조사 연구", 한국폐기물학회, 제1권 제1호, 1984.
3. 권숙표, 정 용; "생활쓰레기 발생 양상변화와 그 처리에 대한 투자 비용 분석", 한국폐기물학회 제1권 제1호, 1984.
4. 김종식; "플라스틱 폐기물의 처리에 대한 고찰", 계명대 산업기술연구소, 1984.
5. 松崎啓 외 3명; "신관 フラスチック", 대일본도서, 1979.
6. 중소기업은행 조사부; "플라스틱 포장용기 제조업의 현황과 과제", 기은조사월보, 17권 10호, 1979.
7. 이병학, 최승재; "플라스틱 폐기물로부터 공업용 흡착제 제조에 관한 연구", 단국대 논문집, 제13집, 1979.
8. 김진환, 한능원, 오재규; "PVC플라스틱을 원료로 한 활성탄의 제조", 전남대 공과대학 촉매연구소 논문집 3권, 1981.
9. 병谷資郎; "廢高分子 原料とした 工業製品の 將來", 高分子 23, 262, pp. 39-46, 1974.
10. 小方篤郎, "松山一夫; 非結晶ホリフロヒレンの熱分解", 공업화학잡지, 71권 2호, pp. 100-104, 1968.
11. 최승재; "플라스틱 열분해에 관한 연구", 단국대, 제11집, 1977.
12. 김정규, 조병욱; "polyethylene, polypropylene의 열분해에 대한 고찰", 조선대 생산기술연구소, 1980.
13. 한치선; "유기기기분석", 광림사, 1981.
14. R. M. Silverstein, C. G. Bassler, T. C. Morrill; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons Inc.
15. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz; "Introduction to Spectroscopy", W. B. SAUNDERS Co., 1979.
16. W. W. Wendlandt and L. W. Lollins; "Thermal Analysis", Dowden Mutchinson and Ross Inc.
17. 村橋俊介 외 2명; "フラスチック ハントフック", 朝倉書店(주), 1961.
18. J. Brandup, E. H. Immergut, Editors; "Polymer Handbook", John Wiley & Sons Inc.
19. Kimura Tadae, "JAPAN KORAI", JUL, 1973.
20. Masaharu Uchida 등, "미분탄 이용에 의한 오니의 에너지화", 공해와 대책, 제19권 10호.
21. A. W. Coats and J. P. Redfern, *Analyst*, **88**, 906 (1963).
22. D. A. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 937 (1964).
23. H. L. Friedman, *U. S. Dept. Comm., Office Tech. Serv. PB Rept.*, **145**, 182 (1959).
24. L. Reich and D. W. Levi, *Makromol. Chem.*, **66**, 102 (1963).
25. J. H. Coony and D. M. Wiles, *J. Applied Polym. Sci.*, **28**, 2887 (1983).
26. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183 (1963).
27. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).